



HAL
open science

Fluorescence induite par laser à deux photons de l'oxygène atomique et du xénon. Application à l'étude de l'oxydation des débris spatiaux lors d'une entrée atmosphérique.

Morgan Lesage

► To cite this version:

Morgan Lesage. Fluorescence induite par laser à deux photons de l'oxygène atomique et du xénon. Application à l'étude de l'oxydation des débris spatiaux lors d'une entrée atmosphérique.. Physique des Hautes Energies - Expérience [hep-ex]. Normandie Université, 2023. Français. NNT : 2023NORMR107 . tel-04520154

HAL Id: tel-04520154

<https://theses.hal.science/tel-04520154>

Submitted on 25 Mar 2024

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

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



Normandie Université



THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

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

Fluorescence induite par laser à deux photons de l'oxygène atomique et du xénon. Application à l'étude de l'oxydation des débris spatiaux lors d'une entrée atmosphérique.

Présentée et soutenue par

MORGAN LESAGE

Thèse soutenue le 17/11/2023

devant le jury composé de :

MME NATHALIE LAMOUREUX	Ingénieur de Recherche - UNIVERSITE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIE	Rapporteur du jury
MME CATHERINE ROND	Maître de Conférences HDR - INST NAT SC APPLIQ TOULOUSE	Rapporteur du jury
M. JULIEN ANNALORO	Ingénieur de Recherche - CENTRE NATIONAL DES ETUDES SPATIALES	Membre du jury
M. PHILIPPE TEULET	Professeur des Universités - UNIVERSITE TOULOUSE 3 PAUL SABATIER	Membre du jury
M. YANN CRESSAULT	Professeur des Universités - UNIVERSITE TOULOUSE 3 PAUL SABATIER	Président du jury
M. ARNAUD BULTEL	Professeur des Universités - Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par **ARNAUD BULTEL** (COMPLEXE DE RECHERCHE INTERPROFESSIONNEL EN AEROTHERMOCHIMIE)



REMERCIEMENT

Je tiens dans ces quelques lignes à exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont contribué aux travaux présentés dans ce document.

Pour commencer, je souhaite remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse pour nos discussions et le regard bienveillant qu'ils ont eu sur mes travaux. Je tiens à remercier Nathalie LAMOUREUX et Cathy ROND pour avoir été rapportrices de ce travail et par leur lecture fine et détaillée proposé des éléments constructifs pour l'amélioration et l'enrichissement de ce mémoire de thèse. Je remercie également Philippe TEULET, Yann CRESSAULT et Julien ANNALORO pour avoir accepté d'examiner ce travail en détails et pour avoir apporté, par leurs remarques, de nombreuses discussions sur l'ensemble des thématiques abordées dans ce mémoire.

J'aimerais exprimer toute ma reconnaissance envers mes directeurs de thèse, Pascal Boubert et Arnaud BULTEL, pour m'avoir fait confiance et m'avoir fait découvrir la physico-chimie des milieux plasma et de m'avoir permis de m'épanouir dans le monde de la recherche et de l'enseignement.

Merci Pascal pour ta disponibilité, ta pédagogie, tes conseils et pour m'avoir rapidement considéré comme plus comme un collègue qu'un étudiant, tu m'as permis de grandir en tant que chercheur, mais aussi en tant que personne. Je me dois également de mentionner les autres membres de l'équipe plasma, sans qui tout aurait été différent.

- Arnaud, en plus de la qualité de ta pédagogie et de ton encadrement de thèse, j'ai beaucoup apprécié nos discussions sur des sujets très divers autour d'un café ou d'un bon repas.
- Merci à Vincent Morel pour avoir toujours été disponible pour m'accompagner et m'aider aussi bien sur les parties numériques, expérimentales ou pour l'enseignement. Ton humour et ta personnalité m'ont beaucoup plu personnellement même si tout le monde n'est pas de cet avis.
- Comment ne pas mentionner Aurélien Favre, en plus d'avoir été mon binôme en master, nous avons poursuivi en thèse dans la même équipe et dans le même bureau (ton bureau à ce qu'il paraît), ta bonne humeur, tes bavardages et ton humour (parfois douteux) ont rythmé les journées du bureau 1B04.
- Je souhaite également remercier Adrien Brault pour son aide précieuse à la fin de ma thèse. Ton dynamisme et ta capacité à entreprendre ont rendu notre collaboration très agréable, tu as, je pense, toutes les clés pour réaliser une belle thèse sur cette merveilleuse thématique des entrées atmosphérique et grâce à la non moins merveilleuse soufflerie de nouveau fonctionnelle et pour longtemps je l'espère.
- Merci aussi à Léo Gosse pour sa bonne humeur, nous n'avons pas eu l'occasion de beaucoup travailler ensemble, mais ça a été un réel plaisir.

Merci aux doctorants, post-doctorants et stagiaires rencontrés pendant cette thèse pour les moments de travail et les moments conviviaux autour d'un café, d'une bière ou d'un ballon de foot parmi les plus eux Clément Argentin, Paul Dubois, Alexis Abad, Pierre Schleuniger, Clément Patat, Guillaume Lefevre, José Moran, Eisha-Noor Mohammad, Luisa Lemerle.

Je souhaite remercier la Région Normandie et le CNES pour le financement de ces travaux et pour m'avoir fait confiance pour mener ce projet. Dans le même esprit, je remercie le CORIA pour m'avoir accueilli et offert d'excellentes conditions de travail en particulier par la qualité des services de support à la recherche.

- Je tiens à remercier le personnel de l'atelier, Benjamin Quevieux, Romain Morin, Philippe Toutain, Romain Guillot, Bruno Mille et Thierry Muller qui par leur force de proposition et leur savoir faire ont contribué grandement à l'avancée des travaux expérimentaux de cette thèse, sans oublier la bonne humeur qu'ils apportent au sein du laboratoire.
- Je remercie également le service métrologie, Gilles Godard, Carole Gobin et Franck Lefebvre pour leur soutien et leur disponibilité pour résoudre les différents problèmes de laser ou pour réaliser les montages optiques complexes mis en place pour ces travaux.
- Merci également à Alexandre Poux pour son aide sur les différents développements numériques et en particulier dans l'optimisation des codes de calcul.

Je remercie grandement le GPM (Groupe de Physique des Matériaux) et en particulier Samuel Jouen pour m'avoir assisté dans l'étude des matériaux et de leur oxydation. Je suis reconnaissant d'avoir pu accéder à des méthodes de diagnostic des matériaux de pointes tout en profitant de l'expertise de Samuel Jouen pour l'exploitation et l'analyse des résultats.

Pour terminer, merci à ma famille pour m'avoir soutenue durant ses nombreuses années d'étude.

- Merci en particulier à mon frère pour ces années d'étude partagées, avec le même amour des sciences et des maths.
- Un grand merci à mes parents pour tout ce que vous avez fait pour moi, votre confiance et votre soutien inconditionnelle m'a permis de finalement trouver ma voie, je ne vous remercierai jamais assez.
- Enfin les derniers mots sont pour toi Joanna, toi qui partages ma vie, toi sans qui je n'aurai pas réussi à mener à bien ce projet, toi qui illumines ma vie. Ce mémoire signe la fin d'une étape, mais surtout l'ouverture d'un nouveau chapitre de notre vie, désormais le futur nous appartient.

Table des matières

Table des matières	v
Introduction	1
I État de l’art et aspects théoriques	3
I.1 Rentrée atmosphérique des débris spatiaux	5
I.1.1 Contexte	6
I.1.1.1 Débris spatiaux	6
I.1.1.2 Législation française et internationale	8
I.1.1.3 DEBRISK, dégradation des matériaux et oxydation	9
I.1.2 Reproductions de l’interaction plasma de rentrée atmosphérique - matériaux au CORIA	10
I.1.2.1 Plasma de rentrée atmosphérique	10
I.1.2.2 Souffleries à plasma haute enthalpie	12
I.1.2.3 Installation expérimentale au CORIA	14
I.1.3 Objectifs de la thèse	15
I.1.3.1 Contexte et dysfonctionnement de SOUPLIN	15
I.1.3.2 Objectifs de la thèse	17
I.2 La fluorescence induite par laser	21
I.2.1 Aspect théorique	21
I.2.1.1 Quelques notions de mécanique quantique	21
I.2.1.2 Processus élémentaires	23
I.2.2 Fluorescence induite par laser à deux photons	25
I.2.2.1 Principe général de la fluorescence induite par laser à deux photons	25
I.2.2.2 Règles de sélection pour la TALIF	27
I.2.2.3 Mesure de température par TALIF	28
I.2.2.4 Mesure de densité par TALIF	29
II Modélisation des propriétés radiatives de gaz complexes à l’ETL : MERLIN	31
II.1 Présentation générale	33
II.1.1 Objectifs	33
II.1.2 Données requises	34

II.1.3	Architecture	34
II.2	Bases de données spectroscopiques	37
II.2.1	Requêtes en ligne : <code>onlineReq</code>	37
II.2.1.1	Les bases de données atomiques	37
II.2.2	Base de données moléculaire : <code>molecularDB</code>	38
II.2.2.1	HITRAN	38
II.2.2.2	Génération d'une base de données	39
II.3	Calcul de composition à l'ETL par cinétique fictive : <code>compoEq</code>	43
II.3.1	Principe et intérêt de la cinétique fictive	43
II.3.2	Génération du système d'équations couplées	44
II.3.2.1	Cas traité	44
II.3.2.2	Équations d'équilibre	44
II.3.2.3	Constante d'équilibre	46
II.3.2.4	Résolution par cinétique fictive à (T, P) ou (T, n_X) fixées	46
II.3.3	Résolution et atteinte de l'équilibre	47
II.4	Calcul du transfert radiatif : <code>radT</code>	51
II.4.1	Équation de transfert radiatif	51
II.4.2	Coefficient d'émission volumique spectral	52
II.4.2.1	Émission continue : recombinaison radiative et Bremsstrahlung thermique	52
II.4.2.2	Émission spontanée	53
II.4.3	Profils de raie	54
II.5	Comparaison et mise en application	57
II.5.1	Composition à l'équilibre	57
II.5.2	Émission d'un mélange éthanol-Argon, C ₂ Swan	58
II.5.3	Émission UV de OH	59
III	Modèle de cinétique détaillée de la fluorescence induite par laser à deux photons	61
III.1	Modélisation de la fluorescence induite par laser à deux photons	63
III.1.1	Introduction	63
III.1.2	Processus élémentaires	65
III.1.2.1	Absorption à deux photons	65
III.1.2.2	Émission spontanée	67
III.1.2.3	Émission spontanée amplifiée	67
III.1.2.4	Déexcitation collisionnelle	70
III.1.2.5	Processus photolytiques	71
III.1.3	Mise en équation et résolution numérique	74
III.1.3.1	Grandeurs simulées	74
III.1.3.2	Système d'équations	75
III.1.3.3	Méthode de résolution	76

III.1.3.4	Conditions initiales et aux limites	76
III.2	Fluorescence induite par laser du xénon, comparaison modèle-expérience	79
III.2.1	Moyen expérimental	80
III.2.1.1	Schéma expérimental	80
III.2.1.2	Protocole expérimental	80
III.2.1.3	Sources laser	81
III.2.1.4	Appareillage d'acquisition	82
III.2.1.5	Systèmes optiques	83
III.2.2	Fluorescence induite par laser du xénon sur son niveau $6p'[^{3/2}]_2$	85
III.2.2.1	Rayonnement induit par l'excitation laser	85
III.2.2.2	Évolution temporelle du signal de fluorescence	88
III.2.2.3	Mesure de l'élargissement spectral laser	90
III.2.2.4	Influence de la pression	93
IV	Exposition d'alliages fer-nickel à des conditions de rentrée atmosphérique	101
IV.1	Cadre, objectifs et protocoles	103
IV.1.1	Étude menée	103
IV.1.1.1	Objectif	103
IV.1.1.2	Dispositif expérimental	103
IV.1.1.3	Protocole expérimental	104
IV.2	Oxydation en milieu plasma de l'Inconel 718 et de l'Invar 36	107
IV.2.1	Mesure <i>in situ</i>	107
IV.2.1.1	Spectroscopie d'émission large bande devant l'Inconel 718	107
IV.2.1.2	Fluorescence induite par laser de l'oxygène dans la couche limite plasma-Invar 36	109
IV.2.2	Mesure <i>ex situ</i>	113
IV.2.2.1	Microscopie électronique à balayage	113
IV.2.2.2	Diffraction de rayons X	116
IV.2.3	Oxydation de l'Invar 36 et de l'Inconel 718 au laboratoire PROMES	118
IV.2.3.1	Évolution du protocole expérimental	119
	Conclusion et perspectives	123
	Bibliographie	134

INTRODUCTION

Depuis le début de la conquête spatiale et le lancement de Spoutnik-I le 4 octobre 1957, le nombre d'objets d'origine humaine en orbite n'a fait qu'augmenter. L'espace orbital, et principalement l'orbite terrestre basse, entre 200 et 2000 km d'altitude, devient très occupé. De nombreux objets de tailles, de masses et d'utilités différentes occupent cet espace. En effet cohabitent en orbite des étages de fusée et des satellites opérationnels ou non, entiers ou morcelés. Nous résumerons sous le terme "débris spatiaux" l'ensemble des objets inactifs d'origine humaine en orbite terrestre.

L'origine de ces débris est diverse. Il peut s'agir d'étages supérieurs de lanceur, de satellites inactifs ayant terminé leur mission ou tout autre objet laissé volontairement ou non pendant des missions (boulons, sangles, etc). Les deux sources les plus importantes de création de débris sont la fragmentation d'engins spatiaux par leur explosion contrôlée ou accidentelle et la collision entre deux satellites, avec pour exemple l'explosion du satellite chinois Fengyun-1C en 2007 ou la collision entre les satellites Iridium-33 et Cosmos-2251 en 2009 ajoutant pour chacun de ces événements des milliers de débris supplémentaires en orbite.

L'unique méthode naturelle permettant d'éliminer des débris spatiaux consiste à ce qu'ils se consomment dans l'atmosphère lors de leur rentrée atmosphérique. La présence de l'atmosphère résiduelle, en orbite basse, entraîne une dissipation de l'énergie cinétique des débris et provoque donc une perte d'altitude qui les mènent vers une rentrée atmosphérique. Ce nombre croissant d'objets rend le lancement d'un nouveau satellite plus complexe, de par l'espace disponible se réduisant et également par la difficulté à le protéger de la moindre collision qui pourrait causer la fin de sa mission. L'augmentation du nombre de rentrées atmosphériques non contrôlées accroît également le risque de dégâts matériels et humains aux sol dus au débris spatiaux.

Dès 1967, les états lanceurs de mission ont pris conscience de la nécessité d'établir des règles de bonne conduite afin de limiter la prolifération des débris spatiaux. Ces traités n'ont cependant pas eu l'impact ni la portée nécessaires pour créer un cadre légal contraignant encadrant cette problématique. En 2008, la France a été le premier pays à définir un cadre légal pour les opérations spatiales françaises. Cette Loi relative aux Opérations Spatiales (LOS) confère au CNES (Centre National d'Études Spatiales) la mission d'étudier et de garantir le bon déroulement de la fin de vie des satellites et en particulier leur rentrée dans l'atmosphère, qu'elle soit contrôlée ou non, si le satellite a été lancé depuis le territoire français.

Dans ce contexte, la nécessité d'une étude en laboratoire de l'effet des rentrées atmosphériques sur des débris apparaît pour étudier la dégradation des matériaux constitutifs des satellites. Avec elle, né le besoin de disposer de méthodes de diagnostics optiques permettant une analyse résolue en temps et en espace des milieux réactifs et en particulier des plasmas de rentrée atmosphérique.

La problématique principale à explorer étant l'oxydation des matériaux risquant de survivre à une rentrée atmosphérique, en particulier des alliages métalliques, le suivi des pa-

ramètres d'oxydation devient central. Pour cela, l'étude de l'état de surface en fonction du temps d'exposition doit être réalisée, de même que la mesure résolue en temps des densités et températures des espèces dans la couche limite d'interaction. Ceci est particulièrement vrai pour les atomes métalliques issus du matériau exposé et pour l'oxygène atomique présent dans le plasma et principale responsable de l'oxydation.

En collaboration avec le CNES, cette thèse a été réalisée au CORIA dans le but d'étudier expérimentalement l'oxydation d'alliages métalliques (Invar 36 et Inconel 718) soumis à des conditions de rentrée atmosphérique par des mesures optiques des propriétés radiatives du plasma, des mesures de densité d'oxygène atomique et de température par fluorescence induite par laser d'espèces clés dans la dégradation des matériaux ainsi qu'une étude spécifique des oxydes formés en collaboration avec le laboratoire GPM.

La première partie de ce mémoire a pour but de présenter les bases sur lesquelles vont reposer les travaux menés durant cette thèse. Le premier chapitre de cette partie se concentre sur la présentation en détails des rentrées atmosphériques et de leur reproduction en laboratoire par la soufflerie SOUPLIN. Le second chapitre de cette partie pose les bases théoriques des mesures par fluorescence induite par laser afin de préparer les travaux développés dans la troisième partie.

La seconde partie est dédiée à la présentation de la suite de calcul MERLIN permettant le calcul des propriétés radiatives (composition élémentaire, coefficients d'absorption et spectre d'émission) de mélanges gazeux complexes à l'équilibre thermodynamique local. Les chapitres 2, 3 et 4 de cette partie se focalisent sur la description des différents modules de la suite de calcul alors que les chapitres 1 et 5 abordent respectivement la présentation générale et la mise en application des calculs.

La troisième partie est consacrée au développement d'un modèle de cinétique détaillée pour la fluorescence induite par laser à deux photons applicable à l'oxygène atomique et au xénon. Le premier chapitre détaille la modélisation des processus élémentaires considérés ainsi que leur mise en équation. Le second chapitre présente une expérience de référence développée pour permettre la comparaison modèle-expérience et mettre en évidence l'influence des différents phénomènes physiques pris en compte dans le modèle.

Enfin la quatrième et dernière partie présente en détails le cadre et les résultats de l'étude expérimentale préliminaire de l'oxydation de l'Invar 36 et de l'Inconel 718 en condition de rentrée atmosphérique menée au laboratoire.

Première partie

État de l'art et aspects théoriques

CHAPITRE I.1

RENTRÉE ATMOSPHÉRIQUE DES DÉBRIS SPATIAUX

I.1.1	Contexte	6
I.1.1.1	Débris spatiaux	6
I.1.1.2	Législation française et internationale	8
I.1.1.3	DEBRISK, dégradation des matériaux et oxydation	9
I.1.2	Reproductions de l'interaction plasma de rentrée atmosphérique - matériaux au CORIA	10
I.1.2.1	Plasma de rentrée atmosphérique	10
I.1.2.2	Souffleries à plasma haute enthalpie	12
I.1.2.3	Installation expérimentale au CORIA	14
I.1.3	Objectifs de la thèse	15
I.1.3.1	Contexte et dysfonctionnement de SOUPLIN	15
I.1.3.2	Objectifs de la thèse	17

Résumé : Dans les dernières décennies, le nombre de projets spatiaux a connu une augmentation importante qui s'est naturellement accompagnée d'une occupation de l'espace beaucoup plus complexe et des problématiques liées aux débris spatiaux sont nées. Dans ce chapitre, nous commencerons par définir les problématiques liées aux débris spatiaux et en particulier à leur rentrée atmosphérique. Nous étudierons ensuite plus particulièrement la dégradation des matériaux par oxydation ainsi que la reproduction des conditions de rentrée atmosphérique en laboratoire.

I.1.1 Contexte

I.1.1.1 Débris spatiaux

I.1.1.1.a Définition

En suivant la définition donnée par le Centre National des Études Spatiales (CNES), le terme débris spatial regroupe *tous les corps créés par l'Homme incluant leurs fragments ou pièces s'en étant détachées, autre qu'un véhicule spatial actif ou susceptible d'être utilisé différemment, se trouvant sur orbite*. Certains auteurs intègrent les objets actifs dans leur définition des débris spatiaux, ce que nous ne considérerons pas dans ce mémoire.

I.1.1.1.b Nombre et origines

Depuis le début de la conquête spatiale avec le lancement de Spoutnik-I le 4 octobre 1957, le nombre d'objets d'origine humaine en orbite n'a cessé de croître. Le réseaux de surveillance de l'espace américain *U.S. Space Surveillance Network* recense et catalogue les objets spatiaux en orbite terrestre. Le bilan de l'évolution mensuelle du nombre d'objets en orbite, ainsi que la masse des satellites artificiels en orbite, sont présentés en figure ?? [63]. Les débris pouvant être catalogués sont ceux dont la taille est supérieure à 10 cm pour une orbite basse (LEO) ou supérieur à 1 m pour les orbites hautes (MEO, GEO). Comme le montre la figure I.1.1, l'origine des objets en orbite peut être cataloguée en quatre catégories :

- *Spacecraft* qui rassemble l'ensemble des satellites, actifs ou non.
- *Rocket Bodies* qui rassemble l'ensemble des éléments des lanceurs utilisés pour la mise en orbite des satellites.
- *Fragmentation Debris* qui est l'ensemble des objets créés suite à une fragmentation d'un objet massif, par collision ou explosion ou par tout autre anomalie non expliquée.
- *Mission-related Debris* qui rassemble l'ensemble des objets générés lors du déroulement normal des missions spatiales.

Jusqu'en 2016, on observe une évolution quasi-linéaire du nombre de satellites (*Spacecraft*) en orbites avec une augmentation moyenne de 71 nouveaux satellites par an. Le nombre total d'objets quant à lui augmente en moyenne de 220 objets supplémentaires par an principalement à cause de la fragmentation de débris. En plus de la fragmentation moyenne habituelle, on observe deux principaux événements venant augmenter de manière importante le nombre de débris. Le 11 janvier 2007, des test anti-satellites menés par la Chine ont conduit à la destruction de leur ancien satellite météorologique inactif Fengyun-1C. Le 10 février 2009, deux satellites, le satellite commercial actif Iridium-33 et le satellite militaire russe inactif Kosmos-2251 sont entrés en collision à haute vitesse et ont produit plus de deux mille nouveaux débris catalogués. C'était la première fois que deux objets massifs entraient en collision. Avant cet événement, les fragmentations étaient dues à la collision avec des débris de petite taille ou à l'explosion d'engins non passivés. À partir de 2016, nous observons une forte augmentation du nombre de satellites en orbite dû au développement de constellations de satellites et de micro-satellites.

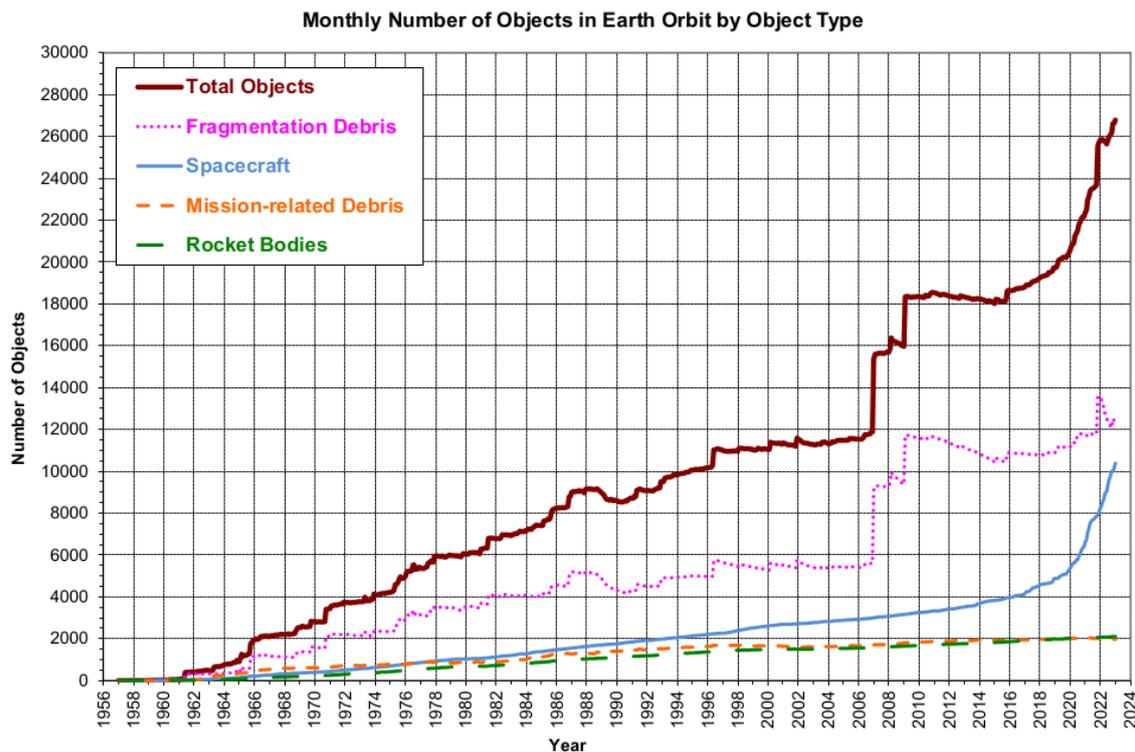


FIGURE I.1.1 – Évolution du nombre de débris de 1957 à nos jours [63]

I.1.1.1.c Risques

Dans cette partie nous différencierons les risques en orbite de ceux au sol liés aux objets en orbite.

Comme nous l'avons vu ci-dessus, le premier risque lié aux débris en orbite est la création de nouveaux débris. En effet, le nombre d'objets en orbite augmentant et l'espace circumterrestre n'étant pas infini, les probabilités de collision avec un débris augmentent donc d'autant. Selon la taille des débris mis en cause dans les collisions, les conséquences peuvent être importantes même pour des débris de très petite taille à cause de leur vitesse orbitale de l'ordre de 25000 km/h pour les orbites basses. On peut retenir les quelques valeurs de référence pour la perforation d'une couche d'aluminium par un projectile hypervélocé quelques km/s du tableau I.1.1. A ce jour aucun blindage ne résiste à l'impact d'un débris d'au moins 2 cm. La perforation est un problème important mais ne concerne que les débris de taille suffisante. Pour les débris de très petite taille (< 0.01mm), c'est l'érosion causée sur le long terme qui est le principal facteur d'endommagement. Cette érosion cause à long terme la détérioration des couches de peinture ou de protection thermique, ce qui peut rendre complètement inutilisable un engin spatial.

Pour se débarrasser de gros objets en orbite, comme la station Mir ou le cargo européen ATV (Automated Transfer Vehicule), on provoque leur rentrée, de manière contrôlée dans les couches denses de l'atmosphère selon une trajectoire précise qui permet donc d'estimer le moment et le lieu d'impact au sol, qui est souvent le Pacifique sud, zone peu densément habitée. La rentrée atmosphérique contrôlée permet également de maximiser la dégradation

Diamètre du projectile (mm)	0.01	0.1	1	10
Épaisseur perforée (mm)	0.03	0.4	4	50

TABLEAU I.1.1 – Épaisseurs d’aluminium perforées par des projectiles hyper-véloces de différents diamètres [25]

de l’objet dans l’atmosphère et ainsi minimiser la quantité de débris impactant le sol.

Les objets en orbite basse sont soumis aux frottements avec l’atmosphère résiduelle ; ces frottements les ralentissent, modifient donc leurs trajectoires et les mènent vers une rentrée atmosphérique qui est cette fois non contrôlée. Lors d’une rentrée non contrôlée, la zone d’impact au sol ne peut pas être choisie. De plus, la rentrée non contrôlée implique de nombreuses incertitudes dont la trajectoire, la date, la masse résiduelle du débris au sol... Ces trois points sont en réalité liés. En effet, une méconnaissance de la masse de l’objet en orbite ou lors de sa descente entraîne des incertitudes sur la trajectoire et sur le moment et du lieu de l’impact au sol.

Le CNES estime l’erreur à environ 10% dans l’estimation du moment et de la tache au sol (zone d’impact estimée), c’est à dire une zone d’environ 40000 km, 10 heures avant la rentrée. Ceci engendre bien évidemment le plus grand risque au sol, à savoir la chute d’un objet massif dans des zones habitées. Même si nous ne comptons aucune victime pour l’instant, en janvier 1997, un réservoir en Inconel 718 de la fusée Delta-II est retombé près de Georgetown au Texas I.1.2. On estime aujourd’hui que la probabilité qu’au cours de sa vie un individu soit touché par un débris spatial est de 10^{-9} , pour comparaison celle d’être touché par la foudre est estimé à 10^{-6} .



FIGURE I.1.2 – Réservoir du second étage de la fusée Delta-II retombé proche de Georgetown, Texas, en janvier 1997

I.1.1.2 Législation française et internationale

Depuis quelques années, la problématique des débris spatiaux a commencé à être un point d’intérêt pour de nombreuses institutions même si, pour l’heure, aucune réglementation internationale n’a vu le jour. Quelques recommandations existent tout de même, sans

toutefois être contraignantes pour le lancement de nouveaux engins spatiaux. En effet, les "règles" imposent des conditions difficiles à tenir sans ajouter un surcoût considérable pour le lancement d'une opération. Parmi l'ensemble des différentes recommandations pour une utilisation durable de l'espace, nous pouvons retenir :

- Concevoir les lanceurs et les véhicules spatiaux pour limiter le nombre d'éléments rejetés lors du décollage ou de son exploitation
- Passiver les véhicules, en libérant l'énergie stockée pour limiter les risques d'explosion.
- Prévoir le transfert des satellites en fin de mission vers une orbite cimetière, afin de prévenir d'éventuelles collisions avec des satellites actifs.

Toutefois les traités de l'ONU relatifs à l'espace extra-atmosphérique de 2013 (ST/SPACE/61) et une précédente convention de 1967, prévoient, entre autres, qu'en cas de dommages causés par un débris, les états lanceurs sont dans l'obligation de dédommager les victimes. Aujourd'hui, la France reste le premier et l'unique pays à se doter d'un système légal pour encadrer les activités spatiales françaises ainsi que celles ayant la France comme point de lancement. La Loi relative aux Opérations Spatiales (LOS) promulguée le 3 juin 2008 prévoit que toutes les opérations menant à l'engagement de la responsabilité de la France doivent obtenir l'autorisation préalable du CNES.

Le CNES est donc le garant du respect des règles de bonne conduite et de la limitation du nombre de débris causés par les missions "françaises". Pour obtenir cette autorisation, les opérateurs doivent fournir des garanties quant à la fin de vie de leurs véhicules spatiaux. Dans le cas d'une rentrée atmosphérique contrôlée, la probabilité de faire au moins une victime ne doit pas dépasser 2.10^{-5} ; pour une rentrée non contrôlée le seuil passe à 10^{-4} . Pour estimer les dégâts possibles au sol lors d'une rentrée atmosphérique, le CNES a développé l'outil DEBRISK.

I.1.1.3 DEBRISK, dégradation des matériaux et oxydation

Le code DEBRISK du CNES permet d'étudier la survivabilité des satellites et de leur fragments lors d'une rentrée dans l'atmosphère [11, 64, 65]. DEBRISK permet le calcul :

- des coefficients aérodynamiques de l'objet
- des flux aérothermodynamiques
- de la trajectoire 3D de l'objet
- de la température de l'objet
- de l'ablation de l'objet
- de la surface au sol meurtrie

Le tableau I.1.2, issu des travaux de Balat-Pichelin *et al.* [12], concerne la rentrée atmosphérique du réservoir en Inconel 718 du second étage de la fusée Delta-II. Dans cette étude, DEBRISK modélise le réservoir comme un cylindre de diamètre 0.44 m, de longueur 0.6 m et de masse 45.8 kg. Le but de cette étude est d'étudier l'influence de l'émissivité du matériau sur les trois paramètres clés suivants : l'énergie d'impact, la masse finale et le critère de

Émissivité	Énergie d'impact (kJ)	Masse finale (kg)	P_S
0.2	6.81	13.4	-0.29
0.6	46.2	35.1	-0.77
0.8	77.8	45.8	-1.00
0.9	77.8	45.8	-1.00

TABLEAU I.1.2 – Énergie d'impact, masse finale et critère de survivabilité pour la rentrée atmosphérique d'un réservoir en Inconel 718 pour quelques émissivités

survivabilité P_S défini par :

$$P_S = \frac{\text{altitude de disparition}}{\text{altitude de rupture}} - \frac{\text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \quad (\text{I.1.1})$$

Les valeurs positives de P_S signifient que le fragment est détruit avant de toucher le sol alors que les valeurs négatives signifient que le fragment a, au moins en partie, impacté le sol. Les émissivités testées sont comprises entre 0.2, émissivité de l'Inconel 718, et 0.9, émissivité de l'Inconel 718 totalement oxydé. L'oxydation du matériau implique une modification de son émissivité par la modification des éléments à la surface, cela s'accompagne également d'une augmentation de la rugosité de la surface par la croissance des oxydes. C'est deux évolutions vont entre autre vers une augmentation des pertes radiatives et donc vers une atteinte du point de fusion du matériau plus difficile

Ces résultats montrent l'influence de l'émissivité sur la survivabilité des objets lors d'une rentrée atmosphérique. En l'absence de données à haute température, l'émissivité est fixée à 1 ce qui amène à une forte sur-estimation des risques au sol. L'étude de l'oxydation de ces matériaux à haute température et dans des conditions similaires à celles rencontrées lors d'une rentrée atmosphérique apparaît comme une nécessité. En effet, l'oxydation vient modifier en surface la composition chimique et la structure physique du matériau. Ces modifications changent en tout point les propriétés physiques du matériau telles que son point de fusion ou encore son émissivité qui sont, comme nous l'avons vu, deux paramètres clés des calculs de survivabilité menés par DEBRISK. C'est dans ce cadre que les travaux de cette thèse ont été menés.

I.1.2 Reproductions de l'interaction plasma de rentrée atmosphérique - matériaux au CORIA

I.1.2.1 Plasma de rentrée atmosphérique

Nous venons de définir ce que nous considérons comme des débris spatiaux ainsi que les risques au sol dus à leur rentrée dans l'atmosphère terrestre et nous avons également évoqué que, sous certaines conditions, les débris peuvent être partiellement ou totalement détruits.

Dans cette partie, nous nous concentrerons sur les mécanismes menant à la dégradation des engins lors d'une rentrée atmosphérique.

Lorsqu'un objet spatial entre dans les couches denses de l'atmosphère, à partir de 120 km, à une vitesse hypersonique, supérieure à 7 km.s^{-1} pour les rentrées terrestres, une onde de choc se forme devant l'engin comme l'illustre la figure I.1.3 [31]. En aval de l'onde de choc, le gaz s'accumule à proximité de la paroi, la vitesse d'écoulement y est fortement réduite et la pression y est plus importante qu'en amont. L'enthalpie volumique du gaz augmente donc très fortement derrière l'onde de choc; on obtient donc un écoulement hyperenthalpique en aval de l'onde choc. L'énergie cinétique est donc convertie et stockée en énergie interne sous forme d'énergie de translation, rotation, vibration ou d'excitation électronique des particules.

Nous pouvons découper la zone derrière l'onde de choc en trois principales zones. La plus importante, en termes de dimension, est la zone de relaxation où le nombre de Mach est inférieur à 1 ($M < 1$) et le plasma est à l'équilibre thermo-chimique. La seconde est la couche limite entre l'onde choc et la zone de relaxation. La dernière est la couche limite à la paroi que l'on peut, en réalité, décomposer en plusieurs couches limites aérodynamique, chimique et thermique. Dans la zone de relaxation, la température de translation peut atteindre quelques milliers de Kelvin. L'air est donc en partie dissocié comme le montre la figure I.1.4, c'est l'interaction avec ce plasma qui va mener à la dégradation du débris et à son oxydation. La connaissance de cette interaction est donc clé pour prévoir avec précision les risques au sol de la rentrée atmosphérique non contrôlée d'un débris.

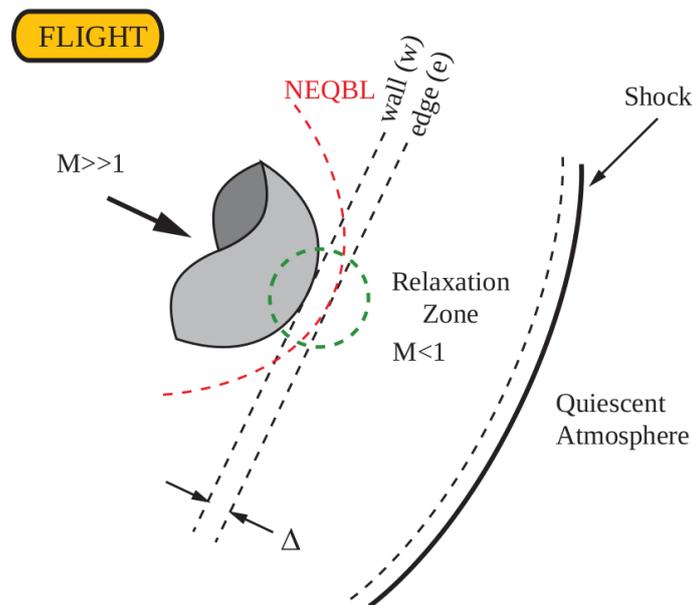


FIGURE I.1.3 – Illustration de l'onde de choc et de la couche limite lors d'une rentrée atmosphérique [31]

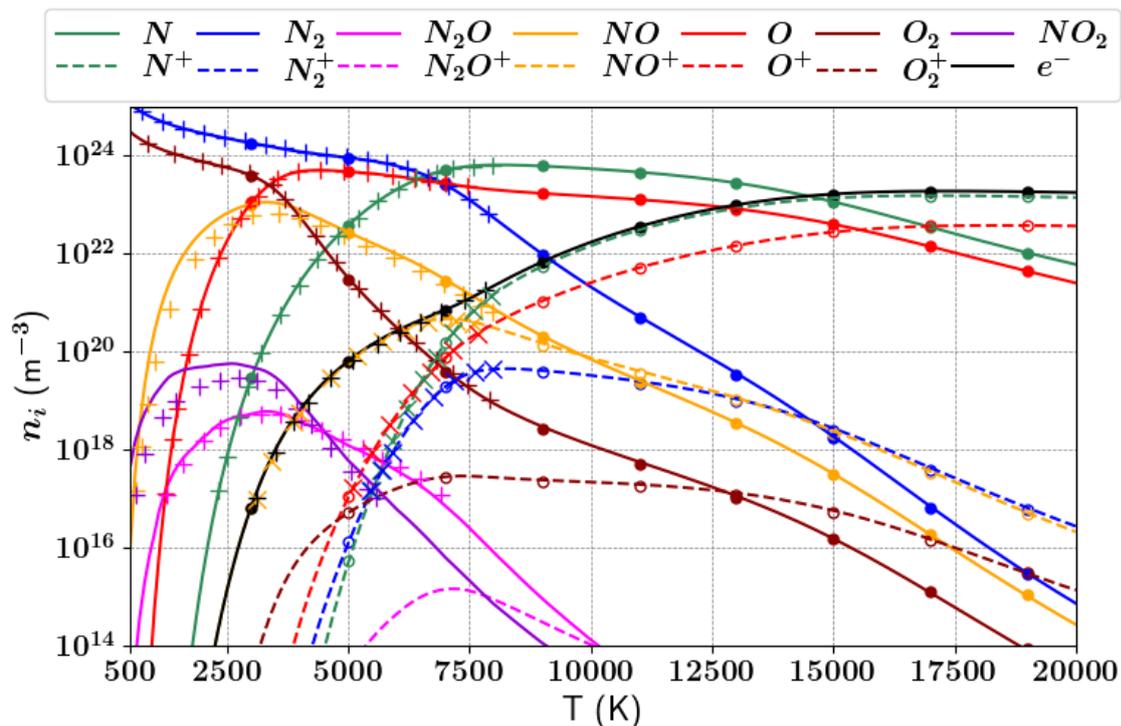


FIGURE I.1.4 – Composition à l'équilibre de l'air à 10^5 Pa en fonction de la température. Les traits pleins sont les résultats obtenus par MERLIN, les cercles sont les résultats provenant des travaux de thèse d'Annaloro [10] et les croix sont issues des travaux de Gleizes *et al* [33]

I.1.2.2 Souffleries à plasma haute enthalpie

Pour l'étude des rentrées atmosphériques en laboratoire, nous devons disposer d'une installation expérimentale capable de créer et maintenir stable un plasma haute enthalpie. Plusieurs solutions techniques sont possibles afin de recréer ces conditions, les plus courantes sont les torches inductives (ICP : inductively coupled plasma) et les torches à jet d'arc (arcjet) dont les schémas comparatifs sont présentés en figure I.1.5. On ne mentionnera ici les souffleries à choc (combustion, piston libre) que par souci d'exhaustivité car les durées d'expérience, très réalistes, restent très faibles (de l'ordre de la milliseconde).

Les souffleries à jet d'arc permettent de créer des écoulements super voire hypersoniques pouvant atteindre des nombres de Mach de l'ordre de 10 en deçà des nombres de Mach rencontrés lors d'une rentrée atmosphérique (de l'ordre de 20). Dans une torche à jet d'arc, le plasma est créé par un arc électrique entre deux électrodes puis est ensuite détendu dans une tuyère afin d'atteindre le régime hypersonique de l'écoulement. À l'approche de l'échantillon test, une onde de choc se forme à la manière de celle créée lors d'une rentrée atmosphérique. En revanche, les vitesses d'écoulement n'étant pas les mêmes, le plasma formé n'est pas dans les mêmes conditions thermodynamiques. La principale limite de ce genre d'installation est la pureté du plasma créé, en effet l'érosion ainsi que l'oxydation des électrodes par le plasma d'arc engendre une certaine pollution du plasma. De plus, l'étude de rentrées dans les atmosphères terrestres ou martiennes dont les éléments principaux (O_2 , CO_2) sont des composés oxydants engendre des problèmes de dégradation rapide des

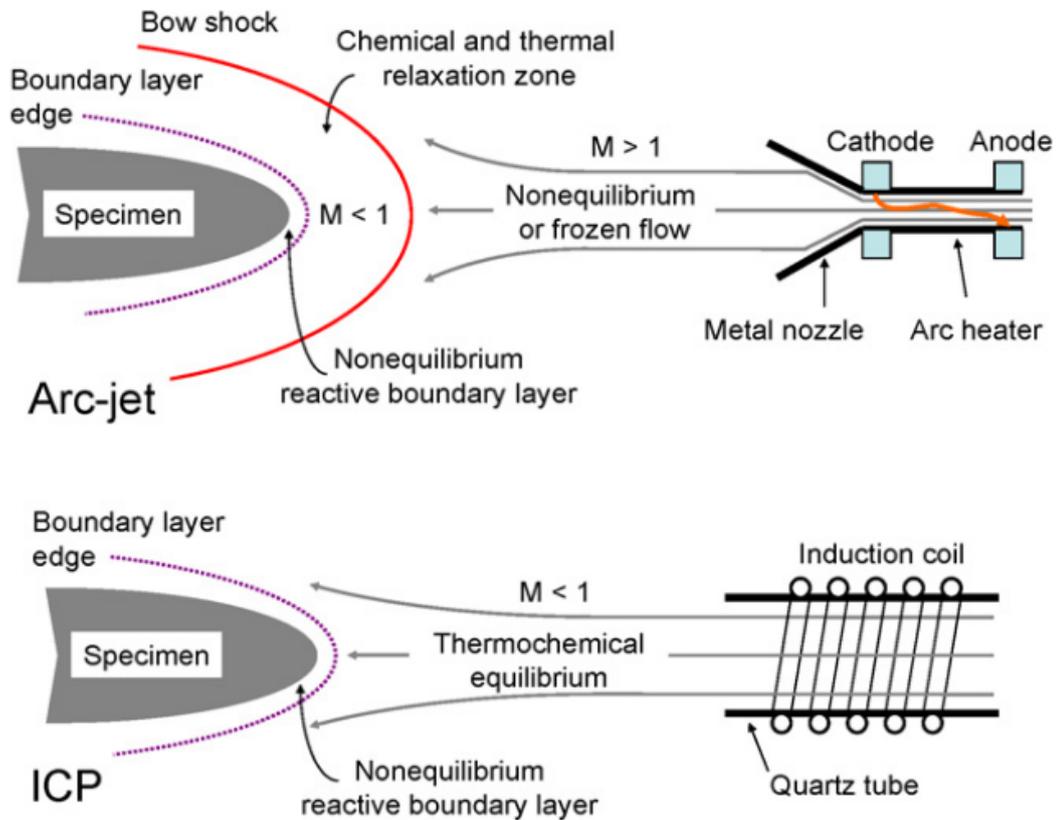


FIGURE I.1.5 – Principe général des reproductions de l’interaction d’un échantillon avec les conditions de rentrée atmosphérique dans le cas d’une torche à jet d’arc et d’une torche ICP. [58]

électrodes sauf à basse pression.

Dans une torche ICP, le courant électrique traversant la bobine crée un champ électromagnétique intense permettant d’accélérer les premiers électrons libres, ceux-ci vont, par collisions inélastiques, transférer une partie de l’énergie aux lourds. C’est par ces collisions que nous convergions vers des plasmas dont les couples enthalpie-pression sont ceux rencontrés lors d’une rentrée. Pour plus de détails quant au fonctionnement d’une torche à plasma inductif, le lecteur peut se référer aux explications présentées dans les thèses de Noémie Brémare [19] et Mickaël Jacquot [45]. L’écoulement plasma produit est subsonique, environ 250 m/s (il est possible d’adapter une tuyère pour atteindre des nombres de Mach restant inférieurs à 3) et reproduit très bien les conditions de la zone de relaxation. Les torches ICP semblent donc être une solution idéale, tant du point de vue de la pureté du plasma que de sa stabilité pouvant atteindre une dizaine d’heures, pour l’étude de l’interaction d’un véhicule avec le plasma de la zone de relaxation.

Les torches à plasma haute enthalpie, ICP ou à jet d’arc, permettent de simuler une large plage de conditions de rentrée atmosphérique. Nous pouvons nous baser sur l’étude menée sur 4 torches de l’IRS de Stuttgart, trois torches à jet d’arc (PWK1, PWK2 et PWK4) et une torche ICP (PWK3). Les conditions atteignables par ces quatre sources plasma sont rassemblées sur la figure I.1.6. Sur cette figure la ligne jaune rend compte des propriétés

du plasma de référence pour une rentrée atmosphérique d'un satellite en fin de vie. Les performances de la torche ICP du CORIA, SOUPLIN que nous décrirons avec précision dans le chapitre suivant I.1.2.3, sont également représentés sur la figure I.1.6 sont en adéquation avec les propriétés des plasma rencontrés lors d'une rentrée atmosphérique terrestre.

