



HAL
open science

Diagnostic de fluorescence induite par laser en régime femtoseconde sur la molécule de NO pour une application en combustion

Mostafa Aldanawi

► **To cite this version:**

Mostafa Aldanawi. Diagnostic de fluorescence induite par laser en régime femtoseconde sur la molécule de NO pour une application en combustion. Physique [physics]. Normandie Université, 2023. Français. NNT : 2023NORMIR21 . tel-04717302

HAL Id: tel-04717302

<https://theses.hal.science/tel-04717302v1>

Submitted on 1 Oct 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'INSA Rouen Normandie

Diagnostic de fluorescence induite par laser en régime femtoseconde sur la molécule de NO pour une application en combustion

Présentée et soutenue par
MOSTAFA ALDANAWI

Thèse soutenue le 29/09/2023
devant le jury composé de

M. MARC BELLENOUE	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université de Poitiers - ISAE-ENSMA	Rapporteur
M. EDOUARD HERTZ	MAITRE DE CONFERENCES DES UNIVERSITES HDR, Université de Bourgogne	Rapporteur
M. BENOIT BARVIAU	MAÎTRE DE CONFÉRENCES, Université de Rouen Normandie	Membre Co-encadrant
M. PIERRE JOUBERT	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université de Franche Comté	Membre
M. MICHAEL SCHERMAN	DOCTEUR, Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales	Membre
M. CLAUDE ROZE	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université de Rouen Normandie	Président du jury
M. FREDERIC GRISCH	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Institut national des sciences appliquées de Rouen	Directeur de thèse

Thèse dirigée par **FREDERIC GRISCH (COMPLEXE DE RECHERCHE INTERPROFESSIONNEL EN AEROTHERMOCHIMIE)**





Normandie Université



THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique

Préparée au sein de l'INSA de Rouen Normandie

Diagnostic de fluorescence induite par laser en régime femtoseconde sur la molécule de NO pour une application en combustion

Présentée et soutenue par

Mostafa ALDANAWI

Thèse soutenue publiquement le 29/09/2023
devant le jury composé de

M. Edouard HERTZ	Maître de conférences (HDR) au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), Dijon, France	Rapporteur
M. Marc BELLENOUE	Professeur à l'Institut P' / ENSMA, Poitiers, France	Rapporteur
M. Pierre JOUBERT	Professeur à l'Université de Franche-Comté, France	Examineur
M. Claude ROZE	Professeur à l'Université de Rouen Normandie, France	Examineur
M. Michael SCHERMAN	Ingénieur de recherche à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA), Palaiseau, France	Examineur
M. Frédéric GRISCH	Professeur à l'INSA de Rouen Normandie, France	Directeur de thèse
M. Benoît BARVIAU	Maître de conférences à l'Université de Rouen Normandie, France	Co-Encadrant de thèse

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



A la mémoire de mon père.

Remerciements

Comme un long voyage, cette thèse a été une aventure intense et enrichissante, nourrie de nombreuses et belles rencontres et du soutien de mes proches.

J'adresse de sincères remerciements aux deux rapporteurs de mes travaux, *Marc BELLENOUE* et *Edouard HERTZ*, pour leur examen attentif du manuscrit aboutissant à des remarques constructives et ouvrant la voie vers de nombreuses perspectives. J'adresse aussi mes remerciements à *Pierre JOUBERT*, *Claude ROZE* et *Michael SCHERMAN* pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mes travaux.

Je tiens tout d'abord à remercier grandement les deux personnes qui ont le plus compté et contribué durant ce travail, mon directeur de thèse, *Frédéric Grisch*, ainsi que mon encadrant de thèse, *Benoît Barviau*. Merci pour la disponibilité dont vous avez fait preuve tout au long de la thèse ainsi que la confiance accordée jusqu'à la soutenance. Un grand merci aussi pour l'efficacité, les encouragements, la rigueur, les conseils, l'humour, l'esprit critique. *Benoît*, j'ai énormément appris de nos rencontres et de nos discussions pendant lesquelles tu m'as transmis les connaissances mais aussi les outils de la pensée qui m'ont permis de me construire scientifiquement, merci pour ton enthousiasme. Ton exigence et ta rigueur accompagnées de ta bonne humeur resteront un exemple pour moi.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel du CORIA. Au pôle métrologie : *Guillaume*, *Francky* et *Gilles*. A l'administration : *Valérie* et *Florence*. Au service informatique : *Cédric* et *Alexis*. A l'atelier : *Thierry*, *les Romains*, *Benjamin*, Un grand merci à *Alexandre Poux* pour ses conseils pour améliorer mon codage sur python. Vous avez tous participé à ce travail par votre présence et votre aide.

Je suis également reconnaissant à *Saïd*, pour son soutien technique, sa patience et son aide dans l'optimisation et l'alignement du système laser femtoseconde.

J'adresse une pensée particulière à mes collègues de bureau qui sont devenus docteurs : *Sylvain Legros* et *Maxime Bouvier*. Qui ont fait partie de ma première année de thèse. Je tiens également à remercier tous les membres de l'équipe pour leur gentillesse, leurs remarques intéressantes et leur bonne humeur.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à *Andrei* pour son soutien indéfectible tout au long des deux dernières années de ma thèse. Sa patience, sa bienveillance et son écoute attentive ont été précieuses pour moi, et j'ai pu compter sur lui pour m'encourager tout au long de cette expérience exigeante. Tu es un ami cher et un collègue formidable, et je suis fier d'avoir pu travailler à tes côtés.

Je n'oublie pas de remercier mon cher ami libanais de CORIA, *Majd*. Ton amitié, ta loyauté et ton sens de l'humour ont été des éléments clés de cette réussite, et je suis fier de pouvoir dire que tu es un ami cher et un confident formidable.

Un grand merci à tous mes nombreux amis libanais, *Mahmoud*, *Imad*, *Mohamad*, *Haydar*, *Abdallah*, J'ai passé des moments très agréables avec vous pendant mes années en Rouen. Nos sorties et nos moments de détente ont été des parenthèses bienvenues dans cette période exigeante, et j'ai eu la chance de pouvoir partager ces moments avec vous.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes amis *Hasan* et *Bilal*, nos liens d'amitié ont été forgés dès notre enfance, et je suis fier de pouvoir dire que notre amitié est toujours aussi forte aujourd'hui.

A ma mère, mes sœurs et mes frères, je vous suis éternellement reconnaissant de m'avoir toujours soutenu et fait confiance dans tout ce que j'ai entrepris. Trouvez dans ce travail, l'aboutissement de votre amour, de vos encouragements constants et l'expression de ma plus profonde gratitude.

Pour mon père que j'ai perdu pendant la rédaction de ce mémoire. Il était une force directrice dans ma vie, et sa perte a laissé un vide qui ne sera jamais comblé. Bien que tu ne sois plus avec moi, ton esprit vit dans

l'amour que tu m'as donné et les souvenirs que nous avons partagés. Je serai toujours reconnaissant pour le temps que j'ai passé avec toi, et je porterai toujours ton amour et tes leçons avec moi. Repose en paix, cher père. Tu nous manqueras beaucoup, mais nous ne t'oublierons jamais.

Mes derniers remerciements sont pour mon amour et mon épouse *Sara*. Tu as été toujours disponible pour moi, en m'encourageant, notamment dans les moments de doutes. Nos discussions m'ont aussi aidée à développer mon sens critique et ont ainsi largement contribué à ma réflexion sur ce travail. Merci pour ta patience, ton amour, tes rires. Merci infiniment pour tout ce que tu as fait pour moi. Je t'aime plus que tout, et je suis reconnaissant pour chaque moment passé à tes côtés. Tu es la plus belle chose qui me soit arrivée dans la vie, et je suis fier de pouvoir partager cette réussite avec toi.

Table des matières

Remerciements	5
Introduction.....	11
Chapitre 1 : Formation de NO et diagnostics d'analyse.....	17
1.1. Introduction.....	17
1.2. Mécanismes de formation de NO.....	18
1.2.1. Mécanismes du NO thermique	18
1.2.2. Mécanismes du prompt-NO	20
1.2.3. Mécanismes du N ₂ O, précurseur de NO	23
1.2.4. Mécanisme de formation de NO à partir de NNH	23
1.2.5. Mécanisme du NO issu du combustible (fuel-NO)	25
1.2.6. Mécanismes de transformation NO-NO ₂	25
1.3. Fluorescence du NO en régime nanoseconde.....	25
1.4. LIF en régime d'impulsion ultra-courte	33
1.4.1. Radical OH.....	35
1.4.2. Monoxyde de carbone (CO).....	37
1.4.3. NO	42
1.5. Conclusion.....	45
Chapitre 2 : Fluorescence – de l'absorption à l'émission de fluorescence.....	47
2.1. Fluorescence induite par laser	48
2.1.1. Modèle à deux niveaux	48
2.1.2. Modèle de fluorescence à N niveaux	55
2.2. Spectroscopie de NO	59
2.2.1. Quantification des énergies des états rovibroniques	61
2.2.2. Distribution de Boltzmann	65
2.2.3. Intensité des transitions.....	67
2.2.4. Mécanismes d'élargissement des transitions	71
2.2.5. Mécanismes de transfert d'énergie	80
2.2.6. Transfert d'énergie par une excitation à deux photons	85
2.2.7. Processus de photo-ionisation	86
2.2.8. Processus de photodissociation	86
2.2.9. Processus de prédissociation	87
2.3. Conclusion	89
Chapitre 3 : Moyens de mesure	90
3.1. Chaîne laser	90
3.1.1. Source laser femtoseconde.....	91

3.1.2.	Mesures des propriétés optiques des impulsions lasers	94
3.1.2.	Amplificateur Paramétrique Optique.....	98
3.1.3.	Cristaux non-linéaires.....	99
3.1.4.	Etage NirUVis.....	101
3.2.	Transport du faisceau laser	102
3.2.1.	Absorption du faisceau laser lors de son transport dans l'air	103
3.2.2.	Dimensions du faisceau laser pendant son transport et sa focalisation	104
3.3.	Dispositifs expérimentaux	109
3.3.1.	Ecoulement gazeux non réactif.....	109
3.3.2.	Brûleur McKenna.....	110
3.3.3.	Cellule d'analyse optique haute-pression/haute-température.....	111
3.3.	Détection du signal de fluorescence	112
3.4.	Conclusion	114
Chapitre 4 - Spectroscopie LIF de la molécule NO		115
4.1.	Modélisation des spectres LIF de NO en régime ns	115
4.1.1.	Introduction.....	115
4.1.2.	Outils de simulation des spectres NO	116
4.1.3.	Exemples de spectres de fluorescence simulés en régime ns	118
4.2.	Adaptation du code de simulation en régime fs	129
4.2.1.	Absorption dans les régimes d'excitation ns et fs	130
4.2.2.	Effet de la redistribution rotationnelle (RET) sur les signaux de fluorescence provenant d'excitations ns et fs.....	131
4.2.3.	Comparaison numérique entre deux régimes d'impulsion	133
4.2.4.	Validation du code numérique.....	134
4.1.2.	Comparaison avec un modèle existant de fluorescence	138
4.3.	Acquisition des données expérimentales.....	140
4.3.1.	Mesure de LIF-NO dans un écoulement à température ambiante.....	140
4.3.2.	Mesure dans une flamme de référence.....	171
4.4.	Conclusion	182
Conclusion et perspectives.....		184
Références.....		188
Annexes		201
Annexe A : Notions de spectroscopie électronique des atomes et des molécules		201
A.1.	Symboles des molécules diatomiques	203
A.2.	Calcul des niveaux d'énergie	204
A.2.1.	Energie électronique	205

A.2.2. Energie vibrationnelle.....	205
A.2.3. Energie rotationnelle	207
A.2.4. Niveaux et transitions rovibrationnelle	208
A.2.5. Niveaux et transitions rovibroniques	209
A.2.6. Notation des transitions	211
Annexe B : Effet des trois modèles de quenching sur le signal de fluorescence de NO	213
Annexe C : Réseau blazé	216
Résumé	218
Abstract	218

Introduction

L'énergie est à la base de tout développement de la civilisation humaine. Depuis la révolution industrielle, la demande en énergie a fortement augmenté, principalement en raison du développement des systèmes industriels et de l'augmentation de la population terrestre. Les principales ressources en énergie actuellement utilisées sont des combustibles fossiles, et environ 70 % de la production mondiale en électricité est assurée par des combustibles à forte teneur en produit carboné comme le charbon, le pétrole, le gaz naturel ... [1]. Ainsi, les turbines à gaz (GT) utilisées dans le monde entier par les fabricants d'équipement industriels et les opérateurs pour la production d'électricité permettent de répondre à la demande croissante d'énergie, tout en fonctionnant avec une flexibilité accrue du combustible pour s'adapter aux contraintes d'approvisionnement en combustibles fossiles et aux impacts environnementaux [2].

Le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC), créé en 1988 en vue de fournir des évaluations détaillées de l'état des connaissances scientifiques, techniques et socio-économiques sur les changements climatiques, leurs causes, leurs répercussions potentielles et les stratégies de parade a clairement établi le rôle de l'homme sur le réchauffement de l'atmosphère, des océans et de la terre [3]. Ce réchauffement résulte des activités humaines qui multiplient les émissions supplémentaires de gaz à effet de serre, empêchant le rayonnement solaire de quitter l'atmosphère et entraînant une accumulation de la chaleur. Cet effet de serre anthropique provient essentiellement de l'industrialisation et de la combustion de carburants d'origines fossiles comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel, mais également de l'utilisation à grande échelle des sols, et notamment du déboisement des forêts tropicales. Outre le dioxyde de carbone (CO_2), d'autres gaz d'origine humaine amplifient l'effet de serre comme le méthane (CH_4), mais également le protoxyde d'azote (N_2O), ainsi que l'ozone (O_3) et les hydrofluorocarbures (HFC). Depuis le début de l'ère industrielle, la température moyenne de la surface de la terre a augmenté de plus de 1°C , une augmentation d'une rapidité exceptionnelle, et produisant les quatre dernières décennies les plus chaudes de toutes les décennies recensées depuis 1850. D'après les modèles de prévision climatique basés sur des émissions mondiales similaires à celles produites actuellement, le réchauffement climatique pourrait atteindre $1,5^\circ\text{C}$ dès 2030. Les scénarios les plus pessimistes en termes de production de gaz à effet de serre (i.e. doublement de la production actuelle) conduirait à une augmentation de la température terrestre comprise entre $+3,3^\circ\text{C}$ et $+5,7^\circ\text{C}$ d'ici 2100 [3], ce qui serait dramatique pour les écosystèmes, le climat et bien évidemment les conditions de vie. Il devient donc nécessaire de prendre dès à présent des mesures drastiques de réduction des émissions à l'échelle internationale pour limiter la hausse des températures mondiales à moins de $1,5^\circ\text{C}$. La récente prise de conscience du réchauffement climatique de notre planète par les instances internationales a orienté le monde scientifique vers le développement, l'optimisation et l'utilisation de nouvelles voies de production d'énergie destinées à réduire la production de CO_2 , voire même à la supprimer. Ainsi, le problème de la production de CO_2 par les centrales thermiques peut être contourné dès le début du procédé en choisissant un combustible qui produirait moins de CO_2 . C'est le cas avec le gaz naturel (et la technologie turbine à gaz) qui émet environ deux à trois fois moins de CO_2 que le charbon par kWh produit, mais ceci reste une énergie fossile qu'il faut extraire et transporter. L'utilisation de la biomasse est une voie intéressante pour diminuer les émissions de CO_2 , d'autant plus que la biomasse est classée parmi les énergies renouvelables.

Une autre solution est d'éviter de produire des émissions de CO_2 et donc de produire de l'électricité à partir de ressources renouvelables sans combustion. Ces énergies renouvelables englobent les ressources qui ne s'épuisent pas ou qui se renouvellent assez rapidement (telles que la biomasse, déjà évoquée) : il s'agit entre-autres de l'éolien, l'énergie solaire (panneaux photovoltaïques), l'énergie de l'eau (fleuves, rivières, chutes d'eau ou courants marins) et la géothermie (valorisation de la chaleur de la terre). Enfin, on peut également évoquer l'utilisation de combustibles non carbonés comme l'hydrogène et/ou l'ammoniac. Ces combustibles sont très prometteurs dans la filière de production d'énergie et pour les systèmes de propulsion terrestre et aéronautique car ils permettent d'obtenir une empreinte carbone nulle et contribueraient significativement à limiter l'échauffement de notre planète [4,5].

Outre l'impact des gaz à effet de serre sur le réchauffement climatique, un autre aspect de l'utilisation des combustibles fossiles et des combustibles non carbonés est leur propension à produire de nombreux polluants nocifs pour l'être humain. Citons entre-autres pour les combustibles fossiles les oxydes de soufre (SO_2), le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures imbrûlés (UHC), les particules de suie et pour les combustibles fossiles et combustibles non carbonés les oxydes d'azote (NO_x). Tout produit chimique à base de soufre contenu dans le carburant peut en effet donner lieu à la production d'oxydes de soufre. Le monoxyde de carbone et les hydrocarbures imbrûlés proviennent d'une combustion incomplète et sont formés dans des conditions où la température de flamme est peu élevée et où le temps de séjour des espèces est long. Les particules de suie se forment dans des régions riches en combustible. Les NO_x , quant à eux, sont le résultat de mécanismes réactionnels se produisant à haute température entre l'oxygène atomique et N_2 .

Suite à ce constat, la réduction drastique des émissions polluantes, le maintien de performances énergétiques élevées et de la rentabilité des systèmes de production d'énergie restent actuellement des défis majeurs auxquels sont confrontés les acteurs du secteur industriel. Pour exemple, le Conseil consultatif pour la recherche et l'innovation dans le domaine de l'aviation en Europe (ACARE) [6], a établi en 2012 un plan stratégique de recherche et d'innovation (SRIA) [7] définissant jusqu'en 2050 [8] des objectifs ambitieux, mais nécessaires, de réduction des émissions polluantes. Le SRIA stipulait qu'à l'horizon des années 2020, les systèmes de propulsion aéronautiques devaient réduire leur consommation de carburant et leurs émissions de CO_2 de 50 % par passager-kilomètre, les émissions de NO_x de 80 % et le bruit perçu de 50 % par rapport à l'an 2000. Plus récemment, l'ACARE a durci la réglementation en fixant de nouveaux objectifs environnementaux pour l'année 2050 : réduction de 75% des émissions de CO_2 par passager-kilomètre, réduction de 90% des émissions de NO_x et réduction de 65% du bruit perçu par rapport à ceux préconisés en 2000. Atteindre ces objectifs requiert le développement de nouveaux moyens de production d'énergie nécessitant des recherches avancées tant sur un plan théorique qu'expérimental. Dans le premier cas, l'augmentation constante de la puissance de calcul des ordinateurs a facilité la mise en place d'outils numériques servant à la définition de nouvelles solutions technologiques, tandis que sur le plan expérimental, les chercheurs ont tiré profit d'équipements de laboratoire de plus en plus sophistiqués et performants. Dans la majeure partie des activités expérimentales à mener, les mécanismes de combustion quels qu'ils soient, doivent faire l'objet de recherches intensives destinées à améliorer leur compréhension et à identifier leurs rôles et leurs couplages à l'origine de ces processus. Pour que ces recherches soient pertinentes, des expériences doivent être réalisées dans les systèmes énergétiques à des niveaux de pression et de température élevés ($P_{\text{max}}= 20 \text{ MPa}$, $T_{\text{max}}= 4000 \text{ K}$) au sein desquels l'existence de phases condensées en sortie des systèmes d'injection et des taux de turbulence élevés sont usuels. Ceci nécessite évidemment la mesure de plusieurs grandeurs scalaires, telles que les concentrations d'espèces chimiques, la température, la vitesse, la pression mais encore les propriétés physiques relatives aux particules liquides et solides. Le recours à des outils de mesures opérant dans ces conditions

thermodynamiques constitue donc une priorité. Deux familles de techniques de mesures considérées comme intrusive et non intrusive sont susceptibles de répondre à cette exigence. Les sondes mécaniques introduites dans l'écoulement appartiennent aux techniques de mesures intrusives. Citons par exemple le thermocouple qui mesure une tension proportionnelle à la température. Appartiennent également à cette famille les sondes de prélèvement de gaz, le tube de Pitot et/ou le fil chaud qui permettent d'accéder à une mesure de la vitesse. Malheureusement, tous ces instruments sont pénalisants car ils perturbent le plus souvent l'écoulement à étudier en raison de leur intrusivité mécanique. En outre, les dimensions de ces outils de mesure ne permettent pas d'obtenir des résolutions spatiales et temporelles suffisamment adaptées aux échelles turbulentes de l'écoulement, ce qui réduit le degré de confiance de ces mesures ainsi que leur précision [9].

A l'opposé, les techniques de mesure optiques, basées sur une analyse des processus d'interaction fluide/rayonnement, sont considérées comme non perturbatives pour l'écoulement. Ces techniques sont le plus souvent basées sur l'emploi de sources lumineuses destinées à exciter et/ou éclairer les espèces présentes dans l'écoulement et à recueillir la réponse lumineuse de ces espèces. Avec l'avènement des sources lasers au début des années 60, les techniques de mesure optique ont permis de réaliser des avancées indéniables dans l'analyse expérimentale des écoulements. Ainsi, l'utilisation de sources lasers impulsives permet dorénavant d'obtenir des mesures résolues temporellement. Conjuguée à l'emploi de lentilles de focalisation de faible focale, l'utilisation de faisceaux lasers délivrant plusieurs dizaines de mJ par impulsion permettent également d'acquérir des mesures spatialement résolues tout en étant non-perturbatrices. De nombreux diagnostics lasers ont été développés pour analyser quantitativement une grande variété d'écoulements réactifs et non-réactifs dans lesquels divers processus physiques élémentaires interagissent conjointement et de façon couplée, chacun de ces phénomènes étant, bien évidemment relié à un aspect spécifique de la physique : la thermodynamique, les transferts de chaleur et de masse, la mécanique des fluides et la chimie.

Les diagnostics lasers les plus utilisés jusqu'à présent peuvent être rassemblés en plusieurs familles. Les techniques de mesure incohérentes basées sur des processus d'optique linéaire, comprennent la fluorescence induite par laser (**LIF** en anglais pour *Laser-induced Fluorescence*), la phosphorescence induite par laser (**LIP** en anglais pour *Laser-induced Phosphorescence*), les diffusions de Mie, Rayleigh et Raman spontanée, et l'incandescence induite par laser (**LII** en anglais pour *Laser-induced Incandescence*). Une autre famille regroupe les diagnostics de mesures cohérentes basées sur des processus d'optique non-linéaire, notamment la diffusion Raman anti-Stokes cohérente (**CARS** en anglais pour *Coherent anti-Stokes Raman Scattering*), la spectroscopie de polarisation (**PS** en anglais pour *Polarization Spectroscopy*), le mélange dégénéré à quatre ondes (**DFWM** en anglais pour *Degenerate Four-Wave Mixing*), la technique spectroscopique de réseaux thermiques induite par laser (**LIGS** en anglais pour *Laser-induced Grating Spectroscopy*) et l'émission stimulée (**SE** en anglais pour *Stimulated Emission*). Pour plus de détails, toutes ces techniques optiques sont détaillées au travers de différents ouvrages et articles [10,11].

À ce jour, la plupart des mesures optiques réalisées en combustion sont basées sur l'emploi de sources lasers continues (laser à Argon...) et/ou à impulsions nanosecondes (lasers Nd:YAG en mode Q-switch, lasers à excimères, lasers à colorants pompés par des lasers Nd:YAG et par excimère...) aisément disponibles commercialement. Ces sources laser fournissent des impulsions énergétiques autorisant la génération de nappes lasers pour les techniques de mesure planaires et la production de signaux de mesures cohérents. Elles produisent des impulsions lasers dont largeur spectrale étroite est requise afin de réaliser de manière sélective des mesures spectroscopiques sur les principales espèces de combustion en phase gazeuse (par exemple OH, CH, NO et CO).

Bien que ces sources lasers soient à l'origine de ce type de mesures en combustion, les progrès permanents et spectaculaires dans la science et l'ingénierie des sources lasers ultrarapides délivrant des impulsions picosecondes et femtosecondes ont permis d'améliorer les performances et l'attractivité des diagnostics lasers en combustion. Ainsi de nouvelles méthodologies de mesure jusqu'alors irréalisables ont été développées. Quelle que soit l'architecture de ces systèmes lasers, deux grands avantages sont à l'origine de l'amélioration des performances : le caractère ultrabref des impulsions lasers (~100 fs dans notre cas) couplé à une cadence de répétition des mesures pouvant aller jusqu'à 300 kHz permet une très bonne résolution temporelle des mesures. Ces impulsions ultracourtes présentent une puissance crête considérable comparée à l'énergie modérée ou faible de ces sources lasers. Pour illustration, la résolution temporelle offerte par ces systèmes lasers a été exploitée pour analyser la cinétique et la dynamique de mécanismes réactionnels ainsi que les mécanismes de transfert d'énergie à l'échelle moléculaire. Les chercheurs ont ainsi développé des stratégies de mesure pompe/sonde destinées à améliorer la sensibilité et la sélectivité des mesures tout en permettant une mesure des concentrations d'espèces chimiques clés et pourtant à l'état de trace.

La durée ultra-courte de ces impulsions permet dans une certaine mesure de figer temporellement le système ce qui implique l'acquisition de signaux exempts de perturbations liées aux effets de transferts d'énergie par voie collisionnelle et de pression. Ceci rend ces mesures très attrayantes car elles répondent à l'une des principales limitations des diagnostics lasers fonctionnant en régime d'impulsions nanosecondes qui est l'impact de la pression et du quenching collisionnel sur le signal de mesure, ce qui permet une interprétation plus simple des mesures pour la détermination de concentrations et de température dans les flammes turbulentes haute pression, flammes résidantes dans la plupart des dispositifs de combustion pratiques.

La puissance instantanée de ces sources lasers ultrarapides a également été exploitée avantageusement pour produire des processus d'optiques non-linéaires désirées. Les chercheurs ont utilisé cet avantage pour étendre le domaine spectral des impulsions lasers émises par ces systèmes laser et pour obtenir de nouveaux signaux d'ordre supérieur basés sur des processus de mélange d'ondes multiples. Ainsi, les sources lasers titane-saphir amplifiées et couplés à des OPA (oscillateurs paramétriques optiques) peuvent délivrer un rayonnement dans un domaine spectral étendu couvrant l'ultraviolet (UV), le visible et l'infrarouge. Grâce aux progrès perpétuels concernant les interactions laser/matière ainsi que la génération d'harmoniques d'ordre supérieur, il devient également possible de produire des rayonnements UV et des rayons X extrêmes pour des applications de métrologie. À l'autre extrémité du spectre, des rayonnements térahertz peuvent également être produits avec des sources lasers ultrarapides et appliqués à des mesures en combustion. De nombreux systèmes laser ultrarapides offrent également des cadences de répétition d'impulsions très élevées. Les oscillateurs à modes bloqués se caractérisent par des taux de répétition d'environ 1 GHz, et les amplificateurs disponibles dans le commerce délivrent des impulsions à des cadences de répétition allant jusqu'à 1-300 kHz, ce qui les rend totalement adaptés au suivi temporel des fluctuations de combustion, ce que ne peuvent faire les systèmes lasers conventionnels fonctionnant à faible cadence (~10 Hz) et délivrant des impulsions nanosecondes. En effet, ces sources lasers fournissent uniquement des données statistiques comme les fonctions de densité de probabilité (PDF), mais ne peuvent pas capturer les corrélations temporelles décrivant la combustion turbulente comme le suivi temporel de grandeurs scalaires, les corrélations temporelles et les densités spectrales de puissance (DSP) décrivant le contenu fréquentiel des phénomènes turbulents d'intérêt.

Parmi les diagnostics lasers utilisant des sources lasers ultracourtes, le diagnostic de fluorescence induite par laser en régime femtoseconde suscite de grands espoirs pour mesurer la concentration

d'atomes (O, H, N...) ou de radicaux (CO, NO, OH...), en raison de sa faculté à réduire les effets photolytiques et/ou de photodissociation par des stratégies d'excitation multi-photoniques (deux photons au minimum). En revanche, peu d'études détaillées se sont portées sur le diagnostic de fluorescence induite par laser (LIF) en régime temporel fs pour des processus d'excitation à un photon. On peut cependant citer les travaux de Stauffer et al [12] pour exciter le radical OH, mais peu d'avantages ont été observés au regard de ceux déjà obtenus avec des excitations à un photon effectuées dans le régime ns. Malgré ce constat, il est rapporté dans la littérature scientifique peu d'études sur une excitation du polluant NO en régime d'excitation femtoseconde, cette molécule étant pourtant importante à détecter dans les mécanismes de combustion fonctionnant avec des carburants d'hydrocarbures ou des carburants non carbonés comme l'hydrogène et/ou de produits ammoniacés.

Pour les différentes raisons évoquées précédemment, mes activités de recherche présentées dans le présent mémoire portent sur l'analyse expérimentale et numérique du processus de fluorescence induite par laser en régime femtoseconde sur le monoxyde d'azote (NO). Je me suis tout d'abord concentré au développement d'un code de simulation à N-niveaux des spectres de fluorescence de NO obtenus dans un régime d'excitation ns. Les simulations des spectres de fluorescence ont été réalisées en excitant les transitions moléculaires de la bande Gamma (γ) du NO ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) usuellement utilisées pour doser [NO] en flamme et en prenant en compte les effets de la température, pression, longueur d'onde d'excitation et compositions chimiques du milieu d'intérêt. Ce développement a été réalisé suite à une recherche bibliographique exhaustive me permettant de répertorier les données spectroscopiques appropriées et récentes sur cette molécule. Les spectres simulés ont ensuite été comparés à des spectres théoriques et/ou expérimentaux issus de la littérature scientifique dans un objectif de validation des hypothèses retenues dans ces simulations. Une fois cette étape entérinée, le code de simulation a été développé pour tenir compte d'une excitation de NO avec des impulsions femtosecondes. Comparées aux impulsions lasers ns, les impulsions lasers fs sont plus larges spectralement et offrent une plus grande versatilité de couplage de l'étendue spectrale de l'impulsion laser avec un grand nombre de transitions d'absorption de la molécule sonde. Une étude complète de tous les facteurs à utiliser pour calculer un spectre de fluorescence de NO en régime fs a été effectuée. Plusieurs stratégies d'excitation des bandes rovibrationnelles de NO ont alors été proposées. Les simulations ont ensuite été comparées à des spectres expérimentaux enregistrés dans plusieurs environnements thermiques. Ainsi, des enregistrements de spectres LIF de NO ont été réalisés à température ambiante dans un flux atmosphérique d'azote gazeuxensemencé avec 900 ppm de NO, puis dans une flamme $H_2/O_2/N_2$ fonctionnant à une richesse de 0,5 et à pression atmosphérique. Trois schémas d'excitation de la bande gamma $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ du NO, avec des excitations à 226, 235 et 248 nm respectivement ont été abordés. L'analyse des évolutions des spectres LIF expérimentaux a ensuite demandé de quantifier l'impact de l'énergie des impulsions lasers sur le profil des spectres de fluorescence. De ces mêmes analyses, il a été observé qu'il est possible d'exciter plusieurs espèces moléculaires simultanément à NO comme par exemple N_2 par un processus d'excitation à deux photons et OH à une photodissociation de H_2O . Cette stratégie d'excitation innovante et simultanée de plusieurs espèces moléculaires est d'un grand intérêt en raison de l'implication de ces espèces dans les mécanismes réactionnels de formation de NO.

Ce mémoire comporte quatre chapitres. En premier lieu, une description générale des mécanismes de formation de NO tirés de la littérature scientifique est présentée dans le chapitre 1. Par suite, un état de l'art sur le dosage de NO par fluorescence induite par laser dans le régime temporel nanoseconde est détaillé de manière à présenter les effets de plusieurs grandeurs scalaires (température, pression, composition chimique, stratégie d'excitation...) sur les évolutions des signaux de fluorescence. Enfin, une présentation des travaux de recherche reportés dans la littérature scientifique sur l'usage des

impulsions ultra-courtes au dosage de plusieurs espèces moléculaires par fluorescence induite par laser en milieu réactif est réalisée.

Le chapitre 2 présente le formalisme du diagnostic de fluorescence induite par laser au travers d'un modèle simplifié de fluorescence à deux niveaux, puis d'un modèle à N niveaux. Ainsi, les différentes étapes de simulation des spectres d'absorption et de fluorescence vis-à-vis des propriétés spectroscopiques et des mécanismes radiatifs et non-radiatifs associés à l'émission de fluorescence relatif à la molécule sonde sont détaillées.

Le troisième chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux développés lors de ma thèse. Les sources lasers utilisées ainsi que leur couplage, les installations d'essai, à savoir la cellule optique de mesure haute-température et haute-pression, le brûleur McKenna de type poreux ainsi que les systèmes de détection et d'acquisition des spectres de fluorescence sont présentés.

Le quatrième chapitre est consacré à la méthodologie sélectionnée et utilisée pour simuler les spectres de fluorescence de NO. Dans ce chapitre, les simulations, réalisées en régime nanoseconde et femtoseconde pour différentes valeurs de température, pression, composition chimique, schéma d'excitation et énergie laser sont comparées et discutées. Les résultats des mesures réalisées en LIF femtoseconde avec les trois schémas d'excitation ($\lambda=226, 235$ et 248 nm) appliqués à deux types d'écoulement sont présentés, le premier à température ambiante et le second à température élevée. L'analyse de la variation de l'intensité de fluorescence révèle deux régimes d'évolution avec la fluence (J/cm^2) de l'impulsion laser ; un régime linéaire lors de l'emploi de fluences faibles suivi d'un second régime évoluant avec une pente inférieure à 1, ces évolutions étant similaires pour les trois régimes d'excitation étudiés. Une interprétation de ces évolutions a été proposée suite aux analyses des spectres de fluorescence enregistrés dans ces conditions. Par ailleurs, une analyse détaillée des spectres de fluorescence a mis en évidence la possibilité d'exciter non pas uniquement NO, mais également d'autres molécules comme N_2 et OH.

Finalement, le dernier chapitre apporte une conclusion générale aux travaux engagés et une discussion sur la pertinence des résultats obtenus est menée. Des perspectives de recherche sont proposées sur la fluorescence induite par laser en régime femtoseconde en général, et sur la capacité d'effectuer des mesures couplées sur NO, OH et N_2 sur des flammes à zéro émission de carbone.

Chapitre 1 : Formation de NO et diagnostics d'analyse

Ce chapitre vise à présenter une synthèse bibliographique des mécanismes réactionnels menant à la production du monoxyde d'azote (NO) dans des écoulements réactifs. Les propriétés intrinsèques au diagnostic laser de fluorescence induite par laser appliqué au dosage de NO en régime d'excitation nanoseconde sont ensuite détaillées. L'extension de ce diagnostic LIF avec l'utilisation de sources laser femtosecondes opérant à haute cadence est détaillé au travers d'une bibliographie scientifique regroupant plusieurs applications répertoriées dans la littérature scientifique et exposeront les processus d'excitation pour l'analyse de différentes espèces moléculaires.

1.1. Introduction

Sous le nom d'oxydes d'azote (NO_x) sont regroupées plusieurs espèces chimiques : le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO₂), le protoxyde d'azote N₂O, le trioxyde d'azote N₂O₃, le pentoxyde d'azote (N₂O₅) et le radical NO₃ qui est une forme instable. Cependant, en pratique, le terme NO_x regroupe habituellement NO et NO₂.

Il est maintenant bien admis par la communauté scientifique que les oxydes d'azote sont des polluants importants de l'atmosphère puisqu'ils sont en partie responsables des pluies acides, de l'effet de serre ainsi que des brouillards photochimiques sur les grandes agglomérations. De plus, les NO_x peuvent également réagir avec l'ammoniac, l'humidité et d'autres composés pour former de petites particules qui peuvent voyager profondément dans le système respiratoire humain et atteindre les tissus pulmonaires sensibles lors de leur inhalation, en particulier chez les personnes asthmatiques [13]. La réduction de l'ozone troposphérique et l'apparition de pluies acides se font quant à elles par des mécanismes réactionnels impliquant les NO_x présents dans l'atmosphère [14] et qui sont également la cause de fortes préoccupations environnementales.

Comme pour d'autres espèces polluantes, la principale source de formation des NO_x est la combustion des combustibles fossiles. L'avènement de combustibles non carbonés comme l'hydrogène ou à base de combustibles ammoniacés peut également participer dans le futur au rejet de quantités importantes de NO_x dans l'atmosphère.

Pour le secteur aéronautique, la contribution des moteurs d'avion aux émissions de NO_x est moindre mais doit néanmoins être prise en compte pour les raisons suivantes. Les avions civils volant dans la troposphère contribuent aux processus de formation des polluants cités ci-dessus. Ceux qui volent dans la stratosphère tels que les avions supersoniques amènent près de la couche d'ozone des espèces chimiques qui provoquent son appauvrissement. Les avions militaires sont quant à eux très pénalisés, d'un point de vue discrétion, par les émissions d'oxyde d'azote de leurs moteurs. En effet, si le monoxyde d'azote est un gaz incolore, le dioxyde d'azote NO₂ est un gaz brun rougeâtre visible jusqu'à des concentrations de l'ordre du ppm. Quant au protoxyde d'azote, N₂O, il est incolore et donc non détectable dans le visible. Par contre, il absorbe le rayonnement infrarouge de manière intense (existence de trois bandes d'absorption se situant aux longueurs d'onde voisines de 4,5, 7,8 et 17 μm).

L'étude des émissions de NOx peut donc revêtir plusieurs finalités : réduire les effets des polluants et améliorer la discrétion des moteurs. La finalité de ces objectifs est cependant toujours la même, à savoir identifier les mécanismes réactionnels conduisant à la formation des NOx, de manière à comprendre et analyser la distribution de ces produits dans les chambres de combustion. Partant de ce constat, des améliorations de géométrie et/ou des conditions de fonctionnement peuvent permettre d'optimiser les émissions des moteurs du futur.

Expérimentalement, le dosage des NOx demande un développement de diagnostics de mesure possédant une très bonne sensibilité tout en conservant une applicabilité dans des conditions opératoires réalistes afin d'analyser en détail les mécanismes réactionnels attendant à leur formation et à leur destruction. Ces diagnostics de mesure font appel, soit à des systèmes d'analyse de gaz prélevés par sonde, soit à des diagnostics de mesure optiques autorisant une mesure directe de la concentration de NO dans des écoulements réactifs. La première catégorie permet le plus souvent d'obtenir le dosage des NOx ou de NO pour des concentrations mesurables comprises entre 10^{-2} et 10^4 ppm mais cette mesure reste intrusive. La seconde catégorie, plus appropriée à des mesures in-situ non intrusives, fait appel à des diagnostics lasers avancés tels que la fluorescence induite par laser et également à des diagnostics d'optique non-linéaire comme le mélange dégénéré à quatre ondes.

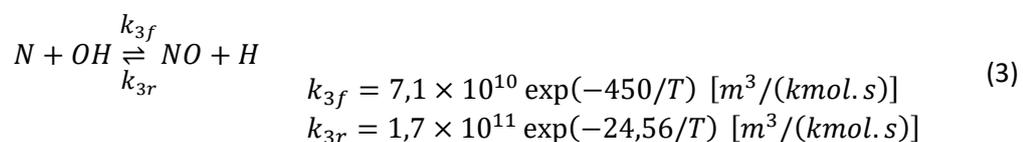
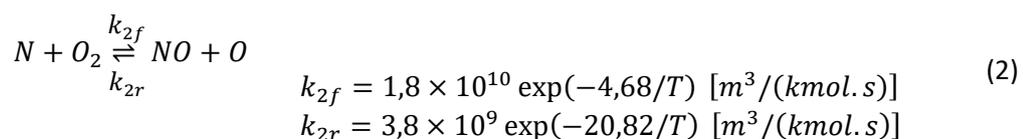
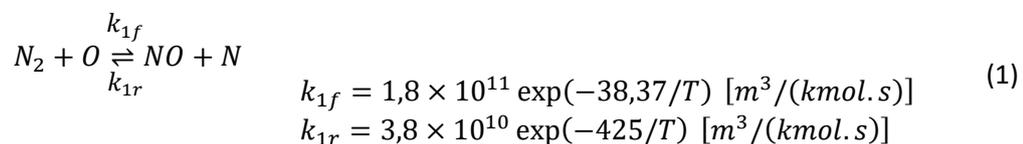
1.2. Mécanismes de formation de NO

Plusieurs mécanismes distincts ont été identifiés comme responsables de la formation d'oxydes d'azote. Ces mécanismes impliquent soit la fixation de l'azote moléculaire contenu dans l'air de combustion, soit l'oxydation de l'azote lié au combustible. Les principales sources de NO dans une combustion aérobie peuvent être décrites par les six mécanismes réactionnels suivants :

- 1- Mécanisme du NO thermique (mécanisme de Zeldovich).
- 2- Mécanisme du NO précoce (prompt-NO).
- 3- Mécanisme de formation de NO à partir de N_2O .
- 4- Mécanisme de formation de NO à partir de NNH.
- 5- Mécanisme du NO du combustible (fuel-NO).
- 6- Mécanisme de transformation NO/NO₂.

1.2.1. Mécanismes du NO thermique

Décrit pour la première fois par Zeldovich en 1946 [15], ce mécanisme de formation de NO traduit la formation de NO dans les produits de combustion par oxydation de l'azote moléculaire de l'air. Sous sa forme la plus étendue, il est modélisé par les trois réactions chimiques suivantes :



Les expressions des taux de réactions k_{if} et k_{ir} avec $i = 1, 2$ et 3 , sont tirés de l'ouvrage de Kuo [16]. Le mécanisme du NO thermique est prédominant dans des écoulements à température élevée (> 1800 K) [16]. En effet, la rupture de la liaison triple de N_2 ($N \equiv N$) dans la réaction chimique (1) impose une énergie d'activation élevée (319 kJ.mol^{-1}). A ces températures, le taux de production de NO est alors élevé et la réaction (1) représente l'étape servant à limiter la vitesse de la formation de NO thermique. Les réactions (2) et (3) conditionnent la formation de NO par réaction avec la concentration en oxygène et en radical OH. La réduction de la production de NO par le mécanisme du NO thermique nécessitera donc une minimisation de la température de flamme, du temps de séjour mais également de la concentration d'oxygène dans la zone de réaction. Une des pistes de réduction du NO thermique sera alors de travailler avec une richesse pauvre, ce qui abaissera mécaniquement la température de flamme.

En utilisant la cinétique chimique, combinée avec des hypothèses d'un état d'équilibre pour la concentration en atomes d'azote N ($\frac{d[N]}{dt} = 0$) et d'un équilibre pour la concentration en oxygène atomique O ($O_2 \leftrightarrow 2O$), le taux de formation de NO par le mécanisme de Zeldovich peut s'exprimer comme [17],

$$\frac{d[NO]}{dt} = 1,7 \times 10^{17} \cdot T^{1/2} \cdot e^{\left[-\frac{69750}{T(K)}\right]} \cdot [O_2]_{eq}^{1/2} \cdot [N_2]_{eq} \quad (4)$$

L'analyse de l'équation (4) souligne que la température représente l'une des grandeurs clés agissant sur la production de NO dans les flammes à haute température (cf. figure 1).

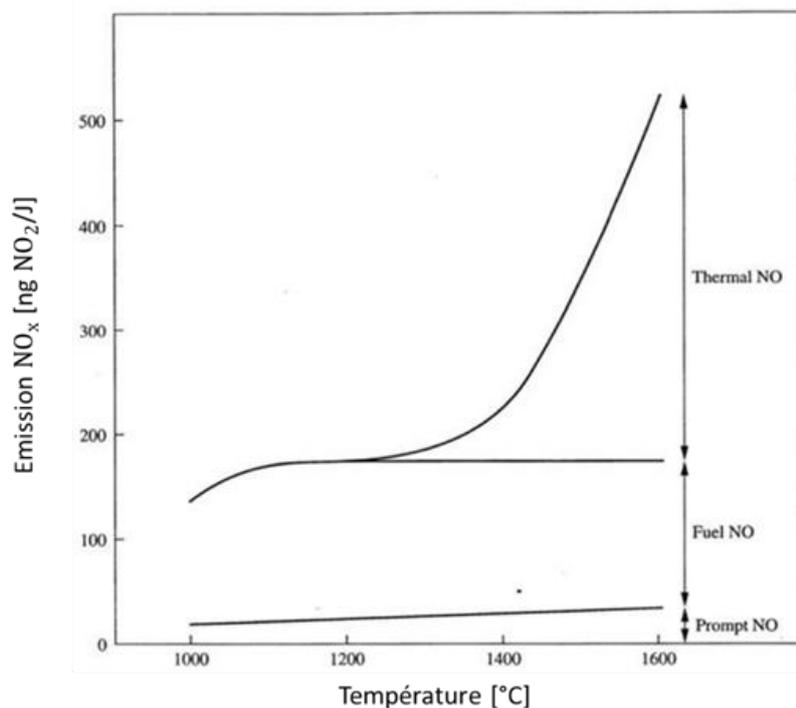


figure 1 : Contribution des trois mécanismes de formation de NO à la formation totale de NO_x lors d'une combustion du charbon [18].

La réduction des émissions de NO_x produites avec le mécanisme du NO thermique repose alors sur la diminution de l'efficacité du mécanisme de formation du NO thermique plutôt que sur les réactions d'élimination du NO, car ces dernières sont très lentes aux températures de flamme. Le mécanisme du NO thermique est également assujéti à la pression. Sungwoo Park [19] montre une dépendance en pression de la production de NO avec un exposant de 0,5, valable pour différentes teneur en

hydrogène dans le combustible, quelle que soit le niveau de température de flamme atteint (cf. figure 2). En tenant compte de l'approximation de l'état d'équilibre pour les atomes d'azote et de l'hypothèse d'équilibre concernant la réaction de dissociation de O_2 en O, le taux de formation de NO suit une loi en $P^{0,5}$ [20].

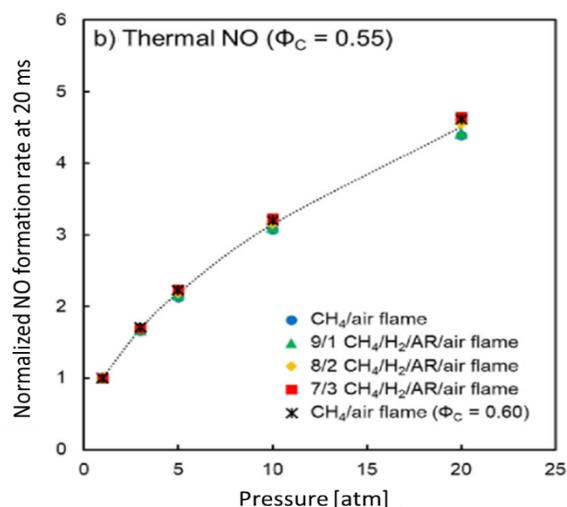


figure 2 : Effet de la pression sur les taux de formation de NO à partir du mécanisme du NO thermique pour un temps de résidence de 20 ms et avec une teneur en hydrogène croissante. $P=1$ atm [19].

1.2.2. Mécanismes du prompt-NO

Ce mécanisme de production de NO est issu des travaux de Fenimore datant du début des années 70 [21]. Les radicaux hydrocarbonés CH_n ($n=0, 1, 2$), issus de la décomposition du combustible dans le front de flamme, peuvent briser la liaison triple de N_2 par des réactions moins endothermiques (i.e. température d'activation moins élevée) et donc plus rapides que la réaction (1) du mécanisme de Zeldovich [22]. Ces réactions produisent des radicaux cyanurés, dont l'oxydation ultérieure aboutit à la formation de NO. Ces réactions impliquent les radicaux CH et CH_2 et N_2 et servent comme des réactions d'initiation de chaînes de réactions menant à la production du NO [23]. Les principales réactions initiatrices sont :



Parmi ces réactions, il est établi que la principale réaction de décomposition de l'azote moléculaire est la réaction (5), les réactions (6) à (8) apportant des contributions moindres aux émissions de NO. Suite à ces réactions d'initiation, d'autres mécanismes réactionnels faisant intervenir d'autres molécules intermédiaires viennent alors complexifier le mécanisme réactionnel de formation de NO (cf. figure 3). De manière générale, le NO prompt se forme à des températures relativement faibles et sur des temps de séjour courts, comme dans le cas de combustion à richesse élevée.

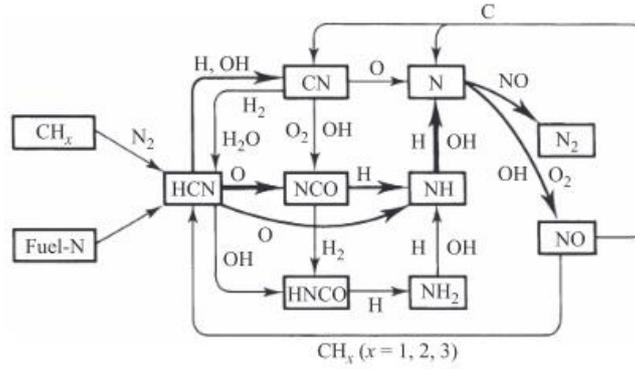


figure 3 : Schéma de réaction pour la production de NO associée au mécanisme de Fenimore [24].

Plus récemment, Moskaleva et Lin ont également montré [25] que contrairement au mécanisme de Fenimore, la réaction d'initiation (9) entre le radical CH et N₂ donnait préférentiellement du NCN au lieu de HCN :



Plusieurs études expérimentales ont confirmé ce résultat et Moskaleva et Lin ont prédit une expression du taux de réaction (9). La comparaison des différentes prédictions théoriques pour le taux de réaction (9) avec les diverses observations expérimentales est résumée sur la figure 4.

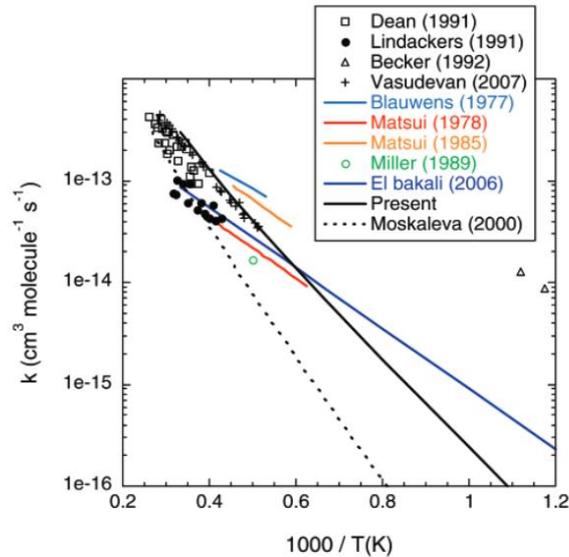


figure 4 : Taux de réaction expérimentaux et théoriques pour la réaction $CH + N_2 \rightarrow NCN + H$. Les symboles noirs indiquent les mesures expérimentales et les lignes colorées indiquent des simulations. Les lignes noires solides et pointillées indiquent les prédictions théoriques. Adapté de Harding et al [26].

Les réactions chimiques faisant intervenir NCN, forment ensuite du CN, NO, N, et HCN qui produisent à leur tour du NO par oxydation [27–29] par les chemins réactionnels suivants.



Précisons également que l'azote atomique N libéré pendant la réaction (12) peut rentrer dans le mécanisme de formation du NO thermique via les réactions (2) et (3). Les expressions des taux de réactions du prompt NO sont fournies par les lois d'Arrhenius $k [\text{cm}^3 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}] = AT^\beta \exp(-E/[RT])$ dont les paramètres sont regroupés dans le tableau suivant pour chaque réaction du mécanisme du prompt NO.

Réaction	A	β	E
(9)	$5,3 \times 10^9$	0,79	16770
(10)	$2,5 \times 10^{13}$	0,17	-34
(11)	$2,6 \times 10^8$	1,22	3593
(12)	$2,2 \times 10^{11}$	0,71	5321
(13)	$1,3 \times 10^{12}$	0,00	23167

Tableau 1 : Paramètres des lois d'Arrhenius pour les réactions de formation de prompt-NO [30].

Comme évoqué précédemment, le mécanisme du prompt NO peut produire des espèces moléculaires interagissant également dans le mécanisme du NO thermique. Pour illustration, une étude comparative a été réalisée sur une combustion de méthane (figure 5). Les calculs sont tout d'abord réalisés avec un mécanisme purement thermique, puis avec les deux mécanismes de Zeldovich et de Fenimore couplés. La figure 5 illustre la prédominance du mécanisme du NO thermique pour des richesses inférieures à 1 et la production de prompt NO importante à des richesses plus élevées.

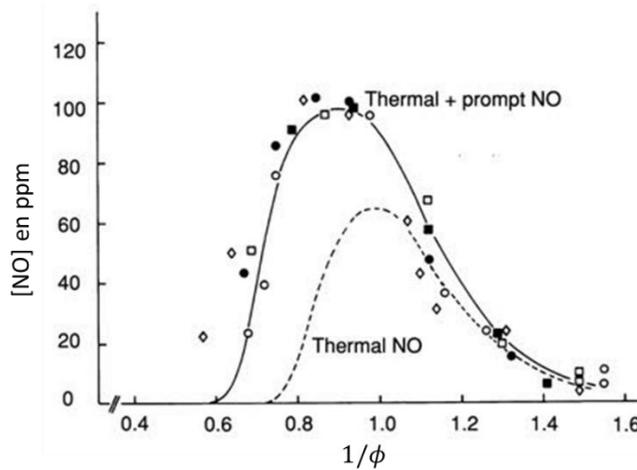


figure 5 : Production de NO dans un réacteur par les mécanismes du NO thermique et prompt-NO [31].

La richesse (ϕ) d'un système est définie comme le rapport hydrocarbure/oxydant sur le rapport stœchiométrique hydrocarbure/oxydant :

$$\phi = \frac{\text{carburant/oxydant}}{(\text{carburant/oxydant})_{st}} = \frac{m_{ca}/m_{ox}}{(m_{ca}/m_{ox})_{st}} = \frac{n_{ca}/n_{ox}}{(n_{ca}/n_{ox})_{st}} \quad (14)$$

Dans cette équation, m représente la masse, n représente le nombre de moles et st représente les conditions stœchiométriques.

Les différents régimes de flamme se traduisent par :

- Flamme pauvre lorsque $\phi < 1$
- Flamme stœchiométrique pour $\phi = 1$
- Flamme riche lorsque $\phi > 1$

1.2.3. Mécanismes du N₂O, précurseur de NO

Un mécanisme de formation de NO à partir du protoxyde d'azote (N₂O) avait initialement été identifié dans les années 70. Cependant, pendant une longue période, il avait été considéré que sa contribution au NO total produit était négligeable et que celui-ci était essentiellement formé par les mécanismes décrits précédemment. C'est au début des années 90 qu'il a été mis en évidence que le mécanisme de formation de NO à partir de N₂O pouvait devenir significatif sous certaines conditions de pression et de richesse. En effet, le protoxyde d'azote est un intermédiaire réactionnel à durée de vie assez courte, qui en se décomposant dans la zone des produits de combustion sous l'attaque des radicaux O, OH et H, peut produire des concentrations de NO non négligeables. Le mécanisme réactionnel complet s'écrit alors comme [32]:



La première réaction, à trois corps, dans laquelle M est un partenaire réactionnel, est la réaction la plus importante car elle est sensible à la pression et à la température. Pour que ce mécanisme réactionnel soit complet, il faut bien évidemment ajouter les réactions de formation de N₂O. Pour information, les taux de réactions des réactions 15, 16, 18 et 19 sont regroupés dans le tableau suivant.

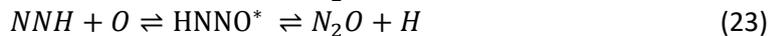
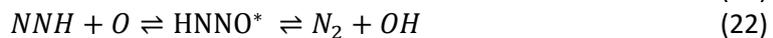
Réaction	A	β	E
(15)	$9,9 \times 10^{10}$	0,000	57901
(16)	$9,2 \times 10^{13}$	0,000	27679
(18)	$6,4 \times 10^7$	1,835	13492
(19)	$2,7 \times 10^{15}$	-0,780	20

Tableau 2 : Paramètres à utiliser dans l'expression d'Arrhenius modifiée $k = AT^\beta \exp(-E/[RT])$ pour les réactions du mécanisme du N₂O [30].

De manière générale, le mécanisme du N₂O est significatif pour des pressions élevées et des températures modérées et dans des conditions de richesse pauvre [19,30]. Ainsi, la durée de vie de N₂O aux températures supérieures à 1500 K est inférieure à 10 ms, ce qui permet de conclure sur la non importance de la réaction (16) dans la production de NO, notamment pour le cas de flammes prémélangées à basse pression.

1.2.4. Mécanisme de formation de NO à partir de NNH

Bozzelli et Dean [33] ont récemment suggéré d'inclure des réactions bimoléculaires impliquant le radical NNH. Leur analyse des réactions entre NNH et d'autres radicaux montre que les principales réactions sont celles faisant réagir NNH et l'atome d'oxygène. Dans tous les cas, il y a formation d'une espèce transitoire HNNO* qui, sous sa décomposition rapide, va engendrer trois possibles réactions :



Bozzelli et Dean ont établi que la réaction la plus probable est la première, précisément celle produisant directement NO. Dans ce modèle, il faut que NNH soit en concentration non négligeable de

manière à pouvoir réagir avec l'oxygène atomique. La réaction de formation la plus probable à la production de NNH est alors :



En général, la contribution de ce mécanisme de formation est négligeable dans les flammes à haute pression. Cependant, ce mécanisme du NNH peut devenir une source dominante de NO dans des flammes de $H_2/O_2/N_2$ et $CH_4/O_2/N_2$ à basse pression et à pression atmosphérique [34, 35]. Sungwoo Park [19] a étudié la formation de NO par les quatre mécanismes discutés ci-dessus (mécanisme du NO thermique, prompt NO, N_2O et NNH) dans une flamme prémélangée CH_4 /air à pression atmosphérique. Ces résultats sont ensuite comparés à ceux obtenus dans une flamme CH_4/H_2 /argon/air à 1 atm dans le but d'analyser l'effet de l'addition d'hydrogène sur la formation de NO sans modifier la température de flamme. Des analyses des taux de production de NO par les mécanismes de NO thermique (Eqs. 1-3), prompt NO (Eq. 10), N_2O (Eqs. 15,18) et NNH (Eq. 20) ont alors été effectuées cf. (figure 6). Les résultats montrent que le prompt NO est rapidement formé dans la zone de réaction où la production de chaleur est réalisée. Le mécanisme de formation du NO thermique devient important après la zone de réaction et domine ensuite dans la zone de post-flamme. Les mécanismes du NNH et du N_2O contribuent dans une certaine mesure à la formation de NO dans la région de transition entre la zone de réaction et la zone de post-flamme. De plus, dans les conditions de richesse pauvre, le mécanisme du N_2O devient relativement important dans la région de transition par rapport au mécanisme du NNH. L'addition d'hydrogène dans la flamme peut entraîner une augmentation du taux de formation de NO par les mécanismes de prompt NO et du NNH en raison de l'augmentation de la teneur en hydrogène dans le carburant (cf. figure 6). Cependant, le pic de formation de NO par le mécanisme du N_2O diminue en raison de la concentration réduite en oxygène.

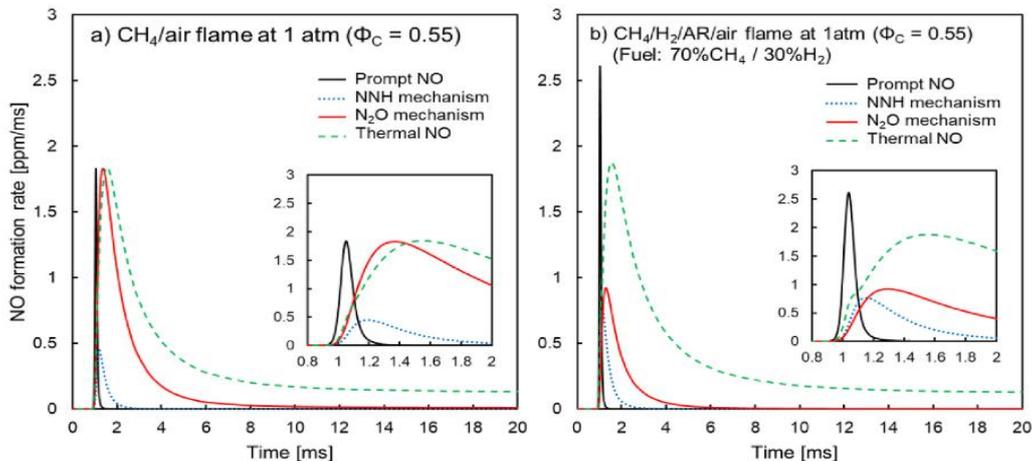
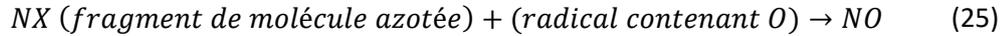


figure 6 : Comparaison des taux de formation de NO entre les différents mécanismes de formation de NO pour une flamme prémélangée méthane/air et méthane/hydrogène/argon/air à 1atm [19].

En résumé, dans les flammes prémélangées pauvres méthane/hydrogène/argon/air, le NO prompt est initialement produit dans la zone de réaction et le mécanisme du N_2O devient important dans la région de transition située entre la zone de réaction et la région de post-flamme. La formation par le mécanisme du NO thermique devient dominante dans la région de post-flamme. En outre, l'ajout d'hydrogène peut entraîner une augmentation du taux de formation de NO par les mécanismes de prompt NO et de NNH, tandis que le mécanisme de N_2O est réduit au voisinage de la zone de réaction.

1.2.5. Mécanisme du NO issu du combustible (fuel-NO)

L'une des principales sources d'émissions de NO_x dans la combustion de combustibles fossiles provient des espèces azotées organiques contenues dans le combustible, celles-ci étant communément appelées « azote du combustible ». La transformation de cet azote du combustible se fait bien plus rapidement que celle de l'azote moléculaire et le schéma réactionnel global est de la forme :



Ce mécanisme réactionnel concerne essentiellement des hydrocarbures contenant des impuretés telles que les charbons, les huiles lourdes et l'ammoniac. En effet, le charbon peut contenir jusqu'à 2 % d'azote en poids et l'ammoniac 82 % d'azote en poids [36]. Si l'on s'intéresse à un hydrocarbure de type C_xH_y, la formation de NO du combustible n'existera pas. Comme précédemment, le mécanisme réactionnel de transformation de l'azote du combustible en NO fait intervenir plusieurs intermédiaires de combustion, ce qui se traduit par un ensemble interconnecté de multiples réactions chimiques (cf. figure 7).

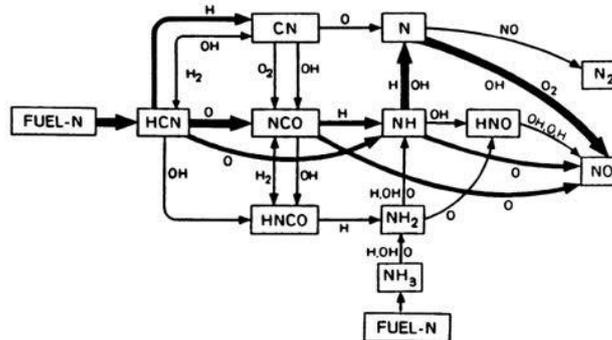


figure 7 : Schéma des réactions illustrant les principales étapes de la production de NO à partir du fuel-NO [17].

1.2.6. Mécanismes de transformation NO-NO₂

On désigne généralement sous l'abréviation de NO_x la somme du monoxyde d'azote NO et du dioxyde d'azote NO₂. Dans de nombreux systèmes de combustion, le rapport NO₂/NO_x reste faible et on assimile souvent les NO_x au seul NO. Cependant, dans certaines conditions, la concentration de NO₂ n'est plus négligeable. Il faut alors impérativement prendre en compte dans le mécanisme réactionnel la réaction d'équilibre entre NO et NO₂ :



A cette réaction, il convient d'ajouter les réactions de décomposition de NO₂ qui produisent du NO, ainsi que les réactions de formation du radical HO₂, élément clé dans la transformation NO/NO₂.

1.3. Fluorescence du NO en régime nanoseconde

Comme constaté au travers des réactions de cinétique chimique citées dans la partie précédente, la formation de NO dans les flammes reste un sujet d'étude ardu du fait de la complexité et l'interconnexion des mécanismes réactionnels. Le seul moyen de valider ces différents mécanismes réactionnels est de doser expérimentalement certaines molécules intervenant dans ces réactions. Une des molécules les plus intéressantes à doser en flamme au moyen d'un diagnostic de mesure optique

est bien entendu la molécule de NO qui possède des propriétés spectroscopiques attrayantes. Dans mon étude, la fluorescence induite par laser (LIF) est le diagnostic laser qui a été sélectionné. Ce diagnostic de mesure a en effet été développé et utilisé depuis de nombreuses années dans un régime d'excitation d'impulsions nanosecondes. Une description de son fonctionnement et de ses propriétés est détaillée dans la section suivante au travers de mesures effectuées dans différentes flammes. Plus récemment, l'avènement de sources lasers à impulsions ultracourtes performantes a suscité l'intérêt de la communauté internationale à développer la LIF dans un régime d'excitation d'impulsions femtosecondes. Une excitation avec des impulsions ultracourtes (fs) peut apporter des solutions attrayantes par rapport au régime ns en termes de réduction de certains transferts d'énergie dans l'état électronique supérieur de l'espèce sondée et en termes de simplification sur la conversion des signaux de fluorescence en concentration. Plusieurs équipes de recherche se sont ainsi attachées à améliorer les performances du diagnostic de LIF au dosage de molécules à l'état de trace (radicaux, atomes...) par des mécanismes d'absorption à un et à deux photons. Les résultats d'études récemment réalisées sur le dosage de molécules diatomiques et atomes sont présentés dans la section 1.4. de manière à positionner l'intérêt de mon thème d'étude au dosage de NO par LIF en régime d'impulsions femtosecondes.

Pour rappel, la fluorescence induite par laser (LIF) est un diagnostic de mesure attractif pour doser le monoxyde d'azote (NO) dans les systèmes de combustion industriels et les flammes académiques de laboratoire. Le diagnostic LIF a été développé lors des années 80 en utilisant des sources lasers impulsives fonctionnant en régime d'impulsion nanoseconde. Ces sources lasers délivrent des impulsions très énergétiques sur quelques nanosecondes dans un domaine UV-visible étendu, mais au détriment d'une cadence de répétition des impulsions lasers faible (~10 Hz). Plusieurs stratégies d'excitation des espèces sondes ont été imaginées dans le passé, en rapport avec leurs propriétés spectroscopiques et l'objectif de la mesure à réaliser. De nombreuses équipes de recherche ont ainsi contribué au développement de la LIF nanoseconde pendant ces trente dernières années.

L'étude de ces activités scientifiques m'a permis d'identifier un ensemble de résultats indiquant les conditions d'utilisation du diagnostic LIF pour l'analyse des écoulements réactifs ainsi qu'une revue des stratégies d'excitation utilisées. Plusieurs paramètres physiques doivent ainsi être considérés afin d'être en mesure de réaliser une analyse critique de ces résultats et de tenir compte des paramètres judicieux lors de la simulation des spectres de fluorescence de NO qui sera abordée au chapitre 2 de cette thèse. Les caractéristiques et phénomènes physiques d'influence identifiés dans la littérature et qui seront détaillés dans les paragraphes à venir peuvent être résumés par les points clés suivant :

- Stratégie d'excitation de la molécule sonde.
- Accordabilité du faisceau laser incident avec les transitions rotationnelles de NO.
- Effets de la pression et de température sur les évolutions des transitions d'absorption.
- Effets des processus de collision par le quenching collisionnel et les transferts d'énergie rotationnels et vibrationnels sur le signal de fluorescence émis.
- Interférences possiblement existantes entre les signaux de fluorescence du NO avec les signaux de fluorescence de O₂, CO₂ et PAHs dont les spectres d'absorption sont situés dans la même gamme de longueur d'onde que celle du NO.
- Absorption de la fluorescence avant le système de détection (ou trapping en anglais). Cette absorption est induite par le milieu le long de l'axe situé entre le volume de mesure et le système de détection.

Stratégies d'excitation de NO

La détection de NO par LIF dans les écoulements réactifs est souvent basée sur le transfert d'énergie par absorption entre l'état électronique fondamental $X^2\Pi$ et les états électroniques excités $A^2\Sigma^+$ ou $D^2\Sigma^+$, ce qui correspond à des écarts d'énergie résonants obtenus avec des photons lasers issus de la gamme 220 - 250 nm pour la bande vibrationnelle ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) et 192 - 195 nm pour la bande vibrationnelle ($D^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) [37,38]. Pour la gamme de longueur d'onde 220-250 nm, l'excitation de NO se fait au travers des bandes vibrationnelles $A - X(v' = 0, v'' = 0)$, (0,1) et (0,2) centrées autour de 226, 235 et 248 nm respectivement. Ces trois transitions rovibrationnelles sont présentées sur la figure 8. Une revue des stratégies d'excitation de ces transitions est disponible dans les références [39–41]. Usuellement, ces transitions sont excitées par absorption avec des impulsions lasers de durée d'impulsion variable issues de sources lasers commerciales accordables en longueur d'onde. Les lasers à colorant pompés par des lasers Nd:YAG et des lasers excimères permettent typiquement de produire des impulsions nanosecondes alors que les sources lasers Nd:YAG picoseconde couplées à des amplificateurs paramétriques optiques (OPA) permettent de réaliser des expériences en régime d'excitation picoseconde.

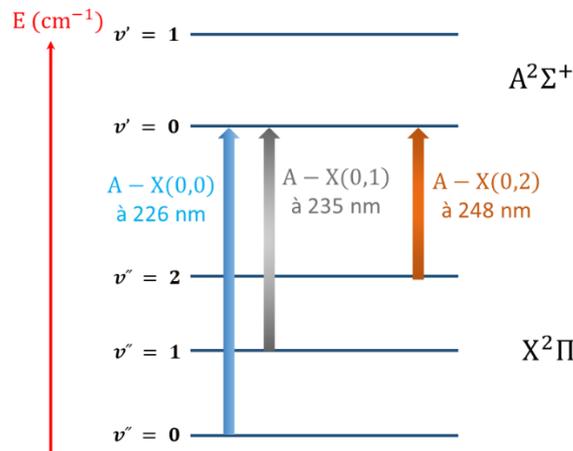


figure 8 : Diagramme simplifié des niveaux d'énergie de NO avec les trois schémas d'excitation de la bande ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$)

Une liste des schémas d'excitation de NO recensés dans la littérature scientifique est regroupée dans le tableau 3.

Bande électronique	Transitions	λ excitation (nm)	Références
D - X(0, 1)	$R_1(26,5), Q_1(32,5), P_1(39,5)$	193,38	[37,38]
A - X(0, 0)	$R_1 + Q_{21}(26,5), Q_2 + R_{12}(34,5), P_1(40,5)$	224,82	[39]
	$R_1 + Q_{21}(21,5)$	225,25	[39,42]
	$Q_2(26,5)$	225,58	[39,43]
	$Q_1(22)$	225,632	[44]
	$Q_1 + P_{21}(15), R_1(16)$	225,994	[45]
	$P_1(23,5), Q_1 + P_{21}(14,5), Q_2 + R_{12}(20,5)$	226,034	[39,45–47]
	$R_1 + Q_{21}(7), P_1 + Q_{12}(28)$	226,057	[45]
	$Q_1 + P_{21}(13), R_1(15)$	226,069	[45]
	$Q_1 + P_{21}(12), Q_1 + R_{12}(20)$	226,103	[45]
	$P_2 + Q_{12}(1,5 - 4,5)$	226,872	[39]
	$Q_1(29,5)$	225,12	[48]

A – X(0, 1)	$R_1 + Q_{21}(16,5), P_2 + Q_{12}(32,5),$ $P_{21}(22,5), O_{12}(40,5)$	235,55	[40]
	$P_1(25,5), R_1 + Q_{21}(11,5),$ $Q_1 + P_{21}(17,5)$	235,87	[40]
	$R_1 + Q_{21}(22,5), Q_1 + P_{21}(8,5), Q_2$ $+ R_{12}(17,5)$	236,22	[40,49]
	$Q_2 + R_{12}(7,5), P_2$ $+ Q_1(14,5), P_{12}(24,5)$	236,67	[50]
A – X(0, 2)	$O_{12}(8,5-10,5)$	247,94	[51,52]

Tableau 3 : Stratégies d'excitation de NO en régime d'impulsion nanoseconde.

L'excitation de la bande A – X(0,0) située autour de 226 nm est la plus utilisée en métrologie LIF. Selon les groupes de recherche, d'autres transitions rotationnelles situées dans la gamme 224 – 227 nm ont été sélectionnées en fonction des conditions thermodynamiques de l'écoulement. L'utilisation de la bande A – X(0,0) a été préconisée pour réaliser des mesures de NO dans des écoulements à basse pression [53], à pression atmosphérique [54], et à haute pression [39] produites dans des flammes académiques de prémélange, partiellement prémélangées et de diffusion ainsi que dans des installations industrielles comme les moteurs à combustion interne (essence et diesel), les turbines à gaz... Ces études rapportent des mesures quantitatives ponctuelles de NO dans des flammes CH₄/air jusqu'à 15 bar [46,55,56], C₂H₆/air jusqu'à 15 bar [57–60], C₂H₄/air jusqu'à 12 bar [61], C₇H₁₆ spray jusqu'à 5 bar [62–64], et CO/H₂/CH₄/air jusqu'à 12 bar [65]. Dans la majorité de ces études, les excitations de la transition rotationnelle Q₂(26,5) à 225,58 nm [43,53,55] et les transitions P₁(23,5), Q₁ + P₂₁(14,5) et Q₂ + R₂₁(20,5) à 226,03 nm [39,45] sont recommandées en raison de la faible évolution du facteur de Boltzmann avec la température et de leurs faibles interférences avec les transitions moléculaires de O₂, notamment pour des mesures à haute pression. Vyrodov et ses collègues ont été les premiers à rapporter des mesures de NO dans un brûleur à flamme laminaire à haute pression (jusqu'à 60 bar) [66]. DiRosa et ses collègues ont détaillé les propriétés spectroscopiques de la fluorescence de NO à haute pression dans des flammes jusqu'à 10 bar [45] tout en présentant un modèle de simulation numérique des spectres de fluorescence pour NO et O₂. Schulz et al. [67,68] ont étudié les stratégies d'excitation de NO, les interférences possibles de O₂ et l'atténuation du laser/signal par les gaz brûlés CO₂ et H₂O jusqu'à 60 bar. Bockle et al. [69] ont rapporté une étude de fluorescence de NO dans une flamme turbulente atmosphérique opérant avec du gaz naturel à $\phi = 0,83$, suite à une excitation de la transition rotationnelle R₁(21,5) à 225,25 nm. Dec et Canaan [70] ont effectué des mesures semi-quantitatives de concentration de NO sur le cycle d'un moteur diesel à injection directe avec un fonctionnement maximal en pression de 65 bar. Récemment, Sahu et Ravikrishna [47] ont réalisé une étude sur la cinétique de formation de NO dans des flammes de diffusion à contre-courant de gaz de synthèse H₂/CO, en utilisant une excitation de 226,03 nm. Watson et al [71–73] ont étudié la formation de NO dans des flammes d'alcane et des alcools C1 - C4 en utilisant l'excitation 226,03 nm. De surcroît, Salaün et al. [48] ont étudié par imagerie quantitative de fluorescence de NO (PLIF-NO) la structure de flamme et la formation de NO dans la zone primaire d'un système d'injection aéronautique Low-NOx conçu par le motoriste Safran Helicopter Engines et fonctionnant dans un régime de pression maximale de 18 bar. De plus, le mécanisme de combustion gouvernant la formation de NO a été analysé par PLIF avec une haute résolution spatiale.

En marge de ces études, les excitations d'autres bandes vibrationnelles comme par exemple les bandes A – X(0,1) et A – X(0,2) situées à de plus grandes longueurs d'onde ont été explorées. L'excitation de la bande vibrationnelle A – X(0,1) dans la gamme de longueurs d'onde 233-237 nm est utilisée afin de réduire l'atténuation du faisceau laser tout en fournissant des signaux de mesure avec des SNR

suffisamment élevés. La première utilisation de la bande A – X (0,1) pour doser NO a été réalisée à pression atmosphérique dans une flamme NH₃/O₂ de manière à éviter l'absorption quasi-continue de NH₃ au voisinage de 226 nm [50]. Jamette et al. [49] ont rapporté la première application du diagnostic LIF sur NO avec une excitation de la bande A – X (0,1) pour analyser la combustion à haute pression dans un moteur à essence à injection directe, en utilisant les couples de transitions rotationnelles R₁ + Q₂₁ (22,5), Q₁ + P₂₁ (8,5), Q₂ + R₁₂ (17,5) située à 236,22 nm, ces transitions étant sélectionnées à partir des simulations des spectres d'excitation de fluorescence de NO et O₂ afin de maximiser le rapport des signaux LIF NO/O₂. Des mesures à basse pression ont été effectuées dans une flamme de méthane (CH₄/O₂/N₂) par Berg et al [74]. Les auteurs de [40] ont étudié la fluorescence induite par laser de NO par excitation A – X (0,1), dans des flammes laminaires et prémélangées méthane-air entre 1 et 60 bar avec des richesses comprises entre 0,83 et 1,13. Dans cette étude, trois stratégies d'excitation ont été sélectionnées pour exciter la bande (0,1) (cf. tableau 3). Dans les flammes riches, l'excitation à 236,22 nm permet de maximiser les signaux de fluorescence et d'obtenir la meilleure indépendance vis-à-vis des effets de décalage de longueur d'onde d'excitation avec la pression, ce qui en fait une stratégie de choix. Dans les flammes pauvres, l'interférence des signaux LIF de NO avec la fluorescence émise par O₂ atteint 36%. Ainsi, Bessler et ses collègues ont montré qu'une excitation à 235,87 nm améliore le rapport NO/O₂ en maximisant la fluorescence de NO tout en minimisant l'interférence avec les signaux de fluorescence de O₂.

L'excitation de la bande A – X(0,2) a été introduite pour la première fois par Schulz et al. [75]. La longueur d'onde d'excitation de cette bande est obtenue avec une source laser excimère KrF fournissant la gamme de longueur d'onde appropriée pour exciter la transition O₁₂ de NO à 247,94 nm. Pour obtenir cette longueur d'onde, on peut également utiliser un amplificateur paramétrique optique (OPA) pompé par une source laser fs ou ps. Par rapport à l'excitation A – X(0,0), cette stratégie présente une atténuation du faisceau laser dans le milieu étudié et du signal de fluorescence par CO₂ et H₂O plus faibles. De plus, l'excitation (0, 2) offre un avantage supplémentaire de détection des bandes d'émission (0, 0) et (0, 1) décalées vers le bleu, éliminant ainsi la détection de signal LIF de CO₂ et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) [75]. En outre, l'utilisation de cette stratégie dans des flammes d'éthylène/air à haute pression [76] permet de minimiser l'interférence avec la fluorescence des HAP localisée dans le rouge. L'excitation de la bande A – X(0,2) a été appliquée pour imager la distribution de NO dans des moteurs à allumage (SI, spark-ignition) pour des mélanges stœchiométriques propane/air et iso-octane/air [77–79] et dans un moteur diesel à injection directe avec une géométrie de chambre de combustion [52,80]. Des mesures 1-D quantitatives dans un moteur à allumage (SI) alimenté à l'iso-octane et à l'essence ordinaire ont été rapportées dans [81]. Récemment, des mesures quantitatives d'imagerie de LIF-NO ont été effectuées dans un moteur à essence à injection directe alimenté avec de l'essence commerciale [51,82]. Les mesures de résolution spatiale et temporelle ont permis d'observer des inhomogénéités spatiales et des fluctuations temporelles de concentration de NO selon les conditions de fonctionnement explorées.

Interférences spectrales

Comme précisé dans la section précédente, le signal de fluorescence peut être soumis à des interférences provenant de la présence des signaux parasites qu'il est nécessaire de minimiser. Une des causes de ces interférences est attribuée aux bandes d'absorption de O₂ situées dans la zone des principales transitions d'absorption de NO. En effet, les bandes Schumann-Runge B³Σ⁻ – X³Σ⁺ de O₂ se superposent sur la même fenêtre spectrale aux bandes Gamma A²Σ⁺ – X²Π de NO [83]. Pour illustration, la figure 9 montre les spectres d'excitation de O₂ et de NO simulés à 2000K dans la plage de longueur d'onde comprise entre 225,85 et 226,2 nm [84]. De ces simulations peuvent alors être identifiées une ou plusieurs fenêtres spectrales où l'interférence est réduite.

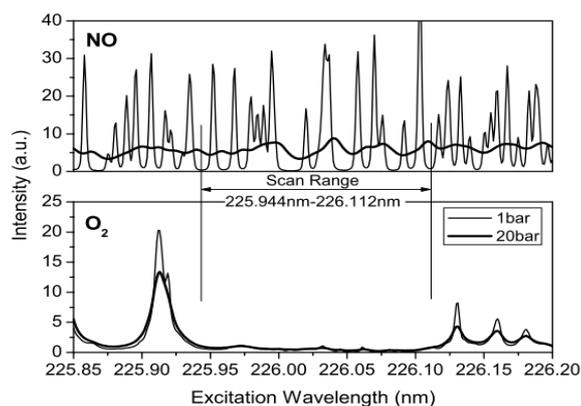


figure 9 : Spectres d'excitation de NO et O₂ simulés dans la gamme spectrale 225,8 -226,2 nm à 2000 K [85].

Ces interférences avec le signal de fluorescence de O₂ restent une problématique importante, en particulier dans les flammes à richesse pauvre, c'est-à-dire là où la teneur en O₂ est élevée. De plus, l'élargissement par voie collisionnelle des transitions rotationnelles avec la pression accroît ces interférences, car l'augmentation de la pression accroît le recouvrement entre les transitions de NO et de O₂. Pour illustration, la contribution LIF de O₂ peut représenter jusqu'à 20% du signal NO pour le cas reporté par W.G. Bessler *et al.* [39] dans des flammes pauvres à richesse égale à 0,83 et à une pression de 60 bar. Afin de minimiser ces interférences, plusieurs transitions rotationnelles sont sélectionnées [39,42,43,45]. L'excitation à 226,03 nm choisie par Di Rosa *et al.* [45] en est un bon exemple.

Les signaux de fluorescence peuvent également être perturbés par la fluorescence émise par CO₂. Ce signal de fluorescence couvre une zone étendue comprise entre 200 et 450 nm et présente une efficacité de fluorescence constante pour des pressions allant jusqu'à 40 bar [41,86]. Comme pour O₂, l'effet du signal LIF de CO₂ augmente avec la pression, car le rendement de fluorescence de NO, gouverné entre-autres par le quenching, évolue proportionnellement à 1/P. L'émission large bande de CO₂ a été étudiée dans des flammes méthane-air et méthane-oxygène-argon à richesse pauvre, stœchiométrique et à richesse élevée dans un domaine de haute pression [87]. L'interférence du CO₂ est alors plus prononcée avec une excitation A – X(0,2) à 247,94 nm dans le cas où le signal du NO est plus faible que celui du CO₂.

Pour visualiser simultanément l'impact de ces deux espèces chimiques sur la fluorescence de NO, la figure 10-a) montre un spectre d'émission suite à une excitation à 226,03 nm dans une flamme de richesse 0,9 à 40 bar. La flamme est dopée avec 300 ppm de NO. Les bandes de fluorescence du NO et de O₂ sont superposées, tandis que le CO₂ donne une composante continue venant se superposer aux composantes rouges du signal NO. La figure 10-b) montre la contribution des interférences au signal LIF pour des flammes à richesse pauvre ($\phi = 0,83$) et riche ($\phi = 1,13$) dans un domaine de pression allant de 1 et 60 bar. Il est ainsi observé un accroissement des interférences avec la pression.

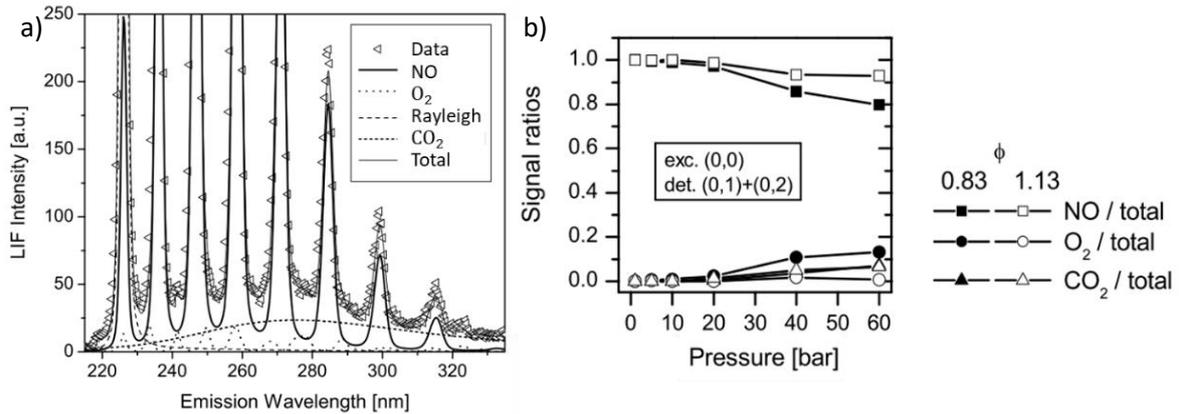


figure 10 : a) Spectre de fluorescence de NO pour une excitation à 226,03 nm mesuré dans une flamme de richesse 0,9 ensemencée avec 300 ppm de NO à 40 bar et b) Rapports entre le signal LIF de NO et les signaux de O₂ et CO₂ pour deux conditions de richesse [41].

Dans le cas des flammes à richesse élevée non prémélangées, des interférences supplémentaires peuvent être observées suite aux émissions large bande provenant des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH). La fluorescence des PAH étant généralement observée dans un domaine spectral décalé vers le rouge alors que la fluorescence de NO se trouve dans le domaine UV-bleu. Ces sources d'interférences restent faibles comme le soulignent par exemple les mesures reportées en [41].

Les expériences montrent également que la présence de CO₂ et H₂O dans les produits de combustion impacte l'émission de fluorescence car ces molécules possèdent des bandes d'absorption intenses dans les gammes de longueur d'onde de détection des bandes d'émission de NO D – X(0,1) - 193 nm, A – X(0,0) - 226 nm, A – X(0,1) - 235 nm et A – X(0,2) - 248 nm [67,68]. Ces espèces triatomiques présentent des bandes d'absorption étendues spectralement et leurs sections efficaces d'absorption augmentent avec la température et diminuent avec la longueur d'onde. La figure 11 illustre ce phénomène, où les sections efficaces d'absorption du CO₂ et de H₂O sont tracées en fonction de la température et de la longueur d'onde.

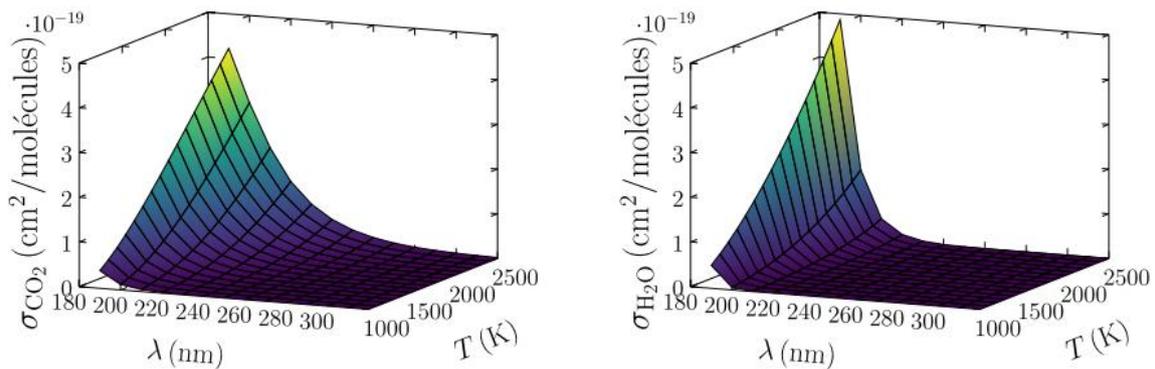


figure 11 : Evolution des sections efficaces d'absorption de CO₂ et H₂O avec la température et la longueur d'onde [67].

Les contraintes d'atténuation liées à la teneur de CO₂ et de H₂O dans les gaz de combustion limitent alors le choix du schéma d'excitation/détection de la LIF-NO et empêchent l'utilisation de la bande électronique D-X à haute pression en raison d'une forte absorption à 193 nm. Des corrections sont toutefois possibles par connaissance préalable des sections efficaces d'absorption de CO₂ et H₂O. Les valeurs des sections efficaces d'absorption de chaque molécule peuvent en effet être calculées pour la gamme de température [900-3050 K] en utilisant les expressions reportées par Schulz et al. [68]. Par exemple, dans une flamme à haute pression (40 bar) et à haute température (1800 K), les facteurs de

transmission des impulsions laser dans la flamme à 226, 235 et 247 nm sont respectivement de 82%, 89% et 95%. Une augmentation de la pression et de la température du milieu étudié contribuera à une augmentation de l'atténuation du faisceau laser. Afin d'éliminer cette contrainte, il est nécessaire de se tourner vers une absorption laser à partir des niveaux vibrationnels plus élevés que $v''=0$, c'est-à-dire $v'' = 1$ ou $v'' = 2$. Cependant, la population de ces niveaux d'énergie est plus faible que celle du niveau vibrationnel fondamental, ce qui conduit à un signal de fluorescence plus faible en intensité.

