Développement de diagnostics lasers femtosecondes pour l'étude de la combustion kérosène/air à haute pression (conditions aéronautiques)

Sylvain Legros

▶ **To cite this version:**

Sylvain Legros. Développement de diagnostics lasers femtosecondes pour l'étude de la combustion kérosène/air à haute pression (conditions aéronautiques). Thermique [physics.class-ph]. Normandie Université, 2020. Français. NNT : 2020NORMIR24 . tel-03267116

HAL Id: tel-03267116
https://theses.hal.science/tel-03267116

Submitted on 22 Jun 2021

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 Energie et Propulsion

Préparée au sein de l'INSA de Rouen Normandie

Développement de diagnostics lasers femtosecondes pour l'étude de la combustion kérosène/air à haute pression (conditions aéronautiques)

Présentée et soutenue par
Sylvain LEGROS

Thèse soutenue publiquement le 11/12/2020 devant le jury composé de		
Mme Brigitte ATTAL-TRETOUT	Directrice de recherche à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA), Palaiseau, France	Rapporteur
M. Pierre JOUBERT	Professeur à l'Université de Franche-Comté, France	Rapporteur
M. Mourad BOUKHALFA	Professeur à l'INSA de Rouen Normandie, France	Examinateur
M. Waruna KULATILAKA	Professeur associé à l'Université A&M du Texas, USA	Examinateur
M. Joakim BOOD	Professeur à l'Université de Lund, Suède	Examinateur
M. Stephan ZURACH	Responsable du Service Combustion & Aérothermie du Pôle Energie et Propulsion à SAFRAN Tech, Magny les Hameaux, France	Examinateur
M. Frédéric GRISCH	Professeur à l'INSA de Rouen Normandie, France	Directeur de thèse
M. Benoît BARVIAU	Maître de conférences à l'Université de Rouen Normandie, France	Co-Encadrant

Thèse dirigée par Frédéric GRISCH, laboratoire CORIA (UMR 6614 CNRS)

INSA INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES ROUEN NORMANDIE

ED PSIME

CORIA UMR 6614

Résumé

L'augmentation du trafic aérien s'accompagne d'un durcissement des réglementations visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre et de polluants. Les objectifs *Flight Path* visent une réduction des émissions de CO_2 de 75 % et de 90% du NO à l'horizon 2050. Pour atteindre ces objectifs, le motoriste aéronautique SAFRAN développe de nouvelles architectures de chambres de combustion « Low-NOx » utilisant des nouveaux systèmes d'injection de carburant. A l'issue des étapes de modélisation et de la réalisation des prototypes, leur caractérisation expérimentale dans des conditions complexes d'écoulements réactifs nécessitent des diagnostics de mesure innovants permettant de capturer leurs modes de fonctionnement et les dynamiques d'évolution. Pour répondre à ces besoins, les objectifs de la thèse étaient de développer plusieurs techniques de mesures haute-cadence utilisant des impulsions laser ultracourtes afin de mesurer les grandeurs scalaires telles que la température des gaz et la concentration d'espèces chimiques au sein de ces nouvelles chambres de combustion. Pour mesurer la température dans les combustions diphasiques kérosène/air à haute-pression, la Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (DRASC) à sonde à dérive de fréquence (CPP fs CARS en anglais) fonctionnant à une cadence de répétition de 1 kHz et destinée à sonder la distribution de population des niveaux d'énergie rovibrationnels de la molécule d'azote a été développée. Les nombreux verrous inhérents à l'utilisation du diagnostic DRASC au sein du banc de combustion HERON, ont été étudiés par étapes successives au sein de plusieurs environnements dans des conditions pour lesquelles les propriétés du milieu, la température et la pression étaient contrôlés. Cette complexité graduelle dans la mise en œuvre de ce diagnostic laser a permis de le faire évoluer de manière à mesurer avec succès les évolutions de la température au sein de flammes kérosène/air à pression élevée, ce qui constitue, à notre connaissance, une première mondiale. Afin d'augmenter la précision des mesures à température modérée, le développement du diagnostic de DRASC CPP rotationnelle a également été entrepris et les spectres mesurés ont fait l'objet de premières analyses. Enfin, en parallèle au développement du diagnostic de thermométrie DRASC, le diagnostic laser de LIF femtoseconde à 1 kHz a été développé pour mesurer la concentration de NO dans les flammes. Ces premiers travaux ont permis de démontrer la possibilité de doser NO dans des flammes de laboratoire avec des approches allant de la mesure ponctuelle jusqu'à des mesures 2D.

Abstract

The increase in air traffic comes along with tighter regulations aimed at reducing emissions of greenhouse gas and pollutant. *Flight Path* objectives are to reduce CO_2 emissions by 75% and 90% of NO before 2050. To reach these objectives, the aircraft engine manufacturer SAFRAN is developing new architectures of "Low-NOx" combustion chambers integrating advanced fuel injection systems. After the different phases of modelling and prototypes production, the experimental characterization of these systems in complex reactive flow condition requires innovative optical measurement diagnostics able to capture their operating modes and dynamics of evolution. To address these needs, thesis objectives were to develop several high-speed laser measurement diagnostics using ultrashort laser pulses in order to measure scalar quantities such as the temperature of the gases and the concentration of the chemical species in high-pressure conditions. To measure temperature in diphasic high-pressure kerosene/air combustion, the femtosecond Chirped Probe Pulse Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CPP CARS), operating at a repetition rate of 1 kHz and designed to probe the rovibrational energetic level population distribution of the N_2 molecule have been developed. Inherent obstacles in the use of CARS diagnostic to probe the temperature inside the HERON combustion test bench were studied in successive steps in several environments for which medium properties, temperature and pressure were well controlled. This gradual complexity in the implementation of this laser diagnostic has enabled it to evolve to successfully measure the temperature evolution inside high-pressure kerosene/air flames, for the first time ever to our knowledge. To increase the measurement accuracy at moderate temperature, the development of the pure rotational CPP CARS has also been undertaken and first analyzes were done on measured spectra. In parallel to the CARS thermometry diagnostic development, the 1 kHz femtosecond LIF laser diagnostic was finally developed to measure the NO concentration in flames. This early work demonstrated the possibility to probe NO concentration in laboratory scale flame, from point measurement to 2D measurements.

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au CORIA entre mars 2017 et décembre 2020. Ils ont été effectués dans le cadre de la Chaire Perceval, qui est un partenariat entre SAFRAN Tech, le CORIA et l'INSA de Rouen Normandie. SAFRAN Tech a financé ces travaux dans le cadre d'une thèse CIFRE. Je remercie Armelle CESSOU et Mourad BOUKALFA pour leur accueil au sein du laboratoire. Je remercie également Lisa BOUHERAOUA, Stefano PUGGELLI ainsi que Michel CAZALENS et Stefan ZURBACH pour leur accueil et leur suivi au sein de SAFRAN Tech.

Je remercie également mes deux rapporteurs, Pierre JOUBERT et Brigitte ATTAL-TRETOUT pour leur examen attentif et bienveillant de mon manuscrit, qui a abouti à de nombreuses remarques pertinentes et constructives. Je tiens à remercier une nouvelle fois Brigitte, avec qui j'ai apprécié échanger à de nombreuses reprises au long de ma thèse. Les discussions avec l'équipe DRASC de l'ONERA (Michel SCHERMANN et Rosa SANTAGATA) ont été plein d'intérêts et porteurs pour nos deux équipes.

My thanks also go to Joakim BOOD and Waruna KULATILAKA. Joakim has made many interesting remarks about my work, and talk with him during ECONOS editions was very pleasant. Work on CPP pure rotational CARS with Waruna was a very interesting experience, either scientifically or humanly. I hope I will have new opportunity to work with each of them.

Il me faut maintenant remercier Frédéric GRISCH et Benoit BARVIAU mes deux encadrants, qui se sont peu à peu transformés en véritables amis sur lesquels je sais pouvoir compter. Je dois beaucoup à l'un comme à l'autre. Ils ont su me donner les moyens, qu'ils soient financiers, scientifiques ou encore humains, de mener mes travaux de recherche à bien. Partager des moments enrichissants avec eux a été mon quotidien durant mes 3 ans et 10 mois de thèse. Ils ont toujours été bienveillants à mon égard et ont su composer avec mon énergie pour aboutir à ces résultats de recherche qui sont prometteurs pour l'avenir.

La personne suivante à remercier est bien entendu Frédéric BERTHILLIER, le précédent thésard DRASC, avec qui j'ai eu la chance de travailler durant une année. Je n'aurais jamais pu mener ce projet à son terme sans le transfert d'expérience que cela a permis. Il a su m'intégrer à ses travaux et à l'équipe d'une manière remarquable, et cela a permis de nous porter tous les deux vers la « sainte » maitrise de la forme de ce satané signal DRASC. Je pense que je me remémorais encore longtemps les soirées passées dans le labo à faire des centaines de mesures à base de « +3 ps, ok enregistre », « Acquire , ok, suivant ! ».

Il me faut également remercier les différents membres de l'atelier, Thierry, Nono, les Romains, Benjamin, Phiphi et Ludo. Je pense que sans eux, les thésards expérimentaux auraient bien des soucis à se faire. Ils sont une réelle force pour le CORIA. Les membres du service informatique, Alexis et Cédric, ont également été une grande aide durant mes travaux. Je remercie tous mes amis thésards et permanents au CORIA, les deux Gilles, Alexis, Isabelle, Nina, Florence, Pradip, Martine… ils sont trop nombreux pour tous les citer. C'est grâce à eux que l'ambiance et si bonne et propice au travail de recherche au CORIA. Une mention spéciale à Saïd, qui est maintenant papa² et avec qui ça a été un bonheur de travailler. Je revois sa tête quand il a constaté l'état du cristal de Ti :Sa de la première cavité… « Tu as touché à quelque chose ? ». Il me faut aussi mentionner Félix et Marcos, les deux ingé. du banc HERON, avec qui travailler et discuter a toujours été un plaisir.

Le cercle restreint des thésards Perceval (& affiliés, légitimes ou pas) est à mentionner : mes amitiés les plus chaleureuses à Maxime, que j'ai sauvé de la mort plus d'une fois et qui a eu la patience de partager son bureau avec moi, à Clément B. , qui sent encore le vinaigre, à Aurélien et son Alpha rouillée, à Pierre M. et à

Erwan, les ancêtres, à Clément P., qui m'a recueilli dans son bureau au CORIA pour que je puisse finir de rédiger ma thèse dans de bonnes conditions, à Florestan et son amour pour Johnny et enfin à Sylvain et à Marie-Eve, les inséparables. Les soirées et sorties spéléo à vos côtés ont été une bouffée d'air.

Il me reste à remercier ma famille, qui m'a soutenu dans ces années intenses et sans qui de toute façon, je n'aurais pas été amené à faire cette thèse. M'avoir encouragé et guidé durant toutes ces années d'études a été décisif pour moi. Un grand merci à mes amis les plus proches, Adi, Brice et Flo qui m'ont permis de penser aussi à autre chose. Je ne peux pas terminer cette liste de remerciement sans ajouter un grand merci à Orane. Devoir supporter des horaires impossibles -même les week-ends !- et un caractère de cochon n'a pas dû être facile tous les jours… La dernière ligne sera pour Mme Lune, l'égorgeuse de Saint-Sever.

Table des matières

INTRODUCTION……1

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART DU DIAGNOSTIC DE THERMOMETRIE PAR DIFFUSION RAMAN ANTI-STOKES COHERENTE (DRASC) 6

1.1 INTRODUCTION 7
1.2 DRASC EN REGIME D'IMPULSION NANOSECONDE & PICOSECONDE SUR N_2 10
1.2.1 DRASC en régime nanoseconde 10
1.2.2 DRASC en régime picoseconde 12
1.3 DRASC EN REGIME D'IMPULSION FEMTOSECONDE 13
1.3.1 DRASC femtoseconde résolue en temps 15
1.3.1.1 Excitation rotationnelle 15
1.3.1.2 Excitation Rovibrationnelle 19
1.3.2 Mesure instantanée : DRASC hybride fs/ps et DRASC CPP fs 22
1.3.2.1 DRASC hybride femtoseconde/picoseconde 22
1.3.2.2 DRASC à sonde à dérive de fréquence (CPP-CARS) 31
1.4 CONCLUSION 42
1.5 REFERENCES 44

CHAPITRE 2 : ETAT DE L'ART DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER EN REGIMES NANOSECONDE, PICOSECONDE ET FEMTOSECONDE 50

2.1 PRINCIPE DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER 51
2.1.1 Modèle à deux niveaux 52
2.1.2 Régime linéaire de fluorescence 56
2.1.3 Autres régimes de fluorescence 57
2.1.3.1 LIF par prédissociaton (LIPF) 57
2.1.3.2 Spectroscopie par perte contrôlée par photoionisation 58
2.1.4 Étalonnage du signal de fluorescence en régime linéaire 59
2.2 DEVELOPPEMENT DE LA LIF 60
2.2.1 Impulsions spectralement étroites 60
2.2.1.1 Régime nanoseconde 60
2.2.1.2 LIF en régime picoseconde 67
2.2.2 Impulsions lasers à spectre large : LIF en régime fs 70
2.2.2.1 LIF femtoseconde sur les atomes 72
2.2.2.2 Diagnostic LIF sur molécules diatomiques 83
2.3 CONCLUSION 97
2.4 REFERENCES 99

CHAPITRE 3 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 105

3.1 SOURCES LASERS & DISPOSITIFS OPTIQUES 106
3.1.1 Sources lasers 106
3.1.2 Etage de compression 108
3.1.3 Dispositifs optiques de DRASC CPP Rovibrationnelle 109
3.1.4 Dispositifs optique DRASC CPP rotationnelle 115
3.1.5 Impulsion picoseconde 117
3.1.5.1 Impulsion à dérive de fréquence 118
3.1.5.2 Impulsion picoseconde à spectre étroit 118
3.1.6 Dispositif de LIF 119

3.2 MESURES DES SIGNAUX DRASC ET DE FLUORESCENCE 121
3.2.1 Signaux DRASC 121
3.2.1.1 Filtre optique passe-bande 121
3.2.1.2 Filtres optiques à densité neutre 122
3.2.1.3 Filtrage spatial du signal DRASC 123
3.2.1.4 Système de détection des spectres DRASC 123
3.2.2 Profil spectral des impulsions lasers 126
3.2.2.1 Fonction d'appareil 126
3.2.3 Fluorescence de NO 127
3.3 MILIEUX D'ETUDE 128
3.3.1 Milieux à pression atmosphérique 128
3.3.1.1 Ecoulement inerte chauffé 128
3.3.1.2 Brûleur de type Bec Bunsen 128
3.3.1.3 Brûleur à flamme plate 128
3.3.1.4 Brûleur de diffusion H_2/ N_2/air « Buoyant flame» 129
3.3.2 Milieux haute-pression 129
3.3.2.1 Cellule optique 129
3.3.2.2 Banc de combustion 130
3.4 REFERENCES 134

CHAPITRE 4 : MODELISATION DES SPECTRES DRASC 136

4.1 MODELE DRASC A SONDE A DERIVE DE FREQUENCE 136
4.1.1 Modélisation des impulsions excitatrices 138
4.1.2 Modélisation de la spectroscopie de N_2 140
4.2 DETERMINATION DE LA TEMPERATURE 145
4.2.1 Algorithme génétique « Differential Evolution » 145
4.2.2 Evolutions de l'algorithme 147
4.3 CONCLUSION 151
4.4 RÉFÉRENCES 152

CHAPITRE 5 : MESURE DE CONCENTRATION DE NO PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER EN REGIME FEMTOSECONDE 154

5.1 REGIME D'EXCITATION A UN PHOTON 155
5.1.1 Spectres d'excitation et de fluorescence 155
5.1.2 Dépendance énergétique du signal de fluorescence 159
5.1.3 Flamme de référence 161
5.1.4 Extension au diagnostic d'imagerie 166
5.2 REGIME D'EXCITATION A DEUX PHOTONS 168
5.2.1 Spectre d'excitation 168
5.2.2 Dépendance énergétique du signal de fluorescence 170
5.3 CONCLUSION & PERSPECTIVES 172
5.4 REFERENCES 174

CHAPITRE 6 : THERMOMETRIE PAR DRASC CPP ROTATIONNELLE 176

6.1 PROPRIETES DE L'IMPULSION SONDE A DERIVE DE FREQUENCE 177
6.2 MESURES EN MILIEUX NON REACTIFS 179
6.2.1 DRASC rotationnelle en régime femtoseconde 179
6.2.2 DRASC hybride fs/ps 180
6.2.3 DRASC CPP rotationnelle sur N_2 181
6.2.4 DRASC CPP rotationnelle dans l'air 186
6.2.5 Dépendance énergétique 189
6.2.6 Polarisation de l'impulsion Sonde 191
6.2.7 Mesures à température modérée 192

6.3 MESURES EN FLAMME 194
6.4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 196
6.5 RÉFÉRENCES 197

CHAPITRE 7 : THERMOMETRIE PAR DRASC CPP ROVIBRATIONNELLE 200

7.1 MESURES A PRESSION ATMOSPHERIQUE 201
7.1.1 Impulsion sonde à dérive de fréquence 201
7.1.1.1 Impulsion sonde 201
7.1.1.2 Retard de l'impulsion sonde 202
7.1.2 Milieux d'étalonnage 204
7.1.2.1 Flamme de prémélange méthane/air (bec Bunsen) 204
7.1.2.2 Brûleur McKenna 207
7.1.3 Flamme de diffusion à structure cohérente 208
7.2 MESURES DE THERMOMETRIE A HAUTE PRESSION 212
7.2.1 Adaptation aux mesures à haute-pression 212
7.2.1.1 Modification des impulsions laser incidentes par le milieu 212
7.2.1.2 Adaptation des impulsions laser incidentes 214
Élargissement temporel des impulsions laser incidentes 215
Ajustement de l'énergie des impulsions laser incidentes 219
7.2.1.3 Mesures DRASC à haute pression 220
7.2.2 Combustion diphasique kérosène/air à haute pression 222
7.2.2.1 Impulsions laser incidentes 222
7.2.2.2 Mesures de température 225
Positions de mesure 225
Réchauffeur thermique 226
Flamme kérosène/air 227
7.3 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 234
7.4 RÉFÉRENCES 236

CHAPITRE 8 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 238

8.1 DIAGNOSTICS DRASC CPP SUR N_2 238
8.1.1 Bilan 238
8.1.2 Perspectives 241
8.1.2.1 DRASC CPP rotationnelle 241
8.1.2.2 DRASC CPP rovibrationnelle 241
8.2 DIAGNOSTIC LIF SUR NO 242
8.2.1 Bilan 242
8.2.2 Perspectives 244

ANNEXE A : DONNEES SPECTROSCOPIQUES 246

CONSTANTE DE ROTATION 246
POLARISABILITE NON RESONANTE 246
DIAGRAMME ENERGETIQUE DE LA MOLECULE DE NO 247
RÉFÉRENCES 247

Introduction

Malgré le ralentissement du trafic aérien, lié à la crise sanitaire de la COVID-19, l'Association du Transport Aérien International (IATA) prévoit un retour à la normale à partir de 2024 [1]. L'augmentation des échanges entre pays étant à l'augmentation, le trafic aérien devrait rebondir et retrouver des tendances de croissance à moyen terme. Or, dans un contexte d'actes en faveur de la lutte contre le réchauffement climatique, les rejets de gaz à effet de serre du secteur aérien sont aujourd'hui au cœur des préoccupations, et suscitent des propositions limitant son utilisation [2-4]. Les acteurs du secteur aérien sont conscients depuis de nombreuses années de ce problème et se sont fixés des objectifs très contraignants, et ce dès 2000, visant à réduire leurs émissions de CO_2 de 75 % et de NO de 90 % d'ici à 2050 [5]. Pour cela, des améliorations graduelles des systèmes d'injection de carburant actuels ne suffisent plus et des ruptures technologiques sont nécessaires. Les moyens de propulsion des aéronefs sont de toute évidence au centre de ces évolutions attendues.

Pour répondre à ces impératifs, SAFRAN, motoriste international de renom, s'est engagé dans une politique de recherche et de développement intensive. L'élément clé pour que les moteurs aéronautiques de SAFRAN puissent se conformer aux législations futures est le système d'injection de carburant, dont l'architecture se complexifie, à mesure que l'industriel cherche à réduire ses émissions tout en améliorant les performances énergétiques. Pour répondre à cette problématique, une Chaire industrielle regroupant l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Rouen Normandie, le Complexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie (CORIA) et SAFRAN a été créée [6]. Nommée PERCEVAL « *Powering the Futur with Clean and Efficient Aero-engines* », cette chaire industrielle, adossée au projet de recherche C-CAAF (*Centre de Combustion Avancée pour l'Aéronautique du Futur*) de la région Normandie, réunit dans un même lieu les moyens d'étude expérimentaux et numériques de systèmes de combustion innovants devant équiper les nouvelles chambres de combustion aéronautiques Low-NOx du futur.

Dans ces chambres de combustion, la baisse du rejet de NOx est réalisée grâce à l'abaissement de la température de combustion ainsi que par la réduction des inhomogénéités de richesse. Cependant, cette voie de réduction des émissions de NOx est limitée par l'apparition de phénomènes physiques contraignants au fonctionnement du moteur, tels que le flashback, des extinctions locales et des instabilités de combustion. Un moyen d'appréhender les processus physiques menant à ces comportements est l'utilisation d'outils numériques de type LES (Large Eddy Simulation). Les simulations développées en France basées sur les codes YALES2 et AVBP, sont aujourd'hui assez matures pour prédimensionner l'architecture des chambres de combustion. Cependant, si ces simulations sont capables de représenter l'aérodynamique des écoulements turbulents découlant de ces injecteurs swirlés ainsi que leur faculté à développer des combustions efficaces, leur prédiction concernant les polluants ainsi que la température de l'écoulement restent à vérifier expérimentalement.

Effectuer des mesures expérimentales dans un écoulement en combustion haute pression reste un challenge. En effet, ces systèmes d'injection opèrent à haute pression (~4.0 MPa), utilisent un carburant liquide (kérosène ou Jet A1) et produisent un écoulement diphasique fortement turbulent. L'utilisation de sondes intrusives (sonde de prélèvement, thermocouple, sonde de Pitot, anémomètre à fil chaud …) permet théoriquement d'effectuer des mesures dans ces environnements, mais présente deux inconvénients majeurs : en plus de leur endommagement lors du sondage des zones les plus réactives, ces sondes perturbent l'écoulement et modifient par-là même ses propriétés. À l'inverse, les diagnostics optiques basés sur l'utilisation de sources lasers sont non intrusifs et permettent la mesure de nombreuses grandeurs scalaires. Parmi les diagnostics lasers offrant des avantages indéniables pour sonder les écoulements réactifs,

les méthodes spectroscopiques sont largement répandues. Ces techniques exploitent des signaux spécifiques à l'espèce chimique sondée et permettent par la même occasion d'extraire des données thermodynamiques du milieu comme la température et la concentration en espèce cible. Parmi ces diagnostics, la Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (CARS) permet la mesure de la température [7-9] et la fluorescence induite par laser (LIF) [10] permet la mesure des polluants (NO, CO …).

Les simulations LES modélisent des durées de fonctionnement relativement courtes de ces systèmes d'injection (quelques secondes). Effectuer une comparaison avec des données expérimentales nécessite que ces informations soient mesurées à haute-cadence. Les diagnostics de DRASC et de LIF bien que permettant des mesures fiables et précises, fonctionnaient jusqu'à maintenant avec des sources laser nanosecondes à une cadence de répétition de quelques dizaines de Hz [11, 12]. Le développement des techniques d'amplification par CPA [13] a récemment permis aux sources lasers femtosecondes haute-cadence d'atteindre les énergies compatibles avec ces deux diagnostics lasers. La thermométrie DRASC femtoseconde à cadence élevée (jusqu'à 10 kHz) a pour le moment permis d'effectuer des mesures dans des environnements haute-pression non réactifs [14]. L'étude de flamme a été accompli dans des configurations opérant à pression ambiante [15, 16]. La mesure de concentration par LIF femtoseconde est plus récente et est encore à ce jour dans une phase de développement. Cette technique de mesure a pour le moment été appliquée à un nombre restreint d'espèces chimiques comme CO et OH dans des environnements contrôlés [17-19]. La molécule de NO n'a pas encore été à ce jour mesurée avec ce diagnostic.

Les activités de recherche abordées dans ma thèse consistent à développer la thermométrie DRASC à sonde à dérive de fréquence à 1 kHz de manière à effectuer des mesures instantanées de température dans un écoulement réactif kérosène/air à haute-pression produit par un système d'injection Low-NOx de nouvelle génération conçu par SAFRAN. En parallèle de ce challenge expérimental et pour compléter nos capacités de mesures de température dans des milieux à température modérée, le développement de la DRASC CPP sur N_2 et de l'air a été entrepris. Outre La nécessité de mesurer la température, le dosage du polluant NO par LIF femtoseconde à haute cadence a également été entrepris. Les conditions opératoires pour lesquelles ce dosage est possible ont été définies.

Le plan du manuscrit s'articule de la manière suivante :

Chapitre 1 : L'état de l'art du développement du diagnostic laser DRASC sur N_2 dans les régimes d'impulsion nanoseconde, picoseconde et femtoseconde est présenté. Dans ce dernier régime d'interaction, les caractéristiques de ses deux approches principales, appelées DRASC à sonde à dérive de fréquence et DRASC hybride femtoseconde/picoseconde sont détaillées.

Chapitre 2 : Un état de l'art sur le diagnostic laser LIF de NO en régime d'impulsion nanoseconde est dressé. Les travaux effectués en régime d'impulsion ultracourte (picoseconde et femtoseconde) sont ensuite détaillés sur les molécules sondées à ce jour.

Chapitre 3 : Les dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de mes travaux de thèse sont décrits. Dans un premier temps, la chaîne laser femtoseconde ainsi que les dispositifs optiques utilisés pour les diagnostics DRASC et LIF sont détaillés. Dans un second temps, les systèmes d'acquisition des spectres DRASC et LIF sont décrits ainsi que leurs fonctions d'appareils respectives. Dans un dernier temps, les dispositifs servant à produire des conditions d'essai utiles à la validation des performances de la DRASC et de la LIF sont détaillés.

Chapitre 4 : Les bases théoriques de la DRASC en régime femtoseconde ainsi que le modèle numérique utilisé pour simuler le signal DRASC sont décrits. La méthode de comparaison appliquée pour mesurer la température à partir d'un spectre DRASC expérimental est exposée.

Chapitre 5 : Les résultats des mesures réalisées en LIF femtoseconde à un et à deux photons sur NO sont présentés et analysés. Les effets de la longueur d'onde d'excitation et de la densité d'énergie apportée par l'impulsion laser incidente sur le signal de fluorescence sont explorées.

Chapitre 6 : Les résultats des mesures DRASC CPP sondant les niveaux rotationnels de N_2 (pur et dans l'air) sont décrits dans ce chapitre. L'évolution de la forme du signal DRASC avec le délai de l'impulsion sonde est étudié, ainsi qu'avec la température et la composition du milieu.

Chapitre 7 : Les résultats des mesures de DRASC CPP sondant les niveaux rovibrationnels de N_2 sont exposés. Dans un premier temps, les mesures réalisées à pression ambiante dans plusieurs environnements (air ambiant, argon, flammes de prémélange type bec Bunsen ou stabilisée au-dessus d'un poreux et flamme de diffusion H_2/air) sont présentées. Dans un second temps, l'adaptation des impulsions lasers à l'analyse de milieux en pression élevée est abordée. Enfin, les mesures réussies de température instantanées à cadence élevée (1 kHz) dans une combustion kérosène/air à une pression de 7,5 bar serviront à illustrer les capacités offertes par la DRASC CPP à réaliser des mesures de température dans des environnements complexes.

Une conclusion permet de dresser le bilan de ces activités scientifiques sur le développement de diagnostics lasers à haute-cadence utilisant des impulsions laser ultracourtes (fs) afin de mesurer la température et la concentration d'espèces chimiques dans des écoulements réactifs. Les perspectives futures de développement et d'application de ces trois diagnostics lasers innovants constitueront la conclusion de ce manuscrit.

Références :

1. Juniac, A.d., *Remarks of Alexandre de Juniac at the IATA Media Briefing on COVID-19, 28 July*. 2020.
2. Convention-Citoyenne-pour-le-Climat, *Limiter les effets néfastes du transport aérien (https://propositions.conventioncitoyennepourleclimat.fr/objectif/limiter-les-effets-nefastes-du-transport-aerien/)*. 2020.
3. Ruffin, F. and D. Batho, *Proposition de loi n° 3164 visant à instaurer un quota carbone individuel pour limiter l'usage de l'avion (http://www.assemblee-nationale.fr/dyn/15/textes/l15b3164_proposition-loi)*, A. Nationale, Editor. 2020, République Française.
4. Ruffin, f., et al., *Proposition de loi n°2005 visant à remplacer les vols intérieurs par le train (quand c'est possible...) (http://www.assemblee-nationale.fr/dyn/15/textes/l15b2005_proposition-loi)*, A. Nationale, Editor. 2019, République Française.
5. U.E, *Flightpath 2050 (https://op.europa.eu/fr/publication-detail/-/publication/7d834950-1f5e-480f-ab70-ab96e4a0a0ad)*. 2011.
6. Grisch, F., *Préparer l'Avenir pour Rendre les Moteurs Aéronautiques Propres et Efficaces – PERCEVAL (https://anr.fr/Projet-ANR-15-CHIN-0001)*. 2015, Agence Nationale de la Recherche (ANR).
7. Ehn, A., et al., *Advanced Laser-Based Techniques for Gas-Phase Diagnostics in Combustion and Aerospace Engineering.* Applied Spectroscopy, 2017. **71**(3): p. 341-366.
8. Druet, S.A.J. and J.-P.E. Taran, *Cars spectroscopy.* Progress in Quantum Electronics, 1981. **7**(1): p. 1-72.
9. Castellucci, E.M., R. Righini, and P. Foggi, *Coherent Raman Spectroscopy : Applications and New Developments*. 1993: WORLD SCIENTIFIC. 280.
10. Grisch, F. and M. Orain, *Role of Planar Laser-Induced Fluorescence in Combustion Research.* AerospaceLab, 2009(1): p. p. 1-14.
11. Salaün, E., et al., *Experimental Investigation on No Pollutant Formation in High-Pressure Swirl-Stabilized Kerosene/air Flames Using No-, Oh- and Kerosene-Plif and and Piv Laser Diagnostics - ASME Turbo-Expo GT2020-14985*. 2020.
12. Attal-Tretout, B., et al., *Laser Spectroscopy for in Situ Diagnostics.* 2009.
13. Strickland, D. and G. Mourou, *Compression of amplified chirped optical pulses.* Optics Communications, 1985. **56**(3): p. 219-221.
14. Mecker, N.T., et al., *Optimising hybrid rotational femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (HR-CARS) in nitrogen at high pressures and temperatures.* J. Opt. Soc. Am. B, 2020. **37**.
15. Dennis, C.N., et al., *5 kHz thermometry in a swirl-stabilized gas turbine model combustor using chirped probe pulse femtosecond CARS. Part 1: Temporally resolved swirl-flame thermometry.* Combustion and Flame, 2016. **173**: p. 441 - 453.
16. Thomas, L.M., et al., *Five kHz thermometry in turbulent spray flames using chirped-probe pulse femtosecond CARS, part I: Processing and interference analysis.* Combustion and Flame, 2018.
17. Wang, Y., A. Jain, and W. Kulatilaka, *Hydroxyl radical planar imaging in flames using femtosecond laser pulses.* Applied Physics B, 2019. **125**(6): p. 90.
18. Rahman, K.A., et al., *Pressure Scaling of Spatiotemporally Resolved Femtosecond Two-photon Laser-Induced Fluorescence of CO.* AIAA Scitech 2019 Forum, 2019(0).

19. Schmidt, J.B., et al., *Femtosecond, two-photon-absorption, laser induced fluorescence (fs TALIF) imaging of atomic hydrogen and oxygen in non equilibrium plasmas.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2017. **50**(1): p. 015204.

Chapitre 1 :
Etat de l'art du diagnostic de thermométrie par Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (DRASC)

Table des matières

1.1 INTRODUCTION 7
1.2 DRASC EN REGIME D'IMPULSION NANOSECONDE & PICOSECONDE SUR N_2 10
1.2.1 DRASC en régime nanoseconde 10
1.2.2 DRASC en régime picoseconde 12
1.3 DRASC EN REGIME D'IMPULSION FEMTOSECONDE 14
1.3.1 DRASC femtoseconde résolue en temps 15
1.3.1.1 Excitation rotationnelle 15
1.3.1.2 Excitation Rovibrationnelle 19
1.3.2 Mesure instantanée : DRASC hybride fs/ps et DRASC CPP fs 22
1.3.2.1 DRASC hybride femtoseconde/picoseconde 23
1.3.2.2 DRASC à sonde à dérive de fréquence (CPP-CARS) 32
1.4 CONCLUSION 43
1.5 REFERENCES 44

Utilisé pour mesurer la température ou la concentration des espèces majoritaires dans de nombreux milieux, le diagnostic de Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (DRASC) est considéré comme une référence en termes de précision de mesure. Les signaux DRASC sont jusqu'à 5 ordres de grandeur plus intense que les signaux générés en Raman spontané et sont exempts d'interférence avec des processus à un photon telle la fluorescence induite par laser [1]. La puissance élevée des impulsions laser nécessaire à l'enregistrement d'un signal d'intensité exploitable a dans un premier temps limité ce diagnostic à l'utilisation d'impulsions lasers nanoseconde jusqu'au milieu des années 2000. La cadence des mesures est alors voisine de 10 Hz, ce qui ne permet pas d'effectuer un suivi temporel de l'évolution de la température dans un milieu évoluant rapidement. La disponibilité de systèmes lasers haute-cadence associés à l'utilisation d'impulsions lasers femtosecondes, dont l'intensité est amplifiée par CPA [2], a conduit au développement de la DRASC dans ce nouveau régime d'interaction laser/matière dès le milieu des années 2000.

L'objectif final des travaux présentés dans ce manuscrit de thèse est d'effectuer des mesures de température par DRASC en régime d'impulsion laser femtoseconde dans la veine d'essai HERON (High prEssuRe facility for aerO-eNgines). Cette veine d'essai contient une chambre de combustion opérant à haute-pression utilisant un injecteur aéronautique multipoint kérosène/air. Le diagnostic DRASC utilisant des impulsions laser femtoseconde est un diagnostic développé depuis quelques années. Par conséquent, un état de l'art exhaustif du développement de ce diagnostic et de ces variantes doit être entrepris, afin d'en identifier les avantages et inconvénients, ainsi que les principaux points bloquants à une mesure de température dans un environnement réactif diphasique haute-pression.

Dans cet état de l'art, le principe de fonctionnement du diagnostic DRASC est tout d'abord abordé de manière générale. Dans un second temps, le développement de ce diagnostic dans les régimes d'impulsions laser nanoseconde et picoseconde est décrit, ainsi que les limitations induites par l'utilisation de ce type

d'impulsion laser. Enfin, les travaux de développement de ce même diagnostic avec des impulsions lasers femtosecondes seront analysés, afin de guider le choix de notre dispositif de mesure. Cette analyse porte sur les trois variantes de DRASC femtoseconde : la DRASC femtoseconde résolue en temps, aussi appelée DRASC femtoseconde pure, la DRASC hybride femtoseconde-picoseconde et la DRASC à impulsion sonde à dérive de fréquence (CPP, pour Chirped Probe Pulse).

1.1 Introduction

Afin de sonder de manière non perturbatrice des milieux gazeux (ou diphasiques) très lumineux ou présentant beaucoup de sources d'interférences (présence de gouttes, suie …), il est nécessaire d'utiliser un diagnostic générant un signal de mesure élevé et/ou un signal cohérent [3]. La diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (DRASC) possède ces deux avantages. Le signal DRASC est lié à la polarisabilité du milieu isentropique et donc à sa susceptibilité du 3ème ordre. La susceptibilité d'un milieu est décrite par la capacité globale des molécules le composant à interagir avec un champ électrique et à se polariser. Elle évolue avec la température, la composition et la densité du milieu. Cette dépendance se retrouve dans le signal DRASC, dont l'analyse permet d'accéder à ces informations.

La DRASC est un diagnostic non linéaire du 3ème ordre, utilisant deux impulsions laser pour générer une cohérence dans le milieu et une troisième impulsion laser pour la sonder. Les deux premières impulsions vont créer les cohérences en modifiant sa polarisabilité et en induisant un moment dipolaire oscillant à une fréquence donnée. Cette fréquence d'oscillation est égale à la différence de fréquence entre les deux impulsions laser incidentes Pompe et Stokes. Lorsque cette différence de fréquence correspond à une fréquence de rotation ou de vibration fondamentale d'une des liaisons de la molécule cible (pour la molécule de N_2, la fréquence de vibration fondamentale de la liaison triple entre les deux atomes d'azote est égale à 2330 cm^{-1}), un échange d'énergie est possible entre les champs électriques des impulsions et la molécule. Un nombre important de molécules est alors pompé dans un état quantique superposé entre l'état d'énergie initial et un autre état d'énergie, état dît virtuel. Appliqué à un ensemble de molécules, il y a alors création d'une polarisation macroscopique de nature cohérente, car elle est verrouillée en phase avec les champs électriques des impulsions laser excitatrices. En sondant ce milieu avec une troisième impulsion laser, nommée impulsion sonde, un signal de diffusion cohérent est créé en respect de l'équilibre énergétique du milieu. Ce signal, par sa nature cohérente, possède des propriétés de propagation similaires à une impulsion laser. Ainsi, la direction de propagation de ce signal est la résultante de la conservation des moments des trois impulsions incidentes.

Le schéma de conservation énergétique illustrant ce procédé est illustré sur la figure 1. 1. Si les impulsions laser Pompe et Stokes amènent la molécule dans un état supérieur d'énergie (gain d'énergie), l'impulsion laser Sonde diffuse alors un signal de fréquence plus élevée que sa fréquence (signal Anti-Stokes). Si au contraire, les impulsions Pompe et Stokes amènent la molécule dans un état inférieur d'énergie (perte d'énergie), alors l'impulsion laser Sonde diffuse un signal de fréquence moins élevée que sa fréquence (signal Stokes).

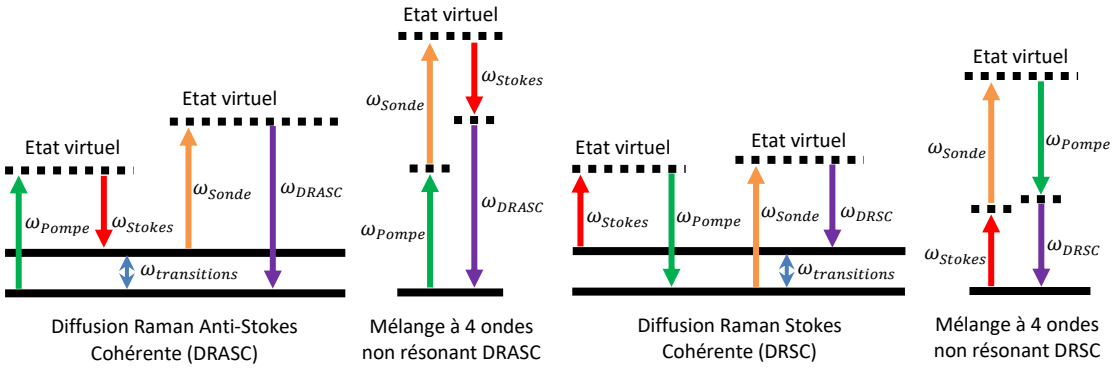


figure 1. 1 : Diagramme des niveaux énergétiques des procédés DRASC, DRSC et mélange à 4 ondes non résonant

Deux cas d'excitation sont à considérer, une excitation vibrationnelle (entre niveaux de vibration) et une excitation rotationnelle (entre niveaux de rotation). Dans le cas d'une excitation vibrationnelle, l'excitation des molécules vers un niveau de vibration inférieur ne peut être effectuée que sur les molécules se trouvant dans un état de vibration excité, ce qui dans le cas de la molécule d'azote pour des températures modérées (< 1100 K), ne concerne qu'une petite fraction de la population (< 4 %). En considérant le faible pourcentage de molécules excitées par le procédé, le signal Stokes ainsi produit est très faible comparativement au signal Anti-Stokes. L'excitation des molécules vers un niveau de vibration supérieur permet au contraire d'exciter les molécules du niveau fondamental de vibration. Dans le cas d'une excitation purement rotationnelle, pour les niveaux de rotations supérieurs ou égaux à 2, les deux types d'excitation sont possibles, ce qui explique la relative symétrie des intensités des signaux Stokes et anti-Stokes.

Toutes les transitions entre niveaux énergétiques ne sont pas permises. La structure chimique de la molécule cible impose des règles de sélection. Appliquées à N_2, trois types de transitions Raman sont possibles :

- Branche de transition O, qui correspond aux transitions $\Delta v = 0 / 1$, $\Delta J = - 2$.
- Branche de transition Q, qui correspond aux transitions $\Delta v = 1$, $\Delta J = 0$.
- Branche de transition S, qui correspond aux transitions $\Delta v = 0 / 1$, $\Delta J = + 2$.

« v » est le nombre quantique de vibration. « J » représente le moment angulaire total de la molécule. Il est égal à (N - 1/2, N , N + 1/2) pour N_2 et (N-1 ; N ; N+1) pour O_2, avec N le nombre quantique de rotation. Les transitions P et R sont interdites. Les transitions O et S où $\Delta v = 0$ correspondent au cas de transitions purement rotationnelles dans un même niveau de vibration. En DRASC sondant les transitions rovibrationnelles de N_2, l'essentiel de l'intensité du signal provient des transitions Q. Les transitions O et S sont également présentes mais sont de plus faibles intensités.

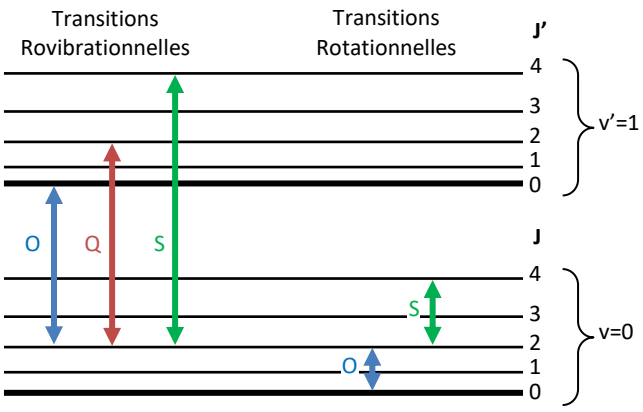


figure 1. 2 : Exemples de transitions autorisées de la molécule d'azote

Afin de créer un signal DRASC ou DRSC (Diffusion Raman Stokes Cohérente), la conservation énergétique du moment des trois impulsions excitatrices doit être assurée. Un positionnement spatial précis des impulsions est nécessaire afin d'obtenir cet accord de phase. Définis dans [4, 5] et expliqués en détail dans [3, 6], les configurations utilisées pour créer des signaux DRASC intenses sont de type BOXCARS plan ou BOXCARS plié. Cette dernière permettant une séparation spatiale du signal DRASC vis-à-vis des faisceaux lasers incidents. Ces deux types d'interaction sont représentés sur la figure 1. 3 [3].

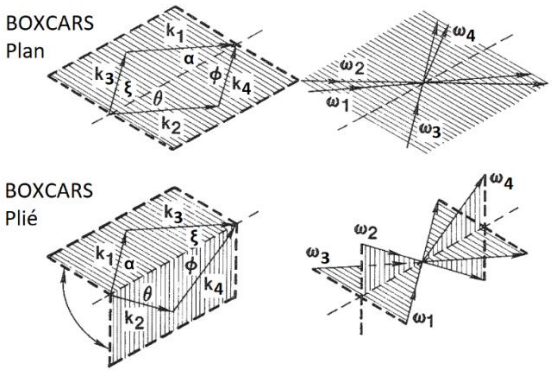


figure 1. 3 : Accords de phase BOXCARS [3]

Ces deux types de croisement respectent l'accord de phase entre les trois impulsions excitatrices (identifiées par les numéros 1 à 3) et le signal DRASC (numéro 4). On a alors la relation suivante entre les directions de propagation de chaque impulsion [6] :

$$\nu_1 * \sin\alpha = \nu_2 * \sin\theta = \nu_3 * \sin\xi = \nu_4 * \sin\phi \qquad \text{(Eq 1. 1)}$$

Physiquement, les angles θ et ξ sont opposés. Le respect de cet accord de phase permet de maximiser le signal DRASC.

Lorsque les accords spectraux et spatiaux sont respectés, le signal DRASC dépendra de la durée temporelle des impulsions lasers incidentes et également de leurs délais respectifs. La modélisation du signal DRASC est détaillée dans le chapitre 3, mais afin d'aborder la suite de ce chapitre, rappelons que le signal DRASC est composé de deux contributions, une contribution résonante et une contribution non résonante. Le signal résonant décrit la réponse Raman de la molécule sonde lorsque la différence de fréquence entre le faisceau pompe et le faisceau Stokes est accordée sur la fréquence de vibration de la molécule sonde. Ce terme est complexe (parties réelle et imaginaire). La partie réelle est relié aux propriétés dispersives du milieu sondé alors que la partie imaginaire représente la résonance. Cette partie porte les informations sur le milieu, notamment température et concentration. La seconde contribution au signal DRASC, non résonante, contient les contributions des résonances Raman éloignées de la fréquence de vibration de la molécule sonde ainsi que celles générées par la déformation des nuages électroniques par les champs électriques incidents.

Dans des conditions de mesures usuelles, la cohérence produite dans le milieu décroît en une centaine de picosecondes. Dans le cas de l'utilisation d'impulsions nanosecondes, (partie 1.2.1 du présent chapitre) les impulsions sont larges temporellement vis-à-vis du temps de déclin de la cohérence Raman et la superposition temporelle entre impulsions est importante, menant à une intensité importante du signal non résonant. Au contraire, en utilisant des impulsions laser courtes (picoseconde ou femtoseconde), le délai de l'impulsion sonde est ajusté afin d'interagir avec la décroissance progressive de la cohérence du milieu tout en minimisant la superposition temporelle avec les deux impulsions pompe et Stokes incidentes. Ainsi, la contribution du signal non résonant est minimisée. La minimisation, voire la suppression de la composante non résonante permet d'accéder aux informations contenues dans le signal résonant. Cette dernière

affirmation peut être mitigée dans le cas du diagnostic à dérive de fréquence, pour lequel le signal DRASC provient des interactions entre les deux composantes résonantes et non résonantes, qui mènent alors à des modulations spectrales plus importantes, qui sont analysées pour mesurer la température.

1.2 DRASC en régime d'impulsion nanoseconde & picoseconde sur N_2

Le diagnostic DRASC a évolué en même temps que les progrès réalisés sur les technologies lasers. Initialement utilisé en régime d'impulsion nanoseconde, il s'est ensuite largement développé dans ce régime. La technique de DRASC à balayage de fréquence a tout d'abord permis d'accumuler suffisamment d'informations pour mesurer la distribution des molécules sur les différents niveaux quantiques de la molécule cible. Cependant, cette technique est uniquement applicable au cas d'études de milieux stables. Afin d'obtenir des mesures instantanées de température dans des milieux turbulents, des dispositifs optiques de DRASC Multiplex utilisant une impulsion Stokes spectralement large ont été utilisés. Ce façonnage des impulsions laser a conduit au développement de nombreuses variantes d'interactions laser/matière DRASC, décrites en détail dans la thèse de F. Berthillier [7]. Dans le cadre du présent manuscrit, seul un résumé des caractéristiques de ces différentes variantes est proposé.

1.2.1 DRASC en régime nanoseconde

Plusieurs méthodes d'acquisition existent pour enregistrer le spectre DRASC dans le domaine spectral. Les techniques les plus utilisées sont la « **DRASC à balayage** », la « **DRASC multiplex** » et la « **DRASC à deux raies** ». La méthode de « **DRASC à balayage** » consiste à enregistrer le signal DRASC par un balayage séquentiel de la différence de fréquence entre la fréquence pompe et Stokes. Le spectre résultant offre une excellente résolution spectrale (i.e. fonction de la largeur spectrale des faisceaux lasers) et une bonne sensibilité mais, inconvénient majeur, nécessite une durée d'enregistrement de plusieurs minutes. Cette méthode est alors inapplicable dans des écoulements turbulents. Pour contourner cette limitation, les transitions de la molécule active sont excitées simultanément par combinaison d'un faisceau pompe monochromatique avec un faisceau Stokes spectralement large. Le spectre DRASC est ensuite dispersé et collecté par un spectrographe associé à un détecteur multicanal. L'acquisition instantanée du spectre de la molécule active permet alors de mesurer la température et sa concentration en une seule mesure (i.e. une seule interaction entre les impulsions laser pompe et Stokes) de durée correspondante à la durée d'impulsion des lasers, soit typiquement 10 ns. Cette méthode, appelée « **DRASC multiplex** », est appropriée dans les milieux fluctuants ou transitoires dont la pression est supérieure à quelques centaines de mbar. Tout d'abord utilisé sur H_2 [8], ce diagnostic a rapidement été appliqué à N_2 [9], car cette espèce chimique est présente en grande quantité dans les milieux de combustion aérobies. Pour des écoulements à plus basse pression, une alternative revient à employer la méthode de « **DRASC à deux raies** ». Ce procédé de mesure repose sur la production simultanée de deux signaux DRASC S_1 et S_2 par interaction d'un faisceau laser de pompe avec deux faisceaux lasers Stokes spectralement fins et dont les différences de fréquence respectives sont accordées sur deux transitions rotationnelles Raman de la molécule active. La température est déduite du rapport S_1/S_2 en supposant que les populations des niveaux d'énergie de la molécule respectent une loi de Boltzmann. La concentration de la molécule active est mesurée en étalonnant l'intensité d'un des signaux DRASC préalablement enregistrés dans un écoulement à pression et température connues.

Dans le cas d'utilisation de lasers à colorant comme source laser Stokes, les importantes fluctuations tir à tir des intensités du signal Stokes complique l'interprétation des mesures DRASC. Pour pallier cette contrainte, une voie de référence est installée en série avec la voie de mesure de manière à corriger l'amplitude du signal DRASC de l'action des fluctuations de puissance, de direction et de contenu spectral des faisceaux laser

incidents [10]. Le spectre DRASC de référence est le plus souvent produit dans une cellule optique contenant un gaz monoatomique dans lequel sont focalisés les faisceaux lasers incidents. Le gaz monoatomique ne possédant pas de résonance vibrationnelle, son excitation par les faisceaux lasers produit alors un signal DRASC non résonant constant caractéristique des fluctuations des impulsions lasers incidentes. Après passage dans la cuve, les faisceaux excitateurs sont ensuite orientés et refocalisés dans la zone de mesure. Suite aux pertes d'énergie occasionnées par les diverses optiques positionnées jusqu'au volume de mesure (miroirs, lentilles optiques, hublots), l'énergie disponible au volume de mesure est alors réduite de moitié par rapport à celle délivrée en sortie du banc laser. L'introduction dans les années 90 de sources laser de type « Dye modeless », a également permis d'augmenter la stabilité tir à tir des mesures DRASC multiplex [11], conduisant à des précisions de mesure de température comprises entre 2 et 5 % [3, 12-15].

Dans certains milieux complexes produisant un signal DRASC dont la composante non résonante est très intense, un schéma de polarisation particulier des impulsions incidentes s'avère nécessaire pour pouvoir supprimer cette composante [16]. Ce schéma de polarisation consiste à tourner de 60° la polarisation de l'impulsion sonde par rapport aux impulsions pompe et Stokes et à filtrer le signal DRASC grâce à un polariseur placé à -60° de la polarisation de ces mêmes impulsions [17]. Notons que l'utilisation de polarisations croisées s'accompagnera d'une réduction théorique du signal DRASC d'un facteur 16 par rapport à celui produit avec des polarisations parallèles ce qui peut pénaliser le SNR en DRASC.

Des solutions alternatives d'acquisition des signaux DRASC ont été également élaborées afin d'accroître les performances de la DRASC « conventionnelle » dans les domaines suivants, à savoir améliorer la précision de la mesure de la température lorsque celle-ci est inférieure à 1100 K, doser simultanément plusieurs espèces chimiques pour obtenir une meilleure analyse de la chimie des flammes et augmenter la cadence d'acquisition des mesures DRASC pour suivre temporellement l'évolution de la température dans les milieux turbulents.

La **DRASC rotationnelle** (rotational CARS en anglais) a été développée dans le but d'améliorer la précision de mesure sur la température lorsque celle-ci est inférieure à 1100 K [18-21]. Contrairement à la DRASC multiplex qui mesure la différence de population entre deux niveaux de rotation appartenant à deux états de vibration distincts, la DRASC rotationnelle est basée sur la mesure de la différence de population entre deux niveaux de rotation d'un même état de vibration. Plusieurs schémas d'interaction des faisceaux lasers avec la molécule active sont alors réalisables. La **DRASC rotationnelle** consiste à faire interagir un faisceau pompe monochromatique avec un faisceau laser Stokes large bande. L'écart de fréquence entre les deux faisceaux lasers est accordé sur les fréquences des raies rotationnelles de la molécule sonde. Dans la méthode « **dual-broadband rotational CARS** », chaque raie rotationnelle est maintenant excitée par des combinaisons multiples de fréquences résultantes de l'interaction entre les faisceaux pompe et Stokes large bande.

La connaissance du degré d'avancement de la combustion nécessite, outre la mesure de la température, un dosage des composés chimiques dans l'écoulement. La technique classique de DRASC multiplex n'autorisant qu'un dosage d'une seule molécule, plusieurs solutions alternatives d'excitation et de collection des signaux DRASC ont été élaborées pour doser simultanément plusieurs espèces chimiques[22, 23]. La technique **dual-pump CARS** a été proposée par Lucht et al. pour doser N_2, H_2 et O_2 dans des écoulements supersoniques réactifs H_2/air [23, 24]. Cette technique est identique à la DRASC multiplex hormis le fait qu'un des faisceaux pompe est substitué par un faisceau laser spectralement fin ajustable en fréquence. Expérimentalement, un laser Nd :YAG doublé en fréquence sert à produire le faisceau laser de pompe monochromatique alors que le second faisceau pompe est généré par un laser à colorant spectralement fin. Un second laser à colorant assure, quant à lui, la production du faisceau Stokes large bande. Les excitations de N_2 et de O_2 sont assurées

en accordant 1) la différence de fréquence entre le faisceau Stokes accordable et celle du faisceau pompe monochromatique avec la fréquence de vibration de N_2 et 2) la différence de fréquence entre le faisceau pompe ajustable en fréquence et le laser Stokes (déjà accordé pour l'excitation de N_2) avec la fréquence de vibration de O_2. La technique **dual-pump** and **dual-broadband CARS (DPDB-CARS)** représente une solution alternative pour doser simultanément N_2, O_2 et CO_2 dans les flammes d'hydrocarbures [24-26]. Le principe de cette technique consiste à faire interagir deux faisceaux pompe spectralement fins, un faisceau pompe large bande et un faisceau Stokes large bande, l'objectif étant de détecter par l'intermédiaire de deux systèmes de détection les spectres de rotation pure de O_2 et N_2 et les spectres rovibrationnels de CO_2 et N_2.

En DRASC, la mesure des populations vibrationnelles ou rotationnelles est limitée aux molécules majoritaires. Afin de sonder des espèces minoritaires, à l'état de trace dans le milieu de mesure, une excitation résonante entre deux états électroniques de la molécule a été développée. Ce diagnostic est nommé **DRASC à la résonance**. Toutes les impulsions incidentes utilisées ont alors une fréquence correspondante à une transition électronique de la molécule cible, ce qui requiert dans de nombreux cas l'utilisation d'impulsions laser situées dans le domaine UV. Démontré sur la phase vapeur de la molécule de I_2 [27], ce diagnostic a été utilisé afin de sonder les radicaux présents en faibles quantités dans les écoulements réactifs : OH [28, 29], CH [30] et NO [31].

La DRASC en régime d'impulsion nanoseconde est donc un diagnostic reconnu pour mesurer la température avec précision. Cependant, trois inconvénients majeurs sont à noter :

- La présence d'interactions constructives et non destructives entre la composante résonante et la composante non résonante du signal DRASC. Ce phénomène peut grandement affecter la précision des mesures, notamment dans les zones riches en produits carbonés où la contribution non résonante augmente fortement à cause de leurs susceptibilités non résonantes plus importantes (voir annexe A).
- La sensibilité du signal DRASC aux processus de transferts d'énergie par voie collisionnelle. En effet, au cours du temps, la relaxation de la cohérence produite dans le milieu est modifiée par des redistributions d'énergie par voie collisionnelle entre les différentes espèces chimiques constituant le milieu étudié. L'analyse de cette cohérence avec des impulsions nanosecondes sera alors sujet à ces effets. Ce phénomène, fonction de la densité du milieu et donc de sa pression, va avoir tendance à modifier les élargissements des transitions et à complexifier l'interprétation et la modélisation des spectres DRASC.
- La cadence limitée de la mesure, ~ 10 Hz imposée par la technologie des sources lasers utilisées limite l'analyse temporelle à des phénomènes évoluant lentement.

Récemment, l'utilisation d'impulsions de durée temporelle plus courte, d'abord picoseconde puis femtoseconde a été étudié pour surmonter ces difficultés.

1.2.2 DRASC en régime picoseconde

L'émergence de systèmes lasers générant des impulsions lasers courtes a permis dès les années 1980 l'étude du diagnostic DRASC en régime picoseconde [32]. Jusqu'aux années 2000, le régime nanoseconde lui est préféré. En effet, l'utilisation d'impulsions lasers picosecondes augmente la complexité opératoire, car la synchronisation temporelle des impulsions laser est plus complexe. De plus, les systèmes lasers utilisés ne permettaient pas d'augmenter la cadence de mesure par rapport aux systèmes lasers nanosecondes. Ils présentaient également des énergies d'impulsion relativement faibles et nécessitaient les mêmes modifications que les impulsions nanoseconde (sources multimodes) afin d'acquérir la largeur spectrale nécessaire à l'excitation de l'ensemble de la population des molécules cibles.

L'apparition dans les années 2000 des sources lasers picosecondes générant des impulsions de haute énergie et leur couplage avec des technologies de type « modeless dye » a renouvelé l'intérêt porté au régime picoseconde. Une première démonstration de thermométrie a été effectuée sur N_2 [33], montrant l'intérêt de ce régime d'impulsion dans des milieux où la contribution non résonante du signal DRASC est problématique. En effet, le régime d'impulsion picoseconde permet d'explorer la dynamique d'évolution temporelle du signal DRASC de manière résolue [34, 35], comme souligné sur les figure 1. 4a et b. L'évolution du signal DRASC vibrationnel résolu en temps dans N_2, Ar, CO_2 et O_2 en fonction du délai pompe/sonde dans le milieu de mesure y est reporté. Sur la figure 1. 4 b., les signaux DRASC rotationnels résolus en temps mesurés dans Ar ou dans N_2 sont comparés à différents délais de sonde. À partir d'un délai sensiblement identique à la largeur temporelle de l'impulsion sonde, l'intensité de la composante non résonante du signal DRASC devient négligeable devant la composante résonante. Il est par conséquent possible de diminuer, voire d'éliminer la contribution non résonante du signal DRASC par simple décalage temporel de l'arrivée de l'impulsion sonde dans le milieu de mesure. La contribution résonante diminue également, à cause du délai de sonde fixé, mais reste d'intensité exploitable. Dans cette configuration de délai, le rapport signal à bruit est augmenté de quatre ordres de grandeur [36] pour un cas vibrationnel. Dans un cas rotationnel, l'emploi d'une double voie de détection ou de filtrage optique pour évaluer ou diminuer la composante non résonante du signal n'est alors plus nécessaire [35, 37]. Toutefois, l'utilisation de longs délais de sonde a un impact important sur le spectre DRASC mesuré, car comme évoqué dans la partie dédiée à l'analyse des signaux produits en régime nanoseconde, des transferts d'énergie par voie collisionnelle ont le temps de se produire. Cela a pour conséquence d'accélérer en priorité la décroissance des niveaux rotationnels possédant un nombre quantique faible, les niveaux rotationnels élevés persistant plus longtemps. Ce phénomène produit alors une modification du profil spectral vers les hauts niveaux rotationnels [35]. Si les processus collisionnels ne sont pas pris en compte dans l'exploitation des données, cela peut induire une surestimation de la température. Un modèle résolu en temps est une condition clé pour prendre en compte ce phénomène.

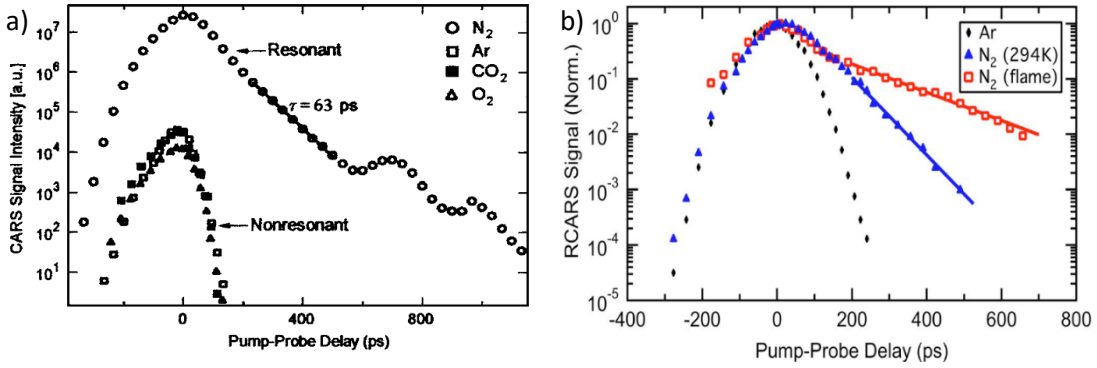


figure 1. 4 a) Signal DRASC vibrationnel résolu en temps mesuré avec une impulsion sonde de 135 ps FWHM [34] b) Signal DRASC rotationnel résolu en temps mesuré dans de l'argon, dans de l'azote et dans une flamme avec une impulsion sonde de 100 ps FWHM [35]

L'utilisation d'impulsions lasers plus courtes est donc une condition nécessaire pour réduire le délai de sonde permettant d'obtenir des spectres DRASC exempt de leur contribution non résonante. L'avènement de sources lasers femtosecondes dans les années 2000 et leur commercialisation dès le début des années 2010 répond à ce besoin.

1.3 DRASC en régime d'impulsion femtoseconde

Les impulsions lasers femtosecondes présentent des impulsions spectrales larges, supérieures à la centaine de cm^{-1}. L'interaction des impulsions de largeur spectrale importante permet de coupler un plus grand nombre de niveaux d'énergie de la molécule cible ce qui permettra d'obtenir des signaux de mesure avec un très bon SNR. Couplée au fait que les faisceaux sont censés être à la limite de Fourier, elle permet une excitation simultanée et efficace des niveaux rotationnels d'un niveau vibrationnel de la molécule cible par appairage des photons des deux impulsions Pompe et Stokes. En effet, la différence en fréquence entre deux photons correspondant à une transition peut être réalisée avec différents couples de photons existants dans les spectres des impulsions femtosecondes. L'utilisation d'impulsions femtosecondes produit alors des signaux DRASC suffisamment intenses pour envisager la détection d'espèces minoritaires en milieu réactif [38]. Cette différence avec le régime nanoseconde, appliquée à l'excitation Raman de N_2 est représenté en figure 1. 5 [39]. En revanche, le spectre DRASC ne sera plus résolu spectralement. De même, la durée temporelle des impulsions ne permettra pas non plus de capturer temporellement l'évolution de la cohérence du milieu de mesure à chaque tir laser.

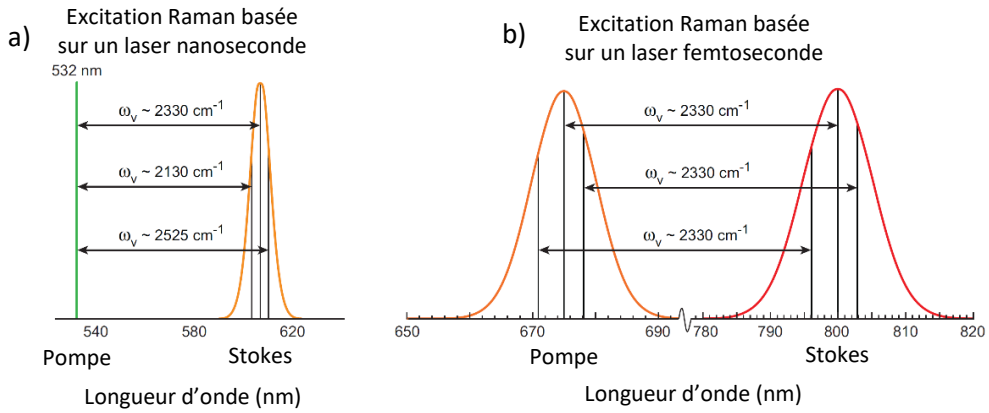


figure 1. 5 : Schéma d'excitation Raman obtenu en utilisant différentes durées d'impulsions [39].
a) Schéma d'excitation Raman utilisant une impulsion Stokes large bande (DRASC multiplexe) nanoseconde.
b) Schéma d'excitation Raman utilisant des impulsions Pompe et Stokes large bande femtoseconde.

Le développement de la DRASC en régime femtoseconde a commencé par mesurer la température en utilisant le diagnostic de **DRASC femtoseconde résolue en temps**. Ce diagnostic consiste à effectuer un balayage temporel de la relaxation de la cohérence créée dans des milieux stables, en réglant le délai entre les impulsions pompe/stokes et l'impulsion sonde. La mesure de la température obtenue après analyse des signaux de mesure n'est alors pas instantanée, car l'enregistrement de la décroissance du signal en temps demandera plusieurs minutes d'acquisition.

Afin de pouvoir mesurer tir à tir l'évolution de la décohérence du milieu et ainsi remonter aux informations de température et/ou de concentration d'espèces instantanées, les propriétés de l'impulsion sonde doivent alors être modifiées. Une première solution a été d'allonger la durée temporelle jusqu'au domaine de la picoseconde. Les méthodes DRASC développées s'articulent alors autour de deux variantes, selon la mise en forme spectrotemporelle de l'impulsion sonde choisie : **DRASC à sonde à dérive de fréquence** (« Chirped Probe Pulse ») ou **DRASC hybride femtoseconde/picoseconde**. Une troisième méthode a récemment vue le jour, la **DRASC hybride femtoseconde/nanoseconde**. Elle ne sera toutefois pas détaillée dans cet état de l'art.

Les équipes de recherche développant ces deux techniques sont résumées dans le tableau 1. 1 :

Groupe	Diagnostics développés	Lieu	Références
Université of Iowa (USA)	• DRASC hybride fs/ps rovibrationnelle CH_3OH • DRASC hybride fs/ps rovibrationnelle N_2 • DRASC hybride fs/ps rotationnelle N_2 • DRASC fs CPP rotationnelle N_2 & O_2 • DRASC hybride fs/ps rovibrationnelle et rotationnelle N_2, O_2, H_2	Etats-Unis d'Amérique Etat de l'Iowa Ames	• [40, 41] • [42-44] • [45, 46] • [47] • [48, 49]
University of Purdue (USA)	• DRASC CPP fs rovibrationnelle N_2 • DRASC CPP fs rovibrationnelle CO_2 • DRASC hybride fs/ps rovibrationnelle N_2 • DRASC hybride fs/ps rotationnelle N_2 • DRASC hybride fs/ps rovibrationnelle et rotationnelle N_2	Etats-Unis d'Amérique Etat d'Indiana Lafayette	• [1, 6, 50-66] • [66, 67] • [42, 43, 68] • [45, 69] • [49]
Sandia Engineering Science (USA)	• DRASC fs CPP Rotationnelle N_2 & O_2 • DRASC hybride fs/ps rotationnelle N_2	Etats-Unis d'Amérique, Nouveau-Mexique, Albuquerque	• [47] • [70-78]
Sandia Combustion Research (USA)	• DRASC hybride fs/ps rotationnelle N_2 • DRASC hybride fs/ps rotationnelle & rovibrationnelle N_2, H_2, CH_4	Etats-Unis d'Amérique, Etat de Californie Livermore	• [70, 79, 80] • [81, 82]
ONERA (France)	• DRASC hybride fs/ps rovibrationnelle N_2	France Palaiseau	• [83, 84]
CORIA (France)	• DRASC CPP fs rovibrationnelle	France Rouen	• [7, 85-88]
University of Friedrich-Schiller - Jenna (Germany); Institut des diagnostics et écoulements réactifs (RSM) Université des techniques de Darmstadt (Germany); University of Friedrich-Alexander (Germany)	• DRASC hybride fs/ps rovibrationnelle N_2 et O_2, CO_2, H_2, CO • DRASC hybride fs/ps rotationnelle & rovibrationnelle N_2, H_2, CH_4 • DRASC hybride fs/ps rotationnelle N_2	Allemagne Jena, Freiberg ; Darmstad ; Erlangen-Nürnberg	• [89-93] • [82] • [43, 45, 47]
University of California (USA)	• DRASC hybride fs/ps rotationnelle N_2 • DRASC hybride fs/ps rovibrationnelle N_2	Etats-Unis d'Amérique Irvine	• [94] • [95]
University of Edimbourg (UK)	• DRASC hybride fs/ps rotationnelle N_2,O_2	Ecosse Edimbourg	• [96-98]
Delft University (NL)	• DRASC hybride fs/ps rotationnelle N_2,O_2	Pays-Bas Delft	• [99]
Lund University (Sweden)	• DRASC hybride fs/ns rotationnelle N_2, O_2,	Suède Lund	• [100, 101]

tableau 1. 1 : Principales équipes de recherche développant des diagnostics de mesures DRASC en régime femtoseconde

1.3.1 DRASC femtoseconde résolue en temps

Les mesures DRASC femtoseconde résolues en temps permettent d'accéder aux propriétés du milieu cible en analysant l'évolution temporelle de la cohérence du milieu. Un scan temporel, c'est-à-dire un décalage temporel graduel de la sonde femtoseconde vis-à-vis de l'instant où est produite l'excitation cohérente pompe/stokes, est ainsi nécessaire. Malgré la contrainte inhérente à cette mesure qui nécessite une durée d'acquisition importante sur un milieu stable, cette configuration permet d'accéder au détail de l'évolution temporelle.

1.3.1.1 Excitation rotationnelle

Les différences en énergie des niveaux rotationnels sont bien plus faibles que ceux existants entre les niveaux vibrationnels. En conséquence, la différence de fréquence entre les impulsions excitatrices pompe et Stokes nécessaire à l'excitation de ces transitions est bien plus faible. En utilisant des impulsions femtoseconde large bande, il devient possible d'utiliser trois impulsions laser de fréquences identiques et donc provenant de la même source laser. Les différents appariements possibles de photons permettront alors d'accéder à l'excitation des niveaux rotationnels. Toutes les transitions rotationnelles comprises dans la largeur de bande des impulsions pourront alors être excitées [102]. Expérimentalement, il n'y a alors pas besoin d'avoir recours à un amplificateur paramétrique optique (OPA) ou à une seconde source laser. Cette simplicité opératoire explique l'intérêt porté à sa mise en place. Les techniques suivantes de **Spectroscopie**

Raman par Polarisation induite (angl. : Raman Induced Polarisation Spectroscopy ; **RIPS**) ou de **mélange à quatre ondes dégénérées non résonant** (non-resonant Degenerate Four-Wave Mixing ; **DFWM**) [103] sont alors utilisées. La principale différence entre ces deux méthodes est l'utilisation de trois impulsions en DFWM contre 2 en RIPS (dans ce dernier cas, l'une des deux impulsions laser joue le rôle d'impulsion pompe et Stokes grâce à sa largeur de bande). Dans le cas de la RIPS, la cohérence de phase entre les impulsions laser impose une séparation par polarisation de l'impulsion Sonde et du signal DRASC généré, car ils sont colinéaires. Pour ce faire, l'impulsion laser sonde est polarisée à 45° par rapport à la polarisation de l'impulsion laser pompe. Après interaction, le signal DRASC est séparé de la sonde par filtrage par un polariseur orienté à -45° par rapport à l'impulsion laser pompe [104]. Dans le cas de la DFWM, un arrangement de faisceau type Folded-BOXCARS permet une séparation spatiale des signaux.

Comme décrit précédemment, les transitions Raman rotationnelles (branches O et S) sont sondées, ce qui provoque un alignement spatial en accord avec leur moment de transition et la polarisation des impulsions [105] . En d'autres termes, avec un procédé de stimulation Raman non résonante, les molécules sont excitées de manière cohérente dans un état de superposition quantique de leurs niveaux d'énergie rotationnels [103]. Une anisotropie macroscopique se crée par cet alignement. Suite à l'excitation initiale, les molécules vont alors tourner en dehors de cet alignement initial, et y revenir (résurgence) à intervalles de temps régulier. Cet intervalle de temps est lié aux moments d'inertie de la molécule, définis par la constante de rotation de la molécule, notée B [105] :

$$T_0 = \frac{1}{2 * B * c * \sqrt{J(J+1)}} \qquad \text{(Eq 1. 2)}$$

Avec B égal à :

$$B = \frac{8}{h * \pi^2 * m * {R_e}^2} \qquad \text{(Eq 1. 3)}$$

Où h est la constante de Planck. m et R_e sont respectivement la masse et le rayon de la molécule.

Dans le cas des transitions Raman O et S, cet intervalle de temps devient :

$$T_0 \approx \frac{1}{4 * B * c} \qquad \text{(Eq 1. 4)}$$

Ces réalignements et désalignements successifs conduisent à l'observation d'un signal transitoire à intervalle de temps fixe avec une absence de signal entre ces résurgences. L'intensité du signal DRASC va décroître graduellement avec le temps, au fur et à mesure des désexcitations des molécules cibles par voie collisionnelle. La forme de ces résurgences dépendra de la température du milieu de mesure. Dans le cas du sondage d'un milieu multiespèces, l'amplitude de ces résurgences sera également impactée par la densité relative de chaque espèce moléculaire ce qui peut permettre des mesures de concentrations relatives. Toutefois, la superposition temporelle de certaines de ces résurgences peut exister et peut induire des interactions macroscopiques [106]. Un exemple de signal de DFWM hors résonance, mesuré dans l'air est présenté en figure 1. 6 [107]. Les pics associés à N_2 et O_2 sont indiqués. Des interactions entre les résurgences des deux molécules sont constatées au moment de l'excitation initiale (t = 0) puis à différents délais de sonde : + 8,5, + 23,5 et + 29,5 ps. Étant donné la surintensité de la résurgence à + 8,5ps, cette interaction ne semble toutefois pas être de nature destructive.

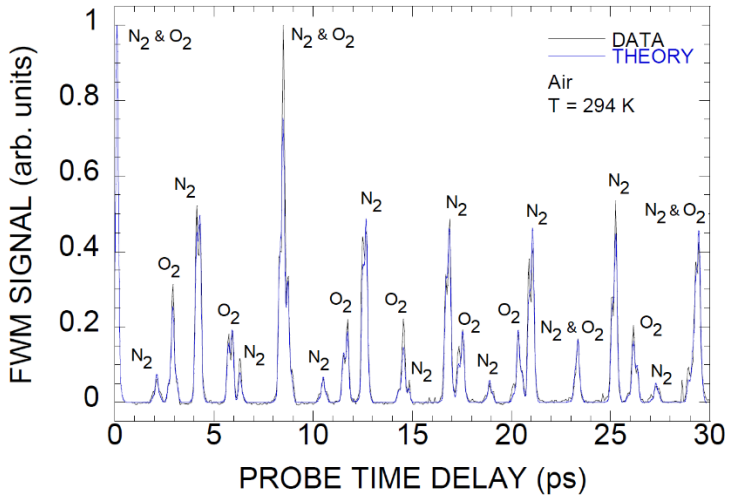


figure 1. 6 : Signal DFWM hors résonance fs résolu en temps mesuré dans de l'air à pression atmosphérique à 300 K [107]. Les récurrences rotationnelles de chaque molécule sont indiquées.

Le signal produit à t = 0 contient également une composante ne provenant pas des transitions rotationnelles des molécules sondées. L'intensité du signal est alors bien supérieure à celle des résurgences mesurées par la suite. Selon Frey et al [105], cette contribution supplémentaire provient d'un effet Kerr optique et résulte, en considérant son échelle de temps caractéristique très courte, à la distorsion de la charge électronique des molécules induites par les champs électriques des impulsions incidentes. D'autres effets pouvant être responsables de ce signal sont l'absorption à deux photons, l'électrostriction et la réorientation moléculaire. Les impulsions femtosecondes sont la plupart du temps produites avec des sources lasers Ti : Saphir, qui produisent des impulsions dont la longueur d'onde centrale est proche de 800 nm. Aucune absorption à deux photons ne peut alors se produire à ces longueurs d'onde sur les molécules de O_2, N_2 ou CO_2 éliminant de facto la contribution potentielle d'une absorption à deux photons. Le temps caractéristique de l'électrostriction ou de la réorientation moléculaire sont quant à eux trop longs pour satisfaire à la brièveté du signal. Cette composante du signal est appelée contribution non résonante. Le signal DFWM ou RIPS est par conséquent la résultante de trois procédés [105] :

- à t = 0 s, un effet Kerr induit par Raman (Raman Induced Ker Effect ; RIKE).
- Une composante attribuée à la Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (DRASC).
- Une composante provenant d'un signal de Diffusion Raman Stokes Cohérente (DRSC).

Dans la suite de ce chapitre et pour rester en phase avec les travaux réalisés en DRASC rovibrationnel en régime femtoseconde, la DFWM hors-résonance et la RIPS seront renommées sous l'appellation DRASC rotationnelle pure [107], même si une composante de DRSC interagit.

Les signaux DRASC sont très différents dans les cas d'excitations de transitions rotationnelles ou rovibrationnelles. D'une manière générale, la décohérence est bien plus rapide dans le cas rotationnel, car les écarts d'énergie entre les transitions rotationnelles sont plus larges. Pour N_2, cette décohérence initiale n'excède pas 300 fs [108] à pression et température ambiante, contre plusieurs dizaines de picosecondes pour la décohérence résultant des transitions rovibrationnelles. Le signal DRASC hors résonance de N_2 mesuré à des délais de sonde compris entre 0 et 100 ps est visible en figure 1. 7.

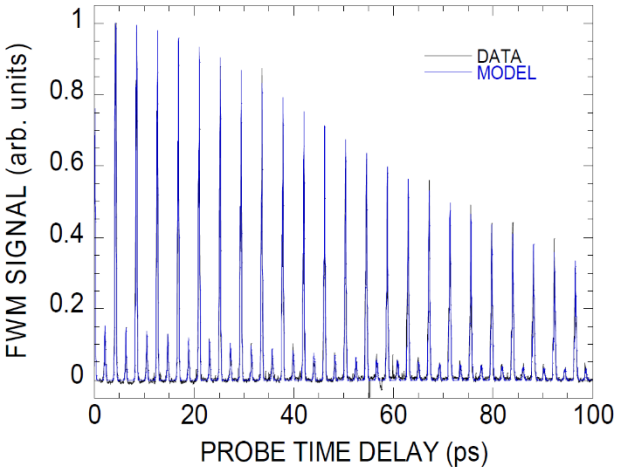


figure 1. 7 : DRASC femtoseconde de rotation pure résolue en temps mesuré dans un milieu gazeux d'azote pur à 300 K avec un délai de sonde compris entre 0 et 100 ps [107].

Deux types de résurgences sont visibles, l'une présentant une forte intensité et l'autre une faible intensité. Cette différence d'intensité provient de la différence de peuplement des niveaux de rotation pairs et impairs, induit par la dégénérescence du spin nucléaire. Les niveaux pairs présentent ainsi un facteur de dégénérescence deux fois plus important que celui des niveaux impairs [103]. Pour d'autres types de molécules, la répartition entre « J » pair et impair est différente. Par exemple, O_2 et CO_2 ne présentent pas de combinaison entre leur état symétrique et antisymétrique. Ainsi, seul ses niveaux rotationnels paires sont peuplés. Pour N_2, il est constaté que durant les premières résurgences, les collisions n'ont pas encore pu le temps de modifier l'intensité et la forme des résurgences, ce qui suppose que seule la distribution de la population et donc de la température sur les états rotationnels sont à l'origine de ces résurgences [104, 107].

La figure 1. 8 présente l'évolution en fonction de la température de la forme de deux résurgences rotationnelles de N_2 pour un signal DRASC fs résolu en temps. Ces deux résurgences sont sélectionnées, car elles sont représentatives de deux comportements différents observés avec la température. À faible délai de sonde (figure 1. 8 a), les résurgences s'affinent avec la montée en température et présentent donc une vitesse de décohérence plus importante. En effet, lorsque la température augmente, les niveaux rotationnels élevés se peuplent, augmentant ainsi la décohérence par étalement de fréquence.

Ce comportement est similaire pour les résurgences prenant place avant un délai d'environ 40 ps, après quoi la montée en température provoque un élargissement du pic causé par l'étirement centrifuge. En effet, les transferts énergétiques par voie collisionnelle sont plus probables pour les faibles niveaux de rotation [105]. Plus le délai de sonde sera important et plus la distribution de population se décalera vers les hauts niveaux de rotation. Or ces hauts niveaux de rotation présentent un étirement centrifuge plus important. Comme leur participation relative au signal DRASC sera de plus en plus importante, la forme de la résurgence sera étalée temporellement. La sensibilité du signal DRASC à la température semble par conséquent plus importante à grand délai de sonde qu'à faible délai de sonde, car la forme de la résurgence y évolue davantage.

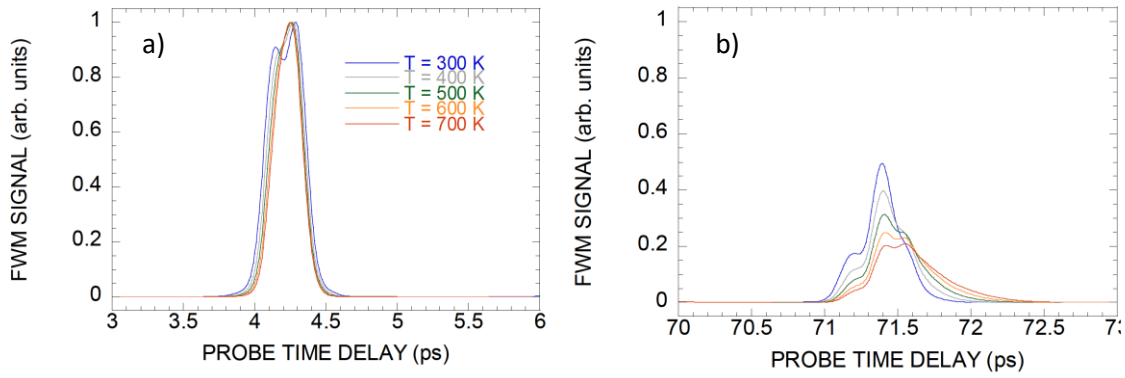


figure 1. 8 : Évolution de la forme du signal DRASC fs résolu en temps mesuré dans de l'azote pur avec la température pour deux délais de sonde. [107] (a) délai de sonde court, (b) délai de sonde long

1.3.1.2 Excitation Rovibrationnelle

La différence d'énergie entre les transitions rovibrationnelles est inférieure à celle entre les niveaux rotationnels. Dans le cas de H_2 par exemple, une largeur spectrale de 140 cm^{-1} est nécessaire afin d'exciter l'ensemble de la population rotationnelle du niveau vibrationnel fondamental, avec une différence de 4000 cm^{-1} entre les impulsions pompe et Stokes [102]. Afin d'exciter les quatre premières transitions rotationnelles vers un niveau rotationnel supérieur (du même niveau vibrationnel), la largeur de bande nécessaire est de 650 cm^{-1}, ce qui suppose l'utilisation d'impulsion laser très large spectralement (au moins 350 cm^{-1}). La faible différence de fréquence entre les transitions rovibrationnelles fait alors évoluer différemment la cohérence du milieu par rapport à celle observée avec les transitions rotationnelles. La mesure de l'évolution de la cohérence de H_2 à différentes températures ainsi que la distribution de la population des niveaux énergétiques correspondants est présentée sur la figure 1. 9 [109] :

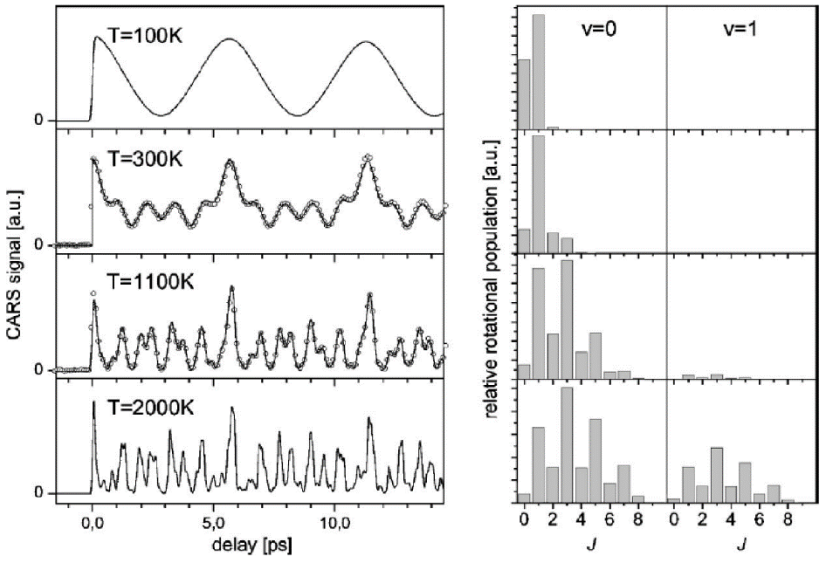


figure 1. 9 : Évolution temporelle de la cohérence Raman de H_2 à différentes températures. La distribution de la population sur les niveaux rotationnels pour chacune des températures est représentée à droite.[109].

Les cercles sont les mesures expérimentales de la cohérence et les traits continus les modélisations correspondantes. À 100 K, seuls deux niveaux rotationnels du niveau vibrationnel fondamental sont peuplés de manière significative. En DRASC rovibrationnelle, l'essentiel du signal provient des transitions Q. On aura donc ici majoritairement deux transitions. L'évolution de la cohérence du milieu est alors assimilée à un battement d'interférences alternées entre ces deux fréquences de transitions constructives (signal au maximum) et destructives (signal au minimum). Au fur et à mesure que la température augmente, de plus

en plus de niveaux sont peuplés et le nombre de transitions impliquées augmente. L'évolution temporelle de la cohérence est par conséquent de plus en plus complexe et rapide et présente des structures de plus en plus détaillées. La quantification de cette réduction de cohérence Raman permet alors de connaître la température du milieu.

L'utilisation d'impulsions femtosecondes pompe et Stokes puis d'un sondage par le faisceau sonde permet d'observer la décroissance de la cohérence générée dans le milieu de manière plus précise encore qu'en régime picoseconde. Pour cela, il suffit que l'impulsion sonde n'arrive pas simultanément aux deux autres impulsions incidentes. La figure 1. 10 tirée de [53] présente l'évolution théorique du signal DRASC rovibrationnel résolu temporellement dans N_2 à différentes températures. Les premiers instants sondés font apparaitre un signal intense issu de la contribution non résonante du signal DRASC. A partir d'un retard de sonde de 200 fs environ (symbolisé par la ligne en pointillé verticale), l'essentiel du fond non résonant est éliminé puisque l'impulsion sonde n'est plus superposée temporellement avec les deux autres impulsions excitatrices. La décroissance de la cohérence observée dans ce régime purement résonant permet de mesurer des constantes spectroscopiques avec une grande précision en analysant la structure de battement observée.

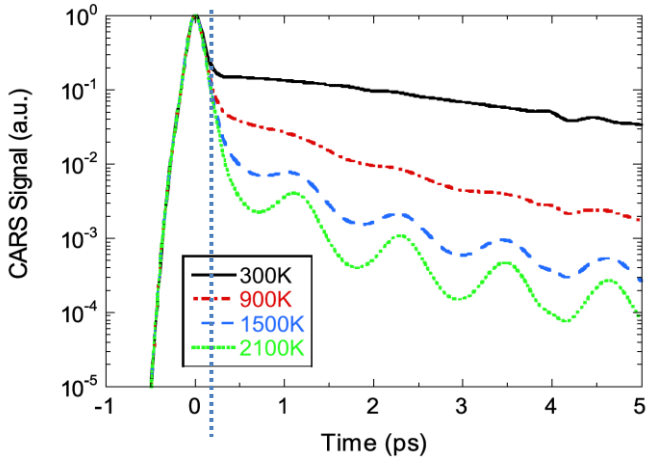


figure 1. 10 : Évolution théorique du signal DRASC femtoseconde résolue temporellement dans N_2 à différentes températures [53].

Lang et Motzuks [110], en sondant successivement les transitions rotationnelles et les transitions rovibrationnelles, ont ainsi pu déterminer les constantes d'énergie rotationnelle et vibrationnelle de plusieurs molécules ainsi que les constantes d'anharmonicité rotationnelle. L'isolement et la suppression de la contribution non résonante réalisée par la méthode fs-DRASC permet d'effectuer des mesures de la contribution résonante très tôt après l'excitation. L'avantage majeur du sondage des premiers instants de la décohérence est qu'il permet d'accéder aux propriétés des molécules avant l'apparition des effets dus aux collisions moléculaires. Ces collisions vont élargir les raies dans le domaine spectral et les décaler dans le domaine temporel. Le phénomène spectral a été largement étudié pour les régimes nanoseconde et picoseconde, en plus de la prise en compte de la contribution du signal non résonant [110-112]. Des modèles basés sur des lois d'échelle ont été développés afin de pouvoir prendre en compte ces phénomènes, liés aux collisions entre molécules, participant au déclin de la cohérence Raman. L'utilisation de tels modèles est toutefois complexe, car les lois d'échelles optimales diffèrent suivant les domaines de température et pression sondés [112] et selon les partenaires collisionnels en présence. La valeur de température extraite dépend donc du modèle.

L'utilisation d'impulsions femtosecondes permet de limiter le sondage aux premières picosecondes de la décohérence et d'éliminer la composante non résonante du signal. Or les premières picosecondes de

la relaxation Raman sont indépendantes de la pression ce qui permet de négliger les phénomènes de collisions. Knopp [113] reporte ainsi qu'à 300 K jusqu'à 26 bar , l'évolution de la cohérence Raman de N_2 n'est pas affectée par les transferts d'énergie rotationnels jusqu'à un délai de sonde avoisinant les 25 ps. Cette relative insensibilité du signal DRASC durant la première dizaine de ps suivant l'excitation a été confirmée sur d'autres molécules jusqu'à 40 bar (CO_2 [114]) puis jusqu'à 50 bar (N_2 et O_2 [112]). Temporellement, cette insensibilité se traduit par l'invariabilité de la forme de l'évolution de la cohérence du signal DRASC avec la pression, ou dans le cas de la présence de battements rapides (CO_2) par un taux de décroissance (pente de la courbe d'évolution temporelle de la cohérence Raman du milieu) identique. La modélisation du signal DRASC à ces faibles délais d'impulsion sonde ne requiert dès lors plus la connaissance des processus collisionnels et des processus dérivés jouant sur le signal DRASC (élargissement de raie, rétrécissement collisionnel, mélange de raie…) [38].

Le partenaire de collision majoritaire joue sur la sensibilité du signal DRASC et peut donc restreindre le domaine temporel de variation du délai d'impulsion sonde pour lequel le taux de décohérence est indépendant de la pression. La figure 1. 11, présente l'évolution du signal DRASC résolue en temps de N_2 mesurée dans des mélanges N_2/CH_4 et N_2/CO_2 à 10 et 50 bar [112]. Ces deux espèces chimiques sont présentes dans la plupart des réactions de combustion utilisant un produit hydrocarboné. Pour les deux pressions, les signaux présentent un taux de relaxation identique jusqu'à un retard d'impulsion sonde de 3 ps. À 10 bar et au-delà de ces 3 ps, les signaux mesurés dans le mélange N_2/CH_4 montrent un taux de relaxation plus faible que dans un mélange N_2/CO_2. Pour chacun de ces milieux, le taux de relaxation reste similaire quelque-soit le rapport de mélange entre les deux espèces. À 50 bar, une nette différence d'évolution est cependant observée entre les mélanges à 10 % de CH_4 et ceux à 50 %. Ces différences de comportement peuvent s'expliquer par la proximité des fréquences de transition vibrationnelles des molécules de CH_4 et de N_2 (2900 et 2330 cm^{-1} respectivement). Effectuer des mesures de température basées sur l'évolution de la cohérence Raman de N_2 durant les 3 picosecondes suivant l'excitation dans des flammes d'hydrocarbures est donc possible sans correction des effets de collisions jusqu'à des pressions de 50 bar.

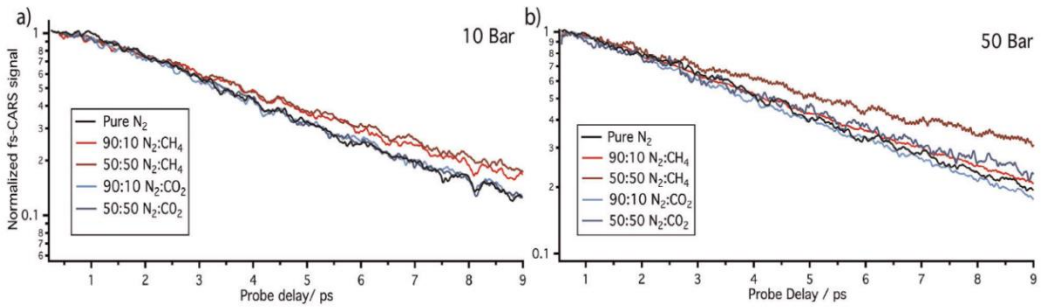


figure 1. 11 : Évolution du signal DRASC femtoseconde résolu en temps de la molécule de N_2 pour différents mélanges à 10 bar (a) et 50 bar (b) [112].

Comme indiqué dans le paragraphe précédent portant sur les études du CH_4 à haute-pression, l'importante largeur spectrale des impulsions lasers femtosecondes permet d'exciter simultanément plusieurs espèces chimiques. Il est dès lors important de vérifier comment et dans quelle mesure les espèces moléculaires interagissent et impactent l'évolution de la cohérence. Pour un cas d'excitation Raman des transitions rovibrationnelles de N_2 (~2330 cm^{-1}, fin de la bande de vibration v = 3 → v = 2 à environ 2230 cm^{-1}) en combustion, il convient de s'intéresser à l'impact du monoxyde de carbone. La molécule de CO possède en effet une tête de bande proche de 2145 cm^{-1}. L'évolution temporelle du signal DRASC femtoseconde mesuré sur des mélanges de ces deux molécules est présenté sur la figure 1. 12 a). La différence de fréquence entre les modes vibrationnels des deux molécules produit alors un battement de la polarisation du milieu. Ce battement se traduit par des modulations dont l'amplitude est maximale pour un mélange contenant le

même volume de CO et de N_2. La décroissance moyenne de la cohérence Raman (pente moyenne de la courbe) est peu affectée par ces battements. Dans le cas d'une combustion, les concentrations attendues de CO vont de la dizaine de ppm jusqu'à 6 % dans les cas les plus défavorables. Pour ces concentrations, les modulations sont négligeables, comme le montre la figure 1. 12b. Sur cette figure, la comparaison entre un signal DRASC femtoseconde mesuré sur une flamme fortement productrice de CO et un signal DRASC théorique issu d'un modèle ne contenant que la spectroscopie du N_2 est effectuée. Aucune déviation au spectre théorique n'est alors constatée.

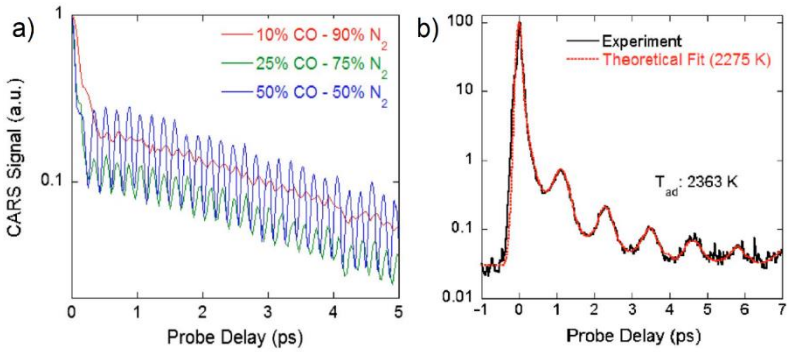


figure 1. 12 : Signal DRASC fs résolu en temps mesuré sur des mélanges de N2/CO à différentes concentrations [115].

Pour d'autres molécules, les interactions entre les décohérences Raman ne sont pas négligeables et se produisent dès les premiers instants suivant l'excitation. C'est notamment le cas pour la DRASC fs appliquée à la molécule de méthanol en présence d'eau [116], où la décroissance de la cohérence varie de manière significative suivant la concentration en eau, indiquant une interférence entre les vibrations des liaisons C-H et O-H. C'est aussi le cas pour O_2 en présence de CO_2 à forte concentration, mélange pour lequel les battement Raman des liaisons O=O et les modes de Dyades de Fermi de la molécule de CO_2 (modes de vibrations v = 1 et v = 2 des liaison C=O) interfèrent [117]. Ce battement est problématique dans le cas de mesure de thermométrie basée sur la molécule O_2 en zone post-combustion pauvre ou en oxycombustion, où CO_2 est présent en quantité supérieure à l'oxygène. La forte interaction entre les battements Raman de O_2 et CO_2 rend impossible l'extraction de la température du milieu si les deux molécules sont présentes en grande quantité sans modéliser précisément la spectroscopie des deux molécules et leurs interférences.

1.3.2 Mesure instantanée : DRASC hybride fs/ps et DRASC CPP fs

L'utilisation d'impulsions femtosecondes permet de résoudre temporellement l'évolution de la cohérence Raman par un ensemble de mesures DRASC obtenues par décalage du délai de sonde. L'évolution de la cohérence Raman des molécules linéaires simples (N_2, O_2 ou CO_2) dépend uniquement de la température durant les premières picosecondes de la relaxation de la cohérence Raman. Bien que le dispositif fs-DRASC présente une très bonne précision, ces mesures ne permettent pas d'avoir accès à la température à chaque tir laser. Les milieux transitoires tels les flammes instationnaires ne sont alors pas analysables avec cette technique de mesure. Afin d'obtenir l'information de température dans ces milieux, deux mesures ont été développées, l'une utilisant une sonde picoseconde étroite spectralement pour résoudre les transitions Raman et l'autre utilisant une sonde picoseconde à dérive de fréquence pour cartographier spectralement l'évolution temporelle de la cohérence Raman.

1.3.2.1 DRASC hybride femtoseconde/picoseconde

Développée initialement pour des détections de molécules [40], la DRASC hybride fs/ps utilise une sonde picoseconde afin de résoudre temporellement et spectralement l'évolution de la cohérence Raman. Rapidement appliquée à la mesure de la température du milieu par sondage des niveaux vibrationnels [42] puis rotationnels [45] de N_2, la DRASC hybride fs/ps est aujourd'hui la technique DRASC femtoseconde utilisée par le plus grand nombre d'équipes de recherche. Elle permet sous certaines conditions une visualisation directe des transitions Raman de manière similaire au régime nanoseconde. En utilisant plusieurs hypothèses, le signal Raman mesuré peut être modélisé sans avoir à recourir à des modèles complexes des impulsions laser excitatrices, ce qui rend possible le suivi rapide de la température [75]. L'utilisation de cette technique sur les niveaux de rotation de N_2 et O_2 a permis d'étendre ce diagnostic à des mesures 1D [81] et 2D [69].

1.3.2.1.1 Spécificités induites par l'impulsion sonde

L'impulsion picoseconde utilisée dans les diagnostics de DRASC hybride fs/ps a une faible largeur, lui permettant de résoudre spectralement les différentes transitions. Cette largeur spectrale doit être inférieure à la distance entre les transitions (rotationnelles ou rovibrationnelles) afin de les résoudre. Rappelons que dans le cas de N_2, les transitions rotationnelles sont séparées d'environ 8 cm^{-1} [45] et les transitions rovibrationnelles par moins de 1 cm^{-1} [83]. Dans le cas du sondage des transitions rovibrationnelles, la résolution obtenue peut donc être partielle. Il sera alors seulement possible d'accéder à la température vibrationnelle, ce qui peut être suffisant dans le cas d'écoulement à l'équilibre thermodynamique, où températures vibrationnelle et rotationnelle sont égales [42]. La sensibilité est alors plus faible à basse température (< 1100 K), car un seul niveau vibrationnel est peuplé et participe au signal DRASC [70].

Impact de la résolution spectrale de l'impulsion sonde

Le manque de résolution spectrale de l'impulsion sonde peut induire plusieurs effets perturbateurs sur la forme du signal DRASC. Si la résolution de l'impulsion sonde n'est pas suffisante pour séparer spectralement les transitions, ce qui arrive quand le temps de déphasage Raman de la molécule sondée est plus court que la durée de l'impulsion sonde, un battement du signal DRASC est observé selon le délai de l'impulsion sonde [44, 83]. Cet effet est exalté à haute-pression, car le temps de déphasage de la molécule se raccourcit et les raies sont plus larges et se superposent [48]. Ce battement est lié au phasage et déphasage entre deux transitions adjacentes, provoquant des interactions constructives ou destructives [118].

Ce battement peut se révéler problématique si l'impulsion sonde est synchronisée avec les impulsions pompe et Stokes par un dispositif électronique, car ce dernier introduit un « jitter » temporel allant jusqu'à la picoseconde entre les impulsions [97]. Une variation rapide de l'interaction entre deux transitions, pouvant impacter le signal DRASC pour une faible variation de délai d'impulsion sonde, est visible sur la figure 1. 13a [97]. De la même façon, lors du sondage rotationnel de milieu à haute température, plusieurs niveaux vibrationnels sont peuplés ainsi que les transitions rotationnelles contenues dans chaque niveau vibrationnel. La fréquence de la transition d'un même niveau rotationnel est légèrement différente dans chacun de ces niveaux, mais trop proche pour être spectralement résolue par l'impulsion sonde. Un battement en fonction du délai de sonde est là aussi observé [49], battement qui est encore plus visible dans un cas de mesure hors équilibre, où de multiples niveaux vibrationnels sont peuplés (figure 1. 13 b).

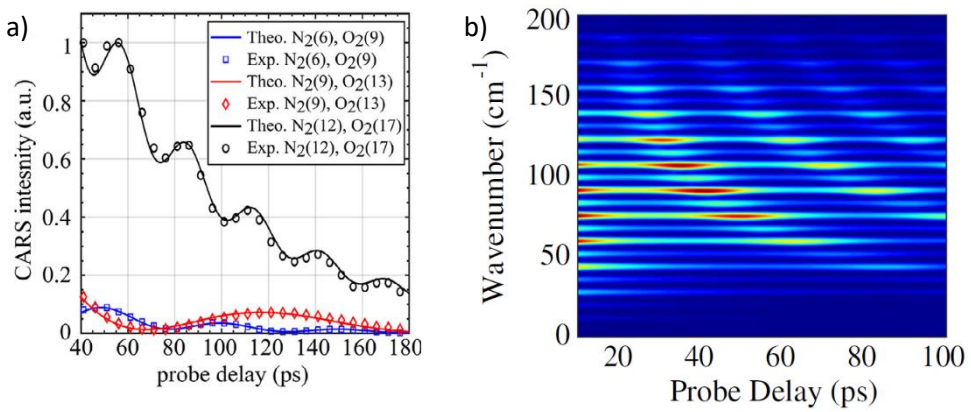


figure 1. 13 : Impact de la résolution spectrale de l'impulsion laser sonde sur le battement de la cohérence Raman pour différents retards de cette même impulsion.
a) battement entre différentes transitions rotationnelles des molécules N_2 et O_2 à température et pression ambiantes [97].
b) battement entre les transitions rotationnelles issues de différents niveaux vibrationnels dans un milieu hors équilibre ($T_{rot} = 500\ K$ et $T_{vib} = 3500\ K$) [49].

De plus, dans le cas d'une sonde plus courte que 10 ps pour sonder les transitions rotationnelles de N_2 et O_2, la modélisation de la dérive de fréquence de l'impulsion devient importante [95, 99]. En effet si l'impulsion sonde présente des phases spectrales non nulles, les fréquences interagissant avec chaque résurgence rotationnelle seront différentes. Dans ce cas, un décalage du spectre DRASC ainsi que l'élargissement de ses transitions apparaissent, pouvant conduire à l'apparition de battement entre certaines transitions de l'O_2 et de N_2 ainsi qu'à une incertitude concernant l'étalonnage du spectrographe utilisé. Cet effet est visible lors de cartographies de l'évolution du signal DRASC avec le délai de sonde. Si les transitions présentent une variation de fréquence, l'impulsion sonde présente une dérive de fréquence. Cette modélisation prend de l'importance au fur et à mesure de la montée en pression, en augmentant l'intensité relative de la composante non résonante du spectre DRASC par rapport à la composante résonante [119]. Comme ils accélèrent la décohérence Raman du milieu par voie collisionnelle, les milieux à haute-pression imposent l'utilisation d'un délai de sonde plus court [68] afin de conserver un SNR suffisant.

Suppression de la composante non résonante

Afin de tirer pleinement avantage de la résolution spectrale offerte par la finesse de l'impulsion sonde, éliminer la composante non résonante du spectre DRASC est une tâche fondamentale pour le diagnostic de DRASC hybride [42, 43]. Cette élimination permet lors de la modélisation du spectre DRASC, de réduire significativement le nombre de paramètres à prendre en compte, en considérant les impulsions laser Stokes et pompe comme des pics de Dirac dans le domaine temporel, ce qui induit une largeur de bande infinie [42, 43, 99]. Castellanos et al. précisent qu'il est nécessaire pour cette hypothèse que la durée des impulsions soit 100 fois plus courte que la période vibrationnelle ou rotationnelle de la molécule sondée [99]. Pour le sondage des niveaux rotationnels du N_2, dont la période de rotation est de 500 fs environ, des impulsions de 50 fs sont ainsi nécessaires. Cette hypothèse élimine le besoin de modéliser le champ électrique de ces impulsions (spectre d'impulsion, modélisation des dérives de fréquence…), mais nécessite la mesure de l'efficacité de l'excitation Raman afin de tenir compte de la largeur spectrale des impulsions laser incidentes et de la distribution spectrale de leur intensité.

Afin d'éliminer la composante non résonante du spectre DRASC, deux méthodes ont été mises en œuvre. La première consiste en un schéma de polarisation des impulsions incidentes, pour lequel la polarisation de l'impulsion laser sonde est différente de celles des impulsions laser pompe et Stokes (tournée de 45° [69, 77, 120] ou de 90° [84]), permettant de réduire la composante non résonante du signal anti-Stokes et de rejeter l'impulsion sonde, par l'ajout d'un analyseur dans le trajet optique du signal DRASC, dans le cas d'un schéma

de croisement BOXCARS plan. Cette forte diminution de la contribution non résonante est toutefois effectuée au prix d'une diminution de la contribution résonante. La seconde méthode de suppression de la composante non résonante, déjà décrite précédemment, repose sur l'ajout d'un retard temporel de l'impulsion sonde par rapport aux impulsions pompe et Stokes afin de minimiser leur recouvrement temporel [42, 43]. La quantification du retard nécessaire à la suppression de la composante non résonante est liée à la largeur temporelle de l'impulsion sonde, et correspond à minima à la demi-largeur à mi-hauteur temporelle de l'impulsion. Si l'utilisation d'une sonde courte permet de rester à de faibles délais de sonde, sa largeur spectrale implique souvent une sous-résolution des transitions rovibrationnelles ou induit des battements entre transitions.

Un autre effet induit par ce retard de l'impulsion sonde est le décalage du spectre DRASC vers les transitions de haute fréquence (cf figure 1. 14a [45]). En effet, que ce soit par le sondage des niveaux rovibrationnels [84] ou rotationnels [45], plus le niveau rotationnel est élevé et plus l'écart de fréquence avec les niveaux rotationnels voisins est important, ce qui réduit la décohérence de ces niveaux par rapport aux niveaux J faibles. Cet effet est exacerbé avec la montée en pression, qui augmente les collisions moléculaires [119]. Cette différence de comportement entre les niveaux de rotation de J faible et de J élevé peut servir à réduire l'écart d'intensité du signal DRASC entre les zones de basse et haute température [75, 81, 83, 84, 99]. Elle peut également servir à mesurer la pression, en sondant la molécule à deux délais différents [96]. Dans ce dernier cas, le délai de la seconde impulsion sonde est raccourci avec la montée en pression, afin d'être égal à environ 3 fois le temps de relaxation Raman de la molécule [77].

Une autre technique pour diminuer l'intensité respective des faibles niveaux par rapport aux niveaux élevés rotationnels consiste à modifier le recouvrement spectral des impulsions Stokes et pompe, lorsque celles-ci présentent une faible dérive en fréquence, afin de jouer sur leur recouvrement en fréquence. En retardant une impulsion par rapport à l'autre l'optimum de la fréquence d'excitation est ainsi décalé [72] (voir figure 1. 14.b). Cette technique, appelée focalisation spectrale (Spectral focusing), a été utilisée pour le sondage des transitions rotationnelles à haute température, qui nécessitent d'avoir des impulsions laser excitatrices ayant une largeur spectrale conséquente (~ 300 cm^{-1}) afin d'exciter toutes les transitions [71, 121, 122].

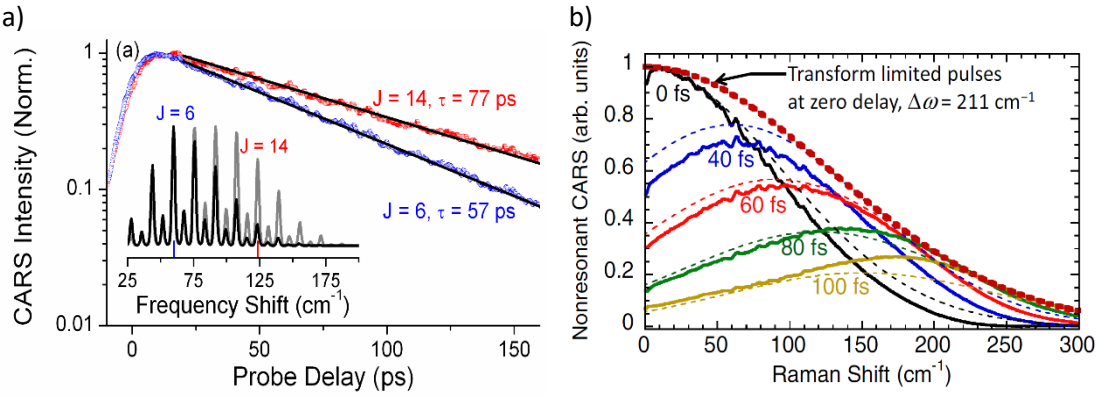


figure 1. 14 : Décalage des de l'intensité des transitions du spectre DRASC des bas niveaux rotationnels vers les hauts niveaux rotationnels.
a) Par retard de l'arrivée de l'impulsion sonde (les bas niveaux rotationnels ont déclinées à cause des collisions), le spectre noir a été mesuré avec un délai de sonde de 13,5ps et le spectre gris avec un délai de sonde de 300 ps [45]
b) Par décalage de l'optimum d'excitation des impulsions pompe et Stokes vers les hautes fréquences, en retardant l'impulsion Stokes par rapport à l'impulsion pompe [72]

En dernier lieu, retarder l'impulsion sonde permet de simplifier le signal DRASC mesuré lors de la présence d'un grand nombre d'espèces chimiques. En effet, chaque espèce chimique possède un temps de relaxation qui lui est propre. Retarder l'impulsion sonde permet donc de supprimer la contribution de certaines espèces à temps de relaxation courte, comme CO_2 ou N_2O [73, 79, 81]. L'utilisation d'un retard de sonde nécessite

de modéliser la décroissance de chacune des transitions. Cette décroissance est modélisée par l'utilisation d'une matrice de relaxation dépendante du niveau rotationnel, basée sur des lois MEG ou ECS, qui seront exposées plus loin dans ce manuscrit (chapitre 4, section 4.1.2.3). Les collisions étant par nature dépendantes des espèces chimiques, une connaissance de la composition des espèces majoritaires est nécessaire, notamment lors du sondage de milieu à haute-pression [45, 119], et/ou l'utilisation de grands délais de sonde, pour lesquels le comportement de certaines molécules est mal connu [75].

Mesure du spectre d'excitation DRASC

La suppression de la composante non résonante du signal, par schéma de polarisation ou par retard de l'impulsion sonde permet de s'affranchir de la modélisation des champs électriques des impulsions laser pompe et Stokes. Toutefois, il est nécessaire de prendre en compte leur largeur spectrale ainsi que leur forme spectrale respective, car ces deux caractéristiques modifient l'efficacité d'excitation.

Cette hypothèse élimine le besoin de modéliser le champ électrique de ces impulsions (spectre d'impulsion, modélisation des dérives de fréquences…), mais nécessite la mesure de l'efficacité de l'excitation Raman afin de tenir compte de la largeur spectrale des impulsions incidentes et de la distribution spectrale de leur intensité [70, 72]. Le spectre DRASC est alors corrigé en le normalisant par ce profil d'excitation [76, 82, 84] (voir figure 1. 15), ce qui est indispensable pour en extraire une information de température. Pour obtenir ce profil d'excitation, le spectre DRASC est mesuré dans un milieu n'interagissant pas de manière résonante avec les impulsions incidentes. Lors de cette mesure, les impulsions laser sont superposées temporellement, car le spectre d'excitation présente les mêmes caractéristiques spectrales que le signal DRASC non résonant [48, 70]. Le gaz le plus communément utilisé dans ce but est de l'Argon, bien que du CH_4 puisse également être utilisé [118].

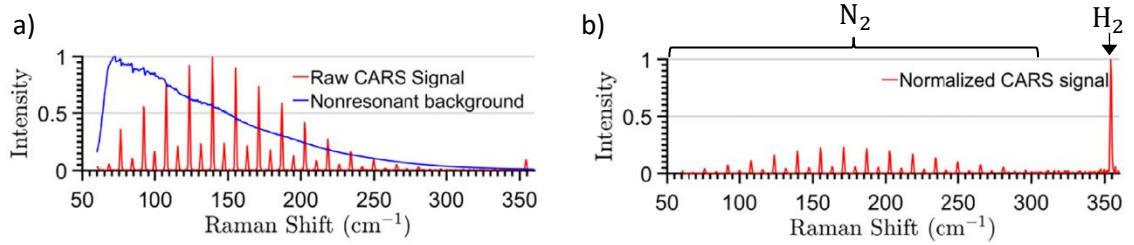


figure 1. 15 : Effet de la normalisation du spectre DRASC par le spectre DRASC d'excitation dans le cas du sondage des niveaux rotationnels de N_2 et de la transition rotationnelle S(0) de H_2.[75]
a) Spectre DRASC mesuré avec un délai de sonde permettant la suppression du fond non résonant (spectre rouge) et spectre d'excitation DRASC mesuré en superposant temporellement l'impulsion sonde aux impulsions excitatrices dans de l'argon (spectre bleu).
b) Spectre DRASC normalisé par le spectre d'excitation DRASC.

Cependant, cette méthode de correction présente des biais de mesure, car elle dépend de la forme spectrotemporelle des impulsions, forme qui est mesurée de manière découplée à la mesure DRASC en elle-même. Ce découplage peut être temporel (mesure du spectre d'excitation avant ou après la mesure DRASC) ou spectral, dans le sens où les caractéristiques du milieu (pression, température et indice de réfraction) seront différentes de celles de la mesure. Ce découplage temporel est problématique, car les spectres des impulsions laser excitatrices présentent une part de variation dont l'incidence sur le spectre d'excitation augmente avec la largeur spectrale de l'impulsion et le nombre d'impulsions lasers impliqué (une impulsion commune pour l'interaction pompe/stokes ou deux impulsions distinctes) [78]. Pour exemple, lors d'utilisation de systèmes optiques complexes pour la génération des impulsions laser (type SLM -Spatial Light Modulator- par exemple), un léger décalage du pointé du laser (qui est courant sur les systèmes lasers femtosecondes) va modifier de manière très importante les caractéristiques des impulsions lasers [98]. Cette variation oblige à effectuer la mesure du spectre d'excitation dans un intervalle de temps rapproché avec la

mesure DRASC. Cette variation est surtout problématique pour des transitions de grand décalage Raman, situées à l'extrémité du spectre d'excitation [75]. De la même façon et dans le cas d'impulsions laser présentant une dérive de fréquence, même modeste, cette efficacité d'excitation est conditionnée par la superposition temporelle des impulsions lasers. Une façon d'éliminer cet effet est d'assembler le spectre d'excitation mesuré à différents délais d'impulsion laser sonde [97]. Cependant, lors de mesures à haute-pression, cette variation est exacerbée, car le spectre d'excitation s'affine avec la montée en pression, ce qui oblige à le mesurer pour chaque pression [98]. Mecker souligne que la densité moléculaire du milieu induit une dérive de fréquence de l'impulsion sonde [98]. Or la densité moléculaire est fonction de la pression et de la température du milieu, ce qui implique de mesurer le spectre d'excitation pour chaque couple de pression et température, rendant complexe toute mesure dans un milieu réactif instationnaire présentant des gradients d'indice de réfraction [72].

Filtrage du signal DRASC

La thermométrie DRASC hybride fs/ps a été développée afin de sonder les transitions rotationnelles du milieu, car la largeur spectrale requise pour l'impulsion sonde est plus faible que pour le sondage des transitions rovibrationnelles. La fréquence des premières transitions rotationnelles de N_2 et de O_2 est de quelques cm^{-1} seulement, ce qui les rend très proches des fréquences de l'impulsion sonde. Afin de distinguer le signal Raman de l'impulsion sonde, des systèmes de filtrage complexes sont nécessaires, en particulier lors de l'utilisation d'un croisement des impulsions laser incidentes de type Planar BOXCARS, géométrie obligatoire lors de l'utilisation d'impulsions laser pompe et Stokes très courtes (≤ 10 fs) [81] ou lors de mesures 1D [97, 99, 123] ou 2D [69]. Par ailleurs, une géométrie de croisement utilisant seulement deux faisceaux laser (appelé par les auteurs DRASC à deux faisceaux), dont l'un joue à la fois le rôle d'impulsion pompe et Stokes, induit un accord de phase imparfait entre les impulsions [81]. Ce quasi-accord de phase induit une perte de signal Raman qui augmente avec le décalage Raman. Cette déformation de l'intensité du signal est à prendre en compte lors de l'utilisation d'impulsions de quelques femtosecondes ($\sim$7 fs ici) présentant un spectre très large ($\sim$ 3000 cm^{-1}). L'avantage majeur de cette configuration est de réaliser un sondage instantané des transitions rotationnelles et vibrationnelles de plusieurs molécules simultanément.

Plusieurs étapes de filtrage sont couramment utilisées pour séparer le signal DRASC de l'impulsion sonde. Elles reposent sur une succession de filtres passe-bande [73, 75, 82, 97]. Utilisés seuls, ces filtres ne permettent l'accès à des transitions présentant un décalage Raman inférieur à 60 cm^{-1}, limitant les mesures à basse température [75, 97].Ces filtres optiques peuvent être associés avec des polariseurs lorsque la polarisation de l'impulsion sonde est tournée par rapport aux impulsions pompe et Stokes [69, 77, 84], ou avec un montage 4f contenant une lame coupant un bord du spectre, afin de rendre possible l'accès à des transitions de la zone de décalage Raman jusqu'à 28 cm^{-1} [98]. Lors du sondage d'un milieu contenant plusieurs molécules, le filtrage du signal DRASC de l'impulsion sonde peut ne pas suffire, même dans le cas d'un croisement de type folded BOXCARS. La zone spectrale proche de la sonde (0 - 100 cm^{-1}) peut alors devenir inexploitable, prohibant les mesures à basse température [73].

1.3.2.1.2 Sonde picoseconde à spectre étroit et spécificités associées

La génération de l'impulsion sonde picoseconde a fait l'objet de diverses études et plusieurs configurations expérimentales ont été proposées. Trois catégories peuvent être distinguées pour la génération de l'impulsion picoseconde :

- Un dispositif optique façonnant l'impulsion sonde à partir une impulsion femtoseconde large bande.
- Un système laser à deux sorties, où l'impulsion sonde est générée par la même source que l'impulsion femtoseconde (système type OPCA).
- Une seconde source laser picoseconde.

Les deux premières méthodes permettent de conserver une cadence de tir synchronisée entre les impulsions laser Stokes, pompe et sonde, qui partagent une source laser commune (oscillateur femtoseconde). Le signal DRASC est alors produit à une cadence de l'ordre du kHz. Dans le cas d'une seconde source laser picoseconde, la synchronisation des impulsions est assurée électroniquement, mais cela induit une désynchronisation temporelle entre les impulsions des deux sources de l'ordre de la picoseconde, ce qui rend impossible l'utilisation de sources picosecondes de trop courte durée.

Comme exposé brièvement ci-dessus, chaque dispositif présente des avantages et inconvénients qui peuvent provenir de l'expérience ou de l'exploitation des signaux de mesure. Ces aspects ainsi que les possibilités offertes par chacune de ces solutions sont exposés dans les paragraphes suivants.

Mise en forme à partir d'une impulsion femtoseconde large bande

Montage 4 f associé à un découpage spectral

La première technique à avoir été utilisée pour produire une impulsion sonde picoseconde consiste à découper spectralement le spectre large d'une impulsion femtoseconde grâce à une fente de largeur réglable placée au sein d'un montage 4-f [40]. Deux schémas de mise en place sont présentés sur la figure 1. 16, utilisant 2 réseaux ou 1 réseau et un miroir.

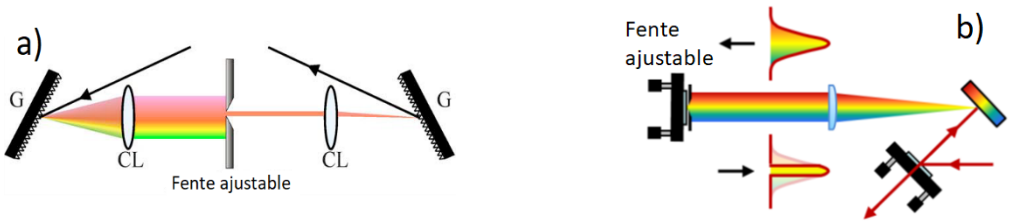


figure 1. 16 : Montage de découpe spectral 4-f.
(a) 4f total [40]. (b) 4f miroir [43]

L'impulsion laser large bande incidente est dispersée sur un réseau, puis collimatée par une lentille cylindrique. L'impulsion collimatée est alors spectralement découpée par une fente située sur la zone de longueur d'onde désirée. L'ouverture de la fente détermine la largeur spectrale de l'impulsion laser sortante, qui est alors focalisée sur un second réseau de même caractéristique que le réseau précédent. Sur ce montage, réseaux et fentes sont placés au point focal ou au point objet des lentilles cylindriques. Cette découpe réduit fortement l'énergie de l'impulsion. Les caractéristiques des impulsions obtenues avec cette méthode dans les différentes études sont résumées dans le tableau suivant :

Référence	Largeur et/ ou durée de l'impulsion initiale	Ouverture de fente	Largeur spectrale et/ou durée obtenue	Énergie obtenue
[40]	50 fs / 350 cm^{-1}	-	15 cm^{-1}	-
[42]	100 fs / 150 cm^{-1}	-	12 cm^{-1} / 1 ps	25 µJ
[43]		850 µm	12 cm^{-1} / 2,36 ps	20 µJ
[43]		400 µm	6,5 cm^{-1} / 5 ps	9 µJ
[45]		-	2,1 cm^{-1} / 8,4 ps	10 µJ
[48]		-	2,5 cm^{-1} / 6 ps	-

tableau 1. 2 : Résumé des caractéristiques des impulsions sonde obtenues par découpage spectral par montage 4-f

La forme temporelle induite par ce découpage de l'impulsion est un sinus cardinal quadratique. Une impulsion de type sinus cardinal présente des minima et maxima locaux sur ses ailes ce qui complique l'optimisation du délai de l'impulsion sonde afin d'éliminer la composante non résonant du signal DRASC. Miller précise dans [45] qu'en tournant légèrement la fente, il est possible d'obtenir une forme temporelle gaussienne. Ce type de montage, bien que simple à mettre en place, produit des impulsions lasers de faible énergie. Celui-ci a été ensuite progressivement remplacé par des montages utilisant des filtres de type Fabry-Pérot ou des montages SHBC.