Aerothermodynamic Test Conditions

Visualization

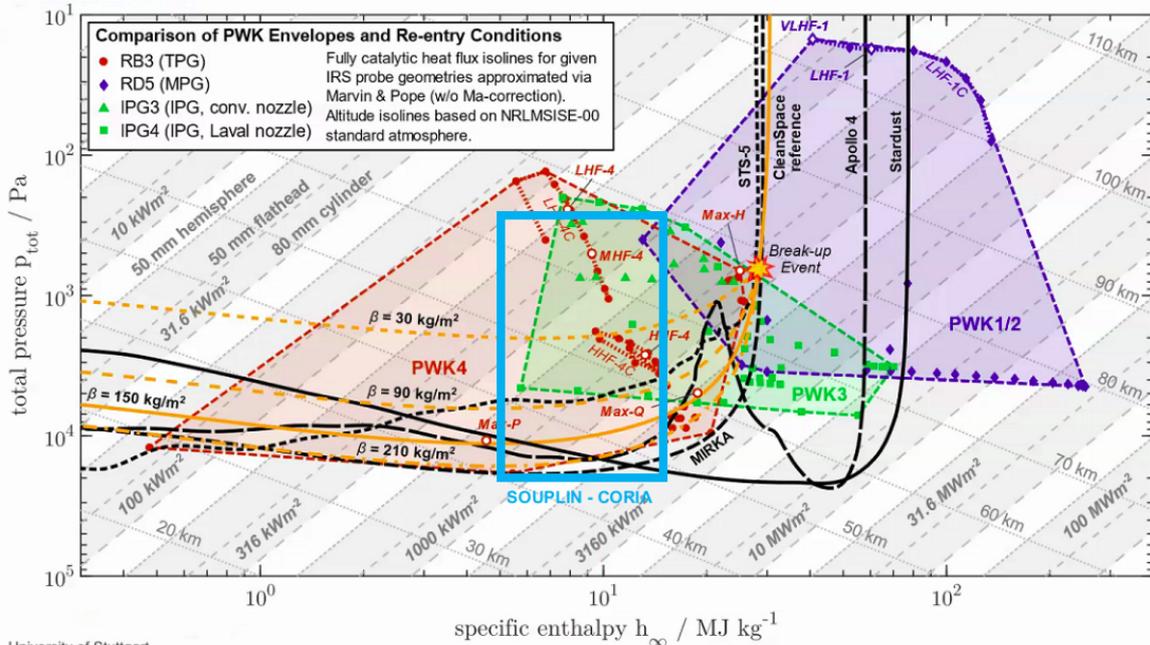


FIGURE I.1.6 – Exemple des performances des torches ICP et à jet d'arc de l'IRS et du CORIA pour reproduire les conditions thermodynamiques de rentrées atmosphériques.

I.1.2.3 Installation expérimentale au CORIA

I.1.2.3.a La soufflerie à plasma inductif du CORIA. SOUPLIN

La SOUfflerie à PLasma INductif (SOUPLIN) du CORIA, dont un schéma complet est représenté en figure I.1.7 et un schéma détaillé est présenté en figure I.1.8, est composée d'un système de pompage, d'une veine d'essai et d'une torche à plasma reliée à une alimentation électrique radio-fréquence (RF). Le système de pompage composé de trois pompes complémentaires permet d'atteindre une pression $P < 1 \text{ hPa}$ pour l'allumage et comprise entre 13 et 200 hPa en fonctionnement nominal.

La veine d'essai est, dans sa première partie, comme son nom l'indique, le lieu de réalisation des expériences. Elle possède six accès optiques perpendiculaires à l'écoulement afin de permettre l'observation directe, le positionnement des sondes et/ou des échantillons ainsi que les mesures spectroscopiques en tous genres. La seconde partie est une zone de refroidissement du plasma via un échangeur thermique avant le passage du gaz dans les pompes.

La veine d'essai est un cylindre à double paroi, de diamètre interne 500 mm et de diamètre externe 600 mm, afin de permettre son refroidissement par circulation d'eau.

Le plasmatron est composé de deux tubes en quartz coaxiaux, le gaz est préférentiellement injecté swirlé entre les deux tubes, afin d'assurer l'homogénéité et le bon couplage du plasma au centre de la bobine ainsi qu'un meilleur refroidissement des tubes. L'injection centrale tend à déstabiliser le plasma et à abaisser son enthalpie spécifique, mais est nécessaire pour éloigner le plasma, et ainsi protéger le bord du tube central. La bobine créant le champ magnétique est composée de cinq spires refroidies par eau déminéralisée.

L'alimentation radio-fréquence, qui est le cœur de ce genre d'installation, est un modèle *Système 105* de *TEKNA*, d'une puissance maximale de 60 kW au niveau des spires et de fréquence 1.8 MHz.

I.1.2.3.b Porte-échantillon

La problématique de maintenir l'échantillon en place avec l'opportunité de contrôler précisément le temps d'exposition au plasma a demandé une conception complète sur-mesure au sein de l'atelier du laboratoire. Ce porte-échantillon dédié à l'étude de l'oxydation d'alliages métalliques a imposé de nouvelles contraintes :

- le contrôle précis du temps d'exposition des échantillons au plasma.
- le montage et démontage de l'échantillon facile et rapide permettant l'enchaînement des expériences.
- la mesure de la température de l'échantillon au cours de l'exposition.
- la durabilité et la non-dégradation du porte échantillon avec les multiples expositions.

Ces contraintes ont menées à la conception du porte-échantillon dont le schéma est présenté en figure I.1.9. Pour pouvoir contrôler le temps d'exposition, le porte-échantillon est monté sur un bras pneumatique permettant de sortir l'échantillon de l'axe de l'écoulement en le ramenant contre la paroi de la veine. La partie centrale coulisse afin de permettre à l'échantillon de passer de la face avant jusqu'à la fente d'entrée/sortie. Dans cet espace, un thermocouple est maintenu au contact de la face arrière de l'échantillon pour en mesurer la température. La coiffe en carbure de silicium (SiC) possède toutes les propriétés thermophysiques pour faire face au plasma pendant des heures de fonctionnement continues et cumulées.

I.1.3 Objectifs de la thèse

I.1.3.1 Contexte et dysfonctionnement de SOUPLIN

Une grande partie des travaux prévus initialement durant cette thèse ont été mis en défaut par les problèmes de fonctionnement de SOUPLIN.

Entre 2019 et 2023, période correspondant à la présente thèse, nous avons cumulé seulement environ quatre mois de fonctionnement partiel ou total exploitable de la source de plasma et ce en deux périodes distinctes. La première période s'étalant sur les mois de juin et juillet 2021, la seconde période débutant en mai 2023.

Les dysfonctionnements de SOUPLIN, probablement dus à une inhomogénéité de la qualité du quartz dans un lot de tubes internes a grandement impacté les objectifs et l'orientation des travaux menés durant cette thèse. L'objectif initial était d'étudier expérimentalement la cinétique d'oxydation de matériaux lors d'une rentrée atmosphérique. Il est apparu donc que, sans source plasma permettant de reproduire ces conditions, les objectifs n'étaient pas réalisables. La résolution des problèmes rencontrés avec SOUPLIN est donc devenue prioritaire et a demandé un investissement important en temps. Ce temps consacré à des tâches techniques doit être ajouté au temps d'inactivité expérimentale liée à la pandémie.

Après diverses vérifications de bonne injection du gaz (la torche a été montée et démontée plusieurs fois en changeant ses éléments), du bon refroidissement des différents éléments (le circuit de refroidissement a été intégralement changé), la source du problème est apparue être l'alimentation électrique. Ce diagnostic, porté par le responsable de l'installation, s'est révélé erroné.

Pour comprendre les problèmes rencontrés, nous devons expliquer succinctement comment se déroule l'allumage normal d'un plasma de ce type. Nous commençons toujours par injecter une faible quantité de gaz (afin de garder une pression réduite dans la torche, favorable à l'allumage) que nous soumettons à une tension relativement faible (2 à 3 kV) afin d'observer la symétrie et la bonne injection du gaz plasmagène. Nous augmentons ensuite la tension anodique à une valeur de consigne, puis une fois que le courant anodique a atteint une valeur seuil de l'ordre de 6 A, nous augmentons le débit de gaz afin d'obtenir un plasma couplé et de limiter la montée de courant. Une fois obtenu, ce plasma peut être maintenu stable dans le temps sur des durées pouvant atteindre plusieurs heures [19] et [45].

Ce genre de source plasma permet de créer deux types de plasma : des plasmas couplés par induction que nous voulons étudier et utiliser d'une part, et des décharges lumineuses (glow discharge en anglais) dont nous ne pouvons rien faire pour notre application d'autre part. Quelles que soient les conditions d'allumage, nous ne parvenons jamais à obtenir un plasma couplé malgré un apparent bon fonctionnement du régime de décharge et donc du générateur.

Afin de diagnostiquer l'origine de la panne supposée, nous avons disposé de l'appui à distance de TEKNA, le fabricant de l'alimentation électrique. Nous avons donc testé le fonctionnement de chacune des capacités une à une, modifié les réglages de l'inductance du circuit du générateur, testé les performances de la triode en fonctionnement à faible puissance sans parvenir à détecter le moindre problème significatif ou à trouver une modification allant clairement dans la bonne direction.

En juin 2021, en remplaçant les différents éléments du générateur (condensateur, inductance,...) dans des conditions précédemment déjà testées, nous sommes parvenus à obtenir un fonctionnement partiel avec un couplage du plasma possible à condition d'un préchauffage court du filament de la triode et pour des durées ne pouvant excéder 5 min. Après

ce délai, nous observons des arcs électriques entre la bobine et les tubes en quartz. Un nouveau couplage du plasma ne pouvant être reproduit qu'après un refroidissement complet de l'installation durant au minimum 1h30. C'est donc dans ces conditions et avec ces fenêtres de fonctionnements raccourcies que nous avons mené la série d'expériences préliminaires présentée dans la partie IV.

De la même façon que nous n'avons pas compris le retour soudain d'un fonctionnement partiel, nous n'avons pas compris comment nous avons perdu ce bon fonctionnement. C'est donc à ce moment-là que nous avons dû et décidé de réorienter le sujet et les objectifs de cette thèse autour des travaux numériques et des travaux de modélisation développés en parallèle des tentatives de réparation du générateur.

De nombreux tests sur la torche et le générateur ont été réalisés dans le cadre cette thèse. Toutes les possibilités ont été testées ainsi que toutes les configurations. En 2023, à la faveur du renouvellement des tubes de quartz de la torche (déjà réalisé plusieurs fois au cours des trois années écoulées), nous avons récupéré un fonctionnement total de SOUPLIN avec la quasi totalité des points de fonctionnement expérimentaux possibles et avec un couplage des plasmas pouvant durer plusieurs dizaines de minutes.

C'est lors de cette fenêtre opérationnelle tardive que nous avons pu réaliser la série de mesures par fluorescence induite par laser de l'oxygène atomique lors de l'oxydation d'échantillon d'Invar 36 en interaction avec des plasmas de type rentrée atmosphérique dont les résultats sont présentés dans la section IV.2.1.2. Cette série de mesures n'aurait pas été possible sans le soutien d'Adrien Brault, doctorant de première année, pour la conception et mise en place des montages optiques et les mesures en fonctionnement.

I.1.3.2 Objectifs de la thèse

Les dysfonctionnements de la source de plasma et notre incapacité à trouver une solution pérenne à ces derniers nous a obligés à quelque peu revoir et modifier les objectifs initiaux de la thèse. Sans source plasma permettant la reproduction des conditions d'entrée atmosphérique, l'étude de l'oxydation des matériaux n'apparaît plus comme l'objectif principal et le coeur des travaux à mener durant cette thèse. Cette thèse s'est donc orientée vers le développement d'outils et de modèles numériques pour l'analyse des plasmas et des couches limites d'interaction avec un matériau, à la fois par spectroscopie d'émission optique et par fluorescence induite par laser.

La modélisation de la fluorescence induite par laser de l'oxygène atomique et du xénon (espèce étalon) a pour but de considérer et d'évaluer l'influence de certains phénomènes physiques parfois négligés ou approximés comme l'émission spontanée amplifiée (ASE) ou les désexcitations collisionnelles; nous définirons ces termes précisément dans le chapitre théorique dédié I.2. La conception d'un modèle de fluorescence induite par laser a également comme objectif de nous permettre de comprendre et ensuite de pouvoir anticiper la réponse à une impulsion laser d'un milieu à étudier afin de préparer au mieux les conditions expérimentales. Il permet également une analyse plus fine et une détermination plus précise des grandeurs physiques mesurables à partir de résultats expérimentaux obtenus.

Pour l'étude des plasmas par spectroscopie d'émission il est important voire indispensable de disposer d'un modèle numérique permettant de calculer dans toutes les conditions thermodynamiques imaginables et pour tous les mélanges possibles sa composition à l'équilibre et son spectre d'émission. De plus, pour le modèle de fluorescence, la composition à l'équilibre du plasma est une information cruciale dans la prise en compte des désexcitations collisionnelles car les sections efficaces dépendent grandement du partenaire de collision donc à la fois des taux de réactions et de sa densité. Les deux modèles développés sont donc étroitement liés.

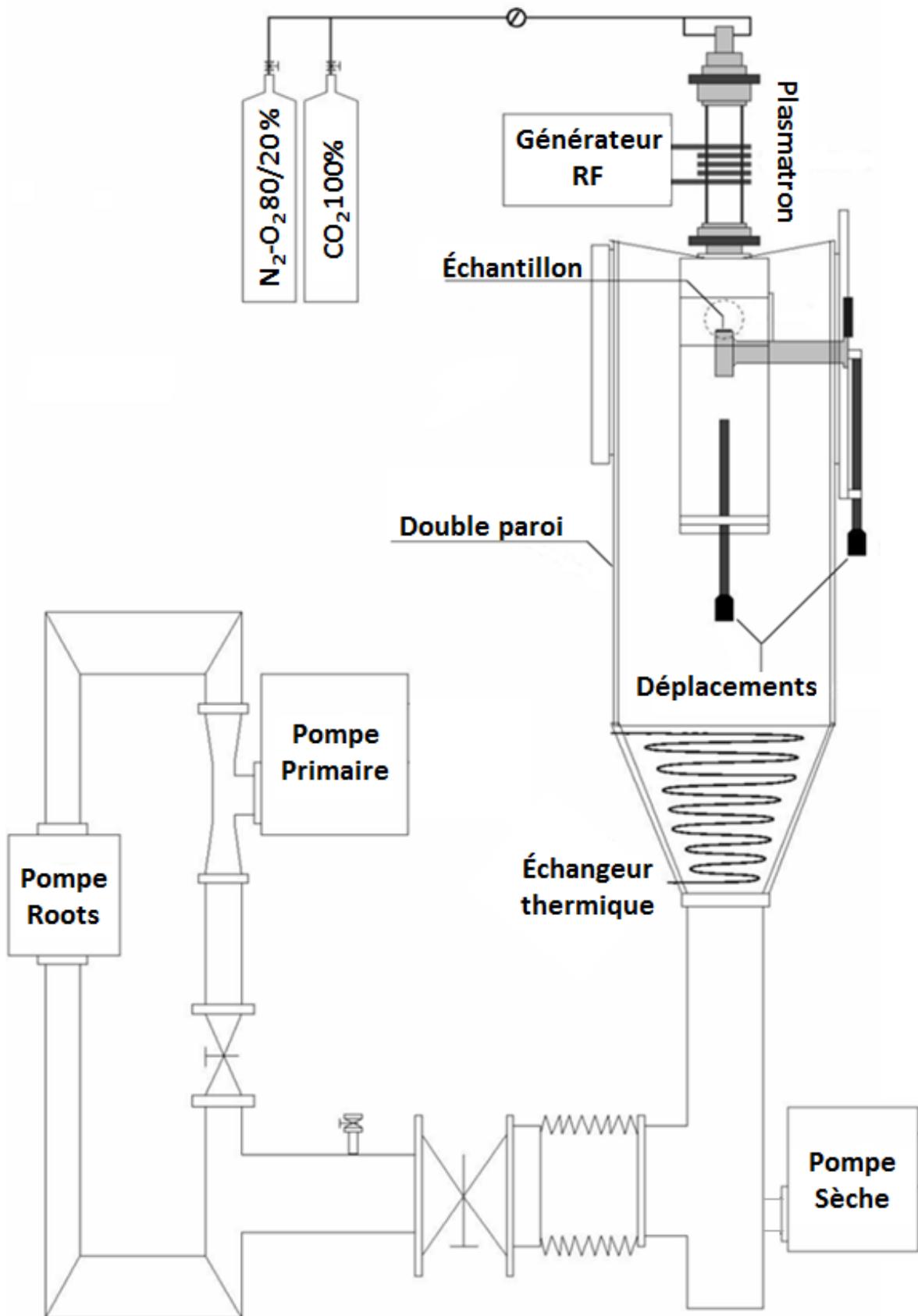


FIGURE I.1.7 – Schéma complet de l'installation SOUPLIN du CORIA

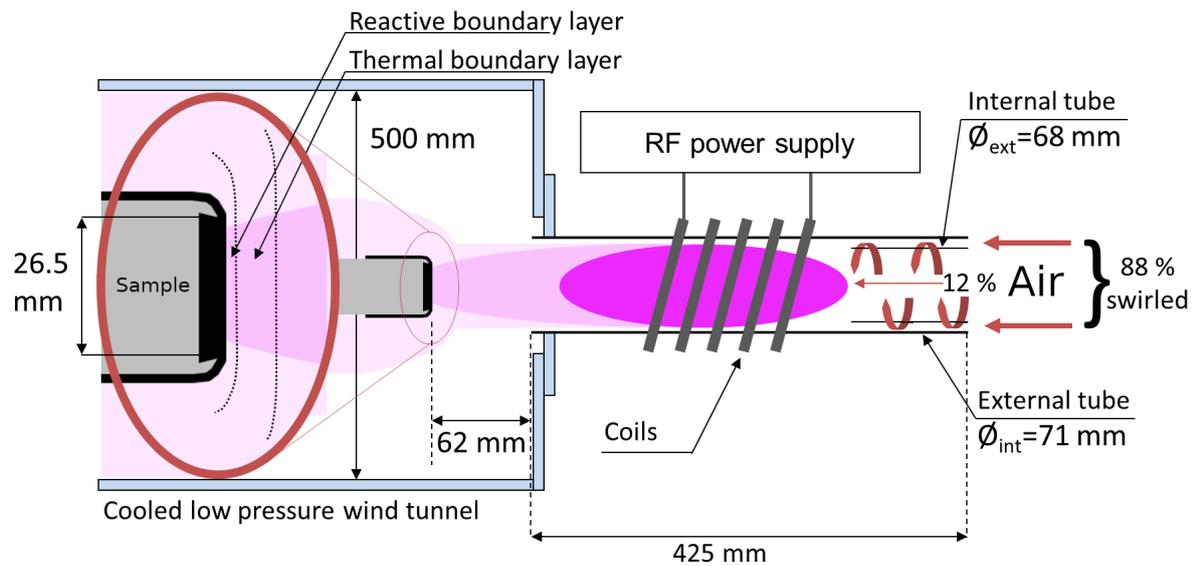


FIGURE I.1.8 – Schéma détaillé de la torche ICP du CORIA

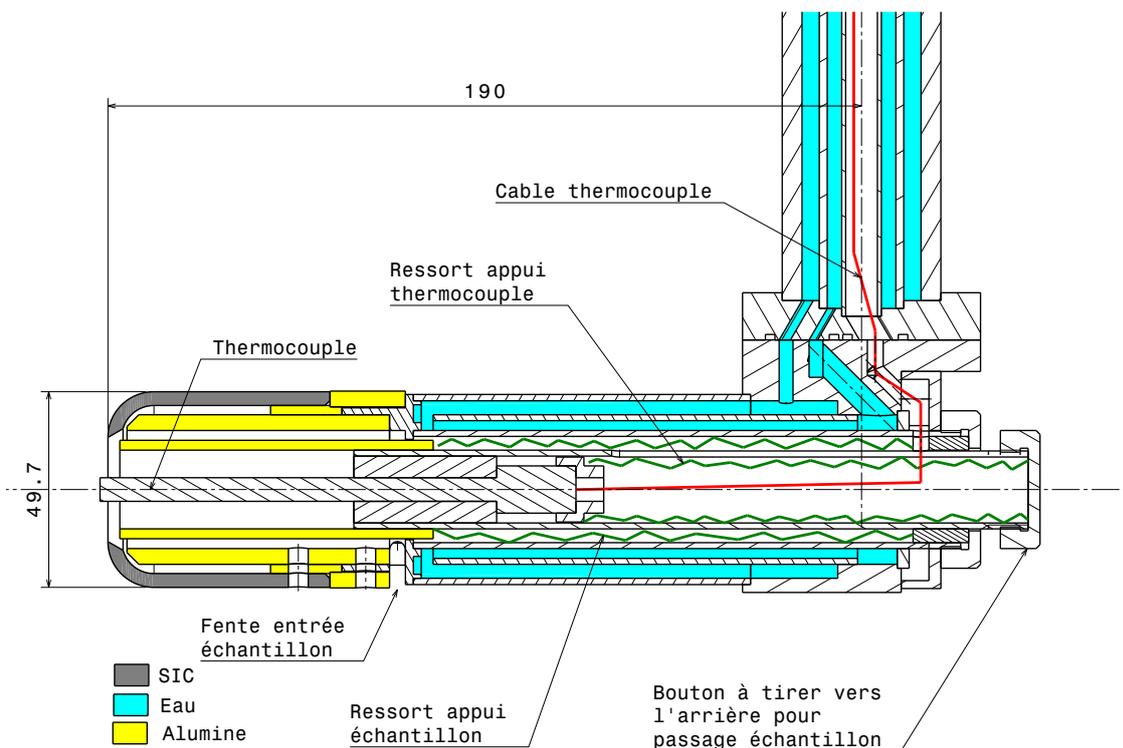


FIGURE I.1.9 – Schéma détaillé du porte-échantillon

CHAPITRE I.2

LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER

I.2.1	Aspect théorique	21
I.2.1.1	Quelques notions de mécanique quantique	21
I.2.1.2	Processus élémentaires	23
I.2.2	Fluorescence induite par laser à deux photons	25
I.2.2.1	Principe général de la fluorescence induite par laser à deux photons	25
I.2.2.2	Règles de sélection pour la TALIF	27
I.2.2.3	Mesure de température par TALIF	28
I.2.2.4	Mesure de densité par TALIF	29

Résumé : Dans ce chapitre, nous aborderons succinctement quelques aspects théoriques, en particulier des notions de mécanique quantique de base utiles pour la suite et la description précise des processus élémentaires. Ensuite, nous détaillerons le principe de la mesure de l'oxygène atomique par fluorescence ainsi que tous les aspects théoriques de base de la fluorescence induite par laser que nous utiliserons dans la mise en place du modèle dans le chapitre III.1

I.2.1 Aspect théorique

I.2.1.1 Quelques notions de mécanique quantique

I.2.1.1.a Terme spectroscopique

Nous n'allons pas détailler ici toutes les bases de la mécanique quantique ; nous nous attarderons uniquement sur les notations utilisées ainsi que sur les nombres quantiques que nous utiliserons dans la suite.

Afin d'identifier les niveaux d'énergies des atomes et des molécules nous utiliserons les termes spectroscopiques. Cette notation permet de rassembler les nombres quantiques utiles à l'identification des niveaux d'énergie. Les niveaux d'énergie des atomes peuvent être décrits via un terme spectroscopique atomique qui est de la forme :

$${}^{2S+1}L_J^{(o/\emptyset)}$$

Avec :

- S nombre quantique de spin total et $2S + 1$ la multiplicité du spin.
- J nombre quantique de moment angulaire total.
- L nombre quantique azimutal noté par une lettre selon le tableau. I.2.1
- o/\emptyset parité de la fonction d'onde, "o" niveau impair (*oden*)

L/ Λ	0	1	2	3	4
Atomique	S	P	D	F	G
Moléculaire	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

TABLEAU I.2.1 – Tableau de correspondance des nombres quantiques L et Λ dans les notations spectroscopiques

En ce qui concerne les molécules, le terme spectroscopique ne servira qu'à décrire l'état électronique et ne rendra pas compte des modes de stockage de l'énergie sous forme de vibration ou de rotation, dans ce cas on le note de la façon suivante :

$${}^{2S+1}\Lambda_{(g/u)}^{(+/-)}$$

Avec :

- S, nombre quantique de spin total et $2S + 1$ la multiplicité du spin.
- Λ , nombre quantique de la projection du moment angulaire orbital noté par une lettre selon le tableau I.2.1.
- g/u , parité de la fonction d'onde.
- $+/-$, symétrie par un plan contenant l'axe inter-nucléaire.

I.2.1.1.b Nombre quantique de spin nucléaire I

Pour le noyau d'un atome, nous représentons le moment angulaire total par le nombre quantique I appelé spin nucléaire. Dans le cas des électrons vu précédemment, nous utilisons deux nombres distincts pour parler du spin des électrons d'une part, et du moment angulaire orbital d'autre part. Pour le noyau nous considérerons qu'il ne s'agit que d'une seule contribution I . Les protons et neutrons étant des fermions, leurs spins individuels valent donc $1/2$. Le calcul de I , n'est pas aussi direct que pour l'électron mais quelques règles simples, reposant sur la parité du nombre de protons et neutrons, permettent de prédire sa valeur. Si les nombres de protons et neutrons sont tous les deux pairs alors $I = 0$; si ils sont tous les deux impairs alors I est entier; dans les autres cas, I est un demi-entier. Les valeurs connues de spin nucléaire sont comprises entre 0 et 8. Les valeurs de I sont reportées dans le tableau I.2.2 pour l'oxygène et le xénon, atomes étudiés par la suite.

Espèce	$N_{Protons}$	$N_{Neutrons}$	I	Abondance
^{16}O	8	8	0	99.757%
^{17}O	8	9	$5/2$	0.038 %
^{129}Xe	54	75	$1/2$	26.4006 %
^{131}Xe	54	77	$3/2$	21.2324 %
^{132}Xe	54	78	0	26.9086 %

TABLEAU I.2.2 – Valeurs du nombre quantique de spin nucléaire pour des isotopes de O et Xe

I.2.1.2 Processus élémentaires

Nous détaillons ici les principaux processus élémentaires qui sont également ceux qui seront considérés dans les problèmes de cinétique chimique ou de rayonnement dans la suite. D'autres réactions sont bien évidemment possibles mais nous ne les aborderons pas ici car elles sont peu déterminantes ou importantes dans les calculs menés dans ces études.

I.2.1.2.a Émission spontanée



Lorsqu'un élément X est dans un état d'énergie excité E_k , il existe une fréquence statistique notée A_{ki} (coefficient d'Einstein), à laquelle les particules se désexcitent vers un état d'énergie plus faible E_i en émettant un photon de longueur d'onde dans le vide λ_{ki} . Par conservation de l'énergie on peut écrire :

$$\lambda_{ki} = \frac{hc}{E_k - E_i} \quad (I.2.2)$$

Le bilan de population du niveau d'énergie N_k pour l'émission spontanée s'écrit :

$$\frac{d[N_k]}{dt} = -A_{ki}[N_k] \quad (I.2.3)$$

I.2.1.2.b Émission stimulée et absorption



Lorsque l'on soumet un élément X qui est dans un état d'énergie excité E_k à une densité de flux d'énergie $\phi_{\nu_{ki}}$ de fréquence ν_{ki} , la probabilité qu'il se désexcite en émettent un photon ayant exactement les mêmes propriétés que les photons incidents est proportionnelle à un coefficient noté B_{ki} . On appelle ce phénomène émission stimulée. L'absorption est le processus inverse et le coefficient associé est noté B_{ik} .

Le bilan de population du niveau d'énergie N_k pour cette réaction donne :

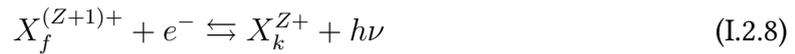
$$\frac{d[N_k]}{dt} = -B_{ki}[N_k]\phi_{\nu_{ki}} + B_{ik}[N_i]\phi_{\nu_{ki}} \quad (\text{I.2.5})$$

En réalisant un bilan de population complet à l'équilibre, on peut relier les trois coefficients d'Einstein par les relations :

$$g_k B_{ki} = g_i B_{ik} \quad (\text{I.2.6})$$

$$A_{ki} = \frac{8\pi h\nu_{ki}^3}{c^3} B_{ki} \quad (\text{I.2.7})$$

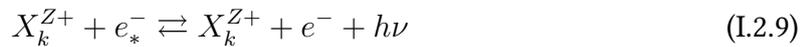
I.2.1.2.c Recombinaison radiative et photoionisation



La recombinaison radiative est le processus décrit par le sens direct de l'équation I.2.8. Il s'agit de la capture d'un électron par un élément X qui est $(Z + 1)$ fois ionisé sur son état fondamental f ($Z \in \mathbb{N}$). Ce phénomène s'accompagne de la diminution de la charge de l'élément et de l'émission d'un rayonnement continu.

Le processus inverse est appelé photoionisation. Cette réaction peut avoir lieu avec plusieurs photons qui sont émis ou absorbés lors de, respectivement, la recombinaison ou l'ionisation. La section efficace de recombinaison radiative est calculable analytiquement dans le cas de l'atome d'hydrogène [76][49]. Pour les atomes hydrogénoïdes, on utilise des facteurs correctifs, appelés facteurs de Gaunt, qui permettent d'estimer cette section efficace.

I.2.1.2.d Rayonnement de freinage : Bremsstrahlung thermique et inverse



Un électron libre dans le champ d'une particule peut voir sa vitesse diminuer avec l'émission d'un photon dont l'énergie correspond à la variation d'énergie cinétique de l'électron. Ce processus est appelé "*Bremsstrahlung*" (de l'allemand signifiant "rayonnement de freinage"). Le rayonnement alors induit est continu puisque la vitesse de l'électron incident n'est pas quantifiée. Dans le sens inverse (*Bremsstrahlung* inverse) des photons peuvent être absorbés par des électrons ce qui induit leur accélération dans le champ d'une particule. Ce phénomène est prédominant dans l'absorption d'une impulsion laser dans des plasmas fortement ionisés.

I.2.1.2.e Excitation et désexcitation par impact



Contrairement aux cas précédents, il n'y a pas ici de photon mis en jeu et donc pas de rayonnement induit directement par cette réaction, mais une influence sur le rayonnement qui aurait été potentiellement émis sans ces réactions. M représente un partenaire de collision quelconque, qui peut être un atome ou une molécule - on parle alors "d'impact de lourd" - ou un électron - dans ce cas il s'agit "d'impact électronique". [10].

I.2.2 Fluorescence induite par laser à deux photons

I.2.2.1 Principe général de la fluorescence induite par laser à deux photons

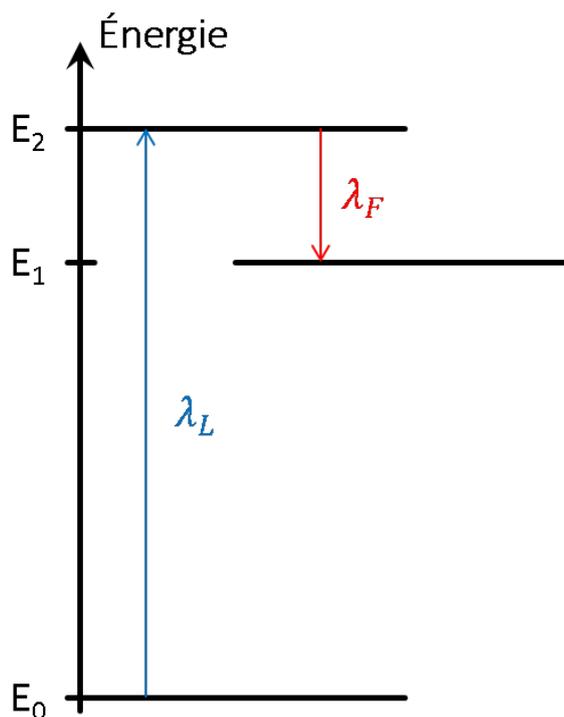


FIGURE I.2.1 – Schéma général des transitions mises en jeu lors de LIF

La fluorescence induite par laser est une technique de diagnostic optique non résonante et non intrusive très utilisée en milieu réactif comme nous le voyons dans le tableau I.2.3 puisqu'elle offre une excellente résolution spatiale (diamètre du faisceau laser) et temporelle (durée de l'impulsion laser). On dit que cette méthode est non résonante car le rayonnement est émis à une longueur d'onde différente que celle du laser qui a excité le milieu.

Espèce	Transition excitation	λ_L (nm)	λ_F (nm)	Références
Al	$3s^2 3p^2 P_{1/2}^o \rightarrow 3s^2 4s^2 S_{1/2}$	394	396	[43]
Cu	$3d^{10} 4s^2 S_{1/2} \rightarrow 3d^{10} 4s^2 P_{1/2}^o$	325	510	[55]
Fe	$3d^6 4s^2 a^5 D_J \rightarrow 3d^7 4p y^5 D_J^o$	302	382	[37]
Mo	$4d^5 5s a^7 S_3 \rightarrow 4d^4 5s 5p y^7 P_4^o$	313	317*	[43]
NO	$X^2 \Pi_r \rightarrow A^2 \Sigma^+$	226	248	[32]
OH	$X^2 \Pi \rightarrow A^2 \Sigma^+$	281	312	[1], [82]

TABLEAU I.2.3 – Exemples d'espèces observées par LIF et transitions mises en jeu

On s'appuiera sur la figure I.2.1 pour formaliser nos explications. Cette méthode s'appuie sur l'absorption d'une impulsion laser provoquant une excitation contrôlée du milieu. En effet nous choisissons, via la longueur d'onde de notre laser λ_L dont l'énergie est $E_2 - E_0$, le niveau d'énergie E_2 sur lequel on vient créer un déséquilibre en le surpeuplant. On observe donc entre les niveaux d'énergies E_2 et E_1 , sélectionnés car ils sont reliés par émission spontanée, une inversion de population. C'est par l'analyse du rayonnement de fluorescence ainsi généré, à la longueur d'onde $\lambda_F \neq \lambda_L$ que nous en déduisons, sous certaines hypothèses, la densité de l'espèce cible ainsi que sa température de translation qui sont des informations importantes dans la compréhension et l'étude des milieux réactifs.

Comme pour l'élimination de *NO* assistée par plasma [32], la résolution temporelle permet la mesure de cette dépollution sur une seule décharge. D'autres espèces réactives moléculaires peuvent être suivies comme *OH* dans le cas de l'étude de la recombinaison dissociative [1], ou comme précédemment pour le suivi d'une réaction chimique [82], ici pour la déposition de *SiO*. Nous présentons ici quelques exemples marquants de l'utilisation de la fluorescence induite par laser. Pour plus d'informations, le lecteur peut se référer aux exemples complémentaires présentés dans le tableau I.2.3.

Pour le suivi de milieux réactifs tels que les plasmas, il peut être intéressant de suivre les espèces atomiques fortement réactives que sont *N*, *H* et *O*. Pour ces espèces, l'excitation des niveaux de départ E_2 possédant une transition suffisamment forte ($A_{ki} > 10^6$) pour être un rayonnement de fluorescence se situe dans le VUV ; O 76795 cm^{-1} , H 82259 cm^{-1} et N 83284 cm^{-1} ce qui correspond à $120 < \lambda_L < 130 \text{ nm}$. Ceci rend la mesure par LIF à un photon impossible pour ces espèces en l'absence de laser dans cette gamme de longueurs d'onde. Pour dépasser la limitation de l'excitation dans le VUV, des approches multi-photoniques et en particulier à deux photons ont été développées. L'absorption de deux photons a été théoriquement démontrée par Göppert-Mayer en 1931 [36] et finalement utilisée pour la fluorescence à deux photons après l'invention des lasers [48].

Depuis la fluorescence induite par laser à deux photons est utilisée pour la mesure de nombreuses espèces dont celles citées précédemment, les schémas d'excitation et de fluorescence de ces espèces et d'autres espèces d'intérêt sont présentés dans le tableau I.2.4. A partir de la méthode classique de fluorescence induite par laser à deux photons de nouvelles méthodes de diagnostic se basant également sur l'absorption de deux photons ont alors été développées. Comme par exemple la spectroscopie de polarisation induite à deux

Espèce	Excitation	λ_L (nm)	λ_F (nm)	Références
N	$2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o \rightarrow 2s^2 2p^2 3p \ ^4D_J^o$	211	869	[17]
N	$2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o \rightarrow 2s^2 2p^2 3p \ ^4S_{3/2}^o$	207	746	[2]
H	$1s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 3d \ ^2D_J$	205	656	[61]
Kr	$4p^6 \ ^1S_0 \rightarrow 5p' [^3/2]_2$	204.2	826.3	[61]
O	$2s^2 2p^4 \ ^3P_J \rightarrow 2s^2 2p^3 3p \ ^3P_J$	226	845	[61] [62] [17]
Xe	$5p^6 \ ^1S_0 \rightarrow 5p^5 6p' \ ^2[3/2]_2$	224	834	[62]
Xe	$5p^6 \ ^1S_0 \rightarrow 5p^5 7p^2 [^3/2]_2$	225	462	[61]
CO	$X \ ^1\Sigma^+ \rightarrow B \ ^1\Sigma^+$	230	450	[39]

TABLEAU I.2.4 – Exemples d'espèces observables par TALIF et les transitions mise en jeu

photons (Two-photon Induced Polarization Spectroscopy *TIPS*) [59], l'émission stimulée induite à deux photons (*Two-photon Absorbed Laser Induced Stimulated Emission TALISE*) [8] ou encore la spectroscopie de réseau induite à deux photons (Two-photon Absorbed Laser Induced Grating Spectroscopy *TALIGS*) [34].

I.2.2.2 Règles de sélection pour la TALIF

Comme pour toutes les transitions, il existe des règles de sélection qui nous permettent de déterminer quelles sont celles qui sont "autorisées" ou "interdites". Ces règles de sélection sont extraites de l'article de *Bonin et al* [18]. Nous présenterons ici uniquement le résumé des règles de sélection utiles pour la suite. Les calculs théoriques aboutissant à ces règles sont détaillés dans l'article [18]. Ces règles se baseront sur le nombre quantique F défini par :

$$F = I + J \quad (\text{I.2.11})$$

Dans le cas de l'absorption de deux photons identiques les règles de sélection s'écrivent :

- $|\Delta F| \leq 2$
- même parité
- $F_i + F_f = n \in \mathbb{N}$
- transition $F \ 0 \leftrightarrow 1$
- si $|\Delta F| = 0$ alors $M \ 0 \leftrightarrow 0$

Mettons en pratique ces règles de sélection dans le cas de l'oxygène, intéressant par sa complexité et utile pour la suite. Ce cas est "complexe" car l'excitation à deux photons relie deux niveaux triplets, il y a donc potentiellement 9 transitions possibles. Ici, le noyau ne sera pas modifié, donc d'après le tableau I.2.2 et le fait que l'isotope majoritaire est ^{16}O , on peut considérer $I = 0$. On aura donc $F = J$. Les niveaux mis en jeu étant des niveaux P , $J \leq 2$ et finalement $|\Delta F| \leq 2$. Les seules transitions interdites seront les transitions $0 \leftrightarrow 1$

En prenant ces restrictions en compte (tableau I.2.5), il ne reste donc plus que sept des neuf transitions possibles initialement, le diagramme d'énergie simplifié de fluorescence

$F_i \rightarrow F_f$		État final		
		$3p^3P_1$	$3p^3P_2$	$3p^3P_0$
État initial	$2p^3P_2$	2 → 1	2 → 2	2 → 0
	$2p^3P_1$	1 → 1	1 → 2	1 → 0
	$2p^3P_0$	0 → 1	0 → 2	0 → 0

TABLEAU I.2.5 – Application des règles de sélection à l’oxygène atomique

induite par laser à deux photons de l’oxygène atomique peut donc être résumé par la figure I.2.2

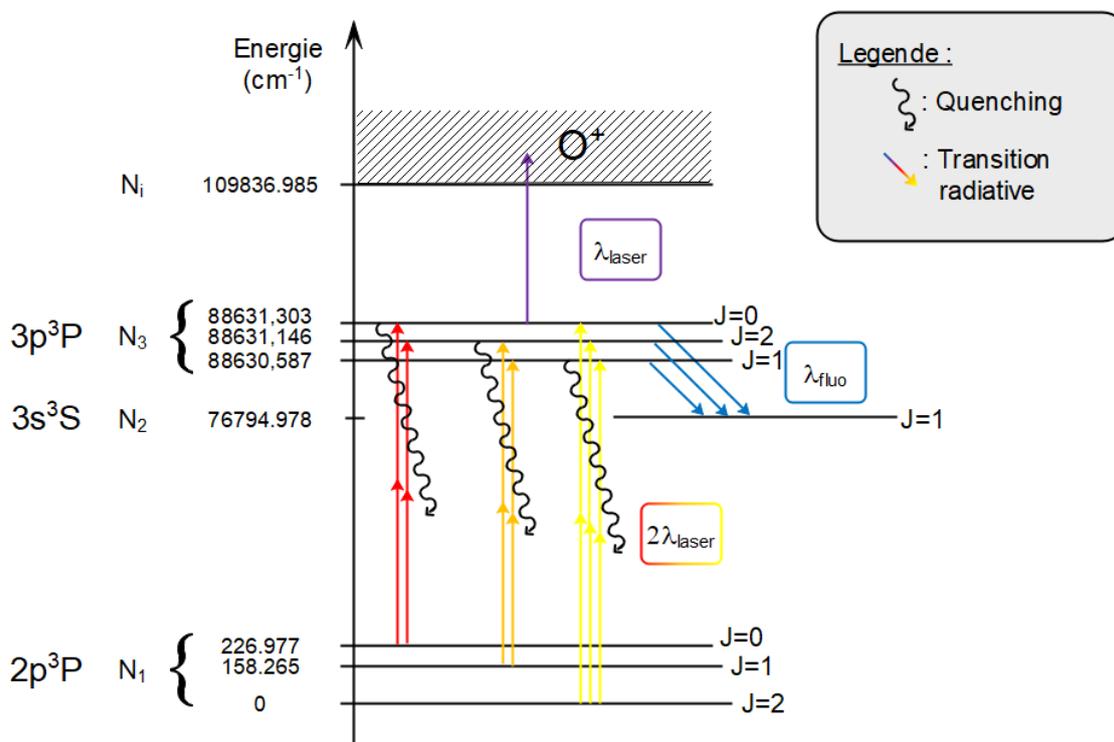


FIGURE I.2.2 – Diagramme d’énergie et transitions mises en jeu lors de la TALIF de l’oxygène atomique.

I.2.2.3 Mesure de température par TALIF

Pour mesurer la température de notre plasma, nous allons mettre à profit l’effet Doppler et en particulier l’élargissement apparent des transitions que cela provoque. Prenons le cas de particules émettrices d’un rayonnement spectral à la longueur d’onde λ_0 , le mouvement relatif de ces particules par rapport à un observateur provoque un décalage, dit Doppler, de la longueur d’onde du rayonnement reçu. La somme des contributions de toutes les particules provoque donc l’émission d’un rayonnement élargi autour de λ_0 . Si, de plus, on considère que les vitesses des particules de masse m suivent une distribution de Maxwell-

Boltzmann alors l'élargissement est gaussien, centré en λ_0 et de largeur totale à mi-hauteur (Full Width Half Maximum) $\Delta\lambda_{FWHM}$. La FWHM est reliée à la température par la relation :

$$\Delta\lambda_{FWHM} = \lambda_0 \sqrt{\frac{8 \ln(2) k_B T}{m c^2}} \quad (\text{I.2.12})$$

Le phénomène est similaire dans le cas de l'absorption de photons ; la raie d'absorption est donc élargie selon les mêmes équations. Finalement, pour déduire la température du plasma par fluorescence induite par laser, nous allons exciter notre plasma avec des photons de longueurs d'onde différentes afin de balayer la raie d'absorption. Le profil obtenu est donc finalement la convolution du profil spectral d'absorption de la transition et du profil spectral de notre impulsion laser. Dans le cas de la LIF, le profil d'absorption résultant g sera donc la convolution du profil d'absorption g_{Dop} et du profil spectral laser noté g_{Laser} d'équation :

$$g(\lambda) = g_{Dop}(\lambda) \otimes g_{Laser}(\lambda) \quad (\text{I.2.13})$$

Dans le cas où N photons sont absorbés simultanément, nous devons prendre la contribution laser N fois dans la convolution. Pour la TALIF, l'équation devient donc :

$$g(\lambda) = g_{Dop}(\lambda) \otimes g_{Laser}(\lambda) \otimes g_{Laser}(\lambda) \quad (\text{I.2.14})$$

Il est donc maintenant possible de déduire la température de translation au sein de notre plasma à partir du profil d'absorption mesuré par un balayage spectral.

I.2.2.4 Mesure de densité par TALIF

On appelle signal de fluorescence de l'élément X , S_X la mesure des photons de fluorescence émis à λ_F . D'après Löhle *et al* [56], ce signal peut être facilement relié à la population du niveau excité E_2 et au coefficient d'Einstein A_{21} via le coefficient de branchement R_2 .

$$S_X = \frac{\Omega}{4\pi} V_c \eta R_2^X \int_{t_0}^{t_1} n_2^X(t) dt \quad (\text{I.2.15})$$

avec :

- Ω , angle solide de collection.
- V_c , volume de collection.
- η , transmittivité du système de collection.
- $R_2 = \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_2}$, coefficient de branchement du niveau 2.
- Q_2 , coefficient de désexcitation collisionnelle du niveau 2.

Or ce que nous cherchons c'est la densité n_0 du niveau fondamental qui n'apparaît pas encore dans l'expression du signal de fluorescence. Si on considère que l'on est loin de la saturation, c'est à dire que la densité n_0 varie de façon négligeable, alors on peut écrire :

$$n_2^X(t) = g(\Delta\nu_X) \sigma_{\nu,X}^{(2)} n_0^X G^{(2)} \phi(t)^2 \quad (\text{I.2.16})$$

avec $g(\Delta\nu_X)$, fonction d'élargissement spectral, rendant compte de la superposition de l'élargissement spectral Doppler de l'élargissement spectral de pression et de l'élargissement spectral du laser, $\sigma_{\nu,X}^{(2)}$, la section efficace d'absorption de deux photons du niveau fondamental de l'élément X , et $\phi(t)$, profil temporel du flux de photons laser.

L'équation I.2.15 devient donc

$$S_X = \frac{\Omega}{4\pi} V_c \eta R_2^X g(\Delta\nu_X) \sigma_{\nu,X}^{(2)} G^{(2)} n_0^X \int_{t_0}^{t_1} \phi(t)^2 dt \quad (\text{I.2.17})$$

Les grandeurs relatives au système de collection sont difficilement mesurables ou déterminables *a priori*. Une étape de calibration est donc nécessaire pour déterminer la densité n_0 . Dans de nombreux cas, on utilise un gaz de calibration stable à température ambiante et possédant des caractéristiques d'excitation et de rayonnement de fluorescence semblable à l'espèce cible. On réalise donc une mesure dans des conditions de collection et d'excitation identiques sur un gaz de calibration dont on connaît la densité sur le niveau fondamental.