Effet de la pression

Un troisième élément à considérer et déjà entrevu dans les paragraphes précédents est l'impact de la pression vis-à-vis du signal de fluorescence. En effet, l'augmentation de la pression provoque un élargissement des transitions rotationnelles de NO ainsi qu'un décalage en longueur d'onde de leurs positions centrales. Ces deux phénomènes sont décrits dans la section 2.2.3. du chapitre 2. L'effet de la pression est illustré sur la figure 12, avec des simulations de spectres d'excitation calculés par notre code de simulation pour le NO entre 225,97 et 226,08 nm sur la gamme de pressions 1 - 60 bar et des signaux expérimentaux de fluorescence provenant de l'excitation de la bande d'émission A – X(0,1) à une longueur d'onde de 236 nm. Comme observé sur cette figure, le signal d'excitation se déplace vers des longueurs d'onde plus élevées lorsque la pression augmente. Les raies rotationnelles voisines l'une de l'autre se chevauchent et entraînent une diminution de l'intensité de fluorescence. L'élargissement des raies entraîne également une perte d'efficacité du recouvrement spectral de l'impulsion laser nanoseconde avec la raie rotationnelle d'excitation, ce qui contribue également à une réduction de l'intensité de fluorescence.

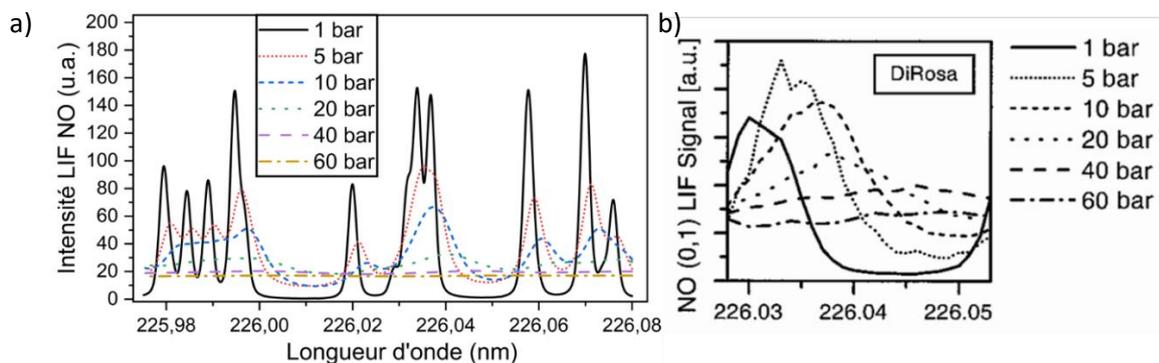


figure 12 : Evolution du spectre d'excitation de NO en fonction de la pression pour la bande A-X(0,0) a) simulation à 2000 K et b) expérience en flamme [39].

Les effets de la pression sont importants dans un régime d'excitation nanoseconde, où le signal de fluorescence enregistré suite à l'excitation d'une transition rotationnelle est très sensible à l'augmentation de la pression. Pour compenser cet effet, l'utilisation d'une impulsion laser plus large spectralement réduira ces effets lors de l'augmentation de la pression, celle-ci recouvrant un plus grand nombre de transitions rotationnelles elles-mêmes élargies par la pression.

Nous verrons au chapitre 2 que le signal de fluorescence dépend de la pression par le facteur de Stern-Vollmer. Ce terme représente l'inverse du coefficient d'Einstein d'émission spontanée qui est insensible à la pression et du taux de quenching qui augmente linéairement avec la pression (voir Eq. (48)). Ainsi, l'effet de la pression va conduire à une diminution du signal LIF. Cette diminution est observée quelle que soit la stratégie d'excitation. Une étude sur l'évolution du signal de fluorescence avec la pression (1 - 40 bar) a été reportée dans les travaux [41] pour une densité de molécules et une fraction molaire constantes. La diminution du signal de fluorescence est partiellement compensée par l'augmentation de la densité moléculaire avec la pression, ce qui conduit à des signaux LIF élevés même à des pressions élevées. Dans le cas où le nombre de molécules de NO par unité de volume augmente

dans la même proportion que le nombre total de molécules du milieu, la variation du signal de fluorescence avec la pression sera fonction uniquement du recouvrement spectral entre l'impulsion laser et la transition.

Effet de la température

L'influence de la température sur le signal de fluorescence est le dernier élément à prendre en compte. La température a pour effet de modifier la distribution de population des niveaux rovibrationnels selon une distribution de Boltzmann si un équilibre thermodynamique local existe. Étant donné que l'élargissement et le déplacement des transitions rotationnelles sont fonction de la température, l'efficacité du recouvrement de la transition rotationnelle avec le profil spectral de l'impulsion laser est également fonction de la température (voir chapitre 2 section 2.2.3). La température modifie également le rendement de fluorescence en changeant les sections efficaces de quenching. Sans connaissance exacte de la température, les mesures quantitatives de concentration de NO nécessitent de sélectionner une transition rotationnelle peu sensible à la température. Pour exemple, la figure 13 montrent les évolutions du signal de fluorescence avec la température, après excitation de différentes raies d'absorption de la bande A – X(0, 0), dans les cas où la densité moléculaire ou la fraction molaire sont maintenues constantes [40].

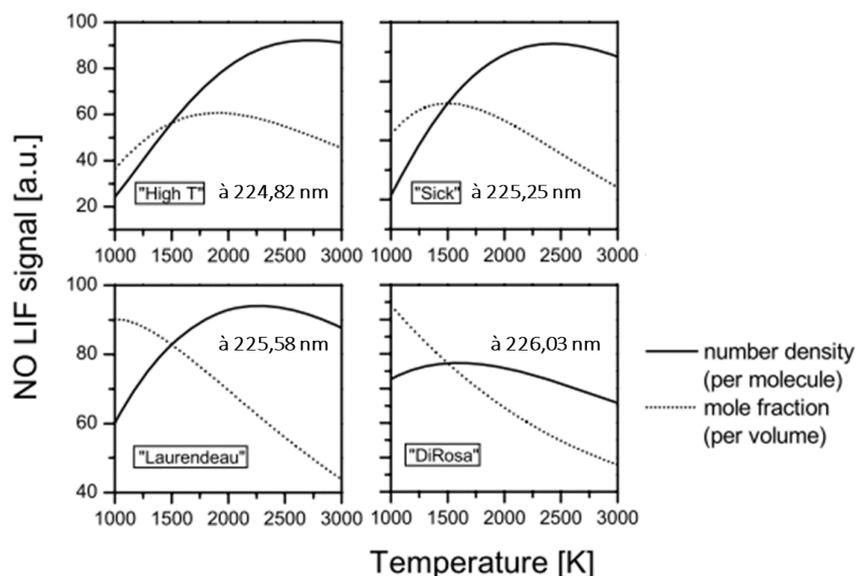


figure 13 : Dépendance en température du signal de LIF-NO suite à une excitation de A-X(0,0) à $p=10$ bar : pour une densité moléculaire constante (ligne solide) et une fraction molaire constante (ligne pointillée) [39].

1.4. LIF en régime d'impulsion ultra-courte

L'utilisation d'impulsions de courte durée, i.e. picoseconde et femtoseconde, a été récemment étudiée pour quantifier l'impact de la réduction temporelle de la durée de l'impulsion laser excitatrice (élargissement spectral) sur le comportement des signaux de fluorescence des différentes espèces moléculaires et atomiques. Cet intérêt provient des récents progrès de la technologie laser apparus depuis le début des années 2000. Ainsi, le développement de sources laser produisant des impulsions lasers picoseconde et femtoseconde a ouvert de nouvelles perspectives dans le dosage des composés chimiques.

L'application d'impulsions lasers picosecondes a eu pour effet d'augmenter significativement la puissance crête pour conserver une efficacité du processus d'excitation à deux photons et de réduire

l'énergie de l'impulsion laser afin de limiter les interférences photolytiques. Ce diagnostic a été appliqué entre-autres à la détection des atomes d'oxygène dans les flammes [88,89]. L'excitation à deux photons de l'hydrogène atomique avec un faisceau laser picoseconde de 205 nm a également été abordée [90,91]. De même, l'excitation de CO avec une impulsion laser ps a été étudiée de manière à comprendre la diminution des interférences provenant du processus de photodissociation du CO₂ [92]. Cette même étude, reprise avec des impulsions femtosecondes, a également permis d'observer que ces effets indésirables étaient encore plus atténués [93,94]. Récemment, la fluorescence du CO a fait l'objet d'études approfondies, où les distributions spatiales de CO ont été mesurées dans des flammes laminaires prémélangées avec des impulsions lasers ns et fs et comparées aux résultats de la modélisation comprenant les processus tels que l'ionisation et l'absorption à deux photons [95].

Ces dernières études en régime d'impulsion femtoseconde tirent leur sens dans la capacité à obtenir des impulsions lasers étendues spectralement sur plusieurs centaines de cm⁻¹, ce qui permet un couplage faisceau laser/raie d'absorption sur un grand nombre de transitions rotationnelles. Cette dernière propriété permet alors d'obtenir des signaux de mesure avec un rapport signal/bruit (SNR) élevé, malgré une réduction d'énergie par impulsion importante (qqz dizaines de μJ par impulsion). De plus, ces sources lasers peuvent jouer un rôle positif dans la suppression d'effets photochimiques indésirables qui se produisent dans le régime d'impulsion nanoseconde, comme par exemple sur les mesures LIF de O [96]. À ce jour, les mesures LIF dans le régime fs ont également permis, sous certaines conditions, de détecter par imagerie 1D et 2D les espèces atomiques H, O et N dans des flammes et des plasmas. Le tableau 4 résume les études reportées dans la littérature centrées sur le sondage des atomes (H, N et O) par des excitations ps et fs. Le diagnostic LIF a également été appliqué à la détection de molécules diatomiques OH et CO [89, 90], où les impulsions fs large bande permettent une excitation à deux photons de plusieurs états d'énergie. L'approche LIF appliquée au régime fs peut également être utilisée pour suivre les distributions spatiales de traceurs atomiques comme Kr pour étudier la fraction de mélange et la dissipation scalaire dans des mélanges gazeux [99]. Une analyse des études LIF en régime fs sur plusieurs molécules diatomiques telles que OH, CO et NO est présentée dans la suite de ce chapitre.

Espèce étudié	Laser utilisé	Durée d'impulsion/Énergie	Cadence	Transition de fluorescence	λ Excitation/Fluorescence (nm)	Réfs
H	<i>Nd:YAG + Dye</i>	10 ps/20 μJ	10 Hz	$n = 3 \rightarrow n = 2$	205/656,3	[100]
H	<i>Nd:YAG + Dye</i>	70 ps/0.3 mJ	20 Hz	$n = 3 \rightarrow n = 2$	205/656,3	[90]
H	<i>Nd:YAG + Dye</i>	100 ps/0.4 mJ	20 Hz	$n = 3 \rightarrow n = 2$	205,144/656,3	[91]
H	<i>Ti:sapphire</i>	45 fs	1 KHz	$n = 4 \rightarrow n = 2$	243/486	[101]
H _α	<i>Ti:sapphire</i>	80 fs/10 μJ 80 fs/50 μJ	1 KHz	$n = 3 \rightarrow n = 2$	205,1/656 307,7/656	[102]
N	<i>Ti:sapphire</i>	100 fs/62 μJ	1 kHz	$(3p)^4S_{3/2}^0 \rightarrow (3s)^4P_{1/2,3/2,5/2}$	206,65/742-746	[103]
O	<i>Nd:YAG + Dye</i>	10 ps/40 ± 20 μJ	10 Hz	$3p^3P \rightarrow 3s^3S$	226/845	[104]
O	<i>Nd:YAG + Dye</i>	55 ps/3 μJ	20 Hz	$3p^3P \rightarrow 3s^3S$	225,655/845	[96]
O	<i>Nd:YAG + Dye</i>	55 ps/2-1200 μJ	20 Hz	$3p^3 \rightarrow 3s^3S$	225,655/845	[88]
O	<i>Nd:YAG + Dye</i>	100 ps/600 μJ	-	$3p^3P \rightarrow 3s^3S$	225,655/845	[89]
O	<i>Ti:sapphire</i>	100 fs/13 μJ	1 kHz	$3p^3P_{0,1,2} \rightarrow 3s^3S$	225,65/844,87	[105]
O	<i>Ti:sapphire</i>	100 fs/12 μJ	1 kHz	$3p^3P_{0,1,2} \rightarrow 3s^3S$	225,59/844,65	[106]
O	<i>Ti:sapphire</i>	100 fs/40 μJ	1 kHz	$3p^3P_{0,1,2} \rightarrow 3s^3S$	226/845	[107]
H _α O	<i>Nd:YAG + Dye</i>	30 ps/35 μJ 30 ps/24 μJ	10 Hz	$n = 3 \rightarrow n = 2$ $3p^3P_{0,1,2} \rightarrow 3s^3S$	205,08/656,3	[108]

					225,65/844, 6	
H _α O	Ti:sapphire	100 fs/10 μJ 100 fs/15 μJ	10 KHz 1 kHz	n = 3 → n = 2 3p ³ P _{0,1,2} → 3s ³ S	205,08/656, 27 225,59/844, 65	[109]

tableau 4 : Mesures Two-Photon Absorption Laser Induced Fluorescence (TALIF) dans les régimes impulsionnels ps et fs pour doser les atomes H, N et O.

1.4.1. Radical OH

La fluorescence induite par laser LIF est la méthode la plus directe et la plus pratique d'un point de vue expérimental pour détecter et mesurer la densité moléculaire du radical OH. Depuis plusieurs dizaines d'années, les sources lasers à impulsions ns sont utilisées pour détecter OH dans les flammes [110–112]. Cependant, les énergies élevées des impulsions ns peuvent entraîner sous certaines conditions des effets photolytiques et produire des espèces moléculaires indésirables. Ceci peut alors conduire à des incertitudes dans l'analyse des signaux de fluorescence de OH car l'impulsion ns à haute énergie peut par exemple participer à la dissociation de la vapeur d'eau et générer des teneurs de radicaux OH supérieures à celles produites dans la flamme. De plus, les sources lasers ns énergétiques ne fonctionnent qu'au prix de faibles cadences de répétition (10-50 Hz). De ce fait, ces taux de répétition ne sont pas suffisants pour suivre la dynamique de phénomènes évolutifs en temps rencontrés dans une flamme turbulente. Au contraire, l'utilisation de sources lasers fs fonctionnant à haute cadence (1 – 10 kHz) permet de lever cette contrainte tout en minimisant les effets photolytiques.

Le schéma du diagramme d'énergie de OH est représenté sur la figure 14. Quatre schémas d'excitation sont étudiés dans la littérature pour détecter OH entre l'état fondamental (X²Π) et le premier état excité (A²Σ⁺) [113]. Les deux principaux schémas d'excitation sont basés sur un mécanisme d'absorption à deux photons avec utilisation de la longueur d'onde d'excitation de 612 nm [114] ou 622 nm [12], et un mécanisme d'absorption à un photon avec utilisation des longueurs d'onde d'excitation de 307 nm [115] et 283 nm [116,117]. La figure 14 montre les processus d'excitation aux longueurs d'onde de 307,7 et 622 nm pour la bande X²Π(v'' = 0) → A²Σ⁺(v' = 0) ainsi que le processus d'excitation à 283 nm de la bande X²Π(v'' = 0) → A²Σ⁺(v' = 1).

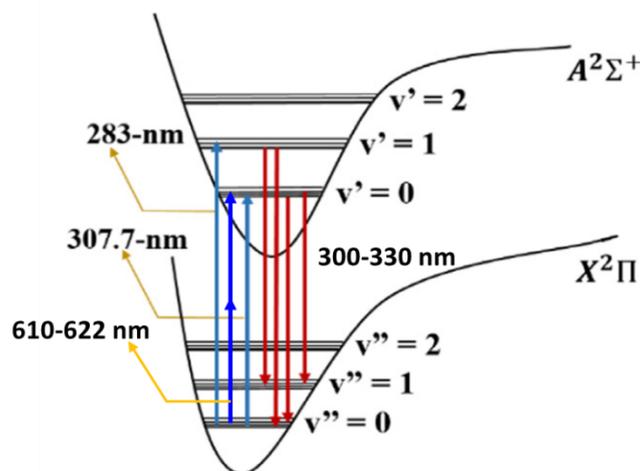


figure 14 : Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental (X²Π) et de l'état excité (A²Σ⁺) de OH [115].

L'excitation à deux photons de la bande A – X(0,0) de OH à 622 nm a été réalisée pour la première fois en 2011 par Stauffer et al. [12]. En premier lieu, les mesures ont été réalisées dans une flamme C₂H₄/air à 2400 K pour une richesse de 1,2 et la collection des signaux de fluorescence de la bande (v''=0, v'=0) a été réalisée autour de 310 nm. Cette étude indique que le signal est exempt de signaux

parasites jusqu'à une énergie de 30 μJ par impulsion. Pour des intensités d'excitation élevées, un signal de fluorescence à large bande résultant d'un processus de dégradation induite par laser (LIBS, Laser-induced Breakdown) est observé. De plus, ces études ont été accompagnées de calculs des spectres de fluorescence [118] dans les conditions d'une flamme H_2/air à 2400 K avec une richesse de 1. La comparaison montre toutefois que les intensités maximales des signaux théoriques et expérimentaux sont décalées.

Kulatilaka et al. ont également réalisé des mesures de fluorescence induite par laser (LIF) avec des configurations 1D et 2D en utilisant un mécanisme d'absorption à un photon dans des flammes prémélangées [115], laminares [116] et dans des flammes de diffusion turbulentes [117]. La figure 15 montre une impulsion typique d'une durée temporelle de 80 fs utilisée pour exciter plusieurs transitions de OH. Il convient de noter qu'en raison de la structure large bande des impulsions fs, l'impulsion laser n'a pas besoin d'être accordée sur une transition particulière, contrairement aux impulsions lasers ns, ce qui simplifie la procédure expérimentale.

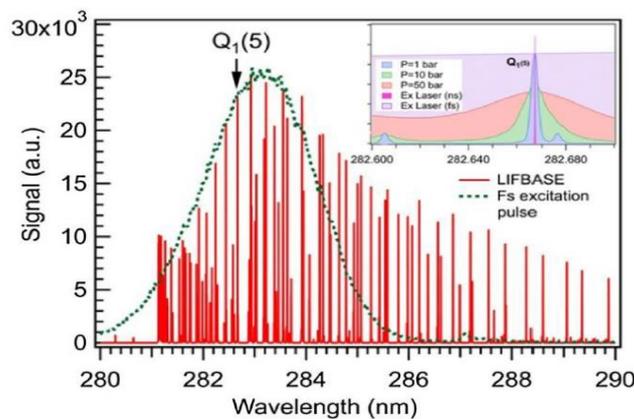


figure 15 : Spectre d'excitation de OH simulé à 2200 K et 1 bar superposé au spectre d'une impulsion laser fs (ligne pointillée). $Q_1(5)$ représente la longueur d'onde centrale de l'impulsion fs [117].

Wang et al. [117] ont analysé le potentiel d'utilisation d'impulsions fs pour réaliser des expériences d'imagerie dans les flammes de diffusion turbulentes. L'excitation est réalisée sur la transition $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(1,0)$ située à 283 nm et la détection du signal de fluorescence est obtenue en collectant les émissions de fluorescence des bandes vibrationnelles (1, 1) et (0, 0) situées entre 310 et 325 nm. De plus, des spectres OH à haute résolution dans des flammes CH_4/air ont été enregistrés et les résultats ont été comparés aux spectres simulés. Comme pour les résultats de la littérature reportés précédemment, les spectres simulés sont calculés à 2200 K, température adiabatique de la flamme. Dans ces calculs une thermalisation des états rotationnels à 2200 K a été supposée alors que la thermalisation des états vibrationnels n'est pas forcément assurée. En effet, à 2200 K, les fractions de distribution de la population vibrationnelle des états excités vibrationnels $v' = 0, 1, \text{ et } 2$ sont supposés être, pour un ETL (Equilibre Thermique Local), égaux à respectivement 90,2, 8,7, et 1,0%. Cependant, pour obtenir un bon accord de la simulation avec l'expérience, il est précisé qu'il est nécessaire d'adopter une distribution de la population vibrationnelle pour $v' = 0, 1 \text{ et } 2$ égales à 33,1, 66,8 et 0,1%. Cette différence est alors attribuée selon les auteurs à une distribution non-thermalisée de la population de l'état excité pendant la durée de l'émission de fluorescence de sorte que la population de l'état supérieur reste préférentiellement dans l'état excité $v' = 1$ qui est couplé avec l'impulsion laser et qu'une partie de la population, à hauteur de 30%, soit transférée vers l'état $v'=0$.

La dépendance du signal de fluorescence en fonction de la fluence de l'impulsion laser de 80 fs a été étudiée dans une flamme stœchiométrique CH_4/air . Une variation linéaire jusqu'à 0,26 J/cm^2 a été obtenue. Au-delà de cette valeur, une saturation du signal de fluorescence apparaît. Cette valeur

correspond à une irradiance de **3,25 TW/cm²**. En régime nanoseconde, le régime linéaire est obtenu pour une fluence de 1,53 J/cm² correspondant à une irradiance de **2,5 à 5 GW/cm²** pour des impulsions lasers de 3-6 ns [119]. **L'irradiance pour laquelle la saturation se produit dans le régime fs est ainsi plus élevée par rapport à celle observée dans le régime ns.** L'origine de la saturation observée sur les spectres de fluorescence sera expliquée de façon détaillée dans la suite de ce travail, lors de la présentation du modèle de fluorescence développé au chapitre 2. Cette augmentation s'explique par la largeur spectrale de l'impulsion fs qui provoque un transfert de population entre plusieurs centaines de niveaux de l'état électronique initial vers une multitude de niveaux de l'état électronique supérieur. En outre, la présence d'interférences photolytiques, observée aux hautes énergies d'impulsions lasers dans le régime ns, sont largement réduits dans le régime laser fs. En effet, les signaux de fluorescence enregistrés à différentes richesses (ϕ) ne révèlent aucune interférence spectrale perceptibles même avec des richesses élevées.

Jain et al. [115] ont également réalisé des mesures de LIF-OH en utilisant une impulsion laser fs à une longueur d'onde d'excitation centrée sur 307,7 nm. Les mesures sont effectuées dans des flammes de CH₄/air et de C₂H₄/air produites dans un brûleur Hencken. Dans la flamme de CH₄/air à une richesse de 1, une dépendance linéaire du signal LIF de OH avec l'énergie laser a été obtenue jusqu'à 30 μ J. De plus, la variation de la densité moléculaire de OH en fonction de la richesse couvrant le domaine 0,6 – 1,6 a été étudiée. L'étude a été réalisée en collectant l'émission $v'=0 \rightarrow v''=0$ entre 310- 320 nm et l'émission $v'=1 \rightarrow v''=0$ dans le domaine 278-292 nm. L'intensité du signal LIF de la bande A – X(0,0) observée est alors plus élevée que celle de la bande A – X(1,0). Les données expérimentales ont été comparées au calcul des densités moléculaires de OH par le code CANTERA. Un bon accord a été observé entre les profils OH expérimentaux pour la bande (0,0) et ceux calculés numériquement.

1.4.2. Monoxyde de carbone (CO)

Le monoxyde de carbone est une espèce chimique produite lors de combustion incomplète de combustible carboné. Son dosage est primordial à cause de la toxicité qu'il présente. En conséquence, être capable de mesurer les concentrations de CO reste un objectif clé afin d'obtenir une bonne compréhension de ses mécanismes de formation. Parmi les approches dédiées à la détection du CO au sein de gaz réactifs, la fluorescence induite par laser (LIF) avec une stratégie d'absorption à deux photons représente un diagnostic de mesure attractif. En effet, les premières transitions électroniques de CO sont uniquement accessibles dans une région spectrale située dans l'ultraviolet (VUV). Pour les environnements réactifs, comme illustré en figure 16, plusieurs schémas d'excitation/détection par absorption à deux photons (TP-LIF) de CO ont été développés et étudiés : (1) excitation de la bande électronique $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ à 217 nm et émission de fluorescence située dans la région 360–600 nm de la bande Herzberg $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$, (2) excitation de la bande électronique $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ à 230,1 nm et émission de fluorescence dans la région 400–600 nm de la bande Angström $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$, et (3) même schéma d'excitation qu'en 2) mais détection de l'émission de fluorescence dans la région spectrale 282–380 nm issue de la bande troisième positive $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$.

Initialement, le diagnostic TP-LIF sur CO utilisant des impulsions lasers ns a été largement développé pour mesurer la distribution de CO dans les flammes [120] et dans les moteurs [121]. De nombreux travaux de simulation ont été abordés en parallèle pour calculer des spectres de fluorescence LIF de CO pour les trois bandes d'émission. Ainsi, plusieurs codes de simulation ont été développés, mais ces codes de simulation ne sont pas accessibles en libre accès [122–125] et sont difficiles à interpréter. D'un point de vue expérimental, des énergies élevées sont nécessaires pour produire des signaux détectables, mais cela s'accompagne d'interférences photolytiques qui couvrent partiellement le

signal LIF, ce qui constitue un obstacle majeur à la détection de CO dans le régime ns. Les principales sources d'interférences photolytiques sont : (1) la formation photochimique du CO à partir du CO₂, (2) la photo-ionisation du CO, (3) la forte émission de la bande Swan de C₂ qui recouvre la plupart des parties de la bande de Ångström de CO dans le cas de flammes d'hydrocarbures riches et (4) l'émission stimulée. Nefedov et al. [126] ont alors proposé une procédure permettant de corriger la photodissociation du CO₂ sur les mesures TP-LIF de CO. De plus, étant donné que le signal TP-LIF est fortement dépendant de l'irradiance laser, l'utilisation d'impulsions lasers ps et fs comme moyen de délivrer des fluences plus élevées tout en maintenant des énergies lasers relativement modestes a été proposée afin d'acquérir des signaux de fluorescence intenses tout en réduisant les effets photolytiques. Pour exemple, Brackmann et al. [127] ont utilisé des sources impulsives ps pour mesurer la quantité de CO dans des flammes laminaires prémélangées. Une comparaison de leurs mesures en régimes ps avec des mesures obtenues en régime ns confirme le fait que les impulsions lasers ps donnent des signaux plus forts, ainsi qu'une réduction des interférences avec les bandes d'émission de C₂.

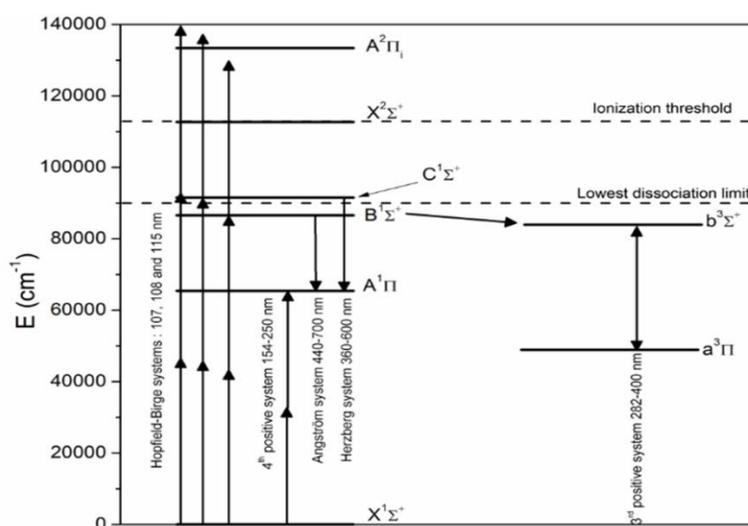


figure 16 : Diagramme simplifié des niveaux d'énergie et des transitions électroniques de CO. Trois bandes du système Hopfield-Birge sont représentées : La bande d'Ångström (B-A), la bande de Herzberg (C-A) et la bande troisième positive (b-a) [125].

Comme évoqué précédemment, des récentes études montrent que l'utilisation des impulsions ps permet de réduire les interférences photolytiques des mesures TP-LIF sur l'oxygène, l'hydrogène et le monoxyde de carbone. De même, l'utilisation de sources lasers fs autorise une mesure de signaux LIF de l'hydrogène et de l'oxygène sans interférence photolytique. Des mesures TP-LIF de OH en régime d'impulsion fs ont également été démontrées. À partir de 2017, plusieurs équipes de recherche ont mesuré CO avec la technique TP-LIF dans le régime fs dans des flammes prémélangées CH₄/air [94,95,128–130] et C₂H₄/air [95,131], partiellement prémélangées [94], des flammes de diffusion à jet de méthane [94,132,133], des flammes pilotées à jet liquide [134], des flammes à haute pression jusqu'à 20 bar [129,133,135] et dans des turbines à gaz et moteurs à combustion interne [136].

Une étude de la variation du signal de fluorescence TP-LIF de la bande B¹Σ⁺ → A¹Π du CO en fonction de la longueur d'onde dans les régimes ns et fs a été réalisée par Ruchkina et al. [95]. Les résultats sont présentés en figure 17. Les spectres d'excitation obtenus avec des impulsions laser ns et fs montrent des comportements très différents. Ainsi, une comparaison des données expérimentales avec celles simulées a été effectuée pour chaque régime d'excitation laser. Les simulations des spectres TP-LIF du

CO ont été réalisées avec le logiciel PGOPHER [137]. Pour l'excitation utilisant le laser ns à bande étroite ($\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$), le spectre de la figure 17(a) montre la branche Q de la bande $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ Hopfield-Birge avec une structure rotationnelle partiellement résolue alors qu'une excitation avec une impulsions laser fs, plus large spectralement ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$), donne un spectre dépourvu de structuration (cf. figure 17-b)). Le spectre d'excitation du CO simulé dans le régime fs (cf. figure 17-b)) est obtenu avec une fonction instrumentale gaussienne de $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ de largeur à mi-hauteur (FWHM). Ainsi, la largeur de l'impulsion laser ajustée dans le régime fs représente une convolution du spectre d'absorption du CO avec une impulsion laser présentant un profil gaussien de $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$.

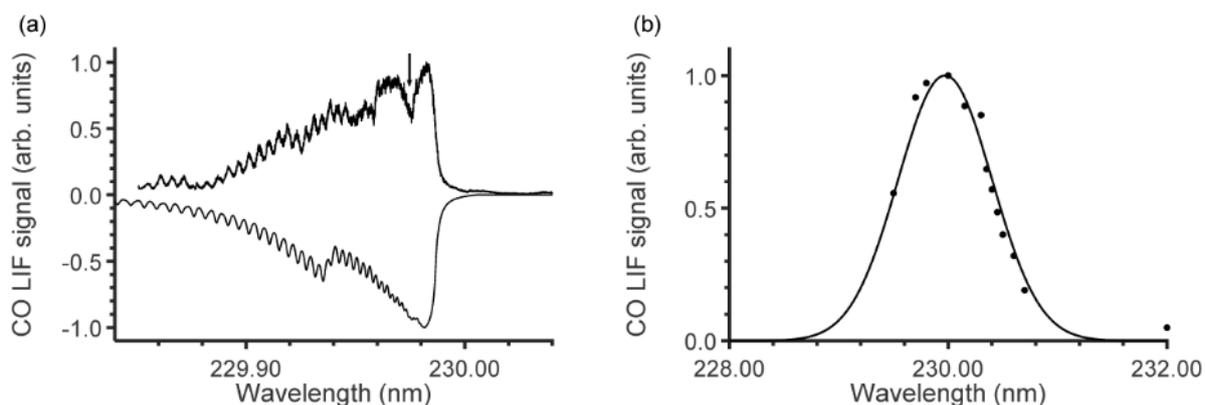


figure 17 : Spectres d'excitation de CO avec a) impulsion laser ns et b) impulsion laser fs. a) les données expérimentales sont représentées sur la partie supérieure alors que la simulation est en bas. b) les données expérimentales sont représentées par des points et la simulation par la courbe [95].

Les signaux de fluorescence de la bande $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ de CO dans le régime d'excitation fs enregistrés dans une flamme laminaire prémélangée CH_4/air sont présentés sur la figure 18(a) pour une richesse égale à 1,5 lors de l'injection d'un mélange gazeux CO/N_2 (5000 ppm de CO dilué dans N_2) à température ambiante. Pour comparaison, les auteurs ont également représenté figure 18(b) Le spectre TP-LIF du CO dans la flamme en régime fs a une structure plus riche et présente une structure beaucoup plus large ainsi que des bandes moléculaires supplémentaires. Des spectres similaires ont également été observés par Richardson et al. [132] dans une flamme de diffusion de méthane. En rapport avec leurs positions spectrales, ces contributions additionnelles sont identifiées comme provenant de l'émission des niveaux $v' = 1$ de la bande $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$. En effet, au sein des transitions d'excitations possibles entre les bandes électroniques $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$, la séparation entre les bandes (0,0) et (1,1) est de $\sim 80 \text{ cm}^{-1}$ alors que l'impulsion laser fs possède une largeur FWHM de $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$. En conséquence, une excitation simultanée des deux bandes (0,0) et (1,1) est produite, en particulier dans les flammes lorsque le niveau $v''=1$ de l'état $X^1\Sigma^+$ a une population non nulle. L'excitation large et les émissions des deux bandes vibrationnelles permet de retrouver la température du milieu [130]. De plus, la fluorescence de CH est observée dans la zone des imbrûlés, phénomène résultant de la photodissociation de CH_4 ($\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH} + 3\text{H}$). La raie d'émission de H à 656,3 nm est également observée dans la zone des gaz brûlés. Cette transition de H peut être négligée en raison de sa contribution insignifiante par rapport à l'intensité globale de la fluorescence du CO.

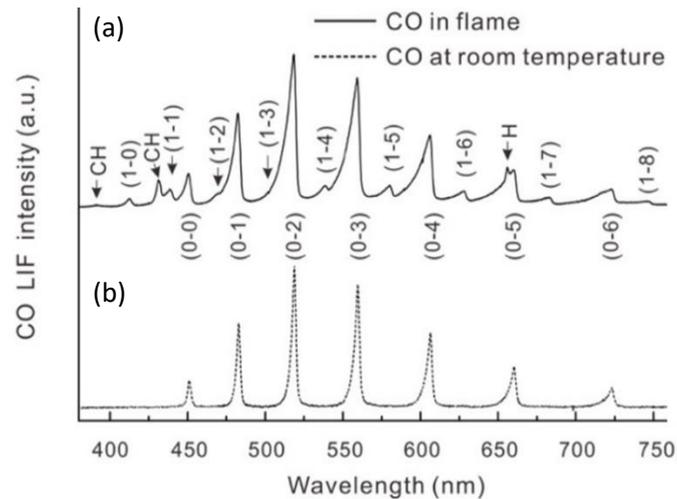


figure 18 : Spectre de fluorescence de CO en régime fs dans a) flamme laminaire prémélangée CH₄/air à une richesse 1,5 et b) mélange gazeux de CO/N₂ à température ambiante [94].

Afin d'évaluer l'interférence photolytique des émissions C₂ de la bande Swan sur la fluorescence du CO dans le régime fs, phénomène représentant une contrainte en régime ps et ns, Li et al. [94] ont réalisé des mesures et ont confirmé l'inexistence d'interférence photolytique de C₂ dans les flammes prémélangées CH₄/air. De même, seule une très faible contribution de C₂ a été observée dans une flamme de diffusion. Par ailleurs, Wang et al. [128] ont analysé l'interférence photolytique de C₂ dans des flammes de C₂H₄/air à une richesse de 1,5 en faisant varier le temps d'ouverture de la caméra. Les signaux de fluorescence ont été enregistrés pour des durées d'ouverture de la caméra de 10, 100 et 1000 ns. L'analyse des résultats obtenus a confirmé que l'utilisation d'une durée d'ouverture de 10 ns ne permet pas de s'affranchir de la contribution des signaux de C₂ sur l'exploitation des signaux de CO, bien que cette contribution soit beaucoup plus faible que celles enregistrées dans les régimes ns et ps.

Comme mentionnée précédemment, la fluorescence de CO peut être perturbée par la photodissociation et la formation photochimique de CO provenant de CO₂. Pour éviter l'interférence photolytique de la photodissociation, Richardson et al. [98] ont déterminé dans une flamme turbulente de CH₄/air dopée au CO₂ qu'une irradiance maximale du laser fs de 10^{10} W/cm^2 devait être utilisée pour réduire l'interférence photolytique. Rahman et al. [133] ont suggéré que l'irradiance des impulsions lasers ne devrait pas dépasser $1,7 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ pour éviter tout effet des processus de désexcitation à plusieurs photons et des interférences photolytiques potentielles dans un régime de pression compris entre 1 et 5 bar.

Le laser UV induit également une photo-ionisation du CO, qui est linéairement fonction de l'irradiance du laser. Cet effet conduit à une perte de molécules de CO et donc à une diminution du signal de fluorescence de CO. Ruchkina et al. [95] ont comparé l'effet de la photoionisation sur les spectres de fluorescence dans les régimes ns et fs dans une flamme prémélangée CH₄/air fonctionnant à différentes richesses (1 - 1,4). La variation de l'irradiance laser dans la flamme a été effectuée en focalisant le faisceau laser avec une lentille de focale de 300 mm dans la flamme. Ainsi, le point focal est décalé de 30 mm de chaque côté du point focal par déplacement de la lentille de focalisation. Les résultats indiquent qu'à des irradiances élevées, obtenues au voisinage du point focal du faisceau laser, les effets de photoionisation sont compensés par l'effet du processus d'absorption à deux photons, ce qui conduit à une diminution du signal. Cependant, les expériences et la modélisation montrent des tendances non-linéaires relatives à la photoionisation. Une différence de variation de l'intensité de fluorescence entre les excitations ns et fs est observée, avec un rétrécissement des pics

de fluorescence autour du point de focalisation. Ceci résulte des propriétés de divergence des faisceaux laser ns et fs (M^2) qui, avec la même lentille optique, se focalisent différemment, modifiant alors le diamètre et la longueur du volume de focalisation ainsi que l'efficacité de la photolyse.

En outre, des contraintes supplémentaires sont également attendues pour les mesures TP-LIF de CO à haute pression dans le régime d'excitation ns en raison de l'élargissement et du décalage de la raie d'absorption qui est fonction de la pression. Différentes études [135,136] ont été réalisées à haute pression (1 - 20 bar), afin d'étudier les mécanismes potentiels de perte du signal de fluorescence du TP-LIF de CO. Une comparaison de la décroissance de la fluorescence provenant de l'excitation laser ns et fs en fonction de la pression à une fraction molaire de CO de 2,6 % dans un mélange gazeux N_2/O_2 (80/20) montre que le signal de fluorescence décroît plus lentement avec une excitation fs que pour une excitation ns. Le signal diminue d'environ 30% dans le schéma d'excitation fs alors qu'il diminue de plus de 60% dans le schéma d'excitation ns lorsque la pression totale passe de 1 à 13 bar [136]. Rahman et al. [135] ont effectué des mesures dans un brûleur d'étalonnage CH_4 /air et dans une chambre de mélange à différentes pressions. Une décroissance des signaux LIF a été obtenue avec une irradiances laser de $1,7 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$. Les interférences photolytiques ainsi que les perturbations relatives à la photoionisation se sont avérées minimales dans des conditions de pression atmosphérique. Des mesures détaillées ont en outre été effectuées dans une enceinte remplie avec différentes fractions volumiques de CO [129,135,136]. Les variations du signal de fluorescence du CO en fonction de la pression pour deux conditions de fraction molaire ont été étudiées et sont présentées sur la figure 19. Des corrections de quenching ont été appliquées au signal TP-LIF pour le mélange $CO + CO_2 + N_2 + He$. Le signal corrigé correspond approximativement au signal absolu pour le cas de $CO + He$, mais les corrections n'ont eu aucun effet sur la décroissance du signal avec la pression. Ceci revient à dire que les corrections de quenching ne modifient pas la dépendance non-linéaire du signal TP-LIF avec la pression et une autre explication doit être trouvée pour expliquer cette dépendance non-linéaire.

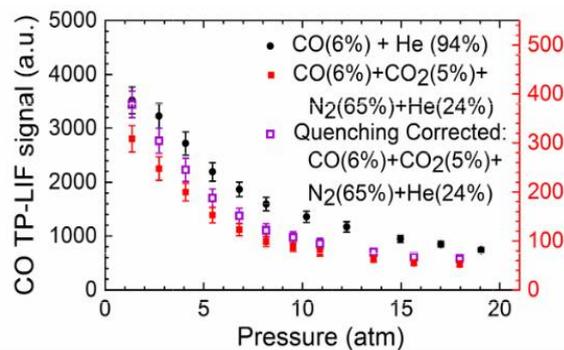


figure 19 : Évolution de la fluorescence du CO en fonction de la pression pour deux fractions molaires de CO. Les données corrigées de quenching pour le mélange CO (6%), CO₂ (5%), N₂ (65%) et He (24%) utilisent la même échelle à gauche que pour le mélange de CO (6%) et He (94%). Les données non corrigées sont référencées avec l'échelle de droite [135].

Comme la densité moléculaire des espèces sondées augmente avec la pression, les effets de photoionisation négligeables dans des conditions atmosphériques peuvent également devenir significatifs à des pressions plus élevées. Rahman et al. [135] ont cherché à trouver une irradiances laser évitant la contribution de la photoionisation 2+1 sur le signal TP-LIF du CO enregistré à haute pression. Ils ont suggéré qu'à 20 bar, une température de 300 K et une fraction molaire de CO de 6%, la radiance laser ne devrait pas dépasser $\sim 6 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ pour éviter toute contribution significative des mécanismes de perte d'énergie lors de processus à plusieurs photons. À la température de la flamme, des densités moléculaires plus faibles peuvent autoriser l'utilisation d'une radiance plus élevée pour

éviter la photoionisation 2+1 tout en assurant des signaux de fluorescence suffisants intenses. Ainsi, les auteurs ont également rapporté une perte de signal de fluorescence CO de $\sim 3\%$ entre 1 et 20 bar provenant du piégeage de la fluorescence sur la trajet de sa détection.

L'atténuation du faisceau laser par absorption des principales espèces ainsi que les pertes par diffusion dans des environnements à haute pression peuvent réduire la transmission de la lumière UV et l'irradiance maximale disponible au volume de mesure. Une diminution de fluorescence peut alors être provoquée par une atténuation du faisceau laser lors de sa traversée dans le milieu étudié [135]. Une atténuation de 20% est alors mesurée, valeur relativement importante étant donné la relation quadratique entre le signal de fluorescence et l'énergie de l'impulsion laser. Cette absorption s'élève même à 40% dans une flamme à 10 bar, en grande partie liée à la dépendance en température des sections efficaces d'absorption des molécules H_2O et CO_2 . Néanmoins, ces mesures sont sujettes à l'incertitude liée au fait que le spectre, ou directement l'irradiance de l'impulsion laser, n'est pas mesurée au niveau du volume de mesure.

Finalement, divers paramètres peuvent limiter l'utilisation du diagnostic TP-LIF dans le régime d'impulsions fs dans des conditions de haute pression. Ces facteurs sont attribués à l'atténuation de l'énergie du faisceau laser suite à l'absorption de son énergie par les espèces chimiques présentes dans l'écoulement, la défocalisation du faisceau laser et le piégeage de l'émission de fluorescence.

1.4.3. NO

La dernière molécule présentée dans ce chapitre est NO. Cette molécule est considérée comme un polluant majeur dans les systèmes de combustion et la réduction significative de sa production représente un enjeu de santé publique. La première étude en LIF fs de NO a été réalisée par Legros et al. lors de sa thèse au Laboratoire CORIA [138]. Dans son étude, Legros et al. ont étudié trois schémas d'excitation du système électronique A-X du NO, une excitation par absorption à un photon pour la bande ($v'' = 0, v' = 0$) et un processus d'absorption à deux photons pour les bandes ($v'' = 0, v' = 0$) et ($v'' = 0, v' = 1$). En premier lieu, la fluorescence émise après absorption d'un photon a été étudiée de manière à analyser les dépendances de la fluorescence avec la longueur d'onde d'excitation de l'impulsion laser fs dans un flux gazeux N_2/NO à température ambiante. La figure 20a, issue de la référence [138], présente un spectre d'excitation où l'évolution de la valeur de l'intégrale spectrale du signal de fluorescence est reportée en fonction de la longueur d'onde centrale du laser d'excitation pour 3 cas de focalisation laser différents. Ces résultats montrent que l'étendue spectrale de l'impulsion laser fournit un signal de fluorescence dont l'enveloppe est indépendante de toute structure spectrale visible. Un signal de fluorescence maximal à 226,1 nm est observé. Des mesures ont été également réalisées en fonction de la fluence laser pour la longueur d'onde d'excitation de 226nm. La fluence laser avait été ajustée en modifiant la position de la lentille, ce qui modifie le volume de mesure (cf. méthode M2 décrite dans le chapitre 3.2.2 et appliquée en partie 4.1.1 du présent manuscrit). C'est pourquoi les valeurs d'intensité de fluorescence sont normalisées par rapport au nombre de molécules présentes dans le volume de mesure. L'évolution en fluence montre ainsi que l'intensité de la fluorescence suit une loi linéaire avec la fluence de l'impulsion laser lorsque celle-ci est inférieure à **1 mJ/cm²** (cf. figure 20-b) puis s'écarte du comportement linéaire aux fortes fluences.

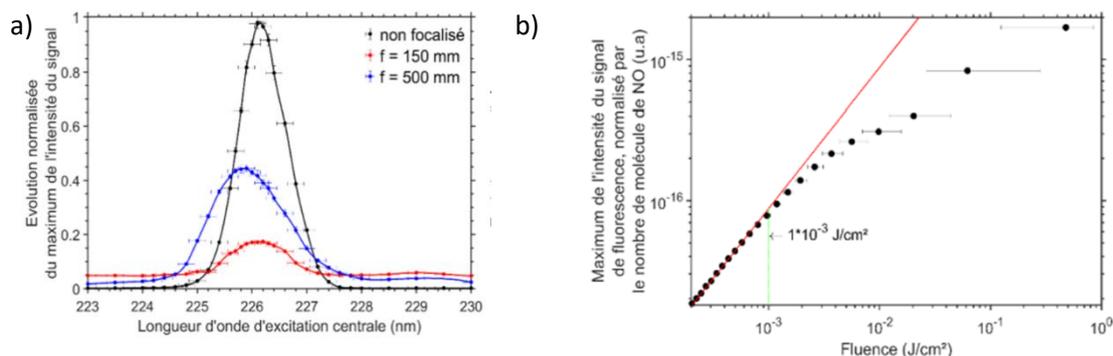


figure 20 : a) Profil normalisé de l'intensité de la fluorescence de NO en fonction de la longueur d'onde: cas du faisceau laser non focalisé et focalisé avec des longueurs focales de 150 et 500 mm.

b) Évolution du signal de fluorescence normalisée par le nombre de molécules de NO avec la fluence laser [138].

Suite à ces premières expériences, la fluorescence induite par laser par absorption à deux photons a été étudiée pour examiner les dépendances du signal de fluorescence avec la longueur d'onde de l'impulsion laser fs et son énergie. Ainsi, le balayage des longueurs d'onde d'excitation a permis d'identifier les longueurs d'onde produisant le signal de fluorescence le plus intense, i.e. à 446 nm pour la bande d'absorption ($v'' = 0, v' = 0$) et à 424 nm pour la bande d'absorption ($v'' = 0, v' = 1$) (cf. figure 21-a). Les auteurs ont également observé une évolution quadratique du signal de fluorescence avec la fluence laser jusqu'à une valeur de **1,3 J/cm²** pour une excitation à 446 nm et de **1,7 J/cm²** pour une excitation à 424 nm (cf. figure 21-b).

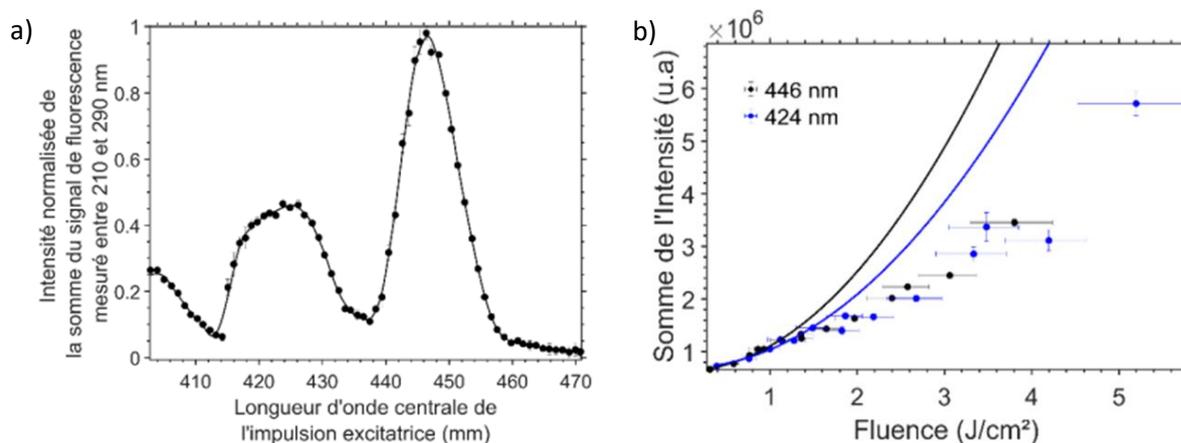


figure 21 : a) Spectre d'excitation avec la longueur d'onde centrale de l'impulsion laser, enregistré avec une longueur focale de 500 mm. b) Evolution de la somme de l'intensité de fluorescence avec la fluence laser [138].

Les autres travaux réalisés sur la fluorescence de NO en régime fs sont de Kulatilaka et al. [139]. Ainsi, la détection simultanée de trois espèces chimiques, NO, l'oxygène atomique (O) et l'oxygène moléculaire (O_2) ont été analysés avec une source laser fs à large bande ($\sim 450 \text{ cm}^{-1}$) dans des flammes fonctionnant au méthane et à l'hydrogène. Le schéma d'excitation sélectionné est celui usuellement utilisé en régime ns avec une absorption à un photon à 226 nm de la bande A – X(0,0). O_2 est excité selon le système Schumann-Runge $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ et O avec un schéma d'excitation à deux photons $3p^3 P \leftarrow 2p^3 P$. La fluorescence de O est détectée à 845 nm à partir de la bande d'émission $3p^3 P \rightarrow 3s^3 S$, ou à 777 nm après le transfert d'énergie par collision vers l'état $3p^5 P$ et une émission de fluorescence vers le niveau $3s^5 S$.

Les études ont été réalisées en balayant les longueurs d'onde d'excitation du laser et l'énergie du faisceau laser dans une flamme riche en CH_4 /air de richesse 0,7. La longueur d'onde d'excitation maximale pour NO et O a été trouvée à 226,1 nm, valeur similaire à celle obtenue par Legros et al. Une

comparaison des données expérimentales de NO, O₂ et O avec des simulations a été effectuée, un bon accord entre les résultats ayant été observé montré par les auteurs (cf. figure 22-a).

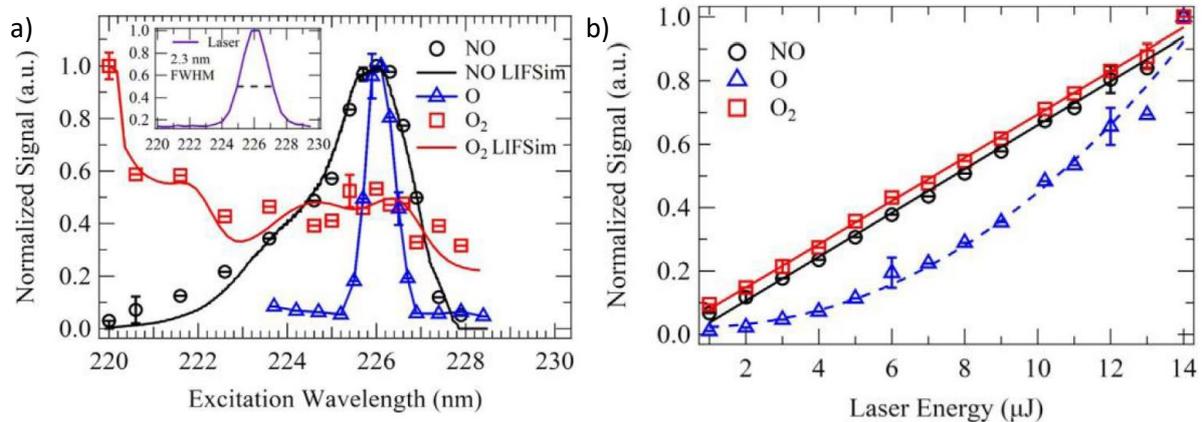


figure 22 : a) Spectres d'excitation expérimentaux et numériques de NO, O₂ et O entre 220 et 228,5 nm. Le spectre laser à 226,1 est représenté dans l'encart. b) Dépendance des signaux NO, O₂ et O avec l'énergie laser.

La dépendance énergétique des trois signaux de fluorescence est illustrée sur la figure 22-b). Des dépendances énergétiques linéaires ont été obtenues pour NO et O₂. En revanche, une dépendance non-linéaire avec une dépendance en puissance de 2,22 est obtenue pour la fluorescence atomique de O, signe distinctif d'un processus d'excitation à deux photons. L'énergie maximale accessible au cours de cette étude était de 14 μJ, de sorte que la fluorescence observée n'a pas été soumise à des effets de saturation.

Les spectres d'émission de NO, O et O₂ produits avec des impulsions de 226,1 nm à 14 μJ sont indiqués sur la figure 23. Les spectres de fluorescence sont enregistrés à basse résolution (300 traits/mm) et à haute résolution (1200 traits/mm) dans la flamme du brûleur Bunsen. Les spectres à haute résolution permettent d'identifier les zones où les sources d'interférence de O₂ viennent perturber les signaux de fluorescence de NO.

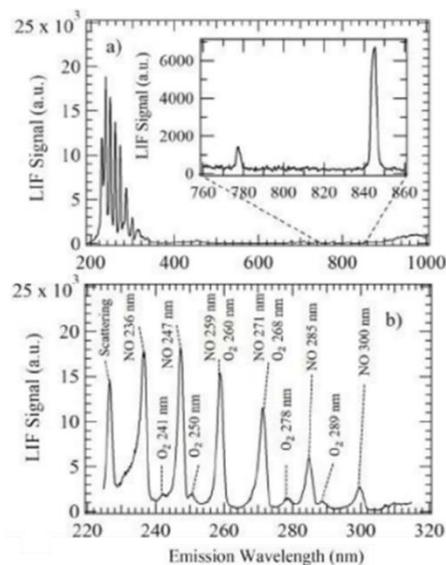


figure 23 : En haut, spectres LIF à basse résolution dans la gamme 200-1000 nm montrant les pics d'émission de NO, O et O₂. En bas, spectre résolu dans la gamme 220-320 nm détaillant les réponses de NO et O₂.

Ces résultats ont été complétés par une étude d'imagerie 1D des signaux NO, O₂ et O enregistrés à différentes hauteurs dans la flamme. Les images enregistrées montrent que NO et O₂ sont concentrés au bord du cône interne de la flamme, car la plupart des réactions de combustion se produisent dans

cette région. Ainsi, les signaux NO les plus élevés sont observés dans les premiers mm en raison de la température élevée dans cette région. De plus, l'émission de O_2 dans les images 1D n'apparaît au voisinage du front de flamme. L'étude par imagerie de fluorescence a montré que le signal NO augmente significativement avec la distance au brûleur HAB (Height Above Burner) alors que le signal de O_2 diminue. Les images enregistrées ont montré la présence d'espèces atomiques de O au bord du cône de flamme et son absence au centre du cône. Un maximum de la concentration en O est atteint au bord du cône et diminue progressivement en s'éloignant du cône.

La dernière étude rapportée par Kulatilaka et al. concerne les évolutions des signaux de fluorescence NO, O_2 et O en fonction du paramètre richesse. L'étude a été réalisée dans un brûleur Hencken pour des richesses comprises entre 0,68 et 1,33 à 20 mm au-dessus du brûleur. Les évolutions des intensités normalisées des signaux de fluorescence pour les trois espèces en fonction de la richesse sont présentées sur la figure 24. Les mesures expérimentales ainsi que les calculs d'équilibre réalisés avec le code de simulation Cantera sont reportés sur la même figure. Des corrections de quenching ont été appliquées aux signaux d'émissions des trois espèces. Un bon accord est obtenu entre les deux profils expérimentaux et simulés de NO à richesse pauvre, mais un écart significatif est obtenu du côté riche. Les auteurs suggèrent que cet écart provient probablement de la formation NO gouvernée par le mécanisme de Zeldovich, mais également par le mécanisme de Prompt NO. Afin de vérifier ce résultat, des mesures LIF de NO en fonction de la richesse ont été effectuées dans des flammes H_2 /air et ont montré une production de NO par le mécanisme de prompt NO. En outre, des mesures en fonction de la richesse ont été réalisées par Legros et al. dans des flammes de méthane et d'hydrogène. Cependant, il a été constaté que le rapport d'intensité entre les pics de fluorescence (0,1) et (0,2) n'évoluaient pas avec la richesse de la flamme et donc avec la température [138].

Pour conclure, plusieurs paramètres ont été analysés et présentés dans ces deux études. Néanmoins, Ces informations sont encore peu précises pour obtenir une bonne compréhension des processus gouvernant l'émission de fluorescence de NO en régime fs. Pour cette raison, ma thèse a eu pour objet de compléter ces résultats préliminaires et d'analyser en détail les performances de plusieurs schémas d'excitation sur les évolutions des signaux de fluorescence.

1.5. Conclusion

Les mécanismes cinétiques de formation de NO ont été rappelés et détaillés. Ces mécanismes agissant sur la production de NO sont des mécanismes sensibles à la température (mécanisme de Zeldovich), à la teneur de produits azotés dans le combustible (NO-fuel) et à la transformation chimique en différents intermédiaires de réaction (prompt NO). Par l'analyse des taux de réaction, le mécanisme de Zeldovich représente une voie importante de production de NO lors de combustion à haute

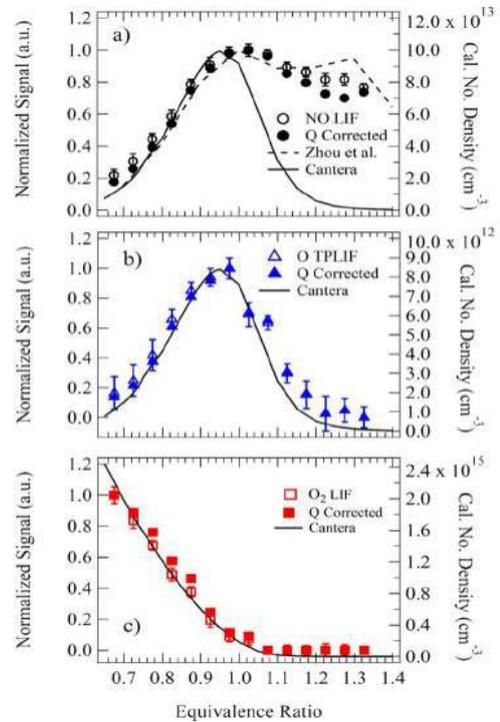


figure 24 : Evolution des signaux LIF-NO, TPLIF-O et LIF-O₂ en fonction de la richesse (flamme prémélangée CH₄/air). Les données expérimentales sont comparées aux simulations Cantera et aux données de NO de Zhou et al. [141]. Les signaux corrigés par le quenching sont représentés par des symboles pleins.

température, le mécanisme du prompt NO dépend de la production de radicaux CH, CH₂, et son impact est important dans des zones riches en combustible alors que le mécanisme du fuel-NO reste limité aux combustibles azotés.

Les contraintes relatives à l'application du diagnostic LIF pour détecter NO dans les flammes (effet photolytique, température, pression, redistribution d'énergie, ...) ont été présentées. Un état de l'art du diagnostic LIF pour plusieurs stratégies d'excitation des bandes A-X(0,0), (0,1) et (0,2) dans un régime d'excitation ns a été ensuite dressé avec des exemples d'application dans différents environnements. Les trois transitions vibrationnelles A-X explorées présentent chacun des avantages et des inconvénients selon les conditions expérimentales explorées. Le choix de la stratégie d'excitation est fonction de l'environnement et des sources lasers disponibles.

Une analyse des travaux réalisés avec des sources lasers fs a ensuite été présentée. Une étude bibliographique sur le diagnostic LIF en régime fs a été présentée au moyen de plusieurs résultats présentant la possible détection de plusieurs espèces chimiques comme les atomes d'hydrogène, d'oxygène et d'azote ainsi que les molécules de OH, CO et NO. Les avantages des impulsions lasers fs sur les signaux LIF ont été discutés et comparés avec ceux enregistrés avec un régime d'impulsion ns. En effet, l'étendue spectrale des impulsions fs permet d'obtenir une meilleure efficacité de couplage entre le profil spectral de l'impulsion laser et les transitions d'absorption de la molécule cible, en dépit des processus d'élargissement et de déplacement des transitions d'absorption avec la pression et la température. La courte durée des impulsions femtosecondes (~100 fs) permet également de réduire significativement les interférences photolytiques non désirées sur la fluorescence des atomes et des molécules testées.

Chapitre 2 : Fluorescence – de l'absorption à l'émission de fluorescence

La fluorescence induite par laser (LIF en anglais pour Laser-induced Fluorescence) est un diagnostic optique de dosage de nombreuses espèces chimiques comme par exemple les atomes (H, O, N, C et S), les molécules diatomiques (OH, CH, NH, CO ...), mais également des molécules plus lourdes allant des molécules triatomiques (HCN, H₂O, CO₂, ...) jusqu'à des chaînes hydrocarbonées complexes (cétone, aromatique...). Le diagnostic LIF a été utilisé pour la première fois dans les années 60 avec l'utilisation de sources lasers continues (He-Ne [140], argon ionisé [141]) et sources lasers impulsives (Q-switched CO₂ laser [142]). Ce diagnostic spectroscopique s'est ensuite rapidement développé et appliqué dans divers écoulements non-réactif et réactif en raison de sa détectivité adaptée à la détection d'espèces chimiques à l'état de trace. En outre, la LIF offre une grande sélectivité en termes de niveaux d'énergie à exciter, d'acquisition de signaux de mesure avec des SNR (Signal-to-Noise Ratio) élevés et une mise en œuvre expérimentale simplifiée si on la compare à d'autres diagnostics de spectroscopie laser comme des diagnostics d'optique non-linéaire [143,144]. Ce diagnostic optique est considéré comme non-intrusif et ne perturbe pas l'écoulement à l'instant où la mesure est réalisée. En outre, ce diagnostic offre un grand potentiel pour réaliser des mesures spatialement et temporellement résolues avec des échelles spatiales et temporelles compatibles avec celles des milieux turbulents. Les progrès réalisés tant sur les performances des sources lasers impulsives que sur celles des systèmes de détection (photomultiplicateur, caméras CCD, ICCD, CMOS) permettent également de proposer plusieurs approches d'utilisation de la LIF de manière à obtenir des mesures ponctuelles, mais également des mesures le long d'une ligne (1D) et en imagerie (2D) et avec des cadences de répétition de mesures comprises entre quelques Hz et 10 KHz. Les stratégies de mesure adoptées ainsi que l'interprétation des signaux de fluorescence par des modèles de fluorescence détaillés permettent également d'accéder à différentes grandeurs scalaires comme la concentration d'espèces chimiques, la température, la pression et la vitesse [145,146].

Dans ce chapitre, les bases théoriques de la spectroscopie LIF sont rappelées. Tout d'abord, les processus d'absorption et d'émission seront présentés au travers d'un modèle simplifié de fluorescence à deux niveaux. Ce modèle, présentant des limites intrinsèques liées aux hypothèses formulées, sera ensuite étendu à un modèle à N niveaux. Une présentation des principales grandeurs physiques requises au calcul des spectres d'absorption et de fluorescence s'ensuivra. Des rappels spectroscopiques seront introduits pour comprendre le calcul des positions, intensités et des élargissements spectraux des transitions moléculaires composant les spectres d'absorption et de fluorescence. Le processus de recouvrement de la largeur spectrale de l'impulsion laser excitatrice avec les transitions moléculaires sera également introduit de manière à observer son impact lors de l'utilisation d'impulsions nanosecondes ou femtosecondes. Comme évoqué au chapitre précédent, les effets de la pression et de la température ainsi que la composition de mélange sur le calcul du spectre de fluorescence seront revus. A l'issue de cette présentation générale, la simulation des spectres d'absorption et de fluorescence de NO par un modèle à N niveaux seront abordés.

Pour illustrer le résultat de simulations de spectres de fluorescence, un spectre de fluorescence de NO avec une résolution spectrale de 0,01 nm est présenté sur la figure 25. Ce spectre correspond à l'émission de fluorescence de NO à 300 K et 1 atm excité à 226,1 nm par un laser présentant une largeur spectrale de 0,04 pm ($0,08 \text{ cm}^{-1}$ à $226,1 \text{ nm}$). Il se présente comme un ensemble de transitions rovibrationnelles d'intensités différentes (cf. figure 25-a). Pour analyser en détail le contenu de ces transitions rovibrationnelles, l'émission de fluorescence de la bande d'émission ($v'=0, v''=2$) située dans la gamme spectrale 245 – 248 nm est présentée sur la figure 25-b de manière à visualiser la distribution des transitions rotationnelles à l'intérieur de la bande vibrationnelle.

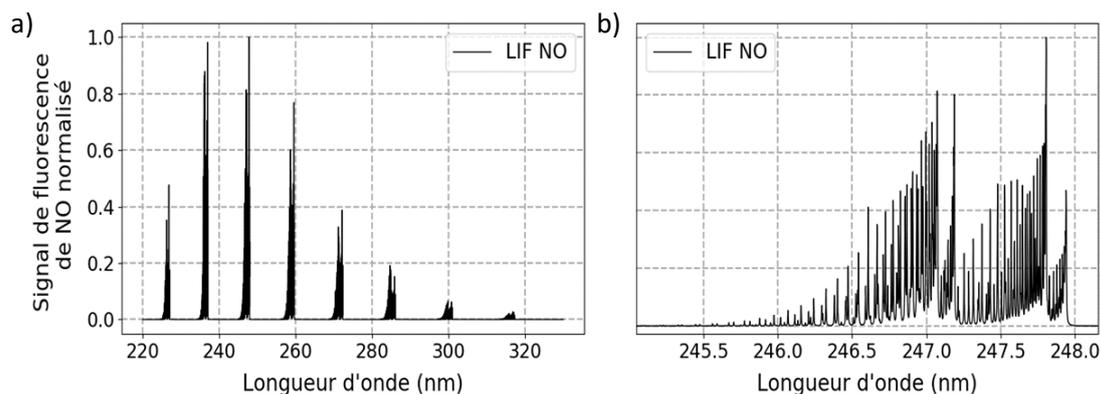


figure 25 : a) Spectre de fluorescence du NO simulé à 300 K, 1 bar et à 226,1 nm, b) Zoom sur le spectre de gauche, montrant les transitions rotationnelles contenues dans la bande vibrationnelle (0,2) située entre 245 et 248 nm.

2.1. Fluorescence induite par laser

2.1.1. Modèle à deux niveaux

Ce modèle de fluorescence met en jeu deux niveaux rovibrationnels de la molécule, le premier, d'énergie E_1 et de population N_1 correspondant au niveau électronique fondamental et l'autre d'énergie E_2 et de population N_2 relatif au niveau électronique excité. La figure 26 schématise les deux niveaux d'énergie évoqués. Le processus de fluorescence est un processus à deux étapes : un transfert de population de l'état 1 vers l'état 2 par un processus d'absorption d'énergie suivi d'un retour de la population de l'état 2 vers l'état 1 via divers mécanismes de relaxation.

Dans le cas d'excitation en régime temporel nanoseconde, le transfert de population de l'état initial vers l'état supérieur est obtenu par un processus d'absorption à n photons ($n \geq 1$) issus d'un ou plusieurs rayonnements lumineux monochromatiques et dont la somme des énergies des photons impliqués correspond à la différence d'énergie entre les niveaux 2 et 1 :

$$h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{E_2 - E_1}{n} \quad (27)$$

Avec $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ est la constante de Planck, c représente la vitesse de la lumière ($m.s^{-1}$), ν est la fréquence des photons en (s^{-1}) et λ représente la longueur d'onde des photons (m). Lorsque le transfert de population est réalisé par absorption d'un photon, on référencera ce mode d'excitation comme un processus d'absorption à un photon ($n=1$). Si l'absorption est d'origine multi-photonique, on parlera de processus d'absorption à n photons avec n représentant le nombre de photons impliqués. L'efficacité de ce procédé est définie par le taux d'absorption W_{12} (s^{-1}) représentant une probabilité de transférer la population vers l'état supérieur. Ce coefficient est relié au coefficient d'Einstein B_{12} ($cm^2.J^{-1}.s^{-1}$) d'absorption et à l'intensité spectrale du rayonnement lumineux I_ν ($J.cm^{-1}.s^{-1}$) par

$$W_{12} = B_{12}I_\nu \quad (28)$$

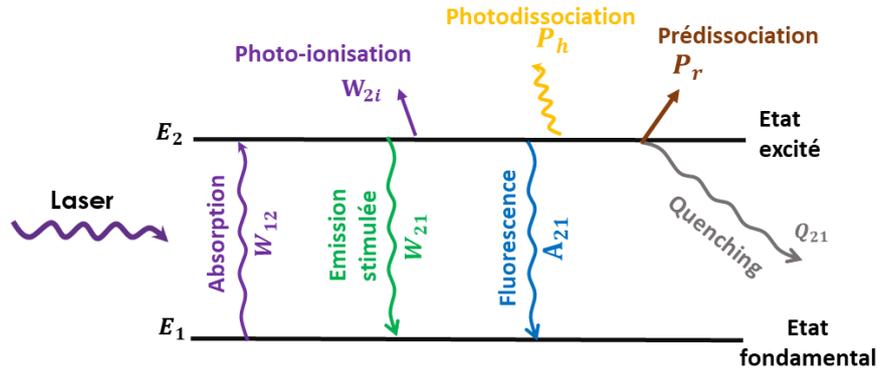


figure 26 : Processus de fluorescence décrit par un modèle à deux niveaux.

A l'issue de ce processus d'absorption, le niveau supérieur se dépeuple par le biais de plusieurs sources de relaxation radiatives et non-radiatives. Ces processus sont :

- L'émission spontanée (appelée également fluorescence), relative au coefficient d'Einstein A_{21} (s^{-1}) et représentant la probabilité d'émission de photons incohérents dans les 4π stéradian.
- L'émission stimulée correspond à l'émission de photons de même fréquence et de même polarisation que les photons incidents et se propageant en phase dans la même direction. Les photons incidents et stimulés sont alors cohérents entre eux. Ce processus est quantifié par le taux d'émission stimulée W_{21} (s^{-1}) qui est lui-même relié au coefficient d'Einstein B_{21} ($cm^2 \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}$) d'émission stimulée de manière similaire au taux d'absorption W_{12} (s^{-1}).

$$W_{21} = B_{21}I_\nu \quad (29)$$

- La relaxation du niveau d'énergie E_2 peut également se produire par des processus non radiatifs (i.e. sans émission de photons). Parmi ces processus, le plus important est la désexcitation collisionnelle attribuée aux transferts d'énergie par voie collisionnelle entre les molécules composant le bain thermique. Ce processus est défini par le taux de désexcitation collisionnelle Q_{12} (s^{-1}).

$$Q_{21} = N_0 \sum_i \chi_i \sigma_i v_i = N_0 v_a \sum_i \chi_i \sigma_i (1 + m_a/m_i)^{1/2} \quad (30)$$

où σ_i (cm^2) est la section efficace de collision des partenaires de collision, v_i ($cm \cdot s^{-1}$) est la vitesse moyenne relative des partenaires de collision, v_a ($cm \cdot s^{-1}$) est la vitesse moléculaire moyenne des molécules absorbantes, et m_a et m_i sont les masses des molécules absorbantes et des partenaires de collision. La densité moléculaire N_0 ($mol \cdot cm^{-3}$) suit une loi d'évolution en P/T (P =pression, T =température) et la vitesse moléculaire est en $T^{1/2}$.

- D'autres processus non radiatifs peuvent également contribuer à la relaxation du niveau supérieur, notamment lorsque l'énergie apportée par l'impulsion laser d'excitation est importante, ce qui peut provoquer une transformation chimique de la molécule sonde par photodissociation (P_h) (s^{-1}), prédissociation (P_r) (s^{-1}), et/ou photoionisation (W_{2i}) (s^{-1}).

Ce modèle à deux niveaux repose sur deux hypothèses relatives à l'intensité spectrale du laser I_ν . Premièrement, l'impulsion laser possède un profil temporel uniforme avec une durée τ . L'intensité de l'impulsion laser s'exprimera alors comme :

$$I = E/\tau \quad (31)$$

E ($J \cdot cm^{-2}$) représente la fluence contenue dans l'impulsion laser. Deuxièmement, il est convenu que la largeur spectrale de l'impulsion laser sera plus large que la largeur de la transition d'absorption sondée. L'intensité spectrale du laser I_ν sera alors approximée par,

$$I_\nu = I/\Delta\nu_L \quad (32)$$

$\Delta\nu_L$ représentant la largeur spectrale de l'impulsion laser (cf. figure 27).

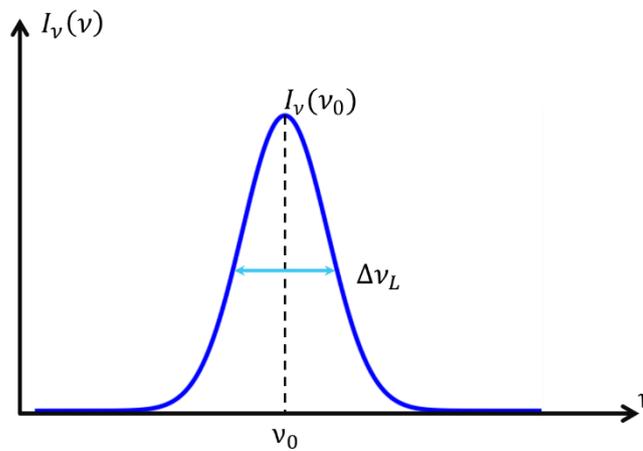


figure 27 : profil spectral de l'impulsion laser.

Cependant, cette approximation peut être contournée dans de nombreux cas. En effet, le recouvrement de la transition d'absorption avec l'impulsion laser peut s'exprimer explicitement par la convolution de leurs profils spectraux. Dans ce cas, I_ν sera alors déterminée par :

$$I_\nu = I \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\nu)g(\nu)d\nu = IG(\nu) \quad (33)$$

$\Phi(\nu)$ (cm) représente le profil spectral de la transition d'absorption centré à ν_{12} (cm^{-1}), $g(\nu)$ est le profil spectral de l'impulsion laser centré à ν_{12} (cm^{-1}) et $G(\nu)$ est le profil spectral résultant du recouvrement des deux profils. Notons que les intégrales des profils de la transition d'absorption et de l'impulsion laser sur tout le domaine de fréquence sont unitaires.

En réalisant un bilan d'énergie sur le diagramme d'énergie de la figure 26, les évolutions temporelles des populations $N_1(t)$ et $N_2(t)$ peuvent se déduire des équations différentielles suivantes [147]:

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -N_1W_{12} + (Q_{21} + A_{21} + W_{21})N_2 \quad (34)$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -(W_{21} + Q_{21} + A_{21} + W_{2i} + P)N_2 + W_{12}N_1 \quad (35)$$

$$N_{total} = N_1(t) + N_2(t) = N_1^0 \quad (36)$$

N_1^0 représente la population initiale de l'état fondamental d'énergie E_1 à l'instant initial ($t=0$). La résolution de ce système d'équations impose également que la population totale se trouve initialement sur l'état 1, ce qui signifie une population $N_2(t) = 0$ à $t=0$. Cette équation (36) sur la conservation de la population totale s'écrit de cette manière si l'on suppose que les effets de photodissociation et de photoionisation sont très faibles.

Ensuite, W_{12} et W_{21} sont supposés être nuls pour $t \leq 0$ et constants pour $t > 0$ dans l'équation (35). Avec ces différentes hypothèses, le système d'équations peut se résoudre rigoureusement pour déterminer l'évolution de la population temporelle $N_2(t)$. On obtient alors pour la population du niveau élevé N_2 l'expression suivante :

$$N_2(t) = \frac{W_{12}N_1^0}{W_{12} + W_{21} + A_{21} + Q_{21} + P_h + P_r + W_{2i}} \left(1 - e^{-(W_{12} + W_{21} + A_{21} + Q_{21} + P_h + P_r + W_{2i})t} \right) \quad (37)$$

En introduisant un temps caractéristique τ_p relatif au temps de pompage ou temps nécessaire pour atteindre le régime permanent, défini comme :

$$\tau_p = \frac{1}{W_{12} + W_{21} + A_{21} + Q_{21} + P_h + P_r + W_{2i}} \quad (38)$$

L'expression (37) peut s'exprimer différemment selon trois régimes d'excitation temporel. De manière générale, l'évolution de la population du niveau N_2 évolue non-linéairement avec le temps comme suit :

$$N_2(t) = W_{12}N_1^0\tau_p(1 - e^{-t/\tau_p}) \quad (39)$$

Deux cas extrêmes peuvent néanmoins se présenter : 1) lorsque $t/\tau_p \ll 1$, c'est à dire lorsque l'interaction laser/matière se produit sur des durées très inférieures aux durées des processus non-radiatifs et radiatifs, la population N_2 évolue alors linéairement avec la durée de l'interaction,

$$N_2(t) = W_{12}N_1^0 t \quad (40)$$

2) à l'inverse, lorsque $t/\tau_p \gg 1$, c'est-à-dire lorsque la durée de l'impulsion laser est très supérieure aux durées des mécanismes radiatifs et non-radiatifs, la population de l'état 2 devient indépendante du temps et s'écrit simplement comme :

$$N_2 = W_{12}N_1^0\tau_p \quad (41)$$

Dans ce dernier cas et en supposant que la durée de l'impulsion laser est temporellement lente par rapport aux différents mécanismes transfert d'énergie, le système d'évolution est supposé être dans un régime stationnaire, c'est-à-dire que $\frac{dN_1(t)}{dt} = \frac{dN_2(t)}{dt} = 0$, la population N_2 devient constante et est égale à :

$$N_2 = \frac{W_{12}N_1^0}{W_{12} + W_{21} + A_{21} + Q_{21} + P_h + P_r + W_{2i}} \quad (42)$$

Dans des conditions d'apport de faible énergie à la molécule sonde, les transferts d'énergie par photodissociation (P_h), prédissociation (P_r) et photoionisation (W_{2i}) sont considérés comme négligeables par rapport aux autres transferts d'énergie. L'expression précédente se résumera alors à,

$$N_2 = \frac{W_{12}N_1^0}{W_{12} + W_{21} + A_{21} + Q_{21}} \quad (43)$$

Et, en rappelant l'équation (29), $W_{21} = B_{21}I_\nu$ permettant de réintroduire l'intensité spectrale I_ν , le signal de fluorescence s'exprimera comme :

$$S_f = A_{21} N_2 = \frac{A_{21}b_{12}N_1^0 I_\nu}{B_{12}I_\nu + B_{21}I_\nu + A_{21} + Q_{21}} \quad (44)$$

L'analyse de cette dernière expression indique que le signal de fluorescence présente une non-linéarité avec l'intensité spectrale de l'impulsion laser. Une augmentation de cette intensité laser peut alors amener à l'apparition d'une saturation du milieu. En définissant l'intensité de saturation comme :

$$N_2 = W_{12}N_1^0\tau_p \quad (45)$$

$$I_\nu^{\text{sat}} = \frac{A_{21} + Q_{21}}{b_{12} + b_{21}} = \frac{A_{21} + Q_{21}}{b_{12}(1 + \frac{g_1}{g_2})} \quad (46)$$

avec g_1 et g_2 représentant les dégénérescences des niveaux 1 et 2 (Pour exemple, pour NO, les dégénérescences pour l'état fondamental $X^2\Pi$ et l'état excité $A^2\Sigma^+$ sont égales à 4 et 2 respectivement¹), le signal de fluorescence s'exprimera comme

$$S_f = N_1^0 B_{12} I_\nu \left(\frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \right) \left(\frac{1}{1 + \frac{I_\nu}{I_\nu^{\text{sat}}}} \right) \quad (47)$$

Partant de cette expression et de la représentation de son évolution sur la figure 28, deux régimes de fluorescence distincts sont alors observés : **un régime linéaire** suite à une excitation laser de faible énergie (i.e. $I_\nu \ll I_\nu^{\text{sat}}$) et **un régime saturé** imposé par une excitation laser de forte énergie (i.e. $I_\nu \gg I_\nu^{\text{sat}}$).

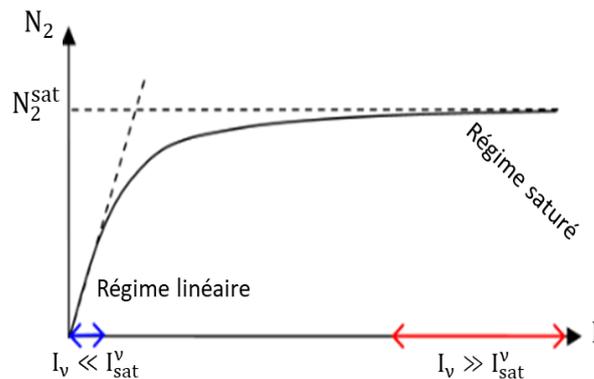


figure 28 : Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de I_ν

¹ Les dégénérescences de chaque niveau rotationnel dues aux effets de spin et de dédoublement Lambda seront détaillées dans la section 2.2.1 qui décrira précisément les valeurs des énergies de chaque niveaux rovibrationnels dans les états électroniques fondamental et excité.

- Régime linéaire de fluorescence

Lorsque l'intensité de l'impulsion laser est considérée faible ($I_\nu \ll I_\nu^{sat}$), le signal de fluorescence lorsque le régime permanent est atteint s'écrit

$$S_f = N_1^0 B_{12} I_\nu \left(\frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \right) \quad (48)$$

L'évolution du signal de fluorescence est alors représentée par une fonction linéaire de l'intensité spectrale laser. Les mécanismes de transfert d'énergie à prendre en compte sont alors l'émission spontanée et le quenching collisionnel. Quant au terme $A_{21}/(A_{21} + Q_{21})$, il représente le rendement de fluorescence (communément appelé facteur de Stern-Volmer) traduisant la fraction de la population N_2 se désexcitant par émission radiative [148,149].

- Régime saturé de fluorescence

Si maintenant l'intensité de l'impulsion laser devient largement supérieure à l'intensité de saturation, les processus d'émission stimulée et d'absorption deviennent prédominants par rapport aux autres processus de transfert d'énergie :

$$W_{21} = B_{21} I_\nu \gg A_{21} + Q_{21} \quad (49)$$

Et le signal de fluorescence s'exprimera alors comme,

$$S_f = \left(\frac{N_1^0 b_{12} A_{21}}{b_{12} + b_{21}} \right) \quad (50)$$

Comme conséquence, le signal de fluorescence est alors indépendant de l'irradiation laser et du taux de quenching. Ce régime de fonctionnement est attractif d'un point de vue théorique car il permet de s'affranchir de la connaissance du taux de quenching et donc de la composition du mélange gazeux, paramètre extrêmement complexe à mesurer expérimentalement dans une flamme turbulente. Cependant, sa mise en œuvre expérimentale reste peu aisée car la saturation du niveau d'énergie excité n'est jamais atteinte au regard de la distribution d'énergie Gaussienne d'une réelle impulsion laser. Si la saturation est atteinte au pic d'intensité de l'impulsion laser, celle-ci est loin d'être aboutie sur les bords de l'impulsion laser qui voient son énergie fortement diminuer (cf. figure 27). De plus, une augmentation excessive de l'énergie de l'impulsion laser excitatrice peut provoquer des mécanismes de transfert d'énergie supplémentaires comme ceux déjà évoqués précédemment (i.e. photodissociation, prédissociation, photoionisation...). Dans le cas où ceux-ci sont non-négligeables, ils vont alors modifier le comportement du signal de fluorescence, rendant impossible l'expression de l'équation 17. Pour ces raisons, le régime linéaire de fluorescence est le plus souvent utilisé pour les expériences de LIF.

Afin de prédire les signaux de fluorescence mesurés, l'équation (47) doit prendre en compte l'évolution temporelle de l'impulsion laser. Une intégration du signal de fluorescence sur la durée de l'impulsion laser et la prise en compte des propriétés optiques du système optique de détection (angle solide de collection $\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right)$, efficacité optique du système optique (η_D)) doivent être réalisées. L'expression du signal de fluorescence, définie comme le nombre de photons émis pendant la durée de l'impulsion laser τ et dans un volume de mesure V de longueur l (cm) et de section A (cm²) imagé par le système de détection est alors égale à,

$$S_{fcollecté} = \left(\eta_D \frac{\Omega}{4\pi} LA \right) N_1^0 b_{12} \left(\frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \right) G(\nu) E \quad (51)$$

En introduisant la force de raie de la transition d'absorption k_{12} ($cm^{-2}atm^{-1}$) relié au coefficient d'Einstein b_{12} par,

$$b_{12} N_1^0 = \left(\frac{1}{h\nu c} \right) k_{12} P_{abs} \quad (52)$$

où P_{abs} (atm) est la pression partielle de la molécule absorbante, on obtient finalement.

$$S_{fcollecté} = \left(\eta_D \frac{\Omega}{4\pi} LA \right) N_1^0 k_{12} P_{abs} \left(\frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \right) G(\nu) \left(\frac{E}{h\nu c} \right) \quad (53)$$

- Temps caractéristique et validité de l'hypothèse du régime permanent

Dans ce régime linéaire de fluorescence, l'évolution temporelle de la population dans le niveau supérieur N_2 peut être illustrée par le graphique de la figure 29, dans lequel est reporté le temps caractéristique lié à l'obtention du régime permanent τ_p .

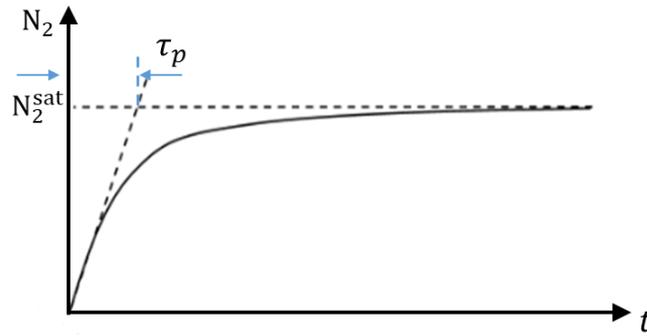


figure 29 : Evolution temporelle de la population dans le niveau 2.

En supposant que la photodissociation (P_h), prédissociation (P_r) et photoionisation (W_{2i}) sont négligeables dans ce régime linéaire, le temps caractéristique pour atteindre un régime permanent se réduit à $\tau_p = \frac{1}{W_{12} + W_{21} + A_{21} + Q_{21}}$ selon l'équation (38)

Pour une faible excitation, à une faible intensité d'impulsion laser ; $W_{12} \ll Q_{21}$ et $A_{21} \ll Q_{21}$, donc $\tau_p \approx \frac{1}{Q_{21}}$. Dans des conditions de température et pression standard (STP), $Q_{21} \approx 10^9 - 10^{10} s^{-1}$. Alors $\tau_p \approx 0,1 - 1 ns$.

Pour une forte excitation à des intensités laser élevées, $W_{12} \gg Q_{21} \gg A_{21}$, donc,

$$\tau_p \approx \frac{1}{W_{12} + W_{21}} \ll \frac{1}{Q_{21}} \ll 10^{-9}s \quad (54)$$

Le modèle détaillé ici peut donc aisément s'appliquer pour des régimes d'excitation utilisant des impulsions de durée ~ 10 ns caractéristiques des sources usuelles. En régime femtoseconde, l'accès au régime permanent pour le peuplement des niveaux supérieurs est à reconsidérer.

A ce stade, le modèle à deux niveaux représente un modèle d'absorption/fluorescence permettant d'inclure de nombreux processus physiques d'excitation et de relaxation et de tenir compte des largeurs spectrales de l'impulsion laser et de la transition d'absorption. Ce modèle s'avère donc utile pour l'analyse des signaux de fluorescence enregistrés dans un écoulement. Cependant, dans beaucoup de situations expérimentales, il existe plus de deux niveaux d'énergie impliqués dans le mécanisme de LIF, ce qui fait apparaître une plus grande complexité dans les mécanismes de transferts d'énergie. En particulier, lorsque l'état excité supérieur correspond à un état vibrationnel excité, les transferts d'énergie vibrationnel (VET) occasionnent des redistributions de population sur les différents états vibrationnels de l'état électronique excité. Le même raisonnement peut être étendu aux redistributions de populations rotationnelles apportées par des transferts d'énergie rotationnelle (RET). Ces processus modifient alors le mécanisme de désexcitation radiative de la molécule faisant apparaître plusieurs chemins d'émission de photons. Un modèle de fluorescence à N niveaux devient alors nécessaire pour rendre compte de ces nouveaux paramètres dans la simulation des spectres de fluorescence tout en se rapprochant de la réalité expérimentale.

2.1.2. Modèle de fluorescence à N niveaux

Le schéma de fluorescence à deux niveaux représente un modèle simplifié représentatif de la LIF. Ce modèle n'est cependant pas suffisant pour décrire un cas réel de fluorescence d'un atome ou d'une molécule car les niveaux d'énergie mis en jeu sont beaucoup plus importants. Un modèle de fluorescence à N niveaux intégrant l'ensemble des niveaux vibrationnels et rotationnels des deux états électroniques impliqués est plus approprié. La figure 30 représente schématiquement un diagramme d'énergie du modèle à N niveaux intégrant les niveaux d'énergie et les principaux transferts d'énergie. Comme pour le modèle à deux niveaux, les mécanismes d'absorption et d'émission stimulée sont inclus. A ces mécanismes s'ajoutent les phénomènes de photodissociation, de photoionisation et de prédissociation qui peuvent entrer en compétition sous certaines conditions avec l'émission de fluorescence. Enfin, divers processus de relaxation de population sont représentés. Ces transferts d'énergie peuvent se faire par la voie électronique, on parle alors de quenching électronique, ou s'effectuer entre les niveaux d'énergie rotationnels (RET « Rotational Energy Transfer ») ou vibrationnels (VET « Vibrational Energy Transfer »).