Montage SHBC

La transformation d'impulsion large bande femtoseconde en impulsion étroite picoseconde par des montages SHBC (Second Harmonic Bandwith Compression) est une des techniques les plus utilisées en métrologie DRASC aujourd'hui. Elle produit des impulsions laser gaussiennes énergétiques, dépassant le millijoule [71]. Le dispositif optique SHBC est décrit sur la figure 1. 17. L'impulsion laser incidente est tout d'abord séparée en deux répliques, chacune est ensuite dispersée sur un même réseau et collimatée par une lentille cylindrique. L'une de ces lentilles est placée de sorte que l'impulsion sur le réseau soit légèrement avant (- δ) son plan focal objet. L'autre lentille est placée de sorte que la seconde l'impulsion sur le réseau soit légèrement après (+ δ) son plan focal objet. Ces différences de marche opposées induisent des dérives de fréquence de valeurs opposées sur chacune des impulsions. Les impulsions collimatées sont réfléchies par des miroirs et recomprimées sur le réseau. Puis ces deux impulsions à dérives de fréquences opposées sont focalisées sur un BBO avec une incidence d'angle opposé.

Au sein du BBO aux premiers instants de l'interaction entre impulsions se croisent la partie haute fréquence de la première réplique avec les basses fréquences de la seconde. Dans la suite de l'interaction, la fréquence instantanée de la première impulsion diminue de manière symétrique à la croissance de la fréquence de la seconde impulsion. Ce procédé permet de maintenir constante la somme des fréquences instantanées entre les impulsions afin de maximiser l'intensité du signal de somme de fréquence résultant.

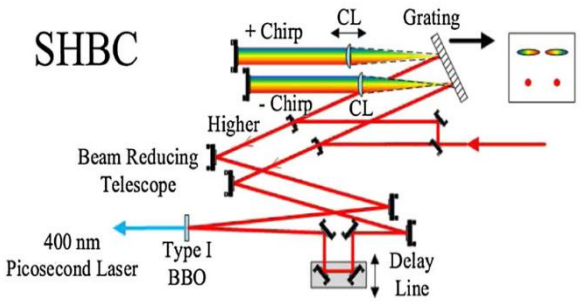


figure 1. 17 : Montage "Second Harmonic Bandwidth-compressed" (SHBC) [94].

L'intérêt de ce montage, outre une énergie importante en sortie de dispositif, est la conservation de la haute cadence associée aux sources lasers femtosecondes. Il est le plus souvent utilisé pour des diagnostics de thermométrie, aussi bien pour sonder des transitions rotationnelles de N_2 et O_2 [49, 71-73, 80, 94, 96-99, 122] que des transitions rovibrationnelles de N_2 [49, 122] et H_2 [124]. Il est toutefois à noter que l'impulsion

produite par ce montage possède des composantes satellites de faible intensité pouvant brouiller le signal DRASC [125]. À faible délai de sonde, elles peuvent produire une composante non résonante. De plus, leur fréquence est légèrement décalée vers les hautes fréquences par rapport à celle du pic principal de l'impulsion sonde, ce qui peut provoquer des interactions avec les transitions DRASC de faible décalage Raman. Afin de supprimer ces composantes, l'impulsion fondamentale peut être isolée par un montage 4f comportant une fente dans le plan focal [80, 98, 99, 125].

Découpage spectral par Etalon de Fabry-Pérot

Un autre dispositif optique pour transformer une impulsion laser large bande est basé sur l'utilisation d'un filtre étalon de Fabry Pérot. Tout comme les dispositifs utilisant une fente, le spectre de l'impulsion est découpé lors de son passage dans l'étalon. Seule la longueur d'onde correspondant à l'écart entre les deux lames multipliées par un nombre entier traversera l'étalon, comme illustré sur la figure 1. 18.

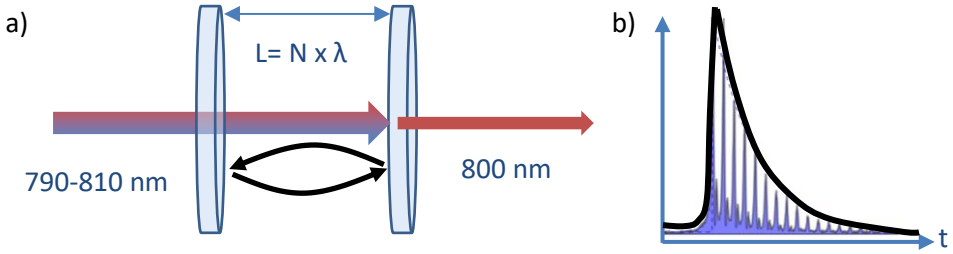


figure 1. 18 : (a) Principe de l'étalon de Fabry-Pérot
(b) Profil temporel de l'impulsion résultante

Dans la réalité, l'impulsion résultante présente une largeur spectrale de quelques cm^{-1}. Les lames réfléchissantes utilisées dans de tels dispositifs sont assez fines, limitant de ce fait la puissance de l'impulsion incidente. L'impulsion résultante est par conséquent elle aussi de faible énergie. Ces impulsions ne dépassent pas dans le meilleur des cas, 30 µJ [126]. Dans la majorité des études, les impulsions résultantes présentent une largeur spectrale d'environ 5 cm^{-1} et une énergie avoisinant les 15 µJ [43, 46, 68, 70, 78, 126, 127]. L'intérêt des étalons de Fabry Pérot réside dans la forme temporelle de l'impulsion produite. Cette dernière résulte de multiples allers-retours dans la cavité située entre les deux lames, ce qui produit alors un train d'impulsions très rapprochées d'intensité décroissante. La forme temporelle globale obtenue est alors une Lorentzienne avec un temps de montée très court suivie d'une décroissance exponentielle. Une telle forme de sonde permet d'atténuer fortement voire de supprimer la composante non résonante du signal DRASC pour un faible délai de sonde [43]. Dans le cas du sondage des niveaux rovibrationnels, où la relaxation du milieu intervient rapidement, notamment à température élevée, cette caractéristique permet de conserver un signal DRASC intense [68].

Découpage spectral par réseau de Bragg volumique

Le dernier montage optique utilisé pour transformer une impulsion femtoseconde large bande en impulsion femtoseconde de bande spectrale étroite est basé sur un réseau en volume de Bragg (VBG). Cet élément optique particulier permet l'obtention d'impulsions de spectre très étroites. Cette étroitesse rend possible la détection des transitions rovibrationnelles de N_2. Un réseau de Bragg en volume est un élément monolithique épais au sein duquel est gravé un réseau d'indice. L'impulsion incidente subit ainsi durant sa traversée de l'élément des réflexions multiples, interférant constructivement pour une gamme étroite de longueur d'onde donnée. Le schéma de principe est reproduit sur la figure 1. 19 [128].

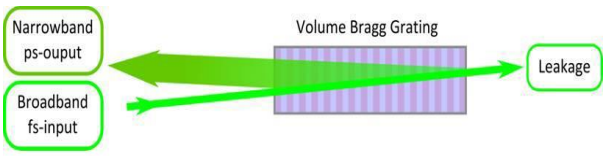


figure 1. 19 : Illustration du fonctionnement d'un réseau de Bragg en volume [128].

Ce type de réseau produit une impulsion de forme temporelle gaussienne. En l'associant à un étalon de Fabry-Pérot, l'équipe de recherche de l'ONERA [83, 84, 128] a choisi de combiner l'étroitesse spectrale procurée par le réseau de Bragg à la forme Lorentzienne induite par l'étalon de Fabry-Pérot. L'impulsion sonde est alors d'une durée FWHM proche de 28 ps et d'une largeur spectrale à mi-hauteur 0,7 cm^{-1} . Comme indiqué précédemment, l'impulsion est de très faible énergie (~ 1 µJ) en sortie de ce dispositif qu'il est nécessaire d'amplifier afin d'effectuer des mesures instantanées dans des milieux réactifs à température élevée. En sortie de l'étage d'amplification, l'impulsion résultante présente un FWHM temporel de 58 ps et un FWHM spectral avoisinant les 0,37 cm^{-1} pour une énergie proche des 100 µJ [84]. Cette variante de la DRASC hybride fs/ps est actuellement la seule couplant résolution spectrale des transitions rovibrationnelles et haute cadence de mesure.

Amplificateur paramétrique optique à impulsion à dérive de fréquence (OPCPA)

Une autre façon d'obtenir une impulsion sonde relativement étroite est d'utiliser un OPCPA à double sortie [89, 90, 92, 93]. Ces OPCPA produisent une impulsion femtoseconde à spectre très large, compris entre 700 et 1200 nm, d'une durée temporelle associée très courte. L'impulsion sonde est produite à partir d'une impulsion résiduelle de la génération de l'impulsion large bande. Ces systèmes laser fonctionnent à très haute cadence (30 à 200 kHz). Les impulsions sonde sont relativement courtes par rapport aux autre dispositifs (470 fs à 1,5 ps FWHM) et sont par conséquent d'une largeur spectrale proche de 15 cm^{-1} (cas d'impulsion limitée par transformée de Fourier), permettant difficilement la résolution des transitions rotationnelles des molécules de N_2 ou O_2. L'intérêt principal de ce diagnostic réside dans sa capacité à sonder de multiples espèces simultanément afin de déterminer leur concentration relative. Cependant, l'énergie de l'impulsion sonde est toutefois faible, ce qui limite l'utilisation de ce dispositif aux milieux réactifs à faible densité. Une autre limite de ce dispositif concerne la stabilité de l'impulsion pompe/Stokes, qui présente des variations de l'ordre de 10 % [89].

Utilisation d'une seconde source laser

La dernière manière d'obtenir une impulsion spectrale sonde assez étroite pour résoudre les transitions, notamment rotationnelles, est d'utiliser une source laser picoseconde externe. La forte énergie par impulsion permet alors d'étendre le diagnostic à un sondage 1D [74-77, 81, 82] ou 2D [69, 79], mais la faible cadence des mesures (10 à 20 Hz) associée à ces systèmes constitue un facteur limitant. L'emploi de source laser « Burst » permet de dépasser cette limite, mais la mesure n'est alors plus continue [69]. L'emploi d'une source laser picoseconde externe est essentiellement liée au sondage des transitions rotationnelles et cela a permis d'étendre le diagnostic en 1D. L'arrangement de trois faisceaux est très complexe à réaliser, c'est pourquoi l'excitation Pompe/Stokes est réalisée par une seule et même impulsion. Le sondage des transitions rovibrationnelles peut toutefois être réalisé en employant une impulsion très large bande [81, 82].

1.3.2.2 DRASC à sonde à dérive de fréquence (CPP-CARS)

La forme des spectres DRASC CPP diffère des spectres DRASC produits en régime hybride fs/ps ou nanoseconde. En régime nanoseconde ou hybride fs/ps, les spectres DRASC sont résolus. En DRASC CPP, le signal DRASC est résolu temporellement. L'évolution temporelle de la cohérence du milieu est cartographiée dans l'espace fréquentiel grâce à l'utilisation d'une sonde picoseconde à dérive de fréquence, dont les composantes spectrales sont étalées dans le temps et vont interagir les unes à la suite des autres avec la cohérence du milieu. Le signal résultant évolue temporellement à l'échelle de la femtoseconde et ne peut donc être enregistré. C'est pourquoi l'acquisition est effectuée dans l'espace spectral.

Ces interactions sont de deux natures, résonante ou non résonante et ces deux natures d'interactions vont interagir constructivement ou destructivement entre-elles. Le signal DRASC produit est alors fortement modulé, comme indiqué sur la figure 1. 20b. On observe que le premier pic du signal résonant situé entre 17050 et 17150 cm^{-1}, correspond au premier pic de l'évolution temporelle du signal DRASC de la figure 1. 20.a, situé de - 0,5 à + 0,5 ps. Les second et troisième pic sont respectivement cartographiés spectralement dans le second (17150-17250 cm^{-1}) et dans le troisième pic (17250-17350 cm^{-1}). Seuls les pics couverts par la durée de l'impulsion sonde sont cartographiés dans l'espace des fréquences. Leur intensité réelle respective est convoluée avec l'intensité de la fréquence de la sonde dans le volume de mesure à chaque instant. En accord avec le délai de sonde réglé (intensité maximale de l'impulsion sonde située à +1 ps par rapport aux impulsions pompe/Stokes), cela explique la proximité en termes d'intensité entre le premier et le second pic du signal résonant sur la figure 1. 20b.

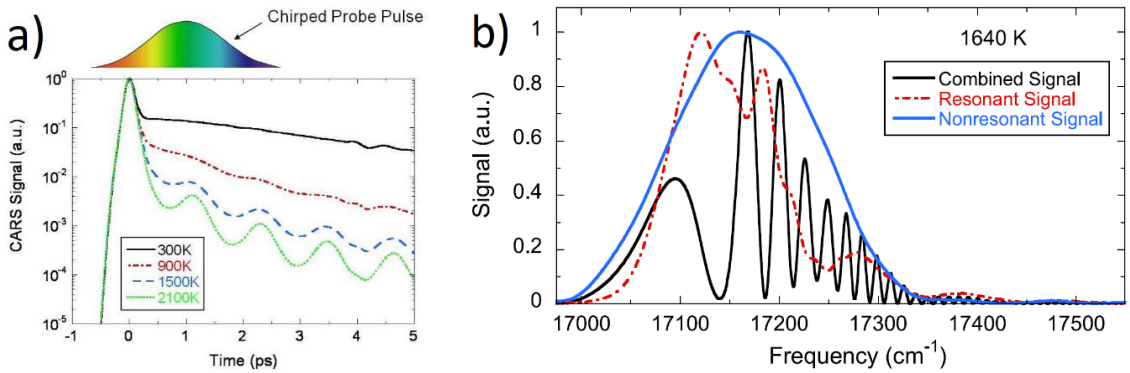


figure 1. 20 : a) Évolution temporelle théorique de l'intensité du signal DRASC rovibrationnel femtoseconde pure résolu en temps de N_2 pour différentes températures. La sonde à dérive de fréquence disposée au-dessus du graphique illustre la cartographie en fréquence de l'évolution de la cohérence du milieu.
b) Partie résonante, non résonante et signal DRASC théorique total pour une température de 1640 K à un délai de sonde de 1ps avec une sonde à dérive de fréquence de FWHM 2ps [53]

En comparaison avec la DRASC hybride fs/ps, les différences induites par les caractéristiques de l'impulsion laser sonde entraînent plusieurs avantages et inconvénients. Concernant les avantages, la production de l'impulsion laser sonde nécessite un dispositif beaucoup moins complexe pour sa production et permet d'obtenir une impulsion laser énergétique. Cette impulsion laser est de plus relativement courte (2 - 4 ps), ce qui couplé à la capacité du diagnostic à opérer à un délai de sonde où la composante non résonante du signal est intense, donne une sensibilité moins importante aux processus collisionnels [6, 129]. Enfin, la DRASC CPP est actuellement le système offrant la plus grande dynamique de mesure de température [61] et permet sans modification du système laser ou du délai de sonde d'effectuer des mesures entre 300 et 2500 K [1, 58]. Un désavantage de la DRASC CPP réside dans la nécessité de connaître en détail les caractéristiques d'un grand nombre de paramètres pour pouvoir simuler le signal DRASC. Cette modélisation requiert la description de la composante non résonante du signal, ce qui implique la prise en compte de la forme spectrotemporelle des impulsions incidentes pompe et Stokes. De plus, la forme du spectre DRASC est

sensible aux paramètres de l'impulsion sonde [6, 126]. Cette sensibilité impose l'utilisation de mesures de référence, comportant les paramètres de modélisation des impulsions [126]. L'ajout d'une quantité faible de dérive de fréquence dans les impulsions Stokes et Pompe permet toutefois de réduire cette sensibilité [64, 130].

1.3.2.2.1 Sonde picoseconde à dérive de fréquence

Le dispositif optique utilisé pour produire une impulsion picoseconde par ajout d'une phase spectrale à un spectre femtoseconde est expérimentalement moins complexe que les dispositifs utilisés pour produire une impulsion picoseconde à spectre étroit. Ce dispositif consiste en l'insertion d'un barreau de matériau dispersif sur le trajet du faisceau femtoseconde. En considérant la largeur spectrale importante de l'impulsion femtoseconde, la variation de l'indice de groupe en fonction de la longueur d'onde a pour conséquence la dispersion des vitesses de propagation des composantes spectrales. En effet, les basses fréquences s'y propagent plus rapidement que les hautes fréquences, et les précèdent donc à la sortie, comme illustré sur la figure 1. 21. La longueur de ce barreau détermine la phase spectrale additionnelle et donc l'élargissement temporel de l'enveloppe de l'impulsion. Dans la totalité des études portant sur le développement de la technique de DRASC fs CPP, le matériau utilisé est un barreau de verre en SF10. Le groupe de Lucht [131, 132] utilise des barreaux de SF10 de 30 cm de longueur induisant une quantité de dérives de fréquence du second ordre de 61392 fs² et 46959 fs² à 675 nm et 800 nm respectivement, étirant leur impulsion de 60 fs à 2,84 ps (675 nm) et à 2,17 ps (800 nm).

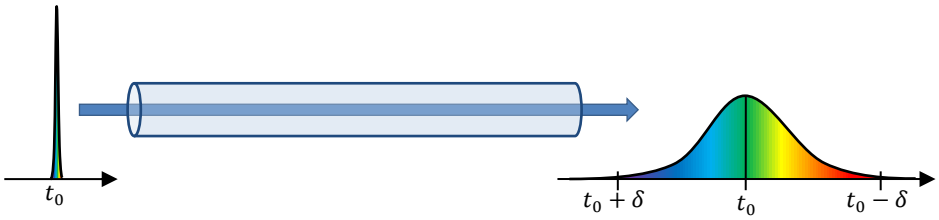


figure 1. 21 : Dispersion temporelle des fréquences d'une impulsion large bande

Dans un tel dispositif, l'énergie de l'impulsion initiale n'est pas réduite drastiquement comme dans la majeure partie des dispositifs DRASC hybride fs/ps (4f + fente, étalon de Fabry-Pérot, réseau de Bragg volumique). La seule limite de ces impulsions est le seuil d'endommagement du barreau de verre et permet d'obtenir des impulsions laser sonde de l'ordre de 200 µJ.

1.3.2.2.2 DRASC CPP rovibrationnelle

Généralités

La DRASC CPP est le premier diagnostic DRASC développé en régime femtoseconde permettant une mesure de la température instantanée. La première mesure de température a été proposée par T. Lang et M. Motzkus en 2002 [133], avec des mesures de la relaxation Raman de H_2 dans une cellule optique à 0,5 bar. Concernant N_2 et la mesure de la température dans des milieux réactifs, les premiers travaux ont été réalisés par Gord en 2008 [134] et ont été poursuivis jusqu'à maintenant par l'équipe de Robert P. Lucht (University of Purdue) ainsi qu'au CORIA. La proximité de la fréquence de vibration de la molécule de CO avec la fréquence de vibration de N_2 a permis une mesure de la concentration relative de ces deux molécules [56], bien que la concentration de CO requise soit très élevée (~ 10%). Plus récemment, Gu et al. [66] ont développer la thermométrie DRASC CPP appliquée à CO_2 afin de pouvoir effectuer des mesures de température dans des environnements d'oxycombustion [66, 67].

La mise en place expérimentale de ce diagnostic nécessite l'utilisation de systèmes lasers basés sur des oscillateurs Ti :Saphir et des amplificateurs paramétriques optiques, plusieurs schémas d'excitation sont alors

possibles. Chacun de ses schémas possède des avantages et inconvénients. Un aperçu en est donné dans le tableau 1. 3 :

$\lambda_{pompe}^{central}$ (nm)	Avantages	Inconvénients	Références
$\lambda_{pompe}^{central}$=675 nm $\lambda_{Stokes}^{central}$=800 nm $\lambda_{sonde}^{central}$=675 nm $\lambda_{DRASC}^{central}$=584 nm	• Séparation spectrale du signal DRASC	• Energies de sonde et de pompe limitées par l'OPA	[7, 38, 50-54, 56, 85-88, 135]
$\lambda_{pompe}^{central}$=675 nm $\lambda_{Stokes}^{central}$=800 nm $\lambda_{Sonde}^{central}$=800 nm $\lambda_{DRASC}^{central}$=675 nm	• Énergie de sonde importante	• Longueur d'onde de l'impulsion pompe confondue avec le signal DRASC. Un arrangement optique permettant une séparation spatiale est requis (Folded BOXCARS) • Risque d'interférences avec l'impulsion pompe lors de situation générant de la diffusion (gouttes ou particules traversant le volume de mesure, réflexions sur les hublots…) • Potentielles interactions non linéaires avec le barreau de SF10 à 800 nm	[1, 55, 57-59, 63-65, 126, 130]
$\lambda_{pompe}^{central}$=800 nm $\lambda_{Stokes}^{central}$=982 nm $\lambda_{Sonde}^{central}$=800 nm $\lambda_{DRASC}^{central}$=675 nm	• Séparation spectrale du signal DRASC • Énergie de sonde importante	• Potentielles interactions non linéaires avec le barreau de SF10 à 800 nm • Énergie disponible à 982 nm inférieure à celle à 675 nm • Risque d'absorption accrue de l'impulsion Stokes par le milieu de mesure	[6, 60-62, 136]

tableau 1. 3 : Synthèse des schémas d'excitation possibles en DRASC CPP rovibrationnelle sur la molécule d'azote avec un système laser Ti :Saphir

Dans le cadre des travaux effectués par Lucht et al., les schémas d'excitation utilisant une sonde à 800 nm permettent d'utiliser l'impulsion fondamentale générée par l'amplificateur femtoseconde et ainsi d'augmenter considérablement l'énergie disponible pour former l'impulsion sonde. Cela a permis à leur système d'évoluer vers de plus hautes cadences de tir (passage de 1 à 5 kHz).

Modélisation des spectres DRASC

Une part non négligeable des travaux de développement de la DRASC CPP a porté sur l'amélioration du post-traitement des spectres DRASC. La méthode utilisée pour extraire la température d'un spectre DRASC CPP consiste à le comparer avec des spectres DRASC théoriques. Par une approche paramétrique de minimisation de la différence par moindres carrés entre spectres expérimentaux et théoriques, la température est alors obtenue. Cette approche est grandement accélérée par l'utilisation d'un algorithme génétique paramétrique, décrit dans le chapitre modélisation.

Les spectres DRASC CPP sont dépendants des champs électriques des impulsions incidentes. Initialement, les champs électriques des impulsions incidentes étaient modélisés comme de simples gaussiennes limitées par transformée de Fourier, de largeur spectrotemporelle ajustable [38, 50-52, 54]. Un gain significatif de correspondance entre le spectre expérimental et le spectre théorique a été obtenu en mesurant expérimentalement les spectres des impulsions incidentes et en les incorporant dans le modèle numérique [53]. Le caractère limité par transformée de Fourier a été également remis en cause et la description des phases spectrales a peu à peu été améliorée en tenant compte de la phase jusqu'à l'ordre 4 de son développement de Taylor. Ces améliorations de la modélisation de la phase spectrale permettent une augmentation de la précision de mesure mais sont coûteuses en temps de calcul. À ce jour, les phases des impulsions pompe et Stokes sont modélisées jusqu'au second [137] voir jusqu'au troisième ordre [58] tandis que la phase de l'impulsion sonde est modélisée jusqu'au troisième [137] voir jusqu'au quatrième ordre [58]. La modélisation des spectres DRASC CPP est complexe, car elle s'appuie sur un modèle multiparamètres.

Dans la littérature, la modélisation des champs électriques des trois impulsions incidentes est réalisée par l'ajustement de un à sept paramètres, les délais entre impulsions représentent deux paramètres ajustables tandis que la spectroscopie du bain moléculaire représente (cas indépendant de la pression) trois paramètres : la température ainsi que le rapport et la phase entre la composante résonante et la composante non résonante du signal DRASC.

Afin d'être en mesure d'analyser l'ensemble des mesures qui peuvent être réalisées pendant une expérience, les mesures de température en DRASC CPP se déroulent en deux étapes. La première étape consiste à mesurer un spectre DRASC de référence, dans un milieu stable à température connue. La température est alors fixée, et les autres paramètres peuvent ensuite être déterminés plus rapidement. Dans un second temps, des mesures sur un milieu de température inconnue sont réalisées en réutilisant les caractéristiques des impulsions lasers incidentes et leur délai respectifs, déterminés lors de la mesure référence. Les paramètres variables sont alors la température ainsi que le rapport du signal résonant sur le signal non résonant, ce dernier paramètre servant à prendre en compte un changement de composition du milieu cible (et donc de la valeur de la polarisabilité non résonante $\chi^{(3)NR}$). La phase entre les composantes résonante et non résonante est quant à elle supposée évoluer faiblement [53].

Lorsque l'amplitude de la variation de la température est importante (dans des milieux turbulents par exemple), afin d'améliorer la précision de mesure de la température, plusieurs mesures de référence sont effectuées dans des milieux de températures différentes. Chaque mesure de référence couvre alors une partie de la gamme de température visée. Cette nécessité de réaliser de multiples mesures de référence est justifiée par le fait que les modèles de champs électriques pour les impulsions incidentes ne sont pas connus avec assez de précision [53], par la mauvaise connaissance de la fonction d'appareil du système d'acquisition [58] ou par la différence de propagation des impulsions lasers selon la densité (et donc la température) du milieu cible [6]. Le fait de n'utiliser qu'une seule mesure de référence pour toute la gamme de température investiguée, tout comme le fait d'unifier les paramètres de toutes les mesures de référence, conduit à des imprécisions de mesure [57]. Les spectres DRASC mesurés à température inconnue sont ensuite comparés aux solutions générées avec les paramètres issus des mesures de référence. Différentes méthodes de sélection sont alors appliquées. La première consiste à prendre en compte le meilleur résultat obtenu lors du calcul de la différence entre le spectre expérimental et le spectre de référence [1, 58]. La seconde consiste à assembler l'ensemble des températures trouvées en leur appliquant un facteur de pondération suivant sa correspondance avec le spectre expérimental [6, 61, 62]. Des études récentes [64, 130] ont toutefois montré que l'ajout de dérive de fréquence à la phase des impulsions Stokes et pompe permet de rendre le modèle moins sensible au délai entre ces deux impulsions, augmentant la gamme de validité des mesures de température étalons.

Impact des impulsions excitatrices sur le spectre DRASC CPP

La durée des impulsions ainsi que leur largeur spectrale sont des paramètres importants à prendre en compte précisément. En effet, le signal DRASC est fonction du produit des intensités des trois impulsions incidentes. L'utilisation d'impulsions incidentes trop courtes (pompe et Stokes), perturbe cependant le milieu [57, 138] conduisant à une diminution de l'intensité du signal DRASC. Bangar indique qu'en abaissant l'énergie d'impulsions de 60 fs sous le seuil d'ionisation, le signal DRASC devient alors trop faible à haute température. Afin d'obtenir un signal DRASC suffisamment intense à haute température, les impulsions Stokes et Pompe sont étirées de 60 fs à plus de 100 fs par leur passage dans un barreau de verre en BK7 (GVD = 44,651 fs²/mm à 800 nm et GVD = 58,000 fs²/mm à 675 nm) de 10 mm d'épaisseur. Cet arrangement permet d'augmenter l'énergie de chacune des impulsions incidentes jusqu'à l'obtention d'un rapport signal à bruit exploitable à haute température.

L'impact d'une dérive de fréquence sur les impulsions excitatrices pompe et Stokes a été étudié plus en détail par Gu et al. [64, 130], afin de prendre en compte l'effet de l'ajout de hublots optiques sur le trajet des impulsions incidentes. Les dérives de fréquence induites sur les impulsions incidentes vont principalement modifier le signal non résonant, composante du signal qui est considéré comme indésirable. Dans le cas du diagnostic DRASC CPP, le signal mesuré est le résultat d'interactions entre les composantes résonante et non résonante. À des délais de sonde n'induisant pas la production de signal non résonant, le spectre DRASC en plus d'être peu intense ne présente que peu de structures spectrales, ce qui rend difficile l'analyse de la forme du spectre avec la température [126]. D'autre part, l'élimination de la composante non résonante du signal par modification de la polarisation des impulsions n'est bénéfique que dans des situations particulières où la composante non résonante est trop intense par rapport à la composante résonante (délai de sonde nul et basse température). Dans toute autre configuration, la suppression de la composante non résonante n'apporte pas une meilleure précision à la mesure de température, voir la dégrade par la diminution du rapport signal à bruit [55].

L'ajout d'une dérive de fréquence aux impulsions pompe et Stokes diminue la largeur spectrale de la composante non résonante du signal et induit le décalage de son maximum vers les basses fréquences [130], comme illustré respectivement sur les figure 1. 22a et b.

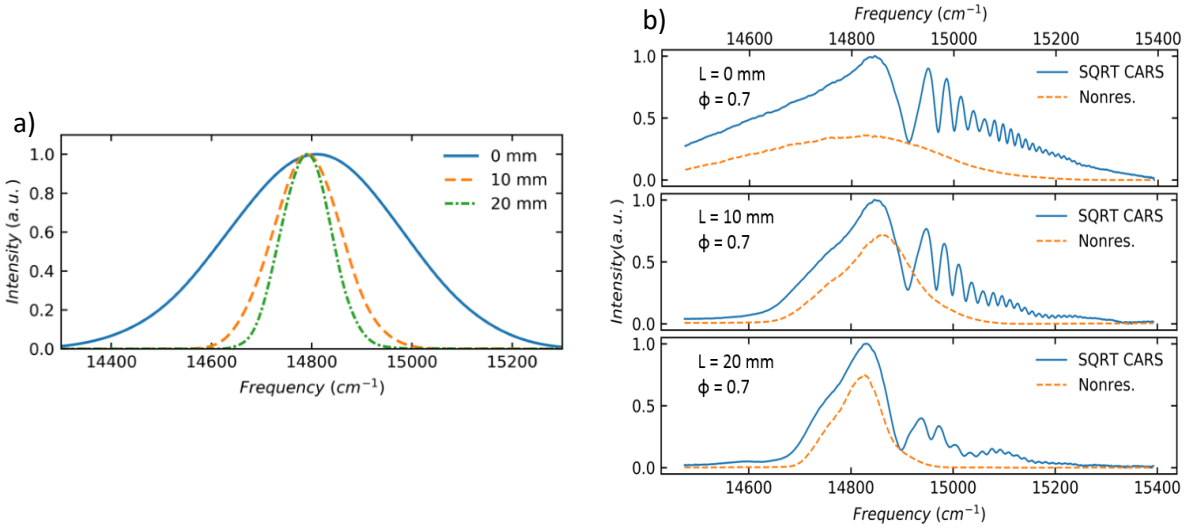


figure 1. 22 : Influence de la dérive de fréquence des impulsions Stokes et Pompe sur le spectre DRASC CPP [130].
a) Spectre DRASC théorique dans un milieu ne générant pas de signal résonant
b) Spectre DRASC expérimental mesuré dans une flamme de prémélange plate H2/air générée au sein d'un brûleur Hencken (bleu) et mesuré dans de l'argon à pression atmosphérique (pointillé orange).

En effet, avec une dérive de fréquence normale de l'impulsion sonde, les basses fréquences précèdent les hautes fréquences. Les basses fréquences de l'impulsion sonde vont alors être plus sujettes à interagir avec les impulsions Stokes et pompe. Or c'est dans cette zone fréquentielle que sont cartographiés les tout premiers instants de la relaxation de la cohérence du milieu, pour lesquels cette dernière évolue très peu. Ce comportement est particulièrement visible sur la figure 1. 22 (b), où les deux premiers « rebonds » caractéristiques de la relaxation de la cohérence rovibrationnelle de N_2 à haute température (cf figure 1. 10), visibles de 14900 à 15050 cm^{-1} et de 15000 à 15200 cm^{-1} sont plus facilement observables avec l'ajout de barreau de SF11 de 20 mm. Sans dérive de fréquence (figure du haut), la composante non résonante du signal est importante pour l'ensemble du spectre, provoquant un profil prononcé de structures et empêchant la distinction des « rebonds ». Toutefois, les structures présentes sur les hautes fréquences du spectre, visibles dans le cas d'impulsions incidentes contenant peu de dérives de fréquence, ne sont presque plus distinguables avec le barreau de 20 mm et limite donc l'emploi de cette technique à l'intervalle précité.

En termes de performance de mesure, Gu et al. indiquent que l'ajout d'un barreau de 10 mm de SF11 dans le trajet de chacune des impulsions permet une augmentation conséquente de l'intervalle de validité en température d'une mesure de référence [64, 130]. L'utilisation de la mesure de référence sans ajout de barreau dispersif sur une flamme de référence à une richesse de 0,3 induit un écart de mesure de la température moyenne de 13,6 % sur la même flamme à richesse 0,7. Le même jeu d'étalonnage obtenu après l'ajout d'un barreau provoque, à richesse 0,7, un écart de mesure de 2,6 %. La dispersion des températures augmente quant à elle de 2,2 % (cas sans barreau) à 3,5% (cas avec barreau). Gu et al. indiquent que cette augmentation du domaine de validité est liée à la moins grande sensibilité du spectre DRASC au délai entre les impulsions Stokes et pompe avec l'ajout des barreaux, du fait de leur élargissement temporel. Toutefois, une dérive de fréquence trop grande peut mener à un recouvrement spectral insuffisant pour exciter efficacement toute la population de N_2 [64].

Un paramètre clé du diagnostic DRASC en régime femtoseconde est le retard entre l'impulsion sonde et les impulsions pompe et Stokes. Bien que moins critique que dans la méthode DRASC hybride, où l'élimination de la composante non résonante est essentielle, le réglage de ce délai est important pour la précision de mesure en DRASC CPP. Une augmentation du délai de sonde va décaler vers les hautes fréquences le signal DRASC et diminuer l'amplitude des structures résultantes des interactions entre les composantes résonante et non résonante [50]. Le réglage d'un bon équilibre entre composantes résonante et non résonante fournit la meilleure sensibilité à la température. Un délai trop court va diminuer la visibilité de la relaxation de la cohérence Raman tandis qu'un délai trop long implique une trop forte réduction de l'intensité du signal DRASC couplé à la trop forte réduction des modulations entre la composante résonante et la composante non résonante [50]. Le retard imposé à l'impulsion laser sonde relevé dans la littérature scientifique varie de 0 à 2,5 ps. Dans le cas d'une impulsion sonde de 2,5 ps de FWHM, Richardson et al. [50-52] indiquent que le délai d'impulsion laser sonde optimale est de 2 ps. Dans le cas d'une sonde de 1,5 ps de FWHM, Kulatilaka et al. [136, 139] indiquent qu'un délai de 1,5 ps est optimal. Ainsi, un délai du même ordre de grandeur que la largeur FWHM de l'impulsion sonde semble fournir les meilleurs résultats en termes de sensibilité à la température.

Milieu de mesure

À haute température, le spectre DRASC de N_2 s'étale sur 110 cm^{-1} [84] environ. Il est ainsi nécessaire d'utiliser des impulsions Stokes et pompe de largeur spectrale au moins égale à cette valeur afin d'exciter efficacement l'ensemble de la population. Cette largeur spectrale correspond à une impulsion FTL d'une durée de 130 fs environ. L'utilisation d'impulsion de plus large bande permet un appairage encore plus efficace des photons afin d'obtenir la différence de fréquence requise. Cependant, l'utilisation d'impulsions de plus grande largeur spectrale (>200 cm^{-1}) peut provoquer l'excitation d'autres molécules dans le milieu cible. Les liaisons C-H possèdent par exemple une fréquence de vibration proche de 2900 cm^{-1} [60], fréquence de vibration assez proche de celle de N_2 pour à la fois être excitée par l'utilisation d'impulsions spectrales larges et modifier le signal DRASC de N_2 dans la partie haute fréquence du spectre.

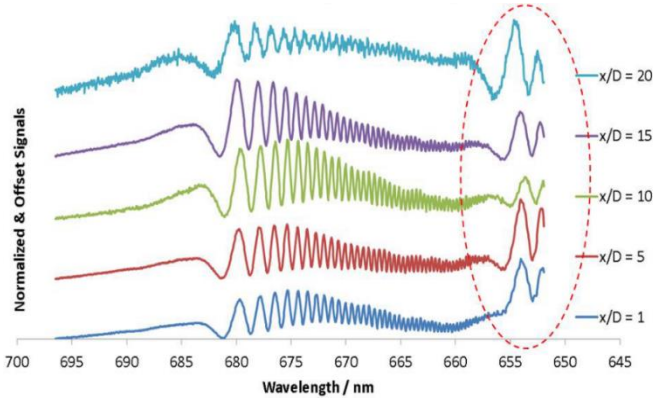


figure 1. 23 : Spectres DRASC CPP mesurés dans une flamme prémélangée CH4/air. Les interférences liées à la molécule de méthane sont visibles à droite des spectres [60].

Dans le cadre de mesures en combustion dans des zones riches ou dans la zone des gaz frais, l'excitation des molécules hydrocarbonées peut produire des interactions menant à une mauvaise estimation de la température [61, 62]. La figure 1. 23 expose ce comportement [60]. Sur cette figure, les spectres DRASC CPP mesurés au centre d'un brûleur de prémélange CH_4 /air pour différentes hauteurs sont représentés. Les interférences dues aux transitions du méthane y sont visibles entre 660 et 650 nm. Thomas et al. [60] indiquent que même si l'excitation des transitions du méthane est la résultante de l'interaction des ailes des spectres des impulsions incidentes, la section efficace Raman du CH_4 va produire un signal relativement intense comparé à celui produit par N_2. Une solution possible à ce problème est d'appliquer un masque en entrée de compresseur du système amplificateur afin de rétrécir la largeur spectrale des impulsions. Cette solution va cependant entraîner une perte d'énergie et une modification temporelle des impulsions. Une autre solution [62] est la discrimination des spectres impactés par ce signal parasite grâce à leur écart de forme avec les spectres calculés théoriquement (seuil sur la différence par moindres carrés). Cependant, cette solution n'a de sens que dans le cas d'interférences transitoires. Une autre solution [64, 72], illustrée par la figure 1. 24, applicable dans le cas d'impulsions présentant une faible dérive de fréquence, consiste à ajuster le recouvrement temporel entre les impulsions pompe et Stokes afin de sélectionner et/ou de réduire la largeur spectrale d'interaction. Une modélisation spectroscopique de l'excitation du CH_4 pourrait cependant conduire à une mesure simultanée de la concentration relative CH_4/N_2 avec la température, ce qui est un avantage intéressant.

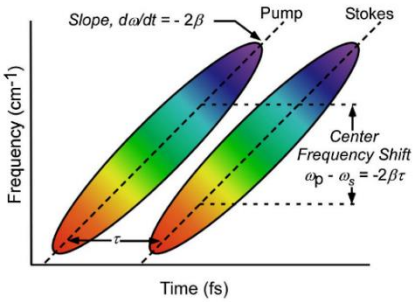


figure 1. 24 : Illustration du principe de la focalisation spectrale entre les impulsions Pompe et Stokes [72].

Le remplacement du N_2 dans le volume de mesure par d'autres molécules affecte également le rapport entre la composante résonante et la composante non résonante du signal DRASC. En effet, chaque molécule possède un signal non résonant différent (voir annexe). Par exemple, la susceptibilité non résonante de N_2 est trois fois inférieure à celle du CH_4, qui va donc produire un signal non résonant plus élevé. Même en l'absence d'excitation résonante de la molécule de CH_4, le signal DRASC de N_2 (provenant d'interactions entre la composante résonante et la composante non résonante) sera différent selon le rapport de mélange entre ces deux molécules. Cependant, cette composante non résonante variant uniquement en intensité selon la composition du milieu, un paramètre ratiométrique entre les composantes résonantes et non

résonante du spectre a été introduit afin de prendre en compte cette variation. Ce paramètre ratiométrique varie indépendamment de la température du milieu. Son impact sur la forme du spectre DRASC est différent de celui provoqué par la température [58]. Alors que l'augmentation en température va progressivement décaler les premières structures vers les basses fréquences, l'augmentation du ratio entre la composante résonante et la composante non résonante modifie la profondeur des oscillations et leurs intensités relatives. Ainsi pour un spectre DRASC mesuré à une température donnée, un seul rapport entre la composante résonante et la composante non résonante sera considéré comme optimal en termes de différence par moindres carrés avec le spectre DRASC simulé.

Un autre paramètre susceptible de modifier les spectres DRASC est le passage d'une **goutte de liquide** ou d'une **particule solide** dans le volume de mesure ou dans le trajet d'une des impulsions incidentes. Le passage d'une goutte provoque un signal de diffusion très intense qui peut endommager le capteur si il n'est pas correctement filtré [60]. Les configurations pour lesquelles le signal DRASC est produit sur la même plage de fréquence qu'une des impulsions incidentes sont donc prohibées. Un schéma à trois couleurs devient nécessaire. Lors du passage d'une goutte dans le volume de mesure, le signal DRASC mesuré est fortement impacté par un signal parasité créé simultanément. Le signal de mesure détecté peut alors être saturé ou peut présenter un profil rendant impossible l'analyse de la température, comme illustré sur la figure 1. 25. La solution proposée par Thomas et al. [60-62] consiste à éliminer les tirs associés aux passages de gouttes. Dans un premier temps, les spectres saturés sont écartés et dans un second temps les spectres dont l'écart avec la théorie est supérieur à un seuil d'acceptation sont rejetés. Dans [62], ce seuil d'erreur est par exemple fixé à 2 %. Ce procédé modifie la température moyenne des mesures en écartant l'influence de la température de la phase liquide [62] et produit par conséquent une température moyenne surestimée.

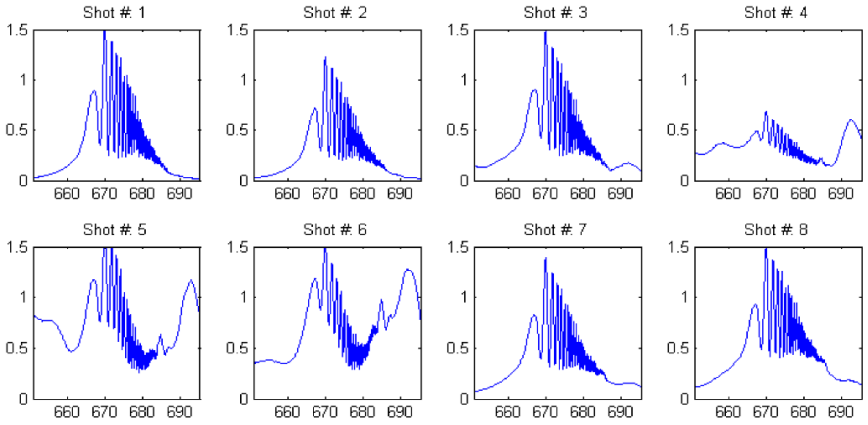


figure 1. 25 : Exemples d'interférence dans le signal DRASC CPP liée au passage d'une goutte dans le volume de mesure, visible sur les spectres issus des tirs 3 à 6 [60]

Effets liés à la pression

L'intensité des impulsions femtoseconde permet l'obtention de signaux DRASC intenses. Mais cette intensité peut conduire à des interactions non linéaires avec le milieu de mesure durant la propagation des impulsions incidentes, telle que l'automodulation de phase (angl : Self-Phase Modulation ou SPM) [65]. Ces interactions sont dépendantes de la pression ou de la densité moléculaire du milieu de mesure. Lors d'une interaction SPM, l'impulsion laser va modifier l'indice de réfraction d'un milieu par effet Kerr. Ce milieu va alors en retour modifier l'impulsion laser et notamment sa phase temporelle, se traduisant par des modulations dans l'espace fréquentiel. Dans le cas d'un trajet optique dans l'azote, au-dessus d'un certain seuil donné par le couple densité énergétique de l'impulsion laser et densité du milieu de mesure, le spectre de l'impulsion se décalera vers les basses fréquences par un transfert d'énergie Raman. Le milieu de mesure se comporte alors comme un milieu à gain. C'est ce comportement qui est visible sur la figure 1. 26 [65]. Les

évolutions du spectre de deux impulsions à basse et haute énergie sont comparées lors de la montée en pression du milieu de mesure.

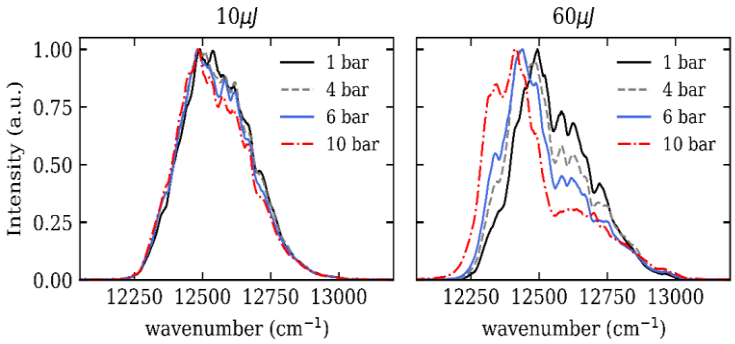


figure 1. 26 : Effet d'automodulation de phase sur le spectre de l'impulsion Stokes lors de sa traversée d'un milieu composé d'azote sous pression pour deux différentes énergies.[65]

Plusieurs solutions sont proposées afin de prendre en compte ou de réduire cette interaction. La première, appliquée pour le sondage du CO_2 [65], consiste à diminuer l'intensité de l'impulsion en lui appliquant une dérive de fréquence en amont du milieu de mesure. Cette solution, bien qu'efficace, est tributaire de la bande de fréquence d'interaction entre les impulsions Stokes et sonde et nécessite un parfait contrôle du délai entre ces deux impulsions pour continuer à exciter l'ensemble de la population sondée. De plus, dans le cas de milieu possédant un indice de dispersion anormal, cet ajout de phase spectral peut conduire à la compression de l'impulsion, induisant alors davantage de perturbations. La seconde solution consiste en la modélisation de ces effets de SPM. Bien que fournissant de bons résultats sur des milieux simples [63], cette solution ne pourra être appliquée dans des milieux dont la composition chimique n'est pas connue. La dernière solution consiste à diminuer l'énergie des impulsions sous le seuil d'apparition des effets de SPM [63]. Considérant l'évolution quadratique de l'intensité du signal DRASC avec la pression, la diminution de l'énergie des impulsions lors de la montée en pression sera compensée.

Ainsi, dans le cas d'un milieu composé majoritairement de N_2 (cas de la plupart des combustions aérobies), l'utilisation d'impulsion de 15 ou 30 µJ (pour une durée d'impulsion de 60 fs) ne produit que très peu de SPM jusqu'à 8 bar, comme illustré sur la figure 1. 27 [63]. De plus, la mesure simultanée du spectre de deux impulsions se croisant dans le volume focal à haute pression ne montre aucun SPM, il est ainsi possible de considérer les seuils énergétiques d'apparition des effets de SPM de manière séparée [63]. L'évolution de l'indice de réfraction du milieu avec la pression a également un effet sur le délai entre les impulsions. En effet, l'évolution de cet indice de réfraction peut être différente suivant la longueur d'onde considérée. En considérant que les impulsions Pompe et Stokes sont inférieures à la centaine de femtosecondes, un léger décalage d'une dizaine de femtosecondes peut-être significatif [63, 65].

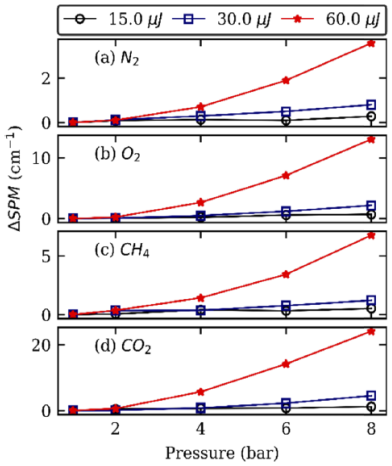


figure 1. 27 : Évaluation des effets de SPM sur les spectres d'impulsion centrée à 800 nm par comparaison des spectres en entrée et sortie de cellule haute pression, pour des pressions allant de 1 à 8 bar et des énergies de 15, 30 et 60 µJ. [63]

Effets non linéaires dans le barreau dispersif

La DRASC par sonde à dérive de fréquences est liée aux caractéristiques de l'impulsion sonde utilisée. Son énergie est uniquement limitée par l'interaction de l'impulsion femtoseconde initiale avec le barreau de verre qui permet de lui imprimer une dérive de fréquence. Dans certains cas, pomper ce barreau de verre avec une grande énergie d'impulsion va produire des effets non linéaires, pouvant comme dans le cas de la figure 1. 28, élargir le spectre de l'impulsion résultante [60]. Si ces effets restent modestes, ils peuvent être pris en compte lors de la modélisation de l'impulsion sonde.

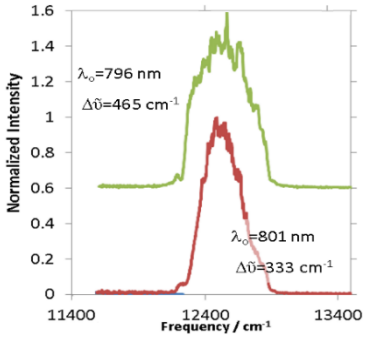


figure 1. 28 : Effets non linéaires sur le spectre d'impulsion induit par le passage d'une impulsion de 60 fs (spectre rouge) dans un barreau de SF10 de 30 cm de longueur (spectre vert) [60]

L'extension du diagnostic DRASC CPP à des mesures 1D a été démontré dans [136, 139]. La cadence de mesure était alors uniquement limitée par la caméra de détection. Le volume de mesure était une nappe de 1,2 mm de longueur pour 2 mm de hauteur, avec une épaisseur de 100 µm. La présence d'hétérogénéité spatiale de la répartition des longueurs d'onde (« chirp » spatial) dans l'impulsion sonde utilisée provoque une déformation du signal DRASC mesuré selon son emplacement dans la nappe, ce qui limite la qualité de l'information de température mesurée lorsqu'un même ensemble de données d'étalonnage est utilisé sur toute la nappe.

1.3.2.2.3 DRASC CPP rotationnelle

Une seule étude s'est pour l'instant intéressée au sondage des transitions rotationnelles en utilisant une sonde à dérive de fréquence large bande [47]. Dans cette étude, les molécules de N_2 sont sondées avec trois impulsions spectrales centrées à 800 nm. Les impulsions laser pompe et Stokes mesurent 100 fs FWHM et l'impulsion sonde 1,7 ps, pour une largeur spectrale de 180 cm^{-1}. Cette dernière est créée par le passage d'une impulsion de 100 fs à travers un barreau de SF10 de 30 cm de longueur. La durée temporelle de l'impulsion sonde permet théoriquement de ne sonder qu'un nombre restreint de résurgences rotationnelles

(cf figure 1. 7). L'utilisation d'une sonde large bande ne permet pas à première vue de séparer spectralement aussi efficacement les signaux Stokes (DRSC) et anti-Stokes (DRASC). L'interaction de bandes de fréquence définie de l'impulsion avec les résurgences peut amener à des superpositions entre ces signaux.

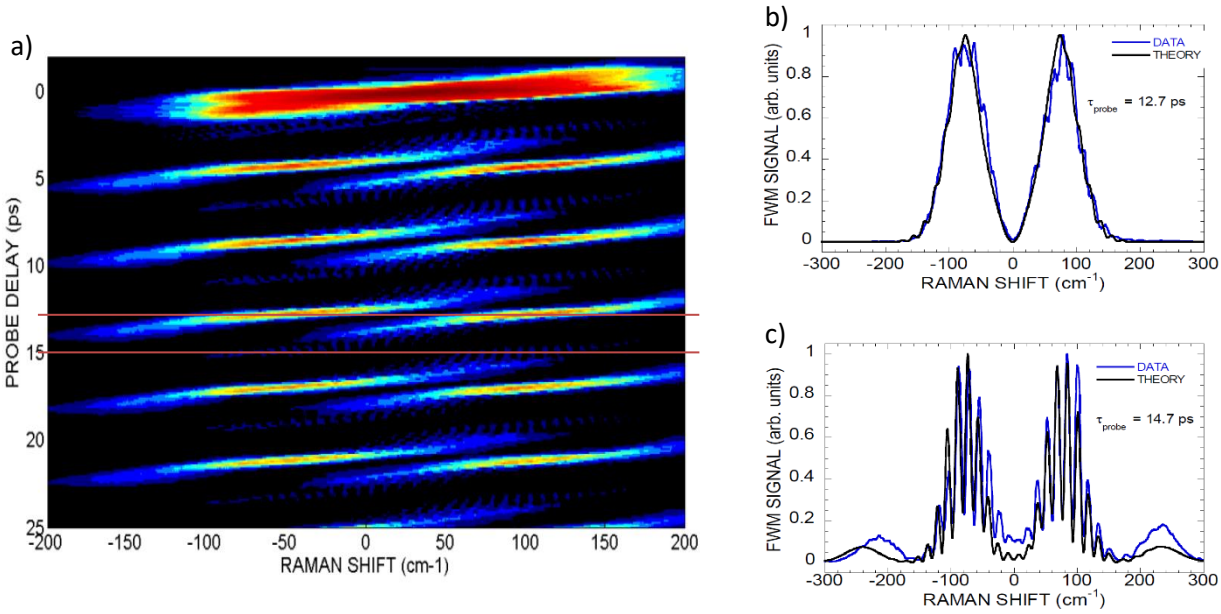


figure 1. 29 : (a) Spectrogramme CPP rotationnel DRASC et DRSC mesurés dans de l'azote à 300 K [47] Comparaison entre spectre théorique et expérimental à 12.7 ps (b) et 14,7 ps (c).

Plusieurs milieux ont été sondés : l'azote pur, l'oxygène pur et de l'air. Les délais de sonde utilisés vont de 0 à 25 ps. La figure 1. 29a reproduit les résultats obtenus dans N_2. Les résurgences précédemment observées avec une sonde femtoseconde y sont clairement identifiables et disposées aux mêmes intervalles de temps. Un modèle simple utilisant des impulsions gaussiennes a été comparé aux données expérimentales. Dans ce modèle, seules les composantes résonantes des signaux DRSC et DRASC sont prises en compte. Les résultats obtenus avec ce modèle sont présentés en figure 1. 29, dans le cas d'une résurgence d'intensité majeure (b) et d'une résurgence d'intensité mineure (c). D'une manière générale, les signaux dus à la résurgence majeure paraissent mieux reproduits que ceux issus de la résurgence mineure. On observe dans ce dernier cas sur les bords de la fenêtre spectrale (-300 à -200 cm^{-1} et +200 à +300 cm^{-1}) la présence d'interactions avec les résurgences majeures les plus proches en délais de la résurgence mineure sondée. Kearney et al. indiquent que le modèle est très sensible à la modélisation du champ électrique de l'impulsion sonde et qu'une prise en compte plus poussée de leur forme expérimentale est nécessaire afin de reproduire fidèlement les spectres mesurés expérimentalement.

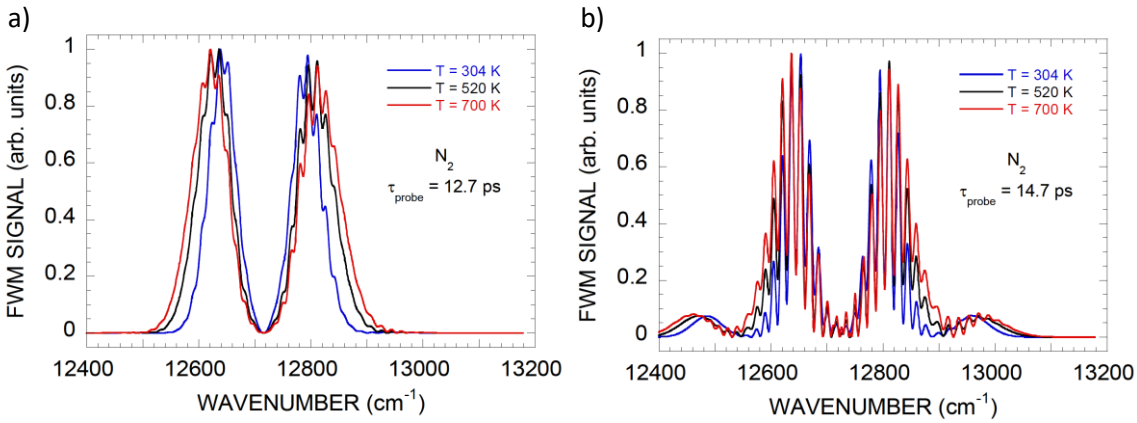


figure 1. 30 : Évolution des spectres CPP DRSC/DRASC rotationnels de la molécule d'azote avec la température pour un délai de sonde de 12,7 ps (a) et pour un délai de sonde de 14,7 ps (b).

La forme des signaux Raman rotationnels obtenus par CPP se révèle très sensible aux variations de température, comme montrée sur la figure 1. 30, où sont comparés des spectres théoriques pour des températures de 304, 520 et 700 K, pour des délais de sonde de 12,7 et 14,7 ps. Dans les deux cas, les maximaux des parties gauches (identifiée comme résultant majoritairement des transitions Stokes) et droite (identifiée comme résultant majoritairement des transitions Anti-Stokes) s'écartent de la fréquence centrale du signal avec la montée en température et le spectre s'élargit. Ce décalage et cet élargissement sont en accord avec le comportement attendu du milieu, où le maximum de population va migrer vers de plus hauts niveaux rotationnels et occuper un domaine de fréquence plus large. L'évolution de la forme du spectre mesurée à 12,7 ps (cas de la résurgence majeure) paraît plus simple que celle de la forme du spectre mesurée à 14,7 ps, où de nombreuses modulations sont visibles. Cette dernière observation reflète bien la plus grande difficulté de modélisation du signal créé à ces résurgences mineures (cf figure 1. 29.c) : la présence de signaux aux extrêmes spectraux implique une meilleure modélisation du champ électrique de l'impulsion sonde que dans le cas où la majeure partie du signal est concentré proche des fréquences centrales de l'impulsion.

1.4 Conclusion

Ce chapitre d'étude bibliographique du diagnostic DRASC appliqué aux mesures de thermométrie dans les milieux gazeux a permis de retracer le développement de ce diagnostic et a mis en lumière les avantages et inconvénients des schémas d'interaction utilisant des impulsions lasers femtosecondes. Les impulsions femtosecondes associent forte intensité et grande largeur spectrale, ce qui permet une excitation efficace des transitions rotationnelles et/ou rovibrationnelles des molécules cibles du milieu de mesure. Leur faible durée temporelle permet également de rendre le diagnostic DRASC moins sensible aux transferts d'énergie par voie collisionnelle, transferts augmentant proportionnellement avec la densité moléculaire du milieu de mesure, et donc avec la pression. L'utilisation d'une impulsion laser sonde d'une durée plus importante (picoseconde), a permis d'étendre le diagnostic à la mesure instantanée de température. Deux approches du diagnostic DRASC utilisant des impulsions laser pompe et Stokes femtoseconde et une impulsion sonde picoseconde ont alors émergé : la DRASC hybride fs/ps et la DRASC CPP.

La première de ces approches utilise une sonde picoseconde spectralement étroite, permettant une résolution des transitions Raman dans l'espace des fréquences. La deuxième approche, la DRASC CPP, utilise une impulsion laser sonde picoseconde de spectre large présentant une dérive de fréquence. Les transitions Raman ne sont alors pas résolues spectralement. La mesure s'appuie sur une résolution temporelle de la relaxation du milieu, en la sondant avec une fréquence différente à chaque instant de son interaction avec l'impulsion sonde, en utilisant la dérive de fréquence couplée au spectre large de cette dernière.

Si la DRASC hybride permet des mesures rapides et précises dans la plupart des milieux, elle nécessite des dispositifs optiques complexes pour pouvoir être réalisée dans des milieux haute pression, afin de conserver son avantage en termes de coût de calcul [98]. Lors du sondage des niveaux rovibrationnels, l'impulsion sonde présente deux limitations : soit elle n'est pas assez résolue spectralement pour permettre de résoudre les différentes transitions Q, limitant de ce fait la précision de la mesure et la cantonnant à de hautes températures où les bandes vibrationnelles sont suffisamment peuplées [129], soit elle est trop longue temporellement pour éviter que les effets de transferts d'énergie par voie collisionnelles ne modifient significativement le signal DRASC [84], limitant le gain en termes de coût de calcul pour l'extraction de l'information de température. Pour le sondage des niveaux rotationnels, qui nécessite une sonde spectrale moins résolue, le point bloquant aux mesures haute-température haute-pression réside dans la largeur spectrale nécessaire à l'excitation des niveaux rotationnels de N_2 ($\sim 300\ \mathrm{cm}^{-1}$). En effet, la DRASC hybride fs/ps, en retardant l'arrivée de l'impulsion sonde par rapport aux impulsions pompe et Stokes, permet de supprimer la composante non résonante du signal DRASC. Cette suppression, sous certaines conditions,

simplifie la modélisation du champ électrique des impulsions laser Stokes et pompe. Cependant, ces impulsions lasers possèdent une largeur spectrale finie non constante, ce qui produit une efficacité d'excitation différente selon la transition considérée (faible décalage Raman ou fort décalage Raman). Afin de mesurer la température, le spectre DRASC expérimental doit être corrigé par ce spectre d'excitation mesuré en superposant temporellement les impulsions, ce qui nécessite une mesure de référence. Or, cette largeur de bande d'interaction s'avère sensible à la densité moléculaire du milieu [72], et la mesurer à minima à chaque condition de pression est nécessaire [98]. À cette complexité s'ajoutent les variations spectrotemporelles importantes résultant d'un léger désalignement des dispositifs optiques utilisés pour le façonnage des impulsions [98].

Les spectres de DRASC CPP, bien que plus complexes et coûteux à modéliser que les spectres DRASC hybride fs/ps, permettent une mise en place opératoire simplifiée. En effet, les spectres DRASC ne nécessitent pas la suppression de la composante non résonante du signal afin d'en extraire la température. Au contraire, cette composante non résonante est utilisée et modélisée afin d'augmenter l'intensité du signal DRASC. Les composantes résonante et non résonante interagissent entre elles, créant des oscillations dont la forme va évoluer avec la température. Le signal DRASC peut être mesuré dans les premières picosecondes suivant le début de l'excitation, ce qui permet de produire un signal peu sensible à la pression. Il est par ailleurs apparu récemment qu'un ajustement de l'énergie des impulsions en fonction de la pression permet d'éviter toute modification des spectres des impulsions incidentes, éliminant toute erreur due à une mesure de celle-ci a un instant différé de la mesure DRASC [63, 65]. La seule limite identifiée à ce diagnostic de thermométrie est le besoin de recourir à des spectres de référence obtenus dans des milieux de température connue afin d'extraire la température d'un spectre DRASC instantané. Toutefois, une étude récente montre que sous certaines conditions, le nombre de spectres de référence peut être réduit [64].

L'objectif du diagnostic de mesure DRASC présenté dans cette thèse étant de mesurer la température lors d'une combustion diphasique kérosène/air haute-pression, notre équipe de recherche a fait le choix de développer le diagnostic DRASC CPP.

1.5 Références

1. Dennis, C.N., et al., *5 kHz thermometry in a swirl-stabilized gas turbine model combustor using chirped probe pulse femtosecond CARS. Part 1: Temporally resolved swirl-flame thermometry.* Combustion and Flame, 2016. **173**: p. 441 - 453.
2. Strickland, D. and G. Mourou, *Compression of amplified chirped optical pulses.* Optics Communications, 1985. **56**(3): p. 219-221.
3. Eckbreth, A.C., *Laser Diagnostic for combustion Temperature and species (Second Edition)*. Combustion Science & Technology Book Series ed, ed. C.S. Series and B. Technology. Vol. 3. 1996: Gordon and Breach Science Publishers.
4. Shirley, J.A., R.J. Hall, and A.C. Eckbreth, *Folded BOXCARS for rotational Raman studies.* Opt. Lett., 1980. **5**(9): p. 380-382.
5. Eckbreth, A.C., *BOXCARS: Crossed-beam phase-matched CARS generation in gases.* Applied Physics Letters, 1978. **32**(7): p. 421-423.
6. Thomas, L.M., A. Satija, and R.P. Lucht, *Technique developments and performance analysis of chirped-probe-pulse femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering combustion thermometry.* Appl. Opt., 2017. **56**(31): p. 8797-8810.
7. Berthillier, F., *Développement de la spectroscopie DRASC femtoseconde à sonde à dérive de fréquence pour la thermométrie haute cadence dans les milieux gazeux réactifs*. 2017.
8. Roh, W.B., P.W. Schreiber, and J.P.E. Taran, *Single‐pulse coherent anti‐Stokes Raman scattering.* Applied Physics Letters, 1976. **29**(3): p. 174-176.
9. Eckbreth, A.C. and R.J. Hall, *CARS thermometry in a sooting flame.* Combustion and Flame, 1979. **36**: p. 87 - 98.
10. Switzer, G.L., et al., *CARS measurements in a bluff-body stabilized diffusion flame.* Applied Optics, 1979. **18**(14): p. 2343-2345.
11. Snowdon, P., S.M. Skippon, and P. Ewart, *Improved precision of single-shot temperature measurements by broadband CARS by use of a modeless laser.* Applied Optics, 1991. **30**(9): p. 1008-1010.
12. Hancock, R.D., et al., *Dual-pump coherent anti-Stokes Raman scattering measurements of nitrogen and oxygen in a laminar jet diffusion flame.* Applied Optics, 1997. **36**(15): p. 3217-3226.

13. Beyrau, F., et al., *Determination of temperatures and fuel/air ratios in an ethene–air flame by dual-pump CARS.* Journal of Raman Spectroscopy, 2003. **34**(12): p. 946-951.
14. Farrow, R.L., P.L. Mattern, and L.A. Rahn, *Comparison between CARS and corrected thermocouple temperature measurements in a diffusion flame.* Appl. Opt., 1982. **21**(17): p. 3119-3125.
15. Roy, S., et al., *Temperature profile measurements in the near-substrate region of low-pressure diamond-forming flames.* Combustion and Flame, 2002. **130**(3): p. 261-276.
16. Nordström, E., A. Bohlin, and P.-E. Bengtsson, *Pure rotational Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy of water vapor and its relevance for combustion diagnostics.* Journal of Raman Spectroscopy, 2013. **44**(10): p. 1322-1325.
17. Vestin, F., M. Afzelius, and P.-E. Bengtsson, *Development of rotational CARS for combustion diagnostics using a polarization approach.* Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(1): p. 833-840.
18. Barrett, J.J., *Generation of coherent anti‐Stokes rotational Raman radiation in hydrogen gas.* Applied Physics Letters, 1976. **29**(11): p. 722-724.
19. Goss, L.P., J.W. Fleming, and A.B. Harvey, *Pure rotational coherent anti-Stokes Raman scattering of simple gases.* Optics Letters, 1980. **5**(8): p. 345-347.
20. Eckbreth, A.C. and T.J. Anderson, *Simultaneous rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy and coherent Stokes Raman spectroscopy with arbitrary pump–Stokes spectral separation.* Optics Letters, 1986. **11**(8): p. 496-498.
21. Aldén, M., P.-E. Bengtsson, and H. Edner, *Rotational CARS generation through a multiple four-color interaction.* Applied Optics, 1986. **25**(23): p. 4493-4500.
22. O'Byrne, S., P. Danehy, and A. Cutler, *Dual-Pump CARS Thermometry and Species Concentration Measurements in a Supersonic Combustor*, in *42nd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. 2004, American Institute of Aeronautics and Astronautics.
23. Roy, S., et al., *Single-Shot Thermometry and Multiple-Species Measurements Using Dual-Pump, Dual-Broadband CARS in a Liquid-Fueled CFM56 Combustor*. 2004.
24. Lucht, R.P., *Three-laser coherent anti-Stokes Raman scattering measurements of two species.* Optics Letters, 1987. **12**(2): p. 78-80.
25. Roy, S., et al., *Dual-pump dual-broadband coherent anti-Stokes Raman scattering in reacting flows.* Optics Letters, 2004. **29**(16): p. 1843-1845.
26. Meyer, T.R., et al., *Dual-pump dual-broadband CARS for exhaust-gas temperature and CO2–O2–N2 mole-fraction measurements in model gas-turbine combustors.* Combustion and Flame, 2005. **142**(1): p. 52-61.
27. Attal, B., O.O. Schnepp, and J.P.E. Taran, *Resonant CARS in I2 vapor.* Optics Communications, 1978. **24**(1): p. 77-82.
28. Attal-Trétout, B., et al., *Resonance cars of OH in high-pressure flames.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1990. **43**(5): p. 351-364.
29. Attal-Trétout, B., P. Berlemont, and J.P. Taran, *Three-colour CARS spectroscopy of the OH radical at triple resonance.* Molecular Physics, 1990. **70**(1): p. 1-51.
30. Doerk, T., et al., *Resonance enhanced CARS applied to the CH radical.* Optics Communications, 1995. **118**(5): p. 637-647.
31. Hanna, S.F., et al., *Electronic-resonance-enhanced coherent anti-Stokes Raman spectroscopy of nitric oxide.* Applied Physics Letters, 2003. **83**(9): p. 1887-1889.
32. Graener, H., A. Laubereau, and J.W. Nibler, *Picosecond coherent anti-Stokes Raman spectroscopy of molecules in free jet expansions.* Optics Letters, 1984. **9**(5): p. 165-167.
33. Roy, S., T.R. Meyer, and J.R. Gord, *Broadband coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy of nitrogen using a picosecond modeless dye laser.* Opt. Lett., 2005. **30**(23): p. 3222-3224.
34. Roy, S., T.R. Meyer, and J.R. Gord, *Time-resolved dynamics of resonant and nonresonant broadband picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering signals.* Applied Physics Letters, 2005. **87**(26): p. 264103.
35. Seeger, T., et al., *Picosecond time-resolved pure-rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy for N2 thermometry.* Opt. Lett., 2009. **34**(23): p. 3755-3757.
36. Meyer, T.R., S. Roy, and J.R. Gord, *Improving Signal-to-Interference Ratio in Rich Hydrocarbon–Air Flames Using Picosecond Coherent Anti-Stokes Raman Scattering.* Applied Spectroscopy, 2007. **61**(11): p. 1135-1140.
37. Seeger, T., et al., *Suppression of Raman-resonant interferences in rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy using time-delayed picosecond probe pulses.* Optics Letters, 2010. **35**(12): p. 2040-2042.
38. Gord, J., et al., *Dephasing Rate of Coherence Induced by Femtosecond Pump and Stokes Lasers for Measuring Gas-Phase Temperature*, in *46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. 2008, American Institute of Aeronautics and Astronautics.
39. Roy, S., J.R. Gord, and A.K. Patnaik, *Recent advances in coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy: Fundamental developments and applications in reacting flows.* Progress in Energy and Combustion Science, 2010. **36**(2): p. 280 - 306.
40. Prince, B.D., et al., *Development of simultaneous frequency- and time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering for ultrafast detection of molecular Raman spectra.* The Journal of Chemical Physics, 2006. **125**(4): p. 044502.
41. Prince, B.D., *Development and application of a hybrid femtosecond/picosecond coherent Raman probe designed for study of excited state systems*. 2008, Iowa State University, Ames, Iowa.
42. Miller, J.D., et al., *Hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering for high-speed gas-phase thermometry.* Opt. Lett., 2010. **35**(14): p. 2430-2432.
43. Miller, J.D., M.N. Slipchenko, and T.R. Meyer, *Probe-pulse optimization for nonresonant suppression in hybrid fs/ps coherent anti-Stokes Raman scattering at high temperature.* Opt. Express, 2011. **19**(14): p. 13326-13333.
44. Stauffer, H.U., et al., *Time- and frequency-dependent model of time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) with a picosecond-duration probe pulse.* The Journal of Chemical Physics, 2014. **140**(2).
45. Miller, J.D., et al., *Single-shot gas-phase thermometry using pure-rotational hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering.* Opt. Express, 2011. **19**(16): p. 15627-15640.

46. Stauffer, H.U., et al., *Communication: Hybrid femtosecond/picosecond rotational coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry using a narrowband time-asymmetric probe pulse.* The Journal of Chemical Physics, 2012. **136**(11): p. 111101.
47. Kearney, S., et al. *Strategies for single-shot Femtosecond Pure-Rotational CARS Thermometry*. in *AIAA*. 2012.
48. Dedic, C.E., J.D. Miller, and T.R. Meyer, *Dual-pump vibrational/rotational femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering temperature and species measurements.* Opt. Lett., 2014. **39**(23): p. 6608-6611.
49. Dedic, C.E., T.R. Meyer, and J.B. Michael, *Single-shot ultrafast coherent anti-Stokes Raman scattering of vibrational/rotational nonequilibrium.* Optica, 2017. **4**(5): p. 563-570.
50. Richardson, D.R., et al., *Single-Pulse Femtosecond Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) Spectroscopy for Temperature Measurements at Data Rates of 1 kHz.* American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2009. **1**: p. 527.
51. Richardson, D.R., et al. *Theory of Chirped-Probe Pulse Single-Shot Femtosecond Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Thermometry in Flames at 1000 Hz*. in *Laser Applications to Chemical, Security and Environmental Analysis*. 2010. Optical Society of America.
52. Richardson, D.R., et al., *Temperature Measurements in Flames at 1000 Hz Using Femtosecond Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy.* American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2010. **1**: p. 1-6.
53. Richardson, D.R., et al., *Theoretical modeling of single-laser-shot, chirped-probe-pulse femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry.* Applied Physics B, 2011. **104**: p. 699-714.
54. Richardson, D.R., et al., *Single-laser-shot femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry at 1000 Hz in unsteady flames.* Proceedings of the Combustion Institute, 2011. **33**(1): p. 839 - 845.
55. Richardson, D.R., D. Bangar, and R.P. Lucht, *Polarization suppression of the nonresonant background in femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering for flame thermometry at 5 kHz.* Opt. Express, 2012. **20**(19): p. 21495-21504.
56. Richardson, D.R., et al., *Chirped-probe-pulse femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering concentration measurements.* J. Opt. Soc. Am. B, 2013. **30**(1): p. 188-196.
57. Bangar, D., D. Richardson, and R. Lucht, *Flame Thermometry and Concentration Measurements at 5 kHz Using Femtosecond Coherent Anti-Stokes Raman Scattering.* 51st AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, 2013(0).
58. Dennis, C.N., A. Satija, and R.P. Lucht, *High dynamic range thermometry at 5 kHz in hydrogen air diffusion flame using chirped-probe-pulse femtosecond coherent anti-stokes Raman scattering.* Journal of Raman Spectroscopy, 2016. **47**(2): p. 177-188.
59. Dennis, C.N., et al., *Chirped probe pulse femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry at 5kHz in a Gas Turbine Model Combustor.* Proceedings of the Combustion Institute, 2015. **35**(3): p. 3731 - 3738.
60. Thomas, L., et al., *Femtosecond Chirped-Probe-Pulse Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Thermometry of Nitrogen in a Piloted Spray Burner.* AIAA, 2017.
61. Lowe, A., et al., *Chirped-probe-pulse femtosecond CARS thermometry in turbulent spray flames.* Proceedings of the Combustion Institute, 2018.
62. Thomas, L.M., et al., *Five kHz thermometry in turbulent spray flames using chirped-probe pulse femtosecond CARS, part I: Processing and interference analysis.* Combustion and Flame, 2018.
63. Gu, M., A. Satija, and R.P. Lucht, *Effects of self-phase modulation (SPM) on femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy.* Optics Express, 2019. **27**(23): p. 33954-33966.
64. Gu, M., A. Satija, and R.P. Lucht, *Impact of moderate pump–Stokes chirp on femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering spectra.* Journal of Raman Spectroscopy, 2019.
65. Gu, M., A. Satija, and R.P. Lucht, *Investigation of the Chirped Probe Pulse Femtosecond Coherent Anti-Stokes Raman Scattering at High Pressure*, in *AIAA Scitech 2019 Forum*. 2019.
66. Gu, M., A. Satija, and R.P. Lucht, *Development of Chirped-Probe-Pulse Femtosecond CARS Technique for CO2*, in *AIAA Scitech 2020 Forum*. 2020, American Institute of Aeronautics and Astronautics.
67. Gu, M., A. Satija, and R.P. Lucht, *CO2 chirped-probe-pulse femtosecond CARS thermometry.* Proceedings of the Combustion Institute, 2020.
68. Stauffer, H.U., et al., *Interference-free hybrid fs/ps vibrational CARS thermometry in high-pressure flames.* Opt. Lett., 2018. **43**(20): p. 4911-4914.
69. Miller, J.D., et al., *1-kHz two-dimensional coherent anti-Stokes Raman scattering (2D-CARS) for gas-phase thermometry.* Opt. Express, 2016. **24**(22): p. 24971-24979.
70. Kearney, S.P., D.J. Scoglietti, and C.J. Kliewer, *Hybrid femtosecond/picosecond rotational coherent anti-Stokes Raman scattering temperature and concentration measurements using two different picosecond-duration probes.* Opt. Express, 2013. **21**(10): p. 12327-12339.
71. Kearney, S.P. and D.J. Scoglietti, *Hybrid femtosecond/picosecond rotational coherent anti-Stokes Raman scattering at flame temperatures using a second-harmonic bandwidth-compressed probe.* Opt. Lett., 2013. **38**(6): p. 833-835.
72. Kearney, S.P., *Bandwidth optimization of femtosecond pure-rotational coherent anti-Stokes Raman scattering by pump/Stokes spectral focusing.* Appl. Opt., 2014. **53**(28): p. 6579-6585.
73. Kearney, S.P. and D.R. Guildenbecher, *Temperature measurements in metalized propellant combustion using hybrid fs/ps coherent anti-Stokes Raman scattering.* Appl. Opt., 2016. **55**(18): p. 4958-4966.
74. Richardson, D., et al., *Two-Beam Femtosecond Rotational CARS for One-Dimensional Thermometry in a Turbulent, Sooting Jet Flame.* AIAA, 2017.
75. Retter, J.E., G.S. Elliott, and S.P. Kearney, *Dielectric-barrier-discharge plasma-assisted hydrogen diffusion flame. Part 1: Temperature, oxygen, and fuel measurements by one-dimensional fs/ps rotational CARS imaging.* Combustion and Flame, 2018. **191**: p. 527 - 540.

76. Richardson, D.R., S.P. Kearney, and D.R. Guildenbecher, *Post-Detonation Fireball Thermometry via 1D Rotational CARS*, in *AIAA Scitech 2020 Forum*. 2020, American Institute of Aeronautics and Astronautics.
77. Kearney, S.P., et al., *Simultaneous Temperature/Pressure Monitoring in Compressible Flows using Hybrid fs/ps Pure-Rotational CARS*, in *AIAA Scitech 2020 Forum*. 2020, American Institute of Aeronautics and Astronautics.
78. Retter, J.E., D.R. Richardson, and S.P. Kearney, *Hydrogen thermometry in aluminized propellant burns by hybrid fs/ps coherent anti-Stokes Raman scattering*, in *AIAA Scitech 2020 Forum*. 2020, American Institute of Aeronautics and Astronautics.
79. Bohlin, A. and C.J. Kliewer, *Communication: Two-dimensional gas-phase coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (2D-CARS): Simultaneous planar imaging and multiplex spectroscopy in a single laser shot.* The Journal of Chemical Physics, 2013. **138**(22): p. -.
80. Courtney, T.L., et al., *Hybrid femtosecond/picosecond pure rotational anti-Stokes Raman spectroscopy of nitrogen at high pressures (1–70 atm) and temperatures (300–1000 K).* Applied Physics Letters, 2019. **114**(10): p. 101107.
81. Bohlin, A. and C.J. Kliewer, *Two-beam ultrabroadband coherent anti-Stokes Raman spectroscopy for high resolution gas-phase multiplex imaging.* Applied Physics Letters, 2014. **104**(3): p. 031107-1-5.
82. Bohlin, A., et al., *Multiparameter spatio-thermochemical probing of flame wall interactions advanced with coherent Raman imaging.* Proceedings of the Combustion Institute, 2017. **36**(3): p. 4557 - 4564.
83. Scherman, M., et al., *Rovibrational hybrid fs/ps CARS using a volume Bragg grating for N2 thermometry.* Opt. Lett., 2016. **41**(3): p. 488-491.
84. Santagata, R., et al., *Ultrafast background-free ro-vibrational fs/ps-CARS thermometry using an Yb:YAG crystal-fiber amplified probe.* Optics Express, 2019. **27**(23): p. 32924-32937.
85. Berthillier, F., B. Barviau, and F. Grisch. *Development of CPP-Femtosecond CARS for 1kHz single-shot thermometry*. in *ECONOS*. 2016. Götborg, Sweden.
86. Barviau, B., et al., *Single-shot 1kHz CPP fs CARS : Insight in parameter dependences and experiments in methane/air premixed flame*, in *Gordon Conference: Laser Diagnostics in combustion*. 2017: Mount Snow, United States.
87. Legros, S., et al., *Single shot 1 kHz CPP fs CARS : Dynamic investigation of a buoyant flame*, in *ECONOS*. 2018: Milan, Italy.
88. Legros, S., B. Barviau, and F. Grisch. *Single-Shot 1 kHz CPP fs CARS : Temperature Measurements From Atmospheric to High Pressure Environments*. in *ECONOS*. 2019. Rouen, France.
89. Matthäus, G., et al., *Ultra-broadband two beam CARS using femtosecond laser pulses.* Vibrational Spectroscopy, 2016. **85**: p. 128 - 133.
90. Ran, Y., et al., *Femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering (fs-CARS) for temperature and concentration measurements on combustion species using a dual output OPCPA.* EPJ Web Conf., 2019. **205**: p. 06010.
91. Kerstan, M., et al., *Two-beam femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering for thermometry on CO2.* Applied Physics Letters, 2017. **110**(2): p. 021116.
92. Ran, Y., et al., *Temperature and gas concentration measurements with vibrational ultra‐broadband two‐beam femtosecond/picosecond coherent anti‐Stokes Raman scattering and spontaneous Raman scattering.* Journal of Raman Spectroscopy, 2019. **50**.
93. Ran, Y., et al., *Femtosecond Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Measurement of Gas Temperature Simultaneously from H 2 , N 2 and CO 2*. 2019. 1-1.
94. Yang, C., et al., *Hybrid femtosecond/picosecond pure-rotational coherent anti-Stokes Raman scattering with chirped probe pulses.* Journal of Raman Spectroscopy, 2017. **48**(12): p. 1881-1886.
95. Yang, C.-B., et al., *Impact of input field characteristics on vibrational femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry.* Appl. Opt., 2018. **57**(2): p. 197-207.
96. Escofet-Martin, D., et al., *Dual-probe 1-d hybrid fs/ps rotational CARS for simultaneous single-shot temperature, pressure, and O_2/N_2 measurements.* Optics Letters, 2020.
97. Escofet-Martin, D., et al., *Simultaneous 1D hybrid fs/ps rotational CARS, phosphor thermometry, and CH* imaging to study transient near-wall heat transfer processes.* Proceedings of the Combustion Institute, 2020.
98. Mecker, N.T., et al., *Optimising hybrid rotational femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (HR-CARS) in nitrogen at high pressures and temperatures.* J. Opt. Soc. Am. B, 2020. **37**.
99. Castellanos, L., et al., *Pure-rotational 1D-CARS spatiotemporal thermometry with a single regenerative amplifier system.* Opt. Lett., 2020. **45**: p. 4662-4665.
100. Hosseinnia, A., et al., *Single-shot fs/ns rotational CARS for temporally and spectrally resolved gas-phase diagnostics.* Proceedings of the Combustion Institute, 2020.
101. Hosseinnia, A., et al., *Simultaneous temporally and spectrally resolved Raman coherences with single-shot fs/ns rotational CARS.* Optics Letters, 2020. **45**(2): p. 308-311.
102. Hornung, T., et al., *Prospect of temperature determination using degenerate four-wave mixing with sub-20 fs pulses.* Journal of Raman Spectroscopy, 2004. **35**(11): p. 934-938.
103. Lavorel, B., et al., *Analysis of femtosecond Raman-induced polarization spectroscopy (RIPS) in N2 and CO2 by fitting and scaling laws.* Journal of Raman Spectroscopy, 2000. **31**(1‐2): p. 77-83.
104. Tran, H., et al., *Temperature measurement in gas mixtures by femtosecond Raman-induced polarization spectroscopy.* Journal of Raman Spectroscopy, 2003. **34**(12): p. 994-998.
105. Frey, H.M., et al., *Femtosecond nonresonant degenerate four-wave mixing at atmospheric pressure and in a free jet.* Applied Physics B, 1999. **68**(4): p. 735-739.
106. Tran, H., et al., *Determination of concentrations in ternary and quaternary molecular gas mixtures using femtosecond Raman spectroscopy.* Journal of Raman Spectroscopy, 2002. **33**(11‐12): p. 872-876.
107. Kearney, S. and J. Serrano, *Femtosecond Pure-Rotational Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Gas-Phase Diagnostics*, in *49th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition*. 2011.

108. Sarkisov, O.M., et al., *Femtosecond Raman-induced polarisation spectroscopy of coherent rotational wave packets: D2, N2 and NO2.* Chemical Physics Letters, 1999. **303**(5): p. 458-466.
109. Lang, T., K.-L. Kompa, and M. Motzkus, *Femtosecond CARS on H2.* Chemical Physics Letters, 1999. **310**(1-2): p. 65 - 72.
110. Lang, T., et al., *High resolution femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering: Determination of rotational constants, molecular anharmonicity, collisional line shifts, and temperature.* Journal of Chemical Physics, 2001. **115**(12): p. 5418-5426.
111. Knopp, G., et al., *Pressure-dependent N2 Q-branch fs-CARS measurements.* Journal of Raman Spectroscopy, 2002. **33**(11-12): p. 861-865.
112. Wrzesinski, P.J., et al., *Time-resolved femtosecond CARS from 10 to 50 Bar: collisional sensitivity.* Journal of Raman Spectroscopy, 2013. **44**(10): p. 1344-1348.
113. Knopp, G., et al., *Collision induced rotational energy transfer probed by time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering.* The Journal of Chemical Physics, 2003. **118**(18): p. 8223-8233.
114. Wrzesinski, P.J., et al., *High Pressure fs-CARS Measurements*. 2012.
115. Roy, S., et al., *Effects of N2-CO polarization beating on femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy of N2.* Applied physics Letters, 2009. **94**(14): p. (144101)-1-3.
116. Pestov, D., et al., *Femtosecond CARS of methanol–water mixtures.* Journal of Raman Spectroscopy, 2006. **37**(1‐3): p. 392-396.
117. Kulatilaka, W.D., J.R. Gord, and S. Roy, *Effects of O2-CO2 polarization beating on femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering (fs-CARS) spectroscopy of O2.* Applied Physics B, 2011. **102**(1): p. 141-147.
118. Chen, T.Y., et al., *1-D imaging of rotation-vibration non-equilibrium from pure rotational ultrafast coherent anti-Stokes Raman scattering.* Optics Letters, 2020. **45**: p. 4252-4255.
119. Miller, J.D., et al., *Communication: Time-domain measurement of high-pressure N2 and O2 self-broadened linewidths using hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering.* The Journal of Chemical Physics, 2011. **135**(20): p. 201104.
120. Bohlin, A., B.D. Patterson, and C.J. Kliewer, *Communication: Simplified two-beam rotational CARS signal generation demonstrated in 1D.* The Journal of Chemical Physics, 2013. **138**(8): p. 081102.
121. Kearney, S.P., *Hybrid fs/ps rotational CARS temperature and oxygen measurements in the product gases of canonical flat flames.* Combustion and Flame, 2015. **162**(5): p. 1748 - 1758.
122. Dedic, C. and J. Michael, *Evaluation of vibrational excitation in a microwave plasma enhanced flame using hybrid fs/ps CARS.* AIAA, 2018.
123. Bohlin, A., et al., *Development of two-beam femtosecond/picosecond one-dimensional rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy: Time-resolved probing of flame wall interactions.* Proceedings of the Combustion Institute, 2015. **35**(3): p. 3723 - 3730.
124. Richardson, D., M. Kunzler, and D. Guildenbecher. *Hydrogen Femtosecond Vibrational CARS Thermometry in Solid Propellant Flames*. in *Imaging and Applied Optics 2018 (3D, AO, AIO, COSI, DH, IS, LACSEA, LS\&C, MATH, pcAOP)*. 2018. Optical Society of America.
125. Courtney, T.L., et al., *Generation of narrowband pulses from chirped broadband pulse frequency mixing.* Optics Letters, 2019. **44**(4): p. 835-838.
126. Richardson, D.R., et al., *Comparison of chirped-probe-pulse and hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering for combustion thermometry.* Applied Optics, 2017. **56**(11): p. E37-E49.
127. Retter, J.E., D.R. Richardson, and S.P. Kearney, *Rotational hydrogen thermometry by hybrid fs/ps coherent anti-Stokes Raman scattering in the plume of a burning metalized propellant.* Applied Physics B, 2020. **126**(5): p. 83.
128. Nafa, M., *Spectroscopie DRASC en régime hybride fs/ps à haute cadence (kHz) appliquée à la thermométrie des gaz*. 2017.
129. Miller, J.D., et al., *Interference-free gas-phase thermometry at elevated pressure using hybrid femtosecond/picosecond rotational coherent anti-Stokes Raman scattering.* Opt. Express, 2012. **20**(5): p. 5003-5010.
130. Gu, M., A. Satija, and R.P. Lucht, *Effects of moderate pump and Stokes chirp on chirped-probe pulse femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry.* AIAA, 2018.
131. Richardson, D.R., *Single-Laser-Shot Femtosecond Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Temperature and concentration Measurements in Reacting Flows*. 2012, Purdue University Graduate School.
132. Dennis, C.N., *Applications of femtosecond coherent anti-stokes Raman scattering in combustion*, in *Mechanical Engineering*. 2014, Purdue University.
133. Lang, T. and M. Motzkus, *Single-shot femtosecond coherent anti-Stokes Raman-scattering thermometry.* J. Opt. Soc. Am. B, 2002. **19**(2): p. 340-344.
134. Roy, S., et al., *Temperature measurements in reacting flows by time-resolved femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering (fs-CARS) spectroscopy.* Optics Communications, 2008. **281**(2): p. 319 - 325.
135. Legros, S., et al. *DRASC 1kHz mono-coup a sonde a derive de frequence : etude dynamique d'une flamme de diffusion a structures coherentes*. in *16eme Congres Francophone de Techniques Laser pour la mecanique des fluides*. 2018. Dourdan, France.
136. Kulatilaka, W.D., et al., *One-dimensional single-shot thermometry in flames using femtosecond-CARS line imaging.* Opt. Lett., 2011. **36**(21): p. 4182-4184.
137. Thomas, L.M., *Combustion measurements using femtosecond coherent anti-stokes raman scattering*. 2017, Purdue university.
138. Bangar, D.S., *Single-Laser-Shot Femtosecond Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Temperature Measurements at 5 kHz in a Jet Diffusion Flame*. 2012, Purdue University Graduate School.
139. Kulatilaka, W.D., et al. *High-Bandwidth, One-Dimensional Thermometry in Flames Using Femtosecond Line-CARS.* in *Spring Technical Meeting of the Central States Section of the Combustion Institute*. 2012.

Chapitre 2 :
Etat de l'art de la Fluorescence Induite par Laser en régimes nanoseconde, picoseconde et femtoseconde

Table des matières

2.1 PRINCIPE DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER 51
2.1.1 Modèle à deux niveaux 52
2.1.2 Régime linéaire de fluorescence 56
2.1.3 Autres régimes de fluorescence 57
2.1.3.1 LIF par prédissociaton (LIPF) 57
2.1.3.2 Spectroscopie par perte contrôlée par photoionisation 58
2.1.4 Étalonnage du signal de fluorescence en régime linéaire 59
2.2 DEVELOPPEMENT DE LA LIF 60
2.2.1 Impulsions spectralement étroites 60
2.2.1.1 Régime nanoseconde 60
2.2.1.2 LIF en régime picoseconde 67
2.2.2 Impulsions lasers à spectre large : LIF en régime fs 70
2.2.2.1 LIF femtoseconde sur les atomes 72
2.2.2.2 Diagnostic LIF sur molécules diatomiques 83
2.3 CONCLUSION 97
2.4 REFERENCES 99

Le diagnostic DRASC détaillé dans le chapitre 1 permet de doser des molécules majoritaires. La détectivité limite atteinte par ce processus est de l'ordre de 1% en fraction molaire. Bien que cette détectivité offre un potentiel en termes d'analyse des écoulements réactifs et non-réactifs, ce diagnostic n'est pas approprié pour doser des espèces chimiques à l'état de trace (i.e. ~ ppm). Mesurer ces espèces chimiques est néanmoins de première importance pour quantifier les mécanismes réactionnels. Les intermédiaires réactionnels, comme OH et les atomes (O, N, H…) le plus souvent à l'état de trace, jouent un rôle prépondérant dans l'avancement des mécanismes réactionnels. Les polluants (NO, CO…), qu'ils soient intermédiaires de réaction ou produits finaux des réactions de combustion, sont quant à eux présents avec des faibles teneurs, typiquement inférieures à 1000 ppm. Disposer d'une méthode de mesure permettant un dosage quantitatif de ces composés chimiques est donc une étape indispensable.

Parmi les techniques de mesure existantes, la Fluorescence Induite par Laser (LIF en anglais pour Laser-induced Fluorescence), est un diagnostic à privilégier grâce à ses propriétés attrayantes. Ce diagnostic optique est basé sur un processus d'interaction laser/matière à deux étapes : une absorption du rayonnement incident par la molécule cible suivie d'une émission spontanée de lumière appelée fluorescence. Par le dosage de composés chimiques aux propriétés d'absorption efficaces et à même concentration, l'intensité du signal de fluorescence est grande, ce qui permet de doser les espèces minoritaires de très faible concentration. Ce diagnostic optique présente également l'avantage de mesurer des concentrations instantanées avec une excellente résolution spatiale grâce à l'utilisation de sources lasers

impulsionnelles de faible durée temporelle. De plus, les arrangements optiques utilisés permettent d'effectuer des mesures locales, mais également le long d'une ligne (1D) et des mesures en image (2D).

A ce jour, la LIF est utilisée avec des impulsions lasers nanosecondes par de nombreux groupes de recherche. Depuis les années 2000, les progrès réalisés sur les sources lasers picosecondes ont ouvert de nouvelles perspectives dans le dosage de composés chimiques. Encore plus récemment, i.e. depuis le début des années 2010, l'arrivée de nouvelles sources lasers commerciales énergétiques à impulsions ultra-courtes (femtoseconde) ouvre de nouvelles perspectives de mesure. Pour illustrer ce propos, plusieurs molécules comme le polluant CO ont déjà fait l'objet d'études détaillées de LIF femtoseconde. Ces études, bien qu'intéressantes, n'ont pas encore été axées sur la détection de l'oxyde d'azote (NO), molécule considérée comme un polluant de grande importance car agissant négativement sur la chimie de l'atmosphère et sur la santé des êtres humains.

L'objectif du présent chapitre est de détailler le développement du diagnostic LIF en régimes nanoseconde, picoseconde et femtoseconde et son application sur plusieurs espèces chimiques. Le contenu du chapitre est structuré comme suit. Le mécanisme de base du phénomène de fluorescence induite par laser est initialement abordé avec un modèle « simple » à deux niveaux. Ce modèle est le point de départ inévitable pour l'explication des observations en LIF nanoseconde et est d'une grande utilité à la compréhension du mécanisme d'interaction entre la molécule cible et l'énergie lumineuse apportée dans le milieu. Dans une deuxième étape, un état de l'art sur les domaines d'application de la LIF dans les différents régimes temporels d'excitation allant de la nanoseconde à la femtoseconde est présenté et discuté. Le cas du dosage de NO servira d'exemple pour illustrer les études réalisées en régime nanoseconde. Les améliorations des performances obtenues en régime d'excitation picoseconde sur plusieurs espèces chimiques sont ensuite abordées. L'intérêt de la LIF dans le domaine femtoseconde sera ensuite évoqué au travers de récentes études. Finalement, la comparaison des performances de la LIF avec les différents régimes d'excitation servira de point de départ à la classification et à l'analyse des résultats observés pendant mes travaux de recherche.

2.1 Principe de la fluorescence induite par laser

Ce diagnostic de mesure consiste à exciter par le biais d'une impulsion laser une espèce chimique fluorescente sonde. Une fois excitée, celle-ci va se désexciter au moyen de différents mécanismes de relaxation radiatif et non-radiatif. L'un des processus radiatifs important à considérer consiste en la redescente de la population contenue dans l'état supérieur de la molécule vers son état de base par émission spontanée de quantum d'énergie. Mesurer les caractéristiques de cette émission de lumière appelée fluorescence offre des perspectives de mesure de grandeurs scalaires locales comme la concentration et la température.

En régime nanoseconde, la longueur d'onde de l'impulsion laser est accordée sur une transition d'absorption de la molécule. Cette longueur d'onde correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie. La molécule va absorber l'énergie d'un photon (processus d'excitation à un photon) ou de plusieurs photons (processus d'excitation à plusieurs photons) pour transférer une partie de la population du niveau fondamental vers le niveau supérieur. Une fraction de la population résidant dans l'état supérieur retournera ensuite vers son état fondamental via différents processus radiatif et non-radiatif. Pour une meilleure clarté de ce mécanisme physique, les étapes d'absorption et de fluorescence sont représentés sur la figure 2. 1 a).

L'émission de fluorescence se compose alors de bandes d'émission, chacune étant référencée aux transitions permises pendant la relaxation de la molécule retournant sur son état initial. L'intensité des différentes transitions sera fonction de la probabilité de réémission de lumière, celle-ci dépendant des règles de

sélection permises. Pour illustration, le spectre d'émission de NO est présenté sur la figure 2. 1(b). Une analyse de ce spectre de fluorescence en forme et en amplitude, couplée à d'autres paramètres physiques constituera le point de départ pour la mesure de la concentration et/ou la température du milieu.

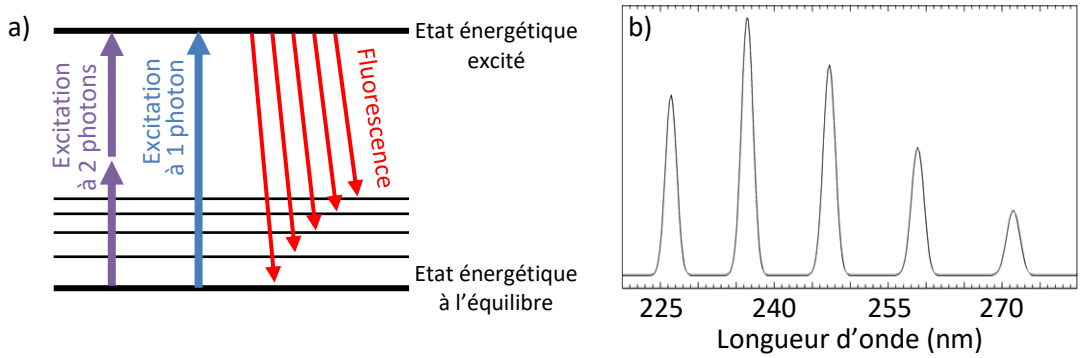


figure 2. 1 : Processus d'absorption et d'émission de lumière par LIF (a), spectre d'émission de fluorescence de NO (b). Le spectre d'émission correspond à un spectre d'émission de NO thermalisé à 300 K simulé avec le logiciel LIFBASE©.

Depuis plusieurs décades, la LIF a été développée dans un régime d'impulsion nanoseconde. Ce diagnostic laser a été utilisé pour améliorer nos connaissances sur les mécanismes physico-chimiques interagissant dans les milieux réactifs. Le lecteur pourra se référencer aux recueils d'articles détaillant la théorie de la LIF [1, 2]. À ce jour, de nombreuses espèces ont été dosées. On peut citer les atomes O, H, N, C, les molécules diatomiques comme OH, CO, NO, C_2, NH, CH… mais également des chaines moléculaires plus complexes comme les aromatiques et les cétones. Dans le cadre de mon étude, je m'intéresserai aux stratégies de mesure utilisées pour doser certaines de ces molécules d'intérêt.

Une première stratégie de mesure consiste à exciter des niveaux vibrationnels contenus dans un même état électronique. Le faible écart d'énergie entre ces niveaux d'énergie nécessitera l'utilisation d'une impulsion laser située dans le domaine spectral visible lointain - infrarouge. Cette stratégie de mesure est cependant peu utilisée en raison des contraintes rencontrées. Premièrement, les probabilités des transitions dans le domaine infrarouge sont faibles ce qui donne des signaux de fluorescence peu intenses. Deuxièmement, les molécules contenues dans le bain moléculaire réactif peuvent être la source de rayonnement lumineux venant interférer avec le signal de fluorescence de la molécule cible. Finalement, une absorption partielle de l'impulsion laser par des transitions intenses de CO_2 et H_2O pourra être observée dans le bain moléculaire. Cette absorption aura pour conséquence de modifier l'intensité de l'impulsion laser pendant son transport jusqu'au volume de mesure et dans certains cas rendra impossible la quantification de l'intensité du signal de fluorescence suite à des effets de « trapping » entre le volume de mesure et le système de détection.

2.1.1 Modèle à deux niveaux

Ce modèle met en jeu deux niveaux d'énergie de la molécule cible, le premier d'énergie E_1 et de population N_1 (niveau rovibrationnel de l'état électronique fondamental) et le second d'énergie E_2 et de population N_2 (niveau rovibrationnel de l'état électronique supérieur). Le schéma du modèle à deux niveaux est représenté sur la figure 2. 2. Un photon incident d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ est initialement absorbé pour effectuer un transfert de population de l'état 1 vers l'état 2. La population amenée dans l'état supérieur se relaxera ensuite par divers transferts d'énergie radiatives et non-radiatives.

Les mécanismes radiatifs intervenant dans ce modèle sont :

- W_{12} (s^{-1}) et W_{21} (s^{-1}) sont respectivement le taux d'absorption stimulée provoquant le transfert de population sur le niveau excité, et le taux d'émission stimulée provoquant une émission de photons de même énergie que le photon incident.
- A_{21} (s^{-1}) est le taux d'émission spontanée représenté par le coefficient d'Einstein *A*. Ce terme caractérise la fluorescence.

En fonction des molécules fluorescentes sondées, des processus supplémentaires de désexcitation non radiatives peuvent apparaitre et rentrer en concurrence avec la fluorescence.

- Q_{21} (s^{-1}) représente le taux de désexcitation collisionnelle (collisional quenching en anglais) correspondant au transfert d'énergie par collisions avec les molécules contenues dans le bain moléculaire. Ce paramètre sera fonction de la pression, la température et des partenaires de collision.
- W_{2i} (s^{-1}) ($i \neq 1$) est le taux de photoionisation correspondant à l'arrachement d'un électron de la molécule cible. Ce paramètre est fonction de l'énergie de l'impulsion laser.
- *P* (s^{-1}) est le taux de prédissociation de la molécule cible. Il représente la probabilité de transfert de population contenue dans le niveau supérieur vers un état de prédissociation, c'est-à-dire vers le continuum d'un niveau voisin de même énergie. Ceci amène une perte vis à vis de la population se relaxant par émission spontanée.

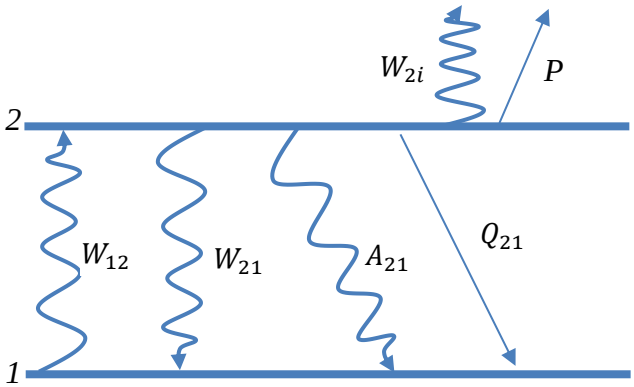


figure 2. 2 : Modèle simplifiée de fluorescence à deux niveaux.

D'autres mécanismes physiques peuvent également participer au bilan d'énergie entre les deux niveaux. Le processus de photodissociation en particulier peut provoquer des ajouts de molécules cibles suite à des mécanismes réactionnels créés par des échanges d'énergie entre l'impulsion laser et certaines molécules du bain moléculaire (par exemple $CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O$). Un apport d'énergie trop important peut également être à l'origine de mécanismes de saturation du signal. Toutes les notations utilisées par la suite pour détailler ces mécanismes de transfert d'énergie proviennent de la référence [1].

Enfin, des mécanismes de transfert d'énergie non-radiatifs non inclus dans le modèle à deux niveaux peuvent également provoquer des changements de la distribution interne de population contenue dans l'état supérieur. Les transferts d'énergie appariés à des transferts d'énergie entre les niveaux rotationnels contenues dans un état vibrationnel donné seront définis par l'acronyme RET (Rotational Energy Transfer), alors que les transferts d'énergie entre les niveaux vibrationnels d'un même état électronique seront définis par le symbole VET (Vibrational Energy Transfer).

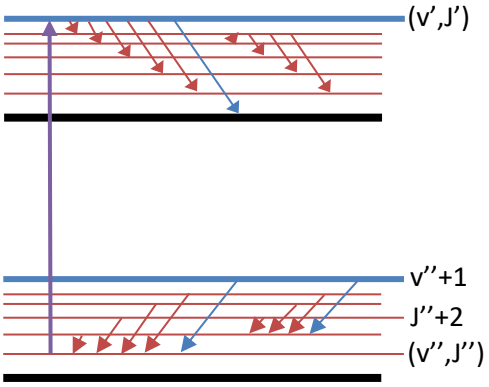


figure 2. 3 : Schéma simplifié des transferts d'énergies rotationnelles et vibrationnelles intervenant pendant le diagnostic de LIF. Les niveaux et transferts rotationnels sont représentés en rouge tandis que les niveaux et transferts vibrationnels sont indiqués en bleu.

Selon les conditions expérimentales explorées, ces transferts d'énergie intramoléculaire interagiront avec des efficacités différentes. Ils auront principalement pour fonction de redistribuer la population de l'état supérieur 2 vers une distribution à l'équilibre thermique (distribution de Boltzmann). Les niveaux d'énergie rotationnels et vibrationnels ainsi repeuplés se désexciteront par émission spontanée et par transferts collisionnels. Pour un modèle à deux niveaux, les processus RET et VET sont bien évidemment ignorés. Selon le degré de complexité désiré pour simuler la fluorescence de la molécule cible, des modèles à N jusqu'à 5 niveaux ont été d'abord développés dans le passé pour tenir compte de ces transferts d'énergie [3]. L'augmentation des performances des outils informatiques actuels amène au développement de modèles à N niveaux, modèle autorisant une description détaillée des propriétés spectroscopiques de la molécule cible.

En revenant au modèle à deux niveaux et en utilisant le diagramme de la figure 2. 2, les cinétiques des populations N_1 et N_2 sont déduites des équations différentielles déterminées à partir du bilan d'énergie entre les niveaux considérés (bilan d'Einstein), en supposant une conservation de la population totale dans le système (Eq 2. 1).

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -N_1(t) * W_{12} + N_2(t) * (W_{21} + A_{21} + Q_{21}) \quad (a)$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = N_1(t) * W_{12} - N_2(t) * (W_{21} + A_{21} + Q_{21} + P + W_{2i}) \quad (b) \qquad \text{(Eq 2. 1)}$$

$$N_{total} = N_1(t) + N_2(t) = N_1^0 \quad (c)$$

Dans le cas d'une absorption à un photon, les coefficients associés au taux d'absorption et d'émission stimulée W_{ij} sont définis par l'équation (Eq 2. 2) B_{ij} ($cm^2cm^{-1}J^{-1}$) représentent les coefficients d'Einstein, c'est-à-dire les probabilités de transfert associées aux deux mécanismes et I_ν est l'intensité spectrale du laser ($Jcm^{-1}s^{-1}$). Notons que les coefficients d'Einstein associés à l'absorption et à l'émission stimulée sont reliés par le principe de la balance détaillée qui stipule $g_1 B_{12} = g_{21} B_{21}$ avec g_i représentant la dégénérescence du niveau *i*.

Pour une absorption à deux photons (c'est-à-dire une utilisation de deux photons d'énergie dont la somme d'énergie correspond à l'écart d'énergie entre les deux niveaux d'énergie E_1 et E_2), le coefficient W_{ij} est déterminé par la relation (Eq 2. 3). h est la constante de Planck, ν la fréquence du photon de l'impulsion laser et α_{12} la section efficace d'absorption à deux photons.

$$W_{ij} = B_{ij} I_\nu \qquad \text{(Eq 2. 2)}$$

$$W_{ij} = \frac{\alpha_{ij} * {I_\nu}^2}{h * \nu} \qquad \text{(Eq 2. 3)}$$

Plusieurs hypothèses sont utilisées pour résoudre ce système d'équations. La première hypothèse suppose qu'à l'instant t=0, la population se trouve dans le niveau 1. La population dans le niveau 2 est donc à cet instant nulle $N_2(t = 0) = 0$. En supposant une absence de photoionisation, de photo dissociation et de prédissociation ($P = W_{2i} = 0$) et de réactions chimiques pendant la durée d'absorption, la sommation des équations du système (Eq 2. 1) fait apparaitre la relation *(*Eq 2. 4*)* suivante :

$$\frac{dN_1(t)}{dt} + \frac{dN_2(t)}{dt} = 0 \quad \rightarrow \quad N_1(t) + N_2(t) = cte = N_1^0 \qquad \text{(Eq 2. 4)}$$

En combinant cette relation à l'équation (Eq 2. 1) *(b)*, $N_1(t)$ est remplacé par $N_1^0 - N_2(t)$. L'équation différentielle obtenue peut alors se résoudre en choisissant comme solution particulière le cas $N_2(t = 0) = 0$ ce qui donne la relation (Eq 2. 5).

$$N_2(t) = \frac{N_1^0 * W_{12}}{W_{12} + W_{21} + A_{21} + Q_{21}} * \left(1 - e^{-(W_{12} + W_{21} + A_{21} + Q_{21}) * t}\right) \qquad \text{(Eq 2. 5)}$$

Il est possible de simplifier cette expression en supposant [4]:

- $(W_{12} + W_{21} + A_{21} + Q_{21}) * t << 1$ (l'excitation vient de débuter)
- Le coefficient d'absorption W_{12} est constant pour t > 0.

La population $N_2(t)$ va suivre une évolution linéaire en temps :

$$N_2(t) = N_1^0 * W_{12} * t \qquad \text{(Eq 2. 6)}$$

Pour des valeurs grandes de t, correspondant au cas où la durée d'interaction avec l'impulsion laser est grande devant les durées caractéristiques des mécanismes d'absorption et de relaxation de la molécule cible, un état d'équilibre est atteint (Eq 2. 7) *:*

$$N_2(t) = \frac{N_1^0 * W_{12}}{W_{12} + W_{21} + A_{21} + Q_{21}} \qquad \text{(Eq 2. 7)}$$

Cette expression peut être réarrangée comme (Eq 2. 8) :

$$N_2(t) = N_1^0 * \frac{W_{12}}{W_{12} + W_{21}} * \frac{1}{1 + \frac{A_{21} + Q_{21}}{W_{12} + W_{21}}} \qquad \text{(Eq 2. 8)}$$

Appliqué aux mécanismes d'absorption à un et deux photons, la combinaison de cette expression avec les relations (Eq 2. 2) et *(Eq 2. 3)* permet de donner l'évolution de la population de l'état 2 :

$$N_2(t)_{1\,photon} = N_1^0 * \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} * \frac{1}{1 + \frac{(A_{21} + Q_{21})}{I_\nu * (B_{12} + B_{21})}} = N_1^0 * \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} * \frac{1}{1 + \frac{{I_\nu}^{sat}}{I_\nu}} \qquad \text{(Eq 2. 9)}$$

$$N_2(t)_{2\ photons} = N_1^0 * \frac{\frac{\alpha_{12} * {I_\nu}^2}{h * \nu}}{\frac{\alpha_{12} * {I_\nu}^2}{h * \nu} + A_{21} + Q_{21}} \qquad \text{(Eq 2. 10)}$$

En remarquant que la section efficace d'absorption à deux photons est plus faible que la section d'absorption à un photon et que le coefficient d'émission stimulé est du même ordre de grandeur, on peut négliger ces termes devant les termes d'émission spontanée et/ou de quenching, ce qui amène à transformer l'équation (Eq 2. 10) en :

$$N_2(t) = \frac{N_1^0}{h * \nu} * {I_\nu}^2 * \frac{\alpha_{12}}{A_{21} + Q_{21}} \qquad \text{(Eq 2. 11)}$$

En introduisant les paramètres caractéristiques de la collection (volume de mesure V_{mesure}, angle solide de collection $\Omega/(4\pi)$ …), le signal de fluorescence s'exprimera finalement comme :

$${S_F}^{2\rightarrow1}(t) = f°(collection) * N_2(t) * A_{21} = \frac{\Omega}{4 * \pi} * V_{mesure} * N_2(t) * A_{21} \qquad \text{(Eq 2. 12)}$$

2.1.2 Régime linéaire de fluorescence

Pour un régime d'absorption à un photon et avec une utilisation d'une irradiance laser faible, $I_\nu \ll {I_\nu}^{sat}$, l'équation (Eq 2. 9) se simplifie en :

$$N_2(t) = N_1^0 * B_{12} * I_\nu * \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \qquad \text{(Eq 2. 13)}$$

Le signal de fluorescence s'exprime par :

$${S_F}^{2\rightarrow1} = \frac{\Omega}{4\pi} * V_{mesure} * N_1^0 * B_{12} * I_\nu * \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \qquad \text{(Eq 2. 14)}$$

où le terme $A_{21}/(A_{21}+Q_{21})$ représente le **rendement de fluorescence** ou facteur de Stern-Vollmer [4]. Le signal de fluorescence varie linéairement avec l'irradiance de l'impulsion laser. Il est à noter que le quenching collisionnel intervient dans l'équation. Ce taux de quenching est déterminé par la connaissance de la densité du milieu, i.e. la pression et de la composition chimique du milieu analysé. Il s'exprime comme :

$$Q_i = \sum_q {k_q}^i * n_q \qquad \text{(Eq 2. 15)}$$

où k_q est le quenching collisionnel de l'espèce i par l'espèce q et n_q est la densité de molécules de l'espèce q. Ces taux de quenching sont mesurés expérimentalement en effectuant une mesure de la durée de décroissance du signal de fluorescence. Cette durée de décroissance représente l'inverse de la durée de vie globale regroupant la durée de vie naturelle de la fluorescence plus la durée de vie du processus collisionnel.

Le régime d'une absorption à deux photons impose une variation non-linéaire du signal de fluorescence avec l'énergie laser. En régime non-saturé, ce mécanisme met en jeu les mêmes processus physiques que lors d'une absorption à un photon. Cependant, la fonction reliant le signal de fluorescence

avec l'irradiance laser suit une loi quadratique. En combinant les équations *(Eq 2. 10)* et *(Eq 2. 12)*, le signal de fluorescence s'exprime comme :

$$S_F{}^{2\to1} = \frac{\Omega}{4\pi} * V_{mesure} * \frac{N_1^0}{h * \nu} * I_\nu{}^2 * \frac{\alpha_{12}}{A_{21} + Q_{21}} * A_{21} \qquad \text{(Eq 2. 16)}$$

Comme la section d'absorption à deux photons est plus faible que la section d'absorption à un photon, une illumination de la molécule cible avec une impulsion laser plus énergétique sera nécessaire pour obtenir une intensité de fluorescence comparable à celle mesurée lors d'une absorption à un photon. Par contre, l'augmentation de cette irradiance laser pourra mettre en défaut l'hypothèse d'avoir des mécanismes d'ionisation et/ou de photodissociation négligeables. Si tel est le cas, une déviation de la dépendance du signal de fluorescence selon une fonction quadratique sera observée.

Dans le cadre de ma thèse, les mesures LIF sur NO (voir chapitre 4) ont été réalisées avec des irradiances lasers permettant de se placer dans les régimes linéaires (absorption à un photon) ou quadratique (absorption à deux photons). Une quantification des seuils d'énergie à ne pas dépasser est alors nécessaire. De même, les mécanismes physiques à l'origine de la déviation de ces lois d'évolution doivent être identifiés et qualifiés.

2.1.3 Autres régimes de fluorescence

Lorsque l'irradiance de l'impulsion laser est trop élevée, il est observé une déviation du signal de fluorescence par rapport à la loi linéaire en intensité (ou en puissance carrée pour une excitation à deux photons). Certains effets, considérés jusqu'à présent négligeables (prédissociation, ionisation de la molécule cible) vont modifier le comportement du signal de fluorescence. Le mécanisme de prédissociation provoquera un transfert de population de l'état excité vers un troisième état électronique entrainant une dissociation d'une partie des molécules sondes. L'ionisation, quant-à-elle, modifiera la structure chimique de la molécule cible et réduira la concentration des molécules sondes retournant par voie radiative sur leur état de base. Selon le niveau d'irradiance et l'importance des mécanismes de dissociation et d'ionisation, la mesure LIF sera plus ou moins intrusive car elle entrainera une modification de la composition chimique du milieu.

2.1.3.1 LIF par prédissociaton (LIPF)

Si l'on observe une intersection entre deux niveaux d'énergie potentielle d'une molécule dans ses états excités, l'une d'entre elle correspondant à un état stable (présentant un minimum d'énergie) et l'autre instable (ne présentant pas de minimum d'énergie), il existe une probabilité non nulle pour que la population contenue dans l'état excitée stable soit transférée vers l'état instable. S'ensuit alors une dissociation partielle des molécules sondes présentes sur ce nouvel état. Ce processus est alors appelé mécanisme de prédissociation. Le taux de prédissociation associé à ce mécanisme physique est une grandeur scalaire intrinsèque de la molécule et n'est pas fonction de la composition du milieu. Lors de l'apparition de ce mécanisme, on aura alors l'expression P >> Q. Comme A < Q, la perte de population par prédissociation sera dominante. La prise en compte de ce mécanisme dans les équations d'évolution des populations des deux niveaux 1 et 2 modifiera l'expression (Eq 2. 4) en :

$$\frac{dN_1(t)}{dt} + \frac{dN_2(t)}{dt} = -N_2(t) * P \qquad \text{(Eq 2. 17)}$$

La détermination du signal de fluorescence s'appuiera alors sur deux approches, toutes deux convergeant vers le même résultat [1]. La première approche consiste à considérer un faible « taux de pompage », i.e. une quantité faible de molécules transférées de l'état fondamental vers l'état supérieur devant la population globale. La population transférée sur l'état de prédissociation sera supposée négligeable devant la population totale pendant la phase d'absorption. La seconde approche consiste à résoudre le système d'équations (Eq 2. 1) modifiée par (Eq 2. 17) et à analyser le résultat final lorsque N_2 tend vers une valeur constante. De manière similaire à la première approche, la population de l'état initial est supposée rester la même (cas d'une absorption faible). En considérant $P \gg Q \gg A$, l'équation s'exprimera alors comme :

$$S_F{}^{2\to1} = \frac{1}{c} * \frac{\Omega}{4\pi} * V_{mesure} * N_1^0 * B_{12} * I_\nu * \frac{A_{21}}{P} \qquad \text{(Eq 2. 18)}$$

Dans ce régime de fluorescence, le taux de quenching disparait de l'équation et les processus collisionnels peuvent être ignorés [5]. Cependant, d'autres facteurs rendent la mesure difficile à exploiter. Tout d'abord, le rapport A_{21}/P sera faible, ce qui nécessitera une irradiance de l'impulsion laser élevée et pourra par voie de conséquence déclencher d'autres effets de désactivation. Deuxièmement, dans le cas où le taux de quenching est du même ordre que celui associé à la prédissociation (Q ~ P), condition apparaissant avec des impulsions lasers nanosecondes appliquées à des molécules fluorescentes à pression élevée, l'équation (Eq 2. *18*) ne pourra plus être applicable. Troisièmement, cette approche est également réduite lors de l'excitation d'espèces chimiques ayant un état de prédissociation de longue durée de vie [1].

2.1.3.2 Spectroscopie par perte contrôlée par photoionisation

Ce régime de fluorescence est similaire à la LIPF. Il consiste en une perte de population du niveau supérieur par un mécanisme physique modifiant la structure chimique de la molécule cible. Un arrachement d'électrons suite aux échanges d'énergie entre la molécule et un processus d'absorption multi-photoniques est à l'origine de cette transformation de la structure chimique. En régime nanoseconde et selon la molécule cible, ce mécanisme physique appelé photoionisation apparaitra essentiellement pendant une absorption à deux photons. Dans les régimes où des impulsions lasers plus courtes temporellement (picoseconde ou femtoseconde) sont utilisées, l'ionisation sera potentiellement observable lors d'une absorption à un photon.

Le taux de photoionisation (s^{-1}) est donné par l'expression suivante :

$$W_{2i} = \frac{\sigma_{2i} * I_i}{h * c * \omega_i} \qquad \text{(Eq 2. 19)}$$

σ_{2i} représente la section efficace de photoionisation du niveau supérieur (m^2), I_i l'irradiance de l'impulsion (W/m^2) et ω_i la fréquence de l'impulsion laser (m^{-1}).

En reprenant l'équation (Eq 2. 1) et en appliquant le même raisonnement que celui présenté pour la LIPF, le signal de fluorescence s'exprimera comme :

$$S_F{}^{2\to1} = \frac{1}{c} * \frac{\Omega}{4\pi} * V_{mesure} * N_1^0 * B_{12} * I_i * \frac{A_{21}}{W_{2i}} \qquad \text{(Eq 2. 20)}$$

Comme pour le cas d'une prédissociation effective, l'expression du signal de fluorescence apparait être indépendante du taux de quenching. Comme pour le cas d'un état prédissociatif, une trop grande irradiance injectée dans le milieu provoquera une ionisation importante, produisant alors une perte de population dans

le niveau supérieur et une diminution significative du signal de fluorescence. L'expression de l'équation (Eq 2. 21) ne sera plus valide car celle-ci suppose une faible perte de population du niveau supérieur.

2.1.4 Étalonnage du signal de fluorescence en régime linéaire

Dans le but de quantifier les signaux de fluorescence, l'étalonnage des signaux de mesure est une étape importante. Cet étalonnage doit être réaliser dans les mêmes conditions que celles utilisées pendant la mesure à effectuer dans le milieu à analyser [6]. Ces spécifications sont :

- Le recouvrement spectral de l'impulsion laser avec la ou les transitions sélectionnées.
- L'efficacité de collection et la réponse en temps du système de détection (caméra, photomultiplicateur …).
- Le signal de bruit du système de détection.
- L'énergie de l'impulsion laser. La mesure de cette énergie doit être faite tir à tir, notamment lors de l'utilisation de sources lasers nanosecondes possédant de fortes fluctuations d'énergie tir-à-tir.
- La bande spectrale de la transmission des filtres optiques, et ce notamment lors de mesures par PLIF où le domaine spectral de collection des signaux de fluorescence doit être sélectionné à l'avance.

De plus, cet étalonnage est destiné à connaître précisément le rendement de fluorescence. Il demande la connaissance de grandeurs physiques comme le taux de quenching qui lui-même est fonction de la température locale, la pression et la composition chimique [6]. Pour évaluer cette grandeur, plusieurs méthodes sont proposées :

- Mesure simultanée de la température du milieu avec un thermocouple (mesure intrusive) ou par un autre diagnostic optique comme la DRASC (mesure non intrusive) [7] ainsi que de la composition en espèces majoritaires.
- Étalonnage du signal de mesure dans un milieu de référence où les grandeurs scalaires température, pression et composition chimique sont préalablement connues.
- Mesure d'un signal de fluorescence résolu en temps. Cette mesure nécessite des impulsions lasers bien plus courtes que la durée de vie de la fluorescence afin de décorréler la durée du processus d'absorption et la durée de l'émission de fluorescence. Des composants optiques répondant très rapidement sont alors requis pour obtenir une résolution temporelle nécessaire à ce diagnostic (photomultiplicateur à tube rapide [7] ou caméra Streak [6]).
- Calcul de la concentration en espèces et de la température par simulation numérique [8].

D'autres mécanismes physiques doivent être pris en compte pour quantifier les signaux de fluorescence [7]. Il s'agit de :

- L'absorption partielle de l'impulsion laser dans le milieu avant d'arriver au volume de mesure. Cette absorption provoque, notamment dans le cas de la PLIF, une modification de la distribution d'énergie de la nappe laser qu'il est nécessaire de corriger lors de l'analyse des mesures LIF.
- L'absorption du signal de fluorescence par le milieu.

2.2 Développement de la LIF

Depuis les études pionnières des années 70, la fluorescence induite par laser a vu ses performances s'améliorer grâce à l'accroissement des performances technologiques des sources lasers commerciales. Du laser à colorant accordable en longueur d'onde au laser Ti:saphir couplé à des étages d'amplification et à un Amplificateur Paramétrique Optique (OPA), en passant par des lasers Nd :YAG couplés à un OPA, chaque innovation technologique a permis de réaliser des progrès significatifs dans l'utilisation de la LIF.

Comme détaillée dans la section 2.1, la fluorescence induite par laser sonde les niveaux d'énergie de la molécule fluorescente qu'il est nécessaire de connaitre au préalable. Pour cela, des notations spectroscopiques associées aux niveaux énergétiques des espèces monoatomiques ou diatomiques sont requises. Pour des atomes, les niveaux d'énergie représentent les états d'énergie des électrons de la couche de valence (niveau électronique, sous-couche électronique, moment orbital, spin…). Pour les molécules diatomiques, leurs états d'énergie caractérisent la distribution des électrons périphériques qui contribuent aux liaisons entre les atomes pour former la molécule, ainsi que par la vibration et la rotation de la molécule. Le lecteur pourra se reporter à l'article de Capitelli et al. [9], qui décrit ces notations.