En appliquant l'équation I.2.17 sur l'espèce X que l'on souhaite mesurer et l'espèce de calibration C , en considérant que les excitations laser sont identiques et que les réponses du système de collection e sont également on obtient :

$$n_0^X = \frac{R_2^C}{R_2^X} \frac{g(\Delta\nu_C) \sigma_{\nu,C}^{(2)} S_C}{g(\Delta\nu_X) \sigma_{\nu,X}^{(2)} S_X} n_0^C \quad (\text{I.2.18})$$

La détermination de la densité n_0^X repose donc sur la connaissance des constantes pour les deux espèces. Comme on peut l'observer dans le tableau I.2.4, le krypton possède des propriétés proches de celles de l'hydrogène et de l'azote ; ce sera le gaz de calibration de prédilection pour ces deux espèces. Pour l'oxygène nous utilisons usuellement le xénon qui possède plusieurs schémas réactifs semblables à l'oxygène, dont les deux présentés dans le tableau I.2.4. Dans la suite, pour la calibration de l'oxygène, nous privilégierons le schéma induisant une fluorescence à 834 nm qui est au plus proche de celle de l'oxygène atomique.

Deuxième partie

Modélisation des propriétés radiatives de gaz complexes à l'ETL : MERLIN

CHAPITRE II.1

PRÉSENTATION GÉNÉRALE

II.1.1	Objectifs	33
II.1.2	Données requises	34
II.1.3	Architecture	34

Résumé : Ce chapitre présente une vue globale de la suite de calcul Python MERLIN, dédiée au calcul des propriétés radiatives des plasmas à l'équilibre thermodynamique local, en mettant en perspective les objectifs et la nécessité d'une telle suite de calcul. Elle permet le calcul à l'équilibre thermodynamique local de la composition élémentaire d'un milieu ainsi que de son émission spectrale locale et le transfert radiatif en son sein. Nous nous questionnerons sur les besoins en données de base d'un tel calcul, pour finalement aboutir à la description de l'architecture.

II.1.1 Objectifs

Cette suite de calcul est l'œuvre d'un travail de collaboration au sein de l'équipe de physico-chimie des milieux plasmas du CORIA, et en particulier avec Aurélien Favre [30], doctorant au sein de l'équipe sur la même période que moi. Ses travaux portant en particulier sur l'étude des propriétés physiques de plasmas induits par laser par spectroscopie d'émission et les miens portant en partie sur l'étude de la dégradation de matériaux en interaction avec des plasmas de rentrée atmosphérique, la nécessité d'un outil de calcul de spectres synthétiques de mélanges gazeux complexes est apparue évidente.

En effet, dans la mise en oeuvre de méthodes de diagnostic optique des plasmas, telles que la spectroscopie d'émission ou la fluorescence induite par laser à deux photons pour ne citer que celles étudiées ici, la connaissance fine et précise des propriétés radiatives du milieu étudié est indispensable pour pouvoir déterminer les grandeurs physiques sous-jacentes aux phénomènes radiatifs. La composition élémentaire à l'équilibre calculée par le module compoEq servira de donnée d'entrée au modèle de fluorescence induite par laser

ainsi qu'au module de calcul de spectre d'émission de `radT`

MERLIN (*Multi-Elemental Radiative equilibrium emission*) est donc développé dans le but de disposer d'un outil autonome, polyvalent, modulaire afin de répondre aux différentes problématiques énoncées ci-dessus. Autonome par son aptitude à réaliser des requêtes sur des bases de données ouvertes en ligne afin d'essayer de pallier à un manque dans les données archivées. Polyvalent, par la diversité des mélanges possibles; la quasi-totalité des atomes et ions sont pris en compte ainsi que de nombreuses molécules, en particulier celles présentes dans les plasmas atmosphériques terrestres et martiens. Modulaire dans sa structure, le code a été pensé pour que les différents modules puissent aussi bien communiquer entre eux qu'être utilisés indépendamment les uns des autres afin de répondre aux différentes problématiques présentées. Un effort particulier a été porté sur la rédaction orientée objet afin de faciliter l'utilisation mais également le développement actuel et futur.

II.1.2 Données requises

Le point limitant de ce genre de calcul est la disponibilité des données de bases. En effet, une espèce sera prise en compte dans le calcul à la condition qu'un minimum de données puissent être disponibles : la fonction de partition interne à la température considérée $Q(T)$ et les probabilités de transitions A_{ki} . Malheureusement, les bases de données complètes de ces grandeurs ne sont pas toujours disponibles, nous aurons besoin de données supplémentaires afin de remplir notre base de données telles que les niveaux d'énergie pour les atomes ou encore des constantes rovibroniques pour le calcul des données moléculaires manquantes. Nous verrons dans le chapitre II.2 concernant les bases de données, comment nous obtenons chacune de ses données via les sous-routines `onlineReq` et `molecularDB`

II.1.3 Architecture

Nous nous attachons ici à la description du fonctionnement modulaire de MERLIN. Cette suite de calcul se décompose en quatre modules/subroutines :

- `onlineReq` : requête en ligne de toutes les données spectroscopiques nécessaires et disponibles.
- `molecularDB` : calcul et génération d'une base de données moléculaires pour le calcul.
- `compEq` : calcul de la composition élémentaire à l'équilibre thermodynamique local.
- `radT` : calcul de l'émission spectrale et du transfert radiatif.

L'architecture de MERLIN a été pensée afin de permettre un parfait fonctionnement global de la suite mais également d'avoir la possibilité d'utiliser chacun des modules indépendamment des autres. Il s'agit principalement de pouvoir utiliser `compEq` pour alimenter

d'autres codes de calcul comme OTaLi f que nous verrons dans la partie III. Une vision simplifiée de l'architecture de MERLIN est représentée en figure II.1.1. En résumé, au début de chaque calcul, nous vérifions si nous avons toutes les données nécessaires pour aboutir à un résultat, dans le cas contraire des requêtes et/ou des calculs sont réalisés afin de combler ce manque et ainsi remplir la base de données; ceci est développé dans le chapitre II.2. Les calculs de composition et de transfert radiatif peuvent ensuite être entrepris. Les détails sur ces deux modules feront l'objet des chapitres II.3 et II.4

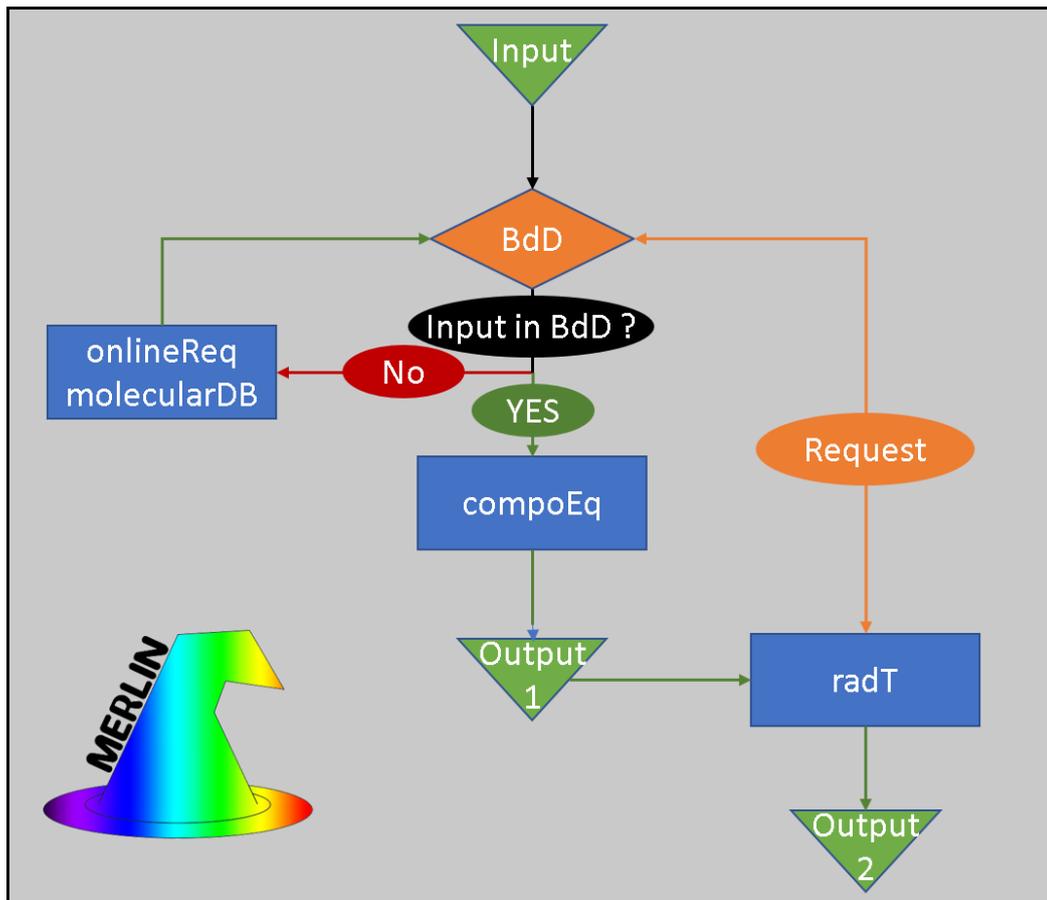


FIGURE II.1.1 – Architecture générale et simplifiée du fonctionnement de MERLIN

CHAPITRE II.2

BASES DE DONNÉES SPECTROSCOPIQUES

II.2.1	Requêtes en ligne : <code>onlineReq</code>	37
II.2.1.1	Les bases de données atomiques	37
II.2.2	Base de données moléculaire : <code>molecularDB</code>	38
II.2.2.1	HITRAN	38
II.2.2.2	Génération d'une base de données	39

Résumé : Nous nous intéressons dans ce chapitre à la création de la base de données spectroscopiques nécessaire au calcul de spectres par MERLIN. La polyvalence de MERLIN réside dans la multitude et la diversité des données accessibles dans la base. Cette base de données se construit via les deux modules `onlineReq` et `molecularDB`, l'un permettant de récupérer les données disponibles en ligne et l'autre le calcul de données manquantes pour des espèces moléculaires

II.2.1 Requêtes en ligne : `onlineReq`

II.2.1.1 Les bases de données atomiques

Dans le cas d'espèces monoatomiques, de nombreuses données sont directement disponibles en ligne, nous utilisons comme base de données de référence celle disponible via le site du *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [53], il s'agit de la base de données atomique la plus communément utilisée. Nous pouvons y trouver :

- les informations des niveaux d'énergie des espèces étudiées : énergie, configuration, dégénérescence.
- les fonctions de partition $Q_X(T)$ des espèces X ainsi que le cas échéant les énergies d'ionisation.
- les coefficients d'Einstein A_{ki} des transitions tabulées.

Concernant les probabilités de transitions des espèces atomiques, d'autres bases de données existent avec chacune leur spécificité et des nombres de transitions différentes comme le démontre bien le tableau II.2.1. Regardons plus attentivement l'oxygène, les trois bases de données couvrent le même domaine spectral mais de grandes différences sur le nombre de transitions disponibles sont constatées. Atomic Line List (AtLL) [81] semble être la base de données à utiliser pour identifier des raies inconnues en présence d'oxygène. Pour le chrome, qui est l'un des composants majoritaires de l'inconel 718, il semble plus intéressant d'utiliser les données fournies par Kurucz [26] qui couvrent un domaine spectral bien plus large.

Ces observations restent toutefois uniquement quantitatives, nous ne disposons pas, avec cette vue globale, des informations sur la précision des données disponibles pour toutes les bases de données, ni s'il s'agit de raies intenses et observées, pour cela nous devons étudier au cas par cas sur des domaines spectraux restreints l'intérêt de chacune de ces bases de données, ce que nous ne ferons pas ici.

Élément	Nist			AtLL			Kurucz		
	N	λ_{min}	λ_{max}	N	λ_{min}	λ_{max}	N	λ_{min}	λ_{max}
O I	511	69.7528	1197.4328	1219	69.7528	1197.4328	545	57.4815	1197.4328
O II	757	38.7649	1156.0790	1941	37.4572	1199.5800	1994	35.9531	1197.5045
N I	601	86.5227	1196.7406	1594	86.0150	1199.8200	2955	85.7449	1200.3145
N II	698	43.7265	1141.7990	2206	36.4911	1187.4100	1301	43.3462	1199.2751
Cr I	527	200.0602	895.8204	408	200.0598	895.8220	13720	156.6370	1200.1612
Cr II	92	201.1819	835.9983	92	201.1816	835.9940	31002	84.2885	1200.3116

TABLEAU II.2.1 – Tableau du nombre de transitions N et du domaine spectral $[\lambda_{min}; \lambda_{max}]$ couvert par les trois bases de données disponibles (NIST [53], AtLL [81] et Kurucz [26]) via onLineReq pour quelques espèces d'intérêt

II.2.2 Base de données moléculaire : **molecularDB**

II.2.2.1 HITRAN

Les bases de données mettant à disposition les données nécessaires au calcul de spectres moléculaires UV-visible ne sont ni nombreuses ni exhaustives. Toutefois nous avons intégré à MERLIN le module HAPI [51] donnant un accès en ligne aux ressources de *Hitran*, une base de données moléculaires regroupant des transitions radiatives et des fonctions de partition pour de la spectroscopie atmosphérique principalement. Nous y trouvons donc beaucoup de données concernant des espèces présentes en abondance dans l'atmosphère et rayonnant dans l'IR. Une branche de cette base de données, *HITEMP* [74], s'intéresse plus particulièrement aux données à "haute température", mais ici pour un nombre beaucoup plus limité de molécules, le tableau II.2.2 résume les espèces prises en compte.

Molécule	$N_{\text{Transition}}$	ν_{\min} (cm ⁻¹)	ν_{\max} (cm ⁻¹)
H ₂ O	114 241 164	0	30000
CO ₂	11 193 608	258	9648
N ₂ O	3 626 425	0	12899
CO	752 976	2	22149
CH ₄	31 880 412	0	13400
NO	1 137 192	0	26777
NO ₂	1 108 709	0	4775
OH	57 019	0	43409

TABLEAU II.2.2 – Tableau des molécules et de leur domaine spectral disponible sur la base de données *HITEMP*

Cette base de données constitue un socle solide pour nos calculs mais aussi une limite pour l'aspect polyvalent de MERLIN. Le couplage de MERLIN avec d'autres bases de données comme CDS4000 pour CO₂, HTGR du laboratoire EMC2 de l'École Centrale ou encore SPARK de l'IST de Lisbonne pour les molécules atmosphériques terrestres et martiennes n'est pas pour le moment effectif. C'est dans ce but que nous générons notre propre base de données de probabilités de transitions afin d'élargir les possibilités de calcul moléculaire.

II.2.2.2 Génération d'une base de données

II.2.2.2.a Niveaux d'énergie

Nous ne chercherons pas ici à calculer avec une grande précision les niveaux d'énergies et donc la position des raies. Nous ne prendrons donc pas en compte tous les couplages et nous traiterons toutes les molécules de la même manière sans prendre en compte leurs spécificités.

Pour le calcul des niveaux d'énergie, nous ne considérons aucun couplage entre les états de vibration ou de rotation. Le diagramme d'énergie est schématisé de la manière suivante : chaque niveau électronique et subdivisé en N_v niveaux vibrationnels eux-mêmes divisés en niveaux rotationnels. Les niveaux seront donc différenciés par leur état électronique e , leur nombre quantique de vibration v et de rotation k . L'énergie E sera alors la somme de l'énergie électronique minimale T_e d'une contribution vibrationnelle $G(v)$ et d'une contribution rotationnelle $F(k)$:

$$E(e, v, k) = T_e + G(v) + F(k) \quad (\text{II.2.1})$$

Données de base nécessaires

Même si le but est ici de calculer les données manquantes pour nos calculs, des données de base sont tout de même nécessaires. Ces données sont, pour les premiers niveaux électro-

niques de N_2 rassemblées dans le tableau II.2.3. Pour les molécules diatomiques les données disponibles en ligne sur le site du NIST [44] sont celles calculées par Herzberg et mise à jour par Huber [42].

Symbole	Signification								
État	État électronique								
T_e	Énergie électronique minimale (cm^{-1})								
ω_e	Première constante vibrationnelle (cm^{-1})								
$\omega_e x_e$	Seconde constante vibrationnelle (cm^{-1})								
$\omega_e y_e$	Troisième constante vibrationnelle (cm^{-1})								
B_e	Constante rotationnelle à la position d'équilibre (cm^{-1})								
α_e	Première constante rotationnelle (cm^{-1})								
γ_e	Constante d'interaction rotation-vibration (cm^{-1})								
D_e	Constante de distorsion centrifuge (cm^{-1})								
β_e	Constante rotationnelle de force centrifuge (cm^{-1})								

État	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	γ_e	D_e	β_e
$X^1\Sigma_g^+$	0.00	2358.57	14.324	-0.00226	1.998240	0.01732	-3.3e-5	6e-6	
$A^3\Sigma_u^+$	50203.60	1460.64	13.872	0.01030	1.45460	0.01800	-8.8e-5	6e-6	
$B^3\Pi_g$	59619.30	1733.39	14.122	-0.05690	1.63740	0.01791	-7.7e-5	6e-6	
$W^3\Delta_u$	59808.00	1501.40	11.600		1.47000	0.01710			
$B'^3\Sigma_u^-$	66272.50	1516.88	12.181	0.04180	1.47330	0.01666		6e-6	
$C^3\Pi_u$	89163.88	2047.17	28.445		1.8247	0.01868			

TABLEAU II.2.3 – Tableau des constantes spectroscopiques de 6 des états électroniques de N_2 [44]

Énergie vibrationnelle G_v

La contribution vibrationnelle se calcule à partir des constantes vibrationnelles ($\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e$) présentes dans les tables telles que II.2.3 à partir de l'équation suivante :

$$G_v = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \omega_e y_e (v + 1/2)^3 \quad (\text{II.2.2})$$

Énergie rotationnelle $F(k)$

Cette contribution est en réalité plutôt la somme d'une contribution rotationnelle B_v (B_e, α_e, γ_e) et d'une contribution due à la distorsion centrifuge D_v (D_e, β_e) calculées à partir des équations suivantes :

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \delta_e (v + 1/2)^2 \quad (\text{II.2.3})$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v + 1/2) \quad (\text{II.2.4})$$

En calculant les grandeurs définies dans les équations II.2.3 et II.2.4 nous pouvons définir la contribution rotationnelle $F(k)$ par l'équation :

$$F(k) = B_v k(k + 1) - D_v k^2 (k + 1)^2 \quad (\text{II.2.5})$$

II.2.2.2.b Fonction de partition

La fonction de partition, ou somme sur les états, traduit la répartition de l'énergie sur les différents états disponibles en fonction de la température. Comme pour le calcul des niveaux d'énergie, en faisant l'hypothèse de l'indépendance des mouvements nous pouvons décomposer la fonction de partition en des contributions électronique Q_{elec} , vibrationnelle et rotationnelle Q_{rovib} indépendantes :

$$Q_{elec} = (2 - \delta_{0,\Sigma}) (2S + 1) \quad (\text{II.2.6})$$

avec le symbole de Kroenecker $\delta_{0,\Sigma} = 1$ si état électronique Σ et $\delta_{0,\Sigma} = 0$ sinon.

En utilisant les équations II.2.2 et II.2.3 nous pouvons calculer la fonction de partition ro-vibrationnelle Q_{rovib} par :

$$Q_{rovib} = \sum_{v=0}^{v_{diss}} \exp\left(-\frac{G_v hc}{k_b T_{vib}}\right) \frac{k_b T_{rot}}{hc B_v} \quad (\text{II.2.7})$$

avec l'hypothèse d'une quasi continuité des niveaux d'énergie rotationnels, vérifiée pour des températures de plusieurs centaines de Kelvin.

Finalement, la fonction de partition interne est définie par :

$$Q_{int} = \sum_{elec} Q_{elec} Q_{rovib} \quad (\text{II.2.8})$$

II.2.2.2.c Probabilité de transition

Les probabilités de transition seront modélisées au moyen de coefficients d'Einstein A_{21} , similaires à ceux définis dans le cas atomique. Nous les calculerons de la manière suivante :

$$A_{21}(e_2, v_2, k_2 \rightarrow e_1, v_1, k_1) = A_{v_2 v_1} S(J_2, J_1) \quad (\text{II.2.9})$$

Où :

- $A_{v_2 v_1}$: partie purement vibronique qui se calcule à partir des intégrales de recouvrements (Principe de Franck-Condon). Ce coefficient n'est pas calculé mais fait l'objet de recherches bibliographiques afin de compléter notre base de donnée.
- $S(J_2, J_1)$: coefficient de Hönl-London, partie purement rotationnelle, dont les expressions ont été tabulées par [52]. Les expressions dépendent principalement des caractéristiques des niveaux électroniques ainsi que des nombres quantiques de vibration et de rotation mis en jeu dans la transition considérée. Ce coefficient est calculé à partir de ces expressions pour chaque transition.

CHAPITRE II.3

CALCUL DE COMPOSITION À L'ETL PAR CINÉTIQUE FICTIVE : compoEq

II.3.1	Principe et intérêt de la cinétique fictive	43
II.3.2	Génération du système d'équations couplées	44
II.3.2.1	Cas traité	44
II.3.2.2	Équations d'équilibre	44
II.3.2.3	Constante d'équilibre	46
II.3.2.4	Résolution par cinétique fictive à (T, P) ou (T, n_X) fixées .	46
II.3.3	Résolution et atteinte de l'équilibre	47

Résumé : Ce chapitre est dédié à la description de la subroutine compoEq. Cette dernière concerne le calcul systématique de la composition à l'équilibre de mélanges quelconques et complexes, atomiques, moléculaires et ioniques. Ce calcul systématique est possible par la mise en place d'une résolution par cinétique fictive ; une partie de ce chapitre est voué à décrire cette méthode. Nous terminerons par des vérifications de convergence et d'atteinte de l'équilibre.

II.3.1 Principe et intérêt de la cinétique fictive

Afin de déterminer la composition à l'équilibre d'un mélange quelconque, plusieurs options s'offrent à nous. Parmi les plus évidentes, se trouve la résolution du système des équations d'équilibre d'ionisation (Saha) d'une part, et de dissociation (Guldberg et Waage) d'autre part. Ces systèmes non linéaires peuvent être facilement résolus dans des cas particuliers simples à peu d'espèces et donc peu d'équations, mais son automatisation dans le cas de mélanges quelconques complexes peut s'avérer compliqué.

Une autre solution consiste à calculer l'évolution temporelle du mélange d'un état initial

quelconque vers son état d'équilibre. La difficulté ici ne réside plus dans la résolution des équations mais dans les données nécessaires pour modéliser toutes les réactions (constantes de réactions). C'est avec ces considérations que l'idée d'utiliser une cinétique fictive est devenue intéressante. Le principale avantage d'une cinétique dite fictive est que les valeurs des différentes constantes de réaction n'ont pas besoin d'être connues, cela entraîne que nous pouvons choisir librement ces valeurs en respectant les constantes d'équilibre. En contrepartie, le chemin réactionnel de l'état initial vers l'équilibre n'est pas celui d'un mélange réel.

Dans notre cas, seule la composition à l'équilibre est importante, le chemin vers celle-ci nous importe peu. De plus, avec l'objectif d'un code autonome permettant le calcul de mélange quelconque, pouvoir se passer des constantes de réactions réelles est salvateur. La cinétique fictive apparaît donc comme la solution idéale répondant à toutes nos problématiques.

II.3.2 Génération du système d'équations couplées

II.3.2.1 Cas traité

Nous traitons ici le cas de mélanges complexes contenant des atomes, des molécules et des ions, sans chercher à simuler la cinétique réelle de notre système comme expliqué ci-dessus. Nous considérons uniquement ici des réactions de dissociation et d'ionisation simples régies par les équilibres de *Guldberg et Waage* et de *Saha* respectivement. Nous ne prendrons pas en compte toutes les réactions possibles (par exemple réactions d'échange de type Zeldovich) dans notre calcul mais uniquement les réactions indispensables pour assurer l'atteinte de l'équilibre ; ceci s'applique en particulier aux réactions de dissociation. En effet un grand nombre de dissociations peuvent avoir lieu dès que l'on considère des molécules au moins triatomiques ; dans ce cas, nous considérons uniquement les réactions permettant de créer des espèces qui ne peuvent l'être que par ce biais. Par exemple, nous ne considérons dans notre calcul aucune dissociation de molécule ionisée, car nous avons fait le choix d'ioniser toutes les espèces possibles. En plus de posséder deux réactions créant la même espèce, ce cas de figure ferait apparaître un choix dans l'attribution de la charge après dissociation ($AB^+ \rightarrow A + B^+$ ou $AB^+ \rightarrow A^+ + B$) ; c'est pour éviter ce genre de considération que nous ne tenons pas compte de la dissociation des ions moléculaires. Ces choix n'impactent en rien l'atteinte de l'équilibre mais facilite l'écriture automatique des réactions et donc la résolution du système d'équation.

II.3.2.2 Équations d'équilibre

Dans la situation étudiée ici, nous ne considérons donc uniquement que les équilibres de *Saha* et *Guldberg et Waage* dont les équations de réactions s'écrivent :

- Pour l'ionisation (équilibre de *Saha*) :



- Pour la dissociation (équilibre de *Guldberg et Waage*) :



Nous pouvons remarquer que ces deux équations de réactions sont de la même forme et peuvent s'écrire sous la forme générique :



où :

- R , l'espèce à ioniser ou à dissocier.
- P_1 et P_2 , les produits de la réaction considérée (électron-ion ou produits de dissociation).
- M , le partenaire de collision nécessaire à la réaction.
- k_d et k_i , respectivement les constantes de réaction directe et inverse telles que

$$\frac{k_d}{k_i} = K_{eq} \quad (\text{II.3.4})$$

avec K_{eq} la constante d'équilibre de la réaction.

À partir de cette équation de réaction on peut écrire les équations bilan :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_R}{dt} = -k_d N_R [M] + k_i N_{P_2} [P_1] [M] \\ \frac{dN_{P_1}}{dt} = -\frac{dN_R}{dt} \\ \frac{dN_{P_2}}{dt} = -\frac{dN_R}{dt} \end{array} \right. \quad (\text{II.3.5})$$

$$\quad (\text{II.3.6})$$

$$\quad (\text{II.3.7})$$

avec respectivement, N_I et $[I]$ le nombre de particules et la densité de l'espèce I .

Il suffit ensuite de sommer les contributions de chacune des réactions pour obtenir l'évolution temporelle de toutes les espèces. Trois inconnues demeurent néanmoins :

- k_d et k_i sont inconnus et dépendent du partenaire de collision.
- $[M]$ n'est pas encore défini.

II.3.2.3 Constante d'équilibre

Pour les réactions décrites par l'équation II.3.3 et en supposant que les vitesses des particules suivent une distribution de Maxwell-Boltzmann, on peut alors écrire la constante d'équilibre sous deux formes, de manière analytique :

$$K_{eq} = \frac{Q_{P_1} Q_{P_2}}{Q_R} \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{i/d}}{k_B T}\right) \quad (\text{II.3.8})$$

ou à partir de la densité des espèces :

$$K_{eq} = \frac{[P_1][P_2]}{[R]} \quad (\text{II.3.9})$$

avec :

- Q_I , la fonction de partition de l'espèce I à la température T .
- $\mu = \frac{m_B m_C}{m_A}$, la masse réduite et m_I , la masse de l'espèce I .
- $E_{i/d}$ énergie d'ionisation ou de dissociation selon la réaction d'intérêt.

Cette constante d'équilibre est également liée aux constantes de réaction directe k_d et indirecte k_i par l'équation II.3.10.

$$\frac{k_d}{k_i} = K_{eq} \quad (\text{II.3.10})$$

Afin de pouvoir continuer le calcul, des hypothèses supplémentaires sont nécessaires pour mener la cinétique fictive à son terme.

II.3.2.4 Résolution par cinétique fictive à (T, P) ou (T, n_X) fixées

Nous différencierons dans la suite deux cas particuliers pour lesquels nous mènerons les calculs. Nous fixerons toujours la température du milieu constante égale à T . Afin de rendre le calcul possible, une autre grandeur doit être fixée, nous nous intéresserons dans un premier temps au cas où nous fixons la pression totale du gaz. Ensuite nous étudierons le cas où nous fixons la densité d'une espèce voulue.

II.3.2.4.a Résolution à (T, P) fixées

Utiliser une cinétique fictive nous autorise à fixer arbitrairement les valeurs des paramètres physiques pilotant la cinétique. Nous fixons donc arbitrairement la valeur des constantes de réaction directes k_d de manière à simplifier au maximum notre système d'équation II.3.5. Considérons donc ici que tous les partenaires de collision ont la même efficacité, c'est à dire que la concentration en partenaire de collision peut être posée égale à

$$[M] = n_{tot} = \frac{p}{k_B T} \quad (m^{-3}) \quad (\text{II.3.11})$$

Nous pouvons également choisir la valeur numérique de la constante de réaction directe et poser :

$$k_d = \frac{1}{n_{tot}} (m^3 s^{-1}) \quad (\text{II.3.12})$$

De plus, T et P étant fixées, c'est le volume V qui varie en fonction du temps et est défini par :

$$V(t) = \frac{1}{n_{tot}} \sum_X N_X(t) \quad (\text{II.3.13})$$

En utilisant les équations II.3.11, II.3.12 et II.3.13, l'équation II.3.5 devient

$$\frac{dN_R}{dt} = -N_R + \frac{1}{K_{eq}} \frac{N_{P_1} N_{P_2}}{V(t)} \quad (\text{II.3.14})$$

II.3.2.4.b Résolution à (T, n_X) fixées

Pour certaines applications, la mesure de la pression n'est pas possible ou fixer la pression n'est pas le plus pertinent. Il peut alors être intéressant de fixer la densité n_X d'une espèce X du mélange. La méthodologie est la même que pour le cas précédent sauf que pour simplifier les équations nous fixerons :

$$[M] = n_X (m^{-3}) \quad (\text{II.3.15})$$

De manière similaire nous posons :

$$k_d = \frac{1}{n_X} (m^3 s^{-1}) \quad (\text{II.3.16})$$

La principale différence réside dans le calcul du volume $V(t)$ qui est la clé pour imposer la valeur de n_X :

$$V(t) = \frac{N_X}{n_X} \quad (\text{II.3.17})$$

Nous aboutissons finalement à la même équation II.3.14 que pour le cas précédent.

II.3.3 Résolution et atteinte de l'équilibre

Notre système d'équations étant maintenant simplifié, il devient désormais possible de calculer l'évolution de ce système vers l'équilibre. La résolution de ce système d'équations différentielles couplées s'appuie sur la fonction `solve_ivp` du module `integrate` de la bibliothèque Python `scipy`. Cette fonction permet, comme son nom l'indique, de résoudre les systèmes d'équations ordinaires à conditions initiales, offrant plusieurs méthodes numériques pour la résolution de problèmes possédant des raideurs.

Selon les conditions de départ et la complexité du mélange, notre calcul peut passer par des points raides, notre choix s'est donc porté sur la méthode appelée *BDF* (pour *Backward Differentiation Formula*); c'est une méthode de résolution numérique implicite d'ordre variable (de 1 à 5). Ce *solver* offre également un pas de temps adaptatif synonyme de gain de temps considérable et est réputé pour sa robustesse et sa stabilité. Une autre option qui va de pair avec le pas de temps adaptatif est l'option `events` qui offre la possibilité de suivre un événement pendant le calcul, une fois cet événement réalisé le calcul s'arrête.

Dans notre cas, nous choisissons de suivre l'écart aux constantes d'équilibre. Nous comparons les constantes d'équilibres cibles calculées de manière analytique par l'équation II.3.8 aux valeurs données par l'équation II.3.9 qui, elles, évoluent au cours du calcul. Dès que cet écart est inférieur à une valeur seuil (de l'ordre de grandeur de la précision machine) pour toute les réactions considérées, le calcul s'arrête puisque l'équilibre est atteint.

Dans le but d'atteindre l'équilibre dans différents cas, quelles que soient les entrées du code, nous définissons le paramètre noté K_{eqmin} qui permet de définir un seuil sur les valeurs des constantes d'équilibre à partir desquelles une réaction est conservée dans le calcul. Nous considérerons donc dans la cinétique uniquement les réactions satisfaisant la relation suivante :

$$K_{eq} > K_{eqmin}$$

Cela nous permet donc de retirer les réactions dont l'équilibre est très fortement décalé vers les réactifs et dont les densités des espèces ne vont évoluer que de manière négligeable. Dans un cas extrême, on peut se retrouver avec aucune réaction prise en compte dans le calcul, le résultat se limitera alors simplement aux entrées du calcul.

Une fois le calcul arrivé à son terme, nous calculons cet écart afin de vérifier l'atteinte de l'équilibre. Cette vérification est nécessaire puisque malgré la robustesse de la méthode de résolution, dans certaines conditions, l'équilibre n'est pas atteint dans les limites temporelles imposées.

Comme nous venons de le voir, de nombreux paramètres ont été ajoutés afin d'assurer l'atteinte de l'équilibre dans des situations quelconques en fixant (T, P) ou (T, n_X). En plus de l'une de ces deux entrées, une autre est obligatoire, il s'agit des fractions molaires du mélange étudié. Le point de départ de la cinétique étant les densités issues des fractions molaires d'entrées, la cinétique sera donc différente mais le résultat final doit quant à lui être identique comme expliqué dans la section II.3.1.

Afin d'illustrer cela, étudions le cas d'un mélange d'air reconstitué à température (T) et densité électronique n_e fixées à (T=10000 K, $n_e=10^{23} m^{-3}$) dans deux cas où nous fournissons soit des fractions molaires atomiques ($x_O=0.2$, $x_N=0.8$) en figure II.3.1, soit des fractions molaires moléculaires ($x_{O_2}=0.2$, $x_{N_2}=0.8$) en figure II.3.2. Dans ces deux cas, toutes les réactions possibles ($K_{eqmin}=0$) d'ionisation *Type i* et de dissociation *Type d* sont prises en compte et sont fournies à titre d'exemple dans le tableau II.3.1.

On peut commencer par s'intéresser à l'état initial, qui dans chacun des cas est bien conforme aux données d'entrée à la précision machine près. En effet, pour éviter des raideurs de calcul trop importantes et donc pour limiter les instabilités dans l'atteinte de l'équilibre nous avons fait le choix de ne pas initialiser les espèces avec exactement 0 mais en lui

ajoutant une valeur faible de l'ordre de grandeur de la précision de notre machine. Cela n'influence en rien le résultat final et assure une plus grande stabilité de notre méthode de résolution. Les deux résultats sont strictement égaux et sont rassemblés dans le tableau II.3.2.

La seule différence en dehors du chemin suivi vers l'équilibre est le temps de calcul, nous observons, dans notre exemple, pour ce gaz dans ces conditions thermodynamiques, que le temps de calcul en partant des espèces moléculaires est d'un facteur 2 supérieur au cas atomique. Cela se comprend aisément, en regardant la composition à l'équilibre en tableau II.3.2 on observe que, dans nos conditions, les espèces majoritaires à l'équilibre sont atomiques. Ce facteur peut atteindre en valeur absolue 10 pour certaines conditions. On observe également des conditions thermodynamiques où les conditions initiales moléculaires sont bien plus favorables, en particulier pour des températures plus faibles où les espèces majoritaires seront moléculaires à l'équilibre.

Pour conclure cette discussion, même si comme nous venons de le voir les conditions initiales influencent le calcul par le chemin suivi ou le temps de calcul pour atteindre l'équilibre, cela n'affecte en rien le résultat. Ce choix de conditions initiales permet juste un calcul plus rapide dans certaines conditions.

R	P1	P2	Type	K _{eq}
O	O ⁺	e ⁻	i	2.971135e+20
N	N ⁺	e ⁻	i	4.573838e+20
O2	O2 ⁺	e ⁻	i	3.026159e+21
NO	NO ⁺	e ⁻	i	1.831182e+22
N2	N2 ⁺	e ⁻	i	2.679603e+20
O2	O	O	d	1.770751e+28
NO	N	O	d	1.143094e+27
N2	N	N	d	1.400507e+26

TABLEAU II.3.1 – Tableau des réactions considérées dans la cinétique fictive du calcul de composition à l'équilibre d'un plasma d'air à (T=10000 K, n_e=10²³ m⁻³)

Espèce X	x _X (eq)
O	2.11077×10 ⁻¹
N	7.00107e×10 ⁻¹
O+	6.27139e×10 ⁻⁴
N+	3.20217e×10 ⁻³
O2	5.52212e×10 ⁻⁵
NO	2.83729e×10 ⁻³
N2	7.68111e×10 ⁻²
O2+	1.67108×10 ⁻⁶
NO+	5.19560×10 ⁻⁴
N2+	2.05823×10 ⁻⁴
e-	4.55637×10 ⁻³

TABLEAU II.3.2 – Tableau des fractions molaire d'un plasma d'air à (T=10000 K, n_e=10²³ m⁻³)

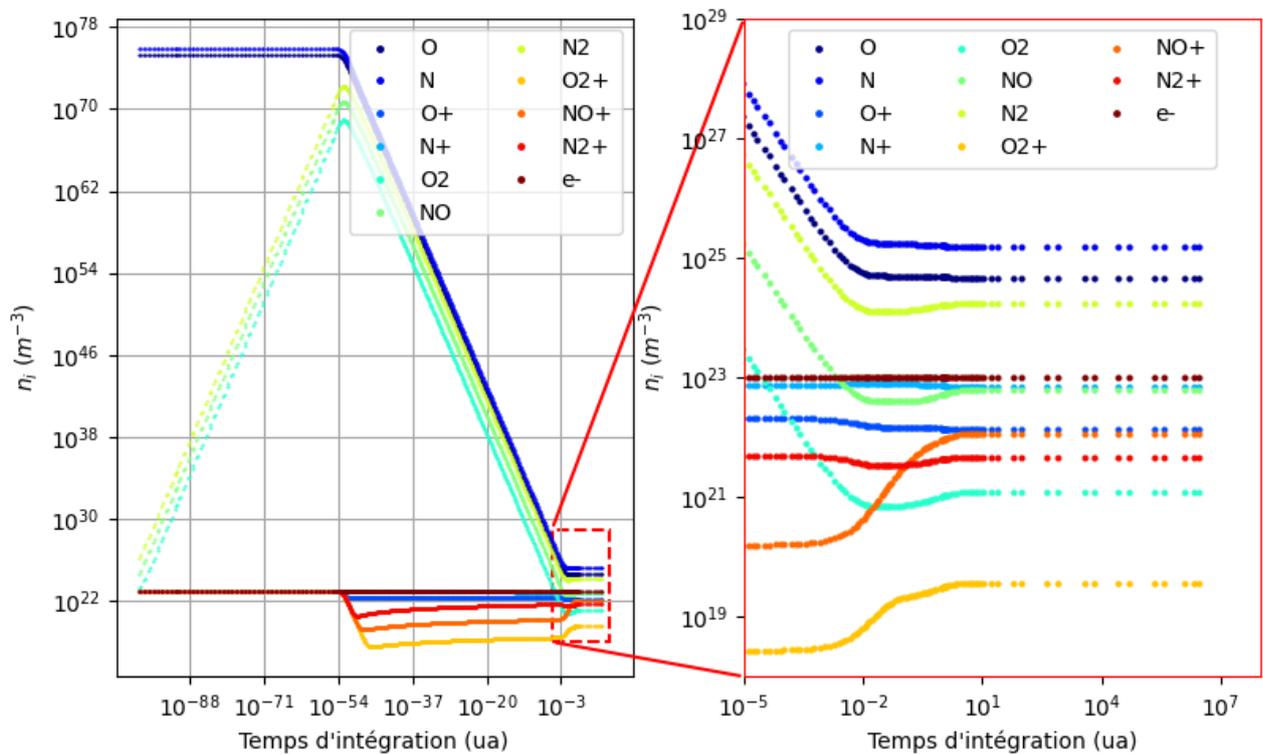


FIGURE II.3.1 – Évolution temporelle vers l'équilibre des densités des espèces de l'air ($x_O=0.2$, $x_N=0.8$) à ($T=10000$ K, $n_e=10^{23} m^{-3}$)

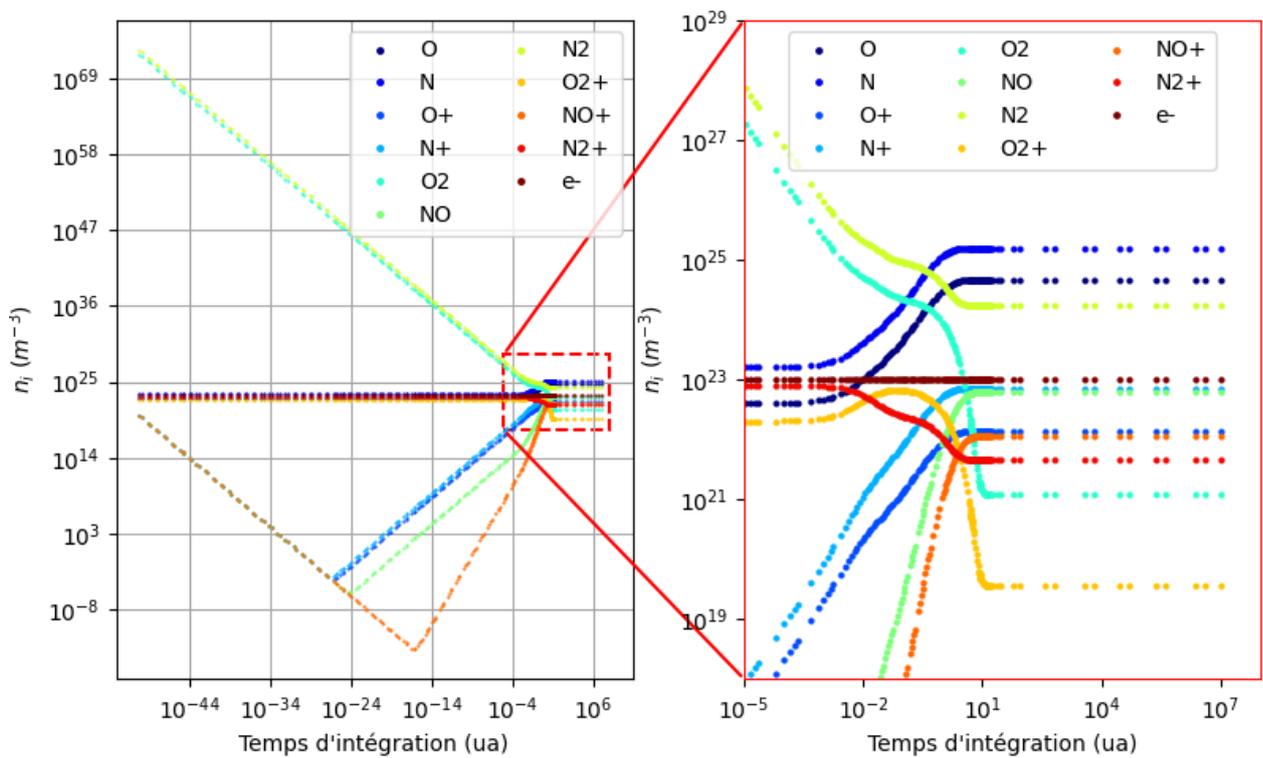


FIGURE II.3.2 – Évolution temporelle vers l'équilibre des densités des espèces de l'air ($x_{O_2}=0.2$, $x_{N_2}=0.8$) à ($T=10000$ K, $n_e=10^{23} m^{-3}$)

CHAPITRE II.4

CALCUL DU TRANSFERT RADIATIF : radT

II.4.1	Équation de transfert radiatif	51
II.4.2	Coefficient d'émission volumique spectral	52
II.4.2.1	Émission continue : recombinaison radiative et Bremsstrahlung thermique	52
II.4.2.2	Émission spontanée	53
II.4.3	Profils de raie	54

Résumé : Ce chapitre est consacré à la description du module radT. Ce module est dédié au calcul des coefficients d'émission et d'absorption volumique spectraux afin de résoudre l'équation de transfert radiatif. Les différents élargissements pouvant agir sur le profil de raie sont détaillés dans la suite.

II.4.1 Équation de transfert radiatif

En réalisant un bilan d'énergie basé sur la luminance spectrale L_λ , on aboutit à l'équation de transfert radiatif suivante :

$$\frac{1}{c} \frac{\partial L_\lambda}{\partial t} + \frac{\vec{c}}{c} \cdot \vec{\nabla} L_\lambda = \epsilon_\lambda - (k_\lambda + \delta_\lambda) L_\lambda + \frac{\delta_\lambda}{4\pi} \int_{e_1} \Psi_\lambda(\vec{e}_1, \vec{e}_2) L_\lambda d e_1 \quad (\text{II.4.1})$$

avec k_λ , δ_λ et ϵ_λ respectivement les coefficients d'absorption, de diffusion et d'émission volumique. $\Psi_\lambda(\vec{e}_1, \vec{e}_2)$ est la fonction de phase qui représente la probabilité qu'un photon provenant de la direction \vec{e}_1 soit diffusé dans la direction \vec{e}_2 . La prise en compte des phénomènes de diffusion peut s'avérer très lourde à mettre en place. Pour l'étude des plasmas d'intérêt, nous pouvons faire quelques hypothèses afin de simplifier grandement cette équation. En effet, nous pouvons souvent nous ramener à l'étude d'un plasma de longueur d_p

1D, quasi-stationnaire et sans diffusion, l'équation II.4.1 devient avec ces hypothèses :

$$\frac{dL_\lambda}{dx} = \epsilon_\lambda - k_\lambda L_\lambda \quad (\text{II.4.2})$$

À l'ETL, la loi de Kirchhoff permet de relier les coefficients d'émission et d'absorption par la relation suivante :

$$\frac{\epsilon_\lambda}{k_\lambda} = L_{\lambda,T}^0 \quad (\text{II.4.3})$$

L'équation II.4.2 devient donc :

$$\frac{dL_\lambda}{dx} = k_\lambda (L_{\lambda,T}^0 - L_\lambda) \quad (\text{II.4.4})$$

Dans le cas où le milieu est uniforme, l'équation II.4.4 ainsi obtenue possède une solution analytique et la luminance spectrale sortant du plasma s'écrit :

$$L_\lambda = L_{\lambda,T}^0 (1 - e^{-k_\lambda d_p}) \quad (\text{II.4.5})$$

En résumé, la résolution de l'équation de transfert radiatif et donc le calcul du spectre d'émission de notre plasma se réduit au calcul du coefficient d'absorption volumique spectral k_λ .