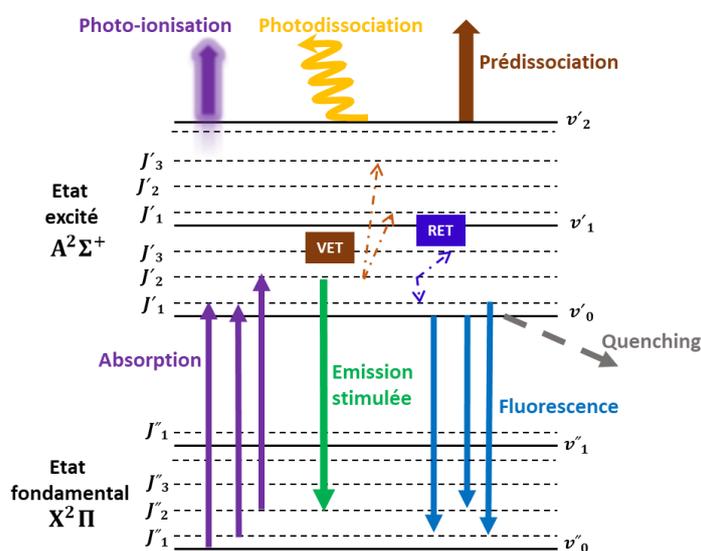


figure 30 : Diagramme du niveau d'énergie pour un modèle de fluorescence à N niveaux

Pour modéliser ces échanges d'énergie, un modèle basé sur l'analyse couplée de l'évolution temporelle des niveaux d'énergie de la molécule (i.e. rate equations en anglais) est développé. Dans ce modèle, l'évolution temporelle de la population N_k d'un niveau d'énergie indicé k est réalisé en effectuant un bilan d'énergie entre les différents états de la molécule et en incluant les différents mécanismes de transfert d'énergie. Ces transferts d'énergie peuvent se regrouper en trois familles communément appelées « pertes », « gains » et « pompage ».

- « pertes » : Ce terme traduit les pertes en énergie du niveau k et sont représentées par,

$$- \sum_i Z_{k \rightarrow i} N_k \quad (55)$$

$Z_{k \rightarrow i}$ représente les processus radiatifs et non-radiatifs de relaxation agissant sur le niveau de population N_k .

- « gains » : Ce terme traduit les gains en énergie du niveau k . Il est représenté par,

$$+ \sum_{i \neq k} Z_{i \rightarrow k} N_i \quad (56)$$

$Z_{i \rightarrow k}$ représente les processus radiatifs et non-radiatifs responsables du dépeuplement des niveaux i et du peuplement du niveau k .

- « pompage » : Ce terme traduit les transferts résonants de population entre les niveaux i et le niveau k par les processus d'absorption et d'émission stimulée.

$$\sum_{i \neq k} (W_{ik} N_i - W_{ki} N_k) \quad (57)$$

Dans le cas d'une impulsion laser excitatrice spectralement fine (cas expérimental usuellement rencontré en régime temporel ns), la possibilité d'exciter une seule transition rotationnelle de la molécule sonde impose, par conservation de l'énergie, la relation suivante

$$\frac{dN_k(t)}{dt} = \sum_{i \neq k} Z_{i \rightarrow k} N_i + \sum_{i \neq k} (W_{ik} N_i - W_{ki} N_k) - \sum_i Z_{k \rightarrow i} N_k \quad (58)$$

Appliquée aux niveaux d'énergie concernés dans le mécanisme de fluorescence, l'ensemble des équations va constituer un système d'équations à résoudre et sur lequel il sera nécessaire d'inclure une équation de fermeture relative à la conservation de la population totale pendant le mécanisme de fluorescence induite par laser.

$$N_{Tot} = \sum_i N_i \quad (59)$$

Les coefficients Z représentent les coefficients de transfert d'énergie collisionnelles internes et intermoléculaires ainsi que les coefficients d'Einstein responsables de l'émission spontanée. W incluent les mécanismes d'absorption et d'émission stimulée.

Dans les expressions précédentes, comme l'excitation de la molécule est réalisée avec une impulsion laser de durée de quelques ns, correspondant à une largeur spectrale fine, une seule transition moléculaire correspondant à l'écart d'énergie entre un état i_f appartenant à l'état électronique fondamental et un état i_e de l'état électronique excité, sera prise en compte. Cette hypothèse permet alors de simplifier le terme de pompage par la nouvelle expression :

$$\sum_{k \neq i} (W_{ik} N_i - W_{ki} N_j) = (\delta_{k,i_e} - \delta_{k,i_f}) W_{i_f \rightarrow i_e} N_{i_f} + (\delta_{k,i_f} - \delta_{k,i_e}) W_{i_e \rightarrow i_f} N_{i_e} \quad (60)$$

δ étant le symbole de Kronecker.

La résolution du système d'équations détaillé ci-dessus permet ensuite de calculer l'évolution temporelle des populations des niveaux d'énergie mis en jeu dans le processus de LIF. Les équations décrites par le formalisme adopté jusqu'à présent sont valables dans un cas stationnaire (i.e. processus exempt d'une dépendance en temps). Ceci correspond au cas d'une impulsion laser possédant une durée longue vis-à-vis des autres processus physiques impliqués en LIF. Cette hypothèse est cependant difficile à respecter expérimentalement compte-tenu de la durée de l'impulsion (i.e. quelques nanosecondes) et du profil temporel des impulsions lasers imposées par les sources lasers nanosecondes commerciales utilisées ainsi qu'aux constantes de temps des processus de relaxation. Une extension du domaine d'utilisation de ce modèle nécessite alors d'intégrer temporellement les différentes équations du système d'équations sur les échelles de temps de l'impulsion laser de manière à pouvoir se retrouver dans une situation de régime stationnaire. Le précédent système d'équations s'exprime alors comme

$$\int \frac{dN_k(t)}{dt} dt = 0 = - \sum_i Z_{k \rightarrow i} \int N_k dt + \sum_{i \neq k} Z_{i \rightarrow k} \int N_i dt + (\delta_{k,i_e} - \delta_{k,i_f}) N_{i_f} \int W_{i_f \rightarrow i_e} dt + (\delta_{k,i_f} - \delta_{k,i_e}) \int W_{i_e \rightarrow i_f} N_{i_e} dt \quad (61)$$

Ce système d'équations est résolu par un formalisme matriciel utilisant une matrice de redistribution $\bar{\bar{Z}}$ et deux vecteurs colonnes représentant respectivement les populations intégrées \bar{N} des différents niveaux impliqués et les paramètres de l'excitation laser \bar{W} .

$$\bar{\bar{Z}} \times \bar{N} = \bar{W} \quad (62)$$

La matrice et les vecteurs sont construits en utilisant les expressions $\bar{\bar{Z}}(i, j) = Z_{i \rightarrow j}$, $\bar{N}(i) = \int n_i dt$ et $\bar{W}(i) = \delta_{i,i_e} N_{i_f} \int W_{i_f \rightarrow i_e} dt$. La solution du système d'équations est calculée en effectuant une inversion de la matrice $\bar{\bar{Z}}$ par :

$$\bar{N} = (\bar{\bar{Z}})^{-1} \times \bar{W} \quad (63)$$

La détermination des populations par la résolution de l'équation ci-dessus demande alors une connaissance préalable des matrices $\bar{\bar{Z}}$ et \bar{W} .

La matrice $\bar{\bar{Z}}$, appelée matrice de relaxation, contient tous les paramètres de transfert d'énergie entre les différents niveaux d'énergie (fluorescence, prédisociation, quenching, RET, VET...)

$$\bar{Z} = \bar{A} + \overline{Z_{pred}} + \overline{Z_e} + \overline{Z_{RET}} + \overline{Z_{VET}} + \dots \quad (64)$$

Pour exemple, $\bar{A} + \overline{Z_{pred}}$ est une matrice diagonale représentative de l'inverse des durées de vie caractérisant l'émission de la fluorescence et la prédissociation. $\overline{Z_e}$ est la matrice diagonale décrivant le processus de désexcitation non radiative (i.e. quenching). $\overline{Z_{RET}}$ et $\overline{Z_{VET}}$ sont les matrices de transfert d'énergie rotationnelle (RET) et vibrationnelle (VET). Notons que ces deux dernières matrices doivent vérifier une relation de fermeture permettant le calcul de leurs termes diagonaux $Z_{k \rightarrow k} = \sum_i Z_{k \rightarrow i}$.

Le vecteur \bar{W} rend compte du couplage entre le profil d'énergie de l'impulsion laser et les transitions rovibrationnelles sondées

$$\bar{W} = \delta_{i_e, i_f} B_{i_f \rightarrow i_e} \frac{\int I dt g f_{Bolt}(i_f)}{c Q} N_1^0 \quad (65)$$

Dans le cas où plusieurs transitions sont excitées simultanément par l'impulsion laser, une sommation des effets relatifs à ces excitations sera prise en compte dans le calcul de \bar{W} .

Connaissant les populations intégrées des niveaux impliqués dans le processus de fluorescence, l'émission de fluorescence intégrée temporellement est finalement déterminée avec le même formalisme que pour le processus d'absorption. L'émission de photons provenant de la désexcitation radiative de la population d'un état marqué i_e de l'état électronique supérieur vers un niveau i_f de l'état électronique fondamental est alors donnée par

$$\int S_{fluor}(i_e \rightarrow i_f) dt = A_{i_e \rightarrow i_f} \int N_{i_e} dt \quad (66)$$

En effectuant un balayage en longueur d'onde des niveaux d'énergie impliqués dans le processus LIF, le spectre d'émission de fluorescence se calcule par l'expression suivante :

$$\int S_{total}(\lambda) dt = \sum_{e,f} \int S_{fluor}(i_e \rightarrow i_f) dt \quad (67)$$

Comme détaillée ci-dessus, la fluorescence induite par laser repose sur un transfert d'énergie entre plusieurs niveaux rovibrationnels de deux niveaux d'énergie électronique, suite à l'absorption de l'énergie d'un rayonnement laser, accordé sur une ou plusieurs transitions rovibroniques. La simulation du spectre de fluorescence nécessite alors une connaissance de la longueur d'onde des transitions d'absorption, obtenue par la différence d'énergie entre les deux états électroniques, cette différence d'énergie nécessitant une détermination précise de l'évolution de ces énergies en fonction des constantes spectroscopiques relatives aux différents états électroniques, vibrationnels et rotationnels impliqués et des règles de sélection. Ces informations font alors appel à diverses grandeurs physiques et spectroscopiques comme les coefficients d'Einstein, les probabilités de transition, les fréquences des transitions et les facteurs de Höln-London. En utilisant la loi de Boltzmann, la distribution de la population doit être également déterminée, tout comme l'intensité des transitions d'absorption et d'émission par la connaissance des forces de raies. De plus, le profil spectral des transitions nécessite le calcul d'un profil de Voigt intégrant les effets d'élargissement Doppler (température) et Lorentzien (énergie collisionnelle). Finalement, selon les énergies et les caractéristiques spectrales et temporelles du rayonnement excitateur utilisé, les mécanismes

d'échange d'énergie entre la molécule, la source de rayonnement excitateur et le milieu extérieur doivent être pris en compte. Les modélisations présentées dans les deux paragraphes précédents pour les descriptions à 2 et N niveaux sont dites en « équation de taux », couramment utilisé. Ces mises en équations sont assez rapides à mettre en place, mais il faut toutefois signaler qu'elles présentent certaines limites, notamment celle de négliger les effets de cohérence.

2.2. Spectroscopie de NO

NO est une molécule diatomique hétéronucléaire. La structure des spectres moléculaires d'absorption et d'émission peut être calculée en séparant initialement les énergies associées à la molécule, à savoir les énergies de translation, électronique, de vibration et de rotation, puis à prendre en compte les couplages et perturbations possibles comme les processus d'anharmonicité, de rotateur non-rigide, de couplages spin-orbite...

Pour information, la translation représente un mouvement uniforme de la molécule. Elle n'est donc pas quantifiée au sens rigoureux du terme. Elle est donc ignorée dans le calcul des niveaux d'énergie nécessaires au positionnement spectral des transitions. Pour le cas de molécules diatomiques, on remarque également une classification en niveaux d'énergie des autres mouvements de la molécule. Ainsi, de par les niveaux d'énergie impliqués, les transitions électroniques se situent le plus souvent dans la gamme spectrale visible, proche UV alors que les transitions vibrationnelles obtenus dans l'état électronique fondamental sont situées dans le domaine infrarouge (IR) et les énergies de rotation dans leur niveau vibrationnel fondamental dans le domaine de l'infrarouge lointain et des ondes millimétriques. Afin d'accéder à des signaux de fluorescence de NO dans le domaine UV-visible, cette molécule est le plus souvent excitée dans des transitions électroniques référencées dans les bandes Gamma ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$), les bandes Epsilon ($D^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) et les bandes Béta ($B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$). Les principales transitions vibrationnelles utilisées antérieurement sont les bandes A-X(0, 0), D-X (0, 1) et B-X (7,0). La bande A-X(0, 0) présente l'avantage d'être excitée à 226 nm avec un laser à colorant doublé en fréquence fonctionnant en régime nanoseconde ou par l'intermédiaire d'une source laser femtoseconde associée à un OPA alors que les bandes B-X et D-X sont jusqu'à présent accessibles avec une source laser à excimère ArF émettant des impulsions nanosecondes à 193 nm. Une comparaison des performances de ces différentes transitions montre un avantage prédominant pour la transition A-X de par son accessibilité avec des sources lasers commerciales actuellement disponibles. La spectroscopie de cette bande moléculaire a fait l'objet de nombreuses études et une documentation sur ses paramètres spectroscopiques est accessible dans la littérature scientifique. Dans la présente thèse, la bande électronique ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) est celle que l'on a sélectionné.

De manière générale, l'énergie potentielle d'un état électronique est fréquemment caractérisée par un potentiel de Morse qui rend compte de l'oscillation anharmonique de la liaison entre les deux atomes d'une molécule diatomique. Le potentiel de Morse est illustré sur la figure 31. Il peut s'exprimer sous la forme [150]:

$$U(r) = D_e [1 - \exp(-\beta(r - r_e))]^2 \quad (68)$$

β est une constante moléculaire contrôlant la largeur du puits de potentiel, D_e est l'énergie de dissociation de la molécule² (profondeur du puits de potentiel), r est la distance entre atomes et r_e représente la distance entre les deux atomes à l'équilibre.

² Ne pas confondre D_{eq} , qui représente le potentiel de dissociation, et D_v , qui représente la constante de distorsion centrifuge.

L'énergie de dissociation de la molécule D_e est estimée par :

$$D_e = \omega_e^2 / 4\omega_e x_e \quad (69)$$

Les termes ω_e et $\omega_e x_e$ sont les constantes d'harmonicité et d'anharmonicité exprimés en cm^{-1} .

Le terme β s'exprime quant à lui par [147,150]:

$$\beta = \sqrt{k_e / 2 \cdot D_e} = 1,2177 \times 10^7 \omega_e \sqrt{\mu / D_e} \quad (70)$$

Le terme k_e ($= \frac{d^2(U)}{dr^2} |_{r=r_e}$) est la constante de force de liaison au minimum d'énergie du puits de potentiel ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$) et μ est la masse réduite de la molécule diatomique en unités de masse atomique.

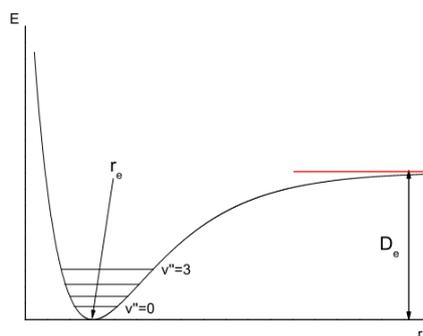


figure 31 : Courbe de potentiel de Morse pour une molécule diatomique.

Dans le cas du NO, l'écart d'énergie entre l'état électronique fondamental noté $X^2\Pi$ et l'état électronique excité $A^2\Sigma^+$ est égal à $E_{elec} = 4,390467 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à une longueur d'onde de 227,77 nm [151]. Comme le souligne la figure 32, chaque niveau électronique comprend un ensemble discret de niveaux vibrationnels indicés par un nombre quantique v , chaque niveau vibrationnel étant lui-même subdivisé en un ensemble de niveaux rotationnels indicés par le nombre quantique J . Pour un niveau d'énergie donné, l'énergie interne E_{tot} d'une molécule est représentée par la somme de l'énergie électronique, de l'énergie vibrationnelle et de l'énergie rotationnelle, selon l'approximation de Born-Oppenheimer.

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} \quad (71)$$

$E_{elec} \gg E_{vib} \gg E_{rot}$ et sont exprimées en nombre d'onde (cm^{-1}).

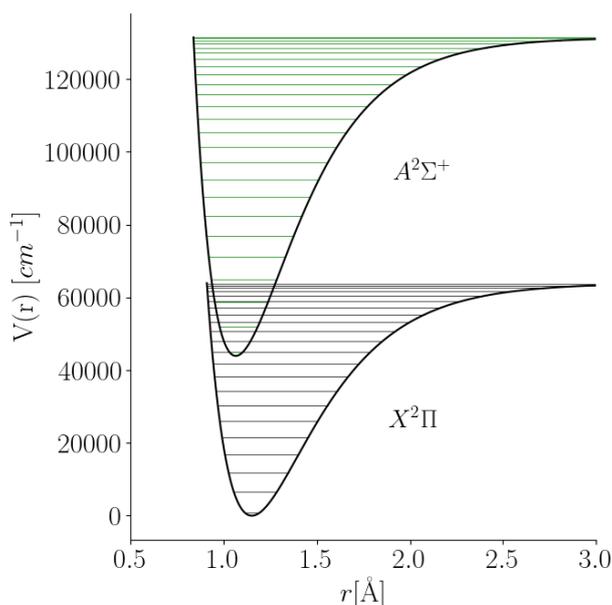


figure 32 : Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental et le premier état excité de la molécule NO.

2.2.1. Quantification des énergies des états rovibroniques

Les énergies des différents niveaux vibrationnels et rotationnels de la molécule NO dans l'état fondamental ($X^2\Pi$) et le premier état excité ($A^2\Sigma^+$) sont alors déduits par les expressions suivantes en tenant compte de la dégénérescence des états. Les états des niveaux supérieurs sont indiqués par la suite par la notation ' et les états inférieurs ''.

Etat électronique fondamental $X^2\Pi$

L'état électronique fondamental de NO, $X^2\Pi$ est caractérisé par les paramètres $\Lambda = 1$ et $S = 1/2$ où S est le nombre quantique de spin électronique total et Λ est la projection du moment cinétique orbital L sur l'axe internucléaire. Dans le cas présent, la multiplicité du niveau électronique de spin $2S+1$ vaut 2. En conséquence, Le niveau électronique $X^2\Pi$ est subdivisé en deux sous-niveaux de spin, l'un ayant un électron avec un spin « haut » et l'autre avec le spin de l'électron « bas ». Au lieu d'écrire une énergie électronique T_e différente pour les deux sous-niveaux de spin, il est alors plus approprié de désigner deux niveaux de dédoublement de spin avec le même J , mais un spin différent par les énergies F_1 et F_2 . Comme indiqué précédemment, l'état électronique, $X^2\Pi$ représentant l'état fondamental, les énergies correspondantes aux différents états d'énergie associés à ce niveau électronique seront désignées par l'indice « '' ».

L'expression de l'énergie totale $T''(\text{cm}^{-1})$ de l'état $X^2\Pi$ correspond à la somme des trois contributions, électronique, vibrationnelle et rotationnelle selon l'équation ;

$$T'' = T_e + G''(v'') + F''_{(ie,if)}(J'') \quad (72)$$

$G''(v'')$ (cm^{-1}) est l'énergie vibrationnelle et $F''_{(ie,if)}(J'')$ en (cm^{-1}) est l'énergie de rotation. L'état fondamental $X^2\Pi$ se divise en 2 sous états ; $X^2\Pi_{1/2}$ avec ($i = 1, N = J - 1/2$ et F_1) et $X^2\Pi_{3/2}$ avec ($i = 2, N = J + 1/2$ et F_2). En raison du dédoublement $-\Lambda$ (lambda-doubling en anglais) représentant la séparation de niveaux de rotation qui ont les mêmes nombres quantiques et ne diffèrent que par

leur parité, chaque sous état de l'état fondamental sera divisé en deux niveaux d'énergie $F_e(J'')$ et $F_f(J'')$. Pour information, l'énergie pour la parité 'e' sera plus grande que celle de la parité 'f' ³.

L'énergie vibrationnelle s'exprime par,

$$G''(v'') = \omega_e''(v'' + 0,5) - \omega_e''\chi_e''(v'' + 0,5)^2 + \omega_e''Y_e''(v'' + 0,5)^3 - \omega_e''Z_e''(v'' + 0,5)^4 \quad (73)$$

$\omega_e''(\text{cm}^{-1})$ est la constante vibratoire de l'oscillateur harmonique et $\omega_e''\chi_e''$, $\omega_e''Y_e''$ et $\omega_e''Z_e''$ en cm^{-1} sont les constantes d'anharmonicité. Ces constantes spectroscopiques sont données dans le tableau 5.

Les équations décrivant les énergies de rotation de l'état électronique fondamental sont plus complexes, avec des équations distinctes pour chacun des quatre niveaux provoqués par la multiplicité de spin et la dégénérescence induite par le lambda-doubling. Un dédoublement de type Λ est observé sur les niveaux rotationnels lorsque l'interaction entre la rotation des noyaux (\vec{N}) et le moment angulaire orbital (\vec{L}) n'est plus négligeable (annexe A). Cette interaction provoque un dédoublement en deux composantes pour chaque valeur de J (cf. figure 33). Ce dédoublement se produit pour les états ayant $\Lambda \neq 0$.

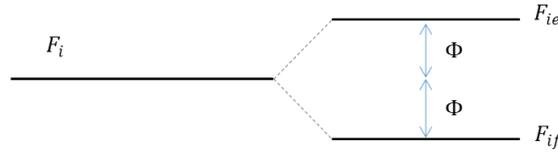


figure 33 : Schéma illustrant le dédoublement lambda d'un niveau d'énergie en deux niveaux d'énergie différents.

Les énergies pour le niveau rotationnel J'' sont alors données par [152],

$$\begin{aligned} F_{if} &= F_i - \Phi \\ F_{ie} &= F_i + \Phi \end{aligned} \quad (74)$$

Avec,

$$F_i''(J'') = B_v''[(J'' + 0,5)^2 - 1] - D_v''[(J'' + 0,5)^4 - (J'' + 0,5)^2 + 1] \mp B_v''\sqrt{\alpha} \quad (75)$$

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{Y_v - 2}{4} + [(J'' + 0,5)^2 - 1]\{1 + 2\mu[2(J'' + 0,5)^2 - Y_v] \\ &\quad + \mu^2\{[2(J'' + 0,5)^2 - 1]^2 - 1\}\} \end{aligned} \quad (76)$$

Ainsi,

$$Y_v = \frac{A \pm C(J'' - 0,5)^2}{B_v''} \quad (77)$$

$$\mu = \frac{D_v''}{B_v''} \quad (78)$$

Finalement, la correction pour le dédoublement- Λ est donnée par,

$$\phi = 0,5(J'' + 0,5) \left\{ \left[\frac{2 - Y_v}{2\sqrt{\alpha}} \mp 1 \right] \left[\frac{P}{2} + Q \right] + \frac{Q}{\sqrt{\alpha}} [(J'' + 0,5)^2 - 1] \right\} \quad (79)$$

Dans ces équations, $B_v''(\text{cm}^{-1})$ est la constante de rotation pour un niveau vibronique particulier, $D_v''(\text{cm}^{-1})$ décrit l'étirement centrifuge pour ce niveau, $A(\text{cm}^{-1})$ est la constante de couplage spin-

³ Notez que dans certaines publications, les indices e et f sont remplacés par c et d, respectivement

orbite, et C représente le deuxième terme de la multiplicité de spin qui mène à la division du spin dans l'énergie de rotation. P et Q sont des constantes dans l'expression du dédoublement – Λ (cm^{-1}). Ces constantes spectroscopiques sont fournies dans le tableau 5.

Constante (cm^{-1})	$X^2\Pi$	$A^2\Sigma^+$
T_e	0	$4,390637 \times 10^4$
ω_e	1904,405	2374,307
$\omega_e x_e$	14,187	16,1060
$\omega_e y_e$	$2,4 \times 10^{-2}$	$4,645 \times 10^{-2}$
$\omega_e z_e$	$9,3 \times 10^{-4}$	–
B_v	1,69619	1,986285
D_v	$5,326 \times 10^{-6}$	$5,430 \times 10^{-6}$
γ	$-1,605 \times 10^{-2}$	$-2,447 \times 10^{-3}$
A	123,03716	–
C	$-5,8 \times 10^{-4}$	–
Q	$5,43 \times 10^{-5}$	–
P	$1,1882 \times 10^{-2}$	–

tableau 5 : Constantes spectroscopiques pour la bande $\gamma(0,0)$ de NO issues de [151,153,154]. Toutes les constantes sont données en cm^{-1} .

Etat électronique excité $A^2\Sigma^+$

Pour cette configuration Σ , la composante Λ du moment angulaire orbital électronique (\vec{L}) le long de l'axe internucléaire, est nulle. De ce fait, il n'y a pas de champ magnétique induit pour coupler le vecteur de spin électronique \vec{S} à l'axe internucléaire et, par conséquent, le modèle le plus approprié pour représenter le couplage en énergie est le cas (b) de Hund. L'état électronique $A^2\Sigma^+$ est caractérisé par un spin égal à $\frac{1}{2}$. Donc, pour chaque valeur de N, il existe $2S + 1 = 2$ valeurs de J, tel que $J = N \pm S$ ou $J = N \pm 1/2$. Les valeurs autorisées de J doivent satisfaire $J > 0$.

L'énergie totale T' de l'état $A^2\Sigma^+$ s'exprime comme,

$$T' = T_e' + G'(v') + \left\{ \begin{array}{l} F_1'(J') \\ F_2'(J') \end{array} \right\} \quad (80)$$

T_e' est la différence d'énergie entre les niveaux électroniques fondamentaux et les états électroniques excités.

L'énergie vibrationnelle $G'(v')$ est donnée par ;

$$G'(v') = \omega_e'(v' + 0,5) - \omega_e'x_e'(v' + 0,5)^2 + \omega_e'y_e'(v' + 0,5)^3 \quad (81)$$

Les termes associés à cette expression représentent les mêmes quantités que ceux de l'équation (73). Le tableau 5 recensent les valeurs des termes associés.

Les énergies de rotation pour le niveau J' fonction de la multiplicité de spin, sont modélisées par

$$\begin{aligned} F_1'(J') &= B_v'(J' + 0,5)(J' - 0,5) - D_v'(J' + 0,5)^2(J' - 0,5)^2 + 0,5\gamma(J' - 0,5) \\ F_2'(J') &= B_v'(J' + 0,5)(J' - 0,5) - D_v'(J' + 0,5)^2(J' - 0,5)^2 - 0,5\gamma(J' - 0,5) \end{aligned} \quad (82)$$

γ est le terme de multiplicité de spin pour l'état excité, B_v' (cm^{-1}) est la constante de rotation pour le niveau vibronique v' et D_v' (cm^{-1}) le terme centrifuge pour le niveau vibronique v' . Ces constantes spectroscopiques sont données dans le tableau 5.

- Règles de sélection

Les écarts d'énergie entre les différents niveaux d'énergie de vibration/rotation (v', J') et ceux des états (v'', J'') peuvent ainsi être déterminés et correspondent à des positions spectrales possibles des transitions rovibroniques. Les transitions d'absorption et d'émission utilisées pour simuler le spectre de d'absorption de NO appartiennent au système de la bande Gamma ($X^2\Pi \leftrightarrow A^2\Sigma^+$). Pour cette bande électronique, les règles de sélection sur Δv , ΔJ et la parité (cf. tableau 6) donnent 6 branches rotationnelles entre l'état $A^2\Sigma^+$ et chaque sous-état de $X^2\Pi$ et regroupées en trois séries respectant les règles de sélection rotationnelles suivantes : P ($\Delta J = -1$), Q ($\Delta J = 0$) et R ($\Delta J = 1$) (voir tableau 6).

$\Delta\Lambda$	0, ± 1 soit $\Sigma - \Sigma$; $\Sigma - \Pi$; $\Sigma - \Delta$, par exemple
$\Delta v = v' - v''$	+1 (Principe de Franck-Condon)
Parité	+ \leftrightarrow -
$\Delta J = J' - J''$	0, ± 1
ΔS	0 soit $^1\Sigma - ^1\Sigma$; $^1\Sigma - ^1\Pi$, par exemple

tableau 6 : Règles de sélection des transitions pour les molécules diatomiques.

Les expressions des positions spectrales des 12 branches rotationnelles (6 pour chaque sous-état de $X^2\Pi$) sont alors répertoriées dans le tableau suivant.

Transition	Etat fondamental $X^2\Pi$	Etat excité $A^2\Sigma^+$
P_{11}	$F''_{1f}(J'')$	$F'_1(J'' - 1)$
$Q_{P_{21}}$	$F''_{1e}(J'')$	$F'_2(J'' - 1)$
Q_{11}	$F''_{1e}(J'')$	$F'_1(J'')$
$R_{Q_{21}}$	$F''_{1f}(J'')$	$F'_2(J'')$
R_{11}	$F''_{1f}(J'')$	$F'_1(J'' + 1)$
$S_{R_{21}}$	$F''_{1e}(J'')$	$F'_2(J'' + 1)$
P_{22}	$F''_{2f}(J'')$	$F'_1(J'' - 1)$
$Q_{P_{12}}$	$F''_{2f}(J'')$	$F'_2(J'' - 1)$
Q_{22}	$F''_{2e}(J'')$	$F'_1(J'')$
$Q_{R_{12}}$	$F''_{2e}(J'')$	$F'_2(J'')$
R_{22}	$F''_{2f}(J'')$	$F'_2(J'' + 1)$
$O_{P_{12}}$	$F''_{2e}(J'')$	$F'_1(J'' - 1)$

tableau 7 : L'énergie de chaque transition du bande Gamma de NO. Les expressions d'énergie F'' et F' se réfèrent aux deux états par la multiplicité de spin, tandis que les lettres « e » et « f » se réfèrent aux deux états par le dédoublement - Λ [152].

Et les différentes transitions entre les états $X^2\Pi \leftrightarrow A^2\Sigma^+$ sont présentées sur la figure 34.

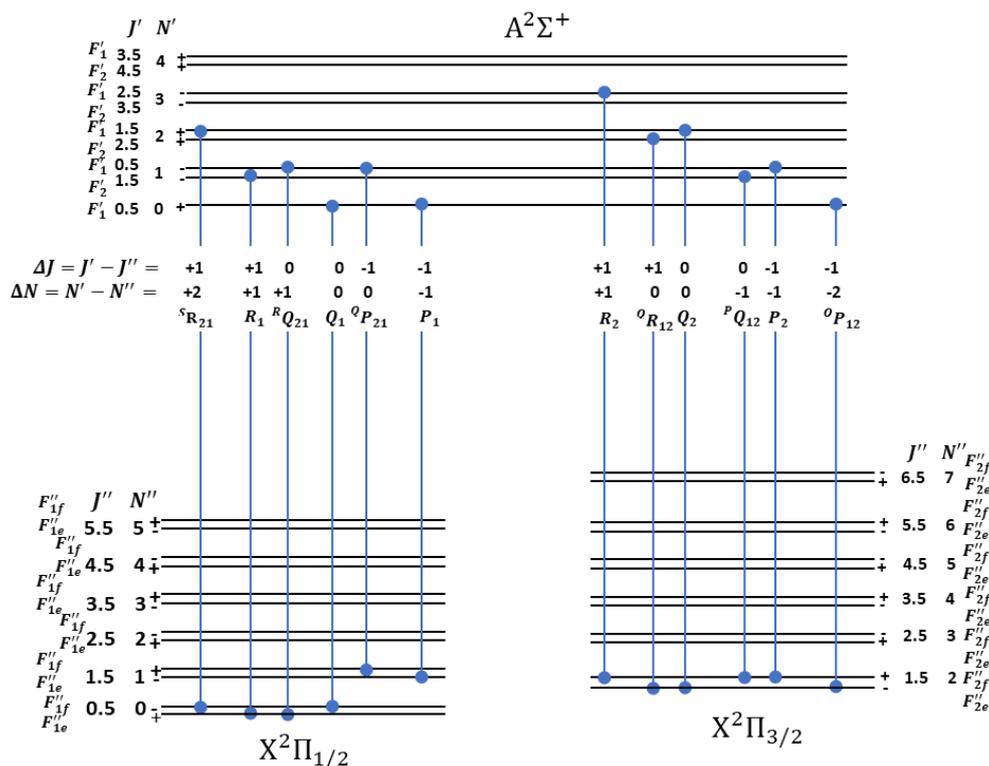


figure 34 : Diagramme schématique des niveaux d'énergie représentation des 12 transitions rotationnelles possibles dans la bande Gamma $X^2\Pi - A^2\Sigma^+$ [155].

2.2.2. Distribution de Boltzmann

Les molécules sondées par le rayonnement lumineux sont initialement en équilibre thermodynamique local dans le milieu analysé. Utilisant les bases de la thermodynamique statistique, la distribution de la population dans les différents niveaux d'énergie de la molécule est simulée par une loi de distribution de Maxwell-Boltzmann. La population dans un niveau d'énergie déterminé i s'exprime alors comme :

$$f_b = \frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Q} \quad (83)$$

f_b est la fraction de Boltzmann, N est la population totale de la molécule sondée, N_i correspond au nombre de molécules peuplant le niveau rovibrationnel considéré, g_i est la dégénérescence du niveau i et E_i est l'énergie de ce niveau d'énergie regroupant les composantes rotationnelle, vibrationnelle et électronique (cm^{-1}). k représente la constante de Boltzmann et Q la fonction de partition totale.

Au dénominateur de l'équation (83), la fonction de partition totale s'exprimera comme le produit des fonctions de partition de rotation, de vibration et électronique,

$$Q = Q_e Q_v Q_r \quad (84)$$

La répartition de population ainsi que la fonction de partition associé à chaque mode d'énergie d'une molécule diatomique se décomposera de la manière suivante.

Pour l'énergie électronique, la dégénérescence est égale au nombre des niveaux rotationnels produits par la division du spin et du couplage spin-rotation. Elle est égale au nombre de niveaux rotationnels qui ont même valeur pour le niveau vibrationnel et le moment angulaire de rotation mais différentes valeurs du nombre quantique J ou différentes parités, soit $g_e = (2S + 1)(2 - \delta_\Lambda)$ avec $\delta_\Lambda = 1$ pour

$\Lambda=0$ et 0 pour $\Lambda \neq 0$. Le rapport des molécules contenues dans un état électronique donné N_e sur le nombre total de molécules N est alors,

$$f_e = \frac{N_e}{N} = \frac{(2S + 1)(2 - \delta_\Lambda) \exp\left(-\frac{T_e(n)}{kT}\right)}{Q_e} \quad (85)$$

Et,

$$Q_e = \sum_n (2S + 1)(2 - \delta_\Lambda) e^{-\frac{T_e(n)}{kT}} \quad (86)$$

Pour le mode vibrationnel qui est non-dégénéré, le rapport de molécules contenues dans un mode vibrationnel d'un niveau électronique donné par rapport au nombre total de molécules contenues dans le mode électronique est alors,

$$Qf_v = \frac{N_v}{N_e} = \frac{\exp\left(-\frac{G(v)}{kT}\right)}{Q_v} = Q_e Q_v Q_r \quad (87)$$

Et,

$$Q_v = \sum_v e^{-\frac{G_v(v)}{kT}} \quad (88)$$

De même, pour le mode rotationnel, deux cas peuvent se présenter selon que la molécule se trouve dans un niveau électronique respectant un cas de Hund (a) ou un cas de Hund (b) (annexe A).

Pour des molécules se trouvant dans le cas de Hund (a), le rapport de molécules contenues dans un état rotationnel J donné par rapport au nombre total de molécules contenues dans un état de vibration v donné sera égal à,

$$f_r = \frac{N_J}{N_v} = \frac{(2J + 1) \exp\left(-\frac{F_v(J)}{kT}\right)}{Q_r} \quad (89)$$

$$Q_r = \sum_J (2J + 1) e^{-\frac{F_v(J)}{kT}} \quad (90)$$

$(2J+1)$ étant la dégénérescence rotationnelle. Si maintenant les molécules se trouvent dans le cas de Hund (b), le rapport de molécules contenues dans un état rotationnel N donné ($J=N+S$ avec S étant le nombre de spin électronique) par rapport au nombre total de molécules contenues dans un état de vibration v donné sera égal à,

$$f_r = \frac{N_N}{N_v} = \frac{(2N + 1) \exp\left(-\frac{F_v(N)}{kT}\right)}{Q_r} \quad (91)$$

$$Q_r = \sum_N (2N + 1) e^{-\frac{F_v(N)}{kT}} \quad (92)$$

Par suite, le calcul de la fraction de Boltzmann totale contenue dans les modes électroniques, vibrationnels et rotationnels, peut s'exprimer comme une multiplication de la fraction de population contenue dans chaque mode.

$$f_b = \frac{\exp\left(-\frac{hcT_e(n)}{kT}\right)}{Q_e} \times \frac{\exp\left(-\frac{hcG(v)}{kT}\right)}{Q_v} \times \frac{(2J(\text{ou } N) + 1) \exp\left(-\frac{hcF_v(J(\text{ou } N))}{kT}\right)}{Q_r} \quad (93)$$

Pour la modélisation des spectres LIF de NO, seule la population de l'état fondamental électronique sera à considérer. En effet, les états électroniques excités, de plus hautes énergies, ne sont pas peuplés pour les températures rencontrées dans les milieux en combustion. A titre illustratif, le premier état électronique excité de NO ($A^2\Sigma^+$) est situé à $43906,37 \text{ cm}^{-1}$. Au sein de l'état électronique fondamental, les répartitions de populations pour la molécule NO sur les différents niveaux vibrationnels et rotationnels sont présentées respectivement sur les figure 35-a) et b) pour différentes températures. A la température de 300 K, seul le niveau vibrationnel $v'' = 0$ est peuplé et la population se répartit sur les niveaux rotationnels jusqu'à $J'' = 25$. L'augmentation de la température tend à une distribution plus large atteignant des niveaux rotationnels plus élevés. A la température de 2000 K, les niveaux rotationnels allant jusqu'à $J'' = 60$ sont peuplés.

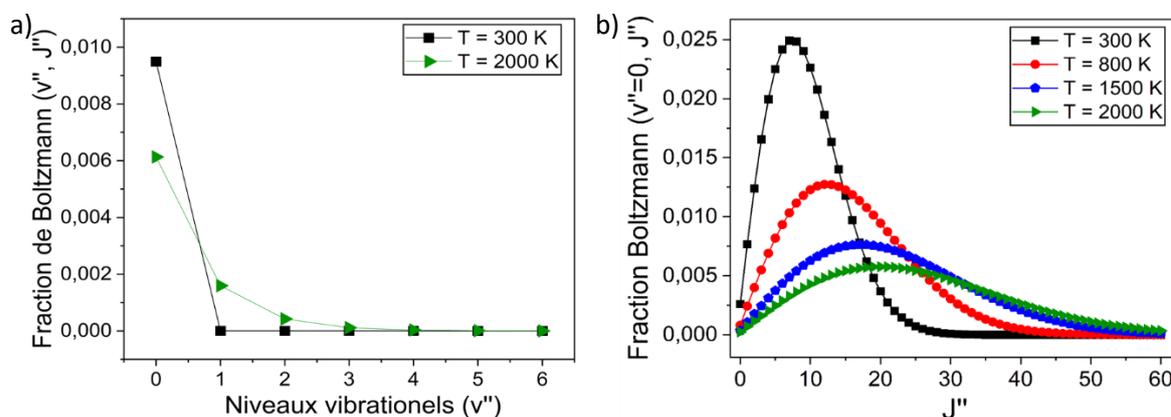


figure 35 : Pour différentes températures, distribution de la fraction de Boltzmann pour l'état fondamental, $X^2\Pi$ de NO ; a) Pour les niveaux vibrationnels v'' de 0 à 6 et b) Pour des niveaux rotationnels J'' entre 0 et 60.

2.2.3. Intensité des transitions

Pour calculer le signal de fluorescence, il est nécessaire de connaître la population de molécules dans l'état fondamental (N_1^0), les coefficients d'Einstein (A_{21}, B_{12}), le quenching collisionnel (Q_{21}), le pourcentage de collection du signal LIF qui sera donné par les propriétés optiques du système de détection, et l'intensité du faisceau laser. Le seul élément clé qui manque maintenant est le calcul de la variation d'intensité laser au travers du milieu analysé. Cette perte d'intensité provient de l'absorption.

2.2.3.1. Loi de Beer-Lambert

En traversant un milieu absorbant, l'intensité d'un rayonnement lumineux diminue selon la loi de Beer–Lambert. La transmission T_ν représentant l'intensité de la lumière transmise après traversée dans le milieu, est définie comme le rapport de la lumière transmise, I , sur l'intensité de la lumière incidente, I_0 .

$$T_\nu = \left(\frac{I}{I_0}\right)_\nu \quad (94)$$

Comme le montre la figure 36, le rayonnement lumineux d'intensité $I(z)$ à la position z dans le milieu va subir une absorption lors de sa traversée dans l'élément dz .

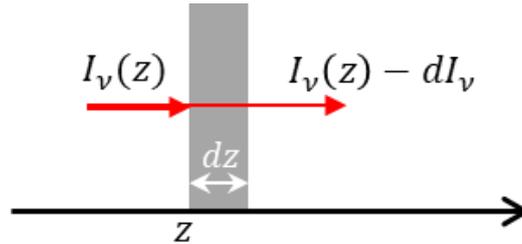


figure 36 : Schéma d'absorption et de transmission de la lumière à travers un échantillon de profondeur dz .

L'intensité dI_ν absorbée est alors proportionnelle à cette distance et au rayonnement entrant et s'exprime comme,

$$dI_\nu = -k_\nu I_\nu(z) dz \quad (95)$$

De cette expression est alors défini un coefficient linéique d'absorption k_ν exprimé en m^{-1} ,

$$k_\nu = -\frac{dI_\nu}{I_\nu(z) dz} \quad (96)$$

Pour un milieu homogène (i.e. ayant le même coefficient d'absorption sur la longueur du milieu traversé) et en fixant une intensité initiale I_0 en $z=0$, l'évolution de l'éclairement selon l'axe z s'exprime comme,

$$I_\nu(z) = I_0 \exp(-k_\nu z) \quad (97)$$

Dans le cas d'une transition d'absorption entre deux niveaux d'énergie 1 et 2 d'une espèce donnée, Ce coefficient k_ν est calculé avec l'expression suivante [147]:

$$k_\nu = \frac{h\nu}{c} n_1 B_{12} (1 - \exp(-h\nu/kT)) \phi(\nu) \quad [cm^{-1}] \quad (98)$$

Une analyse de cette expression indique une proportionnalité avec l'énergie du photon incident $h\nu$, la population dans l'état initial n_1 , la fonction de la forme de raie $\phi(\nu)$ normalisée à la fréquence de transition ν ainsi qu'avec le coefficient d'Einstein d'absorption B_{12} . Il est également à noter que ce coefficient est fonction de la température T .

2.2.3.2. Intensité des raies d'absorption

L'intensité d'une raie d'absorption entre deux niveaux d'énergie 1 et 2 de fréquence centrale ν_{12} , est appelée force de raie. Celle-ci peut être considérée comme une « absorption intégrée » sur le profil spectral de la raie de transition considérée, calculée par,

$$S_{12} = \int_{\text{transition } 2 \leftarrow 1} k_\nu d\nu \quad (99)$$

Utilisant l'équation (98), la force de raie S_{12} [$\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$] peut s'écrire comme suit,

$$S_{12} = \frac{h\nu_{12}}{c} n_1 B_{12} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{12}}{kT}\right)\right) \quad [\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}] \quad (100)$$

En se rappelant que le coefficient d'absorption d'Einstein B_{12} s'exprime en fonction du coefficient d'émission spontanée A_{21} , l'équation (100) peut se réarranger en fonction du A_{21} (ou en fonction de la force d'oscillateur f_{12}) comme :

$$S_{12} = \left(\frac{g_2}{g}\right) \frac{c^2}{8\pi\nu_{12}^2} n_1 A_{21} (1 - \exp(-h\nu_{12}/kT)) \quad [\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}] \quad (101)$$

$$S_{12} = \left(\frac{\pi e^2}{m_e c}\right) n_1 f_{12} (1 - \exp(-h\nu_{12}/kT)) \quad [\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}]$$

avec $\frac{\pi e^2}{m_e c} = 0,0265 \text{ cm}^2\text{Hz}$.

Plusieurs équations seront présentées dans ce qui suit, afin d'indiquer la relation entre B_{12} et A_{21} . En premier lieu, le coefficient d'Einstein d'absorption B_{12} ($\text{cm}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$) s'exprime en fonction de l'émission stimulée B_{21} ($\text{cm}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$) par,

$$B_{12} = \frac{2J' + 1}{2J'' + 1} B_{21} \quad (102)$$

Comme le coefficient d'Einstein B_{21} est lui-même obtenu par le coefficient d'Einstein A_{21}

$$B_{21} = \frac{c^3}{8\pi h \nu_{J'J''}^3} A_{21} \quad (103)$$

le coefficient d'Einstein B_{12} s'exprime alors en fonction du coefficient d'Einstein A_{21} comme,

$$B_{12} = \left(\frac{2J' + 1}{2J'' + 1}\right) \frac{c^3}{8\pi h \nu_{J'J''}^3} A_{21} \quad (104)$$

A titre d'exemple, Le coefficient d'Einstein d'émission stimulée de la molécule de NO calculé pour la transition ($J' = 0, J'' = 0$) entre le premier état excité et l'état fondamental est $B_{21} = 4,14 \times 10^{18} \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ pour $A_{21} = 9,53 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

A_{21} résultant des propriétés de la fonction d'onde associée ainsi que de la transition étudiée, ce terme peut s'exprimer par [156,157] :

$$A_{21} = \left(\frac{2J'' + 1}{2J' + 1}\right) \left(\frac{2\pi e^2 \nu_{21}^2}{\epsilon_0 m_e c^3}\right) f_{12} \quad (105)$$

ν_{21} est la fréquence de la transition entre les états 1 et 2, ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4$), e est la charge de l'électron ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$), m_e est la masse de l'électron ($9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$), et f_{12} est la force d'oscillateur de la transition définie comme

$$f_{12} = f_{J''J'} = f_{el} \times q_{v''v'} \times \left(\frac{S_{J''J'}}{2J'' + 1} \right) \quad (106)$$

f_{el} est la force de l'oscillateur électronique, $q_{v''v'}$ représente le facteur de Franck-Condon traduisant l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles et $S_{J''J'}$ sont les facteurs de Hönl-London. Les facteurs Franck-Condon et Hönl-London sont normalisés de sorte que $\sum_{v''} q_{v''v'} = 1$ et $\sum_{J'} S_{J''J'} = 2J'' + 1$.

Pour NO, chaque transition ne possède pas la même intensité, car la population dans chaque état rovibrationnel n'est pas identique et la probabilité de transiter vers un état de plus faible énergie (i.e. vers les niveaux fondamentaux) n'est pas identique pour chaque transition. Cette étape de modélisation se décompose à l'aide des expressions précédentes comme suit :

$$S_{12} = \int_{-\infty}^{\infty} k_{\nu} d\nu = \frac{h\nu}{c} n_1 B_{12} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right) \quad [\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (107)$$

$$B_{12} = \left(\frac{2J' + 1}{2J'' + 1} \right) \frac{c^3}{8\pi h \nu_{J''J'}^3} A_{21} \quad (108)$$

$$A_{21} = \left(\frac{2J'' + 1}{2J' + 1} \right) \left(\frac{2\pi e^2 \nu_{21}^2}{\epsilon_0 m_e c^3} \right) f_{12} \quad (109)$$

$$f_{12} = f_{J''J'} = f_{el} \times q_{v''v'} \times \left(\frac{S_{J''J'}}{2J'' + 1} \right) \quad (110)$$

k_{ν} est le coefficient d'absorption en m^{-1} . Le calcul de l'intensité de chaque raie rotationnelle est réalisé à partir des coefficients d'absorption d'Einstein (B_{12}), de la fraction de population sur les niveaux d'énergie rotationnels et vibrationnels de l'état fondamental (n_1), des facteurs d'intensité rotationnelle par les facteurs de Hönl-London ($S_{J''J'}$) et enfin des facteurs de Franck-Condon ($q_{v''v'}$). Les facteurs de Hönl-London pour les 12 branches d'absorption et d'émission de l'état A – X de NO sont présentés dans le tableau suivant.

Branche	Equation pour les facteurs Hönl-London ($S_{J''J'}$)
P_{11}	$\frac{(2J + 1)^2 + (2J + 1)U(4J^2 + 4J + 1 - 2\lambda)}{32J}$
$^qP_{21}$	$\frac{(2J + 1)^2 - (2J + 1)U(4J^2 + 4J - 7 + 2\lambda)}{32J}$
Q_{11}	$\frac{(2J + 1)[(4J^2 + 4J - 1) + U(8J^3 + 12J^2 - 2J - 7 + 2\lambda)]}{32J(J + 1)}$
$^RQ_{21}$	$\frac{(2J + 1)[(4J^2 + 4J - 1) - U(8J^3 + 12J^2 - 2J + 1 - 2\lambda)]}{32J(J + 1)}$
R_{11}	$\frac{(2J + 1)^2 + (2J + 1)U(4J^2 + 4J - 7 + 2\lambda)}{32J}$
$^sR_{21}$	$\frac{(2J + 1)^2 - (2J + 1)U(4J^2 + 4J + 1 - 2\lambda)}{32J}$
P_{22}	$\frac{(2J + 1)^2 + (2J + 1)U(4J^2 + 4J - 7 + 2\lambda)}{32J}$

${}^p Q_{12}$	$\frac{(2J+1)[(4J^2+4J-1) - U(8J^3+12J^2-2J-7+2\lambda)]}{32J(J+1)}$
Q_{22}	$\frac{(2J+1)[(4J^2+4J-1) + U(8J^3+12J^2-2J+1-2\lambda)]}{32J(J+1)}$
${}^q R_{12}$	$\frac{(2J+1)^2 - (2J+1)U(4J^2+4J-7+2\lambda)}{32J}$
R_{22}	$\frac{(2J+1)^2 + (2J+1)U(4J^2+4J+1-2\lambda)}{32J}$
${}^o P_{12}$	$\frac{(2J+1)^2 - (2J+1)U(4J^2+4J+1-2\lambda)}{32J}$

tableau 8 : Equations pour les facteurs Hönl-London [158].

$$\text{Où } U = [\lambda^2 - 4\lambda + (2J+1)^2]^{-\frac{1}{2}} \text{ et } \lambda = \frac{A + C(J''-0.5)^2}{B_{v''}}$$

2.2.4. Mécanismes d'élargissement des transitions

Les transitions spectrales observées dans les spectres d'absorption et d'émission ne sont jamais strictement monochromatiques. Même analysées avec une très haute résolution, on observe toujours une distribution spectrale $I(\nu)$ de l'intensité absorbée ou émise autour de la fréquence centrale $\nu_0 = (E_i - E_j)/h$ correspondant à une transition moléculaire possédant une différence d'énergie $\Delta E = E_i - E_j$ entre les niveaux supérieur et inférieur. La fonction $I(\nu)$ au voisinage de ν_0 est appelée profil de raie (Fig. 3.1). L'intervalle de fréquence $\Delta\nu = |\nu_2 - \nu_1|$ entre les deux fréquences ν_1 et ν_2 pour lesquelles $I(\nu_1) = I(\nu_2) = I(\nu_0)/2$ est la largeur totale à mi-hauteur du profil de raie (FWHM), souvent communément appelée largeur de raie. Cette largeur de raie dépend en premier lieu des conditions thermodynamiques dans lesquelles les molécules sont sondées. De plus, l'élargissement d'une transition provient de divers processus physiques se déroulant au sein du volume de mesure qui viennent perturber les niveaux d'énergie de la transition et de la manière dont les atomes et les molécules interagissent avec le rayonnement lumineux. Si ce phénomène est identique pour tous les atomes de l'espèce sondée, l'élargissement sera considéré comme un élargissement homogène. En revanche, s'il existe des classes ou des sous-groupes distincts pour lesquels l'interaction varie, l'élargissement sera inhomogène ou hétérogène. Cette différence apparaîtra plus clairement lors de l'examen des différents types de mécanismes d'élargissement.

2.2.4.1. Elargissement naturel

En premier lieu, le principe d'incertitude d'Heisenberg indique que la largeur ΔE_i d'un niveau i est reliée à la durée de vie τ_i qu'un atome peut passer dans cet état. Cette incertitude en termes de ΔE_i est alors définie comme :

$$\Delta E_i \tau_i \geq \frac{h}{2\pi} \quad (111)$$

De manière usuelle, les durées de vie des niveaux supérieur et inférieur, τ_i et τ_j , peuvent se combiner pour déterminer l'incertitude totale ΔE relative à la transition observée. Cette incertitude détermine alors un domaine en énergie sur lequel la probabilité d'existence de la transition est non-nulle. Comme $\Delta E = h\Delta\nu$, ce domaine en énergie peut se convertir en une largeur spectrale $\Delta\nu$ (FWHM) (unité de fréquence) comme suit :

$$\Delta\nu_N = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right) \quad (112)$$

Comme le principe d'incertitude s'applique à tous les atomes de manière identique, l'élargissement $\Delta\nu_N$ sera considéré comme un élargissement homogène. Le profil de raie est alors obtenu en résolvant le système atomique au moyen d'un oscillateur amorti. Le résultat de cette simulation donne un profil Lorentzien :

$$\phi_N(\nu) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\nu_N}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_N/2)^2} \quad (113)$$

En l'absence de processus d'interaction avec d'autres atomes (essentiellement par processus collisionnel) et en se rappelant que la durée de vie d'un atome dans un niveau d'énergie i est gouvernée par son émission spontanée, l'expression de l'élargissement peut se réécrire comme :

$$\Delta\nu_N = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right) = \frac{1}{2\pi} \left(\sum_k A_{ik} + \sum_k A_{jk} \right) \quad (114)$$

Cette expression représente la somme des coefficients d'Einstein pour toutes les transitions partantes des deux niveaux i et j , ce qui signifie que la somme est réalisée sur toutes les valeurs de k respectant la condition $E_k < E_i$ et $E_k < E_j$. Notons également que si le niveau inférieur j est le niveau fondamental, il n'y a pas de désexcitation radiative et donc la contribution à la largeur de raie est nulle. L'indice N dans la formule précédente indique que la largeur provient d'un élargissement naturel dont le profil de raie est un profil Lorentzien.

Pour information, le tableau 9 donne les largeurs naturelles caractéristiques des transitions vibrationnelles pour les transitions électroniques $A(0) - X(0)$ et $A(1) - X(0)$ de NO. Ces largeurs sont bien inférieures à l'élargissement thermique et collisionnel (cf. figure 40).

Transition	$A(v' = 0) - X(v' = 0)$	$A(v' = 1) - X(v' = 0)$
$A_{21} [s^{-1}]$	$9,261 \times 10^5$	$2,023 \times 10^6$
$\Delta\nu_N [cm^{-1}]$	$4,92 \times 10^{-6}$	$1,07 \times 10^{-5}$

tableau 9 : Largeurs naturelles [cm^{-1}] calculées pour deux transitions électroniques A-X de NO à partir du coefficient d'émission d'Einstein A_{21} [159].

2.2.4.2. Elargissement collisionnel (élargissement par la pression)

Dans le cas où la pression du milieu étudié est non négligeable, les molécules interagissent entre elles par le biais d'échanges d'énergie par collisions. Au cours d'une collision, l'énergie peut ainsi être transférée entre différents modes d'énergie au sein des molécules et entre-elles, modifiant ainsi l'état moléculaire dans lequel se trouve chaque molécule. En conséquence, les collisions peuvent réduire la durée de vie moyenne d'une molécule dans un état inférieur à la durée de vie naturelle (voir section précédente). Selon l'équation (111), la réduction de la durée de vie i sur le niveau d'énergie i engendra une plus grande incertitude sur le niveau d'énergie et donc un profil de raie plus large. Plus les collisions seront fréquentes et plus les durées de vie seront raccourcies, ce qui élargira le profil spectral des transitions. Cette relation entre la fréquence des collisions et l'élargissement du profil des transitions est à la base du processus fondamental à l'origine de l'élargissement collisionnel. Ce phénomène peut également être relié à la pression car une augmentation de la pression entrainera une augmentation du nombre molécules par unité de volume.

Rappelons que la naissance d'une collision apparait dès lors que deux molécules que l'on appellera A et B, s'approchent l'une de l'autre à une distance appelée diamètre de collision optique. Si les

diamètres des molécules sont définis comme D_A et D_B , le diamètre de collision optique s'exprimera comme :

$$D_{AB} = \frac{1}{2}(D_A + D_B) \quad (115)$$

La surface de la section optique associée est $\sigma_{AB} = \pi D_{AB}^2$. Le nombre de collisions par seconde d'une unique molécule B avec toutes les molécules A est alors donné comme suit :

$$Z_{AB} = n_A \sigma_{AB} \bar{c} \quad (116)$$

où n_A est le nombre de molécules par cm^3 de l'espèce A et \bar{c} est la vitesse relative moyenne des molécules, donnée par,

$$\bar{c} = \frac{1}{2} \left(\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}} \right)^{1/2} \quad (117)$$

La masse réduite, μ_{AB} , est déterminée en fonction des masses de A et B comme :

$$\mu_{AB} = \frac{1}{2} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) \quad (118)$$

Si maintenant, différents partenaires de collision A interviennent, la fréquence de collision totale (d'une seule molécule B) est déterminée en sommant leurs contributions.

$$Z_B = \sum_A n_A \sigma_{AB} \left(\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}} \right)^{1/2} \quad (119)$$

En introduisant la loi des gaz parfaits, l'équation précédente peut se réécrire comme suit :

$$Z_B = P \sum_A X_A \sigma_{AB} \left(\frac{8}{\pi \mu_{AB} kT} \right)^{1/2} \quad (120)$$

P est la pression totale et X_A les fractions molaires des espèces A. En se rappelant que $Z_B = \frac{1}{i} = \frac{1}{j}$, il apparaît alors que,

$$\Delta \nu_L = \frac{Z_B}{\pi} \quad (121)$$

L'incertitude de fréquence relative aux effets de collision, $\Delta \nu_L$, est la demi-largeur de la forme de la transition (FWHM). Cette incertitude pour l'espèce sondée B est souvent modélisée comme le produit de la pression du système et de la somme de la fraction molaire de chaque espèce collisionnelle, à pondérer par l'élargissement collisionnel $2\gamma_{B-A}$ (FWHM) entre les molécules A et B.

$$\Delta\nu_L = P \sum_A X_A 2\gamma_{B-A} \quad (122)$$

La forme de raie des molécules élargies par ces processus collisionnels est alors un élargissement homogène et suit une fonction Lorentzienne :

$$\phi_L(\nu) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\nu_L}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_L/2)^2} \quad (123)$$

Pour information, la variation du coefficient d'élargissement $2\gamma_{B-A}$ en fonction de la température est communément modélisée à l'aide de l'approximation suivante

$$2\gamma_{B-A} = 2\gamma_{B-A}(T_0)(T_0/T)^n \quad (124)$$

$2\gamma_{B-A}(T_0)$ représente le coefficient d'élargissement à la température de référence $T_0 = 295$ K, et n est le coefficient de température, qui est typiquement compris entre 0,5 à 0,8.

En raison de ces processus collisionnels, la position spectrale des raies est également sensible aux effets de pression, ceci se traduisant par un décalage spectral de la position centrale de la transition. Le décalage ($\Delta\nu_s$) s'exprime alors comme,

$$\Delta\nu_s = P \sum_A X_A \delta_A \quad (125)$$

δ_A ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) représente le coefficient de décalage induit par l'espèce collisionnelle A. La dépendance en température pour δ_A s'exprime par,

$$\delta = \delta_A(T_0)(T_0/T)^m \quad (126)$$

Dans le cas de NO, les valeurs des coefficients d'élargissement et de décalage par effet collisionnel [$\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$] dans ces équations à $T_0 = 295$ K sont données dans le tableau 10.

	Ar	N ₂	O ₂	H ₂ O
$2\gamma_{B-A}(T_0)$	0,505	0,585	0,53	0,79
n	0,56	0,75	0,66	0,79
$\delta_A(T_0)$	-0,16	-0,18	-0,16	-0,21
m	0,58	0,56	0,52	0,71

tableau 10 : Valeurs des coefficients nécessaires aux calculs d'élargissement et de décalage par collision en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ à 295 K pour la transition X(0)-A(0) de NO [160,161].

Des calculs d'évolution de la largeur spectrale des raies élargies par collision ($\Delta\nu_L$), ainsi que le décalage spectral par effet collisionnel en fonction de la pression (jusqu'à 12 bar) est réalisée pour trois températures, 300 K, 1000 K et 2000 K. Cette étude est présentée sur la figure 37. Les calculs sont réalisés pour un mélange N₂(70%)/O₂(20%)/H₂O(10%). Comme attendu, l'élargissement des raies par effet collisionnel augmente linéairement avec la pression. Cependant, cet élargissement est moins impacté par l'augmentation de pression lorsque les températures sont élevées. De manière similaire, le décalage spectral par collision diminue de manière linéaire avec la pression, avec un effet moins marqué lorsque la température augmente.

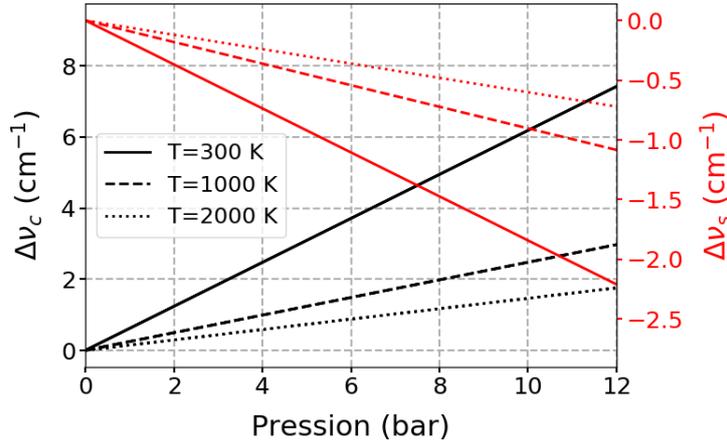


figure 37 : Evolution en pression de l'élargissement collisionnel $\Delta\nu_L$ et du décalage par collision $\Delta\nu_s$ dans un mélange $N_2/O_2/H_2O$ pour trois températures.

2.2.4.3. Elargissement Doppler

Lorsqu'une molécule a une composante de vitesse orientée dans la même direction que la propagation d'un faisceau de lumière, la fréquence avec laquelle elle absorbe un photon se trouve décalée. Cet effet est appelé décalage Doppler. En se rappelant des bases de thermodynamique statistique, les molécules d'un gaz en mouvement constant suivent une distribution de leurs vitesses aléatoires (obtenues en l'absence de collisions) décrite par la fonction de distribution des vitesses de Maxwell. Chaque groupe de molécules ayant une même composante de vitesse peut alors être considéré comme faisant partie d'une même classe de vitesse. La fonction de distribution maxwellienne des vitesses nous indique donc la proportion des molécules appartenant à chaque classe. Comme chaque classe de vitesse aura son propre décalage Doppler, la fonction de distribution aboutira directement à une fonction de forme inhomogène (c'est-à-dire traduisant une variation fonction de la fréquence) de forme gaussienne,

$$\phi_D(\nu) = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D} \right)^2 \right] \quad (127)$$

ν_0 représente la fréquence centrale de la transition et $\Delta\nu_D$ est la largeur Doppler à mi-hauteur (FWHM), donné par [160],

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2\ln 2 kT}{m}} = \nu_0 (7.1623 \times 10^{-7}) \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (128)$$

Cette largeur Doppler sera fonction de la température $T(K)$, de la masse de la molécule sondée m donnée par M/\mathcal{N}_A , avec M la masse molaire (i. e. pour NO , $M_{NO} = 30$) et \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). La constante de Boltzmann k est égale à $1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour illustrer cette expression, la variation de l'élargissement Doppler pour NO avec la température, à la pression atmosphérique et pour une fréquence correspondant à une longueur d'onde ν_0 de 226,1 nm est représentée en figure 38. L'élargissement Doppler augmente avec la température et ne peut être ignoré lorsque la température est élevée. Ce résultat sera confirmé par comparaison avec les autres sources d'élargissement détaillées ci-dessous.

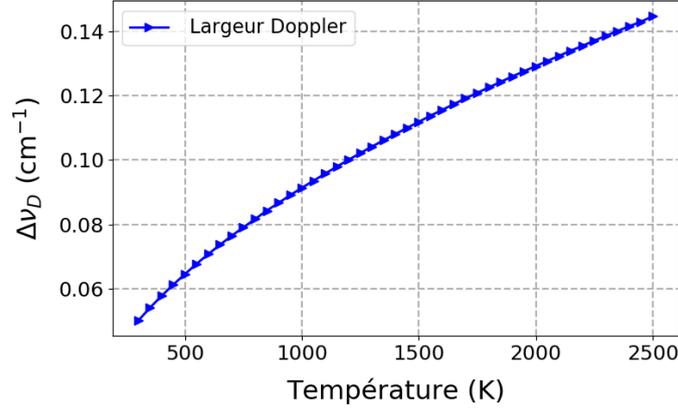


figure 38 : Evolution en température de l'élargissement Doppler $\Delta\nu_D$ à une longueur d'onde de 226,1 nm et une pression de 1 bar dans un mélange de $N_2/O_2/H_2O$.

2.2.4.4. Profil de Voigt

Dans un cas général, les mécanismes d'élargissement des transitions moléculaires sont plus complexes et ne se décrivent pas exclusivement par un élargissement Lorentzien ou un élargissement Gaussien, mais par une combinaison de ces élargissements. Pour cela, un profil de Voigt sera utilisé pour modéliser ces mécanismes. Ce profil de Voigt est calculé par convolution d'un profil de raie lorentzien avec un profil gaussien. La forme de raie résultante s'exprime alors comme :

$$\phi_V(\nu) = (\phi_D * \phi_L)(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_D(\nu') \phi_L(\nu - \nu') d\nu' \quad (129)$$

Contrairement aux profils gaussien et lorentzien, le profil de Voigt ne peut s'exprimer par une fonction analytique simple. Il est donc nécessaire de calculer l'intégrale de convolution pour des paramètres d'élargissement donnés. Pour le calcul de cette intégrale, il est souhaitable de rendre adimensionnelle l'intégrale [147,162,163],

$$\phi_V(\nu) = \phi_D(\nu_0) V(a, w(\nu)) \quad (130)$$

La première contribution de l'équation (130) est, $\phi_D(\nu_0)$ représentant un facteur de normalisation du profil de Voigt normalisé, et qui correspond à l'équation (127) pour $\nu = \nu_0$.

$$\phi_D(\nu_0) = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (131)$$

Le terme $V(a, w(\nu))$ représente le profil de Voigt adimensionnel,

$$V(a, w(\nu)) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{a^2 + (w(\nu) - t)^2} dt \quad (132)$$

Dans cette expression, a est un paramètre d'élargissement adimensionnel indiquant l'importance relative des élargissements Doppler et Lorentzien.

$$a = \frac{\sqrt{\ln 2} \Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \quad (133)$$

Pour information, $a \ll 1$ pour des écoulements basse pression où l'élargissement Doppler domine, tandis que des écoulements à haute pression donneront une valeur de $a \gg 1$. Entre les deux, $a \sim 1$ pour des écoulements atmosphériques à haute température.

Dans l'expression de $V(a, w(\nu))$, $w(\nu)$ désigne la position spectrale par rapport à la valeur centrée de la transition :

$$w(\nu) = \frac{2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \quad (134)$$

Enfin, l'équation (132) de $V(a, w(\nu))$ exprime le profil spectral intégré en fonction de la variable t ,

$$t = \frac{2\nu'\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D} \quad (135)$$

Les formes de raie pour les profils Gaussien, Lorentzien et Voigt sont illustrées en figure 39. La fonction gaussienne est plus pointue et diminue rapidement dans les ailes, alors que la fonction lorentzienne possède des ailes spectrales plus étendues. Le profil de Voigt se trouve être entre un profil gaussien et un profil Lorentzien tout en présentant de larges ailes spectrales caractéristiques d'un profil lorentzien, et un pic prononcé reflétant l'effet de la fonction gaussienne.

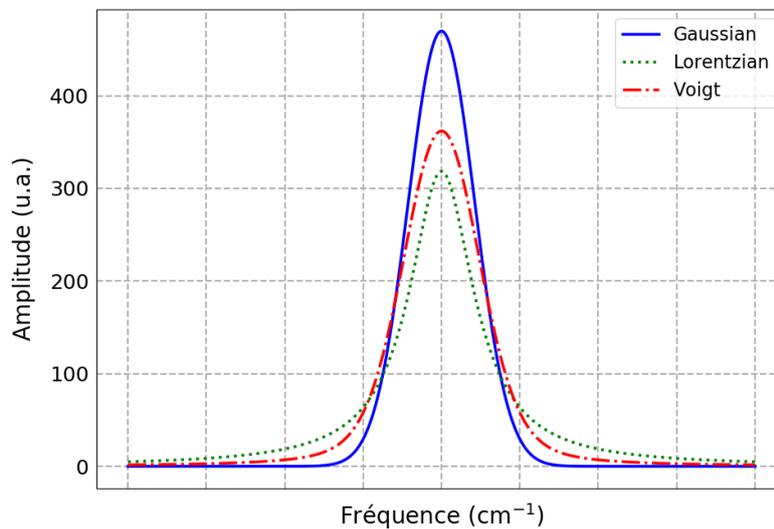


figure 39 : Comparaison des fonctions de forme de raie Gaussienne (bleu), Lorentzienne (pointillé en vert) et Voigt (tiret-pointillé en rouge).

Les évolutions des largeurs Doppler et Lorentzienne ainsi que la largeur du profil de Voigt correspondantes sont illustrées sur la figure 40-a) en fonction de la température dans le domaine 300 - 2500 K et à la pression atmosphérique. Les calculs sont réalisés pour la transition rovibronique $Q_1(12,5)$ à 226,1 nm et pour un mélange $N_2(70\%)/O_2(20\%)/H_2O(10\%)$. A faible température et à pression atmosphérique, la contribution majeure à la largeur de la transition provient de l'élargissement collisionnel ($0,62 \text{ cm}^{-1}$ contre $0,05 \text{ cm}^{-1}$ pour l'élargissement Doppler). L'augmentation de température tend à réduire la part de la largeur collisionnelle, qui devient similaire à la contribution Doppler pour des températures avoisinant 2200 K. Lors de températures élevées, à une pression de 1 bar, les deux contributions à l'élargissement doivent être prises en compte dans le calcul de la largeur de raie. De plus, le calcul du profil de Voigt montre que la largeur du profil de Voigt diminue de $0,93 \text{ cm}^{-1}$ (300 K) jusqu'à $0,28 \text{ cm}^{-1}$ (2500 K). Pour le cas de pressions élevées, les mêmes évolutions ont été tracées pour une pression de 10 bar, sur la figure 40-b). Lorsque la pression devient élevée, l'élargissement lorentzien est d'importance plus élevée vis-à-vis de l'élargissement Doppler, et cela même à haute température ($T = 2500 \text{ K}$) (cf. figure 40-b).

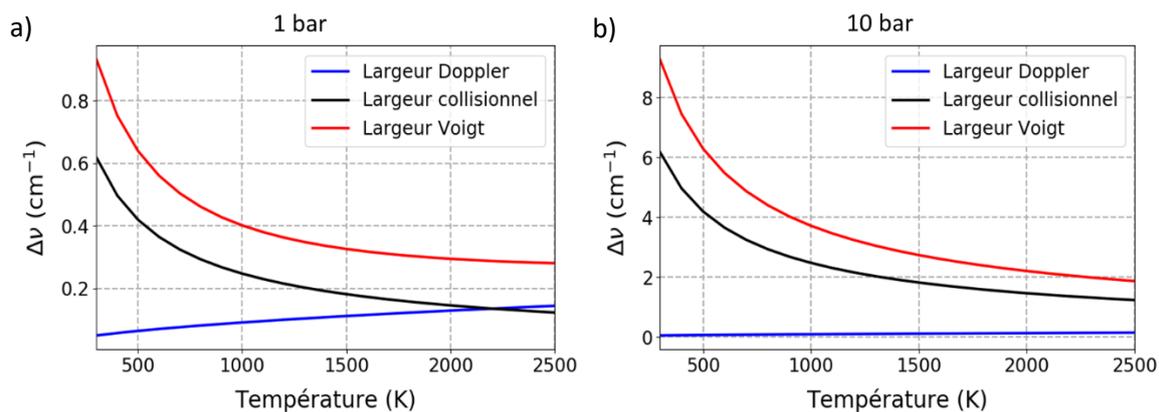


figure 40 : Evolution avec la température des largeurs (FWHM) Doppler ($\Delta\nu_D$), Collisionnelle ($\Delta\nu_L$) et Voigt ($\Delta\nu_V$) pour la raie rovibronique $Q_1(12,5)$ de NO située à 226,1 nm dans un mélange $N_2/O_2/H_2O$ a) à pression atmosphérique et b) 10 bar.

L'évolution de l'élargissement du profil de Voigt en fonction de la température est montrée pour plusieurs pressions sur la figure 41. L'augmentation du nombre de molécules par unité de volume avec la pression implique une large part à la contribution collisionnelle, alors facteur majoritaire dans le calcul de la largeur du profil de Voigt. Ainsi, la largeur du profil de Voigt a pour effet d'augmenter avec la pression.

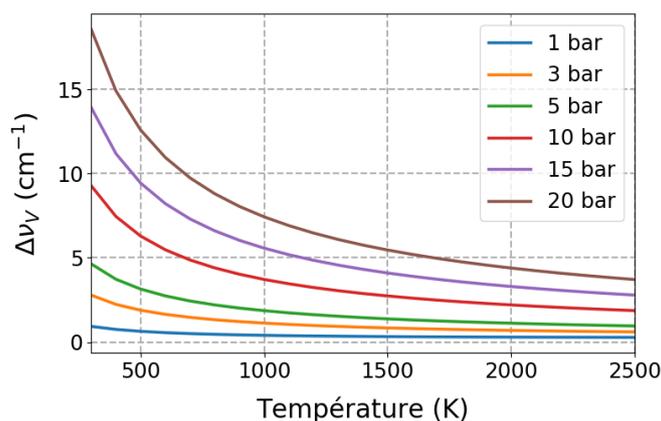


figure 41 : Dépendance en température de la largeur du profil Voigt ($\Delta\nu_V$) à différentes pressions comprises entre 1 et 20 bar pour la raie rovibronique $Q_1(12,5)$ de NO située à 226,1 nm dans un mélange $N_2/O_2/H_2O$.

2.2.4.5. Recouvrement entre les profils spectraux d'absorption et de l'impulsion laser

Le signal de fluorescence dépend d'un terme de recouvrement spectral, « spectral overlap » en anglais, qui décrit l'interaction entre le profil spectral de la transition d'absorption et la forme spectrale de l'impulsion laser. La fonction de recouvrement spectral est alors définie par [164] :

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} Y_A(\nu)L_L(\nu)d\nu \quad (136)$$

Où $Y_A(\nu)$ ($1/\text{cm}^{-1}$) représente le profil spectral normalisé de la transition d'absorption et $L_L(\nu)$ le profil spectral de l'impulsion laser, elle-même normalisée. Les profils spectraux de la transition et de l'impulsion laser sont assimilés à des profils de Voigt et Gaussien respectivement. Ce taux de recouvrement a pour effet de tenir compte de la variation du taux de probabilité de transfert de population vers l'état électronique supérieur selon la longueur d'onde. La figure 42 représente un

exemple de recouvrement entre une raie d'absorption excitée par un faisceau laser possédant une largeur spectrale étroite.

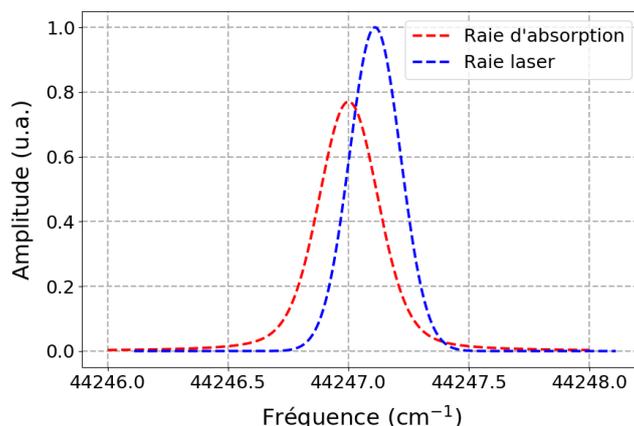


figure 42 : Recouvrement spectral entre les profils de la transition moléculaire (pointillé en rouge) et de l'impulsion laser (en bleu).

En tenant compte des profils des transitions d'absorption et d'émission ainsi que des propriétés spectrales de l'impulsion laser, l'équation (51) peut se reformuler pour aboutir à l'expression de la puissance spectrale $F(\nu)[W \cdot s^{-1}]$ du signal de fluorescence.

$$F(\nu) = \frac{h\nu}{c} \frac{\Omega}{4\pi} l A N_1^0 B_{12} I_\nu^0 \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \int_{-\infty}^{\infty} L(\nu) g(\nu) d\nu \quad (137)$$

$L(\nu)$ et $g(\nu)$ représentent les profils spectraux de l'impulsion laser de fréquence $\nu_L [s^{-1}]$ et de la transition d'absorption de fréquence $\nu [s^{-1}]$.

Dans notre étude, deux cas d'impulsions lasers sont considérées : les impulsions femtosecondes et nanosecondes. Les propriétés spectrales et temporelles des impulsions femtosecondes sont reportées sur la figure 43 comparativement à celles des impulsions nanosecondes. Temporellement, les impulsions lasers fs présentent une durée d'impulsion plus courte, ce qui implique une interaction plus brève avec le milieu étudié. La faible durée temporelle des impulsions fs implique une puissance crête élevée qui peut être mise à profit pour créer des excitations multi-photonique d'atomes comme H et O [93,165,166]. De plus, l'énergie par impulsion étant plus faible que celle d'une impulsion nanoseconde, des mécanismes photolytiques annexes sont attendus comme étant plus faibles lors d'une excitation fs.

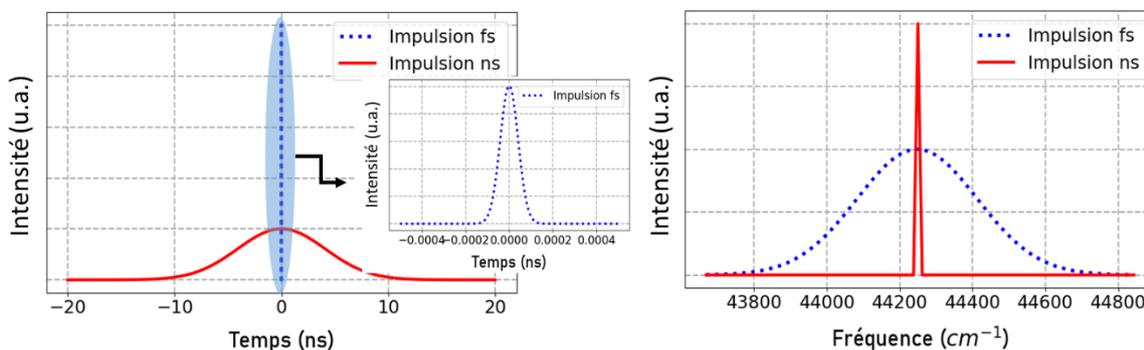


figure 43 : représentation d'impulsions laser fs (FWHM ~100 fs) (bleu en trait pointillé) et ns (FWHM ~10 ns) (rouge en ligne continue) dans les domaines a) temporel et b) spectral.

Le spectre associé aux impulsions femtosecondes est plus large que celui des impulsions nanosecondes. Ceci peut conduire dans certaines situations, non pas à une excitation non sélective d'une transition rovibronique donnée, mais à l'excitation simultanée d'un grand nombre de transitions rovibroniques. De plus, cette largeur spectrale peut s'avérer intéressante lors de processus d'excitation multi-photonique grâce à un appariage de photons permettant d'obtenir l'écart d'énergie entre le niveau initial et le niveau excité souhaité (apport cumulé d'énergie de plusieurs photons non nécessairement à la même longueur d'onde).

D'un point de vue énergétique et pour une même longueur d'onde, les sources lasers femtosecondes produisent une énergie par impulsion plus faible que les sources lasers nanosecondes. Cette propriété est attrayante en LIF car le recours à une forte énergie par impulsion peut être préjudiciable dans la production de mécanismes photolytiques perturbateurs. Au-delà d'un certain seuil d'énergie, le signal LIF n'est plus linéaire avec l'énergie apportée par l'impulsion excitatrice, ce qui peut produire plusieurs perturbations rendant alors l'interprétation des mesures LIF complexes. Pour exemple, la dissociation de molécules par voie photolytique peut provoquer une réduction de la quantité d'espèces sondées dans le volume de mesure de par la brisure des liaisons chimiques des molécules sondes. A l'inverse, une surestimation de ce processus de dissociation peut également faire apparaître, suite à la dissociation de molécules tiers, des recombinaisons chimiques des espèces dissociées en de nouvelles molécules sondes qui n'ont aucun lien direct avec le phénomène physique étudié.

2.2.5. Mécanismes de transfert d'énergie

2.2.5.1. Transfert d'énergie rotationnelle (RET)

Suite au mécanisme d'absorption, un phénomène de redistribution de populations dans les états excités peut se produire par des transferts d'énergie vibrationnelle et rotationnelle entre les différents états de l'état électronique excité, jusqu'à obtenir, dans certaines conditions, une redistribution de la population de type Boltzmann. Les transferts d'énergie entre les niveaux rotationnels contenus dans un même état vibrationnel sont nommés RET (Rotational Energy Transfer) (cf. figure 30). Comme le RET se produit à l'intérieur d'un niveau vibrationnel, il est généralement admis qu'il s'assimile à des mécanismes de transferts rapides d'énergie par collisions entre molécules.

Le taux de relaxation rotationnel, Q_{RET} (s^{-1}) provoqué par les collisions avec les espèces atomique et moléculaires j du milieu étudié est donné par,

$$Q_{RET}(P, T) = (P/k_B T) \sum_i x_i v_i \sigma_{RET,i} \quad (138)$$

x et v représentent la fraction molaire de l'espèce j et la vitesse relative des molécules collisionnelles ($v = \sqrt{8k_B T / \pi \mu_i}$ où μ est la masse réduite, $\mu_i = m_i m_j / (m_i + m_j)$). m_i et m_j ($kg \cdot mol^{-1}$) représentent la masse molaire de la molécule sonde et des espèces collisionnelles. Le paramètre σ (m^2) est la section efficace de relaxation rotationnelle pour les collisions avec les espèces j .

Pour évaluer l'impact du RET sur les signaux de fluorescence, Ravikrishna et al. [167] ont réalisé des études comparatives entre des mesures de fluorescence de NO induite par laser en régime saturé et de LIF en régime linéaire, les deux étant enregistrées dans des flammes de diffusion à contre-courant à 0,1 MPa. Ils ont montré que les deux séries de mesures donnaient des résultats quasiment identiques et ont suggéré que le RET représentait un paramètre négligeable dans ce type de conditions opératoires. Driscoll et al. [168] ont utilisé la LIF picoseconde pour enregistrer des profils spatiaux des concentrations de NO et des durées de vie effectives de fluorescence dans une flamme CH_4/air à

contre-courant à pression atmosphérique. Leur analyse des signaux LIF picoseconde enregistrés avec ceux issus d'un modèle matriciel de densité à quatre niveaux suggère que le RET commence à être significatif lors de fluences laser supérieures à $100 \text{ mJ}/\text{mm}^2$. Naik et Laurendeau [169] ont également étudié les mécanismes du transfert d'énergie rotationnelle (RET) sur des mesures LIF-NO réalisées en régime linéaire avec des excitations ns à des pressions maximales de 1,5 MPa. Les résultats soulignent que les transferts d'énergie par relaxation rotationnelle restent négligeables dans des conditions de haute pression pour des fluences laser faibles, et qu'il n'est pas nécessaire d'en tenir compte si les mesures de [NO] par LIF sont effectuées en régime linéaire. Dans notre étude, ces effets seront évalués dans le cadre des simulations des spectres de fluorescence en régime femtoseconde (voir section 4.2.2).

2.2.5.2. Transfert d'énergie vibrationnelle (VET)

Les transferts d'énergie vibrationnelle (VET, en anglais Vibrational Energy Transfer) correspondent aux échanges d'énergie entre les niveaux vibrationnels d'un même niveau électronique. La théorie sur les mécanismes de transfert d'énergie vibrationnelle a été répertoriée dans divers ouvrages et articles [170–172]. Par rapport aux RET, les VET se produisent à des échelles de temps plus longues, en particulier dans l'état électronique fondamental [173]. Toutefois, la redistribution par VET dans l'état excité est plus rapide, avec une durée comparable à celle du taux de transfert d'énergie par quenching. Le taux de relaxation vibrationnel, $Q_{\text{VET}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ est formulé avec le même formalisme que celui utilisé pour le RET (Eq. (138)).

Pour NO, les sections efficaces de transfert d'énergie vibrationnelle mesurées sur le niveau $v' = 1$ de l'état $A^2\Sigma^+$ et de l'état fondamental $X^2\Pi$ à température ambiante sont présentées dans le tableau 11.

Espèces de collision	$A^2\Sigma^+(v' = 1)$ $\sigma(\text{\AA}^2)$	$X^2\Pi(v'' = 1)$ $\sigma(\text{\AA}^2)$
NO	1,36	0,45
N ₂	0,031	$2,13 \times 10^{-5}$
CO ₂	0,2	$5,8 \times 10^{-4}$
H ₂	5×10^{-4}	$2,1 \times 10^{-4}$
Ar	0,0014	$7,7 \times 10^{-6}$
He	0,001	9×10^{-6}
H ₂ O	1,8 (1340 K) 2,0 (1150 K) 3,2 (1024 K)	0,24

tableau 11 : Sections efficaces de transfert d'énergie vibrationnelle (VET) pour l'état fondamental ($X^2\Pi$) et le premier état excité ($A^2\Sigma^+$) de NO pour plusieurs espèces collisionnelles [174].

Nous verrons dans le présent manuscrit, lors des études en régime femtoseconde à forte fluence, que les effets de distribution par VET peuvent apparaître (4.3.1.1).

2.2.5.3. Quenching collisionnel

Une partie de la population des états d'énergie de l'état électronique excité peuvent se désexciter de manière non-radiative suite à des échanges d'énergie par collisions avec les molécules contenues dans le bain thermique. Ce processus est référencé comme un quenching électronique et est fonction de la température et du type des molécules collisionnelles. Comme les processus de transfert d'énergie rotationnelle sont assez rapides, le taux de quenching peut être considéré comme un taux moyen obtenu sur l'ensemble des états d'énergie des deux espèces collisionnelles considérées. Le nombre de collisions par unité de temps conduisant à la relaxation non-radiative d'une molécule est alors donné par le taux de quenching avec une expression similaire à celle de l'équation (138) [175]:

$$Q(P, T) = (P/K_B T) \sum_i x_i \sigma_i v_i \quad (139)$$

x_i représente la fraction molaire de chaque partenaire de collisions, σ_i est la section efficace de quenching électronique [m^2], cette section pouvant être déterminée expérimentalement [176] et v_i est la vitesse moyenne du partenaire de collision et de la molécule sonde [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]. Comme pour le RET, le taux de quenching dépend de la masse réduite des molécules en collision, μ_i [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] et de la température par l'intermédiaire de la vitesse moyenne relative de collision.

$$v_i = (8k_B T / \pi \mu_i)^{1/2} \quad (140)$$

$$\mu_i = \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_{i'}} \right) \quad (141)$$

Dans ces expressions, i représente le partenaire de collision et i' la molécule étudiée. M_i désigne la masse molaire de l'espèce i [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] et $M_{i'}$ celle de l'espèce i' [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$].

Plusieurs auteurs ont alors proposé des modèles de calculs des sections efficaces de collision avec NO. Ainsi, Paul et al. [175] ont développé un modèle appelé "*modèle Harpoon*" où les sections efficaces de collision de $A^2\Sigma^+$ de NO en fonction de la température sont déterminées pour plusieurs partenaires de collision. Ce modèle distingue cinq classes de partenaires de collision avec NO. Le modèle est alors basé sur cinq expressions numériques pour la dépendance de la température des sections efficaces de collision.

1- $\sigma = 0$

2- $\sigma = c_0 + c_1 \exp\left(-\frac{c_2 300}{T}\right) + c_3 \left(-\frac{c_4 300}{T}\right)$

3- $\sigma = c_0 \left[(1 + \eta) \exp(-\eta) + c_1 \eta^{1/3} \gamma(5/3, \eta) \right]$

Avec $\eta = c_2(300/T) + c_3(300/T)^2$ et γ la fonction « incomplète » de paramètres 5/3 et η .

4- $\sigma = c_0$

5- $\sigma = c_0 + c_1 \left(\frac{300}{T}\right)^{c_2}$

Ces expressions ont jusqu'à cinq paramètres adaptables qui sont évalués par Paul et al. lors d'ajustements aux données expérimentales. Les paramètres utilisés sont issus de la littérature [177] et reportés dans le tableau 12.

Partenaires de collision	CH ₄	H ₂	N ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	O ₂	NO
Cas	1	1	2	2	3	3	4	4
c_0 (A°²)	0	0	0	5,9	28,2	54,2	25,1	43
c_1	/	/	0,88	5,3	3,39	0,95	/	/
c_2	/	/	4,8	7	0,15	3,24	/	/
c_3	/	/	3,1	22,1	2,95	0,18	/	/
c_4	/	/	16	14	/	/	/	/
Gamme de température (K)	300-1450	300-1900	300-4500	300-2300	300-2300	300-2300	300-2300	300-4500

tableau 12 : Valeurs des coefficients utilisés dans le modèle du Harpoon pour déterminer les sections efficaces de quenching de l'état $A^2\Sigma^+$ de NO [177].