Dans ce chapitre préparant au développement de la LIF femtoseconde sur la molécule de NO (voir chapitre 4), les études réalisées en régime d'impulsion nanoseconde dédiées au dosage de NO par LIF seront initialement présentées dans ce mémoire afin d'illustrer les performances actuellement atteintes ainsi que les limites d'utilisation. Viennent ensuite les études réalisées avec des impulsions picosecondes et femtosecondes. Comme les études référencées dans la littérature ne sont pas nombreuses, un recueil du potentiel de ces deux approches sera détaillé sur les espèces chimiques ayant déjà fait l'objet d'études. L'objectif final est de recenser les conditions à utiliser pour ces différents régimes d'excitation. Un examen critique de ces conditions permettra de définir les conditions adéquates pour doser NO par LIF femtoseconde. Rappelons que la détection de NO dans un écoulement gazeux réactif ou non réactif sert à plusieurs fonctions :

- L'étude des structures turbulentes subsoniques ainsi que de la vitesse d'écoulement pour des écoulements à Mach > 1. NO est alors utilisé comme un traceur moléculaire fluoresçant [10]. Son utilisation est réalisée en ensemençant artificiellement l'écoulement en NO [11] ou en produisant du NO par photodissociation du N_2 avec présence de O_2 [12], puis à détecter sa fluorescence.
- La mesure de la température par une stratégie de mesure LIF à deux couleurs [13-15] ou à une couleur [14, 16].
- La mesure de la concentration en NO.

2.2.1 Impulsions spectralement étroites

2.2.1.1 Régime nanoseconde

Développée en régime nanoseconde, la LIF a connu un essor important grâce aux sources lasers à colorant associant accordabilité en longueur d'onde et production d'impulsions énergétiques dans le domaine UV-visible. L'utilisation de réseaux de diffraction dispersifs placés dans la cavité oscillateur du laser à colorant permet d'accorder finement la longueur d'onde de l'impulsion laser avec la longueur d'onde de la transition moléculaire à exciter. La transition sélectionnée devra avoir une section efficace d'absorption élevée tout en étant isolée spectralement vis-à-vis des transitions voisines de la molécule cible mais également de celles d'autres molécules pouvant interférer pendant le processus d'absorption [17].

L'étape d'absorption dans le mécanisme de fluorescence induite par laser nécessite une optimisation du transfert de population entre les niveaux d'énergie bas et supérieur. Appliqué à NO, cette étape est généralement réalisée entre l'état électronique $X^2\Pi$ et le premier état électronique $A^2\Sigma$. Le niveau vibrationnel v=0 où la population est la plus importante dans l'état $X^2\Pi$ servira de point de départ. De même, le niveau supérieur à atteindre est le niveau vibrationnel le plus bas, v'=0, de manière à éviter des mécanismes de redistribution de population par transfert d'énergie par VET entre les niveaux vibrationnels voisins. Les niveaux rotationnels sont quant à eux, sélectionnés selon les conditions opératoires des milieux analysés. Une analyse des études parues dans la littérature révèle de nombreuses travaux de LIF sur la détection de NO dans des flammes à pression atmosphérique, que ce soit dans des flammes produites dans des brûleurs à contre-courant [7, 8, 18-22], ou dans des flammes laminaires prémélangées stabilisées sur un poreux (brûleur McKenna) [23-27]. Ces flammes laminaires sont par ailleurs utilisées comme un système d'étalonnage des signaux de fluorescence. La LIF-NO a de plus servi à analyser des milieux réactifs à haute-pression comme ceux des moteurs à combustion interne et des moteurs aéronautiques [28-30].

Une liste non exhaustive des schémas d'excitation recensés dans la littérature scientifique est fournie dans le tableau 2.1 . Les transitions rotationnelles O, P, Q, R, S correspondent aux transitions où l'écart entre les nombres de rotation J (ou N) du niveau bas et du niveau supérieur est -2, -1, 0, +1, +2 respectivement. Par exemple, une transition référencée P(7) $A^2\Sigma(0,0)\leftarrow X^2\Pi$ correspondra à N'' = 7 et N' = 6.

Système électronique	Transitions sondées	Longueur d'onde (nm)	Références
D-X(0,1)	$R_1(26), Q_1(32), P_1(39)$	193,38	[31]
$A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi^{1/2}(0,0)$	$R_1 + Q_{21}(26.5), Q_2 + R_{12}(34.5), P_1(40.5)$	224,815	[24]
	$R_1 + Q_{21}(20)$ ou $R_1 + Q_{21}(21.5)$	225,250	[24, 32]
	$Q_2(26.5)$	225,579	[3, 8, 21, 23, 24, 33]
	$Q_1(22)$	225,632	[16]
	$Q_1 + P_{21}(15), R_2(16)$	225,994	[34]
	$Q_1 + P_{21}(14), Q_2 + R_{12}(21)$ ou $P_1(23.5), Q_1 + P_{21}(14.5), Q_2 + R_{12}(20.5)$	226,034	[3, 24, 27, 28, 33-35]
	$R_1 + Q_{21}(7), P_2 + Q_1(28)$	226,057	[34]
	$Q_1 + P_{21}(13), R_2(15)$	226,069	[34]
	$Q_1 + P_{21}(12), Q_2 + R_{12}(20)$	226,103	[34]
	$P_2 + Q_{12}(1.5 - 4.5)$	226,872	[24]
$A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi^{1/2}(0,1)$	$R_1 + Q_{21}(16.5), P_2 + Q_{12}(32.5), P_{21}(22.5), O_{12}(40.5)$	235,554	[26]
	$P_1(25.5), R_1 + Q_{12}(11.5), Q_1 + P_{21}(17.5)$	235,872	[26]
	$R_1 + Q_{21}(2.5), Q_1 + P_{21}(8.5), Q_2 + R_{12}(17.5)$	236,220	[26, 36]
$A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi^{1/2}(0,2)$	$O_{12}(9), O_{12}(10)$	247,942	[32]

tableau 2. 1 : Récapitulatif des schémas d'excitation sur la molécule de NO par laser à bande spectrale étroite

La sélection de ces transitions rotationnelles repose également sur la nécessité d'obtenir le minimum d'interférences avec le milieu analysé. En effet, de nombreux mécanismes physiques peuvent contribuer à la réduction de l'intensité du signal de fluorescence. Ceux-ci sont :

- L'absorption partielle de l'impulsion laser par le milieu, avant d'atteindre le volume de mesure.
- L'absorption partielle du signal de fluorescence le long de la voie de détection.

- Les interférences des bandes de Schuman-Runge $B^3\Sigma^- - X^3\Sigma^+$ de O_2, dont les transitions rotationnelles se situent dans un domaine spectral similaire voisin.
- Les interférences de CO_2 dont la fluorescence est répartie sur un continuum s'étalant entre 200 et 450 nm.
- Les interférences avec des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) produits dans les flammes riches.
- Les interférences dues aux signaux Raman dans le cas d'analyse de milieux haute-pression.
- La modification du signal de fluorescence par des transferts d'énergie rotationnelle (RET).
- Les pertes d'énergie par transfert d'énergie par collisions (quenching).
- L'élargissement collisionnel et le déplacement spectral, provoquant une modification du recouvrement entre la raie d'absorption et l'impulsion laser.

Une analyse de ces phénomènes sur les schémas d'excitation listés dans le tableau 2.1 est maintenant détaillé.

Atténuation de l'impulsion laser

L'atténuation du laser pendant les mesures LIF sur NO doit être mesurée avant toute expérience. En effet, la plupart des mélanges en combustion atténuent les intensités dans les domaines UV en raison de la présence de $\mathrm{CO_2}$ et $\mathrm{H_2O}$ dans les gaz brûlés. Ces produits de combustion, et notamment $\mathrm{CO_2}$ possèdent une section efficace d'absorption qui augmente avec la température. Pour exemple, les impulsions laser nanosecondes émises à 193 nm, 225 nm et 247 nm peuvent être atténuées de 95%, 25% ou 5% respectivement dans une flamme propane à haute-pression (1-18bar) [32, 37]. Cette atténuation empêche l'utilisation du schéma D-X (193 nm) dans les flammes à pression ambiante et sur les flammes faiblement hydrocarbonées ($\mathrm{H_2}$ ou $\mathrm{CH_4}$). Une excitation de la bande v'' = 0 à 226 nm entraine également une absorption de l'impulsion laser pendant son trajet dans l'écoulement, et plus particulièrement dans les milieux haute-pression. Il devient alors nécessaire d'utiliser une absorption à partir des niveaux vibrationnels v'' = 1 [26] et v'' = 2 [32]. Cependant, la population de ces niveaux d'énergie est plus faible que celle du niveau vibrationnel fondamental, ce qui produit un signal de fluorescence avec un SNR réduit. Malgré ces effets, une absorption à partir du niveau vibrationnel v'' = 0 sera privilégiée. Le seul cas où l'excitation du niveau vibrationnel v'' = 2, combinée à une détection des émissions de fluorescence arrivant sur les niveaux v''=0 et v''=1, sera à considérer est quand l'absorption de l'impulsion laser sera trop élevée sur l'état v''=0 [25, 32, 33]. Ce cas est typique d'écoulements un peu particulier où la teneur en NO est élevée, i.e. supérieure à 1000 ppm. Dans les autres cas, l'absorption de l'impulsion laser commencera à être considérée à partir de $2\mathrm{x}10^{17}$ molécules par $\mathrm{cm^3}$.

Piégeage (trapping) du signal de fluorescence

Le piégeage du signal de fluorescence ou trapping en anglais peut constituer une autre source d'atténuation dans les écoulements où la teneur en NO est importante et où certaines espèces absorbant dans le domaine UV-visible sont présentes. En effet, la fluorescence de la bande A-X de NO se situe dans le domaine UV entre 226 et 320 nm, et peut être en partie réabsorbée par le milieu le long de l'axe situé entre le volume de mesure et le système de détection. Une collection des signaux sur les bandes d'émission (0, 2) ou (0, 3) pourra être envisagée si cette absorption se produit.

Interférences de la fluorescence

Une des molécules pouvant interférer avec la fluorescence de NO est $\mathrm{O_2}$. Selon les conditions de richesse et de positionnement dans la flamme, cette molécule provoque des niveaux d'interférences variables pouvant perturber le dosage de NO. En effet, les bandes d'absorption et d'émission de fluorescence

de O_2 pour le système électronique $B^3\Sigma^- - X^3\Sigma^+$ se situent dans le même domaine spectral que NO. Cet effet est visible sur les figure 2. 4 (a) et (b) tirées respectivement de [38] et [27]. La figure 2. 4 (a) présente les spectres d'absorption de O_2 et de NO dans la gamme spectrale 225 – 227 nm. Ces spectres sont simulés à une température de 2000 K et à pression ambiante, pour une impulsion laser égale à 0,4 cm^{-1} FWHM. La superposition de certaines transitions d'absorption de O_2 et de NO est alors observée. La figure 2. 4 (b) présente le signal de fluorescence suite à une excitation à 226,03 nm. Ce signal est mesuré à une pression de 40 bar dans une flamme de CH_4/air de richesse 0,9 et ensemencée avec 300 ppm de NO. Bien que de faible intensité par rapport au signal de fluorescence de NO, la fluorescence de O_2 peut se superposer aux bandes de fluorescence de NO dans certains domaines spectraux ce qui perturbera le dosage de NO. Notons tout de même que la situation observée dans cette étude est très différente de celle observée dans un « vrai » système de propulsion aéronautique. En effet, dans la présente étude, l'écoulement est ensemencé en NO et de ce fait, il peut y avoir cohabitation de NO avec O_2. Dans une situation réelle, la coexistence de NO et de O_2 se fait uniquement au front de flamme d'épaisseur très faible et où O_2 disparaitra rapidement au profit d'autres espèces chimiques comme O, OH, CO_2, H_2O...

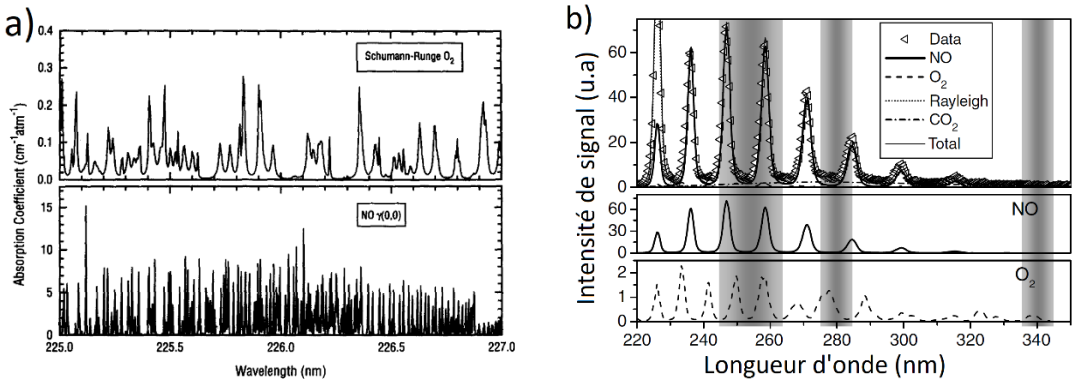


figure 2. 4 : (a) Spectre d'absorption théorique des molécules d'O_2 et de NO pour une excitation de 0,4 cm^{-1} à une pression de 1 atm et une température de 2000 K [38]
(b) Spectre de fluorescence mesuré avec une excitation de 226,03 nm, dans une flamme de richesse 0,9 ensemencée de 300 ppm de NO à 40 bar [27]

De nombreux auteurs ont recherché la transition rotationnelle de NO permettant d'acquérir un signal de fluorescence le plus intense tout en réduisant le signal parasite de fluorescence de O_2. La transition la plus utilisée pour respecter ces critères est alors la transition rotationnelle $Q_2(26{,}5)$ du système A-X. Di Rosa a également proposé d'utiliser une longueur d'onde voisine de 226,034 nm [34], car cette dernière produit un signal de fluorescence plus intense suite à excitation de plusieurs transitions voisines les unes des autres [24, 26] et positionnées dans une région où les transitions d'absorption de O_2sont quasiment inexistantes. Par ailleurs, la fluorescence de O_2 est considérée comme assez faible en raison de son taux élevé de prédissociation. Lee [27] précise également que pour des flammes à richesse proche de la stœchiométrie (ϕ > 0,9), il est inutile de prendre en compte les interférences de O_2 lors d'expériences réalisées à une pression inférieure à 20 bar, celles-ci étant jugées faibles suite à une excitation à 226,034 nm. Toutes ces raisons laissent à penser que le signal de fluorescence de O_2 reste négligeable vis-à-vis de la fluorescence de NO. Ce résultat est cependant à nuancer car les signaux de fluorescence de NO et de O_2 varient différemment, à savoir qu'une diminution de la fluorescence de NO avec la pression est observée alors que celle de O_2 reste constante du fait d'un rendement de fluorescence constant jusqu'à 10 bar [32]. De même, l'élargissement collisionnel est plus important pour les bandes d'absorption de NO que pour celles de O_2 ce qui a tendance à réduire plus facilement le transfert de population de NO par rapport à celui de O_2 [3].

Une des procédures mise en place pour mesurer la contribution de O_2 est de procéder à un étalonnage des signaux de fluorescence dans une flamme à température, pression et quantité de NO connues [24]. Cet étalonnage est réalisé en deux étapes. Dans la première étape, le signal de fluorescence global (NO et O_2) est

enregistré en accordant la fréquence du laser sur la transition rotationnelle sélectionnée. La seconde étape revient ensuite à décaler la longueur d'onde d'excitation de manière à n'enregistrer que la fluorescence de O_2 tout en réduisant au maximum celle du NO. Le coefficient de proportionnalité reliant la densité de molécules de NO et le signal de fluorescence de NO est alors déterminé à partir de la différence des deux signaux. Cet étalonnage doit être répété pour chaque pressio. Un moyen supplémentaire de réduire la contribution de O_2 sur le signal de fluorescence de NO est de filtrer avec des filtres colorés (Schott). Plusieurs auteurs [3, 8, 21] utilisent également des filtres dichroïques de 3 nm de FWHM et accordés sur les bandes d'émission de vibration (0, 1) ou (0, 2). D'autres [27] préfèrent maximiser le signal de fluorescence en utilisant un filtre spectral plus large destiné à collecter les bandes (0, 2) et (0, 3). Dans les moteurs diesel où la concentration de NO est distribuée uniformément, des mesures avec un arrangement optique 0D ou 1D sont privilégiées. L'utilisation d'un spectromètre permet alors d'enregistrer les spectres de fluorescence. Les interférences sont alors aisément observables et identifiées [28, 35].

Observé dans [39], la fluorescence de CO_2 est répartie sur un continuum entre 200 et 450 nm. Cette fluorescence large bande peut alors se superposer à la fluorescence de NO, notamment lors de d'excitation de la bande (0, 1) à haute-pression [27]. Pour rappel, cette source d'interférence augmente avec la pression car la fluorescence du CO_2 croit avec la pression. Son rendement de fluorescence reste néanmoins constant pour une pression inférieure à 40 bar [25]. Un des moyens utilisé est de mesurer l'intensité de fluorescence de CO_2 sur une bande spectrale où la fluorescence de NO n'est pas détectable (domaine spectral 355 - 345 nm [27]). Une fois que cette contribution est enregistrée, la valeur de la fluorescence de CO_2 dans la zone où est collecté la fluorescence de NO est calculée par simulation numérique et celle-ci est ensuite retranchée au signal de fluorescence de NO.

Les interférences relatives aux émissions des PAH sont préjudiciables dans les combustions à richesse élevée. La fluorescence des PAH est observée dans une zone spectrale décalée vers le rouge par rapport à la fluorescence de NO des bandes d'émission (0,1), (0, 2) et (0, 3). Ce signal parasite aura alors peu d'importance excepté dans les flammes riches à haute-pression fortement productrices en suies [25].

Dans le cas de faibles concentrations de NO [33], ou pour des milieux à haute-pression, le signal de fluorescence du schéma d'excitation A-X (0, 2) [32] peut également être perturbé par des signaux de diffusion Raman spontanée de N_2 ou H_2O. Ces signaux sont aisément identifiables lorsque l'impulsion laser est décalée spectralement avec la transition d'absorption de NO. Négligeable à pression ambiante, la contribution de ce signal parasite augmentera avec la pression. L'utilisation de filtres optiques plus sélectifs en longueur d'onde permet de réduire leur importance en détectant la bande d'émission (0, 1) [3].

Évolution du signal de fluorescence par VET et RET

Le mécanisme de transfert d'énergie vibrationnel (VET) intervient lorsque l'énergie des photons incidents redistribue la population sur des niveaux vibrationnels supérieurs à 0. A partir de cet état et après un temps plus ou moins long, la molécule est susceptible de se désexciter sur les états vibrationnels et rotationnels voisins par échanges d'énergie vibrationnel (VET) et rotationnel (RET) jusqu'à arriver sur l'état vibrationnel le plus faible. Ces échanges d'énergie successifs modifieront alors la distribution de population dans l'état supérieur et donc les processus de relaxation par émission radiative et par quenching.

De tels effets ont déjà été simulés avec des modèles multi-niveaux, en régime d'excitation nanoseconde [3] , puis en régime picoseconde (détaillé dans la section 2.2.1.2 dans le manuscrit) [7]. En régime picoseconde, ces effets sont supposés négligeables avec une impulsion laser de fluence inférieure à 0,01 mJ/mm². Il est toutefois possible de trouver dans la littérature scientifique ([3] ou [33]) une valeur « erronée » de ce seuil à 100 mJ/mm², ce qui est en parfaite inadéquation avec la source laser utilisée dans l'étude [7]. En régime

nanoseconde, la simulation des signaux de fluorescence en présence de RET via un modèle à cinq niveaux mène à la conclusion que la prise en compte du RET réduit la population de l'état supérieur qui se trouve en résonance avec l'impulsion laser [3]. Cependant, comme le signal de fluorescence provient de l'ensemble des populations distribuées sur de nombreux niveaux rotationnels, l'expression du signal de fluorescence est définie avec un facteur proportionnel représentatif de la somme du rapport des RET peuplant l'état excité (R_{32}) et celle des RET le dépeuplant (R_{23}) ainsi que du rapport entre le taux de quenching (Q_e) et la contribution des RET dépeuplant le niveau excité :

$$S_{fluo}\,\alpha\; A_g * N_2 * \left(1 + \frac{1}{\frac{R_{32}}{R_{23}} + \frac{Q_e}{R_{23}}}\right) \qquad \text{(Eq 2. 22)}$$

A_g est le taux de fluorescence global et N_2 la population de l'état excité.

Le taux de quenching électronique global et les RET étant linéairement dépendants de la pression, ces deux rapports seront considérés comme constants. La contribution des RET ne devrait donc pas produire une différence de comportement du signal de fluorescence avec la pression. Ce résultat est vérifié par la simulation des signaux de fluorescence de NO produits dans une flamme $CH_4/O_2/N_2$ pour plusieurs niveaux de pression. Dans ces simulations, une impulsion laser de faible fluence et de durée d'impulsion de 7 ns (FWHM), un diagramme d'énergie comportant 20 niveaux rotationnels dans le niveau électronique bas et 20 niveaux rotationnels dans le niveau électronique supérieur et des RET impliquant des transferts d'énergie respectant ΔJ=+/- 3 sont pris en compte [3]. Il est également supposé une variation négligeable du rendement de fluorescence avec la pression de manière à simplifier la conséquence du RET. Une déviation maximale de 3% du RET est observée entre 1 et 15 bar ce qui démontre la faible sensibilité de ce paramètre vis à vis de la pression. Naik et al. [3] précisent par ailleurs que cette insensibilité provient de la présence d'un équilibre thermodynamique local dans le milieu analysé et d'une absorption dans le régime linéaire, régime où la population transférée sur l'état supérieur est faible devant la population totale de l'état bas, modifiant alors faiblement la distribution de Boltzmann. Un autre moyen d'examiner l'effet du RET sur la fluorescence de NO est de comparer des mesures LIF en régime d'excitation linéaire avec celles obtenues avec un régime d'excitation saturé [18]. Un examen des données montre alors une similitude des mesures obtenues par les deux méthodes, ce qui confirme que le RET reste à priori un phénomène négligeable à pression ambiante.

Effet de la pression

La réduction du rendement de fluorescence avec la pression est un phénomène physique bien connu. En effet, le coefficient d'émission spontanée est insensible à la pression contrairement au taux de quenching qui augmente linéairement avec la pression. Cette diminution du facteur de Stern-Vollmer contribue en une baisse significative du signal de fluorescence, comme celle observée sur la figure 2. 5 gauche où la pression augmente tout en ayant un nombre de molécules de NO constant. Cette baisse peut être en partie compensée par une augmentation de la quantité de molécules sondes, comme indiquée sur la figure 2. 5 droite, où la pression du milieu est cette fois-ci augmentée à iso-fraction molaire de NO (i.e. le nombre de molécules de NO augmente de la même proportion que le nombre total de molécules). Le taux de quenching change avec les partenaires de collisions et avec la température. Pour calculer cette donnée précisément, une connaissance préalable des espèces majoritaires, de la pression et de la température dans le milieu est essentielle. Cette connaissance est obtenue par le biais de mesures séparées, simultanées ou non, ou bien dans le cas de flammes stationnaires, par simulation numérique.

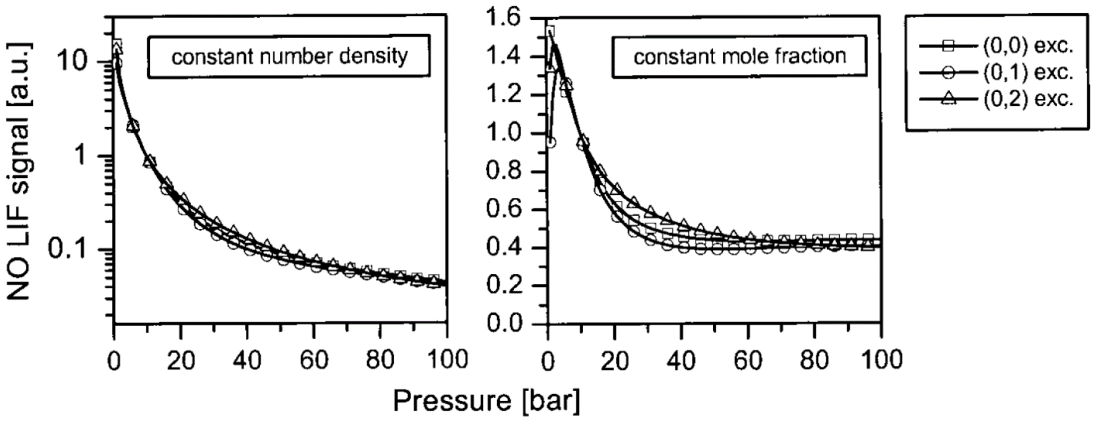


figure 2. 5 : Simulation de l'évolution du signal de fluorescence en fonction de la pression du milieu dans le cas d'un nombre de molécules cibles constant (gauche) et dans le cas d'une fraction molaire constante (droite).

L'augmentation de la pression s'accompagne d'un élargissement des raies d'absorption par effet collisionnel (Lorentzien) associé ou non à un déplacement des fréquences des raies d'absorption. Une longueur d'onde d'excitation adaptée à obtenir un signal de fluorescence avec un bon SNR à 1 bar ne sera donc pas forcément la plus adaptée pour une condition de pression plus élevée (figure 2. 6) [24]. Un déplacement de la longueur d'onde de la transition avec la pression peut être observé selon le type de molécules étudiées ce qui combiné avec l'élargissement de la transition, provoque une réduction du signal de fluorescence. L'utilisation d'une impulsion laser spectralement plus large permettra de réduire ces effets lors de la montée en pression mais en contrepartie réduira l'intensité de fluorescence à pression plus modérée. Dans des écoulements réactifs à haute-pression, l'évolution du recouvrement spectral avec la pression est considéré comme le paramètre significatif à contrôler pour éviter toute réduction significative de l'intensité de fluorescence [3, 21, 25, 28].

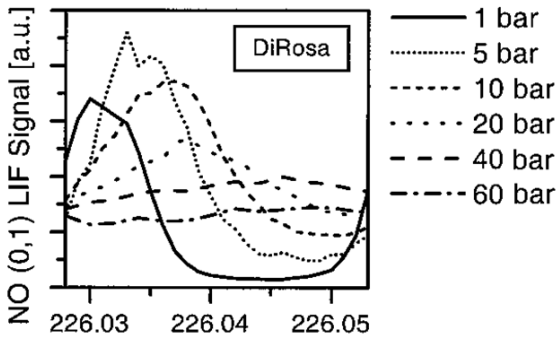


figure 2. 6 : Evolution avec la pression du spectre d'excitation de fluorescence de NO dans une flamme plate prémélangée de richesse 0,93 [24]

Dans le cas d'un écoulement avec une fraction molaire de NO constante, le rendement de fluorescence va décroître linéairement avec la pression tandis que le nombre de molécules de NO va lui croitre linéairement avec la pression. Le signal de fluorescence mesuré devient alors dépendant de la bonne superposition des largeurs spectrales des transitions de la molécule cible et de la largeur spectrale de l'impulsion laser [25]. Ceci est particulièrement vrai pour des flammes à contre-courant prémélangées, où le taux de quenching est constant dans les gaz frais et dans les gaz brulés, ces zones de l'écoulement étant bien repérées dans l'espace. Comme détaillée précédemment, l'étalonnage du signal de fluorescence pour sa quantification en concentration sera réalisé dans une flamme de référence à même pression et à même température que la flamme étudiée et ensemencée avec une quantité de NO connue [21, 33]. Une autre solution consistera à utiliser une flamme de référence à même température et à simuler la superposition spectrale de la transition sélectionnée avec l'impulsion laser [3].

Effet de la température

Un dernier point à considérer est la correction du signal de fluorescence avec la température. En effet, la température modifie la distribution de population des niveaux rovibrationnels, modifiant de ce fait le signal de fluorescence. Plusieurs niveaux d'énergie voient leur population évoluer faiblement avec la température, comme le souligne la figure 2. 7 qui présente l'évolution du signal de fluorescence après excitation de la transition (0, 0) de NO dans le domaine 1300-2300 K. On observe alors des variations de fluorescence inférieures à 10 % (trait continu). Ce résultat indique alors une dépendance importante du signal de fluorescence au nombre de molécules de NO. Ainsi, la mesure de la densité moléculaire peut être réalisée sans correction des effets de température, tout en conservant une faible incertitude de mesure. Dans le cas où la fraction molaire de NO est la grandeur physique à mesurer, une dépendance linéaire du signal de fluorescence avec la température sera attendue de manière à obtenir un contrebalancement du terme 1/T reliant la concentration avec la fraction molaire. Ceci est visible sur la figure 2. 5 pour l'excitation de la bande (0, 1) où pour une fraction molaire constante de NO, la fluorescence de NO varie peu entre 1500 et 2500 K (trait pointillé). Ces résultats permettent de mesurer une fraction molaire avec une faible incertitude même si l'effet de la température n'est pas corrigé [25].

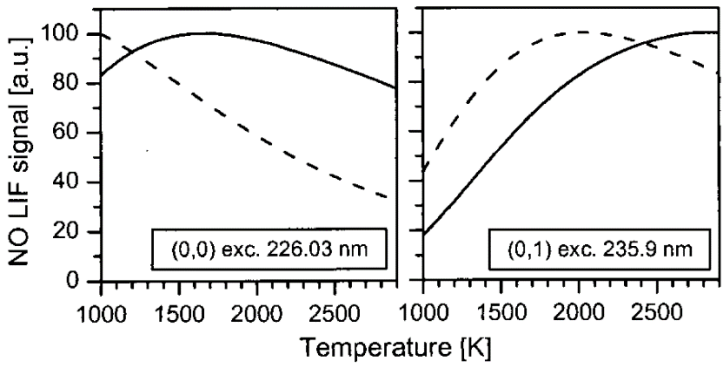


figure 2. 7 : Simulation de la dépendance à la température du signal de fluorescence de NO, pour un nombre fixé de molécules de NO (trait continu) ou une fraction molaire constante de NO (trait pointillé) [25]

2.2.1.2 LIF en régime picoseconde

À partir des années 2000, l'amélioration des performances des lasers Nd:YAG à impulsions courtes de type picoseconde couplés à des Amplificateurs Paramétriques Optiques (OPA) ont conduit à entrevoir la possibilité d'utiliser ce nouveau régime temporel d'excitation pour la LIF. Comparativement aux impulsions lasers nanosecondes, les impulsions picosecondes ont une largeur temporelle comprise entre 50 et 100 ps (FWHM), ce qui correspond à une largeur spectrale de l'ordre du cm^{-1}. Cette largeur spectrale permet d'exciter un nombre restreint de transitions rotationnelles. En termes d'énergie, les lasers picosecondes produisent des énergies comprises entre 700 µJ à 230 nm et 300 µJ à 205 nm, soit deux ordres de grandeur plus faibles que celles des impulsions nanosecondes. La cadence de répétition des lasers est comparable et ne dépasse pas 20 Hz.

De par leur durée, les impulsions picosecondes présentent une puissance crête plus élevée que les impulsions lasers nanosecondes. Cette puissance crête offre un avantage lors d'excitation d'espèces chimiques par un processus d'absorption à deux photons car elle permet de compenser les faibles probabilités de transition. L'utilisation de puissances crêtes élevées peut en revanche limiter les performances de la LIF par les mêmes processus que ceux ayant été décrit en nanoseconde [40]. Ces mécanismes physiques à l'origine de ses limitations sont la photoionisation et l'émission stimulée auxquels viennent s'ajouter le décalage Stark, l'effet de photolyse ainsi que les interférences avec des émissions parasites des autres espèces chimiques (en particulier les produits hydrocarbonés).

A ce jour, aucune comparaison directe entre les signaux de fluorescence de NO mesurés par une processus d'absorption à un photon en régime d'impulsion nanoseconde et picoseconde n'est disponible dans la littérature scientifique. De telles comparaisons ont cependant été initiées sur O [41] et H [40] en régime d'excitation à deux photons. Dans les deux cas, les processus prédominants sont la photolyse et l'émission stimulée, processus devenant de plus en plus significatifs avec l'augmentation de l'énergie du laser. L'émission stimulée provoque une perte de population et est difficilement modélisable car celle-ci est fonction de la concentration locale de l'espèce sondée, information que l'on souhaite mesurer. L'utilisation d'une impulsion laser peu énergétique sera donc privilégiée pour ne pas induire d'émission stimulée. De plus, l'émission stimulée apparait plus intense et survient à des valeurs d'irradiance inférieures en régime picoseconde qu'en régime nanoseconde. Pour exemple, la figure 2. 8 présente l'évolution de l'émission stimulée avec la fluence de l'impulsion. Une multiplication de la fluence par un facteur 2,5 augmentera l'émission stimulée de trois ordres de grandeur. D'autre part, l'augmentation de l'émission stimulée s'observera également avec l'augmentation de la concentration de l'espèce sonde.

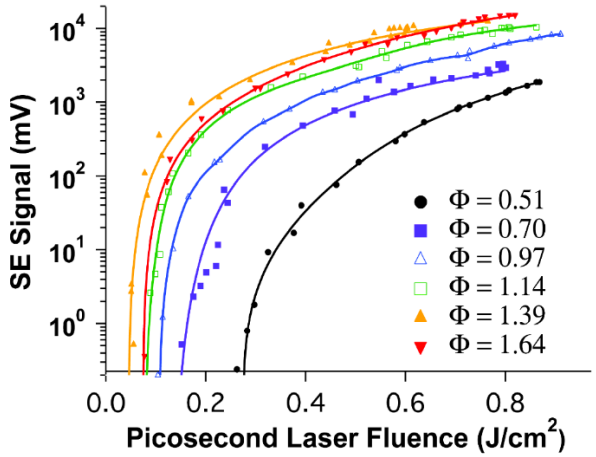


figure 2. 8 : Signal d'émission stimulée en fonction de la fluence de l'impulsion d'un laser picoseconde dans une flamme CH4/O2/N2 à différentes richesses [40] lors d'un dosage de H par LIF à deux photons

Les effets de photolyse sont différents selon l'espèce chimique analysée. Dans un écoulement réactif (i.e. flamme), l'atome d'hydrogène peut être produit à partir de produits carbonés (majoritairement CH_3) ou de vapeur d'eau (H_2O) [40]. Concernant l'atome d'oxygène, celui-ci est produit à partir de O_2 ou de CO_2 [41]. CO peut être produit par photolyse du CO_2. La concentration de ces espèces chimiques sera alors fonction du milieu à analyser. Pour analyser ce mécanisme physique, le profil 1D de la fluorescence est enregistré pour plusieurs énergies incidentes. Si le profil évolue non linéairement avec l'énergie, la présence d'espèces sondes créées par photolyse sera prouvée. Une quasi-absence de signal provenant de la possible création d'espèces par photolyse en picoseconde est observée, et ce quel que soit le milieu analysé et à des valeurs d'irradiance produisant signal de fluorescence plus intense qu'en régime nanoseconde.

Dans les milieux où la photolyse limite la mesure, l'utilisation d'impulsions picosecondes permet d'améliorer le SNR des signaux de fluorescence. A contrario, dans les milieux où l'espèce cible est en concentration importante et dans le cas où le seuil de déclenchement de l'émission stimulée est faible, les impulsions nanosecondes seront avantagées. Pour NO, seul l'illumination de NO_2 peut entrainer des effets de photolyse. Toutefois, sa durée de vie brève et sa rapide destruction en NO par des réactions avec H et O dans la zone proche du front de flamme, ne constitue pas une limitation majeure. La détectivité atteinte sur NO en régime picoseconde est alors supérieure à celle obtenue en régime nanoseconde avec un seuil de détectivité de 0,5 ppm en flamme de diffusion à contre-courant CH_4/air [7].

La réduction de la durée des impulsions picosecondes procure deux avantages pour la génération des signaux de fluorescence. Cette durée est inférieure ou du même ordre que le temps moyen entre deux collisions moléculaires (à pression atmosphérique), ce qui aura une influence sur les transferts énergétiques par collision (RET). Ainsi, en dessous d'une fluence évaluée à 1 mJ/cm² pour une impulsion de 55 ps centrée à 226,362 nm possédant une largeur spectrale de l'ordre de 1,1 cm^{-1}, la dépopulation de l'état rotationnel fondamental par absorption ne sera pas compensée par les transferts d'énergie RET durant la période d'excitation [7]. Cette compensation, si elle se produit, amènera à une erreur sur la population de NO par un changement de la distribution de Boltzmann.En ce qui concerne les échanges d'énergie par RET entre le niveau supérieur A (v'=0, J) et les niveaux rotationnels voisins A (v'=0, J+k; J-k), l'utilisation d'impulsions picosecondes évite de se trouver avec une distribution de population hors-équilibre comparativement au cas d'une excitation nanoseconde. Pour rappel, la durée du mécanisme RET avec N_2 comparée à la durée du transfert d'énergie par collisions de N_2 avec la molécule cible sera plus rapide, ce qui favorisera l'équilibre thermodynamique local dans le niveau excité avant que la population ne se relaxe vers les états inférieurs. En comparant la durée de vie de la fluorescence avec et sans RET à une température de 1300 K, il s'avère que l'écart observé est seulement de 0,8 % [42].

La faible durée d'excitation en picoseconde favorise la mesure de la durée de vie de la fluorescence sans que le processus d'absorption ne vienne altérer les mesures. Ainsi, des mesures des constantes spectroscopiques telles que la durée d'émission de fluorescence, les mesures du taux de quenching pour chaque partenaire de collision avec le diagnostic de Fluorescence induite par laser résolue en temps (Time-resolved LIF) deviennent possibles. Pour exemple, la durée d'émission de fluorescence de NO a été mesurée avec une incertitude < 1 ns [43]. Pour la transition $\mathrm{A}^2\Sigma^+(\mathrm{v}'=0)$ → (v'' = 0), la durée de vie de la fluorescence est égale à 192,5 +/- 0,2 ns, ce qui représente un taux de radiation naturelle de 5,212 +/-0.005 $*10^6\ \mathrm{s}^{-1}$. Le niveau de la précision obtenue sur la durée de vie de la fluorescence permet alors d'améliorer la précision des modèles de fluorescence.

Le désaccouplement entre les deux phases du processus de fluorescence permet également de déterminer le taux de quenching collisionnel à des pressions plus élevées que celles atteignables en régime nanoseconde, diminuant ainsi l'incertitude de grandeurs spectroscopiques dépendantes de la pression [42]. Appliqué à NO, les taux de quenching de $\mathrm{H_2O}$, $\mathrm{CO_2}$, $\mathrm{O_2}$ et $\mathrm{N_2}$ ont été mesurés avec une meilleure précision que celle obtenue en régime nanoseconde et cela dans des domaines de validité plus étendus. Deux modèles de section efficace de collisions fonction de la température sont proposés [44, 45] et les valeurs de leurs paramètres [42] sont reportées dans le tableau suivant :

Quencher	Fitting function	c_1	c_2	c_3	$c_4/1000$
NO	$c_1e^{+c_2/T}+c_3e^{-c_4/T}$	37.3(0.4)[a]	11.7(5.2)	{60}[b]	{11}
H_2O	$c_1(300/T)^{c_2}+c_3e^{-c_4/T}$	121.2(0.6)	0.676(0.006)	{100}	{10}
CO_2	$c_1e^{+c_2/T}+c_3e^{-c_4/T}$	38.0(1.1)	173(10)	46(14)	2.20(0.46)
O_2	$c_1e^{+c_2/T}+c_3e^{-c_4/T}$	22.0(0.2)	59.1(4.2)	{4.3}	{1.95}
CO	$c_1e^{+c_2/T}+c_3e^{-c_4/T}$	4.23(0.22)	128(16)	17.5(2.0)	1.98(0.17)
N_2	$c_1e^{+c_2/T}+c_3e^{-c_4/T}$	1.88(0.08)	−2130(38)	84(19)	12.1(0.9)
C_2H_2	$c_1(300/T)^{c_2}+c_3e^{-c_4/T}$	61.8(0.5)	0.51(0.02)	{285}	{6.8}

tableau 2. 2 : Modèles empiriques pour la dépendance en température des sections efficaces de quenching collisionnel pour NO

Finalement, la durée des impulsions picosecondes étant inférieure à la durée de vie de la fluorescence et cela même à pression atmosphérique, la séparation de la phase d'absorption avec l'étape de fluorescence a plusieurs avantages. Sur CO, des interférences du signal de fluorescence avec des signaux d'émission de C_2 peuvent survenir en combustion riche [46]. CO est alors formé par plusieurs mécanismes comme la photolyse de produits carbonés ou de suies. Ce mécanisme devient négligeable en picoseconde, car ce régime donne

une réduction d'un facteur deux de l'intensité des transitions de C_2 par rapport aux signaux de fluorescence de CO. Il est alors possible d'isoler la majeure partie de la contribution du C_2 du signal de CO par un filtrage temporel sélectif.

2.2.2 Impulsions lasers à spectre large : LIF en régime fs

L'avènement des technologies lasers à impulsion ultracourte et leurs commercialisations ont conduit au début des années 2010 au développement du diagnostic LIF dans le régime femtoseconde. Les études publiées dans la littérature scientifique sont encore peu nombreuses, tout comme le nombre de molécules sondées. La communauté scientifique s'accorde sur le fait que ce régime d'interaction est particulièrement intéressant pour des excitations multi-photons, car les puissances crêtes sont bien plus élevées que celles produites en nanoseconde ou picoseconde. Là où une impulsion nanoseconde requiert une énergie de l'ordre du mJ pour obtenir une fluorescence exploitable, une impulsion femtoseconde ne requiert qu'une énergie de l'ordre du µJ. L'utilisation de diagnostics LIF-2D avec des schémas d'excitation à deux photons devient alors envisageable contrairement au régime nanoseconde.

En effet, les **puissances crêtes élevées** sur des impulsions ultra-courtes permettent de réduire l'énergie des impulsions tout en conservant un signal de fluorescence d'intensité comparable. Cette réduction d'énergie a pour effet de réduire drastiquement la photolyse et également le processus de photodissociation qui peuvent conduire à une production de l'espèce cible par dissociation des molécules constituant le bain moléculaire (exemple de la production de O à partir du NO) [47]. Pour une absorption à deux photons, l'intensité de fluorescence suit une loi quadratique avec l'intensité de l'impulsion laser, tandis que les effets de photodissociation, majoritairement mono-photonique suivent une loi linéaire avec cette même énergie. En régime nanoseconde, régime où les impulsions ont des puissances crêtes plus faibles, il est alors nécessaire d'augmenter significativement les énergies de l'impulsion laser et de coupler ces systèmes lasers avec des moyens de détection très sensibles (photomultiplicateur ou autre) de manière à obtenir des signaux de fluorescence avec de bons SNR. Cependant, cette approche crée des limitations d'utilisation car un dépôt d'énergie trop grand dans le milieu entrainera de possibles effets parasites. L'énergie par impulsion ne doit alors pas excéder des seuils limites en énergie ce qui réduit inévitablement l'intensité des signaux de fluorescence et à fortiori l'extension de la LIF à une configuration d'imagerie 2D.

Outre ces effets limitatifs, les impulsions femtosecondes possèdent des **largeurs spectrales élevées** atteignant plusieurs centaines de cm^{-1}. Cette largeur spectrale est très utile dans des schémas d'excitation à plusieurs photons grâce à la multiplication offerte d'**appariements de photons**. Dans le cas de N et dans un régime nanoseconde, l'interaction « classique » de deux photons à 207 nm permet d'obtenir un signal de fluorescence assez facilement mais son intensité reste faible. En revanche, en régime femtoseconde, d'autres couples de photons de longueur d'onde différente sont amenés à produire une excitation résonnante comme par exemple l'appariement d'un photon à 206 nm avec un photon à 208 nm. Cette largeur spectrale d'impulsion permet également une excitation simultanée de plusieurs transitions d'absorption d'une même espèce, ce qui augmente le transfert de population et donc l'intensité du signal de fluorescence. En revanche, une excitation simultanée de plusieurs espèces possédant des transitions comprises dans la largeur spectrale de l'impulsion laser pourra constituer une limitation dans le cas où les signaux de fluorescence seront eux-mêmes produits dans la même plage spectrale et seront plus difficiles à analyser séparément.

Un examen théorique de la contribution de la puissance crête des impulsions femtosecondes et de l'effet de leurs largeurs spectrales [48] a été réalisé en s'intéressant au régime d'excitation à deux photons. Pour réaliser cette étude, de nombreuses hypothèses sont posées pour la simplifier. Premièrement, l'impulsion laser est considérée gaussienne. Deuxièmement, les largeurs de raie spectrales des molécules sont approximées par des pics de Dirac. Avec ces simplifications, le signal LIF présente une loi inversement

proportionnelle au produit des largeurs temporelles et spectrales de l'impulsion femtoseconde. Cependant, ce produit passe par un minimum pour des impulsions femtoseconde limitées par transformée de Fourier contrairement aux impulsions nanoseconde ou picoseconde où il peut être de deux ordres de grandeur supérieurs. Les signaux LIF seront donc, pour une énergie d'absorption identique, jusqu'à 100 fois plus intenses en régime femtoseconde. L'effet de la largeur temporelle de l'impulsion a été examiné sur OH [49]. Stauffer et al. ont étudié l'apport d'un ajout d'une dérive de fréquence du second ordre (chirp) de l'impulsion laser sur le signal de fluorescence résultant. Sans surprise, le signal de fluorescence devient maximal pour une valeur de chirp minimale et donc pour une impulsion temporelle la plus étroite, i.e. se rapprochant de la limite de Fourier.

Un autre avantage de la technologie laser femtoseconde est la **faible variation d'énergie tir-à-tir des impulsions**. En effet, les sources lasers nanosecondes possèdent des variations d'énergie **tir-à-tir** de l'ordre de 10% alors qu'en régime femtoseconde, ces fluctuations sont réduites à ~ 1% [50]. Cette réduction de fluctuation est particulièrement intéressante en LIF à deux photons où le signal évolue avec le carré de l'intensité de l'impulsion laser et donc limite drastiquement les fluctuations de signaux de mesure en femtoseconde.

Les **fréquences de répétition élevées** des sources lasers femtoseconde permettent d'effectuer des mesures sur des échelles de temps réduites et donc de suivre la variation temporelle de mécanismes dynamiques et/ou transitoires. Cet avantage a été examiné à titre démonstratif sur une flamme pulsée de prémélange de bec Bunsen imposée par une variation périodique du combustible [47]. La source laser femtoseconde utilisée dans cette étude sert à produire une nappe laser de 2 mm de hauteur à une fréquence de 10 kHz et est suffisamment énergétique pour détecter H. Dans le cas d'études de phénomènes transitoires comme la montée en température de la surface d'une électrode pendant la production de la décharge électrique [51], la cadence de répétition offerte par ces sources lasers a permis l'échantillonnage temporel sur une échelle de temps réduite, tout en évitant les perturbations dues à l'échauffement du milieu ou de la déviation des grandeurs scalaires gouvernant le milieu étudié.

La **durée** des impulsions femtoseconde étant **inférieure à la durée des collisions**, une excitation avec des impulsions femtosecondes permettra de réduire les processus collisionnels à l'inverse du cas des impulsions nanosecondes. Cependant, le régime femtoseconde peut également apporter des effets indésirables selon la molécule cible. Il apparait donc nécessaire d'étudier les processus d'interaction impulsion femtoseconde/matière, molécule par molécule de manière à identifier les avantages et contraintes associées.

Plusieurs équipes de recherche se sont focalisées sur le développement de la fluorescence femtoseconde à deux photons, mécanisme considéré comme inévitable lorsque la longueur d'onde utilisée pour une excitation à un photon est située dans l'UV lointain, domaine pour lequel la plupart des milieux sont opaques. Ces études se sont d'abord concentrées sur des espèces atomiques considérées comme des espèces réactives clés pour la validation des mécanismes réactionnels. Puis, le cas de molécules diatomiques dédiées à la visualisation des cinétiques d'écoulement a été abordé. Parmi ces molécules, le polluant CO a suscité un vif intérêt et de nombreux résultats sont accessibles dans la littérature scientifique. En continuité de ces travaux, l'excitation à un photon du radical OH a également fait l'objet de premières expérimentations. Parallèlement à ces travaux obtenus à pression atmosphérique, une étude du comportement de la fluorescence dans des milieux sous pression a également fait l'objet d'expérimentations prometteuses.

2.2.2.1 LIF femtoseconde sur les atomes

Plusieurs espèces atomiques sont de première importance pour l'analyse de mécanismes réactionnels gouvernant la combustion et les plasmas. Qu'elles soient intermédiaires de réaction ou précurseurs de nouvelles molécules, leur dosage apportent des informations précieuses sur l'avancement de réactions chimiques [47] et sur le développement des flammes.

Les plasmas hors-équilibre, majoritairement produits avec des décharges électriques nanosecondes impulsionnelles, sont de plus en plus utilisés dans plusieurs domaines de la physique : la combustion (allumage, stabilisation de flamme), les écoulements à grande vitesse, le secteur biomédical où ces décharges électriques sont utilisées dans le traitement des cancers par apoptose sur des cellules cancéreuses, les chaînes de fabrication dans le but d'améliorer l'état de surface de divers matériaux… Dans ces divers domaines, ces plasmas nécessitent une connaissance de leurs propriétés physico-chimiques pour pouvoir améliorer leurs performances.

Pour le cas de certaines espèces atomiques, plusieurs niveaux d'énergie aux différentes propriétés spectroscopiques peuvent cohabiter dans l'état électronique fondamental et/ou dans les états électroniques supérieurs. La mesure de la distribution de population dans ces niveaux sera alors importante à qualifier. En effet, les sections efficaces d'absorption, les durées de vie de fluorescence, le quenching ou autres données fondamentales associés à ces niveaux d'énergie peuvent différer, ce qui entrainera des différences d'évolution pour les mesures LIF. Pour obtenir une meilleure compréhension de ces effets, les premières expériences en LIF femtoseconde ont été axées sur la détection d'atomes d'hydrogène, d'oxygène et de krypton, ce dernier atome servant de traceur chimique pour visualiser la structure d'écoulements.

Atome d'hydrogène

La première espèce atomique qui a été étudiée en régime femtoseconde est H. Cet atome est un intermédiaire de réaction de première importance dans les écoulements réactifs. Situé dans les zones réactives souvent réduites en espace, H est l'espèce chimique de plus faible masse et de ce fait possède une très grande vitesse de diffusion. Sa forte réactivité lui confère également un rôle majeur dans les phénomènes d'allumage et d'extinction de flamme ainsi que sur la quantité de chaleur dégagée lors de mécanismes réactionnels. H est également un composant participant à la formation de plusieurs précurseurs des suies. Sa localisation et sa concentration représentent alors des données pertinentes pour évaluer les modèles de cinétique chimique ainsi que pour localiser la zone de réaction dans la flamme. Dans les plasmas, pouvoir situer la zone de présence de H permet également de contrôler les voies d'oxydation à basse température [52]. Doser cette espèce initiatrice de réactions chimiques permet également de quantifier son rôle lors de combustions assistées par plasma et de localiser les zones de forte densité énergétique dans les plasmas produits par des décharges électriques impulsionnelles [53].

L'acquisition d'un signal de fluorescence avec un bon SNR repose sur une absorption multi-photon. Pour réaliser ce mécanisme en régime nanoseconde, deux photons à 205 nm sont requis dans la phase d'absorption. Les puissances crêtes disponibles à cette longueur d'onde permettent d'obtenir des intensités de fluorescence exploitables mais en contrepartie, l'injection de trop d'énergie dans le milieu pourra déclencher des effets indésirables comme notamment la création d'atomes H par dissociation. Cet effet a été observé par Kulatilaka et al. lors de comparaisons de mesures exécutées en régimes d'impulsion nanoseconde et picoseconde [40]. Les principales espèces responsables de la formation de H par photodissociation ont été alors identifiées comme étant H_2O, OH, CH_3 et C_2H_2. Pour contourner ces effets, plusieurs schémas d'excitation et de collection du signal de fluorescence de H ont alors été développés en régime femtoseconde. Tous sont basés sur une excitation multi-photonique.

Schéma d'excitation à deux photons

Le **premier schéma** met en jeu le niveau électronique ($1s^2S_{1/2}$, n=1) avec le second niveau électronique ($3d^2D_{3/2,5/2}$, n = 3) par association de deux photons à 205 nm. La mesure le signal de fluorescence est réalisée lors de l'émission radiative à 656 nm entre les niveaux ($3d^2D_{3/2,5/2}$, n = 3) et ($2p^2P_{1/2,3/2}$). Ce schéma permet d'obtenir des signaux de fluorescence intenses et a été appliqué à plusieurs types de flammes prémélangées : flamme de bec Bunsen CH_4/air [54], flamme pulsée de bec Bunsen CH_4/air [47] ; flammes $CH_4/O_2/N_2$ et $CH_4/O_2/CO_2$ [55]; flammes plates de CH_4/air et C_2H_4/air à richesse élevée [56]. Ce schéma a également été utilisé sur un plasma hors-équilibre produit par une décharge électrique impulsionnelle nanoseconde [52] réalisée dans des mélanges basse pression H_2/Ar et H_2/He (0,13 bar). Toutes ces études ont été réalisées afin d'obtenir des données quantitatives. Un étalonnage sur une flamme de référence ou par titrage d'un gaz noble (Kr) sont alors utilisés.

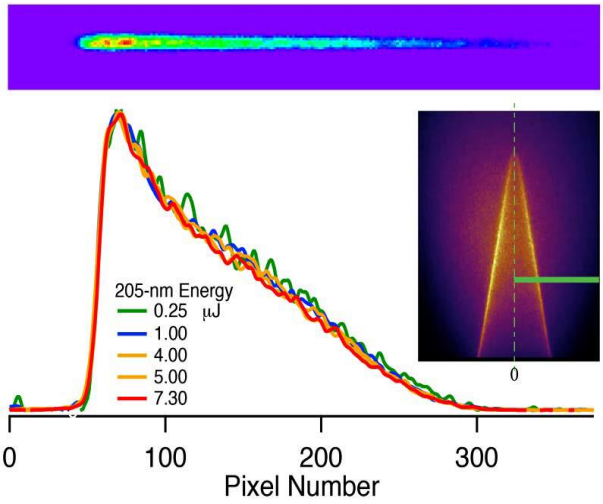


figure 2. 9 : Signal de fluorescence normalisé de l'atome d'hydrogène obtenu sur une flamme CH_4/air de type bec Bunsen pour différentes énergies.[54].

La première étude de faisabilité de mesure LIF en régime d'excitation femtoseconde sur H [54] indique une **photolyse plus faible** qu'en régime d'excitation picoseconde. La figure 2. 9, tirée de cette étude, représente le signal de fluorescence normalisé obtenu dans une flamme prémélangée. L'absence d'évolution de la forme du signal avec l'énergie laser confirme l'absence de photolyse, bien que les énergies utilisées restent faibles (fluence maximale de 1 mJ/cm²). De plus, le signal de fluorescence observé évolue avec le carré de l'énergie de l'impulsion laser comme le prédit la théorie. Ce résultat montre que les mécanismes de photoionisation et d'émission stimulée restent faibles voire négligeables, ce que corroborent les mesures réalisées avec une photodiode rapide détectant le faisceau laser excitateur, après traversée dans la flamme.

D'autres études supposent avoir des énergies d'excitation en dessous du seuil d'énergie déclenchant une photolyse, seuil défini dans [54] et [47]. Cependant, ces hypothèses sont sujettes à questionnement pour les raisons suivantes :

- Pour les combustibles utilisés, les résultats enregistrés sont hétérogènes en termes de comparaison avec les modélisations.
- Les limites de fluence au-dessous desquelles aucun ou très peu d'effet par photolyse n'est produit en régime picoseconde sont fonction du milieu de mesure [40].

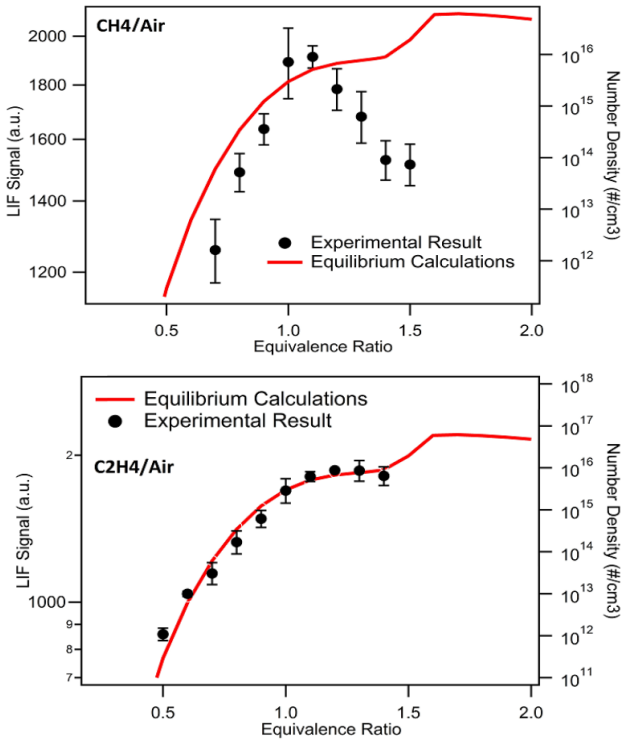


figure 2. 10 : Signal de fluorescence et concentration en atome d'hydrogène obtenu sur brûleur Hencken et comparaison avec la concentration calculée à l'équilibre [56].

La figure 2. 10, issue des travaux de Jain et al. présente les évolutions en fonction de la richesse des intensités des signaux LIF sur H collectés dans le cas de flammes CH_4/air et C_2H_4/air [56]. Les mesures expérimentales et les résultats de simulation sont reportés respectivement sur la figure en noir et en rouge. Bien que l'accord soit bon pour la flamme d'éthylène, des écarts importants subsistent pour la flamme de méthane. La modélisation a été remise en cause par les auteurs car elle ne prend pas en compte suffisamment d'espèces intermédiaires et elle suppose qu'un équilibre chimique est atteint. Ils estiment de plus que le caractère instationnaire de la flamme à richesse élevée augmente cet effet. En considérant le fait que les modélisations d'une flamme CH_4/air et d'une flamme C_2H_4 nécessite toutes deux un grand nombre d'espèce, incriminer la modélisation ne semble pas pertinent pour justifier l'écart constaté avec les mesures dans une seule d'entre elle. Une autre explication à cet écart est liée au radical CH_3. En effet, ce radical est présent plus abondamment dans la flamme de méthane que dans la flamme d'éthylène. Or ce radical est l'une des principales espèces responsable de la production de H par photolyse [54]. La durée brève des impulsions femtoseconde rend impossible l'excitation de ces H produits par photolyse, ce qui semble renforcé par le fait qu'ici, le signal de fluorescence n'augmente pas à haute richesse. Par contre, le temps de fluorescence est supérieur au temps de photodissociation. Il est alors possible qu'une partie du signal de fluorescence produit par les H excité soit piégé par les H nouvellement crées. Ainsi la relations entre énergie de l'impulsion et signal de fluorescence produit peut être compromis par ce piégeage ainsi que par l'utilisation d'une partie de l'énergie de l'impulsion pour la photolyse.Des travaux supplémentaires paraissent nécessaires afin d'expliquer ces mesures.

Une part importante des études menées dans ces travaux est l'analyse des effets du **quenching collisionnel**. L'espèce excitée par les impulsions lasers peut, au moment de sa relaxation, être en contact avec d'autres molécules et leur transmettre une partie de son énergie par collisions avant d'émettre un photon. Un exemple de criticité de ce phénomène surgit dans la modélisation du quenching d'un plasma hors-équilibre [52]. En lien avec les propriétés thermodynamiques des plasmas, il est nécessaire de connaître la distribution de population dans les différentes sous-couches électroniques. Dans le cas de H, une absorption conduit au peuplement de deux sous-couches électroniques du niveau électronique supérieur. Leur probabilité de

présence doit être déterminée, car leur section d'absorption et leur temps de décroissance sont différents. Dans cette étude qui est consacrée à la mesure de la quantité de H créée par une décharge électrique impulsionnelle appliquée à des mélanges H_2/He et H_2/Ar, les espèces chimiques prises en compte pour le quenching sont H_2 et Ar ou He. Étant donné les faibles concentrations en H et à sa grande vitesse de diffusion, le self-quenching n'est pas considéré. Afin de caractériser ce quenching, les auteurs utilisent un photo-Multiplicateur-Tubulaire (PMT) rapide (500 ps) combiné à l'utilisation d'impulsions lasers femtosecondes pour estimer le temps de décroissance sur une gamme de pression bien plus élevée, ce qui permet d'étendre le domaine de validité des lois déterminées. Le signal de fluorescence corrigé du quenching est ensuite utilisé pour mesurer la concentration en H dans le plasma entre deux électrodes distantes de 8 mm. Les mesures sont réalisées en effectuant un balayage spatial du plasma avec une nappe laser de 2 mm de hauteur. Ce résultat apparait être très prometteur car la cartographie de cette distribution spatiale de la concentration en H est impossible en régime nanoseconde ou picoseconde. Les concentrations mesurées en H sont comprises entre 0,1 ppm et ~ 10 ppm, ce qui donne un aperçu de la sensibilité de ce diagnostic de mesure. La précision des mesures et la mesure 2D ainsi que la reproductibilité du plasma permettent de moyenner les données de mesures dans le temps et de relier cette donnée à l'énergie apportée par la décharge. Cette information permet alors d'estimer le pourcentage d'énergie efficace déposé par la décharge dans le milieu, donnée qui n'avait jamais pu être obtenue auparavant.

Schéma d'excitation à trois photons

Le **second schéma d'excitation** s'appuie sur une excitation à trois photons à 307,7 nm accordée entre le niveau électronique fondamental (n = 1) et le niveau excité (n = 3). Le signal de fluorescence est observé à une longueur d'onde proche de 656 nm. Kulatilaka et al. ont réalisé une étude comparative des deux schémas d'excitation [57, 58]. Pour rappel, le schéma d'excitation à trois photons ne peut pas être utilisé en régime nanoseconde à cause des perturbations produites par OH, qui possède une bande d'absorption à 310 nm. Avec l'excitation à deux photons, la photolyse apparait dès un dépôt d'énergie dans le milieu de 4 µJ et de l'émission stimulée est également observée. L'émission stimulée produite peut être très importante, elle peut même conduire à une amplification par émission stimulée, mécanisme utilisé par exemple par la technologie CPA dans des cristaux de Ti :Sapphire. Cet effet observé durant les expériences de LIF menées par Bood et al., sont mises à profit pour développer de nouvelles méthodes de mesure de Backward lasing [59, 60]. Avec une absorption à trois photons, aucun effet de photolyse ou d'émission stimulée n'est constaté en dessous de 45 µJ. Toutefois, comme la section d'absorption à trois photons est faible devant celle à deux photons, le signal de fluorescence observé sera plus faible. Notons également que lors de mesures en milieu confiné avec utilisation de hublots optiques UV silice de 10 mm d'épaisseur, l'énergie des impulsions à 205,1 nm sera atténuée de moitié alors que celle des impulsions à 307,7 nm ne sera que de 10%, ce qui laisse présager de meilleures conditions d'utilisation pour une excitation à trois photons.

Le **troisième schéma d'excitation** de l'atome d'hydrogène mise en œuvre est plus complexe, car il s'appuie sur une excitation à trois photons à deux couleurs [61] : deux photons à 243 nm produisent un transfert de population du niveau fondamental (n = 1) vers le premier niveau excité (n = 2), puis un troisième photon à 486 nm transfère la population du niveau excité (n = 2) sur le niveau électronique (n = 4). La population se relaxe ensuite une première fois dans l'infrarouge entre les niveaux n = 4 à n = 3 puis une nouvelle fois entre les niveaux n = 3 et n = 2. C'est cette seconde relaxation qui est observée expérimentalement et qui constitue le signal de fluorescence. Le signal enregistré dans cette configuration est alors plus faible qu'avec une excitation à deux photons, mais elle permet une vérification directe de la présence de photolyse obtenus par les deux premiers photons UV ou par le 3ème photon.

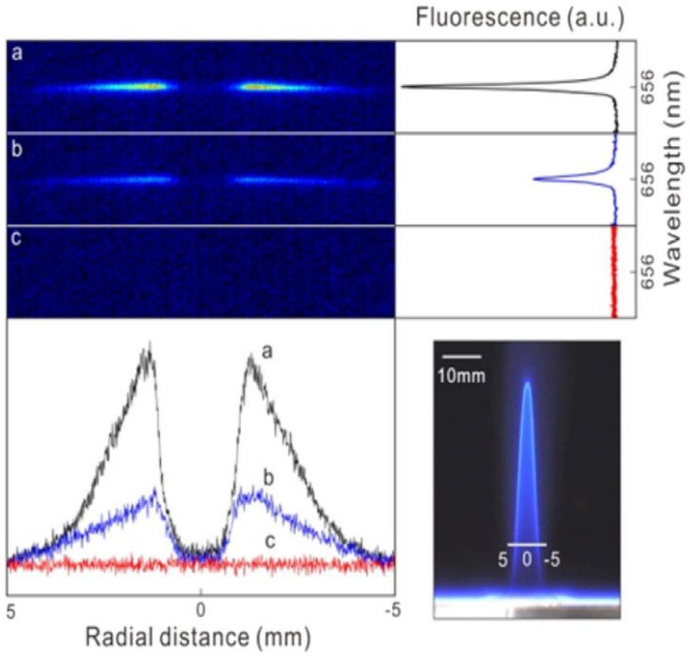


figure 2. 11 : Distribution spatiale du signal de fluorescence de H enregistrée dans une flamme de type bec Bunsen [61].
*a) fluorescence obtenue avec une excitation avec deux photons à 243nm de 1,6*10^3 *mJ/cm² et 1 photon à 486nm .*
b) fluorescence enregistrée avec une excitation à deux photons à 243 nm.
c) fluorescence avec un photon à 486 nm.

La figure 2. 11 tirée de cette étude, illustre ces résultats. Les signaux de fluorescence enregistrés avec les deux impulsions à 243 nm et un photon à 486 nm sont présentés. Aucun signal de fluorescence n'est détecté en excitant seulement avec un photon de 486 nm, ce qui démontre une absence de H créé par photolyse ou présent naturellement. Avec une absorption à deux photons à 243 nm, un signal de fluorescence est détecté indiquant un transfert substantiel de H sur le deuxième niveau d'énergie. Cette donnée devra alors être quantifiée pour réaliser une mesure de la concentration de H par la méthode d'excitation à trois photons.

L'absence de **photolyse** pendant les expériences peut également être évaluée en fixant la fluence de l'impulsion en dessous du seuil de déclenchement de cet effet. Un moyen d'adapter aisément cette fluence est d'augmenter la surface du faisceau laser en le transformant en nappe, comme ce qui a été préconisé par LI qui effectue cette approche en réduisant la fluence au point de mesure à 13 mJ/cm² [62]. Quand H interagit avec les deux impulsions lasers, une augmentation significative du signal de fluorescence est observée. Pour la fluence retenue dans l'expérience, la contribution de H créé par l'excitation avec les deux photons à 243 nm est estimée à 40 %. L'auteur souligne toutefois qu'il n'est pas possible de vérifier si le signal de fluorescence mesuré provient de H naturellement présent et/ou H créé par photolyse. Cependant, il juge faible la probabilité que les atomes d'hydrogène créés par photolyse participent au signal de fluorescence, car les mécanismes de photolyse sont produits sur des durées plus longues que celle des impulsions lasers femtosecondes utilisées (45 fs).

En conclusion, l'analyse des résultats obtenus dans les différentes études recensées dans la littérature montre que le processus de photolyse pendant le mécanisme de LIF femtoseconde sur H est encore mal contrôlé, ce qui empêche d'accomplir des mesures quantitatives fiables. Il faudra donc à l'avenir mieux définir les énergies seuils à ne pas dépasser pour s'assurer d'obtenir des signaux de fluorescence exploitables et qu'aucune photolyse ne se produit pendant la mesure. Néanmoins le signal de fluorescence est intense et dépasse celui obtenu en utilisant des impulsions nanoseconde ou picoseconde.

Atome d'oxygène

L'atome d'oxygène est une espèce très réactive et joue un rôle central dans les mécanismes réactionnels gouvernant la chimie des flammes et des plasmas. Lors d'études sur les plasmas produits par des décharge électriques nanosecondes impulsionnelles, la connaissance de la distribution spatiale et temporelle de O est un paramètre important, car elle contrôle le mécanisme cinétique du chauffage de l'écoulement qui provient de transferts d'énergie apporté par la décharge vers les états vibrationnels des molécules du milieu. Lorsque ces plasmas sont utilisés en biologie, la connaissance de la quantité de O créée est également importante, car c'est cette espèce qui constitue l'élément actif servant à traiter les cellules cancéreuses. Une absence de données in-situ sur cette espèce rendra alors la compréhension de l'impact du plasma sur les écoulements gazeux ou les cellules complexe, ce qui conduira en biologie à la définition de traitements ou de processus empiriques, sans idée précise l'importance de cet élément sur la résorption des cellules cancéreuses. O joue également un rôle clé en combustion et notamment dans les chaînes de réactions d'oxydation des hydrocarbones et dans la formation de nombreux polluants (NO, CO…). Dans ces milieux réactifs, il est également nécessaire d'obtenir des données quantitatives précises sans que la diagnostic LIF soit perturbé par des mécanismes parasitaire.

Le **schéma d'excitation** utilisé pour doser O est le même, qu'il s'agisse de plasmas [50-52] ou de combustion [63, 64]: O est excité du niveau électronique 2p vers le niveau 3p par une association de deux photons à ~ 226 nm, et la fluorescence est observée entre le niveau 3p et le niveau 3s par émission d'un photon à ~ 845 nm. De manière plus formelle, l'excitation se fait de ($2p^4\ ^3P_{0,1,2}$) vers ($2p^3 3p^1\ ^3P_{0,1,2}$) et le signal de fluorescence est émis de ($2p^3 3p^1\ ^3P_{0,1,2}$) vers ($2p^3 3s^1\ ^3S_1$).

O est une espèce chimique qui pose des difficultés certaines en LIF nanoseconde ou picoseconde [51], la principale raison étant la faible largeur spectrale des impulsions lasers. En effet, O est généralement excité via un procédé à deux photons qui transfère la population de l'état électronique du niveau fondamental (n = 2) (plus précisément les électrons situés sur la sous-couche électronique 2p) sur le niveau (n = 3) (sur la sous-couche électronique 3p). Cette transition est souvent utilisée car elle ne requiert pas une longueur d'onde située dans le lointain UV. O dans son niveau électronique fondamental, sur sa sous-couche électronique 2p, a sa **population distribuée sur trois sous états**. Ces états ont un moment orbital angulaire différent et sont peuplés suivant une distribution de Boltzmann. Exciter chacun des trois sous-états séparément impose trois longueurs d'onde légèrement différentes : 225,685 nm, 225,988 nm et 226,164 nm (soit $94\ \mathrm{cm}^{-1}$ aux extrema). Dans le cadre d'un diagnostic LIF nanoseconde ou picoseconde, l'impulsion laser est spectralement étroite et pourra généralement exciter qu'un seul de ces états à la fois. La connaissance de cette population associée à l'hypothèse d'avoir la molécule à l'équilibre thermodynamique permettra ensuite de quantifier le signal de fluorescence obtenu par l'excitation d'un seul niveau. Cette distribution dans trois niveaux différents n'est pas très contraignante dans le cas de mesure à haute température (>1000 K), car elle évolue très faiblement [64]. Les mesures à température plus modérée nécessiteront de mesurer cette température précisément afin de connaître la répartition de la population et donc de corriger l'intensité du signal.

Le régime femtoseconde grâce à la largeur spectrale des impulsions lasers (~ $150\ \mathrm{cm}^{-1}$ au minimum) permet d'exciter **les trois transitions simultanément**. Schmidt suppose dans ses expériences qu'il suffit de normaliser chaque excitation de sous niveau par l'intensité de l'impulsion laser associée à la longueur d'onde du sous-niveau, mais pour cela, il est également supposé un équilibre thermodynamique du milieu [50-52]. Toutefois, l'auteur précise la nécessité d'une meilleure interprétation des mesures LIF à deux photons sur O, car l'hypothèse d'une excitation monochromatique n'est plus valable, et une simple normalisation de l'intensité pour chaque longueur d'onde d'excitation n'est pas suffisante car elle ne prend pas en compte l'appariement des photons de longueur d'onde différentes [50]. Le traitement théorique devra tout prendre en compte

Une autre source de biais de mesure associée à la LIF nanoseconde à deux photons sur O est la perturbation du signal de fluorescence par **photolyse**, notamment en **combustion de produits hydrocarbonés**. Deux processus d'interaction de la lumière avec les molécules du milieu donnant des comportements opposés et pouvant se compenser sur le signal de fluorescence, peuvent avoir lieu : la photodissociation et la photoionisation. Le premier processus va créer artificiellement des atomes d'oxygène tandis que la seconde va les ioniser. Les principales espèces à l'origine de production de O par photodissociation sont CO_2, O_2 et O_3.

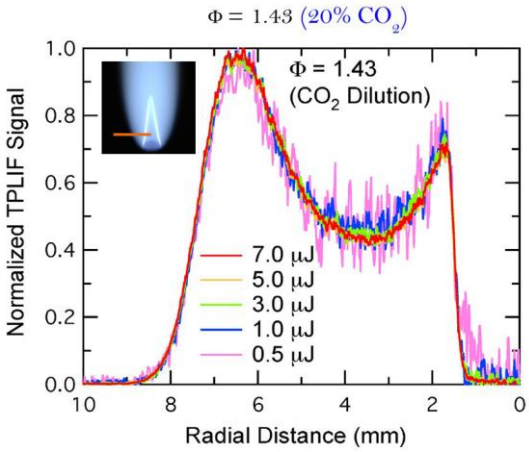


figure 2. 12 : Profils de fluorescence normalisée de O pour différentes énergies d'excitation et enregistrés dans une flamme de bec Bunsen $CH_4/O_2/N_2/CO_2$ de richesse 1,43 diluée à 20% en masse avec du CO_2 [63].

Dans les flammes hydrocarbonées, la **photodissociation** du CO_2 participe activement à la quantité de O présente. L'utilisation du régime femtoseconde permet de rendre cette photodissociation négligeable, comme cela est présentée sur la figure 2. 12 [63]. Le signal de fluorescence est enregistré dans une flamme enrichie en CO_2. Il est observé une forme identique du signal de fluorescence mesurée à différentes énergies lasers. Ceci montre que la position mesurée du front de flamme ne bouge pas, ce qui confirme l'absence de photolyse. Dans les plasmas, l'espèce identifiée comme principale source de formation de O par photodissociation est O_3. La procédure suivie pour déterminer la présence ou non de photodissociation est similaire à celle utilisée dans une flamme. Une comparaison entre des résultats enregistrés en régimes nanoseconde et femtoseconde, avec des énergies moyennes par impulsion similaires montre une absence de photodissociation en régime femtoseconde, alors que cet effet est observé en régime nanoseconde [50]. La durée de ce processus semble excéder celle de l'impulsion laser, et ne permet pas aux espèces créées d'être excitées à leur tour. Une validation de ces résultats a été réalisée dans O_2 pur et seul un très faible signal de photolyse a été détecté [64]. Dans des flammes riches et plus particulièrement dans la zone de réaction ou dans les gaz brûlés, la concentration en O_2 étant inférieure à 1%, on peut donc faire l'hypothèse que sa contribution au signal de fluorescence global, via la création de O par dissociation, reste faible.

La seconde voie de perturbation du signal de fluorescence par photolyse est la **photoionisation**. Elle consiste en l'absorption d'un troisième photon par O qui a pour effet de l'ioniser. Cette perte de population va alors mécaniquement réduire l'intensité du signal de fluorescence et ainsi fausser la mesure de la concentration réelle de O. Afin de vérifier l'existence de ce mécanisme, on peut analyser la relation reliant l'intensité de l'impulsion laser au signal de fluorescence. Comme on est en présence d'un processus à deux photons, la relation doit se rapprocher d'une loi quadratique en énergie [51]. Une mesure plus directe est cependant nécessaire afin de s'assurer d'une absence d'ionisation. Un des moyens utilisé est d'effectuer une mesure dans de l'oxygène pur, et de régler l'énergie de l'impulsion laser de sorte à ne pas produire de fluorescence [64]. Ainsi, dans les mesures réalisées sur une flamme H_2/air, seuls les effets de photoionisation agiront sur la relation signal de fluorescence/irradiance de l'impulsion. Rahman et al. [64] démontrent que dans une flamme à pression modérée (1 - 5 bar), il est nécessaire de limiter l'irradiance des impulsions à $10^{11}\ \mathrm{W/cm^2}$.

Un autre effet parasite produit par l'énergie de l'impulsion laser est l'**émission stimulée**. Elle consiste en l'émission de photons de même longueur d'onde que ceux de l'impulsion laser. Cette émission conduit à une dépopulation directe du niveau supérieur et donc à une réduction du signal de fluorescence. Pour contrôler cet effet, la même vérification que celle utilisée pour contrôler la présence ou non de photoionisation est employée. On note que la grandeur déterminante agissant sur ce mécanisme est l'irradiance ou la fluence de l'impulsion laser. Le contrôle de cette grandeur scalaire pourra alors être effectué en faisant varier la surface d'interaction dans le milieu de mesure (augmentation de la taille de la nappe laser lors d'une mesure PLIF). Comme pour H, cet effet peut être un élément déterminant pour déclencher une émission stimulée, procédé cependant utilisé dans [65] pour détecter O avec le diagnostic de backward lasing.

Le signal de fluorescence ne permet pas d'obtenir directement la concentration en atome cible. Pour cela, de nombreuses **étapes et corrections du signal de fluorescence** sont requises. L'étape clé consiste en un étalonnage en intensité du signal de mesure. Cette étape représente la plus grande source d'incertitude de mesure en termes de bais de mesure [51]. Dans les études de plasmas froids, une titration par gaz noble, le Xenon, est utilisée. Dans les études en flamme, le signal est étalonné grâce à une source de référence de concentration en O connue. Dans ces expériences, les faibles fluctuations d'énergies tir-à-tir des sources femtosecondes permettent également de réduire les fluctuations de mesure très notablement.

Afin d'obtenir la concentration de O, le signal de mesure est également **corrigé du taux de quenching**. Dans des milieux à haute-pression, la quantification de la mesure par diagnostic LIF nanoseconde demandera à connaitre le quenching : un taux de quenching trop élevé entrainera une baisse importante du signal de fluorescence qu'il sera difficile de déconvoluer vis-à-vis de l'impulsion laser. La connaissance des données à utiliser pour calculer le quenching est souvent problématique en régime nanoseconde, du fait de la quasi-impossibilité à séparer temporellement la phase d'absorption de la phase de relaxation (figure 2. 13 tirée de [50]). Il est observé sur cette figure que le signal de fluorescence en régime nanoseconde est fortement corréler au signal de fluorescence théorique, rendant une déconvolution hasardeuse. En revanche, en régime femtoseconde, cette déconvolution est plus facile à réaliser, ce qui est là encore un avantage important.

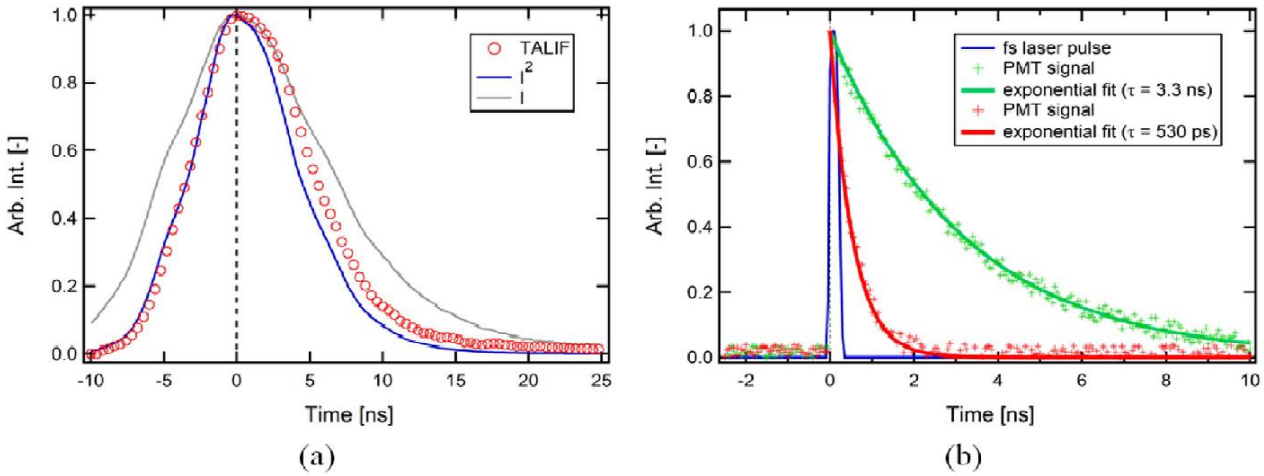


figure 2. 13 : Signal de fluorescence de O enregistré dans un plasma froid crée par une décharge électrique nanoseconde dans un mélange He/O_2 à 2% d'O_2 . la mesure est réalisée au moyen d'un PMT à temps de montée rapide [50]
(a) Enregistrement par LIF ns avec une impulsion laser laser de 12 ns (FWHM)
(b) Enregistrement par LIF-fs.

Le taux de décroissance du signal LIF est directement lié à la pression du milieu et celui-ci augmente généralement avec l'augmentation de la pression. Les mesures du taux de décroissance en régime nanoseconde sont réalisées sur une plage de pression réduite. En effet, au-dessus d'une certaine pression, le taux de décroissance du signal de fluorescence est si important qu'il n'est plus possible d'analyser correctement le profil de décroissance. Les données de la durée de vie de la fluorescence de O et du

coefficient de quenching sont fournis dans [50] et la précision de ces données dépend du système de détection utilisé, en l'occurrence un photomultiplicateur à tube avec un temps de montée de 500 ps.

Dans les études en flammes [63, 64], le quenching n'est pas pris en compte. Cependant, la **mise à l'échelle** (scaling) du signal de fluorescence par rapport aux concentrations de O attendues à différentes richesses donne des mesures avec une bonne précision. Une évaluation du quenching est réalisé dans [64] et son évolution avec la température ou la pression est très faible. Ainsi, ne pas prendre en compte ce quenching lors des mesures revient simplement à ajouter une constante de mesure, ce qui explique la bonne correspondance de la forme de l'évolution et la pertinence du « scaling ». De plus, une correction du quenching sur le signal de fluorescence conduit à une variation maximale de 10% de la concentration, ce qui est du même ordre de grandeur que l'incertitude de mesure [63].

Dans les mesures sur **plasma** de Schmidt et al. [50-52], le **taux de quenching** est relativement important mais le nombre d'espèces est limité. Les espèces majoritaires ainsi que leurs concentrations sont alors relativement bien connues ce qui simplifie l'évaluation du quenching. Une fois ces données mesurées, les résultats obtenus en LIF femtoseconde sur O donnent de très bonnes précisions et avec une intensité de signal comparable à celle enregistrée en régime nanoseconde. Pour exemple, le rapport signal-à-bruit est, à même énergie par impulsion laser, 15 fois supérieure en régime femtoseconde ce qui permet une extension de la LIF femtoseconde aisée en configuration 2D.

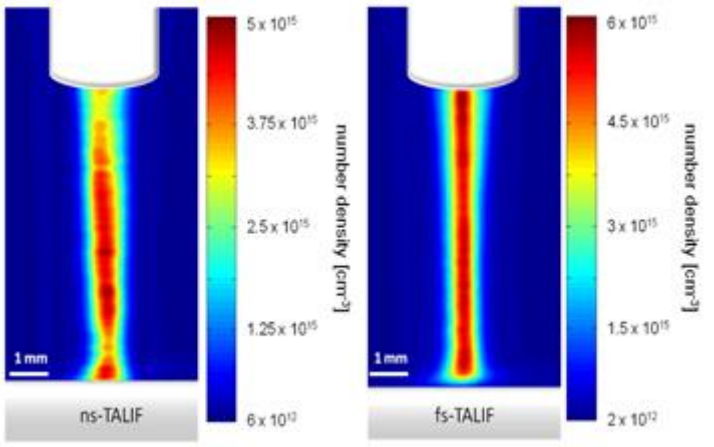


figure 2. 14 : Comparaison du signal de fluorescence de O obtenu par excitation nanoseconde (gauche) et femtoseconde (droite) dans la même décharge électrique appliqué sur un mélange He/O_2 à 2% d'O_2 [50]

Dans l'étude [50], les mesures ont duré 15 minutes en régime femtoseconde contre quatre heures en régime nanoseconde. Sur la figure 2. 14, on observe la distribution de O entre deux électrodes quelques microsecondes après que la décharge électrique crée le plasma. En LIF femtoseconde, une nappe de 2 mm de haut est utilisée et un balayage en espace est réalisé entre les deux électrodes, avec un recouvrement de 50 % entre deux mesures. Cette méthode permet alors une mesure précise grâce au fait que les fluctuations d'énergie tir-à-tir sont très faibles. En régime nanoseconde, seules des mesures 1D ont été réalisées, avec là aussi 50% de recouvrement entre deux mesures, ce qui allonge considérablement la **durée de mesure** et de plus conduit à des perturbations du milieu (échauffement, fluctuations d'énergie tir à tir...). Ceci explique la distribution moins homogène de O contrairement à celle mesurée en régime femtoseconde. Il est important de noter que pour ces deux mesures, le quenching a été modélisé à partir des grandeurs de référence (durée naturelle de fluorescence et coefficient de quenching) issues de la littérature pour des mesures en régime nanoseconde et femtoseconde respectivement pour les mesures effectuées dans ces mêmes régimes.

Les études réalisées sur des plasmas ont montré que la **détectivité** de la LIF est bien meilleure en régime femtoseconde, puisque le seuil de détectivité est divisé par trois par rapport au régime nanoseconde pour atteindre $2 * 10^{12}$ molécules/cm^3. Tous ces facteurs conduisent à une incertitude de mesure de 17 % en régime femtoseconde, ce qui améliore les performances de la technique puisque l'incertitude de mesure en régime nanoseconde est évaluée à 33 % [50]. Les gains en termes de détectivité et d'intensité de signaux de fluorescence sont également meilleurs dans le cas de mesures en flamme, puisque les limites de détectivité en tir unique sont évaluées à 50 ppm à 1 bar et 300 ppm à 6 bar [64].

Atome d'azote

La visualisation de N ainsi que sa mesure de concentration sont également de grande importance. Ainsi, les procédés de nitruration (durcissement de la surface de certains métaux par inclusion d'azote), la synthèse de nanomatériaux ainsi que des traitements médicaux spécifiques font intervenir cette espèce chimique. De même, lors de combustions assistées par plasma, un certain nombre de chemins cinétiques à haute pression crée de l'azote atomique, en partie responsable de la formation de NOx.

N requiert une longueur d'onde d'excitation dans le domaine UV lointain (100-120 nm) dans un régime d'excitation à un photon. De telles longueurs d'ondes sont difficiles à émettre. Un **schéma d'excitation multi-photon** est donc requis. En LIF nanoseconde, le schéma d'excitation utilise deux photons à 211 nm, avec collection du signal de fluorescence de la bande d'émission située à 868 nm. Ce schéma repose sur une absorption du niveau fondamental (n = 2) $1s^2 2s^2 2p^3\ ^4S_{3/2}$ vers le niveau (n = 3) $1s^2 2s^2 2p^2 3p^1\ ^4D$, suivie d'une relaxation vers le niveau (n = 3) $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1\ ^4P_{5/2}$. Le schéma d'excitation utilisé dans [66], avec des impulsions femtosecondes, repose quant-à-lui sur une absorption vers le niveau (n=3) $1s^2 2s^2 2p^2 3p^1\ ^4S_{3/2}$, en utilisant deux photons à 206,6 nm. La désexcitation s'opère sur le même niveau que précédemment, mais comme le niveau énergétique excité est plus élevé qu'avec le schéma d'excitation classique, le signal de fluorescence est émis aux alentours de 745 nm. Ce schéma d'excitation présente plusieurs avantages, car le niveau supérieur est moins sensible au quenching et le signal de fluorescence est émis dans le visible, où les instruments de mesure présentent de meilleures efficacités.

En régime d'excitation nanoseconde, les limites des mesures dépendent principalement du **taux de quenching**, ce qui limite le domaine d'utilisation dans les milieux haute pression. Il est reporté que la pression maximale au-delà de laquelle les mesures quantitatives ne sont plus possibles est de 0,03 bar avec un nombre d'atomes de $2{,}2 * 10^{15} cm^3$ [66]. Au-dessus de ce seuil, la durée caractéristique de quenching devient inférieure à la durée de l'impulsion laser, ce qui rend toute déconvolution entre le signal de mesure et l'impulsion laser impossible.

Afin d'effectuer des mesures quantitatives, la **méthode d'étalonnage par titration** d'un gaz noble (le krypton), décrite précédemment, est utilisée. Le krypton est choisi pour sa proximité avec N en termes de longueur d'onde d'excitation (204,13 nm contre 206,6 nm) ainsi que pour sa relative abondance et sa stabilité. Pour rappel, une telle méthode ne fonctionne que si l'on se réduit au régime insaturé, sinon la photolyse modifie la relation reliant l'intensité de l'impulsion excitatrice et le signal de fluorescence, et ce de manière différente selon la molécule cible. Dans cette étude, cette méthode paraît être compromise, car même à faible énergie (5 µJ) l'irradiance de l'impulsion au volume de mesure est trop importante et provoque des interférences photolytiques assez élevées [66]. En effet, la relation reliant l'irradiance de l'impulsion au signal de fluorescence devient quasi-linéaire et non quadratique, ce qui indique que le régime est saturé et dominé par la photoionisation. Cette photoionisation est confirmée par l'observation d'un Bremsstrahlung (rayonnement blanc induit par un freinage de la charge électrique) au volume de mesure. Une estimation de l'irradiance au point de mesure (4 TW/cm²) indique un niveau énergétique bien supérieur à celui où ces effets

apparaissent en régime nanoseconde. L'auteur propose de modéliser ces effets afin de rester dans un domaine saturé, domaine où le quenching n'a pas d'effet sur le signal. L'utilisation de cette méthode permet de conserver un signal de fluorescence avec un très bon SNR et ce même à pression élevée (5 bar), ce qui permet d'envisager un dosage de milieux à plus haute pression [66].

Atome de Krypton

Dans des écoulements turbulents, l'évolution du mélange dans l'écoulement et du champ aérodynamique peuvent être obtenu par LIF sur un traceur moléculaire injecté artificiellement. La connaissance de la concentration du traceur permet alors de visualiser les lignes de courant et d'analyser les processus de mélange. Cette technique n'est pas totalement non intrusive, car elle nécessite l'injection d'un élément chimique supplémentaire dans l'écoulement (généralement à faible dose). De manière usuelle, les traceurs les plus utilisés sont C_3H_6O (acétone) ou NO. Malheureusement, ces traceurs présentent une certaine toxicité ou une réactivité à haute température et se condensent aux températures des écoulements à Mach élevé en soufflerie. Un autre traceur, le krypton, qui est un gaz noble non toxique et à ce titre non réactif, peut être utilisé. De plus, il se condense à des températures très basses (120 K), lui permettant d'être utilisé dans les écoulements hypersoniques. Ses caractéristiques spectroscopiques sont bien connues, de même que son taux de quenching avec de multiples espèces chimiques.

Le krypton est déjà utilisé en LIF nanoseconde et les milieux étudiés sont nombreux : des écoulements supersoniques [67] aux flammes émissives en suies [68]. Des mesures de température et de pression ont été réalisées en modélisant la forme du signal de fluorescence et en la comparant avec les mesures. Des mesures de vélocimétrie par LIF ont également été réalisées en utilisant le Krypton comme un marqueur atomique. Grâce à l'augmentation significative de l'intensité du signal de fluorescence, d'une disponibilité de source laser à plus haute cadence de mesure et d'une extension du diagnostic LIF à la PLIF lors d'un régime d'excitation femtoseconde, une diminution de la quantité de krypton à injecter dans l'écoulement requis pour analyser les propriétés de la structure de l'écoulement est possible sans détériorer les performances de la technique.

Les dépendances du signal par rapport à la longueur d'onde et à l'énergie de l'impulsion laser ont été examinées dans une cellule remplie de krypton ou avec un mélange de krypton et d'azote [69] et dans une cellule remplie d'un mélange de 95% d'argon et de 5% de krypton à pression atmosphérique [70]. Dans les deux études, les capacités 2D du diagnostic ont été démontrées sur un jet de krypton ou sur un mélange de Krypton et d'azote à pression atmosphérique.

La **longueur d'onde d'excitation** à deux photons la plus utilisée en régime nanoseconde est égale à 214,7 nm, ce qui correspond à la transition d'absorption sensée être la plus intense. Cependant, le choix de cette longueur d'onde provient de la technologie des lasers nanosecondes utilisés, car elle correspond à une longueur d'onde où la source laser est capable de produire des impulsions intenses. Afin de valider l'utilité de ce schéma d'excitation, des études en régime femtoseconde ont été réalisées pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

En utilisant une impulsion laser centrée à 204,1 nm [69], le Krypton est excité de n = 4 à n = 5 (transition $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 [^1S_0]$ vers $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5 5p^1 [3/2]_2$), ce qui permet d'observer un signal de fluorescence à 826 nm de la transition $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5 5p^1 [3/2]_2$ vers $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5 5s^1 [1/2]_1$. Cette longueur d'onde, dans le cas d'un laser Ti/Sapphire, correspond à une raie d'absorption du Krypton et à un pic d'énergie de la source laser issu de sa longueur d'onde fondamentale quadruplée (FHG). La comparaison des raies de fluorescence obtenues par ce schéma d'excitation dans une cellule remplie de krypton montre un très bon accord avec les données du NIST

(National Institute of Standards and Technology), avec un léger décalage de 0,2 nm sur la position des raies d'émission. Le régime linéaire est observé sur une gamme de puissance restreinte, jusqu'à 3,65 µJ par impulsion avec une lentille de focale +200 mm (soit $46{,}5\ mJ/cm^2$). Dans cette gamme d'énergie, aucune photolyse ou d'émission stimulée n'est observée, ce qui est confirmé par la vérification d'avoir une loi quadratique du signal avec la fluence de l'impulsion laser.

Dans [71], Richardson et al. ont réalisé une expérience en balayant la longueur d'onde d'excitation entre 200 et 219 nm afin d'étudier **l'impact de la largeur des impulsions femtosecondes** sur l'intensité de fluorescence. Le krypton est alors excité du 4ème niveau électronique ($4s^2 4p^6$) vers le 5ème niveau ($4s^2 4p^5 5p$ et $4s^2 4p^5 5p^1$). La longueur d'onde d'excitation produisant le signal de fluorescence le plus intense est de 212,56 nm et non de 214,7 nm comme celle référencée en régime nanoseconde. L'auteur attribue cette différence au fait que la raie d'absorption du krypton à 212,56 nm est faible en nanoseconde, car elle correspond à une longueur d'onde où l'accordabilité des lasers à colorant était mauvaise. La dépendance en énergie a été étudiée en utilisant une nappe laser de 25 mm de haut et en faisant varier l'énergie graduellement jusqu'à 4,7 µJ. Une dépendance quasi-quadratique du signal de fluorescence avec l'énergie de l'impulsion laser est alors observée.

2.2.2.2 Diagnostic LIF sur molécules diatomiques

L'observation de la distribution spatiale et temporelle de molécules diatomiques dans les écoulements réactifs est nécessaire car elle permet d'analyser la structure de l'écoulement ainsi que les performances en efficacité de combustion et en formation de polluants.

Radical Hydroxyle (OH)

La première molécule à avoir été étudiée en LIF femtoseconde est OH [49]. De première importance en combustion, elle permet notamment une visualisation de la zone turbulente de réaction. Sa production est directement reliée au taux de dégagement de chaleur. Une connaissance de la concentration de OH peut alors fournir une indication sur la température locale.

OH est actuellement une des molécules les plus utilisées en LIF nanoseconde. Les bandes de transitions (v', v'') sélectionnées et répertoriées dans la littérature scientifique sont majoritairement celles appartenant au système électronique $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$: (0, 0) [72], (1,0) [73], (2, 0) et (3, 0) [74]. Le schéma d'excitation le plus usuel est la transition d'absorption (1, 0) de $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ situé aux alentours de 283 nm et la détection du signal de fluorescence est obtenue en enregistrant les émissions de fluorescence des bandes vibrationnelles (1, 1) et (0, 0) de $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ situées aux alentours de 310 nm. Notons que l'intensité de fluorescence produite par ce schéma d'excitation est plus faible que celle obtenue par le schéma d'excitation de la bande (0, 0), dont les paramètres section efficace d'absorption et population sont plus élevés. Par contre, le schéma d'excitation sélectionné permet d'obtenir un meilleur filtrage du signal de fluorescence vis-à-vis de l'émission de l'impulsion laser.

Plus récemment, l'amélioration des performances des lasers femtosecondes a permis d'envisager un développement de la LIF femtoseconde sur OH. Dans la suite du manuscrit, le processus d'excitation de OH à un et à deux photons en régime femtoseconde sera abordé en détaillant les paramètres impactant les performances de la LIF.

Absorption à un photon

La première expérience de LIF à un photon en régime femtoseconde sur OH a été réalisée par Wang et al. en 2019 sur une flamme de prémélange CH_4/air produite par un brûleur Hencken [75]. Son potentiel

d'utilisation en 2D (PLIF) a également été présenté sur une flamme de diffusion de type jet. Le schéma d'excitation choisi est celui classiquement utilisé en régime nanoseconde (absorption sur la bande (1,0) à 283 nm et observation de l'émission de fluorescence des bandes (1,1) et (0,0)).

Dans cette étude, Wang et al. indiquent que pour obtenir un accord entre les simulations du code de simulation LIFBASE® et les spectres de fluorescence expérimentaux, la **distribution de population** pour la température étudiée doit être ajustée avec une distribution de population s'écartant significativement d'une distribution à l'ETL. A l'équilibre thermodynamique et pour une température de 2200 K (température proche de la température adiabatique d'une flamme de prémélange CH_4/air à la stœchiométrie), la population de OH est distribuée à 90,2 % dans le niveau vibrationnel fondamental V' = 0, 8.7 % dans l'état vibrationnel V' = 1, et 1% dans l'état vibrationnel V' = 2. Cependant, pour obtenir un bon accord avec l'expérience, l'auteur stipule qu'il est nécessaire d'utiliser la distribution suivante, 33,1 % dans l'état v' = 0, 66.8 % dans l'état v' = 1 et 0,1 % dans l'état v' = 2 ce qui sous-entend que la majeure partie de la population de OH se situe dans le niveau vibrationnel couplé au laser v' = 1. Une proposition d'explication a consisté à dire que la population de OH n'a pas le temps de se redistribuer sur les différents états de la molécule par thermalisation (i.e. par transfert d'énergie VET) avant de retourner vers l'état électronique de base par émission de fluorescence.

Les auteurs de [75] avancent comme hypothèse que **l'émission d'un signal de fluorescence en régime femtoseconde** est bien plus rapide qu'en régime nanoseconde, ce qui diminue les transferts d'énergie vibrationnelle, dont la durée caractéristique est comparable à celle du taux de transfert d'énergie par quenching. Cette similitude en termes de durée caractéristique révèle également que la LIF-OH en régime femtoseconde dépend moins du quenching qu'en régime nanoseconde, celui-ci n'ayant pas le temps d'être pleinement efficace avant l'émission de fluorescence. Une vérification expérimentale de ce phénomène, via une analyse pompe/sonde par exemple, devra être effectuée. En effet, il convient de nuancer ces résultats en rappelant que la durée totale du processus LIF inclut la durée du processus d'absorption et la durée du processus de relaxation. Si la durée d'excitation en régime femtoseconde est inférieure de plusieurs ordres de grandeurs à celle obtenue en régime nanoseconde, rien n'indique que la durée de fluorescence soit différente dans les deux régimes d'excitation. Une autre explication de la production de ce signal de fluorescence peut provenir d'un peuplement hors-équilibre des niveaux de vibration de l'état électronique supérieur suite à un pompage optique important. Ce mécanisme qui est fonction de la probabilité d'absorption de l'énergie de l'impulsion femtoseconde, va entrainer un transfert d'une grande partie de la population du niveau initial vers les niveaux supérieurs, provoquant une surpopulation de ces états. Ce surcroît de population va ensuite probablement servir à une émission directe de fluorescence et à un échange d'énergie avec le bain moléculaire via des transferts d'énergie par collisions (quenching). La redistribution de la population sur les états rovibrationnels par VET et RET suivie d'une émission de fluorescence de ces états excités aura alors peu de chance de se produire.

La valeur de fluence au-delà de laquelle une déviation de comportement par rapport à celui du **régime linéaire** pour des impulsions gaussiennes de 80 fs (FWHM) est de 0,26 J/cm², ce qui représente une irradiance de 3,25 TW/cm². En régime nanoseconde, cette valeur de fluence pour un schéma d'excitation similaire sur la raie d'absorption $Q_1(8)$ est de 1,53 J/cm² [76] pour des impulsions lasers large de 3-6 ns, ce qui donne une irradiance de 2,5 à 5 GW/cm². La fluence pour laquelle une saturation survient en régime femtoseconde est alors réduite d'un ordre de grandeur par rapport à celle observée en régime nanoseconde. En revanche, la valeur limite d'irradiance pour le régime en femtoseconde excède largement cet écart. Deux raisons peuvent être à l'origine de ces écarts. La première est reliée à la largeur spectrale de l'impulsion femtoseconde qui provoquera un transfert de population de plusieurs centaines de niveaux de l'état électrique initial vers une multitude de niveaux de l'état électronique supérieur, répartissant ainsi l'énergie déposée. La seconde

explication peut provenir de la photolyse déclenchée par les impulsions nanosecondes de forte intensité (i.e. photodissociation du H_2O), phénomène ne se reproduit pas en femtoseconde.

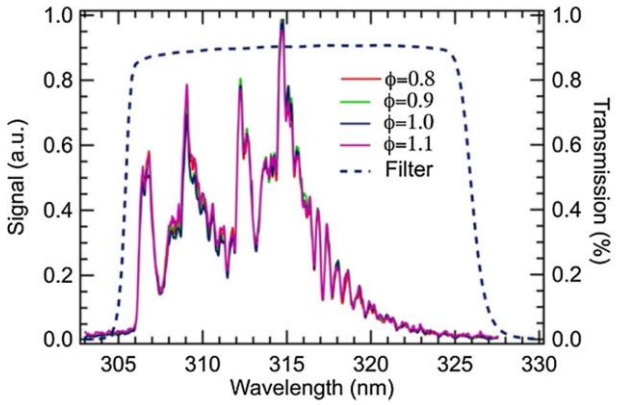


figure 2. 15 : Évolution des bandes d'émission (0,0) et (1,1) du signal de fluorescence de OH [75] dans une flamme de prémélange CH4/air à différentes richesses de mélange.

Il apparaît que la forme du signal de fluorescence évolue peu avec la température du milieu [75], comme indiqué sur la figure 2. 15. La superposition de plusieurs spectres de fluorescence normalisés enregistrés à plusieurs richesses montre que les spectres sont très similaires. Cette absence d'évolution indique une **absence d'interférences spectrales par les autres molécules**. Une adaptation de la LIF à la PLIF, par l'utilisation combinée de filtres optiques large bande (en pointillés sur la figure 2. 15) et d'une caméra ICCD est alors envisageable pour mesurer l'évolution de l'intensité intégrée du signal de fluorescence avec la concentration de OH.

L'utilisation de la PLIF comme technique de mesure permet alors **d'augmenter le SNR** à des niveaux comparables à ceux obtenus en PLIF nanoseconde [75].La fréquence élevée du laser femtoseconde permet en outre de suivre la dynamique de processus physiques comme le plissement d'un front de flamme ou encore des extinctions et rallumages locaux. Une comparaison des mesures réalisées sur une flamme de référence (Mckenna) [75] a montré que les concentrations mesurées en régime femtoseconde se rapprochaient des concentrations théoriques bien qu'aucune correction du quenching ne soit appliquée, contrairement aux mesures en régime nanoseconde où la connaissance du quenching est requise.

Excitation à deux photons

Les régimes d'impulsions courtes (ps et fs), grâce à leur irradiance élevée permettent d'envisager des **excitations multi-photoniques**. Ces schémas d'excitation appliqués à OH, permettent d'enregistrer une fluorescence exempte d'interférences lumineuses de diffusion Rayleigh spontanée induite par l'impulsion laser. Des mesures sur OH ont été réalisées en régime picoseconde avec une source laser fonctionnant à 10 kHz [77]. Elles ont été récemment étendues au régime femtoseconde par Stauffer et al. [49]. Comme déjà expliqué, l'utilisation d'un régime femtoseconde peut améliorer le SNR des signaux de fluorescence car la durée d'interaction est inférieure à la durée collisionnelle, rendant ainsi le signal de fluorescence moins sensible à la pression et aux redistributions d'énergie par quenching. Ces avantages s'accompagnent cependant de contraintes liées à la densité énergétique de l'impulsion laser qui peut provoquer un claquage dans le milieu (Laser-induced Breakdown LIB). Une adaptation de la puissance par unité de surface est alors requise pour rester sous les seuils de claquage.

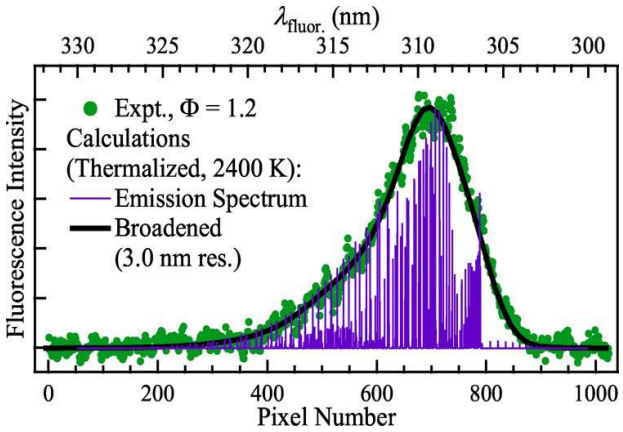


figure 2. 16 : Signal de fluorescence de la bande (0,0) de $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ de la molécule de OH obtenu par LIF fs [49].

Dans la publication [49], la bande d'absorption $A \leftarrow X(0,0)$ est utilisée pour réaliser une absorption à deux photons à 620 nm. Bien que la section efficace d'absorption de OH à deux photons soit plus faible que celle à un photon, la largeur spectrale de l'impulsion laser, entre 12 et 16 nm (FWHM), permet de réaliser une absorption sur une multitude de couples de photons de longueurs d'onde différentes. Le spectre d'excitation de fluorescence de la bande (0,0) de $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ à 310 nm enregistré dans une flamme d'éthylène air (figure 2. 16) indique que le signal est exempt de signaux parasites jusqu'à une énergie de 30 µJ par impulsion, soit $3{,}76 * 10^{13}$W/cm².De plus, le signal est bien plus intense. Chaque point vert représenté sur la figure 2. 16 représente la valeur moyenne de 30 000 mesures. La forme spectrale du signal de fluorescence est en accord avec celle du spectre théorique. La dépendance du signal en fonction de la longueur d'onde centrale d'excitation a également été étudiée par les auteurs. Un décalage entre le pic théorique d'intensité de signal et le pic expérimental est observé. Cette différence s'explique par un changement de la durée d'impulsion et de largeur du spectre de l'impulsion excitatrice, lié à l'OPA qui ne produit pas exactement les mêmes caractéristiques lorsqu'on change la longueur d'onde.

Monoxyde de carbone (CO)

Le monoxyde de carbone est une molécule très étudiée dans les milieux réactifs. C'est en effet un polluant majeur. Il est de plus un indicateur du degré d'oxydation atteint qui est un indicateur de l'efficacité de la combustion. Il est également un intermédiaire de réaction important dans plusieurs mécanismes réactionnels et il est également considéré comme étant un des précurseurs lors de la formation des suies. De manière usuelle, la concentration en CO augmente dans les zones riches en carburant et les zones dites de basse température. Connaître la distribution spatiale et temporelle de la concentration de CO est alors un objectif à atteindre pendant la phase de développement des chambres de combustion à faible émission de polluants. En outre, les études LIF en régime femtoseconde sur CO avec un schéma d'excitation à deux photons peuvent être aisément réalisées car les niveaux électroniques sondés sont facilement accessibles avec une source laser femtoseconde conventionnelle.

Spécificités et régime d'excitation

Jusqu'à présent, les mesures LIF en régime nanoseconde sur CO ont été effectuées dans diverses conditions thermodynamiques. Cependant, plusieurs limitations existent. En effet, le dosage de CO nécessite une excitation à deux photons pour obtenir une résonance entre deux états électroniques avec des photons de longueur d'onde d'excitation situés dans le **proche UV**. Cependant, ces conditions sont très limitées en nanoseconde car la puissance crête de l'impulsion obtenue avec les sources lasers commerciales reste limitée. Il faut donc augmenter l'énergie moyenne par impulsion pour obtenir des signaux LIF avec un SNR exploitable. Cette augmentation peut par ailleurs provoquer une photolyse du milieu. L'énergie maximale des impulsions à utiliser pour réduire ces interférences tout en conservant un SNR exploitable pour le signal de fluorescence

est alors réduite, ce qui rend l'utilisation de la PLIF comme moyen de mesurer des distributions spatiales de CO très difficile.

La faible largeur spectrale des impulsions nanoseconde et/ou picoseconde nécessite d'accorder la longueur d'onde du laser avec une ou quelques transitions voisines les unes des autres, ce qui peut réduire l'efficacité de fluorescence dans les milieux haute-pression où l'augmentation des largeurs affaiblira le recouvrement de l'impulsion avec ces transitions [48]. Au contraire, l'utilisation d'**impulsions femtosecondes large spectralement** permettra d'augmenter le nombre de transitions à exciter sans obligation d'accorder spécifiquement l'impulsion laser sur une transition particulière. Ce caractère large bande est bénéfique dans les milieux haute-pression où le processus de couplage entre l'impulsion laser et les transitions d'absorption sélectionnées n'est plus une condition critique [78].

En milieu réactif, les composants chimiques produits dans le milieu sont multiples, ce qui peut produire des signaux parasites. Une des espèces chimiques connues pour interférer avec la fluorescence du CO est C_2, qui présente des raies d'émission proches des bandes de fluorescence de CO [48]. De même, les processus de photodissociation du CO_2, participant à l'augmentation artificielle du CO, peuvent être importants et venir perturber la mesure LIF [79]. Dans une moindre mesure, les processus de photoionisation et d'émission stimulée apparaissent pour des impulsions lasers très énergétiques. Ils peuvent seulement devenir prépondérants dans la zone de focalisation du faisceau laser [80], où la **puissance par surface d'interaction est élevée**. Toutes ces contraintes rendent le dosage de CO en environnement réactif avec une excitation nanoseconde complexe [70].

Plusieurs études ont été initiées pour développer le diagnostic LIF en régime femtoseconde sur CO. Elles se sont d'abord intéressées aux variations des performances atteintes avec celles obtenues en régime nanoseconde (spectre d'absorption [80], spectre d'émission [81] et dépendance du signal de fluorescence avec l'énergie de l'impulsion laser [48, 80]). Les milieux étudiés sont pour la plupart des milieux à température ambiante et pression atmosphérique avec une composition chimique riche en CO. Les mesures à haute température sont réalisées dans des flammes de laboratoire à pression atmosphérique (flamme plate et flamme de spray de combustible liquide pur [82]). Dans un second temps, les investigations se sont orientées sur des études en pression avec des mélanges gazeux [78, 83, 84] et sur des flammes plates [85].

Plusieurs schémas d'excitation sont actuellement utilisés en LIF nanoseconde [81]. Tous sont basés sur des excitations multi-photoniques. Le principal schéma d'excitation consiste à réaliser une absorption à deux photons à 230,1 nm, afin de transférer la population d'un des niveaux rotationnels du niveau électronique fondamental ($X^1\Sigma^+$) vers le niveau électronique ($B^1\Sigma^+$). Le signal de fluorescence est observé lorsque CO se relaxe vers le niveau électronique ($A^1\Pi$). Notons que ce schéma est également celui sélectionné pour les études en régime femtoseconde.

Avec des impulsions laser nanoseconde, des **signaux parasites de C_2** interférant avec la fluorescence de CO sont observées dans les flammes riches [46, 86]. Cette molécule apparait naturellement lors de mécanismes réactionnels à richesse élevée. C_2 peut également être produit par photodissociation du combustible hydrocarboné ou à partir de particules de suies. De plus, CO possède une durée de fluorescence assez faible, imposant une relaxation rapide par quenching, ce qui rend la mesure difficile en régime nanoseconde [46] Le passage à des impulsions picosecondes [46] a permis de réduire significativement la production de C_2 par photolyse et à fortiori la réduction de l'intensité des signaux de C_2 d'un facteur 2.

Un **second schéma d'excitation** [81] est basé sur une variante du schéma précédent. Après absorption entre le niveau électronique fondamental ($X^1\Sigma^+$) et le niveau électronique ($B^1\Sigma^+$), une partie de la population est transférée par collisions vers l'état triplet ($b^3\Sigma^+$). La molécule se relaxe ensuite vers le second niveau

électronique excité triplet ($a^3\Pi$) par émission de photons. Le signal de fluorescence est isolé spectralement des signaux d'interférences produits par C_2 et CH. En revanche, la fluorescence va diminuer fortement avec la pression, ce qui rend ce signal peu exploitable dans des conditions réalistes rencontrées dans les systèmes de propulsion. Un **dernier schéma d'excitation** [85] consiste à transférer une partie de la population du niveau électronique fondamental vers l'état excité $C^1\Sigma^+$ (n = 4), puis de détecter la fluorescence émise lors de la relaxation vers l'état électronique $A^1\Pi$ (n = 2). Ce schéma d'excitation ne produit pas d'interférences avec les signaux de C_2, possède une section efficace d'absorption à deux photons plus grande, mais requiert des longueurs d'onde d'excitation plus courtes et produit une fluorescence faible.

Les **spectres d'excitation LIF** obtenus avec des impulsions lasers ns ou ps et avec des impulsions fs présentent des **comportements très différents**, comme le souligne la figure 2. 17 [80]. Avec une impulsion nanoseconde de largeur égale à $0{,}1cm^{-1}$ (figure 2. 17 a), les structures des transitions rovibrationnelles sur le spectre d'excitation de fluorescence sont partiellement résolues, alors qu'avec une impulsion spectralement large (FWHM ~ 118 cm^{-1}) (figure 2. 17 b), aucune structure n'est visible. Ce spectre peut être interprété comme la convolution du spectre d'absorption avec une impulsion laser présentant un profil Gaussien de ~ 350 cm^{-1} (FWHM).

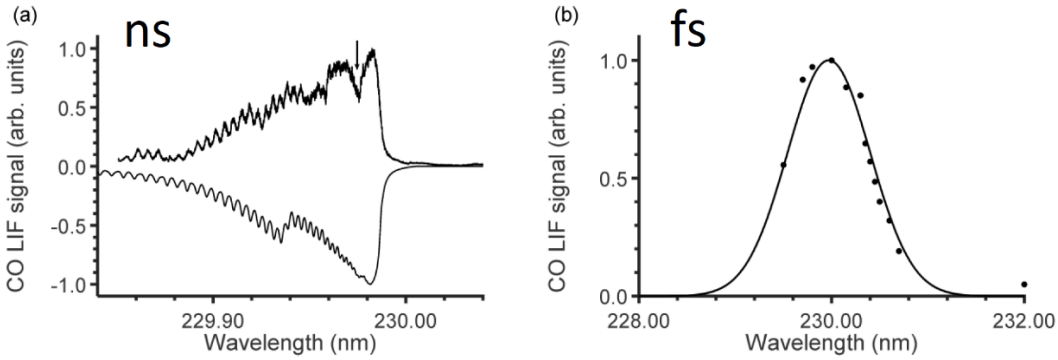


figure 2. 17 : Spectres d'excitation de fluorescence de la molécule de CO [80].
(a) : spectres obtenus avec une excitation nanoseconde de spectre étroit. Le spectre expérimental est en haut et le spectre obtenu par simulation PGOPHER© en bas. (b) Spectres obtenus avec une excitation femtoseconde large bande. Les points sont des données expérimental et la courbe une simulation GOPHER©.

Le **spectre de fluorescence** observé dans CO [81] est similaire à celui observé en régime nanoseconde, comme indiqué sur la figure 2. 18. Deux spectres de bande sont observés, le premier est situé entre 260 nm et 380 nm et est la conséquence de l'émission de lumière provenant de l'état triplet alors que le deuxième spectre de bande localisé entre 430 nm et 630 nm provient de l'état singlet.

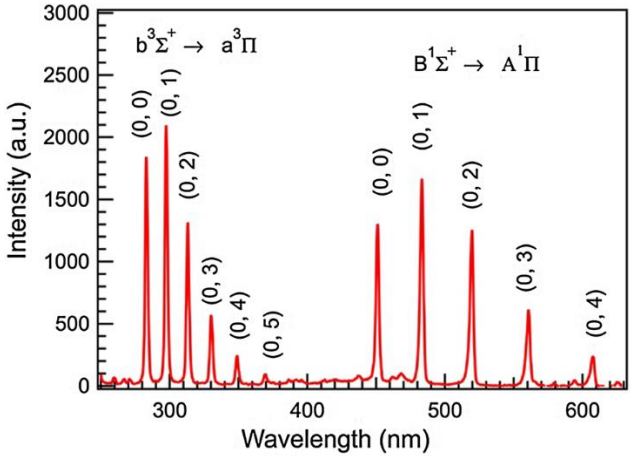


figure 2. 18 : Spectre de fluorescence du CO obtenu sur CO pur à une pression de 1 bar, tiré de [81]

Les principales **interférences** observées sur les spectres de fluorescence en régime nanoseconde dans des milieux hydrocarbonés proviennent majoritairement du C_2. Il est produit notamment par photolyse du CO ou des suies ainsi que par la photodissociation multi-photonique du C_2H_3 ou C_2H_2. Cette source d'interférence a été étudiée sur des flammes produisant une grande quantité de CO (combustion CH_4/air ou éthylène/air à richesse élevée). Dans ces expériences, la longueur d'onde de l'impulsion laser est légèrement décalée de manière à éviter un recouvrement total avec la transition de CO située à 230,1 nm [48, 81]. Ainsi, le signal détecté ne provient pas de l'excitation du CO, mais il est caractéristique des autres sources parasites. La durée d'ouverture de la caméra peut également être un moyen de séparer les différentes contributions. En effet, les durées d'émission des signaux provenant des autres molécules peuvent également être différentes. Il devient possible en jouant sur la durée d'ouverture de la caméra, de rendre l'enregistrement des signaux de mesure sélectif en temps, comme ce qui est employé en régime picoseconde [46].

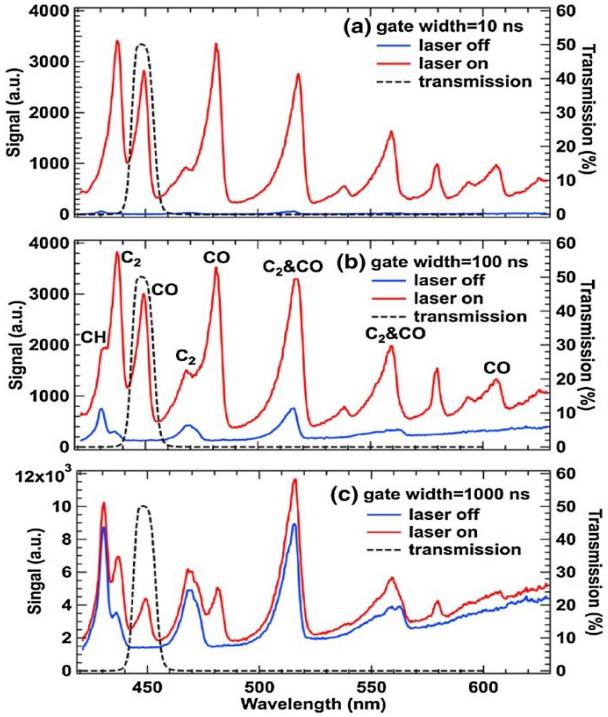


figure 2. 19 : Interférences du C_2 sur le spectre d'émission de la fluorescence du CO dans une flamme suitante C_2H_4/air à une richesse 1,5 avec plusieurs durée d'ouverture du détecteur [81]. Le filtre optique utilisé pour isoler le signal de fluorescence de CO est tracé en pointillé.

Un exemple de spectre de fluorescence enregistré en faisant varier cette **durée d'ouverture** est présenté sur la figure 2. 19 [81]. Le signal de fluorescence de CO, C_2 et CH (impulsion laser accordée à 230,1 nm) est tracé en rouge. Le signal obtenu en désaccordant légèrement la longueur d'onde de l'impulsion laser est tracé en bleu. Ces signaux sont enregistrés avec trois durées d'ouverture : 10, 100 et 1000 ns. Une augmentation de la ligne de base moyenne ainsi qu'une variation de la structure en intensité des pics sont observées. Comme la durée de fluorescence du CO est faible, la durée d'ouverture maximale permet alors d'enregistrer un signal de fluorescence davantage perturbé par les signaux de C_2 *et* CH.

L'observation des signaux présentés sur la figure 2. 19 mène à la conclusion que **les signaux de C_2 et CO se trouvent dans plusieurs domaines d'intérêt**. De plus, l'utilisation d'une courte durée d'ouverture (10 ns) indique que la contribution du C_2 au signal global n'est pas nulle, bien qu'elle soit très inférieure aux observations réalisées en régime picoseconde. En conservant cette durée d'ouverture, le signal centré autour de 450 nm sélectionné par des filtres optiques sera une solution pour analyser le signal de fluorescence de CO sans présence d'interférences. Il est à noter que l'acquisition des mesures en régime femtoseconde

augmentera le pouvoir de réjection du signal de C_2 vis-à-vis de la fluorescence de CO. Il est également à noter que les pics de C_2 sont aussi intenses que ceux du CO [46] en regard des conditions propices à produire ces interférences dans la flamme riche en éthylène/air. Heureusement, ces effets sont grandement minimisés pour des combustions à plus basse richesse ce qui améliorera l'efficacité du filtrage de la fluorescence de CO vis-à-vis des signaux parasites [48]. En conclusion de ces études, une utilisation d'une impulsion laser femtoseconde comme impulsion excitatrice produira moins de C_2 par photolyse du CO ou des suies. Sur cette même figure, une bande de CH à 430 nm est également observée. Cette bande, également visible dans une étude de flamme CH_4/air produisant moins de CO [48] [70], résulte de la photodissociation (processus à un photon) du CH_4 ($CH_4 + h\nu = CH + 3H$), résultat qui semble être étayé par la détection d'une raie d'émission de H aux alentours de 655 nm.

Afin d'analyser la distribution du CO, il est important de **ne pas produire de CO supplémentaire** par rapport à celui naturellement produit par combustion. Pour rappel, la production de CO supplémentaire émane principalement de la **photodissociation à un photon du CO_2**. Quelques auteurs considèrent ce processus physique comme quasi-inexistant en régime femtoseconde, car les impulsions lasers sont trop brèves pour simultanément produire du CO par photodissociation et réaliser un processus d'absorption [48]. Toutefois, il est possible que du CO provenant de la photodissociation soit directement excité sur le niveau électronique analysé avec la LIF. Afin de le vérifier, une méthode consiste à désaccorder la longueur d'onde de l'impulsion laser. Une absence de détection de fluorescence de CO révèlera que le processus de photodissociation est inexistant. Pour valider cette hypothèse, des expériences sur des écoulements CH_4/air dopés en CO_2 sont réalisées [79]. Une mesure réalisée avant le front de flamme, i.e. du côté de l'injection d'air enrichie en CO_2 où CO n'est pas présent, permettra de conclure si le processus de photodissociation se produit.

Les phénomènes de **photoionisation et d'émission stimulée** peuvent également interférer avec les signaux de fluorescence en modifiant la relation entre l'énergie de l'impulsion laser et l'intensité de fluorescence. La photoionisation réduit l'intensité de fluorescence en ionisant une partie des molécules de CO, ce qui entraîne une diminution de population. L'émission stimulée modifie quant-à-elle la relation entre l'énergie de l'impulsion laser et le signal de fluorescence en produisant une voie supplémentaire de désexcitation autre que l'émission spontanée. Comme exposé dans le chapitre 2 section 2.2.1, le signal de fluorescence par absorption à deux photons évolue selon le carré de l'intensité de l'impulsion laser si et seulement si les processus de photodissociation, photoionisation et émission stimulée sont négligeables devant l'émission spontanée et le quenching. Une validation de cette expression permet alors de vérifier l'absence de ces effets. Pour estimer l'existence ou non de photoionisation, l'intensité de fluorescence est mesurée en augmentant progressivement l'intensité de l'impulsion laser. Lors de cette mesure, l'idéal est de se placer dans un milieu contrôlé en termes de température, pression et concentration de CO.