II.4.2 Coefficient d'émission volumique spectral

Pour plus de clarté dans la suite nous calculerons uniquement des coefficients d'émission volumique spectraux ϵ_λ qui nous permettront d'aboutir à k_λ via l'équation II.4.3. Nous prendrons en compte dans notre calcul les réactions de recombinaison radiative, de Bremsstrahlung thermique, d'émission spontanée et d'émission induite. Pour plus de précisions sur ces processus, le lecteur peut se référer à la section I.2.1.2 dédiée à leur description en détail.

II.4.2.1 Émission continue : recombinaison radiative et Bremsstrahlung thermique

Nous détaillons dans cette section les contributions continues au coefficient d'émission volumique dû à la recombinaison radiative, émission libre-lié ϵ^{fb} et au Bremsstrahlung thermique, l'émission libre-libre ϵ^{ff} . Les formes analytiques présentées dans la suite sont extraites de l'article de Wilbers *et al.* [84].

Pour la recombinaison radiative, le coefficient d'émission volumique spectral est défini par :

$$\epsilon_{\lambda, X^{Z+}}^{fb} = Z^2 \frac{C_1}{\lambda^2} \frac{g_{X^{Z+}}^0}{Q_{X^{Z+}}} \frac{n_e n_{X^{Z+}}}{\sqrt{T}} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \right] \xi^{fb}(\lambda, T, Z) \quad (\text{II.4.6})$$

Pour le Bremsstrahlung thermique, il faut différencier le cas des interactions électrons-ions (ei) et les cas des interactions électrons-atomes neutres (ea)

$$\epsilon_{\lambda, X^{Z+}}^{ff,ei} = Z^2 \frac{C_1 n_e n_{X^{Z+}}}{\lambda^2 \sqrt{T}} \left[\exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \right] \xi^{ff}(\lambda, T, Z) \quad (\text{II.4.7})$$

$$\epsilon_{\lambda, X}^{ff,ea} = \frac{C_2}{\lambda^2} n_e n_X T^{3/2} \left[\left(1 + \frac{hc}{\lambda k_B T}\right)^2 + 1 \right] \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \sigma_{ea}(T) \quad (\text{II.4.8})$$

Dans les équations II.4.6, II.4.7 et II.4.8, $C_1 = 1.63 \times 10^{-43} \text{ W m}^4 \text{ K}^{1/2} \text{ sr}^{-1}$ et $C_2 = 1.03 \times 10^{-34} \text{ W m}^2 \text{ K}^{-3/2} \text{ sr}^{-1}$ sont, respectivement, les constantes de continuum électrons-ions et électrons-neutres. Les valeurs numériques de ces constantes sont issues des travaux de Cabannes et Chapelle [23], leurs expressions analytiques sont disponible dans la thèse de R. Hannachi [38]. $g_{X^{Z+}}^0$ représente la dégénérescence du niveau fondamental de l'ion X^{Z+} . ξ^{fb} et ξ^{ff} sont les facteurs de Bibermann (extension des facteurs de Gaunt aux atomes hydrogénoïdes) pour, respectivement, les interactions libre-lié et libre-libre et finalement σ_{ea} , la section efficace d'interaction électrons-atomes neutres.

Ces trois équations permettent de calculer la contribution au fond continu pour toutes les espèces présentes dans le plasma. Pour cela, nous avons besoin de la littérature pour obtenir les coefficients de Bibermann ξ^{fb} et ξ^{ff} et les sections efficaces σ_{ea} pour toutes les espèces que l'on veut considérer dans le calcul. Ces grandeurs ne sont pas disponibles pour chaque espèce. Pour pallier à cela dans MERLIN, nous adoptons la stratégie d'utiliser des valeurs moyennes calculées dans le cas d'un gaz d'argon pur. Cela nous contraint dans l'analyse que nous pouvons faire du rayonnement continu d'espèces non hydrogénoïdes.

On expose en figures II.4.1 et II.4.2 les résultats d'une étude bibliographique nous ayant permis d'aboutir à une valeur de base, représentée par la ligne rouge. Dans le code, nous fixons $\xi^{fb} = 1.75$ et $\sigma_{ea} = 3 \times 10^{-19} \text{ m}^2$. Le facteur de Bibermann pour le Bremsstrahlung thermique est quand à lui fixé à $\xi^{ff} = 1$ conformément aux données de Sutherland [78].

II.4.2.2 Émission spontanée

Pour les détails concernant l'émission spontanée, le lecteur peut se rendre dans la section I.2.1.2. À l'ETL, la densité de population $[N_k]$ sur un état d'énergie E_k suit une distribution de Boltzmann et est reliée à la densité de l'espèce n_X^{eq} à l'équilibre à la température T par l'équation suivante :

$$\frac{[N_k]}{n_X^{eq}} = \frac{g_k}{Q_X} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) \quad (\text{II.4.9})$$

Le coefficient d'émission volumique spectral $\epsilon_{\lambda, X}^{ki}$ pour une transition par émission spontanée $k \rightarrow i$ est défini par l'équation :

$$\epsilon_{\lambda, X}^{ki} = \frac{hc}{4\pi \lambda_{ki}} A_{ki} [N_k] \quad (\text{II.4.10})$$

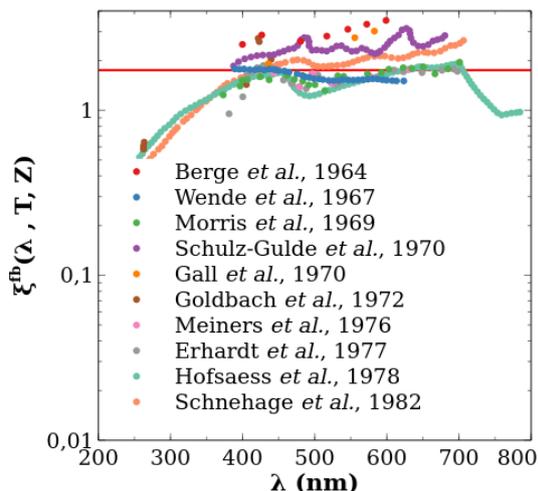


FIGURE II.4.1 – Synthèse bibliographique des facteurs de Bibermann libre-lié expérimentaux et théoriques pour un plasma d'argon. Ce graphe est tiré des travaux de Wilbers *et al.* [84].

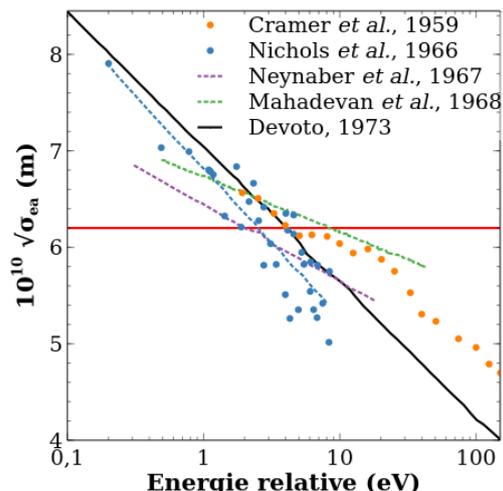


FIGURE II.4.2 – Synthèse bibliographique des sections efficaces d'interaction électron-neutre pour un plasma d'argon. Ce graphe est tiré des travaux de Devoto [27], aussi nous renvoyons le lecteur vers son article pour les références associées.

Finalement pour obtenir le coefficient d'émission volumique spectral pour l'émission spontanée ϵ_{λ}^{es} , il suffit de sommer pour toutes les transitions ki possibles et pour toutes les espèces X du mélange.

$$\epsilon_{\lambda}^{es} = \sum_X \sum_{ki} \epsilon_{\lambda, X}^{ki} \quad (\text{II.4.11})$$

II.4.3 Profils de raie

Comme nous l'avons défini dans la section I.2.1.2, l'émission spontanée est censée être un rayonnement monochromatique à la longueur d'onde dans le vide λ_{ki} . Or, comme nous l'avons écrit dans l'équation II.4.10, le coefficient d'émission volumique dépend de la longueur d'onde puisque le rayonnement en théorie monochromatique est élargi par de nombreux phénomènes physiques. Nous détaillerons ici les principaux phénomènes responsables d'élargissement dans les plasmas étudiés.

- L'élargissement Doppler, que nous avons détaillé pour la mesure de température par TALIF en section I.2.2.3, est un élargissement gaussien dû au mouvement des particules. La largeur à mi-hauteur est définie par :

$$\Delta\lambda_{1/2, G}^D = \lambda_{ki} \sqrt{\frac{8 \ln(2) k_B T}{m_X c^2}} \quad (\text{II.4.12})$$

- L'élargissement de pression des neutres (ou de Van Der Waals, VdW) est un élargissement lorentzien qui est imputable aux particules ambiantes qui perturbent le milieu

émetteur. Une forme analytique simplifiée de la largeur à mi-hauteur de cette élargissement s'écrit :

$$\Delta\lambda_{1/2,L}^{VdW} = T^{-0.7} \frac{p}{10^5} \quad (\text{II.4.13})$$

avec la température T en Kelvin et la pression p en Pascal.

- L'élargissement Stark, est un élargissement lorentzien dont l'origine est fortement corrélée aux particules chargées. Les expressions sont donc fortement liées à la densité électronique du plasma et l'élargissement est donc prédominant pour des plasmas fortement ionisés ou avec une densité électronique importante. Dans le cas des plasmas thermiques, la largeur à mi-hauteur peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta\lambda_{1/2,L}^S = 2\omega_{ki}(T) \frac{n_e}{n_{e0}} \quad (\text{II.4.14})$$

où ω_{ki} est le facteur d'impact électronique (demi-élargissement à mi-hauteur) dont les valeurs sont tabulées en fonction de la température et d'une densité électronique de référence n_{e0} . De plus, ce type d'élargissement peut s'accompagner d'un décalage spectral de la raie, noté δ_{ki}^S , qui est également tabulé. Pour obtenir des paramètres d'élargissement et de décalage Stark, nous pouvons nous référer notamment aux travaux de Griem [35].

CHAPITRE II.5

COMPARAISON ET MISE EN APPLICATION

II.5.1	Composition à l'équilibre	57
II.5.2	Émission d'un mélange éthanol-Argon, C ₂ Swan	58
II.5.3	Émission UV de OH	59

Résumé : Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la mise en application des différents modules de MERLIN. Nous étudierons dans un premier temps le bon déroulement des calculs de composition à l'équilibre. Puis nous comparerons les spectres d'émission de MERLIN à des spectres expérimentaux obtenues lors d'expériences de plasmas induits par laser ou de décharges électriques dans des liquides.

II.5.1 Composition à l'équilibre

Le calcul de composition à l'équilibre étant mené par cinétique fictive (pas de constante de réaction pré-requise) et intégrant un test d'atteinte de l'équilibre portant sur la constante d'équilibre K_{eq} II.3.9 et II.3.8, les seuls écarts de nos résultats de composition à l'équilibre avec ceux de la littérature ne peuvent provenir que de différence de données de base se répercutant sur le calcul de K_{eq} calculé par l'équation II.3.8. En effet, même si le calcul par cinétique fictive nous permet de nous affranchir d'un certain nombre de données de base, elle ne nous permet pas de nous affranchir des fonctions de partition et des énergies d'ionisation et dissociation.

Ce sont donc des différences sur ces grandeurs qui sont responsables des écarts que nous pouvons observer sur la figure II.5.1 qui réalise la comparaison des résultats de composition à l'équilibre en fonction de la température de l'air à P=1 bar obtenue par MERLIN avec les résultats de thèse de Julien Annaloro [10] et les travaux d'Alain Gleizes *et al.* [33]. Les écarts observés restent faibles et concernent des espèces non majoritaires. De plus, nous considérons dans notre calcul N_2O^+ , qui ne l'est pas dans les calculs avec lesquels nous le comparons. Cependant, au vu des densités atteintes par cette espèce, la modification du

reste du calcul est infime.

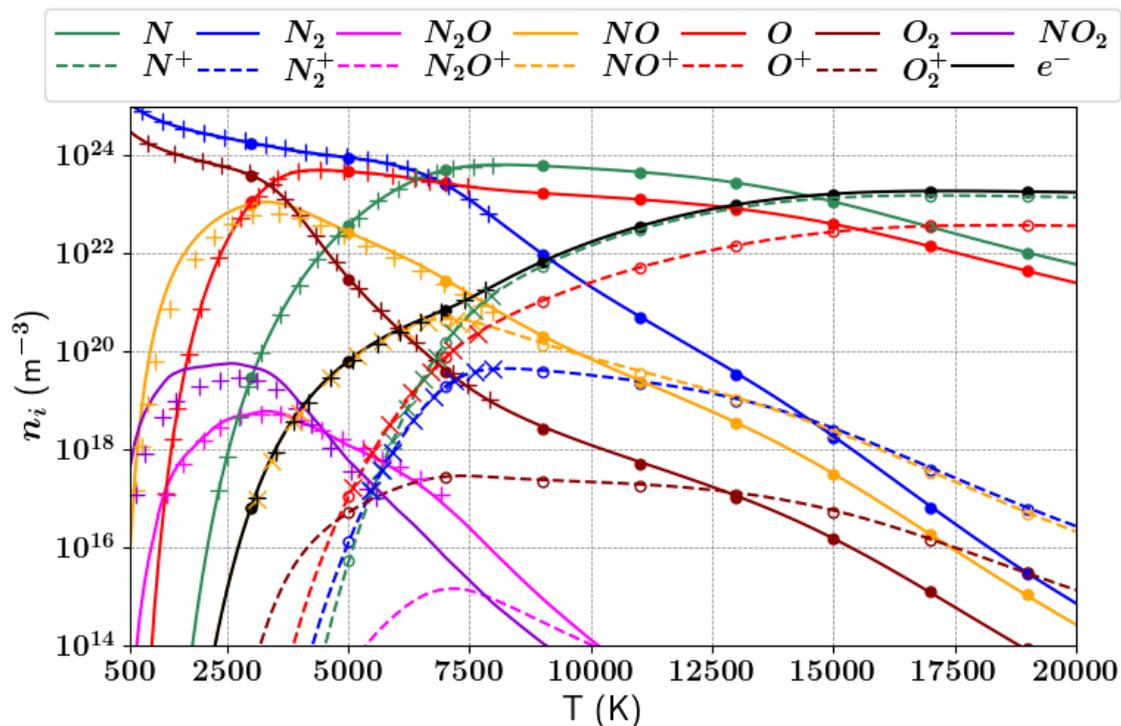


FIGURE II.5.1 – Composition à l'équilibre de l'air à 10^5 Pa en fonction de la température. Les traits pleins sont les résultats obtenus par MERLIN, les cercles sont les résultats provenant des travaux de thèse d'Annaloro [10] et les croix sont issues des travaux de Gleizes *et al* [33]

Nous ne présenterons pas dans ce mémoire l'étape de validation multisourcée de MERLIN, cette validation étant présentée en détails par Aurélien Favre dans sa thèse [30]. Nous présentons dans la suite la mise en application des calculs de spectre d'émission d'espèces moléculaires menés par MERLIN. Nous étudierons dans un premier temps le cas de l'émission du système Swan de C_2 d'un plasma d'éthanol induit par laser acquis par Léo Gosse, doctorant en première année au sein de notre équipe de recherche, dans des conditions assurant l'atteinte de l'ETL. Dans un second temps, nous étudierons le cas de l'émission de OH dans l'UV d'un arc électrique dans l'eau. Ces spectres sont issus d'une collaboration avec Cathy Rond lors de ses travaux concernant les arcs électriques dans les liquides. Les comparaisons avec l'expérience n'ont pas pour but de valider au sens premier mais de démontrer les possibilités de calcul moléculaire de MERLIN dans deux situations différentes

II.5.2 Émission d'un mélange éthanol-Argon, C_2 Swan

Dans la dynamique temporelle des plasmas induits par laser, après une forte émission ionique et atomique quelques nanosecondes après l'impulsion laser, les bandes d'émission moléculaires accompagnant la relaxation du plasma apparaissent après quelques centaines de nanosecondes [30]. Avec le temps, le plasma se recombine et c'est le rayonnement moléculaire qui perdure donc le plus longtemps. Le spectre présenté en figure II.5.2 est obtenu

par l'interaction d'un mélange gazeux à pression atmosphérique riche de 5% d'éthanol et 95% d'argon avec une impulsion laser picoseconde de longueur d'onde 1064 nm, acquis 5 μ s après l'impulsion et pendant 100 ns via un spectromètre et une caméra dont la contribution à la fonction d'appareil est connu.

Pour le calcul, les bases de données en ligne disponibles avec MERLIN ne contiennent pas les données spectrales permettant le calcul de l'émission spectrale de C_2 . Les données ont donc été générées en local via le module `molecularDB`. Nous remarquons un très bon accord sur la position des principaux groupes de raie et, en particulier, sur la position de la tête de bande. De plus, même si la normalisation ne nous permet pas de déterminer la température d'excitation en revanche les températures rotationnelle et vibrationnelle peuvent être déterminées par l'intensité relative des raies. Les calculs menés par MERLIN sont à l'ETL, il n'y a donc qu'une seule température ce qui peut s'avérer insuffisant pour les spectres moléculaires. Le meilleur accord obtenu avec MERLIN est présenté en figure II.5.2, il est obtenu dans les conditions thermodynamiques suivantes : $T = 5000$ K, $P=1$ bar et un mélange $(C_2H_6O)_5$ - Ar_{95} .

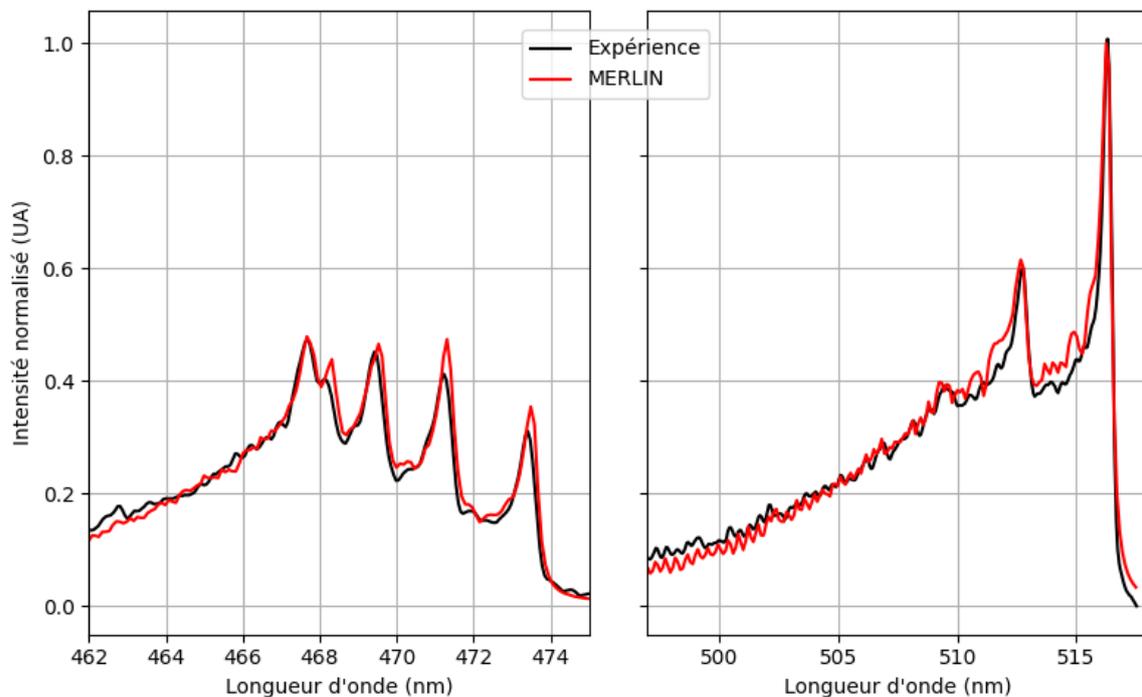


FIGURE II.5.2 – Spectre expérimental d'un plasma d'éthanol-argon induit par laser et calcul effectué par MERLIN à ($T=5500$ K, $P=1$ bar)

II.5.3 Émission UV de OH

Le spectre de la figure II.5.3 présente le rayonnement de la molécule OH, formé dans un arc électrique dans de l'eau. Contrairement au système C_2 Swan, les informations spectrales des bandes UV de OH sont disponibles sur la base de données HITEMP [74]. Nous

pouvons observer une nouvelle fois une position identique de la tête de bande mais cette fois un décalage spectral apparaît entre le spectre expérimental et le spectre calculé. Cela peut s'expliquer par une incertitude portant sur la valeur de la dispersion spectrale expérimentale. De plus, contrairement au cas précédent, nous observons ici une plus grande différence dans les intensités relatives des raies. Les calculs réalisés avec MERLIN sont à l'ETL, il n'y a donc qu'une seule température, ce qui n'est pas toujours suffisant pour les spectres moléculaires où nous pouvons observer des déséquilibres entre rotation et vibration. De plus OH est une molécule très dissymétrique et fortement polarisé ce qui rend le calcul de la position de ses niveaux d'énergie très complexe. Cela engendre naturellement une erreur sur le positionnement spectral des transitions ainsi qu'une faible erreur sur les densités de population. L'ensemble de ces approximations peut entraîner les observations de la figure II.5.3.

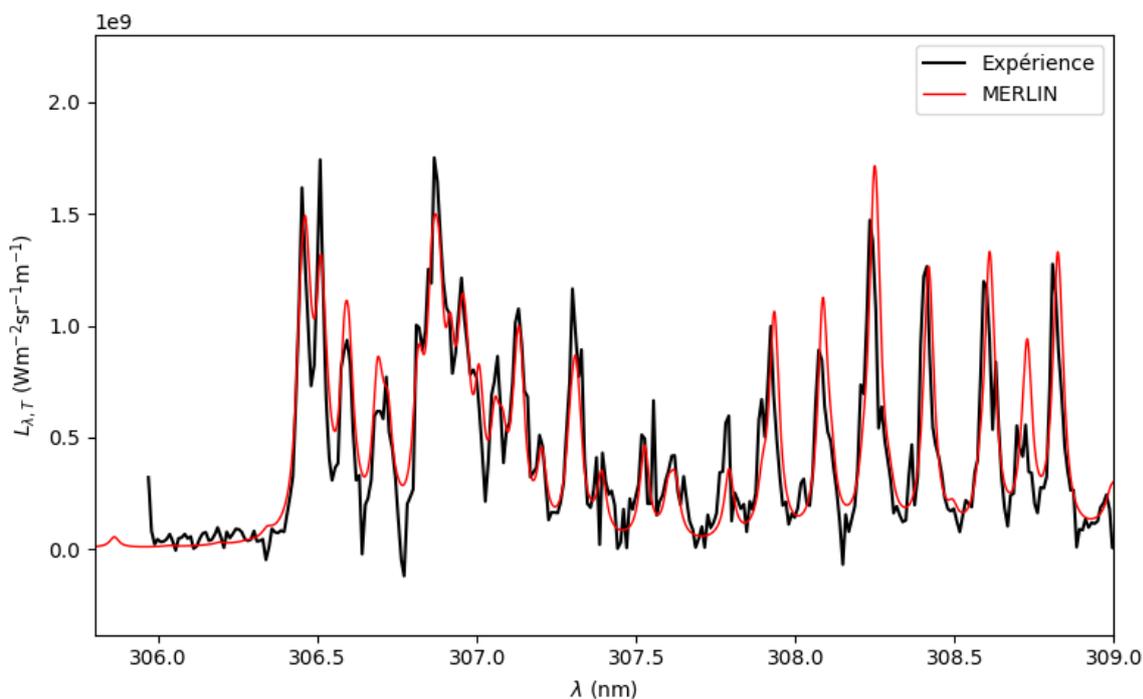


FIGURE II.5.3 – Spectre expérimental d'arc électrique dans l'eau, émission de OH et calcul effectué par MERLIN à ($T=2900$ K, $P=1$ bar)

Troisième partie

Modèle de cinétique détaillée de la fluorescence induite par laser à deux photons

MODÉLISATION DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER À DEUX PHOTONS

III.1.1	Introduction	63
III.1.2	Processus élémentaires	65
III.1.2.1	Absorption à deux photons	65
III.1.2.2	Émission spontanée	67
III.1.2.3	Émission spontanée amplifiée	67
III.1.2.4	Désexcitation collisionnelle	70
III.1.2.5	Processus photolytiques	71
III.1.3	Mise en équation et résolution numérique	74
III.1.3.1	Grandeurs simulées	74
III.1.3.2	Système d'équations	75
III.1.3.3	Méthode de résolution	76
III.1.3.4	Conditions initiales et aux limites	76

Résumé : Dans ce chapitre, nous détaillerons les processus élémentaires pris en compte dans la cinétique détaillée de la fluorescence induite par laser. Une revue bibliographique détaillée sera exposée pour les processus clés le nécessitant tant pour la compréhension du phénomène que pour sa modélisation, ou encore pour des valeurs numériques de grandeurs utiles. Pour chaque processus nous définirons un taux injectable directement dans le modèle dans les chapitres suivants.

III.1.1 Introduction

Ce modèle de fluorescence induite par laser à deux photon est développé pour répondre à deux principaux objectifs. De manière similaire à MERLIN, nous cherchons à obtenir une

simulation fidèle des spectres de fluorescence afin d'analyser et exploiter les résultats expérimentaux. Le second objectif est d'approfondir notre compréhension de la physique sous-jacente à l'excitation à deux photons d'un plasma pour la fluorescence pour améliorer et développer la méthode de diagnostic. Pour cela nous développons un modèle de la fluorescence induite par laser à deux photons par cinétique détaillées.

Pour la mise en place d'un modèle de cinétique détaillée pour la fluorescence induite par laser, il est important dans un premier temps de déterminer les phénomènes physiques influents sur les grandeurs étudiées ainsi que de modéliser mathématiquement les différentes évolutions. Reprenons le diagramme d'énergie simplifié de TALIF de l'oxygène décrit au chapitre I.2. Nous prendrons en compte dans le calcul les processus élémentaires suivants : l'absorption à deux photons, l'émission spontanée et l'émission stimulée, la désexcitation collisionnelle, la photo-ionisation et la photo-dissociation ainsi que le cas échéant leurs processus inverses. De plus, sous certaines conditions que nous détaillerons plus tard, un phénomène physique peut apparaître : l'émission spontanée amplifiée ASE ; sa description fera l'objet de la section III.1.2.3 à part entière.

En plus de définir les processus considérés, il est important de définir les états électroniques pris en compte dans le calcul. Nous pourrions ne considérer qu'un système simple à trois niveaux, mais ce modèle ne permettrait pas d'expliquer l'observation de raies autre que celle à λ_F . De plus, comme le montre Stancu [77], la prise en compte de niveaux supplémentaires permet un calcul plus précis à haute intensité laser.

Nous avons donc identifié les niveaux d'énergie à considérer pour une simulation précise de la TALIF de deux espèces, l'oxygène atomique et le xénon. Pour l'oxygène nous considérerons l'ensemble des niveaux d'énergie qui se situent en dessous de l'état excité à deux photons : $3p\ ^3P_J$. Pour le xénon nous n'adopterons pas exactement le même tri ; nous étudierons uniquement les niveaux en dessous de l'état excité à deux photons $6p' \ [^3/2]_2$ et qui peuvent y être reliés par rayonnement ou par collision.

Nous ferons référence à ces niveaux pour illustrer si nécessaire les différents processus étudiés. Les structures électroniques du xénon et de l'oxygène étant très éloignées (niveaux fondamental et excité triplets pour l'oxygène) et des environnements différents influant grandement sur les collisions, deux modèles de fluorescence ont été développés OTaLiF et XeTaLiF

Nom	Terme	J	Énergie (cm ⁻¹)	Nom	Terme	J	Énergie (cm ⁻¹)
N_0	$2p^3P$	2	0.000	N_0	$5p^6^1S$	0	0.000
N_1	$2p^3P$	1	158.265	N_1	$6s^2[3/2]^o$	2	67067.547
N_2	$2p^3P$	0	226.977	N_2	$6s^2[3/2]^o$	1	68045.156
N_3	$2p^1D$	2	15867.862	N_3	$6s'^2[1/2]^o$	0	76196.767
N_4	$2p^1S$	0	33792.583	N_4	$6s'^2[1/2]^o$	1	77185.041
N_5	$3s^5S^o$	2	73768.200	N_5	$6p[1/2]$	1	77269.145
N_6	$3s^3S^o$	1	76794.978	N_6	$6p[5/2]$	2	78119.798
N_7	$3p^5P$	1	86625.757	N_7	$6p[5/2]$	2	78403.061
N_8	$3p^5P$	2	86627.778	N_8	$6p[3/2]$	1	78956.031
N_9	$3p^5P$	3	86631.454	N_9	$6p[3/2]$	2	79212.465
N_{10}	$3p^3P$	1	88630.587	N_{10}	$6p[1/2]$	0	80118.962
N_{11}	$3p^3P$	2	88631.146	N_{11}	$6p'[3/2]$	1	88379.126
N_{12}	$3p^3P$	0	88631.303	N_{12}	$6p'[3/2]$	2	89162.356

TABLEAU III.1.1 – Niveaux d'énergie de l'oxygène atomique considérés dans la cinétique détaillée de la TALIF (NIST [53])

TABLEAU III.1.2 – Niveaux d'énergie du xénon considérés dans la cinétique détaillée de la TALIF (NIST [53])

III.1.2 Processus élémentaires

III.1.2.1 Absorption à deux photons

III.1.2.1.a Taux d'absorption à deux photons

Dans le bilan détaillé de la TALIF, un terme doit rendre compte de l'influence de l'excitation à deux photons sur les populations des niveaux pris en compte dans la cinétique. Pour cela, nous allons définir pour chaque phénomène physique un taux de transition W_i en s^{-1} du niveau i vers le niveau j rendant compte du processus étudié. Dans le cas de l'absorption à deux photons nous pouvons définir le taux W_{2P} . Ce taux dépend d'un paramètre que nous appellerons dans la suite coefficient de vitesse d'absorption à deux photons $\widehat{\sigma}^{(2)}$ en m^4s , et du flux de photons laser ϕ_L exprimé en $m^{-2}s^{-1}$ qui peut être obtenu à partir de l'intensité laser I_L en $Jm^{-2}s^{-1}$ et de l'énergie du photon $h\nu_L$ en J . On obtient finalement l'expression de W_{2P} suivante :

$$W_{2P} = \widehat{\sigma}^{(2)} \left(\frac{I}{h\nu_L} \right)^2 \quad (\text{III.1.1})$$

Le paramètre $\widehat{\sigma}_O^{(2)}$ est une "section efficace" d'absorption à deux photons qui tient compte du profil spectral d'absorption $g(\omega)$ et qui est définie à partir de la "vraie" section efficace d'absorption à deux photons $\sigma^{(2)}$ (m^4) et du facteur statistique d'auto-corrélation des photons $G^{(2)}$:

$$\widehat{\sigma}^{(2)} = \sigma_O^{(2)} g(\omega) G^{(2)} \quad (\text{III.1.2})$$

$\widehat{\sigma}_O^{(2)} (10^{-47} cm^4 s)$		État final		
		$3p^3 P_1$	$3p^3 P_2$	$3p^3 P_0$
État initial	$2p^3 P_2$	4.738	17.093	2.101
	$2p^3 P_1$	16.042	7.880	0
	$2p^3 P_0$	0	10.507	13.415

TABLEAU III.1.3 – Coefficients de vitesse de structure fine d'absorption de deux photons $\widehat{\sigma}_O^{(2)} (10^{-47} cm^4 s)$ [75]

$\sigma_O^{(2)} (10^{-43} m^4)$		État final		
		$3p^3 P_1$	$3p^3 P_2$	$3p^3 P_0$
État initial	$2p^3 P_2$	0.261	0.943	0.116
	$2p^3 P_1$	0.883	0.434	0
	$2p^3 P_0$	0	0.578	0.738

TABLEAU III.1.4 – Sections efficaces de structure fine d'absorption à deux photons $\sigma_O^{(2)} (10^{-35} cm^4)$ [75]

Pour la suite, nous chercherons des valeurs numériques des sections efficaces $\sigma^{(2)}$ pour les espèces que nous voulons étudier. Ceci fait l'objet d'une étude bibliographique pour chaque espèce et chaque schéma d'excitation. Ce travail bibliographique pour l'oxygène et le xénon est résumé dans les deux sections suivantes.

III.1.2.1.b Section efficace d'absorption à deux photons de la structure fine de l'oxygène

Parmi les nombreuses transitions à deux photons possibles pour l'oxygène, nous nous intéresserons ici uniquement à la transition $2p^3 P_J \rightarrow 3p^3 P_J$ pour la TALIF de l'oxygène atomique. Le développement des calculs menés dans la suite est un résumé et une adaptation des travaux de Saxon *et al.* [75] et Bamford *et al.* (1986) [14] où l'on peut retrouver l'ensemble des détails du calcul théorique de ces sections efficaces qui fait intervenir la théorie des perturbations appliquée à l'excitation à deux photons de l'oxygène atomique, développée en parallèle par Omidvar *et al.* [66] et Pindzola *et al.* [73].

Comme mentionné plus haut, $\sigma_O^{(2)}$ est la section efficace que nous voulons déterminer pour toutes les transitions à deux photons $2p^3 P_J \rightarrow 3p^3 P_J$ de la TALIF de l'oxygène atomique. Les résultats des coefficients de vitesse $\widehat{\sigma}_O^{(2)}$ de structure fine de l'excitation à deux photons disponibles dans l'article de Saxon [75] sont rassemblés dans le tableau III.1.3. De ces résultats, nous pouvons déduire les sections efficaces d'excitation à deux photons en utilisant l'équation III.1.2. On obtient finalement le tableau III.1.4.

III.1.2.1.c Section efficace d'absorption à deux photons du xénon $6p'[3/2]_2$

Pour le schéma d'excitation du xénon choisi, passant par le niveau $6p'[3/2]_2$, jusque récemment et les travaux de Drag *et al.* en 2021 [29], la valeur numérique de la section efficace d'excitation du xénon $\sigma_{Xe}^{(2)}$ était connue par rapport à celle de l'oxygène. Les travaux de Niemi *et al.* (2005) [62] ont permis d'obtenir par titrage la relation suivante

$$\frac{\sigma_{Xe}^{(2)}}{\sigma_O^{(2)}} = 1.9 \pm 20\% \quad (\text{III.1.3})$$

En utilisant la section efficace de l'oxygène de Bamford *et al.* (1987) [13], on trouve finalement $\sigma_{Xe}^{(2)} = 3.6_{-1.4}^{+1.7} \times 10^{-43} m^4$.

Les incertitudes sur cette valeur, devant nous permettre une mesure absolue de la densité d'oxygène par TALIF, étant très importante, Drag *et al.* ont cherché à consolider et à améliorer la connaissance de cette section efficace [29]. Nous utiliserons donc leurs résultats pour la suite de cette étude :

$$\sigma_{Xe}^{(2)} = 1.36_{-0.34}^{+0.46} \times 10^{-43} m^4 \quad (\text{III.1.4})$$

Ils proposent également une valeur de cette section efficace dans le cas d'un schéma d'excitation passant par le niveau $6p'[1/2]_0$, mais que nous n'utiliserons pas et ne détaillerons pas dans la suite.

III.1.2.2 Émission spontanée

Le principe et tous les détails utiles sur l'émission spontanée sont décrits dans I.2.1.2. Le taux de transition que nous utiliserons sera naturellement le coefficient d'Einstein A_{ki} . On peut donc écrire le taux pour l'émission spontanée de i vers j , W_{ES}^{ki} sous la forme :

$$W_{ES}^{ki} = A_{ki} \quad (\text{III.1.5})$$

On utilisera dans la suite pour l'émission spontanée l'écriture A_{ki} . Ces coefficients sont tabulés et nous utiliserons ceux de la base de donnée du NIST [53]. Les transitions radiatives considérées seront donc celles dont les niveaux de départ et d'arrivée sont présents dans les tableaux III.1.1 et III.1.2 et qui possèdent un coefficient d'Einstein non nul. Ceci représente 26 transitions pour l'oxygène et 15 transitions pour le xénon, les listes de ces transitions sont rassemblées dans les tableaux III.1.5 et III.1.6.

III.1.2.3 Émission spontanée amplifiée

III.1.2.3.a Principe

L'émission spontanée amplifiée (ASE, Amplified Spontaneous Emission) est comme son nom l'indique un rayonnement produit par émission spontanée qui est ensuite amplifié par

λ (nm)	A_{ki} (s^{-1})	E_i (cm^{-1})	E_k (cm^{-1})	Terme i	Terme k	J_i	J_k
130.2168	3.41×10^8	0.000	76794.978	3P	$^3S^o$	2	1
130.4858	2.03×10^8	158.265	76794.978	3P	$^3S^o$	1	1
130.6029	6.76×10^7	226.977	76794.978	3P	$^3S^o$	0	1
135.5598	4.20×10^3	0.000	73768.200	3P	$^5S^o$	2	2
135.8512	1.36×10^3	158.265	73768.200	3P	$^5S^o$	1	2
164.1305	1.83×10^3	15867.862	76794.978	1D	$^3S^o$	2	1
172.7106	5.32×10^{-3}	15867.862	73768.200	1D	$^5S^o$	2	2
232.5452	4.61	33792.583	76794.978	1S	$^3S^o$	0	1
295.9229	2.42×10^{-4}	0.000	33792.583	3P	1S	2	0
297.3154	7.54×10^{-2}	158.265	33792.583	3P	1S	1	0
557.8887	1.26	15867.862	33792.583	1D	1S	2	0
630.2046	5.63×10^{-3}	0.000	15867.862	3P	1D	2	2
630.2046	2.11×10^{-5}	0.000	15867.862	3P	1D	2	2
636.5536	3.39×10^{-6}	158.265	15867.862	3P	1D	1	2
636.5536	1.82×10^{-3}	158.265	15867.862	3P	1D	1	2
639.3500	8.60×10^{-7}	226.977	15867.862	3P	1D	0	2
672.8141	1.18×10^3	73768.200	88631.146	$^5S^*$	3P	2	2
672.8394	6.42×10^2	73768.200	88630.587	$^5S^*$	3P	2	1
777.4083	3.69×10^7	73768.200	86631.454	$^5S^*$	5P	2	3
777.6305	3.69×10^7	73768.200	86627.778	$^5S^*$	5P	2	2
777.7527	3.69×10^7	73768.200	86625.757	$^5S^*$	5P	2	1
844.8568	3.22×10^7	76794.978	88631.303	$^3S^*$	3P	1	0
844.8680	3.22×10^7	76794.978	88631.146	$^3S^*$	3P	1	2
844.9079	3.22×10^7	76794.978	88630.587	$^3S^*$	3P	1	1
1017.0043	3.61×10^2	76794.978	86627.778	$^3S^*$	5P	1	2
1017.2134	1.97×10^2	76794.978	86625.757	$^3S^*$	5P	1	1

TABLEAU III.1.5 – Tableau des transitions radiatives considérées dans la cinétique de la TALIF de l'oxygène

λ (nm)	A_{ki} (s^{-1})	E_i (cm^{-1})	E_k (cm^{-1})	Terme i	Terme k	J_i	J_k
129.558783	2.53×10^8	0.000	77185.041	1S	$^2[1/2]^o$	0	1
146.961230	3.73×10^8	0.000	68045.156	1S	$^2[3/2]^o$	0	1
452.595000	4.60×10^5	67067.547	89162.356	$^2[3/2]^o$	$^2[3/2]$	2	2
473.547600	1.38×10^6	68045.156	89162.356	$^2[3/2]^o$	$^2[3/2]$	1	2
823.389700	2.86×10^7	67067.547	79212.465	$^2[3/2]^o$	$^2[3/2]$	2	2
828.239200	3.69×10^7	68045.156	80118.962	$^2[3/2]^o$	$^2[1/2]$	1	0
834.911700	4.20×10^7	77185.041	89162.356	$^2[1/2]^o$	$^2[3/2]$	1	2
841.150100	3.06×10^6	67067.547	78956.031	$^2[3/2]^o$	$^2[3/2]$	2	1
882.183200	3.00×10^7	67067.547	78403.061	$^2[3/2]^o$	$^2[5/2]$	2	3
895.470900	8.10×10^6	68045.156	79212.465	$^2[3/2]^o$	$^2[3/2]$	1	2
904.793100	1.24×10^7	67067.547	78119.798	$^2[3/2]^o$	$^2[5/2]$	2	2
916.516800	2.40×10^7	68045.156	78956.031	$^2[3/2]^o$	$^2[3/2]$	1	1
980.238600	3.11×10^7	67067.547	77269.145	$^2[3/2]^o$	$^2[1/2]$	2	1
992.591100	1.30×10^7	68045.156	78119.798	$^2[3/2]^o$	$^2[5/2]$	1	2
1084.129700	1.80×10^6	68045.156	77269.145	$^2[3/2]^o$	$^2[1/2]$	1	1

TABLEAU III.1.6 – Tableau des transitions radiatives considérées dans la cinétique de la TALIF du xénon

émission stimulée. Il s'agit d'un rayonnement directionnel intense émis par un milieu spatialement étendu avec une inversion de population, en l'absence de cavité laser. Ce phénomène ne doit pas être confondu avec de la "super-luminescence", décrite mathématiquement par Dicke en 1954 [28] et discutée par Allen et Peters en 1970 dans leur première communication sur le sujet [7]. En effet l'ASE se produit dans un milieu dit "activé", dans lequel une inversion de population a été créée.

Dans une série de quatre articles [5, 6, 70, 71] entre 1971 et 1972, Allen et Peters décrivent de nombreux aspects clés de l'ASE dont la présence d'un seuil, la cohérence spatiale ou encore des liens avec la théorie des lasers. En résumé de ces travaux, on peut retenir la présence d'un seuil sur la densité d'inversion de population ou sur la longueur du milieu pour obtenir de l'ASE [70]. De plus dans le dernier article de la série [71], les auteurs démontrent que la cohérence spatiale de l'ASE est entièrement due à la géométrie du milieu actif et non pas au milieu lui-même.

Ce phénomène a été observé de nombreuses fois dans le cadre de l'utilisation de lasers à excimères ou lors d'expériences de fluorescence induite par laser [3, 9, 41, 60, 72, 80].

Dans le cadre de la TALIF, l'ASE peut apparaître après l'activation du milieu par l'impulsion laser, l'inversion de population entre les niveaux N_2 et N_1 est créée par l'absorption à deux photons. De plus, le niveau N_2 ayant été choisi pour ses propriétés radiatives, l'émission spontanée crée les premiers photons à λ_F . Le flux de photons ainsi créé et l'inversion de population vont alors pouvoir activer une émission intense par émission stimulée. Dans ce cas l'ASE a lieu dans le "cylindre" laser dans les deux directions. Dans le calcul du taux d'émission de l'ASE ce sont donc les coefficients d'Einstein de l'émission stimulée et l'ab-

sorption qui interviendront dans la modélisation.

III.1.2.3.b Modélisation

Pour la modélisation de l'ASE, nous nous baserons sur les équations du modèle 2D Monte Carlo de Zhao *et al.* [87]. Nous devons dans un premier temps définir une grandeur physique rendant compte du rayonnement dit d'ASE. Définissons I_{ASE} , la densité de flux d'énergie des photons ASE en $Jm^{-2}s^{-1}$. L'ASE étant un phénomène directionnel nous définissons donc non pas une mais deux grandeurs I_{ASE}^f et I_{ASE}^b , respectivement pour la propagation vers l'avant (*forward*, direction du laser) et vers l'arrière (*backward*) et donc deux équations différentielles. Dans la suite, nous utiliserons le diagramme d'énergie simplifié I.2.1 afin d'identifier les niveaux d'énergie de manière simple.

Le taux d'ASE vers l'avant W_{ASE}^f peut s'écrire d'après Zhao *et al.* [87] sous la forme :

$$W_{ASE}^f = \frac{B_{21}I_{ASE}^f}{c\Delta\nu_{ASE}}\Gamma \quad (\text{III.1.6})$$

B_{21} est le coefficient d'Einstein de l'émission stimulée pour la transition support à l'ASE à la fréquence $\nu_{ASE} = \nu_{21}$ calculé par la relation [40] :

$$B_{21} = \frac{A_{21}c^3}{8\pi h\nu_{ASE}^3} \quad (\text{III.1.7})$$

Γ est l'intégrale de recouvrement entre le profil de raie d'absorption ($g(\nu)$) et le profil de raie d'émission ASE ($f(\nu)$). Plus de détails sur l'intégrale de recouvrement sont disponible ici [69]. En considérant l'équilibre thermique, les profils de raie sont égaux et on obtient donc $\Gamma = 1/2$.

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu) \times f(\nu) d\nu \quad (\text{III.1.8})$$

$\Delta\nu_{ASE}$ est la largeur spectrale du rayonnement d'ASE.

III.1.2.4 Désexcitation collisionnelle

La désexcitation collisionnelle (*quenching* en anglais) est un processus clé à prendre en compte pour expliquer l'allure du profil temporel de fluorescence mais également pour expliquer l'observation de raies d'émission dont le niveau de départ n'est pas relié par émission spontanée aux 3 niveaux de la TALIF simplifiée.