Tamura et al. [178] ont déterminé les taux de quenching de l'état $A^2\Sigma^+$ de NO, à partir des mesures des durées de vie de cet état dans une flamme laminaire méthane/air prémélangée à basse pression. Les résultats ont été comparés avec les valeurs calculées à l'aide d'un modèle empirique avec des expressions indiquées dans le tableau 13. Les mesures expérimentales pour le quenching de NO ont montré un bon accord avec le modèle.

Partenaires de collision	Section efficace, $\sigma(A^{\circ 2})$	$\sigma(A^{\circ 2})$ à 300 K
CO	$5,8 + 5,3 \exp(-2100/T) + 22,1 \exp(-4200/T)$	5,8
N ₂	$0,88 \exp(-1440/T) + 3,1 \exp(-4800/T)$	0,007
H ₂	$0,001 \exp(0,0028/T)$	0,001
CH ₄	0,1	0,1
H ₂ O	$26 \exp(412/T)$	102,7
CO ₂	$38 \exp(157/T)$	64,1
O ₂	$21 \exp(27/T)$	23,0
H	13	13
OH	72	72

tableau 13 : Expressions de la section efficace pour le quenching de NO utilisées dans le modèle de Tamura et al.[178].

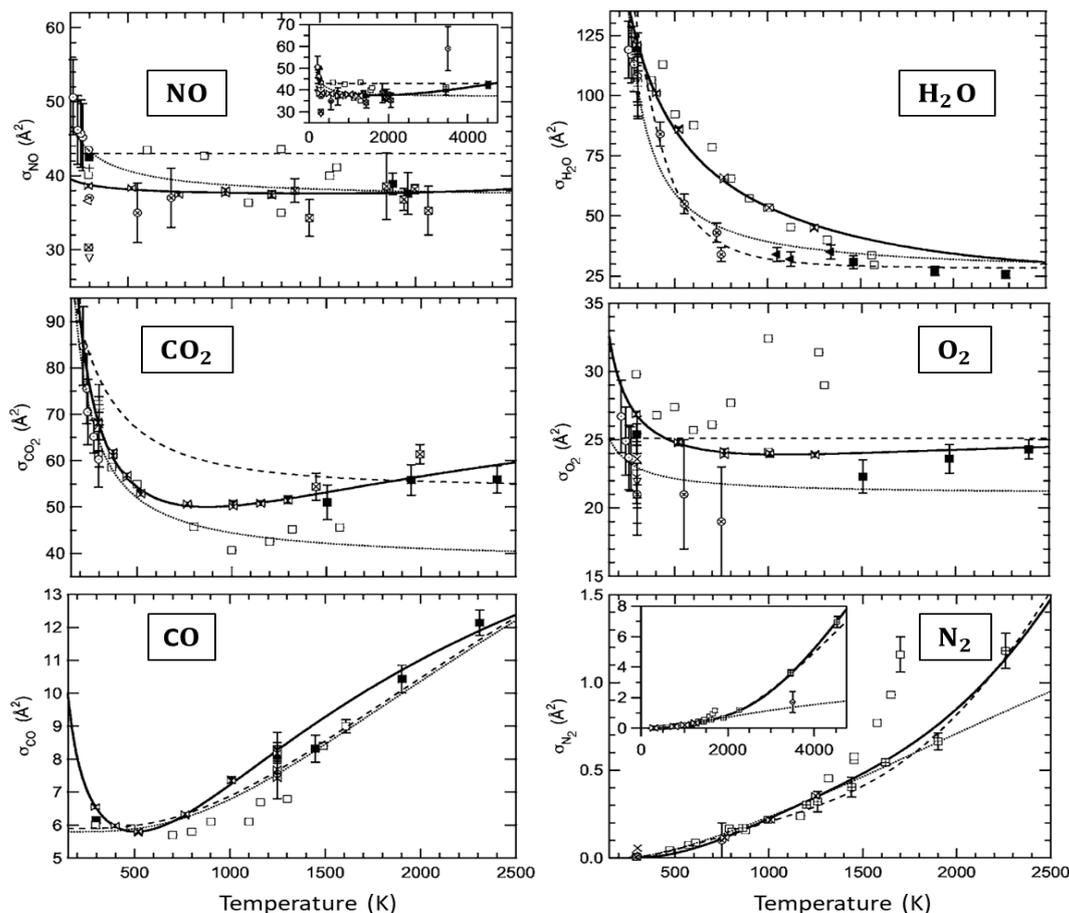
Enfin Settersten et al. [179] ont mesuré les sections efficaces pour des températures allant de 294 à 1300 K pour le quenching de $A^2\Sigma^+$ par les partenaires de collision les plus répandus dans les flammes comme NO($A^2\Pi$), H₂O, CO₂, O₂, CO, N₂ et C₂H₂, de manière à améliorer de manière significative les facteurs d'étalonnage pour les mesures de la concentration par fluorescence de NO dans les flammes. Pour réaliser cette étude, l'état $A^2\Sigma^+(v' = 0)$ a été peuplé via une excitation à deux photons avec un laser picoseconde à 454 nm, et le taux de relaxation de la fluorescence provenant de $A^2\Sigma^+(v' = 0)$ a été mesuré directement. Des modèles empiriques simples de sections de collision efficaces pour chaque espèce dépendante de la température ont ainsi été proposés. Les valeurs de ces paramètres sont présentées dans le tableau suivant.

Partenaires de collision	Fonction d'ajustement	c ₁	c ₂	c ₃	c ₄ /1000
H ₂ O	$c_1(300/T)^{c_2} + c_3 e^{-c_4/T}$	121,2(0,6)	0,676(0,006)	100	10
CO ₂	$c_1 e^{c_2/T} + c_3 e^{-c_4/T}$	38,0(1,1)	173(10)	46(14)	2,2(0,46)
O ₂	$c_1 e^{c_2/T} + c_3 e^{-c_4/T}$	22,0(0,2)	59,1(4,2)	4,3	1,95
CO	$c_1 e^{c_2/T} + c_3 e^{-c_4/T}$	4,23(0,22)	128(16)	17,5(2,0)	1,98(0,17)
N ₂	$c_1 e^{c_2/T} + c_3 e^{-c_4/T}$	1,88(0,08)	-2130(38)	84(19)	12,1(0,9)
NO	$c_1 e^{c_2/T} + c_3 e^{-c_4/T}$	37,3(0,4)	11,7(5,2)	60	11
C ₂ H ₂	$c_1(300/T)^{c_2} + c_3 e^{-c_4/T}$	61,8(0,5)	0,51(0,02)	285	6,8

tableau 14 : Modèles empiriques simples pour la dépendance de la température des sections efficaces de quenching [179]. Les valeurs entre parenthèses représentent l'incertitude de 2σ .

Settersten et al. [179] ont également précisé dans leurs articles que les mesures des sections efficaces de collision obtenues sont environ dix fois meilleures que les mesures les plus anciennes, quelle que soit le niveau de température. Ceci provient principalement au fait que les améliorations technologiques ont considérablement réduit les erreurs systématiques des mesures, qui étaient plus importantes que les erreurs aléatoires dans la plupart des mesures précédentes. Ainsi, une comparaison des nouvelles données avec les mesures précédentes disponibles dans la littérature et les trois modèles de calcul du taux de quenching a été réalisée pour chaque partenaire de (cf. figure 44). Un meilleur accord entre le modèle de Settersten et les mesures expérimentales pour les différentes partenaires de collision est observé, comparé aux deux autres modèles. Les résultats montrent que l'ensemble des trois modèles reproduit correctement les mesures expérimentales. Pour

les partenaires de collision H_2O et CO_2 , existant en grande quantité dans les gaz brûlés des flammes, les modèles de Paul et al. et de Settersten et al. présentent quelques différences.



\bowtie : Settersten et al. (2006) ; ∇ : Asscher and Haas (1982) ; \diamond : McDermid and Laudenslager (1982) ;
 \triangleleft : Imajo et al. (1986) ; + : Greenblatt and Ravishankara (1987) ; \blacktriangleleft : Cattolica et al. (1989) ; \otimes :
 Raiche and Crosley (1990) ; \oplus : Meier et al. (1991) ; \boxtimes : Gray et al. (1992) ; \boxplus : Thoman et al. (1992) ; \square : Drake and
 Ratcliffe (1993) ; \square : Furlanetto et al. (1994) ; \odot : Zhang and Crosley (1995) ; \blacksquare : Paul et al. (1996) ; \times : Nee et al. (2004) ;
 — : modèle de Settersten et al. ; - - - : modèle de Paul et al. ; : modèle de Tamura et al.

figure 44 : Sections efficaces de collision pour NO calculées avec les modèles de Paul et al., de Tamura et al. et de Settersten et al. comparées aux données issues de la littérature [179].

Durant le travail de thèse et d'implémentation de ces effets dans le code de simulation numérique, la variation du taux de quenching en fonction de la pression pour un mélange composé de 70 % de N_2 , 20 % de O_2 , 5 % de H_2O et 5 % de CO_2 à 300 et 2000 K selon les trois modèles de calcul a été analysée et est présentée sur la figure 45. Pour une température donnée, les trois modèles suivent le même comportement et impliquent un taux de quenching qui augmente avec la pression. De plus, ce taux est inversement proportionnel à la température et par conséquent, diminue en augmentant la température de 300 à 2000 K (cf. figure 45).

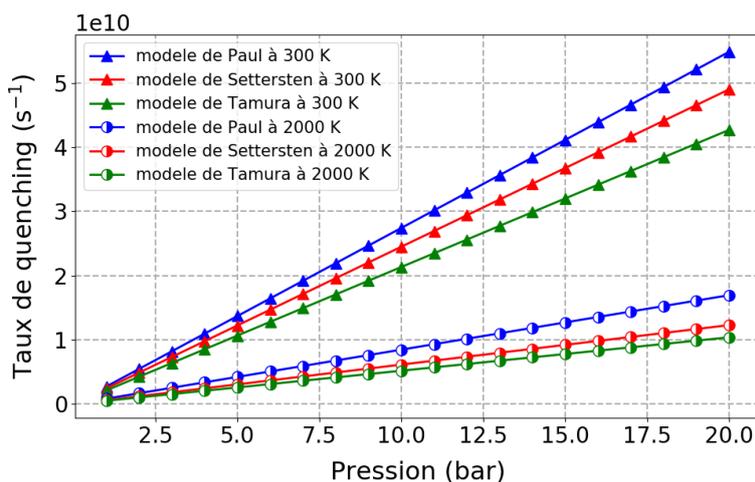


figure 45 : Comparaison de l'évolution du taux de quenching calculé en fonction de la pression pour les trois modèles existant dans la littérature pour une flamme composée de 70 % de N_2 , 20 % de O_2 , 5 % de H_2O et 5 % de CO_2 à 300 et 2000 K.

Ces trois modèles de quenching ont été codés et peuvent être sélectionnés dans le code de simulation des signaux de fluorescence. L'utilisation de chacun de ces modèles est alors fonction de l'environnement étudié (composition chimique et température). Dans la suite de cette thèse, les calculs des spectres de fluorescence du NO seront réalisés avec le modèle de Settersten et al.

2.2.6. Transfert d'énergie par une excitation à deux photons

L'accès aux états électroniques de fortes énergies de certaines espèces moléculaires (typiquement dans un domaine de longueur d'onde inférieur à 200 nm) exigent des photons très énergétiques difficilement accessibles expérimentalement. Même si, aujourd'hui, certaines sources lasers accordables peuvent produire des impulsions lasers dans un domaine de longueur d'onde inférieur à 200 nm, il est complexe de les utiliser dans des milieux de compositions chimiques intégrant de l'oxygène. En effet, l'oxygène est une molécule diatomique ayant un grand coefficient d'absorption dans cette gamme de longueur d'onde, ce qui contribue inévitablement à absorber une partie de l'énergie de ces photons lors de leur transport dans le milieu étudié. Pour surmonter cette contrainte, l'excitation de ces atomes/molécules est réalisée au moyen d'un processus d'absorption à deux photons de plus faible énergie, la somme de leurs énergies correspondant à l'écart d'énergie entre les deux états électroniques impliqués. La technique de fluorescence induite par laser à deux photons (TPLIF pour Two-Photon Laser-induced Fluorescence) a été développée et utilisée pour la première fois par Bradshaw et Davis [180] pour détecter NO à pression atmosphérique. Bien que ce diagnostic soit potentiellement attrayant, les sections efficaces d'absorption à deux photons sont nettement plus faibles que les sections efficaces d'absorption à un seul photon (LIF), ce qui nécessite une utilisation de plus grandes fluences laser instantanées si on désire obtenir un signal de mesure exploitable.

Pour une espèce chimique donnée, un schéma simplifié à trois niveaux peut être employé pour illustrer le concept de la TPLIF (cf. figure 46). Les processus physiques dominants sont en premier lieu une absorption d'énergie entre les niveaux électroniques E_1 et E_2 par l'utilisation de deux photons (violet). Viennent ensuite, (1) le processus de fluorescence (bleu) relative à la relaxation radiative des populations contenues dans l'état E_2 vers un niveau de plus basse énergie E_3 , (2) un possible processus de photo-ionisation (violet) de E_2 au travers d'un troisième photon laser, (3) une émission (vert) de l'état E_2 vers l'état E_3 , revenant à observer une inversion de population entre ces deux états, (4) un processus de relaxation d'énergie par des processus de collisions entre la molécule sonde et les autres molécules présentes dans le milieu étudié (gris) et enfin (5) un possible processus de photodissociation

et/ou pré-dissociation. Ces phénomènes sont conditionnés par la fluence laser utilisée, par le type de molécule sondée et par les conditions thermodynamiques du milieu étudié.

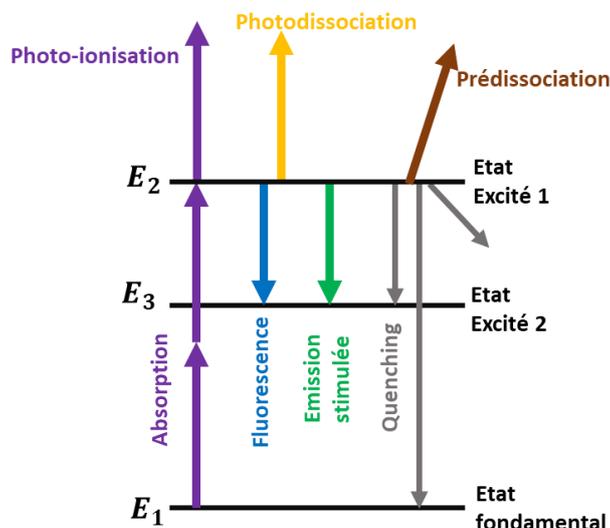


figure 46 : Schéma d'excitation à deux photons et de fluorescence pour un espèce chimique.

2.2.7. Processus de photo-ionisation

Les atomes et les molécules peuvent être excités suite à une absorption de plus d'un photon. On appellera ce phénomène un processus d'absorption multi-photonique ou de photoionisation. Ce processus est modélisé par un taux de photoionisation fonction de la section efficace d'ionisation de l'états excité σ_{2i} (m^2), de la fluence de l'impulsion laser I_i (W/m^2) et de la longueur d'onde de l'impulsion laser λ (m). Ce taux est donné par :

$$W_{2i} [\text{s}^{-1}] = \frac{\sigma_{2i} \times I_i \times \lambda}{h \times c} \quad (142)$$

Pour l'état excité $A^2\Sigma^+(v' = 0, 1 \text{ et } 2)$ de NO Zacharias et al [181] ont déterminé que la section efficace σ_{2i} est $(7 \pm 0,9) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, $(8,5 \pm 0,8) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ et $(6 \pm 1) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, à 226, 223,58 et 221,3 nm, respectivement. Pour comparaison, la section efficace σ_{2i} reportée par DiRosa et Farrow [182] pour l'état électronique excité $B^1\Sigma^+$ de CO est égale à $10 \pm 3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$.

2.2.8. Processus de photodissociation

Dans les molécules, la photodissociation conduit souvent à la fragmentation du système moléculaire par l'absorption d'un ou plusieurs photons⁴. Ce processus de photodissociation est illustré sur la figure 47, où la courbe d'énergie potentielle, dans le cas d'un oscillateur anharmonique, comporte une asymptote horizontale qui correspond à la dissociation de la molécule. Si d'aventure l'énergie apportée à la molécule excède la valeur d'énergie de l'énergie de dissociation de la liaison (D_0), alors la molécule sera dissociée par photodissociation.

⁴ Le terme de photo-fragmentation est parfois employé. Celui-ci regroupe les phénomènes de dissociation et d'explosion coulombienne

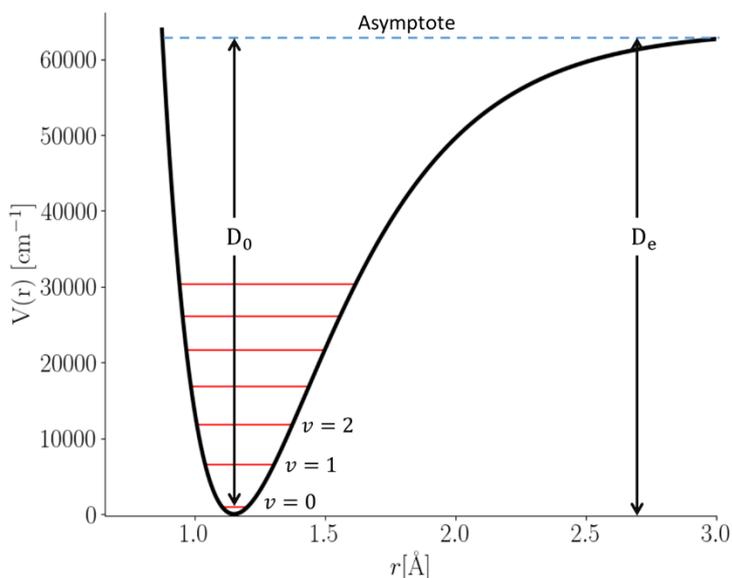


figure 47 : Energie de dissociation spectroscopique (D_e) et énergie de dissociation chimique (D_0). Sur cette figure, l'énergie est représentée en fonction de la distance interatomique.

Dans le cas d'un processus de LIF, le processus de photodissociation peut conduire à des erreurs d'interprétation des mesures effectuées et à une mauvaise mesure de la concentration de l'espèce sondée. Cette erreur d'interprétation dépendra fortement des propriétés des faisceaux lasers utilisés pour exciter la molécule sonde et selon le régime temporel d'excitation. Une étude comparative d'excitation de molécules avec des impulsions nanosecondes et picosecondes a révélé que la production photolytique d'atomes H et O dans les flammes de méthane et d'hydrogène était réduite dans le cas d'impulsions picosecondes [88,90]. En effet, les puissances crêtes élevées avec des impulsions picosecondes permettent de réduire l'énergie des impulsions lasers à utiliser tout en conservant un signal de fluorescence d'intensité similaire à celui obtenu avec des impulsions nanosecondes. Toutefois, les impulsions picosecondes produisent encore des interférences qui entraînent une incertitude sur les signaux de fluorescence enregistrés. L'utilisation d'impulsions laser ultra-courtes comme les impulsions femtosecondes peuvent au contraire améliorer le rejet de ces interférences. Ainsi, plusieurs études ont rapporté que l'utilisation d'une excitation laser femtoseconde (faisceau laser fs collimaté à 1 mm de diamètre à $\lambda=205$ nm et ayant une énergie maximale de $8 \mu\text{J}$) pouvait réduire les processus photolytiques venant interférer avec les signaux TPLIF des atomes H produits dans des flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ [93]. Outre ces effets, une excitation femtoseconde réduit également l'interférence de la photolyse du CO_2 dans les mesures TPLIF des atomes O effectuées dans les flammes d'hydrocarbures [166].

2.2.9. Processus de prédissociation

La prédissociation (P_r) est un processus observé dans le cas d'une intersection entre deux courbes potentielles d'une molécule dans des états excités, l'une d'elle correspondant à un état stable (courbe présentant un minimum d'énergie) et l'autre à un état instable (état répulsif ne présentant pas de minimum) (cf. figure 48). Dans ce cas, il existe une probabilité non-nulle pour la molécule excitée dans l'état stable d'être transférée vers l'état instable. Ainsi, sur cette figure, les transitions vers les états inférieurs à la lettre c s'effectueront avec émission de spectres vibrationnels présentant des structures rotationnelles. A l'inverse, les transitions effectuées sur les états supérieurs à c, un passage de la molécule vers la courbe de potentiel instable aura lieu et conduira vers la dissociation de cette molécule. On parlera de transfert de population non radiatif. L'effet de ce phénomène se traduit le plus souvent par un élargissement des niveaux rotationnels de manière à ce que les transitions

rovibroniques ne soient plus isolées et apparaissent diffuses. Une deuxième conséquence de la prédissociation est que la durée de vie apparente du signal de fluorescence après excitation est raccourcie : l'état peut subir une transition vers un état de prédissociation avant de pouvoir rayonner. La prédissociation se produit avec des probabilités réciproquement équivalentes à des échelles de temps de quelques nanosecondes à quelques picosecondes. Ainsi, à partir de la mesure de la durée de vie effective en fonction du niveau d'énergie excité, on pourra non seulement déduire la position énergétique du potentiel de prédissociation, mais aussi extraire des informations sur la force de couplage (l'élément de la matrice d'interaction de la mécanique quantique). Un exemple de cette approche est illustré sur la figure 49 pour NO dont l'état électronique $A^2\Sigma^+$ est affecté par la prédissociation autour de ses niveaux vibrationnels $v'=3-5$. La figure 49 révèle clairement l'écart par rapport à la durée de vie radiative calculée attendue au-delà de $v' = 3$.

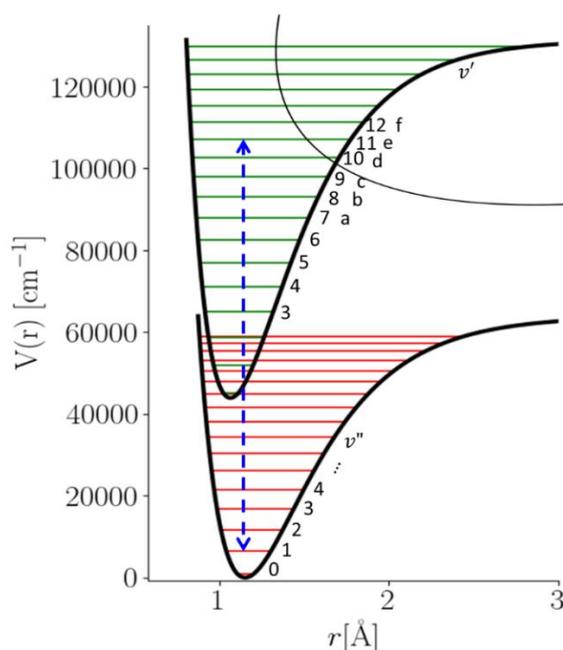


figure 48 : Courbes d'énergie potentielle illustrant le phénomène de prédissociation.

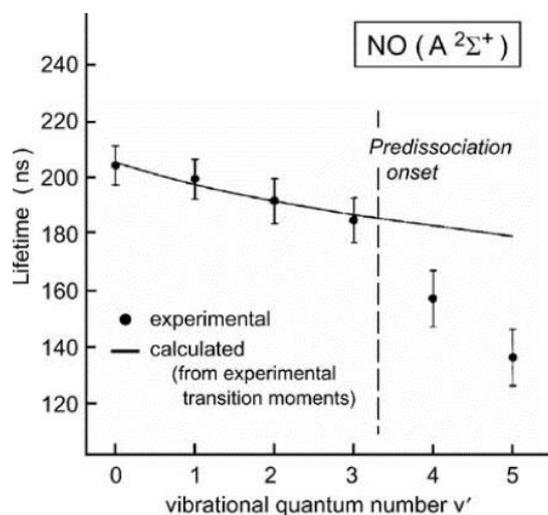


figure 49 : Comparaison entre les durées de vie sans collision vibrationnelle expérimentales et les durées de vie radiatives calculés pour NO ($A^2\Sigma^+$, $v'=0-5$) [183].

Étant donné que de nombreuses molécules se prédissocient à des longueurs d'onde courtes dans l'UV, l'idée de privilégier une transition vibrationnelle avec un état prédissocié permettrait de simplifier l'interprétation des mesures LIF. Pour le cas de O_2 , cette idée a déjà été suggérée dans un fonctionnement en régime d'excitation nanoseconde [184] [185].

2.3. Conclusion

Dans ce chapitre, les mécanismes menant à une émission de fluorescence par l'utilisation simplifiée d'un système d'énergie à deux niveaux ont été présentés. L'équation de fluorescence à partir du modèle à deux niveaux a ainsi été définie en considérant plusieurs grandeurs physiques telles que la densité de population, l'émission stimulée, le quenching collisionnel et la distribution de Boltzmann. Cependant, le modèle à deux niveaux n'est pas suffisant pour décrire l'intégralité des interactions inter-niveaux mises en jeu. Un modèle à « N niveaux » a donc ensuite été détaillé en tenant compte des différents modes de transferts d'énergie radiatifs et non-radiatifs. En utilisant ce modèle, les différentes étapes propices à la génération de spectres moléculaires d'absorption et de fluorescence ont été détaillées. Ces étapes font appel en premier lieu à la détermination des énergies électronique, vibrationnelle et rotationnelle de la molécule sonde. L'intensité des transitions rovibroniques entre deux états d'énergie spécifiques, les mécanismes d'élargissement et de décalage des transitions ont également été rappelés en termes d'élargissement naturel, collisionnel et Doppler et de profil de Voigt lorsque les élargissements par collision et Doppler se produisent simultanément, puis l'intégrale de recouvrement a été définie.

Le travail réalisé dans la suite de ma thèse sera concentré sur la simulation des spectres de fluorescence obtenus dans des régimes d'excitation ns et fs de manière à observer de possibles différences de comportement. En parallèle de ce travail théorique, des expériences ont été réalisées au moyen d'une source laser femtoseconde couplée à un OPA de haute énergie. Des spectres de fluorescence ont alors été enregistrés dans ce régime temporel dans diverses conditions opératoires non-réactives et réactives. Toutefois, avant de décrire ce travail expérimental, qui fait l'objet du chapitre 4, le chapitre suivant est destiné à détailler les moyens de mesure utilisés lors de ces expériences.

Chapitre 3 : Moyens de mesure

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales utilisées pour développer la fluorescence induite par laser dans le régime d'excitation fs. La mise en place de ce diagnostic laser est ensuite réalisée en écoulement gazeux inerte puis en flamme. Le chapitre débute avec la description initiale des éléments optiques de la chaîne de mesure LIF. La source laser femtoseconde et l'amplificateur paramétrique optique utilisés pour produire des impulsions lasers UV accordables dans le domaine Ultra-Violet sont ensuite détaillés. S'ensuit une description détaillée du dispositif de propagation et de focalisation du faisceau laser dans le milieu d'étude. Les dispositifs expérimentaux sélectionnés pour produire les signaux de fluorescence dans différentes conditions opératoires viennent ensuite. Finalement, le chapitre se termine par les systèmes de détection utilisés pour enregistrer les signaux de fluorescence.

3.1. Chaîne laser

Le dispositif expérimental dédié au développement du diagnostic LIF est présenté sur la figure 50. Il se compose d'une source laser délivrant des impulsions lasers de largeur temporelle égale à ~ 100 femtosecondes dans un domaine de longueur d'onde UV adapté au développement des schémas d'excitation de NO, comme évoqué dans le chapitre 1. La focalisation du faisceau laser est ensuite assurée avec un système optique muni d'une lentille positionnée sur un système de déplacement micrométrique. Ce système de déplacement a une double fonction. La première est d'ajuster précisément le positionnement du point focal au centre du volume de mesure imagé sur la fente d'entrée d'un spectrographe. La seconde utilisation du déplacement micrométrique est de faire varier de manière précise la fluence du faisceau laser au volume de mesure en déplaçant le point focal sur l'axe de propagation du faisceau laser, modifiant ainsi la position du cône de focalisation du laser par rapport au volume de mesure. La fluorescence produite dans le volume de mesure est collectée au moyen d'une lentille en silice traitée UV de distance focale de 290 mm de diamètre 11,5 cm et imagée sur la fente d'entrée d'un spectrographe combinée à une caméra emCCD. Chaque élément de ce montage optique est détaillé dans les sections suivantes.

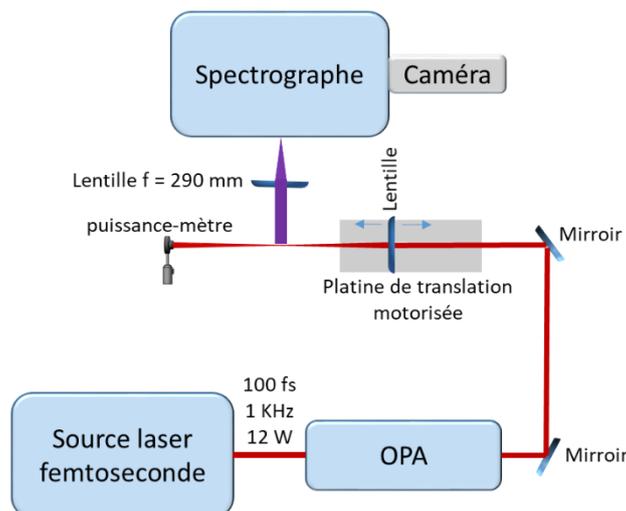


figure 50 : Dispositif expérimental de LIF femtoseconde.

3.1.1. Source laser femtoseconde

Depuis le début des années 2000, l'efficacité et la disponibilité commerciale des sources laser femtosecondes énergétiques a permis leur utilisation dans le milieu industriel, mais également pour des recherches académiques orientées notamment vers le développement de métrologie laser avancée. A ce jour, plusieurs durées d'impulsion lasers couvrant la gamme 30 à quelques centaines de fs sont proposées par les fournisseurs, avec des taux de répétition élevés (jusqu'à 10 kHz) et des énergies importantes (plusieurs dizaines de mJ /impulsion).

Dans la présente étude, la source laser sélectionnée est un système laser Ti : Saphir ($Ti : Al_2O_3$) délivrant des impulsions de l'ordre de 100 fs à la longueur d'onde de 800 nm. Cette source laser est couplée à un Amplificateur Paramétrique Optique (OPA) afin de produire des longueurs d'ondes situées entre 190 nm et 2 μm . Cet équipement laser a été utilisé antérieurement lors des thèses de F. Berthillier et S. Legros portant sur le développement de la technique de Diffusion Raman Anti-Stokes cohérente (DRASC) en régime fs [138,186].

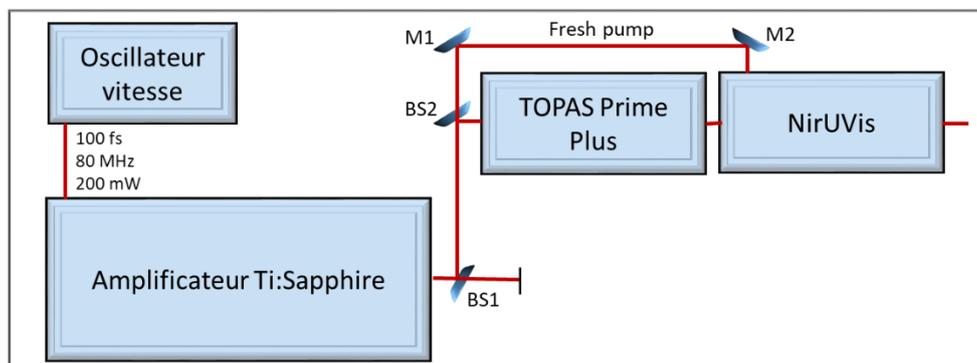


figure 51 : Représentation de la source laser. M1 et M2 désignent les miroirs et BS désigne les lames séparatrices de faisceaux.

Une représentation schématique du système laser est rapportée sur la figure 51. Ce système est composé de trois grands composants : un laser Vitesse de la société Coherent servant d'oscillateur sub-100 femtosecondes suivi d'un amplificateur régénératif (Coherent Legend Elite Duo) composé de deux étages d'amplification pompés par deux sources lasers émettant dans le vert (Coherent Evolution 45 et Evolution HE) et un Amplificateur Paramétrique Optique à haute énergie (TOPAS prime+, Light Conversion) associé à son module d'extension en longueur d'onde (NirUVis).

3.1.1.1. Source laser Vitesse

La source laser Vitesse de la société Coherent est un oscillateur sub-100 femtosecondes utilisant un cristal de titane-saphir pompé par un laser continu de 5-6 W à 532 nm.

L'oscillateur est constitué d'une cavité asymétrique dans laquelle le milieu à gain (amplificateur) est un cristal d'oxyde d'aluminium dopé au titane (i.e. Titane-Saphir). Ce cristal, monté sur un TEC (thermoelectric cooler) pour évacuer la chaleur et maintenir le cristal à une température constante, possède un spectre de fluorescence situé entre 650 et 1100 nm avec un pic localisé au voisinage de 800 nm. Le pompage de la cavité où se trouve inséré le cristal Ti : Saphir est effectué avec une source laser continue Verdi délivrant une puissance de 10 W dans le vert. Le milieu à gain du laser Verdi est un cristal de Gadoline Orthovanadate dopé Néodyme ($Nd : YVO_4$) dont la bande d'émission est centrée autour de 1064 nm. Pour exciter le cristal Ti : Saphir à la longueur d'onde de pompage optimale, i.e. $\lambda = 532$ nm, la seconde harmonique du faisceau du $Nd : YVO_4$ est produite avec un cristal doubleur de LBO. Le faisceau laser à 532 nm est ensuite dirigé vers la cavité laser, où il est utilisé

comme laser de pompe du cristal Ti : Saphir. La cavité laser se compose d'un miroir totalement réfléchissant monté sur une bobine électromagnétique munie d'un ressort permettant de modifier la longueur de la cavité rapidement ce qui déclenche le passage du régime continu en régime femtoseconde et de délivrer des impulsions lasers de durée 100 fs . Un diaphragme favorise les modes centraux ce qui permet d'obtenir le blocage des modes dans le cristal Ti : Saphir par l'effet Kerr (changement non linéaire de l'indice de réfraction). Des miroirs à dispersion de vitesse de groupe (**GDV**) négative, servent également à compenser l'élargissement du faisceau laser par dérive de fréquence ("chirp" en anglais) induite par la propagation du faisceau laser au sein du cristal amplificateur et d'obtenir une impulsion de sortie limitée par transformée de Fourier. L'oscillateur Vitesse délivre alors des impulsions laser d'une durée de ~ 100 fs, centrées sur la longueur d'onde de 800 nm. Le diamètre du faisceau femtoseconde est de 1.2 mm avec une divergence de 0.75 mrad et un facteur M^2 égal à 1.2. Il délivre une énergie par impulsion de 2 nJ à un taux de répétition de 80 MHz. Une telle énergie est suffisante pour beaucoup d'applications, mais pour notre développement de la LIF en régime femtoseconde, il est nécessaire d'avoir recours à une amplification optique du faisceau laser pour augmenter son énergie. Un système d'amplification est ainsi utilisé pour augmenter l'énergie de l'impulsion laser jusqu'à 12 mJ à une cadence de répétition de 1 kHz.

3.1.1.2. Système d'amplification laser

Le système d'amplification (Legend Elite Duo) est formé de deux cavités amplificatrices pompées par des sources lasers nanosecondes Nd : YLF. Les impulsions lasers sont amplifiées par une méthode développée par D. Strickland et G. Mourou : la méthode d'amplification à dérive de fréquence « Chirped Pulse Amplification (**CPA**) » [187]. Ce procédé consiste à amplifier des impulsions femtosecondes dont les composantes de fréquence ont été préalablement dispersées dans le temps (dérive de fréquence), puis à recomprimer temporellement les impulsions amplifiées. Cette procédure est illustrée en figure 52.

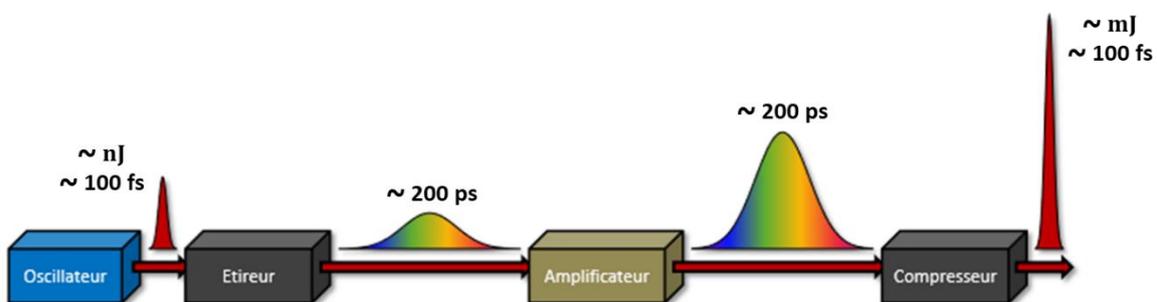


figure 52 : Schéma de principe de fonctionnement du système d'amplification CPA par étirement/compression d'impulsions [188].

Étirement de l'impulsion

Afin de permettre l'amplification sans effet perturbateur sur le spectre et sur la distribution spatiale du faisceau, il est essentiel de maintenir la puissance crête de l'impulsion laser à un niveau suffisamment faible pour que les effets non-linéaires ne perturbent pas l'impulsion laser. En effet, les énergies visées sont de l'ordre de 10 mJ, ce qui représente des puissances crêtes de ~ 100 GW. Ces puissances sont nettement supérieures aux seuils d'autofocalisation dans les milieux amplificateurs, ce qui les endommageraient. Les impulsions lasers sont donc préalablement élargies temporellement afin de réduire la puissance. Pour cela, un réseau optique de diffraction est utilisé pour étirer les impulsions femtosecondes avant l'étape d'amplification.

Le principe de l'étirement temporel d'impulsion laser est de différencier le chemin optique parcouru pour chacune des longueurs d'onde composant le spectre de l'impulsion [189].

L'étireur à réseaux est l'un des montages optiques utilisés pour étirer une impulsion (cf. figure 53). Cet étireur à réseaux est basé sur un système d'imagerie constitué de deux lentilles (miroirs dans notre laser Ti : Saphir) de grandissement 1 afin de produire un délai entre les différentes longueurs d'onde. Le faisceau laser passe quatre fois dans les réseaux en étant renvoyé dans le sens inverse au niveau du plan de symétrie. Le chemin parcouru par les grandes longueurs d'ondes est plus court que celui parcouru par les petites : chemin plus court pour le rouge que pour le bleu, comme le souligne la figure 53. Après un aller-retour, les différentes longueurs d'onde sont spatialement superposées. A titre d'exemple, dans les systèmes laser Ti : Saphir, la durée des impulsions s'étend à quelques centaines de picosecondes.

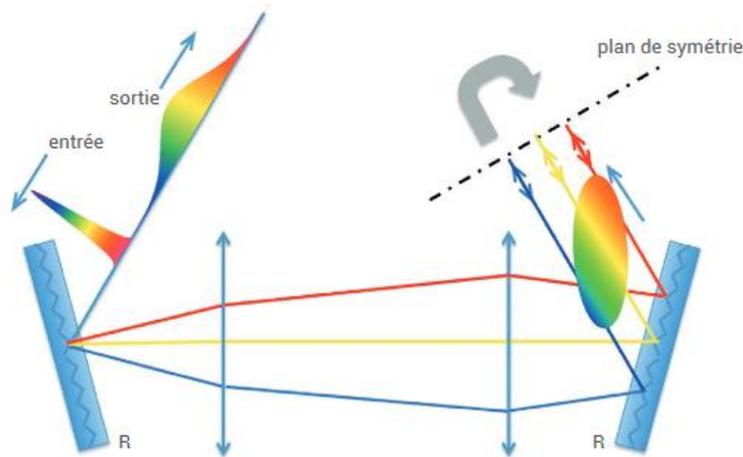


figure 53 : Schéma d'un étireur à réseaux [190].

Amplification de l'impulsion

Suite à cet étirement et afin de conserver une très bonne qualité de faisceau, le gain en énergie se déroule en deux étapes d'amplification. Pour les deux étages d'amplification, l'énergie de pompe est fournie par des sources lasers Nd:YLF délivrant des impulsions lasers de durée 7 à 8 ns à 1 kHz et une longueur d'onde $\lambda = 532$ nm. Dans un premier temps, un amplificateur multi-passage pompée par un faisceau laser de 23 W de puissance moyenne (Evo 45, Coherent) est utilisé. Cette étape d'amplification repose sur une amplification régénérative qui piège les impulsions lasers dans une cavité résonante abritant un cristal Ti : Saphir. L'injection/éjection des impulsions amplifiées dans/hors de la cavité est réalisée en agissant sur la direction de la polarisation du faisceau laser grâce à une cellule de Pockels. L'injection du laser de pompe ainsi que l'éjection de l'impulsion laser amplifiée sont synchronisées. Une seconde cavité simple passage, pompée optiquement par un faisceau laser de pompe de 45 W de puissance (EvoHE, Coherent) opère en configuration contra-propagative. Cet arrangement contra-propagatif permet d'assurer un meilleur transfert d'énergie ainsi qu'une meilleure qualité spatiale du faisceau laser. A l'issue de ces deux cavités amplificatrices sortent des impulsions lasers avec une puissance moyenne de 15,8 W.

Compression de l'impulsion

Les impulsions lasers amplifiées sont ensuite recomprimées avec un réseau de dispersion placée dans une configuration optique en opposition avec celle adoptée pour l'étirement. Cette configuration sert alors à faire parcourir moins de distance pour la composante bleue que pour la composante rouge. On utilise pour cela un couple de réseaux placés parallèlement l'un à l'autre (cf. figure 54). Pour information, ces réseaux sont les seuls éléments de l'amplificateur qui supportent la densité de

puissance crête maximum des impulsions en sortie de l'étage amplificateur. Pour cette étape, l'efficacité énergétique de l'étage de compression approche les 80%.

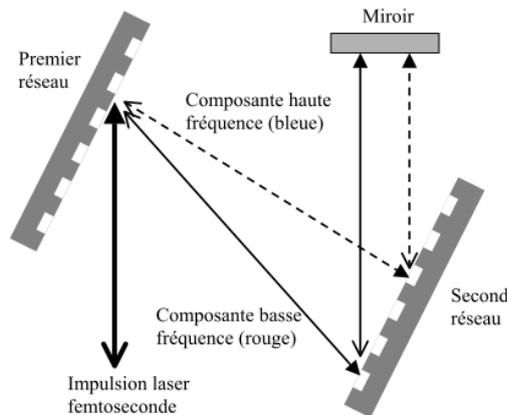


figure 54 : schéma d'un compresseur à paire de réseaux [191].

Les caractéristiques des impulsions délivrées par l'amplificateur CPA sont alors celles regroupées dans la tableau 15.

Longueur d'onde	800 nm
Energie par impulsion	12 mJ
Durée d'impulsion	100 fs
Taux de répétition	1 KHz
Diamètre du faisceau	14 mm
Polarisation	P

tableau 15 : Caractéristiques des impulsions laser femtosecondes

A la sortie de l'étage amplificateur, les propriétés optiques des impulsions lasers doivent être contrôlées et optimisées afin d'assurer l'efficacité de l'étage de conversion en longueur d'onde (OPA) servant à produire des impulsions lasers dans l'UV. Avant de détailler son fonctionnement, les moyens de mesure utilisés expérimentalement pour caractériser les propriétés des impulsions lasers sortant de la source laser à 800 nm sont rappelés et détaillés.

3.1.2. Mesures des propriétés optiques des impulsions lasers

3.1.2.1. Propriétés temporelles

La connaissance des caractéristiques spectro-temporelle des impulsions délivrées par la source laser à 800 nm est primordiale à plusieurs égards. En premier lieu, la compression des impulsions lasers en sortie du système d'amplification permet d'obtenir une puissance crête maximisée, qui conditionnera l'efficacité des processus non-linéaire de conversion en longueur d'onde dans l'OPA. De plus, la durée temporelle ainsi que la puissance crête des impulsions lasers à 800 nm représentent des grandeurs clés dans le processus d'interaction laser/matière gouvernant le diagnostic de fluorescence induite par laser.

La mesure directe de la durée temporelle de l'impulsion laser fs à 800 nm et de son profil temporel n'est pas réalisable avec les instruments de mesures électro-optiques classiques. En effet, les méthodes traditionnelles utilisant des photomultiplicateurs (PM) et/ou des photodiodes ne sont pas appropriées car les PM les plus rapides du marché ont des temps de montée approchant 0,1 ns⁵ et les photodiodes les plus rapides sont limitées à ~10 ps. Une meilleure solution serait d'utiliser une streak

⁵ Données issues du fabricant HAMAMATSU <https://www.hamamatsu.com/>

caméra permettant d'atteindre une résolution inférieure à la picoseconde, ce qui est encore un peu insuffisant pour l'analyse d'impulsion de ~ 100 fs. Des méthodes de mesure indirectes sont donc à privilégier, pour lesquelles la lente réponse du détecteur ne représente plus un facteur limitant. De nombreux outils de mesure commerciaux existent pour caractériser des impulsions lasers ultra-courtes. Trois principaux diagnostics sont maintenant préconisés :

1. La technique d'autocorrélation [192].
2. La technique de synchronisation optique à résolution de fréquence (en anglais frequency-resolved optical gating techniques - FROG) [193].
3. La technique de reconstruction directe du champ électrique (SPIDER) [194].

Le diagnostic de mesure SPIDER n'ayant pas été retenu pendant ma thèse, celui-ci ne sera pas détaillé. Seuls les diagnostics d'autocorrélation et du FROG sont maintenant présentés.

Autocorrélation

L'autocorrélation est la plus ancienne méthode utilisée pour mesurer la durée des impulsions ultra-courtes [192]. Le principe consiste à diviser le signal de sortie du laser en deux signaux identiques décalés l'un par rapport à l'autre d'un retard τ grâce à un interféromètre à deux ondes. Les deux signaux sont focalisés sur un cristal non-linéaire qui a la particularité de générer de la lumière à deux fois la fréquence du signal d'entrée (génération de seconde harmonique – SHG). L'intensité moyenne de la seconde harmonique est enregistrée avec une photodiode. En variant la différence de marche optique τ , on obtient la fonction d'autocorrélation qui est donnée par l'expression suivante :

$$S(\tau) \propto \int |E(t, \tau)|^2 dt \propto \int I(t)I(t - \tau)dt \quad (143)$$

La figure 55 illustre le dispositif optique d'une mesure d'autocorrélation intensimétrique.

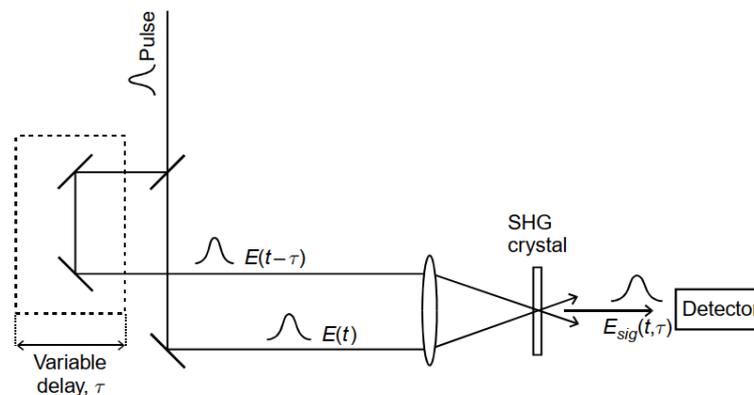


figure 55 : Dispositif optique d'un auto-corrélateur à génération de seconde harmonique (SHG)[195].

La fonction d'autocorrélation ne contient pas une information complète sur le champ électrique de l'impulsion initiale. En fait, cette fonction est toujours symétrique et ce indépendamment de la forme initiale de l'impulsion. De façon générale, en faisant une hypothèse sur la forme d'impulsion, l'autocorrélation en intensité permet seulement une estimation de la durée de celle-ci sans aucune information sur une éventuelle dérive de fréquence.

Donc, du fait de sa symétrie et de l'absence d'information sur la phase, la fonction d'autocorrélation, ne permet pas de mesurer directement le « chirp » ou la dispersion dans l'impulsion laser. Ceci apporte une réelle contrainte, et pour cela, d'autres méthodes de mesures ont été développées afin de s'affranchir de cette limite et de pouvoir mesurer la phase des impulsions.

Frequency-resolved optical gating (FROG)

La frequency-resolved optical gating (FROG) est une méthode de caractérisation plus élaborée qui permet de mesurer l'intensité et la phase d'impulsions ultra-courtes. L'idée de base du FROG consiste à utiliser le fenêtrage temporel de l'impulsion $E(t)$ et la mesure du spectre de chaque fenêtrage $G(t)$ en fonction du retard τ entre la fenêtrage et l'impulsion. Le signal de mesure obtenu est à deux dimensions (temps et fréquence) et est donné par la formule suivante :

$$S(\tau, \omega) \propto \left| \int E(t)G(t-\tau)e^{j\omega t} dt \right|^2 \quad (144)$$

A partir du spectrogramme $S(\tau, \omega)$, la détermination de l'intensité et de la phase spectrale de l'impulsion est réalisée avec un algorithme itératif. Plusieurs variantes de la méthode FROG existent. Celles-ci diffèrent principalement par la méthode de fenêtrage employée via des processus optiques non-linéaire.

L'une des méthodes FROG les plus utilisées est la SHG-FROG [196]. Elle utilise le même montage que l'autocorrélation, sauf que la photodiode est remplacée par un spectromètre (cf. figure 56). Cela signifie que la fenêtrage n'est rien d'autre que l'impulsion elle-même retardée dans le temps. On peut donc écrire le signal mesuré par le spectromètre comme suit :

$$S(\tau, \omega) \propto \left| \int E(t)E(t-\tau)e^{j\omega t} dt \right|^2 \quad (145)$$

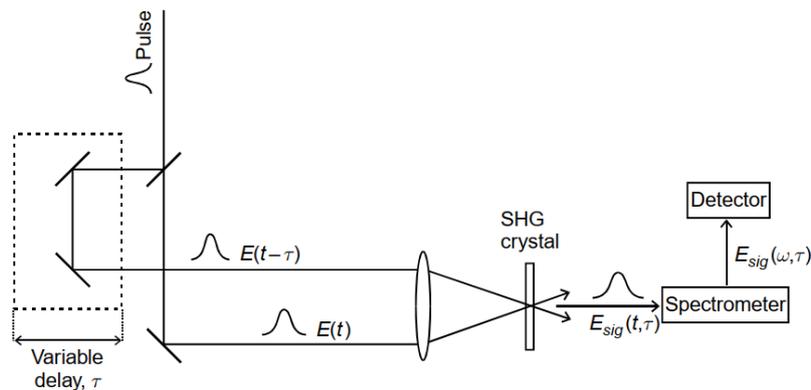


figure 56 : Dispositif optique de FROG [195].

Mesures temporelles des impulsions

Au cours de ma thèse, des mesures temporelles d'impulsion laser générées avec le Legend Elite Duo à 800 nm ont été réalisées avec un autocorrélateur monocoupe FemtoEasy (cf. figure 57). Cet autocorrélateur offre la capacité de mesurer des impulsions d'une durée de 50 fs à 1,5 ps pour des longueurs d'onde comprises entre 600 et 1000 nm.



figure 57 : Autocorrélateur mono-coup FemtoEasy.

Le dispositif présenté précédemment permet par exemple de mesurer la durée de l'impulsion pendant le temps de chauffage de la source laser. La figure 58 montre l'évolution de cette durée au cours de la journée après un allumage du laser effectué à 7h30. La mesure de la durée d'impulsion est réalisée par l'autocorrélateur FemtoEasy single-shot par prélèvement d'une très faible partie du faisceau laser en sortie du Legend (cf. figure 4-b). L'étude est réalisée au printemps lorsque la température n'est pas trop élevée (cf. figure 58-a) et en été lorsque la température est plus élevée (cf. figure 58-b). L'étude a montré qu'au printemps, la source laser met plus de temps à se stabiliser à une durée d'impulsion de ~ 100 fs, pour une température de la pièce stabilisée à $25,9^{\circ}\text{C}$. Alors qu'en été, la durée d'impulsion du laser se stabilise à ~ 100 fs plus rapidement. La durée moyenne de chauffage et de stabilisation thermique des optiques est alors de l'ordre de 3 et 5 heures. Pour réaliser des expériences avant cette stabilisation, une optimisation permanente du compresseur deviendra nécessaire et compromettrait l'analyse des mesures expérimentales.

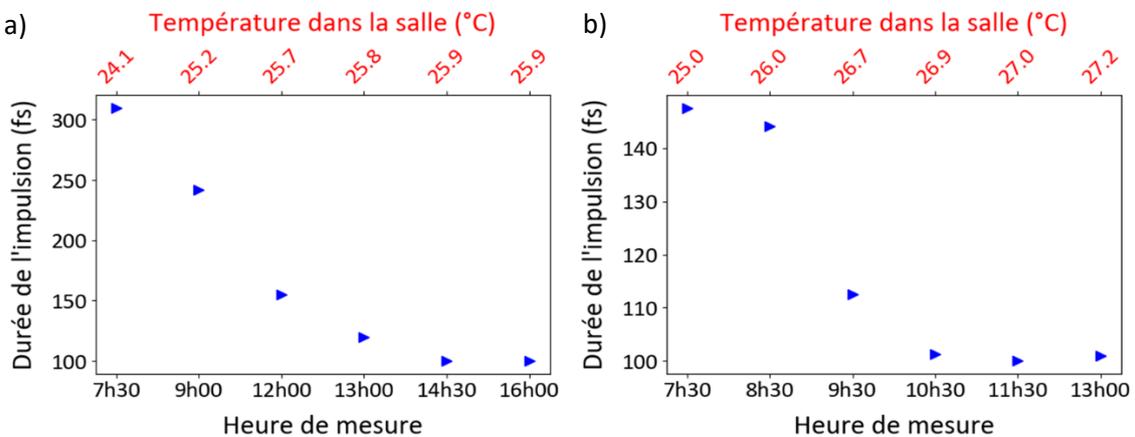


figure 58 : Variation de la durée de l'impulsion laser en sortie du Legend ; a) printemps et b) été.

3.1.2.2. Propriétés spatiales du faisceau laser

La distribution spatiale de l'énergie dans le faisceau laser en sortie de l'amplificateur joue sur l'efficacité de conversion d'énergie des cristaux non-linéaire placés dans l'OPA. La qualité du faisceau laser à 800 nm notamment, et en particulier celui utilisé dans le dernier étage de conversion de l'OPA (faisceau nommé « fresh pump ») agira directement sur la qualité du faisceau laser UV. La caractérisation spatiale du faisceau laser en sortie du Legend après le compresseur est réalisée avec un analyseur de profil (Gentec Electro-Optics – Beamage-4M-FOCUS) (cf. figure 59-a). Cet analyseur mesure la distribution spatiale de l'énergie contenue dans le faisceau laser.

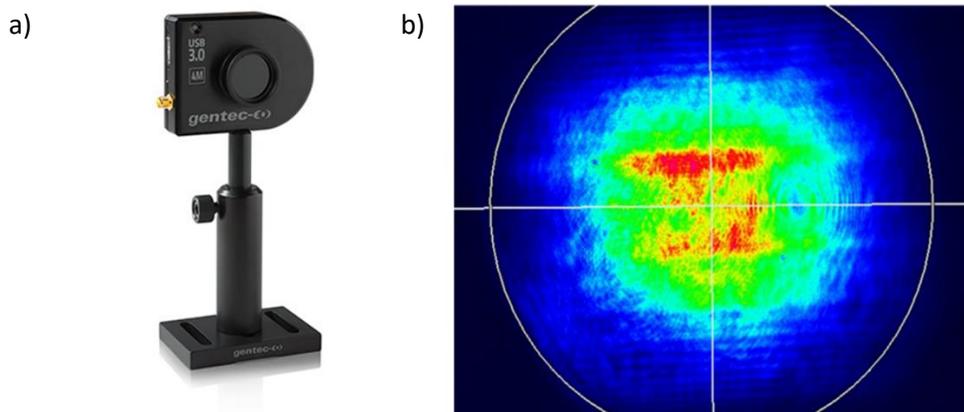


figure 59 : a) Photographie de Beam Profiler, b) Profil d'intensité du faisceau laser à 800 nm.

La figure 59-b), montre une image typique du faisceau laser à 800 nm en sortie du Legend. La distribution d'énergie obtenue est légèrement ovale et présente une largeur d'environ 7,75 mm selon la direction horizontale et de 6,7 mm dans la direction verticale. La dissymétrie observée sur ce type de faisceau laser l'éloigne d'une répartition gaussienne parfaite.

3.1.2. Amplificateur Paramétrique Optique

Les signaux de fluorescence sur NO proviennent d'une excitation laser dans le domaine UV, où les énergies des photons sont adaptées pour accéder au niveau électronique supérieur. Afin de générer des impulsions lasers dans ce domaine de longueur d'onde, la moitié de l'énergie du faisceau laser issu de la chaîne Ti : Saphir (*i. e.* 6 mJ) est prélevée et injectée dans un Amplificateur Paramétrique Optique (en anglais, Optical Parametric Amplifier « OPA »). L'OPA (Light Conversion "TOPAS Prime Plus") permet de transformer la longueur d'onde initiale de 800 nm en des longueurs d'ondes accordables entre 190 et 1600 nm.

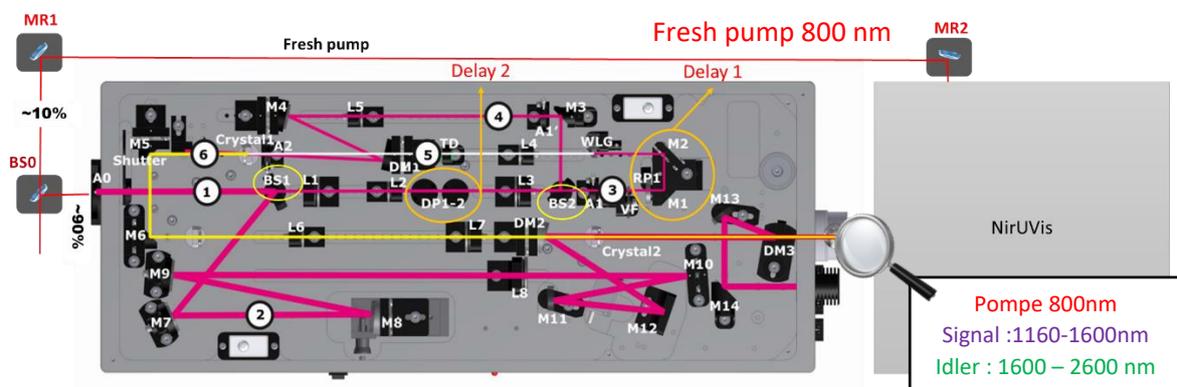


figure 60 : Présentation du système laser TOPAS Prime Plus. 1 - Faisceau de pompe d'entrée, 2 - Faisceau de pompe AP2, 3 - Faisceau de pompe WLG, 4 - Faisceau de pompe AP1, 5 - Faisceau de lumière blanche, 6 - Faisceau signal. Le détail des gammes de longueur d'onde accessibles en entrée du module DUV est indiqué

Une large partie du faisceau à 800 nm (6 mJ) est utilisé au fonctionnement du TOPAS et du module NirUVis. Cette impulsion laser est de nouveau séparée en deux faisceaux laser au moyen d'une lame séparatrice (BS0) (cf. figure 60). Le faisceau laser réfléchi à 90° (par le miroir semi-réfléchissant BS0) et contenant 90 % de l'énergie de l'impulsion laser initiale est alors injecté dans l'OPA tandis que le faisceau laser transmis, appelé « fresh pump », sera utilisé dans le dernier étage du module NirUVis afin de produire des impulsions lasers dans le domaine UV.

Le faisceau pompe pénètre dans le TOPAS au travers du diaphragme A0 pour atteindre une lame séparatrice de faisceau (BS1). BS1 réfléchira 90% du faisceau initial (utilisé comme impulsion de pompe, appelée pompe 1) et transmettra les 10% restants. Le faisceau pompe transmis par BS1 sera à nouveau divisé avec une lame séparatrice (BS2), de sorte que 80% de l'énergie soit réfléchi et 20% transmise. Le faisceau laser transmis par BS2 est utilisé pour générer un continuum de lumière blanche (WLC) par focalisation du faisceau avec une lentille à courte distance focale dans une lame de saphir. Le faisceau WLC et une autre fraction du faisceau pompe (faisceau réfléchi par BS2) sont focalisés dans le cristal 1 du préamplificateur. Les impulsions lasers sont synchronisées et superposées de manière non-colinéaire à l'intérieur du cristal non-linéaire, où l'amplification paramétrique se produit. Notons que les faisceaux de pompe et du WLC doivent se recouvrir spatialement dans le cristal 1 pour obtenir une amplification efficace. Le moteur de déplacement servant à contrôler le fonctionnement de la ligne à retard, est désigné "Delay 1" et est utilisé pour contrôler le retard optique entre l'impulsion

WLC à dérive de fréquence et le faisceau pompe dans l'étage de préamplification (AP1) afin de réaliser la superposition temporelle avec la fréquence instantanée de l'impulsion WLC à amplifier.

Le faisceau pompe réfléchi par BS1 est combiné avec le faisceau du signal issu du préamplificateur sur le miroir dichroïque (DM2). La synchronisation entre les impulsions du faisceau pompe et faisceau préamplifié est réglée avec l'étage de délai "**Delay 2**" contrôlé par ordinateur. Les deux faisceaux traversent de façon colinéaire le cristal 2 où le faisceau préamplifié est à nouveau amplifié. Après avoir effectué l'amplification paramétrique dans le cristal 2, une impulsion amplifiée nommée signal et une impulsion laser idler, de polarisation orthogonale, sont produites. Les deux faisceaux sont colinéaires après passage du cristal 2 et sont dirigés en dehors du TOPAS-Prime Plus vers le module NirUVis à l'aide du miroir dichroïque (DM3). L'impulsion signal est émise avec une longueur d'onde centrale comprise dans le domaine spectral 1160 - 1600 nm (cf. figure 61) avec une polarisation verticale (S) tandis que celle de l'idler est centrée entre 1600 et 2600 nm (cf. figure 61) avec une polarisation horizontale (P). Ainsi, la longueur d'onde du faisceau Idler est déterminée par le faisceau pompe et le faisceau signal par l'équation suivante :

$$\frac{1}{\lambda_{Idler}} = \frac{1}{\lambda_{pompe}} - \frac{1}{\lambda_{Signal}} \quad (146)$$

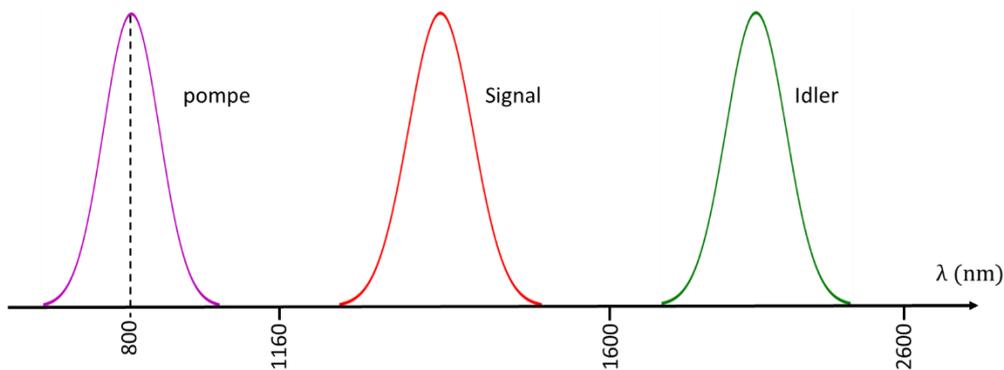


figure 61 : Arrangement des faisceaux pompe, signal et idler en longueur d'onde.

3.1.3. Cristaux non-linéaires

Les conversions en fréquences au sein de l'OPA sont réalisées dans des cristaux non-linéaires. Afin de réaliser les mixages en fréquence, des conditions angulaires, temporelles et spatiales sont nécessaires. Nous allons détailler dans les paragraphes suivants les caractéristiques principales des cristaux non-linéaires usuels et en particulier le cristal BBO qui est utilisé dans notre OPA.

Parmi les cristaux non-linéaires, les cristaux de type LBO, KDP ou BBO sont recommandés. Le cristal BBO possédant des propriétés optiques attrayantes, celui-ci sera utilisé pour effectuer les conversions utiles à nos expériences. Ce cristal BBO (Beta Barium Borate, $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$), découvert pour la première fois en 1984 par Chuangtian Chen et al [197], possède en effet une très bonne qualité optique, une résistance au flux laser très élevée et son domaine de transparence s'étend de 0,19 μm dans l'UV jusqu'à 3,5 μm dans l'infrarouge [198]. De plus, c'est un cristal biréfringent uniaxe négatif ($n_o > n_e$, où n_o et n_e sont les indices de réfraction principaux ordinaire et extraordinaire, équations (147)), possédant des structures trigonales appartenant au groupe ponctuel cristallographique 3m. Il présente une large plage d'angles pour l'accord de phase, un important coefficient de non-linéarité, un seuil de

dommage élevé et une bonne stabilité mécanique et thermique. Le BBO peut se trouver sous deux phases, la phase haute température (α) et basse température (β) avec une température de transition avoisinant 920 °C [199]. Dans le cas du BBO de symétrie 3m, les accords de phase colinéaire de type I et II sont possibles (voir figure 63). Pour illustration, son seuil de dommage est de 637 MW/cm² pour un BBO de type I, d'épaisseur 1,94 mm et pour une impulsion laser de durée égale à 8 ns à 1064 nm [199] et un seuil de 13,5 GW/cm² pour une impulsion de 1 ns à 1064 nm [200]. Avec une faisceau laser fs, le seuil de dommage d'un cristal de BBO est d'environ 1 TW/m² pour des impulsions lasers émises dans le rouge et de durée égale à 100 fs [201].

Les relations de dispersion des indices de réfraction suivant les longueurs d'onde dans le BBO traduisant les équations de Sellmeier sont données par [202] avec la longueur d'onde λ en μm pour chacun des axes:

$$n_e = \sqrt{2,3753 + \frac{0,01224}{\lambda^2 - 0,01667} - 0,01627 \lambda^2 + 0,0005716 \lambda^4 - 0,00006305 \lambda^6} \quad (147)$$

$$n_o = \sqrt{2,7359 + \frac{0,01878}{\lambda^2 - 0,01822} - 0,01471 \lambda^2 + 0,0006081 \lambda^4 - 0,00006740 \lambda^6}$$

Pour des cristaux uniaxes, la condition d'accord de phase ne dépend que de l'angle θ repérant la direction de propagation du vecteur d'onde \vec{k} par rapport à l'axe optique comme indiqué sur la figure 62.

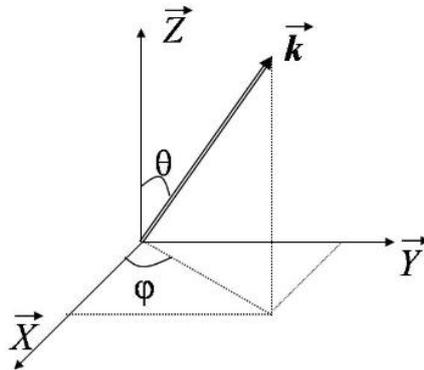


figure 62 : Repérage du vecteur d'onde \vec{k} dans le repère optique.

Cet angle d'accord de phase peut être déterminé expérimentalement ou théoriquement. Une comparaison expérimentale et théorique de l'angle d'accord de phase à 293 K pour un cristal uniaxe négatif de type 1 ($o + o \rightarrow e$) pour plusieurs longueurs d'onde est donnée dans le tableau suivant [198].

Longueurs d'ondes d'interaction [nm]	Angle d'accord mesuré [θ°]	Angle d'accord calculé [θ°]
409,6 \Rightarrow 204,8	90	89,36
532,1 \Rightarrow 266,05	47,3	48,67
1064,2 \Rightarrow 532,1	22,7	21,42

Tableau 16 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques de l'angle d'accord de phase ($T = 293$ K) pour un cristal uniaxe négatif de type 1 (SHG, $o + o \rightarrow e$)[198].

Accord de phase de type I ou II illustré pour le cas du doublage en fréquence (Second Harmonic Generation SHG en anglais)

La génération de second harmonique provient d'un processus non-linéaire d'ordre 2. Deux photons de l'onde fondamentale à la fréquence ω interagissent pour créer un photon à la fréquence double 2ω . Pour permettre la génération de ce processus, deux types de configurations d'accord de phase angulaire sont possibles : soit les deux vecteurs propres de polarisation incidents sont parallèles, dans ce cas, l'accord de phase est appelé type I ; soit ces deux vecteurs sont orthogonaux et l'accord de phase est de type II. Ces deux types sont présentés dans la figure 63.

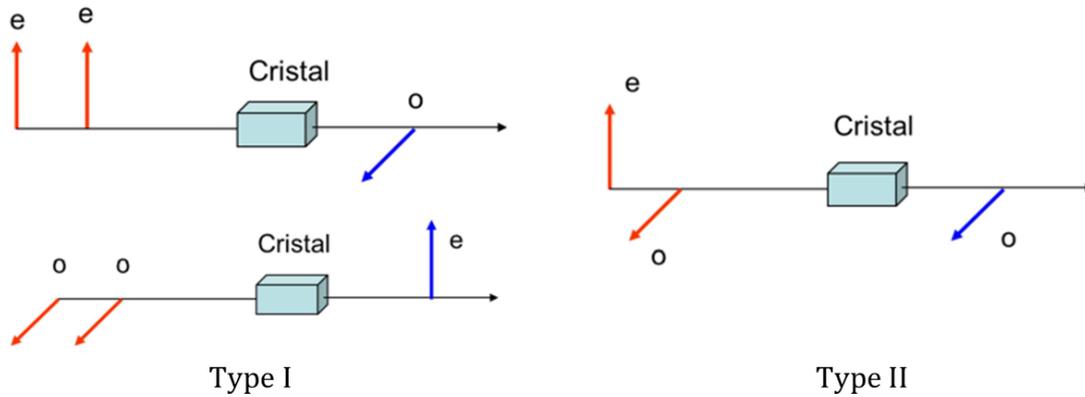


figure 63 : Schéma illustrant les conversions de Type I à gauche et Type II à droite [203].

Le rendement de conversion est défini comme le rapport entre l'intensité de l'onde de seconde harmonique générée $I_{2\omega}$ et l'intensité de l'onde fondamentale incidente I_{ω} . Ce rendement est d'autant plus important que l'efficacité de conversion du cristal est importante, que la distance d'interaction est longue et que l'intensité de l'onde fondamentale est élevée ($I_{2\omega} \propto I_{\omega}^2$).

3.1.4. Etage NirUVis

L'unité NirUVis a pour fonction d'étendre la gamme des longueurs d'onde produite par le système de conversion TOPAS Prime Plus. Il est possible d'y réaliser des mixages en fréquence au sein de cristaux de BBO, en particulier le doublage en fréquence (**SHG**) et la génération de somme de fréquence (Sum Frequency Generation - **SFG**) pour produire des longueurs d'onde dans la gamme visible, UV, et DUV (Deep UV).

Le module DUV est constitué de trois étages. Trois cristaux BBO (Beta Barium Borate, Beta-BaB₂O₄), sont utilisés pour la génération du second harmonique et de la somme de fréquences. Entre chaque étage, des séparateurs de longueur d'onde (**WS**) permettent de ne conserver que les longueurs d'onde utiles pour le mixage suivant. Chaque séparateur possède des caractéristiques de transmission en longueur d'onde centrées sur des gammes adaptées. Ces séparateurs de longueurs d'onde agissent également en fonction de la polarisation (S ou P), ce qui permet d'améliorer le contraste dans la plage spectrale où WS est utilisé. Au sein du module optique DUV, le changement et les ajustements des cristaux se font automatiquement avec un logiciel de contrôle alors que le positionnement des séparateurs en longueur d'onde est réalisé manuellement dans des logements magnétiques possédant des détrompeurs permettant un alignement parfait. En fonction de la longueur d'onde de sortie désirée, un, deux ou trois étages du module DUV sont utilisés. A titre d'exemple, la configuration utilisée dans nos expériences pour la génération de la longueur d'onde à 226 nm est schématisée sur la figure 64.

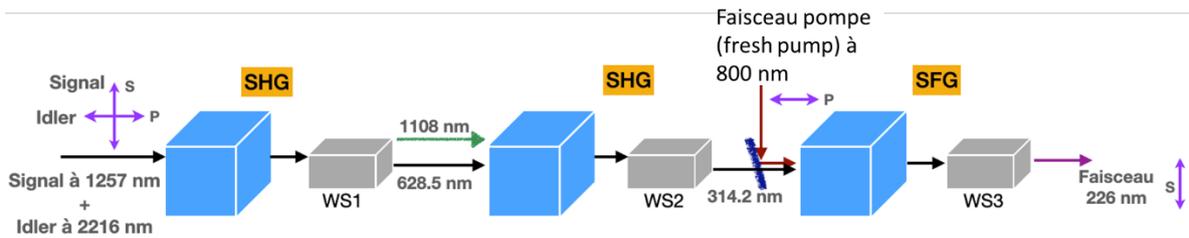


figure 64 : Configuration du NirUVis et trajet du faisceau lors d'une génération de longueur d'onde à 226 nm. S et P représentent les polarisations du faisceau à chaque position.

L'accès à la longueur d'onde de 226 nm nécessite trois étages de conversion/mélange en longueur d'onde. Tout d'abord un premier cristal réalise, un doublage de fréquence (SHG) à partir du faisceau signal à 1257 nm issu du module TOPAS. Un séparateur de longueur d'onde (WS1) laissant transmettre les longueurs d'onde comprises entre 530 et 730 nm est utilisé pour transmettre le faisceau à 628,5 nm. Dans la deuxième étape de conversion, le faisceau résultant est à nouveau doublé en fréquence pour obtenir une longueur d'onde de 314,2 nm et de nouveau, les longueurs d'onde d'intérêt sont transmises par un second séparateur WS2 (passant entre 275 et 350 nm) alors que le reste du rayonnement est réfléchi sur un bloqueur de faisceau. Enfin, dans la troisième étape, un faisceau à 226 nm est généré par somme de fréquence (SFG pour Sum Frequency Generation) réalisée avec le faisceau laser de pompe à 800 nm (fresh pump sur la figure 60 et le faisceau doublé en fréquence généré dans l'étage précédent selon :

$$\frac{1}{226} = \frac{1}{314,2} + \frac{1}{800}$$

Enfin, les longueurs d'ondes non-souhaitées générées par différence de fréquence dans ce dernier cristal sont rejetées par un troisième séparateur (WS3). L'impulsion laser de sortie à 226 nm présente une polarisation verticale. Afin d'obtenir un meilleur recouvrement temporel des faisceaux dans le dernier étage, une ligne à retard contrôlée par le logiciel du TOPAS permet l'ajustement de la superposition temporelle et au cours de l'expérience, de palier au retard éventuel induit par la modification de la distance optique de parcours des faisceaux due à la déformation mécanique des supports de miroirs de renvoi.

Pour les études reportées dans cette thèse, les schémas d'excitation de NO nécessiteront l'utilisation des longueurs d'onde 226, 235 et 248 nm pour exciter les bandes A-X(0,0), A-X(0,1) et A-X(0,2). En conséquence, les procédures pour produire ces longueurs d'onde sont alors différentes. Ces procédures sont présentées dans le Tableau 17 ainsi que les polarisations de sortie de chaque faisceau.

Longueur d'onde d'excitation (nm)	Interaction	Signal (nm)	WS1	SH (nm)	WS2	SH (nm)	WS3	SF (nm)	Polarisation
226	SFSHSHS	1257	530-730	628,5	275-350	314,25	210-230	226	S
235	SFSHSHS	1328	530-730	664	275-350	332	230-290	235	S
248	SFSHSHS	1434	530-730	717	345-420	358,5	230-290	248	S

Tableau 17 : Configurations de l'étage DUV pour la génération des longueurs d'onde à 226, 235 et 248 nm.

3.2. Transport du faisceau laser

Les expériences réalisées dans cette thèse visent à caractériser le comportement de la fluorescence de NO en régime d'excitation femtoseconde. L'analyse de l'évolution de la fluorescence en fonction de l'énergie et de la puissance crête déposée par unité de volume sondé nécessite de connaître

parfaitement le comportement du faisceau laser lors de son transport, tant en termes d'évolution énergétique que de distribution spatiale en énergie. L'objet de cette section est de détailler ces caractéristiques en considérant le transport d'un faisceau gaussien, soumis à de l'absorption dans l'air.

3.2.1. Absorption du faisceau laser lors de son transport dans l'air

En sortie du TOPAS, le faisceau laser est dirigé vers le milieu d'étude avec deux miroirs à faible dispersion chromatique et adaptés à la longueur d'onde du faisceau laser. Les caractéristiques optiques des miroirs permettent alors de conserver la durée temporelle de l'impulsion laser. Outre les coefficients de réflexion des miroirs, une absorption du faisceau laser a été constatée et mesurée lors de son transport dans l'air. Afin d'étudier ce phénomène en détail, des mesures ont été réalisées dans l'air ainsi que dans une cuve contenant différents gaz : air, azote et mélange azote/NO ensemencé avec 900 ppm de NO.

Le phénomène d'absorption à un photon dans un milieu s'interprète par la loi de Beer-Lambert. Lors de la traversée d'un milieu homogène absorbant, l'atténuation du faisceau laser suit l'équation suivante :

$$I_{\nu}(z) = I_0 \exp(-k_{\nu}z) \quad (148)$$

où k_{ν} est le coefficient d'absorption (m^{-1}). Dans cette étude, la détermination de ce paramètre est indispensable à la correction des mesures d'énergie. Par conséquent, des mesures à 226 nm ont été réalisées sur une distance de 4,7 m de transport du faisceau laser dans l'air afin de déterminer expérimentalement ce coefficient d'absorption. Sur cette distance, l'énergie du faisceau a diminué de 28%, passant de 24 μJ à 17,2 μJ . Ainsi, un coefficient d'absorption de 0,026 cm^{-1} est obtenu par un ajustement de type exponentiel des mesures expérimentales.

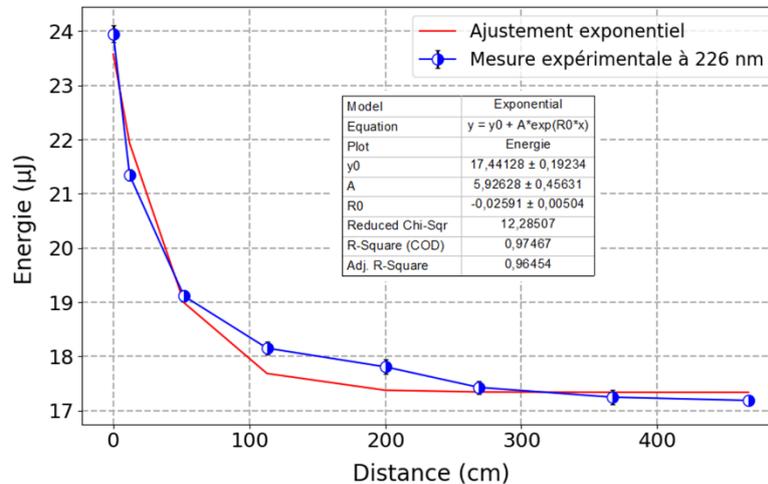


figure 65 : Mesure de l'énergie du faisceau laser à 226 nm lors de son transport dans l'air.

L'analyse de cette évolution semble indiquer une absorption moins importante lorsque l'énergie de l'impulsion atteint 17 μJ . La diminution de la puissance crête engendré par l'absorption lors des premiers mètres pourrait expliquer ce comportement. La donnée de la largeur temporelle pourrait également renseigner si un effet de dispersion dans l'air est intervenu. Cependant la caractérisation temporelle des faisceaux UV n'est pas possible.

Afin de compléter cette étude sur la détermination du coefficient d'absorption, des mesures complémentaires ont été réalisées dans une cellule permettant un trajet de 15,6 cm du faisceau dans le gaz et encadré par 2 hublots de 16 mm d'épaisseur, pour mesurer le coefficient d'absorption du faisceau laser dans de l'air synthétique sec, dans l'azote pur et dans un mélange N_2/NO . Les mesures

en énergie avant et après la cellule ont été effectuées aux trois longueurs d'onde d'étude. Ces mesures sont présentées sur la figure 66-a). Les résultats montrent une diminution des énergies en sortie de la cuve provenant de l'absorption et de la réflexion sur les interfaces d'une partie du faisceau laser par les deux hublots de la cuve. Dans le cas de l'azote, en considérant que la molécule n'absorbe pas, l'évolution du rapport d'intensité serait due à la courbe de transmission du hublot qui n'est pas identique pour les trois longueurs d'onde. En considérant des réflexions de 4% aux interfaces des hublots, la transmission optique du verre d'épaisseur 16 mm évolue de 85% à 95% entre 226 nm et 248 nm. Le rapport de l'énergie de sortie sur l'énergie d'entrée mesuré dans le mélange gazeux N_2/NO à 226 nm montre, comparativement à la mesure effectuée en azote pur, une absorption du faisceau laser plus importante liée à l'absorption par les molécules de NO.

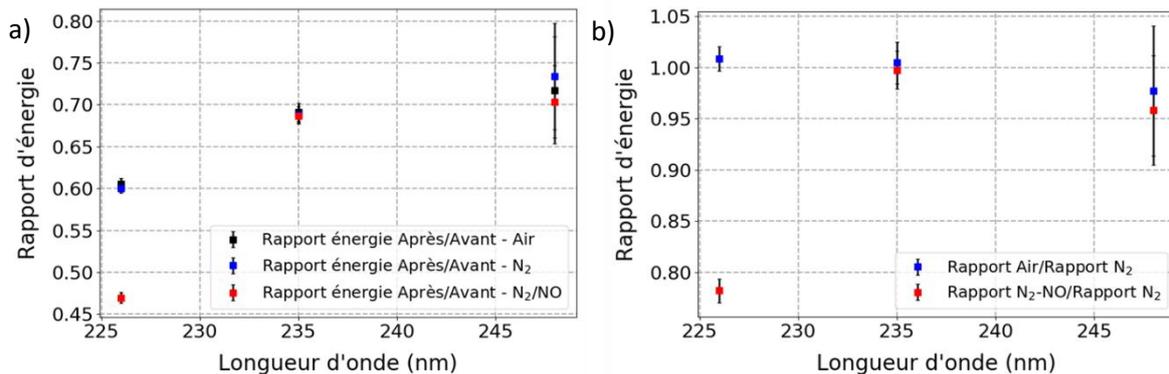


figure 66 : a) Rapport d'énergie du faisceau laser avant et après la cuve à 226, 235 et 248 nm dans l'air, N_2 et N_2/NO et b) énergies de la figure de gauche normalisées au rapport d'énergie dans l'azote afin d'éliminer l'effet des hublots de la cuve.

Afin de caractériser le coefficient d'absorption du faisceau laser par le mélange N_2/NO relativement à N_2 pur et supprimer l'effet des hublots sur le faisceau laser pour ne prendre en compte que l'effet d'absorption, les rapports d'énergie obtenus dans chaque élément gazeux (figure 66-a) sont normalisés par le rapport d'énergie obtenu dans l'écoulement d'azote. Ces résultats sont présentés sur la figure 66-b). Une réduction de l'énergie laser de 36% est ainsi mise en évidence entre la traversée de 15,6 cm d'azote pure par rapport à la même propagation dans un mélange N_2/NO . Ainsi, l'énergie laser pour un faisceau à 226 nm est fortement absorbée par les molécules de NO dans la cuve alors que l'absorption est plus négligeable à 235 et 248 nm. Le calcul du coefficient (k_v) associé à l'absorption du faisceau laser à 226 nm pour la cellule optique de 15,6 cm de long pour un mélange de N_2/NO à la pression atmosphérique donne une valeur de $k_v \approx 0,03 \text{ cm}^{-1}$, comparable à l'estimation précédente. Ce paramètre sera ensuite utilisé pour corriger l'énergie laser en chaque point de mesure dans les différents environnements de l'étude LIF de NO. En effet, les mesures ont été effectuées spécifiquement à ces trois longueurs d'onde du faisceau laser, car elles ont été utilisées ensuite pour étudier les différents schémas d'excitation de la molécule de NO.

3.2.2. Dimensions du faisceau laser pendant son transport et sa focalisation

A la sortie de l'étage NirUVis du TOPAS, le faisceau laser UV est dirigé vers le milieu d'étude avec deux miroirs (figure 50). Comme mentionné dans le chapitre 2, le signal de fluorescence dépend de la fluence laser et de l'irradiance laser. Rappelons que la fluence laser F s'exprime par une quantité d'énergie par unité de surface, (en $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$) alors que l'irradiance laser (ou la densité de puissance) I s'exprime en ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). Ces grandeurs sont définies comme suit :

$$F = \frac{\text{Energie (J)}}{\text{Surface (cm}^2\text{)}} = \frac{E}{S} [\text{J/cm}^2] \quad (149)$$

$$I = \frac{\text{Fluence (J/cm}^2\text{)}}{\text{durée de l'impulsion (s)}} = \frac{F}{\tau} [\text{J}/(\text{s.cm}^2)] \quad (150)$$

Afin d'étudier l'évolution du signal de fluorescence avec ce paramètre physique, deux méthodes ont été conçues et utilisées pendant la thèse. La première méthode consiste à modifier l'énergie du faisceau UV délivrée par la chaîne laser femtoseconde. La forte puissance crête des impulsions lasers proscrit toute utilisation de filtres optiques de type densité neutre, qui se détérioreraient rapidement par leur échauffement thermique suite à des absorptions d'énergie conséquentes. Une modulation de l'énergie des impulsions lasers a donc été effectuée dans le système TOPAS via une modification de la superposition temporelle entre les deux impulsions signal et pompe ('fresh pump') dans le dernier cristal de l'OPA (cristal positionné sur la figure 61 juste après le séparateur d'ondes (WS2)). Le délai entre les impulsions lasers est alors contrôlé par une ligne à retard micrométrique, pilotée par ordinateur. Aucune modification de la longueur d'onde du faisceau produite par cette désynchronisation temporelle n'a été observée, ce qui confirme l'optimisation de l'étage de recompression temporelle, menant à des impulsions lasers proches de la limite de Fourier.

Une seconde méthode permettant de faire varier la fluence tout en gardant l'énergie constante, consiste à déplacer le volume de mesure imagé par le système de détection de fluorescence dans la zone de focalisation produite par les lentilles convergentes utilisées (cf figure 67). En optique gaussienne, le faisceau laser varie de façon triangulaire depuis la sortie de la lentille jusqu'à une zone proche du point focal, comme le souligne la figure 67-a. Ensuite, le faisceau gaussien converge au point focal de la lentille (figure 67-b). Le point de pincement du faisceau est nommé waist en anglais et sera noté w_0 . La fluence du faisceau laser est alors modifiée le long de la propagation du faisceau laser, en raison de la modification de la section du faisceau laser, comme le montre la figure 67.

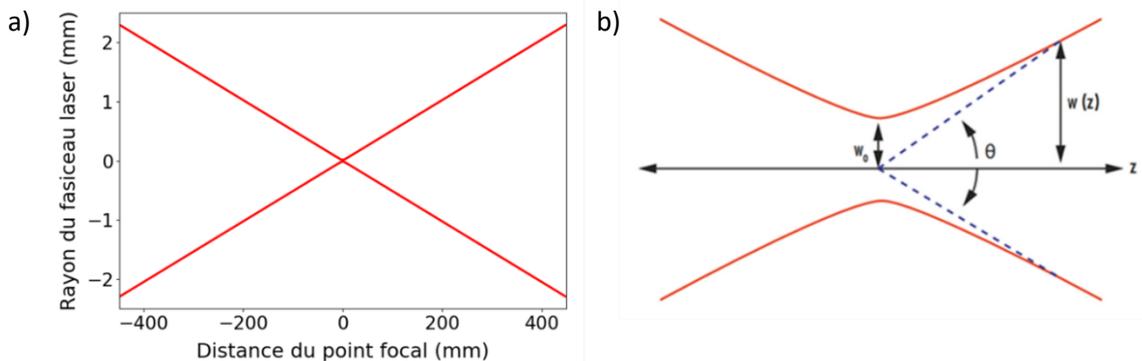


figure 67 : a) Evolution, le long de l'axe de propagation, de la dimension transverse d'un faisceau laser focalisé (lentille de 450 mm à 226 nm) et b) grandissement sur le graphique de gauche illustrant l'angle de divergence.

Le protocole expérimental pour faire varier la fluence dans le volume de mesure est alors le suivant. Etant donné que les dispositifs expérimentaux (buse d'injection, brûleur...) et le système de détection des signaux de fluorescence restent fixes, la variation de la fluence est rendue possible avec un déplacement de la lentille de focalisation du faisceau laser via l'utilisation d'une platine de déplacement micrométrique motorisé. Ce dispositif permet ainsi de déplacer le point de focalisation par rapport à la zone imagée sur l'axe de propagation du faisceau laser. Ainsi la zone imagée sur la fente du spectrographe se trouve dans le cône de focalisation du laser, éloignée du point focal. Pour une énergie de faisceau constante, la fluence dans la zone sondée est ainsi diminuée par rapport à la

configuration où le point focal est imagé. Toutefois la hauteur de la zone sondée est plus grande, ce qui implique un produit (Fluence*Volume sondé) constant et donc une émission de fluorescence constante dans le régime d'interaction linéaire.

Le calcul de la zone imagée et en particulier de sa hauteur dépend du diamètre du faisceau au cours de sa focalisation, ce qui se calcule avec les formules usuelles de l'optique Gaussienne. Toutefois, le faisceau laser expérimental n'étant pas parfaitement gaussien, celui-ci présente des distorsions par rapport à un cas idéal, ce qui nécessite la prise en compte du facteur de qualité du faisceau laser, M^2 . Un faisceau gaussien idéal posséderait un M^2 de 1, tandis que notre faisceau laser possède un $M^2 > 1$. Pour déterminer et simuler le réel diamètre du faisceau laser le long de la zone de focalisation, une formulation utilisant l'hypothèse d'une divergence constante en champ lointain est utilisée dans notre cas, et s'exprime par [204]:

$$w(z) = w_0 \left[M^4 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (151)$$

Au point focal, le diamètre du faisceau vaut, $w[0] = M^2 w_0$ où w_0 représente le rayon minimal du faisceau gaussien, qui est calculé par l'expression suivante :

$$w_0 = \frac{\lambda \times f}{\pi \times w_{\text{lentille}}} \quad (152)$$

f représente la longueur focale de la lentille et w_{lentille} le rayon du faisceau laser sur la lentille.