Sur une flamme riche en particules de suie, la coefficient de puissance de loi signal/fluence observé dans [81] est égal à 1,45 dans le domaine d'énergie 0 - 20 µJ et de 1,14 entre 20 et 40 µJ, ce qui indique la présence de photoionisation et/ou d'émission stimulée. Une seconde étude réalisée sur une flamme prémélangée CH_4/air à richesse plus faible indique que le coefficient de puissance égal à 1,845 est obtenu dans le domaine 0 - 35 µJ. Cette valeur se rapproche plus de la valeur théorique de 2, ce qui démontre la faible incidence de ces processus [79]. L'auteur de ces deux études conclut en indiquant que le seuil d'irradiance à ne pas dépasser est de l'ordre de $100\ GW/cm^2$ [87]. Ce résultat est cependant à relativiser, car l'auteur n'a pas vérifié si des d'interférences pouvaient subsister lors de cette mesure. En outre, les pertes de population par photoionisation et de gain de population par photodissociation du CO_2 peuvent se compenser tout en conservant une relation intensité de fluorescence / irradiance de l'impulsion laser évoluant selon une fonction puissance d'ordre 2. Cependant, la très faible durée d'interaction en régime d'impulsion femtoseconde rend cette hypothèse peu probable. Dans une autre étude axée sur l'analyse de flammes de

prémélange à des pressions comprises entre 1 et 5 bar, ce seuil d'irradiance est estimé à 17 GW/cm^2 pour uniquement collecter un signal de fluorescence exempt de signaux parasites [85].

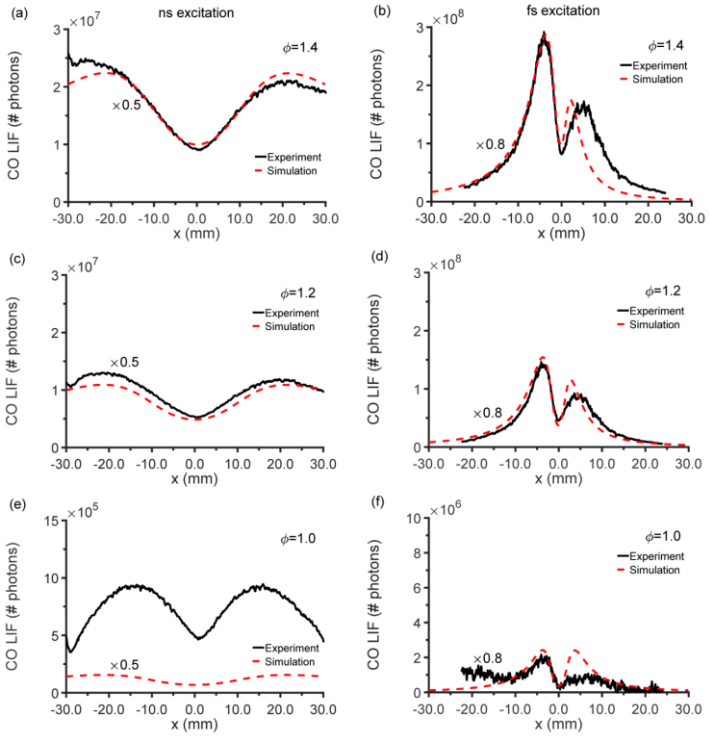


figure 2. 20 : Profils de fluorescence expérimentaux (noir) ou numériques (rouge) du CO enregistré dans une flamme plate de CH4/air prémélangée pour 3 richesses, avec une excitation nanoseconde (a, c et e) et femtoseconde (b,d et f). les impulsions laser se propagent de gauche à droite et sont focalisées en x = 0 mm. Les lentilles optiques ont une focale de 300 mm [80].

Cette **photoionisation** était déjà observée avec des impulsions lasers nanosecondes ayant une fluence élevée. Ces effets se produisant principalement au voisinage du point de focalisation, ceux-ci deviennent prédominants en régime femtoseconde, comme l'indique la figure 2. 20 [80]. Sur cette figure, l'intensité des signaux de fluorescence sont comparés en régime nanoseconde et en régime femtoseconde pour des flammes de richesse comparable. Les mesures expérimentales sont tracées en noir tandis que les simulations sont en rouge. Si le régime de fluorescence était exempt de signaux parasites, le signal de fluorescence devrait rester constant le long du trajet du faisceau laser car la concentration de CO et l'énergie de l'impulsion laser en absence d'atténuation par absorption doivent rester constantes. En régime nanoseconde, la diminution du diamètre de l'impulsion laser le long du trajet optique pendant la focalisation va mécaniquement faire accroitre la fluence, ce qui produit progressivement une ionisation d'une partie des molécules de CO, et à fortiori une diminution du signal de fluorescence.

L'observation de la figure 2. 20 montre une augmentation du signal de fluorescence le long du trajet optique jusqu'à obtenir une valeur maximale à l'endroit où la fluence transportée par l'impulsion laser correspond au seuil maximal évitant ainsi une apparition des signaux indésirables. Ce signal diminue ensuite jusqu'au point de focalisation sous l'action d'une augmentation de la fluence. Passé le point de focalisation, le signal de fluorescence augmente de nouveau jusqu'à atteindre une valeur maximale correspondante au cas où la valeur de fluence obtenue permet de nouveau annuler l'ionisation. Une différence de variation d'intensité de fluorescence entre une excitation nanoseconde et une excitation femtoseconde est observée, avec des pics de fluorescence se resserrant autour du point de focalisation. Ceci résulte des propriétés de divergence des faisceaux lasers nanoseconde et femtoseconde (M^2) qui, avec la même lentille optique, focalisent différemment, modifiant ainsi le diamètre et la longueur du volume de focalisation ainsi que la photolyse. Les mesures montrent que la quantité de fluorescence est d'un ordre de grandeur supérieure en femtoseconde par rapport au régime nanoseconde à l'endroit où un optimum du rapport densité

énergétique/signal de fluorescence est trouvé. De plus, une différence en termes d'intensité de signal de part et d'autre du volume de focalisation est observée en excitation femtoseconde, celle-ci étant en partie liée à l'absorption de l'énergie laser par le milieu.

Effets de la pression

En LIF nanoseconde, l'augmentation de la pression modifie le signal de fluorescence. Outre l'augmentation du quenching qui va accroitre les pertes d'énergie vers le bain moléculaire et donc diminuer l'intensité du signal, cette augmentation va également entrainer un déplacement de la position des transitions ainsi que leur élargissement. L'emploi d'impulsions lasers nanoseconde ou picoseconde pourra être considéré comme une source de modification du transfert de population entre les deux niveaux impliqués. Au contraire, l'augmentation de la largeur spectrale des impulsions femtosecondes constitue un avantage car elle pourra s'affranchir de ces effets de pression, ce qui est une percée très originale.

La pression peut également être une source de changement de profil du **spectre d'émission de fluorescence**, provoqués par l'élargissement et le décalage des transitions [88]. Ces effets sont visibles sur la figure 2. 21. Contrairement à d'autres mesures réalisées en LIF femtoseconde sur d'autres molécules, les spectres de fluorescence de CO enregistrés avec un système dispersif utilisant un réseau de dispersion de 3600 traits/mm, présentent une résolution permettant d'observer la structure des niveaux rotationnels. Cette résolution diminue progressivement avec la pression. En termes de variation du signal de mesure avec la pression, le signal de fluorescence pour une concentration élevée de CO varie linéairement avec la pression entre 0 et 2 bar. Cette variation devient progressivement non-linéaire à plus haute pression.

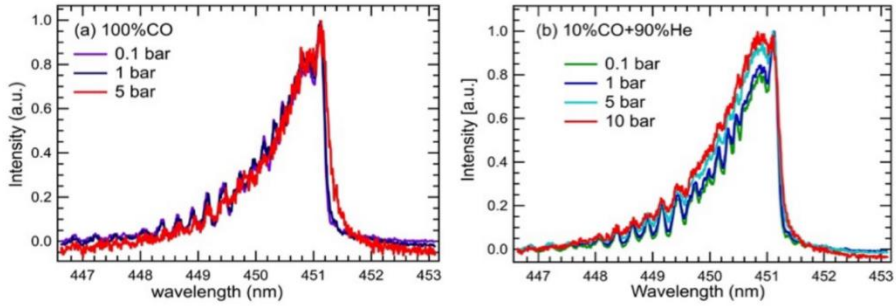


figure 2. 21 : Bande $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi(0,0)$ du spectre de fluorescence du CO à différentes pressions de cellule [88].

L'analyse des **spectres de fluorescence** du CO enregistrés dans des flammes de prémélange CH_4/air à pression ambiante (figure 2. 22) montre les structures des bandes vibrationnelles de fluorescence [85]. Lorsque la pression augmente jusqu'à 5 bar, une diminution de l'intensité du signal est observée, celle-ci étant imputable à une perte de population par quenching. Pour information, ces spectres de fluorescence sont enregistrés suite à une accumulation de 10 000 spectres instantanés.

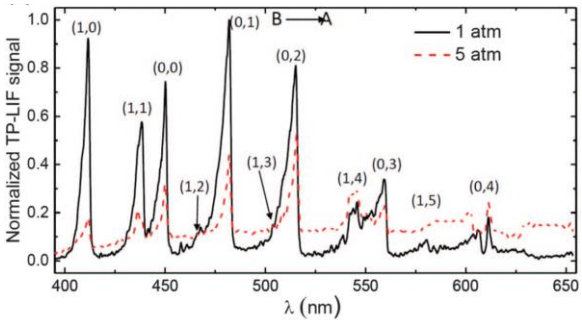


figure 2. 22 : Spectre d'émission de fluorescence du CO 15enregistrée en régime femtoseconde dans une flamme CH_4/air de richesse 1,3. L'irradiance laser utilisée est égale à 2,3x10^{13} W/cm² (13 µJ/impulsion). Les deux spectres sont normalisés par rapport au pic à 483 nm du spectre obtenu à pression atmosphérique. [85].

Les pics détectés sur ce spectre sont attribués aux **transitions excitées** entre le niveau électronique $B^1\Sigma^+$ et le niveau électronique $A^1\Pi$, et de l'émission de photons du niveau vibrationnel v'=0 vers les niveaux vibrationnels v''=0 - 4 ainsi que du niveau vibrationnel v'=1 vers les niveaux vibrationnels v''=0 - 5. Dans une étude précédente [70], les pics (1, 0) et (1, 1) sont attribués à des transitions de l'état électronique $C^1\Sigma^+$ vers l'état électronique $A^1\Pi$. Rahman et al., avec une impulsion laser de l'ordre de 150 cm^{-1} FWHM et une différence de fréquence ente les niveaux $X^1\Sigma^1(v'' = 0)$ et $X^1\Sigma^1(v'' = 1)$ et les niveaux $B^1\Sigma^+(v' = 0)$ et $B^1\Sigma^+(v' = 1)$ de l'ordre de 80 cm^{-1}, estiment que le CO peuplant la première bande vibrationnelle de l'état fondamental (v''=1) peut provenir de la première bande vibrationnelle (v'=1) de l'état électronique excité [85].Toutefois, une analyse des précédentes études en régime femtoseconde ou nanoseconde, où de nombreuses interférences peuvent survenir, laisse à penser que ces transitions sont attribuées aux molécules du bain moléculaire [89-91]. En effet, en comparant l'intensité relative des bandes de vibration (1, 0) et (0, 1) et la distribution de CO à la température adiabatique, (~ 10 % à v''= 1 et ~ 90 % à v''= 0), il paraît peu envisageable que la bande (1, 0) provienne de l'excitation du CO. En effet, son intensité est quasi-identique à celle de la transition (0, 1) et est plus importante que celle de la transition (0, 0). Cette émission provient probablement de l'émission de CN entre l'état électronique $B_2\Sigma^+$ et l'état électronique $X^2\Sigma^+$ [90]. Les bandes (1, 1) à (1, 5) peuvent être attribués à l'émission de C_2 entre l'état électronique $d^3\Pi_g$ et l'état électronique $a^3\Pi_u$ (bandes de Swan) [89]. En tenant compte des résultats issus de [81], il apparaît que ces bandes, bien supérieures en intensité à celles du CO acquises en régime nanoseconde, sont du même ordre de grandeur, voir inférieures en régime femtoseconde, ce qui est finalement observé.

Le **rapport entre les bandes d'émissions** de CO diffère en excitation nanoseconde et en excitation femtoseconde. C'est le cas pendant une montée en pression du milieu (mélange de CO/N_2), où le rapport d'intensité entre les bandes d'émission de $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ (état triplet) et celles des bandes d'émission de $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ (état singlet) varie différemment selon que l'on se trouve en régime femtoseconde ou nanoseconde [83]. En régime nanoseconde, les bandes de l'état triplet diminuent beaucoup plus rapidement avec la pression que celles de l'état singulet alors qu'en régime femtoseconde, elles diminuent dans les mêmes proportions.

En comparant **les spectres de fluorescence enregistrés à pression ambiante et à 5 bar** et ceux présentés sur la figure 2. 22, une augmentation de la ligne de base attribuée à la présence d'un rayonnement lumineux parasite ainsi qu'une diminution de l'intensité de fluorescence sont observables [85]. Ces deux informations indiquent respectivement une émission de flamme plus importante et un quenching de la fluorescence de CO plus élevé. Cette variation de l'émission de flamme avec la pression est alors une source d'interférences pour les mesures sur CO, ce qui peut être une limitation pour obtenir des mesures quantitatives au-delà d'une pression seuil, en l'occurrence 5 bar, et des mesures qualitatives en imagerie LIF au-delà d'une pression de 12 bar [85].

Enfin, la luminosité de la flamme peut devenir une autre limitation pour la mesure car elle devient égale ou supérieure au signal de fluorescence pour une pression supérieure de 5 bar. Une solution proposée est alors d'effectuer des enregistrements de signaux de mesure avec une durée d'exposition inférieure à 100 ns, limitant ainsi l'émission de la flamme sur le détecteur.

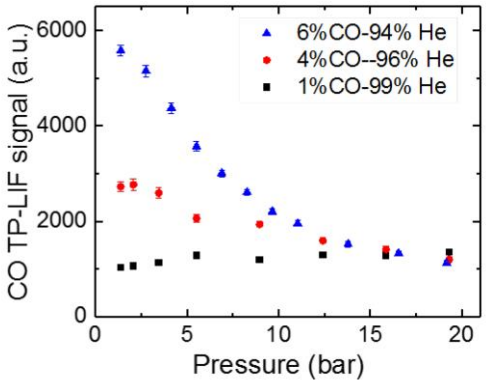


figure 2. 23 : Évolution du signal de fluorescence du CO avec la pression pour trois fractions molaires de CO mélangé à de l'Hélium [84].

Des mesures des bandes de fluorescence du CO entre 357 et 521 nm rendent possible l'étude de **l'effet de la concentration du CO** sur la relation entre l'intensité du signal de fluorescence et la pression [78, 84]. A cet effet, un filtrage spectral des signaux de mesures avec des filtres colorés est réalisé dans des mélanges He/CO de différentes compositions et à différentes pressions. Un schéma d'excitation à deux photons à 230,1nm est utilisé. Il est observé une décroissance non-linéaire du signal de fluorescence avec la pression (figure 2. 22), même lorsque l'irradiance est maintenue en dessous du seuil du régime quadratique défini dans [85].

Sur la figure 2. 23, les signaux de fluorescence collectés dans **trois différents mélanges CO/He** sont comparés. L'évolution du signal de fluorescence avec la pression change avec la fraction molaire de CO. Lorsque cette fraction molaire dépasse 1 %, le signal diminue avec la pression, alors qu'aux alentours de 1 %, celui-ci reste stationnaire (18 %). Ces résultats sont supportés par des mesures effectuées dans des mélanges CO/N_2 où une décroissance non-linéaire est observée pour une concentration de 6 % de CO alors qu'elle est linéaire pour une concentration de 2 % [78]. Les auteurs excluent que cette décroissance provienne d'une perte de population par quenching. En effet, après avoir rempli la cellule d'essai avec plusieurs mélanges à iso-concentration en CO (6,1%) et appliqué la correction du quenching sur le signal de fluorescence, une même évolution en décroissance de signal est observée avec la pression. Sur un plan théorique, le taux de quenching et le nombre de molécules de CO évoluent tous deux linéairement avec la pression. Leurs contributions respectives devraient alors se contrebalancer, rendant alors le signal de fluorescence insensible aux variations de pression ce qui est en opposition avec les résultats de l'expérience.

Cette **insensibilité au quenching** du signal de fluorescence est validée par des mesures réalisées dans des flammes prémélangées entre 1 et 5 bar [85]. Même sans correction du quenching, les mesures restent très proches des calculs d'équilibre théorique. Les auteurs en concluent que l'évolution des sections efficaces des partenaires de collision avec la concentration moléculaire (molécules/cm^3) ou l'espèce considérée a peu d'effet sur le signal de fluorescence du CO. Toutefois, le quenching évolue faiblement avec la richesse (7 % entre des richesses de 0,8 et 1,6), ce qui donne des écarts faibles sur les mesures de fluorescence. L'auteur suppose que des mesures quantitatives de CO par fluorescence induite avec une impulsion femtoseconde sont réalisables avec seulement une étape d'étalonnage sur un milieu en concentration en CO connue à l'avance.

Afin de comprendre cette dépendance en pression du signal de fluorescence avec la concentration en CO, les effets d'émission stimulée et/ou de réabsorption du signal de fluorescence (effet de « trapping ») ont été étudiés. L'absence d'émission stimulée a été vérifiée par l'enregistrement d'un même signal de fluorescence quelle que soit la direction de collection. L'absence de piégeage du signal de fluorescence par le milieu a été examinée en accordant la longueur d'onde du laser aux longueurs d'onde d'émission du CO. Aucune atténuation de l'impulsion laser par le milieu [78, 84] n'a alors été observée. Un autre élément susceptible

de modifier le comportement de la fluorescence avec la pression est le **passage de l'impulsion laser femtoseconde au travers des hublots optiques**. En effet, si l'impulsion laser possède une trop grande irradiance, le hublot optique peut déformer son spectre d'impulsion (induisant une forme de « top-hat » ou des déformations locales) et ainsi diminuer son énergie. De même, une trop grande épaisseur de verre peut induire un « chirp », élargissant temporellement l'impulsion pendant la traversée tout en diminuant sa puissance. Une conception optimisée du système optique à utiliser (épaisseur des hublots, distance focale des lentilles) doit être réalisée pour éviter ce problème et/ou à défaut d'en caractériser ses effets. Toutefois, ce comportement est modifié lorsque le hublot est soumis à des contraintes thermomécaniques. Ses propriétés d'absorption peuvent alors évoluer et modifier la propagation de l'impulsion. Ainsi, un déplacement du point focal dans le milieu peut être observé avec la pression [78]. En fait, les hublots optiques n'ont que peu d'incidence sur ce déplacement car la raison principale de ce déplacement provient tout de l'indice de réfraction du milieu. Une variation de l'indice de réfraction induite par des gradients de température augmente le diamètre du faisceau au point focal, diminuant ainsi son irradiance. Cette modification d'irradiance est évaluée à quelques % [78]. Le second problème posé par ce déplacement est le désalignement possible du signal de fluorescence collecté avec le système de détection.

Un autre effet bien connu des milieux sous pression est leur **propriété d'opacité aux impulsions UV**. Cet effet peut être quantifié partiellement en mesurant l'atténuation du spectre d'impulsion laser non focalisé en sortie du milieu haute-pression [78]. Une atténuation de 20 % est alors mesurée, ce qui est relativement important étant donné la relation quadratique entre le signal de fluorescence et l'énergie de l'impulsion laser. Cette absorption monte même à 40 % dans une flamme à 10 bar, en grande partie liée à la dépendance en température des sections efficaces d'absorption des molécules d'H_2O et de CO_2. Ces mesures comportent tout de même une incertitude liée au fait que le spectre, ou directement l'irradiance de l'impulsion, ne sont pas mesurés au volume de mesure.

Une partie de la diminution du signal de fluorescence peut être provoquée par une diminution de population par photoionisation. Or, la variation du taux de photoionisation avec la pression est jusqu'à présent mal connue. Une observation indirecte de la présence de cette ionisation sera possible par analyse de la dépendance du signal à l'intensité de l'impulsion excitatrice. Dans le cas idéal, cette dépendance est quadratique :

$$S_{fluo} = f°(I^{n=2}) \qquad \text{(Eq 2. 23)}$$

Une différence de comportement en termes de **photoionisation** est observée en comparant l'évolution de la relation avec la pression pour deux domaines de puissance de l'impulsion [83]. De plus, l'écart du facteur « n » liant signal de fluorescence et intensité de l'impulsion entre ces deux domaines de puissance s'élargit avec la montée en pression. En effet, entre une impulsion à puissance élevée et modérée, il est mesuré un rapport évoluant de 1,46 entre les deux facteurs à pression ambiante (n = 1,86 à puissance modérée contre n = 1,27 à forte puissance) à 6 à 20 bars (n = 1,20 contre n = 0,2). Ces valeurs montrent que même à pression atmosphérique, la relation n'est pas quadratique, et il y a donc présence de photolyse, ce qui est confirmé par l'étude de Rahman et al. [78] qui estime que la puissance utilisée dans [83] est trop élevée (deux ordres de grandeur supérieurs à celle préconisée dans [79]) et qu'elle entraine une perturbation significative du signal, qui n'est plus dans un régime « linéaire » de fluorescence (en analogie avec une excitation à un photon). Après avoir éliminé les effets perturbateurs autres que la photoionisation, Rahman et al observent un comportement quasi-quadratique avec l'irradiance de l'impulsion à pression ambiante. La valeur n change lorsque qu'on augmente la pression pour atteindre la valeur de 1,5 à 20 bar [78].

La présence **de photoionisation** est analysée plus en détail en observant la forme du spectre de l'impulsion excitatrice en sortie du milieu haute pression [78]. L'évolution du spectre avec la pression et avec l'énergie de l'impulsion est présentée en figure 2. 24. Il est observé sur la figure 2. 24 (b), qu'une augmentation en pression produit une déformation locale du spectre au voisinage de 230,1 nm, déformation qui s'accentue avec la montée en pression. En régime femtoseconde, plusieurs couples de photons à des longueurs différentes permettent d'exciter CO (phénomène dît d'appariement). Une absorption globale de l'impulsion conduit donc à sa réduction globale, comme ce qui est observé sur la figure 2. 24 (a) présentant les spectres de l'impulsion focalisé et non focalisé dans un milieu à 1,4 bar. L'absorption observée sur la figure 2. 24 (b) est typique d'une absorption d'un troisième photon qui va ioniser la molécule. Cette analyse est validée sur les résultats présentés sur la figure 2. 24 (e) où l'on constate que même dans une configuration hors-résonance, aucune absorption n'est visible.

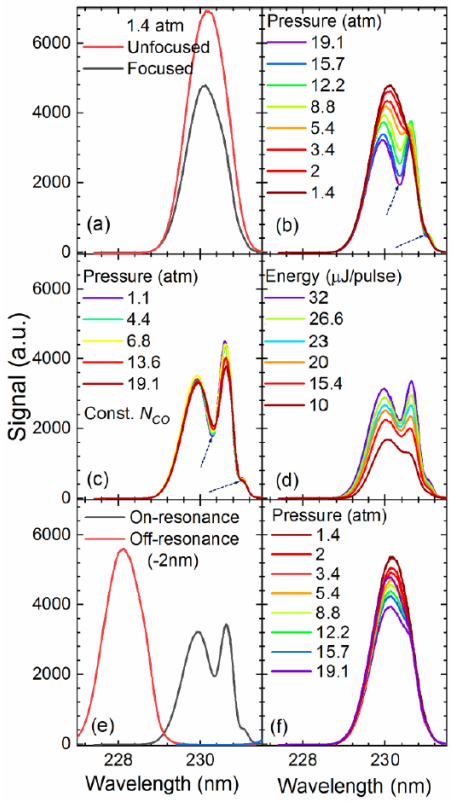


figure 2. 24 : Spectres des impulsions après traversée de la cuve haute pression contenant un mélange CO/N_2 à :
(a) Condition atmosphérique.
(b) différentes pressions avec un concentration de CO fixe de 6 % par volume.
(c) nombre de molécules de CO fixe, différentes pressions.
(d) 20 bar et différentes énergies d'impulsion.
(e) 20 bar avec impulsion laser accordée ou décalée sur la raie du CO.
(f) différentes pressions avec concentration de 2 % de CO.

Cette **absorption** est majoritairement due à la quantité de CO et non directement de la pression. En effet, sur la figure 2. 24 (c), où le nombre de molécules de CO est constant, l'absorption évolue peu. Cet effet de la quantité de CO explique les différences d'évolution de la relation signal de fluorescence/intensité laser en fonction du pourcentage de CO mesuré. En effet dans la figure 2. 24 (f), où le pourcentage de CO est égal à 2 %, le pic d'absorption à 230,2 nm est difficilement observable. La modification du spectre apparaît à plus haute pression que dans le cas où 6 % de CO sont présents. Dans le cas d'un nombre élevé de molécules de CO dans le volume de mesure, la probabilité de photoionisation augmente et un abaissement de l'irradiance de l'impulsion laser s'avère nécessaire. Diminuer l'irradiance de $17\ \mathrm{GW/cm^2}$ à $6\ \mathrm{GW/cm^2}$ permet alors d'enregistrer des mesures sans photoionisation dans un mélange de $\mathrm{CO/N_2}$ à 6 % de CO et pour une pression de 20 bar. Ceci est vérifié par l'absence d'absorption ainsi que par une décroissance linéaire du signal avec la pression. Cette décroissance provient d'une diminution globale de l'irradiance au volume de mesure [78].

Mesures simultanées multi-espèces

La largeur spectrale des impulsions femtosecondes permet également l'excitation simultanée de plusieurs espèces chimiques, telles OH et CO [92]. Une mesure simultanée de ces deux espèces chimiques sert alors à connaître le taux de dégagement de chaleur dans les processus de post-combustion, notamment pour la réaction d'oxydation du CO par OH formant une partie du $\mathrm{CO_2}$. Une telle excitation était déjà possible en excitation nanoseconde, car une superposition des bandes $\mathrm{A} \leftarrow \mathrm{X}(1,0)$ du OH (excitation 1 photon) et

$A \leftarrow X(4,0)$ du CO (2 photons) existe au voisinage de 283 nm [93]. Cependant, aucune mesure simultanée n'avait été effectuée, à cause du manque d'efficacité de l'excitation du CO. L'excitation du CO à cette longueur d'onde permet de réduire l'absorption de ces impulsions lasers lors de leur passage dans le milieu analysé. La section efficace d'absorption à deux photons du CO pour le système $A \leftarrow X$ est environ la même que pour le système $B \leftarrow X$ habituellement utilisé, mais les probabilités de transition de $A \leftarrow X$ sont 10 fois supérieures.

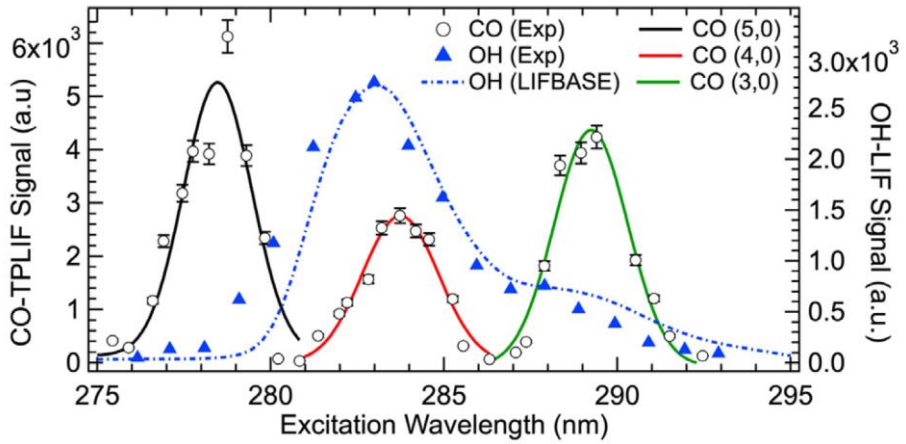


figure 2. 25 : spectre d'excitation LIF du CO et du OH, enregistré respectivement dans un mélange de 10% de CO dans de l'He à 295K et dans une flamme de C_2H_4/air de richesse 1, à 1 atm. L'énergie de l'impulsion excitatrice est de 10 +/-0,2 µJ [92]

La figure 2. 25, provenant de [92], présente les **spectres d'excitation de fluorescence** de CO et de OH enregistrées avec une impulsion femtoseconde. Plusieurs bandes d'excitation de CO sont superposées avec celles de OH, ce qui permet une détection simultanée des deux molécules. Seules de légères interférences avec d'autres espèces (N_2) sont observées. Il est à noter que pour les énergies de l'impulsion laser de l'étude, le signal de fluorescence varie linéairement avec l'énergie pour OH et quasi-quadratiquement avec l'énergie pour CO, ce qui vérifie l'absence de processus parasites pendant la mesure. Ces performances ont permis de réaliser des mesures 0D simultanées de OH et de CO dans une flamme prémélangée C_2H_2/air Hencken de référence, avec des résultats proches des concentrations calculées ce qui représente une nouveauté très importante.

2.3 Conclusion

Le régime d'impulsion femtoseconde possède de nombreux avantages par rapport aux performances observées en régime nanoseconde. La largeur spectrale des impulsions femtosecondes donnera une meilleure efficacité de couplage entre le spectre de l'impulsion laser et les raies d'absorption de la molécule cible, malgré la présence de phénomènes d'élargissement et de déplacement des raies avec la pression. En excitation à deux photons, cette largeur spectrale va également produire des signaux plus intenses par appariement de photons. La durée temporelle de ces impulsions permettra de réduire significativement tout effet de photodissociation des molécules. En effet, même si des molécules sont créées via photodissociation (ce qui dans la plupart des cas n'est pas observé), elles n'interféreront pas avec le signal de fluorescence, faute de pouvoir être déclenchées par l'impulsion laser étant donnée sa brève durée (la durée caractéristique de photodissociation est supérieure à celle de l'impulsion femtoseconde). De même, la durée caractéristique des transferts d'énergie par RET est supérieure à celle de l'impulsion laser, éliminant de ce fait la possibilité de transfert de population par ce canal avant la phase de relaxation. La valeur d'irradiance associée à chaque impulsion aura des effets positifs (augmentation des signaux de fluorescence), mais également des effets négatifs (photoionisation et d'émission stimulée). Un contrôle de cette valeur avant expérience sera alors nécessaire.

Le contrôle de la densité énergétique de l'impulsion laser au volume de mesure, par la sélection et le réglage du dispositif optique utilisé est une condition a toujours garder en tête car primordial [78], de même que la vérification de l'absence de photolyses parasites ou de photoionisation dans les cas de forte densité d'espèces cibles.

Pour cela, une donnée importante à considérer est le seuil de fluence ou d'irradiance par impulsion au-delà de laquelle la relation entre le signal de fluorescence et l'intensité de l'impulsion laser n'est plus linéaire (excitation à un photon) ou quadratique (excitation à deux photons). Pour information, l'irradiance sera la grandeur scalaire à privilégier car contrairement à la fluence, elle tient compte de la durée temporelle de l'impulsion laser (i.e. FWHM).

Espèce sondée	Type interaction	Longueur d'onde (nm)	Durée FWHM de l'impulsion (fs)	Dimension caractéristique	Energie par impulsion (µJ)	Fluence estimée (J/cm²)	Irradiance estimée (W/cm²)	Réf.
H	2 photons	205	80	$\emptyset_{\text{faisceau}} = 1$ mm	7,3	$9{,}28 * 10^{-4}$	$1{,}16 * 10^{10}$ *	[54]
	2 photons	205	80	$L_{\text{focale}} = 1000$mm	4,3	$2{,}74 * 10^{-3}$	$3{,}42 * 10^{10}$ *	[55]
	2+1 photons	243+486	45	?	?	$1{,}3 * 10^{-2}$	$2{,}89 * 10^{11}$ *	[61]
	2 photons	205	80	$\emptyset_{\text{focal}} = 1$ mm	15	$1{,}91 * 10^{-3}$	$2{,}39 * 10^{10}$ *	[56]
	2 photons	205	80	$L_{\text{focale}} = 500$ mm	4	0,191	$2{,}39 * 10^{12}$ *	[58]
	3 photons	307,7	80	$L_{\text{focale}} = 1$ m	45	0,936	$1{,}17 * 10^{13}$	[58]
	2 photons	205	100	Nappe 2x0,09 mm	10	$5{,}56 * 10^{-3}$	$5{,}56 * 10^{10}$	[52]
O	2 photons	225	100	Nappe 2x0,09 mm	15	$8{,}33 * 10^{-3}$	$8{,}33 * 10^{10}$ $	[52]
		225,6	100	Nappe 2x0,09 mm	25	$1{,}39 * 10^{-2}$	$1{,}39 * 10^{11}$ $	[50]
		225,6	100	Nappe 2x0,09 mm	21	$1{,}17 * 10^{-2}$	$1{,}17 * 10^{11}$ *	[51]
		226	100	$L_{\text{focale}} = 300$ mm	7	2,99	$2{,}99 * 10^{13}$ *	[63]
		226,1	100	$\emptyset_{\text{focal}} = 230$ µm	5	$2{,}13 * 10^{-2}$	$2{,}13 * 10^{11}$#	[64]
N **	2 photons	206,6	100	$\emptyset_{\text{focal}} = 50$ µm	?	0,4	$4 * 10^{12}$ #	[66]
Kr	2 photons	204,1	80	$L_{\text{focale}} = 200$ mm	3	3,54	$4{,}42 * 10^{13}$ *	[69]
		212,6	90	?	3	$1{,}53 * 10^{-4}$	$1{,}7 * 10^{9}$ #	[71]
CO	2 photons	230	90	?	?	$9 * 10^{-4}$	$1 * 10^{10}$ #	[70, 79]
			45	$L_{\text{focale}} = 300$ mm	9	3,71	$8{,}25 * 10^{13}$ *	[48]
			80	Nappe 2x0,006 mm	25	0,214	$2{,}67 * 10^{12}$ *	[81]
			80	$L_{\text{focale}} = 200$mm	25	23,2	$2{,}9 * 10^{14}$ *	[82, 88]
			100	Nappe 2,4x0,2 mm	10	$1{,}7 * 10^{-3}$	$1{,}7 * 10^{10}$ #	[85]
			80	$L_{\text{focale}} = 200$ mm	?	0,11	$1{,}38 * 10^{12}$ *	[83]
			100	Nappe 2,4x0,2 mm	?	$6 * 10^{-4}$	$6 * 10^{9}$ #	[78]
OH	1 photon	283	80	$\emptyset_{\text{focal}} = 80$ µm	13	0,26	$3{,}25 * 10^{12}$ #	[75]
	2 photons	622	45	$L_{\text{focale}} = 300$ mm	30	1,69	$3{,}76 * 10^{13}$ *	[49]

tableau 2. 3 : Résumé des valeurs d'irradiances limites du régime linéaire/quadratique

* : Irradiance estimée avec une impulsion laser limitée par transformée de Fourrier.
# : Irradiance indiquée dans l'étude
$: Valeur d'irradiance maximale expérimentale (n'indique pas forcément une limite du régime linéaire/quadratique de fluorescence).
** : Fluorescence observée dans le cas de l'atome d'azote en régime saturé.

Il est nécessaire de préciser que le seuil d'irradiance change avec la densité de molécules cibles et donc avec la pression du milieu [78]. Les seuils d'irradiance indiquées ci-dessus ont été enregistrées à pression ambiante, souvent dans des flammes où la densité de molécules est faible. On note que les seuils d'irradiance fluctuent selon les expériences. Après analyse des données et des résultats de chaque étude, les seuils d'irradiance à respecter sont les suivants (pour information, quand un auteur donne directement une valeur de seuil d'irradiance ou de fluence, celle-ci est privilégiée) :

Molécule	Pression	milieu	Longueur d'onde (nm)	Fluence (mJ/cm²)	Irradiance (W/cm²)
H	ambiante	flamme	2x205	2,74	$3{,}42 * 10^{10}$
H	basse	plasma	2x205	5,56	$5{,}56 * 10^{10}$
O	basse	plasma	2x225,6	11,7	$1{,}17 * 10^{11}$
O	ambiante	flamme	2x226,1	21,3	$2{,}13 * 10^{11}$
Kr	ambiante	jet	2x212,6	0,153	$1{,}7 * 10^{9}$
CO	ambiante	flamme	2x230	1,7	$1{,}7 * 10^{10}$
CO	Haute (20 bar)	Cellule à 300 K à forte concentration de CO (2 à 6% en volume)	2x230	0,6	$6 * 10^{9}$
OH	ambiante	Flamme	283	260	$3{,}25 * 10^{12}$

tableau 2. 4 : Seuils d'irradiance du régime linéaire/quadratique

2.4 Références

1. Eckbreth, A.C., *Laser Diagnostic for combustion Temperature and species (Second Edition)*. Combustion Science & Technology Book Series ed, ed. C.S. Series and B. Technology. Vol. 3. 1996: Gordon and Breach Science Publishers.
2. Kohse-Höinghaus, K., *Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems.* Progress in Energy and Combustion Science, 1994. **20**: p. 203-279.
3. Naik, S.V. and N.M. Laurendeau, *Spectroscopic, calibration and RET issues for linear laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in high-pressure diffusion flames.* Applied Physics B, 2004. **79**(5): p. 641-651.
4. Hanson, R.K., J.M. Seitzman, and P.H. Paul, *Planar laser-fluorescence imaging of combustion gases.* Applied Physics B, 1990. **50**(6): p. 441-454.
5. Rothe, E.W., Y.-W. Gu, and G.P. Reck, *Laser-induced predissociative fluorescence: dynamics and polarization and the effect of lower-state rotational energy transfer on quantitative diagnostics.* Applied Optics, 1996. **35**(6): p. 934-947.
6. Brackmann, C., et al., *Quantitative picosecond laser induced fluorescence measurements of nitric oxide in flames.* Proceedings of the Combustion Institute, 2017. **36**(3): p. 4533 - 4540.
7. Driscoll, J.J., et al., *Measurements of NO distributions and fluorescence lifetimes in a non-premixed counterflow CH4/air flame using picosecond time-resolved laser-induced fluorescence.* Proceedings of the Combustion Institute, 2002. **29**(2): p. 2719-2726.
8. Thomsen, D.D. and N.M. Laurendeau, *Lif measurements and modeling of nitric oxide concentration in atmospheric counterflow premixed flames.* Combustion and Flame, 2001. **124**(3): p. 350-369.
9. Capitelli, M., B. Domenico, and L. Annarita, *Fundamental Aspects of Plasma Chemical Physics Appendix A : Spectral terms for atmos and molecules*, ed. Springer. 2014: springer.
10. Sanchez-Gonzalez, R. and S. North, *Nitric Oxide Laser-Induced Fluorescence Imaging Methods and Their Application to Study High-Speed Flows*. 2018. p. 599-630.

11. Danehy, P.M., et al., *Flow-Tagging Velocimetry for Hypersonic Flows Using Fluorescence of Nitric Oxide.* AIAA Journal, 2003. **41**(2): p. 263-271.
12. Dam, N., et al., *Nitric oxide flow tagging in unseeded air.* Optics Letters, 2001. **26**(1): p. 36-38.
13. Wollenhaupt, M., et al., *NO laser-induced fluorescence studies for the application of single-shot two-line thermometry to HEG.* 21st International Symposium on Shock Waves, Great Keppel Island, Australia, July 20-25, 1997, 1997.
14. Tamura, M., et al., *Laser-induced fluorescence of seeded nitric oxide as a flame thermometer.* Applied Physics B, 1998. **66**(4): p. 503-510.
15. Yorozu, M., Y. Okada, and A. Endo, *Two Dimensional Rotational Temperature Measurement by Multiline Laser Induced Fluorescence of Nitric Oxide in Combustion Flame.* Optical Review, 1996. **3**(4): p. 293-298.
16. Seitzman, J.M., G. Kychakoff, and R.K. Hanson, *Instantaneous temperature field measurements using planar laser-induced fluorescence.* Optics Letters, 1985. **10**(9): p. 439-441.
17. Ehn, A., et al., *Advanced Laser-Based Techniques for Gas-Phase Diagnostics in Combustion and Aerospace Engineering.* Applied Spectroscopy, 2017. **71**(3): p. 341-366.
18. Ravikrishna, R.V., C.S. Cooper, and N.M. Laurendeau, *Comparison of saturated and linear laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in counterflow diffusion flames.* Combustion and Flame, 1999. **117**(4): p. 810-820.
19. V. Naik, S. and N. M. Laurendeau, *Laser-saturated and linear laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in counterflow diffusion flames under non-sooting oxygen-enriched conditions.* Combustion Science and Technology - COMBUST SCI TECHNOL, 2002. **174**: p. 1-21.
20. Naik, S.V. and N.M. Laurendeau, *Laser-saturated and linear laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in counterflow diffusion flames under non-sooting oxygen-enriched conditions.* Combustion Science and Technology, 2002. **174**(2): p. 1-21.
21. Ravikrishna, R.V., et al., *Quantitative Laser-induced fluoresnce Measurements and modeling of nitric oxide in high-pressure (6-15 atm) counterflow diffusion flames.* Combustion Science and Technology, 2004. **176**(1): p. 1-21.
22. Sahu, A.B. and R.V. Ravikrishna, *Quantitative LIF measurements and kinetics assessment of NO formation in H2/CO syngas?air counterflow diffusion flames.* Combustion and Flame, 2016. **173**: p. 208 - 228.
23. Reisel, J.R., et al., *Laser-Saturated Fluorescence Measurements of Nitric Oxide in Laminar, Flat, C2H6/O2/N2 Flames at Atmospheric Pressure.* Combustion Science and Technology, 1993. **91**(4-6): p. 271-295.
24. Bessler, W.G., et al., *Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. I. A–Xexcitation.* Applied Optics, 2002. **41**(18): p. 3547-3557.
25. Bessler, W.G., et al., *Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. III. Comparison of A–X excitation schemes.* Applied Optics, 2003. **42**(24): p. 4922-4936.
26. Bessler, W.G., et al., *Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. II. A–X(0,1) excitation.* Applied Optics, 2003. **42**(12): p. 2031-2042.
27. Lee, T., J. B. Jeffries, and R. K. Hanson, *Experimental evaluation of strategies for quantitative laser-induced-fluorescence imaging of nitric oxide in high-pressure flames (1-60bar).* Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**: p. 757-764.
28. Verbiezen, K., et al., *Quantitative laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in a heavy-duty Diesel engine.* Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(1): p. 765-773.
29. Salaün, E., et al., *Experimental Investigation on No Pollutant Formation in High-Pressure Swirl-Stabilized Kerosene/air Flames Using No-, Oh- and Kerosene-Plif and and Piv Laser Diagnostics - ASME Turbo-Expo GT2020-14985*. 2020.
30. Apeloig, J., et al., *PLIF Measurements of Nitric Oxide and Hydroxyl Radicals Distributions in Swirled Stratified Premixed Flames*. 2016.
31. Andresen, P., et al., *Fluorescence imaging inside an internal combustion engine using tunable excimer lasers.* Applied Optics, 1990. **29**(16): p. 2392-2404.
32. Schulz, C., et al., *Laser-induced-fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames with A--X(0, 2) excitation.* Appl. Opt., 1997. **36**(15): p. 3227-3232.

33. Pillier, L., et al., *Experimental study and modelling of NOx formation in high pressure counter-flow premixed CH4/air flames.* Fuel, 2015. **150**: p. 394-407.
34. Di Rosa, M.D., K.G. Klavuhn, and R.K. Hanson, *LIF Spectroscopy of NO and O2 in High-Pressure Flames.* Combustion Science and Technology, 1996. **118**(4-6): p. 257-283.
35. Verbiezen, K., et al., *Attenuation corrections for in-cylinder NO LIF measurements in a heavy-duty Diesel engine.* Applied Physics B, 2006. **83**(1): p. 155-166.
36. Jamette, P., et al., *Laser Induced Fluorescence Detection of NO in the Combustion Chamber of an Optical GDI Engine with A-X(0,1) Excitation*. 2001, SAE International.
37. Schulz, C., et al., *Quantitative 2D single-shot imaging of no concentrations and temperatures in a transparent SI engine.* Symposium (International) on Combustion, 1996. **26**(2): p. 2597-2604.
38. Battles, B.E. and R.K. Hanson, *Laser-induced fluorescence measurements of NO and OH mole fraction in fuel-lean, high-pressure (1?10 atm) methane flames: Fluorescence modeling and experimental validation.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1995. **54**(3): p. 521 - 537.
39. Bessler, W.G., et al., *Carbon dioxide UV laser-induced fluorescence in high-pressure flames.* Chemical Physics Letters, 2003. **375**(3): p. 344-349.
40. Kulatilaka, W., et al., *Comparison of nanosecond and picosecond excitation for interference-free two-photon laser-induced fluorescence detection of atomic hydrogen in flames.* Applied optics, 2008. **47**: p. 4672-83.
41. Frank, J.H., et al., *Comparison of nanosecond and picosecond excitation for two-photon laser-induced fluorescence imaging of atomic oxygen in flames.* Appl. Opt., 2004. **43**(12): p. 2588-2597.
42. Settersten, T.B., B.D. Patterson, and J.A. Gray, *Temperature- and species-dependent quenching of NO A+2(v'=0) probed by two-photon laser-induced fluorescence using a picosecond laser.* The Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(23): p. 234308.
43. Settersten, T.B., B.D. Patterson, and W.H. Humphries, *Radiative lifetimes of NO A Σ2+(v′ =0,1,2) and the electronic transition moment of the A Σ2+–X Π2 system.* The Journal of Chemical Physics, 2009. **131**(10): p. 104309.
44. Lin, H.M., et al., *The role of intermolecular potential well depths in collision‐induced state changes.* The Journal of Chemical Physics, 1979. **70**(12): p. 5442-5457.
45. Holtermann, D.L., E.K.C. Lee, and R. Nanes, *Rates of collision‐induced electronic relaxation of single rotational levels of SO2 (Ã 1A2): Quenching mechanism by collision complex formation.* The Journal of Chemical Physics, 1982. **77**(11): p. 5327-5339.
46. Brackmann, C., et al., *Picosecond excitation for reduction of photolytic effects in two-photon laser-induced fluorescence of CO.* Proceedings of the Combustion Institute, 2013. **34**(2): p. 3541 - 3548.
47. Kulatilaka, W.D., J.R. Gord, and S. Roy, *Femtosecond two-photon LIF imaging of atomic species using a frequency-quadrupled Ti:sapphire laser.* Applied Physics B, 2014. **116**: p. 7-13.
48. Li, B., et al., *Comprehensive CO detection in flames using femtosecond two-photon laser-induced fluorescence.* Opt. Express, 2017. **25**: p. 25809-25818.
49. Stauffer, H.U., et al., *Laser-induced fluorescence detection of hydroxyl (OH) radical by femtosecond excitation.* Opt. Lett., 2011. **36**: p. 1776-1778.
50. Schmidt, J.B., et al., *Comparison of femtosecond- and nanosecond-two-photon-absorption laser-induced fluorescence (TALIF) of atomic oxygen in atmospheric-pressure plasmas.* Plasma Sources Science and Technology, 2017. **26**(5): p. 055004.
51. Schmidt, J.B., et al., *Femtosecond, two-photon laser-induced-fluorescence imaging of atomic oxygen in an atmospheric-pressure plasma jet.* Plasma Sources Science and Technology, 2015. **24**(3): p. 032004.
52. Schmidt, J.B., et al., *Femtosecond, two-photon-absorption, laser induced fluorescence (fs TALIF) imaging of atomic hydrogen and oxygen in non equilibrium plasmas.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2017. **50**(1): p. 015204.
53. Retter, J.E., G.S. Elliott, and S.P. Kearney, *Dielectric-barrier-discharge plasma-assisted hydrogen diffusion flame. Part 1: Temperature, oxygen, and fuel measurements by one-dimensional fs/ps rotational CARS imaging.* Combustion and Flame, 2018. **191**: p. 527 - 540.
54. Kulatilaka, W.D., et al., *Photolytic-interference-free, femtosecond two-photon fluorescence imaging of atomic hydrogen.* Opt. Lett., 2012. **37**: p. 3051-3053.

55. A. Hall, C., et al., *Quantitative atomic hydrogen measurements in premixed hydrogen tubular flames.* Combustion and Flames, 2014. **161**.
56. Jain, A., Y. Wang, and W.D. Kulatilaka, *Spatially Resolved Atomic Hydrogen Concentration Measurements in Sooting Hydrocarbon Flames Using Femtosecond Two-Photon LIF*, in *AIAA AVIATION Forum*. 2017, American Institute of Aeronautics and Astronautics. p. --.
57. Jain, A., Y. Wang, and W.D. Kulatilaka, *Three-photon-excited laser-induced fluorescence detection of atomic hydrogen in flames.* Optics Letters, 2019. **44**(24): p. 5945-5948.
58. Jain, A. and W.D. Kulatilaka, *Two- and Three-Photon LIF Detection of Atomic Hydrogen Using Femtosecond Laser Pulses.* Imaging and Applied Optics 2018 (3D, AO, AIO, COSI, DH, IS, LACSEA, LS\&C, MATH, pcAOP), 2018: p. LW5C.3.
59. Ding, P., et al., *Gain mechanism of femtosecond two-photon-excited lasing effect in atomic hydrogen.* Optics Letters, 2019. **44**(9): p. 2374-2377.
60. Ruchkina, M., et al., *Single-shot, spatially-resolved stand-off detection of atomic hydrogen via backward lasing in flames.* Proceedings of the Combustion Institute, 2019. **37**(2): p. 1281 - 1288.
61. Li, B., et al., *Strategy of interference-free atomic hydrogen detection in flames using femtosecond multi-photon laser-induced fluorescence.* International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**: p. 3876-3880.
62. Li, B., et al., *Strategy of interference-free atomic hydrogen detection in flames using femtosecond multi-photon laser-induced fluorescence.* International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(6): p. 3876 - 3880.
63. Kulatilaka, W.D., et al., *Photolytic-interference-free, femtosecond, two-photon laser-induced fluorescence imaging of atomic oxygen in flames.* Applied Physics B, 2016. **122**(2): p. 26.
64. Rahman, K.A., et al., *Quantitative femtosecond, two-photon laser-induced fluorescence of atomic oxygen in high-pressure flames.* Appl. Opt., 2019. **58**(8): p. 1984-1990.
65. Ding, P., et al., *Detection of atomic oxygen in a plasma-assisted flame via backward lasing technique.* Optics Letters, 2019.
66. Dumitrache, C., et al., *Femtosecond Two-Photon Absorption Laser Induced Fluorescence (fs-TALIF) Imaging of Atomic Nitrogen in Nanosecond Repetitive Discharges.* AIAA, 2019.
67. Zahradka, D., et al., *Krypton tagging velocimetry in a turbulent Mach 2.7 boundary layer.* Experiments in Fluids, 2016. **57**(5): p. 62.
68. Hsu, A.G., et al., *Mixture fraction imaging in turbulent non-premixed flames with two-photon LIF of krypton.* Proceedings of the Combustion Institute, 2011. **33**: p. 759-766.
69. Wang, Y., C. Capps, and W.D. Kulatilaka, *Femtosecond two-photon laser-induced fluorescence of krypton for high-speed flow imaging.* Opt. Lett., 2017. **42**: p. 711-714.
70. Richardson, D.R., S. Roy, and J.R. Gord, *Femtosecond, two photon, planar laser induced fluorescence of carbon monoxide in flames.* Opt. Lett., 2017. **42**: p. 875-878.
71. Richardson, D.R., et al., *Mixture-fraction imaging at 1 kHz using femtosecond laser-induced fluorescence of krypton.* Opt. Lett., 2017. **42**: p. 3498-3501.
72. Jonsson, M., et al., *Simultaneous one-dimensional fluorescence lifetime measurements of OH and CO in premixed flames.* Applied Physics B, 2014. **115**: p. 35-43.
73. Frank, J.H., S.A. Kaiser, and M.B. Long, *Reaction-rate, mixture-fraction, and temperature imaging in turbulent methane/air jet flames.* Proceedings of the Combustion Institute, 2002. **29**: p. 2687-2694.
74. Steffens, K.L., et al., *Transition probabilities in OH A²Sigma_X²Pi Bands with v'=2 and 3.* Journal of Chemistries and Physics 106, 1997.
75. Wang, Y., A. Jain, and W. Kulatilaka, *Hydroxyl radical planar imaging in flames using femtosecond laser pulses.* Applied Physics B, 2019. **125**(6): p. 90.
76. Carter, C.D., G.B. King, and N.M. Laurendeau, *Saturated fluorescence measurements of the hydroxyl radical in laminar high-pressure C2H6/O2/N2 flames.* Applied Optics, 1992. **31**(10): p. 1511-1522.
77. Renfro, M.W., et al., *Scalar time-series measurements in turbulent CH4/H2/N2 nonpremixed flames: OH.* Combustion and Flame, 2000. **123**: p. 389-401.
78. Rahman, K.A., et al., *Pressure-scaling characteristics of femtosecond, two-photon laser-induced fluorescence of carbon monoxide.* OSA, 2019.
79. Richardson, D.R., S. Roy, and J.R. Gord, *Carbon Monoxide Femtosecond TALIF in Turbulent Flames*, in *AIAA*. 2018, American Institute of Aeronautics and Astronautics.

80. Ruchkina, M., et al., *Two-photon-excited fluorescence of CO: experiments and modeling.* Opt. Express, 2019. **27**(18): p. 25656-25669.
81. Wang, Y. and W.D. Kulatilaka, *Detection of carbon monoxide (CO) in sooting hydrocarbon flames using femtosecond two-photon laser-induced fluorescence (fs-TPLIF).* Applied Physics B, 2017. **124**: p. 8.
82. Wang, Y., A. Jain, and W. Kulatilaka, *CO Imaging in piloted liquid-spray flames using femtosecond two-photon LIF.* Proceedings of the Combustion Institute, 2019. **37**: p. 1305-1312.
83. Wang, Y. and W.D. Kulatilaka, *Spectroscopic investigation of high-pressure femtosecond two-photon laser-induced fluorescence of carbon monoxide up to 20bars.* Appl. Opt., 2019. **58**(10): p. C23-C29.
84. Rahman, K.A., et al., *Pressure Scaling of Spatiotemporally Resolved Femtosecond Two-photon Laser-Induced Fluorescence of CO.* AIAA Scitech 2019 Forum, 2019(0).
85. Rahman, K.A., et al., *Femtosecond, two-photon, laser-induced fluorescence (TP-LIF) measurement of CO in high-pressure flames.* Appl. Opt., 2018. **57**(20): p. 5666-5671.
86. Georgiev, N. and M. Alden, *Two-Dimensional Imaging of Flame Species Using Two-Photon Laser-Induced Fluorescence.* Applied Spectroscopy, 1997. **51**(8): p. 1229-1237.
87. Richardson, D.R., S. Roy, and J.R. Gord, *Femtosecond, two photon, planar laser induced fluorescence of carbon monoxide in flames.* Opt. Lett., 2017. **42**(4): p. 875-878.
88. Wang, Y. and W.D. Kulatilaka. *Investigation of Femtosecond Two-Photon LIF of CO at Elevated Pressures*. in *Imaging and Applied Optics 2018 (3D, AO, AIO, COSI, DH, IS, LACSEA, LS&C, MATH, pcAOP)*. 2018. Optical Society of America.
89. Goldsmith, J.E.M. and D.T.B. Kearsley, *C2 creation, emission, and laser-induced fluorescence in flames and cold gases.* Applied Physics B, 1990. **50**: p. 371-379.
90. Scholl, W., *Mavrodineanu, R., und Boiteux, H.: Flame Spectroscopy. (Flammenspektroskopie.) Verlag John Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1965. 721 Seiten. 315 Schilling, ca. DM 175,–.* Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde, 1965. **111**: p. 231-232.
91. Rosell, J., et al., *Comparison of Three Schemes of Two-Photon Laser-Induced Fluorescence for CO Detection in Flames.* Appl. Spectrosc., 2013. **67**: p. 314-320.
92. Wang, Y., A. Jain, and W. Kulatilaka, *Simultaneous measurement of CO and OH in flames using a single broadband, femtosecond laser pulse.* Combustion and Flame, 2020. **214**: p. 358-360.
93. Mosburger, M. and V. Sick, *Single laser detection of CO and OH via laser-induced fluorescence.* Applied Physics B, 2010. **99**(1): p. 1-6.

Chapitre 3 :
Dispositifs expérimentaux

Table des matières

3.1 SOURCES LASERS & DISPOSITIFS OPTIQUES 106
3.1.1 Sources lasers 106
3.1.2 Etage de compression 108
3.1.3 Dispositifs optiques de DRASC CPP Rovibrationnelle 109
3.1.4 Dispositifs optique DRASC CPP rotationnelle 116
3.1.5 Impulsion picoseconde 117
3.1.5.1 Impulsion à dérive de fréquence 118
3.1.5.2 Impulsion picoseconde à spectre étroit 118
3.1.6 Dispositif de LIF 119
3.2 MESURES DES SIGNAUX DRASC ET DE FLUORESCENCE 121
3.2.1 Signaux DRASC 121
3.2.1.1 Filtre optique passe-bande 121
3.2.1.2 Filtres optiques à densité neutre 122
3.2.1.3 Filtrage spatial du signal DRASC 123
3.2.1.4 Système de détection des spectres DRASC 123
3.2.2 Profil spectral des impulsions lasers 126
3.2.2.1 Fonction d'appareil 126
3.2.3 Fluorescence de NO 127
3.3 MILIEUX D'ETUDE 128
3.3.1 Milieux à pression atmosphérique 128
3.3.1.1 Ecoulement inerte chauffé 128
3.3.1.2 Brûleur de type Bec Bunsen 128
3.3.1.3 Brûleur à flamme plate 128
3.3.1.4 Brûleur de diffusion H_2/ N_2/air « Buoyant flame» 129
3.3.2 Milieux haute-pression 129
3.3.2.1 Cellule optique 129
3.3.2.2 Banc de combustion 130
3.4 REFERENCES 134

Durant cette thèse, trois principaux diagnostics optiques ont été développés : la DRASC CPP rovibrationnel, la DRASC CPP de rotation pure et la LIF sur la molécule de NO, tous trois en régime d'impulsion femtoseconde. Le banc de mesure DRASC rovibrationnel existait avant le commencement de cette thèse [1], cependant de nombreuses améliorations y ont été apportés. Le banc de mesure DRASC rotationnel ainsi que le dispositif de LIF ont quant à eux été implémentés et développés durant cette thèse.

La première partie de ce chapitre décrit la chaîne laser utilisée pour effectuer les mesures de DRASC CPP rovibrationnel et rotationnel ainsi que de LIF. La seconde partie est dédié à l'étude des dispositifs de collections utilisés pour mesurer les signaux DRASC et de fluorescence ainsi que les spectres des impulsions laser excitatrices. La dernière partie de ce chapitre présente l'ensemble des milieux étudiés ainsi que les appareils utilisés pour les générer.

3.1 Sources lasers & dispositifs optiques

3.1.1 Sources lasers

Les diagnostics optiques développés dans cette thèse fonctionnent dans un régime d'impulsion ultra-courte nécessitant la mise en œuvre d'une chaîne laser femtoseconde. La source laser se compose de trois parties : un oscillateur de type « Vitesse » (*Coherent*) suivi de deux amplificateurs régénératifs de type « RegA » (*Coherent*) auquel vient se greffer un amplificateur paramétrique optique (OPA) (*LightConversion*).

Le Vitesse regroupe un laser de pompe de type « Verdi » (*Coherent*) et l'oscillateur femtoseconde. Le Verdi est un laser continu vert délivrant une puissance de 10 W. Deux diodes laser de puissance (808 nm) pompent un cristal de Nd:YVO_4, un doublage de fréquence est ensuite réalisé en intracavité par un cristal de LBO afin d'obtenir un faisceau à 532 nm centré sur le spectre d'absorption du cristal de titane-saphir. La puissance de ce laser est utilisée pour pomper l'oscillateur femtoseconde. La cavité de l'oscillateur est basée sur un cristal de titane-saphir (Ti:Al_2O_3). Le fonctionnement impulsionnel est assuré par un système classique de blocage de mode par lentille de Kerr (Kerr-Lens Mode locking) : en régime impulsionnel, l'effet Kerr dans le cristal de Ti:Sa conduit à une autofocalisation du faisceau. La présence d'une fente dans la cavité favorise alors le mode impulsionnel au détriment d'un fonctionnement continu. La cavité comprend également un système de compensation de la dispersion de vitesse de groupe (DVG), autre élément utilisé dans les cavités laser femtoseconde. La DVG positive introduite par les multiples passages dans le cristal de titane-saphir est ici compensée par des miroirs de cavité dits « chirpés », afin de remettre en phase les différentes composantes spectrales émises par le cristal de titane-saphir. Cet oscillateur est très fiable, il délivre des impulsions de 95 fs autour de 800 nm à la cadence de 80 MHz. La puissance moyenne est de 150 mW, soit une énergie par impulsion de 1-2 nJ. Le facteur M^2 est égal à 1.2 ce qui souligne de la bonne qualité spatiale du faisceau.

L'énergie délivrée par l'oscillateur étant trop faible pour les applications visées par cette étude, il convient de lui adjoindre un système amplificateur. Pour cela, les impulsions sont amplifiées avec la méthode « Chirp Pulse Amplification » (CPA) [2] au sein d'un module optique (*Coherent, Legend Elite Duo HE+ III*). L'intérêt de cette méthode est de contourner la limitation imposée par le seuil de dommage des matériaux à gain. Elle consiste à augmenter la durée de l'impulsion laser en étalant temporellement ses composantes spectrales par effet de dispersion. La puissance crête étant diminuée dans la cavité, l'amplification se déroule dans de meilleures conditions sans que le milieu à gain soit altéré. Une fois l'amplification réalisée, une compression de l'impulsion laser amplifiée permet ensuite de retrouver la durée initiale de l'impulsion laser avant amplification. Le montage d'amplification de CPA utilisé dans la présente thèse est composé des éléments suivants :

1. Un étireur à réseaux imposant des chemins optiques différents aux hautes et aux basses longueurs d'ondes et destiné à produire une dispersion positive. Les impulsions sont alors étirées jusqu'à une durée de l'ordre de 200 ps.
2. Une première cavité amplificatrice Ti : Saphir multi-passage pompée optiquement avec une source laser haute énergie nanoseconde à 527 nm d'une puissance moyenne de 23 W (Evo 45, Coherent). Cette source laser fonctionnant avec un taux d'impulsion flexible, celle-ci est limitée pour les besoins de notre expérience à une cadence de répétition de 1 kHz, ce qui permet d'amplifier une impulsion femtoseconde sur 80 000 jusqu'à obtenir une énergie par impulsion de 7,5 mJ. La sélection des impulsions sortantes de la cavité est assurée au passage d'une cellule de Pockels.
3. Une seconde cavité d'amplification simple passage pompée optiquement par un second laser de pompe haute énergie de 45 W (EvoHE, Coherent) permet d'atteindre une énergie moyenne par impulsion de 15,8 mJ.

4. Un étage de compression des impulsions lasers fonctionnant avec un jeu de réseaux à dispersion négative permet de recomprimer l'impulsion laser à une durée ~ 95 fs et avec une énergie ~ 12 mJ, résultant d'une baisse d'énergie provenant des pertes optiques dans l'étage de compression.

Notons que la source laser utilisée permet également une augmentation de la cadence de répétition des lasers de pompe à 10 kHz, amplifiant ainsi 1 impulsion sur 800, au prix d'un abaissement de l'énergie finale de l'impulsion d'un facteur 10.

En sortie de l'amplificateur, le faisceau laser possède les caractéristiques suivantes :

Longueur d'onde centrale	FWHM spectral	Durée temporelle FWHM	Energie par impulsion	Cadence	Diamètre	Polarisation
800 nm	10 nm	95 fs	12 mJ	1 kHz	14 mm	P

tableau 3. 1 : Caractéristiques de l'impulsion laser en sortie de l'amplificateur Legend.

Le faisceau laser est ensuite séparé en deux parties à l'aide d'un séparateur de faisceau.

La partie réfléchie sert au pompage d'un amplificateur paramétrique optique (ou en anglais Optical Parametric Amplifier (OPA)) couplé à un module NirUVis. Ces deux dispositifs sont destinés à produire les longueurs d'onde dans la gamme spectrale [189 - 2600]nm. Un télescope constitué d'un miroir convexe et d'un miroir concave sert à réduire initialement le diamètre de l'impulsion laser fondamentale afin de pomper efficacement les cristaux non linéaires disposés dans l'OPA. L'impulsion laser ainsi obtenue est séparée en deux parties au moyen d'une lame séparatrice. Le faisceau laser réfléchi, contenant 90 % de l'énergie de l'impulsion initiale est injecté dans l'OPA tandis que le faisceau laser transmis, appelé « fresh pump », est utilisé dans le dernier étage du module NirUVis afin de servir à la génération d'impulsions dans le domaine des UV.

L'impulsion injectée dans l'OPA est de nouveau divisée en deux parties avec une lame séparatrice qui réfléchit 90% du faisceau initial (utilisé comme impulsion de pompe, appelée pompe 1) et transmet les 10 % restant. L'impulsion laser transmise est à nouveau divisée en deux parties par une lame séparatrice réfléchissant 80 % de l'impulsion laser (utilisée comme impulsion de pompe, appelée pompe 2) et transmettant les 20 % restant. L'impulsion laser transmise est ensuite focalisée avec une lentille de courte focale dans une lame de saphir afin de produire un continuum stable de lumière blanche par effet Kerr. Le continuum généré est transmis à travers une lame dispersive, étape nécessaire à la sélection du domaine de longueur d'onde qui sera amplifié par la suite. Cette amplification est réalisée par passage dans un cristal de BBO pompée avec l'impulsion laser pompe 2. La portion de longueur d'onde du continuum amplifiée est celle se propageant dans le BBO en même temps que l'impulsion pompe 2. L'impulsion résultante est appelée « signal ». Cette impulsion laser est amplifiée une nouvelle fois dans un second cristal de BBO pompé par l'impulsion pompe 1. Ce processus optique par conservation de l'énergie et de l'accord de phase, produit deux impulsions résultantes, nommées « signal » et « idler ou complémentaire », de polarisation opposée. La longueur d'onde finale de l'impulsion signal est émise dans le domaine spectral 1160 - 1600 nm tandis que celle de l'idler est située entre 1600 et 2600 nm

Les deux impulsions lasers (signal et idler) sont ensuite converties au moyen de différents processus optiques non linéaires (doublage de fréquence, différence de fréquence…) en des longueurs d'onde comprises dans la gamme de longueurs d'onde 470 nm - 2600 nm. Les secondes harmoniques générées peuvent également être doublées ou converties par somme de fréquence dans un second cristal de BBO, étendant le domaine de longueur d'onde dans l'UV jusqu'à 235 nm. Un dernier étage de conversion utilisant un cristal de BBO permet d'accéder à des longueurs d'onde UV plus lointaines (i.e. 189 nm) par somme de fréquence de certaines des impulsions lasers avec l'impulsion laser « fresh pump ».

Plusieurs longueurs d'onde ont été sélectionnées pour développer plusieurs diagnostics optiques qui seront détaillés dans la suite du manuscrit. Les longueurs d'onde et énergie associées ainsi que les diagnostics optiques correspondants sont résumés dans le tableau 2 :

DRASC CPP rovibrationnelle	LIF NO à 1 photon A-X (0,0)	LIF NO à 1 photon A-X (1,0)	LIF NO à 2 photons A-X (0,0)	LIF NO à 2 photons A-X (1,0)
675 nm	226 nm	215 nm	452 nm	430 nm
520 µJ	50 µJ	14 µJ	45 µJ	78 µJ

tableau 3. 2 : Propriétés des impulsions lasers en sortie de l'Amplificateur Paramétrique Optique (OPA).

Le développement de la technique DRASC a évolué au fil des expériences. Les différentes évolutions imaginées ont eu pour objectif d'améliorer les réglages de l'énergie et de la polarisation de chaque impulsion laser produites sur la table optique, de réduire au maximum leur dispersion temporelle par dérive de fréquence et de conserver des spectres d'impulsion de forme Gaussienne. Le système laser a également fait l'objet de plusieurs améliorations techniques suite aux nouvelles technologies mises en œuvre par le fournisseur. De même, le diagnostic de mesure LIF en régime femtoseconde sur NO n'ayant jamais fait l'objet d'études antérieures, plusieurs arrangements optiques ont été successivement développés en fonction des analyses des résultats des différentes expériences.

3.1.2 Etage de compression

Lors de la mise au point du laser femtoseconde, le dernier étage de l'amplificateur Legend nécessite une attention particulière pour régler le trajet optique à l'intérieur du compresseur. En effet, un alignement non optimal peut couper une partie du spectre de l'impulsion laser ou produire des distorsions du spectre de l'impulsion. De telles modifications sont observables sur les spectres des impulsions lasers enregistrés avec un spectromètre fibré (*Avantes, AvaSpec-ULS2048-USB2*) en mesurant tout ou partie seulement du diamètre de l'impulsion. Sur la figure 3. 1, un exemple de déformation du spectre de l'impulsion laser, , dans le cas d'un alignement non optimisé de l'étage de compression, est présenté pour trois positionnements différents du spectromètre fibré dans le diamètre de l'impulsion. Le spectre moyen de l'impulsion laser, obtenu en coupant l'ensemble de l'impulsion avec une mousse diffusante, présente l'ensemble des longueurs d'onde de l'impulsion, tandis que les spectres mesurés en ne coupant que la partie droite ou gauche avec la mousse sont amputés d'une partie de leur profil. Ce phénomène est indicateur de chirp spatial des longueurs d'onde dans le profil du faisceau laser, induisant une inhomogénéité de ses propriétés.

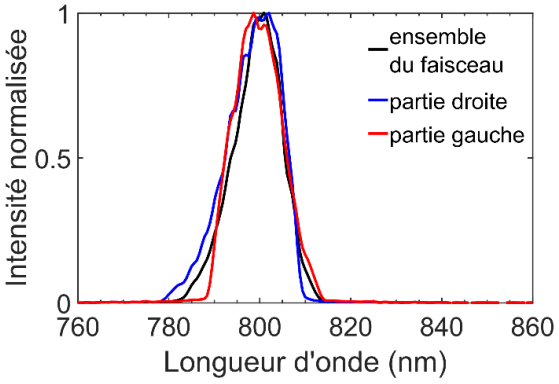


figure 3. 1 : Spectres d'impulsion en sortie de l'amplificateur Legend. Le réseau optique a été désaligné pour produire un chirp spatial sur l'impulsion laser.

Le principe d'alignement de l'étage de compression est détaillé sur la figure 3. 2. Le faisceau laser, une fois étiré temporellement et amplifié possède un diamètre de petite taille. Ce diamètre de faisceau est ensuite élargi avec des miroirs convexe et concave, puis l'impulsion est réfléchie à travers 2 diaphragmes de centrage vers le miroir de renvoi vers le compresseur. Ces diaphragmes servent à contrôler la propagation de l'impulsion laser de manière à la rendre horizontale.

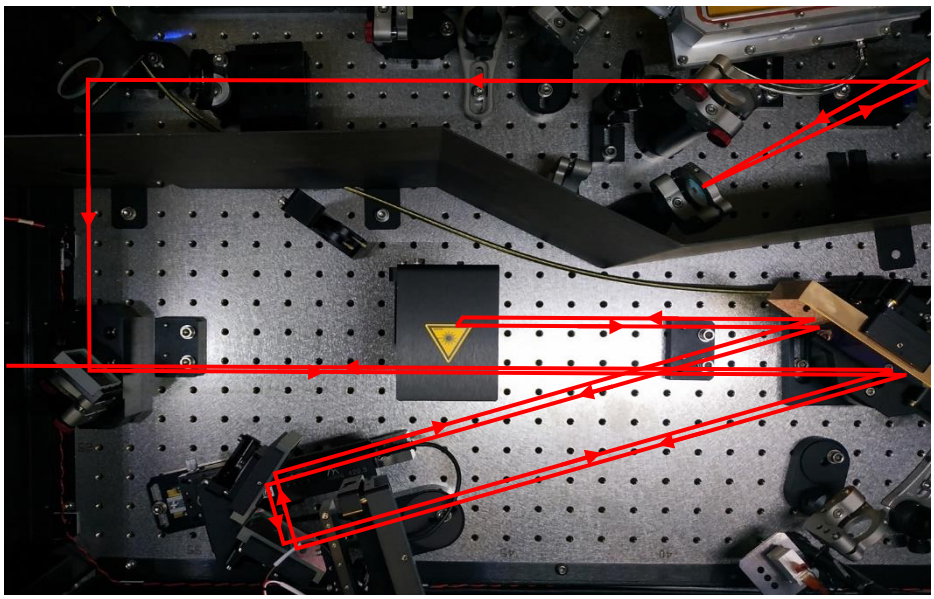


figure 3. 2 : Photographie de l'étage de compression de l'amplificateur Legend.

Cette étape est délicate à réaliser car elle doit se faire à la puissance nominale de fonctionnement, chaque impulsion laser dépassant les 14 mJ. Comme observé sur la figure 3. 3, l'énergie de l'impulsion laser est répartie selon une tâche elliptique ce qui rend complexe son réglage. Pour remédier à cette contrainte, un appareil photographique standard est utilisé pour enregistrer ces distributions d'énergie pendant la phase de réglage de manière à mieux visualiser les variations d'intensité dans l'impulsion laser, ce qu'il est impossible de distinguer avec un œil humain. Une fois le faisceau laser parallèle à la table optique, le compresseur peut être aligné. Deux miroirs sont utilisés pour régler l'incidence du faisceau sur le réseau optique. Les faisceaux incident et réfléchi par le réseau optique doivent être parallèles et centrés sur une même verticale. Cette dernière considération est importante à obtenir afin de conserver des profils d'impulsion similaires et d'éviter le chirp spatial. Ceux-ci sont ajustés en agissant sur la rotation du réseau optique et en enregistrant la trace d'autocorrélation de l'impulsion en sortie de l'amplificateur (figure 3. 3 (b)). L'angle du réseau est alors optimisé de manière à obtenir une impulsion Gaussienne, ce qui permet de diminuer la dérive de fréquence des troisième et quatrième ordre.

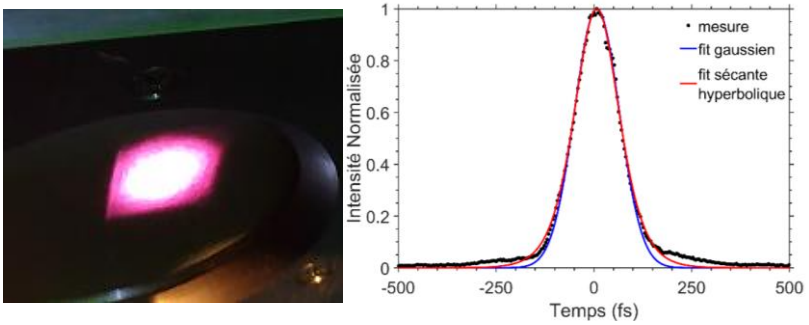


figure 3. 3 (a) Distribution spatiale de l'intensité de l'impulsion en sortie de l'amplificateur Legend enregistrée avec un appareil photographique standard
(b) Trace d'autocorrélation de l'impulsion en sortie de l'amplificateur Legend.

3.1.3 Dispositifs optiques de DRASC CPP Rovibrationnelle

Le dispositif optique de DRASC CPP rovibrationnel est présenté sur la figure 3. 4. Dans un souci de clarté, ce dispositif ne reprend que les principaux composants optiques. Les indices *p*, *pr* et *st* correspondent respectivement aux impulsions lasers Pompe, Sonde (angl. Probe) et Stokes.

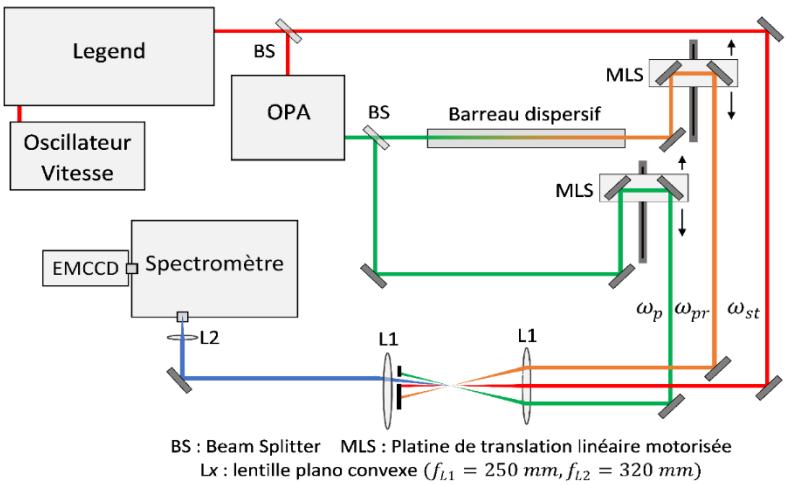


figure 3. 4 : Schéma du montage de DRASC CPP rovibrationel

La polarisation des impulsions laser en sortie de l'amplificateur régénératif est horizontale (polarisation P) alors que celle en sortie de l'OPA est verticale (polarisation S). Les impulsions lasers produites par l'OPA sont alors tournées de 90° avec une lame λ/2 afin d'obtenir une polarisation horizontale au volume de mesure DRASC. Le réglage de l'énergie déposée dans le milieu d'étude est réalisé avec des atténuateurs réglables placés sur les trajets des impulsions lasers Pompe et Stokes. Chaque atténuateur fonctionne en transmission. Ils sont constitués d'une lame λ/2 et d'une lame polarisante. D'autres éléments non présentés sur la figure 3. 4 sont également utilisés avec ce dispositif optique :

- Un télescope formé d'une lentille plano-convexe de focale f = 150 mm (*CVI, PLCX-25.4-75.0-UV-633-1064*) et d'une lentille plano-concave de focale f = -100 mm (*CVI, PLCC-25.4-51.5-UV-633-1064*) permet d'ajuster le diamètre de sortie du faisceau laser de l'OPA au diamètre du faisceau Stokes. Le diamètre de l'impulsion en sortie de l'OPA initialement à 8 mm, est réagrandi au diamètre de 12 mm, ce qui nécessite un grossissement de 1,5.
- Un filtre optique passe-haut transmet les longueurs d'onde supérieures à 601 nm (*Semrock, FF01-593/LP-25*) et isole la lumière du faisceau laser sortant de l'OPA des autres longueurs d'ondes résiduelles.

Le premier dispositif optique de DRASC développé pendant ma thèse utilisait des optiques non optimisées pour le régime d'impulsions femtosecondes avec des angles d'incidence de 0° (*Thorlabs, BB1-E02, BB1-E03*). L'arrangement optique présenté sur figure 3. 5 présentait alors des difficultés de réglage car la précision de rotation des vis de réglages des montures optiques n'étaient pas suffisantes pour obtenir et pour conserver dans le temps un réglage précis de l'orientation des faisceaux lasers. Des miroirs avec un angle d'incidence de 45° ont donc été utilisés en parallèle de la mise en place de plusieurs diaphragmes sur le trajet optique de manière à corriger finement les dérives journalières du pointé de sortie du faisceau laser en sortie du Legend.

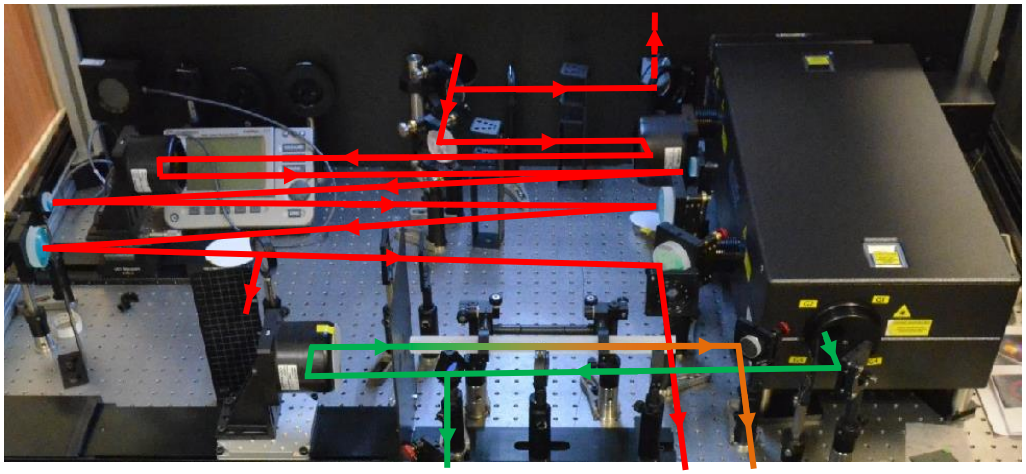
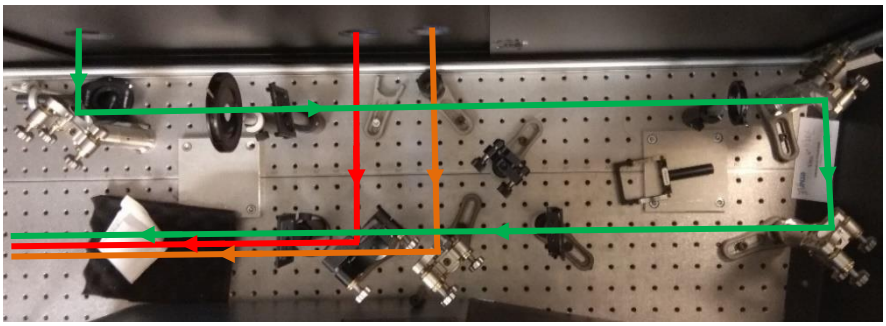


figure 3. 5 : Arrangement optique de DRASC CPP vibrationnel utilisant des miroirs d'AOI à 0° pour le trajet de l'impulsion Stokes

Avec ce nouveau dispositif optique, les optiques installées sur les platines de déplacement des lignes à retard sont des rétro-réflecteurs (système catadioptre (*Newport, UBBR2.5-1S*)). Constitués de trois miroirs, ils réfléchissent le faisceau laser dans une direction parallèle au faisceau laser incident mais ne permettent pas d'obtenir un contrôle précis de l'orientation des faisceaux lasers sur le trajet optique. De plus, leurs caractéristiques de dispersion et de réflexion ont pour effet de dégrader l'impulsion laser par une perte de 12 % de son énergie et de rétrécir son spectre. L'énergie de l'impulsion Stokes est ensuite réduite à ~ 100 µJ avec un séparateur de faisceau 50/50 (*CVI, BS1-800-50-2025-45P*). Des densités neutres (*Schott, NG*) sont également utilisées pour obtenir une plus grande souplesse d'atténuation de l'énergie des impulsions Stokes et Pompe pendant les expériences. La séparation des impulsions Pompe et Sonde est quant à elle assurée par un séparateur de faisceau 50/50 (*CVI, BS1-633-50-1025-45P*).

Les impulsions lasers au volume de mesure sont arrangées avec une configuration géométrique Folded BOXCARS [3] (figure 3. 6). Les énergies au volume de mesure des impulsions Pompe, Sonde et Stokes sont respectivement de 50, 95 et 140 µJ. La disposition retenue des faisceaux lasers sur la lentille de focalisation impose une distance entre les faisceaux lasers et le centre de la lentille de 12 mm pour l'impulsion Stokes et de 10 mm pour les impulsions Pompe et Sonde. Cet arrangement est réalisé avec la mise en place d'un miroir dichroïque (*ARO, C100-D4C7-BS4S-0800 REV A*) qui réfléchit l'impulsion Stokes, centrée à 800 nm et transmet les impulsions Pompe et Sonde centrées à 675 nm. Ce miroir, bien que de faible épaisseur, produit malheureusement une distorsion du spectre des impulsions lasers. Pour cette raison, cet arrangement optique a uniquement été utilisé pour les mesures effectuées sur la flamme de bec Bunsen [1].



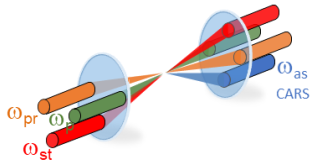


figure 3. 6 : (a) : Dispositif optique avec un arrangement Folded BOXCARS (b) Schéma du croisement des faisceaux lasers avec un arrangement Folded BOXCARS

Une amélioration technologique du dispositif de mesure DRASC a consisté en l'utilisation de miroirs femtosecondes à 45° pour diriger l'impulsion Stokes (800 nm) sur la table optique (*Laser Component, HR800/45 PW2037UV*). Ce changement d'angle d'incidence a alors nécessité un changement du trajet optique sur la table optique (figure 3. 7) en raison des dimensions de la table optique et de la nécessité de parcourir ~ 5,5 m nécessaire à synchroniser temporellement les faisceaux lasers au volume de mesure. L'arrangement géométrique des faisceaux Pompe et Sonde étant similaires à la précédente configuration, leurs trajets ne sont pas représentés sur cette nouvelle figure. Globalement, les optiques pour travailler dans un régime femtoseconde doivent réunir plusieurs critères. Pour des optiques fonctionnant en réflexion (miroirs …), leur dispersion de vitesse de groupe (chirp induit), doit rester faible (qqes fs^2) et leur planéité excellente ($\lambda/6$ ou $\lambda/10$). Pour des optiques fonctionnant en transmission, les caractéristiques requises seront identiques aux optiques en réflexion, auxquelles viendra s'ajouter d'avoir des épaisseurs de matériau les plus petits possibles. De manière pratique, cette épaisseur dépend de la tenue au flux d'énergie transmis par les impulsions lasers. En complément de ces changements de miroirs sur le trajet optique de l'impulsion Stokes, les catadioptres ont été remplacés par des miroirs à faible dispersion alors que des miroirs diélectriques (*Thorlabs, BB1-E02)* ont été utilisés pour l'impulsion sonde. Cette modification technique permet alors de régler avec précision l'orientation des faisceaux lasers et de garantir une absence de déplacement du pointé pendant le déplacement de la platine de translation.

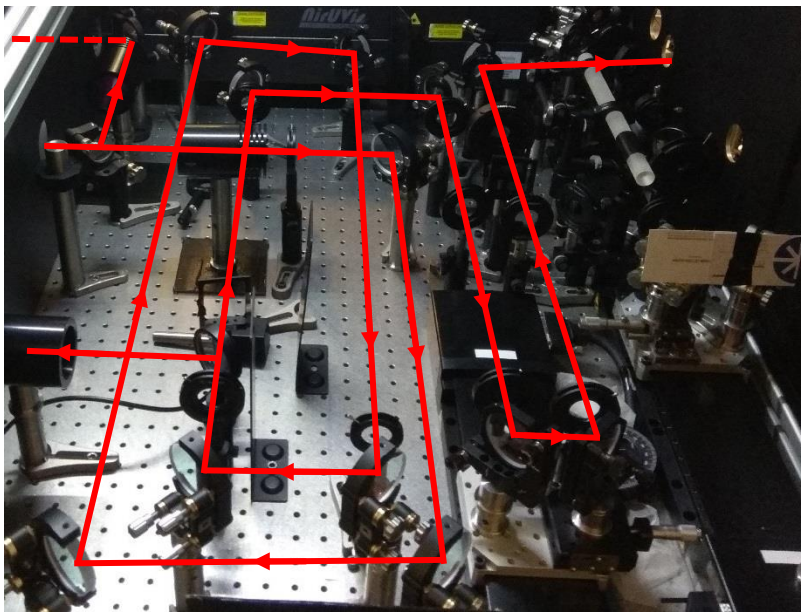


figure 3. 7 : Photographie du trajet optique de l'impulsion Stokes.

Dans une seconde étape, les optiques transportant les impulsions lasers centrées à 675 nm (Sonde et Pompe) ont également été remplacées. Des miroirs à faible dispersion (*Newport, 10B20EAG; Eksma 095-0025F*) ont été sélectionnés en remplacement des miroirs diélectriques. Le séparateur de faisceau a également été changé par la mise en place d'un nouveau séparateur (*Laser Component, BS675/45P20/ARPW2025UV*). Ce séparateur de faible épaisseur permet de limiter la dispersion sans modifier le spectre de l'impulsion laser. Le rapport des énergies des faisceaux réfléchi et transmis (20/80) a été quant à lui, déterminé pour maximiser l'énergie de l'impulsion Sonde. En effet, cette impulsion à dérive de fréquence présente une puissance crête inférieure aux deux autres impulsions lasers femtosecondes. Il est donc théoriquement possible d'augmenter son énergie sans provoquer d'effets indésirables dans le milieu analysé. Les énergies maximales au volume de mesure sont alors de 250 µJ pour l'impulsion Sonde et de 70 µJ pour l'impulsion Pompe.

La dernière amélioration apportée au dispositif de mesure a consisté à ajouter des atténuateurs d'énergie composés de lames $\lambda/2$ et de polariseurs. Les premiers systèmes utilisés sur notre dispositif de mesure (*CVI, TFPK-800-PW-2025-UV*) sur les impulsions lasers centrées à 800 nm, avaient un angle d'incidence de 72°. Cet angle d'incidence provoquait alors un élargissement optique et une plus grande traversée dans l'épaisseur de verre, ce qui entrainait une légère distorsion du profil spectral des impulsions lasers. Ces polariseurs ont été ensuite remplacés par des polariseurs fabriqués sur mesure ayant un angle d'incidence de 45° (*Acal BFI, TFP-800-50,8-BK7* et *TFP-675-50,8-BK7*). Pour information, ces polariseurs réfléchissent la polarisation verticale (S) et transmettent la polarisation horizontale (P).

Ces améliorations successives apportées au dispositif DRASC CPP rovibrationnel sont visibles sur la forme spectrale des impulsions laser au volume de mesure (figure 3. 8). En sortie de l'amplificateur Legend, le spectre de l'impulsion laser possède initialement une forme gaussienne centrée à 800 nm +/-2nm. Cette variabilité sur la longueur centrale de l'impulsion laser provient du réglage optique de l'amplificateur ainsi qu'au changement de l'oscillateur Vitesse pendant ma thèse. Le spectre mesuré de l'impulsion laser en sortie de l'OPA est également une gaussienne centrée à 675nm +/- 3nm. La raison de cette variabilité en longueur d'onde provient de la longueur d'onde utilisée en sortie d'OPA et à la longueur d'onde centrale du spectre mesuré en sortie de Legend. En effet, un décalage du centrage de l'impulsion en sortie d'amplificateur Legend induit un décalage de longueur d'onde en sortie d'OPA. L'utilisateur peut en partie compenser cette dérive, l'OPA étant très facilement accordable. Cependant, la différence de fréquence entre les impulsions pompe et Stokes est directement liée à la molécule de N_2. Un décalage du spectre Stokes induit donc un décalage de la longueur d'onde optimale de l'impulsion pompe, générée à partir de l'OPA. D'une manière générale, l'emploi d'optiques spécifiques au régime femtoseconde permet d'obtenir des spectres moins modulés et plus proches de gaussiennes.

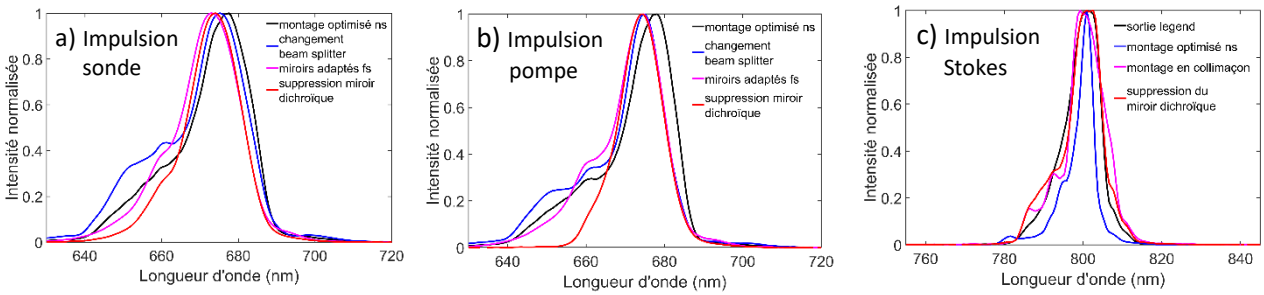


figure 3. 8 : Évolution du spectre des impulsions excitatrices au niveau du volume d'interaction DRASC au fil des changements d'optiques

L'arrangement optique adopté sur le banc de combustion HERON diffère des arrangements précédents. Une photographie du dispositif de mesure indiquant les trajets optiques est présentée sur la figure 3. 9. Les séparateurs de faisceaux lasers utilisés initialement en transmission sont maintenant utilisés en réflexion. Sur le trajet de l'impulsion Stokes, le faisceau laser traverse un séparateur de faisceau dont le faisceau réfléchi sert à pomper l'OPA. Plusieurs séparateurs de faisceau fonctionnant en mode réfléchi sont également installés sur le trajet optique pour régler l'énergie de l'impulsion (*Eksma, 045-7710PB, ratio 10/90*) ou pour prélever une partie de l'impulsion laser (*CVI, BS1-800-90-2025-45P*, ratio 90/10). Ce prélèvement d'énergie est utilisé pour caractériser la distribution spectro-temporelle de l'impulsion laser Stokes au moyen d'un dispositif FROG commercial (*FemtoEasy*).

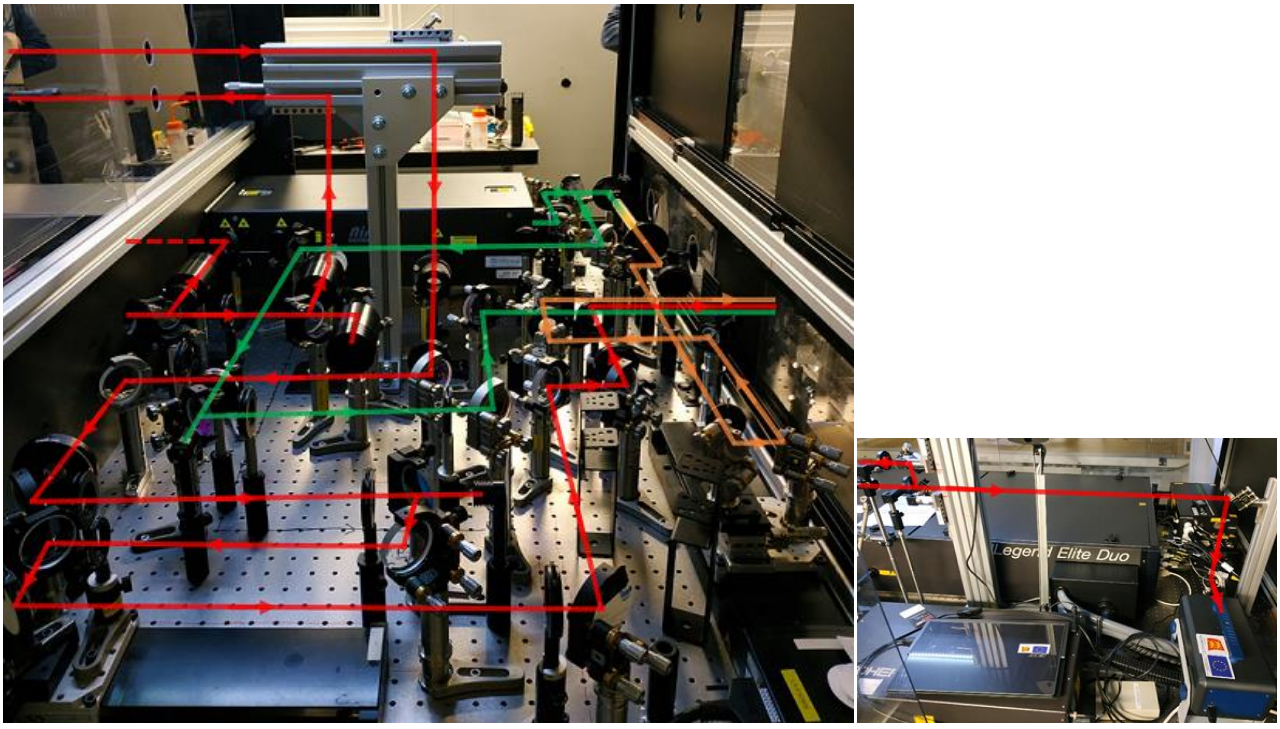


figure 3. 9 : Dispositif optique DRASC utilisé pour les mesures dans le banc de combustion HERON
Image de gauche : Trajets optiques des impulsions Stokes (rouge), Pompe (vert) et Sonde (orange).
Image de droite : Section de prélèvement et d'analyse de l'impulsion Stokes.

En sortie de ce dispositif optique, les 3 impulsions lasers se propagent parallèlement les unes aux autres et sont disposées selon un arrangement géométrique Folded BOXCARS. Pour respecter l'accord de phase entre les impulsions lasers incidentes et DRASC, la condition suivante doit être respectée [4] (voir chapitre 1) :

$$\nu_{stokes} * \sin(\alpha_{st}) = \nu_{pompe} * \sin(\alpha_{pompe}) = \nu_{sonde} * \sin(\alpha_{sonde}) = \nu_{DRASC} * \sin(\alpha_{DRASC}) \quad \text{(Eq.3. 1)}$$

Cette condition combinée aux diamètres des lentilles optiques (∅ = 50,8 mm) et des faisceaux lasers (∅ = ~ 13 mm) impose des positionnements des faisceaux lasers sur les lentilles avec des écartements maximaux et minimaux par rapport au centre de la lentille suivants :

Impulsion laser	Ecartement maximal (mm)	Ecartement minimal (mm)
Stokes	18,90*	8,93
Sonde	15,92	7,52
Pompe	15,92	7,52
DRASC	13,76	6,5*

*tableau 3. 3 : Configurations de positionnement des faisceaux lasers sur l'optique de focalisation. *longueur limitante*

L'utilisation d'un écartement minimal donnera une zone de recouvrement entre les faisceaux lasers incidents la plus grande possible et donc une intensité de signal DRASC maximale. A contrario, l'écartement maximal produira une zone de recouvrement minimale. L'intensité du signal DRASC sera alors plus faible mais la résolution spatiale sera en revanche améliorée. Une sélection d'une configuration située entre ces deux limites constituera un compromis pour l'optimisation simultanée de l'intensité du signal DRASC et de la résolution spatiale.

Pour les mesures réalisées sur le banc de combustion HERON, la configuration sélectionnée est de 12,4 mm pour le faisceau Stokes et de 10,4 mm pour les faisceaux Pompe et Sonde, ce qui positionne le signal DRASC à 9 mm par rapport au centre de la lentille. Avec une lentille de focale de 250 mm, le volume de mesure (que l'on peut assimiler à un cylindre allongé sur l'axe de propagation des faisceaux lasers incidents) a un diamètre de ~ 80 µm et une longueur égale à ~1,2 mm (FWHM) ou à ~ 2,7mm (limites définies à 10 % de l'intensité maximale du signal DRASC) (figure 3. 10 (a)). Expérimentalement, le diamètre du volume de mesure est estimé par insertion d'une fine feuille d'aluminium au point focal. L'augmentation des énergies des impulsions lasers au point d'impact va alors provoquer une perforation de la feuille métallique et former un trou dont le diamètre sera déterminé par une analyse microscopique. Pour exemple, la figure 3. 10 (b) montre la forme typique des trous ainsi créés.

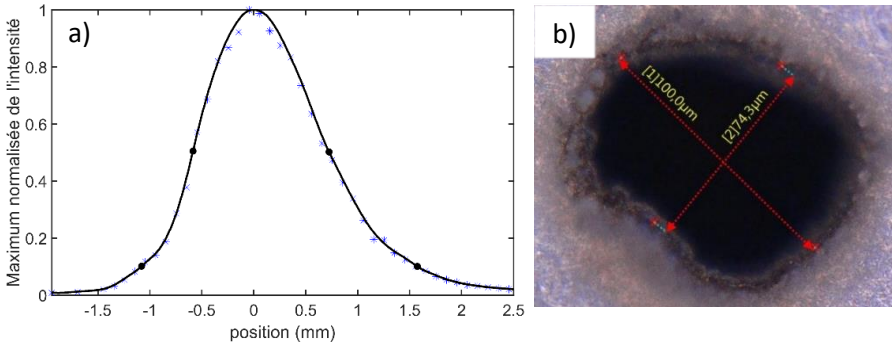


figure 3. 10 : (a) Mesure de la longueur d'interaction DRASC par translation d'un cristal de BBO (b) Mesure du diamètre d'interaction par mesure du diamètre des faisceaux laser à la distance focale

Les trois impulsions laser sont propagées dans la chambre de combustion HERON avec un jeu de miroirs de 75 mm de diamètre (*Eksma, 097-3025F*). Afin de déplacer le volume de mesure dans la chambre de combustion, un périscope installé sur des platines de translation est utilisé (voir figure 3. 11 (a)). Constitué de quatre miroirs, il permet de déplacer le volume de mesure dans deux directions (axe central de l'écoulement et axe radial). Comme la flamme possède une symétrie de révolution, ces deux degrés de libertés sont suffisants pour sonder les profils de température dans la flamme. Les trois impulsions lasers incidentes sont focalisées avec une lentille plano-convexe de 250 mm (SPX052, Newport). En sortie de chambre de combustion, le signal DRASC est collimaté avec une lentille plano-convexe de 300 mm (*100-1519ET+UBBAR, Eksma*).

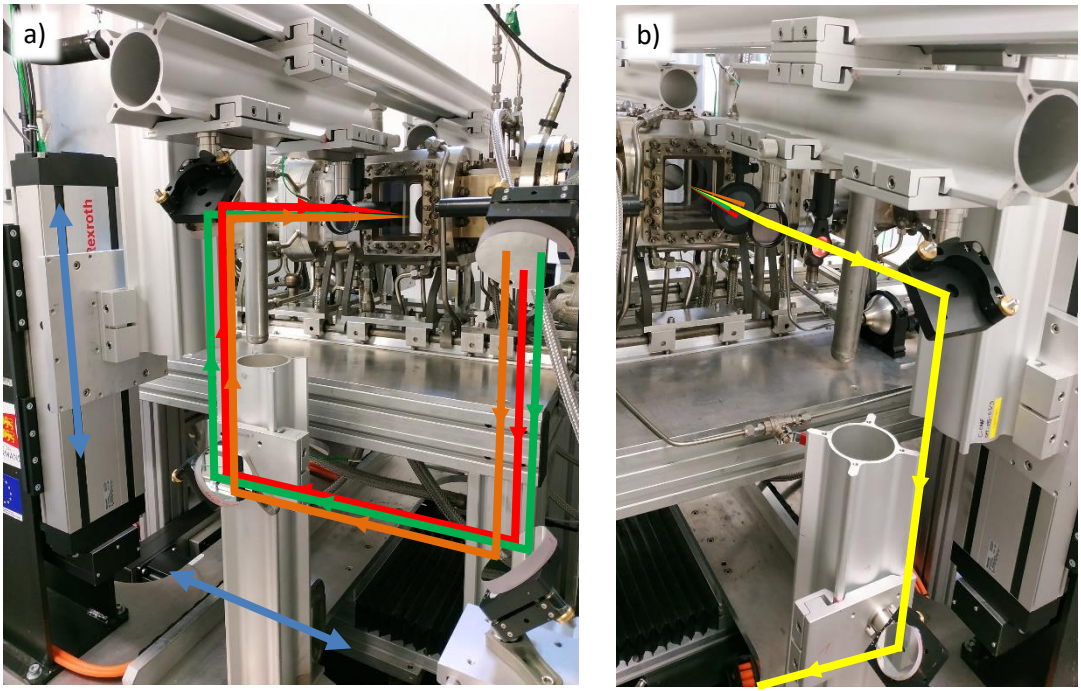


figure 3. 11 : (a) Périscope d'entrée et de (b) sortie du banc HERON

Le signal DRASC est ensuite redirigé avec un périscope dont le déplacement est couplé au périscope en entrée de veine d'essai (figure 3. 11 (b)). Sept miroirs sont utilisés pour propager le signal DRASC en entrée d'un spectrographe (*Princeton Instrument, SCT 320)* placé dans la pièce optique adjacente où se trouve la chaine laser femtoseconde.

Afin d'ajuster la génération du signal DRASC, une voie de référence a été mise en place en parallèle de la voie mesure (figure 3. 12). Le passage de la voie de référence à la voie de mesure s'effectue en insérant un miroir de renvoi sur le chemin optique. Ce dernier est placé sur une monture magnétique (*Thorlabs, KB75/M*) ce qui aide à sa mise en place sans modifier le réglage optique. Le recouvrement spatial des faisceaux lasers au volume de mesure est obtenu en atténuant les impulsions lasers par l'intermédiaire d'un filtre NG (*Schott, NG3-3 mm*) et en les focalisant dans un diaphragme de 100 µm de diamètre puis dans un second diaphragme de 25 µm de diamètre. L'ajustement temporel des impulsions lasers incidentes est ajusté en focalisant les impulsions lasers deux à deux dans un cristal de BBO de faible épaisseur (200 µm) et en maximisant le signal induit par un processus d'optique non linéaire de somme de fréquences. Une fois le signal DRASC obtenu, l'ajustement des miroirs de renvoi de chacune des impulsions lasers est optimisé de manière à obtenir une intensité maximale du signal DRASC. La détermination du délai t= 0 s de l'impulsion sonde par rapport aux impulsions Stokes et Pompe (synchronisation des trois impulsions lasers incidentes) est obtenue dans le cas où le signal DRASC est produit dans un milieu non résonant (utilisation d'argon).

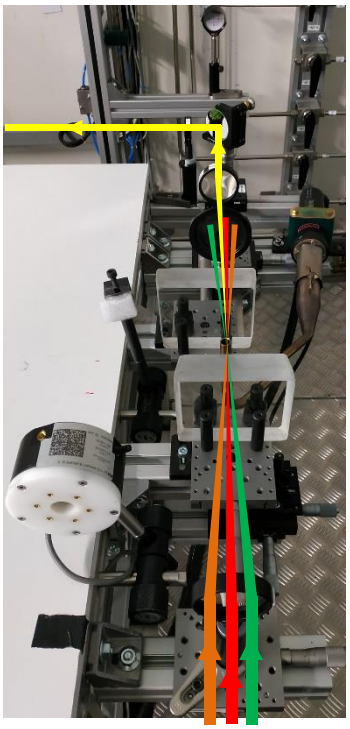


figure 3. 12 : Ligne de mesure DRASC de référence

3.1.4 Dispositifs optique DRASC CPP rotationnelle

Deux variantes de diagnostic DRASC destinées au sondage des niveaux rotationnels de N_2 ont été développées. Une de ces deux approches utilise une impulsion laser Sonde spectralement étroite. Ce diagnostic DRASC, appelé DRASC hybride fs/ps (chapitre 1), produit des spectres DRASC similaires à ceux enregistrés en régime d'impulsion nanoseconde ou picoseconde. Ce diagnostic de DRASC hybride a été développé dans le but de réaliser des comparaisons de performances de mesure avec le second dispositif de mesure utilisant cette fois-ci une impulsion laser sonde large bande à dérive de fréquence. Ces deux dispositifs de mesure ont été conçus pour être installés simultanément sur la table optique du dispositif de mesure DRASC CPP rovibrationnel. Pour cela, une partie de l'impulsion Stokes est prélevée en amont du trajet optique avec un séparateur de faisceaux 90/10 (*CVI, BS1-800-90-2025-45P*). L'impulsion laser transmise par le séparateur sert à former l'impulsion Stokes commune aux dispositifs DRASC CPP rovibrationnel et rotationnel tandis que l'impulsion laser réfléchie permet de produire les impulsions Pompe et Sonde pour le dispositif DRASC rotationnel.

Le schéma du dispositif de mesure DRASC est présenté sur la figure 3. 13. Pour passer d'une configuration optique à l'autre, plusieurs optiques représentées en pointillées sur la figure 3. 13 sont positionnées sur des montures magnétiques. Comme les longueurs d'onde des impulsions Pompe et Sonde sont différentes en DRASC rovibrationnelle et rotationnelle, les lignes à retard optiques transportant ces impulsions lasers ne peuvent être communes. Pour faciliter le passage d'une configuration optique à l'autre, les deux configurations sont placées sur la table optique à deux hauteurs différentes, ce qui nécessite un déplacement vertical du milieu d'étude lors des expériences.

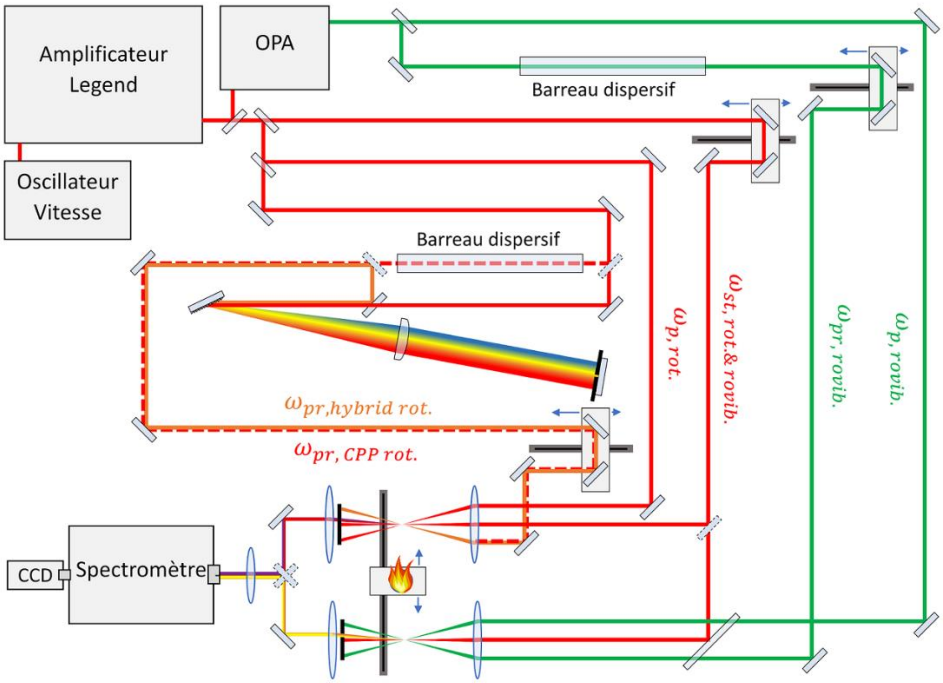


figure 3. 13 : Schéma du banc de mesure DRASC regroupant la DRASC CPP rovibrationnel, la DRASC CPP rotationnel et la DRASC hybride fs/ps rotationnel

La disposition des optiques est présentée sur la figure 3. 14. Chaque impulsion laser incidente est contrôlée en énergie avec une lame λ/2 et une lame polarisante. Une seule ligne à retard est commune aux impulsions Sonde à dérive de fréquence (dispositif CPP) et Sonde ps (dispositif hybride fs/ps). La sélection de l'une de ces impulsions Sonde est obtenue avec un miroir amovible installé sur une monture magnétique. La focalisation des impulsions lasers incidentes et la collimation du signal DRASC sont effectuées par deux lentilles de focale de 300mm (*110-15-19ET+UBBAR, Eksma*).

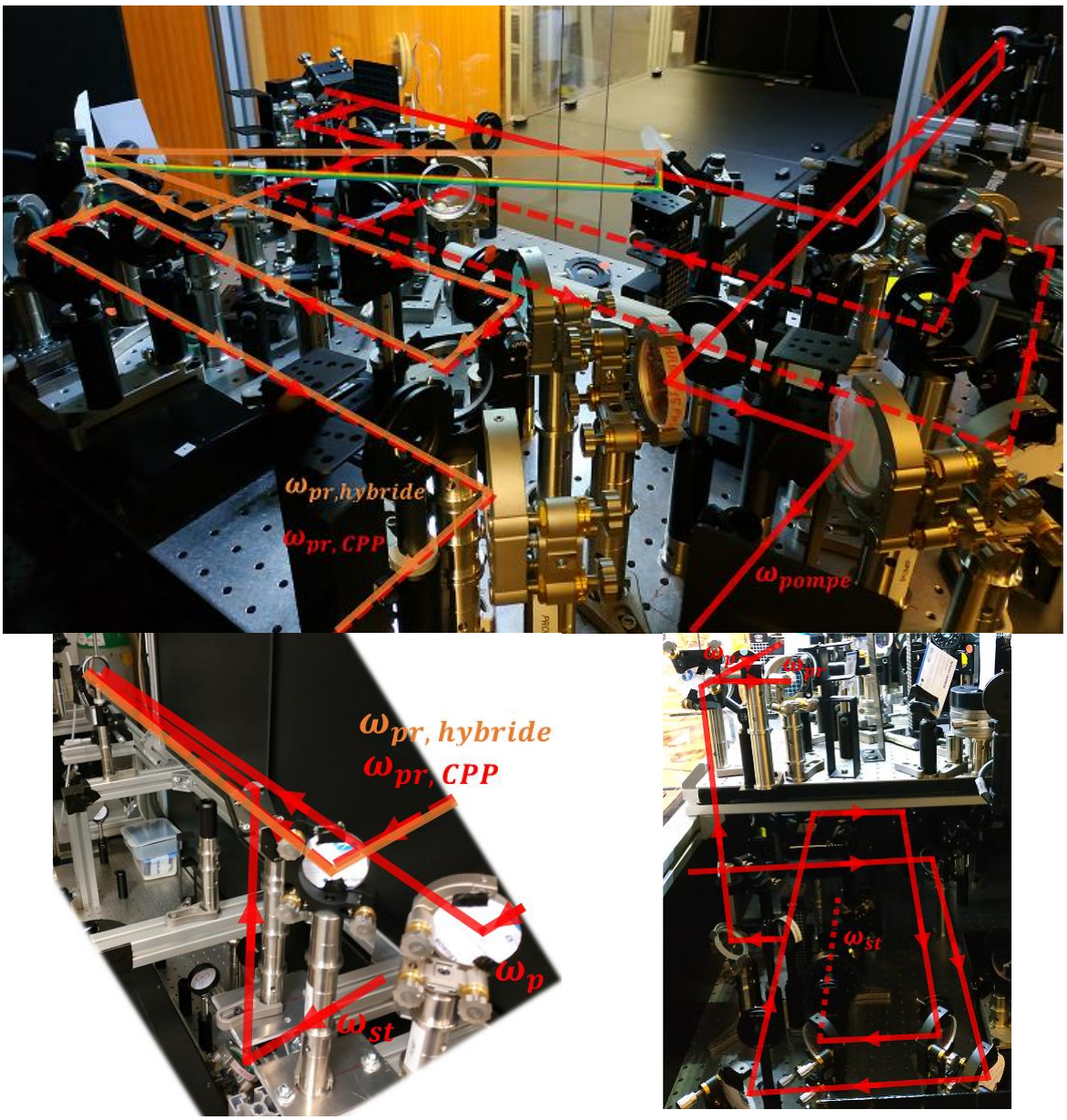


figure 3. 14 : Banc optique de DRASC rotationnel.
(a) Montage optique utilisé pour générer les impulsions sonde à spectre étroit, sonde à dérive de fréquence et Pompe.
(b) Croisement des impulsions de l'étage de mesure de DRASC rotationnel, situé au-dessus de l'étage de mesure de DRASC rovibrationnel
(c) Prélèvement d'une partie de l'impulsion Stokes servant au pompage de l'étage optique générant les impulsion Sonde et Pompe (diagnostic DRASC rotationnel).

3.1.5 Impulsion picoseconde

La mesure de température par DRASC s'appuie sur l'analyse temporelle de la cohérence du milieu d'étude. Cette cohérence, créée par les impulsions Stokes et Pompe est sondée avec l'impulsion Sonde qui a une durée d'impulsion plus longue. Expérimentalement, cette durée d'impulsion est de l'ordre de la picoseconde alors que les durées d'impulsion Stokes et Pompe sont de l'ordre de la centaine de femtosecondes. Selon les variantes des mesures DRASC, l'impulsion sonde est spectralement étroite et elle peut s'assimiler à une impulsion picoseconde limitée par transformée de Fourier ou elle est spectralement large à dérive de fréquence. Les deux approches (DRASC hybride et DRASC CPP) sont décrites dans le chapitre 1 de ce manuscrit.

3.1.5.1 Impulsion à dérive de fréquence

En DRASC CPP, l'impulsion sonde de grande largeur spectrale est à dérive de fréquence « chirped », c'est à dire que les composantes spectrales à basse fréquence (rouge) se trouvent temporellement en avance sur les composantes haute fréquence (bleue), ou inversement. Ces multiples composantes spectrales vont alors interagir avec la cohérence du milieu tour à tour. Le spectre résultant de ces interactions permet alors de mesurer l'évolution temporelle de la cohérence du milieu. Les basses fréquences de ce spectre résultent majoritairement des interactions de la cohérence avec les basses fréquences de l'impulsion sonde, présente au début de l'impulsion, tandis que les hautes fréquences du spectre seront dues aux hautes fréquences de l'impulsion sonde, présentent à la fin de l'impulsion. L'évolution temporelle de la cohérence est ainsi décrite spectralement dans le signal DRASC mesuré.

Pour réaliser expérimentalement cette impulsion sonde à dérive de fréquence, un barreau de verre dispersif est utilisé. Le verre dispersif est du SF-11 (*Newlight photonics*) pour le sondage des niveaux rovibrationnels ou du H-ZF13 (*Acal BFI*) pour le sondage des niveaux purement rotationnels. Ces deux matériaux possèdent sensiblement la même valeur de dispersion à 675 nm (respectivement 246,34 et 245,59 fs^2/mm) et à 800 nm (respectivement 187,50 et 187,54 fs^2/mm). La longueur des barreaux utilisés est égale à 30 cm. Les durées temporelles FWHM théoriques des impulsions sondes produites par ces barreaux, en prenant en compte les spectres expérimentaux de nos impulsions lasers sont de 5,409 ps (DRASC CPP rovibrationnel) et de 1,933 ps (DRASC CPP rotationnel).

Les barreaux de verre utilisés présentent un pouvoir d'absorption non négligeable (30 % à 675 nm, 63 % à 800 nm). Une limite d'utilisation de ces barreaux est la tenue au flux d'énergie, ce qui limite l'énergie transmise dans le barreau. Cette limite est estimée à 10 GW/cm² par le fournisseur. Par mesure de sécurité, ce seuil d'énergie est réduit à la moitié de sa valeur, soit une énergie maximale de 500 µJ dans nos expériences. Compte-tenu de l'énergie maximale disponible sur la table optique, le barreau fonctionnera avec une énergie maximale de 380 µJ avec un montage DRASC rovibrationnel (675 nm) et de 350 µJ avec un montage DRASC rotationnel (800 nm).

La caractérisation de l'impulsions sonde à dérive de fréquence en configuration CPP rotationnelle est effectuée dans le chapitre 5 et en configuration CPP rovibrationnelle dans le chapitre 6.

3.1.5.2 Impulsion picoseconde à spectre étroit

En DRASC hybride fs/ps, la forme spectrale de l'impulsion sonde représente quelques cm^{-1} au lieu de la centaine de cm^{-1} en DRASC CPP. Le spectre DRASC enregistré est alors comparable aux spectres observés en régime d'impulsion plus longues (ps ou ns). Plusieurs approches optiques, détaillées dans le chapitre 1, permettent d'obtenir une impulsion picoseconde à spectre étroit à partir d'une impulsion femtoseconde à bande large. Afin de conserver une forme gaussienne à l'impulsion laser picoseconde et de comparer les résultats enregistrés avec la DRASC CPP, un montage 4f a été préféré [5, 6].

Les optiques composant le montage 4f sont un réseau de diffraction gravé de 1800 traits/mm blasé à 500 nm (*Newport, 33010FL01-290R*), une lentille cylindrique plano-convexe de focale 300 mm (*Newport, CSX300AR.16*), un périscope de renvoi formé de deux miroirs (*Newport, 20SD520BD.2*) et une fente à ouverture réglable (*Thorlabs, VA100/M*). La lentille permet de collimater l'impulsion dispersée par le réseau (aller) et de refocaliser l'impulsion sur le réseau (retour). La fente et le réseau sont positionnés de part et d'autre de la lentille, chacun à sa distance focale. La fente est positionnée entre les deux miroirs du périscope pour couper le signal dispersé de l'impulsion et réduire son spectre. Pour notre étude, l'ouverture de la fente est fixée à 200 µm ce qui donne une impulsion de $\sim$ 2,1 cm^{-1}. L'impulsion laser obtenue a une durée temporelle de 5 ps (FWHM) si l'on considère notre impulsion de forme sécante hyperbolique limitée par transformée de Fourier, ce qui est généralement le cas avec ce type de fente [6]. Partant d'une impulsion de 350 µJ avant réflexion sur le réseau, l'énergie de l'impulsion laser finale est alors réduite à $\sim$ 4 µJ.

3.1.6 Dispositif de LIF

L'arrangement optique utilisé pour la LIF sur NO en régime femtoseconde est le suivant. Les impulsions dans le domaine UV sont obtenues par somme de fréquences entre une impulsion laser à 800 nm (appelée « fresh pump ») et une impulsion laser provenant du module NirUVis (*LightConversion*) de l'OPA. L'impulsion à 800 nm est prélevée sur l'impulsion laser pompant l'OPA (*LightConversion,TOPAS PRIME*) en son entrée par un séparateur de faisceau 80/20. Pour exemple, une impulsion laser à 226 nm sera obtenue par la somme de fréquence d'une impulsion à 800 nm et d'une impulsion à 315 nm. En sortie d'OPA, l'impulsion laser à 226 nm est transportée au volume de mesure avec des miroirs UV haute énergie (*CVI, TLM1-226-45-2037*).

Dans les études effectuées par la majeure partie des équipes de recherche américaines, l'énergie de l'impulsion laser en sortie d'OPA est contrôlée en désalignant l'impulsion « fresh pump » dans l'OPA. Un tel réglage, bien qu'il puisse permettre un ajustement de l'énergie, présente l'inconvénient majeur de déformer le profil spatial de l'impulsion laser et donc de provoquer des hétérogénéités spatiales d'énergie dans le faisceau. Dans ce cas, la distribution spatiale d'énergie au volume de mesure LIF n'est alors plus conservée, ce qui peut conduire à des surintensités locales, surintensités pouvant provoquer des processus de saturation ou photophysiques non désirables et non contrôlables dans le milieu.

Comme observée dans le chapitre consacré à l'état de l'art (chapitre 2), les fluences des impulsions lasers nécessaires pour l'acquisition de signaux de fluorescence de même intensité sont très différentes selon que l'on travaille en régime nanoseconde, picoseconde ou femtoseconde. Comme aucune information détaillée n'existe sur ce sujet pour des mesures LIF femtoseconde sur NO, une étude sur l'effet de la focalisation du faisceau laser sur le signal de fluorescence a été entreprise avec différentes focales (500, 300 et 150 mm). Suite à cette étude, la lentille de plus grande focale a été choisie et installée sur une platine de translation linéaire motorisée pour réaliser les mesures LIF. Ce dispositif de déplacement de la position de la lentille permet, avec utilisation d'un système de collection de fluorescence imageant le même volume de mesure dans l'espace, de déplacer la position du point focal par rapport à celui observé par le système de collection. La région produisant le signal de fluorescence va alors varier en surface, ce qui donne un moyen de contrôler la fluence du faisceau laser au volume de mesure sans modifier l'énergie et la distribution d'énergie de l'impulsion laser incidente avant la lentille. Le dispositif optique est présenté sur la figure 3. 15. Une lentille de 500 mmm de focale a été utilisée et le diamètre du faisceau laser incident avant traversée dans la lentille de focalisation était de 5 mm. Pour estimer le plus précisément possible les évolutions des dimensions du volume de mesure avec la position de la lentille, une feuille d'aluminium d'épaisseur de ~20 µm a été positionnée en différentes positions voisines du point de focalisation. Les diamètres des trous provoqués par le faisceau laser aux différentes positions ont été ensuite déterminés au microscope électronique. Le diamètre minimal au point focal ainsi mesuré était de 80 µm. Le diamètre du faisceau laser le long de l'axe de focalisation est alors simulé par :

$$d(z) = M * d_0 * \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda * z}{\pi * \left({}^{d_0}/_{2} \right)^2} \right)^2} \qquad \textit{(Eq.3. 2)}$$

où M est la constante de propagation du laser et d_0 le diamètre de l'impulsion laser supposée gaussienne. d_0 est déduit par l'expression suivante

$$d_0 = \frac{4 * \lambda * f}{\pi * d_{lentille}} \qquad \text{(Eq.3. 3)}$$

où f représente la longueur focale de la lentille et $d_{lentille}$ le diamètre du faisceau laser sur la lentille. Pour une longueur d'onde de 226 nm, on obtient alors un diamètre de ~ 26 µm au point focal. Pour la position z = 0 (point focal), on a d = M * d_0. Avec d = 80 µm et en considérant une longueur focale mesurée de la lentille à 226 nm (f=448 mm), on trouve une valeur de M égale à 3,1. Grâce à cette valeur, une détermination du diamètre du faisceau laser et de sa fluence est possible en tout point de l'axe de focalisation.