L'équation de réaction s'écrit sous la forme suivante :



La désexcitation correspond au sens inverse de cette réaction. Le taux de désexcitation W_{ki}^Q sera donc proportionnel à la densité du partenaire de collision n_M en m^{-3} et à une constante de réaction $k_{k \rightarrow i}^L$ en m^3s^{-1} . Ces constantes de réaction peuvent être trouvées

dans la littérature. Dans le cas de la désexcitation du xénon avec comme partenaire de collision un atome de xénon, les transitions dont le coefficient de réaction est disponible dans la littérature sont rassemblés dans le tableau III.1.7. Ces valeurs proviennent de travaux sur le xénon à $T = 295K$ publiés par Whithead [83], Ku [54], Bowering [21, 22] et Alford [4]. Pour les autres coefficients, nous allons devoir les calculer. Pour cela, nous nous baserons sur les travaux menés par Julien Annaloro dans sa thèse [10] que nous résumerons ici. En se basant sur les travaux de Lotz [57] et Park [67], et en faisant l'hypothèse que la fonction de distribution de vitesses des lourds suit une fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann à la température T , on aboutit à l'expression de la constante de réaction pour l'excitation par impact de lourds sous la forme :

$$k_{i \rightarrow k}^L = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \sigma_0 a_1 \left(\frac{E_n - E_m}{k_B T} \right)^{a_2} \exp\left(-\frac{E_n - E_m}{k_B T}\right) \quad (\text{III.1.10})$$

Grâce à la relation d'équilibre de Boltzmann, on peut en déduire la constante de la réaction inverse, pour la désexcitation, qui s'écrit donc :

$$k_{k \rightarrow i}^L = \frac{g_i}{g_k} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \sigma_0 a_1 \left(\frac{E_n - E_m}{k_B T} \right)^{a_2} \quad (\text{III.1.11})$$

Avec pour ces deux expressions :

- $\mu = \frac{m_X m_M}{m_X + m_M}$, la masse réduite des partenaires de collision.
- $\sigma_0 = 10^{-20} m^2$
- $a_1 = 0.39534$
- $a_2 = 0.3546$

Finalement le taux de désexcitation collisionnelle des niveaux k vers i W_Q^{ki} est obtenu à partir de $k_{k \rightarrow i}^L$ et de la densité du partenaire de collision n_M en m^{-3} par la relation :

$$W_Q^{ki} = k_{k \rightarrow i}^L n_M \quad (\text{III.1.12})$$

III.1.2.5 Processus photolytiques

III.1.2.5.a Photo-ionisation

Dans le cas du modèle de TALIF, nous considérons une photo-ionisation multi-photonique. Pour l'oxygène, Bamford [14] propose une section efficace suivant un schéma à trois photons, un troisième photon est absorbé après l'excitation à deux photons du niveau N_2 . De manière similaire à l'excitation à deux photons, la photo-ionisation est modélisée par une section efficace σ_{pi} en m^2 , le taux de photo-ionisation W_{PI} dépend donc de cette section efficace et de l'intensité laser I_L s'écrit donc :

$$W_{PI} = \sigma_{pi} \frac{I_L}{h\nu_L} \quad (\text{III.1.13})$$

Pour l'oxygène, Bamford *et al.* estime la valeur numérique de la section efficace de photo-ionisation σ_{PI}

$$\sigma_{PI} = 5.3 \pm 0.2 \times 10^{-23} m^2 \quad (\text{III.1.14})$$

	5p	6s	6s	6p	6p'						
	1S_0	$^2[1/2]_0^o$	$^2[1/2]_1^o$	$^2[1/2]_1$	$^2[5/2]_2$	$^2[5/2]_3$	$^2[3/2]_1$	$^2[3/2]_2$	$^2[1/2]_0$	$^2[3/2]_1$	$^2[3/2]_2$
	N_0	N_3	N_4	N_5	N_6	N_7	N_8	N_9	N_{10}	N_{11}	N_{12}
6s	$^2[3/2]_2^o$	N_1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6s	$^2[3/2]_1^o$	N_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6s	$^2[1/2]_0^o$	N_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6s	$^2[1/2]_1^o$	N_4	-	2.5	-	6.7	-	-	-	-	-
6p	$^2[1/2]_1$	N_5	-	3.3	10.0	-	-	-	-	-	-
6p	$^2[5/2]_2$	N_6	-	3.7	1.5	3.7	-	1.1	-	-	-
6p	$^2[5/2]_3$	N_7	-	1.4	0.4	0.4	3.1	-	-	-	-
6p	$^2[3/2]_1$	N_8	-	6.2	-	0.2	1.2	9.6	-	0.6	-
6p	$^2[3/2]_2$	N_9	-	1.9	0.01	3.2	2.8	2.1	1.3	-	-
6p	$^2[1/2]_0$	N_{10}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6p'	$^2[3/2]_1$	N_{11}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6p'	$^2[3/2]_2$	N_{12}	-	-	-	9.7	7.7	11.4	6.1	6.1	6.0

TABLEAU III.1.7 – Coefficients de réaction collisionnelle du xénon état \rightarrow état en $10^{-17} m^3 s^{-1}$, [4, 21, 22, 54, 83]

III.1.2.5.b Photo-dissociation

Nous nous intéressons ici à la photo-dissociation de O_2 par l'impulsion laser d'excitation de l'oxygène atomique lors de la TALIF à environ $226 nm$. Pour $\lambda < 210 nm$ nous avons une forte bande d'absorption due aux transitions autorisées de Schumann-Runge ($X \ ^3\Sigma_g^- \rightarrow B \ ^3\Sigma_u^-$). Pour $190 < \lambda < 240 nm$ une bande d'absorption de section efficace beaucoup plus faible s'appuyant sur le continuum Herzberg I ($X \ ^3\Sigma_g^- \rightarrow A \ ^3\Sigma_u^+$) étend la gamme d'absorption de O_2 . Les sections efficaces d'absorption sont beaucoup plus faibles puisque les transitions de cette bande sont interdites par la règle de sélection $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^+$. Nous étudierons donc la section efficace d'absorption de O_2 via le continuum Herzberg I.

Pour le calcul des sections efficaces, nous nous baserons sur les travaux menés en parallèle puis en collaboration par l'équipe de K. Yoshino du centre d'astrophysique de Harvard-Smithsonian [24, 85, 86] et par l'équipe de A. Jenouvrier du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique de Reims [46, 47, 86]. L'étude bibliographique de ces sections efficaces est résumée sur la figure III.1.1. Pour construire cette figure, nous avons rassemblé les données provenant de nombreuses sources dont : Cheung *et al.* 1986 [24], Jenouvrier *et al.* 1986 [46, 47], Yoshino *et al.* 1988 [86], Tonokura *et al.* 1991 [79] reprenant les travaux de Klotz *et al.* [50] et Yoshino *et al.* [85]. Dans le dernier article cité, Yoshino *et al.* proposent d'interpoler la section efficace d'absorption sur le système Herzberg I par un polynôme de degrés 4.

$$\sigma_{PD}(\lambda) = a_0 + a_1\lambda + a_2\lambda^2 + a_3\lambda^3 + a_4\lambda^4 \quad (\text{III.1.15})$$

avec :

$$a_0 = -2.3837947 \times 10^4$$

$$a_1 = 4.1973085 \times 10^2$$

$$a_2 = -2.7640139$$

$$a_3 = 8.0723193 \times 10^{-3}$$

$$a_4 = -8.8255447 \times 10^{-6}$$

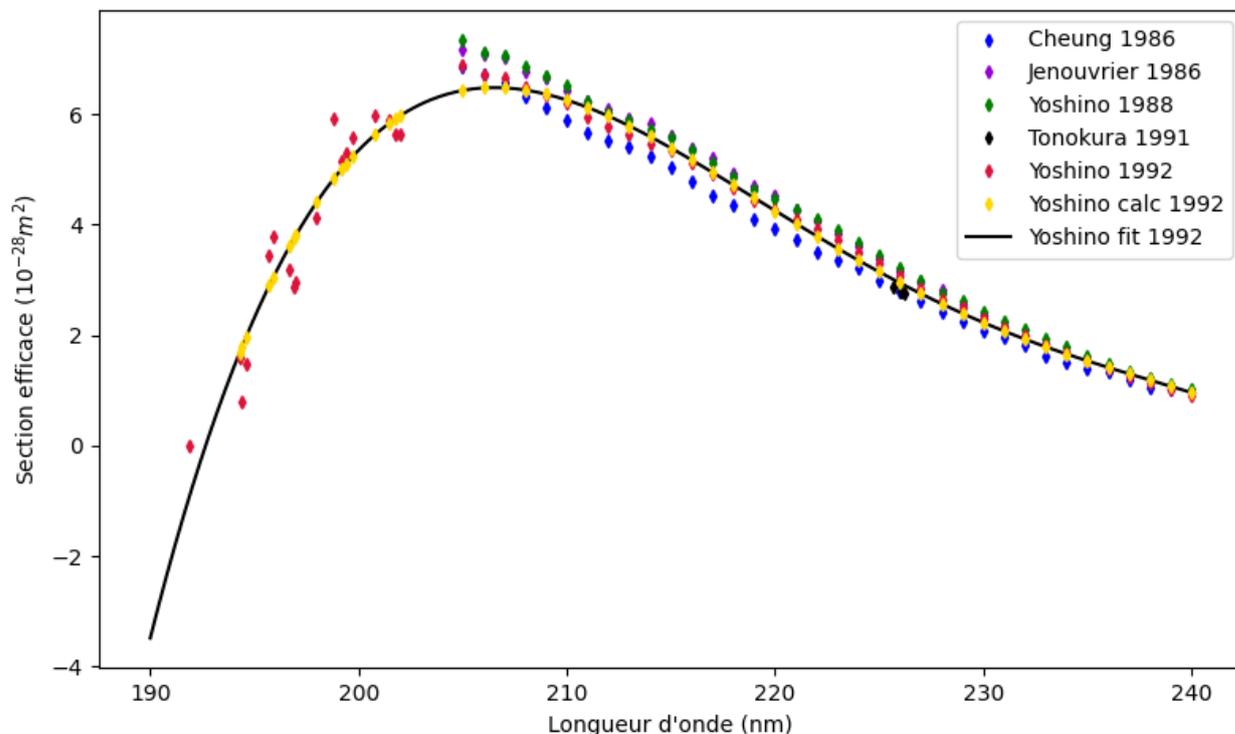


FIGURE III.1.1 – Section efficace d’absorption de O_2 sur la gamme spectrale 190-240nm.

Comme pour les autres phénomènes faisant intervenir le rayonnement laser, le taux d’absorption pour la photo-dissociation de O_2 s’écrit en fonction de la section efficace σ_{PD} en m^2 et de l’intensité du laser I_L en $J m^{-2} s^{-1}$ sous la forme :

$$W_{PD} = \sigma_{PD} \frac{I_L}{h\nu_L} \quad (\text{III.1.16})$$

Comme démontré par Buijsse *et al.* [20] ou encore par Tonokura *et al.* [79], les atomes d’oxygène provenant de la photo-dissociation via le système Herzberg I sont sur leur état fondamental $2p^3P_J$. Les expériences menées par Tonokura [79], amène une précision supplémentaire importante quant à la répartition des photo-fragments sur les trois niveaux de l’état fondamental. La conclusion est que cette répartition ne suit pas la répartition statistique comme le montre le résumé de ces résultats dans le tableau III.1.8.

Les longueurs d’ondes d’excitation laser correspondent également à des transitions au sein du système γ de NO ($X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+$). La dissociation de NO en suivant ce schéma semble donc possible. Toutefois, nous ne disposons d’aucune observation expérimentale, théorique ou numérique d’une telle dissociation. Nous considérerons donc uniquement la photo-dissociation de O_2 .

État	Expérimental	Statistique
$2p^3P_0$	0.0691	0.11
$2p^3P_1$	0.2660	0.33
$2p^3P_2$	0.6649	0.556

TABLEAU III.1.8 – Coefficients de branchement de structure fine du niveau fondamental $2p^3P_J$ par photo-dissociation de O_2 à 226 nm

III.1.3 Mise en équation et résolution numérique

III.1.3.1 Grandeurs simulées

Le principal objectif de ce modèle de TALIF est de simuler le plus fidèlement possible et avec le moins d'hypothèses possibles le signal de fluorescence résultant de l'excitation d'un milieu quelconque par un laser. Des détails apportés sur les processus pris en compte dans la section III.1.2 nous pouvons lister les grandeurs qu'il est nécessaire de calculer (Tableau III.1.9). Pour chacune de ces grandeurs, nous avons noté l'unité utilisée dans le modèle ainsi que le nombre d'exemplaires de cette équation différentielle présente dans le modèle pour l'oxygène et le xénon. En effet, le niveau fondamental de l'oxygène étant un état triplet, il y aura trois équations différentielles, une pour chaque niveau du triplet.

Il y aura donc pour le xénon treize équations pour les densités des niveaux considérés, une équation pour le flux de photons laser et deux équations pour l'ASE.

Pour l'oxygène, il y aura treize équations pour les densités des niveaux considérés, une équation pour le flux de photons laser et six équations pour l'ASE, puisque le niveau excité est également un triplet, il y a trois transitions de fluorescence et donc trois longueurs d'onde ASE possibles dans ce cas.

Grandeurs	Symbole	Unité	Nbre O	Nbre Xe
Densité du niveau fondamental	n_0	m^{-3}	3	1
Densité du niveau de fluorescence	n_1	m^{-3}	1	1
Densité du niveau excité	n_2	m^{-3}	3	1
Densité des niveaux intermédiaires	n_k	m^{-3}	6	10
Densité de flux de photons laser	ϕ_L	$m^{-2} s^{-1}$	1	1
Densité de flux d'énergie d'ASE avant	I_{ASE}^f	$J m^{-2} s^{-1}$	3	1
Densité de flux d'énergie d'ASE arrière	I_{ASE}^b	$J m^{-2} s^{-1}$	3	1

TABLEAU III.1.9 – Grandeurs physiques supports des équations différentielles de la cinétique de la TALIF

III.1.3.2 Système d'équations

En faisant le bilan détaillé pour chacune des grandeurs du tableau III.1.9 et en considérant tous les processus élémentaires listés dans la section III.1.2, nous aboutissons au système d'équations aux dérivées partielles III.1.17. De plus, nous ne considérons pas de mouvement global des particules et donc pas de dérivée partielle sur la position pour les équations des densités des niveaux étudiés.

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{\partial n_0}{\partial t} = -W_{2P} \left(n_0 - \frac{g_0}{g_2} n_2 \right) + \sum_k (W_{ES}^{k0} + W_Q^{k0}) n_k \\
 \frac{\partial n_1}{\partial t} = \left(W_{ASE}^f + W_{ASE}^b \right) \left(n_2 - \frac{g_2}{g_1} n_1 \right) \\
 \quad + \sum_k (W_{ES}^{k1} + W_Q^{k1}) n_k - \sum_k (W_{ES}^{1k} + W_Q^{1k}) n_1 \\
 \frac{\partial n_2}{\partial t} = W_{2P} \left(n_0 - \frac{g_0}{g_2} n_2 \right) - W_{PI} n_2 \\
 \quad - \left(W_{ASE}^f + W_{ASE}^b \right) \left(n_2 - \frac{g_2}{g_1} n_1 \right) \\
 \quad - \sum_k (W_{ES}^{2k} + W_Q^{2k}) n_2 + \sum_k W_Q^{k2} n_k \\
 \frac{\partial n_k}{\partial t} = \sum_i (W_{ES}^{ik} + W_Q^{ik}) n_i - \sum_i (W_{ES}^{ki} + W_Q^{ki}) n_k \\
 \frac{\partial \phi_L}{\partial t} + c \frac{\partial \phi_L}{\partial x} = c \left(-2W_{2P} \left(n_0 - \frac{g_0}{g_2} n_2 \right) - W_{PI} n_2 \right) h\nu_{ASE} \\
 \frac{\partial I_{ASE}^f}{\partial t} + c \frac{\partial I_{ASE}^f}{\partial x} = c \left(W_{ASE}^f \left(n_2 - \frac{g_2}{g_1} n_1 \right) + A_{21} n_2 \frac{\Delta\Omega_f(x)}{4\pi} \right) h\nu_{ASE} \\
 \frac{\partial I_{ASE}^b}{\partial t} - c \frac{\partial I_{ASE}^b}{\partial x} = c \left(W_{ASE}^b \left(n_2 - \frac{g_2}{g_1} n_1 \right) + A_{21} n_2 \frac{\Delta\Omega_b(x)}{4\pi} \right) h\nu_{ASE}
 \end{array} \right. \quad (III.1.17)$$

Pour plus de clarté, nous pouvons écrire notre système de manière condensée sous la forme :

$$\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \mathbf{C} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x} = \mathbf{S} \quad (III.1.18)$$

Parmi tous les paramètres de ce système, seuls deux restent à définir, $\Delta\Omega_f(x)$ et $\Delta\Omega_b(x)$ les angles solides, respectivement vers l'avant et l'arrière, des photons émis participant à l'ASE. Dans le cas où la longueur du milieu L est très grande devant le diamètre laser $d_L \ll L$, d'après Allen et Peters [6], on peut écrire :

$$\Delta\Omega_f(x) = 2\pi \left(1 - \frac{(L-x)}{\sqrt{(L-x)^2 - d_L^2}} \right) \quad (III.1.19)$$

$$\Delta\Omega_b(x) = 2\pi \left(1 - \frac{x}{\sqrt{x^2 - d_L^2}} \right) \quad (III.1.20)$$

III.1.3.3 Méthode de résolution

III.1.3.3.a Domaine de définition

Nous disposons désormais d'un système d'équations aux dérivées partielles pour lequel nous devons définir le domaine spatio-temporelle de résolution ainsi que la méthode numérique choisie pour sa résolution. Comme nous pouvons le voir dans les équations, nous considérerons ici une seule dimension spatiale, celle de la direction de propagation du laser. Le domaine d'étude sera donc le cylindre laser de diamètre d_L et de longueur L , la longueur du milieu plasma à étudier.

III.1.3.3.b Schéma de résolution numérique

Nous avons donc le système aux dérivées partielles III.1.18 à résoudre ce qui peut ne pas être simple avec les raideurs possibles engendrées par l'impulsion laser et l'ASE. Pour cette résolution, nous avons choisi d'utiliser la fonction `solve_ivp` du module `scipy`. Comme son nom l'indique, il s'agit d'une méthode de résolution d'équations différentielles ordinaires à valeurs initiales, ce qui n'est pas le type d'équations que nous avons. Nous pouvons tout de même nous y ramener en explicitant la dérivée spatiale par un schéma Euler explicite :

$$\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x} = \frac{\mathbf{A}(x+1) - \mathbf{A}(x)}{\Delta x} \quad (\text{III.1.21})$$

L'équation III.1.18 devient donc l'équation différentielle ordinaire suivante :

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = -\mathbf{C} \frac{\mathbf{A}(x+1) - \mathbf{A}(x)}{\Delta x} + \mathbf{S} \quad (\text{III.1.22})$$

Parmi les méthodes numériques de résolution offertes par la fonction `solve_ivp`, nous avons choisi d'utiliser la méthode BDF, également utilisée par `compEq`. Pour les détails de cette méthode, le lecteur est invité à lire le paragraphe correspondant dans la description de `compEq` II.3.3. L'équation et la méthode numérique étant définies, il ne reste plus qu'à définir les conditions aux limites et les conditions initiales.

III.1.3.4 Conditions initiales et aux limites

III.1.3.4.a Conditions initiales

Nous chercherons une solution au système III.1.17 pour $0 \leq t \leq t_{fin}$. À $t = 0$, nous considérerons, par défaut, que notre milieu est à l'équilibre thermodynamique local et que l'impulsion laser n'a pas encore interagi avec le domaine d'étude. Les densités de population seront donc calculées à partir de l'équilibre de Boltzmann, et les densités des partenaires de collision seront issues des résultats du module `compEq` de la suite MERLIN.

III.1.3.4.b Conditions aux limites

Les conditions aux limites ne concernent pas toutes les variables mais uniquement celles possédant une dérivée partielle en espace dans le système III.1.17. Nous pouvons tout de même préciser que, le domaine couvrant le milieu plasma sur toute sa longueur, cela induit donc qu'aux limites, n'étant plus dans le plasma à étudier, les densités des niveaux excités seront nulles.

La condition à la limite en $x = 0^-$ pour la densité de flux laser changera au cours du temps pour rendre compte du déplacement de l'impulsion laser avant le milieu, on aura donc :

$$\phi_L(t, x = 0^-) = f_L(t) \quad (\text{III.1.23})$$

où $f_L(t)$ est le profil temporel de l'impulsion laser.

À l'autre extrémité du domaine, en $x = L$, nous appliquons une continuité du vecteur densité de flux. Aucune réflexion des rayonnements laser et d'ASE n'est considérée à la sortie du domaine. La même condition à la limite est utilisée pour la propagation du rayonnement ASE vers les x négatifs I_{ASE}^b .

CHAPITRE III.2

FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER DU XÉNON, COMPARAISON MODÈLE-EXPÉRIENCE

III.2.1	Moyen expérimental	80
III.2.1.1	Schéma expérimental	80
III.2.1.2	Protocole expérimental	80
III.2.1.3	Sources laser	81
III.2.1.4	Appareillage d'acquisition	82
III.2.1.5	Systèmes optiques	83
III.2.2	Fluorescence induite par laser du xénon sur son niveau $6p'[^{3/2}]_2$	85
III.2.2.1	Rayonnement induit par l'excitation laser	85
III.2.2.2	Évolution temporelle du signal de fluorescence	88
III.2.2.3	Mesure de l'élargissement spectral laser	90
III.2.2.4	Influence de la pression	93

Résumé : Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence de quelques paramètres sur les grandeurs mesurables que sont les signaux de fluorescence induite par laser et d'ASE dans le but de confirmer les résultats de la cinétique détaillée. Nous utiliserons pour cela des comparaisons avec une situation expérimentale contrôlée avec le minimum de paramètres inconnus : la fluorescence induite par laser à deux photons du xénon à température ambiante. Nous verrons donc dans un premier temps des confirmations de principe sur le bon déroulement des calculs en se ramenant à des situations de la littérature. Nous détaillerons ensuite précisément le dispositif expérimental pensé et mis au point pour cette "validation". Enfin nous discuterons et comparerons nos résultats expérimentaux avec ceux obtenus numériquement dans les mêmes conditions.

III.2.1 Moyen expérimental

III.2.1.1 Schéma expérimental

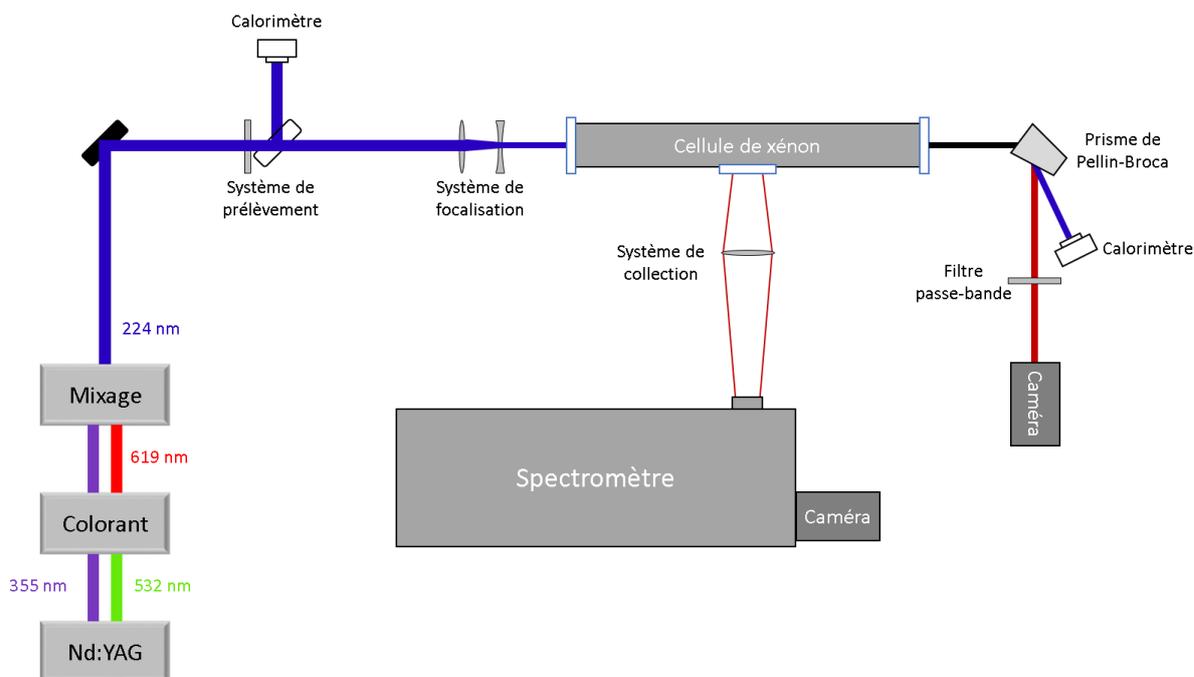


FIGURE III.2.1 – Schéma du dispositif expérimental pour la fluorescence induite par laser sur le xénon, la température et la pression à l'intérieur de la cellule sont connues.

Le dispositif expérimental, dont le schéma est présenté en figure III.2.1, devait remplir certaines contraintes liées à l'objectif de "valider" le modèle de fluorescence. Nous devons avoir un contrôle total des conditions expérimentales influant sur la fluorescence, énergie laser et densité de xénon et un milieu suffisamment étendu pour voir apparaître le phénomène d'ASE.

III.2.1.2 Protocole expérimental

L'objectif de cette série de mesures est de pouvoir, sur une même impulsion laser mesurer les signaux de fluorescence directs et indirects (après désexcitation collisionnelle), l'ASE et les énergies laser avant et après la cellule de xénon et cela pour différentes conditions expérimentales faisant varier la densité de xénon en fixant la pression avec $10^3 Pa \leq P \leq 10^5 Pa$, l'énergie laser en modifiant le réglage du système de prélèvement $8 \leq \theta \leq 32$ et la longueur d'onde du laser d'excitation par un balayage spectral $224.285 \geq \lambda_{exc} \geq 224.255 nm$ par pas de $10^{-3} nm$ et 30 impulsions par longueur d'onde.

Plusieurs protocoles sur l'ordre de modification des paramètres ont été testés, le protocole retenu est le suivant :

- Réaliser le vide dans la cellule.
- Fixer la gamme d'énergie laser par le système de prélèvement.
- Remplir la cellule avec du xénon jusqu'à la pression voulue.
- Réaliser le balayage en longueur d'onde.

On répète toutes ces étapes pour toutes les conditions à tester.

Nous mesurerons par spectrométrie le rayonnement de fluorescence dit direct, qui est le rayonnement provenant du niveau d'énergie excité par le laser et le rayonnement de fluorescence dit indirect, qui est issu d'un niveau peuplé via la désexcitation collisionnelle intermédiaire. L'ASE sera mesurée par imagerie directe dans l'axe optique du laser. Le montage optique réalisé à cette fin sera détaillé par la suite. Enfin, l'énergie transmise sera mesurée directement par un calorimètre et l'énergie incidente sera quant à elle déduite d'une mesure réalisée sur un prélèvement d'une partie de l'impulsion.

III.2.1.3 Sources laser

Les sources laser utilisées pour les expériences de fluorescence sont en réalité composées d'un laser de pompe et d'un laser à colorant. Le laser de pompe apporte l'énergie nécessaire à la création du flux de photons par son interaction avec le colorant. Le choix du colorant permet l'accès à différentes gammes de longueurs d'onde pouvant couvrir l'ensemble de spectre allant de l'UV au proche IR.

Pour cette série d'expériences, nous utilisons le laser à colorant *PrecisionScan* de chez *SI-RAH* monté avec un réseau de 2400 traits/mm. Le réseau permet la sélection de la longueur d'onde fondamentale à amplifier par la suite entre 370 nm et 760 nm. Plus il est dispersif (nombre de traits/mm important), plus la raie laser est spectralement fine. La largeur spectrale est annoncée à environ 2.7 pm à 450 nm.

Pour obtenir les longueurs d'onde voulues en sortie, ≈ 225 nm, la longueur d'onde fondamentale en sortie de colorant est mixée avec le 355 nm du laser de pompe. La finesse spectrale du laser de pompe est donc également un paramètre clé pour obtenir une raie laser fine en sortie.

Le laser de pompe utilisé est un laser Nd :YAG injecté de chez *Spectra-Physics*, qui dans nos conditions opératoires nous permet d'avoir environ 550 mJ à 532 nm et 500 mJ à 355 nm. L'option d'un laser injecté dans ce type d'installation permet de conserver la finesse spectrale du laser à colorant lors de l'étape de mixage. La largeur spectrale du laser de pompe est dans ce cas inférieure à 0.003 cm^{-1} .

Le laser de pompe impose sa cadence au reste des systèmes, nous travaillerons donc à une fréquence de 10 Hz. Cette fréquence peut se révéler trop élevée pour réaliser certaines acquisitions en particulier avec les caméras sans limitation de l'acquisition à une zone d'intérêt (ROI).

III.2.1.4 Appareillage d'acquisition

Pour l'acquisition des signaux de fluorescence, nous utiliserons un spectromètre *Spectra Pro SP-2-750i* de *Princeton Instruments* de distance focale 750 mm, possédant une tourelle de trois réseaux de 150, 1200 et 2400 traits/mm, respectivement blazés à 300, 300 et 240 nm. Les caméras utilisées sont identiques, il s'agit de PI-MAX 4 HRf Gen III de *Princeton Instruments* de capteur carré de 1024×1024 pixels carré de $13 \mu\text{m}$ de coté et dont l'efficacité quantique du capteur nous assure une bonne réponse pour un rayonnement allant de 500 à 900 nm III.2.2.

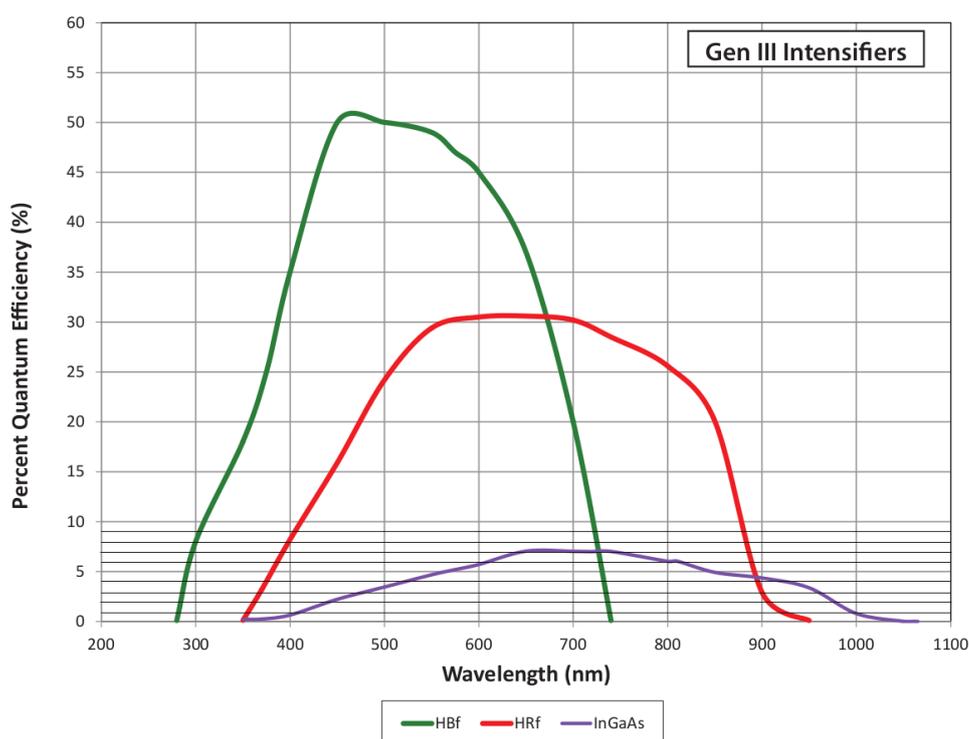


FIGURE III.2.2 – Efficacité quantique spectrale des caméras de Princeton Instruments de la génération III

La caméra utilisée pour la mesure de l'ASE doit en théorie être placée dans l'axe du laser. En plus des risques importants d'endommagement du capteur dans le cas où l'impulsion laser interagirait avec celui-ci, le signal qui serait alors mesuré ne serait pas uniquement dû au rayonnement d'ASE mais à la somme de tous les rayonnements résultant de la fluorescence induite par laser. Pour éviter cela, nous devons trouver une optique en capacité de séparer spatialement les rayonnements selon leurs longueurs d'onde tout en résistant à la densité de flux d'énergie laser pouvant être élevée. Pour réaliser cette mission, nous utilisons un prisme de Pellin-Broca. Ce prisme permet la réflexion à 90° du rayonnement d'une certaine longueur d'onde. Cette longueur d'onde dépend de l'angle d'incidence du rayonnement avec la face d'entrée du prisme qui peut donc être modifié aisément. Dans notre cas, nous avons positionné le prisme pour renvoyer le rayonnement d'ASE ($\lambda = 835 \text{ nm}$) à 90° . Après le prisme, les rayonnements d'ASE et laser sont envoyés dans des directions différentes et

donc mesurables indépendamment l'un de l'autre.

Nous voulons réaliser une acquisition pour chaque tir laser, et donc être en capacité d'acquérir des signaux avec nos caméras à une cadence de 10 Hz. Cette cadence est en réalité trop élevée pour nos caméras qui ne peuvent pas se décharger et être prêtes pour l'acquisition suivante. Pour augmenter la cadence maximale acceptée par les caméras nous pouvons définir une ROI (*Region Of Interest*). La ROI permet de n'activer que les pixels de cette zone du capteur, cette action permet donc d'augmenter la cadence maximale d'acquisition de la caméra. Nous définirons une ROI pour l'acquisition des signaux de fluorescence et d'ASE.

Pour les mesures d'énergie laser en réflexion et en transmission, le montage est identique et est composé d'un calorimètre Ophir PE50BF-DIFH-C sensible entre 190 nm et 2200 nm pour des énergies comprises entre 200 μ J et 10 J, connecté au PC via le module USB Juno+ permettant l'acquisition et l'enregistrement de chaque impulsion reçue sur le capteur.

III.2.1.5 Systèmes optiques

III.2.1.5.a Système de prélèvement

Le système de prélèvement désigne le système optique permettant la séparation du faisceau laser en deux parties dont la répartition de l'énergie est modulable.

Ce système est composé d'une lame demi-onde d'ordre zéro WPH05M-266 (Thorlabs) et d'une lame séparatrice selon la polarisation. La rotation de la lame demi-onde d'un angle θ fait tourner le plan de polarisation laser et modifie ainsi la répartition transmission/réflexion. La figure III.2.3 expose le rapport des énergies transmises et réfléchies en fonction de l'angle de rotation de la lame demi-onde. Chaque point est la moyenne de 500 impulsions laser. L'évolution étant périodique, nous utiliserons des valeurs de $\theta \in [0; 45]$, les faibles valeurs de θ correspondant aux énergies les plus élevées et inversement.

III.2.1.5.b Système de focalisation

Le système de focalisation doit respecter deux règles :

- augmenter la densité de flux d'énergie afin de rendre détectable le signal de fluorescence à basse pression sans dépasser le seuil de claquage et donc éviter la formation d'un plasma induit par laser au point de focalisation.
- préserver la faible divergence du rayonnement d'ASE afin de pouvoir l'observer en intégralité sur le capteur ; cette divergence étant liée à celle du laser, c'est elle qui doit être diminuée.

Pour répondre à ces exigences, nous avons mis en place un système de focalisation à deux lentilles, une convergente de distance focale $f = 500 \text{ mm}$ et une divergente de distance focale $f = -100 \text{ mm}$ afin de réduire d'un facteur 5 le diamètre du faisceau laser et compenser sa divergence. Nous pouvons donc considérer que le milieu excité expérimentalement et le milieu d'excitation numérique ont la même géométrie et qu'il s'agit d'un cylindre.

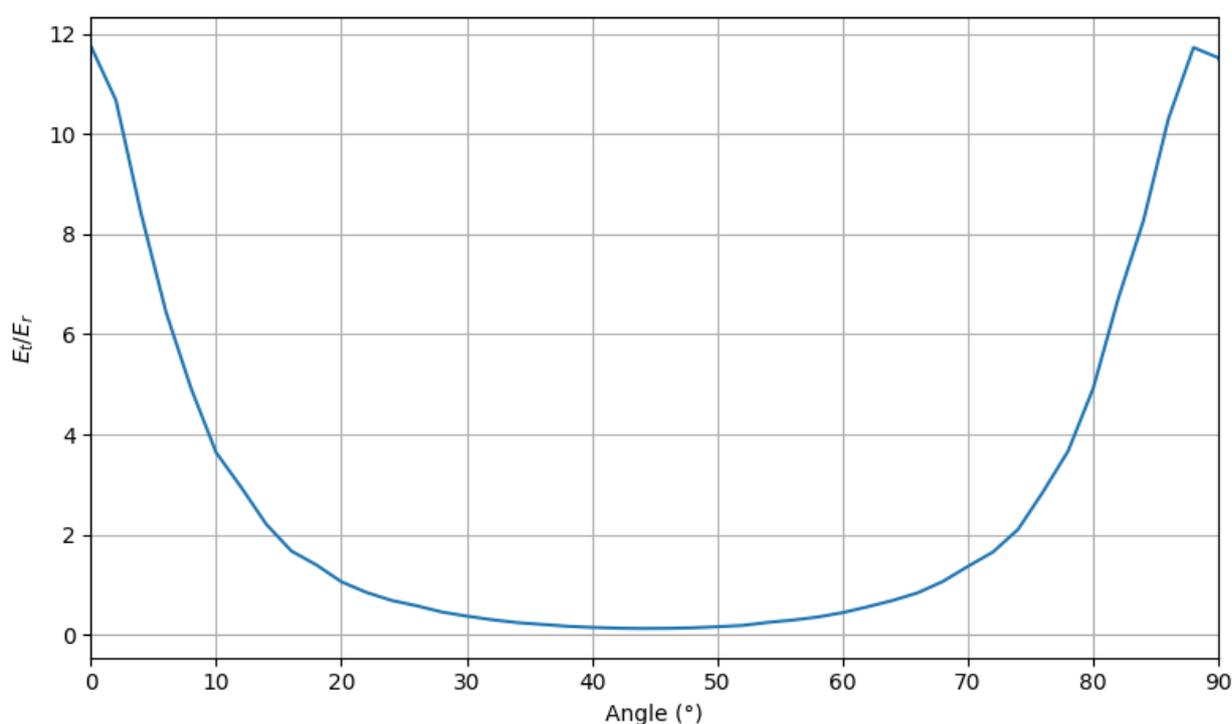


FIGURE III.2.3 – Rapport des énergies transmises et réfléchies par le système de prélèvement en fonction de la rotation de la lame demi-onde.

III.2.1.5.c Étalonnage des mesures d'énergie

La mesure de l'absorption de l'énergie laser due aux phénomènes physiques se produisant lors de la fluorescence induite par laser est une information intéressante. Pour cela, nous devons avoir accès à la mesure de deux énergies, celle à l'entrée du milieu absorbant et celle à la sortie de celui-ci. Nous ne pouvons évidemment pas mesurer ces deux énergies pour la même impulsion.

C'est pour cela que nous avons mis en place le système optique de prélèvement qui nous permet d'avoir une mesure indirecte de l'énergie à l'entrée de la cellule. Grâce à la figure III.2.3, nous pouvons déterminer, connaissant l'angle de la demi-onde, l'énergie entrant dans la cellule à partir de l'énergie réfléchie mesurée. À cette conversion doivent s'ajouter les coefficients de transmission des deux lentilles de focalisation, des deux hublots de la cellule ainsi que du prisme de Pellin-Broca.

Pour déterminer cela, nous avons réalisé deux séries de mesures pour trois angles de demi-onde $\theta = 8^\circ, 20^\circ$ et 32° . La première série consiste à mesurer simultanément l'énergie réfléchie et l'énergie devant le hublot, cette mesure va nous permettre de faire un lien direct comme celui présenté en figure III.2.3 mais en intégrant la transmission des lentilles de focalisation.

La seconde série consiste à mesurer des énergies dans les positions des calorimètres correspondant aux futures expériences, c'est à dire toujours sur la réflexion du système

de prélèvement et après le Pellin-Broca, mais en présence d'un vide poussé dans la cellule $P < 10^{-3} Pa$.

La figure III.2.4 résume les résultats de ces deux séries de mesures. La légende *Énergie entrée* désigne la mesure de l'énergie devant le premier hublot (première série de mesures) et la légende *Énergie transmise* désigne donc l'énergie mesurée lors de la seconde série après transmission de toutes les optiques. Les variations de l'énergie réfléchie observées et reportées en abscisse sont uniquement dû au variation d'énergie tir à tir du laser.

Avant d'aller plus loin dans l'analyse de ces résultats, nous pouvons faire quelques remarques. Tout d'abord, nous pouvons observer une certaine distribution des énergies mesurées, les fluctuations d'énergie peuvent atteindre un écart type de 6% pour les plus faibles énergies mesurées et au minimum 4% de fluctuations pour les énergies les plus importantes. De cette variation d'écart type, nous pouvons déduire que ces fluctuations ont deux principales origines, la fluctuation tir à tir de l'énergie laser et également une incertitude sur la mesure des faibles énergies.

On peut également observer une certaine "quantification" des énergies mesurées, dans le sens où les valeurs d'énergie en sortie du calorimètre sont espacées d'un certain pas fixe, ce qui est visible sur les valeurs possibles de l'énergie réfléchie pour $\theta = 8$ (figure III.2.4).

Ces mesures tir à tir de l'énergie avant la cellule et après le prisme nous permettent de déduire une valeur du coefficient de transmission global des milieux traversés. Pour chaque énergie réfléchie observée, nous calculons dans un premier temps la moyenne des énergies d'entrée et des énergies transmises. Le rapport de ces énergies nous permet d'en déduire le pourcentage de transmission en fonction de l'énergie mesurée sur la réflexion. Dans la suite nous considérerons dans les calculs le coefficient de transmission moyen $\tau_m = 54.7\%$.

III.2.2 Fluorescence induite par laser du xénon sur son niveau $6p'[^{3/2}]_2$

III.2.2.1 Rayonnement induit par l'excitation laser

III.2.2.1.a Signaux de fluorescence

Comme évoqué précédemment, les signaux de fluorescence sont de deux types. Il y a le rayonnement de fluorescence direct dont une des longueurs d'onde est 834 nm et les rayonnements de fluorescence indirects. Nous n'étudierons pas toutes les transitions radiatives indirectes possibles ; nous nous contenterons des raies d'émission pouvant être observées autour de la raie à 834 nm en utilisant le réseau le moins résolvant à notre disposition, celui à 150 traits/mm. Le diagramme d'énergie du xénon des niveaux électroniques mis en jeu dans les transitions de fluorescence observées, figure III.2.6, sont représenté en figure III.2.5.

Parmi toutes les raies que nous pourrions observer sur l'intervalle de longueurs d'onde expérimental (Tableau III.2.1), nous n'observons significativement que les quatre raies sur-

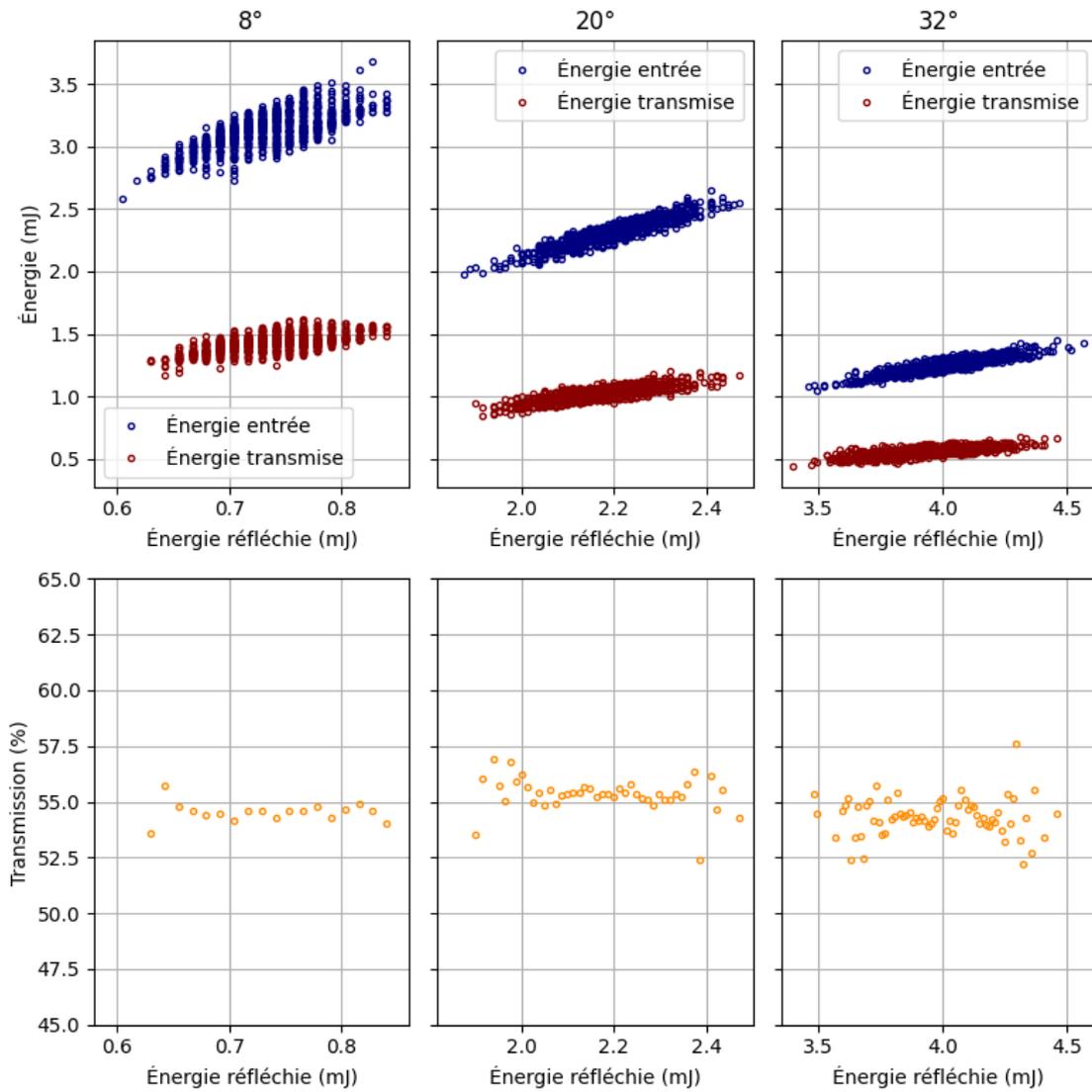


FIGURE III.2.4 – Énergie à l’entrée de la cellule de xénon et énergie transmise à travers la cellule pour une pression $P < 10^{-3}$ Pa en fonction de l’énergie mesurée sur la réflexion du système de prélèvement. Pourcentage de transmission de l’impulsion laser à travers la cellule.

lignées en rouge dans ce même tableau III.2.1. Parmi celles-ci, seule la raie à 834.91 nm est une raie de fluorescence directe. C’est la raie que nous cherchions à observer et dont l’intensité est donc directement reliée à la densité du niveau fondamental et aux propriétés de l’impulsion laser. Les trois autres sont des raies de fluorescence indirecte. Leur intensité dépend bien entendu également de l’excitation laser de manière similaire à la fluorescence directe, mais il faut en plus considérer les désexcitations collisionnelles état par état comme mentionné dans la description du modèle III.1.2. Dans la suite de cette étude, le signal de fluorescence expérimental d’une raie sera calculé par l’intégrale sous la courbe autour de sa longueur d’onde centrale.