L'équation (151) illustre la variation du rayon du faisceau laser en fonction de distance au point focal. Pour estimer l'impact de la taille du faisceau laser au point focal en fonction du facteur de qualité, plusieurs tracés sont reportés sur la figure 68. Les évolutions théoriques ont été réalisées pour une des lentilles utilisées pendant les expériences, à savoir une distance focale de 448 mm et une longueur d'onde de 226 nm. De même, la taille du faisceau laser sur la lentille w_{lentille} est celle mesurée expérimentalement, i.e. 2,45 mm. Si l'allure générale de la zone de focalisation ainsi que l'angle de focalisation reste peu impactés (cf. figure 68-a), la taille du faisceau dans la zone de Rayleigh (zone définie par la distance sur l'axe pour laquelle une augmentation de diamètre maximale d'un facteur $\sqrt{2}$ par rapport au diamètre au point focal est observé) varie avec la valeur du M^2 (cf. figure 68-b). En effet, près du point focal, i.e. dans une zone comprise entre -20 mm et +20 mm du point focal, le diamètre du faisceau augmente avec M^2 . Par conséquent, la valeur de la fluence laser augmentera lorsque M^2 diminuera.

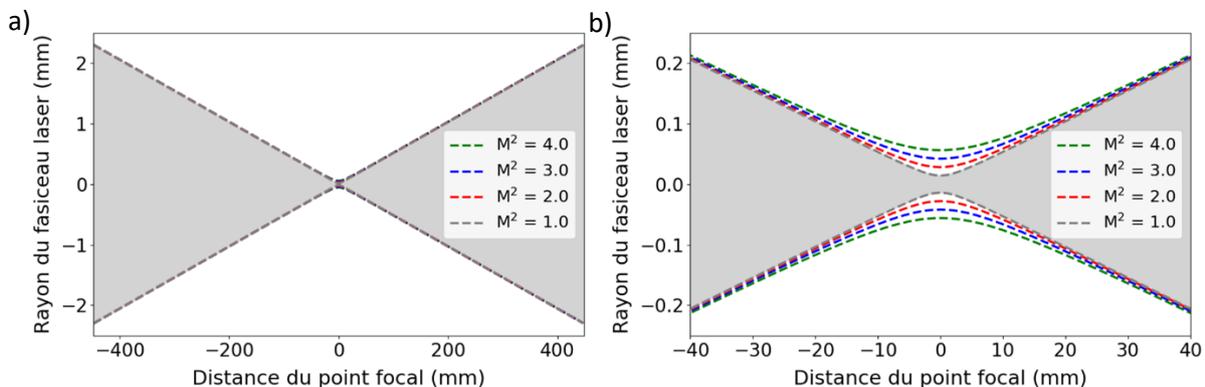


figure 68 : Illustration de l'impact de M^2 sur la focalisation du faisceau laser, a) pour des grandes distances au point focal, b) pour des petites distances au point focal.

Comme mentionné ci-dessus, les évolutions des dimensions du volume de mesure avec la position de la lentille nécessitent une détermination du M^2 du faisceau laser lors de sa focalisation par les lentilles utilisées. Ainsi, trois méthodes ont été utilisées pour obtenir le plus précisément possible la valeur du M^2 en fonction de la distance focale de la lentille.

Pour cela, une feuille d'aluminium de 20 μm d'épaisseur a été positionnée au point focal. L'énergie apporté par les impulsions laser au point focal provoque alors une perforation de la feuille d'aluminium et la formation d'un trou dont le diamètre est ensuite mesuré au microscope. La détermination exacte du point focal étant imprécise, plusieurs mesures ont été réalisées pour différentes positions de la feuille d'aluminium le long de l'axe de propagation du faisceau laser. Le diamètre minimum mesuré est alors considéré être celui de la perforation réalisée au waist du faisceau laser. Avec cette méthode, le diamètre minimum mesuré au point focal d'une lentille de 448 mm de focale était de 80 μm . Ainsi, le facteur de qualité du faisceau laser, M^2 , représentant le rapport entre le diamètre du faisceau laser trouvé expérimentalement et le diamètre du faisceau gaussien estimé par cette méthode est de 3,1. L'inconvénient de cette première méthode est que la fluence élevée du faisceau laser au point focal peut accroître la taille de la perforation par des effets thermomécaniques et par conséquent augmenter artificiellement le diamètre du faisceau laser.

La seconde méthode consiste à placer une lame de rasoir au niveau du point focal et un puissance-mètre en aval de la lame. La mesure consiste alors à mesurer l'énergie du faisceau lors du déplacement radial progressif de la lame vis-à-vis du point focal. Un déplacement vertical est effectué à l'aide d'une platine de déplacement micrométrique selon la direction y (cf. figure 69 et 69). La procédure utilisée consiste dans un premier temps à placer la lame de manière à bloquer le faisceau laser. Ensuite, la lame est déplacée verticalement vers le bas. Les relevés de l'énergie sur le puissance-mètre en fonction de la position de la lame sont alors effectués. L'analyse de la variation de l'énergie vis-à-vis de la position de la lame donne alors le diamètre du faisceau laser.



figure 69 : Photographie du support de la lame de rasoir.

Cette étude a été réalisée à différentes positions autour du point focal (cf. figure 70) en déplaçant la lame le long de la direction z (cf. figure 69) de manière à obtenir précisément la position z où la taille du faisceau laser est minimale. Avec cette méthode, en utilisant la lentille utilisée dans la première méthode, le diamètre minimal mesuré au point focal était de 60 μm , entraînant une valeur de M^2 de 2,33.

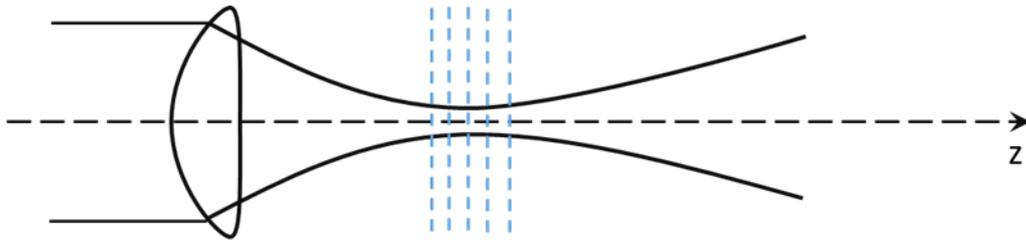


figure 70 : Mesures multiples effectuées afin de déterminer le rayon minimal du faisceau laser.

Après avoir obtenu deux valeurs différentes de M^2 avec les deux premières méthodes, une dernière méthode a été utilisée pour entériner la valeur estimée de M^2 . Cette méthode, illustrée sur la figure 71, consiste à utiliser un diaphragme placé sur deux platines de déplacement micrométrique et un puissance-mètre. Le rôle de ces deux platines de déplacement revient à déplacer précisément le diaphragme horizontalement et verticalement. Tout d'abord, la mesure de l'énergie sans diaphragme est effectuée avec le puissance-mètre positionné après le point focal de la lentille. Ensuite, le diaphragme est positionné à la hauteur du passage du faisceau laser en diminuant l'énergie du faisceau laser afin de ne pas détériorer le diaphragme. Les positions horizontale et verticale du diaphragme sont ensuite déplacées avec les platines de déplacement dans les deux directions afin d'obtenir l'énergie maximale sortant par le diaphragme.

Cette étude a été réalisée pour les trois lentilles utilisées expérimentalement (lentilles de 448, 225 et 134 mm). Pour chaque lentille, plusieurs diaphragmes de diamètre compris entre 15 et 75 μm sont utilisés. Pour la lentille de focale de 448 mm correspond un diamètre de faisceau au point focal de 50 μm et une transmission d'énergie de 98%. Pour les lentilles de 225 et 134 mm de distance focale, des diamètres de 25 et 15 μm ont été obtenus respectivement. Avec ce jeu de données, la valeur de M^2 obtenue pour les trois lentilles est égale à 1,95.

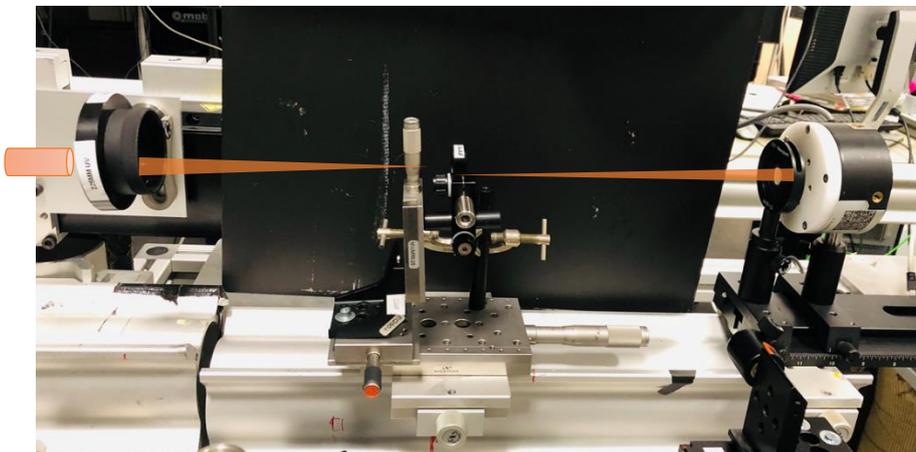


figure 71 : Photographie illustrant la méthode du diaphragme.

A la conclusion de ces mesures, le facteur de qualité du faisceau laser provenant du système de conversion NirUVIS du TOPAS au volume de mesure est égal à $M^2 \approx 2$. La valeur du diamètre du faisceau laser ainsi que sa fluence en tout point de la zone de focalisation peuvent alors être estimés avec une erreur réduite.

Détermination des distances focales aux longueurs d'ondes UV pour les trois lentilles utilisées

Les calculs précédents concernant la propagation du faisceau Gaussien font appels aux distances focales des lentilles. Afin de déterminer les distances focales des trois lentilles utilisées

expérimentalement, les déterminations expérimentales sont comparées à des simulations théoriques. Ainsi, pour une lentille bi-convexe de distance focale f , la distance focale peut être calculée avec l'équation suivante [205] ;

$$\frac{1}{f(\lambda)} = (n(\lambda) - 1) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} + \frac{(n(\lambda) - 1)d}{n(\lambda) R_1 R_2} \right) \quad (153)$$

$n(\lambda)$ est l'indice de réfraction du matériau de la lentille à la longueur d'onde considérée, R_1 et R_2 sont les rayons de courbures des surfaces de la lentille, et $d > 0$ est l'épaisseur de la lentille. R_1 et R_2 sont des données constructeur.

Pour la lentille plano-convexe de focale 250 mm (Newport) référencée pour une longueur d'onde de 532 nm, le calcul a été réalisée. Le matériau de la lentille est de type « Fused Silica » avec un indice de réfraction de la lentille $n(226 \text{ nm}) = 1,523$ [206]. La distance focale calculée avec les données rayons de courbures et épaisseur fournies par le constructeur est alors de 220 mm, contre $222 \pm 1 \text{ mm}$ mesurée expérimentalement. De même, les distances focales calculées pour les deux autres lentilles sont de 132 et 440 mm contre $134 \pm 1 \text{ mm}$ et $448 \pm 1 \text{ mm}$ mesurées expérimentalement à la longueur d'onde de 226 nm.

3.3. Dispositifs expérimentaux

Les mesures de fluorescence de NO en régime femtoseconde ont été réalisées dans plusieurs milieux d'étude dans le but d'analyser les dépendances de la pression, température et fluence sur le signal de fluorescence. Tout d'abord, l'étude a été réalisée dans un écoulement inerte de NO/N_2 issu d'une buse à pression atmosphérique et à température ambiante, puis dans une cuve d'analyse permettant de faire varier la pression jusqu'à 20 bar et la température jusqu'à 900 K. En complément de ces études, le comportement des signaux de fluorescence en conditions de haute température (flamme) a été également étudié.

3.3.1. Ecoulement gazeux non réactif

Dans le cadre de ces études, des mesures de fluorescence sont réalisées dans des écoulements gazeux où la composition des espèces chimiques est constante afin d'étudier uniquement la dépendance de la fluence et de la longueur d'onde d'excitation sur le spectre d'émission de fluorescence. Ce dispositif expérimental est présenté sur la figure 72. Il est constitué d'une buse de 7,1 mm de diamètre intérieur servant à injecter un jet gazeux de N_2 ensemencé avec 900 ppm de NO dans l'air ambiant. Le débit de fluide fixé à 2 L/min dans la buse permet d'obtenir un jet laminaire avec un nombre de Reynolds de $R_e \approx 400$. Ce dispositif expérimental est placé sous un hotte aspirante afin d'éjecter le mélange NO/N_2 à l'extérieur du laboratoire et d'éviter toute accumulation de NO dans le laboratoire.

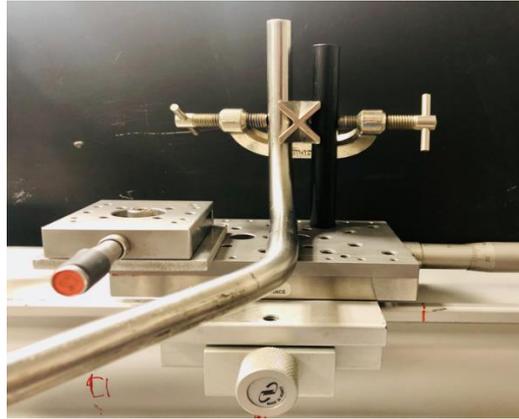


figure 72 : Installation expérimentale servant à injecter le mélange NO/N_2 dans l'air ambiant

3.3.2. Brûleur McKenna

Afin de quantifier l'effet des hautes températures sur les signaux de fluorescence, un brûleur McKenna permettant de produire une flamme plate stabilisée sur un poreux et d'obtenir dans les gaz brûlés une température et concentration d'espèces homogènes. Ce type de brûleur présenté sur la figure 73 est largement utilisé pour toute expérience d'étalonnage de diagnostics de mesure.

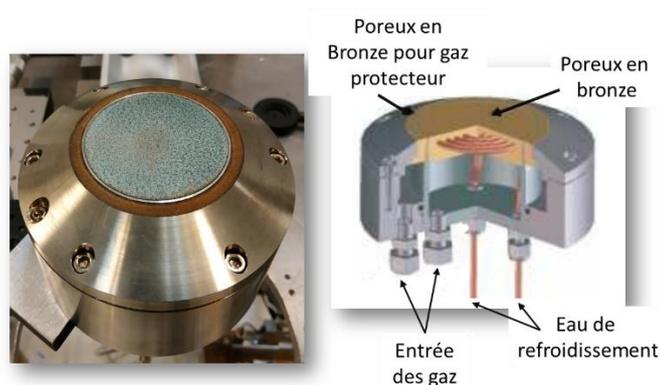


figure 73 : Brûleur à flamme plate (Brûleur McKenna).

Ce brûleur se compose d'un poreux en bronze de 6 cm de diamètre. Ce système permet d'injecter un prémélange gazeux combustible/comburant avec une distribution de vitesse constante en tout point du brûleur et de pouvoir ainsi développer une flamme dont les propriétés varient uniquement selon la distance au poreux. Le poreux est refroidi et stabilisé en température par une circulation d'eau interne. Le poreux est également entouré d'une bride circulaire en poreux (bronze). Un écoulement d'azote est injecté dans cette couronne afin d'isoler la flamme de rentrées d'air venant de l'extérieur. Un prémélange gazeux H_2/air ,ensemencé ou non par un mélange gazeux N_2/NO alimente le poreux central et permet de produire une flamme plate stabilisée au-dessus du poreux. Le contrôle des débits gazeux est réalisé au moyen de débitmètres massiques Bronkhorst pilotés par un logiciel Labview développé pendant la thèse. Un premier débitmètre régule le débit d'hydrogène, un second régule le débit de l'oxygène et un troisième régule le débit de N_2 ensemencé avec 900 ppm de NO servant à réaliser le dopage de la flamme avec du NO . Pour réaliser des mesures quantitatives et connaître précisément la concentration locale de NO injecté dans la flamme, les trois débitmètres ont été étalonnés avec un débitmètre de référence avant toute réalisation des expériences.

3.3.3. Cellule d'analyse optique haute-pression/haute-température

La cellule d'analyse haute-pression haute-température (HP/HT) est présentée sur la figure 74. Cette cellule a été conçue à l'origine pour réaliser des mesures LIF sur des traceurs de type cétone et aromatique dans un environnement à pression et température contrôlées [207]. Elle permet d'atteindre des conditions opératoires de 20 bar et une température interne maximale de 900 K.

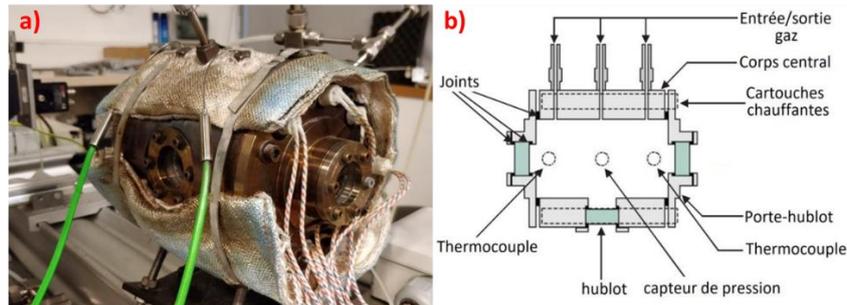


figure 74 : a) Cellule d'analyse haute-pression/haute-température et b) coupe transversale

Le corps central de la cellule est constitué d'un tube en acier inoxydable de longueur 130 mm et de diamètres interne et externe de 80 mm et de 138 mm respectivement. L'objectif est de reconstituer, ou du moins d'approcher, les conditions thermodynamiques température et pression rencontrées en sortie d'un compresseur de chambre de combustion aéronautique, tout en contrôlant précisément la composition chimique du milieu et de pouvoir réaliser en son sein une analyse optique des propriétés des fluides étudiés.

Deux couronnes métalliques en acier inoxydable servant de « porte-hublot » sont fixés à chaque extrémité du tube, l'étanchéité entre les différents éléments étant assurée par des joints en graphite (*Lattygraf EFI*) d'épaisseur 1mm. La cellule d'essai est équipée de trois hublots optiques en silice UV (*Acal BFI, KRF Corning 7980*) de diamètre 35 mm et d'épaisseur 16 mm permettant un transport du faisceau laser UV dans l'enceinte ainsi que des mesures par absorption et de fluorescence. La distance entre la face interne des deux hublots placés de part et d'autre de l'enceinte et autorisant le passage du faisceau laser, est égale à 156 mm et le volume total de la cellule d'essai est de 750 cm³.

Ce système d'essai muni de sept cartouches chauffantes (*Vulstar*) encastrées dans le corps central permet d'atteindre une température du fluide gazeux de 900 K. Ces cartouches ont un diamètre de 16 mm, une longueur de 130 mm et apportent une puissance totale de 800 W. Elles sont alimentées par une unité de puissance contrôlée par un régulateur de température PID. La température est contrôlée par deux thermocouples (précision de 0,1%). Le premier thermocouple placé au centre de l'enceinte assure le fonctionnement du contrôleur en mesurant la température du volume du fluide gazeux à une distance de 1 cm de la surface interne du corps central. Le rôle du deuxième thermocouple placé dans le corps métallique de l'enceinte sert à assister au contrôle du système de régulation.

La cellule est également équipée d'un transmetteur de pression statique piézo-résistif haute température (*Keller type PA-23SY* d'une précision de 0,25 % pour la gamme de pression 0 - 20 bar) installé à l'extrémité d'une conduite fixée sur le corps de l'enceinte. Sa plage de fonctionnement en pression est comprise entre 0 et 20 bar, et sa température maximale de fonctionnement est de 373 K. L'affichage digital des signaux de mesure permet une lecture de la température avec une précision de 1 K et de 0,089 bar pour la pression.

3.3. Détection du signal de fluorescence

La détection du signal de fluorescence est réalisée avec un spectrographe Isoplane *Schmidt-Czerny-Turner* (SCT 320) commercialisée par Princeton Instruments et couplé à une caméra emCCD (*Princeton Instruments, ProEM 1600²*) comme le montre la figure 75. Ce spectrographe est équipé de trois réseaux de diffraction installés sur une tourelle rotative (la description des réseaux se trouve dans l'annexe C). Les réseaux utilisés sont respectivement de 300, 1200, et 1800 traits/mm. Le réseau de 1800 traits/mm est blazé à 500 nm, et les deux autres réseaux sont blazés à 300 nm. Le réseau de 300 lignes/mm est utilisé pour l'acquisition large bande des spectres de fluorescence de NO entre 200 et 456 nm. Avec un réseau de 300 traits/mm, les 1600 pixels de la caméra correspondent alors à un domaine spectral de 256 nm de large, ce qui représente une résolution spectrale de 0,16 nm/pixel.

Après dispersion par le réseau, le signal de fluorescence est enregistré sur une caméra CCD. La matrice de la caméra est carrée et est constituée de 1600×1600 pixels². Le taux d'acquisition du système de détection est égal à 1 kHz, ce qui correspond à la fréquence de répétition des impulsions lasers femtosecondes produites par notre source laser avec laquelle la caméra est synchronisée. Le spectrographe et la caméra emCCD sont contrôlés avec le logiciel LightField (Princeton Instruments).

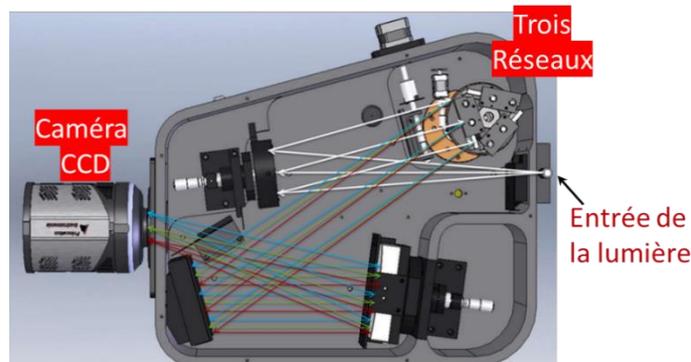


figure 75 : Spectrographe Schmidt-Czerny-Turner (SCT).

La caméra est refroidie par effet Peltier à -60°C pour réduire le bruit électronique. A cette température, la ligne de base de ce bruit électronique avoisine les 600 coups sur la matrice. Ce signal est systématiquement soustrait au signal de fluorescence lors de l'analyse des spectres. La fente d'entrée du spectrographe est ouverte à $100\ \mu\text{m}$. Cette ouverture est restée constante pour l'ensemble des mesures et a été sélectionnée pour optimiser le couplage intensité des spectres de fluorescence/résolution spectrale.

L'étalonnage du spectrographe en longueur d'onde a été réalisé avec un module IntelliCal (Princeton Instrument). Ce module est équipé d'une lampe Hg/Ne émettant un spectre de raies entre 200 et 500 nm. Afin de valider l'étalonnage obtenu avec le module IntelliCal, une comparaison des spectres expérimentaux enregistrés avec le réseau de 300 traits/mm dans le domaine spectral 200 - 700 nm avec le spectre théorique de la lampe a été réalisée. Une différence de 0,1 nm a été constatée entre les pics de la signature spectrale d'étalonnage et ceux du spectre théorique. Finalement, l'étalonnage en intensité a également été réalisé avec un module Intellical dédié à ce type de mesure. Prenant en compte la réponse spectrale de la lentille de collection des signaux de fluorescence, il est alors possible d'obtenir la fonction d'appareil du système de détection.

La réponse spectrale en intensité de la chaîne de détection du signal de fluorescence (lentille + spectrographe + caméra) est obtenue par le rapport des spectres mesurés et théoriques fournis par le constructeur. En conséquence, la réponse instrumentale est présentée sur la figure 76.

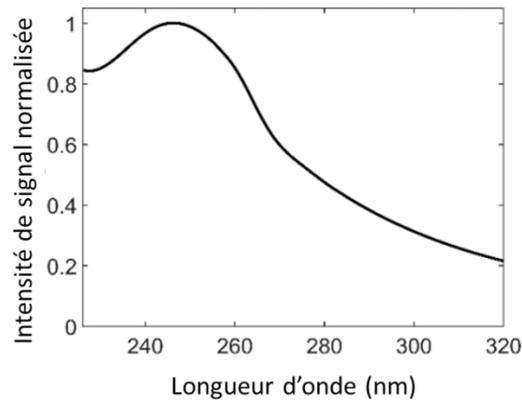


figure 76 : Réponse spectrale de la chaîne de détection du signal de fluorescence entre 226 et 320 nm.

De plus, la caméra emCCD est dotée d'un gain électronique qui permet d'amplifier le signal de fluorescence sans augmenter le bruit de la caméra. Le rapport signal/bruit est ainsi grandement amélioré. L'effet du gain de la caméra sur le signal est illustré sur la figure 77. Le signal augmente de manière exponentielle avec le gain de la caméra entre 1 et 40 (cf. figure 77-b). Puis, pour des gains compris entre 40 et 180, la quantité de signal varie linéairement avec le gain.

Ces variations du signal de fluorescence avec le gain ont été confirmées et vérifiées lors des études de fluorescence réalisées durant cette thèse.

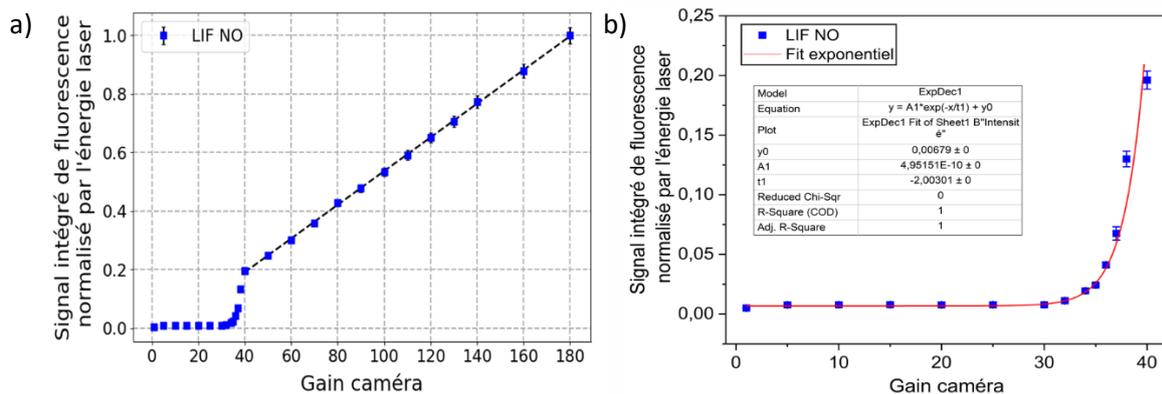


figure 77 : a) effet du gain de la caméra sur l'intensité du signal de fluorescence entre 1 et 180 et b) ajustement exponentiel des mesures comprises dans une gamme de gain 1 - 40.

Dans le cas d'un faisceau laser non focalisé, le diamètre du faisceau laser est égal à 4,9 mm, mais la hauteur de la fente du spectrographe ne permet pas de collecter l'intégralité du signal de fluorescence sur la caméra emCCD. À cette fin, des mesures de fluorescence en fonction du diamètre du faisceau laser ont été effectuées (cf. figure 78). Le diamètre du faisceau laser est modifié avec un Iris et est mesuré avec précision au pied à coulisse.

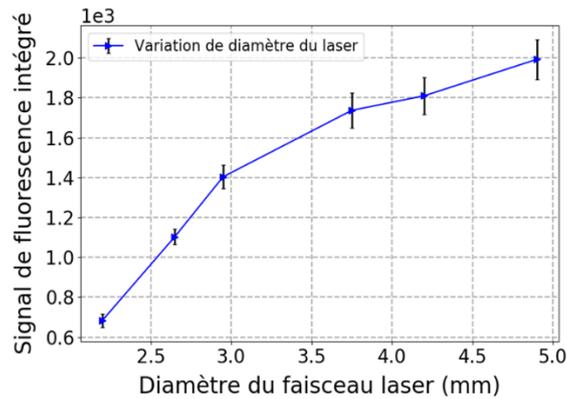


figure 78 : Évolution du signal de fluorescence intégré en fonction du diamètre de faisceau laser.

Une variation linéaire du signal de fluorescence jusqu'à un diamètre d'iris de 3 mm est alors observée. Au-delà, le signal de fluorescence recueilli sur la caméra commence à s'éloigner du régime linéaire. Ceci provient du fait que les bords de la zone d'interaction du milieu avec le faisceau laser imagée par le spectrographe ne sont pas entièrement détectés sur la hauteur de la matrice de pixels de la caméra. Pour les expériences de variation du signal de fluorescence avec la fluence, il sera alors admis que le signal de fluorescence collecté dans le milieu avec un faisceau laser non focalisé sur la caméra correspondra au signal recueilli avec un iris de 3 mm et multiplié ensuite par le facteur $2/1.4$, qui correspond au ratio des valeurs du signal de fluorescence obtenues pour les diamètres 4,9 et 3 mm.

3.4. Conclusion

Les éléments du dispositif expérimental utilisé durant ma thèse ainsi que leurs modes de fonctionnement ont été présentés. Les paramètres importants permettant ensuite d'analyser et de corriger les signaux de mesures ont été recensés. Les contributions à l'excitation telles que la variation de l'énergie et des dimensions du faisceau laser ainsi que son absorption lors de son transport dans l'air avant focalisation au volume de mesure ont été quantifiées. De même, les réponses spectrales et en intensité du système de détection ont été déterminées.

Chapitre 4 - Spectroscopie LIF de la molécule NO

Durant la thèse, un modèle de fluorescence prenant en compte N niveaux énergétiques pour la molécule de monoxyde d'azote (NO) et décrivant les phénomènes physiques responsables du processus de fluorescence induite par laser a été développé (cf. Chapitre 2). Ce programme présente l'avantage de pouvoir reproduire les comportements connus dans le régime d'excitation nanoseconde afin de valider le code avec les données issues de la littérature, comme nous le verrons dans la première partie de ce chapitre. Des exemples numériques issus de ce programme permettent d'illustrer le comportement du spectre LIF pour différents paramètres thermodynamiques (pression et température). Ensuite les interactions seront ré-évaluées dans le régime fs à la lumière des spectres expérimentaux, ce qui fera l'objet de la seconde partie de ce chapitre, qui présentera ainsi les résultats majeurs obtenus durant la thèse. Dans cette seconde partie de chapitre, trois schémas d'excitation de la molécule NO à un photon seront analysés. Les spectres expérimentaux issus des excitations des transitions vibrationnelles (0,0), (0,1) et (0,2) respectivement aux longueurs d'onde 226, 235 et 248 nm ont été enregistrées à température ambiante ainsi qu'en flamme. L'objectif de ce travail est ici de mener une étude inédite en régime d'impulsion femtoseconde du comportement spectral du signal LIF. En effet, les puissances crêtes importantes associées aux caractéristiques temporelles et spectrales des impulsions excitatrices nécessitent une étude méthodique afin de s'assurer de la qualité des résultats produits. En particulier, nous verrons que le comportement en énergie, ou plus exactement en fluence, n'est pas linéaire sur toute la gamme d'énergies accessible avec la source dont nous disposons. Des comportements spectraux intéressants seront mis en lumière et des pistes d'explications seront avancées et étayées afin de comprendre les mécanismes mis en jeu, il s'agira de transferts d'énergies entre les niveaux de la molécule NO, mais également avec d'autres molécules du bain moléculaire sondé. Ce dernier point est d'importance lors de mesures réalisées en flamme car il permettra d'apporter plus d'informations quantitatives sur les propriétés de la flamme.

4.1. Modélisation des spectres LIF de NO en régime ns

4.1.1. Introduction

Afin de mieux cerner les étapes de la modélisation et de la simulation des spectres de LIF, observons en premier lieu un résultat attendu ; un spectre théorique de fluorescence est présenté sur la figure 79-a) avec une bonne résolution spectrale (le pas de calcul étant égal à 0,01 nm). Le spectre montre plusieurs ensembles de raies spectrales, regroupées par bande vibrationnelle et correspondant à chaque transition d'émission de fluorescence permises pour la molécule de NO. Chaque ensemble de raies correspond à des transitions rovibrationnelles qui s'effectuent entre deux niveaux vibrationnels distincts. Un diagramme de Jablonski simplifié, présenté en figure 79-b), compare l'excitation avec un faisceau laser nanoseconde (ns) et femtoseconde (fs). Sur ce schéma, l'émission est schématisée par des flèches descendantes correspondant à des émissions radiatives associées aux bandes vibrationnelles ($v'=0$ vers $v''=0, 1, 2, \dots$) et ($v'=1$ vers $v''=0, 1, 2, \dots$). La simulation présentée ici a été réalisée pour une excitation à la longueur d'onde de 226 nm. Le spectre du laser d'excitation est reporté en figure 79-c).

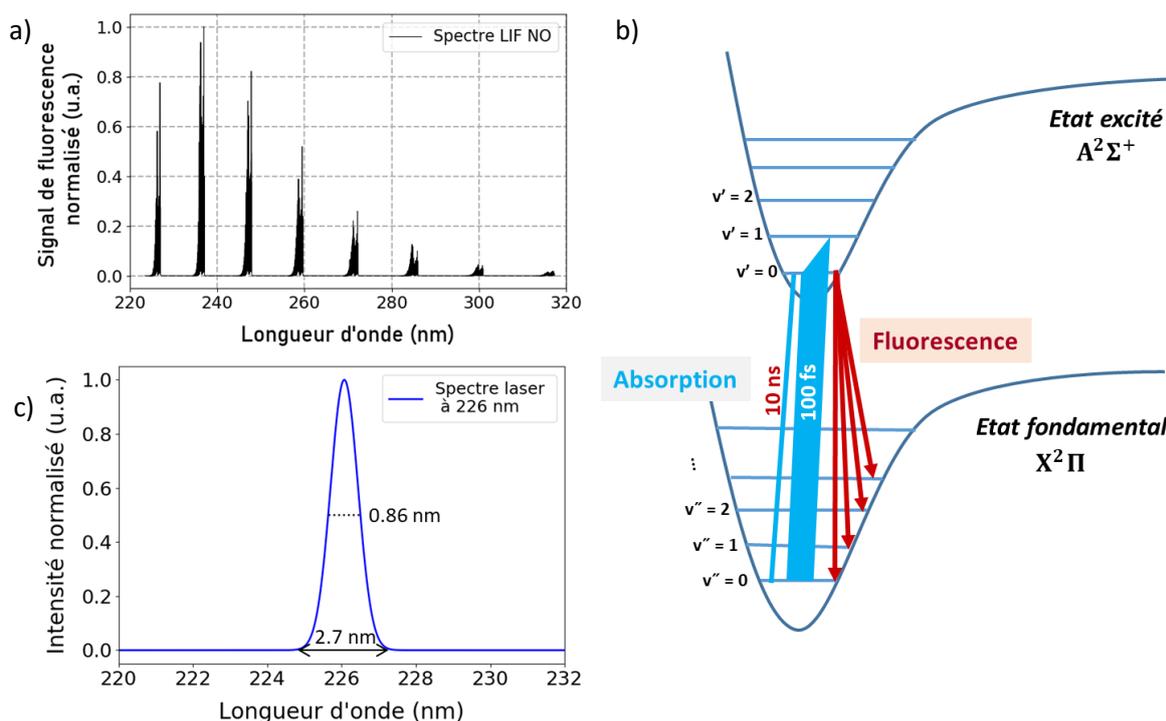


figure 79 : a) Spectre de fluorescence de NO simulé à 300 K et 1 bar, b) diagramme de Jablonski simplifié de NO indiquant l'étape d'absorption avec un faisceau laser ns et fs ainsi que l'étape d'émission et c) un spectre du laser d'excitation centré à 226 nm à 100 fs.

La méthodologie de calcul des spectres de fluorescence qui a été développée pour aboutir au spectre ci-dessus est détaillée dans la partie suivante. L'intensité et la largeur spectrale du laser employées y sont prises en compte. Les positions de chaque raie d'émission, la forme de raie et l'intensité de chaque raie sont modélisées. De plus, les dépendances de ces caractéristiques à la température et la pression sont également introduites, afin de prendre en compte la diversité des milieux étudiés dans ces simulations.

4.1.2. Outils de simulation des spectres NO

Le premier objectif de la modélisation a été de produire des spectres LIF de NO excité en régime nanoseconde, pour les transitions de la bande A – X et dans des conditions de température et pression standards, mais également dans des conditions (T, P) représentatives de l'environnement d'une combustion. Ce développement s'est appuyé sur une recherche bibliographique servant à déterminer les transitions adaptées à la détection de NO. Comme précisé dans le chapitre 2, les niveaux d'énergies de la molécule NO pour l'état électronique fondamental X²Π et le premier état électronique excité A²Σ⁺ sont considérés dans cette thèse. De même, le modèle de fluorescence à N niveaux utilisé pour représenter la multitude d'états d'énergie de la molécule impliqués dans les phénomènes d'absorption et d'émission est retenue.

Le code de simulation développé durant cette thèse a été réalisé dans le langage de programmation Python et permet de simuler des spectres d'excitation ainsi que des spectres d'émission de

fluorescence. Le spectre de fluorescence est calculé dans l'intervalle spectral couvrant le domaine spectral 220 - 330 nm. Le spectre d'excitation consiste à balayer la longueur d'onde du laser tout en maintenant fixe la largeur de bande de détection de la fluorescence. Les différents paramètres thermodynamiques et environnementaux permettant l'obtention des spectres de fluorescence et d'excitation sont pris en compte dans le code numérique. Ces paramètres sont la température T en [K], la pression P en [atm], la composition du mélange gazeux du milieu, la longueur d'onde d'excitation laser en [nm], la largeur spectrale pour une forme supposée gaussienne du laser en [cm^{-1}], ou encore le spectre mesuré de l'impulsion laser et enfin les limites spectrales du spectre de fluorescence et la résolution souhaitée.

La procédure numérique mise en place pour le calcul des spectres de fluorescence de NO est décrite sous forme d'organigramme en figure 80. Les entrées de chaque étape sont indiquées dans les carrés bleus à gauche.

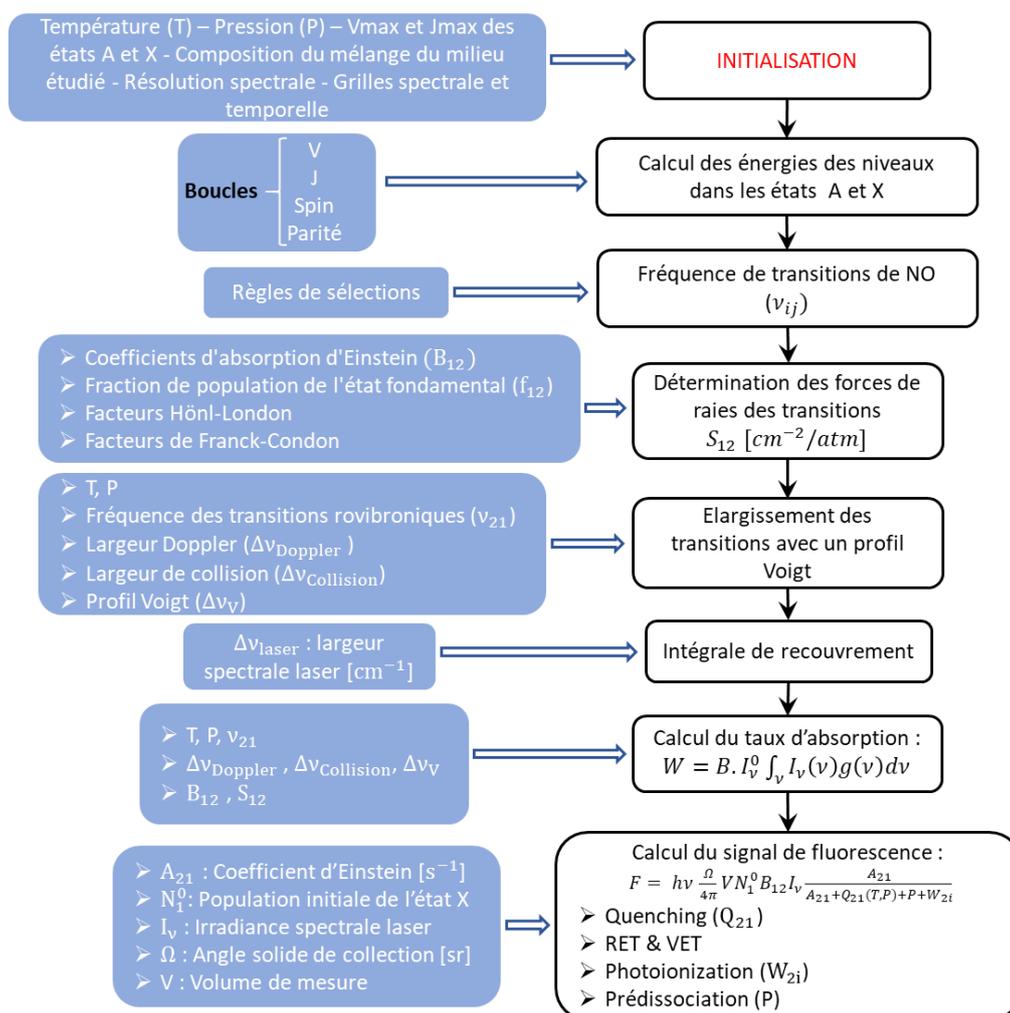


figure 80 : Diagramme schématisant les étapes du code de calcul des spectres de fluorescence de NO.

Le codage de l'ensemble des étapes présentées ci-dessus mène à l'obtention d'un spectre d'absorption, puis au spectre de fluorescence.

En complément du chapitre 2, les parties suivantes visent à détailler les processus présentés en figure 80 et à préciser les évolutions en température, pression, espèces pour les calculs des spectres pour le cas de NO et de sa spectroscopie. Dans la mesure du possible, le tracé des évolutions en fonction des paramètres sera reporté afin de permettre au lecteur de prendre connaissance de l'impact de chaque

variable sur le spectre de fluorescence et sa sensibilité aux paramètres thermodynamiques et physiques de l'expérience.

4.1.3. Exemples de spectres de fluorescence simulés en régime ns

Afin d'illustrer la capacité de la modélisation à produire des spectres de fluorescence en régime d'impulsion laser nanoseconde, des exemples de simulations de spectres d'excitation et d'émission de NO sont présentés dans les paragraphes suivants. Les calculs sont réalisés pour une impulsion nanoseconde supposée gaussienne présentant une largeur spectrale de $0,08 \text{ cm}^{-1}$. Les spectres simulés sont calculés pour divers paramètres thermodynamiques (pression et température).

4.1.3.1. Spectre d'excitation

Le code de simulation permet de produire le spectre d'excitation de NO, obtenu en balayant la longueur d'onde d'excitation du laser et en intégration spectrale le signal émis par NO pour chaque excitation. Dans le régime nanoseconde, l'impulsion laser possède une largeur spectrale étroite ($\sim 0,08 \text{ cm}^{-1}$) et l'excitation se fait préférentiellement sur une ou quelques transitions qui correspondent à des écarts en fréquence entre les niveaux d'énergie inférieur et supérieur compris dans la largeur spectrale de l'impulsion laser. La figure 81-a) présente le spectre d'excitation de NO calculé à 300 K et 1 bar entre 224,5 et 227,5 nm. La figure 81-b) présente un agrandissement du spectre entre 225,7 et 226,2 nm et montre la nomenclature des différentes transitions rovibroniques entre l'état fondamental et le premier état excité de NO.

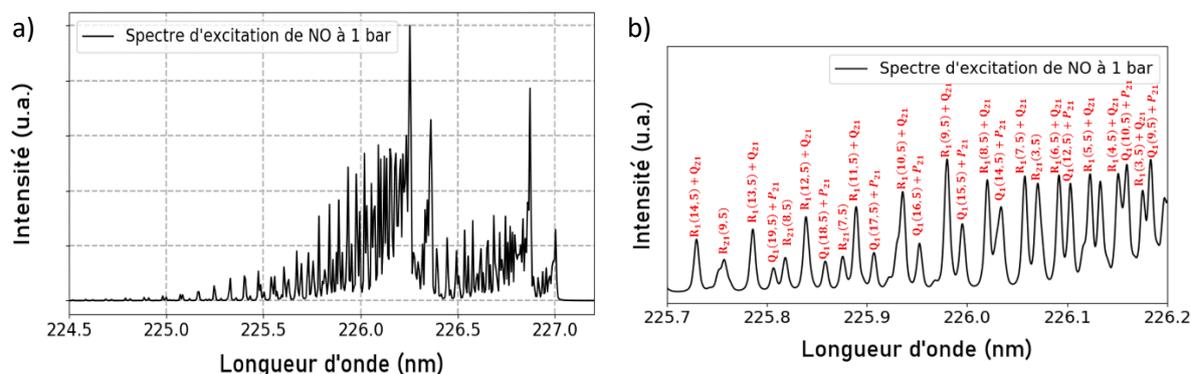


figure 81 : a) Spectre d'excitation normalisé de NO simulé avec le code de simulation développé dans la thèse à 1 bar et 300 K b) Agrandissement sur une partie du spectre et nomenclature associée à chaque pic.

La figure 82-a) montre une comparaison entre deux spectres d'excitation de NO simulés à 300 K pour deux pressions différentes ; 1 bar et 5 bar. L'effet de la pression sur la position, l'intensité et la largeur des pics observés est visible. La figure 82-b) illustre une comparaison entre deux spectres d'excitation de NO simulés à 1 bar, mais cette fois-ci à deux températures : 300 K et 2000 K. Les deux spectres présentent des allures différentes, avec une richesse spectrale plus importante à la température élevée de 2000 K. En effet, la distribution de la population dans les niveaux initiaux à 2000 K n'est pas la même que celle à 300 K selon la loi de Boltzmann.

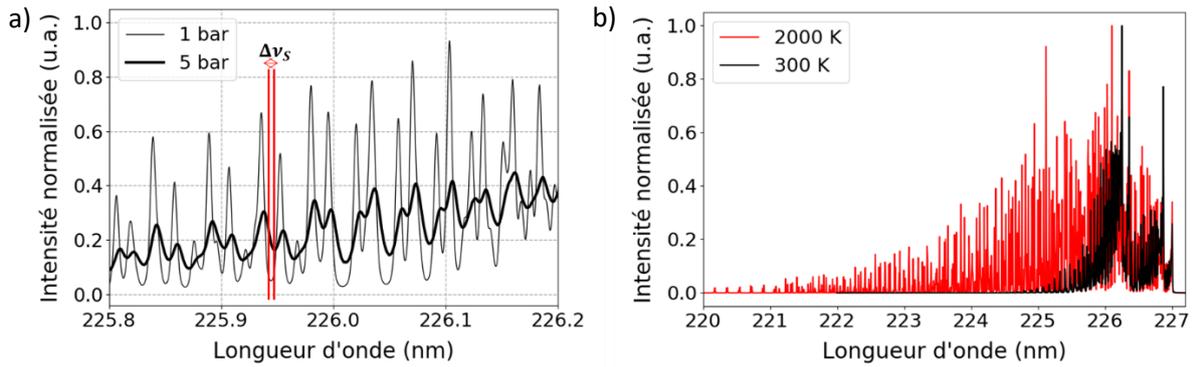


figure 82 : Spectre d'excitation normalisé de NO simulé à a) 1 et 5 bar et 300 K, b) 300 et 2000 K et 1 bar.

A la suite de ces analyses numériques de sensibilité à la température et à la pression, des comparaisons avec des données expérimentales ont été réalisées afin de valider le code de simulation. Pour exemple, des spectres d'excitation simulés ont été comparés aux spectres d'excitation mesurés expérimentalement à température ambiante (cf. figure 83-a) et à température élevée (cf. figure 83-b). Les données sont enregistrées dans une cellule optique remplie d'un mélange de N_2 ensemencé avec une concentration de NO à 900 ppm, puis dans une flamme CH_4 /air prémélangée de type bec Bunsen [208]. Les comparaisons entre les spectres numériques et expérimentaux révèlent un très bon accord pour les deux températures étudiées.

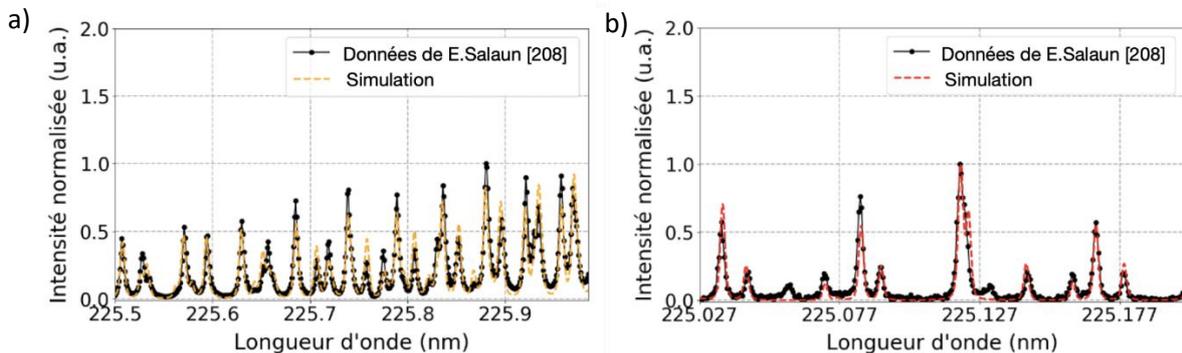


figure 83 : a) comparaison entre un spectre d'excitation expérimental (noir) reproduit de [208] mesuré dans une cellule optique et un spectre d'excitation calculé par le code de fluorescence (orange) à 300 K et 1 bar et b) comparaison entre un spectre expérimental dans une flamme CH_4 /air (noir) et simulé (rouge) à 2000 K.

Grâce à ces diverses mesures et calculs, le code de simulation développé dans cette thèse permet de calculer des spectres d'excitation reproductibles en régime d'excitation nanoseconde. Afin d'aller plus loin dans la validation du code de simulation, le même travail a été réalisé sur les spectres d'émission.

4.1.3.2. Spectre de fluorescence LIF

Dans cette section, plusieurs paramètres ont été considérés. En premier lieu, l'impact des caractéristiques expérimentales de la chaîne d'acquisition a été évalué, en accordant une attention particulière à la performance du système de détection et au choix des filtres optiques utiles pour éviter toute saturation du capteur. En second lieu, la consommation énergétique du programme fonctionnant dans le régime linéaire a été examinée. Finalement, une évaluation numérique de la sensibilité aux paramètres énergie, pression, température et RET a été réalisée car elle s'avère cruciale pour appréhender le fonctionnement général du code de simulation. En mesurant la sensibilité du signal LIF de NO à ces paramètres, nous sommes en mesure de valider le code de fluorescence dans le

régime nanoseconde, ce qui permettra ensuite son évolution dans le cas d'un régime d'impulsion femtoseconde.

Comparaison des spectres – impact de la fonction d'appareil de collection et adaptation de la résolution spectrale numérique à l'expérience

Un exemple du signal de fluorescence de NO simulé dans le régime d'excitation ns pour la transition d'absorption $Q_1(12,5)$ du NO à 226,103 nm, à 300 K et 1 bar, est illustré à la figure 84-a). Le spectre en violet est simulé dans un régime de fluorescence linéaire. Ce spectre est comparé avec le spectre expérimental enregistré avec la dispersion obtenue par le réseau de 300 traits/mm équipant le spectrographe (voir chapitre 3). En comparant le spectre de fluorescence théorique avec le spectre de fluorescence expérimental brut, la distribution des intensités des signaux sur les différentes bandes vibrationnelles est différente. Les deux spectres montrent une émission de fluorescence de $v' = 0$ vers $v'' = 0, \dots, 7$ réparties entre 220 et 320 nm.

Pour mener une comparaison appropriée entre la simulation et l'expérience, il est nécessaire d'ajuster le spectre expérimental en tenant compte de la réponse du système de collection afin d'affranchir le spectre expérimental de possibles biais provenant de la chaîne de mesure. Cette dernière comprend le passage des faisceaux lumineux au travers de filtres optiques, des caractéristiques du spectrographe SCT320 et de la caméra emCCD au travers de leurs réponses en amplitude et en longueur d'onde. La courbe bleue de la figure 84-b), volontairement décalée en longueur d'onde par rapport à la courbe numérique en rouge pour améliorer sa visibilité, présente le spectre expérimental déconvolué par la fonction de transfert de la chaîne d'acquisition. La distribution de l'intensité du signal pour les différentes bandes vibrationnelles dans les deux spectres est alors remarquablement similaire.

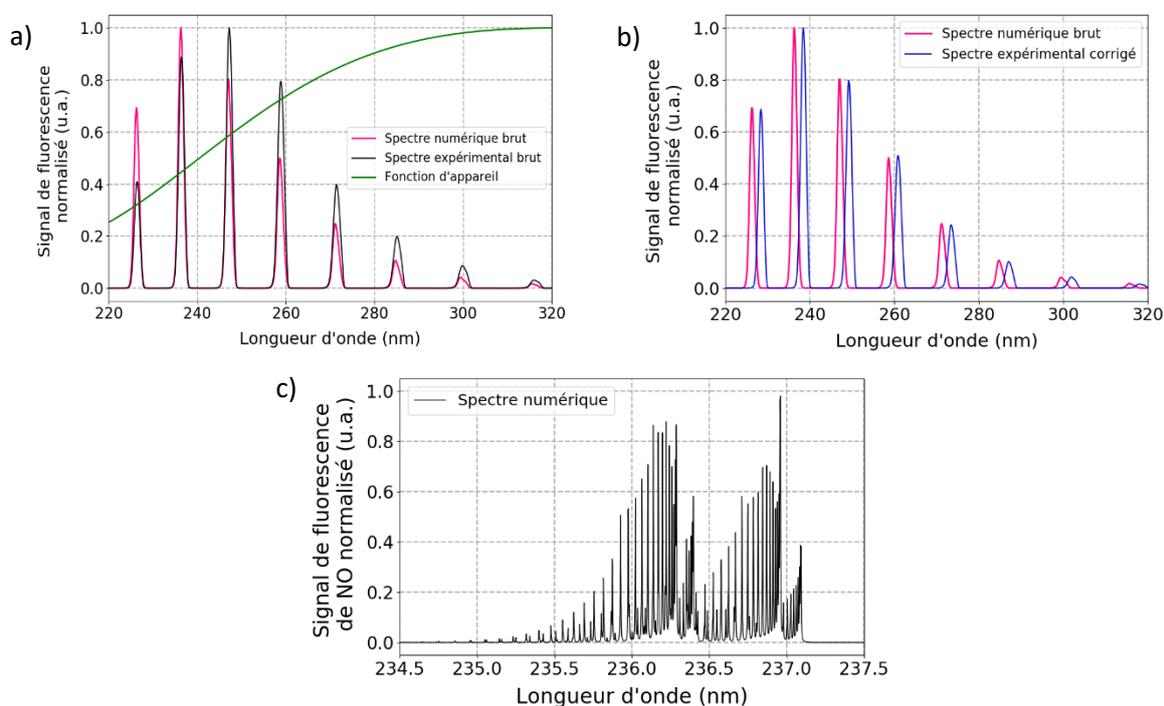


figure 84 : a) Comparaison entre le spectre de fluorescence simulé et expérimental brut issu de [209], (b) Comparaison entre le spectre de fluorescence simulé brut et le spectre de fluorescence expérimental corrigé par la fonction d'appareil – les spectres sont décalés en longueur d'onde pour améliorer la visibilité - et c) Spectre de fluorescence de la bande d'émission A-X(0,1) du spectre (a) avec une meilleure résolution.

La résolution du spectre expérimental dans nos expériences est faible car l'étendue de la fenêtre spectrale d'analyse est grande. Cet effet est reproduit dans les simulations avec une résolution de 40

cm^{-1} . Cependant, en augmentant la résolution spectrale dans nos simulations, des spectres plus détaillés peuvent évidemment être obtenus, de sorte que la richesse du contenu spectral de chaque bande vibrationnelle peut être observé. Par exemple, avec une résolution de $0,2 \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspondrait à un réseau de 60000 traits/mm , le spectre d'émission de fluorescence de NO pour la bande vibrationnelle A – X(0,1) serait analogue à celui présenté sur la figure 84-c). Ce spectre fait, par exemple, apparaître les différentes transitions rotationnelles présentes au sein de la bande vibrationnelle (0,1).

Filtrage optique des spectres de fluorescence

Pour éviter la saturation du capteur aux longueurs d'onde d'excitation provenant de la diffusion du laser par le milieu sondé, un filtrage spectral est réalisé expérimentalement afin de supprimer la collection du signal de fluorescence dans la gamme spectrale de l'impulsion laser excitatrice. L'ajout du filtre optique est ensuite reporté dans les simulations numériques en effectuant une multiplication du spectre de fluorescence avec la courbe de transmission des filtres optiques utilisés. La figure 85-a) montre un exemple de spectre de fluorescence de NO brut simulé à 300 et 1 bar (noir) ainsi que la transmission du filtre optique « RazorEdge (bleu) » qui sera utilisé lors des expériences réalisées durant cette thèse. Le spectre résultant de cette convolution est tracé en figure 85-b). La conséquence est la suppression totale de la bande (0,0) d'émission de fluorescence. Expérimentalement, cette bande d'émission se trouve à la même position spectrale que la diffusion de l'impulsion laser à 226 nm et le signal collecté sans filtre optique cumule les deux informations, ce qui proscrit toute exploitation pour la mesure. Les autres bandes ont été également affectées par le filtrage optique retenu, qui produit une diminution des amplitudes des premières bandes de vibration. Il est donc nécessaire de prendre en compte l'effet du filtre optique pour interpréter les spectres de fluorescence enregistrés par la suite.

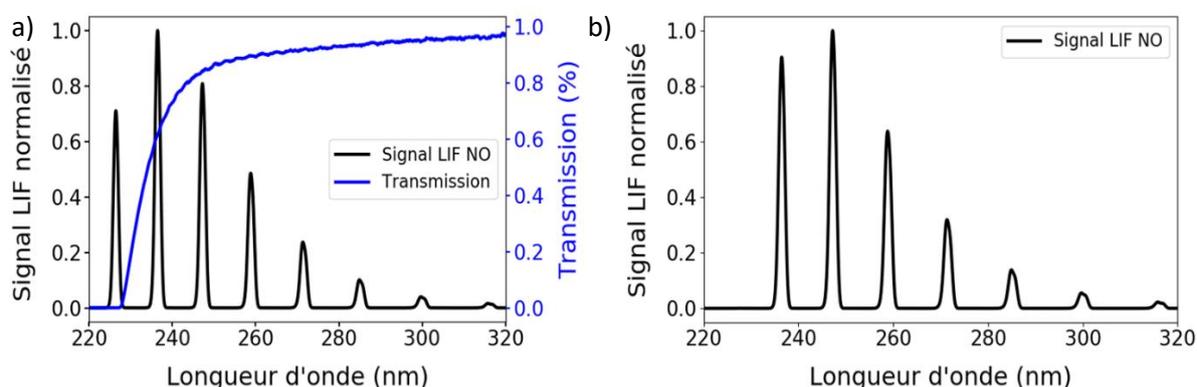


figure 85 : a) Signal de fluorescence de NO normalisé simulé à 300 K et 1 bar avec la transmission de filtre RazorEdge en bleu entre 220 et 320 nm, b) le signal de fluorescence de NO simulé dans les mêmes conditions du spectre à gauche mais en appliquant le filtre RazorEdge 224 nm.

Dépendance énergétique des spectres LIF

Comme précisé dans le chapitre 2, en régime d'excitation nanoseconde, le signal de fluorescence suit deux régimes de fonctionnement extrêmes selon l'énergie du faisceau laser utilisée : un régime linéaire ou un régime saturé. Pour nos applications, le code numérique développé en régime ns a été réalisé pour assurer une variation linéaire du signal de fluorescence. En effet, dans ce régime d'excitation nanoseconde, les expériences réalisées en flamme présentées dans la littérature sont pour la plupart effectuées en régime linéaire. Cela permet de simplifier la relation liant la concentration de l'espèce avec le signal de fluorescence. De plus, un fonctionnement en régime saturé est difficilement atteint avec les énergies disponibles et avec la forme Gaussienne des impulsions délivrées par les sources

lasers disponibles commercialement. Finalement, l'interprétation des signaux de fluorescence en régime linéaire est plus aisée et permet de simplifier la quantification des signaux de mesure en concentration. La variation du signal de fluorescence intégré simulé de NO à 300 K et 1 bar avec l'énergie du faisceau laser est alors présentée sur la figure 86.

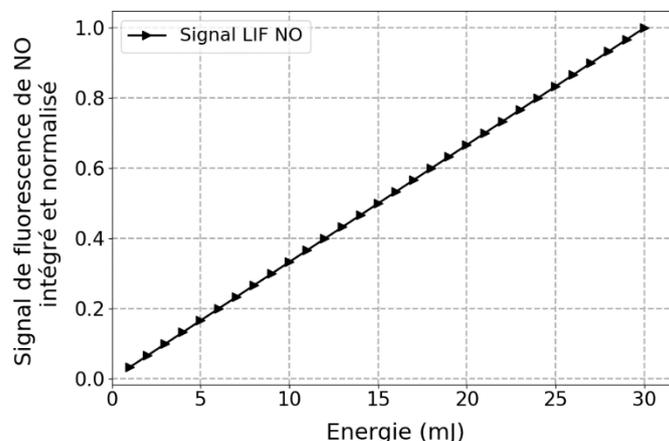


figure 86 : Dépendance énergétique du signal de fluorescence du NO simulée avec mon code numérique à 300 K et 1 bar pour une excitation par absorption d'un photon à 226,103 nm.

Afin de tester le code de simulation des spectres de fluorescence dans le régime d'excitation ns, des études en pression et en température, sur les effets de thermalisation des espèces dans l'état excité, sur les modèles de quenching ainsi que sur l'effet du filtrage optique des spectres ont été effectuées.

Évolution en pression

Commençons par l'effet de la pression sur le signal de fluorescence. Déjà aperçus dans les sections précédentes, divers effets physiques sont fonction de la pression, en particulier le taux de quenching et l'élargissement des raies d'absorption. La figure 87 montre l'évolution en fonction de la pression de l'intensité relative du signal de fluorescence intégré pour les transitions d'absorption $Q_1(14,5)$ et $Q_1(21,5)$ à 226,03 et 225,694 nm respectivement, aux températures de 300 et 400 K. Pour l'ensemble des mesures, un mélange gazeux avec une concentration en NO de 900 ppm est utilisé. La diminution du signal intégré entre 1 et 2 bar est significative. Cette diminution est plus marquée pour la transition $Q_1(21,5)$. Les résultats indiquent une forte concordance entre la simulation et l'intensité relative du signal de fluorescence intégré. Le code de simulation semble tenir compte avec précision de l'impact de la pression sur le signal de fluorescence. Les mesures effectuées dans la cellule optique confirment la validité du code de simulation dans une gamme de température de 300-400K et une gamme de pression de 1-15bar.

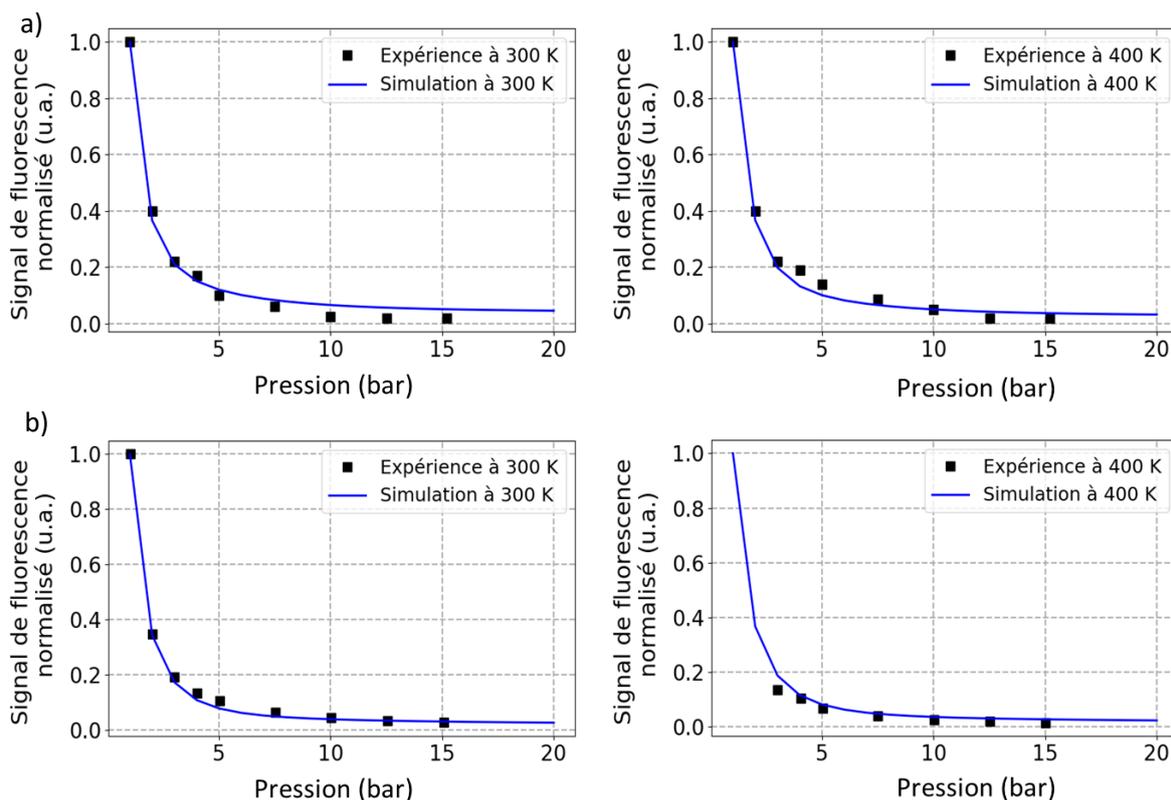


figure 87 : Evolution du signal de fluorescence intégré en fonction de la pression à deux températures de 300 et 400 K tirés des travaux expérimentaux de P. Gautier [209] avec comparaison par le code de simulation pour les transitions d'absorption a) $Q_1(14,5)$ à 226,03 nm et b) $Q_1(21,5)$ à 225,694 nm.

La figure 88 montre le résultat de la simulation de la variation relative du signal de fluorescence intégré entre 220 et 320 nm en fonction de la pression et à différentes températures entre 300 et 2000 K en régime d'excitation ns. Les simulations sont effectuées sur une plage de pression allant de 1 à 20 bar dans un mélange gazeux de N_2/NO . L'augmentation de la pression provoque une diminution globale du signal de fluorescence, quelle que soit la température dans l'écoulement. La raison de cette décroissance provient de l'augmentation du processus de désexcitation électronique (quenching électronique) qui dépend principalement de la pression (voir chapitre 2 section 2.2.3.2).

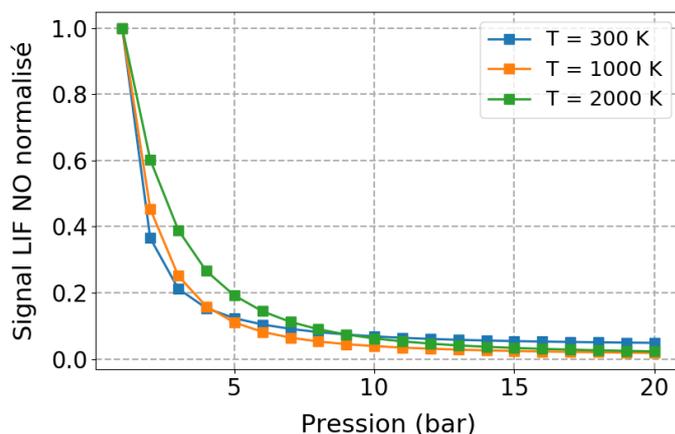


figure 88 : Simulation numérique de l'évolution du signal de fluorescence intégré normalisé de NO en régime ns en fonction de la pression à différentes températures entre 300 et 2000 K et avec une excitation laser à 226,03 nm dans un mélange gazeux N_2/NO .

L'effet de l'augmentation de la pression sur la forme du spectre, l'intensité et la largeur des spectres de fluorescence du NO est présentée sur la figure 89. L'augmentation de la pression, comme indiqué au chapitre 2, entraîne un élargissement des raies de NO. Lorsque la pression augmente, le signal de fluorescence se décale vers des longueurs d'onde plus élevées et les raies s'élargissent. En conséquence, les raies rotationnelles voisines se chevauchent (cf. figure 89-b) avec une diminution totale de l'intensité. La pression a un effet plus important sur le signal de fluorescence dans le régime d'excitation laser ns, où le signal de fluorescence avec une longueur d'onde d'excitation appropriée est significativement affecté par la pression. L'utilisation d'une impulsion laser plus large spectralement réduira ces effets lors de l'augmentation de la pression en recouvrant complètement les raies d'absorption élargies par la pression, mais en contrepartie, diminuera l'intensité de la fluorescence à une pression plus modérée. Donc, des impulsions lasers à large bande (fs et ps) qui couvrent plusieurs raies d'absorption peuvent être propices à la réduction de l'effet de l'élargissement des raies par collisions.

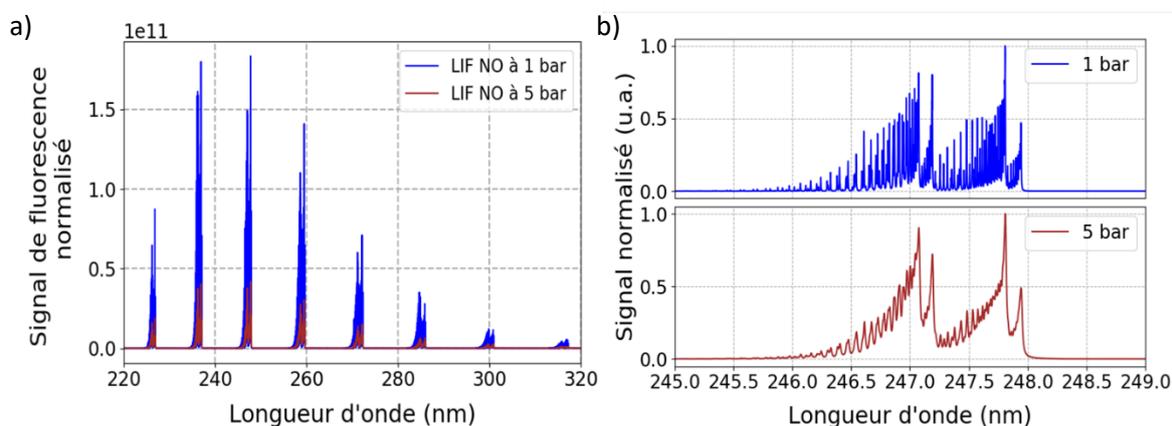


figure 89 : a) Signaux de fluorescence de NO simulé dans un mélange gazeux N_2/NO avec une excitation laser à 226,03 nm, à 300 K et deux pressions de 1 et 10 bar et b) un zoom sur la bande A-X(0,2) autour de 247 nm.

Évolution en température et en pression

Une connaissance détaillée de la dépendance du signal de fluorescence du NO en fonction de la pression et de la température du milieu est impérative afin de réaliser des expérimentations. C'est pourquoi une étude numérique sur l'effet de ces grandeurs doit être menée afin de déterminer la sensibilité et l'impact de ces grandeurs sur le spectre de fluorescence. Les évolutions en température de l'intensité relative des signaux de fluorescence intégrés et calculés par le code de simulation en régime d'excitation ns sont présentées sur la figure 90. Les simulations sont effectuées sur une plage de température couvrant la gamme 300-2500 K et pour des pressions comprises entre 1 et 20 bar dans un mélange gazeux de 69,9 % de N_2 , 20 % de O_2 , 5 % de H_2O , 5 % de CO_2 et 0,1 % de NO. La simulation est réalisée pour la transition $Q_1(12,5)$ à 226,103 nm. A la pression atmosphérique, le signal de fluorescence évolue fortement et présente un maximum à la température de 700K. Lorsque la pression dans le milieu croît, la position en température du maximum d'émission de fluorescence se décale vers de plus hautes températures. De plus, l'augmentation de la pression provoque une diminution globale du signal de fluorescence quelle que soit la température de l'écoulement. L'une des raisons de cette diminution du signal est l'augmentation de la largeur des transitions rotationnelles avec la pression [160,161]. Le recouvrement entre l'impulsion laser et la largeur spectrale de la transition devient moins efficace, ce qui entraîne une diminution du transfert de population vers l'état électronique excité. D'autre part, le décalage en longueur d'onde de la position spectrale des transitions, lui-même sensible

à la pression, produira une différence de fréquence entre la longueur d'onde de l'impulsion laser et la longueur d'onde de la transition sélectionnée, ce qui entraînera une réduction de l'efficacité du processus d'absorption et donc de l'intensité de fluorescence.

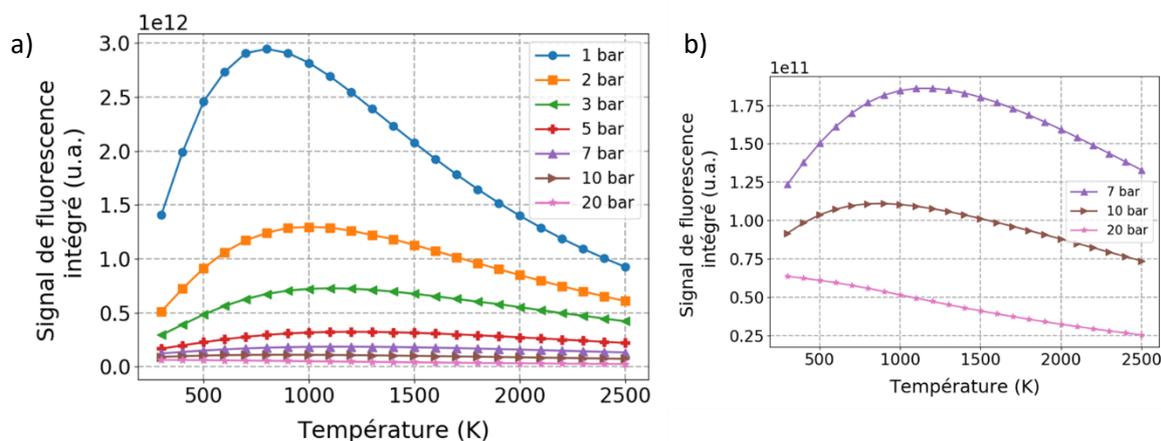


figure 90 : Evolution du signal de fluorescence intégré de NO simulée numériquement en fonction de la température et pour des pressions entre 1 et 20 atm issu d'une excitation de la transition d'excitation $Q_1(12,5)$ dans un mélange $N_2/O_2/H_2O/CO_2/NO$ et b) zoom sur l'évolution des signaux entre 7 et 20 bar.

L'évolution du spectre de fluorescence de NO en fonction de la température est présentée sur la figure 91. L'augmentation de la température élargit la distribution de population sur des niveaux rotationnels et vibrationnels plus élevés selon la loi de Boltzmann. Par conséquent, un nombre plus important de niveaux rotationnels sont peuplés et les pics d'émission s'élargissent avec l'augmentation de la température. La figure 91 montre cet élargissement de raie qui apparaît ici continu car la résolution ne permet pas de distinguer chaque raie rotationnelle. Afin d'examiner en détail cette évolution en température, des agrandissements des bandes A-X(1,0) et A-X(3,0) à 236 et 259 nm respectivement sont présentés en encarts de la figure. Une augmentation de l'intensité relative du pic à 236 nm par rapport au pic à 248 nm qui a servi à la normalisation est observée avec l'accroissement de la température, de même qu'un décalage spectral vers le bleu est également constaté. Le même décalage en longueur d'onde vers le rouge est observé sur le pic à 259 nm, par contre l'intensité relative diminue.

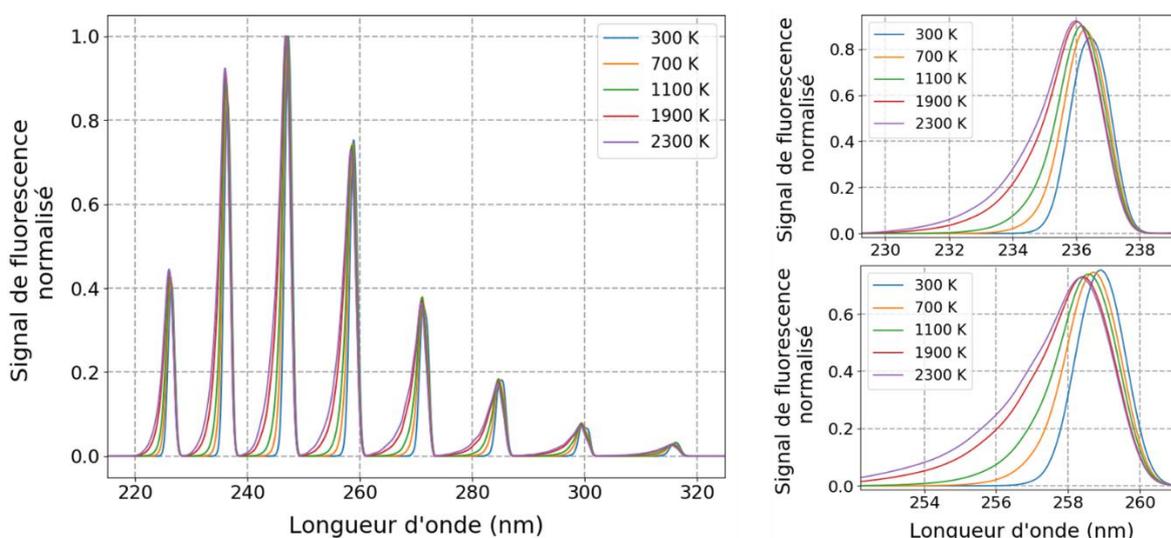


figure 91 : Signaux de fluorescence de NO normalisés simulés dans un mélange gazeux $N_2/O_2/H_2O/CO_2/NO$ avec une excitation laser à 226,103 nm, 1 bar et différentes températures avec un zoom sur la bande A-X(1,0) (à droite en haute) et un zoom sur la bande A-X(3,0) (à droite en bas).

Impact de la redistribution rotationnelle (RET)

L'excitation avec une impulsion nanoseconde amène dans un premier temps une partie de la population de plusieurs niveaux fondamentaux vers des niveaux excités en résonance lorsque l'écart entre les niveaux d'énergie haut et bas est en accord avec la largeur spectrale de l'impulsion. Avant toute désexcitation radiative sous forme de fluorescence, une modification de la distribution de la population dans les niveaux excités pour atteindre une distribution de Boltzmann peut se produire, au moins en partie. C'est l'effet de la redistribution rotationnelle RET. Cet effet modifie le signal de fluorescence obtenu. Afin de mieux cerner cette modification, deux situations extrêmes ont été étudiées. Le premier cas, présenté sur la figure 92-a) correspond à la situation où aucune redistribution de population sur les niveaux rotationnels de l'état électronique supérieur n'est réalisée. La population transférée par absorption vers les quelques niveaux rovibrationnels supérieurs retournera instantanément sur les niveaux rotationnels de l'état électronique fondamental. La figure 92-b) présente un agrandissement de la bande A – X(0,1) du spectre de gauche et montre que seules quelques transitions rovibroniques émettent un signal radiatif.

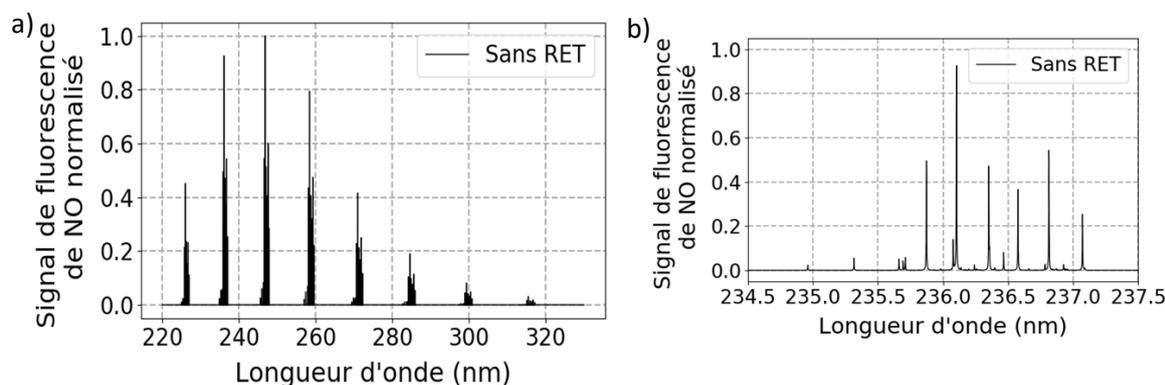


figure 92 : Spectre de fluorescence normalisé de NO simulé en régime d'excitation ns à 1 bar et 300 K pour la transition $Q_1(12,5)$; a) Sans tenir compte de l'effet de redistribution rotationnelle (RET) dans l'état électronique supérieur sur le signal de fluorescence et b) Agrandissement sur la bande d'émission A-X(0,1).

Le deuxième cas représenté sur la figure 93-a) considère que la population transférée au niveau supérieur par absorption sera thermalisée sur tous les niveaux d'énergie constituant l'état électronique excité sous l'hypothèse d'obtenir une distribution de population à l'équilibre de Boltzmann. Les populations de ces niveaux excités redescendent ensuite sur l'ensemble des niveaux rovibrationnels de l'état électronique fondamental. Une comparaison entre les deux spectres de fluorescence calculés indique une distribution de population très différente. A nouveau, la figure 93-b) présente un agrandissement de la bande A – X(0,1), sur laquelle les contributions d'un grand nombre de transitions rovibroniques sont discernables.

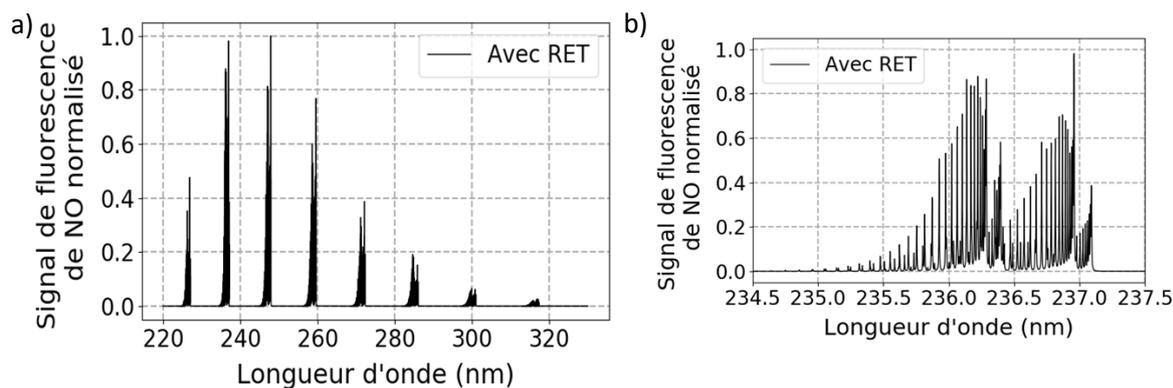


figure 93 : Spectre de fluorescence normalisé de NO, simulé en régime d'excitation ns à 1 bar et 300 K pour la transition $Q_1(12,5)$; a) En tenant compte de l'effet de redistribution rotationnelle (RET) dans l'état électronique supérieur sur le signal de fluorescence et b) Agrandissement sur la bande d'émission A-X(0,1).

Les deux spectres de fluorescence de NO observés sur les figure 92 et 93 indiquent une distribution de la population très différente entre les deux cas de la prise en compte ou non de l'effet de thermalisation de la population sur les niveaux supérieurs de l'état électronique $A^2\Sigma^+$ de NO. Cependant, une comparaison des signaux intégrés de fluorescence sur le même domaine spectral en fonction de la température dans les deux cas de thermalisation et pour la transition d'excitation $Q_1(12,5)$ est présenté sur la figure 94. Deux pressions ont été considérées dans les figure 94-a) et b) : 1 et 10 bar. L'évolution générale des signaux intégrés est similaire pour les cas thermalisé ou non. En effet, dans les deux configurations la population passée dans l'état excité est la même, c'est la répartition au sein de ces états qui est modifiée, la génération du spectre diffère alors seulement par l'intensité des transitions radiatives, qui ne diffèrent que très légèrement. Ce résultat est très important pour la mesure de concentration de NO par LIF car la redistribution réelle de l'énergie dans l'état électronique excité se produit dans un cas intermédiaire à ces deux situations. Les cas thermalisé et non-thermalisé représentent donc les deux extrêmes entre lesquels le signal de fluorescence réel se situe. La différence en pourcentage entre les deux cas de thermalisation à 1 et 10 bar est présentée en rouge sous chaque figure. Ainsi, les deux pressions à haute température entre 1500 et 2500 K montrent une différence mineure de 1 à 3 %. La précision du calcul et la largeur du pas de la grille en fréquence utilisée peuvent être à l'origine de ces différences dans le calcul numérique. En effet, pour des températures élevées, la répartition du peuplement dans les niveaux rotationnels et donc les largeurs spectrales des bandes d'émission varient fortement entre les cas avec et sans RET et le cumul des erreurs numériques induit ces faibles écarts. A basse pression, la forme des transitions rotationnelles sur la grille de calcul peut être reproduite avec une faible erreur en raison de leur finesse.

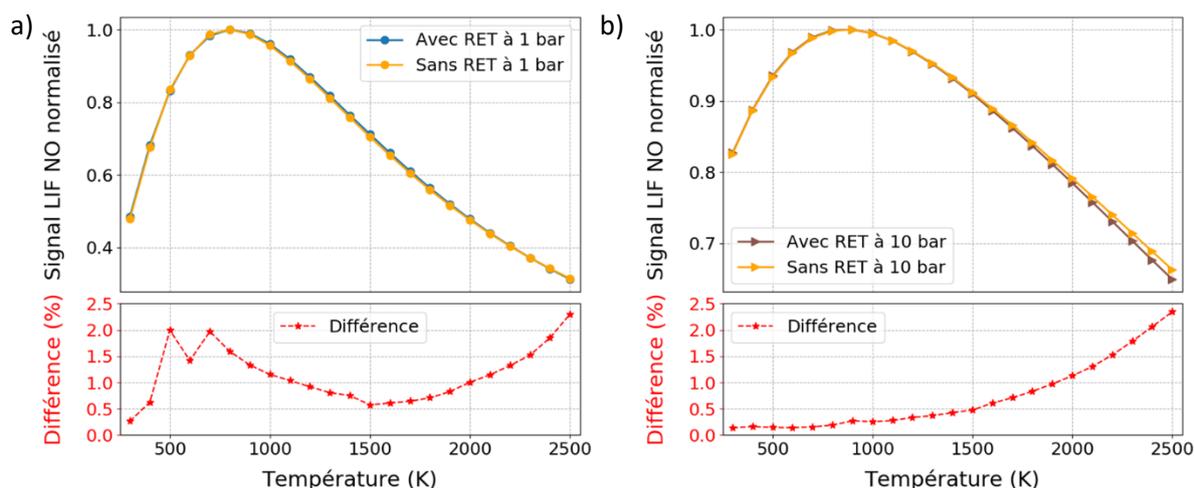


figure 94 : Comparaison numérique de l'évolution de la fluorescence du NO en fonction de la température dans les cas d'absence ou de thermalisation des niveaux rotationnels dans l'état électronique supérieur préalable à l'émission de fluorescence à a) 1 bar et b) 10 bar dans un mélange $N_2/O_2/H_2O/CO_2/NO$.

Évolution en température et en pression pour la détermination de la longueur d'onde d'excitation appropriée

Dans le régime d'excitation ns, en raison de la faible largeur spectrale laser, la longueur d'onde d'excitation modifie significativement le signal de fluorescence. Par conséquent, une analyse des dépendances de la température à différentes longueurs d'onde d'excitation permet de sélectionner une raie d'absorption adaptée pour réaliser des mesures expérimentales en combustion [44]. Un exemple de simulation des dépendances à la température du signal de fluorescence intégré de NO sur la plage 220 - 320 nm pour des transitions d'excitation de la branche Q_1/P_{21} ayant des nombres quantiques de spin entre $J = 10,5$ et $J = 39,5$ est réalisé dans un mélange $N_2/O_2/H_2O/CO_2/NO$ et présenté sur la figure 95. Les transitions étudiées sont regroupées dans le tableau suivant.

Transition	Longueur d'onde (nm)
$Q_1(10,5)$	226,159
$Q_1(15,5)$	225,995
$Q_1(18,5)$	225,858
$Q_1(21,5)$	225,694
$Q_1(30,5)$	225,036
$Q_1(35,5)$	224,565
$Q_1(39,5)$	224,135

tableau 18 : Transitions d'absorption étudiées et longueurs d'onde dans le vide associées.

L'excitation de la transition $Q_1/P_{21}(10,5)$ à 226,159 nm entraîne une décroissance significative de la fluorescence avec la température tandis que la fluorescence produite par l'excitation de la transition $Q_1/P_{21}(35,5)$ à 224,565 nm présente une faible dépendance avec la température. Une excitation couplée des deux transitions $Q_1/P_{21}(10,5)$ et $Q_1/P_{21}(35,5)$ est alors une solution adaptée pour avoir un rapport des deux signaux de fluorescence permettant de mesurer directement la température.

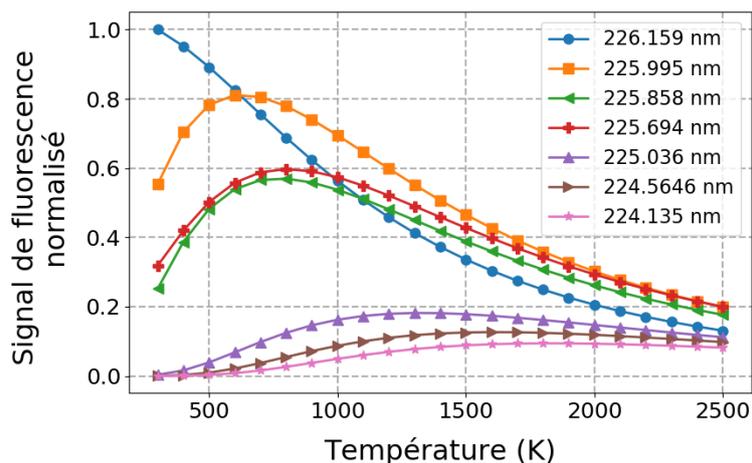


figure 95 : Evolution du signal de fluorescence intégré, calculé en fonction de la température et pour différentes transitions d'excitation dans un mélange $N_2/O_2/H_2O/CO_2/NO$.