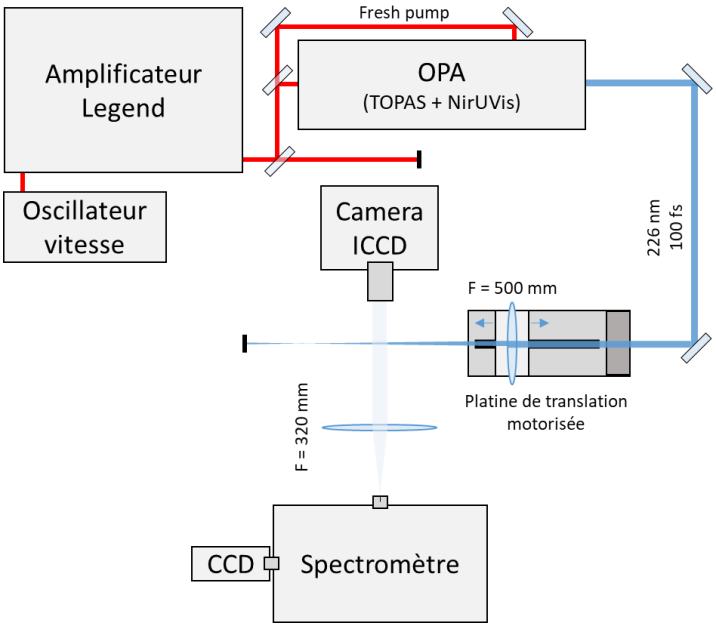


figure 3. 15 Schéma du dispositif optique de LIF femtoseconde

3.2 Mesures des signaux DRASC et de fluorescence

3.2.1 Signaux DRASC

La chaîne d'acquisition des signaux DRASC est présentée sur la figure 3. 16. Dans la configuration de base, cette chaîne de mesure se compose d'une lentille de collimation du signal DRASC, de deux miroirs de renvoi d'incidence égale à 45° et d'une lentille de collection servant à focaliser le faisceau DRASC sur la fente d'entrée d'un spectrographe. Une caméra CCD sert finalement à acquérir les signaux DRASC dispersés dans le plan de sortie du spectrographe.

Un premier filtrage spatial du signal DRASC vis-à-vis des impulsions lasers incidentes est obtenu avec l'arrangement géométrique Folded-BOXCARS. Après création du signal DRASC, les trois impulsions incidentes sont bloquées par l'intermédiaire d'un cache métallique placé devant la lentille de collimation et incliné avec un angle suffisant à ce que la lumière réfléchie par les trois faisceaux lasers ne se redirige pas vers la lentille de focalisation. Un second filtrage est effectué en plaçant devant la lentille de collimation un diaphragme de diamètre équivalent au diamètre du faisceau DRASC de manière à transmettre le faisceau DRASC et à couper une grande partie de la lumière provenant des réflexions parasites des impulsions lasers incidentes.

En configuration DRASC CPP rotationnelle, un troisième étage de filtrage est ajouté. En effet, comme les signaux de DRASC CPP rotationnel ou hybride fs/ps rotationnel sont situés à des longueurs d'onde centrées autour de celles des impulsions lasers incidentes, un filtrage spatial utilisant un diaphragme de petit diamètre associé à deux lentilles de focalisation et de recollimation est utilisé. Ce système est placé avant la lentille de focalisation placée en entrée de spectrographe.

Dans la configuration CPP rovibrationnelle, un filtre optique passe-bande dont les caractéristiques sont données dans la section 3.2.1.1, est utilisé pour séparer spectralement le signal DRASC des signaux des impulsions laser incidentes. De même, les optiques de collection de lumière situées en amont du spectrographe sont placées dans une boite optique étanche percées de part en part de l'axe optique de propagation du faisceau DRASC de manière à s'affranchir des lumières parasites résidant dans le local de mesure.

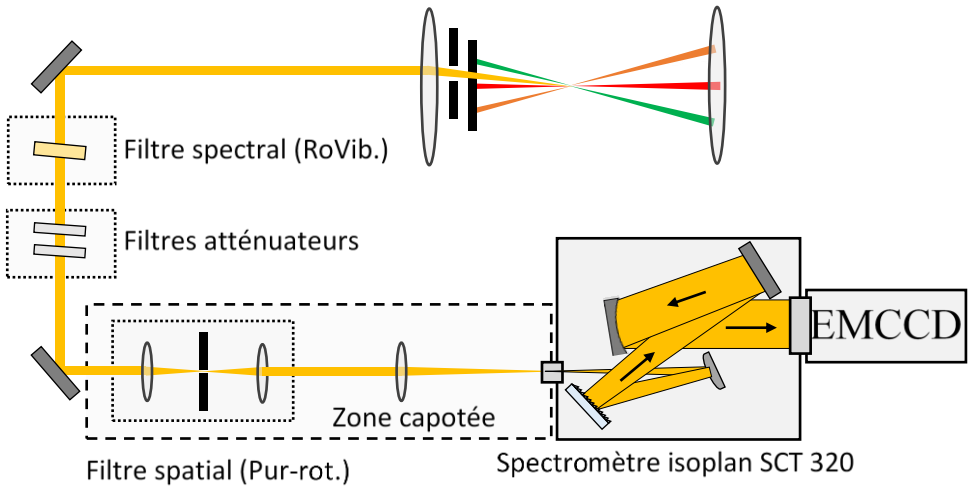


figure 3. 16 : Schéma du dispositif optique de collection du signal DRASC.

3.2.1.1 Filtre optique passe-bande

Lors des mesures DRASC CPP rovibrationnel, le signal DRASC est créé à une longueur d'onde de 580 nm différente de celles des impulsions lasers incidentes (675 nm et 800 nm). Le signal DRASC peut être aisément séparé des impulsions lasers incidentes à l'aide d'un filtre optique passe-bande (*Semrock FF01-585/29-25)*

pour les mesures en laboratoire ou d'un filtre passe bande *Asahi (Asahi Spectra XVS0610F01-01* pour les mesures réalisées sur le banc d'essai HERON.

Au niveau des réglages, ce filtre optique doit être incliné par rapport à l'axe de propagation du signal DRASC pour supprimer toute lumière parasite réfléchie sur les optiques environnantes. Cependant, l'angle d'inclinaison du filtre doit être soigneusement choisi car il modifie le domaine spectral où le facteur de transmission du filtre est maximal (effet de l'angle d'orientation sur la réponse spectrale du filtre Semrock - figure 3. 17). En effectuant une comparaison des domaines spectraux où le facteur de transmission reste maximal et le domaine spectral de détection des spectres DRASC (figure 3. 17 (b)), l'angle d'inclinaison ne doit pas excéder 15° si l'on veut avoir une détection totale du spectre DRASC sans que celui-ci soit changé spectralement.

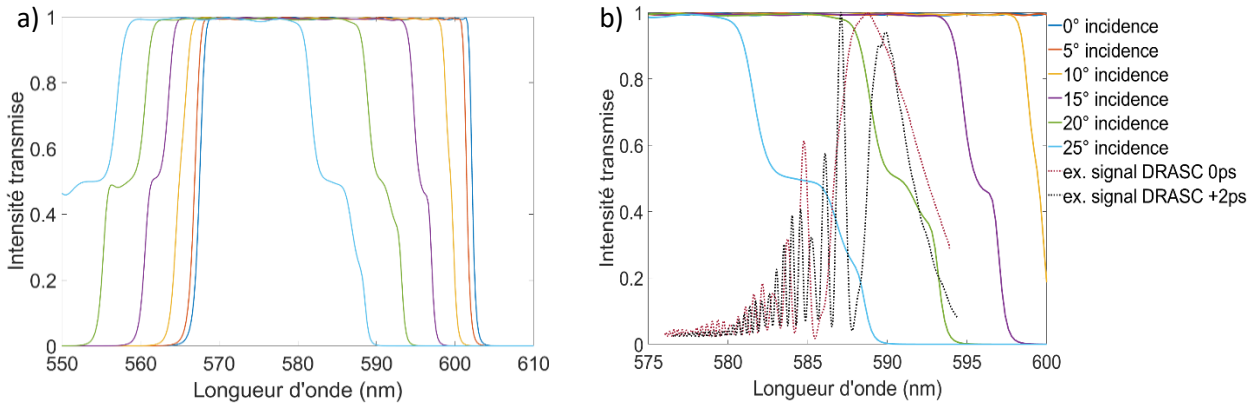
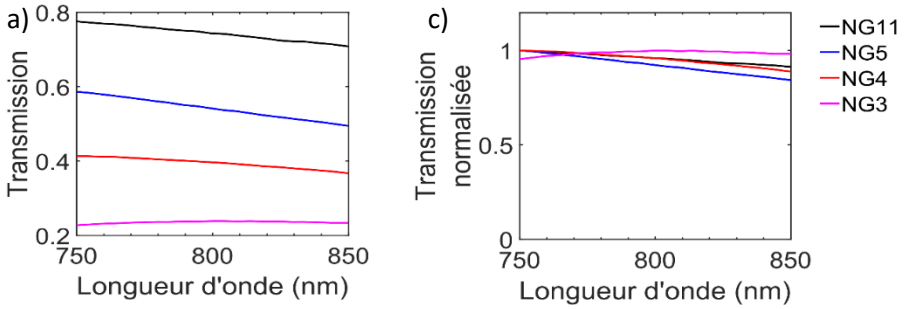


figure 3. 17 : Evolution du facteur de transmission du filtre Semrock FF01-585/29-25 avec l'angle d'incidence.

3.2.1.2 Filtres optiques à densité neutre

Selon le niveau d'intensité du signal DRASC, il peut être nécessaire d'atténuer ce signal avec des filtres optiques à densité neutre (*Schott NG*) de manière à empêcher toute saturation de la caméra. Cependant, ces filtres optiques ne présentent pas un facteur de transmission spectrale constant. Il est donc nécessaire de déterminer avant toute expérience l'évolution spectrale de ce facteur de transmission de manière à pouvoir corriger ultérieurement les spectres enregistrés. Ces courbes de transmission seront également utiles lors de de comparaison des intensités relatives de spectres DRASC enregistrés avec différents filtres NG. Pour information, les courbes de transmission des filtres optiques NG d'épaisseur de 1mm sont tracées sur les figure 3. 18figure 3. 18 : Courbe de transmission des filtres optique (NG) à densité neutre. (a & b) Facteur de transmission absolu. (c & d) facteur de transmission normalisé (a et b). En revanche, les spectres DRASC utilisés pour obtenir la température peuvent être corrigés des évolutions spectrales du facteur de transmission normalisé du(des) filtre(s) utilisé(s) en divisant le signal DRASC par ces évolutions spectrales figure 3. 18 (c et d). Pour information, les évolutions du facteur de transmission normalisé avec la longueur d'onde restent faibles dans le domaine spectral de détection des spectres DRASC CPP rovibrationnel (565-600 nm) alors que celles observées dans le domaine spectral 780-820 nm des spectres DRASC CPP rotationnel sont plus significatives.



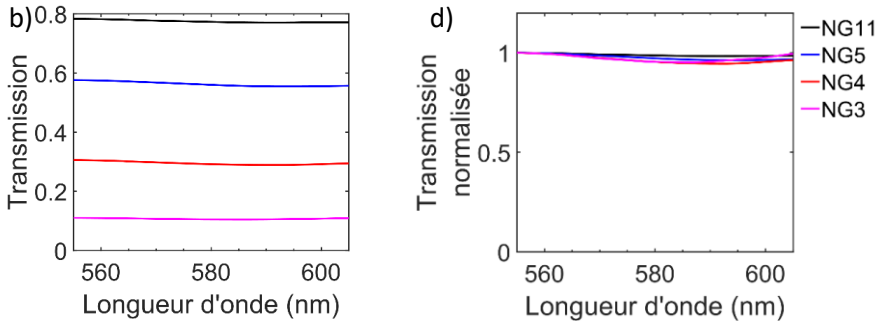


figure 3. 18 : Courbe de transmission des filtres optique (NG) à densité neutre.
(a & b) Facteur de transmission absolu. (c & d) facteur de transmission normalisé

3.2.1.3 Filtrage spatial du signal DRASC

Dans le cas du dispositif optique DRASC rotationnel, le signal DRASC est créé à la longueur d'onde des impulsions excitatrices (i.e. 800 nm). Pour séparer le signal DRASC des signaux des faisceaux lasers incidents, un arrangement géométrique de type Folded BOXCARS est utilisé (cf. figure 3. 6 (b)). Cependant, les optiques servant au transport des faisceaux lasers, et tout particulièrement les lentilles de focalisation, produisent au passage des faisceaux lasers de la diffusion de lumière et des réflexions parasites sur chaque face des optiques. Les réflexions sont éliminées en pivotant de quelques degrés l'axe optique des lentilles et en diaphragmant les trajets optiques, y compris celui du signal DRASC. Pour éliminer les signaux de diffusion, une technique de filtrage spatial est rajoutée sur le trajet optique du signal DRASC. Elle consiste à focaliser le signal DRASC par l'intermédiaire d'une lentille de focale courte (f = 100 mm) dans un diaphragme de faible diamètre (∅ = 75 µm). En sortie du diaphragme, le signal DRASC, de par ses propriétés de cohérence se propagera le long du trajet optique alors que le signal de diffusion n'ayant aucune direction privilégiée de propagation aura très peu de chances de se propager le long de l'axe du faisceau DRASC (figure 3. 19).

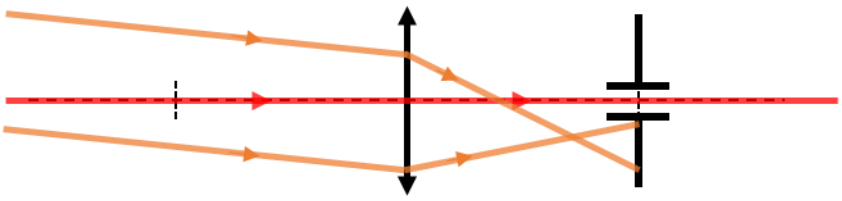


figure 3. 19 : Principe du filtrage spatial du signal DRASC par focalisation dans une diaphragme de petit diamètre.

3.2.1.4 Système de détection des spectres DRASC

Un spectrographe isoplane (*SCT-320 - Princeton Instrument*) couplé à une caméra CCD est utilisé pour enregistrer les spectres DRASC. Celui-ci est équipé de trois réseaux de diffraction de 600, 1200 et 1800 traits/mm. Une caméra CCD ProEM HS commercialisée par Princeton Instrument sert de détecteur. Elle est équipée d'un capteur CDD de 512 x 512 pixels, chaque élément sensible ayant une dimension de 16 µm x 16 µm. Cette caméra possède une fréquence de multiplication électronique de 10 MHz et une dynamique de 16 bits. Elle est refroidie à -50 °C afin de réduire le bruit électronique de mesure. Ses caractéristiques permettent de synchroniser son acquisition à la fréquence du laser et donc d'acquérir des signaux à une fréquence de 1 kHz. Afin de réduire encore le bruit de mesure, un binning (accumulation verticale) est effectué sur une zone d'intérêt de 100 pixels de haut, zone suffisante pour capteur l'ensemble du signal DRASC

3.2.1.4.1 Courbe de gain

Le signal DRASC peut être amplifié par application d'un gain électronique variable (multiplication de la tension aux bornes de chaque pixel). L'évolution de l'intensité du signal mesurée sur la caméra CCD en fonction du gain révèle une évolution non-linéaire (figure 3. 20). Cette évolution est simulée par une loi

polynomiale d'ordre 4 dont les coefficients sont précisés dans l'expression de l'équation 3.4. Dans cette expression, G est la valeur du gain comprise entre 1 et 100. La prise en compte du gain du capteur CCD servira pendant la comparaison de signaux DRASC enregistrés à différents gains. Dans ce cas, une correction sur les intensités des spectres sera appliquée.

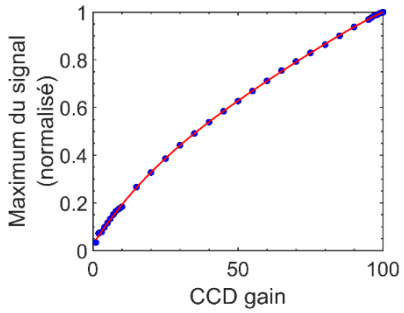


figure 3. 20 : Courbe de gain du capteur CDD

$$I_{signal} = 0{,}01847 * G - 0{,}0002058 * G^2 + 1{,}89 * 10^{-6} * G^3 - 7{,}051 * 10^{-9} * G^4 + 0{,}02681 \quad \text{(Eq.3. 4)}$$

3.2.1.4.2 Fonction d'appareil

Les propriétés spectrales des optiques composant la chaine de détection des spectres DRASC peuvent provoquer des modifications de forme des spectres enregistrés. En particulier, les propriétés spectrales du réseau dispersant le signal DRASC et du capteur CDD sont variables en longueur d'onde et sont fonction de la polarisation de la lumière analysée.

La détermination de la fonction d'appareil de la chaîne de détection des signaux DRASC a été réalisée avec l'aide d'une sphère intégratrice (*Labsphere CA-13773-UJF*) couplée à un spectromètre fibré étalonné par le NIST (*Lab-sphere CDS-610*). Cette sphère intégratrice produit une lumière non polarisée large bande sur le domaine spectral des signaux DRASC. La lumière provenant de la sphère intégratrice est ensuite polarisée avec un polariseur de Glan placé devant la fente d'entrée du spectrographe Isoplane. Le spectre de lumière est alors enregistré sur la caméra CCD avec des conditions similaires à celles rencontrées pendant l'enregistrement des spectres DRASC.

Rappelons que la polarisation du signal DRASC est une donnée importante à considérer car la réponse en longueur d'onde du réseau de diffraction utilisé variera différemment selon que l'on utilise une polarisation horizontale (P) ou une polarisation verticale (S). Pour illustration, les courbes d'efficacité des réseaux utilisés dans la présente étude sont présentés en figure 3. 21.

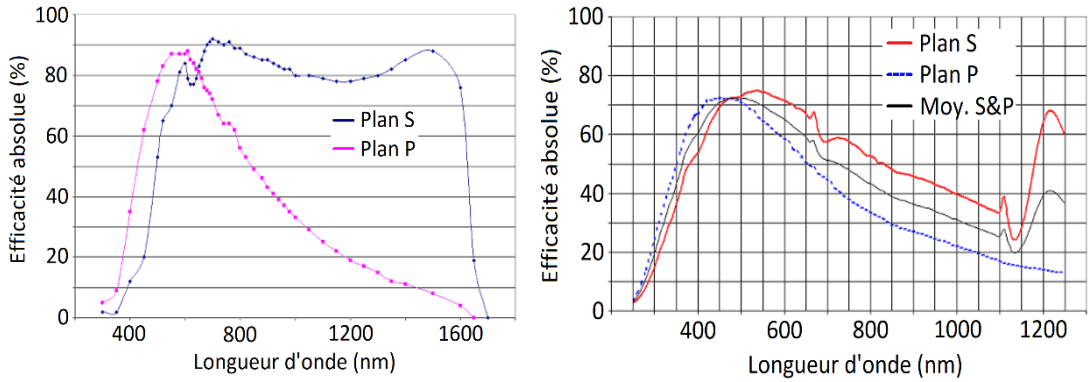


figure 3. 21 : Courbes d'efficacité des réseaux de diffraction du spectromètre Isoplane 320 SCT (site web de Newport).
(a) Réseau de 1200 traits/mm blasé à 750 nm servant à la dispersion des spectres DRASC rovibrationnels de N_2
(b) Réseau 600 traits/mm blasé à 500nm servant à la dispersion des spectres DRASC de rotation de N_2.

Les spectres lumineux émis par la sphère intégratrice et enregistrés dans les gammes spectrales 560 - 610 nm et 750 - 850 nm avec le spectromètre fibré étalonné (tracé en bleu) et avec la chaîne de mesure DRASC sont présentés sur les figure 3. 22 (a) et (b) respectivement pour les deux types de polarisation. Les fonctions d'appareil correspondantes à chaque polarisation de faisceau sont représentées sur les figure 3. 22 (b) et (d) respectivement. Celles-ci sont déterminées avec l'expression suivante reliant le spectre de référence enregistré avec le spectromètre fibré et le spectre mesuré avec le spectrographe isoplane.

$$S_{théorique} = f°_{appareil} * S_{mesuré} \qquad \text{(Eq.3. 5)}$$

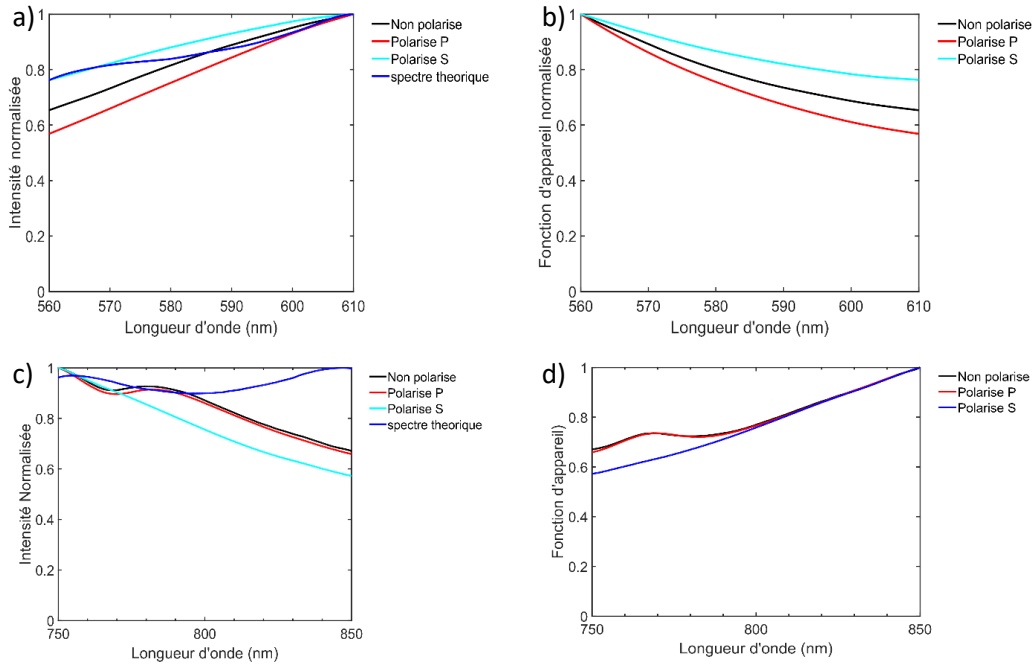


figure 3. 22 : Fonction d'appareil du spectrographe Isoplane SCT 320
(a) et (c) Spectres de la lumière émise par la lampe sphérique intégratrice
(b) et (d) Fonction d'appareil

Les spectres DRASC seront ensuite corrigés de cette fonction d'appareil selon les domaines de longueur d'onde étudiés. Pour information, les résultats de la fonction d'appareil sur des spectres DRASC rovibrationnel et rotationnel typiques sont présentés sur les figure 3. 23.a et .b respectivement.

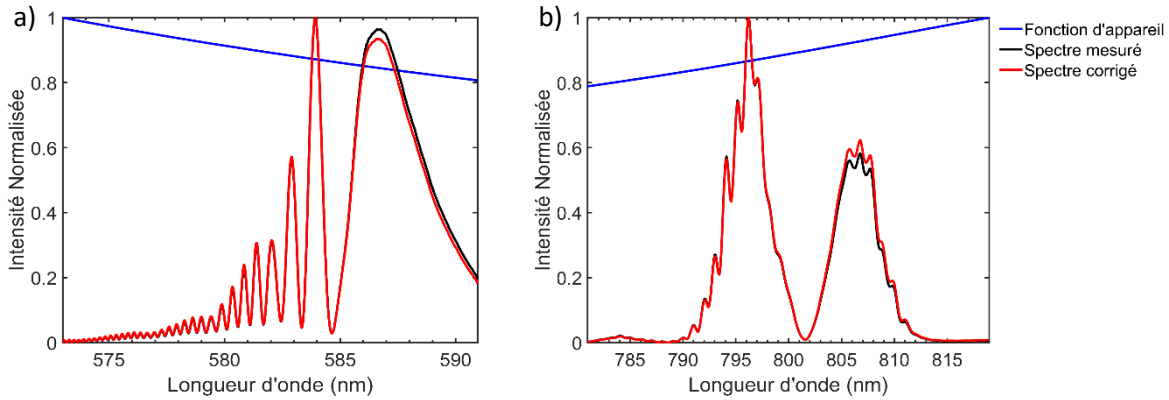


figure 3. 23 : Effet des fonctions d'appareils du spectrographe Isoplane SCT 320 sur les spectres DRASC rovibrationnel (a) et rotationnel (b).

Un autre paramètre nécessaire à prendre en compte pour la simulation des spectres DRASC est la résolution spectrale des spectres enregistrés sur la caméra CCD. Pour cela, un enregistrement de raies spectrales fines est réalisé en différentes positions de la matrice CCD. La forme spectrale du signal mesuré (assimilée à une

gaussienne) fournira alors à la mi-hauteur une largeur correspondant à la résolution spectrale. La connaissance de cette information en plusieurs positions de la matrice permettra de plus à nous renseigner sur la variation ou non de ce paramètre en fonction de la position où est enregistré le signal. Notons de plus que le signal de mesure à détecter devra être focalisé dans le plan de la fente d'entrée du spectrographe avec la lentille de focalisation utilisée pour les expériences DRASC. En effet, une mauvaise focalisation en ce point changera la résolution spectrale et donc la forme spectrale du spectre DRASC.

3.2.2 Profil spectral des impulsions lasers

La modélisation d'un spectre DRASC fs CPP dépend des caractéristiques des impulsions laser incidentes. En régime femtoseconde, le signal DRASC est simulé dans le domaine temporel. Expérimentalement, il est toutefois plus facile d'enregistrer les impulsions incidentes dans le domaine spectral, puis de les transformer dans le domaine temporel par transformée de Fourier. Initialement, les premières équipes de recherche développant la DRASC fs CPP représentaient le profil spectral des impulsions lasers par des profils Gaussien (voir chapitre 1), ce qui est loin d'être le cas lors de prise en compte de réelles impulsions lasers expérimentales. Pour supprimer des possibles biais de mesure sur les spectres simulés et à fortiori sur la valeur de la température mesurée, il a été décidé de mesurer les spectres des impulsions incidentes et de les inclure dans la simulation des spectres DRASC.

La technique de mesure de ces spectres d'impulsion lasers consiste en l'utilisation d'un spectromètre fibré. Notre choix s'est porté sur un spectromètre fibré Avantes (AvaSpec-ULS2048-USB2) de résolution spectrale égale à 0,9 nm, résolution suffisante pour nos impulsions femtoseconde et picoseconde. Une fibre multimode à fort cône d'acceptance est connectée à ce spectromètre de petites dimensions, ce qui facilite les enregistrements des profils spectraux des impulsions lasers dans la zone proche du volume de mesure.

3.2.2.1 Fonction d'appareil

La fonction d'appareil du spectrographe est obtenue avec une sphère intégratrice (*Labsphere CA-13773-UJF*) couplée à un spectromètre fibré étalonné par le NIST (*Lab-sphere CDS-610*). Cette sphère intégratrice produit une lumière large bande sur le domaine spectral étudié. Le spectre enregistré avec le spectromètre fibré étalonné ainsi que celui enregistré avec le spectromètre Avantes sont présentés sur la figure 3. 24. La fonction corrective déduite pour retrouver le spectre étalonné à partir du spectre Avantes est également représentée.

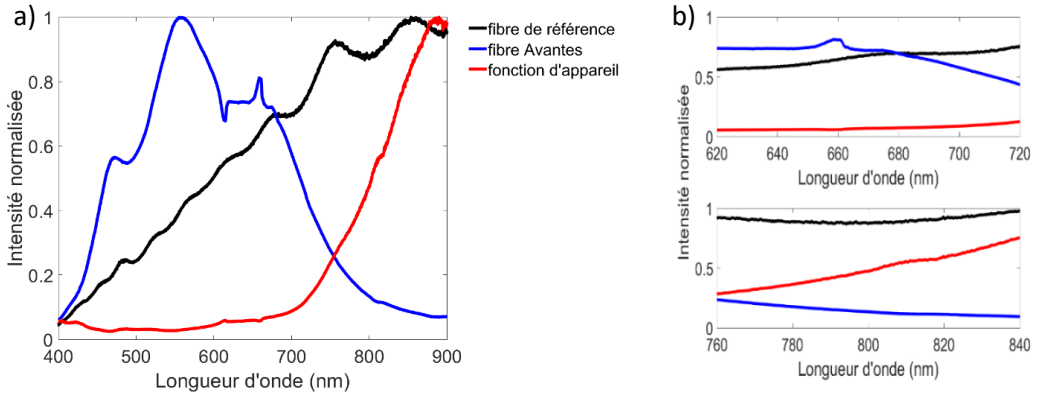


figure 3. 24 : Fonction d'appareil du spectromètre fibré Avantes
a) Comparaison des spectres mesurés et fonction d'appareil calculée
b) Zoom sur les intervalles de longueur d'onde d'intérêt

En comparant les deux spectres, on constate que le spectre enregistré avec le spectromètre Avantes varie différemment de celui enregistré avec le spectromètre étalonné. La fonction corrective à apporter présente alors une évolution spectrale qu'il sera nécessaire de prendre en compte au moment des analyses des profils

des impulsions lasers. Un exemple de l'effet de cette fonction corrective sur trois spectres typiques des impulsions lasers excitatrices est reporté sur la figure 3. 25.

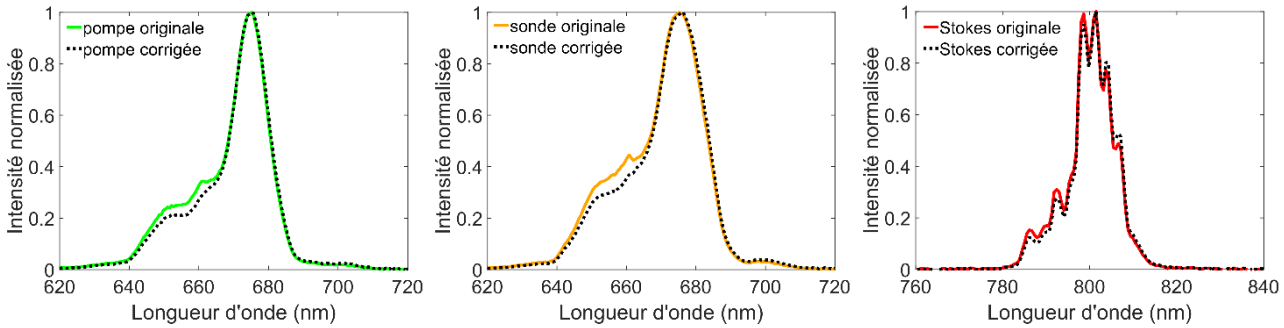


figure 3. 25 : Spectres des impulsions laser avant et après prise en compte de la fonction corrective

3.2.3 Fluorescence de NO

Le signal de fluorescence est collecté perpendiculairement au faisceau laser excitateur avec une lentille de focale 150 mm et de diamètre 100 mm servant à imager le volume de mesure dans le plan de la fente d'entrée du spectrographe Isoplane (*Princeton Instrument, SCT 320*) couplé à une caméra CCD (*Princeton Instrument, ProEM 1600²*). Le spectrographe Isoplane disperse le signal de fluorescence avec un réseau gravé de 300 traits/mm blasé à 300 nm de manière à détecter les signaux émis sur une large gamme spectrale (200 nm à 450 nm). Outre l'acquisition du signal de fluorescence de NO, ce domaine d'étude permet d'analyser la présence ou la non-présence de signaux parasites provenant de la possible excitation d'autres espèces chimiques. La fente d'entrée du spectrographe est ouverte à 100 µm. Le spectromètre est étalonné en longueur d'onde avec un module Intellical®. L'étalonnage en amplitude est réalisé avec une lampe deutérium fonctionnant dans le domaine spectral 226 - 320 nm. La réponse spectrale du système de détection (lentille + spectrographe + caméra) est réalisée en comparant les spectres mesurés aux spectres théoriques fournis par le constructeur de la lampe. La réponse instrumentale est alors déduite du rapport de ces spectres (figure 3. 26). Le signal de fluorescence corrigé et exploitable dans la suite des études sera obtenu en divisant le signal mesuré par cette réponse instrumentale.

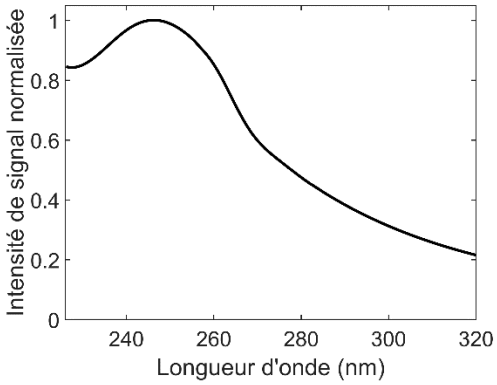


figure 3. 26 : Réponse normalisée du système de détection LIF entre 226 et 320 nm

Afin d'observer le signal de fluorescence le long de l'axe de propagation du faisceau laser ou d'effectuer des mesures 2D de distribution de NO par PLIF, une caméra intensifiée ICCD (*Princeton Instrument, PiMax4*) placée perpendiculairement à l'axe de propagation du faisceau laser est utilisée. La durée de la porte temporelle d'ouverture de la caméra est alors fixée à 100 ns.

3.3 Milieux d'étude

3.3.1 Milieux à pression atmosphérique

3.3.1.1 Ecoulement inerte chauffé

Dans le cadre des études des performances du dispositif de mesure de DRASC CPP, des mesures sur divers écoulements chauffés inertes ont été réalisées. Les mesures DRASC sont réalisées sur des écoulements où la composition d'espèces chimiques est constante de manière à uniquement étudier la dépendance de la température sur le spectre DRASC. Un réchauffeur électrique (*Leister, Diode PID*) couplé à un mélangeur de gaz relié à un réseau de bouteilles de gaz de composition connue sert de dispositif expérimental. Ce dispositif de mesure permet de produire un jet gazeux chauffé diffusant dans l'air ambiant. La température du jet varie entre 300 et 700 K. Un thermocouple de type K est placé à quelques millimètres au-dessus de la buse de sortie afin de mesurer la température moyenne du jet pendant chaque mesure DRASC.

3.3.1.2 Brûleur de type Bec Bunsen

Une manière simple d'obtenir une flamme dont la température est proche de la température adiabatique est d'utiliser un brûleur de type bec Bunsen. Le brûleur utilisé est constitué d'un tube central en acier inoxydable de 8 mm de diamètre interne alimenté par un mélange gazeux air/méthane. Etant donné le caractère « simplifié » de ce brûleur et de la faible dimension du diamètre de sortie de la buse de sortie, la gamme restreinte de richesse et de débit de fonctionnement ne permettent pas d'obtenir une grande plage de variation de la température. Les débits gazeux de méthane et d'air sont contrôlés avec deux débitmètres massiques (*Bronkhorst*). Les débits reglés permettent d'obtenir une flamme proche de la stoechiométrie.

3.3.1.3 Brûleur à flamme plate

Dans plusieurs études, il est nécessaire d'effectuer des mesures sur un milieu de référence où la température et la concentration d'espèces sont bien connues. Un brûleur McKenna est alors une solution attrayante car il produit une flamme plate stabilisée sur un poreux dont les grandeurs (température et concentration d'espèces) évoluent essentiellement le long de l'axe de l'écoulement (flamme 1D). Cette simplicité de fonctionnement permet alors d'effectuer des simulations de combustion détaillées avec des modèles de combustion 1D utilisant des mécanismes de cinétiques chimiques détaillés (Cantera, Chemkin). Les températures calculées avec ces simulations pour des flammes de prémélange H_2/air [7] ou CH_4/air [8] à différentes richesses de flamme et débits de fonctionnement montrent que ces données simulées s'approchent des mesures de température effectuées avec un dispositif de mesure DRASC nanoseconde. Leur utilisation permet alors d'obtenir un degré de confiance élevé lors de la comparaison des mesures de température réalisées avec le dispositif de DRASC CPP. Un poreux en acier inoxydable de 60 mm de diamètre inséré autour d'une couronne annulaire sert de brûleur. Le poreux est refroidi par circulation d'eau dont la température en entrée de poreux est ~15°C. Les débits en gaz frais (méthane ou hydrogène et air) sont contrôlés avec deux débitmètres massiques (Bronkhorst) étalonnés avant d'effectuer les expériences. La simulation des flammes étudiées est réalisée avec le code de simulation CHEMKIN [7, 8].

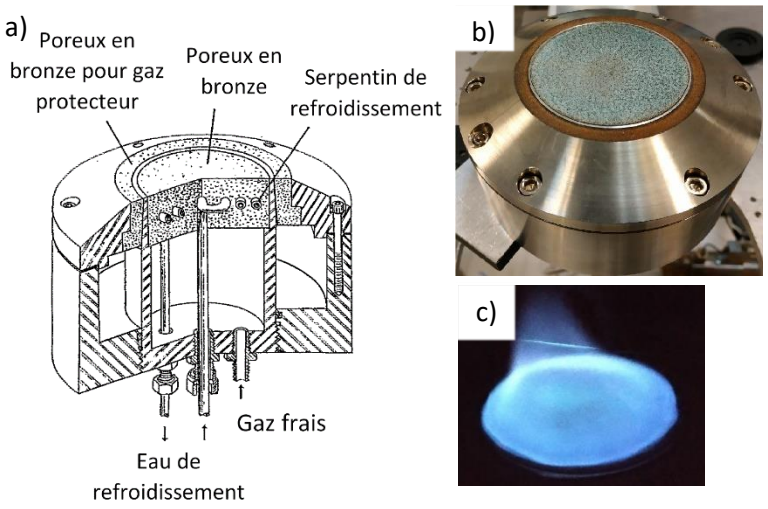


figure 3. 27 : Brûleur de référence McKenna.

3.3.1.4 Brûleur de diffusion H_2/ N_2/air « Buoyant flame»

Une flamme de diffusion instationnaire produisant des structures cohérentes à intervalle de temps régulier est utilisée pour les besoins de cette étude. Cette flamme a pour avantage de produire des structures tourbillonnaires reproductibles à la fréquence de ~ 14 Hz par un ajustement en sortie du brûleur des vitesses d'un écoulement interne de combustible et d'un écoulement annulaire de comburant. Cette flamme possède également l'avantage de produire des gradients spatiaux et temporels de température élevés, ce qui en fait un outil idéal pour analyser les variations temporelles de température avec la thermométrie DRASC CPP à haute cadence. De plus, les produits chimiques crées dans cette flamme permettent d'effectuer des mesures de LIF haute cadence sur la molécule de NO. Le brûleur, dont le schéma est présenté sur la figure 3. 28 est constitué de deux buses concentriques. La buse centrale a un diamètre interne de 8 mm et est alimentée par un mélange gazeux H_2/N_2. La seconde couronne d'injection entourant la première a un diamètre interne de 75 mm et sert à injecter un flux laminaire l'air. La turbulence de cet écoulement inerte est contrôlée et minimisée en remplissant le volume de la couronne externe avec des billes de verre de petit diamètre. Les débits d'air, de H_2 et de N_2 sont respectivement égaux à 27,5 slpm, 5 slpm et 1,41 slpm.

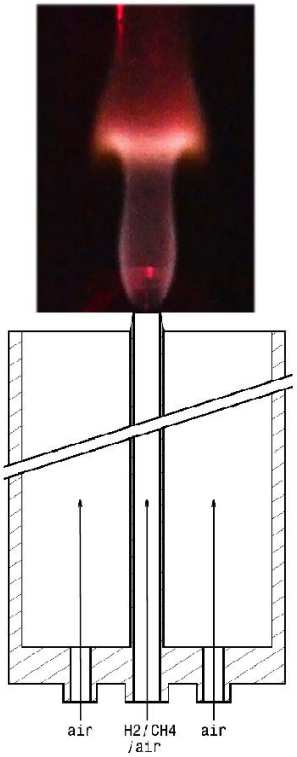


figure 3. 28 : Plan du brûleur et photographie de la flamme à structure tourbillonnaire cohérente

3.3.2 Milieux haute-pression

3.3.2.1 Cellule optique

Pour réaliser des mesures DRASC dans un environnement où la pression et la température sont parfaitement contrôlées, une cellule optique haute-pression haute-température est utilisée. Cette cellule d'essai a été conçue pour réaliser des mesures avec des diagnostics optiques de diffusion incohérente et cohérente [9]. Sa plage de fonctionnement permet d'atteindre des pressions maximales de 30 bar et des températures maximales de 900 K. Un schéma de la cellule est présenté sur la figure 3. 29.

Le corps central de la cellule est constitué d'un tube en acier inoxydable de longueur 130 mm et de diamètres interne et externe respectivement de 80 mm et de 138 mm. Deux couronnes métalliques en acier inoxydable servant de « porte-hublot » sont fixés à chaque extrémité du tube, l'étanchéité entre les différents éléments étant assurée par des joints en graphite (Lattygraf EFI) d'épaisseur 1mm. La cellule d'essai est équipée de trois hublots optiques en silice UV (*Acal BFI, KRF corning 7980*) de planéité de surface de $\lambda/10$ à 532 nm, de diamètre 35 mm et d'épaisseur 16 mm. Deux de ces hublots optiques servent au passage des faisceaux lasers incidents DRASC ainsi qu'au signal de mesure DRASC produit dans l'enceinte. Ces hublots optiques sont placés sur les couronnes métalliques, l'étanchéité entre les hublots et leurs supports étant assurée avec des joints en graphite. Une des faces latérales du corps central de la cellule d'essai est percée en son centre et conçue pour implanter un troisième hublot optique servant à la collection des signaux de diffusion (LIF, diffusion Raman spontanée…). La distance séparant les faces internes des hublots d'entrée et de sortie de la cellule est égale à 156 mm. Le volume total de la cellule d'essai est quant à lui de 750 cm^3.

Le chauffage de la cellule est assuré par sept cartouches chauffantes (*Vulstar*) enchâssées dans le corps central. Ces cartouches ont un diamètre de 16 mm, une longueur de 130 mm et produisent une puissance totale de 900W. Elles sont alimentées avec une unité de puissance pilotée par un régulateur de température PID. Deux thermocouples sont placés dans la cellule d'essai. Le premier thermocouple assure le fonctionnement du régulateur par une mesure de la température du volume gazeux à une distance de 1 cm de la surface interne du corps central. Le second thermocouple est utilisé pour mesurer avec précision la température au voisinage du volume de mesure. Il est placé à une distance radiale de 5 mm de l'axe central de la veine d'essai.

La cellule d'essai est munie d'un transmetteur de pression statique piézo-résistif haute-température (Keller type PA-23SY). Sa plage de fonctionnement en pression est située entre 1 et 30 bar, et sa température maximale de fonctionnement est égale à 373K. Pour des raisons de tenue thermique, le capteur de pression est déporté de la cuve par l'intermédiaire d'un tube rigide en acier inoxydable de manière à éloigner la partie sensible du capteur dans une zone à température modérée. La pression à l'intérieur de la cellule est réglée en ajustant la pression des détendeurs de gaz équipant les bouteilles de gaz alimentant la veine d'essai.

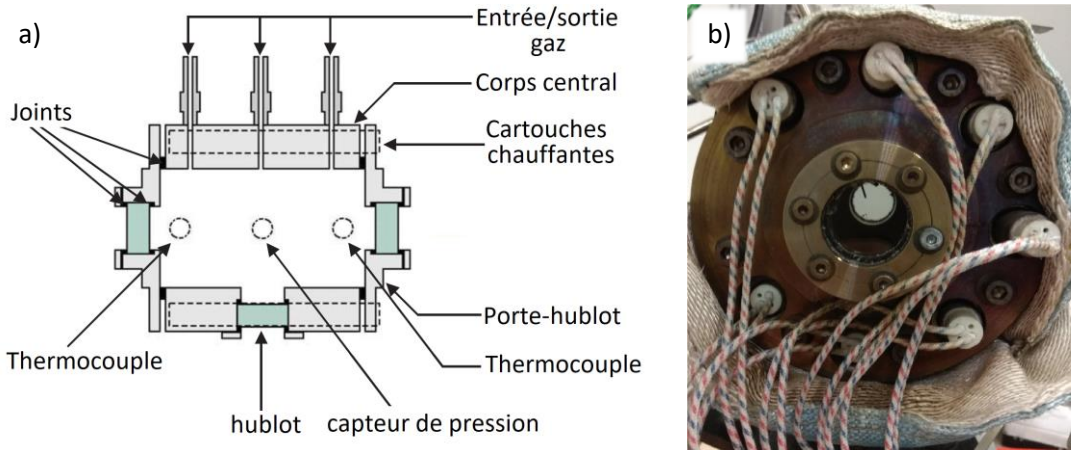


figure 3. 29 : Schéma de la cellule haute pression (a) et photographie du système de chauffage (b)

3.3.2.2 Banc de combustion

3.3.2.2.1 Installation expérimentale HERON

Le banc de combustion haute-pression HERON (High prEssuRe facility for aerO-eNgines combustion) a été conçu et installé dans le projet C-CAAF (Centre de Combustion Avancée pour l'Aéronautique du Futur) financé par la région Normandie avec un support de financement européen de type FEDER. Ce projet de recherche a pour objectif de mettre en place un pôle d'innovation technologique en combustion aéronautique au sein du laboratoire de recherche CORIA. La recherche réalisée dans ce centre de combustion

avancée est destinée à améliorer notre connaissance sur les mécanismes physiques et chimiques gouvernant la combustion haute-pression kérosène/air et à développer des technologies de rupture de nouveaux systèmes d'injection de carburant devant assurer dans le futur des performances accrues en termes d'efficacité de combustion et de réduction des émissions de polluant. Ce banc d'essai de combustion est conçu pour fonctionner avec un seul système d'injection de carburant liquide. Les conditions de fonctionnement de ce banc de combustion sont présentées dans le tableau 3. 4. :

Pression chambre	Température d'air	Débit d'air	Débit de carburant liquide
1 - 20 bar	300 - 900 K	0 – 300 g/s	0 – 10 g/s

tableau 3. 4 : Plage de fonctionnement de la chambre de combustion HERON

Cette plage de fonctionnement combinée à la conception de la chambre de combustion en modules aisément démontables présente une grande flexibilité pour étudier diverses architectures de systèmes d'injection. Le second intérêt de ce banc d'essai réside dans la présence de larges accès optiques, autorisant la mise en œuvre de nombreux diagnostics optiques de visualisation classiques et de diagnostics lasers quantitatifs.

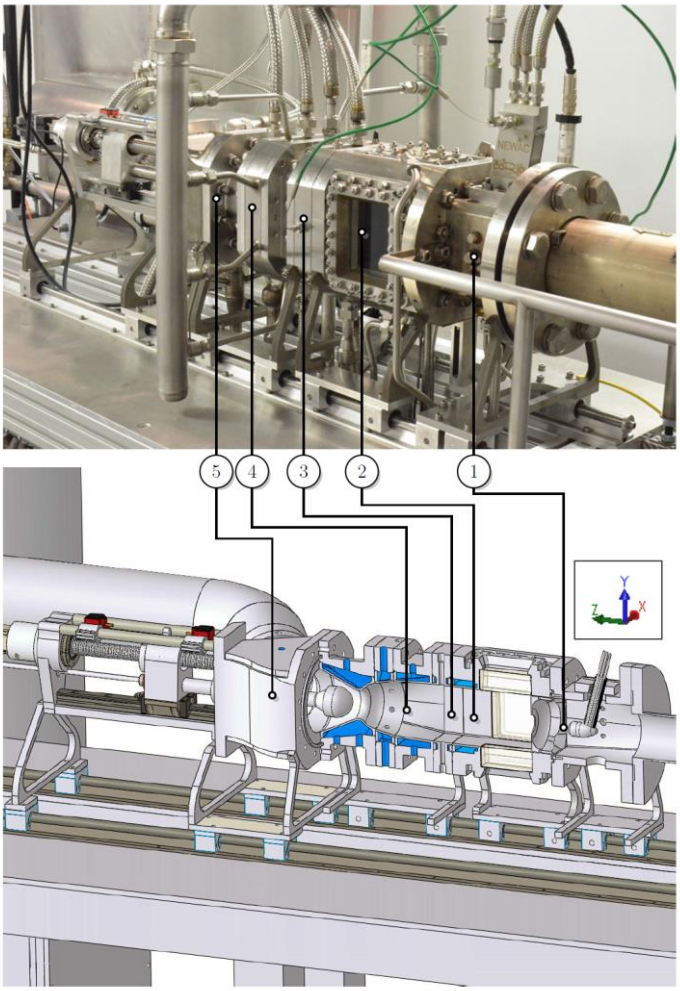


figure 3. 30 : banc de combustion HERON

Le banc d'essai présenté sur la figure 3. 30, est composé des plusieurs blocs modulaires :

- Un **réchauffeur d'air** (non représenté sur la figure) servant au préchauffage de l'air injecté dans la chambre de combustion. Ce réchauffeur est couplé en sa sortie à un conduit cylindrique isolé thermiquement dans lequel est inséré une grille métallique (nid d'abeille) destinée à détruire les

structures tourbillonnaires de l'écoulement et à limiter ainsi le taux de turbulence en entrée de chambre de combustion.

- Un **module d'injection (1)** destiné au support du mat du système d'injection de carburant liquide. Ce module d'injection est relié en amont au conduit d'air et en aval à la chambre de combustion. Un support métallique de fond de chambre équipé de quatre fentes d'air réparties sur les faces externes de ce support et du système d'injection en son centre sert de jonction entre le module d'injection et la chambre de combustion. Les jets d'air sortant des fentes servent à isoler thermiquement les hublots optiques de la flamme. Une photographie du support métallique en entrée de la chambre de combustion est présentée sur la figure 3. 31. Le module d'injection est équipé de thermocouples de type K et de capteurs de pression dynamique (*KISTLER, 7001*) et statique (*KELLER, PR-33X*) servant au contrôle des conditions d'entrée pendant les essais en combustion. Comme ce module d'injection est modulaire, celui-ci est interchangeable lors d'expériences effectuées sur plusieurs systèmes d'injection.
- Une **chambre de combustion (2)**. Situé en aval du module d'injection, c'est le module où se déroulera la combustion. D'une section carrée de 100 mm x 100 mm, la chambre de combustion comporte quatre accès optiques : deux accès transversaux de dimensions 30 mm x 80 mm et deux accès latéraux de 80 mm x 100 mm. Les mesures DRASC sont réalisées en utilisant les deux hublots latéraux. Les hublots optiques sont en silice UV étendue (grade Krf ou Arf) et leur épaisseur est égale à 35 mm.
- Un **module capteur (3)**. Ce module sert à installer les capteurs de mesure non-optique servant aux mesures des propriétés globales de l'écoulement réactif et de la température à la paroi. Ces capteurs sont des thermocouples de type K ainsi que des capteurs de pression statique (*Keller, PR-33X*) et dynamique (*Kistler, 7001*). Une bougie à arc a été implantée dans ce bloc afin de procéder à l'allumage du mélange carburant/air à pression atmosphérique.
- Un **module de dilution (4)**. Ce module est de section circulaire. Celui-ci est couplé à un module de transition destiné à modifier progressivement la section carrée de la chambre de combustion en une section circulaire. De l'air non préchauffé est injecté à la paroi de ce module afin de « quencher » la flamme par un abaissement rapide de la température des gaz brûlés ainsi que de simuler l'apport d'air « frais » des parois multi-perforées des chambres de combustion aéronautiques.
- Un **module d'échappement (5)**. Son composant principal est une tuyère à col sonique de section variable. Cette fonctionnalité de fermeture variable de la section de sortie de la chambre de combustion permet d'ajuster la pression de chambre sans changer les débits injectés. La réduction de section est obtenue avec un pointeau hémisphérique situé sur l'axe de sortie de la tuyère. Ce pointeau est déplaçable au moyen d'un vis sans fin couplée à un moteur pas-à-pas.

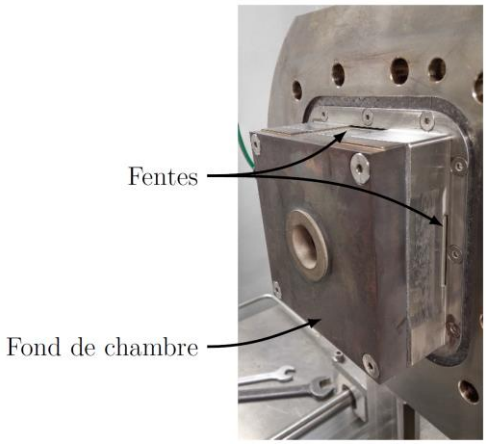


figure 3. 31 : Fond de chambre de la veine d'essai HERON. Les fentes de refroidissement des hublots sont visibles en haut et à gauche du plénum.

Les modules sont refroidis par une circulation d'eau circulant dans une double paroi. Afin d'éviter la déformation des parois, l'eau de refroidissement est maintenue à la même pression que celle de la chambre de combustion.

3.3.2.2.2 Injecteur aéronautique multipoint

L'injecteur aéronautique étudié avec le dispositif de mesure DRASC CPP rovibrationnel est un injecteur multipoint de nouvelle génération élaboré par Safran Tech. Son mode de fonctionnement consiste à injecter du kérosène liquide par de multiples petits trous dans des écoulements d'air générant un mouvement aérodynamique de rotation (écoulement swirlé). Ce processus d'injection sert à obtenir rapidement en sortie d'injecteur un mélange homogène de vapeur de combustible/comburant nécessaire au développement d'une combustion efficace et rapide dès la sortie de l'injecteur. Une autre particularité de ce système d'injection réside dans la production d'une zone de recirculation centrale de gaz chauds servant à ramener des gaz brûlés à la base du système d'injection, ce qui est propice à la stabilisation de la flamme sur la plage étendue de richesse de ce type d'injecteur. Le mouvement de rotation de l'écoulement est caractérisé par son nombre de swirl calculé comme le rapport des quantités de mouvement axial et tangentiel.

Afin d'améliorer le processus de mélange d'air et de carburant, les jets de carburant liquide éjectés des trous d'injection sont atomisés au moyen de deux mécanismes physiques représentés sur la figure 3. 32. Le premier mécanisme repose sur une atomisation de type « Liquid jet in crossflow ». Dans cette configuration, le combustible liquide est injecté perpendiculairement à l'écoulement d'air, qui vient alors l'atomiser tout en communiquant aux gouttes des forces de trainée, ce qui augmente leur temps de résidence et accélère leur évaporation. Le second mécanisme servant à atomiser le carburant liquide est de type « Airblast ». Il consiste en la production d'un spray de gouttes de type cône creux venant impacter une paroi. L'écoulement de gouttelettes de carburant va ensuite s'effectuer le long de la paroi d'impact, puis à son extrémité pour être dispersé et entrainé par deux injections d'air « swirled » contra-rotatives.

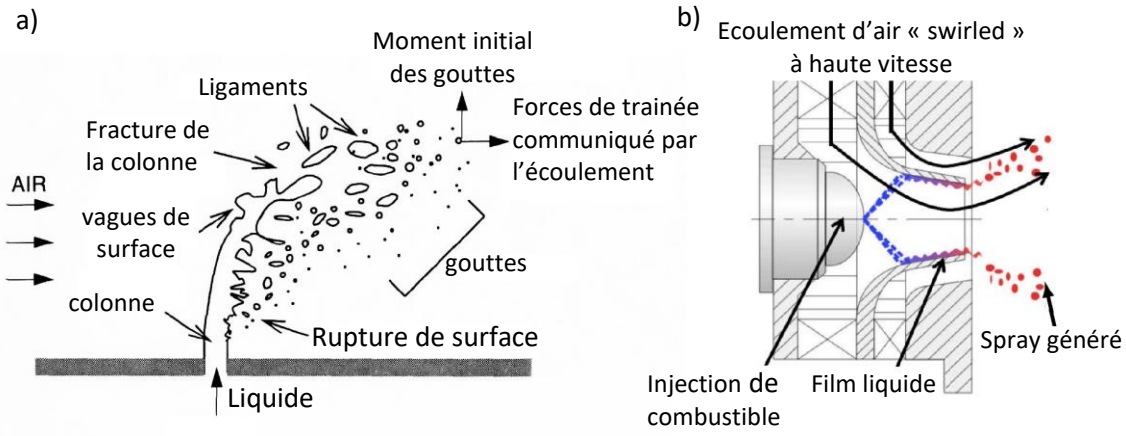


figure 3. 32 : Procédés d'atomisation. (a) « Liquid jet in crossflow » [10]. (b) Airblast [11]

Par la combinaison de ces deux mécanismes, une injection multipoint de carburant liquide servira à améliorer la stabilité de la flamme tout en réduisant les risques d'extinction, notamment dans les périodes de ralenti moteur. Pour ce faire, l'injecteur multipoint associe deux systèmes d'injection de kérosène liquide servant à produire un spray de kérosène de type airblast sur l'axe d'un injecteur pilote et une injection de kérosène par l'intermédiaire des trous d'injection situés sur la couronne externe de l'injecteur principal. Une vue 3D du système d'injection d'injecteur ainsi qu'un schéma simplifié de l'injecteur étudié dans notre étude sont présentés sur la figure 3. 33.

- L'injecteur pilote placé sur l'axe de l'écoulement produit un spray par une atomisation d'un jet de kérosène liquide qui est ensuite entrainé et dispersé avec deux swirls d'air contrarotatifs. Contrairement

au schéma de la figure 3. 32, la couronne interne de l'injecteur pilote possède en sortie de la buse d'injection une section de passage augmentant avec la distance à l'injecteur, ce qui a pour effet de distribuer le mélange carburant/air sur une plus grande section. L'objectif de cette injection de carburant est de produire une flamme stable à température élevée servant à produire des gaz chauds le long de l'axe de l'injecteur. Ces gaz chauds servent alors à accélérer l'évaporation du kérosène liquide provenant des multiples injections annulaires de carburant. La combustion résultante est alors plus efficace, ce qui aide à la stabilisation de la flamme principale en sortie du système d'injection.

- L'injection principale de kérosène liquide est réalisée avec de multiples trous d'injection répartis uniformément sur la couronne principale du système d'injection. Les jets de kérosène liquide ainsi crées sont atomisés et transformés en gouttes de carburant par une atomisation de type « Liquid jet in crossflow ».

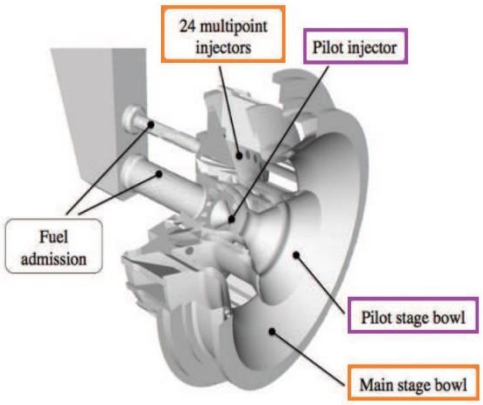


figure 3. 33 : Exemple d'injecteur multipoint.

3.4 Références

1. Berthillier, F., *Développement de la spectroscopie DRASC femtoseconde à sonde à dérive de fréquence pour la thermométrie haute cadence dans les milieux gazeux réactifs*. 2017.
2. Strickland, D. and G. Mourou, *Compression of amplified chirped optical pulses.* Optics Communications, 1985. **56**(3): p. 219-221.
3. Shirley, J.A., R.J. Hall, and A.C. Eckbreth, *Folded BOXCARS for rotational Raman studies.* Opt. Lett., 1980. **5**(9): p. 380-382.
4. Thomas, L.M., A. Satija, and R.P. Lucht, *Technique developments and performance analysis of chirped-probe-pulse femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering combustion thermometry.* Appl. Opt., 2017. **56**(31): p. 8797-8810.
5. Miller, J.D., et al., *Single-shot gas-phase thermometry using pure-rotational hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering.* Opt. Express, 2011. **19**(16): p. 15627-15640.
6. Miller, J.D., M.N. Slipchenko, and T.R. Meyer, *Probe-pulse optimization for nonresonant suppression in hybrid fs/ps coherent anti-Stokes Raman scattering at high temperature.* Opt. Express, 2011. **19**(14): p. 13326-13333.
7. Prucker, S., W. Meier, and W. Stricker, *A flat flame burner as calibration source for combustion research: Temperatures and species concentrations of premixed H2/air flames.* Review of Scientific Instruments, 1994. **65**(9): p. 2908-2911.
8. Weigand, P., R. Lückerath, and W. Meier, *Documentation of Flat Premixed Laminar CH4/Air Standard Flames: Temperatures and Species Concentrations.* 2003.
9. Frat, F., *Etude de la fluorescence induite par laser du toluène excité à 248 nm et à 266 nm. Evaluation de l'approche FARLIF pour des mesures de richesse à pressions et températures élevées*. 2007. p. 1 vol. (176 p.).
10. Wu, P.-K., et al., *Breakup Processes of Liquid Jets in Subsonic Crossflows.* Journal of Propulsion and Power, 1997. **13**(1): p. 64-73.
11. Ebner, J., et al., *Modelling of shear-driven liquid wall films: Effect of accelerated air flow on the film flow propagation.* Progress in Computational Fluid Dynamics, 2004. **4**.

Chapitre 4 :
Modélisation des spectres DRASC

Table des matières

4.1 MODELE DRASC A SONDE A DERIVE DE FREQUENCE 136
4.1.1 Modélisation des impulsions excitatrices 138
4.1.2 Modélisation de la spectroscopie de N_2 140
4.2 DETERMINATION DE LA TEMPERATURE 145
4.2.1 Algorithme génétique « Differential Evolution » 145
4.2.2 Evolutions de l'algorithme 147
4.3 CONCLUSION 151
4.4 RÉFÉRENCES 152

Les spectres DRASC CPP mesurés expérimentalement ne permettent pas d'obtenir directement la température. Pour accéder à cette information, la comparaison avec un spectre DRASC théorique est nécessaire. Ce chapitre présente le modèle DRASC développé pour produire ces spectres théoriques ainsi que les paramètres sur lesquels il s'appuie. La température n'est en effet pas la seule grandeur scalaire à ajuster dans le modèle théorique. Plusieurs paramètres physiques injectés dans le modèle peuvent varier (dans des plages de valeurs raisonnables par rapport aux conditions expérimentales) et la comparaison des spectres expérimentaux et théoriques nécessite la détermination de plusieurs paramètres simultanément. Ce traitement de la comparaison des spectres n'est alors plus envisageable avec des algorithmes simples de minimisation de la différence par moindres carrées ; le recours à un algorithme génétique pour trouver les paramètres du modèle permettant la meilleure correspondance avec le signal expérimental s'avère nécessaire.

Ce chapitre est dédié à la description du modèle théorique, ainsi que de l'algorithme utilisé pour comparer les spectres DRASC théoriques et expérimentaux afin d'en extraire l'information de température.

4.1 Modèle DRASC à sonde à dérive de fréquence

Le signal DRASC instantané présente une évolution temporelle rapide, avec des variations à l'échelle de la femtoseconde. Aucun détecteur (photodiode, photomultiplicateur à tube…) n'est à ce jour en mesure de capturer une évolution aussi rapide. Pour parvenir à mesurer expérimentalement ce signal, son enregistrement est réalisé dans le domaine des fréquences. Le spectre DRASC est ainsi collecté avec un spectrographe Isoplan (SCT320 - Princeton Instrument) couplé à un détecteur emCCD (voir chapitre 3, section 3.2.1.4 pour leur description).

Pour rappel, la cohérence Raman est créée suite à l'interaction des impulsions laser Stokes et Pompe (en régime femtoseconde) avec les molécules présentes dans le milieu puis cette cohérence est sondée avec l'impulsion laser sonde (régime picoseconde) afin de créer le signal DRASC. Le signal DRASC comprend une composante résonante et une composante non résonante. La partie résonante du signal DRASC résulte de l'interaction entre les champs électriques des impulsions laser et la molécule cible. La partie non résonante

résulte de l'interaction entre les champs électriques des impulsions laser et l'ensemble des molécules du milieu d'étude.

Modéliser le signal DRASC nécessite le calcul de ces deux parties (résonante/non résonante) dans l'espace temporel, afin de connaitre leur évolution et d'être en mesure de calculer leur interaction avec le champ électrique de l'impulsion laser sonde. La modélisation temporelle du signal DRASC est ensuite convertie dans l'espace des fréquences par une transformation de Fourier afin d'être comparée au spectre DRASC expérimental.

L'intensité du signal DRASC est modélisée par :

$$\mathrm{I}_{DRASC}(\omega) = \left| \mathcal{F} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{E_{pr}}(\mathrm{t}) [\alpha * \mathrm{P_{NR}} + \beta * \mathrm{P_R}] \mathrm{dt} \right\} \right|^2 \qquad \text{(Eq 4. 1)}$$

Avec $\mathrm{E_{pr}}(\mathrm{t})$ l'amplitude temporelle du champ électrique de l'impulsion sonde, $\mathrm{P_{NR}}$ la composante non résonante du signal DRASC et $\mathrm{P_R}$ la composante résonante du signal DRASC. Les parties résonantes et non résonantes sont pondérées par un rapport d'intensité β/α.

La composante non résonante résulte de l'interaction de l'amplitude du champ électrique des impulsions laser :

$$\mathrm{P_{NR}}(\mathrm{t}) = \mathrm{E_p}(\mathrm{t}) * \mathrm{E_s}(\mathrm{t}) \qquad \text{(Eq 4. 2)}$$

La partie résonante, intégrant les propriétés spectroscopiques de la molécule cible, est donnée par :

$$\mathrm{P_R}(\mathrm{t}) = \left[\int_{-\infty}^{\mathrm{t}} \mathrm{E_p}(\mathrm{t}') \, \mathrm{E_s}(\mathrm{t}') \mathrm{dt}' \right] \times \sum_{\mathrm{i}} \left\{ \Delta \mathrm{N_i} \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} \right)_{\mathrm{i}} \cos(\omega_i \, \mathrm{t} - \Phi) \, \mathrm{e}^{-\Gamma_i \mathrm{t}} \right\} \qquad \text{(Eq 4. 3)}$$

$\mathrm{E_p}(\mathrm{t})$ et $\mathrm{E_s}(\mathrm{t})$ représentent les amplitudes temporelles des champs électriques des impulsions laser Pompe et Stokes. Cette partie résonante prend en compte la somme sur les transitions Raman (indiquée par l'indice « i »). ΔN représente la différence de population entre l'état fondamental et l'état excité (l'état excité correspond à l'état virtuel du milieu avant sa désexcitation par l'émission du signal DRASC et l'état fondamental correspond à l'état final du milieu). $(\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega)_{\mathrm{i}}$ représente la section efficace de diffusion Raman de chaque transition. ω_{i} est la pulsation de chaque transition Raman. Un terme de phase Φ est ajouté à la partie résonante afin de traduire son déphasage avec la composante non résonante du signal DRASC. Ce dernier terme tient compte de la manière dont se créent les interactions constructives et destructives entre composante résonante et composante non résonante du signal DRASC.

Γ_{i} est la largeur de raie de transition, fonction de l'élargissement Doppler et des collisions moléculaires. A une pression atmosphérique ou supérieure, l'élargissement Doppler peut être considéré comme négligeable. Il est nécessaire de considérer ces effets de collisions dans le cas de mesures DRASC en régime nanoseconde ou dans le cas de mesures utilisant une impulsion sonde supérieure au temps de décohérence Raman (cf chapitre 1). Ces collisions entre molécules induisent des transferts d'énergie entre niveaux rotationnels voisins. Ils se traduisent par un amortissement temporel et un élargissement spectral de la raie de transition. Le calcul des largeurs de raie Γ_{J} est issu de la matrice de relaxation W, et plus exactement des éléments diagonaux de sa partie réelle, déterminés par la somme des autres éléments de la ligne matricielle comme suit :

$$\Gamma_J = \mathrm{Re}\{W_{JJ}(T)\} \cong -\sum_{\{J' \neq J\}} \mathrm{Re}\{W_{J'J}(T)\} \qquad \text{(Eq 4. 4)}$$

Cette matrice contient les informations relatives aux interactions entre les différents niveaux rovibrationnels. Chaque élément M_{ij} de cette matrice permet de quantifier l'interaction du niveau i avec le niveau j. Les éléments hors-diagonaux du triangle supérieur droit de cette matrice sont liés à ceux se trouvant à l'opposé de la diagonale dans le triangle inférieur gauche. Le lien entre ces données est appelé balance détaillée [1]. Les valeurs indiquées dans la matrice sont impactées par la densité moléculaire du milieu de mesure, donc par le couple température/pression. Plus la densité moléculaire est importante, plus les collisions entre molécules seront importantes. Or ces collisions provoquent des transferts d'énergie entre les molécules. Ces transferts d'énergie vont se traduire sur la forme du signal DRASC : ils accélèrent le déclin temporel de la cohérence Raman du milieu et élargissent spectralement les transitions Raman associées.

Dans le cas où ces effets sont faibles, les éléments extradiagonaux de cette matrice deviennent négligeables. Si la cohérence Raman est sondée dans les premières picosecondes après sa création par les impulsions laser pompe et Stokes, le déphasage par collisions est négligeable, étant donné que les collisions entre molécules n'ont pas eu le temps d'apparaitre [2, 3]. Dans ce cas, $\Gamma_i = 1$.

Dans le cas où les effets du déphasage de la cohérence Raman par collisions sont importants (milieu gazeux à haute-pression ou phase condensée), un formalisme particulier doit être adopté, car les termes extradiagonaux de la matrice Γ_i deviennent importants. Pour appliquer ces effets aux transitions Raman, il faut alors diagonaliser cette matrice [3]. L'équation résultante s'exprime alors par :

$$P_R(t) = \left[\int_{-\infty}^{t} E_p(t')\, E_s(t')dt'\right] \times \sum_i \left\{\Delta N_i \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_i (b\,A)_i\, (A^{-1}\,P\,b)_i \cos(\Phi)\, e^{(j\,\tilde{\omega}_i - \tilde{\Gamma}_i)\,t}\right\} \qquad \text{(Eq 4. 5)}$$

Le terme $(b\,A)_i\,(A^{-1}\,P\,b)_i$ est introduit afin d'utiliser la forme diagonalisée de la matrice de relaxation. Cette forme diagonalisée implique une modification des fréquences Raman $\tilde{\omega}_i$ et de $\tilde{\Gamma}_i$, qui définit les largeurs des transitions Raman.

Intéressons-nous maintenant aux modèles utilisés pour décrire chacun des termes de l'équation DRASC.

4.1.1 Modélisation des impulsions excitatrices

Pour calculer les spectres DRASC théoriques, la distribution de l'intensité spectrale (longueur d'onde) des impulsions laser mesurées expérimentalement est prise en compte afin de définir l'amplitude de l'enveloppe du champ électrique de chaque impulsion, notée E_{env} ci-dessous. Il est à noter que $E_{env} = \sqrt{I_{env}}$, où I_{env} est la distribution de l'intensité spectrale de l'impulsion. Pour rappel, la caractérisation complète d'une impulsion dans l'espace des fréquences nécessite la connaissance de son spectre en amplitude, mais également des phases associées à ce spectre. Dans le cas basique pour lequel les phases sont nulles, l'impulsion est alors qualifiée d'« impulsion limitée par transformée de Fourier ». Pour ce cas idéal, en fonction de la forme de l'impulsion (Gaussienne, Lorentzienne, Voigt…), des facteurs de proportionnalité lient la durée temporelle et la largeur spectrale.

Dans un cas réel, les impulsions présentent des phases spectrales résiduelles lorsque le compresseur du laser n'est pas à son réglage optimum ou dérive thermiquement avec le temps d'expérience. Une seconde source de dispersion est le passage de l'impulsion au travers d'optiques (par exemple hublots optiques, lames dichroïques…), qui sont légèrement dispersives. Dans le cas particulier de l'impulsion sonde, une importante

phase spectrale est obtenue en faisant traverser l'impulsion dans un barreau de verre dispersif, afin d'allonger temporellement l'impulsion par étalement de ses fréquences. C'est cette phase additionnelle qui est à l'origine du dispositif DRASC à sonde à dérive de fréquence.

Afin de modéliser le signal DRASC, il convient de caractériser au mieux les impulsions spectrales et d'en faire la transformée de Fourier pour obtenir leur profil temporel. L'amplitude du champ électrique d'une impulsion peut être décrite par un développement de Taylor dans l'espace des fréquences :

$$E_{pulse}(\omega) = E_{env}(\omega) * e^{-i*\sum_{n\geq 2}\left(\frac{\beta_n}{n!}*(\omega-\omega_{peak\ pulse})^n\right)} * e^{-i*t_{0-pulse}*(\omega-\omega_{peak\ pulse})} \qquad \text{(Eq 4. 6)}$$

$\omega_{\text{peak pulse}}$ est la fréquence centrale du spectre de l'impulsion considérée et $\beta_n/n!$ sont les coefficients associés à la phase spectrale. En effet, lorsque l'impulsion n'est pas limitée par transformée de Fourier, la phase spectrale qui lui est associée s'exprime comme une fonction polynomiale autour de la fréquence centrale de l'impulsion (ou un développement en série de Taylor présentant des coefficients β_n). $t_{0-\text{pulse}}$ est le retard temporel de l'impulsion par rapport à une impulsion de référence, encore appelé retard de groupe à la pulsation centrale. Dans notre cas, cette grandeur prend en compte les délais (retard ou avance) des impulsions Stokes et Sonde par rapport à la référence qui est l'onde Pompe. Ces phases du 1er ordre (n = 1) sont caractérisées par les variables $t_{0-\text{Stokes}}$ et $t_{0-\text{Probe}}$ et font partie des paramètres ajustables par l'algorithme génétique.

L'allure générale de la phase et plus particulièrement de la phase du second ordre des impulsions permet de déterminer si les hautes fréquences précèdent les basses fréquences (« down-chirped ») ou si les basses fréquences arrivent avant les hautes fréquences (« up-chirped »).

Si on considère une impulsion contenant uniquement une phase du second ordre, définie dans l'espace des fréquences par :

$$\begin{aligned} \mathrm{E_{pulse}}(\omega) &= \mathrm{A}(\omega)\ e^{i*\varphi(\omega)} \\ \varphi(\omega) &= -\frac{\beta_2}{2} * \left(\omega - \omega_{\text{peak pulse}}\right)^2 \end{aligned} \qquad \text{(Eq 4. 7)}$$

avec $\varphi(\omega)$ la phase spectrale de l'impulsion, en radian et β_2 le coefficient du développement en série de Taylor du second ordre, en fs². On aura donc :

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi(\omega)}{d\omega} = \varphi'(\omega) &= -\beta_2 * \left(\omega - \omega_{\text{peak pulse}}\right) \\ \frac{d^2\varphi(\omega)}{d\omega^2} = \varphi''(\omega) &= -\beta_2 \end{aligned} \qquad \text{(Eq 4. 8)}$$

La dérivée première de la phase correspond à l'inverse de la vitesse de groupe. Elle indique la vitesse à laquelle le maximum de l'enveloppe de l'impulsion se déplace. Une impulsion présentant une vitesse de groupe constante (indépendante de la fréquence) est dite « impulsion limitée par transformée de Fourier (FTL)». Au contraire, une impulsion présentant un retard de groupe fonction de la fréquence et donc une dérivée seconde par rapport à la pulsation non nulle présente alors une dérive de fréquence ou « chirp » en anglais. Enfin, il est important de rappeler, en particulier pour le cas de l'impulsion sonde traversant un barreau de verre, que la dispersion d'un matériau s'exprime par un développement en série de Taylor pour aboutir à des coefficients exprimés en seconde à la puissance de l'ordre du coefficient.

Si l'on observe l'évolution du signe de la phase spectrale et de ses dérivées avec le signe de la dérive de fréquence du second ordre et avec la valeur relative de la fréquence considérée (supérieure ou inférieure à la fréquence centrale de l'impulsion), les cas « up-chirped » et « down-chirped » peuvent être identifiés. Il est alors possible de dresser le tableau 4. 1:

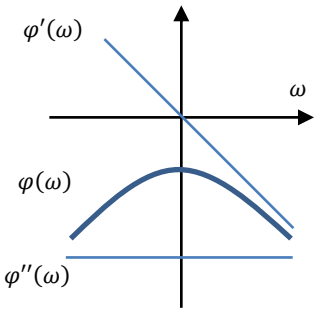
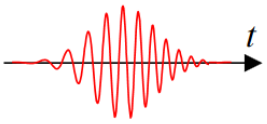
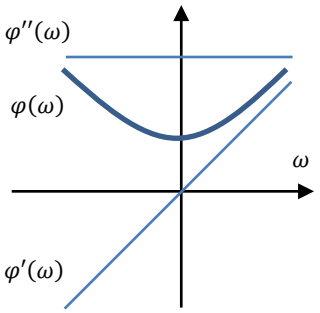
	$\omega < \omega_0$	$\omega > \omega_0$	Représentation des phases spectrales et de leurs dérivées successives	Ordre d'arrivée des fréquences
$\beta_2 > 0$	$\varphi(\omega) < 0$ $\varphi'(\omega) > 0$ $\varphi''(\omega) < 0$	$\varphi(\omega) < 0$ $\varphi'(\omega) > 0$ $\varphi''(\omega) > 0$		Basses fréquences précèdent les hautes fréquences 
$\beta_2 < 0$	$\varphi(\omega) > 0$ $\varphi'(\omega) < 0$ $\varphi''(\omega) > 0$	$\varphi(\omega) > 0$ $\varphi'(\omega) > 0$ $\varphi''(\omega) > 0$		Hautes fréquences précèdent les basses fréquences

tableau 4. 1 : Effet du signe du coefficient de « chirp » du second ordre sur l'ordre d'arrivée des fréquences de l'impulsion laser.

Expérimentalement, les amplitudes spectrales servant à la reconstruction temporelle des impulsions par le programme numérique sont initialement mesurées avec un spectromètre fibré. Les phases du second ordre des impulsions laser pompe et Stokes ont été mesurées en utilisant un système de mesure FROG[1] commercial (*Femtoeasy*). La largeur temporelle pouvant être évaluée par ce système étant limitée, il n'est pas possible de mesurer la phase spectrale du second ordre de l'impulsion sonde, qui a donc été estimée en exploitant son intercorrélation avec l'impulsion Stokes et évaluée à 74 500 fs². Cette valeur correspond à la valeur de dispersion théorique induite par le barreau de SF11 qui est de 73 902 fs² [4].

4.1.2 Modélisation de la spectroscopie de N_2

4.1.2.1 Fréquences des transitions Raman et distribution de la population

Afin de calculer les niveaux d'énergie de N_2, l'approximation de Born-Oppenheimer est appliquée à l'oscillateur harmonique formée par la molécule :

$$E_{v,J} = T_e + F(v) + F(J) \qquad \text{(Eq 4. 9)}$$

T_e est l'énergie potentielle minimale de l'état électronique. Elle est considérée comme nulle. $F(v)$ est l'énergie associée aux états de vibration et est décrite par :

[1] Frequency-Resolved Optical Gating

$$F(v) = hc\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - hc\omega_e\chi_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + hc\omega_e y_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 - hc\omega_e z_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^4 \quad \text{(Eq 4. 10)}$$

v est le nombre quantique vibrationnel et ω_e est la fréquence de vibration fondamentale de la molécule (cm^{-1}). χ_e, y_e et z_e sont les facteurs d'anharmonicité, sans unité, utilisés afin de reproduire l'espacement d'énergie non constant entre les états d'énergie vibrationnels.

F(J) représente l'énergie liée aux niveaux rotationnels de la molécule et est décrite par :

$$\begin{aligned} F(J) &= F_{vib\leftrightarrow rot}(J) - F_{dist.centrif.}(J) \\ F_{vibrot}(J) &= hc\left[B_e - \alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right) + \gamma_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\right]J(J+1) \\ F_{dist.centrif.}(J) &= hc\left[D_e - \beta_e\left(v+\frac{1}{2}\right) + \delta_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\right]J^2(J+1)^2 \end{aligned} \quad \text{(Eq 4. 11)}$$

Où $F_{vib-rot}$ est la partie de l'énergie liée à l'interaction entre le niveau de vibration et de rotation et $F_{dist.centrif.}$ la partie liée à la distorsion centrifuge. B_e, α_e, γ_e, D_e, β_e, δ_e sont les paramètres moléculaires (cm^{-1}). Les valeurs des constantes utilisées sont résumées dans le tableau suivant :

ω_e	χ_e	y_e	z_e	B_e	α_e	γ_e	D_e	β_e	δ_e
2358,535	$6{,}058 * 10^{-3}$	$-5{,}033 * 10^{-6}$	$9{,}964 * 10^{-8}$	1,999	$-1{,}732 * 10^{-2}$	$-3{,}439 * 10^{-5}$	$5{,}737 * 10^{-6}$	$8{,}286 * 10^{-9}$	0

tableau 4. 2 : Constantes moléculaires de N_2 pour le calcul des niveaux énergétiques.

Une fois l'énergie des niveaux déterminée, il est possible de calculer les fréquences des transitions Raman correspondantes, en tenant compte des règles de sélection Raman suivantes :

Transition	Δv	ΔJ	Branche
Rovibrationnelle	+1	−2	O
	+1	0	Q
	+1	+2	S
Rotationnelle	0	−2	O
	0	+2	S

tableau 4. 3 : Règles de sélection des transitions Raman.

Ainsi :

$$\omega_{n,m} = \frac{2*\pi}{hc}(E_n - E_m) \quad \text{(Eq 4. 12)}$$

Dans le cadre de mes travaux, il est supposé un équilibre thermodynamique dans les milieux analysés. Cela se traduit par une distribution de population dite de Boltzmann au sein des niveaux d'énergie. Cette distribution est fonction de la température du milieu.

La proportion de la population présente dans un niveau d'énergie donné s'écrit alors :

$$N_m = \frac{\rho_m}{\rho_{tot}} = \frac{(2J+1)e^{-\frac{E_m}{k_B T}}}{\sum_m (2J+1)\, e^{-\frac{E_m}{k_B T}}} \quad \text{(Eq 4. 13)}$$

$(2J+1)$ représente le terme de dégénérescence de l'état d'énergie. La différence de population entre deux niveaux s'écrit alors :

$$\Delta N_i = N_m - N_n = \frac{g_J(2J+1)}{\sum_m (2J+1)\, e^{-\frac{E_m}{k_B T}}} \left(e^{-\frac{E_m}{k_B T}} - e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \right) \qquad \text{(Eq 4. 14)}$$

g_j est le terme de dégénérescence moléculaire rotationnelle. g_J est égal à 6 dans le cas d'un niveau rotationnel pair et à 3 pour un niveau rotationnel impair.

4.1.2.2 Section efficace de diffusion Raman

La section efficace de diffusion Raman $(d\sigma/d\Omega)_i$ représente l'intensité de diffusion d'une raie Raman, soit l'intensité lumineuse totale générée dans toutes les directions. Elle dépend des invariants du tenseur susceptibilité :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_i = \frac{(\omega_{pr} + \omega_i)^4}{16\pi^2 c^4 {\varepsilon_0}^2} \overline{(\alpha_{zz})^2} \qquad \text{(Eq 4. 15)}$$

ω_{pr} et ω_i sont respectivement les fréquences (s^{-1}) de l'impulsion laser sonde et de la transition Raman considérée. $\overline{(\alpha_{zz})^2}$ est l'élément du tenseur susceptibilité dans la direction z, direction de propagation des impulsions laser excitatrices.

Pour une transition rovibrationnelle, elle s'écrit :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_i = \frac{\hbar * v'}{32 m_{molecule} \pi^2 c^4 {\varepsilon_0}^2 \omega_i} (\omega_{pr} + \omega_i)^4 * \left[(a')^2 + \frac{4}{45} b_{J,J} (\gamma')^2 \right] \qquad \text{(Eq 4. 16)}$$

Pour une transition de rotation pure, elle s'exprime comme :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_i = \frac{\hbar * v'}{32 m_{molecule} \pi^2 c^4 {\varepsilon_0}^2 \omega_i} (\omega_{pr} + \omega_i)^4 * \left[\frac{4}{45} b_{J,J} (\gamma')^2 F_{rot}(J) \right] \qquad \text{(Eq 4. 17)}$$

$m_{molecule}$ est la masse de la molécule d'azote $(4{,}65167 * 10^{-26} kg)$ et $b_{J,J}$ est le coefficient de Placzek-Teller. L'augmentation du niveau rotationnel d'une molécule diatomique traduit sa vitesse de rotation. Plus une molécule diatomique tourne vite, plus la distance entre ses deux atomes augmente à cause de la force centrifuge, ce qui change son moment d'inertie. $b_{J,J}$ traduit l'effet de cette distorsion centrifuge sur la polarisabilité de la molécule, ce qui change également la force de la transition Raman associée au niveau J. Son expression diffère pour une transition O, Q ou S. Il est égal à :

$$\begin{aligned} b_{J,J} &= \frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \quad \text{pour une transition Q} \\ b_{J,J} &= \frac{3J(J-1)}{2(2J+1)(2J-1)} \quad \text{pour une transition O} \\ b_{J,J} &= \frac{(3J+1)(J+2)}{2(2J+1)(2J+3)} \quad \text{pour une transition S} \end{aligned} \qquad \text{(Eq 4. 18)}$$

Les valeurs des invariants du tenseur susceptibilité pour la molécule d'azote sont de $1{,}515 * 10^{-59} C^4 m^2/J^2$ pour $(a')^2$et de $2{,}062 * 10^{-59} C^4 m^2/J^2$ pour $(\gamma')^2$ [2]. La section efficace Raman est analogue à une surface

et s'exprime en m². Nous utilisons dans le cadre des travaux développés dans cette thèse une forme normalisée par rapport à $(a')^2$ des invariants du tenseur susceptibilité calculés par rapport aux valeurs données dans [5]. $(a')^2$ est égal à 1 et $(\gamma')^2$ à 1,76. Cette normalisation est compensée par la valeur du rapport β/α (rapport de l'amplitude de la composante résonante et de la composante non résonante du signal DRASC). Dans [2] ce rapport est compris entre 10^{46} et 10^{47}. Normalisé par $(a')^2$, il est compris entre 10^{-12} et 10^{-13} dans nos études.

4.1.2.3 Largeur des transitions

La largeur des raies Raman est modélisée par le terme Γ_i de l'équation (Eq 4. *3*). Ce terme est fonction de la pression du milieu de mesure. Le modéliser avec précision est une condition clé pour le diagnostic de mesure DRASC utilisant des impulsions laser nanoseconde ou picoseconde, pour lesquelles les effets de pression sont importants. Durant ces durées d'impulsions, les transferts d'énergie par voie collisionnelle entre molécules ont le temps de se produire. Plusieurs modèles existent pour calculer l'élargissement des transitions Raman. Les plus importants sont les modèles ECS (Energie Corrected Sudden), basés sur des lois dynamiques [6] et les modèles « MEG law » (Modified Energy Gap law), qui supposent que les taux de transferts d'énergie entre niveaux énergétiques ne dépendent que de leur écart en énergie et suivent une loi en puissance [7, 8] ou une loi exponentielle [9-11]. Notre code de simulation DRASC utilise un modèle MEG Law, basé sur les travaux de Bonamy [12], défini par :

$$\Gamma_J = P * \sum_{J \neq k} Re\{W_{Jk}\} + \gamma_v$$

$$Re\{W_{J'J}\} = A(295K) * \left(\frac{295}{T}\right)^N \left(\frac{1 + 1{,}5\frac{E_J}{kT}\Delta}{1 + 1{,}5\frac{E_J}{kT}}\right)^2 e^{-\beta\frac{|E_{J'} - E_J|}{kT}} \qquad \text{(Eq 4. 19)}$$

L'expression de $ReW_{J'J}$ est valable pour une transition rotationnelle de J vers J' avec J'>J. Les transitions inverses sont obtenues par la règle de la balance détaillée :

$$\rho_{J'J}W_{JJ'} = \rho_{JJ}W_{J'J} \qquad \text{(Eq 4. 20)}$$

Dans l'expression du coefficient d'élargissement de raie Γ_J , P est la pression du milieu et γ_v le terme d'élargissement provoqué par les modes de vibrations du N_2 (considéré comme négligeable).

$A(295\ K)$, N, Δ et β sont des paramètres du modèle MEG et sont dépendants de l'espèce partenaire de collision :

Partenaire de collision	A(295K) (mK/atm)	N	Δ	β
N_2	26,4	1,365	1,17	1,89
CO_2	36,3	1,36	1,47	1,75
H_2O	41,2	1,42	0,78	1,9

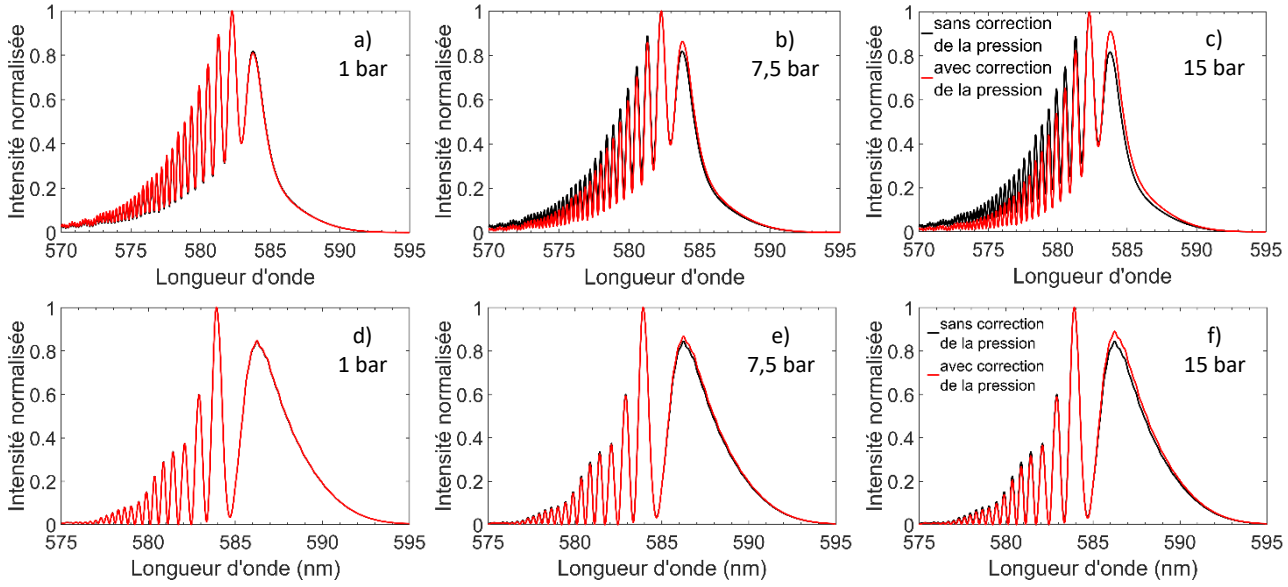
tableau 4. 4 : Paramètres du modèle MEG [12]

Pour un milieu composé de N_2, CO_2 et H_2O, $Re\{W_{J'J}\}$ est la somme du produit des fractions de concentration molaire et du $Re\{W_{J'J}\}$ calculé pour chaque espèce. L'utilisation de ce type de modèle requiert donc une connaissance de la composition chimique du milieu.

Il est à noter que les coefficients d'élargissement des transitions Raman Γ_J sont constitués par la partie réelle de la diagonale de la matrice $\mathrm{ReW}_{J'J}$ qu'il faut alors diagonaliser. Des matrices de passage sont alors nécessaires, ce qui amène à l'équation (Eq 4. 5) pour modéliser la composante résonante du signal Raman.

Le diagnostic DRASC en régime d'impulsion femtoseconde est considéré comme peu sensible aux effets de la pression, car la durée d'interaction entre les trois impulsions laser est inférieure au temps moyen des collisions entre deux molécules. Cette hypothèse a été vérifiée dans le cas de trois impulsions excitatrices (Stokes, pompe, sonde) d'une durée voisine de 100 fs, c'est-à-dire dans le cas d'un diagnostic DRASC femtoseconde pur, sur des milieux à température ambiante dont la pression est inférieure à 50 bar [13]. Il est conclu que pour un délai de sonde inférieur à 20 ps, dans un milieu composé uniquement d'azote, le signal DRASC reste insensible à la pression. Il est toutefois à noter que dans des milieux où interviennent d'autres espèces majoritaires (CO_2 et CH_4, espèces chimiques couramment présentes dans des milieux en combustion), ce délai est raccourci pour tomber à 3 ps dans un milieu constitué à 50% de CH_4 et 50% de N_2. Ce raccourcissement n'est pas observé avec le CO_2.Cette différence de comportement s'explique par les fréquences des transitions respectives de ces deux molécules. Celle du CH_4 (2914 cm^{-1}) est bien plus proche de celle du N_2 (2330 cm^{-1}) que celle du CO_2 (1388 cm^{-1}). La largeur spectrale des impulsions femtoseconde peut alors permettre d'exciter à la fois N_2 et CH_4, ce qui a été observé dans [14].

Si l'on examine l'effet de l'inclusion de ces termes de correction en pression sur les spectres DRASC théoriques (figure 4. 1), on observe qu'à pression atmosphérique, la modélisation des effets de pression sur le spectre DRASC n'affecte pas sa forme spectrale, quelle que soit la température considérée (spectres a, d et g). À plus haute pression, la forme du spectre évolue de moins en moins avec l'augmentation de la température. Pour une température de 1350 K, la différence entre le spectre corrigé et non corrigé est peu perceptible, indiquant la possibilité d'effectuer des mesures à ce couple température/pression sans prise en compte des effets de pression. Pour une température de 293 K et une pression de 15 bar, le spectre incluant la correction des effets de pression diffère significativement du spectre ne les incluant pas. Il est à noter que les spectres DRASC présentés sont issus des modélisations dont les paramètres ajustables ont été obtenus par comparaison avec des spectres DRASC expérimentaux mesurés à pression ambiante aux températures indiquées.



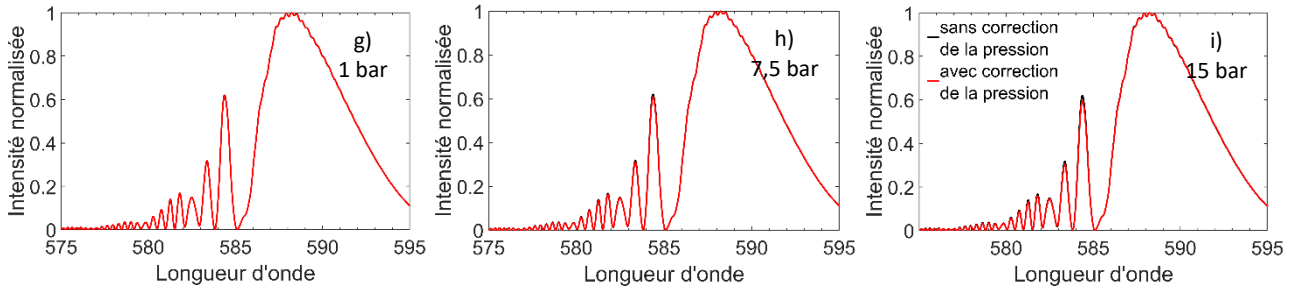


figure 4. 1 : Comparaison de spectre DRASC théorique à différentes températures et pressions avec et sans prise de cette dernière.
a), b) et c) air à 293 K, délai de sonde +1,5 ps
d), e) et f) flamme plate prémélangée hydrogène/air a 1350 K, délai de sonde de + 1,74 ps
g), h) et i) flamme prémélangée méthane/air à 2230K, délai de sonde de + 1,58 ps

4.2 Détermination de la température

La détermination de la température est réalisée par minimisation de la différence de forme entre le spectre DRASC expérimental et le spectre DRASC théorique. Cette méthode repose sur la minimisation de la valeur de la différence par moindre carré entre les deux spectres. Comme décrit précédemment, le calcul numérique du spectre théorique correspondant au spectre expérimental nécessite la prise en compte de nombreux paramètres. La température est donc un paramètre inconnu, auquel s'ajoutent des paramètres ajustables. Ces paramètres ajustables varient dans des intervalles de valeurs bornées autour des valeurs mesurées ou estimées expérimentalement. Toutefois, le nombre de paramètres variables est trop important pour qu'une dichotomie ou l'emploi d'algorithmes simples puisse répondre à la résolution du problème. Pour cette raison, un algorithme génétique a été mis en place.

La cadence de répétition des mesures DRASC à 1kHz génère un nombre de spectres DRASC conséquent lors de chaque expérience. Le grand nombre de paramètres à déterminer pour chaque spectre DRASC instantané implique alors un coût de calcul prohibitif. Afin de surmonter cette difficulté, un processus en deux étapes a été mis en place. Grâce à la stabilité des performances des impulsions laser femtoseconde dans le temps, les paramètres liés à la modélisation des impulsions laser peuvent être considérés comme constants durant une même expérience. Dans la première étape, un premier spectre DRASC est analysé. Pour cela, tous les paramètres sont supposés être variables. Dans la mesure du possible, ce spectre provient d'une mesure dans un environnement dont la température est connue. Dans ce cas, le spectre DRASC moyenné sur plusieurs secondes d'acquisition est enregistré ce qui réduit l'intervalle de recherche sur le paramètre de température et favorise la détermination d'un grand nombre des paramètres associés aux impulsions lasers. Dans la seconde étape, l'ensemble des spectres DRASC instantanés est analysé. Pour cela, les paramètres lasers déterminés après détermination lors de la première étape sont réutilisés, réduisant ainsi le nombre de paramètres à rechercher et ce qui permet d'obtenir une convergence rapide pour chacune des mesures.

4.2.1 Algorithme génétique « Differential Evolution »

4.2.1.1 Paramètres de l'algorithme génétique

Notre équipe de recherche s'est orientée vers un algorithme génétique permettant la détermination d'un grand nombre de paramètres. En effet, quatorze paramètres sont à considérer pour l'obtention d'un spectre DRASC : onze sont liés à la caractérisation des impulsions laser incidentes et trois sont liés à la modélisation de la spectroscopie de N_2. Le modèle utilisé pour les impulsions excitatrices est présenté dans la section 4.1.1.1. Afin de reproduire fidèlement les impulsions, la phase spectrale de chaque impulsion est décrite du second jusqu'au quatrième ordre. La synchronisation temporelle entre les impulsions est modélisée par rapport à l'impulsion pompe, prise comme impulsion de référence. Les variables liées à la

modélisation de la spectroscopie de N_2 sont le rapport du signal DRASC résonant et du signal non résonant, la température du milieu et la phase temporelle entre les composantes résonante et non résonante du signal DRASC. Toutes ces variables, ainsi que leur intervalle de variation, excepté pour celle de la température, sont résumées dans le tableau suivant :

Nom de la variable	Description	Intervalle de variation	Nom de la variable	Description	Intervalle de variation
$\varphi_{2,pompe}$	Phase du second ordre de l'impulsion pompe	$[1000\ ;2000]\ fs^2$	$\varphi_{3,sonde}$	Phase du troisième ordre de l'impulsion laser sonde	$[75\ 000\ ;75\ 000]\ fs^3$
$\varphi_{3,pompe}$	Phase du troisième ordre pompe	$[50\ 000\ ;50\ 000]\ fs^3$	$\varphi_{4,sonde}$	Phase du quatrième ordre de l'impulsion laser sonde	$[-2\ 500\ 000\ ;2\ 500\ 000]$ fs^4
$\varphi_{4,pompe}$	Phase du quatrième ordre de l'impulsion laser pompe	$[-1\ 000\ 000\ ;1\ 000\ 000]$ fs^4	$t0_{St/p}$	Retard/avance de l'impulsion Stokes	[-15 ; +15] fs
$\varphi_{2,Stokes}$	Phase du second ordre de l'impulsion laser Stokes	$[1500\ ;2800] fs^2$	$t0_{pr/p}$	Retard/avance de l'impulsion Sonde	[-0,5 ; +0,5] ps
$\varphi_{3,Stokes}$	Phase du troisième ordre de l'impulsion laser Stokes	[-50 000 ; 50 000] fs^3	β/α	Ratio entre partie résonante et non résonante du signal DRASC	$[1;20] * 10^{13}$
$\varphi_{4,Stokes}$	Phase du quatrième ordre de l'impulsion laser Stokes	$[-1\ 000\ 000\ ;1\ 000\ 000]$ fs^4	φ	Phase temporelle entre partie résonante et non résonante du signal DRASC	$[4{,}5\ ;5{,}1]\ rad$
$\varphi_{2,sonde}$	Phase du second ordre de l'impulsion laser sonde	$[72\ 900\ ;\ 75\ 900]\ fs^2$			

tableau 4. 5 : Paramètres utilisés dans l'algorithme génétique de thermométrie DRASC

Le choix de l'intervalle de variation des phases du second ordre des impulsions pompe et Stokes est effectuée en fonction des spectres des impulsions correspondantes mesurées durant l'expérience afin que leur largeur temporelle corresponde à celle mesurée expérimentalement. Les valeurs de « chirp » sélectionnées permettent alors à l'impulsion d'être de durée égale ou supérieure à celle en sortie du système laser Legend.

Concernant l'intervalle de variation des phases du troisième ordre, il est ajusté de façon à ce que sa valeur minimale et maximale ne crée pas de prépulse ou de postpulse d'intensité significative afin de correspondre aux constatations expérimentales. Les phases du quatrième ordre sont également prises en compte afin d'obtenir une description plus fidèle.

4.2.1.2 Principe de l'algorithme génétique

L'algorithme génétique commence par une première étape d'initialisation, dans laquelle une première population de N individus est créée. Chaque individu possède quatorze paramètres dont les valeurs sont choisies de manière aléatoire dans des intervalles prédéfinis. Chaque individu est alors caractérisé par le vecteur de ses caractéristiques. La qualité de chaque individu est alors estimée par l'application d'une fonction objectif. Dans notre cas, les caractéristiques associées à chaque individu se présentent sous la forme d'un vecteur contenant les valeurs des grandeurs présentées dans le tableau 4. 5. Ce tableau indique également la signification des paramètres ainsi que les intervalles dans lesquels ils peuvent évoluer. Dans notre cas, la fonction objectif représente la minimisation de la différence par moindres carrés entre le spectre théorique calculé avec le vecteur paramètre associé à chaque individu et le spectre expérimental.

Lorsque cette première étape est finalisée, la première itération de l'algorithme consiste à calculer une nouvelle population à partir de la génération précédente. L'idée sous-jacente de l'algorithme génétique est

que la génération précédente est la génération des parents et les itérations successives présentent les enfants de la génération précédente, tel ce que l'on peut trouver dans une généalogie. Pour réaliser la descendance, l'algorithme considéré est un algorithme génétique d'évolution différentielle [15]. La population de spectres DRASC générée subit deux étapes d'évolution à chaque itération : une étape différentielle et une étape de mutation. La première étape, appelée variation différentielle de la population, consiste en la création d'un nouveau vecteur de paramètres $N_{modif}{}^{*}$ qui sera utilisé dans un second temps (étape de mutation) pour faire évoluer la population. Ce nouveau vecteur est créé par l'assemblage des paramètres de trois vecteurs $N_{iter.-1}{}^{(1)}, N_{iter.-1}{}^{(2)}, N_{iter.-1}{}^{(3)}$ issus de l'ancienne génération :

$$\mathrm{N_{modif}}^{*} = \mathrm{N_{iter.-1}}^{(1)} + \mathrm{Poids_{gen\ précedente}} * \left(\mathrm{N_{iter.-1}}^{(2)} - \mathrm{N_{iter.-1}}^{(3)}\right) \qquad \text{(Eq 4. 21)}$$

$\mathrm{Poids_{gen\ précedente}}$ est un facteur de pondération qui accélère la convergence en accordant davantage de poids aux paramètres des deux autres éléments. En effet, elle rend l'assortiment de paramètres $\mathrm{N_{modif}}^{*}$ moins dépendant d'un élément en particulier. L'assortiment de paramètres obtenus va être par la suite utilisé afin de créer une nouvelle population par mutation de la population de la génération précédente :

$$\mathrm{Pop_{iter.}} = \mathrm{Pop_{iter.-1}} * \mathrm{G_{(r=0,5)}} + \mathrm{N_{modif}}^{*} * \mathrm{G_{(r=1)}} \qquad \text{(Eq 4. 22)}$$

$\mathrm{G_{(r)}}$ est une matrice dont la taille est le nombre d'éléments composant la population d'une génération multipliée par le nombre de paramètres. Ses éléments sont aléatoirement égaux à 0 ou 1, suivant une proportion ajustée par le paramètre « r ». Avec r = 1, tous les éléments seront des 1, avec r = 0,5, la moitié des éléments de la matrice seront des 1 et l'autre moitié des 0.

Ces deux étapes successives permettent d'obtenir une convergence rapide associée à une bonne couverture des intervalles des différents paramètres.

4.2.2 Evolutions de l'algorithme

4.2.2.1 Décalage spectral

L'utilisation d'un spectrographe pour mesurer le spectre DRASC peut induire des erreurs de mesures. En effet, dans le cas d'un léger désalignement du trajet du faisceau DRASC lors de sa collection, le signal DRASC peut être décalé sur le capteur CCD et donc induire un biais systématique des fréquences mesurées. Un recalage numérique du signal DRASC est alors nécessaire. Précédemment, ce paramètre était une variable de l'algorithme génétique, ce qui portait à quinze la dimension de l'espace de recherche [4]. Cependant, la forme des spectres DRASC n'est pas modifiée par ce paramètre. Afin d'améliorer la convergence de l'algorithme génétique, ce paramètre de recalage a été retiré du vecteur de paramètres pour que cette étape soit réalisée en dehors de l'utilisation de l'algorithme génétique. Un décalage progressif avec un pas de plus en plus raffiné est effectué entre l'étape de calcul des spectres et le calcul de minimisation par moindres carrés. Cette méthode accélère grandement la convergence de l'algorithme vers une solution globale.

4.2.2.2 Fonction d'appareil adaptative

Un pic de Dirac spectral n'est pas reporté comme tel par le spectrographe, mais comme une raie possédant une largeur donnée. Cette largeur est fonction de l'instrumentation utilisée et de la qualité de la collimation du signal DRASC en entrée du spectrographe. La qualité de cette collimation peut varier légèrement durant une série d'expériences, c'est pourquoi il a été décidé de convoluer le spectre DRASC avec

une gaussienne de largeur variable, comprise entre 0 et 2,5 cm^{-1}. Le résultat de l'application de cette fonction d'appareil sur un spectre DRASC théorique à 2230 K est visible sur la figure 4. 2. Dans ce cas d'étude, la fonction d'appareil a pour effet de diminuer l'amplitude des structures.

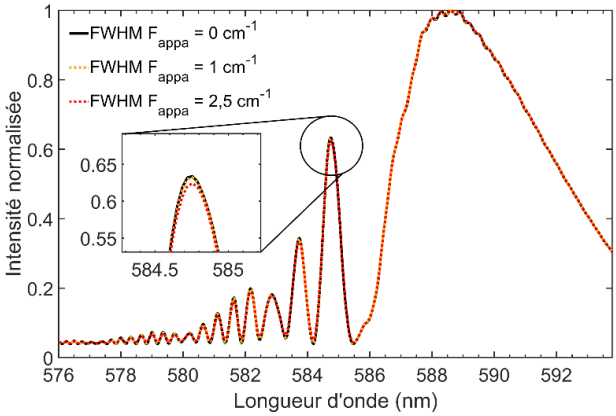


figure 4. 2 : Application de la fonction d'appareil du couple spectrographe/caméra CCD

4.2.2.3 Conditions d'arrêt et convergence de l'algorithme

L'algorithme Differential Evolution propose deux conditions d'arrêt. La première condition consiste à imposer un nombre d'itérations, donc un nombre de générations parents-enfants à l'issue duquel le meilleur résultat, le plus proche de la fonction objectif est affiché. Ce mode d'utilisation de l'algorithme conduit à deux types de situations :

- L'algorithme s'arrête sans que la convergence soit atteinte. Dans ce premier cas, il n'est pas possible d'affirmer que la solution globale au problème de minimisation ait été trouvée.
- La convergence est atteinte et de nouvelles populations d'éléments strictement identiques sont obtenues. Dans ce second cas, une partie du temps de calcul est alors dépensée pour rien.

Après de nombreux essais avec un nombre fixe d'itérations, une seconde condition d'arrêt du code a été imaginée et mise en place. Cette seconde méthode d'utilisation de l'algorithme génétique repose sur la mise en place de conditions d'arrêt sur les paramètres suivants :

- La température des différents éléments de la population
- Le coefficient de « chirp » du second ordre de l'impulsion laser Stokes
- Le délai de l'impulsion laser sonde par rapport à l'impulsion laser pompe

L'intervalle de variation de chacun de ces paramètres est évalué à la fin de chaque itération. Si cet intervalle est inférieur à une valeur seuil, la condition d'arrêt est atteinte. Chacun des critères est évalué à la fin de chaque itération. Pour stopper les calculs, les trois critères énoncés ci-dessus doivent être atteints. Les critères d'arrêt ajustés dans l'algorithme sont de 10 fs^2 pour la dérive de fréquence du second ordre de l'impulsion Stokes, de 10 fs pour le délai entre les impulsions laser sonde et pompe et de 5 K pour la température. Par sécurité, un critère d'itération maximale de 5000 a également été ajouté.

La figure 4. 3 présente un exemple d'évolution obtenu pour six paramètres de l'algorithme. Les valeurs extrêmes du paramètre sont données par les courbes rouge (maximum) et bleu (minimum) et définissent l'intervalle de recherche au fur et à mesure des itérations. La courbe noire en indique la valeur moyenne. La courbe verte représente la valeur du paramètre ayant calculé le spectre DRASC le plus semblable au spectre DRASC expérimental. La diminution de l'intervalle de recherche indique la progression de la convergence.

Certains paramètres présentent une convergence plus forte que d'autres, ce qui indique que la forme du spectre DRASC y est plus sensible. Ainsi les paramètres de température (figure 4. 3c) et du rapport entre les composantes résonantes et non résonantes du signal DRASC (figure 4. 3e) sont des paramètres jouant significativement sur la forme du signal.

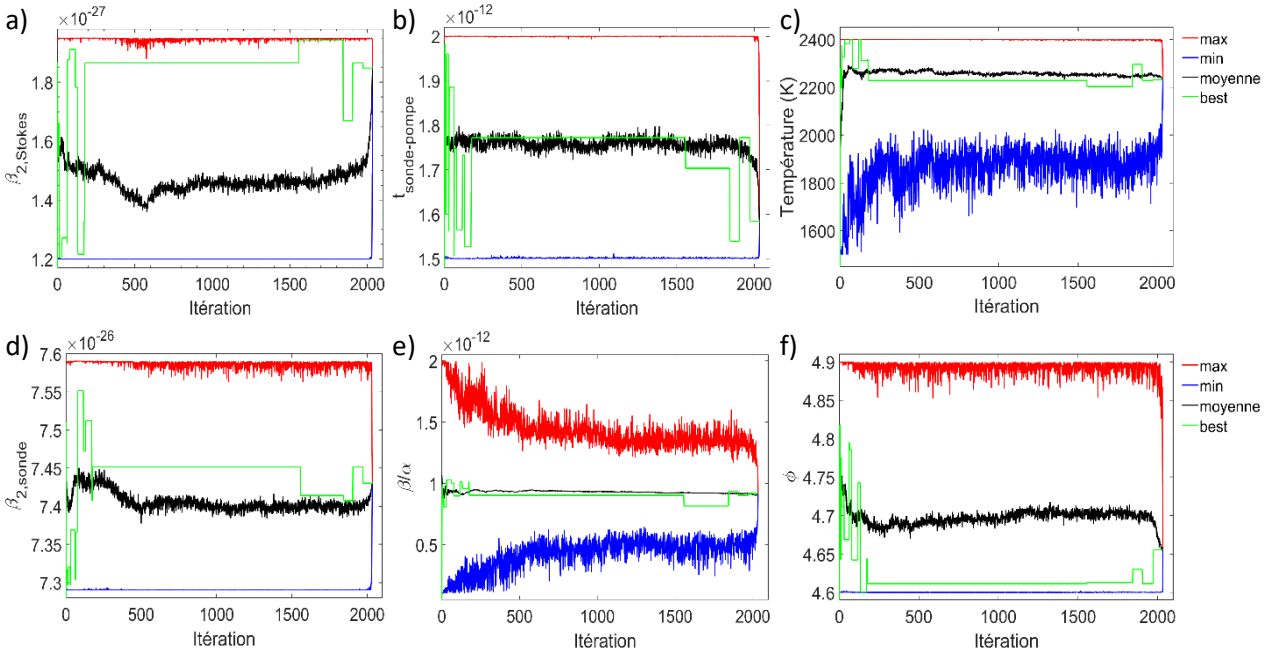
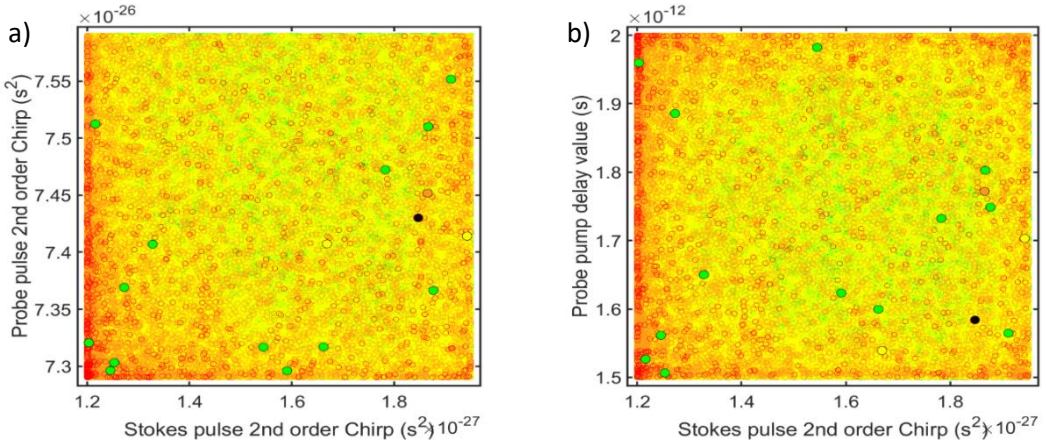


figure 4. 3 : Convergence de six paramètres de l'algorithme génétique au cours des itérations :
a) dérive de fréquence du 2nd ordre de l'impulsion laser Stokes (fs²). b) retard de l'impulsion laser sonde (ps)
c) température (K) d) dérive de fréquence du 2nd ordre de l'impulsion laser Sonde (fs²)
e) ratio ente signal DRASC résonant et non résonant f) phase entre partie résonante et non résonante du signal DRASC

Afin d'observer la qualité de convergence de l'algorithme et de vérifier si la solution proposée correspond à la solution globale au problème (unicité de la solution), il faut déterminer la capacité de l'algorithme à tester l'ensemble des combinaisons possibles des valeurs des paramètres variables. Il n'est bien sûr pas possible de tracer l'évolution des vecteurs des caractéristiques qui comporte quatorze paramètres et nécessiterait donc un espace à 14 dimensions. L'observation des valeurs prises au cours des itérations a été réalisée avec des couples de paramètres. Les résultats obtenus lors du traitement d'un spectre DRASC mesuré dans une flamme de prémélange méthane/air d'une température proche de 2230 K sont présentés dans la figure 4. 4. La représentation prend en compte plus de 2000 itérations. Des cercles vides représentent les individus de chaque itération alors que les cercles pleins présentent les individus ayant la meilleure valeur de la fonction cible.



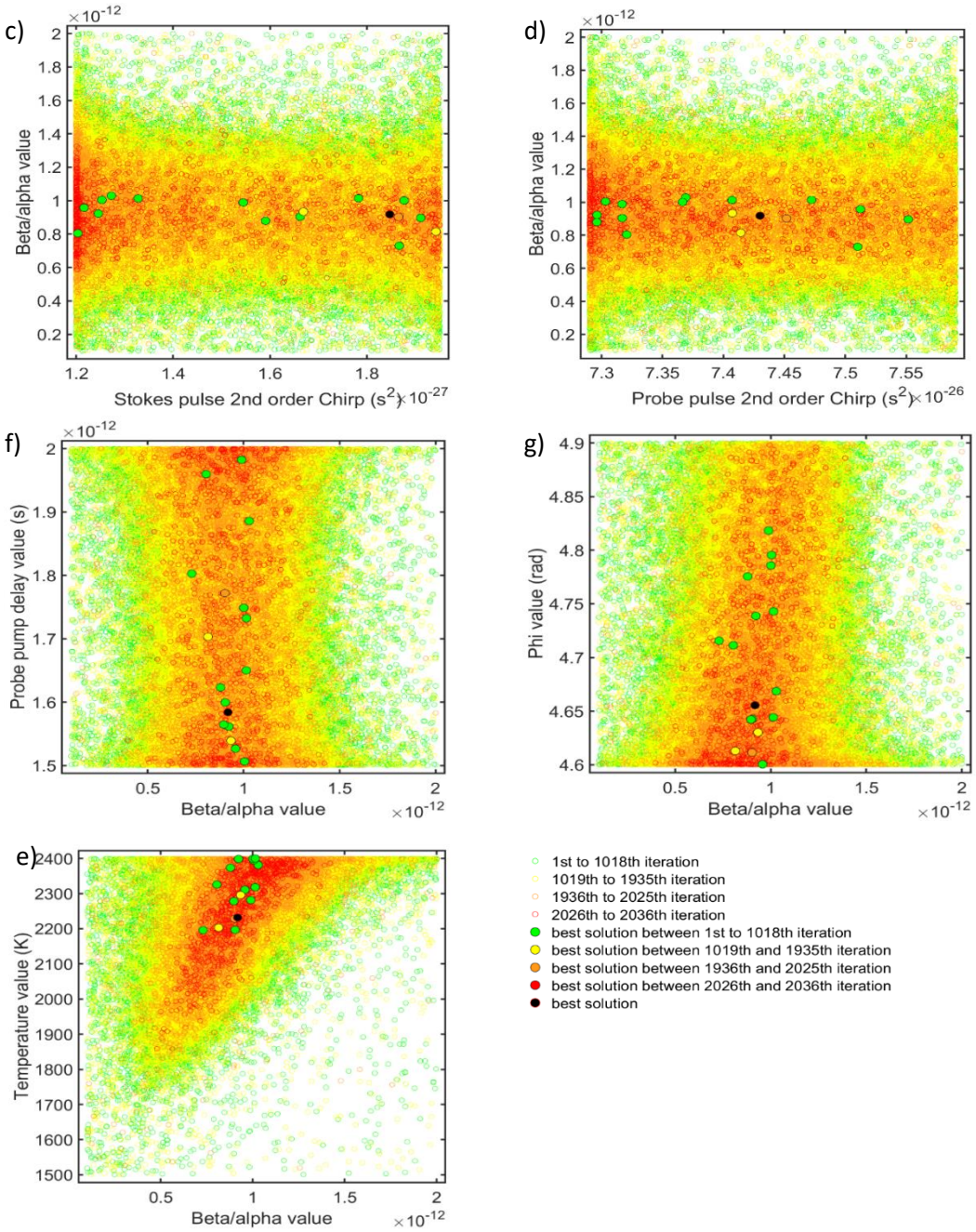


figure 4. 4 : Valeurs prises par des couples de paramètres au cours de l'exécution de l'algorithme génétique lors de la minimisation de la différence par moindre carré entre spectres DRASC expérimental et théorique pour une flamme de prémélange méthane/air à la stœchiométrie (T ~ 2230 K).

La figure 4. 4.a présente la covariance des valeurs prises par le couple de paramètres des dérives de fréquences du second ordre des impulsions laser Stokes et Sonde. Il est observé que l'ensemble de l'intervalle de variation a été exploré. La répartition de la valeur des tirs est homogène sur l'intervalle au cours des itérations. Cette représentation a été choisie pour mettre en valeur le déplacement de la répartition des individus vers les bornes de l'intervalle des possibles. La figure 4. 4.b présente la covariance du paramètre de délai de sonde en fonction du paramètre de phase du second ordre de l'impulsion Stokes. Le même type de répartition des tirs est observé que dans la figure 4. 4.a. L'absence de convergence des paramètres vers une zone de valeur pendant les itérations montre que la forme du spectre DRASC est peu sensible à de faibles variations de ces paramètres.

Les figure 4. 4.c-d montrent respectivement la covariance du paramètre de rapport du signal DRASC résonant/non résonant (β/α) en fonction des paramètres de phase du second ordre des impulsions Stokes

(c.) et sonde (d.). Dans les deux cas, la sensibilité de la forme du spectre DRASC au rapport (β/α) amène à une centralisation des tirs autour d'une zone de validité. La répartition dans les deux paramètres de chirp est par contre homogène (figure 4. 4.a et .b).

Sur les figure 4. 4.e, .f et .g, les covariances du paramètre (β/α) et délai d'impulsion Sonde et phase entre les composantes résonante et non résonante du signal DRASC (φ) et des paramètres de température sont présentés. De même que précédemment, une réduction de l'intervalle de recherche du paramètre (β/α) est observée. Sur les figure 4. 4 e. et f., l'ensemble de l'intervalle sur la dimension verticale est exploré.

Concernant le paramètre de délai d'impulsion sonde, étant donnée la largeur FWHM élévée de l'impulsion sonde (~4 ps), la forme du spectre DRASC varie peu pour l'intervalle de variation des délais de sonde utilisés (+/-0,3 ps). De la même manière, les variations du paramètre de phase entre les composantes résonante et non résonante du signal DRASC impactent peu la forme du spectre DRASC. En revanche, ces deux paramètres change la position spectrale du signal DRASC, mais cet effet est minimisé par le recalage automatique du spectre effectué par l'algorithme pour tenir compte de l'effet d'un léger désalignement. Sur la figure 4. 4 e), les tirs convergent progressivement autour de la valeur de température finale.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé le modèle physique servant à modéliser les spectres DRASC à sonde à dérive de fréquence. Ce modèle est basé sur la détermination des paramètres caractérisant les impulsions laser incidentes ainsi que le milieu sondé et les paramètres spectroscopiques de N_2. Couplé à un algorithme génétique optimisé pour fonctionner avec de nombreux paramètres, il permet de reproduire avec précision les spectres DRASC mesurés. Cet algorithme génétique a pour objectif la minimisation de la différence par moindres carrés entre un spectre DRASC théorique et expérimental. Pour y parvenir, il fait varier les paramètres du modèle DRASC à dérive de fréquence dans des intervalles de valeurs prédéfinis et réalistes.

Profitant de la stabilité temporelle de la source laser femtoseconde, une méthode à deux étapes a été développée afin de réduire drastiquement le temps de calcul nécessaire à la détermination de la température sur un grand nombre de spectres DRASC instantanés. Durant la première étape, un seul spectre DRASC expérimental est analysé par l'algorithme génétique, dont tous les paramètres inconnus sont laissés variables. Pour parvenir à une convergence, un grand nombre de vecteur solution et d'itération est alors utilisé. Cet unique spectre DRASC expérimental correspond généralement à un spectre moyenné sur plusieurs secondes d'enregistrement dans un milieu à température connue. Dans ce cas, le domaine de variation du paramètre de température est restreint, ce qui accélère la convergence le l'algorithme. La seconde étape sert à l'examen des spectres DRASC expérimentaux instantanés, qui seront calculés en utilisant les paramètres déterminés lors de la première étape, à l'exception de la température et du rapport entre les composantes résonantes et non résonantes du signal DRASC. Ceci permet de n'utiliser qu'un nombre restreint de vecteur solution et d'itération. Plusieurs groupes de paramètres déterminés pendant la première étape peuvent être utilisés lors de la seconde étape. Le groupe de paramètre optimal est alors déterminé par comparaison entre le spectre expérimental et les spectres théoriques de la première étape.

Différentes améliorations ont été apportées à cet algorithme afin d'améliorer la précision des mesures et de mieux prendre en compte les conditions expérimentales (léger désalignement du système de collection, légère décollimation du faisceau DRASC…). En parallèle de ces améliorations, des critères d'arrêt ont été imaginés et utilisés afin de s'assurer de la convergence de l'algorithme. Des outils de vérification de l'algorithme ont également été mis en place pour permettre d'affirmer que le groupe de paramètres sélectionné représente la solution globale au problème de minimisation.