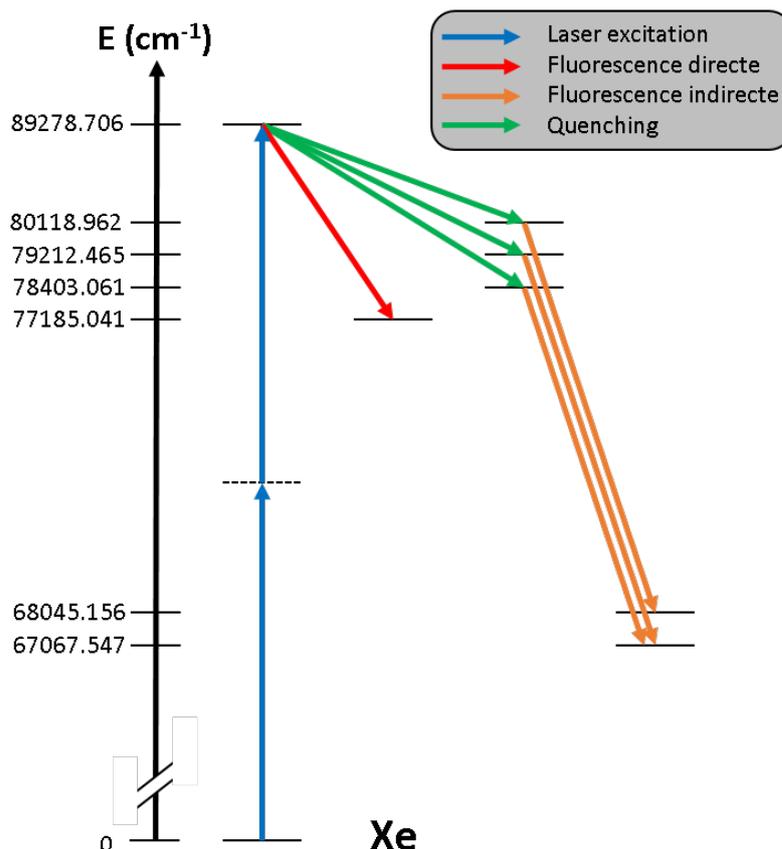


FIGURE III.2.5 – Diagramme d'énergie simplifié des niveaux électroniques du xénon mis en jeu dans les transitions radiatives observées expérimentalement.

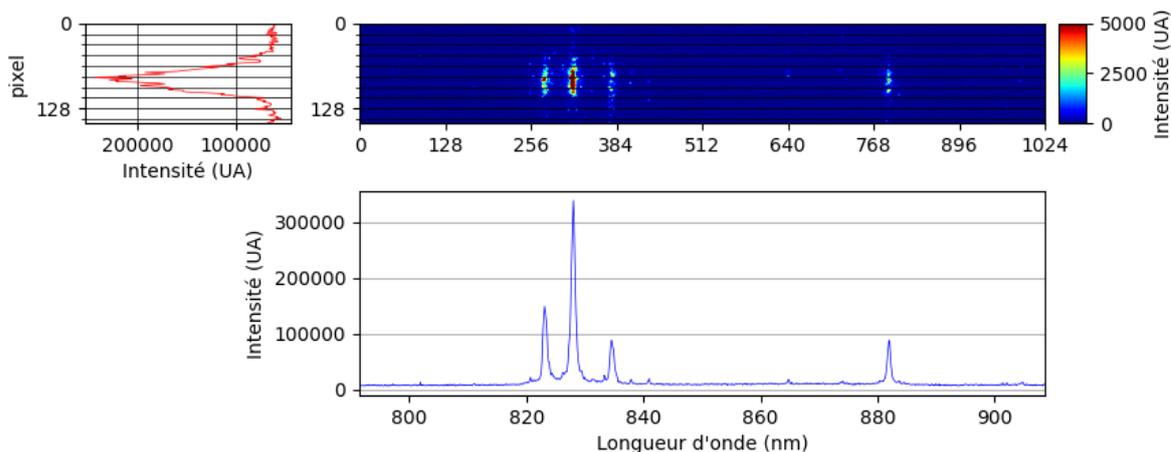


FIGURE III.2.6 – Image du signal de fluorescence obtenu pour une excitation du xénon à 224.311 nm et à 32 kPa. En bas le spectre calibré en longueur d'onde résultant de la somme sur la hauteur de la ROI et à gauche la répartition du signal sur la hauteur de la ROI

III.2.2.1.b ASE

Contrairement à l'image obtenue pour la fluorescence, dans l'image ASE (Figure III.2.7), les deux dimensions de l'image sont spatiales. La sélection de la longueur d'onde du rayon-

λ (nm)	A_{ki} (s^{-1})	E_i (cm^{-1})	E_k (cm^{-1})	Terme i	Terme k	J_i	J_k
823.389700	2.86×10^7	67067.547	79212.465	$2[3/2]^o$	$2[3/2]$	2	2
828.239200	3.69×10^7	68045.156	80118.962	$2[3/2]^o$	$2[1/2]$	1	0
834.911700	4.20×10^7	77185.041	89162.356	$2[1/2]^o$	$2[3/2]$	1	2
841.150100	3.06×10^6	67067.547	78956.031	$2[3/2]^o$	$2[3/2]$	2	1
882.183200	3.00×10^7	67067.547	78403.061	$2[3/2]^o$	$2[5/2]$	2	3
895.470900	8.10×10^6	68045.156	79212.465	$2[3/2]^o$	$2[3/2]$	1	2
904.793100	1.24×10^7	67067.547	78119.798	$2[3/2]^o$	$2[5/2]$	2	2

TABLEAU III.2.1 – Tableau des transitions radiatives du xénon sur la gamme de longueurs d’onde d’étude 800-910 nm. Sur fond rouge les 4 transitions observées et identifiées expérimentalement.

nement acquis est réalisée en premier lieu par le prisme Pellin-Broca puis par un filtre passe-bande centré à 840 nm pour s’assurer du bon réglage du prisme. De plus, une série de densités optiques est positionnée sur ce trajet optique afin de diminuer de manière importante le signal. Le facteur de transmission résultant à cette longueur d’onde ne peut pas être connu avec précision puisque nous travaillons à des longueurs d’onde légèrement en dehors de leurs gammes de performance idéale. Nous estimons ce facteur de réduction à 0.1%.

Comme pour le signal de fluorescence, le signal d’ASE sera le résultat de la sommation du signal mesuré sur tous les pixels de la ROI. Chaque image de ce type nous fournira donc un point de mesure de l’ASE pour une pression, une énergie laser et une longueur d’onde d’excitation données.

III.2.2.2 Évolution temporelle du signal de fluorescence

L’évolution temporelle du signal de fluorescence peut nous permettre d’accéder à des informations clés concernant la cinétique, l’influence des différents processus ayant lieu pendant l’excitation laser et la désexcitation qui s’en suit.

Pour réaliser cette étude nous devons changer grandement nos paramètres d’acquisition. En effet, nous devons réduire au maximum le temps d’ouverture du capteur pour ne capturer que le rayonnement sur des temps courts pour reconstruire la dynamique. Ceci engendre une diminution très importante du signal et nous ne pouvons donc plus nous permettre de n’acquérir que le signal provenant d’une impulsion laser unique. Pour cette série d’expériences et uniquement pour celle-ci, le nombre d’accumulations sur le capteur sera réglé à trente. Nous additionnerons donc le rayonnement provenant de trente excitations laser avant de décharger une fois le capteur.

Le temps d’exposition minimal de la caméra est fixé à 3 ns et nous décalerons le temps de début de l’acquisition de 1 ns entre chaque image. Nous avons donc des points espacés de 1 ns représentant le rayonnement émis par le xénon pendant 3 ns.

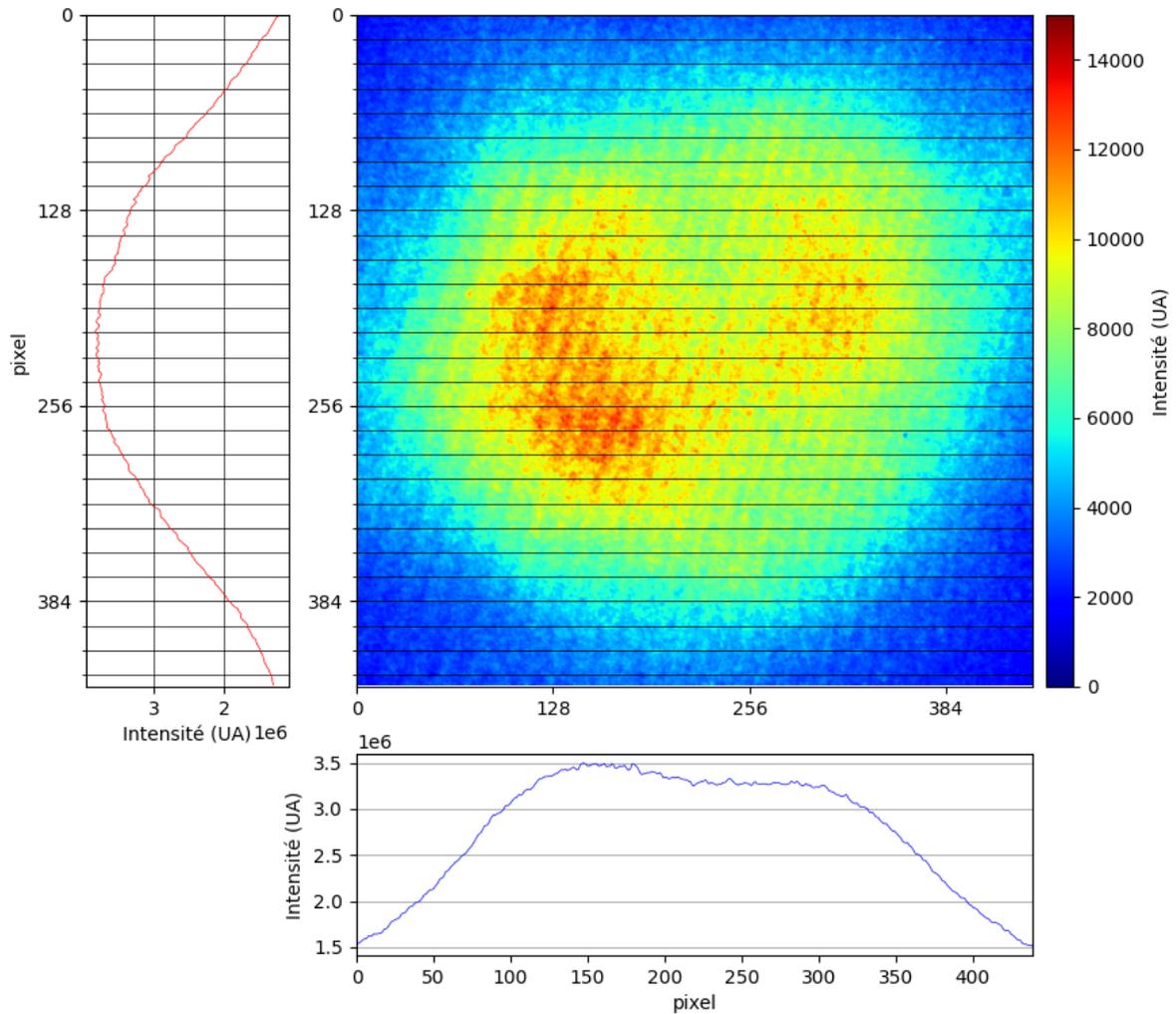


FIGURE III.2.7 – Image du signal d’ASE obtenue pour une excitation du xénon à 224.311 nm et à 32 kPa. En bas et à gauche, respectivement, la répartition du signal sur la largeur et la hauteur du capteur.

L’ensemble des résultats sont présentés en figure III.2.8. L’absence de calibration en luminance spectrale des images expérimentales ayant servis pour les profils temporels rend les comparaisons directes compliquées et ne permet pas d’en déduire des grandeurs absolues. La précision des données de base pour le calcul des collisions du xénon état par état ne permet pas un ajustement satisfaisant et la modification des 169 coefficients pour obtenir la combinaison permettant un ajustement satisfaisant n’a pas pu être réalisée ici avec ce modèle.

De ces résultats expérimentaux, en réalisant un ajustement avec une fonction analytique que nous détaillerons un peu plus loin, nous pourrions tout de même déterminer l’évolution de paramètres liés aux collisions non pas état par état mais globale pour les niveaux de départ des transitions étudiées. La fonction d’ajustement sera le résultat de la convolution d’une gaussienne représentant l’évolution temporelle du laser et d’une exponentielle décroissante pour simuler la désexcitation radiative et collisionnelle par une constante de

temps τ_{exp} (voir tableau III.2.2.

$$f_{ajust} = g_{laser}(t) \otimes \exp\left(\frac{-t}{\tau_{exp}}\right) \quad (\text{III.2.1})$$

Longueur d'onde (nm)	τ_{exp} (ns)		
	1000 Pa	2000 Pa	8000 Pa
834 nm	6.15	3.05	1.62
823 nm	15.39	10.56	6.64
828 nm	41.43	19.71	5.00
882 nm	16.36	8.81	1.68

TABLEAU III.2.2 – Constantes de temps de désexcitation collisionnelle et radiative des ajustements des profils temporels des raies de fluorescence pour les trois niveaux de pression étudiés

III.2.2.3 Mesure de l'élargissement spectral laser

Les balayages en longueur d'onde réalisés lors de ces séries d'expériences ne vont pas nous servir à déterminer la température ou la densité de xénon comme pour une mesure par fluorescence classique. Dans notre cas, ces deux grandeurs sont connues avec précision. Les différents ajustements que nous réaliserons avec le modèle de fluorescence nous permettrons en revanche de déterminer une grandeur connue avec une faible précision : la largeur spectrale du laser.

Les profils spectraux d'absorption obtenus expérimentalement lors de la série de mesures réalisées à $\theta = 8$ sont exposés en figure III.2.9. Avant même d'étudier quantitativement ces spectres, nous pouvons faire quelques observations. Les raies d'absorption ne sont pas symétriques et le sommet de la raie se déplace. En effet, les raies ont une demi-largeur à mi-hauteur supérieure vers les longueurs d'onde croissantes, demi-largeur qui augmente avec la pression.

Cela nous conduit donc à attribuer cet élargissement asymétrique à la pression du gaz. Cette source d'élargissement n'a pas été étudiée et n'est donc pas considérée dans notre modèle qui ne peut donc pas s'ajuster parfaitement avec l'augmentation de la pression. Nous verrons un peu plus loin la capacité de notre modèle à reproduire les spectres d'absorption expérimentaux à basse pression.

En plus de cet élargissement attribué à la pression, nous observons un déplacement du sommet de la raie qui augmente avec la pression. Afin de quantifier ces deux phénomènes nous avons construit un profil de raie asymétrique pouvant s'ajuster à nos résultats expérimentaux. Ce profil de raie est constitué de deux profils de Voigt, un pour chaque coté de la raie d'absorption. Leur jonction au sommet nous donne les courbes en trait plein de la figure III.2.9. Le profil de Voigt utilisé pour ces calculs est le profil de Voigt approché `voigt_profile` disponible dans la bibliothèque `scipy.special`.

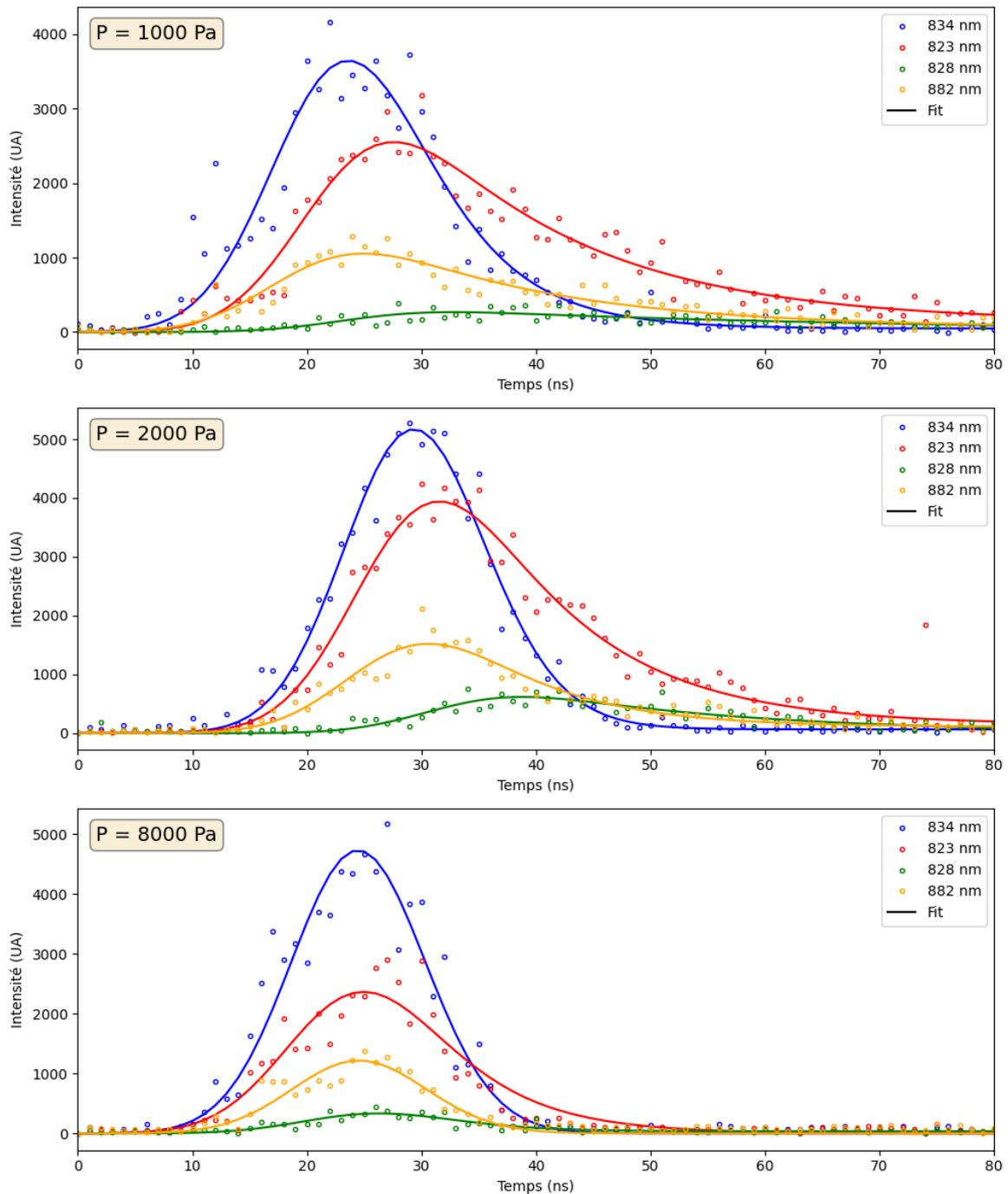


FIGURE III.2.8 – Profils temporels expérimentaux des raies de fluorescence observables pour trois niveaux de pression différents et leurs ajustements.

Pour quantifier le décalage du sommet de la raie $\Delta\lambda_{centre}$, nous devons déterminer la position du sommet de la raie expérimentale. Nous ne considérons pas le sommet comme étant le point le plus intense du profil. Nous ajustons sur les points constituant le sommet de la raie un polynôme de degré 2 ; la position du maximum de ce polynôme nous donne la position expérimentale du sommet du profil λ_{centre}^{exp} . Cette position du maximum est ensuite

utilisée pour le calcul des différents profils de Voigt. Finalement $\Delta\lambda_{centre}$ est obtenue par l'équation III.2.2 à partir de la longueur d'onde centrale théorique $\lambda_{centre}^{th} = 224.3099$ nm :

$$\Delta\lambda_{centre} = \lambda_{centre}^{exp} - \lambda_{centre}^{th} \quad (\text{III.2.2})$$

La figure III.2.10 expose, en fonction de la pression, d'une part, les élargissements des profils de Voigt à gauche et à droite du sommet de la raie d'absorption (graphique de gauche) et, d'autre part, l'évolution du décalage spectral du profil par rapport à la valeur théorique (graphique de droite). Les deux séries de mesures réalisées ici diffèrent par le réglage du système de prélèvement et donc par l'énergie entrant dans la cellule. Pour $\theta = 8^\circ$, l'énergie moyenne est de $E_m = 2.5$ mJ et, pour $\theta = 32^\circ$, l'énergie moyenne est de $E_m = 0.8$ mJ. Nous pouvons, en première approximation et compte tenu des résultats présentés en figure III.2.10, considérer que l'élargissement de la raie d'absorption est linéaire avec la pression :

$$\Gamma_V = aP + \Gamma_{V,0} \quad (\text{III.2.3})$$

Les résultats de ces ajustements sont présentés dans le tableau III.2.3. Ces résultats rendent compte des élargissements totaux des profils de Voigt; cela tient donc compte de la largeur spectrale du laser et de l'élargissement Doppler. Ces deux sources d'élargissement sont constantes au cours de nos expériences; elles n'interviennent donc que dans la valeur de la constante $\Gamma_{V,0}$ (équation III.2.3).

Le déplacement spectral de la raie en fonction de la pression suit également une évolution linéaire. Le décalage spectral peut être estimé à 2.17 pm/bar et à 1.87 pm/bar pour respectivement $\theta = 8^\circ$ et $\theta = 32^\circ$, ce qui laisse supposer une influence de l'énergie d'excitation sur ce décalage spectral.

Les travaux de Meindl *et al* [59] sur la TIPS (Two-photon induced polarization spectroscopy) ont mis en lumière les mêmes phénomènes d'élargissement et de déplacement de la raie d'absorption à deux photons du xénon $7p [1/2]_0$. Dans leur cas, avec une méthode d'estimation différente, ils mesurent un élargissement de 1.475 pm/bar et un déplacement de 0.8425 pm/bar. Les valeurs d'élargissement sont à comparer à nos valeurs d'élargissement à gauche qui valent 1.82 pm/bar et 1.49 pm/bar. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeurs, la comparaison ne peut aller plus loin en raison des différences concernant l'excitation laser, le contrôle de la polarisation ainsi que la méthode de mesure de l'asymétrie de la raie.

Γ_V	8°		32°	
	Gauche	Droite	Gauche	Droite
a (pm/bar)	1.82	10.2	1.49	6.16
$\Gamma_{V,0}$ (pm)	5.14	4.89	5.35	5.42

TABLEAU III.2.3 – Paramètres d'ajustement linéaire d'élargissement asymétrique de la raie d'absorption.

La valeur de $\Gamma_{V,0}$ correspond à l'élargissement du profil de Voigt lorsque la pression tend vers 0, c'est à dire lorsque l'élargissement de pression est négligeable. Cela correspond

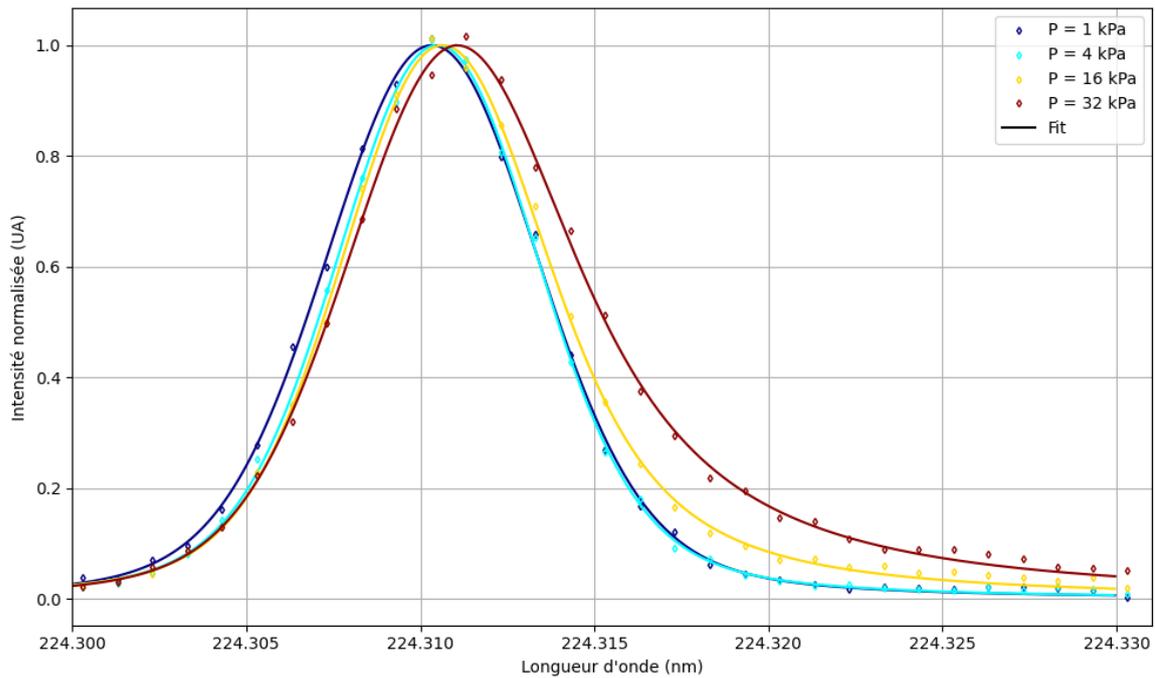


FIGURE III.2.9 – Profils spectraux d’absorption expérimentaux obtenus avec $\theta = 8$ et pour quatre niveaux de pression avec leur ajustement par des profils de Voigt asymétriques.

à la combinaison de l’élargissement Doppler et à l’élargissement laser. À la température de travail $T=300$ K, l’élargissement Doppler $\Gamma_{Dop} = 0.14$ pm. Nous obtenons donc, en utilisant les valeurs de $\Gamma_{V,0}$ du tableau III.2.3, une estimation de la largeur laser à $\Gamma_{Laser}=5$ pm. Cette valeur est bien supérieure à la valeur constructeur. Cela s’explique par une défaillance du système d’injection du laser de pompe qui impose donc sa largeur spectrale lors de l’étape de mixage. Cette valeur est tout à fait cohérente avec la valeur de l’élargissement laser du laser de pompe en l’absence d’injection qui vaut 100 cm^{-1} .

En injectant cette valeur d’élargissement laser dans le modèle et en ajoutant la contribution symétrique de la pression au profil d’absorption, nous obtenons les profils de raie des figures III.2.11 et III.2.12. Nous observons à basse pression que les deux modèles permettent un bon ajustement et que seul notre laser contribue à l’élargissement de la raie. En revanche à $P=32$ kPa, aucun des modèles testés ne permet de reconstruire la raie d’absorption.

Il sera donc par la suite important d’implémenter dans le modèle un profil de dispersion responsable de la dissymétrie du profil de raie et du déplacement observé. Nous pourrions nous appuyer sur les travaux de Meindl *et al* [59] sur l’influence de la polarisation du laser sur l’absorption à deux photons du xénon.

III.2.2.4 Influence de la pression

La méthode utilisée pour les mesures de densité par fluorescence induite par laser nous amène à supposer entre autres que le signal de fluorescence est proportionnel à la densité de

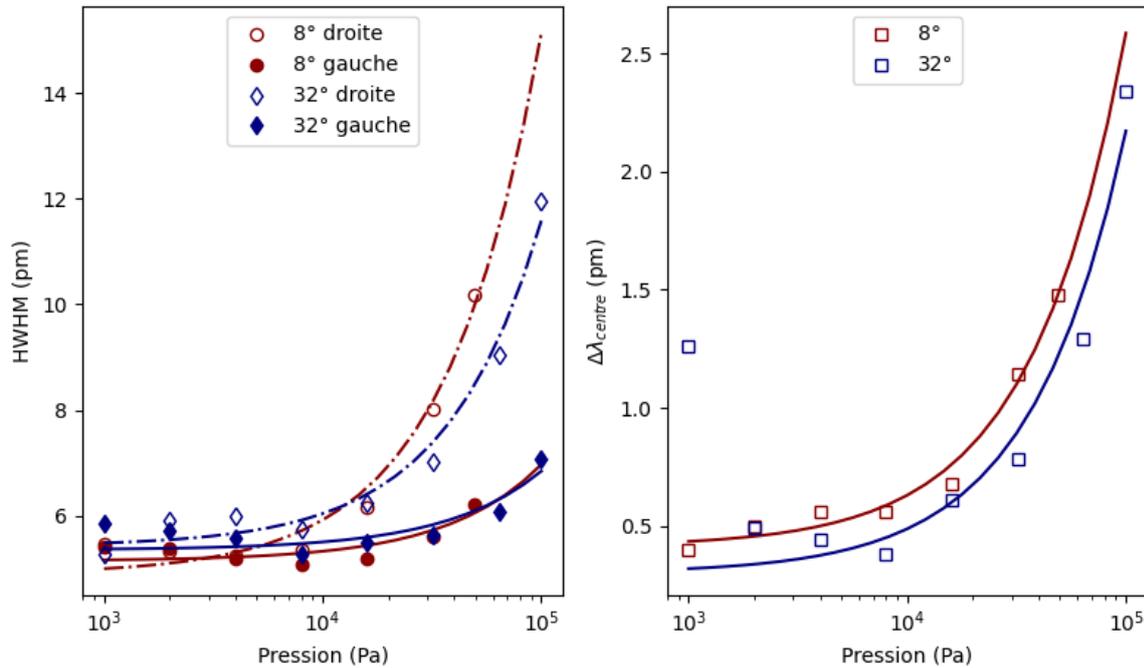


FIGURE III.2.10 – Demi-largeurs à mi-hauteur et décalages spectraux des profils de Voigt asymétriques calculés pour $\theta = 8^\circ$ et $\theta = 32^\circ$ et pour toutes les pressions entre 1 kPa et 100 kPa. En traits pleins et pointillés, les ajustements par des fonctions linéaires.

l'espèce cible comme expliqué en détails dans la section I.2.2.4. Pour rappel, avec cette hypothèse nous pouvons déduire la densité d'une espèce à partir de son signal de fluorescence et le signal de fluorescence obtenu avec une densité connue.

La figure III.2.13 représente en échelle logarithmique les évolutions des différents signaux mesurables, fluorescence, ASE et énergie laser, en fonction de la pression et de l'énergie laser incidente. De ces courbes nous pouvons facilement observer, sans analyse supplémentaire, qu'il n'y pas de proportionnalité entre le signal de fluorescence et la densité de xénon dans la cellule. En effet en augmentant la pression de xénon au delà de 10⁴ Pa on observe une diminution des signaux de fluorescence.

À la suite de l'excitation laser menant au phénomène de fluorescence, deux modes de désexcitation entrent en compétition, la désexcitation radiative et la désexcitation collisionnelle. Les deux sont proportionnelles à la densité du niveau de départ mais la partie collisionnelle dépend également de la densité du partenaire de collision comme le montre l'équation III.1.12. Pour la suite des explications, on considérera que la densité du partenaire de collision n_M est égale à la densité totale du gaz n_{tot} , cela revient à faire l'hypothèse que le taux de collision ne dépend pas de l'état d'excitation du partenaire de collision.

À basse pression $P < 10$ Pa, la désexcitation par collisions est négligeable devant le rayonnement, on peut donc considérer que le rayonnement est la seule source de désexcitation restante. Le coefficient d'Einstein d'émission spontanée est donc le coefficient de proportionnalité entre la densité de xénon et le rayonnement émis.

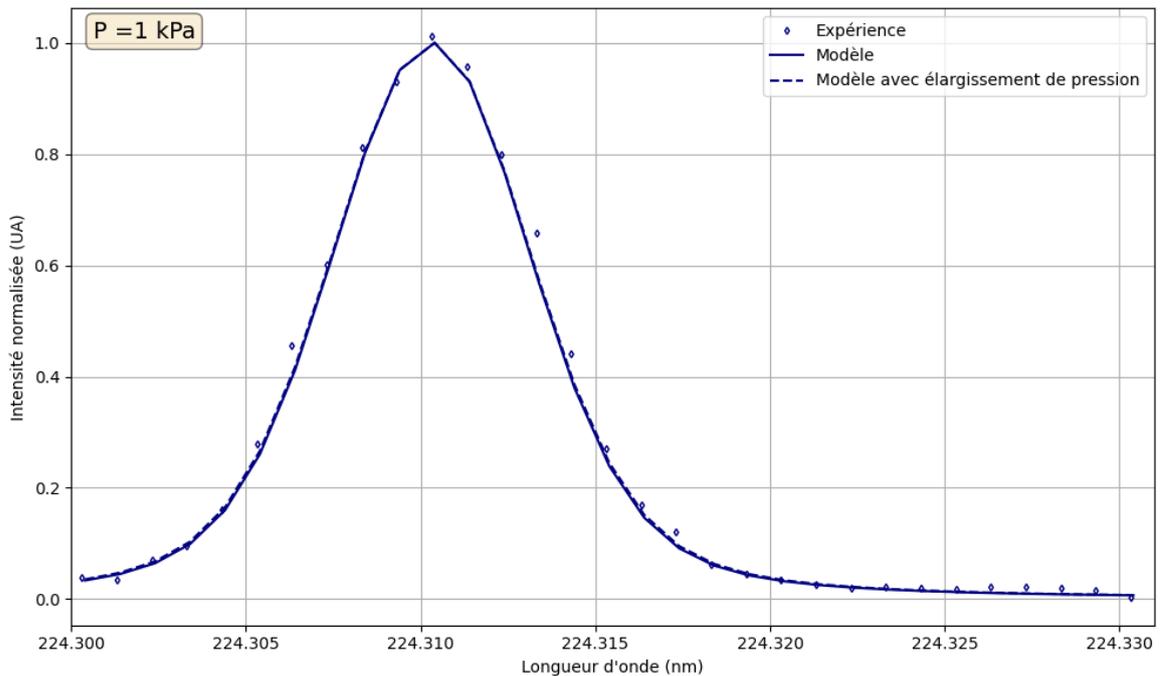


FIGURE III.2.11 – Profils d’absorption laser expérimental et numériques à 1 kPa avec élargissement de pression pris en compte ou non

Pour des pressions $P > 10^4$ Pa, on observe, sur les résultats expérimentaux (figure III.2.13) et numériques (figure III.2.14), une décroissance du signal avec l’augmentation de la densité de xénon ce qui n’est pas possible à expliquer avec l’approximation utilisée usuellement I.2.17.

Lorsque la densité en xénon augmente, tout étant égal par ailleurs, cela engendre une augmentation proportionnelle du flux de particules passant de l’état fondamental à l’état excité. Avec l’augmentation de la pression, c’est également la densité du partenaire de collision qui augmente jusqu’à ce que le taux de désexcitation radiatif et le taux collisionnel soit du même ordre de grandeur, ou même que le rayonnement devienne négligeable à partir d’un certain seuil de pression. Le schéma de désexcitation par collisions devient progressivement le schéma privilégié et le rayonnement émis décroît avec la pression.

Un autre phénomène s’ajoute pour expliquer cette diminution : comme nous l’avons vu dans une section précédente consacrée à l’élargissement spectral de la raie d’absorption, l’élargissement dû à la pression est non négligeable et augmente avec la pression. L’augmentation de la largeur à mi-hauteur du profil d’absorption avec la pression implique la diminution du flux de particules excitées par le laser. La population du niveau excité diminuant avec la pression, le rayonnement de fluorescence est donc également impacté.

Utilisons le modèle de fluorescence pour vérifier si l’influence de ces deux processus sur les signaux de fluorescence est bien celle énoncée ci-dessus. Pour cela nous allons réaliser trois calculs dans des conditions similaires mais où les processus étudiés seront retirés un à un pour en étudier l’influence à la fois sur le signal de fluorescence direct à 834 nm et sur l’absorption laser en analysant l’énergie transmise. Les résultats sont rassemblés sur la

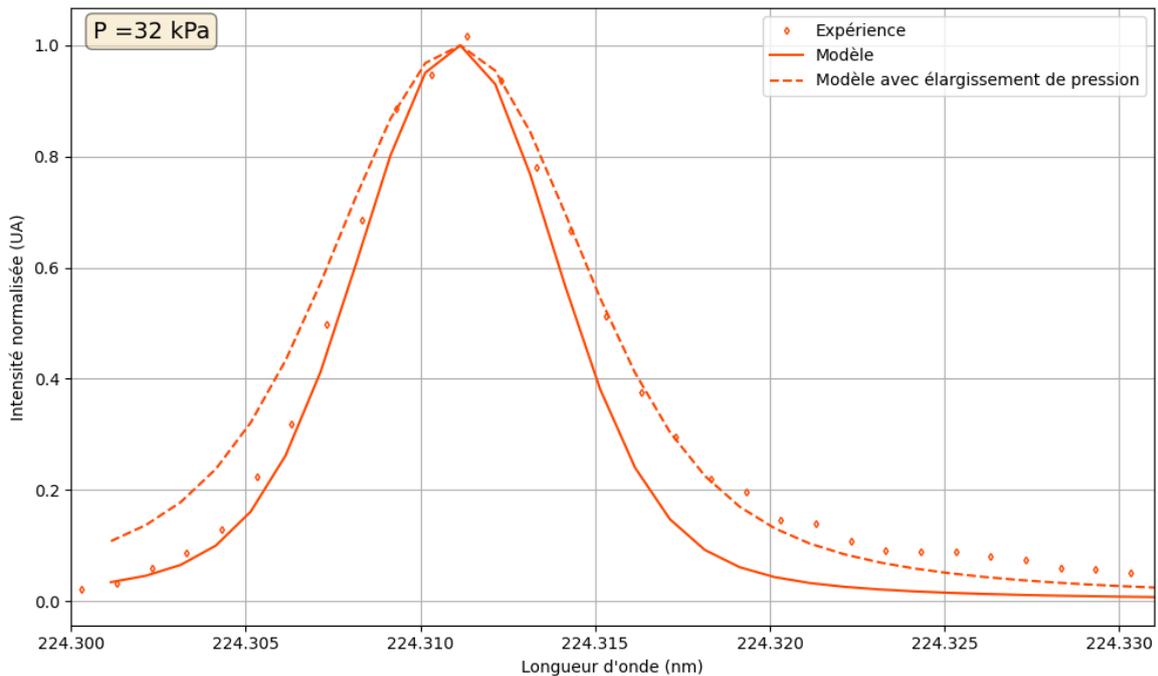


FIGURE III.2.12 – Profils d’absorption laser expérimental et numériques à 32 kPa avec élargissement de pression pris en compte ou non

figure III.2.14. Le nom des courbes en légende correspond au phénomène pris en compte dans le calcul, "Np" signifiant que la contribution de la pression sur l’élargissement spectral est pris en compte.

Nous pouvons observer comme attendu qu’en l’absence de collisions ou à basse pression $P < 10 Pa$, il y a linéarité du signal de fluorescence avec la densité de xénon. Pour des pressions moyennes $10 Pa < P < 1000 Pa$, la non-linéarité du signal de fluorescence peut être entièrement imputable aux collisions qui deviennent, pour ces niveaux de pression et pour le xénon, non négligeables alors que l’influence de la modification de l’élargissement de la raie d’absorption reste ici négligeable. Il est important de noter ici que l’influence de l’élargissement de pression sur les signaux de fluorescence est grandement dépendante des autres sources d’élargissement. Par exemple, avec une largeur spectrale laser plus petite, l’influence de la pression apparaît à une pression plus faible. Alors qu’avec une température plus importante et donc avec un élargissement Doppler plus important également, l’influence de la pression apparaît à des pressions plus élevées.

En ce qui concerne l’énergie transmise en fonction de la pression, qui nous donne une mesure de l’énergie absorbée par le milieu lors de l’excitation laser, on observe que les collisions lourd-lourd n’ont aucune conséquence sur l’absorption de l’impulsion laser par le milieu puisque les courbes avec ou sans les collisions sont confondues. En revanche, l’augmentation significative de l’élargissement de la raie d’absorption à haute pression influence grandement l’énergie absorbée.

C’est donc bien la combinaison de ces deux phénomènes qui permet d’expliquer l’allure de l’évolution des signaux de fluorescence avec la pression.

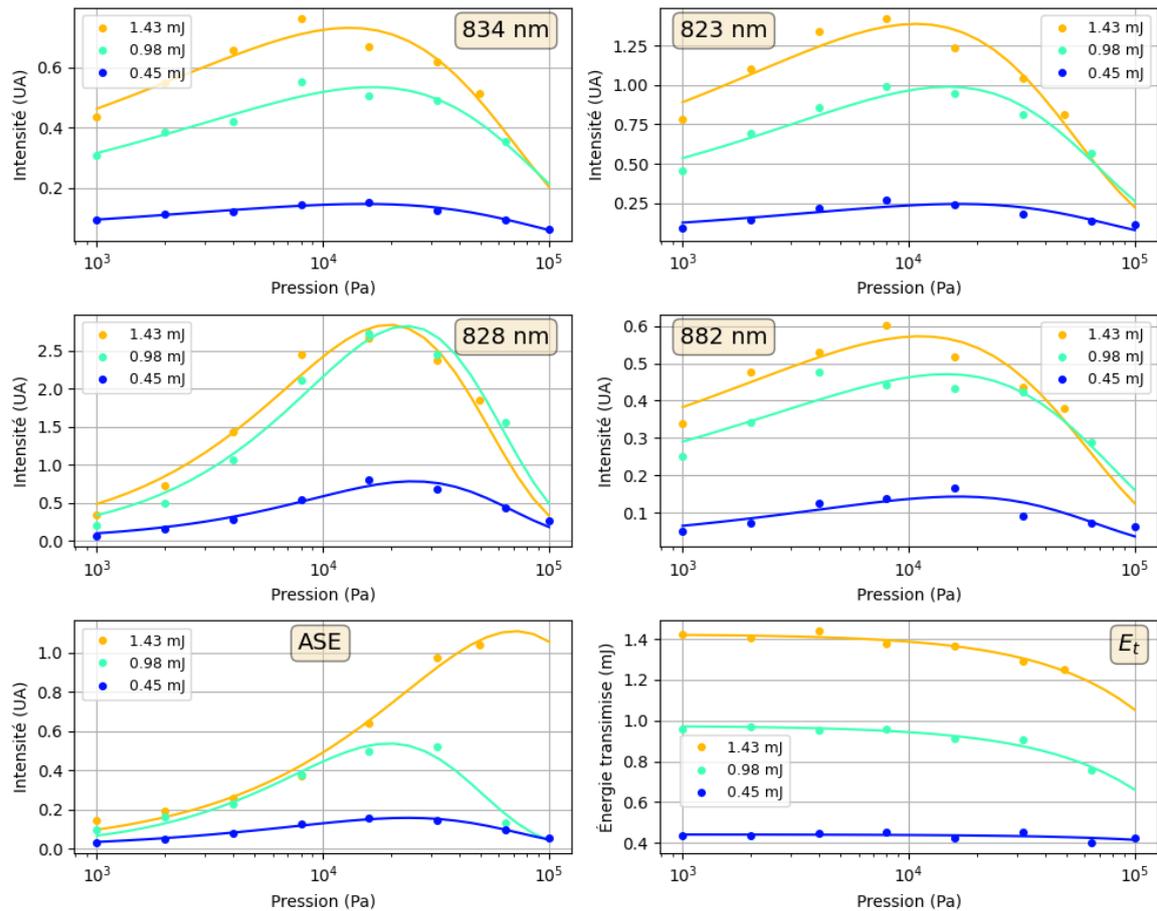


FIGURE III.2.13 – Évolution des différents rayonnements mesurés en fonction de la pression et de l'énergie laser

Intéressons nous maintenant à la comparaison directe entre les résultats expérimentaux présentés dans cette section et les calculs du modèle de fluorescence développé ici.

La calibration en intensité des signaux de fluorescence expérimentaux n'ayant pas pu être réalisée, les résultats expérimentaux ne sont pas exprimés en luminance. Il nous est donc impossible de réaliser une comparaison directe entre ces signaux qui ne sont pas dans une unité comparable. La figure III.2.15 représente la comparaison en unité arbitraire des résultats expérimentaux et numériques. Comme exposé précédemment, l'allure des courbes suit la même tendance sans toutefois coller à la perfection. Les valeurs numériques des taux collisionnels pour le xénon utilisées dans le modèle semble une fois de plus manquer de précision pour obtenir un ajustement convenable. Les différents résultats présentés dans ce chapitre vont permettre dans la suite de converger vers des valeurs numériques plus proches de la réalité.

Pour ce qui concerne les mesures d'énergie transmise, il n'y a ici aucun problème de calibration de nos calorimètres, la comparaison directe entre le modèle et l'expérience est donc possible, cette comparaison est présentée en figure III.2.16. En effet, tant que nous sommes loin de la saturation de la transition d'excitation à deux photons (c'est à dire de

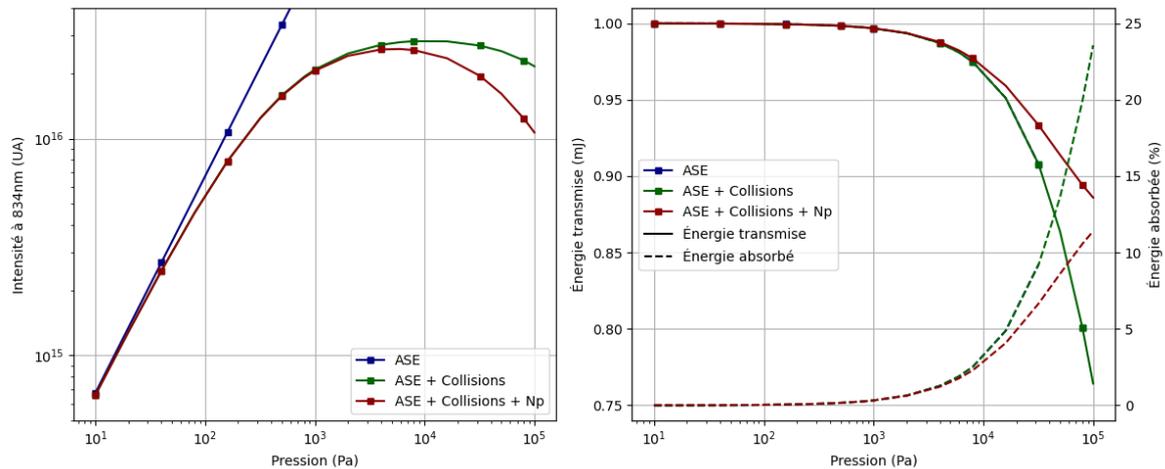


FIGURE III.2.14 – Influence des collisions et de la pression sur les signaux de fluorescence et énergies transmises calculées par le modèle de fluorescence induite par laser du xénon pour une impulsion laser d'énergie $E=1$ mJ

l'inversion de population) l'énergie absorbée par le milieu est uniquement relié à la densité du niveau fondamental et à la section efficace $\sigma^{(2)}$. La bonne précision de la mesure de ces grandeurs nous amène à une reproduction fidèle des résultats expérimentaux par le modèle.

Pour conclure ce chapitre, la comparaison du modèle de fluorescence avec l'expérience nous a permis de relever des besoins de développement complémentaire pour mieux reproduire certaines conditions (par exemple l'élargissement à haute pression), mais également des besoins de données de base (collisions états par états). Les principaux enseignements restent tout de même la capacité des modèles à prévoir et reproduire les résultats expérimentaux, comme dans le cas du xénon. Même si le résultat n'est pas celui qui était attendu, le balayage en longueur d'onde réalisé sur le xénon à 300 K nous a permis de déterminer la largeur spectrale du laser, qui est et reste une grandeur difficilement mesurable. De plus, l'élargissement de pression est souvent négligé mais les calculs et les expériences menés dans ce chapitre ont permis de mettre en lumière l'intérêt de le prendre en considération. La prise en compte, dans le modèle de l'oxygène atomique OTALIF, des phénomènes tels que la photo-dissociation et le couplage avec compoEQ pour le calcul des densités des partenaires de collision rend le modèle prêt à une comparaison avec l'expérience.