4.2. Adaptation du code de simulation en régime fs

Cette partie est consacrée à l'adaptation du code de simulation pour prendre en compte les spécificités du régime d'excitation femtoseconde. Dans un premier temps, la durée temporelle courte et l'importante largeur spectrale associée à l'impulsion laser femtoseconde doit être nécessaire à inclure dans le code de simulation. Les impacts sur le calcul des spectres seront ensuite détaillés.

Comme indiqué précédemment, l'impulsion laser fs a des propriétés différentes d'une impulsion ns. Les impulsions laser fs ont une durée d'impulsion plus courte que les impulsions laser ns. Ainsi, spectralement, à l'inverse des impulsions nanosecondes, les lasers femtosecondes possèdent une largeur spectrale étendue, ce qui permet une excitation d'un grand nombre de raies d'absorption de la molécule sonde. Cette largeur spectrale entraînera des changements dans certaines étapes de calcul par rapport à une simulation avec une excitation en régime nanoseconde. Les étapes modifiées sont illustrées en rouge sur la figure 96.

Une étude comparative des spectres d'excitation et d'émission entre les impulsions laser fs et ns sera réalisée dans la suite en tenant compte des propriétés de ces deux régimes d'excitation. L'effet de la redistribution RET sera analysé dans le régime d'impulsions ns et fs sur le signal NO LIF à basse et haute température.

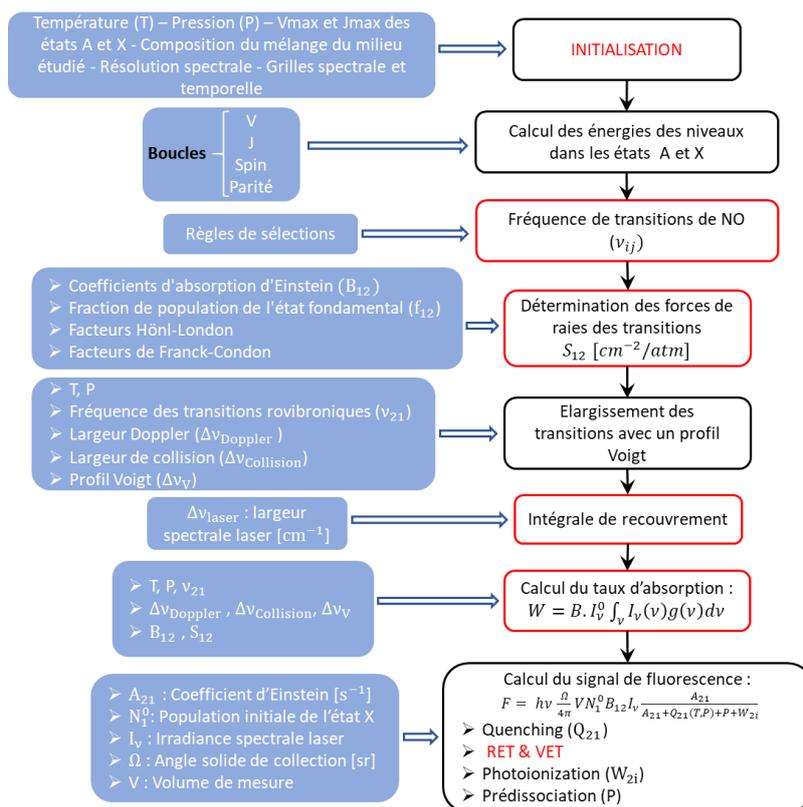


figure 96 : Version actualisée du diagramme schématisant les étapes du code de calcul des spectres de fluorescence de la molécule NO dans le régime d'excitation fs.

4.2.1. Absorption dans les régimes d'excitation ns et fs

La figure 97 montre la superposition d'un spectre d'impulsions lasers ns (en rouge) et fs (en bleu) avec les raies d'absorption de NO (courbe noire). La largeur spectrale étendue des impulsions lasers fs recouvre de nombreuses raies d'absorption, contrairement au cas d'une excitation ns.

Dans le cas du régime femtoseconde, l'ajustement spectral entre les transitions rovibroniques de la molécule sonde est rendu plus aisé contrairement au cas d'une impulsion nanoseconde où l'ajustement de la superposition de l'impulsion laser avec une raie d'absorption spécifique est cruciale. La conséquence de ces largeurs spectrales très différentes sur la génération des spectres d'excitation et d'émission de fluorescence est illustrée dans les parties suivantes.

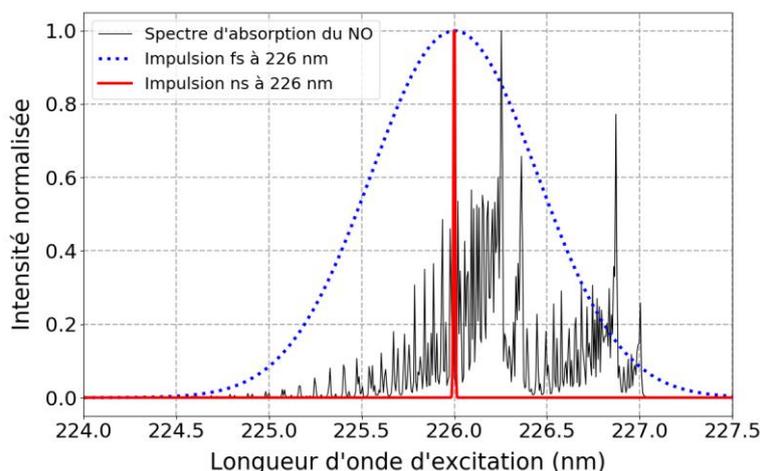


figure 97 : Schéma du recouvrement du spectre du laser ~ 100 fs (pointillé) et ~ 10 ns (continu) avec le spectre d'absorption de NO. $T = 300$ K, $P = 1$ bar.

4.2.2. Effet de la redistribution rotationnelle (RET) sur les signaux de fluorescence provenant d'excitations ns et fs

La modification des comportements obtenus dans les régimes d'excitation ns et fs intervient dès l'étape du processus d'absorption du rayonnement laser incident par la molécule. La large bande spectrale étendue de l'impulsion laser femtoseconde permet d'obtenir un transfert de population plus important sur un grand nombre de niveaux d'énergie de l'état électronique excité. La distribution de population dans les niveaux rovibrationnels excités va donc être plus riche que celle obtenue avec une impulsion laser nanoseconde dont la finesse spectrale ne permet d'exciter que quelques transitions d'absorption. Avant l'étape d'émission de fluorescence, les effets de redistributions d'énergie par RET et VET vont ensuite redistribuer la population vers une thermalisation (complète ou incomplète) du système et donc une nouvelle redistribution dans les niveaux rovibrationnels de l'état excité avant démarrage du processus de désexcitation.

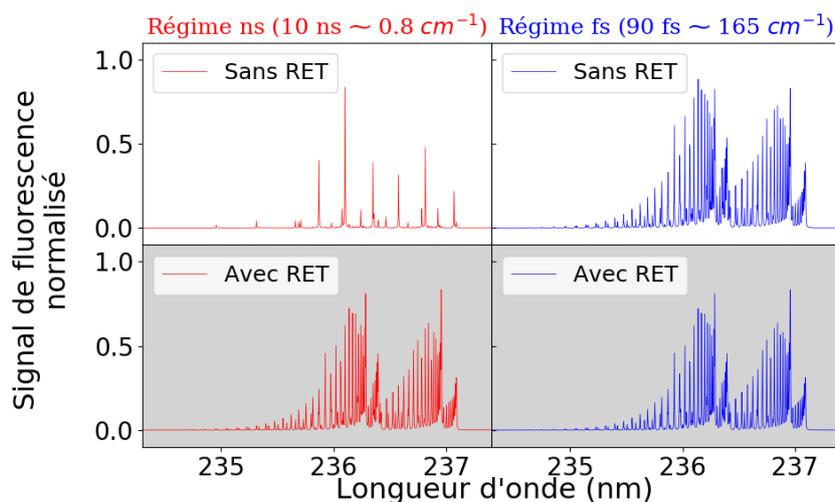


figure 98 : Signaux de fluorescence de NO calculés à la pression atmosphérique avec et sans redistribution RET à basse température (300 K) et pour deux largeurs spectrales de laser ($0,8$ et 165 cm^{-1}).

L'effet de la redistribution RET sur le signal de fluorescence dans les régimes ns et fs est étudiée et reportée en figure 98. Les spectres simulés de fluorescence reportant le comportement de la bande vibrationnelle ($\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 1$) autour de 236 nm avec et sans effet de RET sont tracés pour une excitation à un photon centrée à 226,1 nm. Ces simulations ont été réalisées avec une résolution spectrale de $0,1 \text{ cm}^{-1}$. L'effet de la redistribution avant émission de fluorescence modifie grandement le spectre d'émission obtenu en régime ns. En effet, sans RET, seuls les niveaux excités par le transfert d'énergie par absorption émettent de la fluorescence. Comme indiqué précédemment (cf. figure 97), peu de niveaux d'énergie sont excités avec une impulsion ns car l'étroitesse de la largeur spectrale de la source d'excitation ns est telle que les raies d'absorption ayant une différence énergétique comprise dans la largeur spectrale de l'impulsion excitatrice sont peu nombreuses. Sans RET, la population transférée par absorption sur quelques niveaux d'énergie supérieurs, reviendra directement par émission sur quelques niveaux rovibrationnels de l'état électronique fondamental. En revanche, la prise en compte du RET permettra une thermalisation de la population sur les niveaux d'énergie supérieurs selon une distribution de Boltzmann.

Dans le cas d'une excitation fs à largeur spectrale étendue, les spectres de fluorescence (bleu) avec et sans RET deviennent similaires à ceux obtenus en régime ns avec RET. L'impulsion excitatrice femtoseconde ($\sim 90 \text{ fs}$) est suffisamment large spectralement pour exciter toutes les transitions d'absorption et avoir un transfert de la distribution de population à 300 K des niveaux d'énergie de l'état fondamental vers les états d'énergie de l'état électronique excité selon une distribution quasi-boltzmannienne.

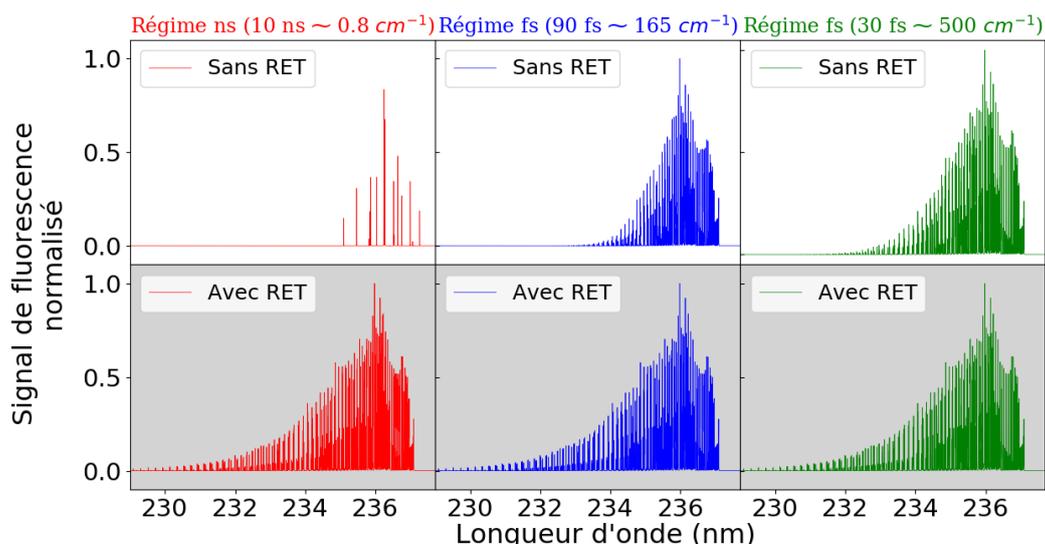


figure 99 : Signaux de fluorescence de NO calculés à pression atmosphérique avec et sans redistribution RET à haute température (2000 K) et pour trois largeurs spectrales de laser ($0,8$, 165 et 500 cm^{-1}).

La population qui est amenée dans les niveaux supérieurs donne une distribution de population quasi-thermalisée. L'étape de redistribution de population ne semble alors pas nécessaire dans le cas de l'excitation femtoseconde pour cette température. Toutefois, l'augmentation de la température élargit la distribution de population sur des niveaux de rotation et de vibration plus élevés. Pour une température de 2000 K, la figure 99 montre les spectres de fluorescence calculés dans les régimes ns et fs. En régime ns, les spectres calculés avec et sans RET présentent toujours des différences notables. Contrairement au cas de la température ambiante, l'impulsion fs de durée égale à 90 fs produit également des différences sur le spectre de fluorescence à 2000 K. A ces températures élevées, l'effet de la redistribution de population est alors un facteur à prendre en compte pour la génération du spectre. En augmentant la largeur spectrale à 500 cm^{-1} , correspondant à une durée d'excitation de

30 fs, les écarts sur les spectres avec ou sans RET diminuent. L'impact du RET jouera donc un rôle important pour des spectres de fluorescence en régime fs enregistrés dans les milieux à température élevée.

4.2.3. Comparaison numérique entre deux régimes d'impulsion

Spectre d'excitation

La longueur d'onde d'excitation sélectionnée est primordiale dans un régime d'excitation ns afin d'utiliser la/les transitions d'absorption les plus efficaces. La figure 100-a) illustre ce propos. Le balayage de la longueur d'onde d'excitation sur toute la plage spectrale d'absorption permet de produire un spectre d'excitation, résultant de l'intégration du signal de fluorescence pour chaque incrément en longueur d'onde. Le spectre obtenu en régime ns reproduit les pics d'absorption correspondants aux transitions rovibrationnelles au sein de chaque bande vibrationnelle. Le cas d'une excitation fs (figure 100-b) conduit à un spectre d'excitation à l'allure plus continue, conséquence de l'interaction entre l'impulsion laser et un grand nombre de transitions pour chaque longueur d'onde d'excitation (cf. figure 97).

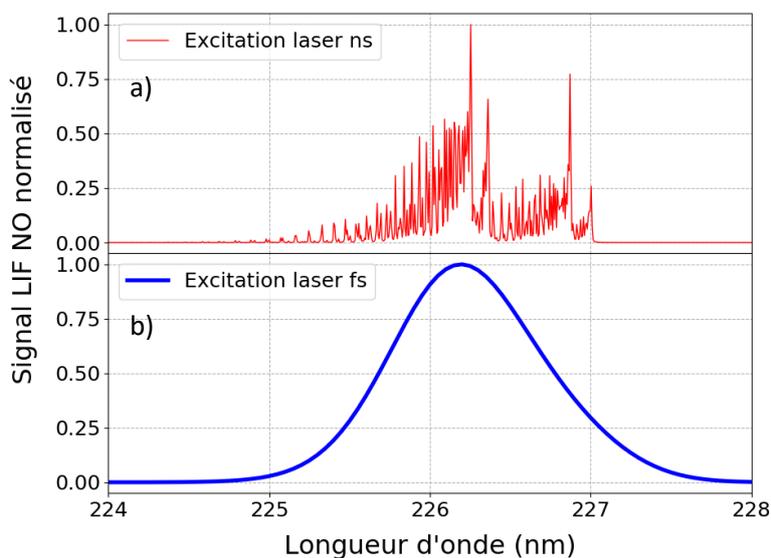


figure 100 : Spectres d'excitation simulés à 300 K et 1 bar ; a) avec une excitation laser de 10 ns et b) avec une excitation laser de 100 fs.

Spectre de fluorescence

Le signal de fluorescence de NO simulé à 300 K et 1 bar, respectivement dans les régimes d'excitation ns et fs sont présentés en figure 101-a) et b). La résolution sélectionnée est de 40 cm^{-1} , ce qui conduit à un spectre de bandes ne permettant pas de distinguer les raies rotationnelles. Les spectres calculés en régime linéaire pour les excitations ns et fs montrent des pics d'émission jusqu'au niveau $v'' = 11$ de l'état fondamental (cf. figure 101-c) et d)). Cette richesse spectrale dans le régime d'excitation fs est confirmée dans la suite de cette thèse par des comparaisons effectuées avec des résultats expérimentaux.

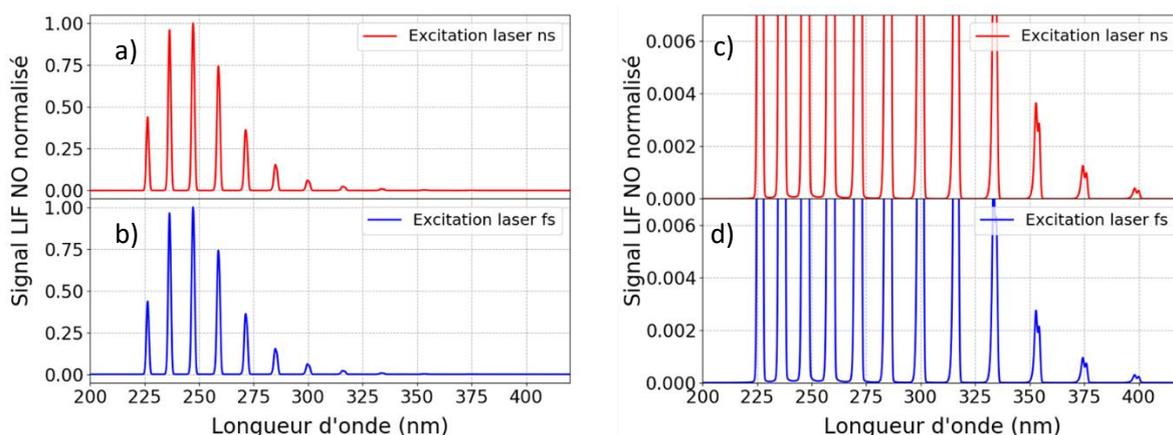


figure 101: Spectres de fluorescence de NO simulés à 300 K et 1 bar; a) avec une excitation laser de 10 ns et b) de 100 fs. c) et d) Vues élargies verticalement des spectres d'intensité des figures a) et b).

4.2.4. Validation du code numérique

4.2.4.1. Température ambiante

Spectre d'excitation

L'étude expérimentale du spectre d'excitation de NO avec une impulsion laser fs a été réalisée pour une température de 300 K et à pression atmosphérique. Le spectre a été réalisé en balayant la longueur d'onde centrale de l'émission de sortie du TOPAS près de la transition A – X(0,0) de NO, entre 224 et 228 nm. Un ensemble de 200 spectres a été collecté à chaque longueur d'onde. Le spectre d'excitation normalisé, issu de l'intégration spectrale de chaque spectre est présenté sur la figure 102 par les triangles verts. Cette étude a été réalisée avec un faisceau laser non focalisé dans le milieu.

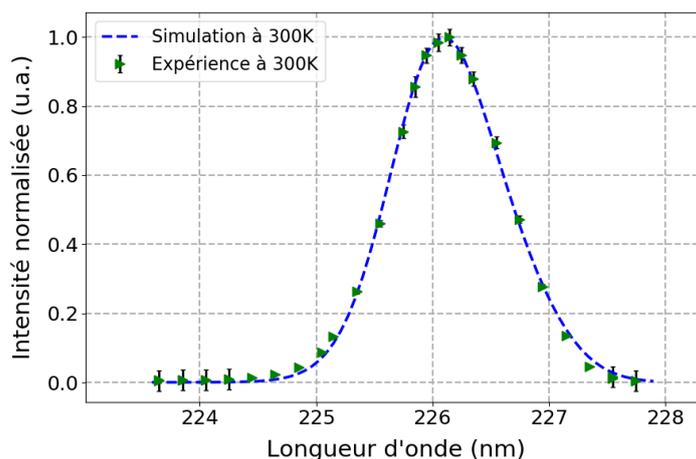


figure 102 : Spectres d'excitation de fluorescence de NO à 300 K avec excitation laser fs. Les données expérimentales acquises durant cette thèse sont représentées par des triangles et les résultats numériques en trait pointillé.

Afin de s'assurer de la position spectrale de la longueur d'onde d'excitation, la position et de la largeur spectrale du faisceau excitateur ont été enregistrés avec un spectrographe fibré pour chaque point de mesure. Toutefois, la résolution de ce spectrographe n'étant pas suffisante, une quantification fine de

la largeur spectrale a donc été réalisée avec le spectrographe SCT 320 muni d'un réseau de 1200 traits/mm. La variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du spectre laser à différentes longueurs d'onde a été étudiée entre 222 et 228 nm pour le réseau 1200 traits/mm. Cette variation de la largeur à mi-hauteur des spectres en longueur d'onde (nm) et en fréquence (cm^{-1}) est représentée sur la figure 103-a. La variation de la FWHM augmente avec la longueur d'onde d'excitation du laser. Les mesures des spectres d'excitation réalisées ont été réalisées avec un gain égal à 10 de la caméra similaire au gain utilisé lors de l'enregistrement des spectres de fluorescence présentés sur la figure 102.

Afin de simuler le spectre d'excitation de NO à 300K et à la pression atmosphérique en régime d'excitation fs et de comparer les résultats expérimentaux avec les simulations, une régression linéaire de la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'impulsion en fréquence avec la longueur d'onde de l'impulsion laser a été réalisée et présentée dans la figure 103-b. L'équation obtenue pour la régression linéaire a été implémentée dans le code de simulation afin de calculer le spectre de fluorescence à chaque longueur d'onde d'excitation avec une largeur FWHM correspondant aux données expérimentales.

Pour comparaison, la figure 102 présente également le résultat de la superposition du spectre obtenu expérimentalement avec une simulation numérique réalisée pour les mêmes conditions thermodynamiques en prenant en compte les caractéristiques lasers énoncés précédemment. Un très bon accord est obtenu, ce qui permet de valider le code de simulation numérique et sa capacité à produire des spectres d'excitation en régime d'excitation femtoseconde.

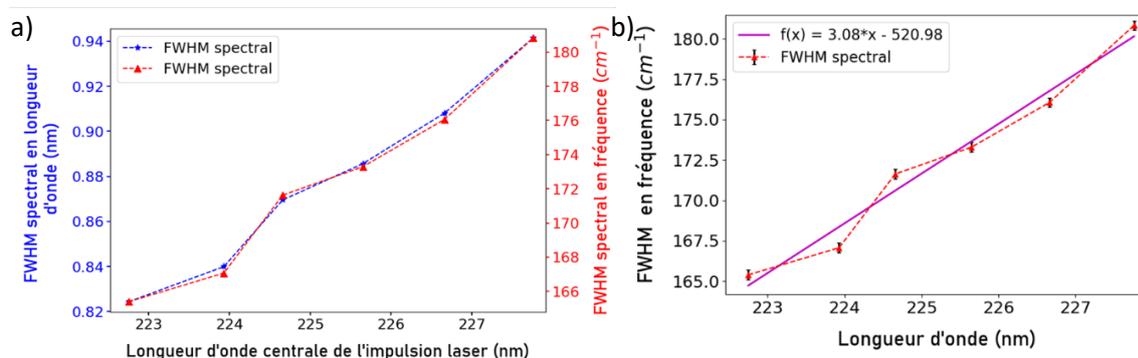


figure 103 : a) Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) spectrale en longueur d'onde (en bleu) et en fréquence (en rouge) du spectre laser pour différentes longueurs d'onde centrales entre 222 et 228 nm et b) la régression linéaire de la variation de la FWHM en fréquence avec la longueur d'onde de l'impulsion laser.

Afin d'étudier l'effet du changement ou non de la largeur à mi-hauteur de l'impulsion laser avec la longueur d'onde d'excitation sur le spectre d'excitation de NO à 300 K et 1 bar, l'évolution des spectres d'excitation du NO avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de laser fixe à 175 cm^{-1} (correspondant à une longueur d'onde de 226 nm) (en orange) et une FWHM de laser variable (en bleu) selon l'équation trouvée dans la figure 103-b sont simulés et présentés sur la figure 104. La différence en pourcentage entre ces deux spectres est présentée en rouge sur cette même figure. Cette différence augmente avec la longueur d'onde de l'excitation laser. Elle est plus importante sur les bords de l'impulsion et apparaît négligeable entre 225,5 et 227 nm. Globalement, cette variation entre les deux allures est négligeable. Ainsi, le fait de déterminer en détail la FWHM de chaque spectre d'excitation laser n'a pas d'effet significatif sur le spectre d'excitation de NO à 300 K et 1 bar. Par conséquent, le calcul peut être limité à une FWHM constante du laser.

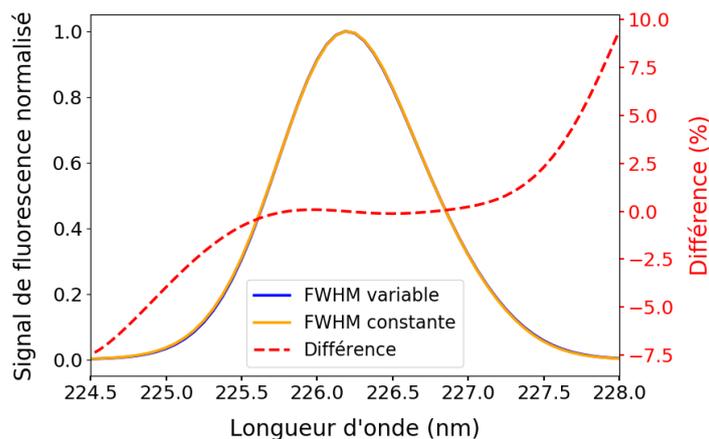


figure 104 : Spectres d'excitation de fluorescence de NO simulé à 300 K avec une excitation laser fs pour une largeur du faisceau laser à mi-hauteur (FWHM) variable avec la longueur d'onde d'excitation (bleu) et pour une FWHM de laser constante avec la longueur d'onde d'excitation (orange). La différence entre les deux spectres est reportée en ligne pointillée.

Spectre de fluorescence

Après avoir observé le comportement global de la fluorescence avec le spectre d'excitation (cf. figure 102), les spectres d'émission sont maintenant présentés afin d'observer de manière plus détaillée leurs comportements. La comparaison entre les simulations numériques et les résultats expérimentaux, pour un spectre de fluorescence enregistré à 226 nm dans un régime linéaire, lorsque l'impulsion laser excitatrice fs est faiblement énergétique, est présentée sur la figure 105. Le spectre expérimental (en vert) est enregistré sans focalisation de l'impulsion laser dans un jet d'azoteensemencé avec 900 ppm de NO. La distribution de fluorescence expérimentale est convoluée avec la fonction d'appareil. La comparaison indique des allures similaires entre l'expérience et la simulation numérique, à savoir une émission de fluorescence de $v' = 0$ vers $v'' = 0, \dots, 11$ avec des intensités de bandes vibrationnelles identiques (cf. figure 105). La différence relative entre les deux spectres mesuré et calculé normalisés est présentée en rouge sur la figure 105. Une différence maximale de 0,06 est obtenue entre les deux spectres de fluorescence.

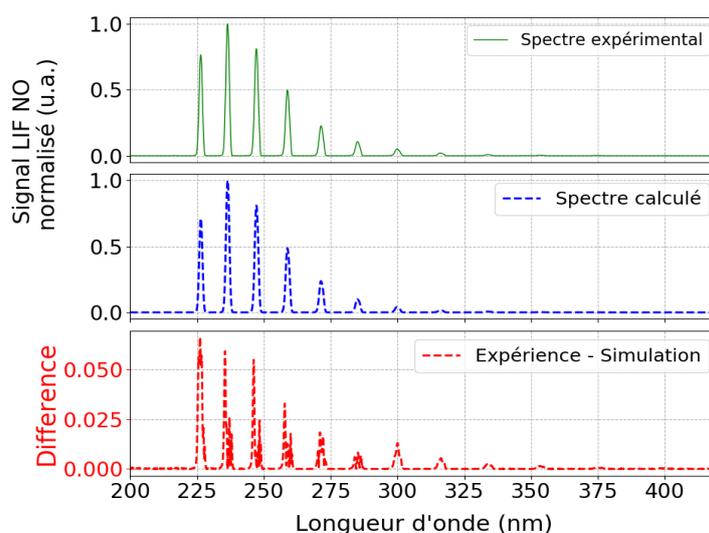


figure 105 : a) Spectre de fluorescence normalisé de NO à 300 K et 1 bar dans le régime fs expérimental (en vert) et numérique (bleu en trait pointillé). Les différences relatives entre les deux spectres LIF sont présentées en rouge.

4.1.1.1. Haute température

Spectre d'excitation

Le code de simulation numérique a ensuite été validé à des températures élevées à l'aide de mesures enregistrées dans des flammes $H_2/O_2/N_2$ ensemencées en NO. La richesse de la flamme a été ajustée à 0,5, ce qui correspond à une température de 1650 K et à la pression atmosphérique. Le spectre d'excitation de la fluorescence de NO a été mesuré en balayant la longueur d'onde d'excitation laser dans la plage de longueur d'onde comprise entre 221 et 228,3 nm pour l'excitation de la bande A – X(0,0) de NO. L'évolution du spectre d'excitation dans la flamme $H_2/O_2/N_2$ avec une richesse de 0,5 est représentée sur la figure 106 par des triangles verts. Chaque point représente un spectre LIF issu de la moyenne de 200 spectres instantanés avec un gain 40 sur la caméra. Le spectre d'excitation calculé numériquement est superposé aux résultats expérimentaux. A température élevée, les deux spectres sont en accord. Un signal de fluorescence maximal est obtenu à 226 nm. Le spectre numérique (en bleu) a été calculé pour un faisceau laser Gaussien de largeur spectrale FWHM évoluant entre 160 et 182 cm^{-1} pour des longueurs d'onde entre 221 et 228,3 nm, selon l'équation obtenue précédemment (cf. figure 103-b).

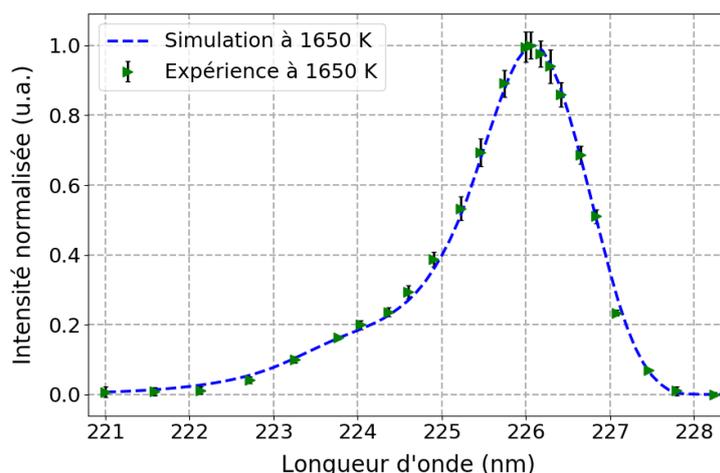


figure 106 : Spectres d'excitation de fluorescence de NO à 1650 K dans une flamme $H_2/O_2/N_2$ avec excitation laser fs. Les données expérimentales sont représentées par des triangles et les résultats numériques en trait pointillé.

Chaque point expérimental de la figure 106 a été calculé par intégration des spectres d'émissions acquis. Ces spectres présentaient des bandes d'émission correspondantes aux transitions de $v' = 0$ à $v'' = 0, \dots, 6$. Par conséquent, la modélisation de chaque spectre LIF a été calculée jusqu'à la bande $v'' = 6$, car les autres bandes d'émission ne figurent pas sur les spectres mesurés. Ce spectre LIF a été simulé en ajoutant la fonction d'appareil du système expérimental spectrographe/caméra CCD utilisé dans la première partie sur l'étude du flux N_2/NO à froid.

Spectre de fluorescence

La comparaison entre les simulations numériques et les résultats expérimentaux dans la flamme d'hydrogène à une température de 1650 K est réalisée en figure 107. Le spectre expérimental (en vert)

est enregistré sans focalisation de l'impulsion laser dans une flamme d'hydrogène de richesse 0,5 ensemençé avec 586 ppm de NO. La comparaison indique des allures similaires entre l'expérience et la simulation numérique, à savoir une émission de fluorescence de $v' = 0$ vers $v'' = 1, \dots, 6$ avec des intensités de bandes vibrationnelles identiques. La bande (0,0) a été retirée de la comparaison car elle était impactée par un signal de diffusion laser. La différence relative entre les deux spectres mesuré et calculé est présentée en rouge sur la figure 107. Contrairement à la faible différence obtenue entre les deux spectres LIF dans le flux à basse température, la différence entre les deux spectres normalisés mesurés et calculés dans une flamme à 1650 K atteint une valeur maximale de 0,12.

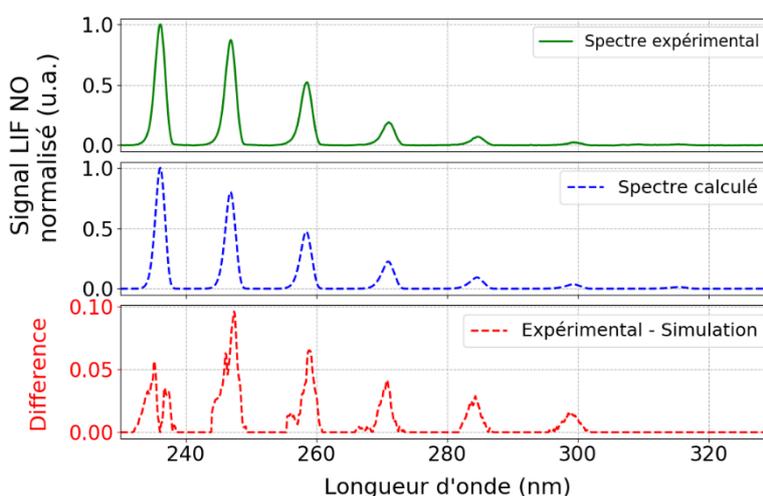


figure 107 : Spectre de fluorescence normalisé de NO enregistrés dans la flamme d'hydrogène à 1 bar et 1650 K dans le régime fs expérimental (en vert) et numérique (bleu en trait pointillé) en calculant en rouge les différences en relatives entre les deux spectres LIF.

La comparaison de nos données expérimentales avec les données numériques a validé notre code de simulation des spectres LIF de NO en balayant la longueur d'onde d'excitation dans le régime des impulsions femtosecondes à basse et haute température. La validation du code de simulation en comparant ses résultats avec ceux d'un autre code numérique bien établi est réalisée dans le paragraphe suivant.

4.1.2. Comparaison avec un modèle existant de fluorescence

Pour valider notre modèle numérique, nous avons mené une étude comparative avec un code de simulation de fluorescence bien établi, LIFSIM [84]. Cette comparaison a été complétée par des données expérimentales rapportées par Kulatilaka et al [139]⁶ impliquant des scans d'excitation laser dans une flamme méthane/air (CH_4/air) de richesse 0,7. L'impulsion laser UV utilisée dans les expériences avait une largeur totale à mi-hauteur (FWHM) d'environ 2,3 nm ($\sim 450 \text{ cm}^{-1}$). Nos résultats de simulation ont montré une bonne concordance avec les balayages d'excitation expérimentaux de Kulatilaka *et al* [139] et les résultats numériques issus de LIFSIM, comme le montre la figure 108.

Les études comparatives avec le code LIFSIM et les données expérimentales fournissent une validation de notre modèle numérique dans la simulation des spectres d'excitation des espèces intermédiaires clés de la combustion.

⁶ Le code LIFSIM ne fonctionnait pas à ce moment-là, donc la comparaison a été faite avec les données expérimentales de Waruna Kulatilaka plutôt que nos données expérimentales.

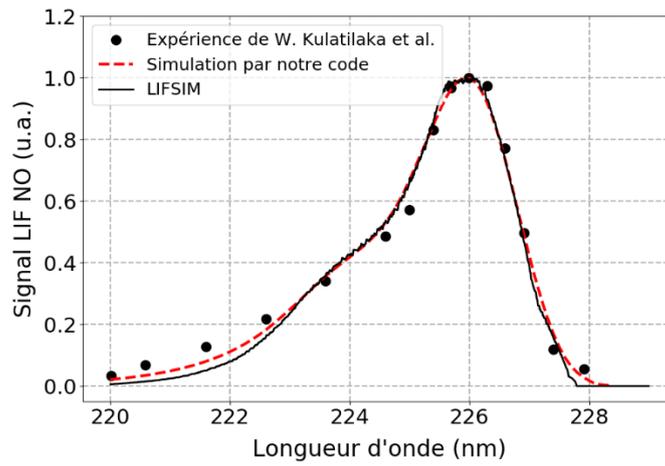


figure 108 : Spectres d'excitation expérimentaux issus de [] et numériques calculés par notre code de fluorescence et LIFSIM pour le NO.

4.3. Acquisition des données expérimentales

Comme présenté au chapitre 1 de ce manuscrit, l'étude de la bibliographie montre que le dosage de la molécule NO par le diagnostic de fluorescence à un photon peut être effectué par plusieurs schémas d'excitation différents entre l'état $A^2\Sigma^+$ – $X^2\Pi$: excitation à 226, 235 et 248 nm. Ces trois différentes transitions d'excitation électronique sont représentées sur la figure 109.

Afin de caractériser le signal de fluorescence de NO dans le régime d'excitation fs, Ces trois transitions électroniques ont été étudiées dans deux milieux possédant des propriétés thermodynamiques différentes : Premièrement, dans un flux gazeux de N_2 ensemencé avec 900 ppm de NO à température ambiante et à pression atmosphérique, deuxièmement, dans une flamme de $H_2/O_2/N_2$ ensemencée avec 585,8 ppm de NO à 1650 K et à la pression atmosphérique. Comme présenté dans le tableau 19, la distribution en pourcentage des populations de NO dans les trois premiers niveaux vibrationnels diffèrent entre les températures de 300 K et 1650 K. Ces deux régimes de température correspondent aux deux cas d'étude proposés dans les parties suivantes.

Température (K)	300	1650
Niveau vibrationnel		
$v'' = 0$	99,98	79,8
$v'' = 1$	0,013	15,7
$v'' = 2$	$1,8 \times 10^{-6}$	3,2

tableau 19 : Distribution en pourcentage (%) des populations d'espèces NO sur les trois premiers niveaux vibrationnels de l'état fondamental $X^2\Pi$ à différentes températures à 300 et 1650 K.

Un comportement d'émission de fluorescence différent sera observé pour les trois excitations effectuées dans les deux milieux d'étude.

4.3.1. Mesure de LIF-NO dans un écoulement à température ambiante

Initialement, l'étude s'est concentrée sur les mesures LIF de NO dans le régime d'excitation fs dans un flux gazeux de N_2 ensemencé avec 900 ppm de NO à la pression atmosphérique et à la température ambiante. Le volume de mesure est situé à 2 mm au-dessus d'une buse d'injection de 7,1 mm de diamètre (voir chapitre 3). Un débit volumique de 2 L/min à travers la buse permet d'obtenir un jet

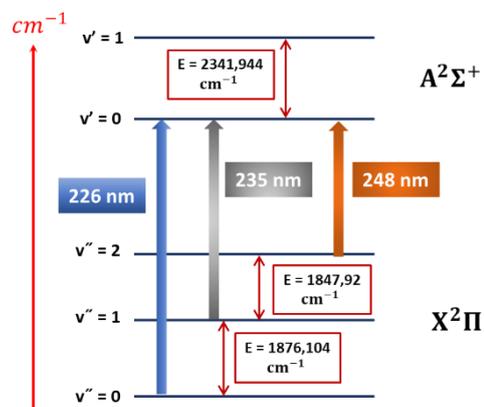


figure 109 : Schéma simplifié du diagramme des niveaux d'énergie pour la bande vibrationnelle ($A^2\Sigma^+$ – $X^2\Pi$) de la molécule de NO.

laminaire aux propriétés constantes. Les résultats expérimentaux pour les trois schémas d'excitation du NO dans le flux gazeux sont présentés ci-dessous.

4.3.1.1. Excitation A – X(0,0)

a/ Etude de l'évolution du signal de fluorescence de NO intégré en fonction de l'énergie laser

Prise de mesure par la variation de l'énergie laser aux points focaux de trois lentilles - Méthode M1

Comme évoqué dans le deuxième chapitre concernant les principes théoriques de la technique LIF, pour de faibles énergies d'excitation et en absence de tout effet perturbateur, le signal de fluorescence suit une relation linéaire avec l'énergie du laser d'excitation. L'étude de la dépendance du signal LIFs de NO avec l'énergie laser incidente a été réalisée avec un faisceau laser non focalisé, puis avec un faisceau focalisé avec des lentilles de 448, 222 et 134 mm. Dans notre étude, l'énergie laser a été variée par désynchronisation temporelle du dernier étage de conversion du TOPAS (voir chapitre 3 section 1.3). Cette procédure est ici référencée "méthode M1". Cette variation pour les 3 lentilles utilisées permet d'obtenir une large gamme de fluence (J/cm^2). De plus, le dispositif est complété par des mesures systématiques de l'énergie avant et après le point de mesure. Ces études sont reportées sur la figure 110.

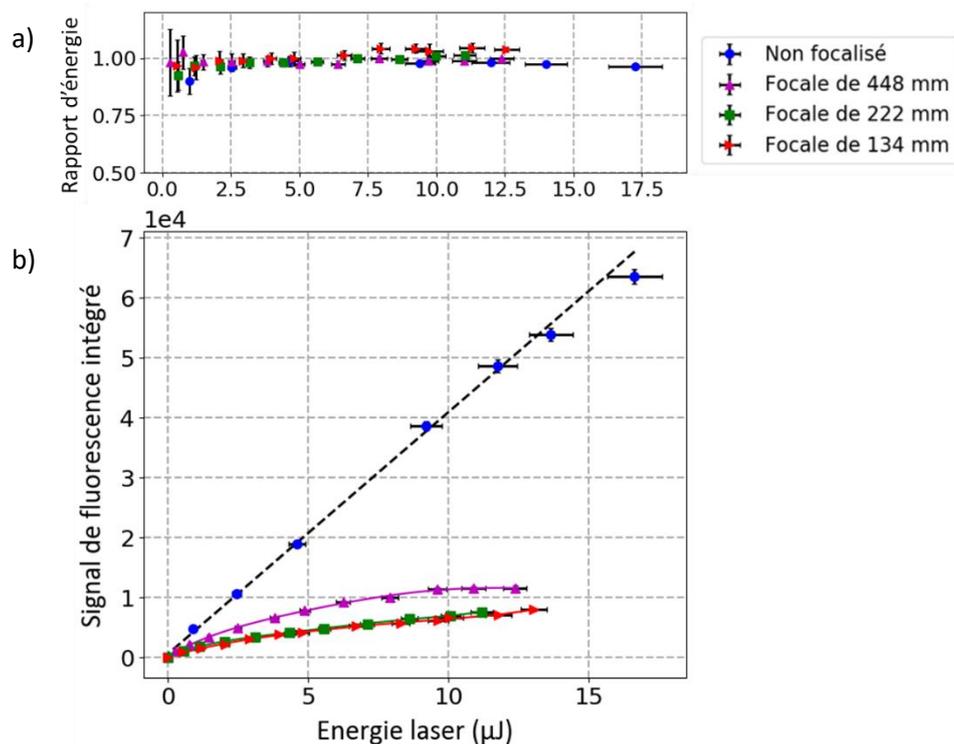


figure 110 : a) Évolution en fonction de l'énergie laser du rapport d'énergie laser après la buse sur l'énergie laser mesurée avant la buse à la sortie de la lentille de l'impulsion f_s , pour les cas non-focalisé et focalisés et b) Évolution du signal de fluorescence intégré en fonction de l'énergie laser de l'impulsion f_s pour les cas non-focalisé et focalisés.

Le passage par les différentes optiques ainsi que la propagation du faisceau UV dans l'air induisent une perte d'énergie pendant le trajet, ce qui donne une énergie maximale exploitable de $17 \mu J$ /impulsion au niveau du volume de mesure. Les rapports entre les énergies mesurées en aval et en amont du point de focalisation sont présentés sur la figure 110-a) en fonction de l'énergie laser. Dans le cas de

mesures réalisées avec un faisceau non focalisé (points bleus), le rapport énergétique est inférieur à 1 quelle que soit l'énergie du laser et varie entre 0,9 et 0,98. Dans le cas de la première focalisation avec une lentille de 448 mm de distance focale (points violets), le rapport énergétique est constant et vaut 1. Dans le cas de la focalisation du faisceau laser avec une lentille de 222 mm (points verts), le rapport énergétique est de 1 jusqu'à une énergie de 8,7 μJ . Au-delà, le rapport augmente et dépasse l'unité. Enfin, dans le cas de la focalisation par la lentille de 134 mm de distance focale (points rouges), le rapport énergétique est de 1 jusqu'à une énergie de 5 μJ , puis ce rapport augmente et sera constant à une valeur de 1,05 à partir d'une énergie de 8 μJ . Ce phénomène sera discuté un peu plus loin dans ce manuscrit.

L'évolution du signal de fluorescence est présentée sur la figure 110-b). Le calcul du signal de fluorescence est réalisé par intégration spectrale des bandes vibrationnelles comprises entre 200 et 220 nm et 230-350 nm, afin d'éviter le signal parasite induit par la diffusion élastique du faisceau laser à 226 nm. Les incertitudes sur le signal de fluorescence intégré sont représentées par les barres d'erreurs verticales et correspondent à l'écart-type des fluctuations de 200 spectres enregistrés continument. De même, les incertitudes sur la fluence sont représentées par les barres d'erreur horizontales correspondant à l'écart-type des fluctuations de l'énergie laser sur une période d'une minute mesurée par le détecteur d'énergie lors de l'acquisition des spectres de fluorescence. Enfin, l'énergie laser est acquise à une distance suffisante du point focal pour que le détecteur ne reçoive pas un rayonnement focalisé. Par conséquent, cette énergie n'est pas l'énergie au point de mesure qui a été utilisée pour créer le signal d'émission. Pour cette raison, une incertitude supplémentaire concernant cette variation d'énergie entre le point de mesure et le point de génération du signal LIF est calculée et ajoutée aux barres d'erreur horizontales.

Une évolution linéaire est observée jusqu'à une énergie maximale de 13,8 μJ /impulsion du faisceau laser non focalisé. L'étude en énergie dévie de l'évolution linéaire lorsque le faisceau laser est focalisé. L'intensité du signal intégré dans le cas focalisé est inférieure à celle obtenue pour le cas non focalisé aux mêmes énergies. Comme évoqué au chapitre 2, l'effet de saturation de l'émission de fluorescence peut ici intervenir. Dans le cas d'un faisceau incident focalisé, le volume de mesure est réduit en dimension. Toutefois, la densité spatiale d'énergie devrait compenser la diminution de volume dans l'hypothèse d'un régime linéaire, qui n'est ici vraisemblablement plus valable.

Comme indiqué au chapitre 3, les mesures des dimensions de faisceau laser au point focal (waist) par la mesure de l'énergie après passage dans un diaphragme ou par mesure de taille au microscope après impaction sur une feuille métallique ont permis d'estimer les valeurs des diamètres de focalisation. Un diamètre de 50 μm a été estimé pour la lentille de 448 mm, 25 μm pour la lentille de 222 mm et 15 μm pour la lentille de 134 mm. En outre, rappelons que le signal de fluorescence pour la configuration non focalisée est multiplié par le rapport de 2/1.4 (voir chapitre 3 section 4).

Au regard de l'analyse de la figure 110, plus la lentille de focalisation est courte et plus la diminution du signal est importante. Ceci montre que l'effet de saturation provoqué par la densité d'énergie déposé dans le milieu d'étude est plus élevé avec une focalisation courte et entrainera des effets perturbateurs plus importants sur la fluorescence de NO. De plus, il est vraisemblable que d'autres processus comme l'ionisation peuvent apparaître également, ce qui entrainera une diminution du nombre de molécules de NO capables de délivrer un signal de fluorescence ou une disparition d'une partie de la population transférée dans l'état électronique excité servant dans l'émission du signal de fluorescence.

La présentation des résultats de ces expériences est réalisée par le tracé du signal intégré en fonction de l'énergie au point de mesure, forme usuellement employée en régime d'excitation nanoseconde

pour relater le comportement linéaire. Le passage au régime perturbé peut être tracé sur le même graphique afin de mettre en lumière l'écart à la linéarité. Toutefois une autre mise en forme de ces résultats peut également être réalisée en traçant le signal intégré reporté au volume de mesure en fonction de la fluence au point de mesure. Cette représentation permet d'évaluer le comportement en fluence plutôt qu'en énergie. Ainsi les données présentées en figure 111 sont tracées en échelles logarithmiques avec ce second point de vue (cf. figure 111). Le rapport énergétique augmente à une valeur maximale de 1,05 à partir d'une fluence laser de 2,4 J/cm², ce qui correspond à une énergie de 8 μJ dans le cas de la focalisation par la lentille de 134 mm de distance focale sur la figure 110. Dans le cas d'un faisceau laser non focalisé, les fluences maximales accessibles (points bleus) induisent un signal de fluorescence qui évolue linéairement. A contrario, dans les configurations où le faisceau laser est focalisé, une déviation du signal est observée avec une pente de variation de 0,6 en échelle logarithmique.

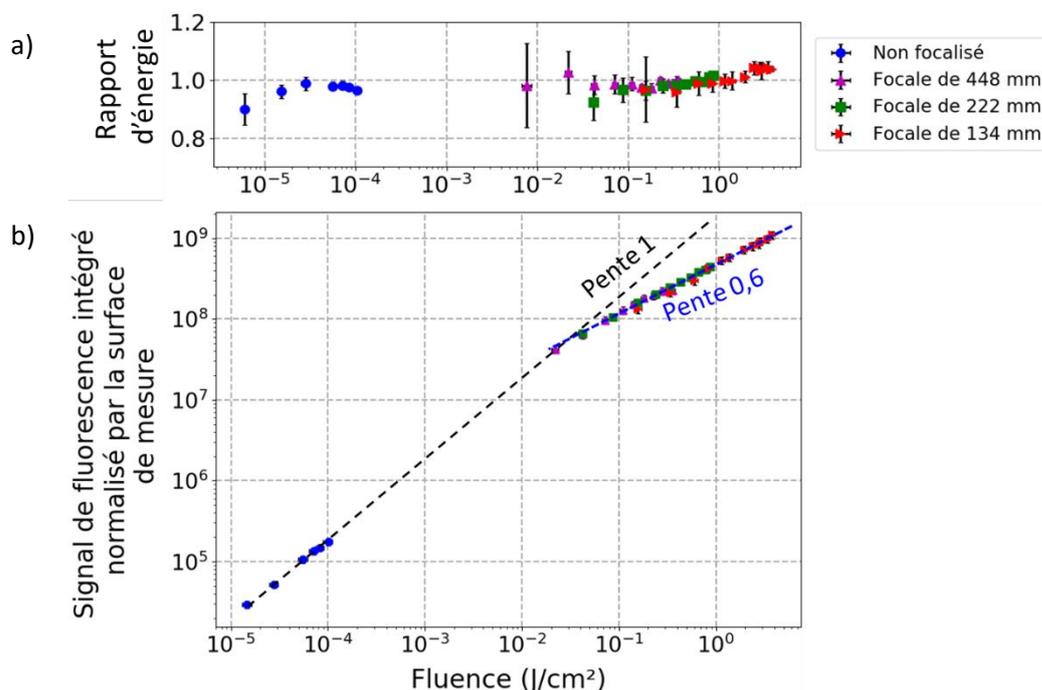


figure 111 : a) Évolution en fonction de la fluence laser du rapport d'énergie laser après la buse sur l'énergie laser mesurée avant la buse à la sortie de la lentille de l'impulsion fs, pour les cas non-focalisé et focalisés et b) Évolution du signal de fluorescence intégré en fonction de la fluence laser de l'impulsion fs pour les cas non-focalisé et focalisés.

Afin d'avoir un nombre plus important de mesures et d'avoir un recouvrement entre celles-ci, la méthode « M2 » qui consiste à déplacer la lentille le long de l'axe (détaillée au chapitre 3) a également été mise en place. Le graphique va donc être complété par la suite en insérant les données recueillies avec la méthode M2 de mesure par déplacement de la lentille pour laquelle le point de mesure se déplace dans le cône de focalisation à l'aide d'une platine de déplacement micrométrique. Cette seconde méthode de mesure (M2) permettra de compléter les mesures et de comparer les niveaux de signaux lorsque les configurations expérimentales des deux méthodes sont similaires.

Dépendance du signal LIF-fs NO à la distance du point focal- Méthode M2

La figure 112 montre le profil expérimental de fluorescence de NO par excitation laser fs dans un jet d'azoteensemencé avec 900 ppm de NO. Sur la figure 112, le faisceau laser se propage de gauche à droite et le point de focalisation est désigné par la position $x = 0$ mm. Ainsi, -50 mm représente une position de la lentille telle que le point focal se situe à 50 mm après que le faisceau ait traversé le

volume de mesure. Le point de mesure est donc situé dans le cône de convergence. Une illustration schématique du diamètre du faisceau laser en chaque point, mesuré en déplaçant la lentille, est présentée au-dessus du graphique. Le diamètre du faisceau laser varie de façon triangulaire convergente après son passage dans la lentille, puis évolue de façon gaussienne autour du point focal. Le calcul du diamètre du faisceau laser est effectué via l'expression (152).

Une asymétrie entre la partie gauche et droite des mesures reportées en figure 112 est observée pour les deux expériences réalisées à deux énergies différentes. Des allures expérimentales et numériques similaires ont déjà été obtenues et discutées pour les molécules de CO dans le régime d'impulsion fs par Ruchkina *et al.* [95]. Dans les cas d'études reportés ici, l'asymétrie est plus faible pour le profil de 8 μJ par rapport au profil à haute énergie de 15 μJ . La cause de cet effet peut provenir de l'absorption du faisceau laser UV à 226 nm dans le milieu d'étude provoquant une réduction de la quantité de signal produite par l'excitation après le point focal. Les mesures effectuées lorsque le volume de mesure est situé après le point focal ne seront pas considérées par la suite. La partie gauche est caractérisée par une variation linéaire du signal de fluorescence entre 100 mm et 30 mm avant le point focal, puis le signal de fluorescence diminue. Une émission minimale de NO est obtenue au point focal.

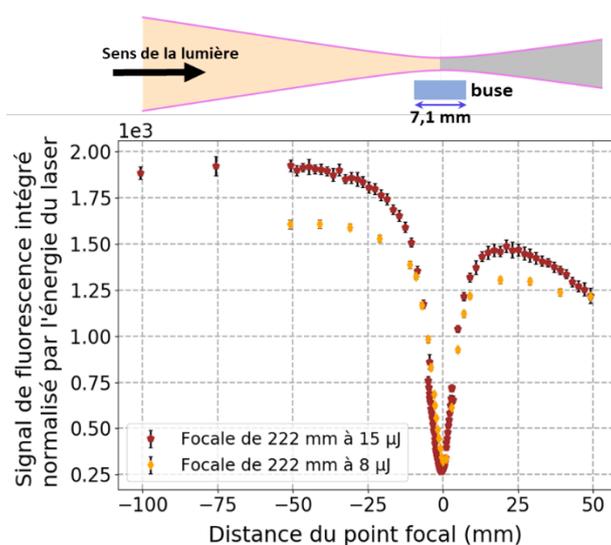


figure 112 : a) Evolution du signal de fluorescence intégré en fonction de la distance de point focal dans un jet de N_2 ensemencé à 900 ppm de NO. Le faisceau laser se propage de droite à gauche et il est focalisé en position 0 mm.

Dépendance du signal LIF de NO intégré en fonction de la fluence – Cumul des méthodes M1 et M2

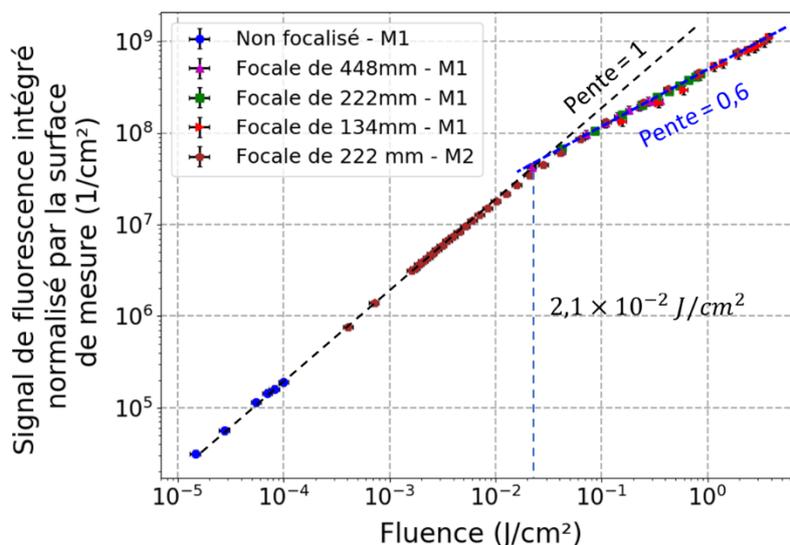


figure 113 : Évolution du signal intégré LIF NO normalisé par la surface de mesure avec la fluence de l'impulsion laser mesuré en déplaçant la lentille grâce à la ligne à retard cumulé avec les mesures par variation de l'énergie laser résultant du detuning du TOPAS au-dessus d'un jet gazeux de N₂/NO.

La combinaison des deux méthodes de variation de la fluence laser est illustrée sur un graphe log-log de la figure 113. Tout d'abord, il est remarquable de constater que les deux procédures se complètent et les points s'alignent sur les droites de tendances proposées. L'émission de fluorescence évolue linéairement avec la densité d'énergie de l'impulsion incidente jusqu'à une valeur de $2,1 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^2$. Au-delà de cette valeur, un régime perturbé apparaît avec une pente de 0,6, inférieure à 1. L'intensité pic de l'impulsion semble être responsable de ce changement de comportement en induisant des effets photolytiques. Ce régime perturbé suggère ainsi l'apparition d'autres processus d'interaction qui modifient le signal de fluorescence. Une meilleure qualification des effets physiques et chimiques dans le régime perturbé permettrait d'estimer leur impact sur l'émission de fluorescence de NO dans le régime d'excitation femtoseconde à fluence élevée.

La partie qui suit est donc consacrée à l'analyse des spectres de fluorescence recueillis expérimentalement et qui ont conduit, par intégration spectrale, aux évolutions mises en lumière ci-dessus. L'analyse de ces spectres va permettre de mieux caractériser les comportements spectraux.

b/ Etude de l'évolution des spectres de fluorescence de NO en fonction de la fluence

L'évolution du signal de fluorescence en fonction de la fluence laser peut-être classée en trois zones distinctes sur la base des changements observés sur les spectres LIF et des phénomènes physiques modifiant le spectre de fluorescence. Un résumé de ces trois zones est présenté sur la figure 114.

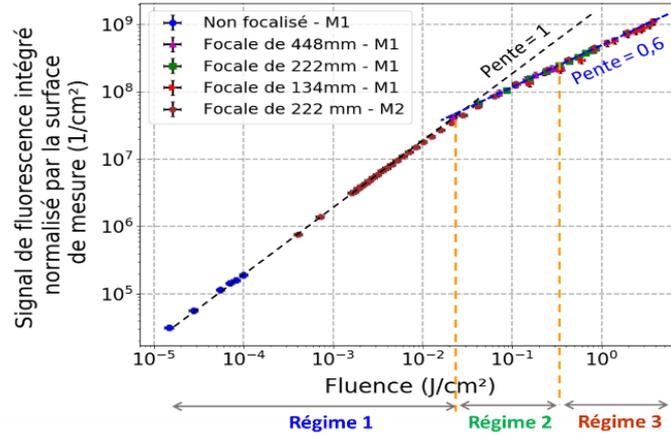
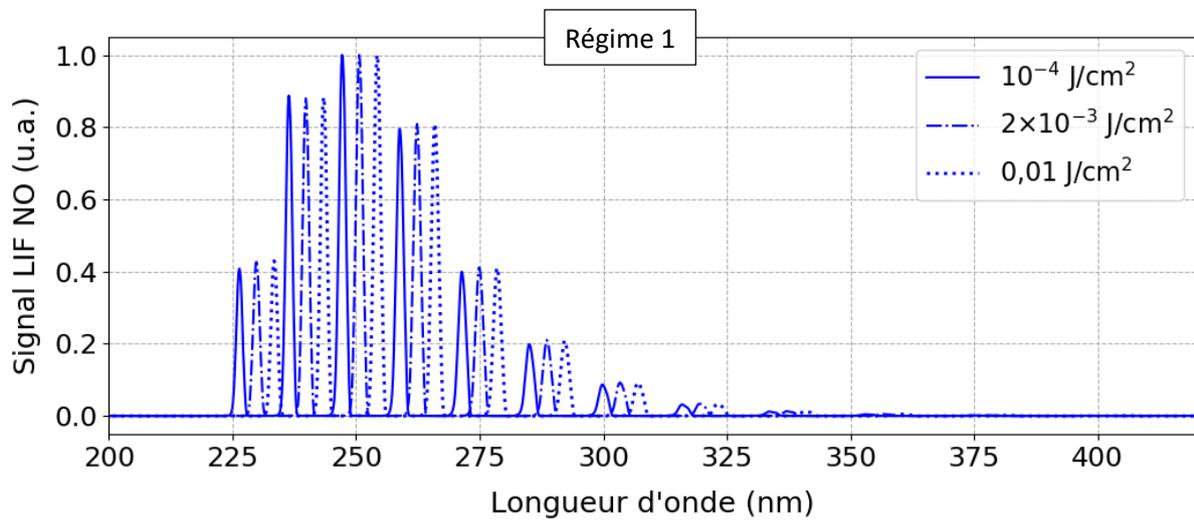
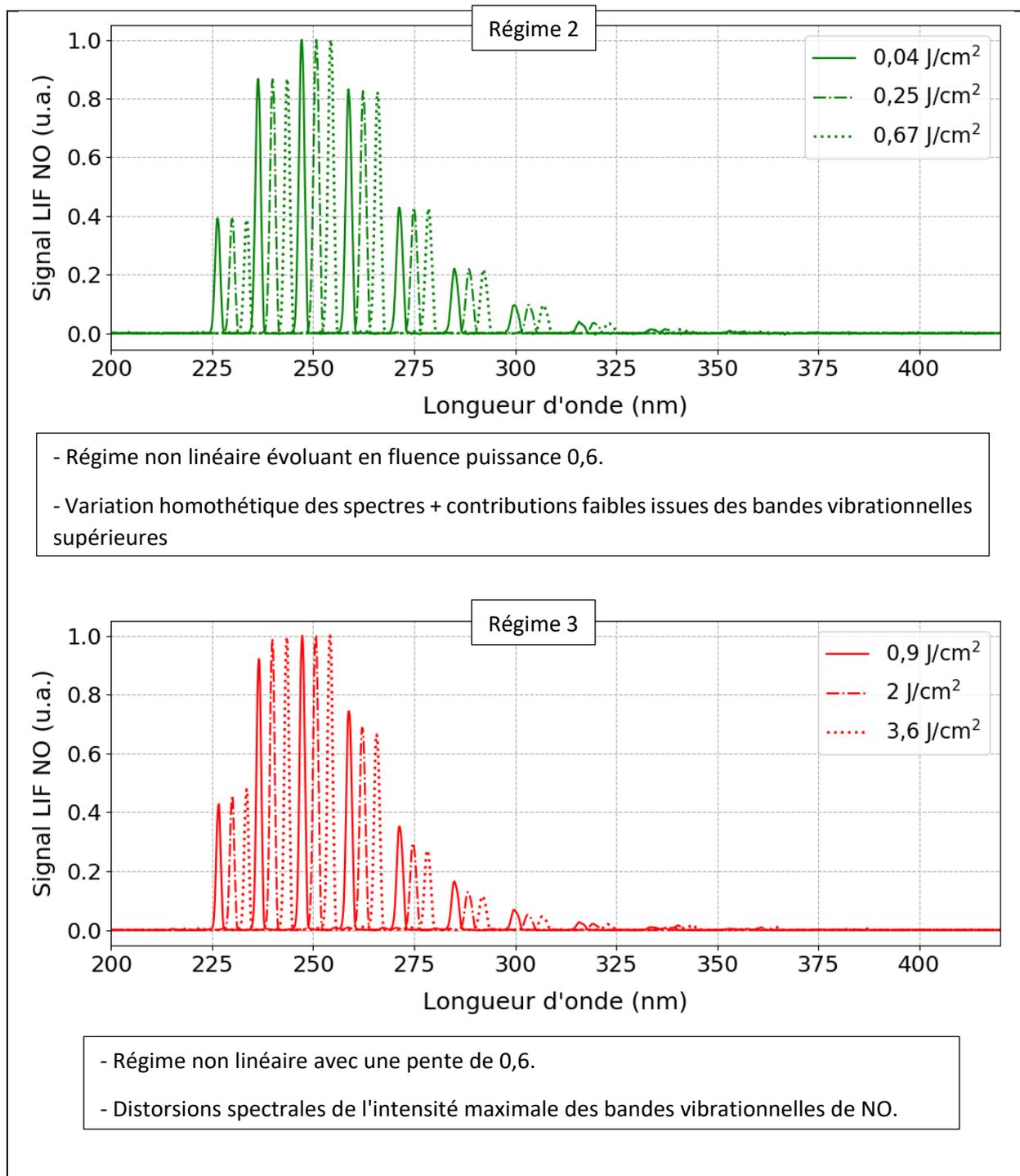


figure 114 : Evolution du signal de fluorescence en fonction de l'influence du laser dans trois zones distinctes.



- Régime linéaire.
- Variation homothétique des spectres.



Etude détaillée

Régime 1 :

Pour des fluences inférieures à $2,1 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^2$, le signal de fluorescence augmente linéairement avec la fluence du laser. Le spectre varie en amplitude mais de manière homothétique. Cette zone correspond à un processus d'absorption à un photon où l'émission de fluorescence est proportionnelle au nombre de molécules excitées. Un exemple du spectre de fluorescence dans ce régime est illustré sur la figure 105 présentant des bandes de fluorescence de $v' = 0$ vers $v'' = 0, \dots, 11$.

Régime 2 :

Aux fluences intermédiaires entre $2,1 \times 10^{-2}$ et $0,8 \text{ J/cm}^2$, le signal de fluorescence commence à s'écarter de la tendance linéaire et la pente de dépendance en fluence est alors égale à 0,6 dans la représentation log-log. De la même manière que pour le premier régime identifié, un comportement homothétique pour les bandes de fluorescence principales est observé. Par contre, des pics mineurs apparaissent. Ceux-ci seront détaillés ci-dessous.

Pour examiner la relation entre les spectres LIF de NO et le régime de fluorescence perturbé avec une pente de 0,6, la variation de l'intégration normalisée des bandes d'émission les plus significatives a été étudiée en fonction de l'énergie laser. Les résultats obtenus avec les lentilles de focale de 222 mm sont présentés sur la figure 115. Les données sont représentées sur la figure 115-a en fonction de l'énergie et en figure 115-b en fonction de la fluence. Une superposition de l'évolution des six bandes spectrales analysées en énergie comme en fluence laser est observée, ce qui confirme l'évolution homothétique de l'évolution du signal de fluorescence. La fluence laser maximale obtenue lors de ces expériences est égale à $0,8 \text{ J/cm}^2$. L'étude du comportement de fluorescence avec cette lentille à des fluences plus élevées nécessiterait des impulsions lasers d'énergies supérieures à celles obtenues avec notre source laser. Pour pallier à cette contrainte, une fluence plus élevée est obtenue avec une lentille d'une longueur focale de 134 mm. Les performances obtenues avec cette lentille sont détaillées dans la section 3.

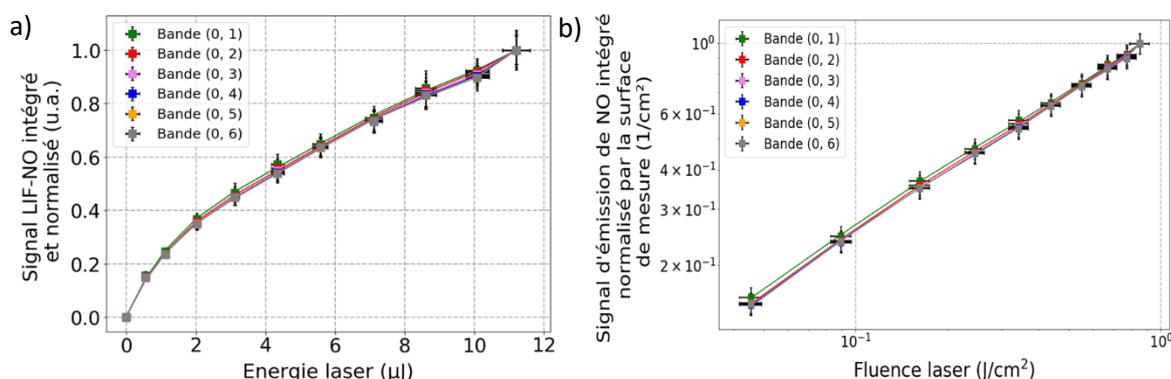


figure 115 : Evolution de la fluorescence intégrée pour différentes bandes de NO obtenues avec les lentilles de 222 mm de distance focale a) en fonction et l'énergie laser et b) en fonction de la fluence laser.

Quantification et origine possible du changement de pente :**- Quantification :**

La valeur du changement de pente est mesurée à 0,6 en échelle log-log. Ce résultat peut être interprété comme une diminution du nombre de molécules de NO participant à la génération de fluorescence. La quantification de ce phénomène peut être réalisée en faisant le rapport du signal de fluorescence intégré obtenu expérimentalement et le signal qui aurait été obtenu si une évolution linéaire (pente 1 en log-log) était considérée. Afin de mieux appréhender cette différence, la figure 113 a été retracée en échelle linéaire en figure 116.

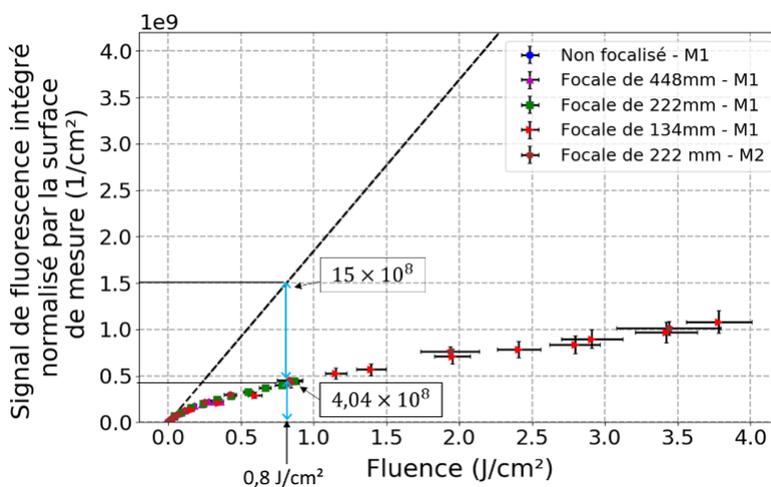


figure 116 : Évolution du signal intégré LIF NO normalisé par la surface de mesure en fonction de la fluence de l'impulsion laser dans un jet gazeux de N_2/NO , en échelle linéaire.

Il est aisé de constater que pour une fluence de $0,8 J.cm^{-2}$, seule 27% de la fluorescence attendue est obtenue. Aussi, lorsque la fluence est multipliée par 10, entre $0,38$ et $3,8 J.cm^{-2}$, le signal de fluorescence passe de $2,88 \times 10^8$ à $10,7 \times 10^8 u.a.$ et n'est donc pas multiplié par un facteur 10 mais seulement par un facteur 3,7.

- Calcul du taux d'ionisation de la molécule NO en régime d'excitation de forte fluence

L'ionisation de NO est une des pistes, parmi les effets photolytiques qui peuvent intervenir dans le changement de comportement dans l'émission de fluorescence aux fortes fluences.

En exprimant la probabilité d'ionisation théorique à partir de l'état A avec la longueur d'onde utilisée comme

$$P_{ion} = 1 - e^{-\frac{\sigma F}{h\nu}} \quad (154)$$

avec F la fluence et σ la section efficace d'ionisation utilisée dans l'équation (142).

A la longueur d'onde de $226 nm$, l'ionisation obtenue à la fluence à laquelle est observée le changement de pente d'évolution de la fluence, pour la valeur de $2 \times 10^{-2} J.cm^{-2}$ est donc de 1,6 %. Pour la valeur maximale de fluence du régime 2 à $0,8 J.cm^{-2}$, ce pourcentage évolue jusqu'à 47 %. Ce dernier résultat est du même ordre de grandeur que le calcul expérimental effectué au paragraphe précédent ou une diminution de signal de 73% a été déterminée à partir de la courbe 116.

En conclusion le phénomène d'ionisation de NO calculée avec l'équation théorique précédente participe certainement à la modification de l'évolution de la fluorescence en fonction de la fluence.

Effet de transfert vibrationnel VET

Afin d'obtenir une meilleure description de l'effet de la fluence laser sur le profil spectral des signaux de fluorescence dans le régime 2, la figure 117-a) montre un spectre de fluorescence de NO enregistré entre 200 nm et 420 nm dans le jet d'azote à température ambiante et à une fluence laser de $0,3 J/cm^2$ avec un agrandissement de la ligne de base du spectre LIF présentée sur la figure 117-b). Des pics

supplémentaires sont observés dans des conditions de fluence laser élevée. Ceux-ci sont attribués à des transitions vibrationnelles de NO provenant non seulement de $v' = 0$ mais également d'états vibrationnels plus élevés, $v' = 1$ et $v' = 2$.

La séparation entre les niveaux $A^2\Sigma^+(v' = 0)$ et $A^2\Sigma^+(v' = 1)$ de NO est de 2342 cm^{-1} , et de 2309 cm^{-1} pour $A^2\Sigma^+(v' = 1 - 2)$. La largeur spectrale de notre impulsion laser fs étant de $\sim 175\text{ cm}^{-1}$ à 226 nm , celle-ci ne permet pas d'exciter directement NO de $v'' = 0$ vers $v' = 1$ ou $v' = 2$. L'existence de ces pics d'émissions de $v' = 1$ et $v' = 2$ laisse donc suggérer des processus physiques agissant sur le transfert de population sur les états vibrationnels élevés (tel que pourrait le faire un VET).

Enfin, d'autres bandes d'émission sont observées à des longueurs d'onde centrées à $337, 357, 385$ et 405 nm , qui proviennent de l'excitation de N_2 [210]. Par conséquent, une partie de l'énergie laser est utilisée conjointement pour exciter N_2 , ce qui entraîne une diminution du signal de fluorescence du NO comme reporté sur le tracé de la figure 113.

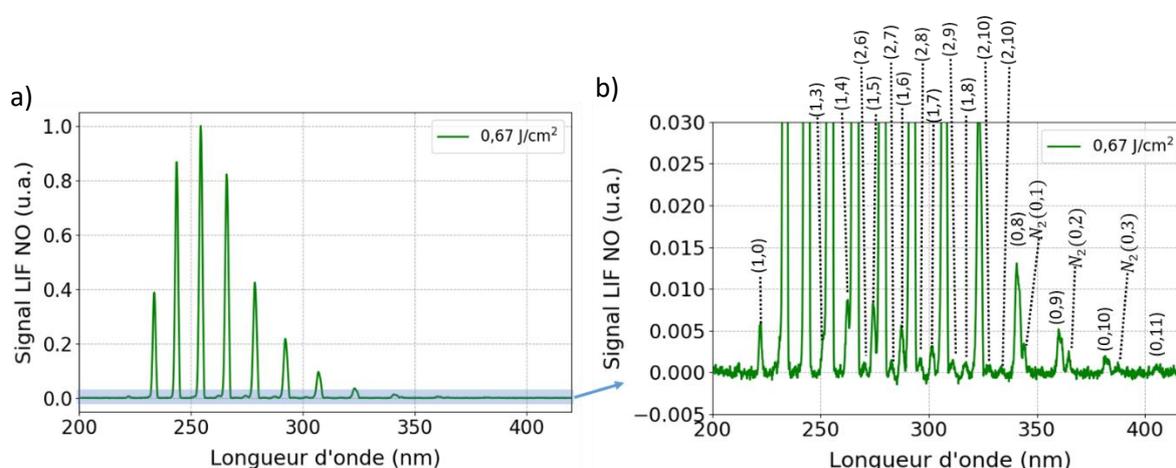


figure 117 : a) Spectre LIF de NO normalisée pour un faisceau laser focalisé avec une lentille de focale de 222 mm et b) un zoom sur le spectre d'intensité normalisée de la figure à gauche.

Les deux contributions spectrales supplémentaires observées dans ce régime d'interaction sont maintenant détaillées l'une après l'autre :

Simulation du comportement spectral par un effet de VET

Afin de reproduire numériquement les comportements observés expérimentalement, l'effet de VET sur les spectres de fluorescence a été simulé. Une étape de re-répartition des populations dans les niveaux vibrationnels dans l'état excité de NO a été ajoutée au programme de simulation numérique, avec un ajustement des pourcentages d'émission variables pour les transitions issues des niveaux $v'=0, 1$, et 2 . Dans ce contexte, la figure 118 juxtapose des spectres simulés avec plusieurs spectres de fluorescence enregistrés à des fluences laser distinctes allant de $0,09$ à $0,66\text{ J/cm}^2$. L'obtention de ces spectres expérimentaux a nécessité la focalisation du faisceau laser dans le milieu d'étude à l'aide d'une lentille d'une longueur focale de 222 mm . Le spectre calculé est adapté pour prendre en compte le pourcentage de population dans les niveaux supérieurs, où les émissions $v'=1$ et $v'=2$ représentent respectivement une variation entre $0,8-2\%$ et $0,4-1\%$ de la population de NO excité. Sous

l'hypothèse que l'effet de VET soit le responsable principal de cette modification, les proportions de redistributions proposées ont été obtenues en ajustant empiriquement les pourcentages. En effet, aucune loi d'évolution n'a été reportée dans la littérature. Au fur et à mesure que la fluence du laser augmente, les pics d'émission les plus forts correspondant aux niveaux vibrationnels $v'=1$ et 2 devenaient plus importants. Le spectre pour l'émission $v'=0$ seule correspond au spectre LIF obtenu dans le régime de fluorescence linéaire (régime 1).

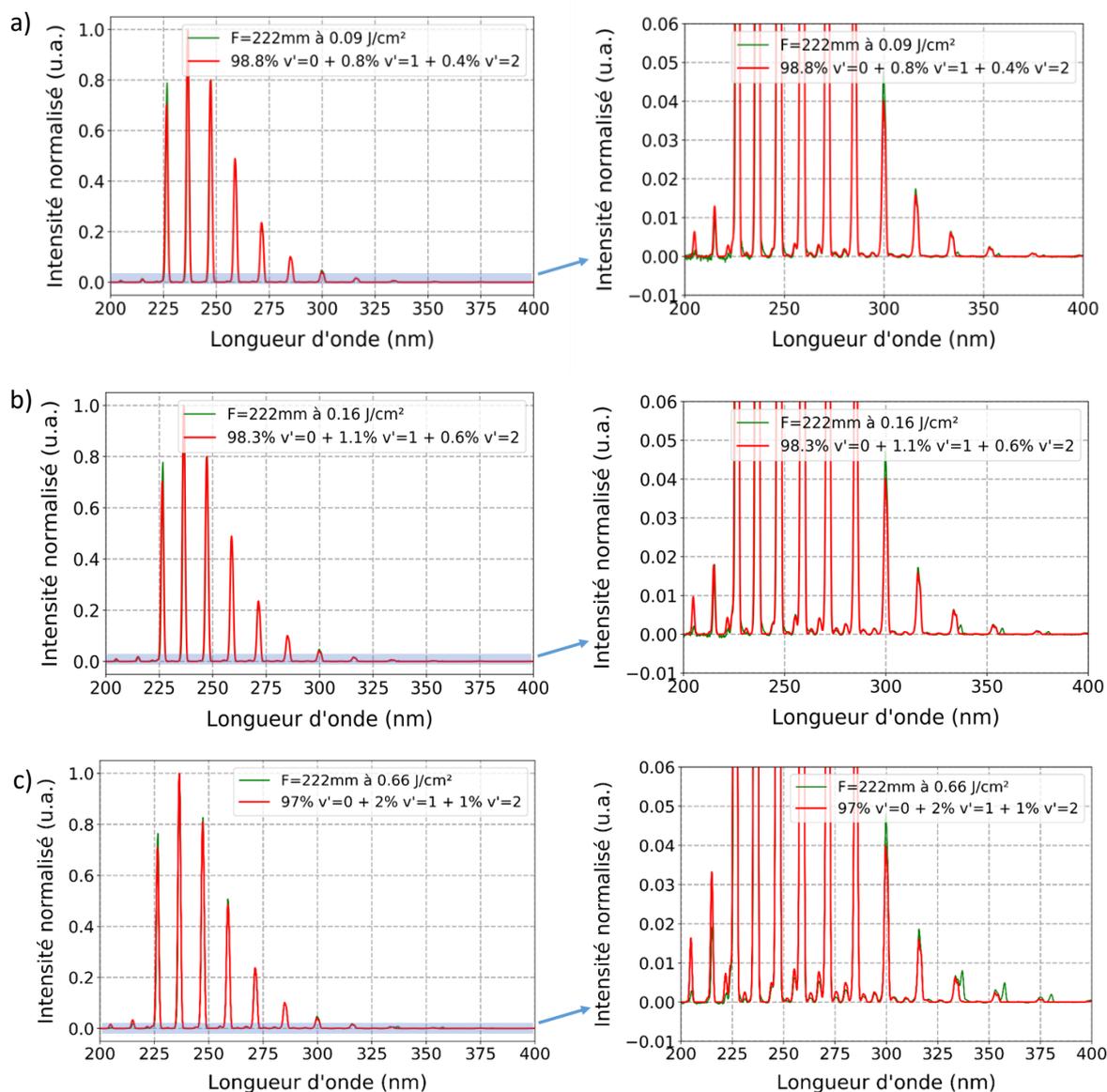


figure 118 : Comparaison des spectres LIF de NO normalisés pour un faisceau laser focalisé avec une lentille de focale de 222 mm à un spectre de fluorescence de NO simulés dans le régime fs dans un mélange de N_2/NO à 300K et 1 bar pour différents pourcentages d'émissions de NO de niveaux $v'=0,1$ et 2 et a) $0,09 J/cm^2$, b) $0,16 J/cm^2$ et c) $0,66 J/cm^2$. Une vue agrandie des spectres d'intensité normalisés des graphiques de gauche est affichée à droite de chaque figure.

A nouveau, ces premiers résultats sont prometteurs et l'automatisation de l'ajustement des redistributions par VET pourrait être mis en place via un algorithme de recherche des pourcentages de redistribution reposant sur la minimisation de l'écart par moindre-carrés entre les spectres expérimentaux et simulés. Un ensemble de données plus complet permettrait d'établir une loi d'évolution en fonction de la fluence. Afin de compléter cette perspective de travail, il sera également nécessaire d'analyser l'effet de la concentration de NO dans le volume de mesure.

Enfin, comme indiqué lors de la présentation théorique des modèles à 2 et N niveaux qui a été réalisé dans le régime permanent, la dynamique temporelle lors de l'utilisation d'impulsions femtoseconde entre l'excitation et les temps caractéristiques des redistributions VET devra dans le futur être prise en compte afin d'étayer les pistes et analyses menées dans le présent manuscrit.

Identification de contributions supplémentaires due à l'azote

La figure 117 expérimentale ainsi que les comparaisons avec les spectres simulés prenant en compte un effet de VET permettent de mieux décrire une partie des bandes observées expérimentalement. Toutefois comme indiqué en figure 119, des pics supplémentaires, n'appartenant pas à la contribution de fluorescence de la molécule NO sont détectés. Ces pics ont été identifiés comme relatifs à l'excitation de l'azote. En effet, les transitions vibrationnelles (0,0), (0,1), (0,2) et (0,3) du système $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ de N_2 correspondent exactement aux positions spectrales observées. Ces contributions ont été confirmées en réalisant des mesures dans un jet d'azote pur (cf. figure 119), prouvant le caractère perturbatif de la mesure dès lors que des densités d'énergie trop élevées sont utilisées.

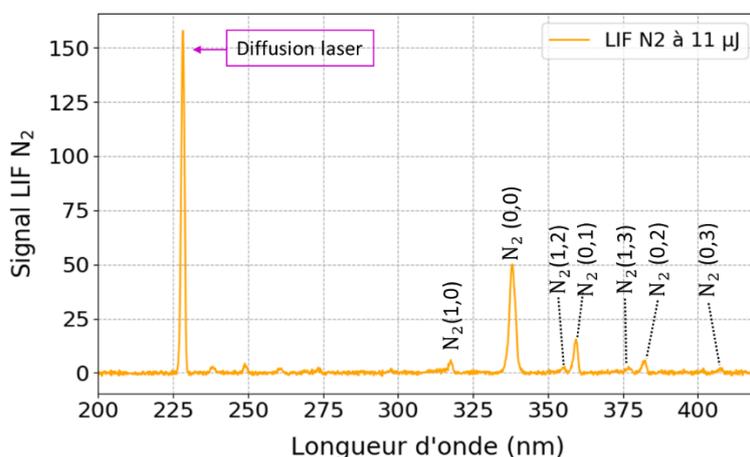


figure 119 : Spectre de fluorescence enregistré dans un flux de N_2 pur à 300 K et 1 bar pour un faisceau laser de 226 nm focalisé avec une lentille de 222 mm de longueur focale.

Pour analyser plus précisément l'effet physique mis en jeu et permettant la production du signal de fluorescence de N_2 , les courbes d'énergie potentielle de NO pour l'état fondamental et le premier état excité, ainsi que l'état fondamental ($X^1\Sigma_g^+$), l'état excité $C^3\Pi_u$, et l'état excité $B^3\Pi_g$ de N_2 sont représentés selon des courbes de potentiel de Morse sur la figure 120. Les diagrammes montrent que N_2 dans l'état fondamental peut être excité sur l'état $C^3\Pi_u$ en absorbant deux photons à 226 nm. Par conséquent, l'apparition de pics de N_2 sur le spectre de fluorescence induite par laser de NO provient d'un processus d'absorption multi-photonique avec des photons à 226 nm. La puissance crête des impulsions lasers femtosecondes mais aussi leur largeur spectrale importante permettent une excitation à deux photons identiques ou issu de l'appariement de photons permettant de franchir le même gap énergétique [93].

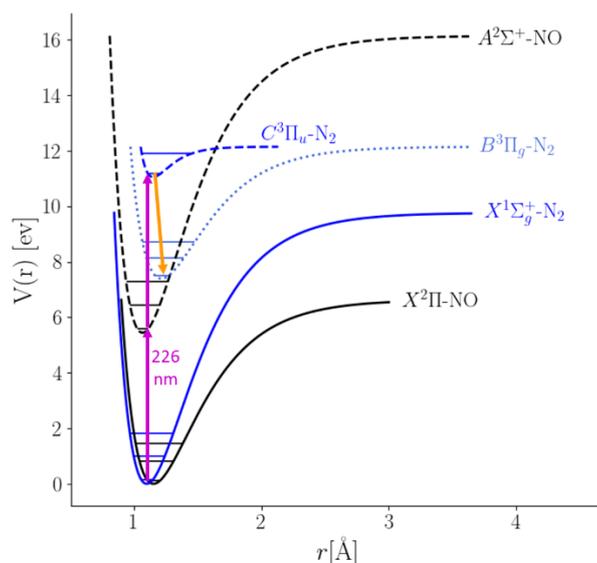


figure 120 : Diagramme d'énergie potentielle de l'état fondamental ($X^2\Pi$) et du premier état excité ($A^2\Sigma^+$) de la molécule de NO, ainsi que de l'état fondamental ($X^1\Sigma_g^+$), de l'état excité $C^3\Pi_u$ et de l'état excité $B^3\Pi_g$ de N_2 .

Ainsi, dans cette gamme de fluence appelé ici régime 2, l'évolution de la contribution de fluorescence de NO pour les bandes issues du niveau $v'' = 0$ évoluent homothétiquement avec l'énergie laser. Toutefois, un effet de transfert d'énergie vibrationnelle (VET) entre les différents états vibrationnels de l'état électronique excité du NO apparaît, ainsi que la contribution de la fluorescence l'azote excité par un processus à deux photons.

Régime 3 :

Pour des fluences supérieures à $0,8 \text{ J/cm}^2$, le signal de fluorescence varie également avec une pente de 0,6 dans un diagramme log-log. Cette fois-ci, le spectre de fluorescence présente une distorsion et une modification des intensités relatives entre bandes vibrationnelles de fluorescence. Ce régime diffère donc des précédents puisque la variation des pics principaux n'est plus homothétique.

Aux fluences rencontrées dans ce régime 3, comprises entre $0,8$ et $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$, les taux d'ionisation évoluent entre 47 % et 94 %. Les calculs menés à partir de la figure 116 indiquent une réduction de signal de fluorescence expérimental par rapport au signal attendu en régime de production linéaire de pente 1 allant de 73 à 85 % pour les deux fluences qui bornent le régime 3. A nouveau l'impact de l'effet d'ionisation sur le signal est d'un ordre de grandeur comparable aux constatations expérimentales.

Les spectres de fluorescence normalisés à l'intensité maximale sont présentés en figure 121-a) pour une fluence de 10^{-4} , pour laquelle les intensités relatives des bandes vibrationnelles majeures sont caractéristiques des régimes 1 et 2 pour lesquels le spectre évolue de manière homothétique et s'enrichit de bandes supplémentaires dans le second régime. Un spectre caractéristique du 3^{ième} régime est, pour une fluence de 2 J/cm^2 , accessible grâce à la lentille de focale 134 mm. Ce second spectre est décalé spectralement pour faciliter sa visualisation. Il apparaît très clairement une modification du spectre de fluorescence. Le détail de l'évolution des bandes est reporté en figure 121-b) pour les bandes d'émission de $v'=0$ à 6. L'effet de la normalisation par rapport à la bande $v'' = 2$ est ici à

rappeler. Les évolutions permettent également de constater qu'après une variation importante entre 1 et 3 J/cm^2 , la perturbation tend à saturer pour des fluences plus importantes.