4.4 Références

1. Dreier, T., G. Schiff, and A.A. Suvernev, *Collisional effects in Q branch coherent anti‐Stokes Raman spectra of N2 and O2 at high pressure and high temperature.* The Journal of Chemical Physics, 1994. **100**(9): p. 6275-6289.
2. Richardson, D.R., et al., *Theoretical modeling of single-laser-shot, chirped-probe-pulse femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry.* Applied Physics B, 2011. **104**: p. 699-714.
3. Stauffer, H.U., et al., *Time- and frequency-dependent model of time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) with a picosecond-duration probe pulse.* The Journal of Chemical Physics, 2014. **140**(2).
4. Berthillier, F., *Développement de la spectroscopie DRASC femtoseconde à sonde à dérive de fréquence pour la thermométrie haute cadence dans les milieux gazeux réactifs*. 2017.
5. Murphy, W.F., W. Holzer, and H.J. Bernstein, *Gas Phase Raman Intensities: A Review of Pre-Laser Data.* Appl. Spectrosc., 1969. **23**(3): p. 211-218.
6. DePristo, A.E., et al., *Quantum number and energy scaling for nonreactive collisions.* The Journal of Chemical Physics, 1979. **71**(2): p. 850-865.
7. Greenhalgh, D.A., F.M. Porter, and S.A. Barton, *A polynomial energy-gap model for molecular linewidths.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1985. **34**(1): p. 95 - 99.
8. Sala, J.P., et al., *A rotational thermalization model for the calculation of collisionally narrowed isotropic raman scattering spectra - application to the SRS N2 Q-branch.* Chemical Physics, 1986. **106**(3): p. 427 - 439.
9. Rahn, L.A. and R.E. Palmer, *Studies of nitrogen self-broadening at high temperature with inverse Raman spectroscopy.* J. Opt. Soc. Am. B, 1986. **3**(9): p. 1164-1169.
10. Koszykowski, M.L., et al., *Theoretical and experimental studies of high-resolution inverse Raman spectra of molecular nitrogen at 1-10 atm.* The Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(1): p. 41-46.
11. Hall, R.J., J.F. Verdieck, and A.C. Eckbreth, *Pressure-induced narrowing of the cars spectrum of N2.* Optics Communications, 1980. **35**(1): p. 69 - 75.
12. Bonamy, J., et al., *Rotational relaxation of nitrogen in ternary mixtures N2-CO2-H2O: Consequences in coherent anti-Stokes Raman spectroscopy thermometry.* The Journal of Chemical Physics, 1991. **94**(10): p. 6584-6589.
13. Wrzesinski, P.J., et al., *Time-resolved femtosecond CARS from 10 to 50 Bar: collisional sensitivity.* Journal of Raman Spectroscopy, 2013. **44**(10): p. 1344-1348.
14. Thomas, L., et al., *Femtosecond Chirped-Probe-Pulse Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Thermometry of Nitrogen in a Piloted Spray Burner.* AIAA, 2017.
15. Price, K., R.M. Storn, and J.A. Lampinen, *Differential Evolution A Pratical Approach to Global Optimization*, ed. Springer. 2005.

Chapitre 5 :
Mesure de concentration de NO par fluorescence induite par laser en régime femtoseconde

Table des matières

5.1 REGIME D'EXCITATION A UN PHOTON 155
5.1.1 Spectres d'excitation et de fluorescence 155
5.1.2 Dépendance énergétique du signal de fluorescence 159
5.1.3 Flamme de référence 161
5.1.4 Extension au diagnostic d'imagerie 166
5.2 REGIME D'EXCITATION A DEUX PHOTONS 168
5.2.1 Spectre d'excitation 168
5.2.2 Dépendance énergétique du signal de fluorescence 170
5.3 CONCLUSION & PERSPECTIVES 172
5.4 REFERENCES 174

Le diagnostic de fluorescence induite par laser (LIF) est utilisé depuis de nombreuses années aussi bien pour la visualisation d'écoulements mono- et diphasiques que pour des mesures de concentration relative ou absolue d'espèces chimiques. La LIF a été développée et est aujourd'hui majoritairement utilisée dans un régime utilisant des faisceaux lasers nanosecondes. L'analyse des performances liées à l'utilisation d'impulsions femtoseconde comme faisceau excitateur a toutefois été initié récemment. Les systèmes lasers femtoseconde permettent en effet d'obtenir des impulsions laser de densité énergétique très élevée, permettant d'atteindre avec seulement quelques dizaines de microjoules les mêmes niveaux d'irradiance (W/m^2) que des impulsions nanoseconde de plusieurs dizaines de millijoules. Cette propriété permet d'atteindre une efficacité d'excitation bien plus grande que celle obtenue en régime nanoseconde. Toutefois, ce niveau d'irradiance obtenu nécessite un nouvel examen du processus de LIF. En effet, la largeur spectrale de l'impulsion femtoseconde va augmenter les couplages entre les niveaux d'énergie bas et haut de la molécule sonde ce qui changera la distribution de population amenée sur les différents niveaux de l'état électronique supérieur de la molécule. De plus, les caractéristiques énergétiques des impulsions femtosecondes peuvent amplifier ou atténuer certains phénomènes photolytiques qui peuvent être à l'origine d'interactions laser/matière néfastes. Parmi les processus physiques à étudier, les études réalisées à ce jour sur des interactions laser femtoseconde/molécules indiquent une diminution de la photodissociation et une augmentation de la photoionisation (chapitre 2).

Les molécules sondées actuellement avec des impulsions femtoseconde sont encore peu nombreuses : H, O, N, Kr, OH et CO. Les espèces atomiques listées sont excitées par un processus d'absorption à deux photons de même que le cas de la molécule de CO. Seul le radical OH a été sondé avec une absorption à un photon. Cette prévalence de l'absorption à deux photons en régime femtoseconde provient des caractéristiques attrayantes de ces impulsions rendant possibles des mesures difficilement réalisables avec des sources lasers nanosecondes. En effet, les impulsions laser femtoseconde associent des propriétés attrayantes en termes d'intensité et de largeur spectrale, ce qui rend possible un appairage efficace entre plusieurs photons et par

voie de conséquence un meilleur transfert de population sur des niveaux électroniques élevés peu accessibles avec des impulsions lasers nanosecondes.

Curieusement, aucune étude en régime femtoseconde ne s'est pour le moment penchée sur la molécule de NO. Cette molécule est cependant considérée comme un polluant majeur dans les systèmes de combustion et la diminution de sa production représente un enjeu de santé publique. Pour initier une étude similaire à celles déjà entreprises sur les espèces chimiques déjà répertoriées, ce chapitre détaille une étude exploratoire sur la fluorescence induite par laser femtoseconde sur NO. Dans cette étude, trois schémas d'excitation du système électronique A-X de NO ont été étudiés expérimentalement. Deux de ces schémas utilisent la bande d'absorption (v'' = 0, v' = 0) avec respectivement une excitation à un et deux photons. Le dernier schéma utilise la bande d'absorption (v'' = 0, v' = 1) avec une excitation à deux photons. Dans la première partie de l'étude, la fluorescence émise après absorption d'un photon est examinée. La dépendance du signal de fluorescence avec la longueur d'onde centrale et l'énergie de l'impulsion laser femtoseconde est déterminée et l'extension du diagnostic à des mesures 2D sur un milieu réactif est discutée. La seconde partie du chapitre traite du cas de la fluorescence induite lors d'une absorption à deux photons. Là aussi, les dépendances du signal de fluorescence avec la longueur d'onde centrale et l'énergie de l'impulsion laser femtoseconde sont examinées.

5.1 Régime d'excitation à un photon

5.1.1 Spectres d'excitation et de fluorescence

Les impulsions laser femtosecondes possèdent un spectre large, conduisant au transfert de la majeure partie de la population répartie sur les niveaux d'énergie du niveau électronique inférieure vers les niveaux vibrationnels de l'état électronique supérieur. Accorder finement la fréquence de l'impulsion sur une raie d'absorption de la molécule n'est alors plus possible. Cependant, la largeur spectrale de l'impulsion laser étant finie, une fréquence d'excitation centrale permettant une optimisation du signal de fluorescence est à rechercher. Afin de déterminer cette fréquence, un jet de N_2 ensemencé avec 900 ppm de NO a été utilisé avec l'impulsion femtoseconde issue de l'OPA et dont la longueur d'onde centrale était accordée entre 223 et 230 nm et ayant une largeur spectrale de l'ordre de 0,8 nm (FWHM). Un balayage en longueur d'onde des différentes résonances a été réalisé avec trois géométries de focalisation du faisceau laser dans le but d'étudier en détail l'impact de la densité d'énergie de l'impulsion laser femtoseconde (J/cm²) et de sa densité de puissance (ou irradiance) (W/m²) sur l'efficacité de fluorescence La première géométrie consiste à envoyer l'impulsion laser excitatrice en faisceau parallèle dans l'écoulement alors que les géométries 2 et 3 utilisent des lentilles de longueur focale de 150 et 500 mm. Le diamètre du faisceau femtoseconde est maintenu à 5 mm sur la lentille par insertion d'un diaphragme sur le trajet optique du faisceau laser. Le diamètre de l'impulsion femtoseconde au point de focalisation est alors connu avec précision (voir chapitre 3, section 3.1.6). Le résultat de la variation du signal de fluorescence en fonction de la longueur d'onde centrale de l'impulsion femtoseconde est présenté sur la figure 5. 1.

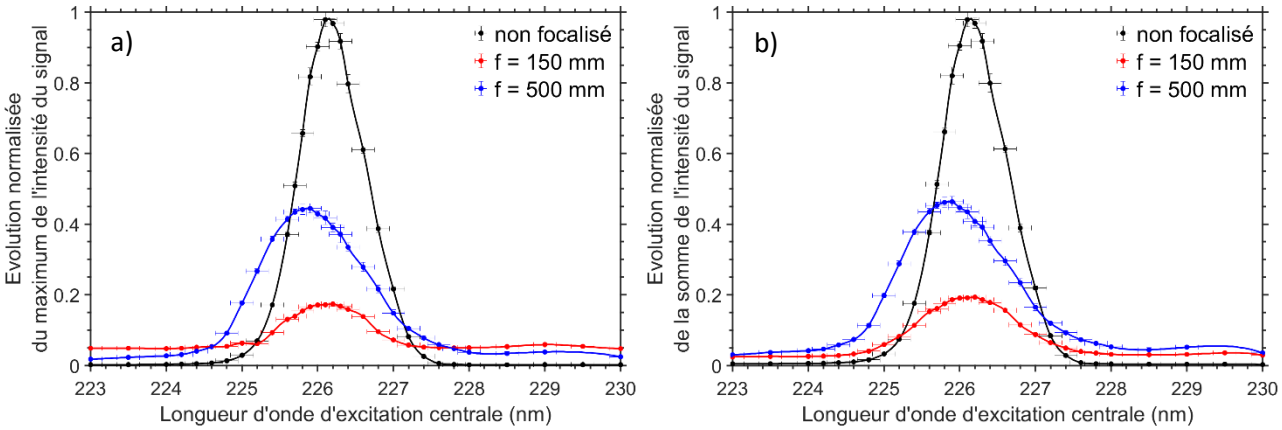


figure 5. 1 : a) Profil normalisé du maximum d'intensité du signal de fluorescence de NO en fonction de la longueur d'onde centrale de l'impulsion femtoseconde.
b) Profil normalisé du signal de fluorescence de NO intégré entre 200 et 220 nm et entre 232 et 440 nm en fonction de la longueur d'onde centrale de l'impulsion femtoseconde.

La figure 5. 1a présente l'évolution normalisée du **maximum d'intensité de fluorescence** en fonction de la longueur d'onde centrale de l'impulsion laser excitatrice, tandis que la figure 5. 1b présente l'évolution normalisée **du signal de fluorescence intégré** entre 200 et 220 nm et 232 et 440 nm. Les signaux produits sur la bande spectrale [220 - 232 nm] et ceux supérieurs à 440 nm sont exclus de l'intégration pour s'affranchir de la diffusion de lumière induite par l'impulsion femtoseconde ainsi que le signal provenant du deuxième ordre du spectrographe. Les signaux de fluorescence mesurés ont été normalisés avec l'énergie de l'impulsion femtoseconde mesurée au volume de mesure. Cette étape est nécessaire, car l'OPA génère des impulsions lasers variant en intensité selon la longueur d'onde de sortie. L'énergie de l'impulsion mesurée au volume de mesure varie alors entre 10 et 25 µJ pendant ces expériences.

Il est observé sur ces deux figures qu'une focalisation du faisceau laser femtoseconde change significativement l'intensité des signaux de fluorescence. En effet, la focalisation du faisceau laser au volume de mesure réduit ses dimensions et donc la quantité de molécules de NO sondée, mais cet effet est contrebalancé par l'augmentation de la densité d'énergie surfacique de l'impulsion laser excitatrice. Dans le cas où l'intensité de fluorescence varie linéairement avec l'énergie de l'impulsion laser incidente (cas idéal du régime de fluorescence linéaire), le maximum de fluorescence devrait être identique après normalisation par l'énergie de l'impulsion quelle que soit la géométrie de focalisation. Dans le cas présent, ce n'est pas le cas ce qui suppose l'apparition de processus physiques annexes venant perturber ou modifier le milieu, car l'efficacité de ce ou ces phénomènes tend à croitre avec la diminution de la longueur focale de la lentille : plus la longueur focale est courte et plus le diamètre de focalisation de l'impulsion au volume de mesure est petit et plus la densité d'énergie sera élevée.

Ces effets sont mis en évidence sur les résultats de la figure 5. 1, car dans une géométrie de focalisation du faisceau laser, un signal de fluorescence est toujours mesuré pour des longueurs d'onde supérieures à 228 nm où NO ne possède pas de raies d'absorption à 300 K. Un déplacement de la longueur d'onde centrale pour laquelle le signal de fluorescence est maximal est également observé. Ce déplacement, très accentué avec une longueur focale de 500 mm, peut être induit par un effet de pompage optique qui changera d'une manière appréciable les valeurs des populations des niveaux d'énergie dans l'état électronique supérieur. On peut ainsi créer une distribution de population très différente de la distribution d'équilibre que l'on produirait lors d'un processus de fluorescence en régime linéaire.

Les spectres de fluorescence normalisés présentés sur la figure 5. 2, permettent d'analyser le profil spectral de l'émission de fluorescence en fonction de la densité d'énergie. Ces spectres de fluorescence sont obtenus suite à une excitation à 226,1 et à 227,2 nm. Chaque spectre de fluorescence est normalisé par rapport à

l'intensité maximale de fluorescence, excepté celui susceptible de contenir une partie du spectre de l'impulsion laser excitatrice (pic situé entre 220 et 230 nm). Les spectres noirs sont enregistrés sans focaliser l'impulsion laser tandis que les spectres bleu et rouge sont enregistrés en focalisant l'impulsion laser avec les lentilles de 150 et 500 mm. Afin de permettre une lecture plus simple des résultats, les longueurs d'onde des spectres bleus et rouges ont été volontairement décalées.

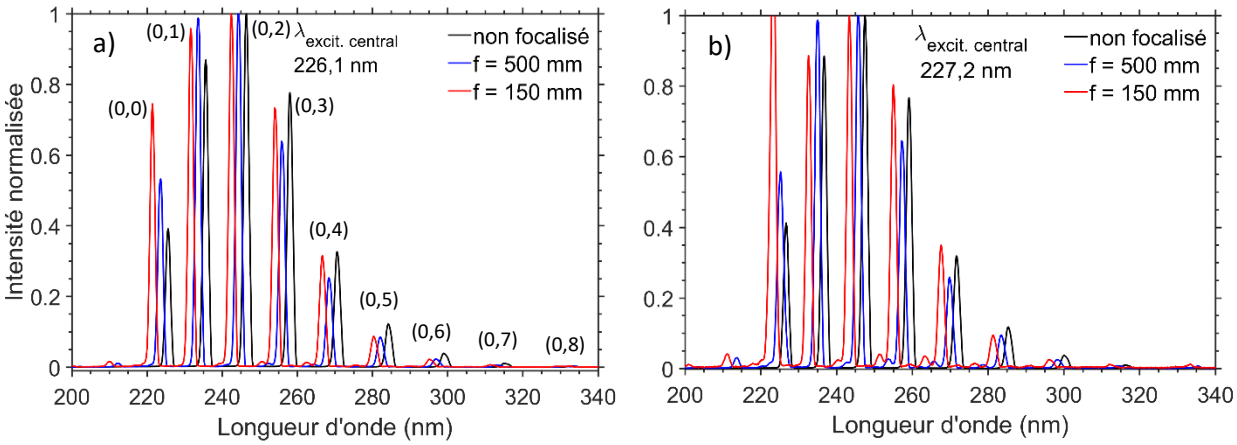


figure 5. 2 : Spectres d'intensité normalisée de fluorescence mesurés dans un jet de N2 ensemencé à 900 ppm de NO, pour 3 différentes configurations de focalisation (non focalisé, focale de 500 mm et focale de 150 mm) et pour deux longueurs d'onde centrale d'excitation : a) 226,2 nm ; b) 227,2 nm.

A même longueur d'onde d'excitation, les spectres de fluorescence enregistrés dans les trois géométries de faisceau présentent des allures différentes. Focaliser l'impulsion laser excitatrice dans le milieu à analyser fait apparaître sur le spectre de fluorescence des modifications de rapport d'intensité entre les différents pics, mais également de nouveaux pics de lumière. Notons également que ces structures existent aux deux longueurs d'onde d'excitation étudiées. L'intensité relative de ces structures est toutefois plus importante dans le cas d'une excitation à 227,2nm, car l'intensité maximale de l'émission de fluorescence principale est moins intense que pour celle enregistrée à 226,1 nm.

Ces transitions supplémentaires sont plus facilement observables sur la figure 5. 3a, qui est un agrandissement de la base des spectres de fluorescence présentés sur la figure 5. 2b. Ces pics de lumière sont identifiés comme provenant de la désexcitation des niveaux v' = 1 et v' = 2 de NO vers les niveaux de vibration de l'état fondamental électronique. Un résumé des différentes positions de ces pics de fluorescence visibles, associées aux bandes de vibrations concernées sont résumées dans le tableau 5. 1.

v'\\ v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	226,5	236,5	247,3	259	271,7	285,3	300,2	316,4	334,2	353,7
1	215,1	224,1	233,8	244,2	255,4	267,4	280,4	294,6	310	
2	204,9	213,1	221,8	231,2	241,2	251,9	263,4	275,8	289,2	303,8

tableau 5. 1 : Positions (nm) des bandes vibrationnelles de fluorescence du système A-X de la molécule de NO observées sur la figure 5.2.

La largeur spectrale de l'impulsion laser femtoseconde ne permet pas théoriquement d'exciter les molécules de NO de v'' = 0 vers v' = 1 ou v' = 2 (cf. diagramme d'énergie potentielle de la molécule du NO présenté en annexe). De plus à température ambiante (300 K), en supposant une population thermalisée, la population sur le niveau vibrationnel v'' = 1 n'est que de 0,0011 %. La population du niveau vibrationnel v'' = 2 est alors négligeable et peut être considérée comme nulle. Le fait que des transitions des niveaux v' = 1 et v' = 2 vers les niveaux de l'état électronique fondamental apparaissent témoigne du fait que des processus physiques agissant sur le transfert de population sur des états vibrationnels élevés existent. Ces effets sont probablement reliés à des effets de processus d'absorption multiphotonique non résonante (deux photons

de préférence) qui transfère de la population initialement sur l'état électronique fondamental sur des niveaux supérieurs à v' = 2 puis par effet de cascade, retourne peupler les états v' = 1 et v' = 2. Ces effets deviendront plus efficaces à mesure que les densités d'énergie utilisées seront élevées, ce qui est le cas dans la présente étude. Il est à noter que les densités d'énergie utilisées lors de ces mesures sont élevées (environ 10 mJ/cm^2 et 5 mJ/cm^2 pour les lentilles de distance focale 150 et 500 mm respectivement).

D'autres transitions localisées à des longueurs d'onde voisines de 337, 357 et 385 nm sont également visibles sur la figure 5. 3 a). La comparaison avec un enregistrement du signal de fluorescence effectuée dans un jet d'azote pur (figure 5. 3b) et dans la même configuration d'illumination montre que ces transitions proviennent du système $C^3\Pi_u \longrightarrow B^3\Pi_g$ de la molécule de N_2,et plus spécifiquement correspondent aux transitions vibrationnelles (0,0), (0,1) et (0,2) [1, 2]. En supposant l'énergie moyenne de nos photons incidents de l'ordre de 5,5 eV, ce système est probablement excité par un processus d'absorption à deux photons. De faibles pics sont également détectés sur le spectre de fluorescence de N_2 aux positions des bandes vibrationnelles de NO déjà détectés pendant les mesures effectuées dans le mélange N2/NO. Ces petits pics correspondent simplement à une fluorescence émise par des résidus de NO piégé dans le système d'alimentation de notre buse d'injection. En effet, pour chaque longueur d'onde d'excitation, les mesures réalisés dans le mélange N_2/NO puis dans du N_2 pur ont été réalisées consécutivement. Une mauvaise purge a pu alors laisser une trace de NO dans le circuit d'alimentation.

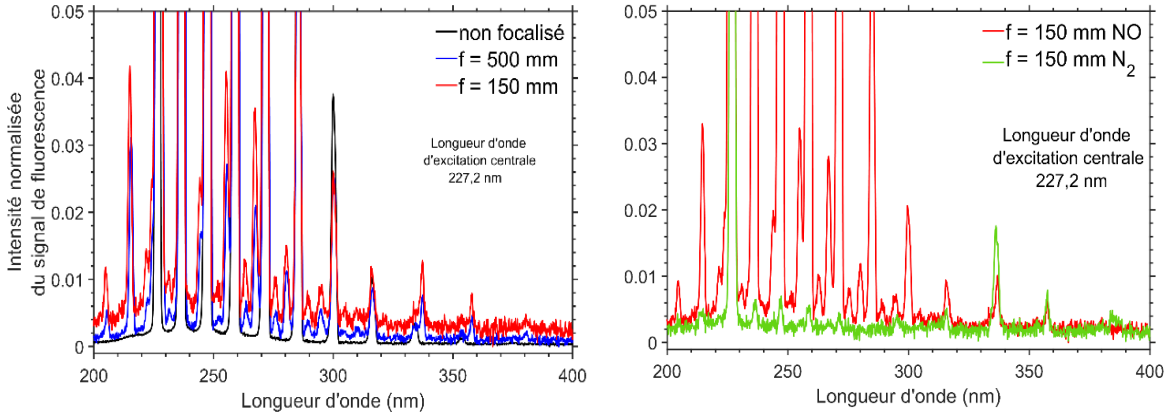


figure 5. 3 : Spectre de fluorescence mesuré avec une impulsions excitatrice centrée à 227,2 nm focalisé par une lentille de distance focale 150 mm, dans de l'azote pur ainsi que dans de l'azote ensemencé à 900 ppm de NO.

Compte tenu de l'importance de la valeur de la densité d'énergie sur la perturbation de la molécule, l'analyse du spectre d'émission de la fluorescence de NO doit être réalisé avec une impulsion laser femtoseconde non focalisée et à une longueur d'onde centrale voisine de 226,1 nm, longueur d'onde déterminée pour obtenir la meilleure efficacité de fluorescence. La comparaison entre le spectre expérimental de fluorescence de NO et le spectre de fluorescence simulé avec un modèle de fluorescence multiniveaux développé au laboratoire CORIA [3], est présentée sur la figure 5. 4. Le spectre expérimental présenté est corrigé de la fonction d'appareil du système de détection utilisé (voir chapitre 3). Le spectre théorique est modélisé en s'appuyant sur une absorption à 226,1 nm entre deux niveaux d'énergie inférieur et supérieur de NO et en supposant ensuite une redistribution de la population sur les niveaux de rotation de l'état vibrationnel v' = 0 de l'état électronique supérieur. La redistribution de la fluorescence émise par ces niveaux de rotation peuplés est ensuite calculée pour donner le spectre d'émission de fluorescence. Notons toutefois que cette modélisation ne correspond pas au processus d'absorption à un photon produit avec une réelle impulsion femtoseconde en ce sens que le processus d'absorption se déroulera non pas sur un couple de niveaux rotationnels en résonance avec la longueur d'onde de l'impulsion laser, mais avec une multitude de couples de niveaux présentant une résonance dans le domaine spectral couvert par notre impulsion femtoseconde.

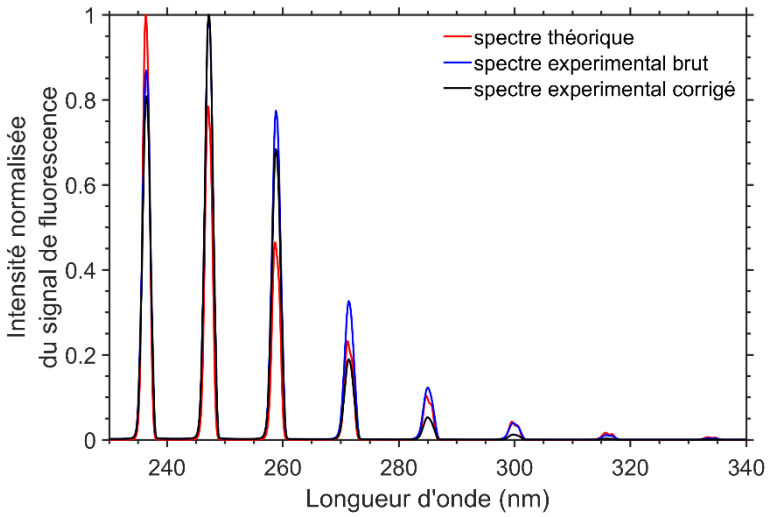


figure 5. 4 : Comparaison entre le spectre de fluorescence expérimental et le spectre de fluorescence simulé.

En comparant le spectre de fluorescence théorique avec le spectre de fluorescence expérimental, la distribution des intensités des signaux sur les différentes bandes vibrationnelles est différente, ce qui peut sembler logique, car rien n'indique que la distribution de population amenée par l'impulsion femtoseconde sur les niveaux rotationnels de l'état électronique supérieur soit thermalisée avant que l'émission de lumière ne se produise.

En conclusion de ces mesures, il a été observé que la longueur d'onde centrale d'excitation optimale est égale à ~ 226,1 nm. Des phénomènes physiques amenant à modifier le comportement spectroscopique de NO apparaissent très rapidement dès que l'on va dépasser une densité d'énergie donnée. Cette condition se produit rapidement dès lors que l'on focalise le faisceau laser dans le milieu analysé.

5.1.2 Dépendance énergétique du signal de fluorescence

Comme précisé dans le paragraphe précédent, des phénomènes physiques non souhaités apparaissent lorsqu'on vient focaliser le faisceau incident dans le milieu et dès lors que l'on dépasse une valeur donnée de densité d'énergie. Pour tenter de s'affranchir de cette contrainte, plusieurs groupes de recherche ajuste l'énergie de leur impulsion laser en désalignant le module OPA (voir chapitre 2). Cette méthode, bien qu'efficace sur le papier, va avoir tendance à produire une impulsion avec une forme qui ne sera plus forcément circulaire ce qui rendra plus complexe à déterminer les dimensions du volume de mesure. La méthode appliquée ici permet de conserver la forme circulaire de l'impulsion. Elle consiste à imager non pas la zone focale, mais une zone située plus en amont possédant alors une section plus importante. Ainsi, la densité d'énergie diminuera et celle-ci réduira les phénomènes observés jusqu'à présent, ce qui permettra de collecter le signal de fluorescence dans de bonnes conditions.

Dans le but de mieux contrôler la densité d'énergie dans la zone focale, la mesure du diamètre de l'impulsion au point de focalisation a été réalisée. Pour ce faire, le diamètre de l'impulsion femtoseconde avant passage dans la lentille de focalisation a été fixé à 5 mm par utilisation d'un diaphragme placé devant la lentille. Une feuille d'aluminium a ensuite été placée au point focal. La grande densité d'énergie au point focal permet alors de percer la feuille d'aluminium. Le trou ainsi formé est alors mesuré après expérience. Lors de cette mesure, l'utilisation d'une lentille de longueur focale de 500 mm donne un diamètre de percée de 80 µm. Ce diamètre couplé avec le diamètre de l'impulsion incidente sur la lentille, permet de calculer la caractéristique de propagation du laser (M), estimée à 3,1 (voir chapitre 3).

Avec ce type de mesure, le diamètre du faisceau laser est connu en chaque position située entre la position de la lentille et le point de focalisation. Une translation de la lentille de focalisation vers le volume de mesure

permet alors de modifier le diamètre du faisceau laser avec précision (voir chapitre 3). Associé à un dispositif de collection du signal de fluorescence restant fixe, ce procédé de mesure permet de changer la densité d'énergie interagissant avec le milieu tout en conservant les mêmes propriétés de distribution spatiale et temporelle d'énergie de l'impulsion incidente. Une fois le diamètre d'interaction connu pour chaque position de la lentille, l'évolution du signal de fluorescence avec le nombre de molécules de NO présentes dans le volume de mesure a pu être mesurée. Cette normalisation par le nombre de molécules de NO par unité de volume est nécessaire à obtenir afin d'évaluer son effet sur le rendement de fluorescence, car dans ce type d'expériences, le volume de mesure est variable. Le volume de mesure imagé par le spectrographe est représenté par un cône dont son sommet est tronqué. La longueur du cône est égale à la zone imagée sur la largeur de la fente d'entrée du spectrographe et ses diamètres représentent les diamètres de l'impulsion incidente en entrée et en sortie du cône imagé. Le nombre de molécules de NO par unité de volume est constant à l'intérieur du cône de par son injection dans le milieu étudié.

Avec cette méthode, la densité d'énergie de l'impulsion femtoseconde (calculée dans la zone d'interaction imagée par la fente du spectrographe) variera entre 0,1 mJ/cm² et 600 mJ/cm². Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 5. 5a. L'erreur estimée sur la densité d'énergie aux mesures effectuées aux plus grandes valeurs peut sembler importante, car elle tient compte de la variation en énergie de l'impulsion durant la série de mesures ainsi que les erreurs associées à la mesure du diamètre de l'impulsion. La combinaison de ces deux variables provoque alors une imprécision plus importante lors des mesures réalisées aux plus petits diamètres de faisceau (zone voisine du point de focalisation).

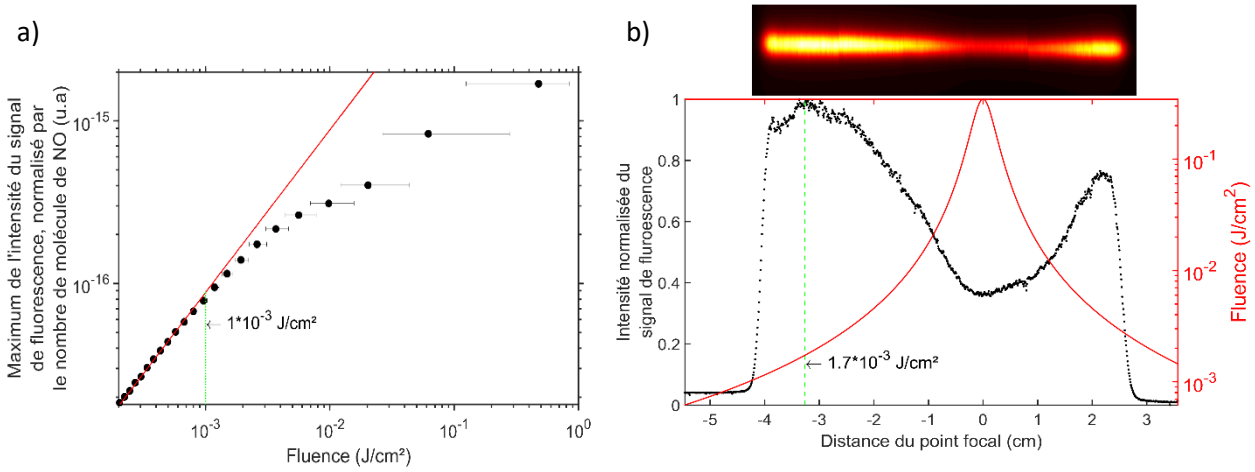


figure 5. 5 : a) Évolution en fonction de la fluence de l'impulsion laser du signal de fluorescence normalisée par le nombre de molécules de NO sondées.
b) Évolution de la somme verticale du signal de fluorescence 2D dans un jet de N2 ensemencée à 900 ppm de NO

Comme observée sur la figure 5. 5a, l'émission de fluorescence évolue linéairement avec la densité d'énergie de l'impulsion incidente jusqu'à une valeur maximale inférieure à 1 mJ/cm². Au-delà de cette valeur, un écart par rapport à la droite simulant une évolution linéaire du signal de fluorescence est constaté. Le signal de fluorescence s'écarte progressivement du régime linéaire de fluorescence, celui-ci se comportant comme un signal de fluorescence en régime de saturation (jusqu'à 10^{-2} J/cm²). Un second régime apparait ensuite soulignant l'apparition probable d'autres processus d'interaction venant modifier l'allure du signal de fluorescence. Par comparaison avec des résultats obtenus en régime d'excitation picoseconde, les écarts produits avec notre impulsion femtoseconde à un seuil supérieur à 1 mJ/cm² sont similaires à ceux trouvés en régime picoseconde. Il a été trouvé un écart à la variation linéaire du signal de fluorescence à partir d'un seuil de 1 mJ/cm², écart qui a été identifié par la présence de processus de transfert d'énergie par RET [4].

Une visualisation en imagerie permet en outre d'observer en détail l'origine des phénomènes physiques modifiant l'intensité de fluorescence lorsqu'on se rapproche de la zone focale (figure 5. 5b). Lors de cette mesure, un mélange de N_2 et de NO à 900 ppm est injecté au-dessus d'un poreux de 6 cm de diamètre. Une caméra PiMax 4 (voir chapitre 3) associée à un filtre optique passe-haut à 230 nm est utilisée pour imager le signal de fluorescence dans l'écoulement. Au voisinage du point focal, la densité d'énergie de l'impulsion augmente alors que la concentration en NO reste constante. La diminution du nombre absolue de molécules de NO dans le volume de mesure (réduction de la section du faisceau laser) est alors contrebalancée par l'augmentation de la densité d'énergie. En considérant que le rendement de fluorescence, l'angle de collection et la durée de l'impulsion sont des données constantes pendant les expériences, on peut transformer l'équation 2.14 en :

$$S_F^{2\to1} = cte * S_{interaction} * l_{pixel} * N_{1(t=0)} * \frac{E_{impulsion}}{S_{interaction}} \qquad \text{(Eq. 5. 1)}$$

En sommant le signal de fluorescence sur la section du faisceau laser, comme l'énergie de l'impulsion est constante, le signal de fluorescence mesuré doit rester constant tant que l'on se situe dans un régime d'énergie où le signal de fluorescence est linéairement dépendant de l'énergie. Ce comportement n'est en fait pas observé sur la majeure partie de la zone imagée par la caméra (figure 5. 5b). Sur cette figure, l'image imagée représentant l'évolution du signal de fluorescence en fonction de la réduction de la section du faisceau femtoseconde est présentée dans la partie haute de la figure, tandis que le signal de fluorescence sommé pour chaque section et normalisé par rapport au signal maximal de fluorescence est indiqué sur la courbe noire. Le niveau densité d'énergie estimé est quant à lui indiqué par la courbe rouge. On constate que le signal de fluorescence reste constant dans la zone d'entrée de l'écoulement ensemencé en NO et où la section du faisceau femtoseconde reste importante, limitant ainsi la densité d'énergie. Puis, il est observé une réduction du signal de fluorescence dès lors que la densité d'énergie augmente fortement pour atteindre une valeur minimale de fluorescence au point focal. Le niveau de la densité d'énergie optimal pour éviter une réduction de fluorescence est alors voisin de 1,7 mJ/cm². Passé le point focal, le signal de fluorescence remonte en intensité de part à la diminution de la densité d'énergie dans le volume de mesure.

Une fois déterminés la longueur d'onde d'excitation optimale et le seuil de densité d'énergie à respecter pour effectuer des mesures de fluorescence en régime linéaire sur la molécule de NO, la sensibilité du diagnostic de fluorescence en régime femtoseconde à la température du milieu de mesure a été étudiée.

5.1.3 Flamme de référence

Afin d'effectuer des mesures sur un milieu réactif à haute température, la flamme produite par un brûleur McKenna a été utilisée comme flamme de référence. Ces flammes ont été analysées expérimentalement dans le passé avec de nombreux diagnostics optiques [5, 6]. Au centre du brûleur, les conditions thermodynamiques de ce type de flamme plate stabilisée au-dessus du poreux peuvent être assimilées à des flammes 1D. En conséquence, elle se révèle aisément modélisable avec des codes de simulation 1D (*Chemkin, Cantera*), incluant des schémas cinétiques complexes de plusieurs dizaines d'espèces moléculaires. La température et la composition des espèces chimiques présentes dans ces flammes sont relativement bien connues, et les résultats obtenus peuvent été confrontés à des mesures expérimentales les validant.

Trois séries d'expériences ont été effectuées. Ces expériences utilisent des flammes de méthane/air et d'hydrogène/air, le but de ces expériences étant d'analyser-l'effet des molécules présentes dans le milieu sur le signal de fluorescence de NO.

La première série de mesures a été effectuée sur des flammes ensemencées en NO. La richesse des flammes a été adaptée afin de pouvoir observer l'effet de la variation de la température et du mélange chimique résultant sur le signal de fluorescence du NO. La richesse de la flamme de CH_4 a été ajustée entre 1 et 0,65 pour avoir des températures comprises entre 1740 et 1860 K. La richesse de la flamme de H_2 a été ajustée entre 1 et 0,5, ce qui permet d'effectuer des mesures dans une gamme de température comprise entre 1570 et 1700 K. Chaque mesure a été normalisée par l'énergie de l'impulsion, mesurée en sortie de flamme pendant chaque enregistrement. L'émission naturelle des flammes induit un bruit de mesure n'étant pas constant et variant selon la richesse de la flamme. Pour soustraire ce bruit de mesure au signal de fluorescence, l'intensité mesurée à quatre longueurs d'onde (220, 277, 325 et 347 nm) sert à l'ajustement d'une fonction linéaire représentant le bruit de mesure ainsi que l'évolution de la contribution de l'émission de la flamme. Une fois cette fonction obtenue, celle-ci est soustraite au signal brut de fluorescence. Cette méthode ne permet toutefois pas d'éliminer l'émission naturelle liée à la molécule de OH, qui reste visible entre 305 et 320 nm.

Un exemple de résultat obtenu avec ce procédé de mesure est présenté en figure 5. 6. Il est à noter que les spectres tracés en violet et en bleu ciel sur ces figures ont été corrigés par la fonction d'appareil du spectromètre. La partie du spectre de longueur d'onde inférieure à 230 nm a été supprimée afin d'écarter le signal de diffusion élastique provenant de notre impulsion laser incidente. Les mesures présentées dans la figure 5. 6 n'ont pas été normalisées par l'énergie de l'impulsion laser.

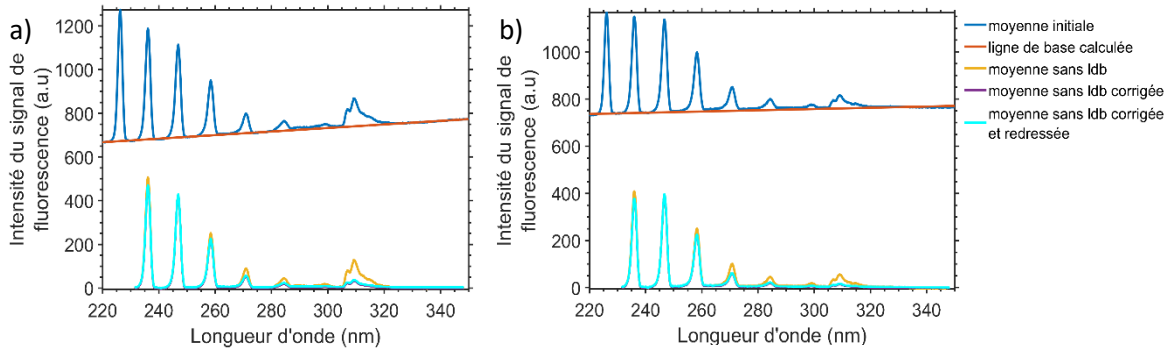


figure 5. 6 : Exemple de soustraction du bruit de mesure lié à l'émission naturelle des flammes
a) Flamme de méthane de richesse 1, ensemencée à 622 ppm.
b) Flamme d'hydrogène de richesse 1, ensemencée à 589 ppm.

Un phénomène intéressant visible sur la figure 5. 6 concerne l'intensité relative des émissions (0,1) et (0,2), qui n'est pas identique sur les figure 5. 6a et b. Une comparaison spectrale supplémentaire, cette fois-ci normalisée par l'énergie de l'impulsion, a été réalisée pour des températures de flamme voisines. Le résultat de cette comparaison est visible sur la figure 5. 7a.

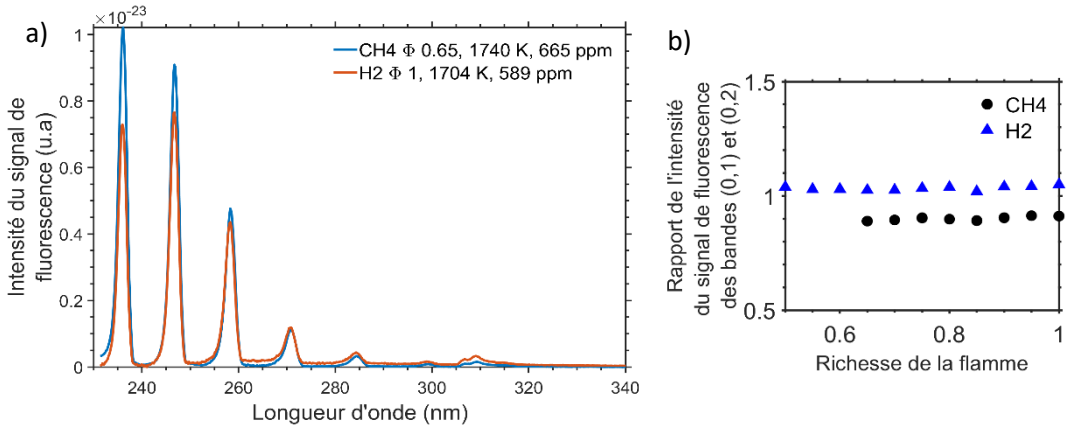


figure 5. 7 : (a) Comparaison de la fluorescence mesurée dans une flamme de méthane et une flamme d'hydrogène à des températures similaires. Les spectres ont été normalisés par l'énergie de l'impulsion ainsi que par la quantité de molécules de NO calculée par le code CHEMKIN.
(b) Évolution du rapport des bandes de fluorescence (0,1) et (0,2) avec la richesse de la flamme, dans le cas d'une flamme CH_4 (marqueurs noirs) et dans le cas d'une flamme hydrogène (marqueurs bleus).

Sur la figure 5. 7a, il est constaté dans le cas de la flamme de méthane que le pic de fluorescence (0,1) est plus intense que le pic (0,2). L'inverse est constaté dans la flamme d'hydrogène. Une des explications possibles de ce phénomène réside dans la composition des produits de combustion. Dans la flamme d'hydrogène, les produits de combustion sont majoritairement composés d'azote et de vapeur d'eau, tandis que dans la flamme de méthane, les produits de combustions sont majoritairement composés d'azote, d'oxygène, de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau. L'absorption de la vapeur d'eau dans le domaine 200 -300 nm est encore mal connue [7], cependant il est possible que cette espèce chimique soit responsable de la diminution de l'intensité du pic (0,1) par rapport au pic (0,2) dans la flamme d'hydrogène. En effet, des mesures effectuées dans l'eau liquide montrent que l'absorption à 230 nm est 5 fois plus importante qu'à 300 nm [8]. Une partie de la fluorescence des pics (0,1) et (0,2) serait donc absorbée. Afin de vérifier cette hypothèse, le rapport entre ces deux bandes a été mesuré pour plusieurs richesses dans la flamme méthane et dans la flamme hydrogène (figure 5. 7b). Les résultats ne montrent pas d'évolution du rapport entre les deux bandes avec la richesse de la flamme sondée et donc avec l'évolution de la composition du milieu de mesure. Cependant, il est constaté que quelque-soit la richesse, le rapport (0, 2)/(0, 1) est systématiquement plus important dans la flamme hydrogène. Ce rapport peut donc être expliqué par la prépondérance de l'H_2O dans les produits de combustion de la flamme hydrogène. Des expériences supplémentaires sont requises afin d'expliquer de manière plus détaillée ce comportement et de vérifier ou d'infirmer cette hypothèse.

Une autre information constatée sur la figure 5. 7b concerne l'évolution du signal de fluorescence avec la température du milieu. Comme observé dans le paragraphe précédent, le rapport d'intensité entre les pics de fluorescence (0,1) et (0,2) n'évolue pas avec la richesse de la flamme et donc avec la température. La largeur spectrale de l'impulsion permet donc au signal de fluorescence d'être, en première analyse, insensible à la température du milieu. Afin de vérifier cette hypothèse, l'évolution de l'intensité des bandes de fluorescence avec la température du milieu de mesure doit être analysée. Les figure 5. 8a et b présentent l'évolution du maximum d'intensité de la fluorescence des bandes (0,1) à (0,6) avec la température de la flamme, normalisée par l'énergie de l'impulsion laser excitatrice ainsi que par le nombre de molécules de NO présents dans le volume de mesure (donnée théorique calculée avec le code 1D Chemin). Ces normalisations permettent de n'observer que l'effet de la température du milieu.

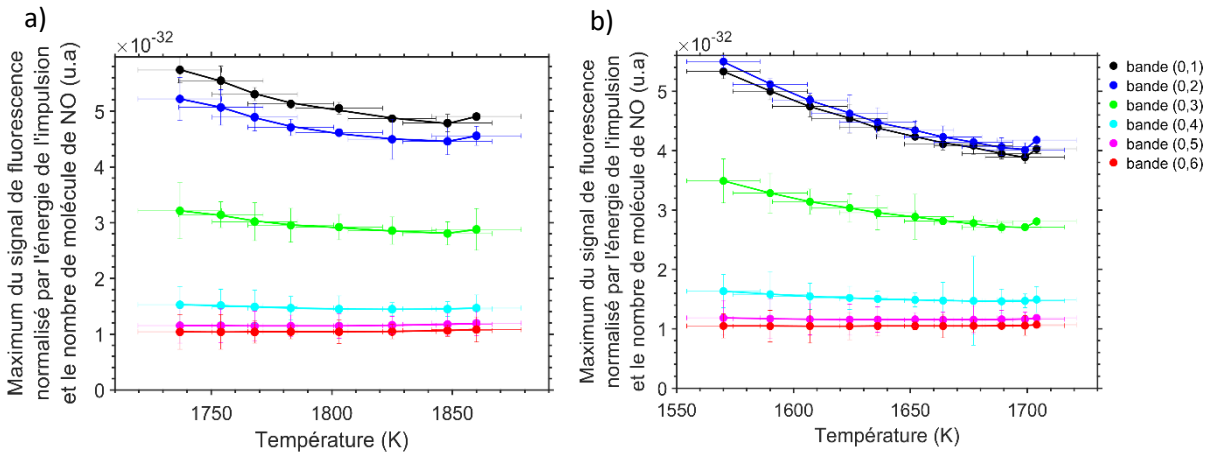


figure 5. 8 : Évolution du maximum de l'intensité des bandes de fluorescences (0,1) à (0,6) du NO en fonction de la température.
a) flamme méthane/air.
b) flamme hydrogène/air.

Il est constaté qu'une augmentation de la température induit une réduction de l'intensité maximale de chacune des bandes de fluorescence. Ce comportement provient de la distribution de population supposé être en équilibre de Boltzmann : plus la température augmentera et plus le niveau fondamental de vibration sera dépeuplé au profit de niveaux vibrationnels plus élevés. Un examen approfondi du spectre de fluorescence total (figure 5. 9), non corrigé par la fonction d'appareil du spectromètre (cette dernière ne couvrant que l'intervalle [226 – 320 nm]) mesuré dans la flamme de méthane à richesse 1 (T ~ 1860 K) indique la présence de pics de signal à 214,4 nm, 205 nm et 197,4 nm. Une mesure effectuée en bloquant le faisceau laser montre les mêmes pics de signal. Il est dès lors possible de les attribuer à l'émission naturelle de la flamme et plus particulièrement aux raies de NO des bandes gamma $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ (v'=1, v''=0), (v'=2, v''=0), (v'=3, v''=0) (http://www.combustion-database.com/AES/aes_home.htm).

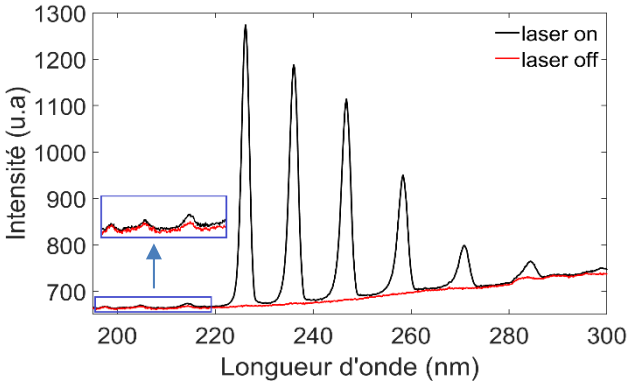


figure 5. 9 : Spectre de fluorescence non corrigé mesuré dans une flamme méthane air de richesse 1 et de température 1860 K.

Afin de vérifier la possibilité d'effectuer des mesures de concentration du NO dans un milieu de température constante, des mesures dans des flammes de richesse fixe, ensemencées entre 0 et 600 ppm de NO, ont été réalisées. Pour ne produire et de ne détruire qu'une faible quantité de NO, les températures investiguées ont été sélectionnées les plus faibles possibles tout en restant dans une situation rendant possible une modélisation 1D. Ainsi, une flamme de méthane de richesse 0,65, de température 1740 K et une flamme d'hydrogène de richesse 0,5 et de température 1570 K ont été sondées pour différents taux d'ensemencement en NO. Le résultat de ces mesures est visible sur la figure 5. 10. Une relation linéaire entre le signal de fluorescence intégré entre 230 et 290 nm et la concentration en NO est observée. Cette linéarité indique que des mesures dans des milieux de température équivalente et de concentration en NO inconnue sont alors envisageables.

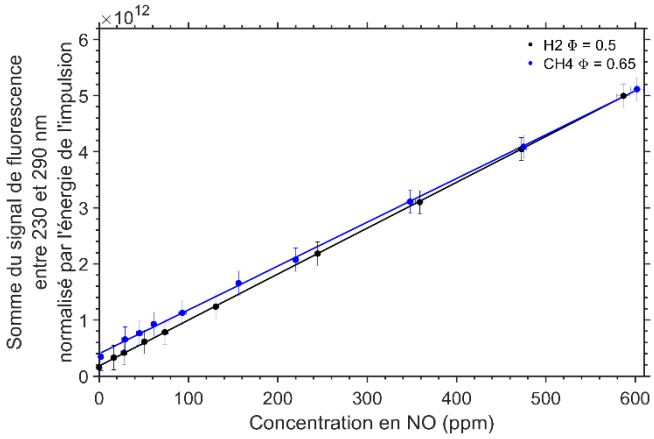


figure 5. 10 : Évolution de la somme du signal de fluorescence entre 230 et 290 nm en fonction de la concentration en NO dans des flammes hydrogène (richesse 0,5, tracée en noir) et méthane (richesse 0,65, tracée en bleu) issues d'un brûleur McKenna.

Afin de vérifier l'absence d'effet de la molécule d'oxygène sur le signal de fluorescence, ce signal de mesure a été examiné dans une flamme d'hydrogène pauvre non ensemencée en NO. Le résultat obtenu est comparé avec une mesure réalisée dans la même flamme, mais avec un taux d'ensemencement en NO faible (figure 5. 11a). Les deux spectres de fluorescence ont été normalisés par l'énergie de l'impulsion laser. Aucun signal significatif n'est présent entre 240 et 290 nm, soit dans le domaine de présence des bandes (v' = 0, v'' = 2) à (v'= 0, v'' = 5). Un signal est toutefois observé sur la bande (v' = 0, v'' = 1) et cela même lorsque le milieu ne contient pas de NO. Une analyse des spectres fluorescence à des richesses comprises entre 0,5 et 1 sur une flamme hydrogène ne comprenant pas de NO ensemencé, montre que ce signal diminue avec l'augmentation en richesse de la flamme. Cette information conduit à la conclusion que ce signal provient de la molécule d'oxygène. Des expériences supplémentaires effectuées dans un milieu riche en oxygène pourraient permettre de valider ce résultat et d'identifier la provenance de cette bande de fluorescence avec plus de précision. Ce signal n'est significatif que pour les cas de mesures effectuées à très faible concentration en NO (quelques ppm) dans des régimes de combustion pauvre et donc propice à avoir des concentrations d'oxygène importantes. En cas de mesure à effectuer avec des teneurs en NO plus importantes, il conviendra de ne collecter que les signaux de fluorescence provenant des bandes (v' = 0, v'' = 2) à (v' = 0, v'' = 5).

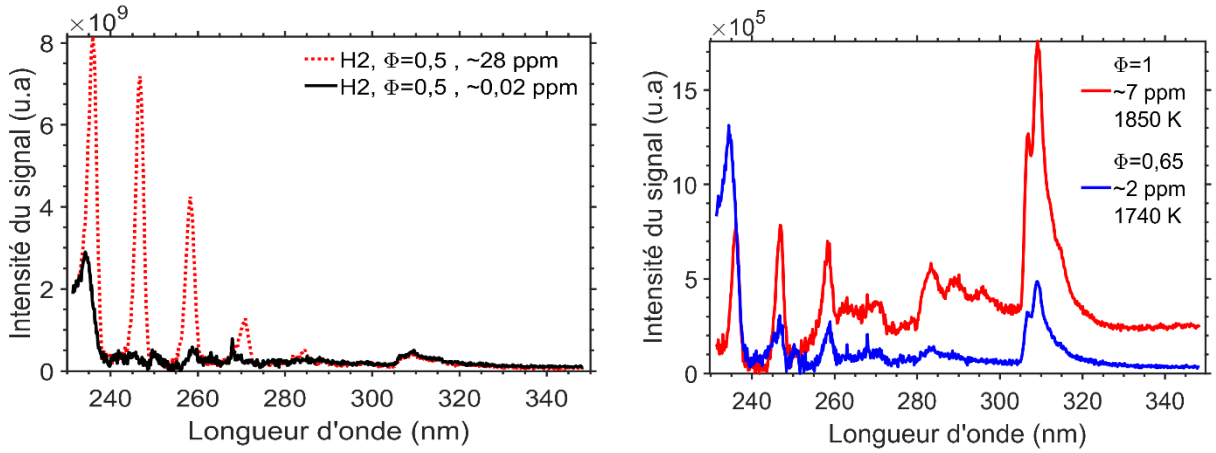


figure 5. 11 : a) Examen des interférences à la fluorescence du NO sur une flamme d'hydrogène
b) Examen des limites de détectivité du diagnostic LIF fs NO sur une flamme de méthane non ensemencée.

La présence de ce signal de fluorescence parasite superposé à la bande de fluorescence (v' = 0, v'' = 1) du NO impose une condition supplémentaire pour examiner la détectivité de notre diagnostic de mesure. Le signal de fluorescence devra alors être mesuré sur les bandes (v' = 0, v' = 2) à (v' = 0, v'' = 5) qui sont de plus faibles intensités que la bande (v' = 0, v'' = 1). Afin d'examiner cette réduction de détectivité limite, une flamme CH_4

non ensemencée a été étudiée pour plusieurs richesses. Le résultat des mesures pour les deux extrêmes de richesse est présenté sur la figure 5. 11b. Le spectre bleu est mesuré à une richesse pauvre et le spectre rouge à la stœchiométrie, tous deux sont corrigés par l'énergie de l'impulsion. En supposant l'utilisation d'un filtre passe-bande [240 – 250 nm], Le SNR de la bande (v' = 0, v'' = 2) est alors de 20 :1 à richesse 1 pour une concentration de NO de 7 ppm et de 6 :1 à une richesse de 0,65 pour une concentration de NO de 2 ppm.

5.1.4 Extension au diagnostic d'imagerie

Une fois la limite en détectivité de notre diagnostic de fluorescence femtoseconde obtenue et les interférences au signal de fluorescence identifiées, la capacité du diagnostic à réaliser des mesures d'imagerie a été analysée. La première mesure a été réalisée dans un jet d'azote ensemencé à 900 ppm de NO à température et pression ambiantes. Le faisceau incident a été transformé par l'utilisation de lentille cylindrique en une nappe laser de 2,5 cm de hauteur pour une largeur (à son point le plus large) égale au diamètre de l'impulsion (~6 mm). L'énergie totale de l'impulsion au volume de mesure est de 25 µJ, la densité d'énergie est alors bien inférieure à la limite de 1 mJ/cm² définie dans la section 4.1.2. Le résultat de ces mesures est visible sur la figure 5. 12.

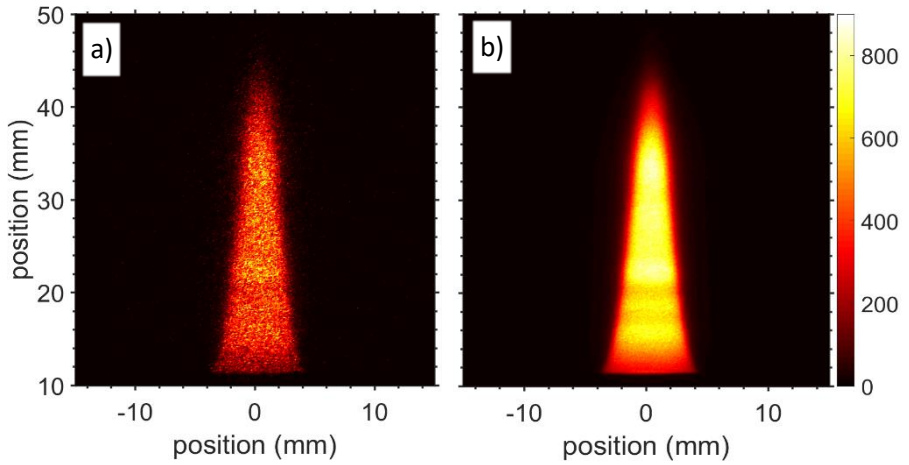


figure 5. 12 : Imagerie de la concentration en NO dans un jet d'azote ensemencé à 900 5ppm de NO à 300 K.
a) image de fluorescence instantanée.
b) image de fluorescence moyennée sur 500 images instantanées

La figure 5. 12a présente le profil de concentration instantané mesuré tandis que la figure 5. 12b présente l'image moyenne sur 500 images instantanées. La concentration en NO étant constante au centre du jet, la variation du signal de fluorescence observé sur l'image moyenne est le reflet de l'hétérogénéité de la distribution d'énergie dans le profil spatial de l'impulsion incidente. Une correction de ce profil sera alors nécessaire dans le futur afin de s'affranchir de ce phénomène et d'effectuer une mesure précise de la concentration de NO.

Afin d'évaluer plus précisément les capacités de mesures instantanées du diagnostic de PLIF-NO femtoseconde, une flamme développant des structures cohérentes dans le temps a été sondée. Le brûleur produisant cette flamme est présenté dans le chapitre 3 section 3.3.1.4. La concentration en NO dans ce type de flamme a déjà été mesurée [9] et a été évaluée à 600 ppm au maximum. Les dimensions de la flamme sondée ici ainsi que les débits utilisés diffèrent de cette dernière étude, cependant la concentration de NO dans l'écoulement est supposée rester dans la même gamme. Le débit central est de 10 slpm de H_2 et le débit d'air est de 50 slpm.

Étant dans l'impossibilité de mesurer instantanément l'intégralité de l'évolution spatio-temporelle de l'intensité de NO dans la flamme pour cause de disponibilité d'énergie trop faible dans la nappe laser, les mesures présentées sur la figure 5. 13 ont été réalisées en enregistrant instantanément les signaux de fluorescence sur des bandes spatiales de 15 mm de large et pour différents temps de passage des structures tourbillonnaires vis-à-vis de la position de la nappe laser dans la flamme. La fréquence d'acquisition adoptée a été imposée par la fréquence de fonctionnement de la caméra utilisée, soit 4 Hz. L'image finale présentée sur la figure 5. 13 est alors obtenue en assemblant les différentes bandes de fluorescence aux différents instants. Les structures spatio-temporelles périodiques imputables au développement de structures cohérentes tourbillonnaires sont alors retrouvées. On voit que le NO formé dans la flamme se retrouve piégé dans la structure tourbillonnaire, résultat qui avait déjà mis en évidence lors de mesures effectuées en régime nanoseconde [9].

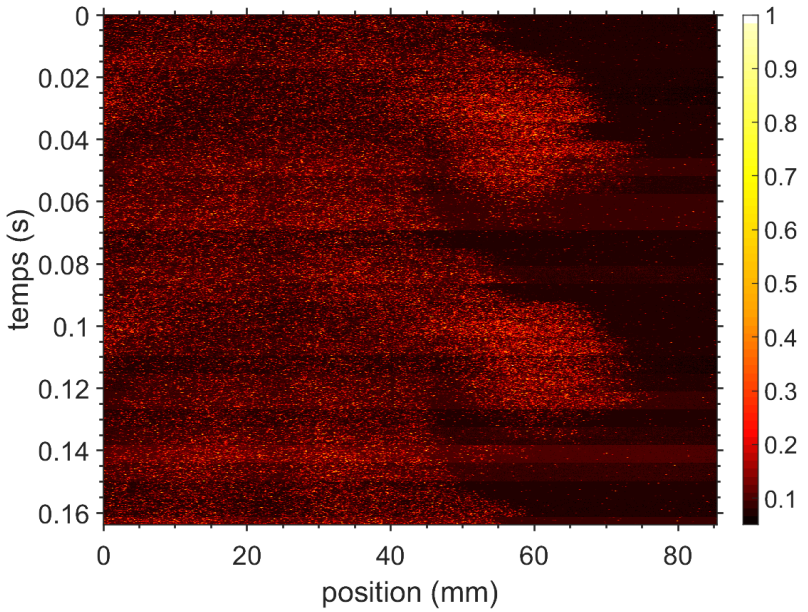


figure 5. 13 : Reconstruction de la concentration en NO dans la flamme de diffusion à structure cohérente.

En conclusion de ces premières mesures de NO par LIF en régime d'impulsion femtoseconde, il a donc été montré que la longueur d'onde d'excitation optimale est de 226,1 nm et que la densité d'énergie au volume de mesure ne doit pas dépasser 1 mJ/cm². Cette densité d'énergie est cependant rapidement atteinte lors de la focalisation de l'impulsion, ce qui peut amener à d'importantes interférences. Cette limite de densité d'énergie permet d'étendre ce diagnostic à des mesures d'imagerie. Des mesures réalisées en flamme ont montré une dépendance à la température du rapport d'intensité des différentes bandes de fluorescence, expliquée par un dépeuplement des niveaux sondés au profit de niveaux rotationnels ou vibrationnels plus élevés non couverts par le spectre de l'impulsion laser excitatrice. Sur une flamme de température fixe, l'intensité du signal de fluorescence évolue linéairement avec la concentration en NO, ce qui permet d'envisager des mesures de concentrations absolues. Dans les flammes pauvres ayant de très faibles concentrations en NO, un signal parasite, identifié comme provenant de la molécule d'oxygène, se superpose à la bande de fluorescence (v' = 0, v'' = 1), tandis que l'émission naturelle de OH se superpose aux bandes de fluorescence du NO supérieures à la bande (v' = 0, v'' = 3). Dans ce cas extrême de mesure, la mesure du signal de fluorescence des bandes (v' = 0, v'' = 2) et (v' = 0, v'' = 3) est conseillée pour réaliser des mesures. La limite de détectivité de notre technique de mesure dans les conditions d'utilisation les plus contraignantes est alors estimée à environ 5 ppm (SNR ≥ 5).

5.2 Régime d'excitation à deux photons

L'excitation de NO suite à un processus d'absorption à deux photons a été essentiellement développée en régime nanoseconde pour sonder des milieux particulièrement opaques prohibant les mesures par absorption à un photon [10], pour éviter tout processus de diffusion pouvant perturber la mesure [11] et pour réaliser des mesures de température à basse pression et température [12]. Cependant, du fait de l'irradiance limitée des impulsions et de leur faible largeur de bande, de telles mesures produisent des signaux de fluorescence relativement faibles, limitant les mesures à des mesures ponctuelles. Les études de fluorescence en régime d'excitation femtoseconde disponibles dans la littérature scientifique indiquent le potentiel de cette approche expérimentale dans le cas d'une excitation basée sur une absorption à deux photons (voir chapitre 2 section 2.2.2). Cependant, aucune étude n'a encore été effectuée à notre connaissance sur la molécule de NO en milieu gazeux. Seuls des résultats concernant des mesures en imagerie cellulaire, sans analyse réelle du signal de fluorescence produit, ont été reportés [13-15].

5.2.1 Spectre d'excitation

Dans un premier temps, le spectre d'excitation de fluorescence a été mesuré dans la gamme des longueurs d'onde qu'il est possible de produire avec l'OPA, typiquement entre 403 et 470 nm. Ce domaine de longueur d'onde permet d'exciter par absorption à deux photons NO sur plusieurs bandes d'absorption du système A-X :

- v'' = 0, v'=0, centrée sur 226,1 nm
- v'' = 0, v'=1, centrée sur 214,8 nm
- v'' = 0, v'=2 centrée sur 204,7 nm

La largeur spectrale FWHM de l'impulsion laser produite entre 405 et 470 nm évolue avec la longueur d'onde centrale de l'impulsion. L'évolution de ces deux grandeurs, mesurée à partir du spectre des impulsions femtosecondes incidentes, est visible sur la figure 5. 14a. Il est alors constaté que la largeur spectrale FWHM évolue entre 281 et 374 cm^{-1} pour des longueurs d'onde comprises entre 402,8 et 480,4 nm. Le domaine couvert par l'impulsion (déterminé à 1% de l'intensité maximale) évolue quant à elle entre 795 et 1000 cm^{-1}. Cette dernière valeur permet de savoir si les impulsions laser excitatrices sont en capacité de recouvrir plusieurs bandes vibrationnelles d'absorption simultanément. En examinant les bandes d'absorption de NO à 300 K, calculées avec le logiciel de simulation LIFBASE et représentées sur la figure 5. 14b, on constate que ces bandes de vibration sont séparées d'environ 1800 cm^{-1}. L'appariement en deux photons permet une grande largeur de bande d'excitation, ici comprise entre 800 et 1000 cm^{-1}. Certaines impulsions dont la somme des longueurs d'onde centrales est comprise entre deux bandes de vibration vont ainsi pouvoir exciter directement deux bandes d'absorption simultanément. Étant donné que seule l'extrémité des spectres des impulsions va interagir, le processus d'absorption, et par voie de conséquence le signal de fluorescence, seront des processus de faible efficacité.

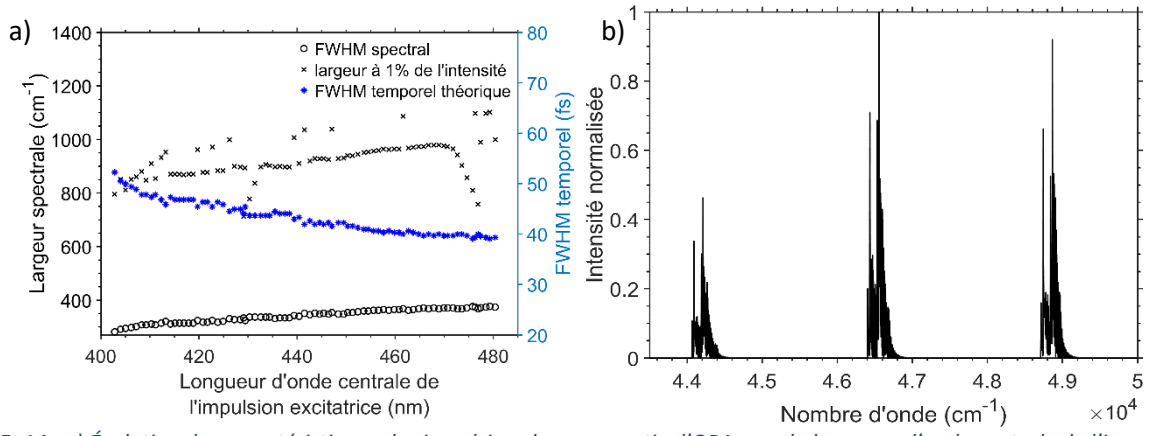


figure 5. 14 : a) Évolution des caractéristiques des impulsions laser en sortie d'OPA avec la longueur d'onde centrale de l'impulsion. b) bandes d'absorption A-X de la molécule de NO

Le spectre d'excitation mesuré sur un jet d'azote ensemencé avec 900 ppm de NO, est visible sur la figure 5. 15a. Il a été reconstruit en intégrant pour chaque longueur d'excitation l'intensité des signaux de fluorescence enregistrés entre 210 et 290 nm. Les mesures ont été effectuées au volume focal généré par une lentille de 500 mm. Chaque point de mesure constituant ce spectre d'excitation représente la valeur moyenne de 200 mesures instantanées, normalisées chacune par l'énergie de l'impulsion. Les énergies utilisées dans cette expérience évoluent entre 17,4 µJ à 472 nm et 71 µJ à 417 nm. En considérant la focale utilisée, les densités d'énergie au volume de mesure sont élevées et couvre le domaine 133 - 700 mJ/cm².

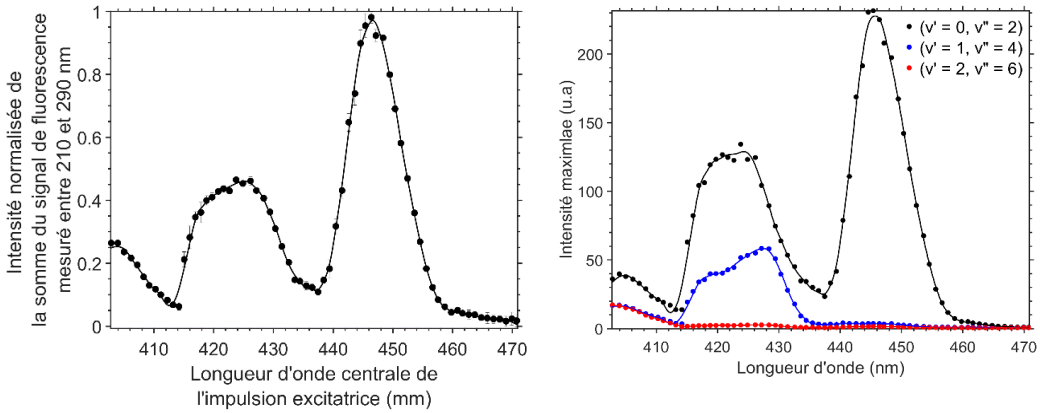


figure 5. 15 : a) Spectre d'excitation LIF en fonction de la longueur d'onde centrale de l'impulsion excitatrice, obtenue avec une lentille de 500 mm de distance focale.
b) Evolution de l'intensité des transitions (v' = 0, v'' = 2), (v' = 1, v'' = 4) et (v' = 2, v'' = 4) avec la longueur d'onde centrale d'excitation.

Trois domaines d'excitation correspondant aux trois premières bandes d'absorption sont alors observés. La première bande (v'' = 0, v' = 2), non entièrement analysée dans sa totalité, est discernable jusqu'à 414 nm. La seconde bande (v'' = 0, v' = 1) est visible entre 414 et 436 nm et la troisième bande (v'' = 0, v' = 0) est observée entre 436 et 458 nm. On observe que le signal de fluorescence entre ces trois bandes n'est pas nul, indiquant qu'un signal de fluorescence de recouvrement persiste à cause essentiellement de la largeur spectrale de notre impulsion femtoseconde. Afin d'analyser plus en détail le signal de fluorescence, l'évolution de l'intensité de fluorescence provenant de chacun des niveaux excités (v' = 0, v' = 1, v' = 2) avec la longueur d'onde d'excitation est tracé sur la figure 5. 15b. Pour chacun des niveaux, une bande de fluorescence intense et isolée a été sélectionnée : les bandes (v' = 0, v'' = 2), (v' = 1, v'' = 4) et (v' = 2, v'' = 6). Conformément aux prévisions, le signal de fluorescence subsiste entre les différentes bandes d'absorption grâce à la largeur spectrale des impulsions laser excitatrices utilisées.

Il est observé sur la figure 5. 15b qu'entre 438 et 460 nm, le signal de fluorescence provient essentiellement du niveau v' = 0. De faibles signaux provenant du niveau v' = 1 sont toutefois observés. Entre 438 et 412 nm, les signaux de fluorescence proviennent des niveaux v' = 0 et v' = 1, confirmant le peuplement initial de ces deux niveaux suite au processus d'absorption. Étant donnée la largeur spectrale de l'impulsion, le niveau v' = 0 n'est pas peuplé directement suite à l'absorption entre les deux niveaux bas et haut. Le niveau v' = 0 est alors peuplé par des transferts d'énergie (VET) provenant du niveau v' = 1. En dessous de 412 nm, des signaux de fluorescence provenant des niveaux v' = 0, v' = 1 et v' = 2 sont observés. Là aussi, la largeur spectrale de l'impulsion ne permet pas d'apporter de la population vers les niveaux 0 et 1. Ces niveaux sont donc peuplés par VET provenant du niveau v' = 2. Les spectres de fluorescence mesurés aux longueurs d'onde produisant le signal de fluorescence maximal pour ces trois bandes sont présentés en figure 5. 16. Les bandes sélectionnées pour examiner l'intensité de fluorescence de chaque bande y sont reportées. Sur cette figure, les bandes observables proviennent de la molécule de NO, ce qui a été confirmé par des mesures comparatives dans de l'azote pur.

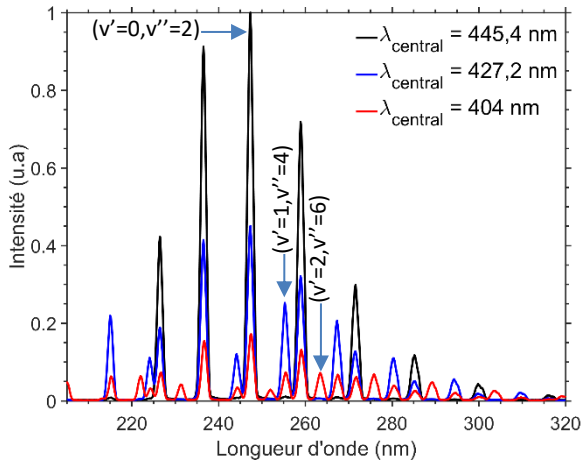


figure 5. 16 : Spectres de fluorescence corrigés par l'énergie de l'impulsion excitatrice pour des longueurs d'onde centrales de 445.4, 427.2 et 404 nm

5.2.2 Dépendance énergétique du signal de fluorescence

Afin d'examiner la dépendance de l'intensité du signal de fluorescence avec l'énergie des faisceaux lasers incidents, des mesures à différentes énergies d'impulsion laser ont été réalisées dans un jet d'azote ensemencé à 900 ppm de NO. Les longueurs d'onde d'excitation optimale des bandes d'absorption (v'' = 0, v' = 0) et (v'' = 0, v' = 1) ont été employées (respectivement à 446 et 424 nm). Afin d'être en mesure d'effectuer des mesures sur une grande plage de valeur densité d'énergie, une lentille de distance focale courte a été utilisée (f = 150 mm). Le diamètre de l'impulsion laser au volume de mesure, correspondant au diamètre du point focal de la lentille, a été estimé en considérant l'indice de propagation de l'impulsion laser (M) mesuré avec l'impulsion laser de 226 nm de longueur d'onde (sections 3.1.6 et 5.1.2). Le diamètre ainsi calculé est de 38 µm pour l'impulsion laser de longueur d'onde centrale 446 nm et de 36 µm pour celle de 424 nm.

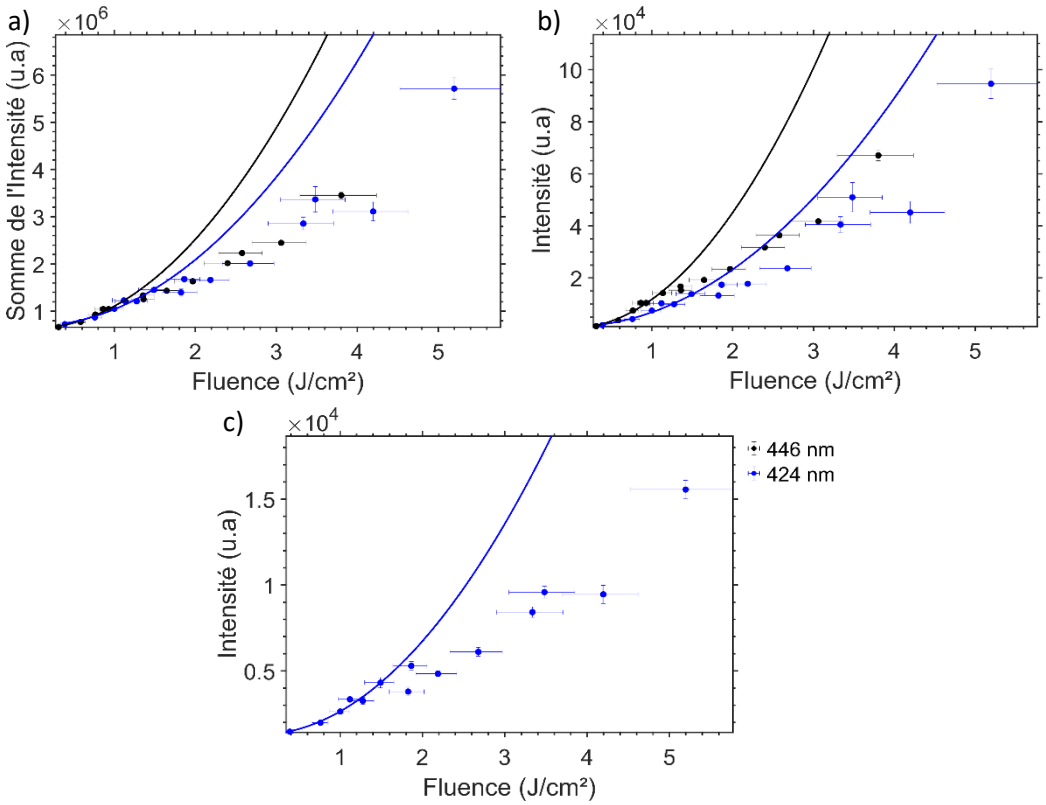


figure 5. 17 : Dépendance en énergie du signal de fluorescence de NO pour une excitation par absorption deux photons à 446 nm (noir) ou 424 nm (bleu). Les relations théoriques idéales entre signal de fluorescence et énergie de l'impulsion sont tracées en trait plein tandis que les mesures sont indiquées par les marqueurs.
a) Evolution de la somme de l'intensité de fluorescence entre 205 et 290 nm en fonction de la fluence de l'impulsion laser excitatrice.
b) Évolution du maximum du pic de fluorescence de la transition (v'=0,v''=2) en fonction de la fluence de l'impulsion laser excitatrice.
c) Évolution du maximum du pic de fluorescence de la transition 'v'=1,v''=4) en fonction de la fluence de l'impulsion laser excitatrice.

Afin d'analyser le comportement du signal de fluorescence en fonction de la densité d'énergie au volume de mesure, les évolutions de trois grandeurs ont été analysées à partir des signaux de fluorescences enregistrés :

- L'intégration du signal de fluorescence entre 205 et 290 nm (figure 5. 17a).
- Le maximum d'intensité de la bande de fluorescence (v' = 0, v'' = 2), situé entre 234,4 et 239,5 nm (figure 5. 17b).
- Le maximum d'intensité de la bande de fluorescence (v' =1, v'' = 4) localisé entre 253,4 et 257,3 nm (figure 5. 17c).

Le choix d'une restriction de l'intervalle de longueur d'onde utilisé pour intégrer l'intensité du signal de fluorescence a été effectué pour éviter toute interférence provenant de la fluorescence de la molécule d'azote (voir section 5.1.1, figure 5. 3 et tableau 5. 1 pour l'identification des bandes de fluorescence du N_2). Comme précisé dans la section 5.2.1, les deux bandes de fluorescence (v' = 0, v'' = 2) et (v' = 1, v'' = 4) ont été sélectionnés, car elles allient intensité et isolement spectral par rapport aux autres bandes de fluorescence.

En observant l'évolution de ces trois grandeurs, la limite à un comportement quadratique est atteinte pour une densité d'énergie de 1,3 J/cm² pour une excitation à 446 nm et de 1,7 J/cm² pour une excitation à 424 nm. Au-delà de ces limites de densité d'énergie, le signal de fluorescence présente un comportement subquadratique, ce qui souligne la présence de phénomènes perturbateurs tels que la photoionisation, la photolyse ou l'émission stimulée. L'analyse de l'évolution de l'intensité du signal de fluorescence de la bande (v' = 1, v''= 4) en fonction de la densité d'énergie (figure 5. 17c) n'est pertinente que dans le cas d'une excitation par absorption à deux photons à 424 nm. En effet, avec une absorption à deux photons à 446 nm,

l'intensité de cette bande de fluorescence est faible, étant donnée la nécessité d'exciter v'' = 1 vers v' = 1 et que la population de v'' = 1 à 300 K reste très faible. Les limites de densité d'énergie déterminées sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur à la limite de densité d'énergie en régime d'excitation par absorption à un photon, ce qui compte tenu de la différence entre les sections efficaces d'absorption à un et deux photons, est normal. La limite de la densité d'énergie pour une excitation à 424 nm est plus élevée que pour une excitation à 446 nm. Cette différence s'explique par la redistribution de population par transfert d'énergie entre v' = 1 et v' = 0 pour l'excitation à 424 nm, permettant ainsi une augmentation de la quantité d'énergie à apporter au milieu pour saturer l'état excité.

Aux limites de densité d'énergie identifiées, l'intensité de la bande de fluorescence (v' = 0, v'' = 2) est équivalente à 446 et 424 nm. Cependant, pour des valeurs proches des limites de densité d'énergie identifiées, l'intensité de fluorescence intégrée est plus importante à 424 nm qu'à 446 nm, grâce aux bandes supplémentaires provenant de l'émission de fluorescence de v' = 1. Cet avantage provient de la section efficace d'absorption (v'' = 0, v' = 1) plus importante que celle à (v'' = 0, v' = 0) et permettant d'exciter plus efficacement les molécules de NO. Il est à noter que l'énergie totale produite par l'OPA à 424 nm est plus importante qu'à 446 nm (87 µJ contre 55 µJ). Il apparait donc plus avantageux d'utiliser une longueur d'onde d'excitation de 424 nm dans le cas d'une mesure d'un signal de fluorescence intégré.

L'intensité des signaux de fluorescence obtenus par absorption à deux photons est grandement inférieure à celle obtenue par absorption à un photon, même en utilisant de plus hautes valeurs de densité d'énergie délivrées par le système laser. Ainsi dans le cas des mesures effectuées dans le jet d'azote ensemencé à 900 ppm de NO à 300 K et à pression atmosphérique, le gain du capteur emCCD utilisé est important (gain 100), alors que dans les mêmes conditions, avec une excitation par absorption à 1 photon, le gain utilisé est faible (gain 5).

En conclusion de ces premières mesures de NO par LIF à deux photons en régime d'impulsion femtoseconde, il a été montré que la longueur d'onde optimale des impulsions incidentes est de 446 nm pour la bande d'absorption (v'' = 0, v' = 0) et de 424 nm pour la bande d'absorption (v'' = 0, v' = 1). Une dépendance quadratique avec la densité d'énergie des impulsions laser incidentes a été observée en dessous d'un seuil de 1,3 J/cm² dans le cas d'une excitation à 446 nm et de 1,7 J/cm² dans le cas d'une excitation à 424 nm. Dans le cas d'une excitation de la bande (v'' = 0, v' = 1) ou de la bande (v'' = 0, v' = 2), des transferts d'énergie par VET ont été observés. Le signal de fluorescence est alors divisé entre les bandes (v' = 0, v'' = N), (v' = 1, v'' = N) et (v' = 2, v'' = N) avec N variant de 0 à 9.

Si l'on souhaite effectuer des mesures d'imagerie, deux choix pertinents sont possibles :

- La collection de la bande de fluorescence (v' = 0, v'' = 2) en utilisant un filtre optique passe-bande. La longueur d'onde incidente proposant le meilleur compromis entre énergie et intensité du signal de fluorescence est alors de 446 nm.
- La mesure du signal de fluorescence intégré en dessous de 290 nm en utilisant un filtre optique passe-bas. La longueur d'onde d'excitation qui produira le signal le plus élevé sera à 424 nm.

5.3 Conclusion & perspectives

Ces travaux exploratoires sur la fluorescence induite par laser en régime femtoseconde sur la molécule de NO ont permis une première identification de la dépendance en longueur d'onde du signal de fluorescence. Les mesures effectuées par absorption à un photon sur la bande (v'' = 0, v' = 0) ont montré que la largeur de bande de l'impulsion incidente permet d'obtenir un signal de fluorescence sans accord précis de la longueur d'onde centrale de l'impulsion excitatrice sur une transition rotationnelle cible. La longueur

d'onde centrale optimale de l'impulsion incidente pour laquelle le signal de fluorescence est maximal est de 226,1 nm. En excitation par absorption deux photons, les bandes (v'' = 0, v' = 0) et (v''= 0, v' = 1) ont été sondées. Un balayage en longueur d'onde d'excitation a permis d'identifier les longueurs d'ondes induisant le signal de fluorescence le plus intense : 446 nm pour la bande d'absorption (v'' = 0, v' = 0) et 424 nm pour la bande d'absorption (v'' = 0, v' = 1).

Dans le cas d'une absorption à un photon à 226 nm, l'intensité de la fluorescence suit une dépendance linéaire avec la densité d'énergie de l'impulsion laser pour une valeur inférieure à 1 mJ/cm². Les signaux de fluorescence mesurés avec cette valeur sont élevés, ce qui permet d'entrevoir des possibilités pour appliquer le diagnostic de LIF femtoseconde à des mesures 2D dans des environnements réactifs. De telles mesures ont été réalisées dans une flamme de diffusion hydrogène/air présentant l'avantage de produire des structures tourbillonnaires cohérentes. Les mesures instantanées effectuées dans cette flamme ont permis une visualisation qualitative de la distribution spatiotemporelle de la concentration en NO. Dans le cas d'une absorption à deux photons, sur la bande d'absorption (v'' = 0, v' = 0) à 446 nm ou sur la bande d'absorption (v'' = 0, v' = 1) à 424 nm, la limite de la densité d'énergie à l'obtention d'une dépendance quadratique entre intensité de fluorescence et densité d'énergie est de 1,3 J/cm² pour une excitation à 446 nm et de 1,7 J/cm² pour une excitation à 424 nm. L'intensité de fluorescence mesurée pour ces valeurs de densité d'énergie est faible comparée à celle obtenue par excitation par absorption à un photon. L'utilisation d'une excitation à deux photons est donc réservée aux cas où une excitation à un photon ne serait pas envisageable (diffusion trop importante, opacité du milieu…).

Les perspectives de développement de ces deux diagnostics sont multiples. Concernant la fluorescence induite par absorption à un photon, des mesures complémentaires sur la bande d'absorption (v'' = 0, v' = 1) devront être entreprises, car la section efficace de cette bande d'absorption est plus importante que celle de la bande (v'' = 0, v'= 0). Des mesures de concentration quantitatives de la concentration de NO pourraient être entreprises sur la flamme de diffusion cohérente en étalonnant le signal de fluorescence sur une flamme de référence de température analogue. L'apport du régime femtoseconde sur la sensibilité des signaux de fluorescence à la pression pourra également être analysé.

Concernant la fluorescence induite par absorption à deux photons, des mesures complémentaires doivent être entreprises afin de déterminer la limite de la densité d'énergie au-dessus de laquelle l'intensité de fluorescence ne suit plus systématiquement une loi quadratique en densité d'énergie. Pour ce faire, une mesure plus précise du diamètre des impulsions au point focal doit être entreprise. Dans un premier temps, cette mesure pourra être effectuée avec le même procédé que celui détaillé dans le manuscrit (utilisation d'une feuille d'aluminium) à chaque longueur d'onde d'intérêt. Dans un second temps, une mesure plus précise, consistant à imager le point focal sur une caméra devra être mise en place.

Enfin, la simulation de spectre de fluorescence obtenu par des impulsions femtoseconde large bande devra être entreprise afin d'être en mesure d'examiner la structure des spectres de fluorescence mesurés expérimentalement. Cette comparaison aiderait à mieux comprendre les avantages et inconvénients de l'utilisation des impulsions femtosecondes lors de mesures de LIF.

5.4 Références

1. Danko, M., et al. *Electron Impact excitation of the second positive system of N2*. in *12th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry*. 2010.
2. Meng, X., et al., *Vibrationally resolved photoemissions of N 2 (C 3 Π u → B 3 Π g) and CO (b 3 Σ + → a 3 Π) by low-energy electron impacts.* The Journal of Chemical Physics, 2020. **153**: p. 024301.
3. Gautier, P., *Dosage des polluants NO et CO par imagerie de fluorescence induite par laser dans les écoulements réactifs*. 2017.
4. Driscoll, J.J., et al., *Measurements of NO distributions and fluorescence lifetimes in a non-premixed counterflow CH4/air flame using picosecond time-resolved laser-induced fluorescence.* Proceedings of the Combustion Institute, 2002. **29**(2): p. 2719-2726.
5. Weigand, P., R. Lückerath, and W. Meier, *Documentation of Flat Premixed Laminar CH4/Air Standard Flames: Temperatures and Species Concentrations.* 2003.
6. Prucker, S., W. Meier, and W. Stricker, *A flat flame burner as calibration source for combustion research: Temperatures and species concentrations of premixed H2/air flames.* Review of Scientific Instruments, 1994. **65**(9): p. 2908-2911.
7. Makogon, M.M., Y.N. Ponomarev, and B.A. Tikhomirov, *The problem of water vapor absorption in the UV spectral range.* Atmospheric and Oceanic Optics, 2013. **26**(1): p. 45-49.
8. Bertie, J.E. and Z. Lan, *Infrared Intensities of Liquids XX: The Intensity of the OH Stretching Band of Liquid Water Revisited, and the Best Current Values of the Optical Constants of H2O(l) at 25°C between 15,000 and 1 cm-1.* Applied Spectroscopy, 1996. **50**(8): p. 1047-1057.
9. Grisch, F., et al., *Investigation of a dynamic diffusion flame of H2 in air with laser diagnostics and numerical modeling.* Combustion and Flame, 2004. **139**(1): p. 28 - 38.
10. Martin, G.C., C.J. Mueller, and C.-f.F. Lee, *Two-Photon Laser-Induced Fluorescence of Nitric Oxide in a Diesel Engine*. 2006, SAE International.
11. Reeves, M., P.V. Farrell, and M.P. Musculus, *Demonstration of a two-photon, confocal laser-induced fluorescence technique for the detection of nitric oxide in atmospheric pressure flows and hydrocarbon-air flames.* Measurement Science and Technology, 1999. **10**(4): p. 285-294.
12. McKenzie, R.L. and K.P. Gross, *Two-photon excitation of nitric oxide fluorescence as a temperature indicator in unsteady gasdynamic processes.* Applied Optics, 1981. **20**(12): p. 2153-2165.
13. Liu, Q., et al., *Highly selective two-photon fluorescent probe for imaging of nitric oxide in living cells.* Chinese Chemical Letters, 2014. **25**(1): p. 19-23.
14. Li, S.-J., et al., *Efficient Two-Photon Fluorescent Probe for Imaging of Nitric Oxide during Endoplasmic Reticulum Stress.* ACS Sensors, 2018. **3**(11): p. 2311-2319.
15. Thomsen, H., et al., *Confined photo-release of nitric oxide with simultaneous two-photon fluorescence tracking in a cellular system.* Scientific Reports, 2018. **8**(1): p. 9753.

Chapitre 6 :
Thermométrie par DRASC CPP rotationnelle

Table des matières

6.1 PROPRIETES DE L'IMPULSION SONDE A DERIVE DE FREQUENCE. 177
6.2 MESURES EN MILIEUX NON REACTIFS 179
6.2.1 DRASC rotationnelle en régime femtoseconde 179
6.2.2 DRASC hybride fs/ps 180
6.2.3 DRASC CPP rotationnelle sur N_2 181
6.2.4 DRASC CPP rotationnelle dans l'air 186
6.2.5 Dépendance énergétique 189
6.2.6 Polarisation de l'impulsion Sonde 191
6.2.7 Mesures à température modérée 192
6.3 MESURES EN FLAMME 194
6.4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 196
6.5 RÉFÉRENCES 197

Le diagnostic de mesure DRASC CPP à sonde à dérive de fréquence est principalement développé pour sonder les transitions rovibrationnelles de molécules sondes. Le diagnostic DRASC hybride fs/ps a été quant à lui préférentiellement développé pour sonder la cohérence de transitions de rotation pure des mêmes molécules. En effet, cette dernière configuration de mesure offre l'avantage d'utiliser la même longueur d'onde pour les impulsions Stokes et pompe. Cette configuration à deux impulsions lasers (Stokes/Pompe et sonde) simplifie alors la mise en œuvre expérimentale du diagnostic DRASC à la mesure 1D [1, 2] et dans certains cas à l'analyse 2D d'un petit domaine d'un écoulement [3].

Pour la technique de DRASC hybride fs/ps rotationnelle, la durée d'impulsion de l'impulsion sonde se trouve dans le domaine 1 – 100 ps. Cette impulsion est généralement créée par deux approches. Le premier procédé consiste à réaliser un doublage de fréquence dans un cristal de BBO avec un dispositif optique que l'on optimise en trois étapes successives comme celui initialement proposé par Raoult et al. [4] et adapté par la suite par Kearney et al. [5]. L'impulsion femtoseconde à 800 nm est divisée en deux faisceaux lasers identiques, puis des dérives de fréquence opposées sont appliquées pour optimiser le doublage de fréquence dans le cristal. En sortie du système SHBC (Second Harmonic Bandwidth Compressor), une impulsion de durée temporelle égale à ~ 5 - 6,5 ps (FWHM) est générée à 400 nm [5-7]. Les dispositifs optiques autorisant de mesures 1D et/ou 2D utilisent plutôt une source laser picoseconde distincte pour produire l'impulsion sonde. Cette source laser délivre communément des impulsions énergétiques comprises entre 60 et 100 ps [3, 8, 9].

L'inconvénient majeur de cette source picoseconde est qu'elle est limitante dans son utilisation en termes de cadence de répétition qui n'est que de l'ordre de 10 Hz. Rappelons également qu'une augmentation de la durée temporelle de l'impulsion sonde nécessite également une prise en compte de l'effet de la pression sur l'analyse de la cohérence du milieu sondé, ce qui complique la simulation et l'interprétation des signaux DRASC. En termes d'application, le dispositif optique SHBC a permis de mesurer la température dans des milieux gazeux à température modérée (< 1000 K) et dans une large domaine de pression (1-70 atm) [10].

Comme le signal DRASC détecté est assimilable à un spectre moléculaire similaire à ceux enregistrés par DRASC en régime nanoseconde, une connaissance détaillée de l'évolution des élargissements par voie collisionnelle des transitions en fonction de la température, pression et composition chimique s'avère nécessaire pour simuler les spectres DRASC, ce qui complexifie l'interprétation des mesures de température. De plus, cette méthode DRASC hybride fs/ps nécessite par souci de simplification, de ne conserver que la composante résonante du signal DRASC et de ce fait, de supprimer la composante non-résonante du signal DRASC. Pour cela, l'impulsion sonde est retardée vis-à-vis des impulsions Stokes et Pompe de 8,4 ps (cas de la présente étude) afin de sonder la première résurgence de la cohérence Raman rotationnelle de N_2 exempte de toute composante non-résonante.

Le diagnostic de DRASC CPP utilise une impulsion sonde à dérive de fréquence dont la durée temporelle est plus courte que celle utilisée avec le système SHBC. De plus le diagnostic DRASC CPP sondant les niveaux rovibrationnels des molécules peuvent utiliser des délais de sonde très courts, car la suppression de la partie non résonante du signal n'augmente pas leur sensibilité à la mesure de la température [11]. De ce fait, ils bénéficient de signaux très intenses.

Une seule étude a pour le moment été dédiée au développement du diagnostic DRASC CPP rotationnelle (chapitre 1) et aucune mesure expérimentale à température autre que la température ambiante n'a encore été reportée [12]. Dans le cadre de mon étude, la DRASC CPP rotationnelle a été mise en œuvre à partir du dispositif expérimental de DRASC CPP rovibrationnelle. Le signal DRASC est alors créé par interaction des impulsions pompe et Stokes à 800 nm de durée ~100 fs et de l'impulsion sonde, elle-même à 800 nm mais de durée égale à quelques ps. Cette durée est obtenue après passage de l'impulsion fs à 800 nm dans un milieu dispersif ou par découpage spectrale de l'impulsion fs avec un montage 4f comme celui de Miller et al. [13]. Cette modification optique présente alors l'avantage de réaliser des mesures de DRASC CPP rotationnelle mais également de DRASC hybride fs/ps rotationnelle sur le même écoulement. Le dispositif expérimental dédié à ces mesures DRASC est détaillé dans le chapitre 3.

6.1 Propriétés de l'impulsion sonde à dérive de fréquence.

De la même manière que pour le dispositif de mesure de DRASC CPP rovibrationnelle, la DRASC CPP rotationnelle nécessite une connaissance détaillée des propriétés des impulsions lasers incidentes afin de pouvoir modéliser les signaux DRASC avec précision. Pour générer l'impulsion sonde, un barreau de verre H-ZF13 de longueur égale à 30 cm est utilisé afin de lui appliquer une dérive de fréquence (voir chapitre 3). Le profil temporel ainsi que le spectre de l'impulsion sonde sont reportés sur la figure 6. 1a.

Sur la figure 6. 1a, les spectres normalisés de l'impulsion sonde avant et après passage dans le barreau dispersif sont tracés. Une modification de la forme spectrale de l'impulsion sonde est observée, ce qui souligne une possible présence de phénomènes d'absorption et/ou d'interaction non-linéaire lors du passage de l'impulsion dans le barreau de verre. Une réduction de l'énergie de l'impulsion sonde dans le barreau n'a pas permis d'atténuer cette distorsion, ce qui laisse supposer que le processus d'absorption n'est pas un phénomène limitant et que seul le processus d'interaction non-linéaire est à l'origine de ces changements. Les profils temporels des impulsions laser pompe, Stokes et sonde dont représentés sur la figure 6. 1b. Pour l'impulsion sonde, le profil a été simulé en effectuant la transformée de Fourier du spectre expérimental de l'impulsion sonde et en tenant compte de la dispersion théorique induite par le matériau du barreau. Une durée simulée de l'impulsion sonde est alors trouvée égale à ~ 1,93 ps (FWHM).

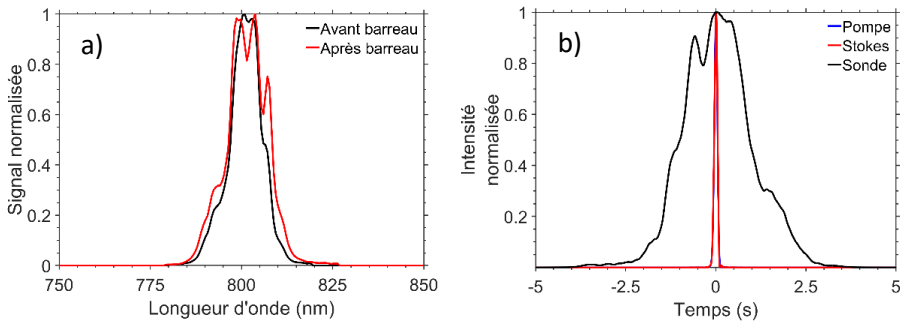


figure 6. 1 : (a) Profils spectraux de l'impulsion sonde avant et après passage dans le barreau dispersif ; (b) Profil temporel simulé de l'impulsion sonde comparée à ceux des impulsion Pompe et Stokes.

Parallèlement à ce travail, une analyse du profil temporel de l'impulsion sonde a été réalisée en enregistrant des signaux DRASC non-résonant dans de l'argon. En supposant les durées des impulsions Stokes et Pompe faibles devant celle de l'impulsion sonde, le profil temporel du signal DRASC reconstitué après enregistrement des signaux DRASC à différents délais de sonde peut être considéré comme représentatif de notre impulsion sonde. Pour illustration, l'image du signal spatio-temporel reconstitué est représentée sous la forme de spectrogramme (figure 6. 2a). Une intégration spectrale du signal DRASC à chaque délai de sonde permet de déterminer le profil temporel de l'impulsion sonde, celui-ci étant tracé dans l'encart situé à gauche du spectrogramme. Un bon accord est alors trouvé entre ce profil expérimental avec celui simulé. Afin d'analyser l'impact du réglage de notre système laser (réglage de l'étage de compression de l'amplificateur) sur la déformation de l'impulsion sonde, une seconde série de mesures a été réalisée à 15 jours d'intervalle de la première. Les résultats de cette seconde série de mesure sont représentés sur la figure 6. 2.

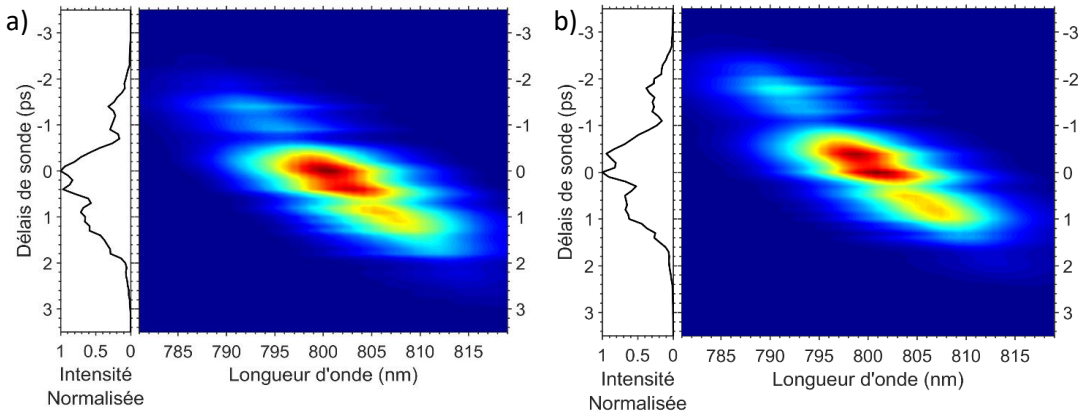


figure 6. 2 : Profil temporel de l'impulsion sonde reconstruit à partir des spectrogrammes mesurés à différents délais de sonde pour deux jours d'expériences différents

Les profils temporels mesurés sont quasiment identiques, ce qui témoigne de la stabilité de notre système laser. Le profil temporel présenté sur la figure 6. 2a donne une durée d'impulsion de 1,86 ps (FWHM) alors que le profil temporel de la figure 6. 2b donne 1,81 ps (FWHM), soit une différence de 50 fs imputable en grande partie à la précision de notre mesure. On observe également que le profil temporel mesuré diffère d'un profil purement gaussien comme ce qui était initialement attendu. Ce profil temporel expérimental, loin d'être idéal, devra être pris en considération lors de la simulation des spectres DRASC rotationnels.

L'analyse des spectrogrammes représentés sur la figure 6. 3 permet de représenter le profil temporel de l'impulsion laser sonde, à laquelle il est possible d'adjoindre quelques indications en termes de longueur d'onde à différents instants, en considérant la dérive de fréquence linéaire. Cette représentation est proposée en figure 6. 3. Etant donné le caractère « up-chirped » de l'impulsion sonde, ses composantes rouges précèdent ses composantes bleues. Il est également observé un profil temporel s'écartant d'un profil

gaussien. En effet, d'importantes modulations d'intensité provenant du passage de l'impulsion sonde dans le barreau de HZF 13 sont visibles à environ - 0,4 ps et + 1,1 ps.

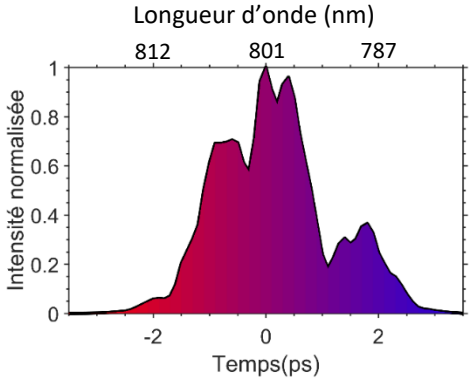


figure 6. 3 : Représentation de notre impulsion sonde à dérive de fréquence

Pour améliorer l'analyse et la modélisation des spectres DRASC rotationnels enregistrés par DRASC CPP rotationnelle, les mesures présentées dans la suite de ce chapitre ont été initialement réalisées dans des écoulements de N_2 et d'air à température ambiante. Ces mesures se sont ensuite poursuivies dans des écoulements inertes chauffés, puis dans des flammes de prémélange H_2/air.

6.2 Mesures en milieux non réactifs

Les premières mesures ont été réalisées à température ambiante sur deux fluides, N_2 et l'air. L'intérêt de ces configurations expérimentales réside dans le fait que la distribution de population se trouve sur les premiers niveaux rotationnels des molécules, ce qui permet de simplifier l'interprétation des spectres DRASC enregistrés et simulés. Les deux diagnostics de DRASC hybride fs/ps rotationnelle et de DRASC CPP rotationnelle ont été utilisés successivement pour comparer leurs performances. La configuration hybride développé dans ma thèse a également permis de comparer nos mesures avec celles référencées dans la littérature scientifique. En outre, les mesures réalisées en DRASC CPP rotationnelle ont été enregistrées pour différents délais de sonde, ce qui, à notre connaissance, n'avait jamais été reporté dans la littérature scientifique. Il est à noter que les spectres CPP issus des mesures présentées sont des mélanges des composantes Stokes et anti-Stokes des signaux de mesure et ils seront toutefois qualifiés de spectres DRASC dans la suite du mémoire par souci de cohérence avec l'étude de Kearney et al. [12].

6.2.1 DRASC rotationnelle en régime femtoseconde

Afin d'analyser les spectres DRASC CPP rotationnelle, quelques rappels sur les mesures DRASC rotationnelle en régime femtoseconde issus de la littérature sont introduites. Ces résultats sont par ailleurs présentés plus en détail dans le chapitre 1, section 1.3.1.1. En DRASC femtoseconde, le signal DRASC est résolu en temps. Pour ce faire, une impulsion sonde de ~100 fs est utilisée. L'évolution temporelle de l'intensité du signal DRASC pendant la relaxation du milieu est alors mesurée en balayant temporellement le délai de sonde.

Un exemple d'évolution du signal DRASC rotationnelle de l'air à 294 K en fonction du délai de l'impulsion sonde est présentée sur la figure 6. 4. Lors d'un processus d'interaction pompe/stokes, toutes les transitions rotationnelles se trouvent pratiquement en phase, ce qui produit une polarisation macroscopique élevée à l'instant initial de l'interaction. La polarisation diminue ensuite très rapidement car le grand nombre de fréquences dans le spectre Raman rotationnel va produire un déphasage rapide puis celle-ci va réapparaître périodiquement lorsque les cohérences rotationnelles reviennent en phase en raison de l'espacement

relativement uniforme entre les fréquences Raman rotationnelles de N_2 et O_2 (~ 4B, avec B la constante de rotation moléculaire). Pour N_2, la signature du spectre DRASC présente alors une alternance périodique de pics (appelés également résurgences) de faibles et de fortes intensités (figure 6. 4). Les pics de faible intensité se trouvent à t ≈ (2n+1)/8cB pour n = 0, 1, 2... alors que les pics de forte intensité se situent à t ≈ n/4cB pour n = 1, 2, 3...., c représentant la vitesse de la lumière dans le vide. Une analyse du comportement de l'équation décrivant la variation temporelle du signal DRASC (voir chapitre 1) montre en outre que les pics d'intensité élevée proviennent des termes cos(ω_Jt) de rephasage avec des signes égaux pour les J pairs et impairs. L'intensité des pics de faible intensité traduira simplement le rapport des poids statistiques des spins nucléaires pour les J impairs et pairs. Pour O_2 qui possède un spin nul pour les J impairs, la signature spectrale du signal DRASC sera constituée uniquement de résurgences intenses comme le montre la figure 6. 4.

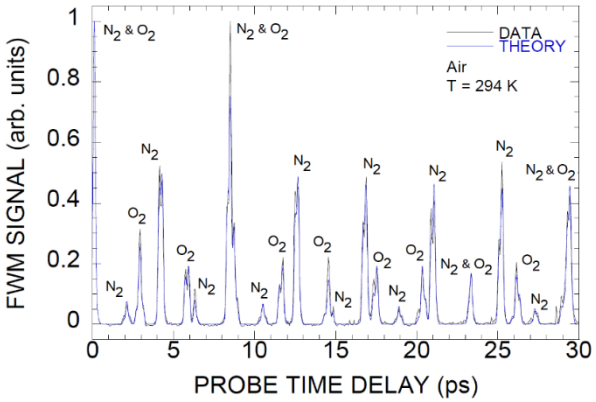


figure 6. 4 : Signal DFWM hors résonance fs résolu en temps mesuré dans de l'air à pression atmosphérique à 300 K [14]. Les récurrences rotationnelles de chaque molécule sont indiquées.

L'intensité et la forme de ces résurgences évoluant avec la température et la densité du milieu de mesure, c'est cette évolution qui permettra de remonter à l'information de température du milieu mesuré.

6.2.2 DRASC hybride fs/ps

La configuration expérimentale du dispositif optique utilisée pour effectuer les mesures est détaillée dans le chapitre 3. Pour rappel, la configuration DRASC hybride fs/ps rotationnelle repose sur l'utilisation d'une impulsion sonde picoseconde obtenue par un découpage spectral d'une impulsion femtoseconde afin d'en élargir sa durée temporelle. Cette méthode rejette une partie du spectre de l'impulsion femtoseconde et réduit à fortiori l'énergie de l'impulsion sonde. Ainsi, pour une énergie d'impulsion femtoseconde de 300 μJ, l'impulsion sonde produite en sortie du montage 4f aura une largeur temporelle de ~ 8,5 ps (FWHM) et une énergie proche de ~2 - 5 µJ. Ces valeurs sont obtenues pour une ouverture de fente de 850 µm, correspondant à une largeur spectrale de ~ 2 cm^{-1} (FWHM). Elles ont été définies pour reproduire des conditions expérimentales similaires à celles utilisées par Miller et al. [15]. L'efficacité du dispositif de découpe spectrale, de l'ordre de ~2 % est inférieure à l'efficacité obtenue par Miller (3,2%) mais elle reste suffisante pour obtenir des signaux DRASC avec un bon SNR. Une démonstration de faisabilité a ensuite été réalisée dans les écoulements analysés.

Les signaux DRASC de N_2 et d'air dispersés avec un réseau optique de 600 traits/mm (figure 6. 5a) se composent chacun d'un signal anti-Stokes situé dans le domaine des basses longueurs d'onde et d'un signal Stokes enregistré dans le domaine des hautes longueurs d'onde. Ces deux signaux se trouvent de part et d'autre du signal de diffusion élastique du signal anti-Stokes sur les molécules situé à 800 nm. Le spectre DRASC de N_2 consiste en une association périodique de pics d'intensité caractéristiques des différentes transitions rotationnelles et ayant des intensités évoluant selon une distribution de population de Boltzmann. Ces pics se trouvent de part et d'autre du signal de diffusion élastique situé à 800 nm. En revanche, le spectre

enregistré dans l'air montre une structure périodique modifiée. Celle-ci est la conséquence d'interactions constructives et destructives des spectres DRASC de N_2 et de O_2, chaque spectre présentant des structures périodiques légèrement décalées en longueur d'onde (différence de la constante moléculaire B entre N_2 et O_2). Un enregistrement du spectre DRASC de N_2 avec un réseau plus dispersif (1200 traits/mm) permet d'améliorer la séparation des différentes transitions rotationnelles paires et impaires, ce qui permet de retrouver les alternances d'intensité entre ces transitions (figure 6. 5b).

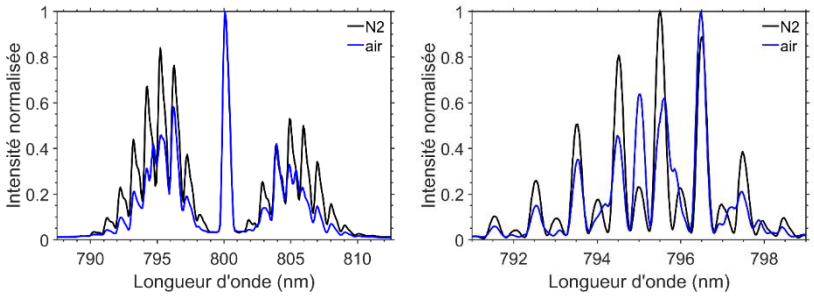


figure 6. 5 : Mesures DRASC hybride fs/ps à 300K.
(a) spectre complet (réseau 600tr/mm) (b) Partie Anti-Stokes du spectre (réseau 1200tr/mm)

Ces mesures préliminaires illustrent la prédisposition de notre dispositif de mesure à enregistrer les spectres DRASC avec une approche de DRASC hybride fs/ps rotationnelle.

6.2.3 DRASC CPP rotationnelle sur N_2

Le dispositif de mesure DRASC CPP rotationnelle a été initialement utilisé dans un écoulement de N_2. Une représentation du signal DRASC en fonction du délai de sonde et dans la gamme -1 - +10 ps a été réalisée en enregistrant successivement les signaux DRASC par incrémentation du délai de sonde avec un échelon de temps de 0,1 ps (figure 6. 6). Les énergies des impulsions Pompe, Stokes et Sonde sont fixées à 68, 90 et 250 µJ respectivement. L'enregistrement des signaux DRASC avec la caméra emCCD a nécessité l'utilisation de filtres optiques à densité neutre de manière à éviter toute saturation des pixels de la caméra. Sur la série de mesures représentées sur figure 6. 6, un filtre optique NG3 (Schott) de 3 mm d'épaisseur a été inséré sur le trajet du faisceau DRASC afin d'atténuer le signal DRASC de 98%. L'intensité intégrée du spectre DRASC est également reportée sur le graphique à gauche du spectrogramme.

Sur les représentations des signaux DRASC, un intense signal est visible entre – 0,5 et 1,5 ps. Cette zone de forte intensité correspond à la contribution non résonante du signal DRASC. Ce résultat est en accord avec la durée de l'impulsion sonde mesurée dans l'argon (~1,8 ps). Pour des délais plus importants, des structures « en dent de scie » apparaissent sur le spectrogramme. Ces structures se décalent progressivement du bleu vers le rouge au fur et à mesure du décalage temporel de l'impulsion sonde, dont la dispersion normale provoque le retard des composantes bleues par rapport aux composantes rouges.

L'impulsion sonde présentant une importante dérive de fréquence, pour chaque délai d'impulsion sonde, le signal DRASC s'organise autour du domaine de longueur d'onde de l'impulsion sonde recouvrant temporellement une résurgence. Tout comme en DRASC hybride fs/ps, le signal s'organise en deux parties de part et d'autre du domaine d'interaction. Ce domaine de longueur d'onde est bien plus large que la largeur spectrale des impulsions laser sonde utilisée en DRASC hybride fs/ps traditionnelle. La région de longueurs d'onde inférieure à ce domaine spectral contient la composante anti-Stokes du signal tandis que la région de longueurs d'onde supérieure à ce domaine spectral contient la composante Stokes.

Le positionnement des résurgences sur le spectre DRASC est alors repérable par les zones ne présentant pas de signaux, situées entre chaque zone porteuse de signal et repéré par des pointillées sur le spectrogramme figure 6. 6. 4 résurgences sont ainsi identifiées. Pour une résurgence donnée, au fur et à mesure de

l'augmentation du délai de l'impulsion sonde, ce sont d'abords les composantes rouges de l'impulsion sonde qui interagissent avec la résurgence, puis l'interaction se déplace progressivement vers les composantes bleues à cause du caractère « up-chirped » de l'impulsion. C'est ce qui explique que les signaux mesurés sur le spectrogramme sont « penchés » et partent des hautes longueurs d'onde vers les basses longueurs d'onde.

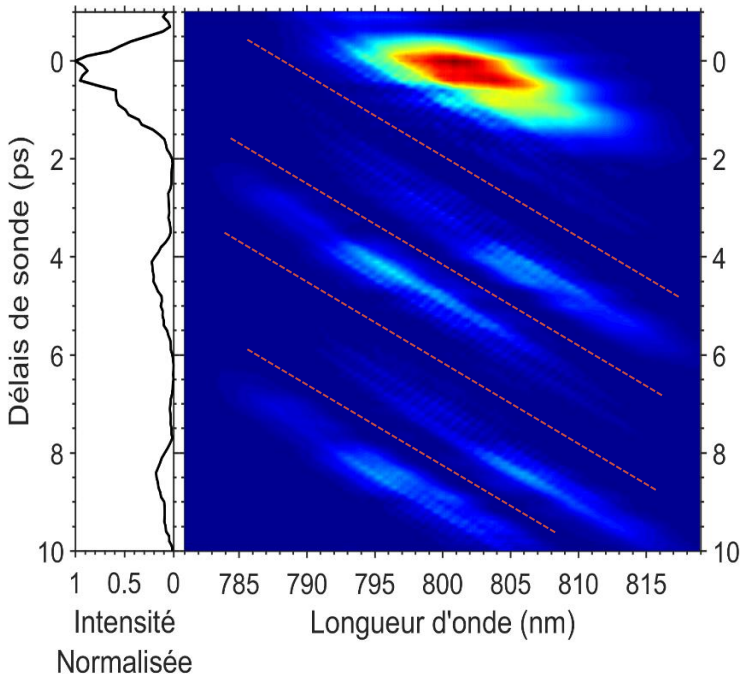


figure 6. 6 : Spectrogramme DRASC CPP rotationnelle de N_2 à 300 K et pression atmosphérique pour des délais de sonde compris entre - 1 et + 10 ps.

Afin d'exploiter plus en détail ce spectrogramme, trois spectres DRASC à trois délais d'impulsion laser sonde, 0 ps, +2,1 ps et +4,2ps sont tracés sur la figure 6. 7a, b et c. On observe alors que la forme du spectre DRASC dépend significativement du délai de l'impulsion sonde. Pour expliquer ce changement de forme, le signal DRASC enregistré en régime femtoseconde sur lequel est superposé notre impulsion sonde est tracé sur les figure 6. 7d, e, f. À chacun de ces délais, les résurgences rotationnelles de N_2 et de O_2 interagissant avec l'impulsion sonde (représentée en rouge) sont tracées en vert. Il est à noter que dans le cas particulier d'un dosage unique de N_2, seules les résurgences de N_2 seront sondées.

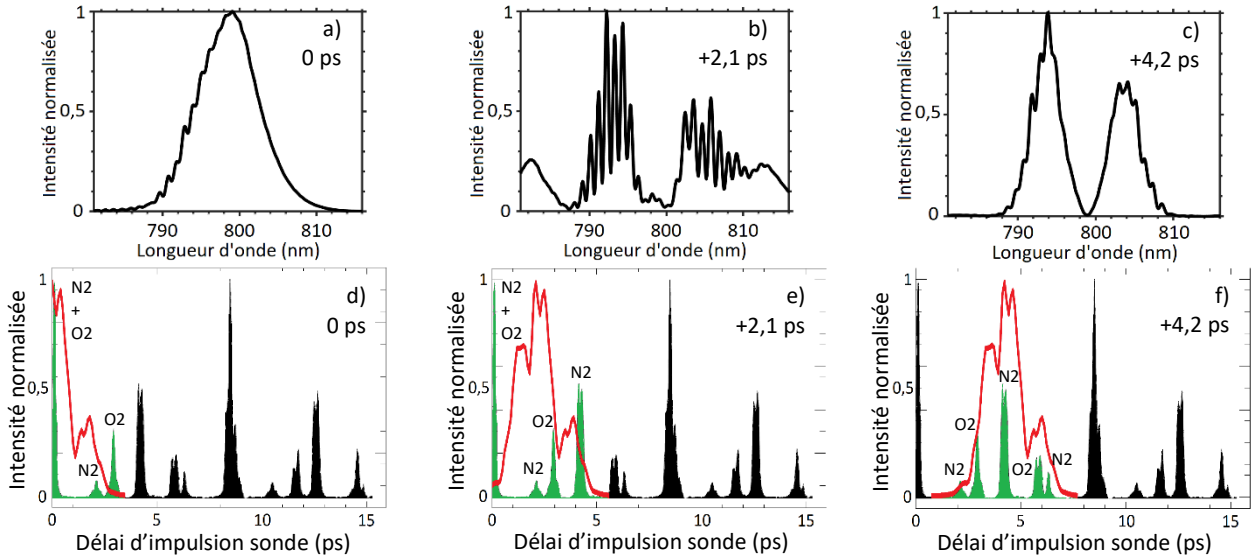


figure 6. 7 : Spectres DRASC CPP de N_2 pour trois délais de sonde (a : 0, b : +2,1 et c : +4,2 ps) à 300 K. Superposition du profil temporel de l'impulsion sonde et du signal DRASC enregistré en régime femtoseconde pour des délais d'impulsion sonde de 0 ps (d), +2,1 ps (e) et +4,2 ps (f).

Pour un délai de sonde nul (figure 6. 7a), la composante non-résonante du signal DRASC est majoritaire et réduit le discernement des structures provenant de la composante résonante du signal DRASC. Ces dernières sont toutefois visibles entre 790 et 800 nm (portion gauche du spectre). Après analyse du recouvrement du profil temporel de l'impulsion laser sonde avec les résurgences de N_2 (figure 6. 7d), ces structures résultent des résurgences localisées à 0 ps et plus faiblement à 2,1 ps. Comme ces résurgences sont sondées par la partie finale du profil temporel de l'impulsion sonde et que cette dernière présente une dérive de fréquence « up-chirped » (i.e. composantes dans le rouge précèdent ses composantes dans le bleu), l'observation des structures résonantes intervenant dans la partie gauche du spectre DRASC observé est conforme aux prévisions. Sur la partie du spectre DRASC où cohabitent les composantes résonantes et non-résonantes, aucune modulation des spectres DRASC CPP n'est observée. Ce constat tend à démontrer que les composantes résonantes et non-résonantes du signal DRASC n'interagissent pas de manière destructive entre-elles, ce que sera vérifié dans la suite de ce manuscrit.

L'augmentation du délai de l'impulsion va progressivement diminuer l'intensité de la composante non-résonante du signal DRASC. À partir d'un délai de ~2,5 ps, la composante non-résonante n'apparait plus dans les spectres DRASC.

Pour un délai de sonde de + 2,1 ps, le domaine de longueur d'onde se lequel le spectre DRASC est présent est étendu. Il est toutefois possible de diviser ce domaine en quatre zones de longueur d'onde, que nous allons décrire en prenant comme temps de référence le sens d'arrivée des longueurs d'onde de l'impulsion (i.e. des grandes longueurs d'onde vers les basses longueurs d'onde).

- La première zone concerne les longueurs d'onde supérieures à 810 nm. Sur cette zone subsiste la contribution non résonante du signal ainsi que les contributions Stokes de la résurgence à 0 ps.
- La seconde zone est située entre 800 et 810 nm. Elle résulte d'interactions entre les contributions anti-Stokes de la résurgence située à 0 ps et les contributions Stokes de la résurgence mineure située à 2,1 ps, résurgence sondée par le centre de l'impulsion sonde.
- La troisième zone, est située entre 788 et 798 nm. Le spectre qu'elle contient représente les interactions entre les contributions anti-Stokes de la résurgence située à 2,1 ps et les contributions Stokes de la résurgence située à 4,2 ps. Cette zone est plus intense que la seconde zone à cause de la distribution temporelle de l'intensité de notre impulsion sonde (figure 6. 7e).
- La dernière zone, regroupant les longueurs d'onde inférieures à 788 nm, provient des contributions anti-Stokes de la résurgence positionnée à 4 ,2 ps. Son absence d'interaction avec les contributions d'autres résurgences produit alors un spectre exempt d'oscillations.

Pour un délai d'impulsion laser sonde de 4,2 ps, seule la composante résonante DRASC subsiste. Le spectre est alors centré autour de 799 nm et présente de part et d'autre des composantes spectrales situées entre 799 et 810 nm et 790nm 799nm respectivement. Les signaux attendus dans les zones périphériques à ces deux domaines sont cependant difficilement discernables en raison de la dynamique limitée du capteur emCCD. Nous allons décrire ces zones en analysant le recouvrement entre les résurgences et l'impulsion sonde présentée sur la figure 6. 7f.

- La première zone de longueur d'onde (810-815 nm) est la résultante des contributions Stokes de la résurgence située à un délai de +2,1 ps. Le signal est alors de très faible intensité ce qui résulte de la faible intensité de notre impulsion sonde et de la faible intensité de cette résurgence en cette position temporelle.
- La seconde zone (799-810 nm) contient les contributions anti-Stokes de la résurgence située à +2,1 ps et Stokes de la résurgence située à +4,2 ps.

- La troisième zone (790-799 nm) contient les contributions anti-Stokes de la résurgence située à +4,2 ps et les contributions Stokes de la résurgence située à +6,3 ps.
- La dernière zone (790-795 nm) contient les contributions anti-Stokes de la résurgence située à +6,3 ps. Le signal DRASC généré est de faible intensité ce qui est le résultat de la faible intensité du profil temporel de l'impulsion sonde et de la relative faible intensité de cette résurgence. Elle est toutefois davantage visible que la première zone.