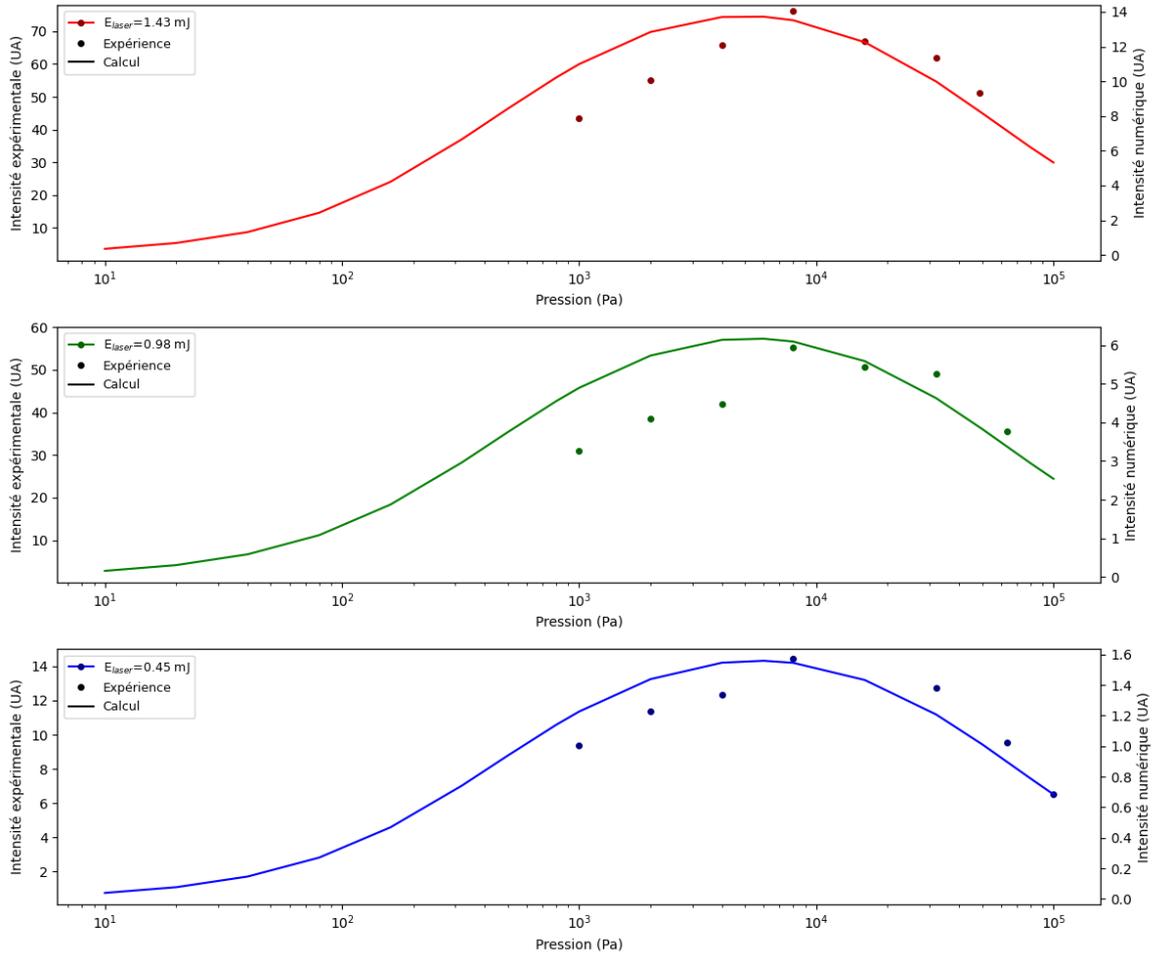


FIGURE III.2.15 – Comparaison des signaux de fluorescence à 834 nm du xénon calculés et expérimentaux pour trois énergies laser incidentes en fonction de la pression de xénon

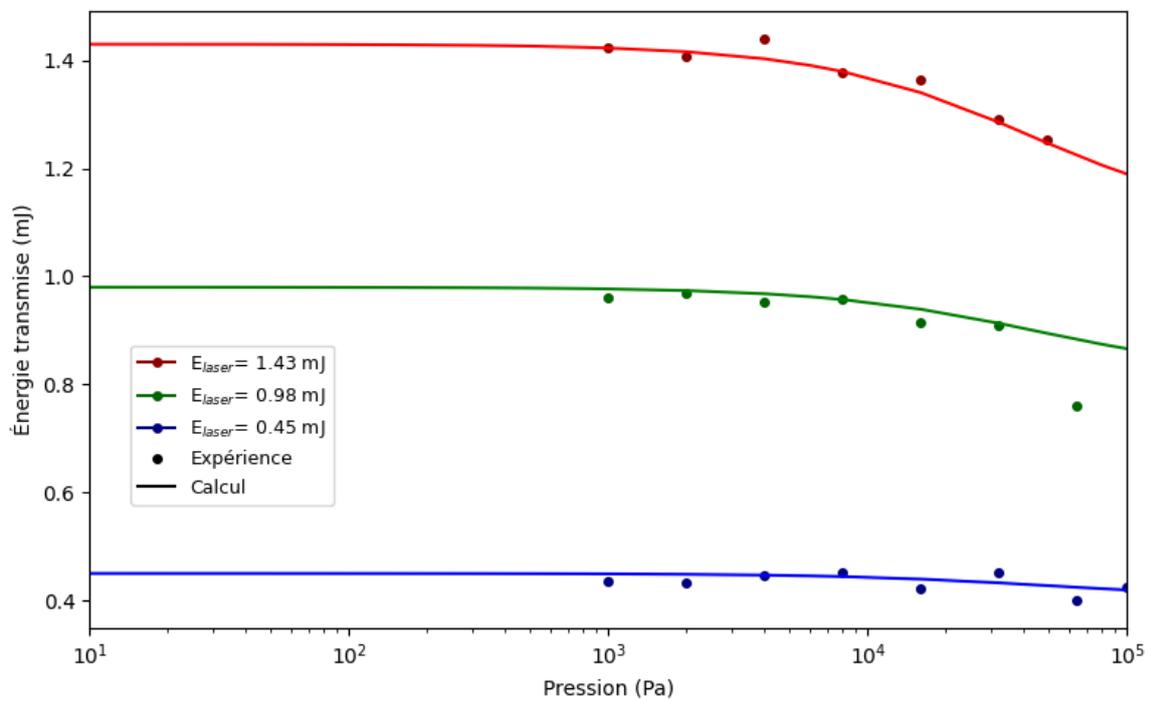


FIGURE III.2.16 – Comparaison des énergies transmises après fluorescence du xénon pour trois énergies laser incidentes en fonction de la pression de xénon

Quatrième partie

Exposition d'alliages fer-nickel à des conditions de rentrée atmosphérique

CHAPITRE IV.1

CADRE, OBJECTIFS ET PROTOCOLES

IV.1.1 Étude menée	103
IV.1.1.1 Objectif	103
IV.1.1.2 Dispositif expérimental	103
IV.1.1.3 Protocole expérimental	104

Résumé : Ce chapitre est le chapitre introductif de l'étude en laboratoire de la dégradation de deux alliages fer-nickel lors d'une rentrée atmosphérique. Nous détaillerons dans ce chapitre le contexte global dans lequel ces expériences ont eu lieu puis le protocole complet de l'étude menée dans cette partie.

IV.1.1 Étude menée

IV.1.1.1 Objectif

L'objectif de cette étude est d'étudier pour une condition plasma donnée, l'évolution de la dégradation et en particulier de l'oxydation des deux matériaux d'intérêt que sont l'Invar 36 et l'Inconel 718. Nous devons donc mettre en place des méthodes de suivi de la cinétique d'oxydation. Pour les expériences futures, nous couplerons toutes ces mesures avec la fluorescence induite par laser, afin de suivre en particulier l'oxygène atomique.

IV.1.1.2 Dispositif expérimental

Les expériences présentées dans cette partie vont mettre en œuvre le dispositif SOUPLIN pour la création du plasma ainsi que le porte-échantillon mobile présenté précédemment dans la section I.1.2.3. Le schéma IV.1.1 présente le dispositif expérimental mis en place

autour de SOUPLIN pour la spectroscopie d'émission et la fluorescence induite par laser.

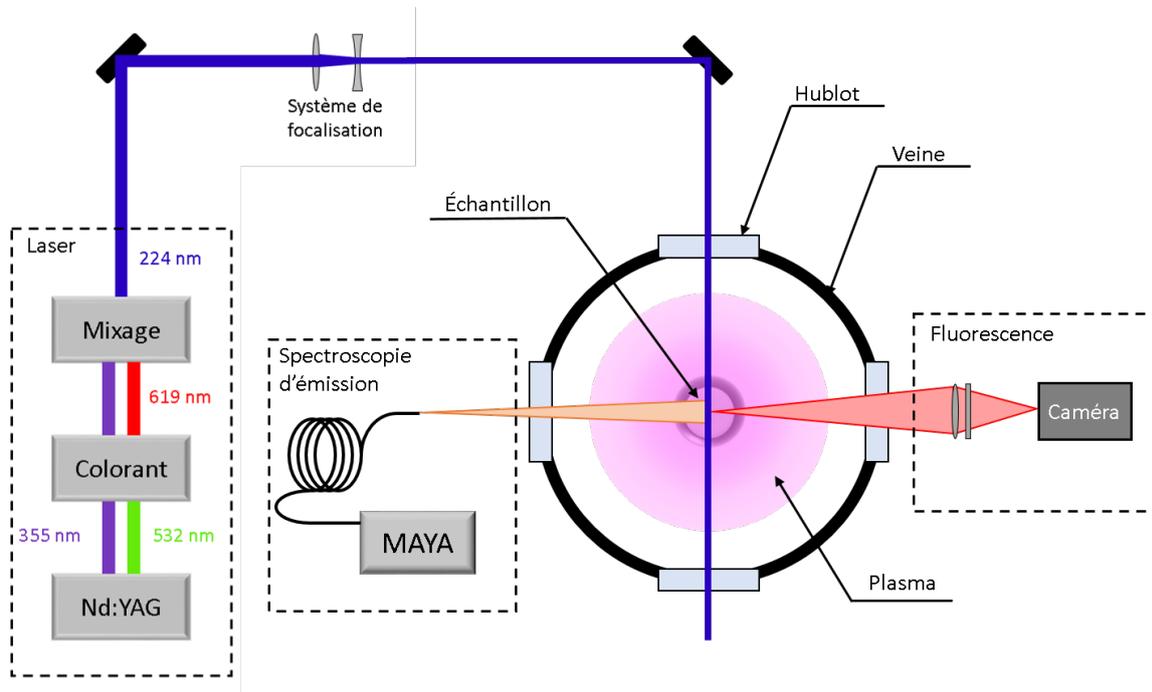


FIGURE IV.1.1 – Schéma du dispositif optique expérimental

IV.1.1.3 Protocole expérimental

Cette série d'expériences étant à la base une série exploratoire, de nombreux points du protocole seront à revoir et à améliorer, nous les détaillerons à la fin de cette partie avec les conclusions.

Pour étudier la cinétique d'oxydation de nos matériaux, nous avons choisi de fixer les conditions plasma. Toutes les expériences menées le seront à $P \approx 1500 Pa$ et avec une enthalpie massique $h = 7.5 MJ.kg^{-1}$ pour des temps d'exposition allant de 30s à 90s. Les échantillons sont des disques de diamètre avant 26.5 mm biseauté avec un angle de 30° correspondant aux diamètres intérieur du porte échantillons et de la face avant de la coiffe en *SiC*.

Deux types de mesures seront effectuées, des mesures dites *in situ* qui auront lieu pendant l'exposition des échantillons au plasma et des mesures dites *ex situ* qui seront menées sur les échantillons après les expositions.

Les mesures *in situ* auront pour objectif principal le suivi temporel de l'oxydation par la mesure de la température de l'échantillon et l'évolution du spectre d'émission. Pour le suivi de la température de l'échantillon nous disposons, comme nous l'avons vu précédemment, d'un thermocouple au sein du porte échantillon qui relève la température de la face arrière de l'échantillon toute les 200 ms.

Nous avons ensuite fait le choix de suivre par spectroscopie d'émission optique l'en-

semble du rayonnement visible à l'aide d'un spectromètre large bande (200 nm-900 nm) MAYA2000 de *Ocean Insight*. L'utilisation de ce genre de spectromètre, qui possède une faible résolution spectrale, est loin d'être idéale pour les mesures quantitatives mais offre la possibilité d'observer l'ensemble du spectre visible en une seule acquisition. Ce spectromètre nous permet donc d'observer et ensuite de choisir la ou les bandes spectrales intéressantes à suivre lors des expériences futures.

Cette série étant exploratoire, toutes les méthodes de suivi *in situ* n'ont pas été mises en place pour toutes les expositions. Le tableau IV.1.1 résume l'ensemble des conditions expérimentales testées lors de cette série d'expériences. Comme le montre le tableau IV.1.1, seul le temps d'exposition a été modifié afin d'obtenir des informations concernant la cinétique d'oxydation de ces alliages.

	Invar 36		Inconel 718		
	Inv_1	Inv_2	Inco_1	Inco_2	Inco_3
U_a (kV)	6	6	6	6	6
I_a (A)	6.0	6.0	6.0	6.1	6.0
P (mbar)	14.4	14.3	14.1	14.1	14.5
t_{expo} (s)	30	45	30	60	90
Température	Non	Oui	Oui	Oui	Oui
Spectroscopie	Non	Oui	Non	Non	Oui

TABLEAU IV.1.1 – Conditions expérimentales testées, identification des échantillons et des moyens de suivi *in situ* disponibles

CHAPITRE IV.2

OXYDATION EN MILIEU PLASMA DE L'INCONEL 718 ET DE L'INVAR 36

IV.2.1	Mesure <i>in situ</i>	107
IV.2.1.1	Spectroscopie d'émission large bande devant l'Inconel 718	107
IV.2.1.2	Fluorescence induite par laser de l'oxygène dans la couche limite plasma-Invar 36	109
IV.2.2	Mesure <i>ex situ</i>	113
IV.2.2.1	Microscopie électronique à balayage	113
IV.2.2.2	Diffraction de rayons X	116
IV.2.3	Oxydation de l'Invar 36 et de l'Inconel 718 au laboratoire PROMES	118
IV.2.3.1	Évolution du protocole expérimental	119

Résumé : Ce chapitre est dédié à l'étude de l'oxydation des matériaux d'intérêt soumis à un plasma de rentrée atmosphérique. Les deux alliages étant proches du point de vue de leur composition beaucoup d'observations et d'analyses sont valables pour les deux matériaux et peu de différences sont parfois observables. Les résultats des analyses *in situ* et *ex situ* nous permettent de tirer quelques conclusions et de faire évoluer le protocole expérimental pour le futur.

IV.2.1 Mesure *in situ*

IV.2.1.1 Spectroscopie d'émission large bande devant l'Inconel 718

Pour rappel, trois temps d'exposition des échantillons d'Inconel 718 au plasma de rentrée atmosphérique ont pu être testés avec, pour chacune de ces mesures, la mesure de la température à l'arrière de l'échantillon et uniquement une mesure par spectroscopie d'émis-

sion large bande pour le temps d'exposition maximal. L'Inconel 718 est l'alliage étudié le plus complexe du point de vue de sa composition : $\text{Ni}_{53}\text{Fe}_{19}\text{Cr}_{19}\text{MoTiNb}$.

Le spectre d'émission évolue rapidement durant les premiers instants d'exposition au plasma, nous allons nous concentrer dans un premier temps sur les 25 premières secondes d'exposition. La figure IV.2.1 met en évidence trois spectres à des moments caractéristiques, pendant que la figure IV.2.2 donne l'évolution temporelle de l'intensité de raies de référence pour chaque élément ainsi que la température mesurée par le thermocouple à l'arrière de l'échantillon. Pour ce suivi nous avons sélectionné le triplet à 777 nm pour O, la raie à 872 nm pour N, à 535 nm pour Cr et les doublet à 589 nm et 770 nm respectivement pour Na et K.

À $t = -10s$ (avant l'entrée de l'échantillon dans le plasma, nous observons le spectre d'émission propre du plasma dont l'émission est purement moléculaire. Nous pouvons identifier trois systèmes caractéristiques des plasmas d'air par longueurs d'onde croissantes : le système γ de NO, le second système positif et le premier système positif de N_2 .

Dès l'instant où l'échantillon entre en interaction avec le plasma ($t = 1s$), le spectre est grandement modifié. Tout d'abord se produit l'augmentation nette du signal des systèmes moléculaires ainsi que l'apparition des raies atomiques de l'azote et de l'oxygène (triplet à 777 nm et triplet à 844 nm) dans le rouge et le proche IR. L'augmentation du signal peut s'expliquer par une augmentation de la dimension du plasma sur l'axe optique due à la présence d'un obstacle, le porte-échantillon, dans le plasma. L'apparition des raies atomiques est le signe de l'augmentation de la température d'excitation électronique du plasma à l'approche de l'échantillon. L'intensité des raies de l'oxygène et de l'azote reste constante au cours du temps, ce qui témoigne de la stabilité du plasma.

À $t = 26s$, toutes les raies observables durant l'exposition de l'échantillon d'Inconel au plasma sont présentes. Tout d'abord, nous pouvons identifier deux doublets caractéristiques de la présence d'une part de sodium Na, doublet résonnant à 589 nm et d'autre part de potassium K, doublet résonnant à 766 nm et 770 nm. Ces espèces ne sont pas présentes même sous forme de trace dans la composition de l'Inconel ou dans la composition du gaz utilisé. L'évolution de l'intensité de ses deux doublets au cours du temps (Figure IV.2.2) montre une diminution de la quantité de Na et K aux temps longs. Toutes ces observations vont donc dans le sens d'une identification de ces espèces comme polluants présents à la surface de notre échantillon. Ces espèces ont pu être déposées par la manipulation des échantillons et à la non préparation spécifique des échantillons après leur découpe par des manoeuvres d'usinage. Enfin de nombreuses raies attribuables au chrome Cr sont observables à partir de $t = 12s$. Leur présence est attendue puisque le chrome fait partie des espèces majoritaires de l'Inconel.

Le diagramme d'Ellingham présenté en figure IV.2.4 donne la variation d'enthalpie libre standard de formation d'un oxyde en fonction de la température. Au-dessus de la droite se situe le domaine de prédominance de l'oxyde et en dessous celui du métal. Lorsqu'un matériau est constitué de plusieurs métaux, celui dont la courbe est en dessous des autres est le réducteur préférentiel. C'est donc ce métal qui s'oxyde en premier. Dans le cas de l'Inconel, le chrome va s'oxyder préférentiellement selon la réaction IV.2.1 pour former $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$. En présence d'oxygène atomique, $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ peut s'oxyder pour former en phase

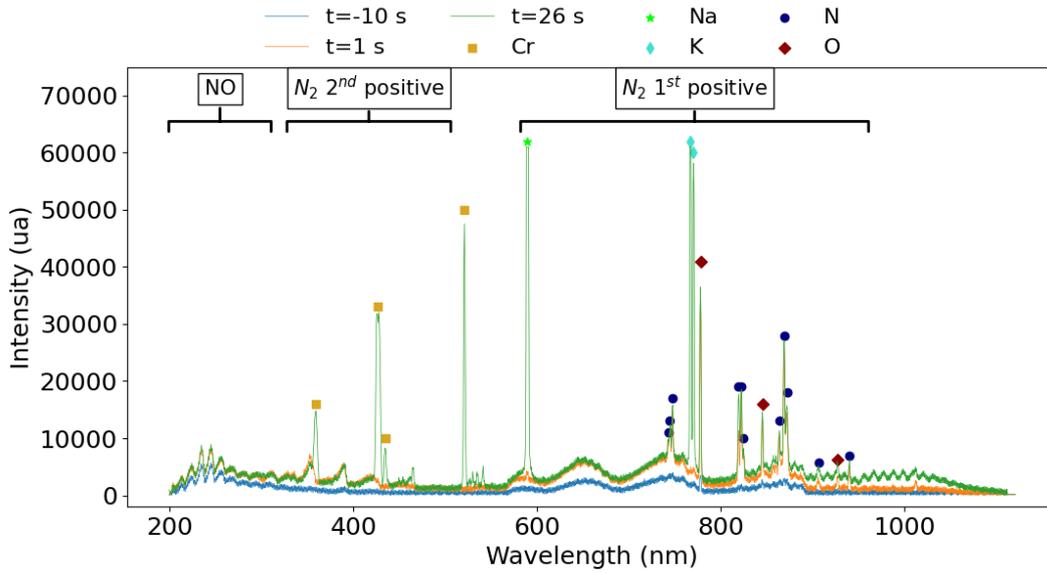
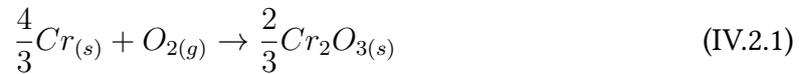


FIGURE IV.2.1 – Spectres d'émission large bande de la couche limite devant un échantillon d'Inconel 718.

gaz $CrO_{3(g)}$ pour des température supérieures à 500 K [68]. Ceci est cohérent avec nos observations expérimentales. La raie la plus intense du chrome commence à devenir visible lorsque la température de l'échantillon atteint environ 500 K à $t=12s$.



IV.2.1.2 Fluorescence induite par laser de l'oxygène dans la couche limite plasma-Invar 36

La spectroscopie d'émission devant les échantillons d'Invar 36 ($Fe_{64}Ni_{36}$) ne présente pas de raies métalliques détectables permettant un suivi de l'oxydation, seules les raies atomiques et moléculaires de l'air sont visibles. Dans un second temps, lors de la seconde phase de fonctionnement de la torche, nous avons pu réaliser de nouvelles expositions d'échantillon d'Invar en mettant cette fois en place une mesure par fluorescence induite par laser de l'oxygène atomique dans la couche limite d'interaction. Nous avons utilisé le même système de focalisation que celui utilisé pour les expériences réalisées sur le xénon. Nous avons testé quatre points de fonctionnement différents de la torche en faisant varier la pression et la tension anodique. Les conditions expérimentales testées sont résumées dans le tableau IV.2.1. Les images acquises sont le résultat d'un certain nombre d'accumulations sur le capteur dont les valeurs sont rassemblées pour chaque expérience dans le tableau IV.2.1. Cela signifie que chaque image, chaque point de mesure, est la moyenne temporelle durant le temps d'accumulation, le laser ayant une fréquence de 10 Hz, l'acquisition de chaque image s'étend sur 3 s ou 2 s.

Nous représentons en figure IV.2.3, l'évolution du signal de fluorescence en fonction

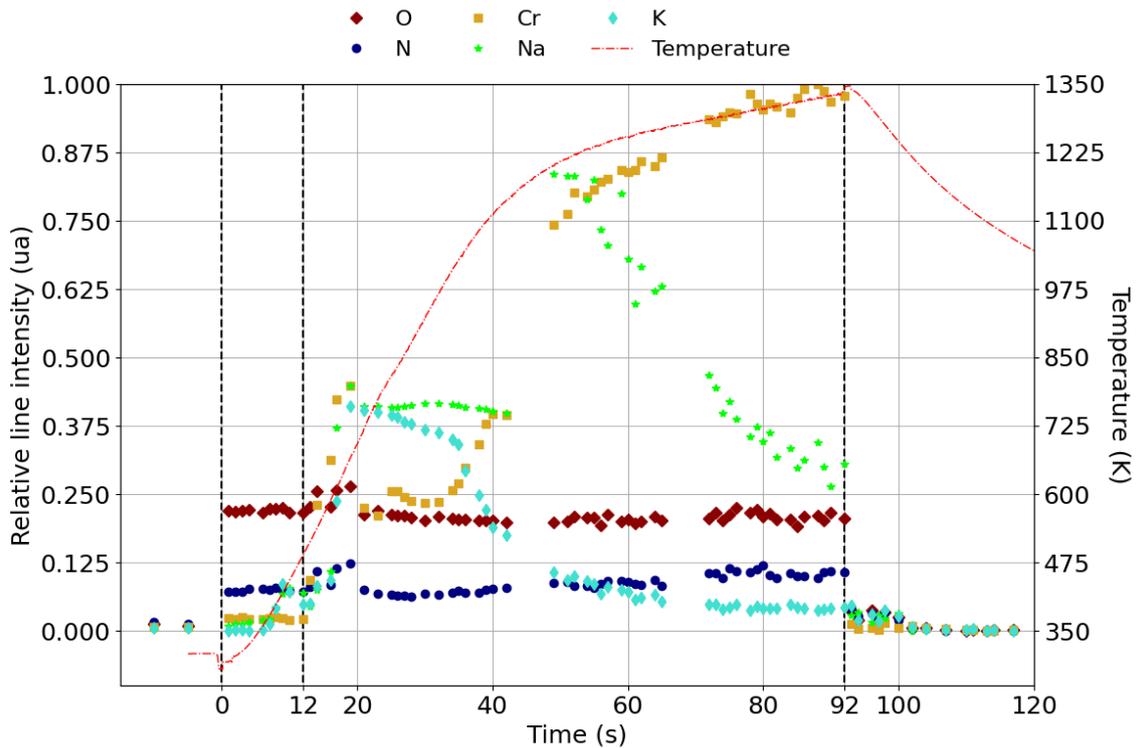


FIGURE IV.2.2 – Évolution temporelle de l'intensité des raies atomiques suivies et de la température à l'arrière de l'échantillon.

	Invar 36			
	Inv_4	Inv_5	Inv_6	Inv_7
U_a (kV)	6	6	5	7
I_a (A)	7.2	8.0	5.3	8.8
P (mbar)	15	45	30	30
t_{expo} (s)	60	60	60	60
Accumulations	30	30	20	20
Gate width (ns)	100	100	100	100

TABLEAU IV.2.1 – Conditions expérimentales testées et identification des échantillons pour la série d'expériences de fluorescence de l'oxygène atomique

du temps pour deux pressions à $U_a=6$ kV et deux tensions anodiques avec $P=30$ mbar. Le temps d'exposition de chacune des expériences est fixé à 60 secondes, les temps négatifs représentent les instants avant l'entrée de l'échantillon dans le plasma, et les points après 60s sont acquis lorsque l'échantillon est en dehors du plasma.

Pour trois des quatre points de fonctionnement (le point à $U_a=7$ kV sera traité ultérieurement), nous remarquons une augmentation significative du signal de fluorescence lorsque l'échantillon entre dans le plasma. Une augmentation du signal de fluorescence est ici le signe d'une augmentation de la densité d'oxygène atomique sur son niveau fondamental,

puisque tous les paramètres laser sont égaux par ailleurs.

Nous pouvons émettre deux hypothèses permettant d'expliquer cette augmentation :

1. La première hypothèse est une diminution de la température d'excitation du plasma due à l'interaction avec un corps extérieur (le porte-échantillon) refroidi.
2. La seconde hypothèse est que l'interaction avec l'échantillon en point d'arrêt provoque une augmentation du degré de dissociation du plasma et/ou de la température d'excitation.

On constate également sur les spectres d'émission obtenus pour l'Inconel 718 (Figure IV.2.1) une augmentation de l'intensité des raies de l'oxygène atomique qui est lié à une augmentation de la densité des niveaux excités. Ceci est contradictoire avec la première hypothèse. Nous pouvons donc raisonnablement conclure que cette augmentation du signal est principalement due à un transfert d'énergie induit par la présence de l'échantillon en point d'arrêt. Pour vérifier cette hypothèse, nous pourrions étudier le signal de fluorescence à différents points en amont de l'échantillon pour vérifier la diminution de l'influence de la position en point d'arrêt.

Nous n'observons pas, en revanche, d'évolution nette du signal au cours de l'exposition, les fluctuations observées pouvant être dues à des fluctuations d'énergie laser ou de l'alimentation de la torche, même si les temps d'acquisition de quelques secondes tendent à diminuer l'influence de ces fluctuations.

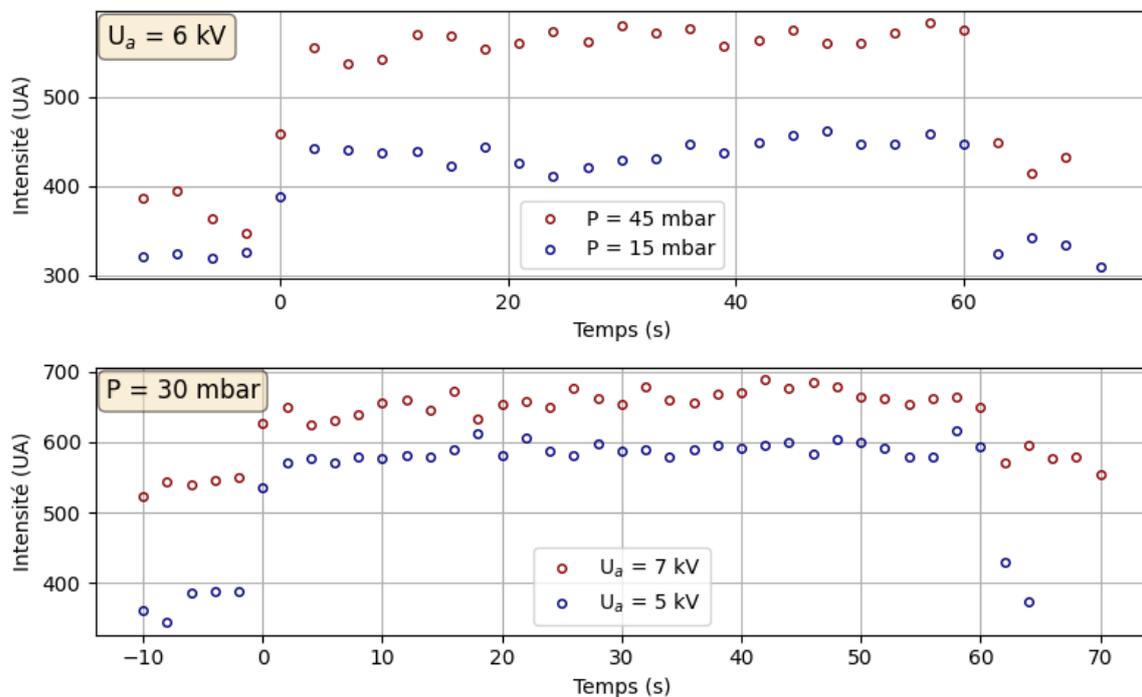


FIGURE IV.2.3 – Évolution du signal de fluorescence de l'oxygène atomique lors de l'exposition d'échantillons d'Invar 36 dans différentes conditions plasmas.

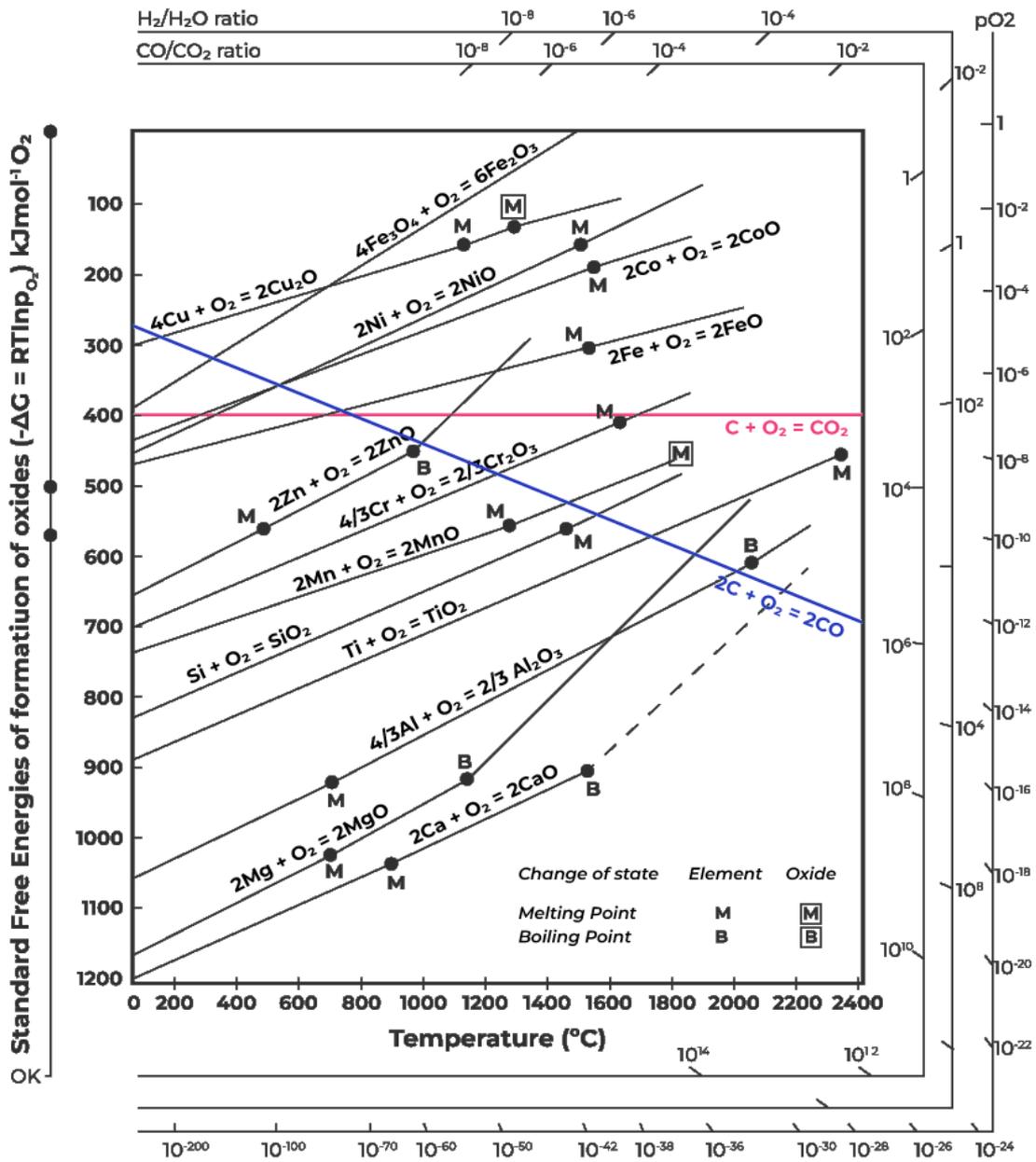


FIGURE IV.2.4 – Diagramme d'Ellingham

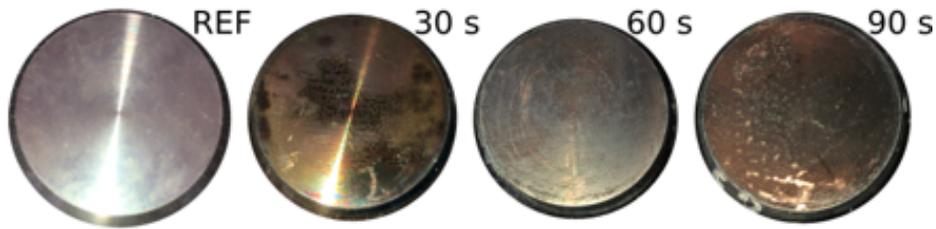


FIGURE IV.2.5 – Photos des échantillons d'Inconel 718 avant oxydation (REF) et après oxydation

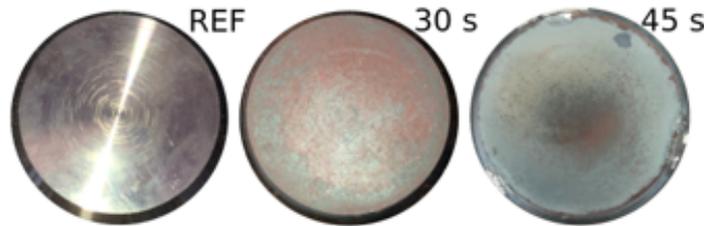


FIGURE IV.2.6 – Photos des échantillons d'Invar 36 avant oxydation (REF) et après oxydation

IV.2.2 Mesure *ex situ*

Toutes les mesures *ex situ* ont été menées en collaboration avec le laboratoire GPM (Groupe de physique des matériaux) et en particulier Samuel Jouen pour l'analyse et l'étude par diffraction des rayons X (DRX). Les mesures au microscope électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ont été réalisées avec Fabien Cuvilly du GPM. Je tiens également à remercier Marianne Balat-Pichelin du laboratoire PROMES pour ses conseils et sa participation à l'analyse de ces résultats préliminaires.

IV.2.2.1 Microscopie électronique à balayage

Les figures IV.2.5 et IV.2.6 exposent une vue des échantillons après leur expositions à un plasma de rentrée atmosphérique. On observe aisément une dégradation des échantillons en surface en comparaison avec un échantillon de référence. Cette observation n'étant que visuelle, nous allons analyser plus en détails les états de surface des échantillons par microscopie électronique à balayage ainsi que la composition élémentaire en surface par EDS (spectroscopie à dispersion d'énergie). Pour ces deux mesures, le volume sondé est un volume en forme de poire d'une profondeur de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$.

Les figures IV.2.8 et IV.2.7 nous donnent un aperçu de la surface de nos échantillons d'Inconel et d'Invar. Nous pouvons remarquer sur les deux échantillons de référence la présence de stries circulaires à la surface. Ces stries régulières proviennent de la méthode de fabrication et de découpe de nos échantillons qui fait intervenir un tour produisant ces stries. Pour cette série de mesures, aucun traitement n'a été apporté à la surface de l'échantillon, elles étaient donc présentes à la surface de tous les échantillons étudiés. Nous remarquons que

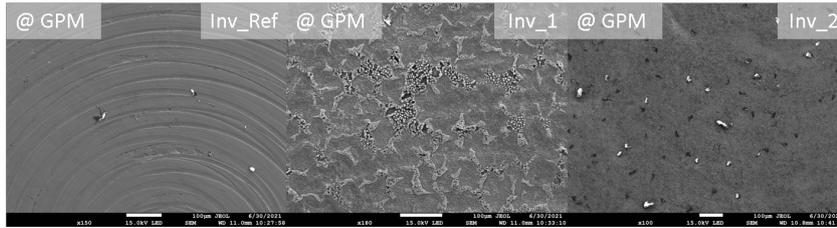


FIGURE IV.2.7 – Images au MEB de la surface de l'Invar 36 pour les deux temps d'exposition étudiés et l'échantillon de référence.

Élément	% Atomique		
	Inv_Ref	Inv_1	Inv_2
O		60.4	62.7
Fe	67	39.6	35.5
Ni	33		

TABLEAU IV.2.2 – Compositions en pourcentage atomique en surface mesurées par EDS pour les échantillons d'Invar 36

ces marques ne sont pas présentes sur les échantillons oxydés, car l'épaisseur de la couche d'oxyde formée est suffisante pour les masquer. On observe donc, pour ces deux types de matériaux, un rapide changement d'état de surface avec le temps qui est le signe d'une forte réactivité et dégradation des matériaux au contact des plasmas d'air.

L'analyse par EDS nous permet d'obtenir une information sur la composition atomique en surface, cette mesure n'est pas précise au point de déterminer l'oxyde majoritairement formé mais nous permet d'avoir les éléments composant l'oxyde. Les résultats pour l'Invar 36 et l'Inconel 718 sont présentés respectivement dans les tableaux IV.2.2 et IV.2.3. Nous pouvons remarquer, en analysant dans un premier temps uniquement les résultats obtenus pour les échantillons de référence, un bon accord entre les pourcentages obtenus par EDS et la composition théorique de ces deux alliages. Les écarts observés sont dus à la précision des mesures par EDS qui est de quelques % .

Les mesures EDS sur les échantillons d'Invar oxydés nous apprennent deux informations principales, tout d'abord le nickel n'étant pas détecté, cela signifie que la couche d'oxyde formée dès 30 s d'exposition dépasse le μm d'épaisseur qui est l'ordre de grandeur de la profondeur moyenne des mesures. De plus, les pourcentages relatifs de fer et oxygène nous indiquent la présence d'oxyde de fer (II, III) Fe_3O_4 et/ou (III) Fe_2O_3 à la surface. Pour déterminer la nature de ces oxydes, nous étudierons les spectres obtenues par diffraction des rayons X (DRX).

Les mesures par EDS sur les échantillons d'Inconel tendent à confirmer les observations faites à la suite de l'analyse des spectres d'émission, le chrome semble s'oxyder préférentiellement au vu de l'augmentation relative du pourcentage de chrome en surface et la diminution simultanée de celui du fer et du nickel. Au regard du nombre d'espèces présentes, il n'est pas possible ici d'en déduire la nature des oxydes formés, les mesures DRX nous renseignerons plus à ce sujet.

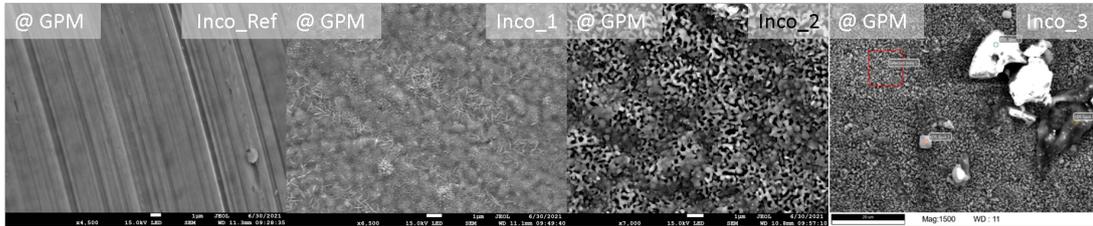


FIGURE IV.2.8 – Images au MEB de la surface de l’Inconel 718 pour les trois temps d’exposition étudiés et l’échantillon de référence.

Élément	% Atomique			
	Inco_Ref	Inco_1	Inco_2	Inco_3
O		59.0	63.5	64.6
Ti	1.3	1.2	1.7	2.9
Cr	23.2	13.2	27.0	22
Fe	17.8	7.7	3.9	5.6
Ni	51.6	16.4	2.7	2.9
Nb	2.9	1.9	1.2	2.0
Mo	1.6	0.5		
Al	1.5			

TABLEAU IV.2.3 – Compositions en pourcentage atomique en surface mesurées par EDS pour les échantillons d’Inconel 718

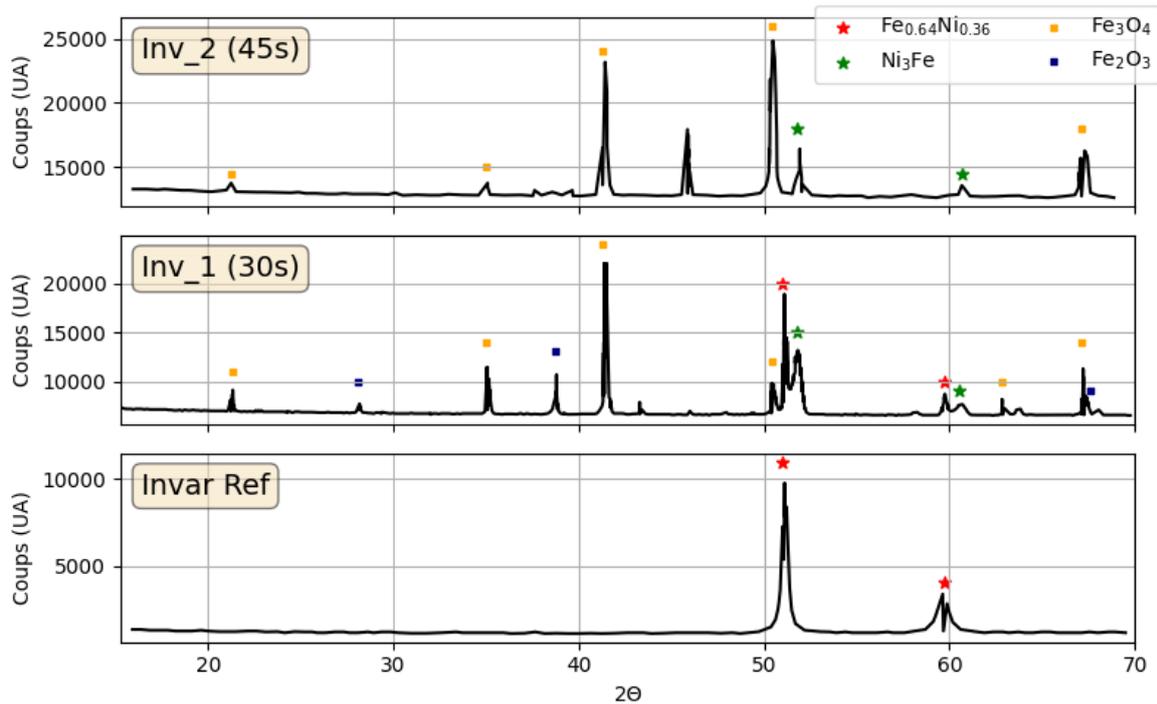


FIGURE IV.2.9 – Spectres de diffraction X des échantillons d'Invar 36

IV.2.2.2 Diffraction de rayons X

L'étude des spectres de diffraction de rayons X nous permet de déterminer les structures de la matière et donc d'identifier la nature des oxydes présents. Les figures IV.2.9 et IV.2.10 résument les résultats obtenus par diffraction des rayons X pour les échantillons d'Invar 36 et d'Inconel 718 respectivement. Comme nous l'avons observé avec les mesures par EDS, les diffractomètres X des échantillons de référence présentent uniquement des pics correspondant au substrat de base sans trace d'oxydation préalable.

Pour l'Invar, l'évolution du diffractomètre X au cours du temps montre dès 30s d'exposition la présence d'oxyde de fer(II-III) Fe_3O_4 et de fer(III) Fe_2O_3 mais une absence totale des pics caractéristique d'oxyde de fer(II) FeO. Le nombre entre parenthèse indique l'état d'oxydation du fer. Dans une cinétique d'oxydation classique, le fer s'oxyde de plus en plus et son état d'oxydation augmente donc avec le temps. L'absence de FeO sur les spectres indique que l'oxydation est déjà avancée et que l'oxyde de fer(II) est soit présent en profondeur ou déjà converti en oxyde de fer(II-III). À $t=45s$, le seul oxyde présent en surface est l'oxyde de fer(III) ce qui est l'évolution attendue.