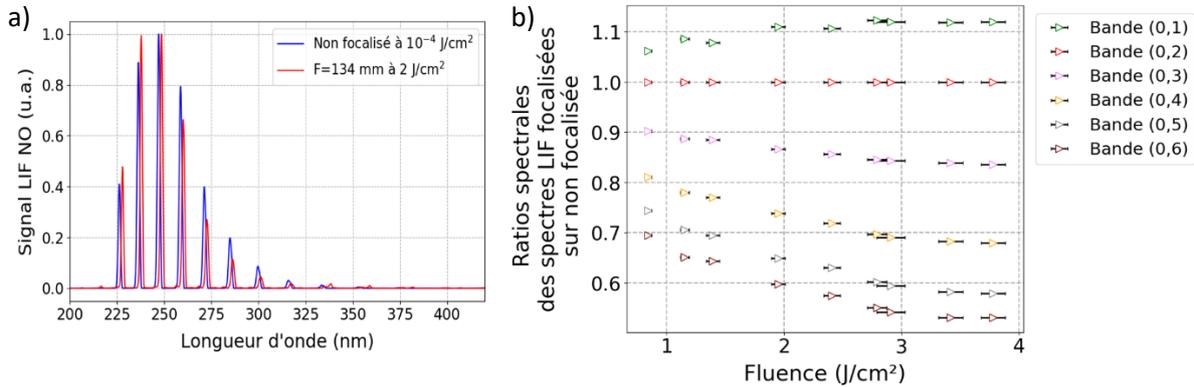


figure 121 : a) Signaux de fluorescence non focalisés à faible fluence laser et focalisés avec la lentille de 134 mm à forte fluence laser et b) ratios spectrale des différents pics d'émission en comparant les spectres focalisés à un spectre non focalisé.

L'effet de cette distorsion sur l'évolution du signal intégré de ces différentes bandes en fonction de la fluence laser est illustré sur la figure 122 en échelle logarithmique. L'évolution des intégrales par bande a été normalisée à la valeur obtenue à une fluence de $0,8 J/cm^2$. Pour des valeurs de fluence inférieures à $1 J/cm^2$, l'évolution est linéaire et homothétique. Pour des valeurs supérieures, des régressions linéaires ont été réalisées afin d'estimer l'évolution, en échelle logarithmique (cf. figure 122-b).

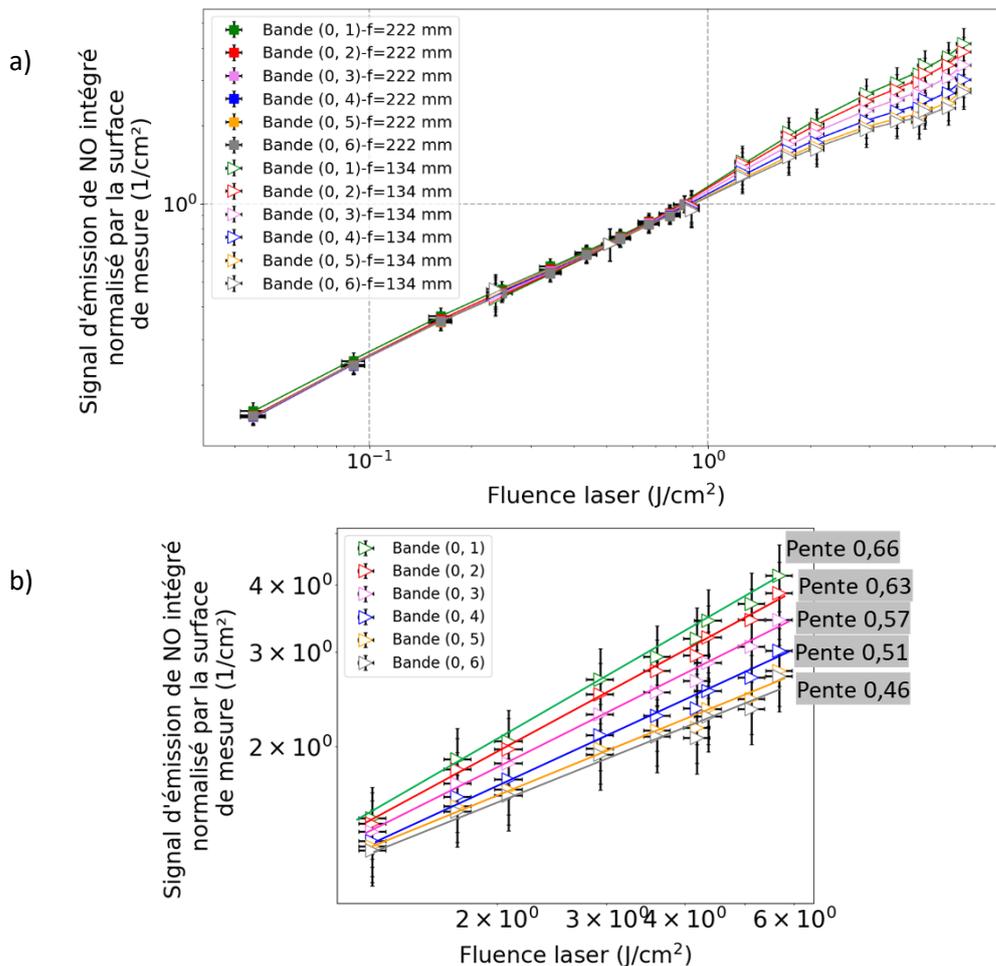


figure 122 : a) Evolution de la fluorescence intégrée pour différentes bandes de NO obtenues avec les lentilles de 222 et 134 mm de distance focale en fonction de la fluence laser et b) régressions linéaires de la zone non homothétique en fluence laser.

Pour illustrer ce régime de haute fluence laser avec le régime de fluence intermédiaire (régime 2), un spectre de fluorescence de NO est présenté sur la figure 123. Ce spectre montre les émissions des niveaux 0, 1 et 2 de l'état excité du NO vers les différents niveaux vibrationnels de l'état fondamental par l'effet VET et l'apparition des bandes d'émission de N₂, comme indiqué précédemment dans le régime 2. Toutefois, cette bande d'émission de N₂ devient plus prononcée à mesure que la densité d'énergie du laser augmente. La relation entre les bandes d'émission de N₂ et la fluence laser sera examinée plus en détail ultérieurement.

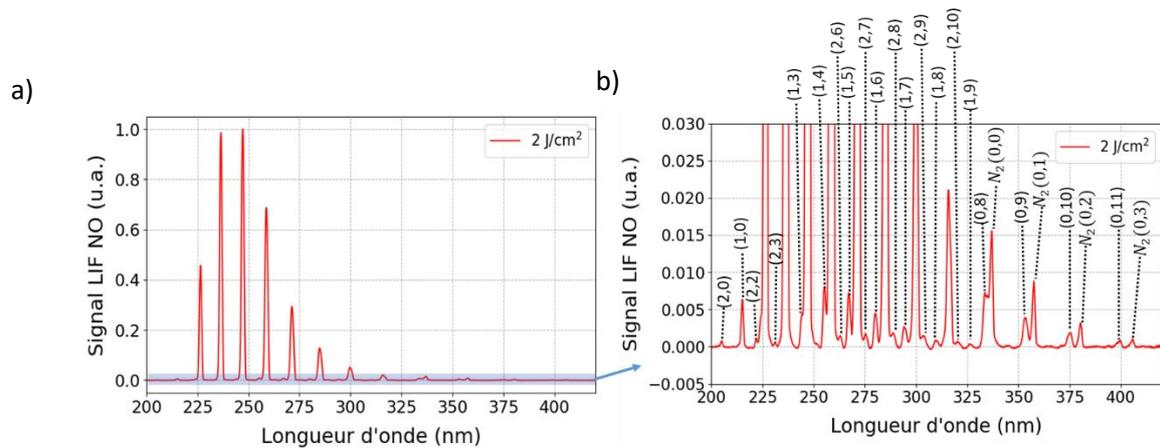


figure 123 : a) Spectre LIF de NO expérimental normalisé pour un faisceau laser focalisé avec une lentille de focale de 134 mm et b) un zoom sur le spectre d'intensité normalisée de la figure à gauche.

Origine de la déformation spectrale observée dans le régime 3

Les conditions de collection ainsi que la durée de l'impulsion sont identiques pour l'ensemble des expériences réalisées. L'augmentation de la fluence est compensée parfaitement par la diminution du volume sondé. Ces caractéristiques expérimentales n'ont pas eu d'impact pour les régimes 1 et 2. Il faut donc rechercher l'origine de la déformation des spectres dans l'effet de la fluence sur les paramètres physiques.

Étant donné que le rendement de fluorescence, l'angle de collection et la durée d'impulsion restent similaires dans toutes les expériences, et en ajustant l'énergie laser au point focal de la lentille de 134 mm, la section efficace du faisceau laser est maintenue constante, ce qui garantit un nombre initial constant de molécules de NO dans le volume de mesure. Par conséquent, reprenons l'équation (48) détaillant le signal de fluorescence exprimé de la manière suivante :

$$F = cte \times I_v \times B_{12} \times \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \quad (155)$$

B_{12} dépend du coefficient d'émission d'Einstein A_{21} , qui est lui-même proportionnel à la force d'oscillateur des raies d'absorption f_{12} (équations (101) à (110) du chapitre 2) défini par

$$f_{12} = f_{J''J'} = f_{el} \times q_{v''v'} \times \left(\frac{S_{J''J'}}{2J'' + 1} \right) \quad (156)$$

Dans cette expression, f_{el} est la force de l'oscillateur électronique, $q_{v''v'}$ est le facteur de Franck-Condon représentant l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles et $S_{J''J'}$, les facteurs de Hönl-London.

Le facteur de Franck-Condon pour une transition entre les niveaux vibratoires v' et v'' peut être calculé avec la formule suivante :

$$q_{v''v'} = \left| \int_0^{\infty} \psi_{v''}(r) \psi_{v'}^*(r) dr \right|^2 \quad (157)$$

où $\psi_{v''}(r)$ et $\psi_{v'}^*(r)$ représentent les fonctions d'onde vibrationnelles des états initial et final, respectivement et r est la distance internucléaire.

Les facteurs de Franck-Condon décrits dans l'équation (156) dépendent de plusieurs paramètres liés aux vibrations de la molécule, notamment la distance internucléaire d'équilibre $r_{ei,f}$, la fréquence vibrationnelle $\omega_{ei,f}$, la constante anharmonique $x_{ei,f}$ et le nombre quantique vibrationnel $v_{i,f}$ de la molécule.

Lors de l'excitation d'une transition électronique en régime nanoseconde, il est généralement admis que la distribution des facteurs de Franck-Condon reste constante en raison du fait que l'interaction du champ électrique du faisceau laser est considérée encore faible vis-à-vis de l'état moléculaire de la molécule sonde. Dans ce cas, la distance internucléaire ne peut pas changer pendant la transition électronique et reste identique dans l'état initial et l'état final, ce qui permet aux fonctions d'ondes des états initiaux et finaux de se recouvrir spatialement et ainsi d'obtenir des facteurs de Franck-Condon non-nuls. De plus, la vitesse de déplacement des atomes est la même immédiatement avant et après la transition. Les fonctions d'ondes oscillent alors avec la distance internucléaire d'autant plus rapidement que le niveau vibrationnel est élevé dans la courbe de potentiel (et que la largeur du palier dans le puit de potentiel est importante); classiquement cette position par rapport au minimum du puits de potentiel représente l'énergie cinétique de vibration des noyaux. L'intégrale du produit des deux fonctions oscillantes est alors beaucoup plus faible lorsque ces deux fonctions oscillent à des fréquences différentes qu'aux endroits où elles oscillent à la même fréquence. La transition se produit principalement aux endroits où les deux fonctions d'ondes oscillent avec des fréquences d'oscillations égales et donc où les noyaux ont des vitesses égales.

Dans le cas maintenant où l'impulsion femtoseconde est courte temporellement, l'interaction du champ électrique avec l'état électronique peut provoquer des perturbations de l'état moléculaire de la molécule. A partir d'un état initial stationnaire où la distribution des distances internucléaires est très étroite, une impulsion ultracourte induit une transition vers un état excité. Si l'impulsion est suffisamment courte, les molécules n'évoluent pas dans l'état excité pendant l'irradiation et juste après l'irradiation, un paquet d'ondes peut ensuite évoluer dans le temps suite à une modification de la distance internucléaire. Ceci peut alors provoquer une dynamique de l'évolution des recouvrements des fonctions d'ondes. Le facteur de Franck-Condon, qui résulte de l'intégrale temporelle de ces évolutions, peut alors dévier de sa valeur initiale. L'impact de cette excitation femtoseconde peut évidemment différer selon les modes de vibration de la molécule qui peuvent générer des comportements dynamiques différents. De plus, une augmentation du champ électrique amplifiera ces processus dynamiques. Ces phénomènes ont déjà été observés dans le passé récent comme par

exemple dans les travaux de d'Aleksei S. Kornev [211, 212] qui ont montré que des champs lasers femtosecondes intenses pouvaient modifier la distribution de ces facteurs de Franck-Condon. Comme le facteur de Franck-Condon est fonction de ces paramètres vibrationnels et qu'ils déterminent les probabilités des transitions électroniques, leur modification pourrait être une des possibles raisons à l'origine du changement de la forme spectrale du signal de fluorescence de NO observé expérimentalement. Il est clair que plus le champ électrique sera intense et plus cette interaction laser/matière pourra engendrer d'autres phénomènes physiques comme l'ionisation de la molécule qui peut également contribuer à une perturbation dynamique plus intense des paquets d'ondes vibrationnels [213].

Pour tenter de reproduire numériquement le comportement expérimental observé sur les spectres de fluorescence de NO du régime 3, les coefficients de Franck-Condon ont été modifiés dans le code de simulation des spectres avec les facteurs de différence observés sur la figure 121-b). La figure 124 retrace alors la comparaison des spectres nouvellement simulés avec les spectres de fluorescence enregistrés à diverses fluences lasers allant de 0,9 à 3,6 J/cm². Une modification des facteurs de Franck-Condon permet alors de retrouver les évolutions expérimentales observées.

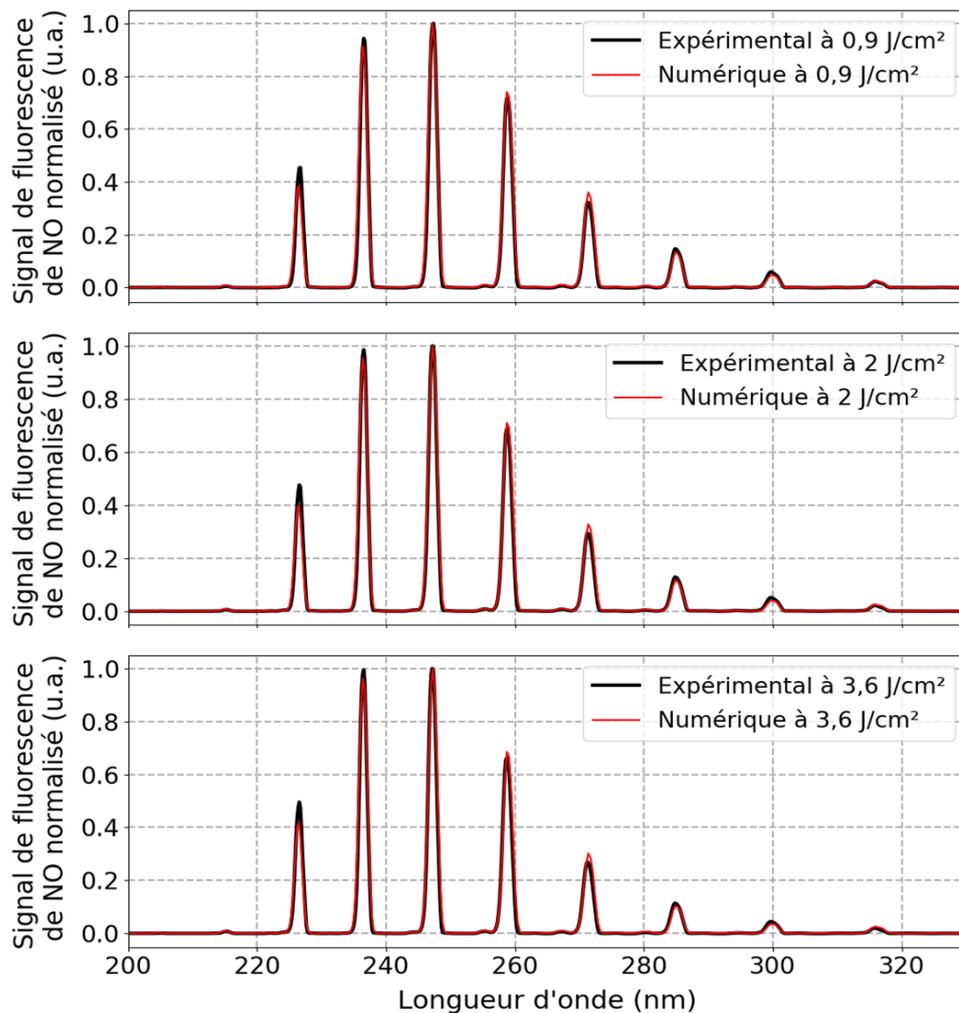


figure 124 : Comparaison des spectres LIF de NO normalisées pour un faisceau laser focalisé avec une lentille de focale de 134 mm à un spectre de fluorescence de NO simulés dans le régime fs dans un mélange de N₂/NO à 300K et 1 bar pour différentes fluences laser.

Accroissement de l'énergie en sortie du milieu N_2/NO : Hypothèse d'émission stimulée

Comme présenté en figure 111, lors de la focalisation du faisceau laser à une longueur d'onde de 226 nm dans un flux de 2 L/min de N_2/NO , pour des fluences élevées, une augmentation de l'intensité du faisceau laser de quelques pourcents avait été observée après le passage du faisceau dans le jet étudié. De plus, es images du faisceau laser enregistrées sur un écran blanc montrent une déformation spatiale de la répartition énergétique dans le faisceau. En effet, une surintensité du signal de la tâche laser sur l'écran a été observée comme le souligne la figure 125 qui montre une comparaison entre la tâche laser après focalisation du faisceau laser dans l'air de la pièce à une énergie mesurée à 12 μJ après la focalisation et celle obtenue dans les mêmes conditions laser dans un flux de N_2/NO et impliquant une énergie après le point focal mesurée à 12,8 μJ . Cette émission vers l'avant lors du processus d'excitation de NO par le faisceau laser présente ainsi des caractéristiques similaires à ce qui est observé lors d'un processus d'émission stimulée. Outre cette augmentation de signal dans le faisceau laser après focalisation, une analyse du contenu spectral du signal lumineux enregistré après focalisation a été réalisé avec un spectrographe fibré (Aventes). Les deux spectres enregistrés après focalisation du faisceau laser dans l'air et dans le mélange N_2/NO sont présentés sur la figure 126-a.

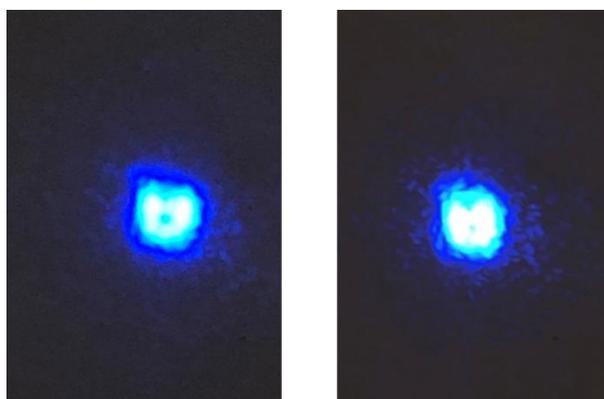


figure 125 : Photographies du faisceau laser prises sur une carte blanche traversant l'air (à gauche) et un flux de N_2/NO (à droite).

Ces deux spectres présentent des allures similaires sans modification du contenu spectral comme le souligne le zoom effectué sur la zone spectrale centrée à 226 nm (figure 126-b). Une analyse fine de cette figure permet de discerner une légère surintensité du spectre du faisceau laser après interaction avec NO. Le rapport entre le maximum de ces deux pics est égal à 1,045 et correspond à la valeur trouvée sur les résultats présentés les figure 110-a) et figure 111-a) pour ces conditions.

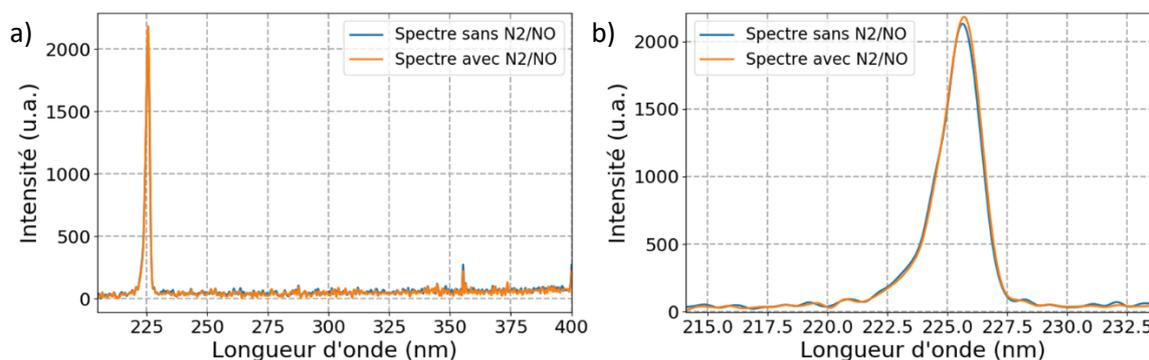


figure 126 : a) Spectre du faisceau laser à 226 nm mesuré avec un spectrographe fibré (Aventes) à la sortie de la buse en focalisant le faisceau laser avec une lentille de focale de 134 mm au centre de la buse avec et sans le mélange N_2/NO et b) un zoom des spectres de gauche.

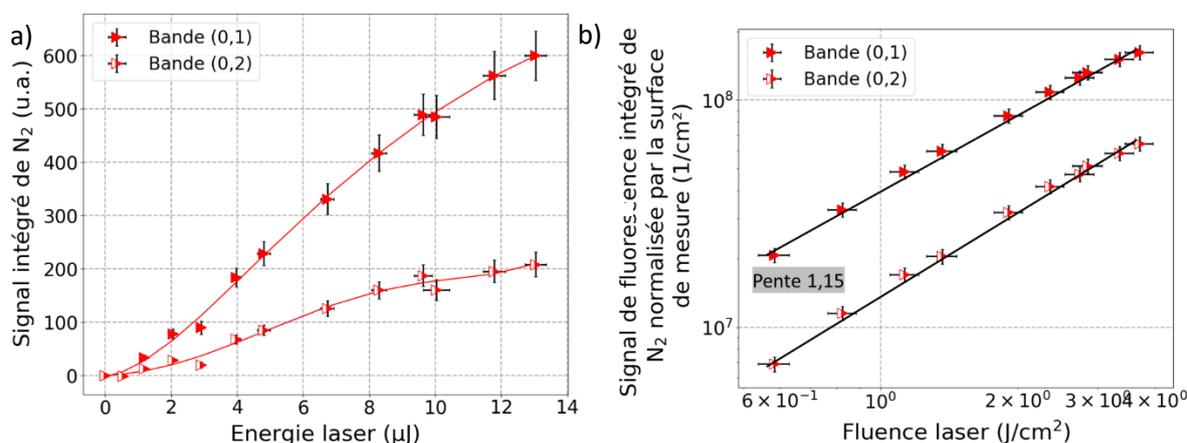
Comme le souligne ces résultats, le fait que l'on observe une légère surintensité sous-entend que l'on produit des photons supplémentaires aux photons contenus dans le faisceau laser incident. De plus, ces photons supplémentaires se propagent dans la même direction que le faisceau incident et ils sont produits à la même longueur d'onde. Toutes ces constatations semblent indiquer que le processus d'émission stimulée intervenant dans le processus de fluorescence induite par laser (chapitre 2), phénomène généralement ignoré en régime nanoseconde car très faible vis-à-vis des autres processus, commence à devenir non-négligeable lors d'un processus d'excitation femtoseconde à fluence élevé. Ce résultat, aussi surprenant qu'il n'y paraît, doit être confirmé dans le futur. Pour cela, il pourrait être intéressant de réaliser des expériences similaires sur une autre molécule fluorescente diatomique que l'on pourrait exciter par un processus à un photon avec des impulsions lasers femtosecondes et avec des conditions de fluence similaires. Reproduire ce comportement permettrait alors d'affiner cette possibilité. De même, il faudrait également analyser le comportement dynamique du processus d'excitation avec des impulsions femtosecondes de manière à mieux qualifier le processus d'interaction laser/matière dans ce domaine temporel, ce qui malheureusement ne peut être réalisé avec les outils d'analyse actuellement utilisés.

Contribution de N₂

Les contributions spectrales supplémentaires, telles que celles issues de la molécule N₂ et détectées sur le signal de fluorescence du NO lors d'une excitation fs (cf. figure 123), entraînent une perturbation de l'émission de NO à température ambiante. Le comportement en énergie d'excitation des bandes vibrationnelles (0,1) et (0,2) de N₂ de la figure 123 en fonction de l'énergie et de la fluence laser a été étudié plus en détail, en focalisant le faisceau laser avec la lentille de focale 134 mm dans un mélange N₂/NO à température ambiante. Les évolutions de chaque bande d'émission de N₂ sont présentées sur les figure 127-a) et b) en fonction de l'énergie, puis en fonction de la fluence laser respectivement. Le calcul du signal d'émission N₂ est effectué par intégration spectrale des bandes vibrationnelles autour des longueurs d'onde de 357 nm et 385 nm correspondant aux transitions (0,1) et (0,2). En effet, la bande vibrationnelle (0,0) de N₂ n'est pas examinée dans cette étude parce qu'elle se superpose à la bande (0,8) de la fluorescence de la molécule NO, ainsi que la bande (0,3) qui a une faible intensité à une faible fluence laser.

La figure 127-a) montre que les allures des évolutions de chaque bande sont identiques et que très logiquement, l'augmentation de l'énergie laser accroît l'intensité spectrale des bandes de N₂.

La figure 127-b) rapporte les mêmes mesures, mais selon la fluence laser. Le signal de fluorescence est alors lui aussi divisé par le volume sondé. Sous cette représentation, les évolutions de signaux apparaissent linéaires en fonction de la fluence laser avec une pente de 1,15.



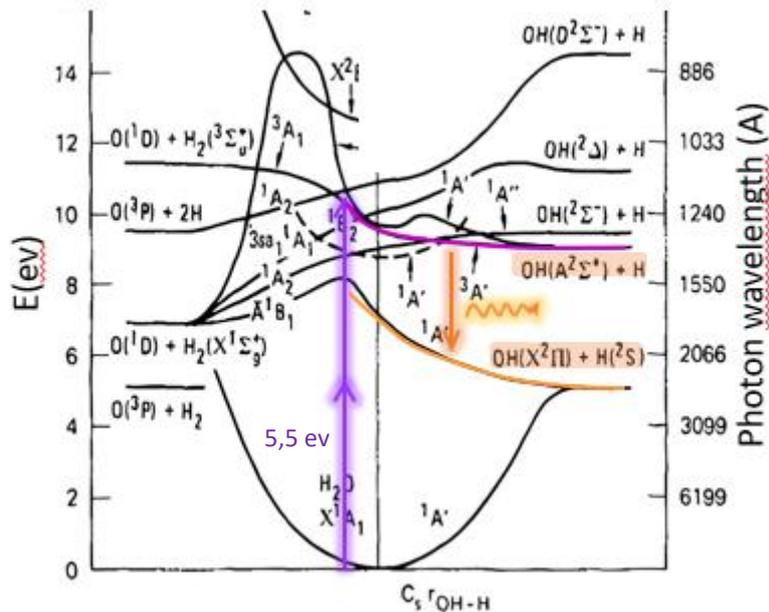


figure 129 : Schéma des courbes d'énergie de H₂O [215].

Ces premiers résultats expérimentaux sont réalisés avec une excitation laser à 226 nm du niveau vibrationnel $v''=0$ de l'état fondamental $X^2\Pi$ de NO au niveau $v'=0$ du premier état excité $A^2\Sigma^+$ de NO. Comme déjà montré dans le chapitre 3, le signal de fluorescence de NO est étudié par excitation laser des niveaux $v''=1$ et 2 de l'état X vers le niveau $v'=0$ de l'état A, avec une longueur d'onde de 235 et 248 nm respectivement. Ces deux derniers schémas d'excitations de NO étudiés en régime ns, n'ont pas encore fait l'objet d'études dans le cas de l'excitation femtoseconde, les premiers résultats reportés ici sont donc précurseurs. Dans ce qui suit, nous allons étudier le signal de fluorescence dans un flux gazeux à 300 K et à la pression atmosphérique par excitation laser à 235 et 248 nm.

4.3.1.2. Excitation A – X(0,1)

Dans cette étude, l'émission de NO est examinée en ciblant les transitions de la bande A – X(0,1) de NO. Ceci est réalisée en excitant la population située sur le niveau vibrationnel $v''=1$ de l'état fondamental X vers le niveau $v'=0$ du premier état excité A avec une longueur d'onde comprise entre 233-237 nm (cf. figure 109). Ce schéma d'excitation du NO n'est pas usuel et n'est pas fréquemment reporté dans la littérature pour les mesures du LIF du NO dans les flammes ou les écoulements. Son application, cependant, est prometteuse car l'atténuation laser à ces longueurs d'onde est plus faible que pour l'excitation à 226 nm pour la bande (0,0). De plus, le développement de systèmes d'amplification paramétriques optiques (OPA) fournit des énergies d'impulsion laser UV élevées, atteignant 40 μ J/impulsion dans le domaine 233-237 nm en régime femtoseconde pour le cas de la chaîne laser utilisée dans cette thèse.

Comme pour le premier schéma d'excitation, l'étude est réalisée dans le même jet d'azote de 2 L/minensemencé avec 900 ppm de NO à 300 K et 1 bar. Bien sûr, à la température de 300 K, la population de molécules NO sur le niveau vibrationnel $v'' = 1$ n'est que de 0,013 % (cf. tableau 19). Par conséquent, des signaux de fluorescence de NO sont faibles. Cette étude a été réalisée à la longueur d'onde de

235,4 nm qui correspond à un signal LIF maximal. En effet, le coefficient d'absorption du niveau $v''=1$ est plus faible que celui du niveau $v''=0$ qui nécessite une densité d'énergie très élevée pour l'excitation de la molécule. Ainsi, ce schéma d'excitation sera plus efficace à haute température lorsque la population sur les niveaux $v'=1$ sera plus importante, comme prédit par la distribution de Boltzmann. A cet effet, des mesures par excitation de cette bande seront effectuées dans une flamme d'hydrogène à haute température dans le paragraphe 4.3.2.2.

Dépendance du signal LIF-fs de NO à la fluence laser pour l'excitation à 235,4 nm

L'étude du schéma d'excitation $A - X(0,1)$ a débuté par des mesures quantitatives du signal de fluorescence de NO pour différentes énergies laser et lentilles (méthode M1), puis à énergie fixe par déplacement de lentille le long de l'axe optique (méthode M2). Dans cet écoulement de gaz à température ambiante, le faisceau laser à 235,4 nm non focalisé ne permet pas d'obtenir de signal de fluorescence, même à fort gain. Il est nécessaire de focaliser le faisceau et d'augmenter la densité d'énergie pour obtenir un signal de fluorescence. Les lentilles de distances focales 222, 155 et 134 mm ont donc été utilisées. Cette étude de la dépendance du signal LIF-fs de NO avec la fluence laser est illustrée sur la figure 130.

Les données des spectres de fluorescence intégrés, pour les trois lentilles, sont présentées sur la figure 130-a) après normalisation par l'énergie laser mesurée après le passage du faisceau au-dessus de la buse. Contrairement à l'étude réalisée précédemment par l'excitation de la bande $A-X(0,0)$ à 226 nm reportée sur la figure 130, le signal de fluorescence diminue en s'éloignant de la focalisation du faisceau laser au centre de la buse. Cette réduction du signal LIF de NO est significative à une distance de 7 mm du point focal.

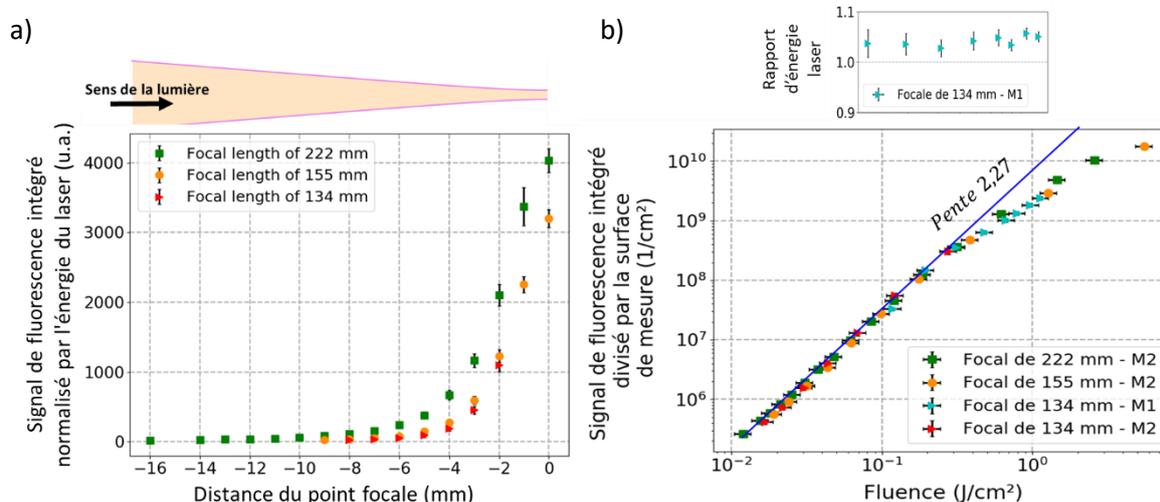


figure 130 : a) Evolution du signal de fluorescence intégré normalisée par l'énergie laser en fonction de la distance focale pour les cas focalisés du faisceau laser avec les lentilles de focale 222, 155 et 134 mm dans un jet de N_2 ensemencé à 900 ppm de NO avec une excitation à 235,4 nm.

b) (En haut) Evolution en fonction de l'énergie laser du rapport d'énergie laser après la buse sur l'énergie laser mesurée avant la buse à la sortie de la lentille 134 mm de distance focale.

(En bas) Evolution du signal de fluorescence intégré de NO en fonction de la fluence laser pour les cas focalisés du faisceau laser avec les lentilles de focale 222, 155 et 134 mm.

Les données enregistrées pour les trois lentilles, lorsque le tracé est effectué en échelle log-log, montrent une variation linéaire avec une pente de 2,27 du signal de fluorescence normalisé par la

surface de mesure avec la fluence laser incidente (cf. figure 130-b). Rappelons que l'incertitude du signal de fluorescence est représentée par des barres d'erreur verticales correspondant à l'écart-type de variation des 200 spectres enregistrés. En revanche, les incertitudes relatives à la fluence sont représentées par des barres d'erreur horizontales correspondant à l'écart-type des variations d'énergie du laser pendant 1 minute enregistrées par le détecteur d'énergie lors de l'acquisition de 200 spectres de fluorescence du NO.

Le schéma d'excitation à 1 photon avec la longueur d'onde de 235 nm, qui devrait mener à une pente d'évolution égale à 1, ne suit pas cette loi. A ce jour, l'analyse des phénomènes physiques mis en jeu ne nous permet pas de donner des pistes permettant d'expliquer l'origine de cette évolution.

Après avoir réalisé l'étude de comportement global à partir des spectres de fluorescence intégrés, le détail de l'évolution spectrale avec la fluence est maintenant analysé. Chaque spectre expérimental est le fruit d'un moyennage de 200 spectres instantanés avec un gain électronique de 80 sur la caméra. Pour comparaison, des niveaux de signaux similaires ont été obtenus lors de l'excitation (0,0) avec un gain de 10. Ces spectres LIF sont obtenus avec le spectrographe équipé du réseau de 300 traits/mm, afin d'enregistrer un spectre de fluorescence sur une bande spectrale étendue.

En normalisant les spectres obtenus pour les différentes énergies laser, une déformation spectrale est observée (cf. figure 131). Une déformation différente est observée de part et d'autre des pics de normalisation à 246 nm. Plus précisément, une augmentation de la fluence laser entraîne une augmentation des amplitudes relatives des bandes de NO aux courtes longueurs d'onde. Inversement, une augmentation de la fluence laser semble entraîner une diminution de l'amplitude relative des composantes rouges du spectre puis une augmentation de ces contributions.

La contribution par VET des bandes (1,0) et (2,0) autour de 215 et 205 nm respectivement est, relativement aux intensités des autres bandes spectrales, plus intense que dans le cas de l'excitation à 226 nm.

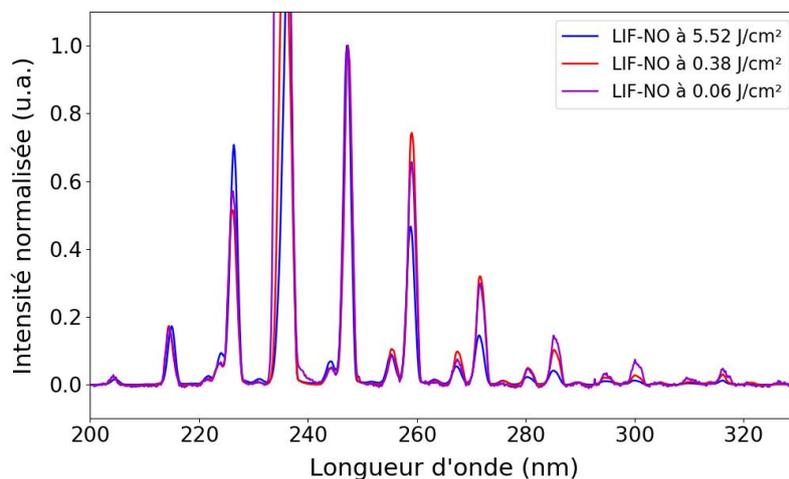


figure 131 : Spectres de fluorescence du NO normalisés obtenus à différentes fluences laser en focalisant un faisceau laser de 235,4 nm dans un flux d'azote dopé au NO à l'aide d'une lentille de 155 mm de longueur focale.

Comme dans le cas du troisième régime de fluorescence observé pour des fluences élevées avec une excitation à 226nm, l'analyse des signaux de fluorescence a été menée en isolant le comportement de chaque bande spectrale prise indépendamment. En ce qui concerne la bande (0,1) de haute intensité à 235,4 nm, elle contient la diffusion du faisceau laser et sera donc ignorée.

L'étude réalisée sur les bandes de plus fortes intensités est rapportée sur les graphes de la figure 132. Chaque bande voit son intégrale croître de manière quasi-linéaire suivi d'une croissance moins importante pour les fluences élevées.

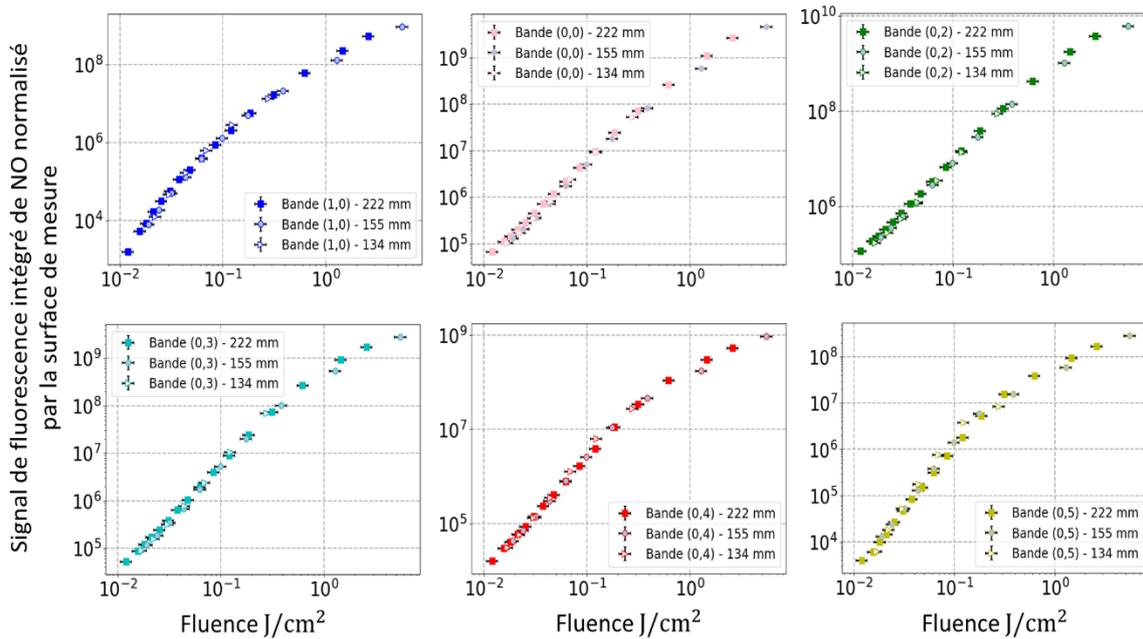


figure 132 : Fluorescence intégrée et corrigée par la surface de mesure pour différentes bandes de NO obtenues avec les trois lentilles de focalisation.

La figure 133 présente une superposition des graphiques précédent mettant en lumière une déformation continue du spectre LIF au fur et à mesure de l'accroissement de la fluence pour cette excitation à 235 nm. En normalisant les amplitudes par bande (arbitrairement) par rapport à celles obtenues à une fluence faible de 10^{-2} J/cm^2 , une modification de comportement entre les différentes bandes apparaît, qui pourrait refléter une redistribution différente de population du NO sur les niveaux vibrationnels excités en fonction de la fluence incidente.

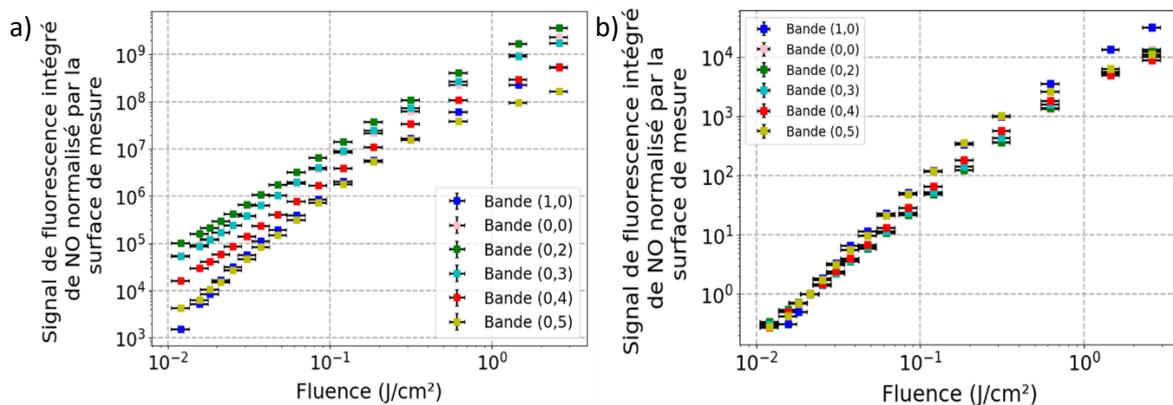


figure 133 : a) Intégration de la fluorescence de NO par la surface mesurée pour différentes bandes de NO acquises via une lentille de focale de 222 mm et b) Normalisation des données montrées à gauche en se référant aux données à faible fluence laser.

Spectres de fluorescence

Un exemple de spectre LIF brut est représenté en vert sur la figure 134. Un élargissement en amplitude pour le signal compris entre et 390 nm est présenté en encart. Il apparait des bandes supplémentaires sur le spectre LIF de NO provenant du système $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ de N_2 , centrées à 315, 337, 353, 357, 376 et 380 nm et correspondant aux transitions vibrationnelles (1,0), (0,0), (1,2), (0,1), (1,3) et (0,2). A nouveau, la contribution de N_2 est confirmée en effectuant une mesure dans un flux d'azote pur (spectre bleu). Un signal résiduel de NO est visible, attribué à des traces résiduelles dans le système d'injection. Le spectre d'émission a également été enregistré dans l'air humide (orange) en focalisant le faisceau laser avec une lentille de 222 mm de longueur focale dans l'air ambiant. Ce spectre montre une bande d'émission $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0, 0)$ de OH entre 300-325 nm [117], par l'absorption de deux photons de 235,4 nm par H_2O selon l'équation (158) et la figure 129. Enfin, des spectres acquis dans un jet d'air synthétique (en noir) ont été acquis. Par comparaison, l'air sec ne présente pas de contribution significative de OH, ce qui tend à confirmer que dans le cas de l'air ambiant, l'eau contenue dans l'air a interagit avec le faisceau d'excitation intense.

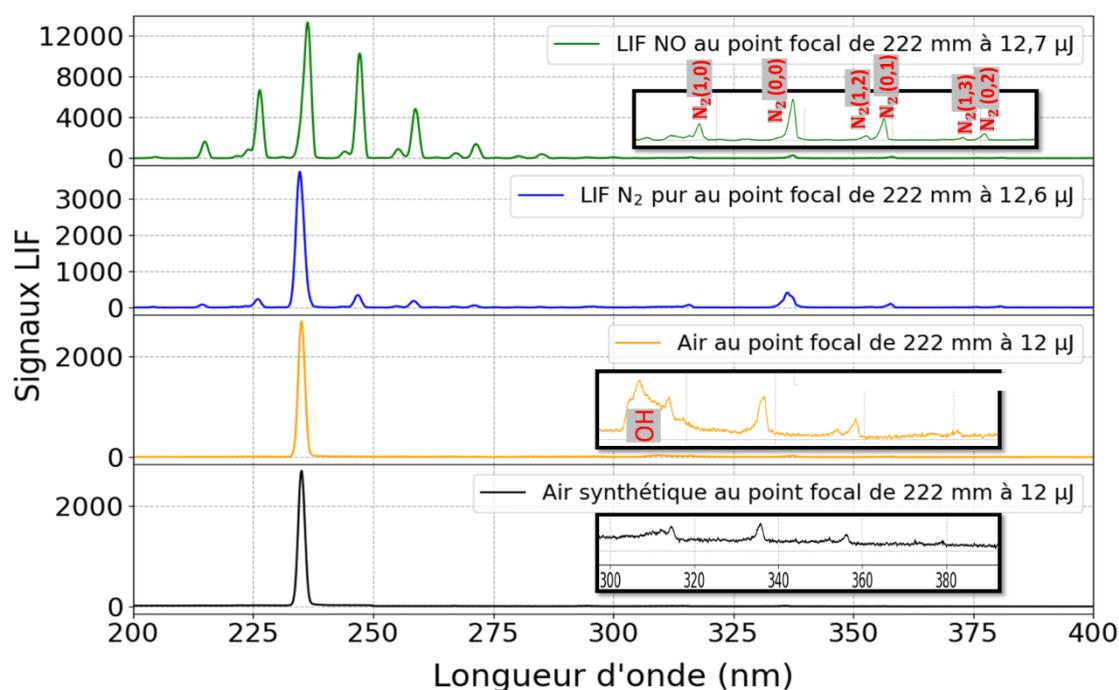


figure 134 : Spectres de fluorescence obtenus dans un flux d'azote dopé en NO (en vert), du N_2 pur (en bleu), dans l'air humide de la salle (en orange) et dans l'air synthétique (en noir) et au point focal d'une lentille de focale de 222 mm avec une excitation laser à 235,4 nm.

Une étude approfondie du spectre d'émission de NO dans un flux de N_2/NO est illustrée sur la figure 135. Ce spectre d'émission dévoile précisément l'émission des niveaux $v' = 0, 1$ et 2 de NO vers les niveaux vibrationnels de l'état fondamental électronique $X^2\Pi$. La largeur spectrale de notre impulsion laser fs ($\sim 200\text{ cm}^{-1}$ à 235 nm) n'offre pas la possibilité pour NO d'être excité de $v'' = 1$ à $v' = 1$ ou $v' = 2$, de sorte que l'existence de ces pics d'émission à $v' = 1$ et $v' = 2$ suggère des processus physiques agissant sur le transfert de population vers des états vibratoires élevés (comme pourrait le faire un effet VET).

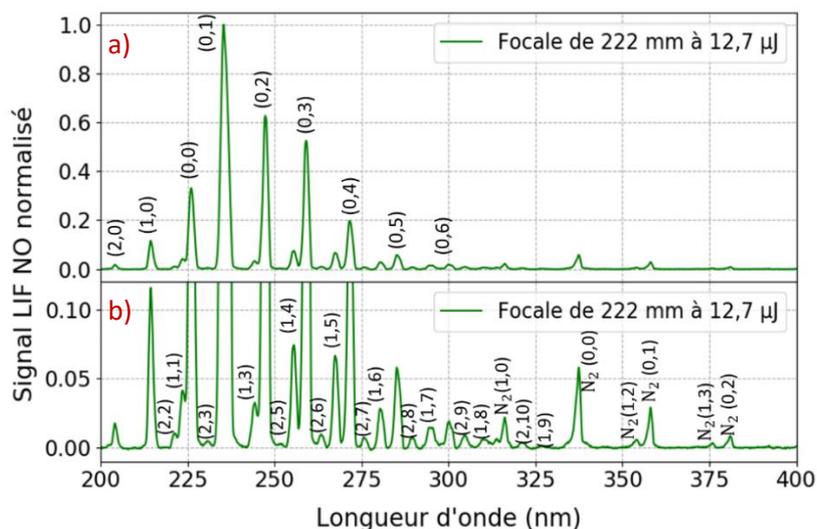


figure 135 : a) Spectre de fluorescence normalisé de la molécule NO pour un faisceau focalisé par une lentille de focale 222 mm et pour une excitation laser à 235,4 nm et b) un zoom en amplitude pour mieux discerner les faibles contributions spectrales.

Ces premiers résultats expérimentaux sont réalisés avec une excitation laser à 235,4 nm du niveau vibrationnel $v''=1$ de l'état fondamental $X^2\Pi$ de NO au niveau $v'=0$ du premier état excité $A^2\Sigma^+$ de NO. Dans ce qui suit, nous allons étudier le signal de fluorescence dans un flux gazeux à 300 K et à la pression atmosphérique par excitation laser à 246,5 nm.

4.3.1.3. Excitation A – X(0,2)

Dans cette section, l'émission de NO est étudiée en utilisant cette fois-ci l'excitation des transitions de la bande A – X(0,2). L'excitation est réalisée du niveau vibrationnel $v''=2$ de l'état fondamental au niveau $v'=0$ du premier état excité avec une longueur d'onde comprise entre 244 et 248 nm (cf. figure 109). Cette excitation est populaire dans le régime d'impulsion ns en raison de la disponibilité de sources lasers excimères KrF énergétiques fournissant des longueurs d'onde appropriées pour exciter la tête de bande O_{12} située à 247,94 nm. Cette longueur d'onde à 247,94 nm est également accessible avec notre système d'amplificateur paramétrique optique (OPA) dans le régime d'impulsion fs.

L'étude est réalisée dans le jet d'azote gazeux de 2 L/minensemencé avec 900 ppm de NO à 300 K et 1 bar. Cependant, la population du niveau vibrationnel $v''=2$ à température ambiante (300 K) est très faible ($\sim 1,79 \times 10^{-6}$ %) (cf. tableau 19). Par conséquent, le signal de fluorescence de NO émis à 300 K est lui-même très faible comparé à ceux obtenus lors des excitations (0,0) à 226 nm et (0,1) à 235,4 nm. Pour pallier à cette contrainte, un gain maximal sur la caméra est utilisé pour cette étude. De plus, compte-tenu que le coefficient d'absorption du niveau $v''=2$ est plus faible que celui du niveau $v''=0$ (avec un rapport de 10^{-1}), une densité d'énergie très élevée est nécessaire à l'excitation de NO. La présente étude a été réalisée à la longueur d'onde de 246,5 nm, ce qui correspond à un signal LIF maximal. Ainsi, cette étude sera réalisée dans une flamme hydrogène/air à 1650 K.

Dépendance du signal LIF-fs de NO avec la fluence laser

L'étude du schéma d'excitation $A - X(0,2)$ a débuté par des mesures quantitatives du signal LIF-NO en fonction de l'énergie laser puis de la fluence laser, en focalisant le faisceau laser avec les lentilles de 222 et 134 mm de distance focale. Cette étude de la dépendance du signal LIF-fs de NO avec la fluence laser est illustrée à la figure 136. L'étude en fluence combine les deux méthodes M1 et M2 comme pour les schémas d'excitation précédents. De manière similaire à l'étude réalisée précédemment par l'excitation de la bande $A - X(0,1)$ à 235,4 nm, le signal de fluorescence diminue lorsqu'on s'éloigne du foyer du faisceau laser au centre de la buse (cf. figure 136-a).

Comme pour l'excitation à 235,4 nm (cf. figure 130-b), lorsque le faisceau laser est focalisé dans un flux de N_2/NO de 2 L/min, une augmentation de l'intensité du faisceau laser est observée après la focalisation au-dessus de la buse. Afin de quantifier cette augmentation de l'intensité du faisceau laser lors de son passage dans le flux N_2/NO , l'énergie du faisceau laser à 246,5 nm est évaluée dans l'air avant et après interaction avec le flux de gaz N_2/NO en focalisant le faisceau laser dans le milieu de mesure. Cette étude a été réalisée pour différentes énergies laser. Les rapports entre l'énergie laser mesurée dans le mélange N_2/NO et l'énergie mesurée dans l'air en fonction de la fluence laser, sont représentés sur la partie supérieure de la figure 136-b). Les résultats montrent qu'en utilisant une lentille de 134 mm de focale, le rapport d'énergie est systématiquement supérieur à 1 pour toutes les énergies laser et les densités d'énergie supérieures à $0,18 \text{ J/cm}^2$. Le rapport énergétique a atteint 1,055. Comme indiqué précédemment, ce rapport élevé peut être attribué à l'émission stimulée, qui émet des photons dans la même direction que le faisceau laser.

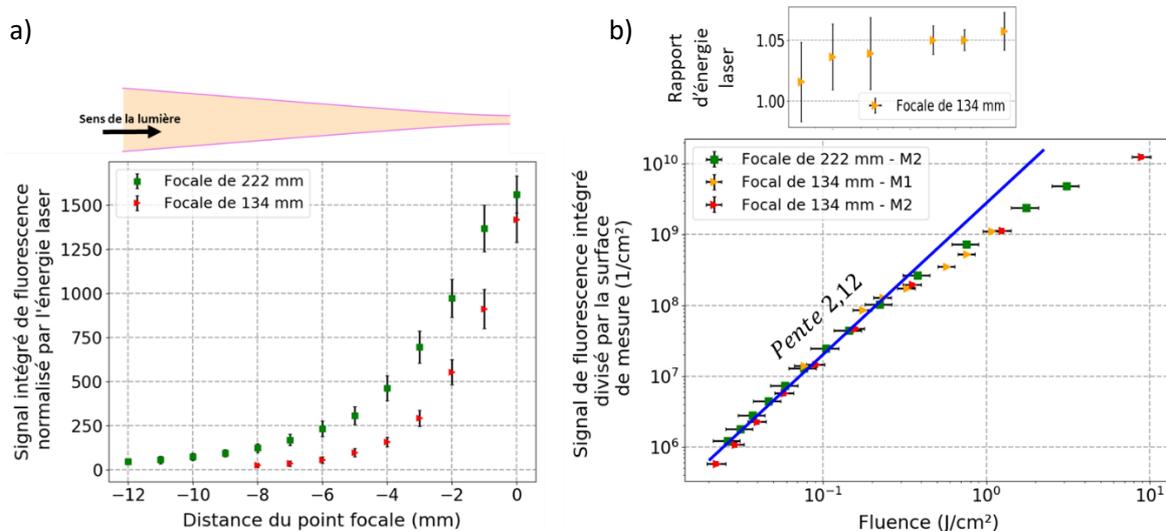


figure 136 : a) Evolution du signal de fluorescence intégré normalisée par l'énergie laser en fonction de la distance focale pour les cas focalisés du faisceau laser avec les lentilles de focale 222 et 134 mm dans un jet de N_2 enssemencée à 900 ppm de NO avec une excitation à 246,5 nm.

b) (En haut) Evolution en fonction de l'énergie laser du rapport d'énergie laser après la buse sur l'énergie laser mesurée avant la buse à la sortie de la lentille 134 mm de distance focale.

(En bas) Evolution du signal de fluorescence intégré de NO en fonction de la fluence laser pour les cas focalisés du faisceau laser avec les lentilles de focale 222 et 134 mm.

Les données cumulées provenant des expériences réalisées avec les trois lentilles montrent une variation linéaire avec une pente de 2 du signal de fluorescence normalisé par la surface de mesure avec la fluence laser incidente (cf. figure 136-b). Le schéma d'excitation choisi avec une longueur d'onde de 235 nm est associé à une excitation à un photon et devrait donner une pente d'évolution de 1, mais l'évolution obtenue dans ce cas ne suit pas cette règle. Jusqu'à présent, l'analyse des phénomènes physiques connexes n'a fourni aucun indice quant à l'origine de cette évolution. En

normalisant les spectres obtenus pour les différentes énergies laser, une déformation spectrale est observée, similaire à celle trouvée pour l'excitation à 235 nm (cf. figure 131).

Après avoir examiné le comportement global du spectre de fluorescence intégré, l'évolution spectrale détaillée en fonction de la fluence est analysée. L'analyse du signal de fluorescence, ainsi que de l'excitation à 226 et 235,4 nm, a été réalisée en analysant indépendamment le comportement de chaque bande spectrale. La bande de forte intensité (0,2) à 246,5 nm contient la diffusion du faisceau laser. C'est pourquoi cette bande n'a pas été étudiée.

L'étude réalisée sur les bandes de plus fortes intensités est rapportée sur les graphes de la figure 137. Chaque bande voit son intégrale croître de manière quasi-linéaire suivi d'une déviation pour les fluences élevées.

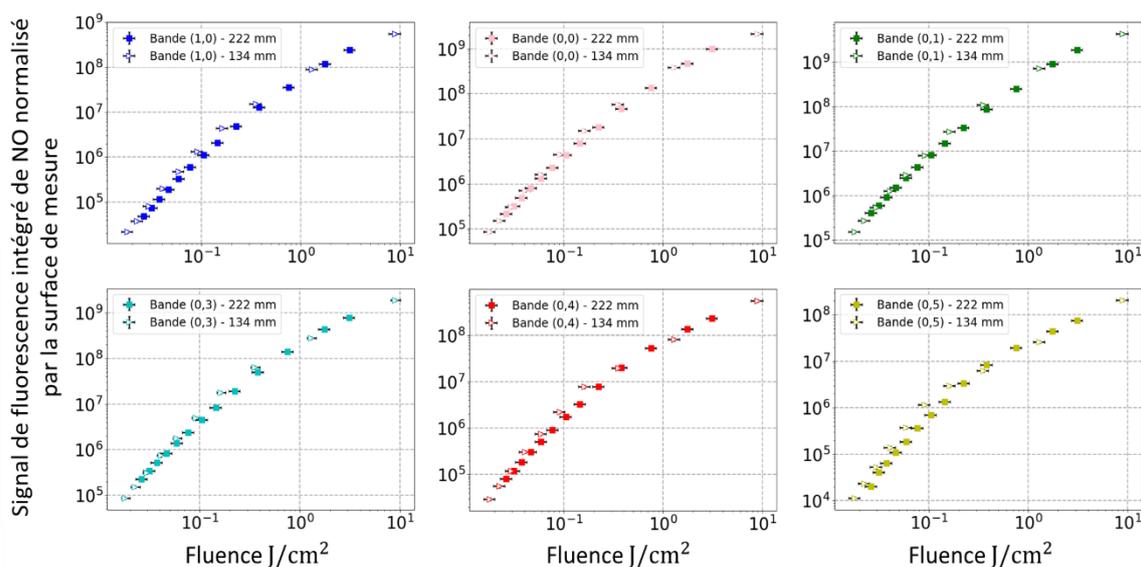


figure 137 : Fluorescence intégrée et corrigée en surface pour différentes bandes de NO obtenues avec les deux lentilles de focalisation.

La figure 138 illustre la superposition des graphiques précédents, révélant une transformation progressive du spectre LIF correspondant à l'augmentation de la fluence pour cette excitation à 246,5 nm. Les amplitudes de chaque bande ont été normalisées (de façon arbitraire) par rapport à celles obtenues à une fluence réduite de $7 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^2$. Cette normalisation révèle un changement dans le comportement parmi les différentes bandes, qui pourrait indiquer une redistribution distincte de la population du NO sur les niveaux vibrationnels excités. En comparant le schéma d'excitation à 246 nm à celui d'excitation à 235 nm (cf. figure 133), une modification moins importante est observée.

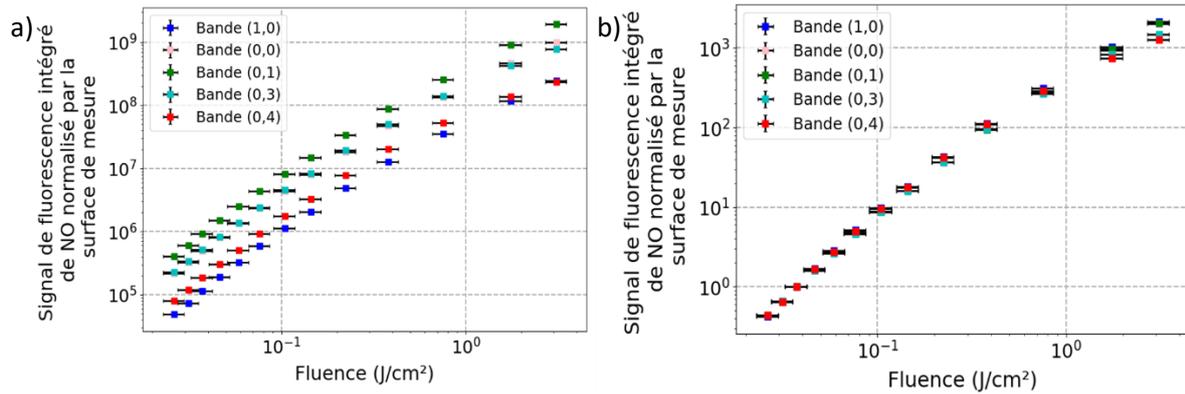


figure 138 : a) Intégration de la fluorescence de NO par la surface mesurée pour différentes bandes de NO acquises via une lentille de focale de 222 mm et b) Normalisation des données montrées à gauche en se référant aux données à faible fluence laser.

Spectre de fluorescence

Dans l'écoulement gazeux froid, le faisceau laser non focalisé à 246,5 nm ne permet pas d'obtenir un spectre LIF-NO sur la caméra, même à gain maximum. En focalisant le faisceau laser à 246,5 nm dans le flux, la densité d'énergie est grandement augmentée et permet d'obtenir un signal de fluorescence. Chaque spectre expérimental obtenu dans cette partie est réalisé par moyennage de 200 spectres avec un gain 80 sur la caméra. Pour rappel, le gain de la caméra pour l'excitation (0,0) était fixé à 10. A nouveau, les spectres LIF sont enregistrés à basse résolution avec le réseau de 300 traits/mm. Un exemple de spectre LIF moyenné sur 200 spectres est représenté en vert sur la figure 139. Ce spectre LIF montre la présence d'une émission de fluorescence des niveaux $v' = 0, 1$ et 2 de NO vers les niveaux vibrationnels de l'état fondamental électronique. Des contributions supplémentaires sont observées sur le spectre provenant du système $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ de N_2 . La présence de ces bandes de N_2 a été confirmée par une mesure au sein d'un flux d'azote pur (spectre bleu). De plus, le spectre d'émission dans l'air humide par excitation à 246,5 a révélé la bande d'émission OH entre 300-325 nm suite à une absorption à deux photons de 246,5 nm de H_2O . Enfin, le spectre d'émission dans l'air synthétique (en noir) a été enregistré pour vérifier la présence de cette contribution OH sur le spectre obtenu dans l'air ambiant.

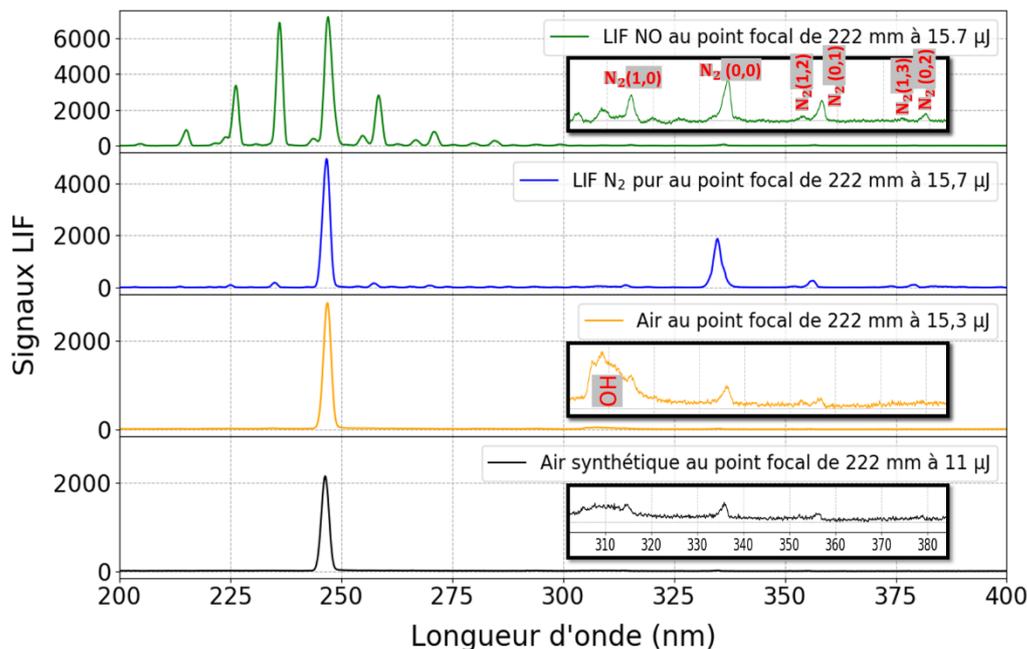


figure 139 : Spectres d'intensité brut du NO (en vert), du N_2 pur (en bleu), dans l'air synthétique (en noir) et dans l'air de la salle (en orange) au point focal d'une lentille de focale de 222 mm avec une excitation laser à 246,5 nm.

La figure 140 présente un spectre d'émission de NO enregistré dans un flux de N_2/NO et excité à 246,5 nm. Comme pour les autres longueurs d'onde d'excitation, les spectres d'émission montrent une émission des niveaux $v' = 0, 1$ et 2 de NO vers les niveaux vibrationnels de l'état fondamental électronique. Par conséquent, la présence de ces bandes d'émission à $v'=1$ et $v'=2$ indique la présence de processus physiques (VET, ...) qui modifient le transfert de la population vers des états vibrationnels plus élevés.

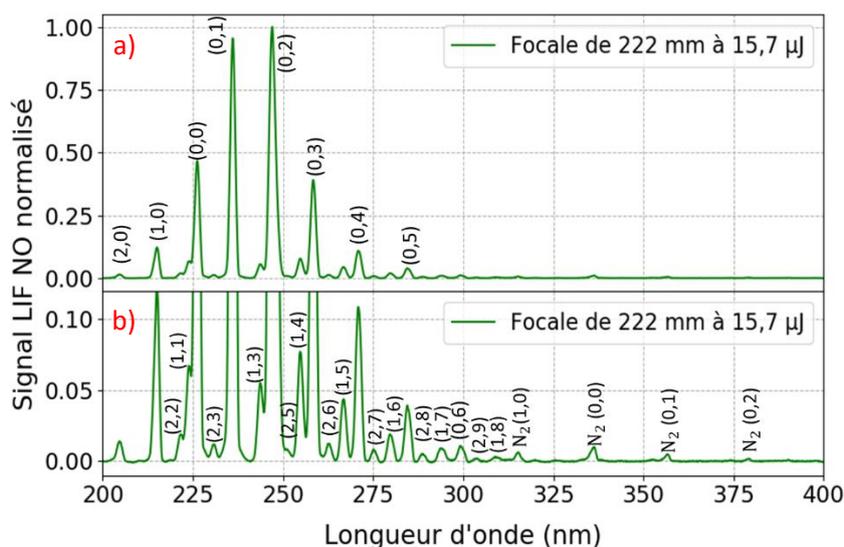


figure 140 : a) Spectres d'intensité normalisée de NO pour une focale de 222 mm par une excitation laser à 246,5 nm et b) un zoom du spectre d'intensité normalisée ci-dessus.

Spectre d'émission avec les trois schémas d'excitation

En résumé, trois schémas d'excitation à un photon de NO en régime d'excitation femtoseconde ont été étudiés dans un jet d'azoteensemencé avec 900 ppm de NO à 300 K et 1 bar. Les spectres LIF expérimentaux de NO sont reportés sur la figure 141 pour les trois schémas d'excitation $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$, $A-X(0,1)$ and $A-X(0,2)$ de NO, par focalisation du faisceau laser avec une lentille de 222 mm de distance focale. Rappelons qu'aucun signal de fluorescence n'est obtenu sur la caméra sans focalisation du faisceau laser à 235,4 et 246,5 nm. En outre, les mesures des spectres d'émission ont été obtenues en utilisant des longueurs d'onde d'excitation correspondant aux intensités maximales. Les excitations à 235,4 et 246,5 nm montrent un transfert d'énergie vibrationnelle plus élevé dans l'état électronique supérieur $A^2\Sigma^+$ vers les niveaux $v'=1$ et 2 que ceux obtenus avec l'excitation à 226 nm. Pour une fluence laser similaire dans les trois schémas d'excitation, l'intensité du signal de fluorescence de NO devient plus faible lors de l'utilisation de longueurs d'onde plus élevées.

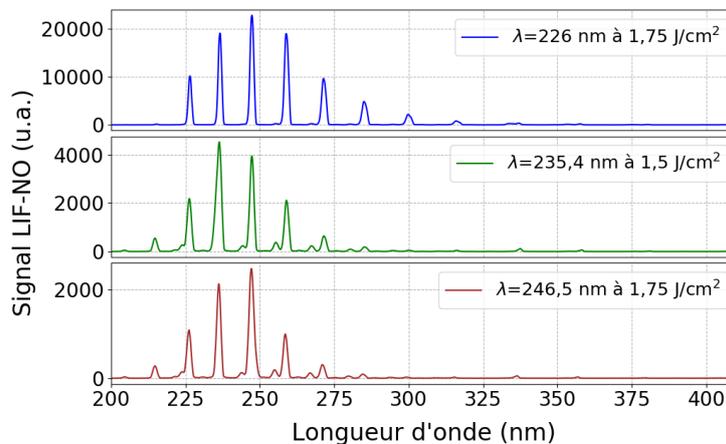


figure 141 : Spectres de fluorescence bruts de NO mesurés dans un flux gazeux de N_2/NO à 300 K et 1 bar pour les trois longueurs d'onde d'excitation à 226, 235,4 et 246,5 nm, en focalisant le faisceau laser avec une lentille de 222 mm de distance focale.

Afin de comparer les résultats obtenus avec des écoulements gazeux non-réactifs dans le régime d'excitation femtoseconde, ce travail a été étendu à des écoulements réactifs à température élevée.

4.3.2. Mesure dans une flamme de référence

Afin de poursuivre le développement du diagnostic de NO-LIF dans le régime d'excitation fs, une étude expérimentale a été réalisée dans un milieu réactif à haute température. L'étude est réalisée sur une flamme laminaire stabilisée sur un poreux produite avec un brûleur McKenna.

De la même manière que pour les études à basse température, les spectres d'excitation expérimentaux et numériques seront comparés avec les trois schémas d'excitation. Les mesures ont été effectuées dans des flammes $H_2/O_2/N_2$ ensemencées en NO à la pression atmosphérique. La richesse de la flamme a été ajustée à 0,5 ($\phi = 0,5$), ce qui correspond à une température de 1650 K. Dans ces conditions, la fraction molaire de NO dans la flamme est ~ 586 ppm.

4.3.2.1. Excitation $A - X(0,0)$

Étude de l'évolution du signal de fluorescence de NO intégré en fonction de l'énergie laser

La variation du signal de fluorescence avec la densité d'énergie laser injectée dans le volume de mesure au centre de la flamme a été étudiée afin d'évaluer les effets précédemment observés dans un jet d'azote à basse température. L'étude a été réalisée avec une démarche similaire à celle mise en place à basse température avec un faisceau laser non focalisé, puis avec un faisceau laser focalisé avec des lentilles de 448 et 222 mm. L'évolution du signal LIF-fs de NO en fonction de l'énergie pour les trois configurations de focalisation est présentée sur la figure 142-a). Comme pour l'étude en écoulement non-réactif, dans le cas d'un faisceau laser non focalisé, le diamètre du faisceau laser au volume de mesure est égal à 3 mm et ne permet pas de recueillir la totalité du signal de fluorescence émis sur la hauteur de la caméra emCCD, de sorte que le signal de fluorescence pour la configuration non focalisée est multiplié par le facteur 4,9/3 (cf. figure 78). Une évolution linéaire est observée jusqu'à une énergie maximale de 24,2 $\mu\text{J}/\text{impulsion}$. L'émission propre de la flamme a été retranchée au signal de fluorescence. Rappelons que dans le cas d'un faisceau incident focalisé, le volume de mesure est modifié ; un diamètre de 50 μm a été estimé au point focal pour la lentille de 448 mm, 25 μm pour la lentille de 222 mm et 15 μm pour la lentille de 134 mm. Comme précédemment, les différents comportements du signal de fluorescence du NO sont présentés en fonction de l'énergie laser sur la figure 142-a) et en fonction de la fluence laser sur la figure 142-b), en normalisant le signal de fluorescence par le volume de mesure. L'étude en fluence laser est tracée en échelle logarithmique en abscisses comme en ordonnées. Ainsi, deux régimes de fluorescence de NO avec une excitation à 226 nm sont observés a priori dans une flamme d'hydrogène à haute température.

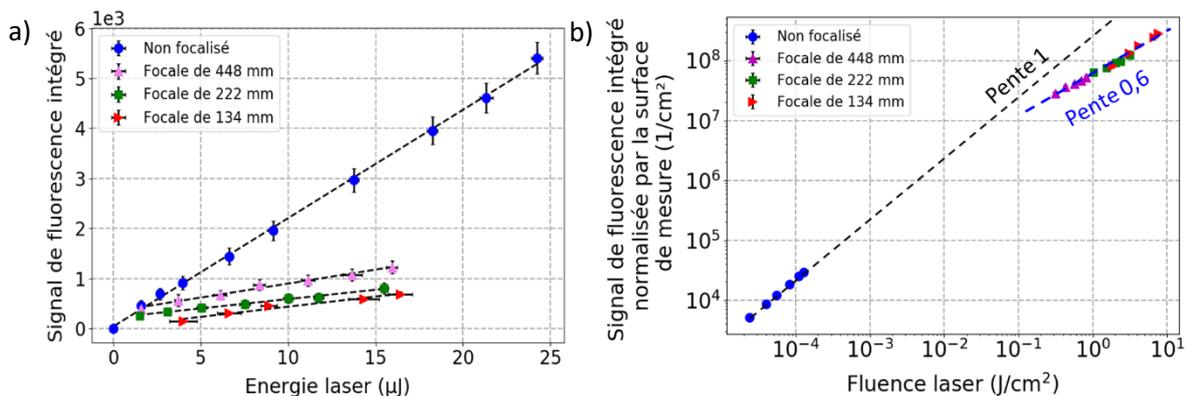


figure 142 : Évolution du signal de fluorescence intégré de NO à 226 nm pour les cas non-focalisé et focalisés dans la flamme d'hydrogène a) en fonction de l'énergie laser de l'impulsion fs et b) en fonction de la fluence laser.

Comme pour l'étude à froid, la combinaison des deux méthodes de variation de la fluence laser est présentée sur la figure 143. La méthode M2 a été réalisée avec la lentille de 222 mm pour deux énergies de faisceau, 7 μJ et 15 μJ (au volume de mesure) et pour une longueur d'onde d'excitation de 226 nm. La seconde méthode complète ainsi le graphique précédent. De plus, l'effet du gain de la caméra montre que celui-ci ne modifie pas le signal intégré. L'analyse de ce graphique permet d'indiquer que l'émission de fluorescence évolue linéairement avec la fluence jusqu'à une valeur de $4,17 \times 10^{-2} \text{ J}/\text{cm}^2$. Au-delà de cette valeur, une déviation de l'évolution linéaire est constatée, celle-ci évoluant maintenant avec une pente de 0,6.

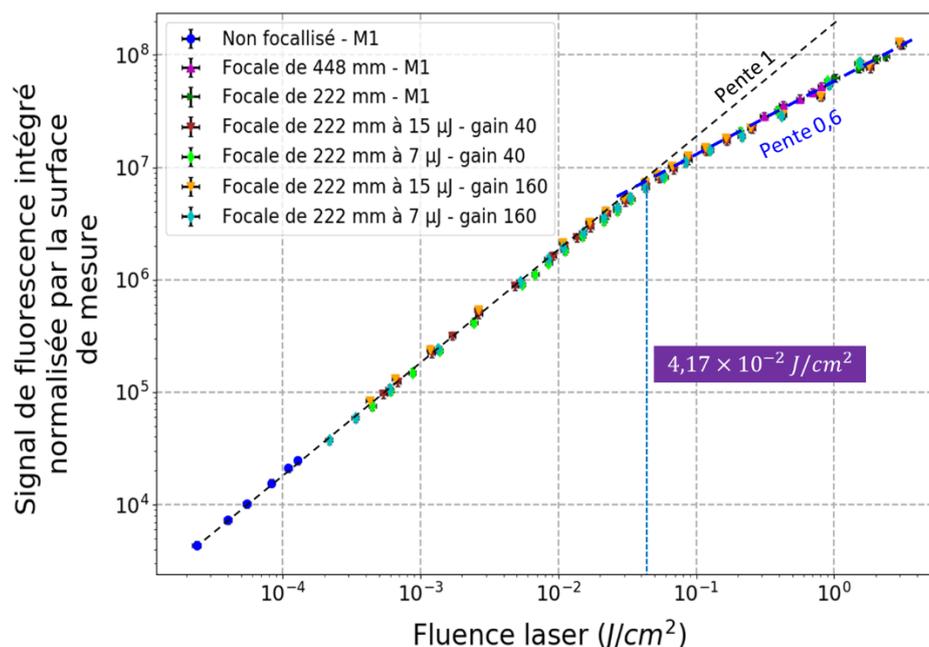


figure 143 : Évolution expérimentale du signal intégré LIF NO normalisé par la surface de mesure avec la fluence de l'impulsion laser en variant la fluence par les méthodes M1 et M2.

A l'instar de l'étude menée sur la bande d'excitation A – X(0,0) à 226 nm dans le flux N₂/NO avec la densité laser (cf. figure 115 et figure 122), une analyse des effets de distorsion sur les spectres LIF de NO a été réalisée avec la flamme d'hydrogène. L'évolution du signal intégré correspondant aux quatre bandes primaires a ainsi été analysée en fonction de la fluence laser pour un faisceau laser focalisé dans la flamme, en déplaçant la lentille de 222 mm (cf. figure 144). De manière semblable aux résultats obtenus avec le schéma d'excitation A – X(0,0) dans le flux N₂/NO, cette évolution enregistrée dans la flamme à température élevée se caractérise avec trois zones :

- Zone 1 : Pour une fluence laser inférieure à $4,17 \times 10^{-2}$ J/cm², l'évolution est semblable à celle obtenue dans un régime linéaire et par des variations homothétiques des spectres de fluorescence.
- Zone 2 : Pour une fluence laser comprise entre $4,17 \times 10^{-2}$ et 1 J/cm², cette zone est analogue à un régime non-linéaire avec une pente de 0,6 et une variation homothétique des spectres avec toutefois une apparition de bandes d'émissions supplémentaires qui seront détaillées ultérieurement.
- Zone 3 : Pour une fluence laser supérieure à 1 J/cm², cette zone est caractérisée par un régime non-linéaire avec une pente de 0,6 et des distorsions spectrales de l'intensité maximale des bandes vibrationnelles de NO.

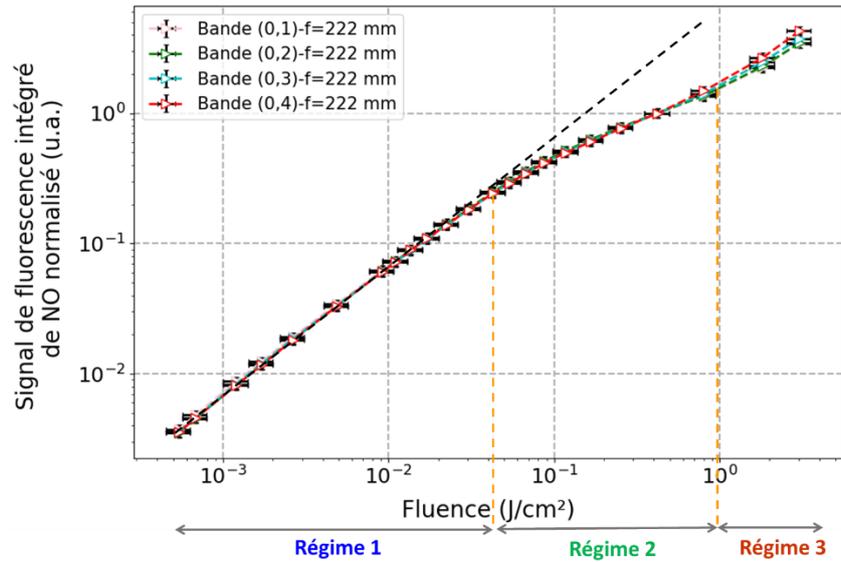
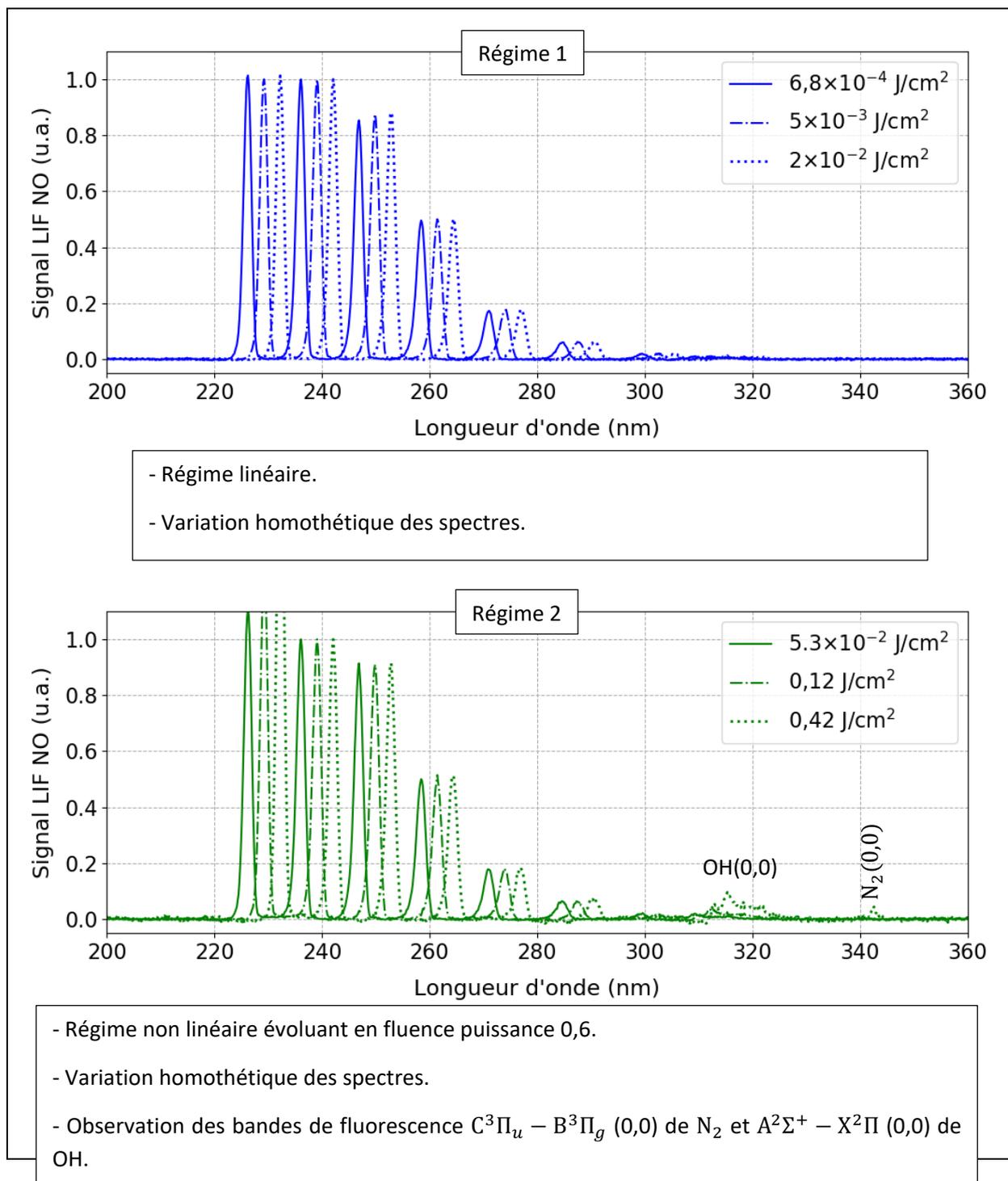
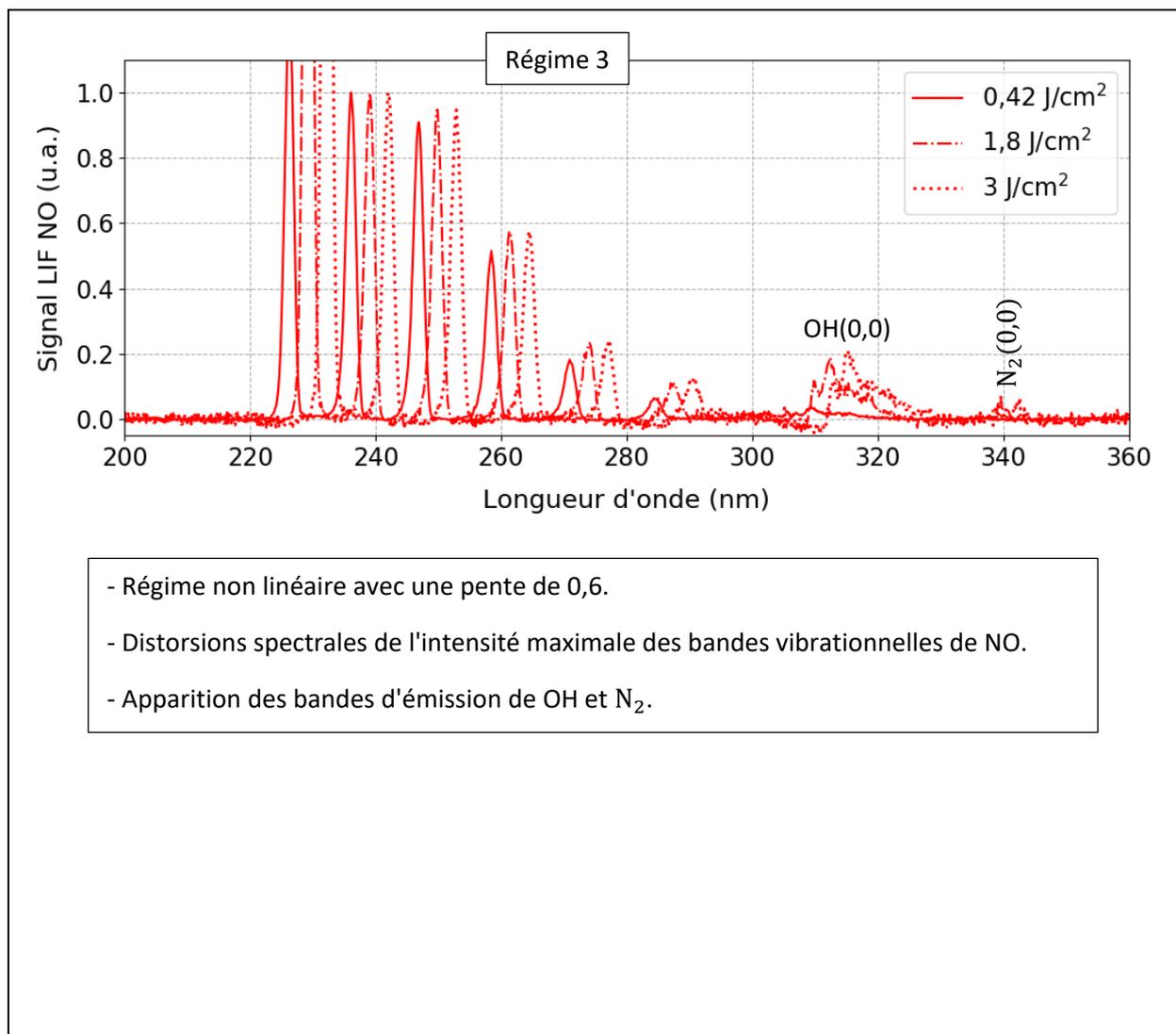


figure 144 : Evolution de la fluorescence intégrée pour différentes bandes de NO pour les cas non-focalisé et focalisés dans la flamme d'hydrogène en fonction de la fluence laser.

L'évolution des spectres LIF de NO dans les trois zones marquées à la figure 144 est résumée sur les graphiques suivants.





Spectres de fluorescence

La figure 145 présente les spectres de fluorescence du NO enregistrés dans une flamme d'hydrogène sur un domaine de longueur d'onde allant de 200 à 400 nm. Le spectre bleu est obtenu sans focalisation du laser et pour une énergie de 24,3 μJ , tandis que le spectre vert est enregistré en focalisant le laser avec une lentille de 222 mm. Les bandes de fluorescence de NO entre les niveaux $A^2\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi(v'' = 0 - 6)$ sont identifiées sur les deux spectres.