Afin de compléter l'analyse de l'évolution de la forme du spectre DRASC CPP avec le délai d'impulsion laser sonde, un délai de sonde particulier de +6 ps a été examiné. D'une manière générale, le spectre DRASC mesuré à ce délai de sonde est peu intense comparé aux signaux DRASC centrés sur les résurgences de forte intensité, ce qui est visible sur le spectrogramme présenté sur la figure 6. 6. En effet, à un délai de sonde de +6 ps, l'impulsion sonde est centrée sur la résurgence de l'azote à 6,3 ps, et ses bords de faible intensité recouvrent les résurgences situées à + 4,2 ps et + 8,4 ps (Figure 6. 8a). Cette résurgence sondée par le centre de l'impulsion est de faible intensité par rapport aux résurgences sondées par les bords de l'impulsion. Ce rapport entre intensité de l'impulsion sonde et intensité de la résurgence est visible dans le spectre DRASC (Figure 6. 8b), où les parties extérieures du signal (<790 nm et >810 nm) sont relativement intenses. Ces parties du signal DRASC proviennent respectivement des contributions anti-Stokes de la résurgence située à + 4,2 ps et des contributions Stokes de la résurgence située à + 8,4 ps. Le domaine de longueur d'onde situé entre 790 et 800 nm est constituées par les contributions Stokes de la résurgence à 8,4 ps et anti-Stokes de la résurgence à 6,3 ps. Le domaine de longueur d'onde situé entre 800 et 810 nm est constitué par les contributions Stokes de la résurgence à 6,3 ps et par les contributions anti-Stokes de la résurgence à 4,2 ps. Sur cette figure, la partie centrale située entre 790 et 800 nm est plus intense que celle située entre 800 et 810 nm. Ce rapport d'intensité s'explique par la plus grande intensité de la sonde recouvrant la résurgence à + 8,4ps comparé à la résurgence à + 4,2ps.

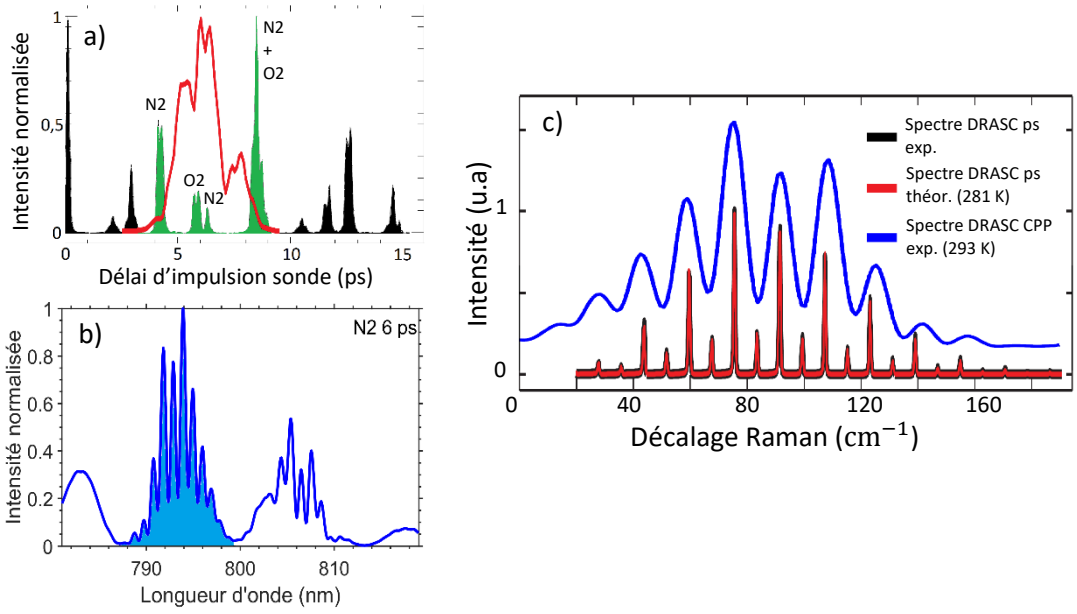


Figure 6. 8 : Examen du signal DRASC obtenu avec un délai d'impulsion laser sonde de +6 ps dans de l'azote
a) Recouvrement entre le profil temporel de l'impulsion laser sonde et les résurgences des molécules d'azote et d'oxygène mesurées par DRASC femtoseconde pure.
b) Spectre DRASC CPP.
c) Correspondance entre spectre DRASC CPP et spectre DRASC rotationnel picoseconde résolu [16].

Il est remarqué sur la Figure 6. 8b., pour la partie surlignée en bleu, une définition des structures avec un écartement fréquentiel particulier qui, lorsqu'il est reporté sur un spectre DRASC rotationnel traditionnel,

indique que ces pics correspondent aux transitions rotationnelles Raman (Figure 6. 8c.), dont l'intensité dépend de la distribution de population sur chaque état rotationnel.

Après analyse des contributions responsables de chacune des quatre zones de longueur d'onde identifiées à +2,1 et +4,2 ps, il est observé que les zones provenant du sondage d'une seule résurgence présentent peu de structures. De même, les structures observées dans le domaine spectral où plusieurs résurgences interagissent sont le résultat d'interactions entre leurs contributions respectives.

Afin d'estimer l'effet de la position physique respective des impulsions pompe, Stokes et sonde ainsi que de leur forme spectro-temporelle sur la reproduction dans le temps du profil spectral du signal DRASC à différents instants, des enregistrements de signaux DRASC ont été réalisés sur des intervalles de temps de plusieurs semaines et ceux-ci sont reportées sur la figure 6. 9.

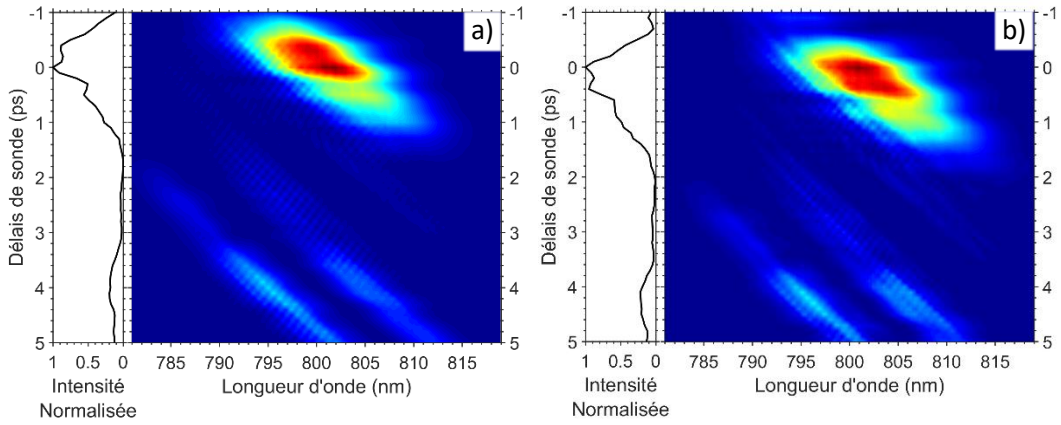


figure 6. 9 : Spectrogrammes du signal DRASC de N_2 mesurés en fonction du délai de l'impulsion sonde à trois semaines d'intervalle.

Sur partie gauche de chaque spectrogramme, le profil temporel du signal intégré en longueur d'onde fonction du délai de l'impulsion sonde montre un double pic espacé de 0,4 ps dans la région présentant un délai d'impulsion sonde nul. L'existence de ce double pic tient son origine à la forme temporelle de l'impulsion sonde qui présente également un double pic (figure 6. 2).

Une analyse comparative des deux profils montre cependant que la position maximale du profil peut osciller entre ces deux extrema ce qui amène à une imprécision sur la position du délai d'impulsion sonde nulle pendant les expériences. Alors que la figure 6. 9.a présente un délai d'impulsion sonde nul sur la position du second pic, le délai de l'impulsion sonde sur le profil de la figure 6. 9.b est positionné sur le premier pic. De la même façon, un décalage en longueur d'onde de 1,95 nm, en grande partie lié aux réglages expérimentaux (et notamment à l'orientation du faisceau DRASC dans le spectrographe) est observé. Pour permettre une simulation des spectres DRASC, ces deux sources d'imprécision seront prises en compte lors du post-traitement des données.

Pour illustration, les spectres DRASC correspondant aux délais d'impulsion sonde de 0, +2,1 et +4,2 ps ont été extraits des deux spectrogrammes et sont présentés sur la figure 6. 10. Pour chaque délai, le profil des spectres DRASC est conservé entre les deux séries de mesures. Les spectres mesurés à un délai d'impulsion sonde égal à 2,1 ps semblent toutefois plus enclin à présenter des différences de forme significatives. Ce résultat est la conséquence de la faible intensité de la résurgence à ce délai de sonde ainsi qu'à la composante non résonante du signal DRASC subsistant. Moyennant un recalage du délai de l'impulsion sonde ainsi que de sa position spectrale, la variabilité des spectres mesurés reste toutefois faible et une bonne reproductibilité des signaux de mesures est à souligner.

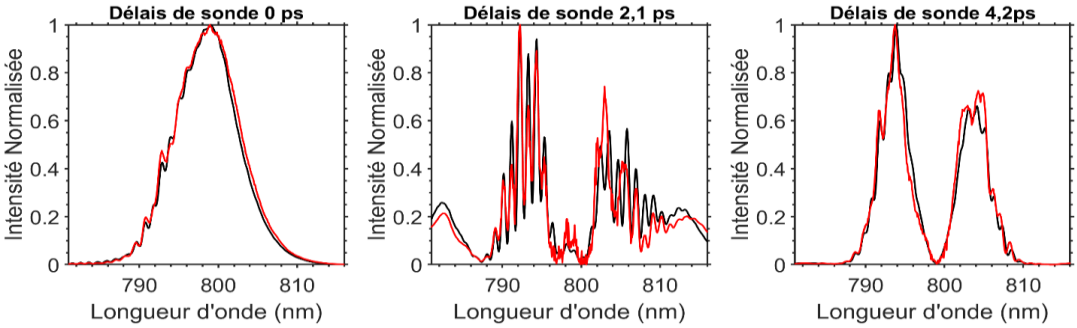


figure 6. 10 : Comparaison des spectres DRASC mesurés à 15 jours d'intervalle à trois délais de sonde.

Une fois l'évolution des spectres DRASC ainsi que la reproductibilité des mesures effectuées lors du sondage d'une seule molécule, le profil des spectres DRASC provenant de l'excitation cohérente de deux molécules sondes simultanément peut être entreprise.

6.2.4 DRASC CPP rotationnelle dans l'air

Dans le cas de analyse d'un milieu multi-composant, là où la DRASC CPP rovibrationnelle donnera un signal caractéristique de l'interaction cohérente des faisceaux lasers avec les transitions rovibrationnelles d'une seule molécule sonde, la DRASC CPP rotationnelle produira un signal représentatif des interactions cohérentes des faisceaux laser incidents avec les transitions rotationnelles appartenant aux molécules composant le milieu analysé. En effet, les fréquences des transitions rotationnelles des différentes molécules sont localisées dans un domaine restreint en longueur d'onde de par les constantes de rotation B qui restent voisines les unes des autres (quelques cm^{-1}). Pour illustration, lors d'une combustion aérobie, les molécules sonde contenues dans le fluide seront majoritairement N_2, O_2, H_2O, CO_2 ainsi que diverses molécules composant le combustible. Plutôt que de travailler initialement sur un tel milieu, les mesures DRASC présentées dans cette section ont été limitées à l'analyse du comportement de O_2 sur les signaux DRASC lorsque celle-ci est mélangée dans de l'azote (cas de l'air).

Les spectres DRASC enregistrés à 300 K et à pression ambiante dans l'air sont comparés avec ceux mesurés le même jour sur N_2 (figure 6. 11). Les spectres DRASC de N_2 sont tracés en noir tandis que ceux de l'air sont en bleu. Chaque spectre représente le signal DRASC moyenné sur 2000 spectres instantanés. Les délais de l'impulsion sonde utilisés pour enregistrer les spectres de N_2 et de l'air sont indiqués sur la figure 6. 11.

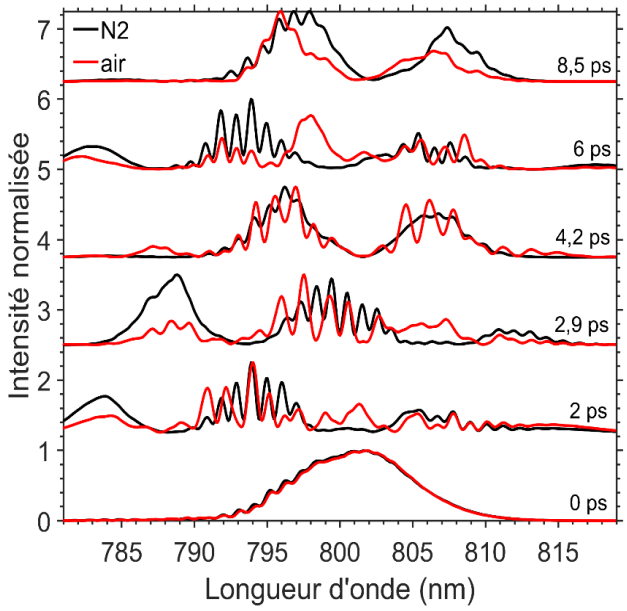


figure 6. 11 : Comparaison des spectres DRASC CPP rotationnel de N_2 (courbe noire) et de l'air (courbe rouge) pour plusieurs délais d'impulsion de sonde.

Afin d'interpréter la forme des spectres enregistrés, les positions mesurées en DRASC pure femtoseconde des résurgences Raman rotationnelles de N_2 et de O_2 entre 0 et 11 ps sont résumées ci-dessous :

- Azote: 0 ps ; 2,1 ps ; 4,2 ps ; 6,3 ps ; 8,4 ps ; 10,5 ps.
- Oxygène: 0 ps ; 2,9 ps ; 5,7 ps ; 8,5 ps.

Pour un **délai d'impulsion sonde de 0 ps**, les signaux DRASC mesurés sur N_2 et sur l'air sont similaires. En effet, à ce délai, l'impulsion sonde interagit principalement avec les résurgences de N_2 et O_2 localisées à 0 ps et marginalement avec la résurgence située à 2,1 ps (N_2). Le signal DRASC est alors assimilé à une composante non-résonante intense représentée sur la figure 6. 11 par une enveloppe continue sur lequel vient se superposer un signal résonant faible représenté par de petites structures s'étalant entre 790 et 800 nm. Comme ces structures sont faibles et que la concentration de O_2 est quatre fois plus faible que celle de N_2, ces petites structures proviennent essentiellement de l'excitation de N_2, celles de O_2 étant alors noyés dans le signal non-résonant.

Pour un **délai de sonde de +2 ps**, l'impulsion sonde interagit majoritairement avec les résurgences situées à 2,1 ps (N_2) et 2,9 ps (O_2) et plus marginalement avec les résurgences à 0 ps (N_2 et O_2) et 4,2 ps (N_2). Le spectre DRASC global mesuré peut alors être considéré comme la résultante de plusieurs signaux DRASC émis dans des domaines spectraux distincts représentatifs des zones d'apparition des différents modes d'interaction entre l'impulsion sonde et les résurgences de N_2 et de O_2 :

- Entre 813 et 819 nm, le spectre DRASC est produit par les résurgences de N_2 et de O_2 situées à 0 ps ainsi que par la composante non-résonante.
- Entre 804 et 813 nm, les contributions Stokes de la résurgence de N_2 située à 2,1 ps sont observées. Cette partie du spectre est d'ailleurs peu sensible au fait de travailler avec du N_2 pur ou avec de l'air.
- Entre 804 et 798 nm, aucun signal n'est visible dans le cas de N_2 contrairement au cas de l'air. Dans ce dernier cas, une partie des contributions Stokes de la résurgence située à 2,9 ps est visible. Certaines contributions provenant de O_2 vont interagir constructivement avec celles de N_2 (pics à 794 et 791 nm), tandis que d'autres vont interagir de manière destructive (pics à 796 et 793 nm). La présence des contributions Stokes de la résurgence de N_2 à 4,2 ps explique la présence de structures intenses dans le spectre de N_2, celles-ci provenant des interactions entre les résurgences à 2,1 et 4,2 ps.
- Entre 788 et 781 nm, les spectres de N_2 et de l'air restent similaires. Dans les deux cas, la résurgence à 4,2 ps (contribution anti-Stokes de N_2) produit le spectre observé.

Pour un **délai de sonde de + 2,9 ps**, le spectre DRASC présente les mêmes caractéristiques que le spectre DRASC mesuré à 2 ps, mais un décalage en longueur d'onde est observé. Les contributions Stokes et anti-Stokes de la résurgence de O_2 à 2,9 ps y sont plus facilement identifiables. En effet, l'impulsion sonde est maintenant centrée sur la résurgence de O_2, ce qui augmente sa contribution et diminue relativement celle produite avec la résurgence de N_2 située à 2,1 ps. La séparation entre les contributions Stokes et anti-Stokes est également visible sur le spectre de l'air à 801,5 nm.

Pour un **délai de sonde de + 4,2 ps**, l'effet des résurgences de O_2 situées à 2,9 et 5,7 ps crée des interactions avec la résurgence de N_2 située à 4,2 ps. Le spectre se compose alors de quatre contributions principales :

- Entre 819 et 810 nm, les contributions Stokes de la résurgence de O_2 située à 2,9 ps sont visibles.
- Entre 810 et 801 nm, le spectre provient des interactions entre la contribution Stokes de la résurgence de N_2 (4,2 ps) et la contribution anti-Stokes de la résurgence de O_2 (2,9 ps).

- Entre 801 et 790 nm, la forme du spectre s'assimile aux interactions entre la contribution anti-Stokes de la résurgence de N_2 (4,2 ps) et la contribution Stokes de la résurgence de O_2 (5,7 ps).
- Entre 790 et 785 nm, la contribution anti-Stokes de la résurgence de O_2 apparait sur le spectre (5,7 ps).

Les contributions de O_2 situées aux extrema du spectre DRASC sont relativement imperceptibles. Leurs contributions respectives, visibles dans les domaines 801 - 810 et 790 - 801 nm devraient être du même ordre de grandeur en intensité. Pourtant, leur effet respectif sur le spectre DRASC reste important ce qui amène à l'apparition d'intenses structures.

Afin d'apporter une meilleure compréhension des contributions des différentes résurgences à des délais d'impulsion laser sonde de + 6 et + 8,5 ps, la figure 6. 12 illustre le recouvrement des résurgences pour ces deux délais. Ainsi, pour un **délai d'impulsion laser sonde de + 6 ps**, le spectre enregistré dans l'air se compose de trois principales contributions :

- Entre 819 et 813 nm, la contribution Stokes de la résurgence de l'azote située à 4,2 ps est à l'origine du spectre observé.
- Entre 813 et 788 nm, le signal est la résultante de plusieurs résurgences. Il est possible de séparer ce domaine spectral en sous-domaines de largeur spectrale plus faible, où les contributions majeures des différentes résurgences peuvent être identifiées. Les bornes de ces domaines sont toutefois indicatives.
    - Entre 813 à 803 nm, la contribution anti-Stokes de la résurgence de N_2 située à 4,2 ps ainsi que la contribution Stokes des résurgences de N_2 et de O_2 situées respectivement à 6,3 ps et 5,7 ps produisent le spectre DRASC.
    - Entre 803 et 795 nm, la contribution anti-Stokes de la résurgence de O_2 située à 5,7 ps ainsi que la contribution anti-Stokes de la résurgence de N_2 à 6,3 ps interagissent pour produire le signal observé.
    - Entre 795 et 788 nm, le spectre observé est la résultante des interactions entre la contribution anti-Stokes de la résurgence de N_2 située à 6,3 ps et la contribution Stokes de la résurgence de N_2 située à 8,4 ps.
- Entre 788 et 781 nm, la contribution anti-Stokes des résurgences de N_2 et de O_2 situées à 8,5 ps produisent le signal observé.

Pour un **délai d'impulsion laser sonde de + 8,5 ps**, le spectre mesuré dans l'air se compose de quatre contributions :

- Entre 819 et 813 nm, la contribution Stokes de la résurgence de N_2 située à 6,3 ps est à l'origine du signal observé. Ce signal est difficilement visible sur la figure 6. 11, mais l'effet de sa contribution anti-Stokes sur le domaine suivant apparait clairement.
- Entre 813 et 802 nm, la contribution Stokes des résurgences de O_2 et de N_2 situées à 8,5 ps ainsi que la contribution anti-Stokes de la résurgence de N_2 à 6,3 ps interagissent pour former le signal observé.
- Entre 802 et 790 nm, la contribution anti-Stokes des résurgences de O_2 et de N_2 situées à 8,4 et 8,5 ps ainsi que la contribution Stokes de la résurgence de N_2 situé à 6,3 ps interagissent pour former le signal observé.
- Entre 790 et 781 nm, la contribution anti-Stokes de la résurgence de N_2 située à 6,3 ps produit le signal observé. Le spectre est davantage visible sur les mesures réalisées sur N_2. Le spectre de N_2 présente de plus fortes structures que celles détectées avec l'air. Des interactions supplémentaires

provenant de O_2, tout comme un léger décalage de l'impulsion sonde, peuvent être responsables de cette différence de comportement.

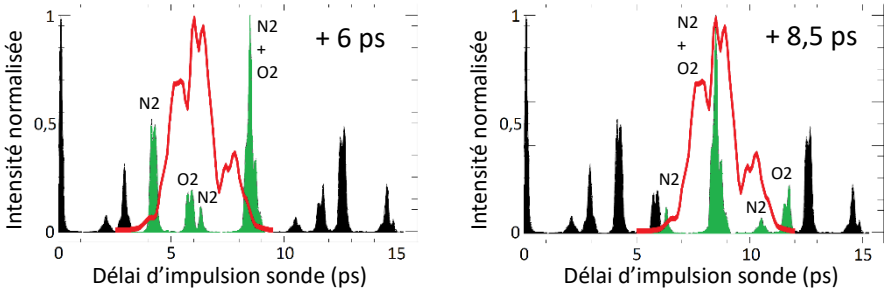


figure 6. 12 : Recouvrement temporel entre le profil de l'impulsion sonde (rouge) et les signal DRASC résolu en temps (noir et vert) [14]. Les résurgences couvertes par l'impulsion sonde sont représentées en vert. a) à un délai de + 6 ps ; b) à un délai de + 8,5 ps

Suite à l'analyse de la forme des spectres DRASC/DRSC mesurés dans N_2 et l'air, il est alors possible de dégager plusieurs constatations :

- Les composantes résonantes et non-résonantes des signaux DRASC/DRSC n'interagissent pas de manière destructive. Cette hypothèse semble vérifiée par le fait qu'à un délai de sonde de 0 ps, le spectre DRASC ne présente pas les grandes structures observées en DRASC CPP rovibrationnelle.
- La présence de structures distinctes provient des interactions entre deux résurgences provenant de molécules différentes ou de la même molécule mais étant nécessairement séparées temporellement. Ce constat fait suite aux observations réalisées à différents délais de sonde. Dès lors qu'une partie du signal DRASC provient de l'interaction de l'impulsion sonde avec une seule résurgence, ce signal ne présente pas ou très peu de structures (voir les exemples situés dans le domaine 781 - 787 nm à +6 ps dans l'air et dans N_2 et à 2ps dans N_2).
- Les spectres mesurés à iso-délai avec O_2 présent, sont de formes différentes à ceux mesurés sur N_2. Une estimation de leur concentration relative est alors envisageable.

6.2.5 Dépendance énergétique

Afin d'évaluer les énergies maximales des impulsions incidentes permettant de produire un spectre DRASC exempt de saturation, une étude expérimentale de l'effet de l'énergie des impulsions sur le profil du spectre DRASC et des spectres des impulsions incidentes a été réalisée. L'énergie des trois impulsions incidentes a été ajustée avec des atténuateurs optiques combinant une lame $\lambda/2$ et un polariseur. L'atténuateur optique servant à ajuster l'énergie de l'impulsion sonde est positionné avant le passage dans le barreau de verre. Le domaine des énergies des impulsions Stokes, pompe et sonde étudié est respectivement égal à 10 – 82 µJ, 10 -66 µJ et 100 – 200 µJ.

Les spectres des trois impulsions incidentes pour les énergies maximales et minimales utilisées, ont été initialement comparés (figure 6. 13). Les spectres des impulsions Stokes et Pompe restent similaires à grande et faible énergie. Le spectre de l'impulsion sonde change légèrement en forme. Cette évolution, déjà observée en DRASC CPP rovibrationnelle par plusieurs auteurs avec une impulsion de longueur d'onde similaire (chapitre 1, partie 1.1.2.3.2) reste toutefois faible dans notre étude. Elle provient essentiellement des phénomènes d'absorption et des effets non-linéaires produits lors du passage de l'impulsion sonde dans le barreau de verre dispersif. Dans notre étude, le spectre de l'impulsion sonde conserve sa largeur spectrale et voit ses modulations s'accentuer légèrement. Ces effets non-linéaires provoquent par ailleurs un changement de polarisation de l'impulsion sonde, qui perd sa polarisation linéaire au profit d'une polarisation elliptique à 30°. Celle-ci est alors corrigée en utilisant une lame $\lambda/4$ après le barreau de verre.

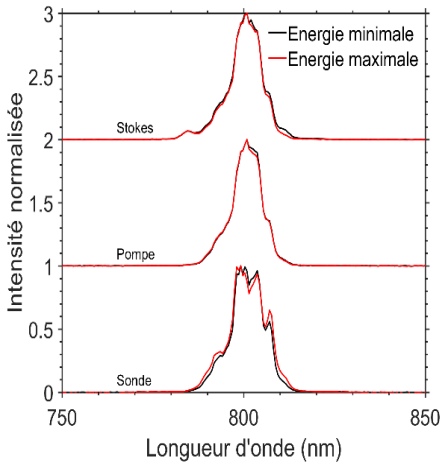


figure 6. 13 : Evolution des spectres des impulsions excitatrices au volume d'interaction DRASC pure rotationnelle à deux énergies (Stokes : 10 et 82 µJ ; pompe : 10 et 66 µJ, sonde : 100 et 200µJ)

En second lieu, le spectre DRASC produit pour différents couples d'énergies et pour deux délais d'impulsion sonde a été analysé. Les spectres DRASC enregistrés à un délai d'impulsion sonde de 0 ps permettent d'observer l'impact des énergies des impulsions incidentes sur la forme du spectre DRASC majoritairement constituée de la composante non-résonante, tandis que les spectres DRASC mesurés à un délai de sonde de 2,5 ps représentent majoritairement la composante résonante du signal DRASC. Ces mesures sont représentées sur la figure 6. 14.

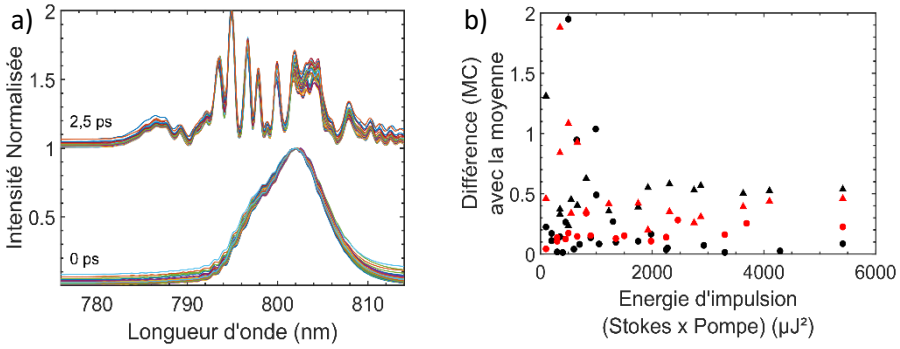


figure 6. 14 : Effet de l'énergie des impulsions incidentes sur la forme des spectres DRASC rotationnels.
a) Evolution de la forme des spectres DRASC pour deux délais de sonde et pour des énergies d'impulsions Stokes, pompe et sonde variant de 10 à 82 µJ, 10 à 66 µJ et 100 à 200 µJ respectivement.
b) Evolution de la différence par moindres carrés entre le spectre DRASC mesuré et la moyenne des spectres mesurés en fonction du produit de l'énergie des impulsions Stokes et pompe et deux énergies de sonde : 200 µJ (noir) et 100 µJ (rouge). Spectres DRASC mesurés à un délai d'impulsion sonde de 0 ps (●) ; Spectres DRASC mesurés à un délai d'impulsion sonde de 2,5 ps (▲).

La figure 6. 14a présente les spectres DRASC de l'air enregistrés à ces différentes énergies pour les deux délais. Les spectres DRASC mesurés à 0 ps ou à + 2,5 ps présentent une faible variation en forme quelque-soit l'énergie injectée dans le volume de mesure. Toutefois, le signal DRASC dans le domaine de quelques nm centré autour de 804 nm, présente une plus grande variabilité de forme pour le délai de +2,5 ps. Étant donné ce domaine de longueur d'onde, cette partie du spectre provient de l'interaction entre la contribution Stokes de la résurgence de O_2 située à 2,9 ps et la contribution anti-Stokes de la résurgence de N_2 à 2,1 ps. Ces deux résurgences étant temporellement proches, leur interaction s'en trouve amplifiée ce qui produit une plus grande variabilité de forme.

La figure 6. 14b synthétise l'effet des énergies incidentes sur la forme des spectres DRASC. Sur cette figure est tracée l'évolution de la différence estimés par la méthode des moindres-carrés entre le spectre DRASC moyen provenant de la série des mesures instantanées et les spectres DRASC mesurés pour chaque couple

d'énergie. Les mesures tracées en rouge correspondent à des mesures obtenues avec une énergie d'impulsion sonde de 100 µJ tandis que les mesures en noir correspondent à des mesures effectuées avec une énergie d'impulsion sonde de 200 µJ. Ces mesures permettent alors de conclure qu'une augmentation en énergie des impulsions incidentes ne change pas (ou très faiblement) la forme des spectres DRASC.

6.2.6 Polarisation de l'impulsion Sonde

Comme spécifié précédemment, les spectres DRASC CPP rotationnelle sont constitués d'une composante résonante et d'une composante non-résonante. De nombreuses études DRASC ont mis en avant la suppression de la composante non-résonante du signal en agissant sur la polarisation des impulsions incidentes et en analysant le signal DRASC avec un polariseur (chapitre 1). En rotation pure, ces études ont été uniquement effectuées en régime nanoseconde. Le schéma de polarisation retenu consiste à tourner la polarisation de l'impulsion sonde de 60° par rapport aux impulsions pompe et Stokes et d'analyser le signal DRASC avec un polariseur orienté à -60° [17]. Suite au constat d'absence d'interactions destructives entre les composantes résonante et non-résonante des spectres DRASC CPP rotationnelles, cette géométrie de polarisation a été retenue et utilisée. Les résultats sont présentés sur la figure 6. 15, où les spectrogrammes des signaux DRASC de N_2 avec et sans composante non-résonante sont comparés.

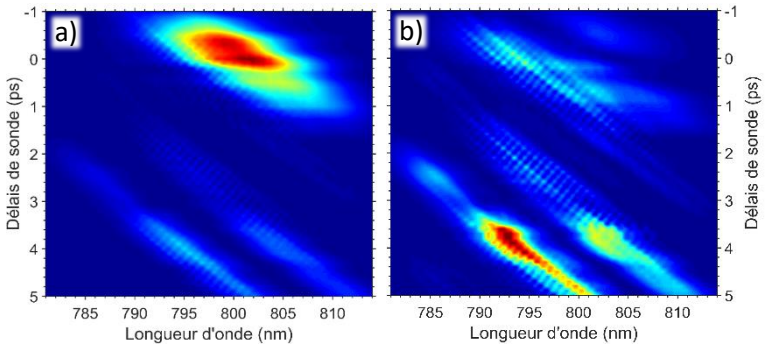


figure 6. 15 : Comparaison entre un spectrogramme DRASC mesurée dans de l'azote pour trois schémas de polarisation différents.
a) configuration de polarisation parallèle des impulsions laser excitatrices sans filtrage du signal DRASC
c) configuration de polarisation des impulsions Stokes et pompe parallèle, Sonde à 60°, filtrage à -60° du signal DRASC.

Le spectrogramme de gauche provient de mesures réalisées en polarisation parallèle tandis que le spectrogramme de droite est issu de mesures effectuées avec une polarisation sonde à 60°. Il est clairement observé que la composante non-résonante du spectre DRASC, située autour du délai d'impulsion sonde nul, est absente dans les mesures utilisant le schéma de polarisation sonde à 60°. Cette suppression de la composante non-résonante permet alors une visualisation détaillée de la composante résonante pour ce même délai, situation impossible à réaliser en polarisation parallèle. Cette configuration permet donc d'effectuer des mesures DRASC avec un court délai d'impulsion sonde.

Cependant, la polarisation de l'impulsion sonde et l'ajout d'un analyseur sur le trajet du signal DRASC réduit également l'intensité du signal DRASC ce qui peut dans certains cas représenter une contrainte. Dans nos expériences, la détection des signaux DRASC pour des délais d'impulsion sonde compris entre -1 et + 5 ps demande l'insertion de densités optiques neutres pour éviter de saturer le capteur CCD. Dans le cas d'une configuration de polarisation parallèle, deux filtres optiques (*NG5, Schott, épaisseur 2 mm*) sont insérés sur le trajet du signal DRASC pour obtenir une atténuation de l'ordre de 99 % avant entrée dans le spectrographe Pour la configuration de la polarisation sonde à 60°, seul un filtre (*NG11, Schott, épaisseur 1 mm*) est inséré sur le trajet du signal DRASC pour obtenir une atténuation de ~25 %. Un rapport de réduction du signal DRASC entre les deux configurations est alors estimé à 8.

La comparaison entre les spectres DRASC en configuration de polarisation parallèle et polarisation de sonde à 60° à faible délai d'impulsion sonde permet d'observer l'interaction entre les signaux résonant et non-résonant. Pour illustration, les spectres DRASC enregistrés dans ces deux configurations à des délais de sonde de - 0,5 ps, 0 ps, 0,5 ps sont présentés sur la figure 6. 16.

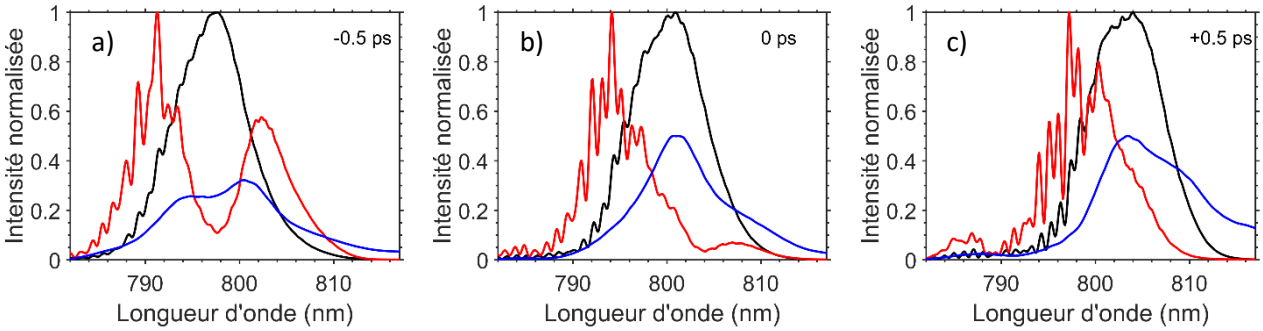


figure 6. 16 : Effet du schéma de polarisation à courts délais d'impulsion sonde : interaction avec la partie non résonante du signal DRASC. Les spectres noirs ont été mesurés en configuration de polarisation parallèle, les spectres rouges en configuration de polarisation de l'impulsion sonde à 60°. Les spectres tracés en bleu ont été enregistrés dans de l'argon et sont donc constitués de signal purement non résonant.

Pour le délai de -0,5 ps (figure 6. 16a), les contributions Stokes et anti-Stokes sont directement visibles et identifiables. Des structures apparaissant sur la forme du spectre sont observées uniquement du côté des basses longueurs d'onde, celles-ci étant positionnées aux mêmes longueurs d'onde que les structures visibles sur le spectre enregistré en polarisation parallèle. En revanche, aucune structure n'apparait sur la partie Stokes du signal DRASC. Ce constat semble confirmer que ces structures proviennent d'interactions entre les signaux créés par le recouvrement de l'impulsion sonde avec différentes résurgences Raman rotationnelles. L'affaiblissement de la partie Stokes observée suite à une augmentation du délai de sonde (figure 6. 16b et c) provient du déplacement du domaine de fréquence contenu dans l'impulsion sonde interagissant avec la résurgence située à 0 ps vers les longueurs d'onde élevées. Au fur et à mesure de l'augmentation du délai de l'impulsion sonde, les structures présentes sur le domaine de basse longueur d'onde du spectre deviennent de plus en plus intenses, ce qui confirme l'hypothèse de l'origine de ces structures.

Une étude des spectres DRASC enregistrés avec une polarisation d'impulsion sonde de 60° a donc permis d'éclaircir notre compréhension des liens existants entre les composantes résonantes et non-résonantes. Toutefois, la réduction de l'intensité du signal DRASC a conduit, dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit de thèse, à poursuivre nos mesures avec une configuration de polarisation parallèle.

6.2.7 Mesures à température modérée

Afin d'étudier la sensibilité à la température des signaux DRASC CPP rotationnelle, des enregistrements de spectres DRASC ont été réalisés dans des écoulements de N_2 et l'air chauffés à des températures maximales de 700 K. Ce niveau de température est obtenu par utilisation d'un réchauffeur thermique, dont son principe a été détaillé dans le chapitre 3.

La variation en intensité des signaux DRASC enregistrés à plusieurs délais de sonde a été d'abord examinée. Cette étude a été réalisée pour des délais d'impulsion sonde compris entre 2 et 10 ps. En effet, à des délais inférieurs, la composante non résonante correspond à la composante majoritaire du signal DRASC empêchant alors une analyse détaillée de la composante résonante. Les résultats de ces mesures sont présentés sur les figure 6. 17 où l'évolution de l'intensité maximale des signaux DRASC mesurés à 400, 500, 600 et 700 K en fonction du délai de sonde est comparée. La figure 6. 17a détaille les résultats obtenus sur N_2 et la figure 6. 17b ceux enregistrés sur l'air.

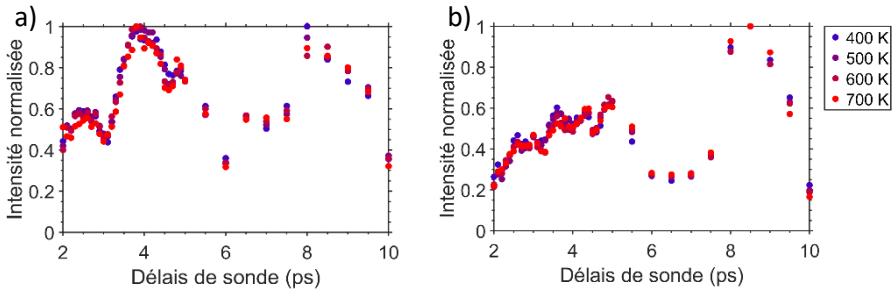


figure 6. 17 : Evolution de l'intensité maximale des signaux DRASC à différentes températures en fonction du délai de l'impulsion sonde. a) Spectres DRASC mesurés dans de l'azote, b) Spectres DRASC mesurés dans de l'air

Le premier constat, déjà établi lors de l'analyse des signaux DRASC enregistrés à 300K, est que le signal DRASC change de forme selon qu'il est enregistré dans N_2 et dans l'air. L'ajout de résurgences relatives à O_2, à des délais de sonde de 0, 2,9 et 5,8, réduit les variations d'intensité du signal DRASC lorsque le délai de sonde est inférieur à 6 ps. Une analyse détaillée de l'ensemble des mesures a permis d'isoler deux délais de sonde centrés principalement sur les principales résurgences de N_2, pour lesquels les spectres DRASC réunissent des conditions favorables en termes d'intensité et de sensibilité à la température. Ces délais sont situés à 4,2 et 8,5 ps. Les spectres DRASC enregistrés à ces deux délais de sonde pour les quatre températures retenues sont présentés sur la figure 6. 18.

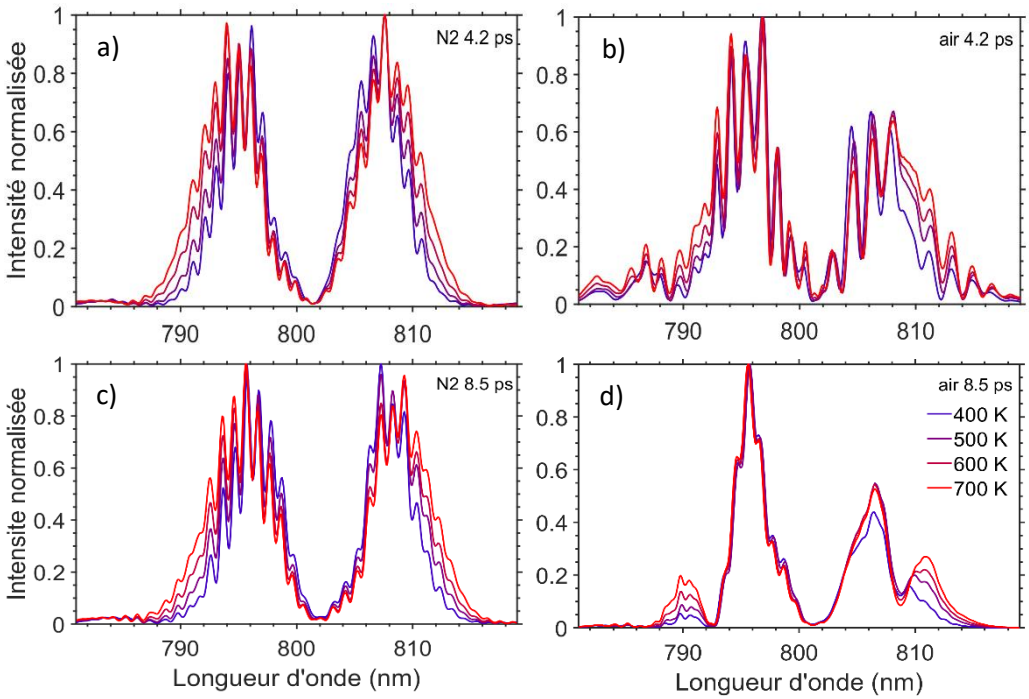


figure 6. 18 : Sensibilité des spectres DRASC à la température à des délais de sonde de 4,2 ps (a, b) et 8,5 ps (c, d), mesurés dans N_2 (a, c) et dans l'air (b, d).

Comme explicité précédemment, les structures observées sur les spectres de N_2 (figure 6. 18a et figure 6. 18c) sont obtenues suite aux interactions entre le signal résonant créé par les résurgences sondées par la partie centrale de l'impulsion sonde (4,2 et 8,5 ps) et le signal résonant créé par les résurgences sondées par les extrémités du spectre de l'impulsion sonde. Pour les résultats présentés sur la figure 6. 18a, ces résurgences sondées par les extrémités du spectre sont situées à 2,1 ps et 6,3 ps. Elles interagissent avec un domaine de longueur d'onde contenu dans l'impulsion sonde centrée à 815 et 785 nm respectivement. Pour les résultats de la figure 6. 18c, ces résurgences sont situées à 6,3 ps et 10,5 ps. Celles-ci interagissent avec un domaine de longueur d'onde située autour de 815 et 785 nm respectivement. Les structures issues de ces interactions sont nombreuses et bien définies. On constate que leur intensité relative évolue sensiblement

avec la température : les structures situées sur la partie externe des signaux Stokes et anti-Stokes augmentent en intensité par rapport aux structures internes pour les deux délais de sonde. Il est possible d'analyser cette différence de comportement en effectuant un parallèle avec les spectres DRASC enregistrés en DRASC hybride fs/ps. Pour ces derniers, une augmentation en température aura tendance à distribuer les populations vers les fréquences Raman élevées.

Les spectres mesurés dans l'air (figure 6. 18b et d) présentent moins de structures apparentes comme le souligne les résultats enregistrés à un délai de sonde de 8,5 ps. Dans ce dernier cas, la résurgence ajoutée par rapport au même spectre mesurée à 8,5 ps dans N_2 est presque superposée temporellement à la résurgence majeure de N_2 située à 8,3 ps. La combinaison des deux résurgences produit une résurgence plus large temporellement et les interactions précédemment observées deviennent moins visibles.

L'hypothèse envisagée pour expliquer ce profil est que les signaux DRASC de N_2 et O_2 suite au sondage de leur résurgence respective à 8,5 ps, vont interagir séparément avec les signaux créés par les deux résurgences résiduelles de N_2 situées à 6,2 et 10,5 ps. Leurs signaux vont donc s'additionner pour former ces profils d'allure gaussienne présentant peu de structures. Cette hypothèse pourra être vérifiée lors de futures expériences sur un jet d'O_2 pur ou en enregistrant les signaux DRASC avec un réseau plus dispersif. Lorsque les résurgences de N_2 et de O_2 sont séparées temporellement (figure 6. 18b), le spectre DRASC présente de nombreuses structures, démontrant la présence d'interactions entre les signaux des deux molécules. Le changement de forme du spectre DRASC de l'air est moins marqué avec la température exceptée pour les deux régions spectrales situés autour de 790 et 810 nm où fla forme du spectre est très sensible à des variations de quelques centaines de degré.

Afin d'être en capacité d'effectuer des mesures de thermométrie DRASC CPP rotationnel dans des milieux réactifs, et plus spécifiquement dans des combustions aérobies, il est préférable d'effectuer des mesures avec un délai de sonde de 4,2 ps. Ce court délai permettra d'analyser l'entière cohérence entière du milieu alors que la DRASC hybride fs/ps utilisant des délais de sonde supérieurs à 30 ps ne permettra que de sonder la cohérence sur les niveaux rotationnels élevés, celle existante sur les niveaux rotationnels faibles ayant déjà disparue suite à la relaxation rapide des populations dans le milieu (processus abordé dans le chapitre 1). De même, ce court délai autorise des mesures DRASC moins sensibles aux processus collisionnels qui peuvent influencer les échanges d'énergie à haute-pression.

6.3 Mesures en flamme

Afin d'examiner les possibilités de mesurer la température dans un milieu réactif avec notre dispositif de DRASC CPP rotationnelle, des mesures du signal DRASC ont été réalisées dans plusieurs flammes de prémélange H_2/air à température et composition chimique différentes. Ces flammes sont produites avec un brûleur McKenna dont la géométrie est détaillée dans le chapitre 3.

Afin d'établir un cas d'étude où la température est connue, les débits des fluides ont été sélectionnés pour correspondre aux expériences de thermométrie DRASC en régime nanoseconde sur des flammes similaires [18]. Ainsi, la première configuration de flamme analysée nécessite des débits de 4,88 slpm de H_2 et de 23,3 slpm d'air ce qui donne une richesse de 0,5 et une température des gaz brûlés voisine de 1500 K. La seconde configuration utilise des débits de 9,85 slpm pour H_2 et de 23,4 slpm d'air. La richesse est égale à 1 et la température des gaz brûlés est voisine de 1730 K. Les températures estimées dans cette étude sont mesurées au centre du brûleur, à une hauteur de 15 mm au-dessus du poreux, position également sondée pendant nos mesures. Notons de plus que ces niveaux de température, bien inférieurs aux températures adiabatiques de flamme, sont simplement la conséquence des échanges d'énergie existant au niveau du poreux refroidi par circulation d'eau [18].

Les spectres DRASC enregistrés dans les deux conditions de richesse et pour différents délais d'impulsion sonde sont reportés en rouge sur la figure 6. 19. Les spectres DRASC sont moyennés sur 2000 mesures instantanées. Dans le cas de la richesse pauvre, les gaz brûlés dans lesquels les mesures DRASC sont effectuées sont majoritairement composés de N_2 (~71,5%), O_2 (~10%) et de H_2O (~19 %). Le spectre DRASC enregistré doit alors normalement contenir les composantes DRASC associées à ces molécules. Si pour les deux premières molécules, leurs composantes résonantes et non-résonantes doivent être naturellement prises en compte, il n'en est pas de même pour H_2O car sa composante résonante pourra être supposée négligeable devant celles de N_2 et de O_2. En effet, H_2O est une molécule triatomique possédant à haute température une population distribuée sur une multitude de transitions rotationnelles de section efficace Raman plus faibles que celles des molécules diatomiques. De plus, la largeur spectrale des impulsions incidentes ($\sim 150\ \mathrm{cm}^{-1}$) sera trop petite pour couvrir l'ensemble des transitions rotationnelles de H_2O [19], ce qui permettra de considérer négligeable sa contribution au signal DRASC enregistré dans la flamme. En revanche, la composante non-résonante de H_2O sur le signal DRASC devra être considérée de par sa large concentration et la valeur de sa susceptibilité non-résonante (voir annexe A). Dans le cas d'une richesse stœchiométrique, O_2 étant complètement consommé, les principales molécules intervenant dans la production du signal DRASC seront majoritairement N_2 pour la composante résonante et N_2 et H_2O pour la composante non-résonante. Partant de ce constat, les spectres DRASC enregistrés à la richesse 1 ont été comparés avec des spectres DRASC acquis dans un jet chaud de N_2 et ceux enregistrés à richesse 0,5 ont été comparés à ceux enregistrés dans un jet d'air chaud. Les résultats de ces comparaisons sont reportés sur la figure 6. 19.

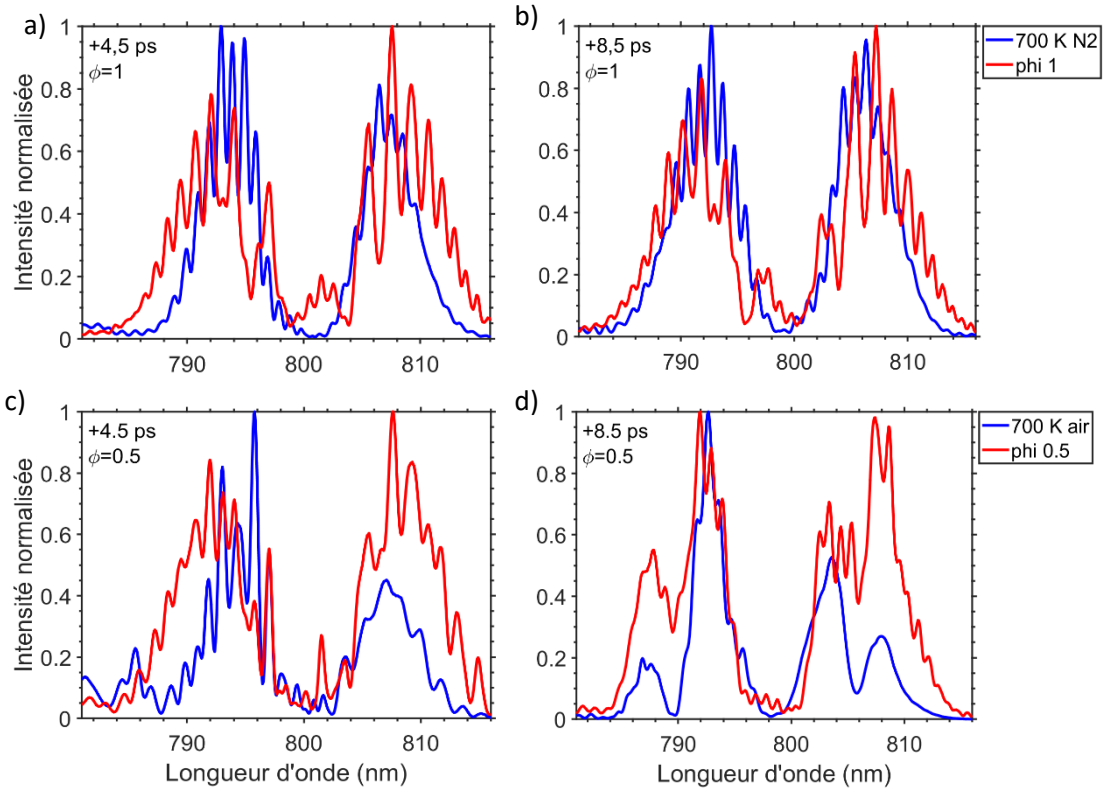


figure 6. 19 : Comparaison entre les spectres DRASC mesurés en flamme et à 700 K pour deux délais de sonde. a) et b) Spectres DRASC mesurés dans la flamme de richesse 1 (rouge) comparé au spectre DRASC mesuré dans de l'azote à 700K (bleu) c) et d) Spectres DRASC mesurés dans la flamme de richesse 0,5 (rouge) comparé au spectre DRASC mesuré dans de l'air à 700K (bleu).

Comme supposé, les spectres DRASC mesurés dans la flamme à richesse 1 (figure 6. 19a et b) semblent correspondre davantage en termes de forme spectrale aux spectres DRASC de N_2, tandis que les spectres DRASC enregistrés dans la flamme pauvre (figure 6. 19c et d) correspondent davantage aux allures des spectres mesurés dans l'air.

A un délai de 4,5 ps, les spectres enregistrés à haute température caractéristiques du spectre DRASC de N_2 s'élargissent quelle que soit la richesse analysée. Cette élargissement traduit simplement l'augmentation de la distribution de population (induite par le facteur de Boltzmann) sur les différents états de la molécule avec la température. Cet effet est également observé pour le délai de 8,5 ps ou la structure du spectre observé est similaire. Aux deux délais de sonde et à la richesse 0,5, la composante Stokes du spectre DRASC, à priori similaire à celle de l'air, augmente plus fortement en intensité comparativement à celle de la composante anti-Stokes. Ce phénomène est davantage visible à 8,5 ps qu'à 4,5 ps.

Les spectres DRASC mesurés dans les deux flammes aux délais d'impulsion sonde de 4,5 et 8,5 ps présentent une intensité assez faible. Pour le délai de 4,5 ps, les spectres DRASC mesurés à richesse 1 et 0,5 présentent une intensité maximale comprise entre 3000 et 8000 coups sur le capteur emCCD (gain=100). Augmenter davantage le gain avec ce type de caméra reste toutefois possible, mais ceci n'améliorera pas le SNR car cela augmentera en même temps le bruit de fond. Pour un délai de 8,5 ps, le signal de mesure est réduit suite à la relaxation de la cohérence produite par l'interaction pompe/stokes. Un signal de l'ordre de 2300 coups pour la flamme à richesse 1 et 6700 coups pour la flamme pauvre est alors mesuré. A ce stade de développement, l'utilisation de ce procédé pour effectuer des mesures de température en flamme par l'enregistrement de spectres DRASC instantanés semblent pour l'instant difficilement concevables.

6.4 Conclusions et perspectives

En **conclusion** de ce chapitre, le diagnostic de DRASC CPP rotationnelle a été développé pour analyser ses capacités à mesurer la température dans un domaine de température étendu. Des mesures exploratoires ont été réalisées sur des écoulements de N_2 et d'air entre 300 et 700 K ainsi que dans deux flammes de prémélange H_2/air stabilisées sur un poreux (brûleur McKenna) et de richesse 1 et 0,5. Des mesures exploratoires supplémentaires ont été réalisées pour analyser l'effet des polarisations des impulsions incidentes sur une spectre de N_2 à température ambiante.

L'analyse des spectres DRASC enregistrés dans ces conditions thermodynamiques ont permis d'en tirer les conclusions suivantes :

- Les composantes résonantes et non-résonantes des signaux DRASC/DRSC n'interagissent pas de manière destructive entre-elles.
- La présence de structures spectrales sur les spectres provient d'interactions entre deux résurgences Raman rotationnelles, pouvant provenir de molécules différentes ou de la même molécule, mais celles-ci étant nécessairement séparées temporellement.
- Une résurgence sondée isolément va produire un signal DRASC présentant peu de structures, car le domaine de longueur d'onde contenu dans l'impulsion sonde la sondant est trop large.
- Les spectres mesurés au même délai d'impulsion sonde, lorsque O_2 est présent dans le volume de mesure sont de formes différentes à ceux mesurés dans N_2. Leur concentration relative peut alors être estimée.
- L'utilisation d'impulsions laser Pompe et Stokes de ~100 fs (FWHM) avec des énergies respectives de 82 et 70 µJ, couplée à une impulsion sonde à dérive de fréquence de 1,8 ps (FWHM) de 250 µJ, produit des spectres exempt de perturbation.
- L'utilisation d'une impulsion sonde dont la polarisation est tournée de 60° par rapport aux impulsions Stokes et Pompe, couplé à une analyse du signal DRASC avec un polariseur tourné à -60° permet d'obtenir un spectre DRASC exempt de sa composante non-résonante, mais avec une réduction de l'intensité des signaux DRASC d'un facteur 8.

- Un délai d'impulsion sonde de 4,2 ps dans N_2 et dans l'air et de 8,5 ps dans N_2 permet d'obtenir une une forme spectrale du signal DRASC sensible avec la température du milieu. L'utilisation de ces délais est conditionnée par la durée de l'impulsion sonde qui doit être en capacité de sonder plusieurs résurgences Raman rotationnelles afin d'obtenir des interactions entre celles-ci.
- Les intensités des spectres DRASC à haute température ne sont pas pour le moment pas assez intenses pour réaliser des mesures instantanées. Une augmentation de ces énergies s'avérera nécessaire dans le futur comme ce qui a été reporté dans la littérature scientifique pour les mesures par DRASC hybride fs/ps, mesures qui n'ont pu être obtenues qu'après une augmentation très importante de l'énergie de l'impulsion sonde (>1 mJ) suite à l'utilisation de systèmes SHBC ou de sources lasers picoseconde distinctes.

Les **perspectives de développement du diagnostic de DRASC CPP rotationnelle** consistent en majeure partie dans l'amélioration des performances de l'impulsion sonde. L'obtention d'un spectre et d'une forme temporelle se rapprochant plus d'une forme gaussienne permettra de simplifier la réponse des signaux DRASC au sondage des différentes résurgences Raman par l'impulsion sonde. Pour être en capacité d'effectuer des mesures instantanées de température à température élevée, l'énergie de l'impulsion sonde devra être augmentée. Un moyen de répondre à cette problématique sera d'utiliser un système de réseaux optiques afin d'établir une dérive de fréquence dans l'impulsion. Ces réseaux permettraient de mieux contrôler la dérive de fréquence du second ordre et réduiraient l'impact des dérives de fréquence d'ordre plus élevé. Les technologies de réseau utilisées en réflexion actuellement disponibles peuvent de plus permettre de manipuler des impulsions de plus haute énergie.

Afin de mieux simuler les spectres DRASC CPP rotationnelle, des expériences supplémentaires devront être réalisées. Dans un premier temps, les expériences réalisées jusqu'à maintenant pourraient être reproduites par une analyse spectrale des signaux DRASC avec des systèmes plus dispersifs ce qui permettra d'obtenir une meilleure résolution spectrale. Ces expériences permettraient d'évaluer l'impact de la durée temporelle de l'impulsion sonde sur les spectres DRASC, cette durée temporelle étant impactée par la valeur de la dérive de fréquence. La sensibilité des spectres DRASC CPP rotationnelle avec la pression du milieu sera également une piste d'exploration pour sonder des milieux haute-pression réactifs.

6.5 Références

1. Retter, J.E., G.S. Elliott, and S.P. Kearney, *Dielectric-barrier-discharge plasma-assisted hydrogen diffusion flame. Part 1: Temperature, oxygen, and fuel measurements by one-dimensional fs/ps rotational CARS imaging.* Combustion and Flame, 2018. **191**: p. 527 - 540.
2. Richardson, D., et al., *Two-Beam Femtosecond Rotational CARS for One-Dimensional Thermometry in a Turbulent, Sooting Jet Flame.* AIAA, 2017.
3. Miller, J.D., et al., *1-kHz two-dimensional coherent anti-Stokes Raman scattering (2D-CARS) for gas-phase thermometry.* Opt. Express, 2016. **24**(22): p. 24971-24979.
4. F. Raoult, A.B., D. Husson, C. Sauteret, A. Modena, V. Malka, F. Dorchies, and A. Migus, *Efficient generation of narrow-bandwidth picosecond pulses by frequency doubling of femtosecond chirped pulses.* Opt. Lett., 1998. **23**(1117-1119).
5. Kearney, S.P. and D.J. Scoglietti, *Hybrid femtosecond/picosecond rotational coherent anti-Stokes Raman scattering at flame temperatures using a second-harmonic bandwidth-compressed probe.* Opt. Lett., 2013. **38**(6): p. 833-835.
6. Kearney, S.P. and D.R. Guildenbecher, *Temperature measurements in metalized propellant combustion using hybrid fs/ps coherent anti-Stokes Raman scattering.* Appl. Opt., 2016. **55**(18): p. 4958-4966.
7. Dedic, C.E., T.R. Meyer, and J.B. Michael, *Single-shot ultrafast coherent anti-Stokes Raman scattering of vibrational/rotational nonequilibrium.* Optica, 2017. **4**(5): p. 563-570.
8. Bohlin, A., et al., *Multiparameter spatio-thermochemical probing of flame wall interactions advanced with coherent Raman imaging.* Proceedings of the Combustion Institute, 2017. **36**(3): p. 4557 - 4564.
9. Richardson, D.R., S.P. Kearney, and D.R. Guildenbecher, *Post-Detonation Fireball Thermometry via 1D Rotational CARS*, in *AIAA Scitech 2020 Forum*. 2020, American Institute of Aeronautics and Astronautics.
10. Courtney, T.L., et al., *Hybrid femtosecond/picosecond pure rotational anti-Stokes Raman spectroscopy of nitrogen at high pressures (1–70 atm) and temperatures (300–1000 K).* Applied Physics Letters, 2019. **114**(10): p. 101107.

11. Richardson, D.R., D. Bangar, and R.P. Lucht, *Polarization suppression of the nonresonant background in femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering for flame thermometry at 5 kHz.* Opt. Express, 2012. **20**(19): p. 21495-21504.
12. Kearney, S., et al. *Strategies for single-shot Femtosecond Pure-Rotational CARS Thermometry*. in *AIAA*. 2012.
13. Miller, J.D., *Hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering for gas-phase temperature measurements*. 2012, Iowa State University.
14. Kearney, S. and J. Serrano, *Femtosecond Pure-Rotational Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Gas-Phase Diagnostics*, in *49th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition*. 2011.
15. Miller, J.D., et al., *Single-shot gas-phase thermometry using pure-rotational hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering.* Opt. Express, 2011. **19**(16): p. 15627-15640.
16. Bohlin, *Development and application of pure rotational CARS for reactive flows*. 2012, Lund University.
17. Vestin, F., M. Afzelius, and P.-E. Bengtsson, *Development of rotational CARS for combustion diagnostics using a polarization approach.* Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(1): p. 833-840.
18. Prucker, S., W. Meier, and W. Stricker, *A flat flame burner as calibration source for combustion research: Temperatures and species concentrations of premixed H2/air flames.* Review of Scientific Instruments, 1994. **65**(9): p. 2908-2911.
19. Nordström, E., A. Bohlin, and P.-E. Bengtsson, *Pure rotational Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy of water vapor and its relevance for combustion diagnostics.* Journal of Raman Spectroscopy, 2013. **44**(10): p. 1322-1325.

Chapitre 7 :
Thermométrie par DRASC CPP rovibrationnelle

Table des matières

7.1 MESURES A PRESSION ATMOSPHERIQUE 201
7.1.1 Impulsion sonde à dérive de fréquence 201
7.1.1.1 Impulsion sonde 201
7.1.1.2 Retard de l'impulsion sonde 202
7.1.2 Milieux d'étalonnage 204
7.1.2.1 Flamme de prémélange méthane/air (bec Bunsen) 204
7.1.2.2 Brûleur McKenna 207
7.1.3 Flamme de diffusion à structure cohérente 208
7.2 MESURES DE THERMOMETRIE A HAUTE PRESSION 212
7.2.1 Adaptation aux mesures à haute-pression 212
7.2.1.1 Modification des impulsions laser incidentes par le milieu 212
7.2.1.2 Adaptation des impulsions laser incidentes 214
Élargissement temporel des impulsions laser incidentes 215
Ajustement de l'énergie des impulsions laser incidentes 219
7.2.1.3 Mesures DRASC à haute pression 220
7.2.2 Combustion diphasique kérosène/air à haute pression 222
7.2.2.1 Impulsions laser incidentes 222
7.2.2.2 Mesures de température 225
Positions de mesure 225
Réchauffeur thermique 226
Flamme kérosène/air 227
7.3 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 234
7.4 RÉFÉRENCES 236

Le développement du diagnostic DRASC à sonde à dérive de fréquence (Chirped Probe Pulse - CPP) a été récemment réalisé au laboratoire CORIA [1]. La puissance des impulsions lasers ultracourtes, couplée à leur largeur spectrale, permet d'obtenir un processus Raman efficace, tout en produisant avec des énergies d'impulsion faibles (quelques dizaines de µJ) un signal DRASC intense. Cette efficacité, couplée à la cadence de répétition d'un système laser Ti:Saphir énergétique, permet une mesure précise et non intrusive de la température dans des écoulements gazeux réactifs. Avant le début des activités scientifiques de ce mémoire de thèse, les milieux sondés recensés dans la littérature scientifique allaient de flammes de laboratoire [2] à des systèmes de combustion utilisant un injecteur « swirl » [3]. Durant mes travaux de thèse, les mesures DRASC CPP publiées dans la littérature scientifique ont été étendues au sondage d'écoulement réactif diphasique faiblement turbulent [4], ainsi qu'à des milieux non réactifs basse température dont la pression n'excédait pas les 10 bar [5].

L'objectif final du développement du diagnostic de DRASC CPP réalisé pendant mes travaux de thèse a été de développer cette technique pour sonder un milieu réactif diphasique turbulent fonctionnant à haute pression. Afin d'atteindre cet objectif ambitieux, plusieurs activités préalables ont dû être accomplies. Ces travaux ont notamment donné lieu à un développement graduel du dispositif de mesure, dont les trajets optiques et les éléments qui le compose ont évolué pendant la durée de mon doctorat, grâce aux technologies disponibles sur le marché. Les différentes évolutions sont présentées dans le chapitre 3, section

3.1.3 et ont principalement visé à améliorer le transport des impulsions femtosecondes jusqu'au volume d'interaction DRASC.

Dans ce chapitre, les mesures préalables réalisées à pression atmosphérique sont initialement détaillées. À cet effet, la forme temporelle de l'impulsion sonde ainsi que le retard optimal de cette dernière par rapport aux impulsions laser pompe et Stokes sont discutés. Puis les résultats des mesures de thermométrie dans des milieux stationnaires et instationnaires sont présentés et détaillés. Une fois les performances du diagnostic de mesure de DRASC CPP établies, son extension à des mesures à haute-pression est présentée. Pour initier cette étude, l'examen de la modification spectrotemporelle des impulsions lasers femtosecondes lors de leur interaction avec des milieux gazeux denses est abordée. Cette première analyse montre la nécessité d'adapter la puissance des impulsions lasers femtosecondes à la densité du milieu cible.

À l'issue de la présentation des travaux préliminaires, la mesure de la température dans une combustion diphasique kérosène/air à haute-pression a été entreprise. Les contraintes imposées par le sondage de N_2 avec ce dispositif de mesure seront tout d'abord discutées, puis les résultats des mesures réalisées à 7,5 bar clôtureront ce chapitre.

7.1 Mesures à pression atmosphérique

7.1.1 Impulsion sonde à dérive de fréquence

7.1.1.1 Impulsion sonde

Afin d'obtenir une analyse spectrale de l'évolution temporelle de la cohérence Raman du milieu étudié, une impulsion sonde à dérive de fréquence est utilisée. Pour produire cette impulsion, un barreau de verre de 30 cm de SF10 est utilisé. Lors de sa traversée, l'impulsion laser subit des effets non linéaires qui élargissent son spectre. Cet effet a été décrit dans la bibliographie [6], et discuté dans le chapitre 1 (section 1.3.2.2.2). Ces effets ont également été constatés, dans une moindre mesure, sur le spectre de l'impulsion laser sonde utilisée pendant nos mesures DRASC (voir figure 7. 1a). En appliquant la dispersion théorique induite par le barreau de SF11 au spectre de l'impulsion sonde, le profil temporel visible sur la figure 7. 1b est obtenu. L'impulsion sonde, tracée en noir sur cette figure, présente un FWHM de 4,84 ps. Le front montant de cette impulsion est de plus courte durée que son front descendant, ce qui permet d'amoindrir plus efficacement la composante non résonante du signal DRASC lors de l'utilisation d'un faible délai de sonde.

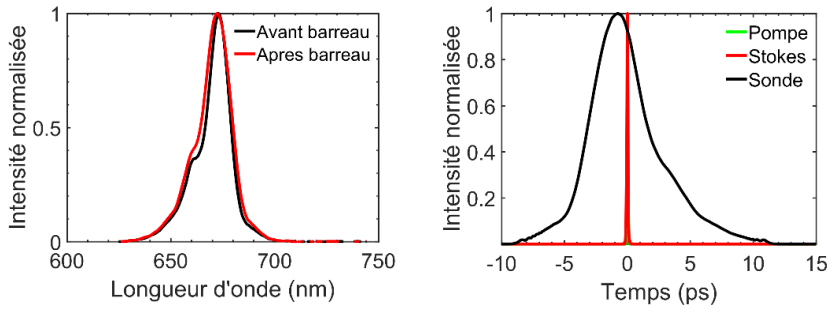


figure 7. 1 : a) Modification du spectre de l'impulsion sonde au passage du barreau de verre en SF10 b) Forme temporelle théorique de l'impulsion sonde

Afin d'examiner le profil temporel de l'impulsion laser sonde, le signal DRASC est mesuré dans de l'argon, milieu ou seule sa composante non résonante est créée. Comme les impulsions lasers pompe et Stokes sont courtes devant l'impulsion laser sonde, le profil obtenu retrace le profil temporel de cette dernière. En

assemblant les mesures à différents délais de sonde, le spectrogramme de la figure 7. 2 est déterminé. Sur ce spectrogramme, une dérive quasi linéaire de la fréquence de l'onde sonde est visible. Pour des délais de sonde négatifs, seule la partie bleue de l'impulsion sonde interagit avec les impulsions laser pompe et Stokes. Au contraire, pour des délais positifs, seule la partie rouge de l'impulsion sonde interagit avec les impulsions laser pompe et Stokes. À partir de ce spectrogramme, il est possible de reconstruire le profil temporel de l'impulsion sonde (visible sur la gauche de la figure 7. 2), en intégrant le spectre DRASC pour chaque délai d'impulsion sonde.

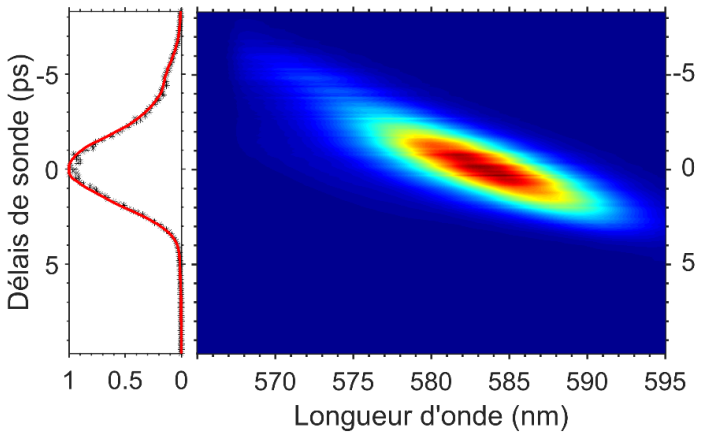


figure 7. 2 : spectrogramme de l'impulsion laser sonde reconstruit à partir de spectre DRASC mesurés dans de l'argon à différents délais de l'impulsion sonde

Dans un souci de visibilité, le profil temporel de l'impulsion sonde obtenu du spectrogramme, ainsi qu'une illustration de la distribution des longueurs d'onde en fonction du temps, est reproduit sur la figure 7. 3. Le profil temporel mesuré est globalement gaussien. Un léger post-pulse est observé entre +4 et +8 ps, en partie lié au profil spectral légèrement asymétrique de l'impulsion, qui est étendu davantage vers les basses longueurs d'onde (cf figure 7. 1a). L'impulsion sonde présente un FWHM de 4,28 ps, ce qui est plus court que la durée théorique de l'impulsion.

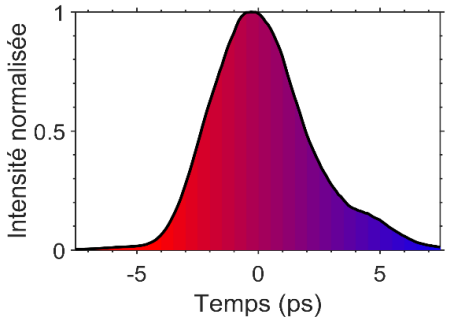


figure 7. 3 : Profil temporel de l'impulsion laser sonde

7.1.1.2 Retard de l'impulsion sonde

Afin d'examiner l'effet d'un retard de l'impulsion laser sonde par rapport aux impulsions laser pompe et Stokes, le signal DRASC créé à un délai de sonde compris entre -8 et +9 ps, avec un pas d'intervalle de délais de 100 fs a été mesuré dans plusieurs milieux : air à 300 K (figure 7. 4a) et flamme hydrogène/air (richesse 1, température estimée proche de 1700 K) stabilisée sur le poreux d'un brûleur Mckenna (figure 7. 4b). Les caractéristiques du brûleur sont détaillées dans le chapitre 3, section 3.3.1.3. Pour chaque délai analysé, le signal DRASC est intégré entre 565 et 595 nm, afin d'obtenir le profil temporel de l'intensité du signal DRASC en fonction du temps. Ce profil est reporté sur la gauche des cartographies construites à partir des mesures effectuées à chacun des délais de l'impulsion sonde. L'intensité du signal DRASC diminue plus rapidement dans la flamme qu'à température ambiante, ce qui met en évidence la relaxation plus rapide de

la cohérence dans des milieux de température élevée. À partir d'un délai d'impulsion laser sonde de +4 ps, le signal DRASC détecté dans la flamme est de très faible intensité, tandis qu'à 300 K, il ne présente plus les oscillations observées avec de plus courts délais d'impulsion laser sonde.

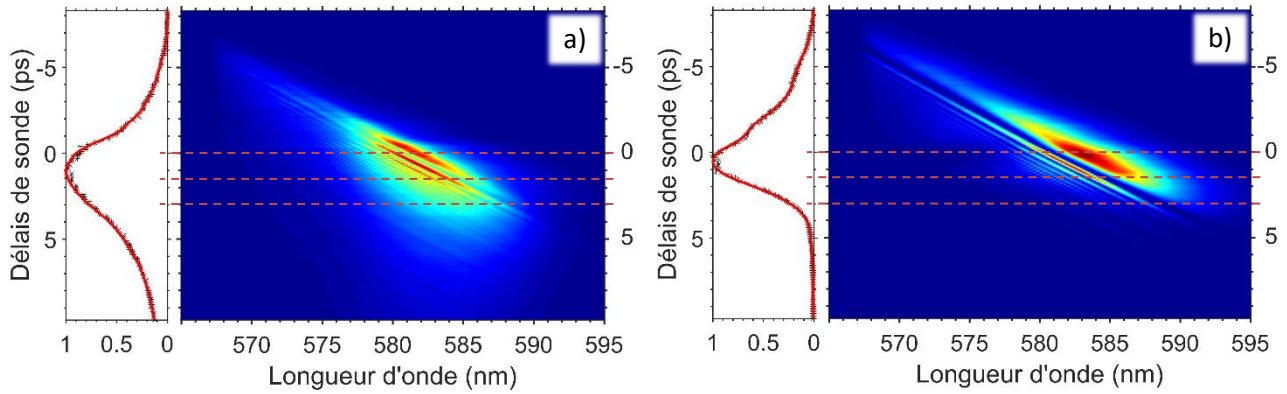


figure 7. 4 : Cartographie des évolutions du signal DRASC en fonction du retard de l'impulsion laser sonde. En encart à gauche sont représentés les valeurs intégrées de chaque spectre ainsi que la courbe moyenne en rouge
a) pour une température de 300 K dans de l'air
b) pour une température de 1700 K dans une flamme de prémélange hydrogène/air de richesse 1

Les spectres DRASC mesurés à délai nul, +1,5 et +3 ps, indiqués par des lignes en pointillés sur les cartographies, sont représentés sur la figure 7. 5. Pour les mesures effectuées dans l'air à 300 K (figure 7. 5a), l'intensité des spectres DRASC a été normalisée par rapport au spectre présentant la plus forte intensité, ce qui correspond à un délai d'impulsion laser sonde de +1,2 ps. Pour les mesures réalisées en flamme (figure 7. 5b), le spectre de plus forte intensité présente un délai de sonde de + 0,8 ps.

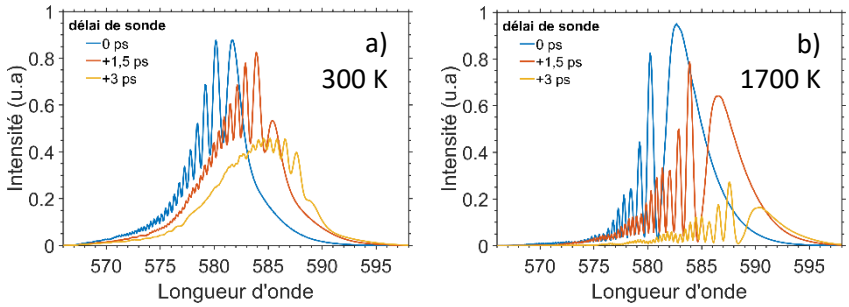


figure 7. 5 : Spectres DRASC mesurés à des délais de sonde de 0 ps, +1,5 ps et +3 ps dans de l'air à 300 K (a) et dans les produits de combustion d'une flamme de prémélange H_2/air (~1700 K ; φ = 1).

Le spectre obtenu dans l'air à un délai de sonde de 3 ps présente des structures peu marquées, ce qui rend complexe la modélisation du signal DRASC et la mesure de la température. L'amplitude des structures est plus prononcée à un délai de sonde nul plutôt qu'à + 1,5 ps, même si le maximum d'intensité du signal diminue très faiblement. Le comportement du signal est différent en flamme. Pour un délai d'impulsion laser sonde nul, la majeure partie de l'intensité du signal est contenue dans la première structure située autour de 583 nm. Le retardement de l'impulsion sonde diminue l'intensité de cette première oscillation par rapport aux oscillations suivantes. Pour un délai de sonde de +1,5 ps, l'intensité de la seconde oscillation est alors similaire à celle observée à 0 ps. Pour de plus grands délais, l'intensité globale du signal diminue, comme l'illustre le spectre mesuré à un délai de + 3 ps. Il faut toutefois noter qu'à ce délai de sonde, le spectre DRASC présente encore des structures bien visibles, contrairement au spectre DRASC enregistré à ce même délai dans l'air.

Afin d'obtenir un signal DRASC associant forte intensité et structures bien définies, l'ajustement d'un délai d'impulsion sonde de +1,5 ps paraît être une base de travail intéressante. En effet, le signal DRASC enregistré à température ambiante à ce délai est comparable en intensité à celui enregistré à un délai nul tout en

présentant des structures marquées. À plus haute température, ce délai de sonde permet de réduire l'intensité de la première structure et d'ajuster ainsi la variation d'amplitude du signal avec la dynamique du capteur CCD de sorte à maximiser l'intensité des autres structures, tout en conservant une importante intensité absolue du signal de mesure.

7.1.2 Milieux d'étalonnage

Afin d'évaluer les performances de notre système de mesure DRASC, des milieux d'analyse avec une température stationnaire connue ont été utilisés. Ces mesures dans des environnements n'évoluant pas dans le temps et dans l'espace permettent de quantifier la précision de la mesure. La précision de mesure est définie par l'écart existant avec la température réelle du milieu. Cette température théorique « absolue » est toutefois tributaire des moyens expérimentaux utilisés (précision des débitmètres, prise en compte de possibles transferts thermiques…). La précision de mesure est décrite par l'expression suivante :

$$\varepsilon_{\text{précision}} = \frac{T_{\text{mesurée}} - T_{\text{théorique}}}{T_{\text{mesurée}}} \qquad \text{(Eq 7. 1)}$$

La dispersion de la mesure appelée également dispersion standard est caractérisée par son écart-type déduit de l'analyse statistique d'un échantillonnage de N mesures instantanées. Elle est définie comme :

$$\varepsilon_{\text{dispersion}} = \frac{\sigma_{\text{écart type}}}{T_{\text{mesurée}}} \qquad \text{(Eq 7. 2)}$$

7.1.2.1 Flamme de prémélange méthane/air (bec Bunsen)

Afin d'analyser les performances de notre diagnostic de mesure à très haute température, une flamme CH_4/air provenant d'un brûleur de type bec Bunsen, a été sondée en mélange stœchiométrique. La température atteinte est alors proche de la température adiabatique, car les pertes thermiques dans ce type de brûleur sont très faibles. La géométrie du brûleur est décrite dans le chapitre 3, section 3.3.1.2. Le volume de mesure DRASC est positionné quelques millimètres au-dessus du cône de flamme, où composition et température du milieu évoluent faiblement.

Pour analyser ce milieu, un délai de sonde expérimental de + 1,75 ps est utilisé. Les mesures sont réalisées avec le dispositif DRASC illustré sur la figure 3.5 du chapitre 3. Rappelons que ce système expérimental utilise des optiques standards induisant une déformation spectrale des impulsions lasers incidentes pendant leur transport vers le milieu cible. Le spectre de ces impulsions lasers est visible sur la figure 7. 6c. Les énergies des impulsions lasers pompe, Stokes et sonde sont alors de 43, 147 et 82 µJ respectivement. Les 1000 spectres DRASC expérimentaux enregistrés durant une seconde sont superposés sur la figure 7. 6a. Le spectre moyen calculé avec ces 1000 spectres DRASC instantanés, à partir duquel les paramètres lasers ont été obtenus par l'algorithme génétique, est tracé en noir. La reproductibilité des spectres DRASC instantanés mesurés indique la stabilité tir à tir des énergies des impulsions lasers délivrées par le système laser ainsi que la stabilité du milieu de mesure. Une plus grande variation du signal DRASC est observée dans la zone de basse fréquence (< 17050 cm^{-1}). Étant donné la dérive de fréquence de l'impulsion sonde et le délai de sonde utilisé lors de cette série de mesures, cette zone de fréquence représente essentiellement la composante non résonante.

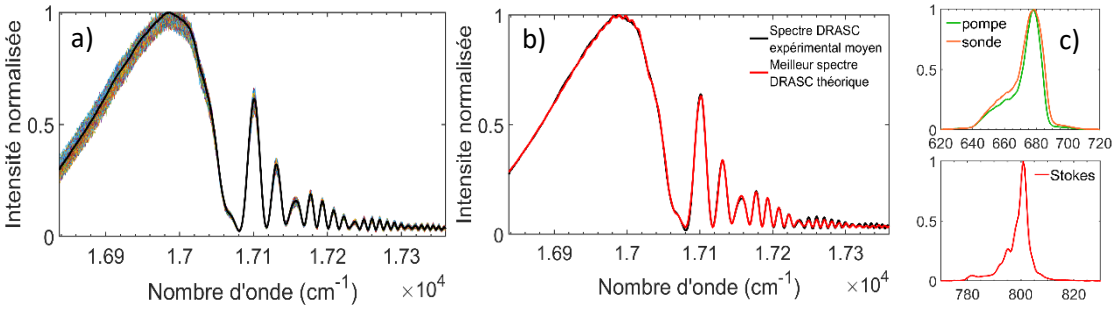


figure 7. 6 : a) Spectres DRASC expérimentaux mesurés sur une flamme de prémélange méthane/air à la stœchiométrie. Les 1000 spectres DRASC acquis sur une seconde sont tracés en couleur, le spectre moyen résultant de ces 1000 mesures est tracé en noir. b) Comparaison entre spectre expérimental moyen (noir) et meilleur spectre théorique généré (rouge)

Afin de mesurer la température de chacun des spectres DRASC dans un délai raisonnable, les paramètres lasers ont été déterminés sur un spectre DRASC moyenné. Le spectre DRASC théorique résultant de la minimisation de la différence par moindres carrés avec le spectre moyen expérimental est présenté sur la figure 7. 6b, où il est tracé en rouge. Il est constaté une très bonne concordance entre les deux profils. La valeur représentant la minimisation par moindres carrés (MC) entre le profil DRASC théorique et le profil expérimental est de $2{,}3034 * 10^{-2}$, soit une différence moyenne par pixel de $4{,}4988 * 10^{-5}$ (capteur CCD de 512 pixels). La convergence en température a été obtenue en 2036 itérations, avec une population de 100 vecteurs. Les bornes de recherche de chacun des quatorze paramètres ainsi que les valeurs provenant de la meilleure correspondance spectrale sont présentés dans le tableau 7. 1. Il est à noter que contrairement aux travaux effectués par l'équipe de recherche de Lucht (université de Purdue, U.S.A), la température est laissée variable, en imposant toutefois des bornes maximales de recherche raisonnables afin d'accélérer la convergence de l'algorithme. La température du spectre moyen retrouvée (2232 K) est en très bon accord avec la température cible attendue (2236 K) ce qui démontre la robustesse d'une telle approche.

$\beta_{2,pompe}$ [950 ; 1700] (fs^2)	$\beta_{3,pompe}$ [-35 000 ; 35 000] (fs^3)	$\beta_{4,pompe}$ [0 ; 3 500 000] (fs^4)	$\beta_{2,Stokes}$ [1200 ; 1950] (fs^2)	$\beta_{3,Stokes}$ [-35 000 ; 35 000] (fs^3)	$\beta_{4,Stokes}$ [0 ; 3 500 000] (fs^4)	$\beta_{2,sonde}$ [72 900 ; 75 900] (fs^2)
1650	22 277	780 170	1847	-30 239	1 175 800	74 301
$\beta_{3,sonde}$ [-75 000 ; 75 000] (fs^3)	$\beta_{4,sonde}$ [-5 000 000 ; 5 000 000] (fs^4)	β/α [1 ; 20] ($*10^{-13}$)	$t_{sonde/pompe}$ [1,5 ; 2] (ps)	T [1500 ; 2400] (K)	φ [4,6 ; 4,9] (rad)	$t_{Stokes/pompe}$ [-15 ; 15] (fs)
25 722	-4 979 500	9,1823	1,584	2232	4,6555	-10,86

tableau 7. 1 : Bornes de recherche et meilleures valeurs trouvées pour la simulation du spectre DRASC moyen issu de 1000 spectres instantanés mesurés dans une flamme méthane/air de prémélange.

Une fois les paramètres lasers déterminés, il est alors possible de reprendre les paramètres liés aux impulsions lasers incidentes afin d'obtenir plus rapidement la température de chacun des spectres DRASC instantanés. Le rapport entre les composantes résonante et non résonante est également laissé variable durant cette procédure, afin de prendre en compte une éventuelle variation des conditions thermodynamiques du milieu cible. Durant cette étape, l'information de température est extraite avec 20 vecteurs sur 20 itérations. La température est laissée variable entre 1500 et 2500 K tandis que le rapport du signal résonant/non résonant reste variable entre 6 et 12×10^{-13}. L'évolution temporelle de la température est alors présentée sur la figure 7. 7a. Une majorité des tirs présente une différence par moindres carrés inférieure à 0,05, tandis que la quasi-totalité des tirs présente une différence par moindres carrés inférieure à 0,1, ce qui souligne la très bonne concordance pour l'ensemble des mesures instantanées. Un examen détaillé de la PDF (fonction de densité de probabilité) associée à ces mesures instantanées montre un écart-type de 34 K et une température moyenne de 2277 K, soit une précision de + 1,8 % et une dispersion de 1,5 % (voir figure 7. 7b).

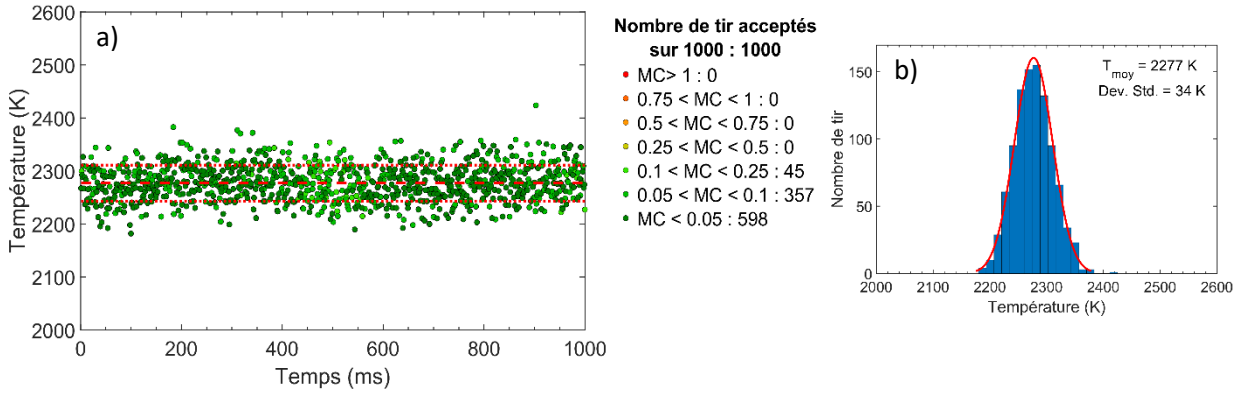


figure 7. 7 : a) Évolution de la température sur 1 seconde d'enregistrement (1000 tirs)
b) Fonction de densité de probabilité (PDF) de la température sur 1 s.

Afin d'examiner plus en détail la qualité de ces mesures, la covariance entre la température et la différence par moindres carrés, le rapport β/α et la différence par moindres carrés ainsi que le rapport β/α et la température sont tracées sur les figure 7. 8a, b. et c. respectivement. La distribution des mesures de température est répartie de manière uniforme en fonction de la différence par moindres carrés, ce qui montre que les spectres DRASC sont simulés de la même façon, quel que soit le domaine de température investigué (figure 7. 8a). Le rapport β/α n'est pas distribué de façon homogène par rapport à la différence par moindres carrés, comme reporté sur la figure 7. 8b. En dessous d'un rapport β/α inférieur à 8, la différence par moindres carrés augmente. Cette distribution s'explique par le fait que la composante résonante du spectre n'est plus assez importante vis-à-vis de la composante non résonante. Or la composante non résonante est modélisée par l'interaction du champ électrique des trois impulsions incidentes et est moins sensible en termes d'évolution que la composante résonante, ce qui explique la moins bonne différence par moindres carrés.

La covariance des paramètres de température et du rapport β/α (figure 7. 8c) montre une augmentation du rapport avec la température, ce qui est en lien avec la composition du milieu cible. Quelle que soit la richesse, les espèces majoritaires dans les gaz brûlés sont N_2, O_2, CO_2, H_2O et CH_4. A la stœchiométrie, seule reste N_2, CO_2 et H_2O. En condition pauvre, la quantité de CO_2 et de H_2O diminue au profit de celle de O_2 et de N_2. En condition riche, la quantité de CO_2, H_2O et N_2 diminue au profit de celle du CH_4. Cette évolution de la composition, couplée à la valeur de polarisabilité non résonante de chaque espèce (voir annexe A), explique en grande partie l'évolution de la covariance entre la température et le rapport β/α : pour des conditions riche ou pauvre, la susceptibilité non résonante du milieu est plus élevée. Or dans le type de flamme explorée, le pic de température est atteint à la stœchiométrie.

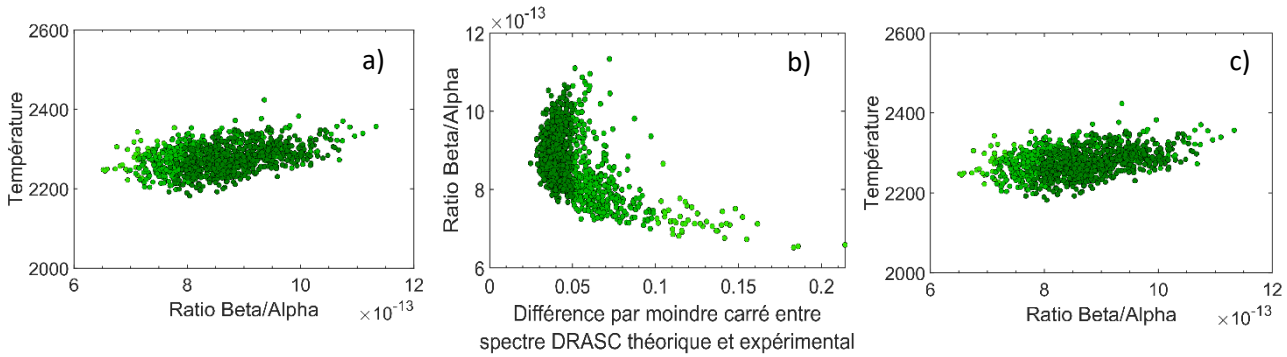


figure 7. 8 : a) Covariance de la température avec la différence par moindres carrés entre les profils DRASC théorique et expérimental pour les 1000 mesures.
b) Covariance de la température avec la différence par moindres carrés entre les profils DRASC théoriques et expérimentaux pour les 1000 mesures
c) Covariance entre les paramètres de température et de ratio de signal DRASC résonant/ non résonant pour les 1000 mesures

7.1.2.2 Brûleur McKenna

Afin d'analyser la précision de du banc de mesure DRASC à des températures moins élevées, une flamme produite par un brûleur Mckenna a été utilisée. Ce brûleur fonctionne avec un mélange H_2/air et produit une flamme plate (voir chapitre 3, section 3.3.1.3). La flamme présente une évolution de composition chimique et de température quasi-1D et est de ce fait facilement modélisable. Un tel brûleur a par ailleurs été précédemment utilisé avec la DRASC nanoseconde pour différents rapports de mélange [7]. Dans notre étude, un mélange à 9,85 slpm de H_2 et 23,4 slpm d'air est utilisé. La température mesurée par DRASC nanoseconde à une hauteur de 15 mm au centre de ce brûleur est de 1732 K.

Pour analyser la flamme, les énergies laser utilisées sont de 53, 59 et 163 µJ pour les impulsions pompe, Stokes et sonde respectivement. Le spectre de chacune de ces impulsions, ainsi que leur largeur totale à mi-hauteur sont présentés sur la figure 7. 9.

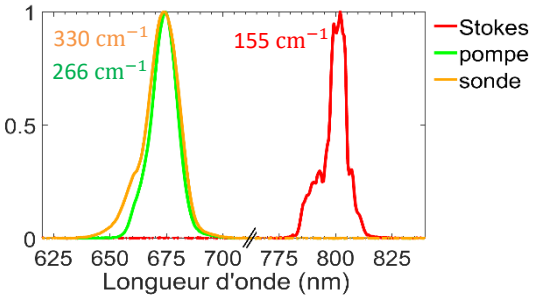


figure 7. 9 : Spectre des impulsions laser excitatrices

À l'occasion de ces mesures, l'effet du délai de sonde est investigué. Les spectres DRASC ont été créés et enregistrés à des délais d'impulsion laser sonde de 0, + 1, + 1,5, + 2, + 2,5 et 3 ps. Comme la détermination de la température tir à tir est une opération coûteuse en temps de calcul, seuls les spectres DRASC moyennés ont été analysés, l'examen du spectre moyen étant justifié par la stabilité des flammes étudiées. Ces spectres DRASC moyens sont construits avec les spectres DRASC instantanés mesurés sur une période de deux secondes de mesure, ce qui représente un échantillonnage de 2000 spectres.

Délais de sonde	0 ps	+ 1 ps	+ 1 ,5 ps	+ 2 ps	+ 2,5 ps
Délais numériques (ps) / écart	-0,111-	+ 1,103 / + 2,8 %	+ 1,462 / - 2,6 %	+2,488 / +19,6 %	+2,544 / +1,73 %
Température modélisée / écart	1888 / +9 %	1710 / -1,3 %	1735 / +0,17 %	1741 / +0,52 %	1769 / +2,09 %
Différence par moindres carrés	0,0962	0,0295	0,0321	0,0357	0,0478

tableau 7. 2 : Résultats des modélisations DRASC présentant les meilleures correspondances avec les spectres DRASC moyens expérimentaux. Les spectres DRASC expérimentaux ont été enregistrés dans une flamme dont la température estimée est de 1732 K.

Pour un délai d'impulsion sonde nul, la température du milieu est surestimée, et l'accord entre les spectres simulés et expérimentaux est moins satisfaisant qu'à un plus long délai. Les températures retrouvées pour des délais de + 1, + 1,5, + 2 et + 2,5 ps sont en accord avec la température théorique attendue. La différence par moindres carrés pour ces quatre délais est très faible, et augmente peu à peu avec le délai de l'impulsion sonde. Pour un délai de +2 ps, le délai de sonde retrouvé par l'algorithme génétique diffère du délai expérimental. Malgré cela, la température retrouvée correspond à la température théorique attendue, ce qui tend à prouver l'unicité de la température trouvée. Cet écart entre délai expérimental et délai modélisé provient du recalage automatique des fréquences du spectre DRASC (voir chapitre 4, section 4.2.2.1). Pour la solution proposée par l'algorithme, ce recalage est de + 16,5 cm^{-1}. L'examen des températures retrouvées indique qu'un délai de sonde compris entre + 1 et + 2 ps semble être une solution optimale pour la mesure de la température du milieu.

7.1.3 Flamme de diffusion à structure cohérente

Afin d'évaluer la capacité de notre système de mesure à suivre temporellement une variation temporelle de la température, un milieu dont les propriétés thermodynamiques évoluent en temps a été utilisé. Afin de se placer dans un environnement présentant un fort gradient de température, il a été décidé de sonder une flamme de diffusion H_2/air avec des conditions opératoires permettant le développement temporel de structures cohérentes. Cette flamme particulière, produite avec le brûleur présenté dans le chapitre 3, section 1.3.1.4, est obtenue lors d'une différence de vitesse donnée entre l'écoulement central d'hydrogène et l'écoulement coaxial d'air, provoquant alors un mélange par cisaillement aboutissant à des lâchers tourbillonnaires à fréquence fixe. Ce type de flamme a déjà été étudiée par DRASC nanoseconde par Grisch et al. [8] ainsi que par DRASC CPP par Bangar et al. [9]. Cependant, les dimensions du brûleur utilisé dans nos travaux sont différentes de celles de ces deux références, ce qui aboutit à de possibles différences dans les profils spatiotemporels de température.

Afin d'effectuer des mesures de température dans des délais raisonnables dans ce type d'environnement instationnaire, calculer les paramètres des impulsions lasers et du milieu de mesure n'était pas envisageable à chaque tir laser. Ainsi, une méthode de modélisation en deux étapes a été appliquée. Cette méthode considère les paramètres laser peu variables durant la durée des mesures. Cette hypothèse justifiée permet pendant la première étape d'effectuer des mesures sur des milieux de température stationnaire afin de déterminer les paramètres des trois impulsions laser incidentes (coefficient de dérive de phase et délais entre les différentes impulsions). Ces paramètres sont ensuite réutilisés avec les mesures DRASC instantanées enregistrées lors la seconde étape de mesure, effectuées dans la flamme instationnaire de température inconnue. Durant cette seconde étape, seuls la température et le rapport entre les composantes résonante et non résonante restent des données variables. La phase entre les composantes résonante et non résonante est considérée comme invariable durant les mesures. Cette méthode permet alors de n'utiliser qu'un nombre restreint d'itérations et de vecteur solution à chaque mesure tout en réduisant le post-traitement des spectres DRASC instantanés à quelques minutes.

Pour la détermination des paramètres lasers, il a été montré qu'effectuer des mesures de référence à plusieurs températures procure des résultats d'une meilleure précision. La raison d'un tel comportement n'est cependant pas clairement définie. Plusieurs hypothèses sont avancées pour le justifier :

- La mauvaise représentativité insuffisante du modèle sélectionné pour le champ électrique des impulsions excitatrices [10].
- la mauvaise prise en compte de la fonction d'appareil du système d'acquisition [11].
- la différence de propagation des impulsions selon la densité (et donc la température) du milieu cible [2].

Notre équipe a choisi comme milieux de référence un jet d'air chauffé à 50°C ainsi qu'une flamme de prémélange méthane/air de type bec Bunsen, de richesse 1,3 et d'une température adiabatique proche de 2060 K. Cette flamme est produite en injectant un mélange d'air et de méthane dans la buse centrale du brûleur utilisé pour produire la flamme de diffusion à structure cohérente (voir chapitre 3, section 1.3.1.4). L'écoulement d'air chaud est lui produit avec un réchauffeur thermique (*Leister, Diode PID*) raccordé à la buse du même brûleur. La température d'air est contrôlée avec un thermocouple de type K disposé en sortie de la buse. Sur chacun de ces milieux, les spectres DRASC sont mesurés durant une période de deux secondes, pour un total de 2000 spectres DRASC enregistrés. Les spectres DRASC moyennés sur ces échantillonnages sont ensuite analysés afin de déterminer les paramètres lasers qui seront réutilisés sur la flamme de diffusion. Nous avons choisi de ne pas fixer la température, afin de prendre en compte les erreurs provenant du

fonctionnement des débitmètres et de la température d'injection des gaz. Cependant, dans chacun des deux cas (air ou flamme), l'intervalle de variation du paramètre de température est limité : [273 -350] K pour l'air chaud et [1800 - 2300] K pour la flamme.

Afin d'analyser le niveau de température mesuré dans chacun de ces milieux, une série de mesures tir à tir a été effectué avec les paramètres lasers déterminés à partir du spectre moyen. La PDF de la température mesurée dans chacun des cas est présentée sur la figure 7. 10. La température moyenne mesurée dans chacun des cas est proche de la température théorique attendue (-1,9 % dans l'air et + 1,4 % dans la flamme) tandis que la dispersion des tirs est de 5,7 % dans l'air et de 2 % dans la flamme. Ces résultats confirment que le diagnostic de DRASC CPP rovibrationnelle est plus adapté à l'analyse de milieux à haute température. Bien que les mesures à plus basse température soient très correctes, le développement du diagnostic de DRASC CPP pure rotationnelle pourrait être une solution prometteuse pour mesurer avec précision des températures à plus basse température, comme ce qui a été présenté dans le chapitre 6.

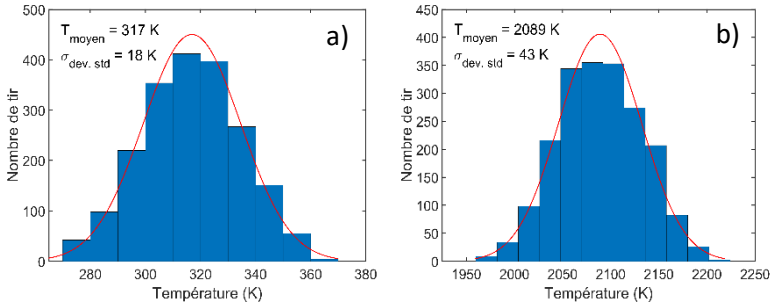


figure 7. 10 : Fonction de densité de probabilité (PDF) de la température sur 2 secondes de mesures dans un flux d'air chauffé à 323 K (a) et 2 mm au-dessus du cône d'une flamme de prémélange méthane/air de richesse 1,3.

Une fois les paramètres établis pour les mesures de référence, les températures associées aux mesures DRASC effectuées dans la flamme de diffusion instationnaire ont été déterminées. Les mesures DRASC ont été effectuées à une hauteur de 60 mm par rapport à la sortie de la buse centrale (soit à une distance de 7,5 diamètres). En considérant une axisymétrie de l'écoulement par rapport à l'axe central vertical, les mesures ont été réalisées selon des rayons du brûleur et sont espacées de 5 mm. L'intensité du signal DRASC varie quadratiquement avec la densité moléculaire de N_2, ce qui provoque de grandes variations d'intensité entre les basses et hautes températures. En effet, entre la température ambiante et la température adiabatique de flamme, le nombre de molécules de N_2 pour un même volume est divisé par 8. Ainsi, pour certaines positions, deux configurations du système d'acquisition ont dû être utilisées afin d'adapter la dynamique des signaux sur la caméra CCD et de capturer séparément les hautes et les basses températures. Pour les mesures à basse température, un filtre optique à densité neutre a été placé devant l'entrée du spectrographe afin d'atténuer le signal DRASC. Pour les mesures à haute température, aucun filtre optique n'est présent. Les mêmes configurations ont été utilisées pour les mesures de référence dans le jet d'air chauffé et dans la flamme de prémélange méthane/air.

Le résultat de ces mesures est présenté sur les figure 7. 11a à j. Les positions ayant nécessité deux mesures sont situées à un rayon de 15, 20 et 25 mm, où le gradient de température est très important. Pour ces positions, chacune des mesures (BT pour basse température et HT pour haute température) est présentée séparément. Les débits de fluide utilisés sont de 5 slpm pour l'injection centrale d'hydrogène, de 1,41 slpm pour l'injection centrale d'azote et 27,5 slpm pour l'injection coaxiale d'air ce qui entraîne des vitesses d'écoulement faibles et favorise des instabilités d'écoulement provoquées par des rentrées d'air.

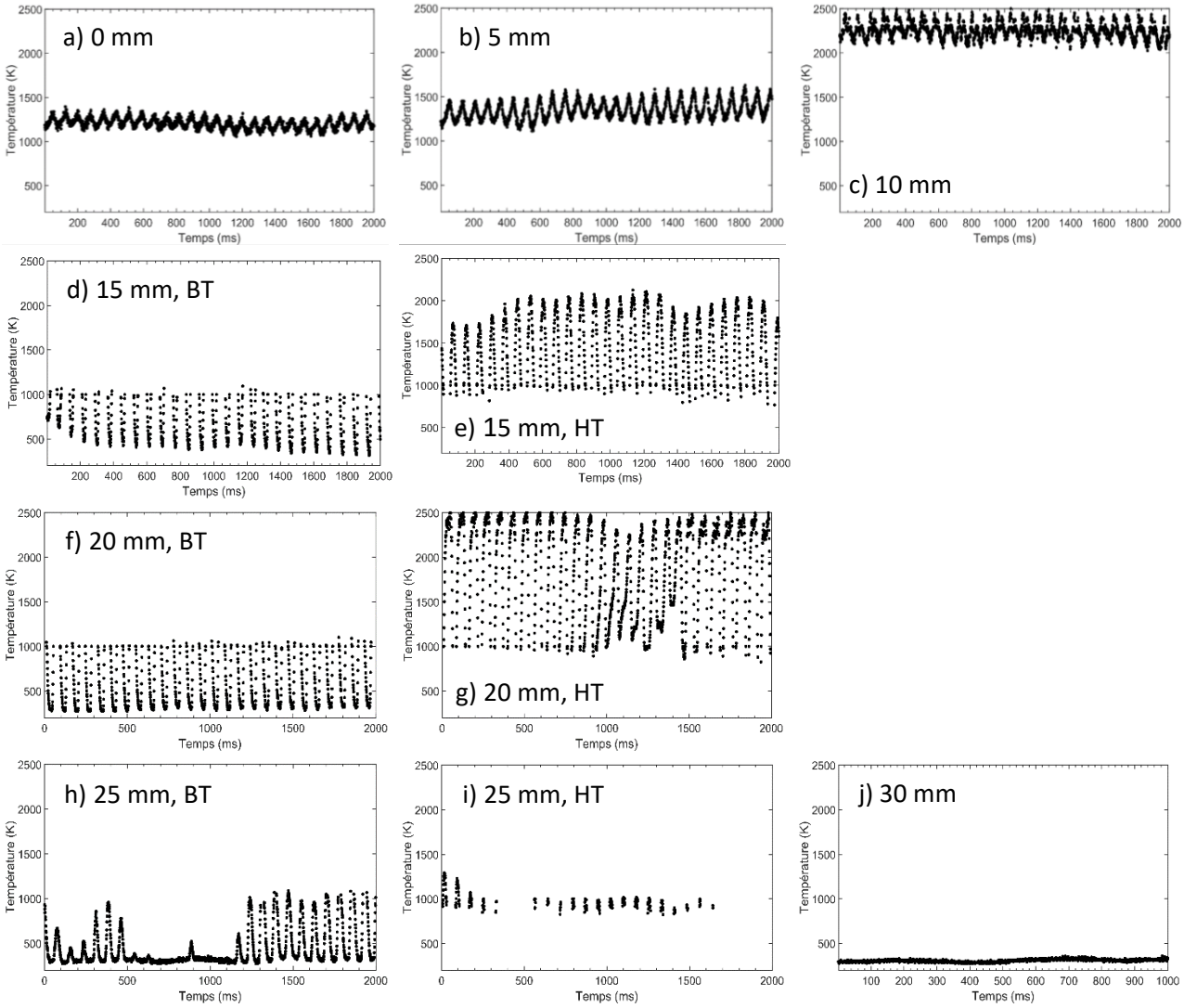


figure 7. 11 : Évolution de la température pour différents points de mesures dans la flamme de diffusion hydrogène/air. Pour les mesures situées à 15 mm (d,e), 20 mm (f,g) et 25 mm (h,i), deux mesures ont été effectuées afin de capturer les hautes (e,g,i) et basses températures (d,f,h).

Les évolutions de température présentées sur les figure 7. 11a et b permettent de déterminer la fréquence du lâcher tourbillonnaire, égale ici à 13,5 Hz. À chacun des cycles, la température varie entre une valeur minimale due à l'élargissement du jet central avant l'arrivée du vortex et une valeur maximale issue de sa rétractation à la fin du passage du vortex. Étant donnée la hauteur des mesures (60 mm), une partie du fluide a déjà été préchauffée par diffusion des espèces au centre du jet central. Les températures mesurées à un rayon de 5 mm (figure 7. 11b) sont en moyenne plus élevées qu'à 0 mm (figure 7. 11a), car le point de mesure est plus proche de la zone du front de flamme. Pour un rayon de 10 mm (figure 7. 11c), le point de mesure est situé dans le front de flamme. La température mesurée oscille alors légèrement entre la température adiabatique de flamme et une température plus basse (front de flamme légèrement oscillant). Cette oscillation est provoquée par le passage de la structure tourbillonnaire qui déstabilise légèrement la position du front de flamme.

Pour les rayons de 15 mm (figure 7. 11d, e) et de 20 mm (figure 7. 11f et g), la position de la mesure est située soit à l'intérieur de la structure tourbillonnaire, soit à l'extérieur de l'écoulement central après passage du vortex en ces positions. La température va alors osciller dans un domaine étendu de température, avec des températures élevées lors du passage dans le vortex et des basses températures lorsque le point de mesure se situe à l'extérieur de la structure tourbillonnaire. Les variations extrêmes de température mesurée à un rayon de 15 mm sont moins importantes qu'à un rayon de 20 mm. Les mesures réalisées à un rayon de 15

mm présentent une variation de température oscillant entre celles avoisinant le front de flamme et celles rencontrées dans les zones de gaz chauds convectés par la structure tourbillonnaire. En revanche, les mesures effectuées à 20 mm voient leur variation de température augmenter. Les températures extrêmes sont la résultante de la focalisation des faisceaux lasers dans la zone du front de flamme située au cœur du vortex (vitesse des fluides proches de zéro) et les températures minimales dénotent la zone périphérique de la structure tourbillonnaire où un léger échauffement de l'air est observé. Pour un rayon de 25 mm (figure 7. 11h et i), des maximums de température réduits sont observés lors du passage du vortex, car la position du volume de mesure se trouve de plus en plus éloignée du front de flamme. À 30 mm (figure 7. 11j), plus aucune évolution de la température n'est constatée ce qui démontre que les mesures sont réalisées en dehors de la structure tourbillonnaire.

Des évolutions en température non prévues sont observées sur les mesures effectuées à des rayons de 15, 20 et 25 mm. À 15 mm en configuration de mesure haute température (figure 7. 11e), le maximum de température varie suivant le cycle tourbillonnaire sondé. Toutefois, l'évolution de ce maximum n'est pas constant cycle à cycle, ce qui indique une perturbation de l'écoulement lors des mesures par des rentrées d'air non contrôlées de l'environnement extérieur dans l'écoulement central. Ces effets sont également visibles pour les mesures en configuration haute température à un rayon de 20 mm (figure 7. 11g) entre 900 et 1500 ms, où le cycle d'évolution de la température est modifié. Un comportement encore plus variable est enregistré à un rayon de 25 mm (figure 7. 11h et i), comportement conditionné par l'emplacement du volume de mesure à l'extrémité du lâcher tourbillonnaire. En cette position, l'écoulement est plus sensible à l'environnement extérieur.

Malgré ces effets, la combinaison des mesures effectuées sur les deux régimes de température (basse et haute température) durant quelques cycles de passage du lâcher tourbillonnaire est possible. Le résultat de cet appariement pour les mesures effectuées à des rayons de 15 et 20 mm est présenté sur la figure 7. 12. On observe bien les évolutions continues des températures entre les deux domaines et également le caractère graduel des montées et des descentes en température lors du passage de la structure tourbillonnaire. Il est également remarquable de noter que les mesures de température instantanées se suivent continuellement sans que l'on ait l'impression d'avoir une dispersion aléatoire des mesures de température. De même, la technique de mesure DRASC à cadence élevée a le pouvoir de capter des petites variations de température entre deux mesures consécutives en temps ce qui souligne la robustesse des mesures de température atteinte avec la DRASC CPP en régime femtoseconde, ce qui n'était pas imaginable avec la DRASC nanoseconde.

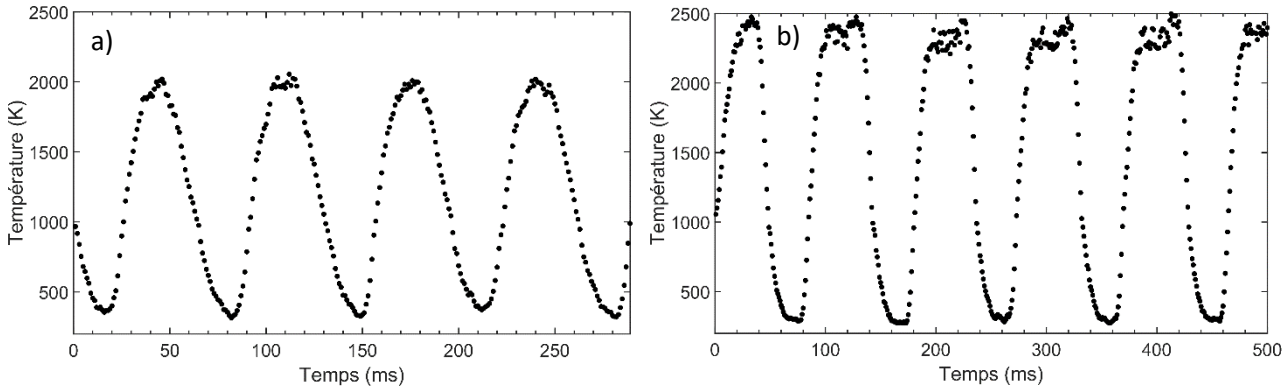


figure 7. 12 : Assemblage des mesures DRASC effectuées en configuration haute et basse température à un rayon de 15 mm (a) et à 20 mm (b).

7.2 Mesures de thermométrie à haute pression

7.2.1 Adaptation aux mesures à haute-pression

7.2.1.1 Modification des impulsions laser incidentes par le milieu

D'un point de vue théorique, les mesures DRASC CPP sont peu sensibles à la pression. Cette faible sensibilité a été démontrée pour des pressions maximales de 50 bar [12, 13], pour des délais de sonde n'excédant pas 20 ps et dans le cas d'impulsions pompe et Stokes larges de ~ 100 fs. Le diagnostic DRASC CPP utilise une impulsion sonde de durée temporelle modérée (de 2 à 4 ps de largeur totale à mi-hauteur) retardée entre 0 et 4 ps par rapport à l'interaction des impulsions lasers pompe et Stokes. Le banc de combustion aéronautique haute-pression HERON peut atteindre dans sa configuration maximale des pressions de fonctionnement allant jusqu'à 20 bar et des niveaux de température proches de 2400 K. Notre dispositif de mesure présente donc toutes les caractéristiques lui permettant de rester dans le domaine où la relaxation de la cohérence du signal DRASC sera insensible à la pression du milieu cible.

Afin de s'assurer de cette insensibilité, des mesures DRASC ont été réalisées à l'intérieur d'une enceinte pressurisée dans des conditions opératoires non réactives. Les caractéristiques de la cellule optique sont présentées dans le chapitre 3, section 3.3.2.1. Les premières mesures DRASC effectuées au sein de la cellule d'analyse présentent une très forte évolution de la forme spectrale du signal DRASC. Les spectres DRASC normalisés présentés sur la figure 7. 13 ont été mesurés à température ambiante pour des pressions couvrant le domaine 1 - 25 bar et pour un délai de sonde nul. Un déplacement du spectre DRASC vers les basses longueurs d'onde ainsi qu'un rétrécissement du spectre DRASC sont observés suite à l'augmentation de la pression.

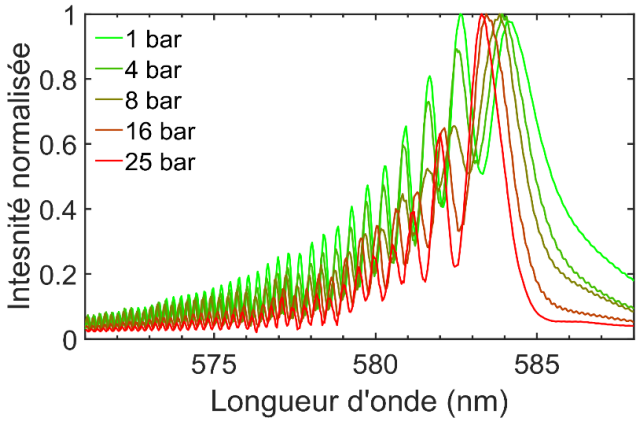


figure 7. 13 : Évolution des spectres DRASC CPP rovibrationnels avec la pression

Ce résultat est la conséquence d'une modification temporelle de nos impulsions femtosecondes incidentes lors de leur traversée dans le milieu à haute pression qui alors, modifie l'interaction cohérente des faisceaux lasers incidents avec les transitions de N_2 ainsi qu'avec les molécules présentes dans le bain moléculaire. Afin de vérifier ce résultat, les spectres des impulsions lasers incidentes ont été mesurés en sortie de la cellule d'analyse pour plusieurs conditions de pression. Les profils spectraux des impulsions Stokes, Pompe et Sonde sont présentées sur les figure 7. 14a, b et c respectivement. Ces spectres ont été mesurés avec des énergies d'impulsion de 94, 93 et 225 µJ pour les impulsions Stokes, Pompe et Sonde. Ces énergies ont été mesurées après la lentille de focalisation, mais avant le hublot d'entrée de la cellule haute-pression.

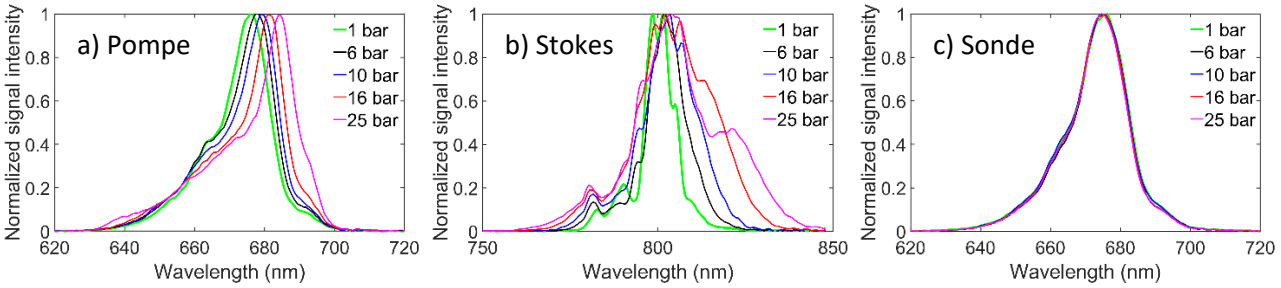


figure 7. 14 : Évolution des spectres des impulsions excitatrices avec la pression du milieu de mesure

Une modification des impulsions femtosecondes est observée lors de la montée en pression. Un élargissement spectral de l'impulsion Stokes (figure 7. 14b) et un rétrécissement spectral accompagné d'un décalage vers les hautes longueurs d'onde pour l'impulsion Pompe (figure 7. 14a) sont alors constatés. En revanche, le spectre de l'impulsion sonde picoseconde (figure 7. 14c) ne présente quant à-lui aucune variation discernable. Il est alors évident qu'une telle modification de comportement joue sur la déformation du spectre DRASC.

Afin de déterminer la possible teneur de l'effet des hublots optiques, les spectres des impulsions laser incidentes ont été mesurés en sortie de la cellule haute-pression en la remplissant en air ou en argon, cela à différentes pressions. Les spectres enregistrés sont présentés sur les figure 7. 15a, b et c. Il est observé qu'à isopression, la composition du fluide à l'intérieur de la cellule provoque également une modification spectrale des impulsions lasers.

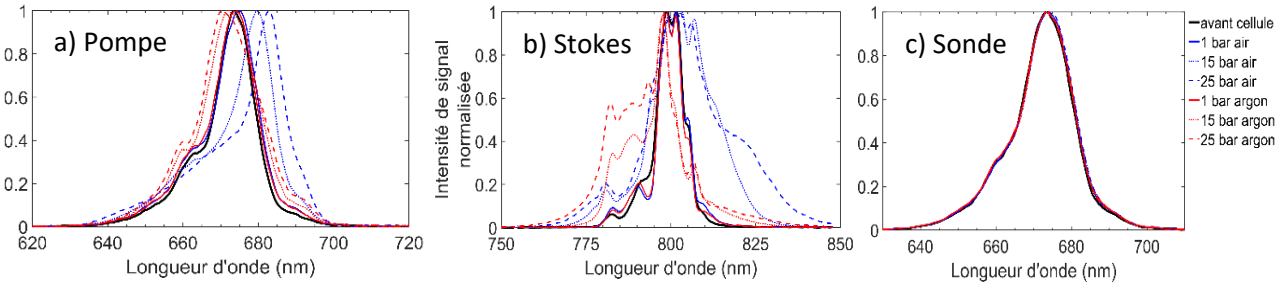


figure 7. 15 : Évolution des spectres d'impulsion en fonction de la nature du milieu et de sa pression

Les courbes noires proviennent des mesures effectuées avant la cellule haute-pression alors que les spectres représentés en rouge et en bleu sont mesurés après la cellule haute-pression. Les spectres bleus ont été enregistrés avec la cellule haute-pression remplie en air et les spectres rouges avec la cellule contenant de l'argon. À faible pression, il est constaté de faibles variations de profil, variations toutefois plus importantes pour l'impulsion Stokes. Cependant, ces différences restent similaires que ce soit avec une cellule remplie en air ou en argon. À pression élevée, la forme des spectres change avec le fluide que ce soit pour les impulsions femtosecondes pompe et Stokes. Là encore, le spectre de l'impulsion sonde reste identique quel que soit la pression et quel que soit le fluide. Cette différence de comportement indique donc que les hublots optiques sont au premier ordre peu responsable du changement de la forme des impulsions. Des mesures complémentaires effectuées sans focaliser les faisceaux lasers montrent également une quasi-absence de modification avec la montée en pression du milieu. Afin d'évaluer de possibles biréfringences dans les hublots optiques induisant une dépolarisation des impulsions lasers incidentes, la polarisation des impulsions lasers en sortie de la cellule a été mesurée pour les conditions de pression explorées. Il n'est alors constaté aucune dépolarisation.

Fort de ses résultats, l'hypothèse d'une interaction entre les impulsions femtosecondes incidentes et le fluide provoquant un changement de leurs formes spectrales s'avère réel. L'absence de modification sur l'impulsion

laser sonde indique de plus que ce changement est corrélé avec la puissance des impulsions lasers. Le fait que les changements de forme soient uniquement observés pendant la focalisation des impulsions lasers suggère que cette perturbation est fonction de la densité surfacique de puissance apportée par les impulsions lasers (W/m²). Cette corrélation entre irradiance des impulsions et changement spectral a été mise en évidence en modifiant l'énergie des impulsions lasers incidentes. Le spectre de l'impulsion Stokes a ainsi été mesuré en sortie de la cellule d'essai remplie en air à une pression de 20 bar, pour différentes valeurs d'énergie. Les résultats sont présentés sur la figure 7. 16a. En comparant les spectres de l'impulsion Stokes mesurés après la cellule, on constate que plus l'énergie de l'impulsion incidente est faible et moins le profil du spectre de l'impulsion est modifié, et cela jusqu'à un seuil en dessous duquel aucun changement de profil n'est constaté. La figure 7. 16b présente les spectres de l'impulsion Stokes mesurés à 5 bar à isoénergie pour différentes températures. Il est observé que plus la température est élevée et moins le spectre de l'impulsion est modifié. Il ressort de ces travaux que le paramètre physique principal responsable de la perturbation du spectre d'impulsion est la densité du milieu de mesure et non sa pression.