Au cours du temps on observe également une diminution du pic du substrat d'Invar 36 $Fe_{64}Ni_{36}$ jusqu'à disparaître du spectre à 45 s d'exposition mais au profit de l'apparition de deux pics légèrement décalés correspondant à Ni_3Fe . Cela traduit une modification structurale du substrat qui s'adapte à la migration du fer pendant son oxydation. La présence unique d'oxyde de fer(III) Fe_2O_3 en surface et l'analyse du diagramme d'Ellingham ?? nous laisse penser à la présence d'oxyde de nickel masqué par la couche d'oxyde de fer. Ce qui peut être confirmé par les traces d'oxyde de nickel $Ni_{0.4}Fe_{2.6}O_4$ observées lors de tests d'oxy-

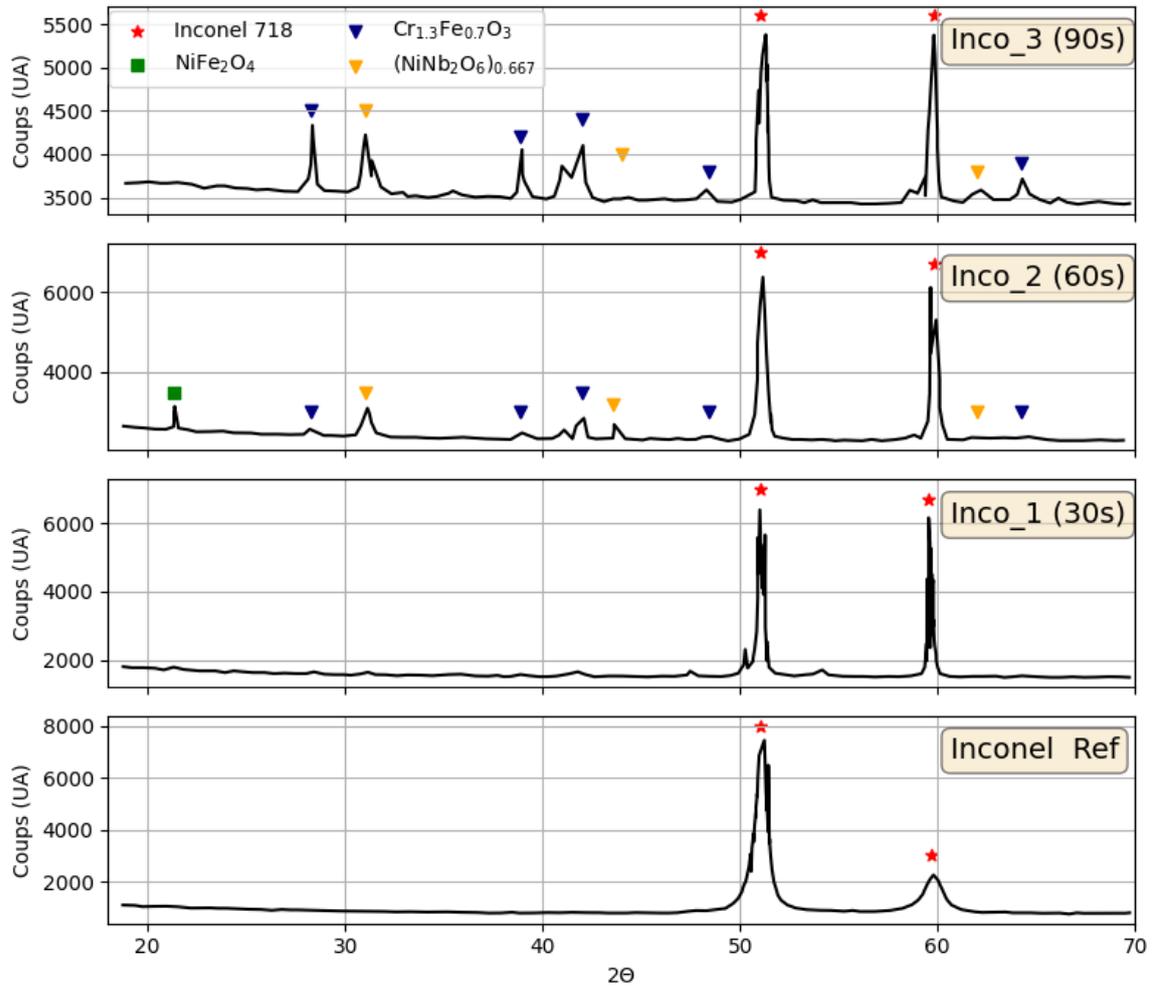


FIGURE IV.2.10 – Spectres de diffraction X des échantillons d'Inconel 718

dation en plasma d'air réalisés par Barka *et al* [15]. Cet oxyde de nickel est la seule différence d'observation entre les deux travaux.

En revanche les spectres de diffraction X sur les échantillons d'Inconel 718 ne semble pas mettre en évidence une modification structurelle du substrat, et la formation d'une couche d'oxyde adhérent semble n'apparaître qu'à partir de 60 s d'exposition. Ceci est cohérent avec les observations faites par spectroscopie d'émission et le passage en phase gaz du chrome pendant son oxydation. Les oxydes formés dans le cas de l'Inconel 718 sont plus complexes que dans le cas de l'Invar ce qui est dû à leur différence de structure de base. Nous pouvons identifier trois formes d'oxydes différentes à partir des diffractomètres de la figure IV.2.10 faisant intervenir les atomes de Ni, Fe, Cr et Nb. Nous n'observons pas ici d'oxyde de fer pur comme observé dans leurs travaux par Balat-Pichelin *et al* [12] dans des tests d'oxydation similaires. De nouveaux test d'oxydation avec des conditions expérimentales et un protocole expérimental mieux contrôlés sont nécessaires ici afin de pouvoir conclure précisément sur l'oxydation de l'Inconel.

IV.2.3 Oxydation de l'Invar 36 et de l'Inconel 718 au laboratoire PROMES

Dans cette section, nous présentons une petite revue bibliographique des travaux menés par l'équipe de Marianne Balat-Pichelin au laboratoire PROMES sur la même thématique que les travaux de ce chapitre. Les travaux réalisés au laboratoire PROMES sur l'oxydation de l'Invar 36 de l'Inconel 718 par Barka *et al* et Balat-Pichelin *et al* [12, 15, 16] correspondent à des conditions différentes mais offrent des mesures et donc des observation que n'avons pas réalisées dans l'étude préliminaire présenté dans ce chapitre.

Les échantillons sont soumis à un plasma d'air par le biais du dispositif MESOX placé au plan focal du four solaire de 6 kW d'Odeillo permettant d'atteindre des températures jusque 2500 K. La principale différence avec notre installation expérimentale réside dans la présence d'un écoulement subsonique dans le cas de SOUPLIN. Dans cette expérience, le chauffage de l'échantillon est par ailleurs indépendant du plasma produit par un dispositif micro-ondes. En plus de l'étude des oxydes par DRX, le protocole mis en place au laboratoire PROMES pour chaque échantillon permet d'étudier précisément le gain ou la perte de masse pour chaque expérience ainsi que de réaliser une mesure de l'émissivité des échantillons à chaud par le dispositif MEDIASE.

Sur la gamme de température [1100-1700 K], le gain de masse pour l'Inconel 718 suit une loi d'Arrhenius, ce qui permet d'en déduire une énergie d'activation de l'oxydation qui est de l'ordre de 40 kJ/mol et ne semble que faiblement dépendre de la pression. Dans le cas de l'Invar 36, le gain de masse est linéaire par morceau avec une rupture de pente à 1450 K. L'énergie d'activation de l'oxydation est alors estimée à 40 kJ/mol et 160 kJ/mol respectivement pour des températures inférieures et supérieures à 1450 K.

L'émissivité est une grandeur cruciale dans l'étude de la survivabilité des débris. Une modification de l'émissivité d'un objet influe grandement sur l'énergie dissipée par rayon-

nement et donc sur la montée en température et l'atteinte du point de fusion pour ce matériau. L'oxydation des matériaux joue sur ces deux aspects, l'oxyde en surface de par sa rugosité et sa nature va produire une augmentation de l'émissivité du matériau mais va également produire une modification de la température de fusion. Des mesures d'émissivité ont été réalisées sur l'Invar 36 [15] et l'Inconel 718 [12] avant et après oxydation à différentes températures. Ces deux matériaux possèdent, avant oxydation, des émissivités totales normales semblables égales à 0.2.

Pour l'Invar 36 oxydé, cette émissivité totale normale atteint à basse température (1050 K) 0.8 et semble lentement décroître avec la température jusque 0.7 à $T=1600$ K.

Le comportement de l'émissivité de l'Inconel 718 vis à vis de la température est opposé. A basse température, l'émissivité totale normale est de 0.6 et atteint 0.9 à haute température.

IV.2.3.1 Évolution du protocole expérimental

Cette série expérimentale, menée dans un but exploratoire nous a permis de mettre en défaut certaines parties du protocole mais également de confirmer certains points mis en place lors du développement du dispositif expérimental.

Les mesures réalisées *in situ* nous ont permis d'identifier une gamme spectrale intéressante pour le suivi de l'intensité des raies du chrome lors de l'exposition de l'Inconel 719 afin de suivre la cinétique de son oxydation autrement que par TALIF de l'oxygène atomique. En revanche, dans le cas de l'Invar l'ajout de la spectroscopie d'émission ne présente aucun intérêt supplémentaire comparé à la TALIF.

Le porte-échantillon mobile, bien qu'ayant connu quelques avaries, reste indispensable pour le contrôle du temps d'exposition de même que la mesure de la température de l'échantillon. Le principal point faible de cette série d'expériences réside dans la préparation des échantillons et en particulier de leur état de surface. Afin d'assurer une bonne reproductibilité des expositions, ainsi que de s'assurer de la rugosité et de la non présence d'un dépôt en surface (Na, K), il est préconisé de suivre les instructions suivantes :

- polissage identique.
- nettoyage dans un bain d'ultrason à l'acétone.
- nettoyage à l'alcool suivi d'un séchage à chaud.
- manipulation avec des gants.

Pour compléter les mesures et les observations, des mesures de gain de masse et d'émissivité sont intéressantes à mettre en œuvre dans l'étude de la survivabilité de débris.

Conclusion et perspectives

Conclusion

L'objectif initial de l'étude de l'oxydation de matériaux soumis à un plasma de rentrée atmosphérique n'a pas pu être atteint dans sa globalité en raison des dysfonctionnements de SOUPLIN, la soufflerie recréant les conditions de rentrée atmosphérique au laboratoire. Ces dysfonctionnements nous ont obligés à repenser et réorienter les travaux menés au cours de cette thèse. Ces travaux se sont donc concentrés sur l'étude, la compréhension et la mise en place des méthodes de diagnostic optique, spectroscopie d'émission et fluorescence induite par laser, pour l'étude de l'oxydation d'alliages métalliques en milieu plasma. Deux modèles numériques ont été développés au cours de cette thèse. MERLIN pour l'analyse et le traitement des mesures par spectroscopie d'émission et un modèle collisionnel et radiatif développé pour les mesures de températures et densités par fluorescence induite par laser.

MERLIN est un outil polyvalent autonome et modulaire de calcul de composition et de transfert radiatif de plasmas à l'ETL. Autonome par sa capacité à rechercher en ligne ou calculer en local certaines données de base manquantes pour chacun des calculs. Polyvalent par sa capacité à réaliser des calculs pour n'importe quel mélange d'espèces dont les données de base sont disponibles ou peuvent être calculées. Modulaire car chacun des modules le composant peut être utilisé indépendamment des autres ce qui est particulièrement intéressant pour alimenter d'autres modèles nécessitant un calcul de composition à l'équilibre. Le calcul de composition à l'équilibre met en œuvre un calcul par cinétique fictive qui est une des clés principales de la polyvalence de MERLIN car elle permet de s'affranchir d'un grand nombre de paramètres physiques. Les comparaisons des résultats obtenus avec MERLIN et des résultats expérimentaux et de la littérature nous ont permis de valider les calculs et les différents procédés mis en œuvre pour aboutir aux compositions à l'équilibre ou aux spectres d'émission atomique et moléculaire à l'ETL. Ces comparaisons nous permettent également de mettre en évidence certaines limites de MERLIN dans son application au plasma qui ne sont pas toujours à l'ETL comme dans le cas du spectre de OH présenté dans ce mémoire.

En parallèle, deux modèles complets spatio-temporel de fluorescence induite par laser ont été développés. Ces modèles permettent de calculer l'évolution spatiale et temporelle : de la densité de population des niveaux électroniques excitables par absorption laser, de la désexcitation collisionnelle ou radiative, de la densité de flux d'énergie laser et d'ASE dans les directions de propagation possibles. La structure fine électronique est utilisée pour reproduire le plus fidèlement possible les raies d'absorption comme celles de l'oxygène atomique qui fait intervenir un niveau triplet dont les énergies sont trop proches pour que leurs contributions soient dissociées expérimentalement. A partir du modèle sur le xénon et des expériences menées sur le xénon, l'influence de la pression, de l'ASE et des désexcitations collisionnelles sur les signaux de fluorescence a été discutée. Les spectres obtenus après excitation laser nous ont permis de justifier et de démontrer l'intérêt d'un modèle détaillé allant de pair avec le calcul des collisions état par état. La mesure de la largeur spectrale du laser par fluorescence induite par laser a été menée et a permis de valider la méthode pour

les futures expériences. Le modèle de l'oxygène a été développé sur la même structure en ajoutant le calcul de la photo-dissociation de O_2 pouvant perturber les mesures. Le couplage avec compoEq a été effectué afin de permettre le calcul des compositions à l'équilibre des partenaires de collisions, nombreux dans un plasma d'air.

En plus des expériences menées sur la fluorescence induite par laser du xénon comme source de validation du modèle de fluorescence, nous avons pu tester notre protocole expérimental d'étude de l'oxydation de l'Invar 36 et l'Inconel 718. L'étude combinée de la couche limite et des oxydes présents en surface de l'Inconel 718 ont permis d'identifier le chrome comme l'espèce s'oxydant préférentiellement, mais passant en phase gaz dès que la température de l'échantillon atteint 500 K. Les tests d'oxydation de l'Invar ont quant à eux mis en évidence d'une part une modification structurale du substrat en partie explicable par l'oxydation du fer et d'autre part l'absence d'oxyde de nickel. L'utilisation de la spectroscopie d'émission s'est révélée très utile et chargée en informations pour l'étude de l'Inconel 718 uniquement. L'utilisation de cette méthode n'est donc pas préconisée lors de l'exposition futur d'échantillon d'Invar 36. De plus cette série d'expériences a été l'occasion de mettre à l'épreuve le porte-échantillon dessiné et usiné au CORIA pour cette application.

Perspectives

Afin d'organiser au mieux ces perspectives, nous les énumérerons au sein de 3 rubriques reprenant les 3 axes développés au cours de cette thèse : MERLIN, la modélisation de la fluorescence induite par laser et finalement l'étude de l'oxydation d'alliages métalliques.

En ce qui concerne l'évolution de MERLIN nous pouvons relever ces points :

- Prendre en compte les déséquilibres thermiques, coupler MERLIN avec un modèle de calcul à deux températures.
- Rendre possible le calcul de transfert radiatif hors équilibre en permettant par exemple le couplage avec un modèle fournissant les densités des états en fonction du temps, comme les modèles de fluorescence.
- Introduire une résolution spatiale de l'équation de transfert radiatif afin de calculer de l'émission d'un plasma non homogène.
- Créer une base complète de données spectroscopiques des éléments disponibles afin d'intégrer et d'assurer un suivi des données.
- Allonger la liste des molécules et des systèmes pris en compte et disponibles dans MERLIN par leur génération via les calculs de molecularDB
- Poursuivre le développement d'un modèle d'intelligence artificielle de détermination de paramètres physiques à partir de spectres d'émission en utilisant MERLIN comme base.

La comparaison du modèle de fluorescence avec les résultats expérimentaux a permis de mettre en évidence quelques points à développer et améliorer. Pour le modèle du xénon

on peut citer les points suivants :

- À haute pression nous avons observé une importante différence entre les profils d'absorption spectraux calculés et expérimentaux. Le calcul de l'élargissement de pression inclus actuellement ne permet pas de reproduire les profils asymétriques obtenus expérimentalement. L'étude bibliographique a permis de mettre en lumière une solution possible prenant en compte la polarisation du laser mais cela reste à mettre en œuvre.
- Pour permettre la validation et l'amélioration des simulations obtenues par le modèle, une nouvelle série d'expériences doit être menée mais cette fois avec une calibration en luminance spectrale. Les spectres obtenus seront donc directement comparables aux résultats numériques ce qui fournira une source de validation plus fiable.

En ce qui concerne le modèle de l'oxygène atomique nous pouvons penser aux points suivants :

- Comparaison du modèle avec l'expérience.
- Développer le modèle à deux dimensions spatiales, en lien avec l'application à l'étude des rentrées atmosphériques, qui nécessitera l'étude par fluorescence induite par un plan laser.

Le degré de dissociation du plasma est un paramètre clé dans l'étude et la modélisation de l'oxydation. En effet, les mécanismes d'oxydation sont très sensibles à la densité d'oxygène atomique qui se doit d'être représentative de celle rencontrée lors d'une rentrée atmosphérique. Une cartographie en température et en densité de l'oxygène atomique dans le jet libre et en amont des échantillons est à prévoir. La fluorescence induite par un plan laser est la technique dédiée pour ce genre de mesure. Dans ce cadre et pour l'obtention de résultats exploitables et résolus en espace, la mesure de la répartition spatiale de l'énergie est indispensable et doit se rapprocher de la quasi-uniformité.

La mesure de température par fluorescence induite par laser résolue en temps pendant l'exposition d'échantillon au plasma me semble impossible au vue des temps caractéristiques pour réaliser un balayage en longueurs d'onde avec la technologie laser actuelle. Le temps d'attente entre deux longueurs d'onde ne pouvant être inférieur à 2 s, même en mono-tir, il faut entre 10 et 15 s pour décrire une raie d'absorption ce qui, pour les temps d'exposition des échantillons métalliques, ne permet pas une mesure résolue en temps. Pour une mesure résolue en temps, nous devons nous diriger vers la spectroscopie d'émission.

L'utilisation du nouveau protocole expérimental proposé dans la section IV.2.3.1 combiné aux différentes mesures simultanées déjà mises en place pour l'étude la fluorescence du xénon vont permettre d'aboutir à une étude complète de l'oxydation des matériaux en condition de rentrée atmosphérique. En plus des alliages métalliques abordés dans cette thèse, de nombreux matériaux présents dans les satellites sont candidats à une telle étude comme des verres, des céramiques ou encore des matériaux composites.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Nigel G. ADAMS, Charles R. HERD et David SMITH. "Development of the flowing afterglow/Langmuir probe technique for studying the neutral products of dissociative recombination using spectroscopic techniques: OH production in the $HCO_2^+ + e$ reaction". In : *The Journal of Chemical Physics* 91.2 (1989), p. 963-973. DOI : [10 . 1063/1 . 457148](https://doi.org/10.1063/1.457148) (page 26).
- [2] Steven F. ADAMS et Terry A. MILLER. "Two-photon absorption laser-induced fluorescence of atomic nitrogen by an alternative excitation scheme". In : *Chemical Physics Letters* 295.4 (1998), p. 305 -311. DOI : [10 . 1016/S0009-2614\(98\)00972-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00972-5) (page 27).
- [3] V. A. ALEKSEEV, P. J. M. van der BURGT et D. W. SETSER. "Stimulated directional emission induced by two-photon excitation of the Xe 6p' and Xe 7p states". In : *The Journal of Chemical Physics* 146.9 (mars 2017), p. 094304. DOI : [10 . 1063/1 . 4977522](https://doi.org/10.1063/1.4977522) (page 69).
- [4] W. J. ALFORD. "State-to-state rate constants for quenching of xenon 6p levels by rare gases". In : *The Journal of Chemical Physics* 96 (6 1992), p. 4330-4340. DOI : [10 . 1063/1 . 462862](https://doi.org/10.1063/1.462862) (pages 71, 72).
- [5] L. ALLEN et G. I. PETERS. "Amplified spontaneous emission. II. the connection with laser theory". In : *Journal of Physics A: General Physics* 4 (3 1971), p. 377-381. DOI : [10 . 1088/0305-4470/4/3/015](https://doi.org/10.1088/0305-4470/4/3/015) (page 69).
- [6] L. ALLEN et G. I. PETERS. "Amplified spontaneous emission III. Intensity and saturation". In : *Journal of Physics A: General Physics* 4 (4 1971), p. 564-573. DOI : [10 . 1088/0305-4470/4/4/020](https://doi.org/10.1088/0305-4470/4/4/020) (pages 69, 75).
- [7] L. ALLEN et G. I. PETERS. "Superradiance, coherence brightening and amplified spontaneous emission". In : *Physic Letters* 31 (3 1970), p. 95-96. DOI : [10 . 1016/0375-9601\(70\)90168-4](https://doi.org/10.1016/0375-9601(70)90168-4) (page 69).
- [8] J. AMORIM et G. BARAVIAN. "The two-photon absorption laser induced stimulated emission as a hydrogen atoms diagnostic tool: Modelling and experiment". In : *Optics Communications* 192 (3-6 2001), p. 277-286. DOI : [10 . 1016/S0030-4018\(01\)01227-5](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(01)01227-5) (page 27).
- [9] J. AMORIM et al. "Two-photon laser induced fluorescence and amplified spontaneous emission atom concentration measurements in O2 and H2 discharges". In : *Journal of Applied Physics* 76.3 (1994), p. 1487-1493. DOI : [10 . 1063/1 . 357723](https://doi.org/10.1063/1.357723) (page 69).
- [10] Julien ANNALORO. "Modèles collisionnels-radiatifs appliqués aux situations d'entrée atmosphérique martienne et terrestre". Theses. Université de Rouen, 2013 (pages 12, 25, 57, 58, 71).

- [11] Julien ANNALORO et al. "Aerothermodynamics modelling of complex shapes in the DEBRISK atmospheric reentry tool: Methodology and validation". In : *Acta Astronautica* 171 (2020), p. 388-402. DOI : [10.1016/j.actaastro.2020.03.006](https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.03.006) (page 9).
- [12] M. BALAT-PICHELIN et al. "Oxidation and emissivity of Inconel 718 alloy as potential space debris during its atmospheric entry". In : *Materials Characterization* 127 (2017), p. 379-390. DOI : [10.1016/j.matchar.2017.02.016](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.02.016) (pages 9, 118, 119).
- [13] Douglas J. BAMFORD, Mark J. DYER et William K. BISCHEL. "Single-frequency laser measurements of two-photon cross sections and Doppler-free spectra for atomic oxygen". In : *Physical Review A* 36 (7 oct. 1987), p. 3497-3500. DOI : [10.1103/PhysRevA.36.3497](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.36.3497) (page 67).
- [14] Douglas J. BAMFORD, Leonard E. JUSINSKI et William K. BISCHEL. "Absolute two-photon absorption and three-photon ionization cross sections for atomic oxygen". In : *Physical Review A* 34 (1 1986), p. 185-198. DOI : [10.1103/PhysRevA.34.185](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.34.185) (pages 66, 71).
- [15] L. BARKA et al. "Oxidation and emissivity of Invar 36 alloy in air plasma at high temperatures". In : *Journal of Alloys and Compounds* 772 (2019), p. 1003-1016. DOI : [10.1016/j.jallcom.2018.09.100](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.100) (pages 118, 119).
- [16] Lucile BARKA. "Etude de la survivabilité des débris spatiaux en phase de rentrée atmosphérique (oxydation et émissivité)". Thèse de doctorat dirigée par Balat-Pichelin, Marianne Sciences pour l'ingénieur Perpignan 2018. Thèse de doct. 2018 (page 118).
- [17] William K. BISCHEL, Bryce E. PERRY et David R. CROSLEY. "Two-photon laser-induced fluorescence in oxygen and nitrogen atoms". In : *Chemical Physics Letters* 82.1 (1981), p. 85 -88. DOI : [10.1016/0009-2614\(81\)85112-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)85112-3) (page 27).
- [18] Keith D BONIN et Thomas J McILRATH. "Two-photon electric-dipole selection rules". In : *J. Opt. Soc. Am. B* 1 (1 mars 1984), p. 52-55. DOI : [10.1364/JOSAB.1.000052](https://doi.org/10.1364/JOSAB.1.000052) (page 27).
- [19] Noémie BRÉMARE. "Etude expérimentale du rayonnement d'un plasma hyperenthalpique de dioxyde de carbone et de l'interaction plasma-surface". Thèse de doctorat dirigée par Bultel, Arnaud Physique - Energétique Rouen 2014. Thèse de doct. 2014, 1 vol. (250 p.) (Pages 13, 16).
- [20] B. BUIJSSE et al. "Angular distributions for photodissociation of O₂ in the Herzberg continuum". In : *Journal of Chemical Physics* 108 (17 mai 1998), p. 7229-7243. DOI : [10.1063/1.476141](https://doi.org/10.1063/1.476141) (page 73).
- [21] N. BÖWERING, M. R. BRUCE et J. W. KETO. "Collisional deactivation of two-photon laser excited xenon 5p⁵ 6p. I. State-to-state reaction rates". In : *The Journal of Chemical Physics* 84 (2 1986), p. 709-714. DOI : [10.1063/1.450567](https://doi.org/10.1063/1.450567) (pages 71, 72).

- [22] N. BÖWERING, M. R. BRUCE et J. W. KETO. "Collisional deactivation of two-photon laser excited xenon 5p⁵ 6p. II. Lifetimes and total quench rates". In : *The Journal of Chemical Physics* 84 (2 1986), p. 715-726. DOI : [10.1063/1.450568](https://doi.org/10.1063/1.450568) (pages 71, 72).
- [23] F CABANNES, J. C. CHAPELLE et Mundiayath VENUGOPALAN. "Reactions under plasma conditions". In : *Reactions Under Plasma Conditions* (1971) (page 53).
- [24] A. S.C. CHEUNG et al. "Absorption cross section measurements of oxygen in the wavelength region 195-241 nm of the Herzberg continuum". In : *Planetary and Space Science* (1986). DOI : [10.1016/0032-0633\(86\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0032-0633(86)90011-5) (page 72).
- [25] CNES. URL : <https://debris-spatiaux.cnes.fr/fr/risques-en-orbite> (page 8).
- [26] KURUCZ DATABASE. *Divers*. 2022. URL : <https://lweb.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html> (page 38).
- [27] R. S. DEVOTO. "Transport coefficients of ionized argon". In : *The Physics of Fluids* 16.5 (1973), p. 616-623. DOI : [10.1063/1.1694396](https://doi.org/10.1063/1.1694396) (page 54).
- [28] Robert H DICKE. "Coherence in spontaneous radiation processes". In : *Physical review* 93.1 (1954), p. 99 (page 69).
- [29] C. DRAG, F. MARMUSE et C. BLONDEL. "Measurement of the two-photon excitation cross-section of the 6p'^{3/2}2 and 6p'^{1/2}0 levels of Xe I at the wavelengths 224.3 and 222.6 nm". In : *Plasma Sources Science and Technology* 30 (7 juill. 2021). DOI : [10.1088/1361-6595/abfbeb](https://doi.org/10.1088/1361-6595/abfbeb) (page 67).
- [30] Aurélien FAVRE. "Etude de la dynamique de plasmas induits par laser sur matrices métalliques complexes : Vers la quantification de l'hydrogène et de ses isotopes". Thèse de doctorat dirigée par Bultel, Arnaud Physique Normandie 2022. Thèse de doct. 2022 (pages 33, 58).
- [31] D. G. FLETCHER et J. M. MEYERS. "Surface Catalyzed Reaction Efficiencies in Oxygen Plasmas from Laser-Induced Fluorescence Measurements". In : *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 31.2 (2017), p. 410-420. DOI : [10.2514/1.T4923](https://doi.org/10.2514/1.T4923) (page 11).
- [32] F FRESNET et al. "Time-resolved laser-induced fluorescence study of NO removal plasma technology in N₂/NO mixtures". In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 33.11 (2000), p. 1315-1322. DOI : [10.1088/0022-3727/33/11/310](https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/11/310) (page 26).
- [33] A GLEIZES, J J GONZALEZ et P FRETON. "Thermal plasma modelling". In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 38.9 (2005), R153. DOI : [10.1088/0022-3727/38/9/R01](https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/9/R01) (pages 12, 57, 58).
- [34] Jeffrey A. GRAY, J. E. M. GOLDSMITH et Rick TREBINO. "Detection of atomic hydrogen by two-color laser-induced grating spectroscopy". In : *Opt. Lett.* 18.6 (1993), p. 444-446. DOI : [10.1364/OL.18.000444](https://doi.org/10.1364/OL.18.000444) (page 27).
- [35] H.R. GRIEM. *Spectral line broadening by plasmas*. ACADEMIC PRESS, 1974 (page 55).

- [36] M. GÖPPERT-MAYER. “Elementary processes with two quantum transitions”. In : *Annalen der Physik* 521.7-8 (2009), p. 466-479. DOI : [10.1002/andp.200952107-804](https://doi.org/10.1002/andp.200952107-804) (page 26).
- [37] Makoto HAMAMOTO et al. “Coaxial Laser-Induced Fluorescence Spectroscopic System for Impurity Diagnostics in Plasmas”. In : *Japanese Journal of Applied Physics* 25.Part 1, No. 1 (1986), p. 99-102. DOI : [10.1143/jjap.25.99](https://doi.org/10.1143/jjap.25.99) (page 26).
- [38] Riadh HANNACHI. “Etude expérimentale et propriétés radiatives d’un plasma thermique induit par impact laser a la surface de milieux aqueux H₂O-CaCl₂/MgCl₂/NaCl”. In : (2007), p. 182 (page 53).
- [39] J. HAUMANN, J. M. SEITZMAN et R. K. HANSON. “Two-photon digital imaging of CO in combustion flows using planar laser-induced fluorescence”. In : *Opt. Lett.* 11.12 (1986), p. 776-778. DOI : [10.1364/OL.11.000776](https://doi.org/10.1364/OL.11.000776) (page 27).
- [40] Robert C. HILBORN. “Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that”. In : *American Journal of Physics* 50 (11 nov. 1982), p. 982-986. DOI : [10.1119/1.12937](https://doi.org/10.1119/1.12937) (page 70).
- [41] Yu Lin HUANG et Robert J. GORDON. “The effect of amplified spontaneous emission on the measurement of the multiplet state distribution of ground state oxygen atoms”. In : *The Journal of Chemical Physics* 97 (9 1992), p. 6363-6368. DOI : [10.1063/1.463697](https://doi.org/10.1063/1.463697) (page 69).
- [42] Klaus-Peter HUBER. *Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules*. Springer Science & Business Media, 2013 (page 40).
- [43] H.G.C. HUMAN et al. “Laser excited analytical atomic and ionic fluorescence in flames, furnaces and inductively coupled plasmas—II: Fluorescence characteristics and detection limits for fourteen elements”. In : *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 39.9 (1984), p. 1345 -1363. DOI : [10.1016/0584-8547\(84\)80216-5](https://doi.org/10.1016/0584-8547(84)80216-5) (page 26).
- [44] Klaus P. HUNBER et Gerhard H. HERZBERG. *WebBook de Chimie NIST, Base de Données Standard de Référence NIST Numéro 69*. Ads P.J. Linstrom et W.G. Mallard, 2023 (page 40).
- [45] Mickael JACQUOT. “Mesure par radiomètres ICOTOM et validation des flux radiométriques dans un plasma de CO₂ pur simulant des conditions d’entrée de type EXOMARS”. Thèse de doctorat dirigée par Bultel, Arnaud Physique Normandie 2019. Thèse de doct. 2019 (pages 13, 16).
- [46] A. JENOUVRIER, B. COQUART et M. F. MERIENNE. “Long pathlength measurements of oxygen absorption cross sections in the wavelength region 205–240 nm”. In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 36 (4 oct. 1986), p. 349-354. DOI : [10.1016/0022-4073\(86\)90059-2](https://doi.org/10.1016/0022-4073(86)90059-2) (page 72).

- [47] A. JENOUVRIER, B. COQUART et M.F. MERIENNE-LAFORE. "New measurements of the absorption cross-sections in the Herzberg continuum of molecular oxygen in the region between 205 and 240 nm". In : *Planetary and Space Science* 34.2 (1986), p. 253-254. DOI : [https://doi.org/10.1016/0032-0633\(86\)90119-4](https://doi.org/10.1016/0032-0633(86)90119-4) (page 72).
- [48] W. KAISER et C. G. B. GARRETT. "Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$ ". In : *Phys. Rev. Lett.* 7 (6 1961), p. 229-231. DOI : [10.1103/PhysRevLett.7.229](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.229) (page 26).
- [49] Young Soon KIM et R. H. PRATT. "Direct radiative recombination of electrons with atomic ions: Cross sections and rate coefficients". In : *Physical Review A* 27.6 (1983), p. 2913-2924. DOI : [10.1103/PhysRevA.27.2913](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.27.2913) (page 24).
- [50] Rainer KLOTZ et Sigrid D. PEYERIMHOFF. "Theoretical study of the intensity of the spin- or dipole forbidden transitions between the $c1\Sigma^-u$, $A^3\Delta_u$, $A^3\Sigma^+u$ and $X^3\Sigma^-g$, $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma^+g$ states in O_2 ". In : *Molecular Physics* 57 (3 1986), p. 573-594. DOI : [10.1080/00268978600100421](https://doi.org/10.1080/00268978600100421) (page 72).
- [51] R.V. KOCHANOV et al. "HITRAN Application Programming Interface (HAPI): A comprehensive approach to working with spectroscopic data". In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 177 (2016). XVIIIth Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy (HighRus-2015), Tomsk, Russia, p. 15-30. DOI : [10.1016/j.jqsrt.2016.03.005](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.03.005) (page 38).
- [52] István KOVÁCS et L NEMES. *Rotational structure in the spectra of diatomic molecules*. Akadémiai Kiadó Budapest, 1969 (page 41).
- [53] A. KRAMIDA et al. NIST. 2018. URL : <https://physics.nist.gov/asd> (pages 37, 38, 65, 67).
- [54] J. K. KU et D. W. SETSER. "Collisional deactivation of $\text{Xe}(5p56p)$ states in Xe and Ar". In : *The Journal of Chemical Physics* 84 (8 1986), p. 4304-4316. DOI : [10.1063/1.450825](https://doi.org/10.1063/1.450825) (pages 71, 72).
- [55] M. B. LEONG, A. P. D'SILVA et V. A. FASSEL. "Evaluation of stimulated Raman scattering of tunable dye laser radiation as a primary excitation source for exciting atomic fluorescence in an inductively coupled plasma". In : *Analytical Chemistry* 58.13 (1986), p. 2594-2598 (page 26).
- [56] Stefan LÖHLE et Monika AUWETER-KURTZ. "Laser-Induced Fluorescence Measurements of Atomic Oxygen Using Two Calibration Methods". In : *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 21.3 (2007), p. 623-629. DOI : [10.2514/1.26902](https://doi.org/10.2514/1.26902) (page 29).
- [57] Wolfgang LOTZ. "Electron-impact ionization cross-sections and ionization rate coefficients for atoms and ions from hydrogen to calcium". In : *Zeitschrift für Physik* 216.3 (1968), p. 241-247. DOI : [10.1007/BF01392963](https://doi.org/10.1007/BF01392963) (page 71).

- [58] Jochen MARSCHALL et Douglas G. FLETCHER. “High-enthalpy test environments, flow modeling and in situ diagnostics for characterizing ultra-high temperature ceramics”. In : *Journal of the European Ceramic Society* 30 (11 août 2010), p. 2323-2336. DOI : [10.1016/J.JEURCERAMSOC.2010.01.010](https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2010.01.010) (page 13).
- [59] Arne MEINDL et al. “Two-Photon Induced Polarization Spectroscopy with Atomic Oxygen and Xenon for Plasma Diagnostics”. In : *48th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference*. DOI : [10.2514/6.2017-4157](https://doi.org/10.2514/6.2017-4157) (pages 27, 92, 93).
- [60] John C. MILLER. “Two-photon resonant multiphoton ionization and stimulated emission in krypton and xenon”. In : *Physical Review A* 40 (12 1989), p. 6969-6976. DOI : [10.1103/PhysRevA.40.6969](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.40.6969) (page 69).
- [61] K. NIEMI, V Schulz von der GATHEN et H. F. DÖBELE. “Absolute calibration of atomic density measurements by laser-induced fluorescence spectroscopy with two-photon excitation”. In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (15 2001), p. 2330-2335. DOI : [10.1088/0022-3727/34/15/312](https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/15/312) (page 27).
- [62] K. NIEMI, V. Schulz-Von Der GATHEN et H. F. DÖBELE. “Absolute atomic oxygen density measurements by two-photon absorption laser-induced fluorescence spectroscopy in an RF-excited atmospheric pressure plasma jet”. In : *Plasma Sources Science and Technology* 14 (2 2005), p. 375-386. DOI : [10.1088/0963-0252/14/2/021](https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/2/021) (pages 27, 67).
- [63] NASA Orbital Debris Program OFFICE. “Orbital Debris Quaterly News”. In : *Orbital Debris Quarterly News* 27.1 (2023) (pages 6, 7).
- [64] P OMALY et J ANNALORO. “DEBRISK V3: CNES tool evolutions for re-entry risk analysis”. In : *10th IAASS Conference*. 2019 (page 9).
- [65] Pierre OMALY, Christophe MAGNIN VELLA et Stephane GALERA. “DEBRISK, CNES tool for re-entry survivability prediction: validation and sensitivity analysis”. In : *Safety is Not an Option, Proceedings of the 6th IAASS Conference*. T. 715. 2013, p. 76 (page 9).
- [66] K. OMIDVAR. “Two-photon excitation cross section in light and intermediate atoms in frozen-core LS-coupling approximation”. In : *Phys. Rev. A* 22 (4 1980), p. 1576-1587. DOI : [10.1103/PhysRevA.22.1576](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.22.1576) (page 66).
- [67] Chul PARK. “Assessment of a two-temperature kinetic model for dissociating and weakly ionizing nitrogen”. In : *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 2.1 (1988), p. 8-16. DOI : [10.2514/3.55](https://doi.org/10.2514/3.55) (page 71).
- [68] Yohan PARSA. “Oxydation thermique du chrome pur en atmosphère contrôlée : propriétés semiconductrices et structurales de la chromine”. Thèse de doctorat dirigée par Latu-Romain, Laurence Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie Université Grenoble Alpes (ComUE) 2018. Thèse de doct. 2018 (page 109).

- [69] William P. PARTRIDGE et Normand M. LAURENDEAU. "Formulation of a dimensionless overlap fraction to account for spectrally distributed interactions in fluorescence studies". In : *Appl. Opt.* 34.15 (1995), p. 2645-2647. DOI : [10.1364/AO.34.002645](https://doi.org/10.1364/AO.34.002645) (page 70).
- [70] G. I. PETERS et L. ALLEN. "Amplified spontaneous emission I. the threshold condition". In : *Journal of Physics A: General Physics* 4 (2 1971), p. 238-243. DOI : [10.1088/0305-4470/4/2/009](https://doi.org/10.1088/0305-4470/4/2/009) (page 69).
- [71] G. I. PETERS et L. ALLEN. "Amplified spontaneous emission. IV. Beam divergence and spatial coherence". In : *Journal of Physics A: Mathematical and General* 5 (4 1972), p. 546-554. DOI : [10.1088/0305-4470/5/4/011](https://doi.org/10.1088/0305-4470/5/4/011) (page 69).
- [72] M. S. PINDZOLA, M. G. PAYNE et W. R. GARRETT. "Two-photon excitation of xenon". In : *Phys. Rev. A* 24 (6 1981), p. 3115-3119. DOI : [10.1103/PhysRevA.24.3115](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.24.3115) (page 69).
- [73] Michael S. PINDZOLA. "Two-photon excitation of atomic oxygen". In : *Phys. Rev. A* 17 (3 1978), p. 1021-1027. DOI : [10.1103/PhysRevA.17.1021](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.17.1021) (page 66).
- [74] L. S. ROTHMAN et al. "HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database". In : *jqsr* 111 (oct. 2010), p. 2139-2150. DOI : [10.1016/j.jqsrt.2010.05.001](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2010.05.001) (pages 38, 59).
- [75] Roberta P. SAXON et Jörg EICHLER. "Theoretical calculation of two-photon absorption cross sections in atomic oxygen". In : *Physical Review A* 34 (1 1986), p. 199-206. DOI : [10.1103/PhysRevA.34.199](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.34.199) (page 66).
- [76] M.F. SEATON. "Radiative recombination of hydrogenic ions". In : *Royal Astronomical Society* 119.2 (1959), p. 81-89. DOI : [10.1093/mnras/119.2.81](https://doi.org/10.1093/mnras/119.2.81) (page 24).
- [77] Gabi Daniel STANCU. "Two-photon absorption laser induced fluorescence: Rate and density-matrix regimes for plasma diagnostics". In : *Plasma Sources Science and Technology* 29 (5 mai 2020). DOI : [10.1088/1361-6595/ab85d0](https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab85d0) (page 64).
- [78] Ralph S. SUTHERLAND. "Accurate free-free Gaunt factors for astrophysical plasmas". In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 300.2 (1998), p. 321-330. DOI : [10.1046/j.1365-8711.1998.01687.x](https://doi.org/10.1046/j.1365-8711.1998.01687.x) (page 53).
- [79] Kenichi TONOKURA et al. "Photodissociation of oxygen molecules at 226 nm in the Herzberg I system". In : *The Journal of Chemical Physics* 95 (5 sept. 1991), p. 3394-3398. DOI : [10.1063/1.461779](https://doi.org/10.1063/1.461779) (pages 72, 73).
- [80] A. TUNNERMANN, K. MOSSAVI et B. WELLEGEHAUSEN. "Nonlinear-optical processes in the near-resonant two-photon excitation of xenon by femtosecond KrF-excimer-laser pulses". In : *Phys. Rev. A* 46 (5 1992), p. 2707-2717. DOI : [10.1103/PhysRevA.46.2707](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.46.2707) (page 69).
- [81] Peter A. M. VAN HOOF. "Recent Development of the Atomic Line List". In : *Galaxies* 6.2 (2018). DOI : [10.3390/galaxies6020063](https://doi.org/10.3390/galaxies6020063) (page 38).

- [82] Peter van de WEIJER et Bauke H. ZWERVER. "Laser-induced fluorescence of OH and SiO molecules during thermal chemical vapour deposition of SiO_2 from silane-oxygen mixtures". In : *Chemical Physics Letters* 163.1 (1989), p. 48 -54. DOI : [10 . 1016 / 0009-2614\(89\)80009-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)80009-0) (page 26).
- [83] C. A. WHITEHEAD et al. "Deactivation of two-photon excited Xe(5p 5 6p,6p',7p) and Kr(4p 5 5p) in xenon and krypton". In : *The Journal of Chemical Physics* 102 (5 1995), p. 1965-1980. DOI : [10 . 1063/1 . 468763](https://doi.org/10.1063/1.468763) (pages 71, 72).
- [84] A.T.M. WILBERS et al. "The continuum emission of an arc plasma". In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 45.1 (1991), p. 1-10. DOI : [10 . 1016 / 0022-4073\(91\)90076-3](https://doi.org/10.1016/0022-4073(91)90076-3) (pages 52, 54).
- [85] K. YOSHINO et al. "High resolution absorption cross sections in the transmission window region of the Schumann-Runge bands and Herzberg continuum of O₂". In : *Planetary and Space Science* 40 (2-3 1992), p. 185-192. DOI : [10 . 1016 / 0032 - 0633\(92\)90056-T](https://doi.org/10.1016/0032-0633(92)90056-T) (page 72).
- [86] K. YOSHINO et al. "Improved absorption cross-sections of oxygen in the wavelength region 205-240 nm of the Herzberg continuum". In : *Planetary and Space Science* 36 (12 déc. 1988), p. 1469-1475. DOI : [10 . 1016/0032-0633\(88\)90012-8](https://doi.org/10.1016/0032-0633(88)90012-8) (page 72).
- [87] Yan ZHAO, Xuesong LI et Lin MA. "Multidimensional Monte Carlo model for two-photon laser-induced fluorescence and amplified spontaneous emission". In : *Computer Physics Communications* 183 (8 2012), p. 1588-1595. DOI : [10 . 1016 / j . cpc . 2012 . 02 . 027](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.02.027) (page 70).

Résumé

Depuis le début de la conquête spatiale, le nombre d'objets artificiels en orbite n'a cessé de croître. En conséquence, le risque de collision entre ces différents objets augmente, entraînant la destruction ou la mise hors service de satellites. Pour limiter les risques de collision en orbite, l'une des solutions adoptées est de planifier la rentrée atmosphérique de tous les satellites en fin de vie. En reproduisant les conditions d'une rentrée atmosphérique en laboratoire, grâce au plasmatron ICP du CORIA, il est possible d'analyser la cinétique d'oxydation des matériaux d'intérêt, l'Invar 36 et l'Inconel 718. Pour ce faire, il est essentiel de mesurer la densité et la température de translation de l'oxygène atomique, dans le jet libre et la couche limite de réaction, cela est possible par fluorescence induite par laser à deux photons. Les travaux numériques et expérimentaux présentés dans cette thèse ont permis de développer un modèle cinétique détaillé de la fluorescence induite par laser à deux photons pour l'oxygène et le xénon, incluant leur structure électronique détaillée ainsi que des phénomènes physiques tels que l'ASE, la photodissociation ou la désexcitation collisionnelle état par état. Des mesures complémentaires de spectroscopie d'émission ont été utilisées pour mettre en évidence l'évolution temporelle du rayonnement dans la couche limite, avec l'apparition de raies métalliques dans cette dernière. L'analyse des spectres d'émission a été facilitée et améliorée par le développement d'un modèle permettant le calcul des propriétés radiatives de plasmas quelconques. Enfin, la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X ont été utilisées pour confirmer les observations des mesures *in situ* et analyser la formation des oxydes.

Mots clés : Fluorescence induite par laser à deux photons, TALIF, ASE, oxygène atomique, xénon, spectroscopie d'émission, transfert radiatif, ETL, Invar 36, Inconel 718

Abstract

Since the beginning of the space conquest the number of artificial objects in orbit has continued to grow. As a result, the risk of collision between these different objects is increasing, leading to the destruction or decommissioning of satellites. To limit the risk of collision in orbit, one of the solutions adopted is to plan the atmospheric re-entry of all satellites at the end of their life. By reproducing the conditions of an atmospheric re-entry in the laboratory, using CORIA's ICP plasmatron, it is possible to analyse the oxidation kinetics of the materials of interest, Invar 36 and Inconel 718. To achieve this, it is essential to measure the density and translational temperature of atomic oxygen in the free jet and the reaction boundary layer. This can be done using two-photon laser-induced fluorescence. The numerical and experimental work presented in this thesis has made possible to develop a detailed kinetic model of two-photon laser-induced fluorescence for oxygen and xenon, including their detailed electronic structure as well as physical phenomena such as ASE, photodissociation or collisional state-by-state de-excitation. Complementary emission spectroscopy measurements were used to highlight the temporal evolution of radiation in the boundary layer, with the appearance of metallic lines in the latter. The analysis of emission spectra was facilitated and improved by the development of a model enabling the calculation of the radiative properties of any plasmas. Finally, scanning electron microscopy and X-ray diffraction were used to confirm the observations of the *in situ* measurements and to analyse the formation of the oxides.

Key words : Two photon laser induced fluorescence, TALIF, ASE, atomic oxygen, xenon, optical emission spectroscopy, radiative transfer, ETL, Invar 36, Inconel 718