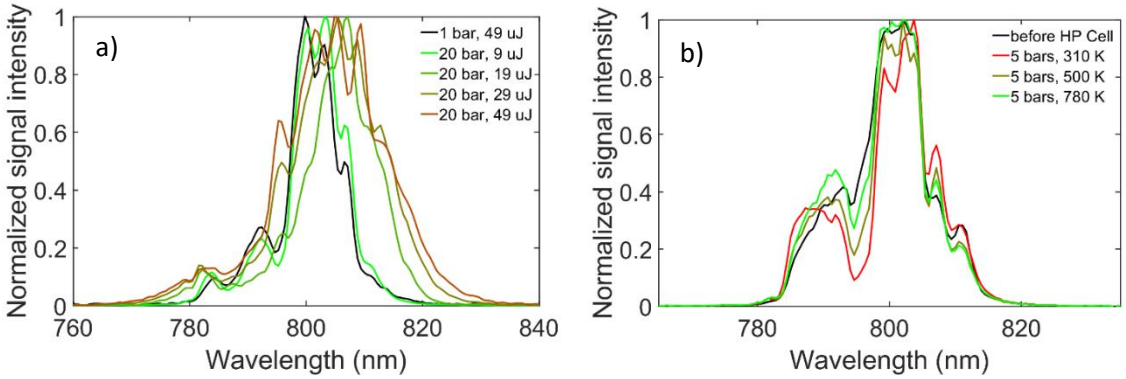


figure 7. 16 : Modification de la forme spectrale de l'impulsion laser Stokes :
a. à 20 bars suivant l'énergie de l'impulsion
b. 5 bars, 40µJ, suivant la température du milieu

Il est donc démontré que la densité du milieu, corrélée à l'intensité de l'impulsion laser modifie son spectre d'impulsion. Cette modification va agir négativement sur les mesures DRASC dès que l'on travaillera dans un milieu à densité élevé. Comme il sera difficile, voire impossible, de mesurer les spectres des impulsions incidentes au volume de mesure, les mesures DRASC enregistrées dans le milieu seront inexploitables. Comme il est montré dans [14], plusieurs phénomènes physiques peuvent être à l'origine de ces effets de modification spectrale, parmi lesquels la filamentation et l'ionisation du milieu de mesure. Ces deux phénomènes à eux seuls modifient alors les propriétés du milieu de mesure.

7.2.1.2 Adaptation des impulsions laser incidentes

La prise en compte des processus d'élargissement et de déformation des spectres des impulsions incidentes lors de la modélisation des spectres DRASC n'est pas réalisable, car elle est dépendante de l'énergie des impulsions ainsi que du milieu cible. Dans le cas des mesures effectuées sur le banc de combustion haute pression HERON, l'évolution des énergies ainsi que du milieu analysé rend impossible la prise en compte de ces effets. Ces effets peuvent de plus être exacerbés lors du dépôt trop élevé d'énergie dans le milieu par la création de plasma local au volume de mesure ce qui rendrait la mesure intrusive. Une solution raisonnable consisterait à modifier nos impulsions lasers incidentes afin de minimiser les effets constatés auparavant. Comme relaté précédemment, l'analyse des spectres des impulsions pompe et sonde montre que la puissance des impulsions représente une grandeur clé qui joue sur la modification spectrale des impulsions et par voie de conséquence sur le signal DRASC.

Plusieurs procédés existent pour contrôler la puissance de nos impulsions lasers incidentes :

- Ajustement du diamètre focal des impulsions par changement de la lentille de focalisation ;
- Ajustement de l'énergie de chaque impulsion laser par un atténuateur d'énergie constitué d'une lame λ/2 et d'un polariseur ;
- Ajustement de la durée temporelle des impulsions lasers par l'ajout de matériau dispersif dans le trajet optique, diminuant ainsi la puissance crête tout en conservant l'énergie totale contenue dans les impulsions.

L'ajustement du diamètre au volume de mesure est un levier difficile à mettre en œuvre, car le changement du diamètre reste faible dans la gamme des longueurs focales pouvant être utilisées. Il est également souhaitable de rester dans une configuration de mesure la plus ponctuelle possible, or le changement du diamètre de focalisation entraîne une modification de la longueur de focalisation et donc joue sur la création du signal DRASC dans le cas où de forts gradients de température peuvent exister dans cette zone. Il a été choisi d'utiliser des lentilles plano-convexes de focale 250 mm et 300 mm, ce qui donnera un diamètre au point focal (waist) théorique de 19,6 et 23,5 µm pour l'impulsion Stokes et de 16,5 et 19,7 µm pour les impulsions pompe et sonde (calculé avec l'équation 3.3 du chapitre 3). Comme le diamètre au volume de mesure n'est pas ajustable avec précision, il a été décidé de contrôler l'irradiance des impulsions lasers incidentes en agissant sur leur durée temporelle et/ou sur leur énergie.

Élargissement temporel des impulsions laser incidentes

Pour modifier la durée de nos impulsions laser, des barreaux de verre dispersif SF11 (*Newligthphotonics*) ont été utilisés. Ce matériau possède une dispersion de vitesse de groupe de 187,5 fs²/mm à une longueur d'onde de 800 nm et de 246,34 fs²/mm à 675 nm. Cinq longueurs de barreau ont été testées, et les durées d'impulsions résultantes pour une impulsion gaussienne incidente de 100 fs (FWHM) sont résumées dans le tableau 7. 3. Ces mesures considèrent que le spectre expérimental de chaque impulsion (sans barreau et à énergie modérée) est obtenu en ajustant la dérive de fréquence du second ordre afin d'obtenir une impulsion de 90 fs de largeur totale à mi-hauteur sans barreau :

Taille du barreau (mm)	800 nm		675 nm	
	GVD (fs²)	Durée min/max (fs)	GVD (fs²)	Durée min/max (fs)
0	0	90	0	90
10	1875	210	2463.4	204
20	3750	286	4926.8	323
30	5625	352	7390.2	452
40	7500	396	9853.6	569
50	9375	421	12317	697

tableau 7. 3 : Caractéristiques temporelles des impulsions après passage dans les barreaux dispersifs et des dispersions cumulées d'ordre 2.

Les modifications des spectres d'impulsions deviennent importantes lorsque la densité du milieu augmente. Ainsi, restreindre davantage la puissance de l'impulsion laser dans des conditions de haute pression semble être requis. Cependant, l'intensité du signal DRASC dépend quadratiquement de la puissance de chacune des impulsions lasers incidentes. Il convient donc de déterminer le compromis en termes de puissance d'impulsions lasers et intensité de signal DRASC pour chaque pression étudiée. Des effets non linéaires dans les barreaux de verre peuvent apparaitre si des impulsions trop énergétiques sont utilisées. Les énergies maximales en entrée des barreaux de verre ont donc été fixées à 90 µJ pour l'impulsion Stokes et 60 µJ pour l'impulsion Pompe, grâce à des filtres de densité neutre (NG, Schott). Afin d'utiliser la même énergie en entrée des barreaux de verre, les atténuateurs d'énergie (lame λ/2 + polariseur) ont été installés après les barreaux de verre.

L'ajout des barreaux de verre a tout d'abord été étudié sur l'impulsion pompe. Les énergies en sortie de barreau ont été ajustées entre 20 et 50 µJ. Des spectres ont également été enregistrés sans barreau pour comparaison, avec es énergies comprises entre 20 et 60 µJ. Les mesures sont réalisées pour les pressions 1, 5, 10, 15 et 20 bar. Afin d'examiner les modifications spectrales induites par les hublots de la cellule d'analyse, des mesures comparatives ont été réalisées à pression atmosphérique avec et sans cellule. Les spectres de l'impulsion pompe ont été mesurés après la lentille de focalisation DRASC et avant la lentille de collimation (c'est-à-dire à l'entrée et à la sortie de la cellule d'analyse).

L'examen de l'évolution de la différence par moindres carrés des mesures réalisées dans l'air, sans présence de cellule (figure 7. 17a) révèle que cette différence est très faible et qu'elle évolue peu avec l'augmentation en énergie de l'impulsion laser. Il est également observé que sans barreau dispersif, cette différence est plus prononcée à haute énergie. Dans le cas des mesures réalisées avec la cellule d'analyse (figure 7. 17b), la différence par moindres carrés est plus importante, ce qui reflète la présence d'interactions avec les hublots. Cependant, l'ajout d'un barreau de verre SF11 dans le trajet diminue cette différence. Plus la longueur du barreau est importante et moins cette différence est discernable, même si certaines mesures à très basse énergie présentent une variation plus marquée. Cette variation provient de la moins bonne stabilité du spectre de l'impulsion laser au cours du temps, provoquée par le système lame λ/2 + polariseur utilisé en limite de ses performances pour ces faibles énergies. La différence par moindres carrés dans le cas des mesures effectuées avec un barreau de 40 mm à basse énergie dans la cellule d'analyse (figure 7. 17b) représente la condition de référence pour les erreurs de mesures provenant de la variabilité de l'impulsion laser et elle constituera la limite en dessous de laquelle le spectre de l'impulsion laser sera considéré comme non modifié.

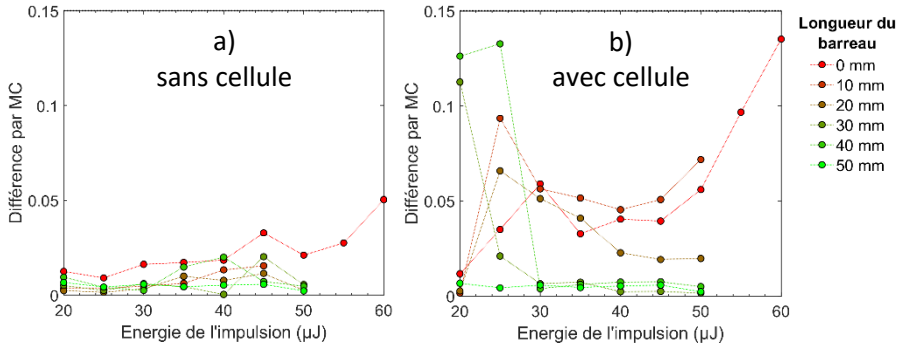


figure 7. 17 : Évolution de la différence par moindre carré entre les spectres d'impulsions pompe avant le volume de mesure et après celui-ci, dans le cas de : (a) sans cellule haute pression, (b) avec la cellule haute pression

Les résultats de la comparaison par moindres carrés des mesures réalisées avec une cellule d'analyse contenant de l'air à différentes pressions sont visibles sur la figure 7. 18. La valeur seuil de référence de différence par moindres carrés, déterminée à 1 bar, est reportée en pointillé noir. D'une manière générale, il est observé une augmentation de la différence par moindres carrés avec la montée en pression, notamment pour le cas de mesures réalisées sans barreau. Pour exemple, pour une énergie d'impulsion de 50 µJ, la différence par moindres carrés passe de 0,5 à 4 lorsque la pression passe de 5 à 20 bar. L'ajout de barreaux dispersifs permet de minimiser significativement ces différences. Pour les mesures effectuées avec des barreaux de 40 et 50 mm, la différence observée entre 5 et 20 bar est minimale. Ainsi, l'utilisation d'un barreau de 40 mm permet d'utiliser une impulsion laser de 40 µJ sans que l'on observe de modifications sur le profil spectral de l'impulsion jusqu'à une pression de 20 bar.

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, le milieu de mesure cible est une flamme kérosène/air à 7,5 bar. La température minimale attendue dans ce milieu de mesure est de 700 K. En considérant uniquement de l'air, la densité du milieu sera donc de 3,73, ce qui équivaut à un milieu dans la cellule

d'analyse d'une température de 300 K et d'une pression de 3,2 bar. Ainsi, le cas des mesures effectuées à 5 bar peut être réalisé (figure 7. 18a). Sans barreau, l'énergie maximale admissible est de 35 µJ, tandis qu'avec un barreau de 10 mm, cette énergie peut être portée à 40 µJ. Avec un barreau de 20 mm, l'énergie maximale sera de 45 µJ tandis qu'avec des barreaux plus longs, la limite dépassera 50 µJ, valeur maximale utilisée lors de cette campagne de mesures.

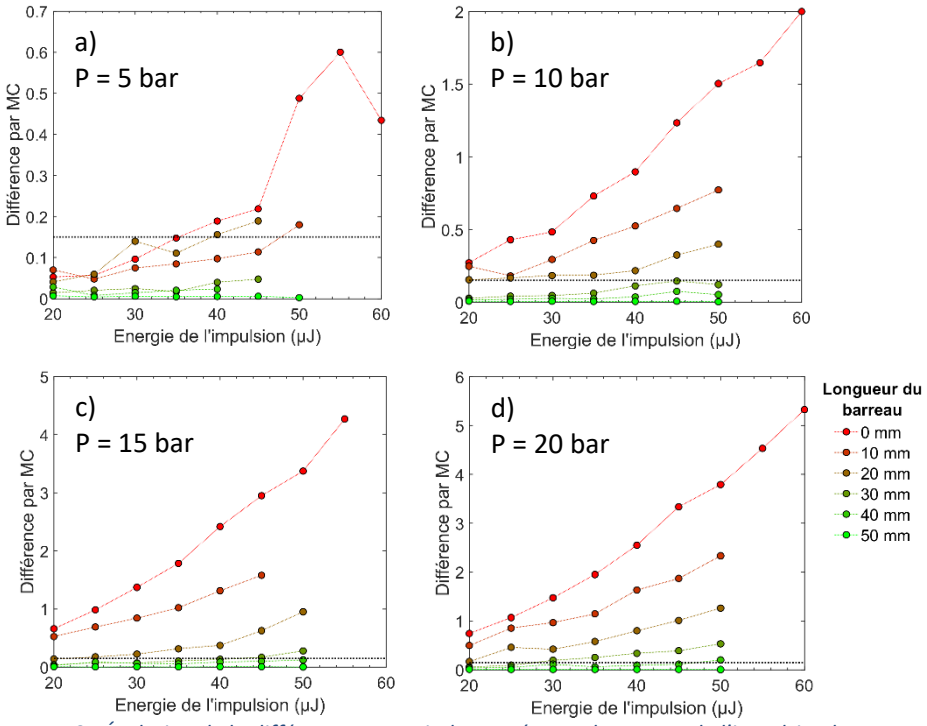


figure 7. 18 : Évolution de la différence par moindre carré entre le spectre de l'impulsion laser pompe à l'entrée et à la sortie de la cellule d'analyse haute pression entre 20 et 60 µJ pour des pressions de gaz de 5 (a), 10 (b), 15 (c) et 20 bars (d).

L'allongement de la durée des impulsions incidentes par ajout d'une dérive de fréquence semble être la solution permettant d'éviter les phénomènes d'automodulation de phase apparaissant dans les gaz à haute densité. Toutefois, cette solution est tributaire du recouvrement spectral entre les impulsions pompe et Stokes afin d'exciter efficacement la distribution de population de N_2. Rappelons qu'à haute température, la population de N_2 est étalée sur un domaine supérieur à 100 cm^{-1}. Le spectre de l'impulsion Stokes étant large de 170 cm^{-1}, il sera nécessaire d'optimiser le recouvrement en utilisant la technique développée par Kearney et al [15]. Toutefois, il convient de vérifier avant cette étape de savoir si l'ajout de barreau dans le trajet de l'impulsion Stokes (longueur d'onde centrale ~ 800 nm) produit les mêmes caractéristiques que pour l'impulsion pompe.

De la même façon que pour l'impulsion laser pompe, le spectre de l'impulsion Stokes a été mesuré en entrée et en sortie de la cellule d'analyse à pression atmosphérique ainsi qu'à 5 bar. Une mesure complémentaire a également été effectuée sans présence de cellule. Les évolutions de la différence entre les spectres de l'impulsion laser Stokes en entrée et en sortie de cellule en fonction de la longueur du barreau et l'énergie de l'impulsion laser sont présentées sur la figure 7. 19b pour les mesures effectuées à pression atmosphérique, et sur la figure 7. 19c pour les mesures effectuées à 5 bar. Les mesures comparatives effectuées sans cellule sont présentées sur la figure 7. 19a.

Le comportement observé est très différent de celui observé précédemment pour l'impulsion laser pompe. Tout d'abord, la différence par moindres carrés observée sans cellule d'analyse est plus importante, ce qui reflète le caractère plus « chaotique » du profil spectral de notre impulsion (voir figure 7. 14). Les mesures

comparatives avec (figure 7. 19a) et sans cellule d'analyse (figure 7. 19b) montrent une plus grande variabilité du spectre lors de l'utilisation de barreau dispersif, notamment à haute énergie où le seuil défini précédemment est déjà dépassé dans le cas du barreau de 10 mm. Ces résultats stipulent que le spectre de l'impulsion Stokes est davantage sensible lors de la traversée d'une optique, ici un barreau en SF11 ou un hublot optique. À une pression de 5 bar, la modification du spectre est relativement importante quel que soit le barreau utilisé, à l'exception notable du barreau de 50 mm. Toutefois, la durée de l'impulsion résultant de l'utilisation de ce barreau devient trop importante (> 400 fs).

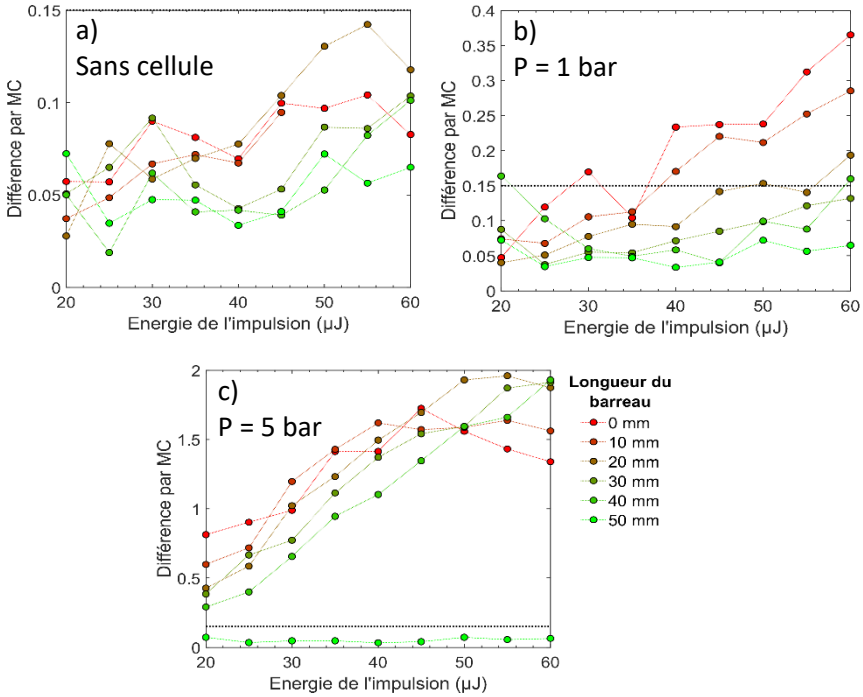


figure 7. 19 : Évolution de la différence par MC entre spectres de l'impulsion Stokes à l'entrée et à la sortie de la zone de mesure.
a) sans cellule d'analyse haute pression
b) avec une cellule d'analyse haute pression contenant de l'air à pression atmosphérique.
c) avec une cellule d'analyse haute pression contenant de l'air à 5 bar.

La raison d'une telle différence de comportement entre les impulsions laser Stokes et pompe n'est pas clairement identifiée. Une des pistes d'explication réside dans la valeur initiale de la dérive de fréquence de notre impulsion avant sa pénétration dans le barreau. Numériquement, afin d'obtenir un profil temporel de [90 - 110] fs de FWHM pour l'impulsion Stokes, il est nécessaire d'ajouter une dérive de fréquence du second ordre de [2000 - 2500] fs² à l'impulsion théorique à partir du spectre d'impulsion mesuré. Pour l'impulsion pompe, pour aboutir à la même largeur temporelle, le coefficient de dérive de fréquence est de [1100 - 1550] fs².Toutefois, ce coefficient peut être négatif ou positif. Les dérives de fréquence induites par les barreaux dispersifs sont positives (les basses fréquences précèdent les hautes fréquences). Dans le cas d'une impulsion laser présentant initialement une dérive de fréquence négative, l'ajout d'un barreau peut aboutir à une diminution de la dérive de fréquence et donc comprimer temporellement l'impulsion. Toutefois, l'ajout d'un barreau d'une longueur supérieur à 14 mm pour l'impulsion Stokes provoque une dérive de fréquence dépassant ce seuil. Une inversion du comportement devrait donc être constatée entre les barreaux de 10 et 20 mm si la dérive de fréquence de l'impulsion initiale est négative. Ceci n'est pas observé pour l'impulsion pompe, ni pour l'impulsion Stokes. Une autre piste réside dans la présence d'interactions non linéaire entre l'impulsion laser et le barreau de verre. Comme relaté dans le chapitre 6, section 1, les impulsions laser centrées à 800 nm voient leur spectre modifié lors de leur passage dans des barreaux dispersifs en SF11, contrairement aux impulsions à 675 nm, dont le spectre est peu modifié. Ce comportement est illustré sur la figure 7. 20, où il est observé une diminution de l'intensité du centre de l'impulsion stokes au profit des ailes

de l'impulsion. Ce changement de forme est donc un indicateur de la présence d'un phénomène d'absorption ou d'interactions non linéaires dans le barreau de SF11.

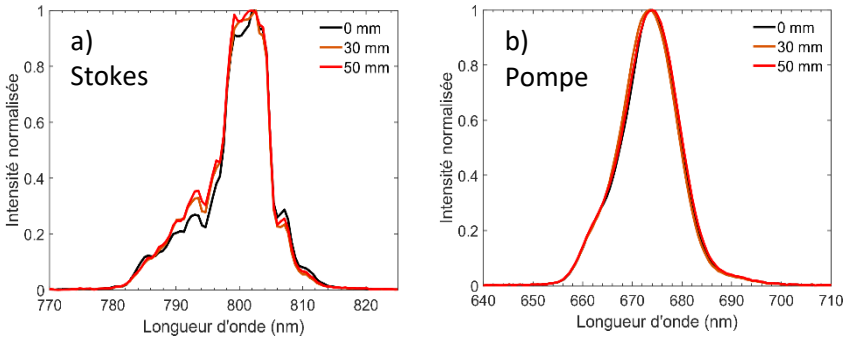


figure 7. 20 : Modification des spectres d'impulsion Stokes (a) et pompe (b) lors de leur traversée des barreaux dispersifs en SF11.

Ce comportement, couplé à un possible recouvrement spectral non optimisé entre les impulsions incidentes pompe et Stokes, nous amène à considérer la deuxième solution pour limiter la déformation du spectre de l'impulsion Stokes, c'est-à-dire un ajustement de l'énergie globale de l'impulsion. Cette option est alors simplifiée dans sa mise en œuvre. En effet, l'utilisation de barreaux ajoute un délai optique entre les impulsions, car la lumière se déplace plus lentement dans le barreau que dans l'air. Ainsi à chaque changement de barreau, le recouvrement temporel entre les impulsions laser excitatrices est à ajuster finement. L'utilisation d'atténuateur (lame $\lambda/2$ + polariseur) permet en revanche d'ajuster l'énergie de l'impulsion laser sans faire varier la longueur du trajet optique, ce qui permet une adaptation rapide des impulsions au volume de mesure.

Ajustement de l'énergie des impulsions laser incidentes

La déformation de l'impulsion laser Stokes semblant plus importante que celle de l'impulsion laser pompe, son évolution en fonction du couple énergie/densité du milieu de mesure a été étudiée prioritairement. De la même façon que pour les mesures précédentes, l'évolution de la différence par moindres carrés entre les spectres de l'impulsion laser en entrée et en sortie de la cellule d'analyse est effectuée. Une première série de mesure, présentée sur la figure 7. 21a, permet d'obtenir une première vision de la déformation de l'impulsion provoquée par les hublots de la cellule. Il est tout d'abord observé que sans hublot, peu de déformation est constatée, et ce quel que soit le niveau d'énergie utilisé. Pour des mesures effectuées avec la cellule, une augmentation en énergie augmente la déformation, jusqu'à une valeur seuil de 0,35 où elle semble ne plus évoluer. Lorsque la pression du milieu augmente (figure 7. 21b), la déformation augmente également pour une énergie donnée. Ainsi à 3 bar, l'utilisation d'une énergie d'impulsion laser ne dépassant pas 30 µJ permet de conserver une forme de spectre similaire. À plus haute pression, cette énergie doit encore être réduite (20 µJ à 5 bar, 10 µJ à 7,5 ou 10 bar).

Ce seuil énergétique augmente avec la température du milieu, car comme indiqué précédemment, il est fonction non pas de la pression du milieu, mais de sa densité. Cette augmentation du seuil est visible sur la figure 7. 21c, où pour une pression de 10 bar, la déformation constatée à 580 K (densité de 6 $\mathrm{kg/m^3}$) est inférieure à celle observée à 300 K (densité de 11,6 $\mathrm{kg/m^3}$). Il est aussi constaté une légère diminution de la différence par moindres carrés à 580 K pour de grandes valeurs d'énergie. Cette supposée saturation peut provenir de la dérive de la compression de notre système laser durant les mesures, car le même comportement n'a pas été observé pour une pression de 7,5 bar à des températures de 300 et 700 K. Deux séries de mesure ont été réalisées à 10 bar à 300 K à quelques jours d'intervalle. Un écart est constaté entre les deux mesures, illustrant la sensibilité de la déformation à la compression ajustée dans l'amplificateur laser Legend.

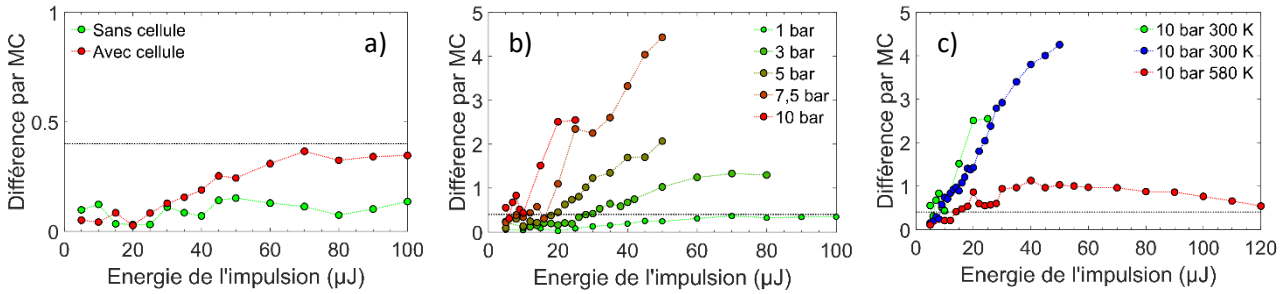


figure 7. 21 : Évolution de la différence par moindre carré entre le spectre de l'impulsion Stokes mesuré à l'entrée et à la sortie de la cellule d'analyse haute pression dans différentes configurations de pression, énergie et température :
a) avec et sans la cellule d'analyse (effet direct des hublots) pour différentes énergies d'impulsion
b) de 1 à 10 bar à 300 K, pour différentes énergies d'impulsions
c) à une pression de 10 bar, pour des températures de 300 et 580 K, avec une énergie d'impulsion comprise entre 5 et 120 µJ

L'ajustement énergétique des impulsions laser incidentes permet donc de limiter leur déformation spectrale. La détermination du seuil énergétique à ne pas dépasser pour chaque couple pression/température permet de conserver une excitation semblable et ainsi de limiter les effets d'automodulation de phase pouvant modifier la mesure DRASC. Toutefois, la variabilité des résultats obtenus à isopression lors de mesures réalisées à plusieurs jours d'intervalle nous amène à rester prudents lors de la sélection d'un seuil limite en énergie. En conséquence, la mesure des spectres d'impulsions avant et après le milieu cible pendant la campagne d'essais devra être réalisée systématiquement. Ainsi, si la déformation du spectre n'est pas conséquente, elle pourra être prise en compte en agissant sur la forme du spectre d'impulsion utilisée pendant la modélisation des spectres DRASC. Ce point particulier est abordé dans la suite du manuscrit.

7.2.1.3 Mesures DRASC à haute pression

Une fois la déformation du spectre des impulsions incidentes contrôlée, il est possible d'avoir des spectres DRASC variant faiblement avec la pression, pour des délais de sonde courts. Des mesures à 300 K ont été enregistrées dans la cellule d'analyse haute pression, pour des pressions de 1, 7,5, 15 et 20 bar. Pour chaque pression, les énergies des impulsions incidentes pompe et Stokes ont été ajustées de sorte à conserver la forme du spectre enregistré à 1 bar. Les spectres DRASC sont présentés sur les figure 7. 22a, b,c et d. Pour ces mesures, les délais de l'impulsion laser sonde sont respectivement de 0 ps, 1 ps, 1,5 ps et 2 ps. Considérant la largeur temporelle de l'impulsion sonde 4,2 - 4,8 ps (FWHM), la contribution non résonante participera au signal DRASC mesuré à chacun de ces délais. Il est observé que l'évolution moyenne du spectre évolue faiblement à partir de la seconde oscillation (située à 582, 584, 585 et 587 nm respectivement pour des délais de sonde de 0, + 1, + 1,5 et 2 ps. Seule l'amplitude des oscillations évolue. Ce changement d'amplitude s'explique par le déplacement du volume de mesure DRASC provoqué par le changement d'indice optique du milieu avec la montée en pression (une augmentation de l'indice de réfraction du milieu entraîne un allongement de la distance focale), ce qui induit un léger changement de collimation du signal DRASC à son entrée dans le spectrographe.

La majeure partie de la composante non résonante du signal est située vers les hautes valeurs de longueur d'onde. Il est observé que c'est cette partie du spectre qui est la plus représentative en évolution avec la pression. Cette partie du spectre est plus particulièrement sensible aux paramètres de phase et de rapport entre les composantes résonante et non résonante, ainsi qu'au délai entre les impulsions laser pompe et Stokes.

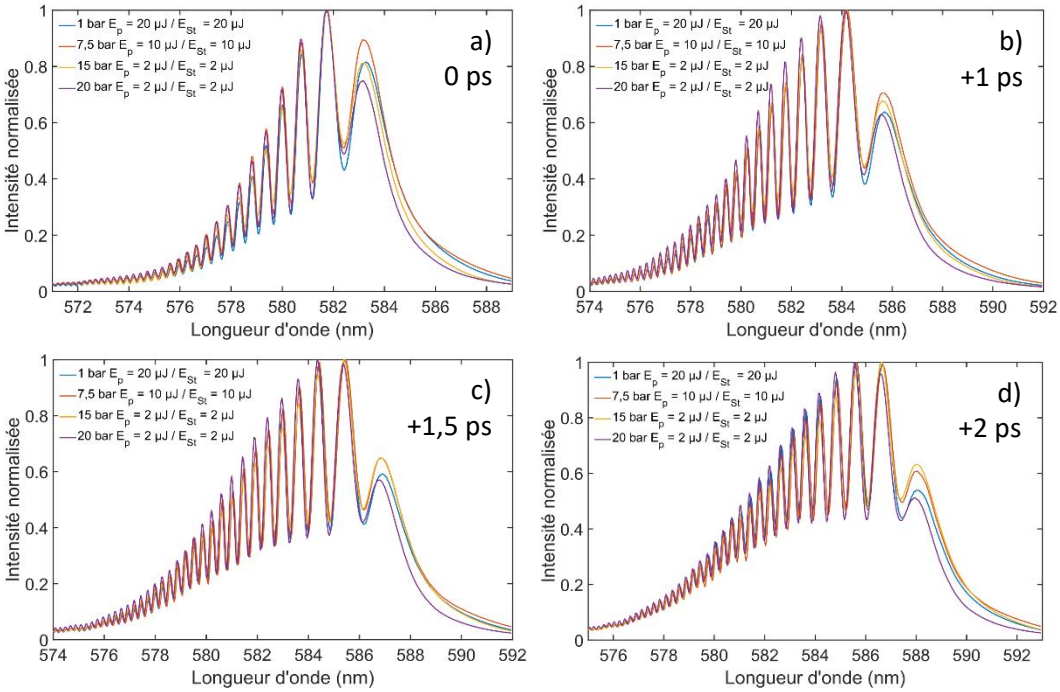


figure 7. 22 : Évolution contrôlée de la forme du spectre DRASC en fonction de la pression du milieu de mesure, par ajustement de l'énergie des impulsions excitatrices, à différents retards d'impulsion laser sonde (a. 0 ps ; b. + 1 ps ; c. + 1,5 ps ; d. + 2 ps).

Un autre élément responsable de la modification du profil spectral du signal DRASC est le profil spectral des impulsions incidentes. En effet, l'ajustement en énergie de nos impulsions lasers incidentes peut provoquer des déformations du spectre des impulsions, comme constaté sur les figure 7. 23a et b. Ces déformations proviennent de l'utilisation des capacités des atténuateurs utilisés, ce qui est très visible pour l'impulsion laser pompe. La lame $\lambda/2$ de l'atténuateur de cette impulsion est optimisée pour une longueur d'onde centrale de 670 nm. Plus la longueur d'onde de l'impulsion s'éloignera de cette dernière et moins la modification de la polarisation sera bien contrôlée. Lorsque la lame $\lambda/2$ est ajustée de sorte que le polariseur réfléchisse la quasi-totalité de l'énergie de l'impulsion, les structures dont la polarisation n'a pas été ajustée de façon optimale ressortent alors dans l'impulsion laser transmise.

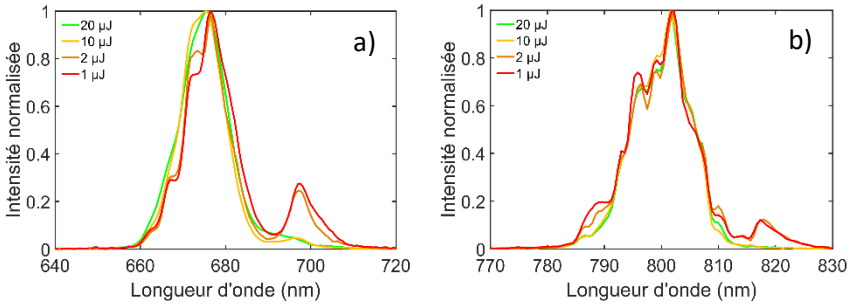


figure 7. 23 : Modification des spectres des impulsion laser pompe (a) et Stokes (b) à faible énergie

Concernant les mesures sur le banc de combustion haute- pression HERON, la réduction des énergies des impulsions sera moins contraignante que celle adoptée pour les mesures effectuées avec la cellule haute-pression. En effet, la température minimale attendue à la pression de 7,5 bar est de 700 K et les impulsions lasers devront traverser des hublots optiques de 35 mm d'épaisseur pour être ensuite focalisés au volume d'interaction DRASC, ce qui les allongera temporellement et réduira mécaniquement leur énergie.

7.2.2 Combustion diphasique kérosène/air à haute pression

7.2.2.1 Impulsions laser incidentes

Dans le cadre des activités scientifiques de mon doctorat, une flamme kérosène/air à haute-pression a été sondée par DRASC CPP. La chambre de combustion est confinée et les impulsions lasers doivent pour y accéder traverser un hublot optique en silice UV. L'ajout de ce hublot optique dans le trajet des impulsions lasers incidentes ajoute une dérive de fréquence supplémentaire, modifiant la distribution spectrotemporelle des impulsions laser excitatrices. Ce hublot s'insère dans le trajet des impulsions entre la lentille de focalisation et le volume de mesure. L'interaction des impulsions lasers incidentes avec ce hublot optique est traitée en détail dans la suite de ce chapitre lors de la présentation des mesures enregistrées sur ce banc expérimental.

Les mesures réalisées utilisent un montage différent de celui utilisé lors du sondage de milieu à température ambiante (voir chapitre 3, section 3.1.3), afin notamment d'obtenir des impulsions lasers incidentes synchronisées temporellement en sortie de la table optique. Le banc de combustion haute-pression est situé dans une pièce différente de celle où le banc de mesure DRASC a été installé. Effectuer des mesures sur ce banc de combustion a donc nécessité le démontage et le déplacement complet du système laser (voir chapitre 3, section 3.1.3). Un système de synchronisation temporelle des trois impulsions laser incidentes avant leur propagation dans le périscope optique, utilisé pour déplacer le volume de mesure dans la chambre de combustion, a été conçu. Cependant, les impulsions laser résultant de ce montage optique présentent des spectres qui diffèrent de ceux initialement mesurés avec les montages optiques précédents (cf figure 7. 24). Ces spectres ont été mesurés après la lentille de focalisation, avant le volume de mesure DRASC et le premier hublot optique le cas échéant. Les spectres tracés en noir sont mesurés sur le montage DRASC servant au développement et les spectres rouges sur le montage DRASC utilisé lors de la campagne de mesure DRASC. Il est constaté une augmentation des largeurs spectrales des impulsions sonde (345 contre 402 cm^{-1}) et Stokes (128 contre 175 cm^{-1}), tandis que celle de l'impulsion pompe a légèrement diminué (280 contre 257 cm^{-1}). Cette diminution provient de la bande passante d'un polariseur sur le trajet de l'impulsion pompe.

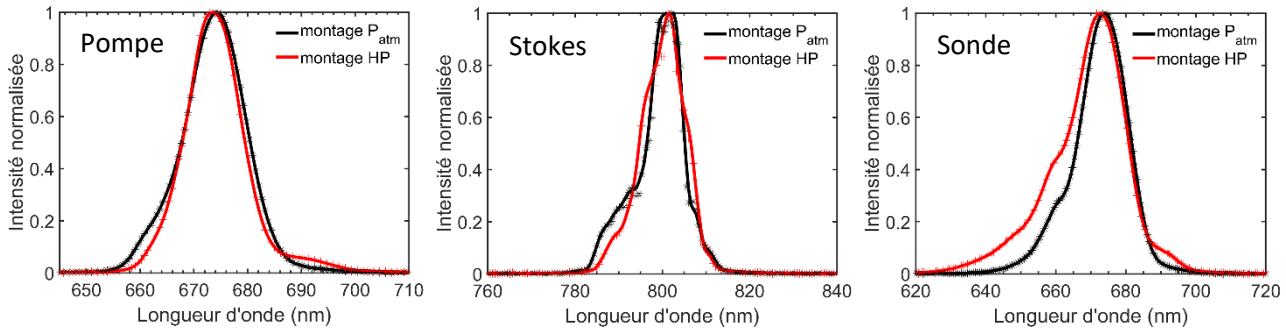


figure 7. 24 : Comparaison des spectres des impulsions laser excitatrices entre le montage DRASC de développement et le montage DRASC utilisé pour sonder le banc haute pression Heron.

L'élargissement global des spectres des impulsions résulte d'une différence de fonctionnement du système amplificateur. Une comparaison des spectres d'impulsion en sortie du compresseur (voir figure 7. 25) montre alors une augmentation de la largeur des impulsions de 149 à 190 cm^{-1}, ce qui explique la différence de forme des spectres des impulsions incidentes.

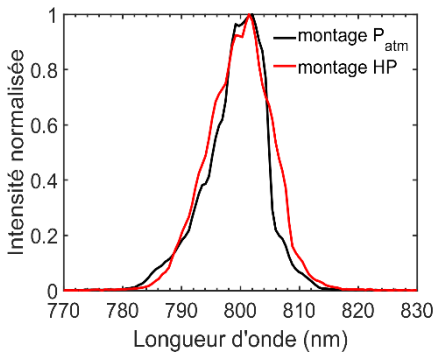


figure 7. 25 : Comparaison des spectres à la sortie du compresseur de l'amplificateur femtoseconde Legend

Ce changement est plus critique pour l'impulsion laser sonde. En effet, la largeur spectrale de l'impulsion va provoquer lors de sa dispersion dans le barreau de SF11, un étalement temporel plus important pour une même valeur de dérive de fréquence.

Les spectres d'impulsion de la figure 7. 24 ont été mesurés en sortie de la lentille de focalisation du croisement DRASC. Toutefois, dans le montage DRASC utilisé sur le banc de combustion HERON, le milieu cible sera confiné et accessible optiquement par des hublots de silice UV d'épaisseur 35 mm. Déterminantes pour ajuster les caractéristiques de nos impulsions incidentes au volume de mesure, les propriétés optiques des hublots sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Longueur d'onde de l'impulsion	Transmission totale ($\lambda_{central}$ +/-10 nm)	Indice de réfraction	Dispersion de vitesse de groupe (GVD)	Dispersion de vitesse de groupe totale
675 nm	[93,21 ;93,22] %	1,4559	47,407 fs²/mm	1659,245 fs²
800 nm	[93,24 ;93,26] %	1,4533	36,163 fs²/mm	1265,705 fs²

tableau 7. 4 : propriétés optiques des hublots optiques du banc de combustion haute-pression HERON

Les hublots optiques sont placés de part et d'autre du volume de mesure, le premier en aval de la lentille de focalisation et le second et amont de la lentille de collimation. Afin d'examiner expérimentalement l'impact des hublots optiques sur les impulsions laser incidente, des mesures ont été réalisées sur un axe de propagation de référence des faisceaux lasers, où la géométrie du banc de combustion en termes de distance lentille-hublot et hublot-hublot, a été reproduite (voir chapitre 3, section 3.1.3). Sur cet axe de propagation, le spectre des impulsions lasers est mesurable entre les hublots optiques, ce qui n'est pas le cas sur l'axe de propagation situé à l'intérieur du module de combustion haute-pression. Sur cet axe, seuls les spectres d'impulsion laser en amont du premier hublot et en aval du second hublot sont accessibles. Pour plus de visibilité, la position des mesures des spectres d'impulsions lasers est indiquée sur la figure 7. 26.

figure 7. 26 Emplacements des mesures des spectres d'impulsion.
Position 1 : En aval de la lentille de focalisation DRASC et en amont du premier hublot
Position 2 : En aval du premier hublot et en amont de l'interaction des impulsions excitatrices
Position 3 : En aval de l'interaction des impulsions excitatrices et en amont du second hublot
Position 4 : En aval du second hublot et en amont de la lentille de collimation

Les résultats de ces mesures, effectuées avec des énergies d'impulsions identiques sur l'axe de propagation de référence (ref.) et sur l'axe utilisé pour propager les faisceaux dans l'enceinte de combustion (HP) sont indiqués sur la figure 7. 27. Les énergies utilisées sont de 38 µJ pour les impulsions laser pompe et Stokes et de 210 µJ pour l'impulsion laser sonde. Les spectres mesurés sur l'axe de mesure dans la chambre de combustion ont été acquis pendant un essai de combustion (7,5 bar).

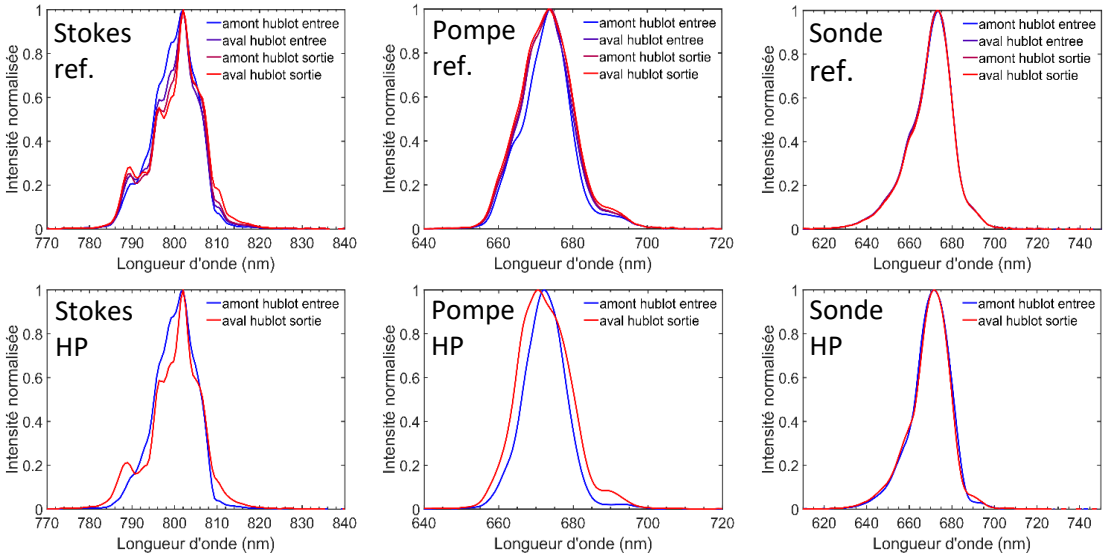


figure 7. 27 : Modification des spectres des impulsions laser excitatrices lors de leurs traversées des hublots du banc de combustion haute pression HERON.

Sur la figure 7. 27, les spectres mesurés en amont du hublot optique de l'axe de référence et en amont du hublot de l'axe de la chambre de combustion ne sont pas rigoureusement identiques. Cette différence provient de la différence de longueur de trajet optique entre l'axe de mesure et l'axe de référence, qui est d'environ 5 m et par l'utilisation de cinq miroirs supplémentaires sur l'axe de mesure (quatre de ces miroirs constituent le périscope utilisé pour changer la position du volume d'interaction dans la chambre de combustion). Visuellement, le profil des impulsions apparait dégradé par rapport à celui enregistré sur l'axe de référence. Cependant, les profils spectraux des impulsions en aval du second hublot optique sont similaires sur les deux axes, ce qui montre que l'ajustement de l'énergie des impulsions lasers permet de sonder l'environnement haute-pression sans induire de changements de profils des impulsions par le milieu lui-même par automodulation de phase.

Afin de prendre en compte le changement de profil de nos impulsions par le premier hublot optique et ainsi obtenir le spectre des impulsions lasers au volume d'interaction DRASC, un profil d'impulsion moyen obtenu par l'assemblage d'une mesure effectuée avant le premier hublot et d'une seconde mesure effectuée après le second hublot, est utilisé, comme proposé dans [16] (voir chapitre 1, section 1.3.2.2). Par cette méthode, de faibles phénomènes d'automodulation de phase peuvent être considérés.

$$I(\lambda)_{imp.} = \frac{I(\lambda)_{imp.(3)} - I(\lambda)_{imp.(2)}}{2} \qquad \text{(Eq 7. 3)}$$

7.2.2.2 Mesures de température

Positions de mesure

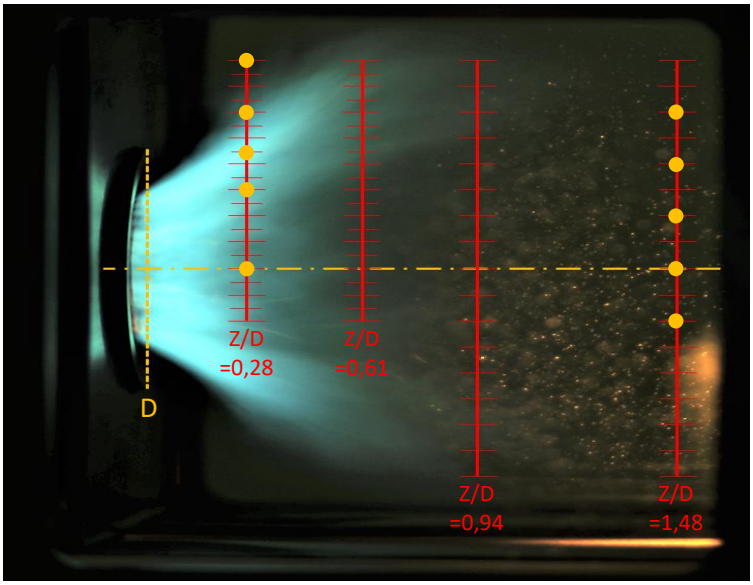


figure 7. 28 : Photographie de la flamme produite par l'injecteur dans le régime de fonctionnement étudié à 7,5 bar (régime A). La position des plans de mesures effectuées est rapportée par rapport au diamètre de l'injecteur et représentée en rouge.

Les flammes sondées présentent une symétrie axiale de révolution par rapport à l'axe du système d'injection de carburant, comme indiqué sur la figure 7. 28. Les mesures de température ont par conséquent été réalisées sur des rayons perpendiculaires à cet axe de symétrie. La position des mesures est indexée par rapport au diamètre externe de l'injecteur utilisé, et sera donc reportée en distance par rapport aux lèvres de l'injecteur (z/D_{inj}) ainsi qu'en distance par rapport à l'axe central de l'injecteur (r_x/D_{inj}).

Les positions axiales des rayons analysés sont représentées sur la figure 7. 28 : z/D_{inj} = 0,28 ; 0,61 ; 0,94 et 1,48. Les plans 1,48 et 0,94, situés en aval de l'injecteur, ont été sondés entre r_x/D_{inj} = -/+ 0.87, par pas de 0,11 r_x/D_{inj}, soit sur la totalité de la tranche de la chambre de combustion. Les plans z/D_{inj} = 0,61 et 0,28 situés les plus proches de la sortie du système d'injection ont été sondées par pas de 0,055 r_x/D_{inj}, sur un peu plus d'un demi-rayon (r_x/D_{inj} = [- 0,22 ; + 0,87]).

Le système d'injection est décrit dans le chapitre 3, section 1.3.2.2. Brièvement, il s'agit d'un injecteur multipoint, utilisant du kérosène, fonctionnant dans un domaine de haute pression. Il est constitué d'un injecteur pilote central et d'un injecteur coaxial annulaire dit multipoint. Les régimes de fonctionnement analysés par DRASC CPP sont résumés dans le tableau 7. 5 :

Nom du régime de fonctionnement et richesse globale	Pression chambre (bar)	FAR sortie chambre (Fuel to Air Ratio) (‰)	Température d'injection de l'air (°C)
A : 0,61	7,5	41,14	450
B : 0,63	7,5	42,30	450
C : 0,59	7,5	39,97	450
E : 0,55	7,5	36,76	450
H : 0,49	7,5	33,23	450

tableau 7. 5 : Régimes de fonctionnement de l'injecteur multipoint étudié. Les régimes dont les mesures de températures sont présentées dans ce manuscrit sont indiqués par un fond bleu.

Le régime nommé « A » est un point de fonctionnement réel de cet injecteur. Les régimes de fonctionnements « B » à « H » sont dérivés du régime nominal « A », et ont été introduits pour analyser l'effet d'un changement de richesse globale. Les régimes de fonctionnement « A » a été sondé sur les quatre rayons présentés sur la figure 7. 28. Seuls les mesures sur les rayons extrêmes (champs proche et champs lointain) sont présentées dans ce manuscrit. Les points B à H ont été sondés en une unique position située sur l'axe de l'injecteur à z/D_{inj}=1,48.

Réchauffeur thermique

Afin d'examiner les capacités de notre dispositif de mesure à réaliser des mesures DRASC dans un écoulement haute pression uniforme en température et en composition chimique et ne produisant pas de phénomènes physiques parasitaires pouvant interagir avec le signal DRASC (présence de gouttes de carburant dans le volume de mesure …), le banc de combustion HERON a été utilisé dans un premier temps sans injection de kérosène liquide. Durant ces mesures, seul le réchauffeur d'air est en fonctionnement. La température de consigne est fixée à 723 K et la pression à l'intérieur de la chambre est égale à 7,5 bar, soit une pression de fonctionnement identique à celle utilisée lors des mesures en combustion. Les spectres DRASC ont été enregistrés pendant une période de 10 s à la cadence de répétition de 1 kHz. Le résultat de ces mesures est présenté sur la figure 7. 29.

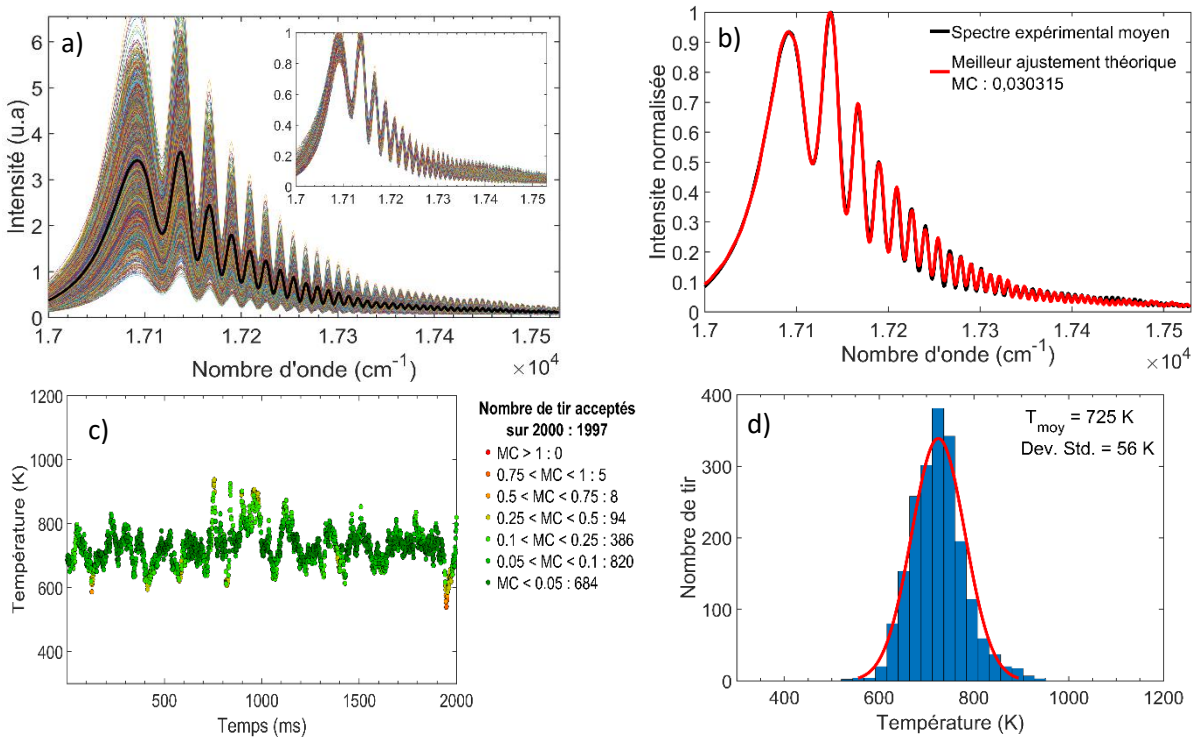


figure 7. 29 : a) Spectres DRASC instantanés
b) Comparaison entre le spectre DRASC expérimental moyen et le meilleur spectre théorique
c) Évolution temporelle de la température instantanée
d) Pdf de la température

La figure 7. 29a montre les 10000 spectres DRASC enregistrés, avec le spectre DRASC moyen (tracé en noir) provenant de la moyenne des spectres instantanés. Le premier constat visible est que malgré les conditions stables de pression et de température attendues, l'intensité des spectres DRASC est variable. Un examen de ces mêmes spectres normalisés révèle que leurs formes évoluent peu à basse fréquence. En revanche, les données à haute fréquence sont plus sensibles à la géométrie spatiale d'interaction des impulsions laser. Dans un premier temps, le spectre DRASC moyen provenant de ces mesures a été post-traité avec l'algorithme génétique, afin d'en extraire les paramètres lasers nécessaires à la modélisation des spectres

DRASC instantanés. La figure 7. 29b présente le spectre DRASC moyen (tracé en noir) issu des 10000 spectres DRASC et le meilleur spectre DRASC théorique (tracé en rouge). La correspondance entre le meilleur spectre DRASC théorique, dont les paramètres ont été ajustés avec l'algorithme génétique et le spectre DRASC moyen issu des 10000 mesures est excellente, avec une différence par moindres carrés proche de 0,03. La température mesurée est alors de 738 K, valeur en très bon accord avec celle fixée lors des essais.

Une fois les paramètres lasers acquis, l'évolution temporelle de la température instantanée a été examinée. La figure 7. 29c présente l'évolution temporelle de la température instantanée sur une période de 2 secondes, provenant de l'enregistrement successif de 2000 spectres DRASC instantanées. Il est observé une légère variation cyclique de la température, en partie responsable des variations de fonctionnement de l'installation et plus particulièrement de la régulation thermique du réchauffeur. Ces mesures sont ensuite tracées sous forme d'une Pdf (figure 7. 29d). Une température moyenne de 725 K est ainsi retrouvée, ce qui est très proche de la température attendue qui est de 723 K. La déviation standard mesurée, de l'ordre de 7,5 % indique les variations de température observées précédemment en partie liée à la précision de la mesure DRASC et aux fluctuations de température provoquées par le fonctionnement de la régulation thermique de l'installation.

Flamme kérosène/air

Interférences

Plusieurs types d'interférences peuvent interagir avec les mesures DRASC dans un environnement réactif diphasique :

- Le passage d'une goutte dans le volume d'interaction DRASC
- Le passage d'une goutte dans le trajet optique d'une des impulsions lasers
- Le changement de l'indice de propagation optique sur le trajet de l'une des impulsions lasers femtoseconde (effet de beam steering)

Chacune de ces interférences peut alors modifier le profil du spectre DRASC enregistré. Il est à noter que dans les cas les plus défavorables, l'émission naturelle de la flamme peut également être une source d'interférences de nos signaux DRASC.

Les différentes sources d'interférences observées sont présentées sur les figure 7. 30a à f. La figure 7. 30a montre un spectre DRASC instantané exempt d'interférence, dont la température peut être mesurée aisément par l'algorithme génétique. Le système de collection étant réglé pour enregistrer des spectres DRASC dans une gamme d'intensité adaptée aux conditions de fonctionnement de notre détecteur, un signal DRASC trop intense, dû par exemple à une température plus faible qu'attendue, peut venir saturer le capteur (figure 7. 30b). La présence de goutte dans le volume de mesure peut également produire un signal continu intense suite à un effet de claquage des faisceaux lasers dans le volume de mesure (figure 7. 30c). Les gouttes peuvent également traverser le trajet optique du signal DRASC proche du volume de mesure et venir perturber l'interaction des faisceaux laser avec le milieu. Le signal résultant sera représentatif d'un fond continu venant se superposer au signal DRASC (figure 7. 30d). Dans le cas où le kérosène et/ou ses produits de décomposition sont présents en grande quantité dans le volume de mesure, le signal DRASC présente des interférences dans sa partie haute fréquence (figure 7. 30e). Dans certaines conditions, le signal DRASC sera de trop faible intensité pour être pleinement exploitable. Cette diminution de l'intensité peut provenir d'un effet de beam steering ou à une présence de N_2 trop faible dans le milieu de mesure, ce qui est typiquement le cas dans les zones très proches des gouttes, où la phase vapeur du kérosène et de ses produits de décomposition domine.

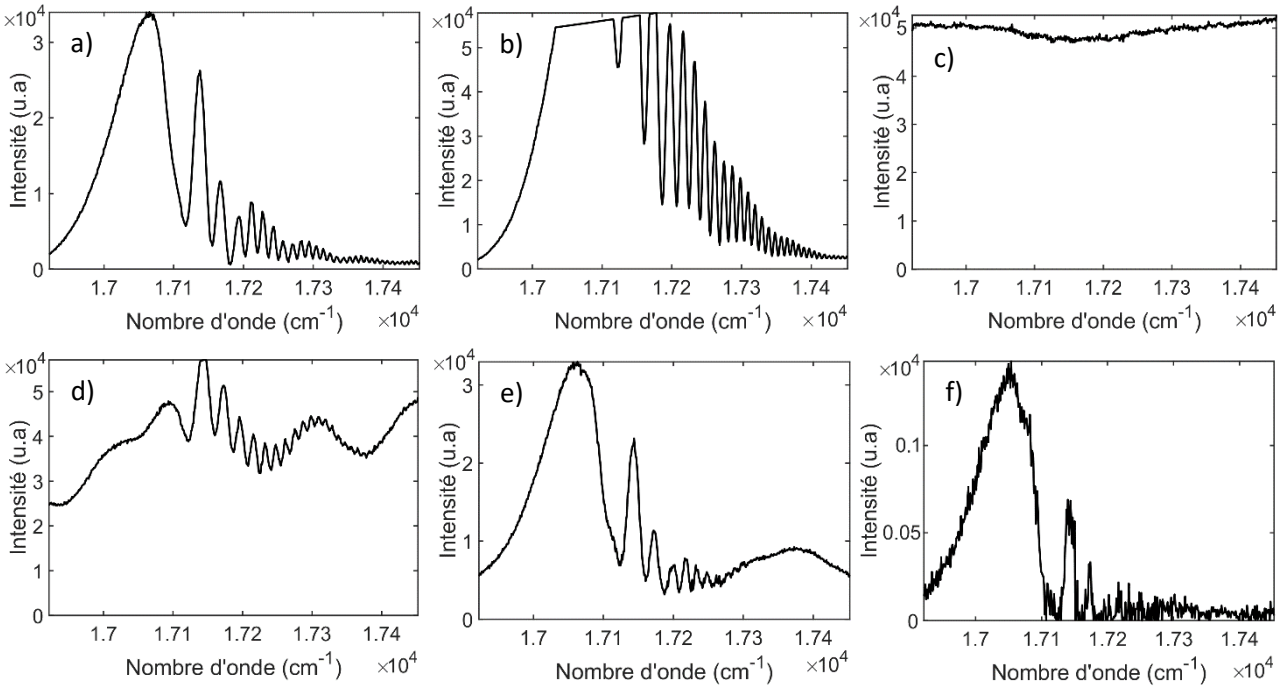


figure 7. 30 : Examen des types d'interférences perturbants le signal DRASC.
a)Signal DRASC exempt d'interférence
b)Signal DRASC saturant le capteur CCD
c)Interférence continue due au passage d'une goutte dans le volume de mesure
d)interférence continue due au passage d'une goutte dans le trajet du signal DRASC
e)Interférence dans les hautes fréquences du spectre, dû à la phase vapeur kérosène dans le milieu de mesure
f)Signal DRASC trop faible, dû à du beam steering ou à un remplacement de l'azote par d'autres composés chimiques dans le volume de mesure.

Afin de minimiser ces effets, différentes méthodes d'analyses sont proposées. Celle retenue dans la littérature scientifique [4] est d'effectuer un examen de chaque spectre DRASC avec l'algorithme de minimisation par moindres carrés. Une fois les calculs effectués, une discrimination de chaque spectre instantané est effectuée sur la base de la valeur du seuil que l'on tolère dans cette minimisation. Au-dessus de cette valeur, le spectre DRASC est rejeté. Une telle méthode, bien qu'efficace, est coûteuse en temps de calcul. Par ailleurs, il est possible d'écarter plusieurs spectres avant leur post-traitement par l'utilisation de filtres successifs :

- Le premier de ces filtres consiste à écarter les spectres DRASC ayant saturé le détecteur emCCD. En effet, les spectres saturant le capteur empêchent de collecter l'intégralité du spectre, provoquant une erreur sur leur forme, car chaque spectre y est normalisé par rapport à son maximum.
- Le second de ces filtres est également basé sur un seuil d'intensité. Il consiste à rejeter tous les spectres dont l'intensité maximale est inférieure à une valeur seuil. Ces spectres sont écartés, car ils ne possèdent pas un SNR suffisant pour obtenir une information de température avec une précision et un degré de confiance élevés.
- Le dernier filtre contrôle la forme du spectre DRASC. En effet, de manière générale et quel que soit le niveau de température, la partie basse fréquence du spectre est plus intense que la partie haute fréquence. Cette forme particulière provient de la relaxation de la cohérence du milieu, qui quand elle est sondée par une impulsion « up-chirped », dont les composantes basse fréquence précèdent les composantes haute fréquence, produit un spectre DRASC dont les composantes basse fréquence sont plus intenses que les composantes haute fréquence. Il est alors possible d'écarter les spectres dont la forme entraînerait une différence par moindres carrés trop importante pour avoir un degré de confiance élevé sur la température mesurée. Comme documenté par Levi et al. [6], la partie haute fréquence des spectres peut notamment perturbée par des interférences provenant des molécules

de CH_4, dont la fréquence de vibration Raman est proche de celle de N_2. D'autres hydrocarbures provenant de la décomposition chimique du kérosène pourraient également être à l'origine de ces effets.

À l'issue de ce filtrage, plusieurs spectres DRASC seront donc rejetés et ne seront pas exploités, ce qui induira une perte d'information. Cette perte d'information peut être problématique dans le cas de spectres DRASC enregistrés à basse température (saturation de signal) lorsque le détecteur est configuré pour préférentiellement enregistrer les spectres DRASC à haute température (adoption d'un gain de détecteur élevé, absence de filtres optiques à densité neutre à l'entrée du spectrographe…). La température moyenne mesurée peut alors être surévaluée. Dans le sens inverse, elle peut aussi être sous-évaluée lorsque le détecteur est réglé pour mesurer les spectres DRASC à température modéré (faible gain du détecteur emCCD et ajout de filtres optiques sur le trajet du signal DRASC).

Afin d'illustrer les effets de ces filtrages, une mesure effectuée sur le banc de combustion HERON, à une localisation proche de la buse de l'injecteur (z/d = 0,28) dans la zone de flamme. À cette position, de nombreuses gouttes passent dans le volume de mesure et au travers du trajet optique des différentes impulsions lasers incidentes. Cette position est alors celle produisant le plus d'interactions avec les lasers et constitue donc la position de mesure la plus ciritique. L'effet des différents filtrages est alors observable sur les figure 7. 31a à d.

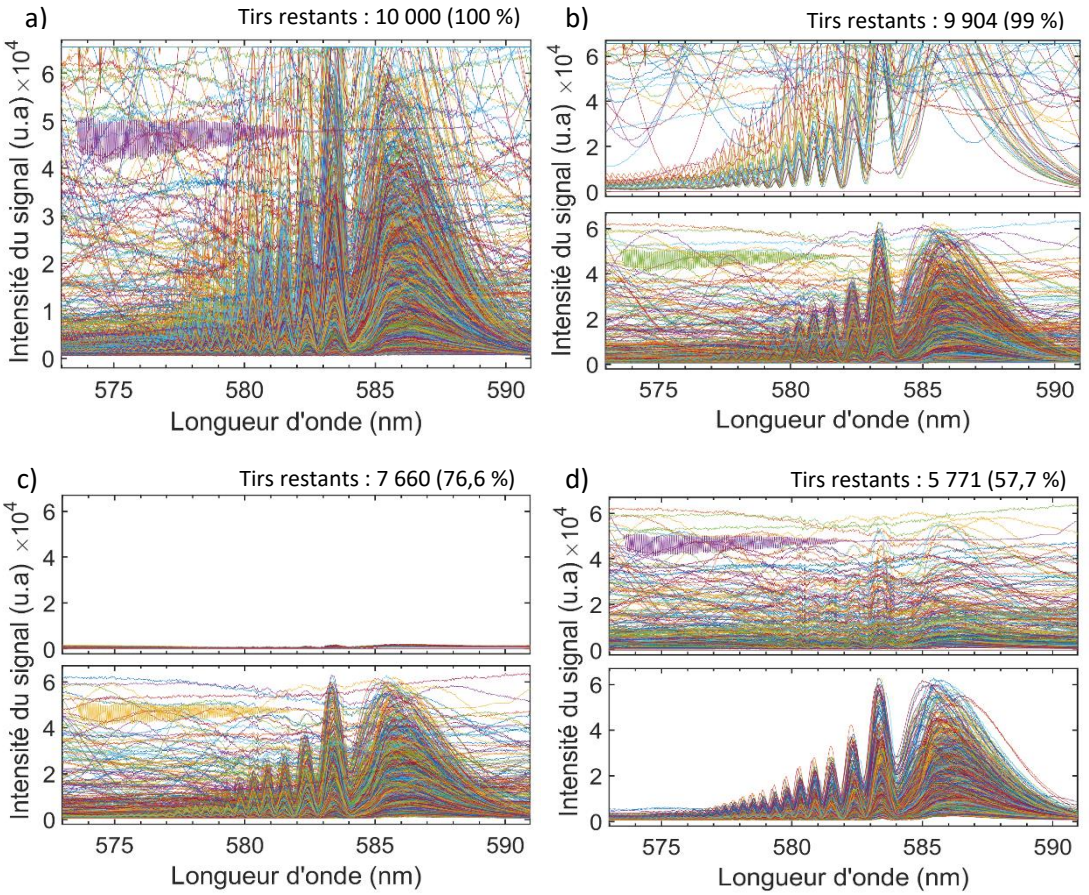


figure 7. 31 : Effet des différents filtres de tri appliqué à une mesure de 10s effectuée proche de la buse d'injection.
a) Spectres originaux.
b) Effet du filtre supprimant les tirs saturés.
c) Effet du filtre supprimant les tirs de trop faible intensité
d) Effet du filtre imposant une condition sur la forme du spectre DRASC.

La figure 7. 31a présente les 10 000 signaux de mesures instantanés enregistrés. Sur ces mesures, il est visible que de nombreuses mesures ont produit des signaux où la signature DRASC n'est pas visible aisément. Certaines de ces mesures ont même abouti à une saturation du capteur. Ces tirs saturant le capteur sont supprimés dans la figure 7. 31b, divisés en deux sous-graphiques. Le graphique du haut représente les signaux supprimés tandis que celui du bas présente les signaux restants. Cette présentation est conservée pour évaluer l'effet des autres filtres. Il est observé que certaines des mesures supprimées présentent un spectre DRASC. Malheureusement, ces spectres de trop grande intensité saturent le capteur et ne sont pas exploitables. Il est cependant visible que sur les 10 000 mesures, ces spectres ne concernent qu'un nombre faible de mesures. Certains des spectres restants présentent une intensité absolue trop faible comparée au bruit de fond, aboutissant à un SNR trop faible pour réaliser un post-traitement fiable. Ces spectres sont supprimés des mesures dans la figure 7. 31b. Une fois ces filtrages effectués, il est visible que de nombreux spectres inexploitables restent encore présents. L'application d'un outil permettant de juger de la forme du spectre permet alors de supprimer ces spectres (figure 7. 31c). À l'issue de ces filtrages, il ne reste plus que 5 771 spectres sur les 10 000 signaux enregistrés initialement. Bien que ce chiffre soit réduit, dans le cas où l'on désire réaliser une analyse statistique des données instantanées de température sur un échantillonnage représentatif, il suffira alors d'enregistrer un plus grand nombre de spectres DRASC sur une durée plus longue, procédure expérimentale ne présentant pas de contraintes particulières, car les signaux DRASC sont enregistrés à une cadence de répétition de 1 kHz.

Profils de température : mesures à z/D = 0,28 et 1,48

Deux profils radiaux de température ont été enregistrés dans le cadre de ce doctorat dans la condition de fonctionnement A (tableau 7. 5). L'un des deux se situe en sortie de l'injecteur (z/D = 0,28) et l'autre en champ lointain (z/D = 1,48). Ces deux segments de mesures sont situés aux deux bornes spatiales extrêmes auquel il est possible d'accéder physiquement avec la géométrie et la lentille pour faire croiser les faisceaux lasers dans la chambre de combustion (Folded BOXCARS). Sur ces 2 profils, cinq positions de mesure sont analysées. En champs proches les points analysés se situent à $r_x/D_{inj} = [0\ ;\ 0{,}33\ ;\ 0{,}49\ ;\ 0{,}65\ ;\ 0{,}87]$. En champs lointain, les points analysés se situent à $r_x/D_{inj} = [-0{,}22\ ;\ 0\ ;\ 0{,}65]$. Ces positions sont reportées sur la figure 7. 32 par des points jaunes. Les fonctions de densité de probabilité (Pdf) des mesures de température associées à chacune de ces positions sont présentées sur les figure 7. 32b à i.

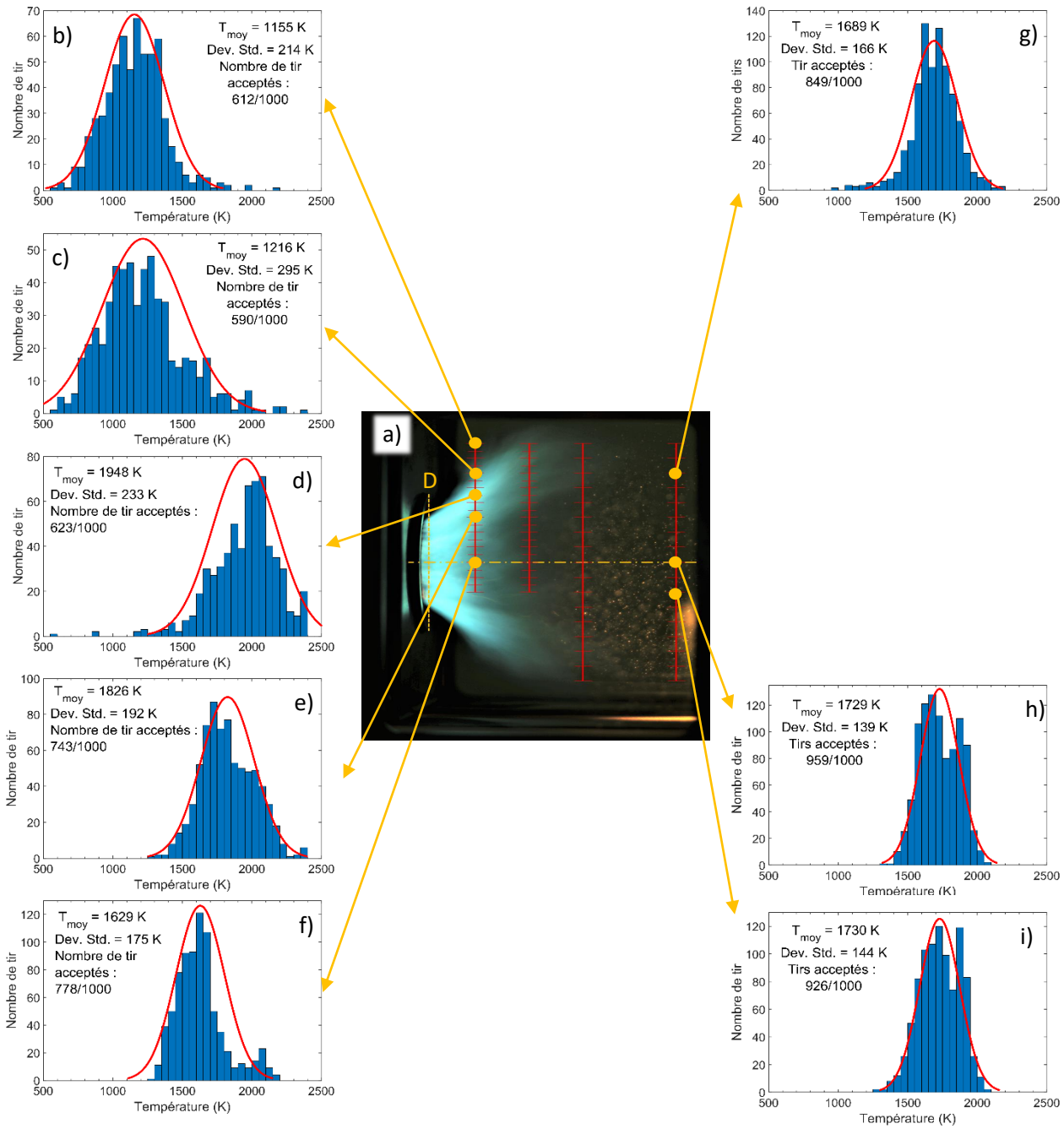


figure 7. 32 : Résultats des mesures de température réalisées par DRASC CPP vibrationnel sur le banc de combustion HERON.
a) Photographie de la flamme.
b à f) Fonction de densité de probabilité de la température pour le profil situé à z/D = 0,28.
g à i) fonction de densité de probabilité des mesures de température pour le segment mesuré en champ lointain de l'injecteur (z/D = 1,48).

Chacune de ces Pdf a été obtenue à partir des 1000 spectres DRASC instantanés enregistrés pendant une seconde d'essai. Le nombre de tirs lasers retenu pour réaliser ces Pdf (sur 1000 tirs) est indiqué sur chacune des figures. Les spectres DRASC retenus dans les Pdf sont ceux présentant une différence par moindres carrés avec les spectres DRASC théoriques inférieure à 1. Le nombre de spectres DRASC dont la comparaison avec un spectre DRASC théorique satisfait à cette limite est important, et ce quelle que soit le point de mesure analysé, même dans la position où la présence de gouttes de kérosène est le plus important (z/D = 0,28 ; $r_x / D_{inj} = 0{,}43$, figure 7. 32d.La cadence des mesures DRASC de 1 kHz permet un échantillonnage suffisamment important pour obtenir un profil statistique de la température significatif, là où plusieurs minutes de mesures étaient nécessaires lors de mesures DRASC en régime nanoseconde [17]. Toutefois, bien qu'attendu, la cadence de répétition de 1 kHz n'est pas suffisante pour effectuer un suivi dynamique de la

température en champs proche de l'injecteur sur un large domaine de température, comme ce qui est observé sur la figure 7. 33.a, et ce à cause des fortes vitesses d'injections avoisinant la centaine de m/s. Plus loin de l'injecteur, certaines positions de mesures, situées notamment au centre de l'écoulement, permettent une visualisation temporelle de l'évolution de la température, comme visible sur figure 7. 33.b. Au centre de l'écoulement est établit une zone de recirculation des gaz brûlés, où la vitesse d'écoulement est faible, de l'ordre de la dizaine de m/s.

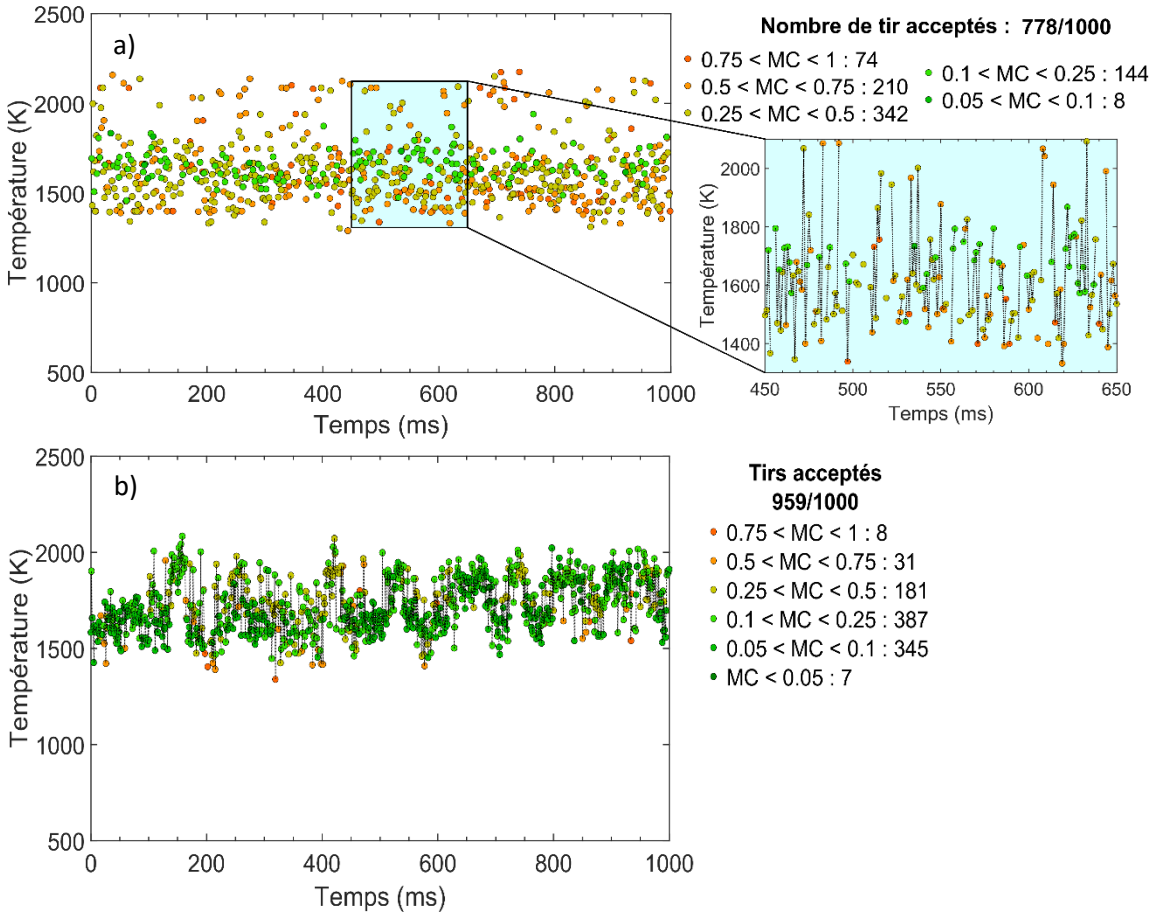


figure 7. 33 : Evolution temporelle de la température instantanée sur les positions de mesure :
a) : [z/D = 0,28 ; $r_x/D_{inj} = 0{,}87$].
b) : [z/d = 1,48 ; $r_x/D_{inj} = 0$].

Mesures DRASC à différentes richesses

Afin d'observer la sensibilité de notre mesure DRASC, plusieurs richesses globales d'injection ont été utilisées de manière à mesurer les variations de température enregistrées avec notre outil de mesure en fonction de la richesse. La position du volume de mesure est fixée en aval et sur l'axe du système d'injection (z/D_{inj} = 1,48, r_x/D_{inj} = 0). Pour faire varier la richesse globale, seul le débit de carburant de la couronne principale a été ajusté, le débit de l'injecteur pilote central restant constant. Ainsi des richesses globales de 0,63, 0,59, 0,55, et 0,49 ont été analysées (voir tableau 7. 5). Les figure 7. 34a à h montrent l'évolution de la température instantanée enregistrée sur une période de 1 s (1000 spectres DRASC) ainsi que leur distribution sous forme de Pdf (fonction de densité de probabilité).

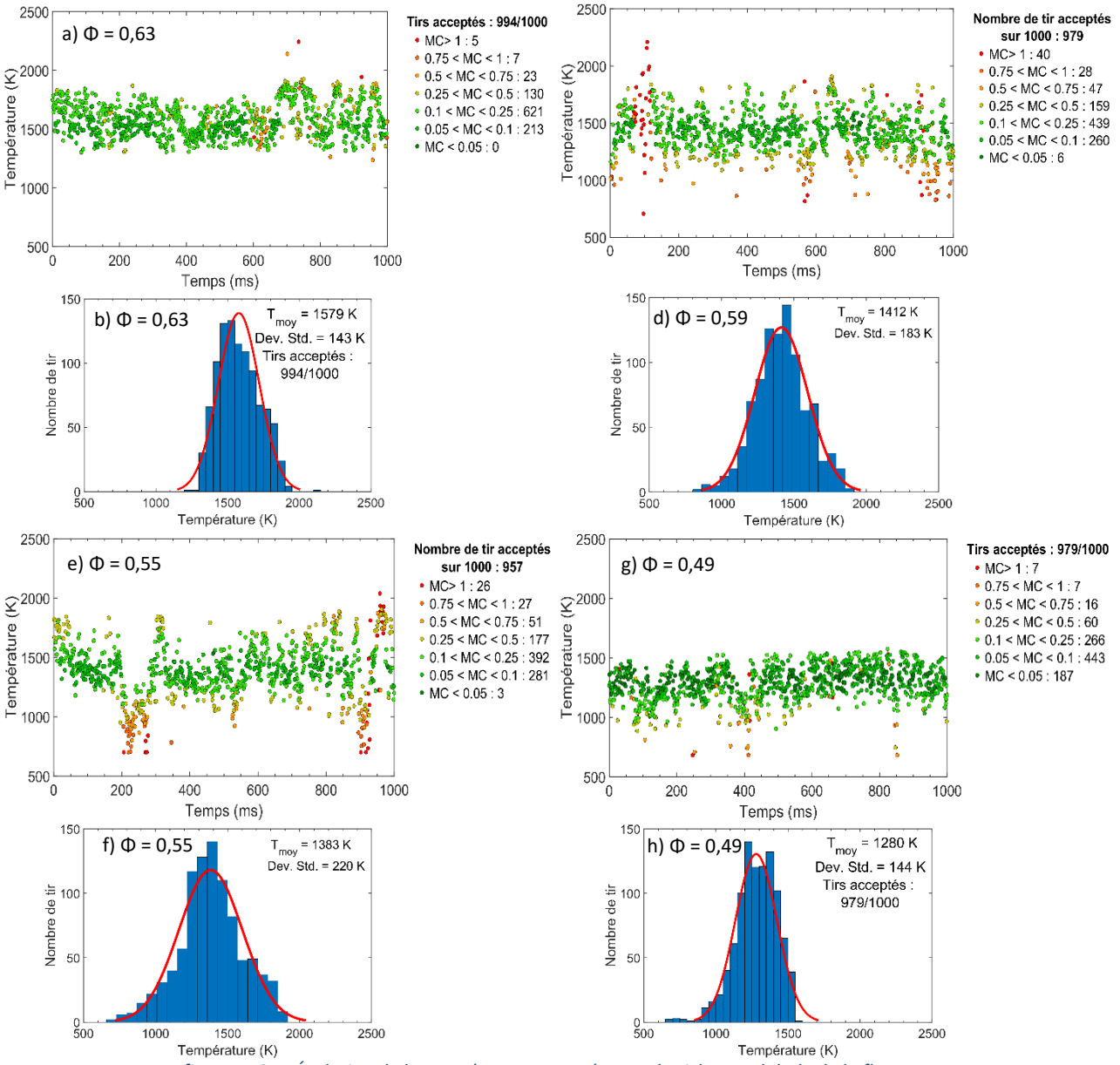


figure 7. 34 : Évolution de la température mesurée avec la richesse globale de la flamme.

Le premier résultat remarquable est que la température moyenne mesurée à partir des 1000 spectres DRASC diminue avec la richesse globale du mélange, comme on pouvait s'y attendre. D'une température moyenne voisine de 1580 K à une richesse de 0,63, elle diminue à 1280 K à une richesse de 0,49. Cette diminution de température sur une gamme relativement faible démontre la sensibilité du diagnostic DRASC, même dans le cas de changement de richesse globale n'excédant pas 0,04. Sur l'ensemble des mesures, le nombre de spectres DRASC rejeté est faible et n'excède pas dans le pire des cas (figure 7. 34e) 5 % de l'ensemble des mesures. Étant donné la position de la mesure située loin en aval du système d'injection de carburant, le rejet des mesures n'est pas relié à la présence de gouttes, mais plutôt à des spectres saturés. Cette saturation peut s'expliquer par l'existence de brève recirculation d'air provenant des fentes d'injection d'air situées le long des hublots optiques (objectif de protéger thermiquement les hublots) et venant sous l'action de la turbulence diffuser de manière aléatoire. Un examen sur une période plus longue permettrait de mieux se rendre compte de ce phénomène. Néanmoins, il est possible de quantifier les fluctuations de température quel que soit le niveau de richesse exploré. Pour des richesses de 0,59 et 0,55, la dispersion des mesures est plus importante que pour une richesse plus importante (0,63) ou plus basse (0,49). Ces résultats sont toutefois à considérer avec prudence, car l'exploitation des mesures n'a été réalisée pour le moment que sur une échelle de temps faible (1 s).

7.3 Conclusions et perspectives

Le développement du diagnostic de DRASC CPP rovibrationnelle a permis d'effectuer des mesures de température à la cadence de répétition de 1 kHz dans un milieu réactif diphasique kérosène air opérant à 7,5 bar. Avant d'atteindre ce résultat unique, de nombreuses étapes de développement ont été réalisées pour amener le diagnostic à un niveau de maturité suffisant pour réaliser ces mesures de température instantanées.

Tout d'abord, les caractéristiques de l'impulsion laser sonde à dérive de fréquence ont été étudiées via la mesure de la composante non résonante du signal DRASC dans un flux d'argon. Ces mesures ont montré que l'impulsion sonde avait une durée voisine de 4,3 ps (FWHM) et présentait un profil temporel légèrement asymétrique. Un examen détaillé du signal DRASC mesuré dans l'air à température ambiante ainsi que dans une flamme de prémélange hydrogène/air, à des délais de sonde variant entre - 8 et + 10 ps, ont révélés que la gamme de délais présentant un couple structure/intensité de signal optimal était comprise entre 1,5 et 2,5 ps. Une fois ces données obtenues, des milieux de température stationnaire (flamme prémélangée de type bec Bunsen et flamme de prémélange stabilisée sur le poreux d'un brûleur Mckenna) ont été analysés par DRASC CPP. Ces expériences ont permis de déterminer la précision (1,8 %) et la dispersion (1,5 %) des mesures acquises avec notre montage de mesure DRASC pour des conditions de haute température, ainsi que les délais de sonde offrant la meilleure précision de mesure de température + 1,5 à + 2 ps. Une fois ces milieux stationnaires sondés, la capacité du dispositif de mesure DRASC à réaliser un suivi temporel de l'évolution de la température dans un milieu instationnaire a été examinée. À cet effet, un brûleur produisant une flamme de diffusion présentant des structures cohérentes répétitives a été utilisé. La température dans la flamme évolue rapidement sur un domaine allant de la température ambiante à la température adiabatique de flamme, ce qui représente un réel défi pour l'enregistrement des mesures instantanées. En effet, l'intensité du signal DRASC est fonction du carré de la densité du milieu sondé. Les mesures réalisées révèlent que la cadence de répétition des mesures (1 kHz) de notre système est suffisante pour effectuer un suivi temporel de la température dans un tel environnement.

La capacité de notre dispositif de mesure DRASC à mesurer la température dans des milieux à pression atmosphérique étant démontrée, l'analyse de milieux à plus haute pression a été réalisée. Les premières mesures réalisées dans un environnement à température et à pression contrôlées (cellule d'analyse optique à haute pression) ont mis en évidence une déformation inattendue du spectre DRASC au fur et à mesure de la montée en pression. Des tests supplémentaires ont révélé que cette déformation provenait d'une perturbation des impulsions lasers incidentes et notamment à des effets d'automodulation de phase dans celles-ci. Une fois analysée la corrélation existante entre la puissance des impulsions lasers et la déformation de leurs caractéristiques spectrotemporelles avec la densité du milieu de mesure, deux solutions technologiques ont été proposées et testées afin de minimiser ces déformations de spectre d'impulsion lors de mesures à haute pression : un étalement temporel des impulsions lasers femtosecondes par ajout d'une dérive de fréquence et un abaissement de l'énergie des impulsions lasers. La première solution, réalisée avec l'utilisation de barreau de verre dispersif placé sur le trajet des impulsions lasers incidentes, s'est révélée satisfaisante pour l'impulsion pompe (675 nm), mais elle a également provoqué des déformations supplémentaires inattendues sur l'impulsion Stokes (800 nm). Cette solution n'a donc pas été retenue. La seconde solution, consistant à agir directement sur l'énergie moyenne des impulsions lasers, a été réalisée par l'ajout d'atténuateurs optiques (lame $\lambda/2$ + polariseur) spécifiquement conçus pour notre système de mesure. Une réduction de la puissance des impulsions a alors permis d'obtenir des spectres DRASC exempt de déformation jusqu'à des pressions de 20 bar.

Une fois ces deux jalons clés résolus, l'analyse de la flamme produite dans la chambre de combustion haute pression de la veine d'essai HERON a été initiée. Afin d'effectuer des mesures DRASC, les modifications induites par les hublots optiques (35 mm d'épaisseur) sur les impulsions lasers incidentes ont tout d'abord été étudiées. Les mesures réalisées à 7,5 bar sans injection de combustible dans un environnement chauffé à 723 K ont permis de vérifier les performances de notre dispositif de mesure DRASC à obtenir des mesures avec une bonne précision. Une fois ces mesures réalisées, la flamme produite avec l'injecteur multipoint de type Low-NOx conçu par SAFRAN Tech a été étudiée. Deux profils de température issus de cette campagne d'essai sont reportés dans ce manuscrit, l'un situé en sortie de la chambre de combustion, et l'autre situé à une distance proche de la sortie du système d'injection. Afin de juger de la sensibilité de notre dispositif de mesure à de petites variations de température induite par de faibles variations de conditions d'injection de carburant liquide, des mesures complémentaires de température ont été entreprises en aval du système d'injection, pour différentes richesses globales. Le niveau de qualité des mesures instantanées de température atteint avec le dispositif de mesure de DRASC CPP rovibrationnelle dans des conditions de pression élevées constitue une réelle avancée tant sur le plan de mesure de température à haute cadence que sur le plan des précisions de mesures. Cette avancée permet également d'obtenir des données encore non disponibles pour quantifier les performances de fonctionnement des nouveaux systèmes d'injection aéronautiques développés par Safran Tech.

Au-delà de la multiplication des systèmes de combustion analysés, les perspectives de développement du diagnostic DRASC CPP sont nombreuses. Elles se divisent entre les améliorations du dispositif expérimental et de l'outil de post-traitement des spectres DRASC adossé à un algorithme génétique.

<u>Dispositif expérimental :</u>

- L'ajout d'un polariseur sur le trajet optique du signal DRASC permettrait d'isoler ce dernier du fond lumineux provenant de l'émission naturelle de flamme.
- La dérive de fréquence de l'impulsion Stokes est actuellement contrôlée par la compression nécessaire au pompage de l'OPA et n'est donc pas contrôlable de manière indépendante. Pour être en mesure de contrôler cette dérive de fréquence afin de l'ajuster à nos besoins et surtout de la rendre identique pour chacune de nos mesures, le faisceau laser femtoseconde à 800 nm devra être divisé en deux avant son entrée dans le compresseur interne au Legend. L'une des parties servira à pomper l'OPA et la seconde partie constituera l'impulsion Stokes, chacune possédant son compresseur dédié.
- Afin de capturer des variations de température à une cadence de répétition plus élevée, la cadence de répétition de la source laser pourra être augmentée à 10 kHz. Ce changement de cadence est actuellement permis sur notre dispositif expérimental, mais ceci occasionnera une division par 10 de l'énergie des impulsions lasers à la sortie de l'amplificateur Legend et donc de l'OPA. Cette diminution de l'énergie en sortie de l'OPA ne permettra plus de l'utiliser pour produire l'impulsion laser sonde à dérive de fréquence. L'utilisation d'une partie de l'impulsion laser en sortie de l'amplificateur Legend pour former l'impulsion sonde est ainsi envisagée. Cependant, l'impulsion sonde ainsi générée produira un signal DRASC à la même fréquence que l'impulsion pompe, rendant impossible les mesures dans des milieux source d'importante diffusion [18]. Doubler l'impulsion laser sonde avec un BBO avant son étalement en fréquence permettrait l'obtention d'un signal DRASC proche de 366 nm. Cette zone de longueur d'onde sera de plus moins affectée par l'émission naturelle des flammes que présentement.
- Afin d'enregistrer l'évolution spatiale de la température sur une petite portion d'une flamme, l'extension du diagnostic de mesures à des mesures 1D est envisagée. Ces mesures nécessiteront

toutefois d'améliorer l'homogénéité spatiale de l'énergie et du spectre des différentes impulsions lasers.

Algorithme génétique :

L'algorithme de post-traitement utilisé pour déterminer la température des spectres DRASC contient maintenant tous les modules nécessaires à son fonctionnement ainsi qu'un modèle physique suffisamment robuste. Les développements futurs à lui apporter consisteront à optimiser son fonctionnement afin d'augmenter sa rapidité d'exécution. Son architecture devra être optimisée afin de permettre une parallélisation des calculs sur de multiples processeurs, processeurs qui pourraient être d'ailleurs des processeurs graphiques. Cette étape est décisive pour réduire les temps de post-traitement et de rendre possibles des mesures DRASC 1D ou des mesures à 10 kHz.

7.4 Références

1. Berthillier, F., B. Barviau, and F. Grisch. *Development of CPP-Femtosecond CARS for 1kHz single-shot thermometry*. in *ECONOS*. 2016. Götborg, Sweden.
2. Thomas, L.M., A. Satija, and R.P. Lucht, *Technique developments and performance analysis of chirped-probe-pulse femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering combustion thermometry.* Appl. Opt., 2017. **56**(31): p. 8797-8810.
3. Dennis, C.N., et al., *5 kHz thermometry in a swirl-stabilized gas turbine model combustor using chirped probe pulse femtosecond CARS. Part 1: Temporally resolved swirl-flame thermometry.* Combustion and Flame, 2016. **173**: p. 441 - 453.
4. Thomas, L.M., et al., *Five kHz thermometry in turbulent spray flames using chirped-probe pulse femtosecond CARS, part I: Processing and interference analysis.* Combustion and Flame, 2018.
5. Gu, M., A. Satija, and R.P. Lucht, *Investigation of the Chirped Probe Pulse Femtosecond Coherent Anti-Stokes Raman Scattering at High Pressure*, in *AIAA Scitech 2019 Forum*. 2019.
6. Thomas, L., et al., *Femtosecond Chirped-Probe-Pulse Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Thermometry of Nitrogen in a Piloted Spray Burner.* AIAA, 2017.
7. Prucker, S., W. Meier, and W. Stricker, *A flat flame burner as calibration source for combustion research: Temperatures and species concentrations of premixed H2/air flames.* Review of Scientific Instruments, 1994. **65**(9): p. 2908-2911.
8. Grisch, F., et al., *Investigation of a dynamic diffusion flame of H2 in air with laser diagnostics and numerical modeling.* Combustion and Flame, 2004. **139**(1): p. 28 - 38.
9. Bangar, D.S., *Single-Laser-Shot Femtosecond Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Temperature Measurements at 5 kHz in a Jet Diffusion Flame*. 2012, Purdue University Graduate School.
10. Richardson, D.R., et al., *Theoretical modeling of single-laser-shot, chirped-probe-pulse femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry.* Applied Physics B, 2011. **104**: p. 699-714.
11. Dennis, C.N., A. Satija, and R.P. Lucht, *High dynamic range thermometry at 5 kHz in hydrogen air diffusion flame using chirped-probe-pulse femtosecond coherent anti-stokes Raman scattering.* Journal of Raman Spectroscopy, 2016. **47**(2): p. 177-188.
12. Knopp, G., et al., *Pressure-dependent N2 Q-branch fs-CARS measurements.* Journal of Raman Spectroscopy, 2002. **33**(11-12): p. 861-865.
13. Wrzesinski, P.J., et al., *Time-resolved femtosecond CARS from 10 to 50 Bar: collisional sensitivity.* Journal of Raman Spectroscopy, 2013. **44**(10): p. 1344-1348.
14. Mlejnek, M., E.M. Wright, and J.V. Moloney, *Femtosecond pulse propagation in argon: A pressure dependence study.* Physical Review E, 1998. **58**(4): p. 4903-4910.
15. Kearney, S.P., *Bandwidth optimization of femtosecond pure-rotational coherent anti-Stokes Raman scattering by pump/Stokes spectral focusing.* Appl. Opt., 2014. **53**(28): p. 6579-6585.
16. Gu, M., A. Satija, and R.P. Lucht, *Effects of self-phase modulation (SPM) on femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy.* Optics Express, 2019. **27**(23): p. 33954-33966.
17. Grisch, F., et al., *Cars Measurements at High Pressure in Cryogenic LOX/GH2 Jet Flames*. 2004.
18. Thomas, L.M., *Combustion measurements using femtosecond coherent anti-stokes raman scattering*. 2017, Purdue university.

Chapitre 8 :
Conclusions et perspectives

Table des matières

8.1 DIAGNOSTICS DRASC CPP SUR N_2 238
8.1.1 Bilan *238*
8.1.2 Perspectives *241*
8.1.2.1 DRASC CPP rotationnelle 241
8.1.2.2 DRASC CPP rovibrationnelle 241
8.2 DIAGNOSTIC LIF SUR NO 242
8.2.1 Bilan *242*
8.2.2 Perspectives *244*

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été menés dans le cadre de la Chaire Industrielle PERCEVAL et ont été financés par le motoriste aéronautique français SAFRAN Tech. Ils portent sur le développement de diagnostics lasers avancés haute-cadence utilisant une source laser femtoseconde délivrant des impulsions de 100 fs à la cadence de 1 kHz. Ces diagnostics ont pour objet la mesure haute-cadence de la température et des concentrations d'espèces chimiques dans les chambres de combustion aéronautiques à faibles émissions de polluant (Low-NOx).

La mesure à cadence élevée de la température est réalisée avec le diagnostic de DRASC CPP, diagnostic dont les deux approches d'excitation, c'est-à-dire le sondage cohérent des niveaux rovibrationnels et le sondage des états rotationnels de la molécule d'azote, ont été développées durant ma thèse. La DRASC CPP rovibrationnelle a été appliquée à la mesure de la température en environnement réactif diphasique haute-pression pour la première fois à notre connaissance. Des mesures de DRASC CPP rotationnelle ont été effectuées dans des milieux de température et de composition chimique variées, ce qui a permis d'améliorer les connaissances sur ce diagnostic n'ayant été appliqué auparavant que de manière très succincte dans des milieux à température ambiante. Des spectres rotationnels de DRASC CPP ont par ailleurs été mesurés dans des milieux réactifs haute température, ce qui est aussi une première à notre connaissance. La mesure de la concentration de NO à cadence élevée par LIF femtoseconde est un diagnostic n'ayant jamais été réalisée auparavant. Les travaux de développement présentés dans ce manuscrit ont exploré sa dépendance à la longueur d'onde d'excitation de l'impulsion laser incidente utilisée ainsi qu'à son énergie, que ce soit en régime d'excitation à un photon ou à deux photons. L'utilisation d'un régime d'excitation à un photon a par ailleurs mené à la démonstration de mesures 2D dans une flamme H_2/air développant des structures cohérentes à pression ambiante.

8.1 Diagnostics DRASC CPP sur N_2

8.1.1 Bilan

Dans un premier temps, l'**état de l'art du diagnostic laser DRASC** a été analysé afin d'accroître notre compréhension sur son fonctionnement ainsi que ses implications expérimentales. Les différentes approches du diagnostic DRASC utilisant des impulsions lasers nanosecondes ont été résumés et une description exhaustive des travaux menés avec des impulsions lasers femtosecondes a été réalisée. Cette analyse a permis de confronter les résultats des différentes variantes du diagnostic DRASC femtoseconde que sont la

DRASC hybride fs/ps et la DRASC CPP appliquées à la thermométrie sur N_2. Les avantages et inconvénients respectifs de ces diagnostics ont confirmé notre choix de développer le diagnostic DRASC CPP dans le but de mesurer la température dans des milieux réactifs diphasiques à haute-pression tels que ceux rencontrés dans les chambres de combustion aéronautique. Afin de compléter les capacités de mesures à faible température de notre dispositif DRASC rovibrationnel et face au peu de littérature centrée sur le diagnostic DRASC rotationnel, ce dernier a lui aussi attiré notre attention.

Dans un second temps, les **dispositifs optiques DRASC** servant à réaliser les mesures ont été détaillés. En effet, ces arrangements optiques sont complexes et nécessitent le transport et la gestion des spectres et de l'énergie des trois impulsions laser incidentes (pompe, Stokes et sonde) sur des trajets optiques allant jusqu'à 20 m. Pour rappel, l'obtention d'un signal DRASC nécessite une précision sur la longueur des trajets optique de l'ordre du µm. L'amélioration de ces dispositifs optiques a représenté une grande part des activités menées dans cette thèse et a permis l'optimisation et le contrôle des impulsions laser au volume de mesure DRASC. Les **dispositifs expérimentaux** servant à développer la thermométrie DRASC ont également été présentés. Parmi ces dispositifs, le banc de combustion HERON, sur lequel des mesures de DRASC CPP rovibrationnelle ont été réalisées a été décrit de manière plus détaillée. Ce banc de combustion à haute pression utilise un injecteur multipoint kérosène/air aéronautique Low-NOx de nouvelle génération conçu par Safran Tech et opérant à des pressions comprises entre 4 et 7,5 bar.

Dans un troisième temps, le **modèle physique** utilisé pour calculer les spectres DRASC CPP est présenté. Ce modèle est basé sur la connaissance de quatorze paramètres. Onze d'entre eux servent à la modélisation du champ électrique des trois impulsions laser incidentes. Ils sont représentés par les coefficients de la dérive de fréquence du second au quatrième ordre (trois coefficients par impulsion) ainsi que par les retards des impulsions les unes par rapport aux autres (deux retards en prenant une des trois impulsions comme temps de référence). Cette description du champ électrique des trois impulsions lasers incidentes est complétée par la mesure expérimentale du spectre des impulsions lasers. La spectroscopie de la molécule cible, en l'occurrence N_2, est modélisée avec trois paramètres : le rapport et la phase entre la composante résonante et non résonante du signal DRASC ainsi que la température du milieu. Cette température détermine, en supposant avoir une distribution de Boltzmann, le peuplement des niveaux vibrationnels et rotationnels de N_2. La détermination de la température d'un spectre DRASC CPP est effectuée par minimisation de la différence par moindres carrés du spectre expérimental avec un spectre DRASC CPP théorique. La forme du spectre DRASC théorique change avec la valeur des **14 paramètres** utilisés par le modèle physique. Cette minimisation est effectuée par un programme conçu autour d'un **algorithme génétique** « Differential Evolution ». La température des spectres DRASC d'une série de mesures est obtenue avec une **méthode à deux étapes**. La première étape vise à déterminer douze des quatorze paramètres lors de l'analyse d'un spectre DRASC de référence. Ce spectre DRASC est mesuré dans un milieu de température et composition chimique stable, représentatif du milieu que l'on souhaite mesurer ultérieurement (gamme de température, de pression et de composition chimique). Si la configuration physique ne permet pas un tel milieu de référence, un spectre DRASC instantané de température inconnue est sélectionné, ce qui requiert alors des ressources de calcul plus importantes. Dans la seconde étape, les paramètres déterminés lors de la première étape sont réutilisés pour la mesure de la température sur les spectres DRASC enregistrés dans le milieu cible (proche temporellement de la mesure de référence). Cette méthode à deux étapes est rendue possible grâce à la stabilité de la source laser femtoseconde utilisée, qui permet de réaliser ces séries de mesures dans un intervalle de temps réduit.

Les résultats des mesures de température réalisées par DRASC CPP ont été ensuite post-traités. Les travaux de développement de la **DRASC CPP rotationnelle** se sont concentrés sur l'analyse et la compréhension de la forme du signal DRASC. Pour ce faire, les composants chimiques, de l'azote et l'air à température et

pression ambiantes ont été sondés pour des délais d'impulsion laser sonde compris entre 0 et + 10 ps. Contrairement à la DRASC CPP rovibrationnelle, le caractère résurgent de la cohérence rotationnelle induit une dépendance du signal DRASC au délai de sonde très prononcé. Deux formes de spectre DRASC ont alors été identifiées en fonction du délai de l'impulsion laser sonde. La première forme est obtenue lorsque l'impulsion sonde est centrée sur les résurgences d'intensité mineure du N_2 tandis que l'autre forme est obtenue lorsque le l'impulsion est accordée sur les résurgences d'intensité majeure. Les spectres DRASC mesurés sur les résurgences d'intensité mineure, bien que présentant une résolution spectrale supérieure aux spectres DRASC mesurés sur les résurgences d'intensité majeure, présentent une intensité de signal DRASC beaucoup plus faible. Des mesures supplémentaires effectuées avec un schéma de polarisation particulier des impulsions laser incidentes ont permis de montrer que les interactions entre les composantes résonante et non résonante du signal DRASC sont limitées et ne structurent pas le signal de la même façon qu'en DRASC rovibrationnelle. Afin d'analyser la sensibilité de la forme du signal DRASC à la température du milieu de mesure, des mesures ont été réalisées dans des écoulements chauffés d'azote ou d'air. Il a ainsi été montré que les signaux DRASC mesurés à des délais d'impulsion sonde de 4,2 ou 8,5 ps présentent un couple sensibilité/intensité du signal propice à la mesure de la température. Ces deux délais d'impulsions sonde ont par la suite servi à démontrer la faisabilité de la mesure sur des milieux réactifs à température élevée, ce qui à notre connaissance représente également une première.

Les travaux sur le développement de la **DRASC CPP rovibrationnelle** ont été initialement dédiés au sondage de milieu cible à pression ambiante. A cette occasion, la précision et la dispersion de la mesure ont été analysées sur une flamme de prémélange méthane/air. Une précision de 1,8 % et une dispersion de 1,5 % ont alors été relevées, données par la suite améliorées par l'optimisation du dispositif optique de mesure. Afin d'analyser l'effet du retard de l'impulsion laser sonde sur la précision de la mesure de température, une flamme hydrogène/air stabilisée sur le poreux d'un brûleur Mckenna a été analysée avec des délais sonde compris entre -8 et +10 ps. Les comparaisons avec les simulations numériques montrent une plus grande sensibilité pour des délais d'impulsions sonde compris entre 1,5 et 2,5 ps, 1,5 ps étant le délai dont le spectre DRASC simulé minimise le plus l'écart avec le spectre expérimental. Afin de tester notre système de mesure à l'enregistrement de l'évolution temporelle de température, une flamme de diffusion hydrogène/air a été sondée à la cadence de 1 kHz. Le brûleur utilisé produit des structures tourbillonnaires cohérentes à fréquence fixe, permettant l'obtention d'un milieu instationnaire dont l'évolution est reproductible dans le temps. Les résultats obtenus dans les milieux à pression atmosphérique ayant démontré la robustesse de notre diagnostic de mesure, le développement de la DRASC CPP s'est poursuivi afin de lever les verrous liés à l'analyse de milieu réactif à haute-pression. Lors de ces études, il a été observé que le spectre des impulsions lasers incidentes subissait une automodulation de phase lors de leur traversée de milieux de forte densité. Ce changement étant fonction de la puissance de l'impulsion laser, le dispositif optique a été amélioré afin de contrôler plus finement la puissance de chacune des impulsions. Ces évolutions ont par la suite permis d'enregistrer la température dans un écoulement diphasique réactif kérosène/air à pression élevée issu d'un injecteur aéronautique Low-NOx de nouvelle génération développé par SAFRAN Tech. Les mesures de température à 1 kHz obtenues dans ce type de milieu représentent une avancée très prometteuse pour améliorer notre connaissance sur le fonctionnement de ces nouveaux composants et constituent une première.

8.1.2 Perspectives

8.1.2.1 DRASC CPP rotationnelle

La poursuite des activités de développement du diagnostic DRASC CPP rotationnelle est envisagée dans le futur proche. Ces activités se diviseront en deux volets.

Le premier de ces volets est la poursuite des mesures expérimentales exploratoires. Un premier axe de développement expérimental consiste en l'examen de l'utilisation d'une impulsion laser sonde d'une durée supérieure ou inférieure à celle utilisée dans les présents travaux. Ces travaux permettront de vérifier l'hypothèse de la production d'interactions destructives et constructives sur le spectre DRASC où interviennent deux résurgences. D'une manière plus générale, ils permettront de déterminer quelle durée de sonde est la plus optimale pour obtenir un signal DRASC réunissant le meilleur couple intensité du signal et sensibilité à la température.

Un second axe de développement expérimental consistera en l'amélioration du dispositif de mesure actuel afin d'augmenter l'énergie de l'impulsion laser sonde. Cette énergie supplémentaire permettrait une mesure instantanée de la température dans les flammes. La solution envisagée pour poursuivre de manière commune ces deux axes de développement sera de produire l'impulsion sonde en utilisant des réseaux dispersifs et non plus un barreau de verre dispersif. Ce nouveau dispositif donnerait plusieurs avantages :

- il pourrait être pompé avec une plus grande énergie et ainsi produire une impulsion laser sonde à dérive de fréquence de plus forte énergie.
- il induirait moins de modifications spectrales suite à des processus d'interaction non linéaires.
- il permettrait la modification de la valeur de dérive de fréquence par une simple modification de l'écartement des réseaux.

Un autre volet de développement consistera au développement d'un algorithme reproduisant les spectres DRASC CPP rotationnels. Un tel algorithme est actuellement en cours de maturation dans notre laboratoire. Il consistera en la modélisation des spectres CPP issus d'un milieu composé uniquement d'azote. Il sera ainsi possible en le confrontant aux présents résultats expérimentaux d'analyser l'information de température obtenue. Dans un second temps, la spectroscopie de la molécule d'oxygène sera ajoutée au modèle physique, afin d'être en mesure de sonder des milieux plus complexes. Cet ajout permettra également de déterminer la composition relative du milieu de mesure en azote et en oxygène.

8.1.2.2 DRASC CPP rovibrationnelle

Le diagnostic de DRASC rovibrationnelle développé durant les travaux de thèses présentés dans ce manuscrit est devenu mature pour effectuer des mesures dans des milieux réactifs à haute-pression. Cependant, plusieurs améliorations peuvent être apportées au dispositif expérimental ainsi qu'à l'algorithme utilisé pour extraire l'information de température des spectres DRASC expérimentaux.

Concernant l'amélioration du dispositif de mesure, plusieurs axes sont envisagés. Tout d'abord, afin de sonder des milieux lumineux, telles des flammes suitées, un polariseur devra être ajouté sur le trajet optique du signal DRASC. Cet élément permettrait de réduire significativement l'émission naturelle de la flamme capturée par le détecteur adossé au spectrographe qui n'est pas intensifié.

Afin de contrôler indépendamment le pompage de l'OPA et la dérive de fréquence de l'impulsion laser Stokes, un étage de compression indépendant de l'amplificateur Legend doit être ajouté. Pour cela, une partie de

l'impulsion laser source doit être prélevée à l'intérieur de l'amplificateur Legend à la sortie de la seconde cavité amplificatrice et avant la recompression de l'impulsion et pourra être utilisé comme impulsion Stokes.

Enfin, la mesure rapide de la température pourra être améliorée en augmentant la cadence de tir de la source laser femtoseconde à 10 kHz. Rappelons ici que les modifications ont déjà été initiées lors de l'acquisition de cette source laser. Cette augmentation de cadence nécessitera une refonte complète du trajet optique des trois impulsions laser incidentes afin de conserver une impulsion sonde toujours énergétique. A cette cadence de répétition, l'énergie par impulsion en sortie de l'OPA ne serait plus que de 50 µJ environ. Il est alors inenvisageable d'utiliser cette impulsion pour produire simultanément les impulsions laser sonde et pompe. La fréquence de l'impulsion laser pompe étant dictée par sa différence avec la fréquence de l'impulsion laser Stokes, produire cette impulsion avec l'OPA est obligatoire. L'impulsion sonde serait alors directement prélevée à la sortie de l'amplificateur Legend, architecture déjà été testée par Lucht et al. Cependant, cette architecture produit un signal DRASC à la même fréquence que l'impulsion pompe, ce qui complique sa détection. La solution envisagée reviendrait à doubler la fréquence de l'impulsion laser sonde par un BBO avant son étalement en fréquence, permettant l'obtention d'un signal DRASC à ~ 366 nm. Ce domaine de longueur d'onde serait également moins affecté par l'émission naturelle de la flamme (et notamment de ses suies) que la zone spectrale actuellement utilisée située à 580 nm. L'extension du diagnostic à des mesures 1D est également un axe de développement envisagé. Ces mesures nécessiteront toutefois d'améliorer l'homogénéité spatiale de la distribution d'énergie et du spectre des différentes impulsions lasers.

Le programme utilisé pour obtenir la température des spectres DRASC contient maintenant les modules nécessaires à son fonctionnement ainsi qu'un modèle physique suffisamment élaboré. Son développement futur visera à optimiser le code de post-traitement afin d'augmenter sa rapidité et de permettre un calcul parallélisable. Cette étape est décisive quant à l'extension 1D des mesures DRASC ou leur passage à une cadence de mesure plus importante, ces deux extensions provoquant le traitement d'un nombre de spectres DRASC bien plus conséquent qu'actuellement.

8.2 Diagnostic LIF sur NO

8.2.1 Bilan

L'examen d'un modèle LIF simplifié à deux niveaux a été initialement entrepris afin d'être en mesure d'analyser le comportement des signaux LIF présentés dans l'état de l'art ainsi que dans le chapitre de résultat sur la LIF femtoseconde de NO. Un état de l'art détaillé du diagnostic LIF sur NO a été ensuite dressé, en l'articulant autour des études réalisées avec des sources lasers nanosecondes, picosecondes et femtosecondes. La première partie de cet état de l'art a été dédiée à l'examen des travaux de LIF effectués sur NO avec des sources laser nanosecondes. Une synthèse des différentes perturbations possibles venant modifier le signal de fluorescence de NO a été entreprise (effets photolytiques, RET et de quenching collisionnel dû à la pression …). Les études réalisées avec des sources lasers picosecondes ont ensuite été abordées. Ces travaux étant peu nombreux, les études portant sur d'autres molécules ont également été examinées. Leur analyse a permis de statuer sur l'apport des impulsions laser courtes par rapport aux impulsions laser nanosecondes. Il a ainsi été observé une augmentation de l'intensité des signaux de fluorescence ainsi qu'une diminution des interférences par photodissociation, mais également une augmentation des interférences par émission stimulée ainsi que par photoionisation.

Suite à ces observations dans les régimes d'impulsion nanoseconde et picoseconde, l'analyse des travaux effectués avec des sources laser femtoseconde a été initiée. Comme aucune étude ne s'est pour le moment intéressé à NO, la bibliographie disponible a été analysée et ce quelque-soit la molécule cible. De manière générale, il a été observé de nombreuses différences de comportement. La largeur spectrale des impulsions femtosecondes permet une meilleure efficacité de couplage entre le spectre de l'impulsion laser incidente et les raies d'absorption de la molécule cible, malgré la présence de phénomènes d'élargissement et de déplacement de la position des transitions avec la pression. Lors d'une excitation par absorption multiphotonique, cette largeur spectrale permet de produire des signaux plus intenses par appariement de photons. La faible durée temporelle des impulsions femtoseconde permet également de réduire significativement les effets de photodissociation des molécules. De même, la durée caractéristique des transferts d'énergie par RET est supérieure à celle de l'impulsion laser, ce qui les rend impossibles pendant la phase d'excitation, réduisant de ce fait la sensibilité du signal à la pression. La forte puissance associée à l'impulsion laser aura des effets positifs (augmentation des signaux de fluorescence), mais également des effets négatifs (photoionisation et émission stimulée). Il est toutefois observé que pour rester dans des régimes linéaires (ou quadratiques dans le cas d'une excitation deux-photons), les énergies d'impulsions utilisées doivent rester faibles.

Une fois les avantages et limites de la fluorescence induite par laser femtoseconde établis grâce à cette étude bibliographique, le développement du dosage de NO par LIF femtoseconde a pu être effectué. Pour ce faire, les expériences se sont concentrées sur l'analyse de la dépendance énergétique du signal de fluorescence de cette molécule, ainsi qu'à sa dépendance à la longueur d'onde d'excitation centrale de l'impulsion laser excitatrice. Pour exciter le NO, des absorptions à un et à deux photons ont été utilisées. L'absorption à un photon a été développée sur la bande ($v'' = 0 \rightarrow v' = 0$) de la transition électronique A-X, tandis que l'absorption à deux photons a été examinée sur les bandes ($v'' = 0 \rightarrow v' = 0$) et ($v'' = 0 \rightarrow v' = 1$) de la transition électronique A-X. Les longueurs d'onde d'excitation servant à créer le signal de fluorescence le plus intense sont :

- 226,1 nm pour l'absorption à un photon du système A-X ($v'' = 0 \rightarrow v' = 0$).
- 446 nm pour l'absorption à deux 2 photons du système A-X ($v'' = 0 \rightarrow v' = 0$).
- 424 nm pour l'absorption à deux photons du système A-X ($v'' = 0 \rightarrow v' = 1$).

Il a ainsi été constaté qu'en utilisant une absorption à deux photons, la longueur d'onde optimale est inférieure au simple doublage de celle utilisée en absorption à un photon. Ce décalage est dû au meilleur recouvrement des raies d'absorption permise par l'appariement des photons. La limite de fluence mesurée pour conserver un signal de fluorescence linéairement dépendant à l'énergie est de 1 mJ/cm² pour l'absorption à un photon et de 1,3 J/cm² et 1,7 J/cm² dans les cas d'absorption à deux photons à 446 et 424 nm respectivement. L'intensité des signaux de fluorescence obtenus avec une absorption à deux photons est bien plus faible que celle obtenue avec une absorption à un photon. Ainsi, sur la flamme de prémélange produite avec un brûleur Mckenna, seuls les signaux de fluorescence obtenus par absorption à un photon ont pu être mesurés. De la même façon, le diagnostic de LIF par absorption à un photon a pu être étendu à la mesure 2D, contrairement à celui par absorption à deux photons. Des mesures semi-quantitatives de la concentration de NO ont ainsi pu être effectuées par LIF et PLIF dans ce type de flamme. La limite de détectivité estimée du diagnostic à température élevée est de 5 ppm. La molécule de NO n'ayant jamais été dosée par LIF femtoseconde, l'ensemble de ces résultats constitue une première et ouvre la voie aux mesures de concentrations de NO à haute cadence dans des milieux réactifs.

8.2.2 Perspectives

Les travaux présentés dans le présent manuscrit constituent des travaux exploratoires et suscitent par conséquent de nombreuses perspectives. Afin de mieux comprendre les différents phénomènes intervenant dans le signal de fluorescence, une modélisation du processus de fluorescence induit par une excitation femtoseconde (impulsion large bande) doit être réalisée. Ces travaux sont déjà initiés par notre équipe. Le développement du dispositif de mesure expérimental devra être poursuivi afin d'obtenir une impulsion laser plus homogène spatialement. Cette meilleure homogénéité permettra une mise en forme plus homogène de l'énergie contenue dans la nappe laser en vue d'étendre plus efficacement le diagnostic d'imagerie PLIF. Afin de profiter des performances offertes par la cadence de la source laser, un dispositif de mesure plus rapide, telles une caméra Streak ou une caméra CMOS, pourra être implémenté. Cet ajout permettra d'effectuer des mesures 2D à 1 kHz de la concentration de NO. Afin d'évaluer la sensibilité du signal de fluorescence à la densité du milieu de mesure, des mesures à haute-pression seront entreprises. Ces mesures permettront de déterminer dans quelle mesure la brièveté des impulsions lasers femtosecondes permettra de rendre le processus de fluorescence moins sensible aux effets de RET et de quenching collisionnel. Le sondage de la bande A-X(v = 0, v' = 1) avec un processus d'absorption à un photon, proche de 215 nm, est également envisagé afin d'acquérir des données comparatives aux mesures par absorption à deux photons déjà effectuées sur cette même bande.

Annexe A :
Données spectroscopiques

Table des matières

CONSTANTE DE ROTATION 246
POLARISABILITE NON RESONANTE 246
DIAGRAMME ENERGETIQUE DE LA MOLECULE DE NO 247
RÉFÉRENCES 247

Constante de rotation

Espèce	H_2	N_2	O_2	CO_2
Constante de rotation B (cm^{-1})	60,8	2	1,4	0,39

tableau annexe A. 1 : constantes de rotation moléculaire [1]

Polarisabilité non résonante

Espèce chimique (phase gazeuse)	Polarisabilité non résonante ($\chi_{NR}^{(3)}$) $[10^{-51} * \frac{m^5}{V^2 molécule}]$
H_2	1,67
N_2	2,19
CO_2	2,37
Ar	2,74
O_2	2,95
H_2O	4,82
CH_4	6,90
C_2H_6	11,1
C_2H_2	14,1
C_2H_4	19,3
C_3H_8	25,2
C_4H_{10}	31,5

tableau annexe A. 2 Polarisabilité non résonante des espèces majoritaires rencontrées en combustion [2]

Diagramme énergétique de la molécule de NO

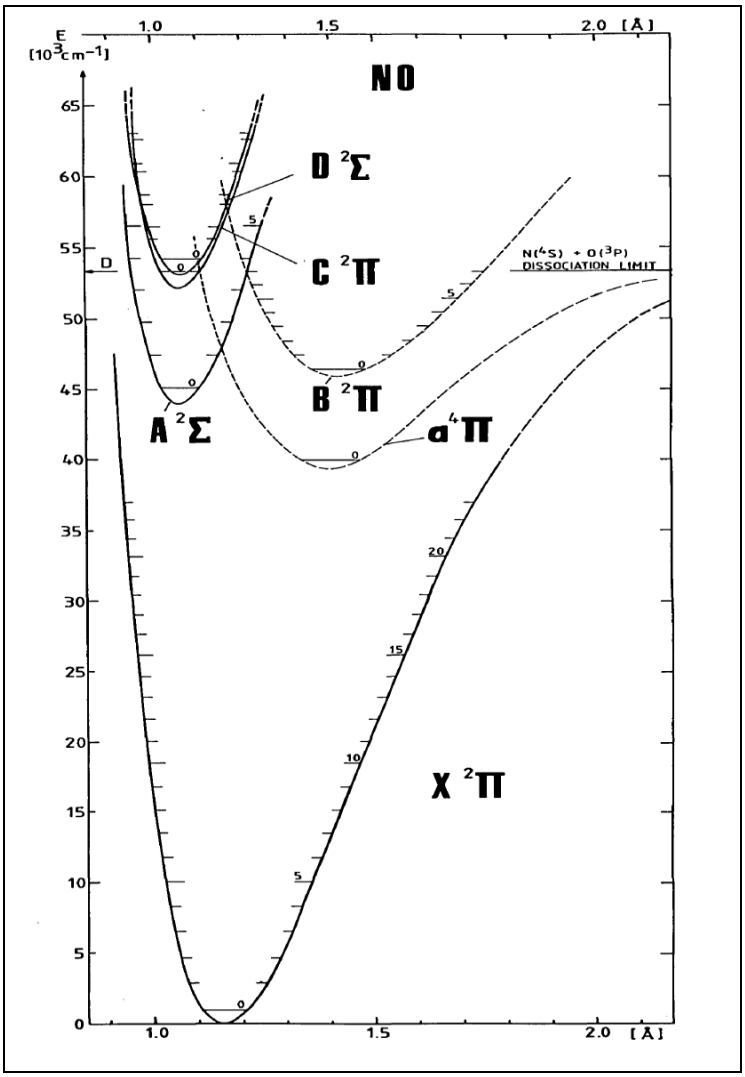


figure annexe A. 1 : Diagramme de potentiel énergétique de la molécule de NO [3]

Références

1. Hornung, T., et al., *Prospect of temperature determination using degenerate four-wave mixing with sub-20 fs pulses.* Journal of Raman Spectroscopy, 2004. **35**(11): p. 934-938.
2. Eckbreth, A.C., *Laser Diagnostic for combustion Temperature and species (Second Edition)*. Combustion Science & Technology Book Series ed, ed. C.S. Series and B. Technology. Vol. 3. 1996: Gordon and Breach Science Publishers.
3. Gilmore, F.R., *Potential Energy Curves for N2, NO , O2 and corresponding ions.* Quant. Spectrosc. radiat. Transfer., 1965. **5**: p. 369-390.