Contrairement aux résultats obtenus sur un jet d'azote froid (voir figure 123) et pour le cas de faisceaux lasers focalisés, les émissions des niveaux $v' = 1$ et 2 sur les spectres en flamme sont peu perceptibles. Par ailleurs, une détection accrue des signaux d'émission OH du niveau vibrationnel (0,0) de la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ est observée entre 300 et 325 nm sur le spectre LIF de NO focalisé. Cette exacerbation du signal sur OH est la conséquence de l'augmentation de la concentration de H_2O qui par un mécanisme d'absorption à deux photons résonants vient exciter et dissocier H_2O en OH et H, OH venant ensuite se relaxer via une émission de fluorescence à 305-315 nm (voir l'équation (158) et la figure 129).

De plus, les transitions d'émission (0,0) et (0,1) du système $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ de N_2 sont toujours visibles à des longueurs d'onde proches de 337 et 357 nm sur le spectre LIF de NO lorsque le faisceau laser est

focalisé dans la flamme. Enfin, l'émission propre de la flamme enregistrée par la caméra est également présentée en rouge sur la figure 145, ce qui confirme que l'émission de OH observée sur le spectre de fluorescence n'est pas dû à l'émission spontanée de chimiluminescence de OH mais trouve bien son origine dans le processus d'excitation femtoseconde. Enfin, pour comparaison avec les mesures en flamme, un spectre dans l'air humide et dans l'air synthétique enregistré avec une excitation à 226 nm, révélant la présence des bandes d'émission de OH et N₂ est présenté sur la même figure.

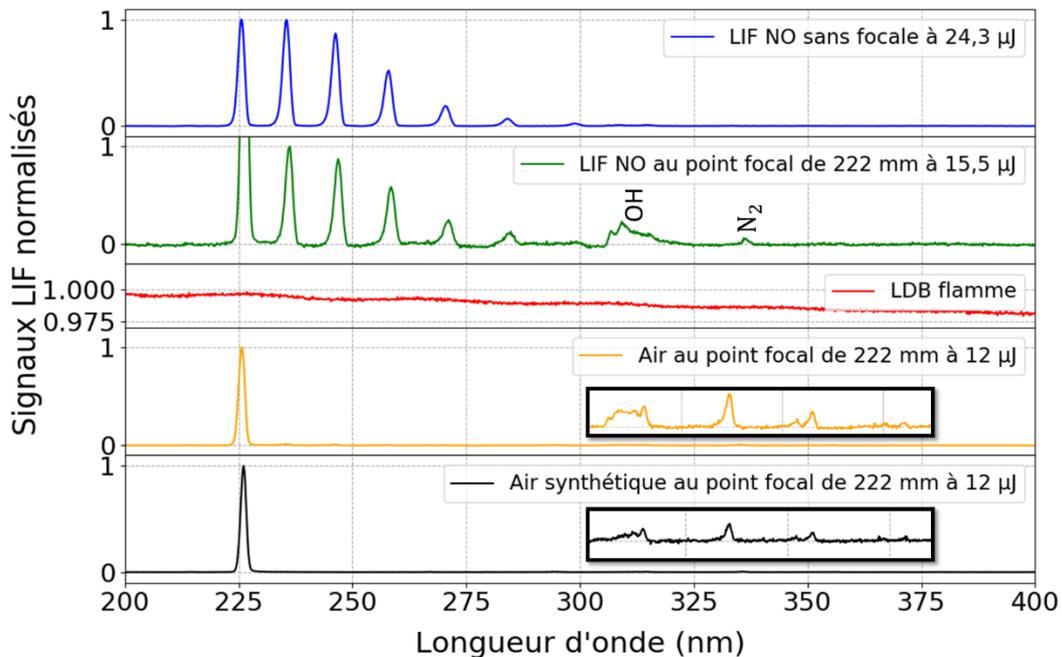


figure 145 : Spectres d'intensité brut du NO sans focalisation (en bleu), du NO au point focal de 222 mm (en vert), de la ligne de base de la flamme sans laser (en rouge), dans l'air de salle (en orange) au point focal avec une focale de 222 mm et dans l'air synthétique (en noir) avec une excitation laser à 226 nm.

4.3.2.2. Excitation A – X(0,1)

Après l'étude de l'excitation A – X(0,0) de NO en flamme, examinons l'excitation de la transition de la bande A – X(0,1) de NO. En effet, à la température de la flamme (1650 K), la population de la molécule de NO sur le niveau vibratoire $v'' = 1$ est égale à 15,7% (cf. tableau 19). Par conséquent, les signaux de fluorescence de NO sont obtenus plus aisément dans la flamme suite à l'excitation de la bande (0,1) contrairement aux signaux enregistrés dans l'écoulement froid. Une seconde étude a été réalisée à la longueur d'onde de 235,4 nm, correspondant au cas de l'obtention d'un signal LIF maximal pour ce schéma d'excitation.

Etude de l'évolution du signal de fluorescence de NO intégré en fonction de l'énergie laser

L'effet de la densité d'énergie laser injectée dans le volume de mesure pour une excitation à 235,4 nm a été étudié et les résultats sont présentés sur la figure 146. L'étude a été réalisée avec une démarche similaire à celle mise en place sur l'écoulement gazeux inerte et dans la flamme avec un faisceau laser non focalisé, puis avec un faisceau laser focalisé avec des lentilles de 448, 222 et 134 mm. L'évolution du signal LIF de NO en fonction de l'énergie pour les quatre configurations de focalisation est présentée sur la figure 146-a). L'émission spontanée de la flamme sur le signal de fluorescence été retranchée

et le signal parasite de diffusion élastique du faisceau laser de 235,4 nm n'a pas été pris en compte dans l'intégration spectrale, réalisée entre 220-230 nm et 240- 277 nm.

Il s'avère que plus la lentille de focalisation est courte et plus l'écart du signal mesuré avec celui normalement attendu en régime linéaire est grand. Ceci révèle un effet de saturation induit par une fluence plus élevée avec une focalisation courte et entrainera des effets perturbateurs plus importants sur la fluorescence de NO. De plus, il est vraisemblable que d'autres processus comme de la photodissociation ou autres phénomènes (ionisation...) puissent apparaître également, ce qui peut entraîner une réduction du nombre de molécules de NO actives assurant une émission de fluorescence ou une disparition d'une partie de la population transférée dans l'état électronique excité intervenant dans l'émission du signal de fluorescence.

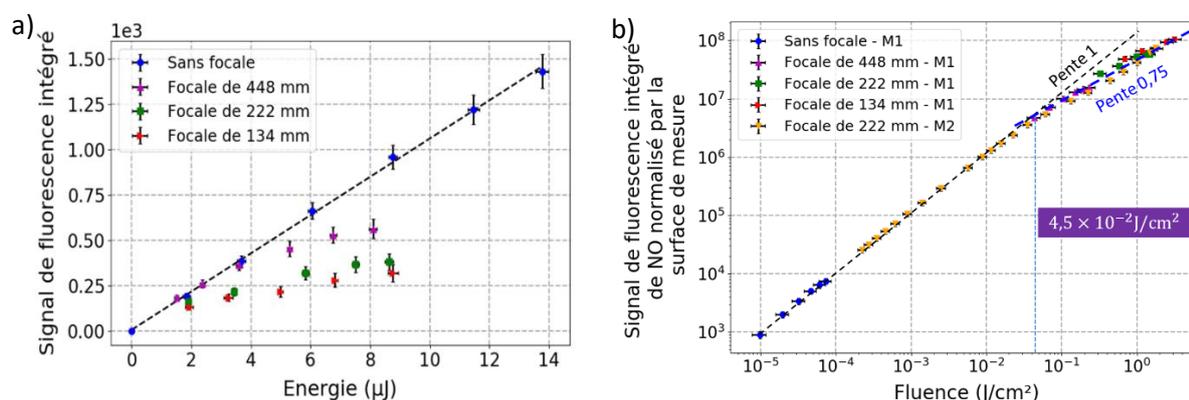


figure 146 : Évolution du signal de fluorescence intégré de NO à 235,4 nm pour les cas non-focalisé et focalisés dans la flamme d'hydrogène a) en fonction de l'énergie laser et b) en fonction de la fluence laser.

La combinaison des deux méthodes de variation de la fluence laser est représentée sur la figure 146-b) en échelle logarithmique sur les axes x et y. Ainsi, les deux méthodes indiquent une évolution linéaire de l'émission de fluorescence avec la fluence jusqu'à une valeur de $4,5 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^2$.

Au-delà de cette valeur, un régime perturbé apparaît avec une évolution du signal de fluorescence avec une pente inférieure à 1. Ce régime met en évidence l'apparition probable d'autres processus photochimiques qui modifient le signal de fluorescence produit. La photodissociation, la photo-ionisation peuvent être à l'origine de cette perturbation.

Enfin, la détermination de la concentration de NO dans la flamme d'hydrogène avec une excitation femtoseconde de 235,4 nm peut être réalisée de manière fiable dans le régime linéaire pour une fluence laser inférieure à $4,5 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^2$.

Spectres de fluorescence

Contrairement aux expériences en écoulement inerte, le faisceau laser non focalisé à 235,4 nm ne produit pas de fluorescence NO. Cependant, en flamme, un spectre LIF est obtenu sans focalisation du faisceau laser (spectre bleu dans la figure 147). Chaque spectre expérimental représente la moyenne de 200 spectres instantanés, avec un gain de caméra égale à 150. Le spectre LIF de NO au point focal de la lentille de 222 mm est représenté en vert. Les deux spectres sont normalisés par rapport à la bande d'émission A – X(2,0).

Dans les expériences en flamme, une détection accrue des signaux de fluorescence de OH est observée. On distingue les bandes (0,0) et (1,1) à 310-315 nm, mais également la bande (1,0) localisée à 282 nm. Comme précédemment, Ceci provient du processus d'absorption à deux photons sur H_2O . En outre, la bande d'émission (0,0) à 237 nm du système $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ de N_2 est toujours visible sur le spectre LIF de NO tracé en vert. Pour confirmer la présence de cette bande dans le spectre LIF (vert), le signal d'émission de la flamme sans laser a été enregistré (en rouge sur la figure 147). En outre, un spectre laser de l'air ambiant (orange) révèle une bande OH qui disparaît dans le spectre de l'air synthétique (noir) avec une excitation laser de 235,4 nm.

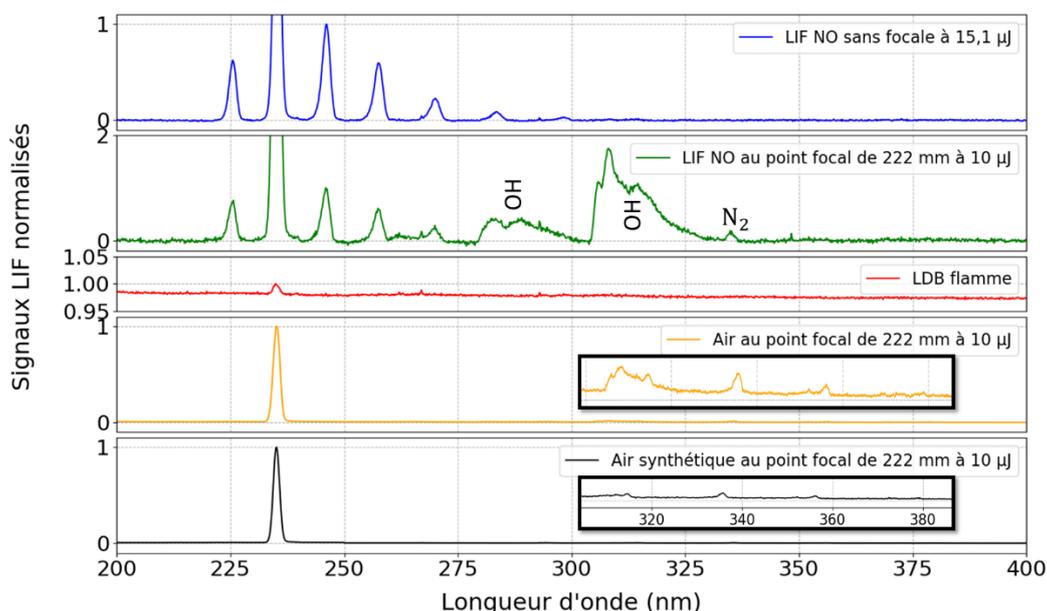


figure 147 : Spectres d'intensité brut du NO sans focalisation (en bleu), du NO au point focal de 222 mm (en vert), de la ligne de base de la flamme sans laser (en rouge), dans l'air de salle (en orange) au point focal avec une focale de 222 mm et dans l'air synthétique (en noir) avec une excitation laser à 235,4 nm.

4.3.2.3. Excitation A – X(0,2)

Cette dernière étude en flamme a été réalisée avec l'excitation A – X(0,2) de NO à 246,5 nm. Ainsi, à la température de la flamme (1650 K), la population de NO sur le niveau vibrationnel $v'' = 2$ est de 3,2% (cf. tableau 19). Cette étude a été réalisée à la longueur d'onde de 246,5 nm.

Contrairement au jet inerte, le faisceau laser non focalisé à 246,5 nm n'a pas fourni de signal LIF de NO sur la caméra. Cependant, en flamme, un spectre de fluorescence de NO est observé lorsque l'énergie laser est à son maximum (spectre en bleu). Néanmoins, ce spectre de fluorescence demeure faible même avec un gain élevé de 200 sur la caméra. Le spectre LIF de NO au point de focalisation avec la lentille de 222 mm est représenté en vert sur la figure 148. Ces deux spectres sont normalisés par rapport à la bande d'émission A – X(1,0) à 235 nm. Dans les expériences en flamme, par rapport au schéma d'excitation dans le jet inerte, une détection accrue des signaux d'émission OH provenant des niveaux vibrationnels (0, 0), (1, 0) et (2,0) a été observée entre 255 et 330 nm. De plus, la bande d'émission (0,0) à 237 nm du système $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ de N_2 est visible sur le spectre LIF de NO tracé en vert. Afin de vérifier la présence de cette bande sur le spectre LIF tracé en vert, le signal d'émission spontanée de la flamme sans laser a été enregistré et présenté en rouge sur la figure 148. De plus, un spectre laser dans l'air ambiant (en orange) montre la présence d'une bande OH qui a disparu dans le spectre enregistré dans l'air synthétique (en noir) avec une excitation laser à 246,5 nm.

Notons sur ces résultats que le spectre de fluorescence avec une excitation à 246,5 nm a un très faible SNR. Par conséquent, l'utilisation de cette stratégie d'excitation reste peu envisageable dans des conditions en flamme.

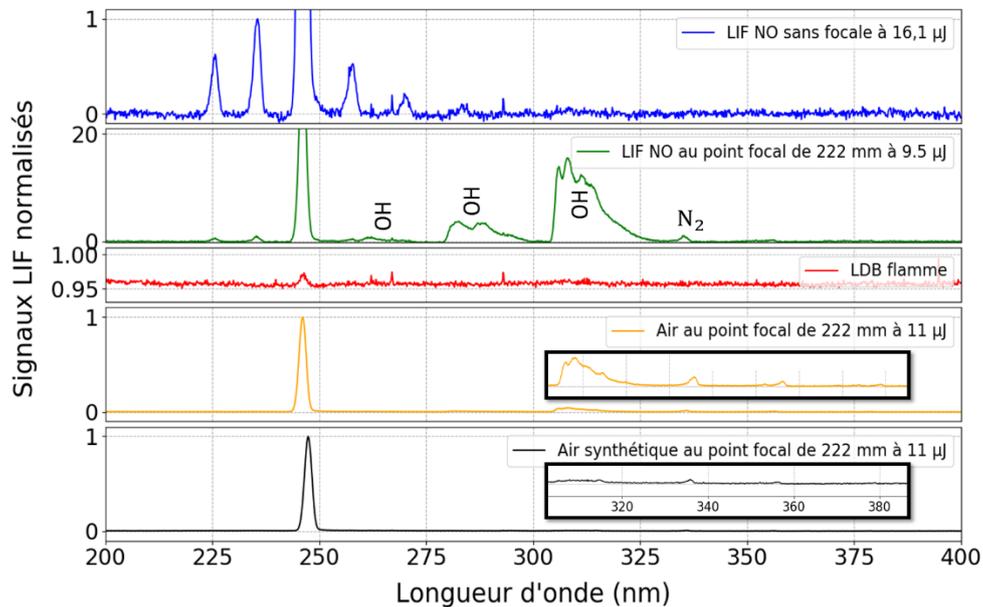


figure 148 : Spectres d'intensité brut du NO sans focalisation (en bleu), du NO au point focal de 222 mm (en vert), de la ligne de base de la flamme sans laser (en rouge), dans l'air de salle (en orange) au point focal avec une focale de 222 mm et dans l'air synthétique (en noir) avec une excitation laser à 246,5 nm.

4.3.2.4. Stratégie de mesure [NO]

En résumé, l'excitation femtoseconde de NO à 226 nm, 235,4 nm et 246,5 nm a été réalisée dans une flamme d'hydrogène/air, avec une préférence pour 226 nm permettant un meilleur rapport signal sur bruit. Lors de l'excitation à 226 nm, trois régimes de fluorescence distincts ont été observés, correspondant à l'émission de trois espèces excitées : la molécule NO elle-même, ainsi que OH et N₂ produits par le processus d'excitation à deux photons de H₂O et de N₂ respectivement.

Dans le premier régime (**Régime 1**), seul le spectre de fluorescence non-perturbé de NO est détecté. Cependant, l'impossibilité d'accéder directement à la température du milieu rend difficile la quantification précise de la concentration en NO.

Le deuxième régime (**Régime 2**) permet la détection simultanée des spectres de fluorescence de NO, OH et N₂. Une stratégie de mesure quantitative de la concentration en NO a donc été mise en place, s'appuyant sur une analyse fine de la forme du spectre de OH. La comparaison avec un spectre simulé par ajustement des moindres carrés donne accès à la température du milieu avec une précision estimée à environ 1%. Comme l'illustre la figure 149, la forme du spectre de fluorescence de OH présente une dépendance marquée à la température. Ainsi, l'ajustement du spectre simulé au spectre expérimental fournit une mesure précise de la température du milieu réactif. Connaissant précisément la fluence laser utilisée, il est possible de calculer le taux d'ionisation. Ces deux paramètres avec le taux de quenching permettent ensuite de simuler théoriquement le spectre d'émission de NO.

Ensuite, afin de calculer les taux de quenching, un étalonnage du signal de fluorescence de NO est réalisé dans un milieu de référence aux conditions de température et concentration en NO maîtrisées et connus et proches des conditions expérimentales avec un combustible et richesse de flamme similaires à ceux utilisés sur le milieu à étudier qui possède des effets de quenching similaires. Cette

flamme permet d'obtenir le signal expérimental étaloné, la concentration de NO étalonée et le spectre théorique correspondant en fonction des paramètres température, pression, taux d'ionisation et taux de quenching.

Enfin, la concentration de NO dans le milieu réactif étudié est déduite à partir de la concentration de NO mesurée au préalable dans la flamme de référence, ainsi que des rapports entre le signal de fluorescence mesuré dans le milieu d'étude et celui mesuré dans la flamme de référence, et entre le signal calculé dans la flamme de référence et dans le milieu d'étude.

Le troisième régime (**Régime 3**), les spectres de fluorescence de NO, N₂ et OH sont également détectés, mais de manière amplifiée pour OH et perturbée pour NO. La perturbation des spectres LIF-NO sont dues à la modification des facteurs de Franck-Condon induite par l'utilisation de fluences laser très élevées. La stratégie mise en œuvre dans le régime 2 pour le calcul de la température et de la concentration en NO est également appliquée dans le régime 3. En reposant cette fois sur la détermination supplémentaire des facteurs de Franck-Condon, rendue possible par une connaissance précise de la fluence laser. Cependant, le manque de précision sur la détermination de ces facteurs additionnels impacte négativement la précision du calcul de la concentration en NO.

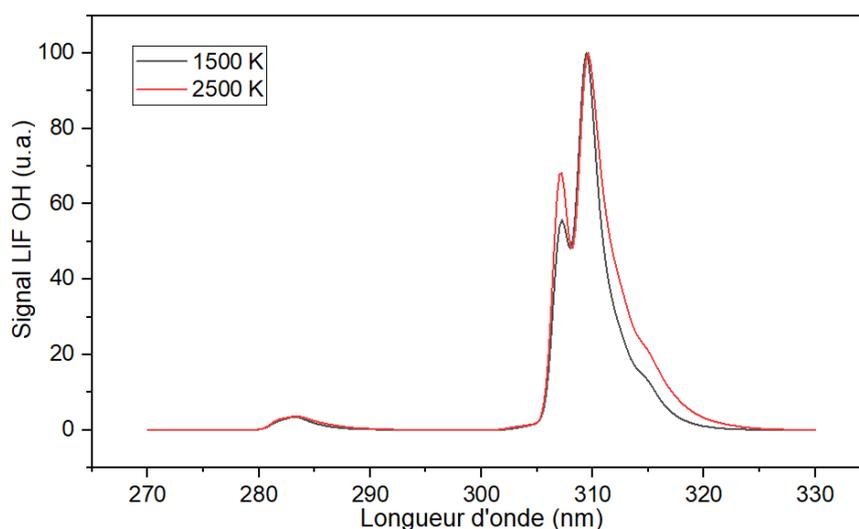


figure 149 : Spectres de fluorescence OH simulés à deux températures différentes.

Après analyse de ces trois régimes, il apparaît que le régime 1 et le régime 3 présentent certaines contraintes. Le régime 1 ne permet pas d'accéder à la température, tandis que le régime 3 entraîne des perturbations des spectres de fluorescence. Par conséquent, la démarche actuellement privilégiée consiste à utiliser le régime 2 pour appliquer la stratégie de calcul de la concentration en NO.

Cette stratégie de mesure innovante pour calculer la concentration de NO présente des avantages considérables grâce à l'utilisation d'une seule source laser en simplifiant grandement le montage optique ainsi les coûts et les contraintes techniques associées à l'utilisation de multiples sources laser. Réaliser des mesures à une cadence de répétition élevée, avec une fréquence allant de 1 à 10 kHz. Cette cadence rapide nous permet d'obtenir des données avec une résolution temporelle élevée, nous permettant ainsi de capturer précisément les variations de concentration de NO dans des environnements réactifs dynamiques. Finalement, la mesure simultanée de la concentration de NO ([NO]) et de la température de la flamme (T).

4.4. Conclusion

Ce chapitre a été composé en 2 parties. La première partie a concerné le développement d'un code de simulation de spectre de fluorescence de NO en régime d'excitation nanoseconde, puis en régime d'excitation femtoseconde. Le développement de ce code de simulation a permis de quantifier le comportement des spectres de fluorescence en fonction de plusieurs grandeurs physiques telles que la température, la pression, la composition chimique, la transition d'excitation et l'énergie laser d'excitation. Par rapport aux diagnostics LIF-ns et pour des basses températures, l'excitation en régime fs est moins sensible à la redistribution rotationnelle par RET

Les simulations présentées dans cette étude ont été réalisées dans un régime permanent et stationnaire atteint après quelques dizaines de picosecondes (ps). Le code développé considère uniquement la largeur spectrale du faisceau laser pour adapter le modèle de fluorescence du régime nanoseconde au régime femtoseconde. Cependant, dans le cadre de cette expérience utilisant une impulsion laser femtoseconde et une intensité laser élevée, un développement du code dans le domaine temporel devient nécessaire pour prendre en compte la dynamique ultrarapide induite par de telles impulsions courtes. De futurs travaux permettront d'affiner la modélisation en intégrant cette dimension temporelle, afin de décrire de manière encore plus précise les phénomènes observés.

Le développement d'un dispositif de mesure de la concentration des espèces par LIF en régime femtoseconde a permis de rendre possible l'acquisition de spectres LIF à 1 kHz, dans un écoulement inerte à pression atmosphérique ainsi que dans une flamme d'hydrogène à une température de 1650 K. Ce travail exploratoire sur la fluorescence induite par laser femtoseconde sur la molécule de NO a permis une première identification de la dépendance en longueur d'onde d'excitation du signal de fluorescence dans le flux gazeux et dans la flamme avec une excitation à 226 nm. Ces résultats expérimentaux ont été comparés avec succès avec les résultats du code de simulation.

Des mesures de fluorescence induite par laser et des simulations numériques LIF ont été utilisées pour évaluer la performance d'excitation des bandes A – X(0,0), (0,1) et (0,2) de NO. Les expériences ont été réalisées dans un écoulement inerte à pression atmosphérique ainsi que dans une flamme d'hydrogène à richesse égale à 0,5. L'analyse expérimentale de la dépendance énergétique du signal de fluorescence suite à l'excitation à un photon à 226 nm, 235,4 nm et 246,5 nm a montré une évolution linéaire de la fluorescence avec la fluence pour des niveaux de fluence moyens, puis une déviation de cette évolution linéaire du signal de fluorescence au-delà de ces fluences, que ce soit à basse et haute température. Les déviations observées proviennent d'effets croissants de saturation puis d'ionisation et de photodissociation lors de l'augmentation de la fluence déposée dans le volume de mesure. Des modifications de la signature spectrale du signal de fluorescence ont été également observées. Selon la fluence déposée dans le milieu, de nouvelles bandes d'émission de fluorescence provenant des niveaux vibrationnels $v'=1$ et $v'=2$ sont apparues sur les spectres de fluorescence enregistrés dans le domaine 220 – 330 nm. L'origine de ces bandes provient vraisemblablement de transferts d'énergie par VET dès lors qu'un transfert de population entre l'état électronique fondamental et l'état vibrationnel $v'=0$ de l'état électronique excité a lieu. De plus, il est apparu pour des fluences élevées à 226 nm une modification de la distribution d'intensité des bandes vibrationnelles d'émission de fluorescence, laissant penser à une perturbation des fonctions d'onde vibrationnelles de NO suite à l'excitation de la molécule par des champs électriques intenses (modification du cortège des électrons autour des atomes) et amenant à la modification des facteurs de Franck-Condon. L'utilisation de faisceaux lasers intenses amène également à une excitation d'autres espèces chimiques contenues dans le milieu analysé comme N_2 ou encore H_2O . Il apparaît alors sur le

spectre de fluorescence des émissions de fluorescence de différentes bandes de N_2 suite à un processus d'absorption à deux photons, mais également des bandes d'émission de OH résultantes de la dissociation de H_2O par un mécanisme d'absorption similaire à deux photons. A la lumière des résultats, il s'avère que le schéma d'excitation à 226 nm représente le schéma le plus adapté pour analyser des milieux en combustion (optimisation du signal de fluorescence sur NO).

Conclusion et perspectives

Le travail effectué durant ma thèse a porté sur le développement d'un outil de mesure basé sur la fluorescence induite par laser en régime femtoseconde pour une application de détection de la molécule de NO dans des écoulements non-réactifs et réactifs. Cette activité a été divisée en deux parties. La première est théorique et s'appuie sur le développement d'un code de simulation des spectres de fluorescence de NO en régime femtoseconde et en régime nanoseconde reposant sur l'utilisation d'un modèle de fluorescence à N niveaux. La seconde partie a été consacrée à une activité expérimentale dédiée à l'enregistrement de spectres de fluorescence de NO en régime femtoseconde dans diverses conditions de température et pour différents schémas d'excitation, avec en particulier l'étude des effets de la fluence laser sur les processus d'interaction entre l'impulsion laser d'excitation et le milieu étudié.

La thèse a ainsi été déclinée en quatre grands chapitres.

Le premier chapitre s'est intéressé, via une étude bibliographique, à la nécessité de détecter NO et de mesurer sa concentration, molécule réputée pour être un polluant gazeux néfaste à l'être humain, mais également impliqué dans le dérèglement climatique. Ainsi, un état de l'art sur les mécanismes de production de NO en conditions réactives a été réalisé de manière à accroître notre compréhension sur ces mécanismes de formation. Par la suite, un recensement des activités réalisées autour de la détection de NO par le diagnostic laser de fluorescence induite par laser a ensuite été dressé. Une articulation de cette activité au travers d'études expérimentales réalisées avec des impulsions lasers d'excitation nanosecondes, picosecondes et femtosecondes s'en est suivi. Au travers de ce travail, une revue des perturbations possibles impactant le signal de fluorescence de NO a été réalisée (effets photolytiques, RET, quenching collisionnel, interférence du signal LIF de NO avec la fluorescence d'autres molécules comme l'oxygène ...) selon les régimes temporels d'excitation utilisés. Des illustrations de ces effets, non pas uniquement sur la molécule de NO ont permis d'illustrer l'importance de la prise en compte de ces paramètres lors de la prise de mesures de fluorescence induite par laser selon les schémas d'excitation répertoriés dans la littérature scientifique. Il est ressorti de cette analyse critique, un récent intérêt croissant d'utiliser des impulsions lasers femtosecondes comme un moyen d'améliorer les mesures communément réalisées jusqu'à présent en régime d'excitation nanoseconde tout en s'affranchissant de certaines contraintes physiques. Grâce à ces informations, un descriptif du déroulé de mon mémoire de thèse s'en est suivi.

Le second chapitre a porté sur une présentation détaillée du modèle physique utilisé pour calculer les spectres de fluorescence. Dans un premier temps, un modèle de fluorescence à deux niveaux permettant d'exprimer la relation existante entre le signal de fluorescence et plusieurs grandeurs physiques et spectroscopiques de la molécule sonde a été détaillé. Ce modèle de fluorescence présente toutefois des limitations et a conduit à la présentation d'un modèle de fluorescence à N niveaux prenant en compte l'intégralité des priorités spectroscopiques de la molécule sonde ainsi que les divers mécanismes de transfert d'énergie intervenant au sein de son diagramme d'énergie. L'utilisation de ce modèle de fluorescence permet alors de pouvoir entreprendre la réalisation d'un code de simulation détaillé servant à simuler les spectres d'excitation et de fluorescence induite par laser (LIF) dans les régimes d'excitation nanoseconde et femtoseconde et en fonction de diverses grandeurs physiques telles que la température, la pression, la composition chimique, la transition d'excitation et l'énergie laser.

Le troisième chapitre a été consacré à la description des moyens d'essais des écoulements étudiés ainsi qu'au descriptif détaillé de la chaîne de mesure femtoseconde. La présentation de la source laser femtoseconde et de l'amplificateur paramétrique optique a été réalisée ainsi que l'explication des concepts d'optique linéaire et non-linéaire permettant la compréhension de leur fonctionnement. Les outils de diagnostics servant à mesurer et à contrôler plusieurs grandeurs physiques (profil spatial et temporel des impulsions lasers, énergie et fluence laser, position spectrale des impulsions...) ont été également exposés et des mesures telles que le comportement de la largeur temporelle du laser au cours du temps ou la propagation des faisceaux quantifiés grâce à ces outils de mesure.

Finalement, le quatrième chapitre a été consacré à la présentation et à l'analyse des principaux résultats obtenus au cours de cette thèse. La première partie de ce chapitre a porté sur le développement du code de simulation des spectres de fluorescence de NO en régime d'excitation nanoseconde et femtoseconde. Après une validation de notre code de simulation vis-à-vis de diverses données expérimentales, ce code de simulation a ensuite permis de quantifier, dans les deux régimes d'excitation, le comportement des spectres de fluorescence en fonction de plusieurs grandeurs physiques telles que la température, la pression, la composition chimique, la transition d'excitation et l'énergie laser d'excitation mais également d'autres paramètres de transfert d'énergie comme le RET.

Le développement d'un dispositif de mesure de LIF en régime femtoseconde a ensuite permis de rendre possible la mesure de spectres de fluorescence dans un mélange inerte NO/N₂ à pression atmosphérique ainsi que dans une flamme d'hydrogène à une température de 1650 K. Lors de ce travail, trois stratégies d'excitation à un photon ont été étudiées à partir des niveaux vibrationnels $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$, $A - X(0,1)$ et $A - X(0,2)$ de NO correspondant à 226 nm, 235 nm et 248 nm, respectivement. Les expériences se sont concentrées sur l'étude de la dépendance du signal de fluorescence de NO avec la fluence laser. À basse température, le seuil de fluence maximal mesuré pour maintenir un signal de fluorescence variant linéairement est de $2,1 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^2$ pour l'absorption à un photon de la bande $A - X(0,0)$ à 226 nm. Au-delà, une déviation de cette variation est observée. L'excitation des deux autres bandes avec une impulsion femtoseconde présente des comportements similaires, à savoir une évolution linéaire en tracé log-log jusqu'à une valeur de fluence donnée suivi d'une déviation de cette variation pour des fluences supérieures. De même, l'intensité des signaux de fluorescence diminuent lorsque la longueur d'onde d'excitation augmente, phénomène traduisant la diminution de population des états initiaux excités. Les études réalisées dans la flamme hydrogène/air ont montré que la limite de fluence mesurée pour maintenir un signal de fluorescence variant linéairement avec la fluence est de $4,17 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^2$ et $4,5 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^2$ dans les cas d'absorption à un photon à 226 et 235 nm respectivement. Les déviations observées proviennent de probables effets croissants en saturation et/ou en mécanismes d'ionisation et de photodissociation de NO avec l'augmentation de la fluence déposée dans le volume de mesure. De même, une analyse spectrale des signaux de fluorescence, menée avec parallèle de ces études de sensibilité à la fluence ont révélé, qu'outre l'existence des bandes d'émission de fluorescence provenant de l'état vibrationnel $v'=0$ de l'état électronique excité, des bandes supplémentaires issues de l'émission des états vibrationnels $v' = 1$ et $v' = 2$ ont été observées dès que l'on dépassait les seuils de fluence conservant un régime de fluorescence linéaire. L'origine de ces nouvelles bandes provient vraisemblablement de l'existence de transferts d'énergie par VET dès lors qu'un transfert de population entre l'état électronique fondamental et l'état vibrationnel $v'=0$ de l'état électronique excité se produit. De plus, il a été observé pour des fluences très élevées, à 226 nm, une modification de la distribution d'intensité des bandes vibrationnelles d'émission de fluorescence provenant de $v'=0$, laissant penser à une perturbation des fonctions d'onde vibrationnelles de NO suite à l'excitation de la molécule par des champs électriques très intenses (i.e. modification du cortège des électrons autour des atomes) et amenant à une modification des facteurs de Franck-Condon pendant l'excitation laser.

L'utilisation de faisceaux lasers intenses a également amené à une excitation d'autres espèces chimiques contenues dans le milieu d'étude comme N_2 ou encore H_2O . Ceci se traduit alors sur le spectre de fluorescence par des émissions de fluorescence de plusieurs bandes de N_2 provenant de son excitation par un processus d'absorption à deux photons, mais également de bandes d'émission de OH résultantes de la dissociation de H_2O en OH^* par un mécanisme d'absorption similaire à deux photons, OH^* venant ensuite émettre un signal de fluorescence à 254, 282 et 310 nm.

A la lumière de l'ensemble des résultats, il s'avère qu'une excitation femtoseconde à 226 nm représente le schéma le plus adapté pour analyser des milieux en combustion car il permet d'optimiser le signal de fluorescence sur NO en termes de SNR. De plus, une méthode de mesure simultanée de la température et de la concentration en NO à haute cadence de manière précise et résolue en temps est proposée en conditions de combustion.

Les travaux réalisés dans cette thèse ouvrent la voie à de nouvelles perspectives de recherche qu'il serait intéressant d'explorer dans un proche avenir.

Simulation numérique :

- Des améliorations pourraient être apportées sur le code de simulation des spectres de fluorescence pour intégrer de manière quantitative des lois d'évolution de différents transferts d'énergie tels que la photodissociation, l'émission stimulée, VET, RET avec la fluence utilisée afin de comprendre les mécanismes de pertes en signal et de modification du profil spectral de l'émission de fluorescence de NO.
- L'intégration de la modélisation des signaux de fluorescence de N_2 dans le spectre LIF de NO est souhaitable pour déterminer numériquement la part d'énergie apportée par l'impulsion laser sur les modifications en intensité des spectres LIF de NO. De même, ce travail serait à réaliser sur la molécule de H_2O lors de mesures à réaliser en flamme.
- Une étude similaire à celle réalisée sur NO sur la molécule de CO présenterait un grand intérêt dans le cas d'une excitation avec une impulsion laser femtoseconde par un processus d'absorption à deux photons. Par cette étude, des analyses d'analyse des spectres de fluorescence enregistrés avec différents niveaux de fluence permettraient de mieux interpréter et quantifier les mécanismes de transferts d'énergie venant possiblement perturber CO comme ce qui a été déjà fait pour le cas d'une excitation à un photon. Un travail préliminaire de la spectroscopie de CO à déjà été initiée et des simulations préliminaires des spectres TPLIF dans le régime nanoseconde pour les transitions $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ et $C^1\Sigma - X^1\Sigma^+$ du système Hopfield-Birge de CO ont été obtenues.

Expérimentalement :

- Il serait intéressant de réaliser des mesures en pression entre 1 et 20 bar et en température entre 300 et 800 K dans une cellule optique haute pression haute température. Cette étude permettrait d'une part d'évaluer la sensibilité du signal de fluorescence à la pression et à l'effet de l'élargissement des raies par une excitation laser à large bande et d'autre part de valider le code de simulation des spectres LIF dans une plus grande plage de fonctionnement. Le sondage de la bande $A - X (v'' = 0, v' = 1)$ avec un processus d'absorption à un photon, proche de 215 nm, serait judicieux à étudier afin d'acquérir des données complémentaires aux précédentes données déjà acquises.

- L'automatisation des protocoles de mesure des paramètres physiques conduisant à la détermination de la concentration en NO dans le milieu sonde (acquisition des spectres LIF avec le logiciel Lightfield de contrôle de la caméra emCCD, mesure de l'énergie laser et déplacement de la ligne de retard) à l'aide des logiciels LabView et/ou Python serait nécessaire pour améliorer la précision et la rapidité des mesures ainsi que la répétabilité des mesures avec une grande précision.
- Des protocoles d'analyse des spectres de fluorescence de NO en régime femtoseconde seraient importants à formaliser pour pouvoir ensuite réaliser des mesures de concentration de NO en flamme, activité qui n'a pas été finalisée dans la présente thèse.

Références

1. J. Noailly and R. Smeets, Directing technical change from fossil-fuel to renewable energy innovation: An application using firm-level patent data, *Journal of Environmental Economics and Management* 72 (2015) 15–37.
2. A.H. Lefebvre and D.R. Ballal, *Gas Turbine Combustion: Alternative Fuels and Emissions, Third Edition*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, (2010).
3. V. Masson-Delmotte et al., Climate Change 2021: The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, *Cambridge University Press* (2021).
4. L. Juvé et al., Airbus Group Electrical Aircraft Program, The E-Fan Project, in 52nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, (2016).
5. E-Fan X - Electric Flight - Airbus, (2021).
6. Acare | Advisory Council for Aviation Research and innovation in Europe, <<https://Www.Acare4europe.Org/>> (2022).
7. SRIA | Acare, <<https://Www.Acare4europe.Org/Sria>> (2022).
8. Direction générale de la mobilité et des transports (Commission européenne) and Direction générale de la recherche et de l'innovation (Commission européenne), *Flightpath 2050 : Europe's vision for aviation : maintaining global leadership and serving society's needs*, Office des publications de l'Union européenne, LU, (2012).
9. M.V. Heitor and A.L.N. Moreira, Thermocouples and sample probes for combustion studies, *Progress in Energy and Combustion Science* 19 (3) (1993) 259–278.
10. A.C. Eckbreth, Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species, *Energy and Engineering Science Series* 7 (1996) 221–292.
11. M. Aldén, Spatially and temporally resolved laser/optical diagnostics of combustion processes: From fundamentals to practical applications, *Proceedings of the Combustion Institute* (2022).
12. H.U. Stauffer et al., Laser-induced fluorescence detection of hydroxyl (OH) radical by femtosecond excitation, *Opt. Lett.*, *OL* 36 (10) (2011) 1776–1778.
13. D. Price et al., *Nitrogen oxides: Impacts on public health and the environment*, Environmental Protection Agency, Washington, DC (United States). *Office of Air and Radiation*, (1997).
14. H.S. Johnston, Atmospheric Ozone, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 43 (1) (1992) 1–31.
15. Y.B. Zeldovich, The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions, *J. Acta Physicochimica* 21 (1946) 577.
16. K.K. Kuo, *Principles of Combustion, 2nd Edition*, Wiley, (2005).

17. C.T. Bowman, Gas-Phase Reaction Mechanisms for Nitrogen Oxide Formation and Removal in Combustion, in C. Vovelle (Ed.), *Pollutants from Combustion: Formation and Impact on Atmospheric Chemistry*, Springer Netherlands, Dordrecht, (2000): pp. 123–144.
18. N. de Nevers, *Air Pollution Control Engineering: Second Edition*, Waveland Press, (2010).
19. S. Park, Hydrogen addition effect on NO formation in methane/air lean-premixed flames at elevated pressure, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (50) (2021) 25712–25725.
20. S.R. Turns, *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*, (2012).
21. C.P. Fenimore, Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames, *Symposium (International) on Combustion* 13 (1) (1971) 373–380.
22. M.R. Roomina and R.W. Bilger, Conditional moment closure (CMC) predictions of a turbulent methane-air jet flame, *Combustion and Flame* 125 (3) (2001) 1176–1195.
23. J. Blauwens, B. Smets, and J. Peeters, Mechanism of “prompt” no formation in hydrocarbon flames, *Symposium (International) on Combustion* 16 (1) (1977) 1055–1064.
24. C.T. Bowman, Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions: Technology driven by regulation, *Symposium (International) on Combustion* 24 (1) (1992) 859–878.
25. L.V. Moskaleva and M.C. Lin, The spin-conserved reaction $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H} + \text{NCN}$: A major pathway to prompt no studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modeling of rate constant, *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2) (2000) 2393–2401.
26. L.B. Harding, S.J. Klippenstein, and J.A. Miller, Kinetics of $\text{CH} + \text{N}_2$ Revisited with Multireference Methods, *J. Phys. Chem. A* 112 (3) (2008) 522–532.
27. P. Dagaut, P. Glarborg, and M.U. Alzueta, The oxidation of hydrogen cyanide and related chemistry, *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (1) (2008) 1–46.
28. P. Glarborg et al., Kinetic Modeling of Hydrocarbon/Nitric Oxide Interactions in a Flow Reactor, *Combustion and Flame* 115 (1) (1998) 1–27.
29. R.S. Zhu and M.C. Lin, Ab Initio Study on the Oxidation of NCN by O (3P): Prediction of the Total Rate Constant and Product Branching Ratios, *J. Phys. Chem. A* 111 (29) (2007) 6766–6771.
30. P. Glarborg et al., Modeling nitrogen chemistry in combustion, *Progress in Energy and Combustion Science* 67 (2018) 31–68.
31. J. Warnatz, U. Maas, and R.W. Dibble, *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, 4th ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2006).
32. P.C. Malte and D.T. Pratt, Role of energy-releasing kinetics in NOx formation: fuel-lean, jet-stirred CO-air combustion, *Combust. Sci. Technol.* 9 (1974) 221–231.
33. J.W. Bozzelli and A.M. Dean, O + NNH: A possible new route for NOx formation in flames, *International Journal of Chemical Kinetics* 27 (11) (1995) 1097–1109.
34. J.E. Harrington et al., Evidence for a new no production mechanism in flames, *Symposium (International) on Combustion* 26 (2) (1996) 2133–2138.

35. A.N. Hayhurst and E.M. Hutchinson, Evidence for a New Way of Producing NO via NNH in Fuel-Rich Flames at Atmospheric Pressure, *Combustion and Flame* 114 (1) (1998) 274–279.
36. J.A. Miller and C.T. Bowman, Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion, *Progress in Energy and Combustion Science* 15 (4) (1989) 287–338.
37. A.M. Wodtke et al., High-sensitivity detection of NO in a flame using a tunable ArF laser, *Opt. Lett.*, *OL* 13 (10) (1988) 910–912.
38. P. Andresen et al., Fluorescence imaging inside an internal combustion engine using tunable excimer lasers, *Appl. Opt.*, *AO* 29 (16) (1990) 2392–2404.
39. W.G. Bessler et al., Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames I A–X excitation, *Appl. Opt.*, *AO* 41 (18) (2002) 3547–3557.
40. W.G. Bessler et al., Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames II A–X(0,1) excitation, *Appl. Opt.*, *AO* 42 (12) (2003) 2031–2042.
41. W.G. Bessler et al., Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames III Comparison of A–X excitation schemes, *Appl. Opt.*, *AO* 42 (24) (2003) 4922–4936.
42. A. Braeumer et al., Quantitative two-dimensional measurements of nitric oxide and temperature distributions in a transparent square piston SI engine, (1995).
43. W.P. Partridge et al., Experimental assessment of O₂ interferences on laser-induced fluorescence measurements of NO in high-pressure, lean premixed flames by use of narrow-band and broadband detection, *Appl. Opt.*, *AO* 35 (24) (1996) 4890–4904.
44. J.M. Seitzman, G. Kychakoff, and R.K. Hanson, Instantaneous temperature field measurements using planar laser-induced fluorescence, *Opt. Lett.*, *OL* 10 (9) (1985) 439–441.
45. M.D. Di Rosa, K.G. Klavuhn, and R.K. Hanson, LIF Spectroscopy of NO and O₂ in High-Pressure Flames, *Combustion Science and Technology* 118 (4–6) (1996) 257–283.
46. B.E. Battles and R.K. Hanson, Laser-induced fluorescence measurements of NO and OH mole fraction in fuel-lean, high-pressure (1–10 atm) methane flames: Fluorescence modeling and experimental validation, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 54 (3) (1995) 521–537.
47. A.B. Sahu and R.V. Ravikrishna, Quantitative LIF measurements and kinetics assessment of NO formation in H₂/CO syngas–air counterflow diffusion flames, *Combustion and Flame* 173 (2016) 208–228.
48. E. Salaün et al., Experimental Investigation on NO Pollutant Formation in High-Pressure Swirl-Stabilized Kerosene/Air Flames Using NO-, OH- and Kerosene-PLIF and PIV Laser Diagnostics, in *American Society of Mechanical Engineers Digital Collection*, (2021).
49. P. Jamette et al., Laser Induced Fluorescence Detection of NO in the Combustion Chamber of an Optical GDI Engine with A-X(0,1) Excitation, in *SAE Technical Paper*, (2001).
50. M. Chou, A.M. Dean, and D. Stern, Laser induced fluorescence and absorption measurements of NO in NH₃/O₂ and CH₄/air flames, *J. Chem. Phys.* 78 (10) (1983) 5962–5970.
51. G. Suck et al., NO Laser-Induced Fluorescence Imaging in the Combustion Chamber of a Spray-Guided Direct-Injection Gasoline Engine, *SAE Transactions* 113 (2004) 1043–1056.

52. F. Hildenbrand et al., Laser diagnostic analysis of NO formation in a direct injection diesel engine with pump-line-nozzle and common rail injection systems, *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (1) (2000) 1137–1143.
53. N. Lamoureux et al., Experimental and numerical study of the role of NCN in prompt-NO formation in low-pressure CH₄–O₂–N₂ and C₂H₂–O₂–N₂ flames, *Combustion and Flame* 157 (10) (2010) 1929–1941.
54. S.V. Naik and N.M. Laurendeau, Laser-saturated and linear laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in counterflow diffusion flames under non-sooting oxygen-enriched conditions, *Combustion Science and Technology* 174 (2) (2002) 1–21.
55. D.D. Thomsen, F.F. Kuligowski, and N.M. Laurendeau, Modeling of NO formation in premixed, high-pressure methane flames, *Combustion and Flame* 119 (3) (1999) 307–318.
56. D.D. Thomsen, F.F. Kuligowski, and N.M. Laurendeau, Background corrections for laser-induced-fluorescence measurements of nitric oxide in lean, high-pressure, premixed methane flames, *Appl. Opt., AO* 36 (15) (1997) 3244–3252.
57. M.C. Drake et al., Measurements and modeling of flamefront no formation and superequilibrium radical concentrations in laminar high-pressure premixed flames, *Symposium (International) on Combustion* 23 (1) (1991) 387–395.
58. J.R. Reisel and N.M. Laurendeau, Laser-Induced Fluorescence Measurements and Modeling of Nitric Oxide Formation in High-Pressure Flames, *Combustion Science and Technology* 98 (1–3) (1994) 137–160.
59. J.R. Reisel et al., Laser-Saturated Fluorescence Measurements of Nitric Oxide in Laminar, Flat, C₂H₆/O₂/N₂ Flames at Atmospheric Pressure, *Combustion Science and Technology* 91 (4–6) (1993) 271–295.
60. J.R. Reisel and N.M. Laurendeau, Quantitative LIF Measurements of Nitric Oxide in Laminar High-Temperature Flames, *Energy Fuels* 8 (5) (1994) 1115–1122.
61. J.R. Reisel and N.M. Laurendeau, Quantitative LIF measurements and modeling of nitric oxide in high-pressure C₂H₄/O₂/N₂ flames, *Combustion and Flame* 101 (1) (1995) 141–152.
62. C.S. Cooper and N.M. Laurendeau, Parametric study of no production via quantitative laser-induced fluorescence in high-pressure, swirl-stabilized spray flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (1) (2000) 287–293.
63. C.S. Cooper and N.M. Laurendeau, Comparison of laser-induced and planar laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in a high-pressure, swirl-stabilized, spray flame, *Appl Phys B* 70 (6) (2000) 903–910.
64. C.S. Cooper and N.M. Laurendeau, Quantitative measurements of nitric oxide in high-pressure (2–5 atm), swirl-stabilized spray flames via laser-induced fluorescence, *Combustion and Flame* 123 (1) (2000) 175–188.
65. D. Charlston–Goch et al., Laser-Induced fluorescence measurements and modeling of nitric oxide in premixed flames of CO+H₂+CH₄ and air at high pressures: I Nitrogen fixation, *Combustion and Flame* 125 (1) (2001) 729–743.

66. A.O. Vydrov et al., Laser-induced fluorescence thermometry and concentration measurements on NO A–X (0–0) transitions in the exhaust gas of high pressure CH₄/air flames, *Appl. Phys. B* 61 (5) (1995) 409–414.
67. C. Schulz et al., Ultraviolet absorption spectra of shock-heated carbon dioxide and water between 900 and 3050 K, *Chemical Physics Letters* 355 (1) (2002) 82–88.
68. C. Schulz et al., Impact of UV absorption by CO₂ and H₂O on NO lif in high-pressure combustion applications, *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2) (2002) 2735–2742.
69. S. Böckle et al., Laser-diagnostic multi-species imaging in strongly swirling natural gas flames, *Appl Phys B* 71 (5) (2000) 741–746.
70. J.E. Dec and R.E. Canaan, PLIF Imaging of NO Formation in a DI Diesel Engine, *SAE Transactions* 107 (1998) 176–204.
71. G.M.G. Watson, J.D. Munzar, and J.M. Bergthorson, Diagnostics and Modeling of Stagnation Flames for the Validation of Thermochemical Combustion Models for NO_x Predictions, *Energy Fuels* 27 (11) (2013) 7031–7043.
72. G.M.G. Watson, P. Versailles, and J.M. Bergthorson, NO formation in premixed flames of C₁–C₃ alkanes and alcohols, *Combustion and Flame* 169 (2016) 242–260.
73. G.M.G. Watson, P. Versailles, and J.M. Bergthorson, NO formation in rich premixed flames of C₁–C₄ alkanes and alcohols, *Proceedings of the Combustion Institute* 36 (1) (2017) 627–635.
74. P.A. Berg et al., Nitric oxide formation and reburn in low-pressure methane flames, *Symposium (International) on Combustion* 27 (1) (1998) 1377–1384.
75. C. Schulz et al., A laser-induced fluorescence scheme for imaging nitric oxide in engines, *Chemical Physics Letters* 242 (3) (1995) 259–264.
76. F. Hildenbrandt et al., Applicability of KrF excimer laser induced fluorescence in sooting high-pressure flames, (1999).
77. C. Schulz et al., Quantitative 2D single-shot imaging of NO concentrations and temperatures in a transparent SI engine, *Symposium (International) on Combustion* 26 (2) (1996) 2597–2604.
78. F. Hildenbrand et al., Laser Spectroscopic Investigation of Flow Fields and NO-Formation in a Realistic SI Engine, *SAE Transactions* 107 (1998) 205–214.
79. F. Hildenbrand et al., In-Cylinder NO-LIF Imaging in a Realistic GDI Engine Using KrF Excimer Laser Excitation, *SAE Transactions* 108 (1999) 1683–1693.
80. F. Hildenbrand et al., Quantitative Laser Diagnostic Studies of the NO Distribution in a DI Diesel Engine with PLN and CR Injection Systems, *SAE Transactions* 110 (2001) 1608–1618.
81. M. Knapp et al., Quantitative In-Cylinder NO LIF Measurements with a KrF Excimer Laser Applied to a Mass-Production SI Engine Fueled with Isooctane and Regular Gasoline, *SAE Transactions* 106 (1997) 1128–1139.
82. W.G. Bessler et al., Quantitative in-cylinder NO-LIF imaging in a realistic gasoline engine with spray-guided direct injection, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2) (2005) 2667–2674.
83. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure - Vol I Spectra of Diatomic Molecules*, Krieger Publishing Company, (1950).

84. W. Bessler et al., A versatile modeling tool for nitric oxide LIF spectra, *Undefined* (2003).
85. T. Lee et al., Quantitative temperature measurements in high-pressure flames with multiline NO-LIF thermometry, *Appl. Opt., AO* 44 (31) (2005) 6718–6728.
86. T. Lee, J.B. Jeffries, and R.K. Hanson, Experimental evaluation of strategies for quantitative laser-induced-fluorescence imaging of nitric oxide in high-pressure flames (1–60bar), *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (1) (2007) 757–764.
87. W.G. Bessler et al., Carbon dioxide UV laser-induced fluorescence in high-pressure flames, *Chemical Physics Letters* 375 (3) (2003) 344–349.
88. J.H. Frank et al., Comparison of nanosecond and picosecond excitation for two-photon laser-induced fluorescence imaging of atomic oxygen in flames, *Appl. Opt., AO* 43 (12) (2004) 2588–2597.
89. J.H. Frank and T.B. Settersten, Two-photon LIF imaging of atomic oxygen in flames with picosecond excitation, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (1) (2005) 1527–1534.
90. W.D. Kulatilaka et al., Comparison of nanosecond and picosecond excitation for interference-free two-photon laser-induced fluorescence detection of atomic hydrogen in flames, *Appl. Opt., AO* 47 (26) (2008) 4672–4683.
91. W.D. Kulatilaka, J.H. Frank, and T.B. Settersten, Interference-free two-photon LIF imaging of atomic hydrogen in flames using picosecond excitation, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (1) (2009) 955–962.
92. C. Brackmann et al., Picosecond excitation for reduction of photolytic effects in two-photon laser-induced fluorescence of CO, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2) (2013) 3541–3548.
93. W.D. Kulatilaka et al., Photolytic-interference-free, femtosecond two-photon fluorescence imaging of atomic hydrogen, *Opt. Lett., OL* 37 (15) (2012) 3051–3053.
94. B. Li et al., Comprehensive CO detection in flames using femtosecond two-photon laser-induced fluorescence, *Opt. Express, OE* 25 (21) (2017) 25809–25818.
95. M. Ruchkina et al., Two-photon-excited fluorescence of CO: experiments and modeling, *Opt. Express, OE* 27 (18) (2019) 25656–25669.
96. T.B. Settersten et al., Photolytic interference affecting two-photon laser-induced fluorescence detection of atomic oxygen in hydrocarbon flames, *Appl Phys B* 76 (4) (2003) 479–482.
97. H.U. Stauffer et al., Detailed calculation of hydroxyl (OH) radical two-photon absorption via broadband ultrafast excitation, *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB* 29 (1) (2012) 40–52.
98. D.R. Richardson, S. Roy, and J.R. Gord, Carbon Monoxide Femtosecond TALIF in Turbulent Flames, in 2018 AIAA Aerospace Sciences Meeting, *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, Kissimmee, Florida, (2018).
99. D.R. Richardson et al., Mixture-fraction imaging at 1 kHz using femtosecond laser-induced fluorescence of krypton, *Opt. Lett., OL* 42 (17) (2017) 3498–3501.
100. S. Agrup, F. Ossler, and M. Aldén, Measurements of collisional quenching of hydrogen atoms in an atmospheric-pressure hydrogen oxygen flame by picosecond laser-induced fluorescence, *Appl. Phys. B* 61 (5) (1995) 479–487.

101. B. Li et al., Strategy of interference-free atomic hydrogen detection in flames using femtosecond multi-photon laser-induced fluorescence, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (6) (2017) 3876–3880.
102. A. Jain, Y. Wang, and W.D. Kulatilaka, Three-photon-excited laser-induced fluorescence detection of atomic hydrogen in flames, *Opt. Lett., OL* 44 (24) (2019) 5945–5948.
103. C. Dumitrache et al., Femtosecond Two-Photon Absorption Laser Induced Fluorescence (fs-TALIF) Imaging of Atomic Nitrogen in Nanosecond Repetitive Discharges, in *AIAA Scitech 2019 Forum, American Institute of Aeronautics and Astronautics*, (n.d.).
104. S. Agrup and M. Aldén, Two-photon laser-induced fluorescence and stimulated emission measurements from oxygen atoms in a hydrogen/oxygen flame with picosecond resolution, *Optics Communications* 113 (1) (1994) 315–323.
105. J.B. Schmidt et al., Femtosecond, two-photon laser-induced-fluorescence imaging of atomic oxygen in an atmospheric-pressure plasma jet, *Plasma Sources Sci. Technol.* 24 (3) (2015) 032004.
106. J.B. Schmidt et al., Comparison of femtosecond- and nanosecond-two-photon-absorption laser-induced fluorescence (TALIF) of atomic oxygen in atmospheric-pressure plasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.* 26 (5) (2017) 055004.
107. K.A. Rahman et al., Quantitative femtosecond, two-photon laser-induced fluorescence of atomic oxygen in high-pressure flames, *Appl. Opt., AO* 58 (8) (2019) 1984–1990.
108. S. Schröter et al., The formation of atomic oxygen and hydrogen in atmospheric pressure plasmas containing humidity: picosecond two-photon absorption laser induced fluorescence and numerical simulations, *Plasma Sources Sci. Technol.* 29 (10) (2020) 105001.
109. J.B. Schmidt et al., Femtosecond, two-photon-absorption, laser-induced-fluorescence (fs-TALIF) imaging of atomic hydrogen and oxygen in non-equilibrium plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (1) (2016) 015204.
110. A. Cessou and D. Stepowski, Planar Laser Induced Fluorescence Measurement of [OH] in the Stabilization Stage of a Spray Jet Flame, *Combustion Science and Technology* 118 (4–6) (1996) 361–381.
111. K.K. Venkatesan et al., Hydroxyl space-time correlation measurements in partially premixed turbulent opposed-jet flames, *Appl. Phys. B* 89 (1) (2007) 129–140.
112. M. Sweeney and S. Hochgreb, Autonomous extraction of optimal flame fronts in OH planar laser-induced fluorescence images, *Appl. Opt., AO* 48 (19) (2009) 3866–3877.
113. N.M. Laurendeau and J.E.M. Goldsmith, Comparison of Hydroxyl Concentration Profiles using Five Laser-Induced Fluorescence Methods in a Lean Subatmospheric-Pressure H₂/O₂/Ar Flame, *Combustion Science and Technology* 63 (1–3) (1989) 139–152.
114. J.E.M. Goldsmith and N.M. Laurendeau, Two-photon-excited fluorescence measurements of OH concentration in a hydrogen–oxygen flame, *Appl. Opt., AO* 25 (2) (1986) 276–283.
115. A. Jain, Y. Wang, and W.D. Kulatilaka, Simultaneous imaging of H and OH in flames using a single broadband femtosecond laser source, *Proceedings of the Combustion Institute* 38 (1) (2021) 1813–1821.

116. Y. Wang, A. Jain, and W. Kulatilaka, Simultaneous measurement of CO and OH in flames using a single broadband, femtosecond laser pulse, *Combustion and Flame* 214 (2020) 358–360.
117. Y. Wang, A. Jain, and W. Kulatilaka, Hydroxyl radical planar imaging in flames using femtosecond laser pulses, *Appl. Phys. B* 125 (6) (2019) 90.
118. J. Luque and D.R. Crosley, LIFBASE, Database and spectral simulation for diatomic molecules, *SRI International Report* 99 (1999).
119. C.D. Carter, G.B. King, and N.M. Laurendeau, Saturated fluorescence measurements of the hydroxyl radical in laminar high-pressure C₂H₆/O₂/N₂ flames, *Appl. Opt.*, AO 31 (10) (1992) 1511–1522.
120. O. Carrivain et al., Experimental Spectroscopic Studies of Carbon Monoxide (CO) Fluorescence at High Temperatures and Pressures, *Appl Spectrosc* 71 (10) (2017) 2353–2366.
121. M. Richter, Z.S. Li, and M. Aldén, Application of Two-Photon Laser-Induced Fluorescence for Single-Shot Visualization of Carbon Monoxide in a Spark Ignited Engine, *Appl. Spectrosc.*, AS 61 (1) (2007) 1–5.
122. J.M. Seitzman, J. Haumann, and R.K. Hanson, Quantitative two-photon LIF imaging of carbon monoxide in combustion gases, *Appl. Opt.*, AO 26 (14) (1987) 2892–2899.
123. S. Linow et al., Comparison of two-photon excitation schemes for CO detection in flames, *Appl Phys B* 71 (5) (2000) 689–696.
124. J. Rosell et al., Comparison of Three Schemes of Two-Photon Laser-Induced Fluorescence for CO Detection in Flames, *Appl Spectrosc* 67 (3) (2013) 314–320.
125. O. Carrivain et al., Modeling of Carbon Monoxide Two-Photon Laser-Induced Fluorescence (LIF) Spectra at High Temperature and Pressure, *Appl Spectrosc* 74 (6) (2020) 629–644.
126. A.P. Nefedov et al., Photochemical effect in two-photon laser-induced fluorescence detection of carbon monoxide in hydrocarbon flames, *Appl. Opt.*, AO 37 (33) (1998) 7729–7736.
127. C. Brackmann et al., Picosecond excitation for reduction of photolytic effects in two-photon laser-induced fluorescence of CO, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2) (2013) 3541–3548.
128. Y. Wang and W.D. Kulatilaka, Detection of carbon monoxide (CO) in sooting hydrocarbon flames using femtosecond two-photon laser-induced fluorescence (fs-TPLIF), *Appl. Phys. B* 124 (1) (2017) 8.
129. K.A. Rahman et al., Pressure Scaling of Spatiotemporally Resolved Femtosecond Two-photon Laser-Induced Fluorescence of CO, in AIAA Scitech 2019 Forum, *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, (2019).
130. B. Li et al., Temperature measurements in heated gases and flames using carbon monoxide femtosecond two-photon laser-induced fluorescence, *Sensors and Actuators A: Physical* 353 (2023) 114212.
131. Y. Wang and W.D. Kulatilaka, Investigation of Femtosecond Two-Photon LIF of CO at Elevated Pressures, in *Imaging and Applied Optics 2018* (3D, AO, AIO, COSI, DH, IS, LACSEA, LS&C, MATH, pcAOP) (2018), Paper LW5C.2, *Optica Publishing Group*, (2018): p. LW5C.2.
132. D.R. Richardson, S. Roy, and J.R. Gord, Femtosecond, two-photon, planar laser-induced fluorescence of carbon monoxide in flames, *Opt. Lett.*, OL 42 (4) (2017) 875–878.

133. K.A. Rahman et al., Femtosecond, two-photon, laser-induced fluorescence (TP-LIF) measurement of CO in high-pressure flames, *Appl. Opt.*, AO 57 (20) (2018) 5666–5671.
134. Y. Wang, A. Jain, and W. Kulatilaka, CO Imaging in piloted liquid-spray flames using femtosecond two-photon LIF, *Proceedings of the Combustion Institute* 37 (2) (2019) 1305–1312.
135. K.A. Rahman et al., Pressure-scaling characteristics of femtosecond two-photon laser-induced fluorescence of carbon monoxide, *Appl. Opt.*, AO 58 (27) (2019) 7458–7465.
136. Y. Wang and W.D. Kulatilaka, Spectroscopic investigation of high-pressure femtosecond two-photon laser-induced fluorescence of carbon monoxide up to 20 bar, *Appl. Opt.*, AO 58 (10) (2019) C23–C29.
137. C.M. Western, PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 186 (2017) 221–242.
138. S. Legros, Développement de diagnostics lasers femtosecondes pour l'étude de la combustion kérosène/air à haute pression (conditions aéronautiques), These de doctorat, Normandie, 2020.
139. M. Hay, P. Parajuli, and W.D. Kulatilaka, Simultaneous detection of three chemical species (NO, O, O₂) using a single broadband femtosecond laser, *Proceedings of the Combustion Institute* (2022).
140. W.J. Tango, J.K. Link, and R.N. Zare, Spectroscopy of K₂ Using Laser-Induced Fluorescence, *J. Chem. Phys.* 49 (10) (1968) 4264–4268.
141. S. Ezekiel and R. Weiss, Laser-Induced Fluorescence in a Molecular Beam of Iodine, *Phys. Rev. Lett.* 20 (3) (1968) 91–93.
142. J.T. Yardley and C.B. Moore, Intramolecular Vibration-to-Vibration Energy Transfer in Carbon Dioxide, *The Journal of Chemical Physics* 46 (11) (2004) 4491–4495.
143. F. Grisch, Coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) in combustion, *Laser Diagnostics in Combustion*. Ed. M. Lackner. Verlag ProcessEng Engineering GmbH (2009).
144. T. Dreier and P. Ewart, Coherent Techniques for Measurements with Intermediate Concentrations, *Applied Combustion Diagnostics* (2002).
145. J.W. Daily, Laser induced fluorescence spectroscopy in flames, *Progress in Energy and Combustion Science* 23 (2) (1997) 133–199.
146. A.K. Patnaik et al., Recent advances in ultrafast-laser-based spectroscopy and imaging for reacting plasmas and flames, *Plasma Sources Sci. Technol.* 26 (10) (2017) 103001.
147. R.K. Hanson, R.M. Spearrin, and C.S. Goldenstein, *Spectroscopy and Optical Diagnostics for Gases*, (2016).
148. R.K. Hanson, J.M. Seitzman, and P.H. Paul, Planar laser-fluorescence imaging of combustion gases, *Appl. Phys. B* 50 (6) (1990) 441–454.
149. F. Grisch and M. Orain, Role of Planar Laser-Induced Fluorescence in Combustion Research, *Aerospace Lab* (1) (2009) 1–14.
150. L. Lessinger, Morse Oscillators, Birge-Sponer Extrapolation, and the Electronic Absorption Spectrum of I₂, *J. Chem. Educ.* 71 (5) (1994) 388.

151. R.J. Engleman et al., *Beta and Gamma band systems of nitric oxide, Los Alamos National Lab. (LANL), Los Alamos, NM (United States), (1969).*
152. J.R. Reisel, C.D. Carter, and N.M. Laurendeau, Einstein coefficients for rotational lines of the (0, 0) band of the NO A $2\Sigma^+$ -X 2π system, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 47 (1) (1992) 43–54.
153. R. Engleman and P.E. Rouse, The β and γ bands of nitric oxide observed during the flash photolysis of nitrosyl chloride, *Journal of Molecular Spectroscopy* 37 (2) (1971) 240–251.
154. R. Freedman and R.W. Nicholls, Molecular constants for the $v'' = 0$ (X 2Π) and $v' = 0, 1$ (A $2\Sigma^+$) levels of the NO molecule and its isotopes, *Journal of Molecular Spectroscopy* 83 (1) (1980) 223–227.
155. D.X. Wang, C. Haridass, and S.P. Reddy, The Gamma (A $2\Sigma^+$ -X $2\Pi_r$) System of the Nitric Oxide Isotopomers, *Journal of Molecular Spectroscopy* 175 (1) (1996) 73–84.
156. A.J.D. Farmer, V. Hasson, and R.W. Nicholls, Absolute oscillator strength measurements of the ($u' = 0, u' = 0-3$) bands of the (A $2\Sigma^+$ -X 2Π) γ -system of nitric oxide, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 12 (4) (1972) 627–633.
157. R.C. Hilborn, Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that, *American Journal of Physics* 50 (11) (1982) 982–986.
158. L.T. Earls, Intensities in 2Π - 2Σ Transitions in Diatomic Molecules, *Physical Review* 48 (1935) 423–424.
159. J. Luque and D.R. Crosley, Transition probabilities and electronic transition moments of the A $2\Sigma^+$ -X 2Π and D $2\Sigma^+$ -X 2Π systems of nitric oxide, *J. Chem. Phys.* 111 (16) (1999) 7405–7415.
160. M.D. Di Rosa and R.K. Hanson, Collision broadening and shift of NO $\gamma(0, 0)$ absorption lines by O $_2$ and H $_2$ O at high temperatures, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 52 (5) (1994) 515–529.
161. A.Y. Chang, M.D. DiRosa, and R.K. Hanson, Temperature dependence of collision broadening and shift in the NO A \leftarrow X (0, 0) band in the presence of argon and nitrogen, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 47 (5) (1992) 375–390.
162. J. Humlíček, Optimized computation of the voigt and complex probability functions, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 27 (4) (1982) 437–444.
163. F. Schreier, The Voigt and complex error function: A comparison of computational methods, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 48 (5) (1992) 743–762.
164. W.P. Partridge and N.M. Laurendeau, Formulation of a dimensionless overlap fraction to account for spectrally distributed interactions in fluorescence studies, *Appl. Opt., AO* 34 (15) (1995) 2645–2647.
165. W.D. Kulatilaka, J.R. Gord, and S. Roy, Femtosecond two-photon LIF imaging of atomic species using a frequency-quadrupled Ti:sapphire laser, *Appl. Phys. B* 116 (1) (2014) 7–13.
166. W.D. Kulatilaka et al., Photolytic-interference-free, femtosecond, two-photon laser-induced fluorescence imaging of atomic oxygen in flames, *Appl. Phys. B* 122 (2) (2016) 26.

167. R.V. Ravikrishna, C.S. Cooper, and N.M. Laurendeau, Comparison of saturated and linear laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in counterflow diffusion flames, *Combustion and Flame* 117 (4) (1999) 810–820.
168. J.J. Driscoll et al., Measurements of NO distributions and fluorescence lifetimes in a non-premixed counterflow CH₄/air flame using picosecond time-resolved laser-induced fluorescence, *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2) (2002) 2719–2726.
169. S.V. Naik and N.M. Laurendeau, Spectroscopic, calibration and RET issues for linear laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in high-pressure diffusion flames, *Applied Physics B: Lasers and Optics* 79 (2004) 641–651.
170. D. Rapp and T. Kassal, Theory of vibrational energy transfer between simple molecules in nonreactive collisions, *Chem. Rev.* 69 (1) (1969) 61–102.
171. M. Capitelli et al., Plasma Kinetics in Atmospheric Gases, *Plasma Physics and Controlled Fusion* 43 (2001) 371–372.
172. D. Secrest, Theory of Rotational and Vibrational Energy Transfer in Molecules, *Annual Review of Physical Chemistry* 24 (2003) 379–406.
173. J.W. Daily et al., Nonstationary Collisional Dynamics in Determining Nitric Oxide Laser-Induced Fluorescence Spectra, *AIAA Journal* 43 (3) (2005) 458–464.
174. I.J. Wysong, Vibrational energy transfer of NO ($X\ 2\Pi, v=2$ and 1), *J. Chem. Phys.* 101 (4) (1994) 2800–2810.
175. P.H. Paul et al., A model for temperature-dependent collisional quenching of NO $A2\Sigma^+$, *Appl. Phys. B* 57 (4) (1993) 249–259.
176. J.A. Gray, P.H. Paul, and J.L. Durant, Electronic quenching rates for NO($A2\Sigma^+$) measured in a shock tube, *Chemical Physics Letters* 190 (3) (1992) 266–270.
177. P.H. Paul et al., Collisional quenching corrections for laser-induced fluorescence measurements of NO $A2\Sigma^+$, *AIAA Journal* 32 (8) (1994) 1670–1675.
178. M. Tamura et al., Collisional Quenching of CH(A), OH(A), and NO(A) in Low Pressure Hydrocarbon Flames, *Combustion and Flame* 114 (3) (1998) 502–514.
179. T.B. Settersten, B.D. Patterson, and J.A. Gray, Temperature- and species-dependent quenching of NO $A\Sigma^+2(v'=0)$ probed by two-photon laser-induced fluorescence using a picosecond laser, *J. Chem. Phys.* 124 (23) (2006) 234308.
180. J. Bradshaw and D.D. Davis, Sequential two-photon-laser-induced fluorescence: a new method for detecting atmospheric trace levels of NO, *Opt. Lett., OL* 7 (5) (1982) 224–226.
181. H. Zacharias et al., Ionization probabilities of $A\ 2\Sigma^+(v'=0,1,2)$ and $B\ 2\Pi(v'=0,2)$ states of NO, *J. Chem. Phys.* 105 (1) (1996) 111–117.
182. M.D.D. Rosa and R.L. Farrow, Cross sections of photoionization and ac Stark shift measured from Doppler-free $B \leftarrow X(0,0)$ excitation spectra of CO, *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB* 16 (5) (1999) 861–870.
183. J. Luque and D.R. Crosley, Radiative and predissociative rates for NO $A2\Sigma^+v'=0-5$ and $D2\Sigma^+v'=0-3$, *The Journal of Chemical Physics* 112 (21) (2000) 9411–9416.

184. Q.-V. Nguyen and P.H. Paul, KrF laser-induced photobleaching effects in O₂ planar laser-induced fluorescence signals: experiment and model, *Appl. Opt.*, AO 36 (12) (1997) 2675–2683.
185. P. Andresen et al., Laser-induced fluorescence with tunable excimer lasers as a possible method for instantaneous temperature field measurements at high pressures: checks with an atmospheric flame, *Appl. Opt.*, AO 27 (2) (1988) 365–378.
186. F. Berthillier, Développement de la spectroscopie DRASC femtoseconde à sonde à dérive de fréquence pour la thermométrie haute cadence dans les milieux gazeux réactifs, phdthesis, Normandie Université, 2017.
187. D. Strickland and G. Mourou, Compression of amplified chirped optical pulses, *Optics Communications* 55 (6) (1985) 447–449.
188. C. Hazera, NOPCPA ultracourt pompé par CPA fibré haute cadence, These de doctorat, Bordeaux, 2014.
189. G. Cheriaux et al., Aberration-free stretcher design for ultrashort-pulse amplification, *Opt. Lett.*, OL 21 (6) (1996) 414–416.
190. F. Druon et al., Générer des impulsions laser ultra-brèves de très haute intensité : la technique du CPA: *Chirped pulse amplification* ou amplification par dérive de fréquence, *Reflets phys.* (61) (2019) 13–25.
191. D. Pietroy, Contrôle de la phase d'un réseau résonnant pour la mise en forme temporelle d'impulsions laser ultra-brèves, phdthesis, Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2007.
192. K. Sala, G. Kenney-Wallace, and G. Hall, CW autocorrelation measurements of picosecond laser pulses, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 16 (9) (1980) 990–996.
193. R. Trebino, The Measurement of Ultrashort Laser Pulses, in *Frontiers in Optics* (2005), Paper SC155, *Optica Publishing Group*, (2005): p. SC155.
194. C. Iaconis and I.A. Walmsley, Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses, *Opt. Lett.*, OL 23 (10) (1998) 792–794.
195. H. Abramczyk, *Introduction to Laser Spectroscopy*, Elsevier, (2005).
196. J. Paye et al., Measurement of the amplitude and phase of ultrashort light pulses from spectrally resolved autocorrelation, *Opt. Lett.*, OL 18 (22) (1993) 1946–1948.
197. C. Chen et al., A new type ultraviolet SHG crystal beta-BaB₂O₄, *Science in China Series B-Chemistry, Biological, Agricultural, Medical & Earth Sciences* 28 (3) (1985) 235–243.
198. V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, and D.N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Springer, Springer, (1997).
199. G.C. Bhar et al., A comparative study of laser-induced surface damage thresholds in BBO crystals and effect of impurities, *Optical Materials* 27 (1) (2004) 119–123.
200. W. Joosen et al., Parametric generation in β -barium borate of intense femtosecond pulses near 800 nm, *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB* 8 (10) (1991) 2087–2093.
201. T.R. Zhang, H.R. Choo, and M.C. Downer, Phase and group velocity matching for second harmonic generation of femtosecond pulses, *Appl. Opt.*, AO 29 (27) (1990) 3927–3933.

202. D. Zhang, Y. Kong, and J. Zhang, Optical parametric properties of 532-nm-pumped beta-barium-borate near the infrared absorption edge, *Optics Communications* 184 (5) (2000) 485–491.
203. S. Idlahcen, Imagerie femtoseconde d'un spray Diesel haute pression en proche sortie d'injecteur, These de doctorat, Rouen, 2011.
204. T.S. Ross, *Laser beam quality metrics*, (2013).
205. J. Freeland, V.R. Krishnamurthi, and Y. Wang, Learning the lens equation using water and smartphones/tablets, *The Physics Teacher* 58 (5) (2020) 360–361.
206. C.Z. Tan, Determination of refractive index of silica glass for infrared wavelengths by IR spectroscopy, "https://refractiveindex.info/?shelf=glass&book=fused_silica&page=Malitson," (n.d.).
207. F. Frat, Etude de la fluorescence induite par laser du toluène excité à 248 nm et à 266 nm Evaluation de l'approche FARLIF pour des mesures de richesse à pressions et températures élevées, These de doctorat, Rouen, 2007.
208. E. Salaün, Etude de la formation de NO dans les chambres de combustion haute pression kérosène/air par fluorescence induite par laser, These en préparation, Normandie, 2014.
209. P. Gautier, Dosage des polluants NO et CO par imagerie de fluorescence induite par laser dans les écoulements réactifs, These de doctorat, Normandie, 2017.
210. L.R. Ventura and C.E. Fellows, The N₂ second positive (C³Π_u → B³Π_g) system reviewed: Improved data and analysis, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 239 (2019) 106645.
211. I.V. Kopytin, A.S. Kornev, and B.A. Zon, Tunnel ionization of diatomic atmospheric gases (N₂, O₂) by laser radiation, *Laser Phys.* 29 (9) (2019) 095301.
212. A.S. Kornev et al., Modification of Vibrational Parameters of a D^{∞h}-Symmetric Triatomic Molecule in a Laser Plasma, *Symmetry* 14 (11) (2022) 2382.
213. A.M.M. Hussien, Ionization of diatomic molecules in intense laser fields, doctoral Thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 2015.
214. Z. Luo et al., Photodissociation Dynamics of H₂O via the \tilde{E}' (1B₂) Electronic State, *J. Phys. Chem. A* 125 (17) (2021) 3622–3630.
215. S. Tsurubuchi, Correlation diagrams for electronic states of H₂O and fragment species, *Chemical Physics* 10 (2) (1975) 335–344.

Annexe A : Notions de spectroscopie électronique des atomes et des molécules

Pour bien comprendre comment la structure moléculaire mène à son spectre de fluorescence, il est intéressant de comprendre d'abord la structure de son entité fondamentale, qui est l'atome.

La structure de l'atome est représentée sur la figure 150-a). Dans un atome, chaque électron est décrit par différentes grandeurs appelées nombres quantiques.

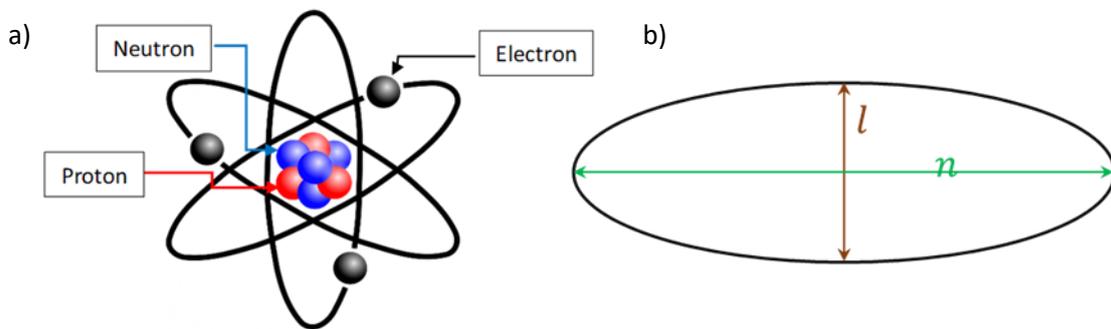


figure 150 : a) Structure de l'atome et b) Schéma elliptique de nombres quantiques de l'électron.

Selon la théorie de Bohr, l'électron d'un atome peut se déplacer sur une orbite elliptique (cf. figure 150-b) dont le grand axe est proportionnel au nombre entier n , appelé nombre quantique principal, tandis que le petit axe est proportionnel au produit de n par un second nombre entier $l+1$, où l est appelé nombre quantique azimutal. Le nombre quantique principal peut prendre toute valeur entière strictement supérieure à 0. Le nombre quantique azimutal l est limité, pour une valeur donnée de n , selon les valeurs suivantes,

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots (n - 1)$$

Le nombre quantique azimutal l donne le moment angulaire orbital de l'électron en unités de $h/2\pi$, dont le module est calculé selon l'équation :

$$|\vec{L}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad (159)$$

Lorsqu'un atome est placé dans un champ magnétique ou électrique \vec{F} orienté selon l'axe \vec{z} , celui-ci effectue une précession telle que le moment angulaire \vec{L} décrit un cône autour de la direction \vec{z} . La composante m_l du moment angulaire, appelée **nombre quantique magnétique** de l'électron correspond au projeté du moment angulaire \vec{L} sur l'axe donnant la direction du champ. La norme de \vec{L} est une constante, comme le montre la figure 151-a). Le nombre quantique associé à cette composante

dans la direction du champ est tel que $L_z = m_l \frac{h}{2\pi}$, où m_l peut avoir n'importe quelle valeur entre $+|l|$ et $-|l|$, avec $m_l = l, (l - 1), (l - 2), \dots, -(l - 1), -l$.

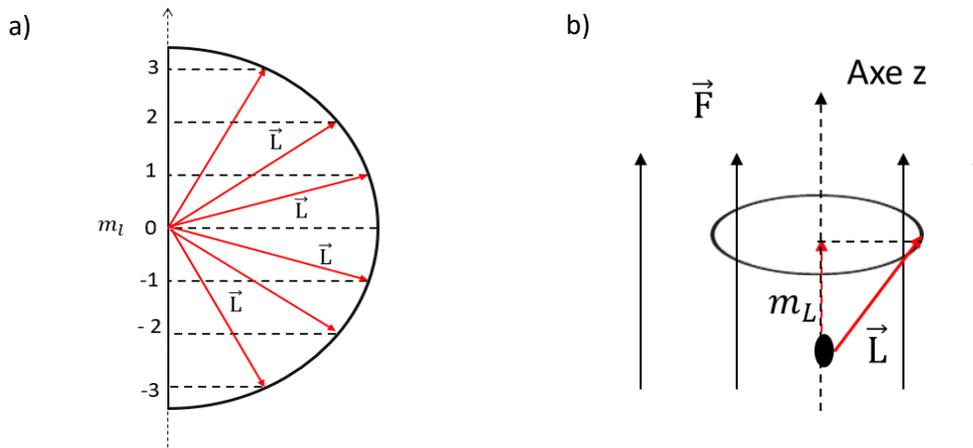


figure 151 : a) Orientations autorisées du vecteur moment angulaire pour $l = 3$ et b) Représentation du moment angulaire l d'un électron dans un champ magnétique F qui décrit un cône.

De plus, l'électron est caractérisé par une rotation autour de son propre axe, selon son propre moment angulaire, appelé spin électronique. Le nombre quantique correspondant est $s = 1/2$, et le module du moment angulaire de spin est définie comme :

$$|\vec{S}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1)} \quad (160)$$

Dans un champ magnétique, la composante du moment angulaire de spin dans la direction du champ est constante et possède la valeur, $m_s(h/2\pi)$, où m_s peut être seulement $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Selon le principe d'exclusion de Pauli, chaque électron dans un atome a un ensemble unique de nombres quantiques, c'est-à-dire que deux électrons ne possèdent pas la même combinaison de nombres quantiques. Les caractéristiques des quatre nombres quantiques sont résumées dans le tableau 20.

Nombre	Symbole	Valeurs possibles
Nombre quantique principale	n	1, 2, 3, 4, ...
Nombre quantique azimutal	l	0, 1, 2, ..., (n-1)
Nombre quantique magnétique	m_l	-l à +l
Nombre quantique de spin	m_s	+1/2, -1/2

tableau 20 : Types de nombres quantiques

Les vecteurs \vec{L} et \vec{S} sont ensuite additionnés pour donner le moment angulaire total \vec{J} de l'électron de l'atome. La magnitude du moment angulaire total vaut $\left(\frac{h}{2\pi}\right) \sqrt{J(J+1)}$. Ainsi :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (161)$$

$$J = (L + S), (L + S - 1), (L + S - 2), \dots, |L - S|$$

Avec L le nombre quantique azimutal total et S le nombre quantique de spin total.

En tenant compte de tous ces nombres quantiques, un atome est décrit par le symbole suivant :

$$^{2S+1}L_J \quad (162)$$

Où le terme $2S+1$ est la multiplicité d'état, L est le nombre quantique du moment angulaire orbitaire total de l'atome, et J est le nombre quantique du moment angulaire total. Selon l'équation (162), L peut prendre les valeurs 0, 1, 2, 3, 4, ..., et les niveaux d'énergie d'un atome sont identifiés par les lettres S, P, D, F, G, ..., respectivement.

Les règles de sélection des différents nombres quantiques de l'atome sont les suivantes :

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ mais pas possible } (J = 0 \rightarrow 0)$$

$$\Delta S = 0$$

A.1. Symboles des molécules diatomiques

Une molécule diatomique est formée par deux atomes identiques (molécule homonucléaire) ou différents (molécule hétéronucléaire) liés par des liaisons covalentes ou ioniques. Il est homonucléaire si les deux atomes sont les mêmes, ou hétéronucléaire si différent.

La molécule peut tourner autour d'une direction perpendiculaire à l'axe de liaison, et ce mouvement est quantifié par le nombre quantique de moment angulaire \vec{N} . La molécule possède également un moment angulaire électronique \vec{L} , et ces deux moments angulaires se couplent pour donner le moment angulaire total \vec{J} .

Pour les molécules diatomiques, les symboles moléculaires peuvent être construits comme ceux des atomes. Ces symboles désignent les états électroniques de la molécule. La symbolique $^{2S+1}L_J$ utilisée pour les atomes s'exprime de manière similaire $^{2S+1}\Lambda$ pour les molécules, où Λ est l'impulsion angulaire moléculaire totale. Nous ne tiendrons pas compte du moment angulaire total J pour déterminer le symbole de terme moléculaire.

Pour les atomes, les lettres S, P, D et F sont utilisées pour symboliser les valeurs $L = 0, 1, 2$ et 3 , respectivement. Pour les molécules diatomiques, les lettres grecques Σ, Π, Δ et Φ sont utilisées pour représenter $\Lambda = 0, 1, 2$ et 3 , respectivement.

D'autres termes quantiques sont définis pour les molécules, tels que Σ , la projection du spin de l'électron (S) sur l'axe internucléaire et Ω qui est la somme de la projection le long de l'axe internucléaire de L et S .

$$\vec{\Omega} = \vec{\Sigma} + \vec{L}$$

$$\Sigma = S, S - 1, \dots, -S \quad (163)$$

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

Dans le tableau 21 nous résumons les moments angulaires et les nombres quantiques utilisés dans ce qui suit.

Type de moment angulaire	Opérateur	Nombre quantique	Projection sur l'axe internucléaire (axe de z)
Moment angulaire orbital	\vec{L}	L	Λ
Spin électronique	\vec{S}	S	Σ
Moment angulaire total de l'électron	$\vec{J}_e = \vec{L} + \vec{S}$	J_e	Ω
Rotation nucléaire	\vec{N}	N	0
Moment angulaire total	$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{N}$	J	Ω
Moment angulaire total sans rotation	$\vec{K} = \vec{L} + \vec{N}$	K	Λ

tableau 21 : Moments angulaires et nombres quantiques de la molécule diatomique.

Les vecteurs de ces différents moments et leurs projections le long de l'axe internucléaire sont présentés dans la figure 152.

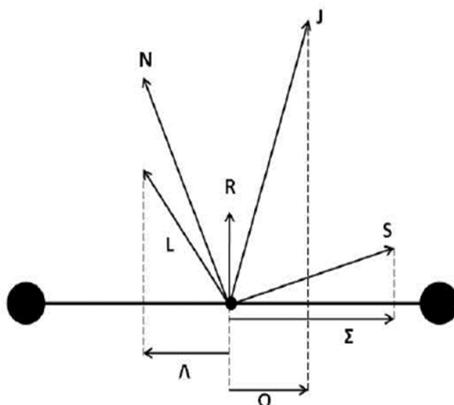


figure 152 : Présentation des moments angulaires avec leurs projections le long de l'axe internucléaire.

Dans des molécules diatomiques, l'état électronique fondamental est désigné par la lettre X. Les états électroniques excités sont désignés par ordre d'énergie croissante par les lettres A, B, C, ..., s'ils ont le même nombre quantique total de spin électronique S que l'état électronique fondamental, ou par les lettres a, b, c ... s'ils ont une multiplicité de spin différente. Donc, la molécule est alors décrite par :

$$X^{2S+1}\Lambda \quad (164)$$

Où X représente le label attribué à l'état électronique.

A.2. Calcul des niveaux d'énergie

Les niveaux d'énergie moléculaire sont plus complexes que les niveaux d'énergie atomiques car les molécules peuvent être sujettes à des mouvements de vibration et de rotation (cf. figure 153). La molécule diatomique possède ainsi 5 degrés de liberté, 3 translations et 2 rotations, puisque la rotation

autour de son axe internucléaire n'est pas prise en compte. Les deux rotations sont indiscernables et par suite sont réduites à une seule. Les énergies associées à de tels mouvements se situent dans différentes gammes de fréquences (cf. chapitre 2 paragraphe 2.2) et peuvent donc être étudiées séparément.

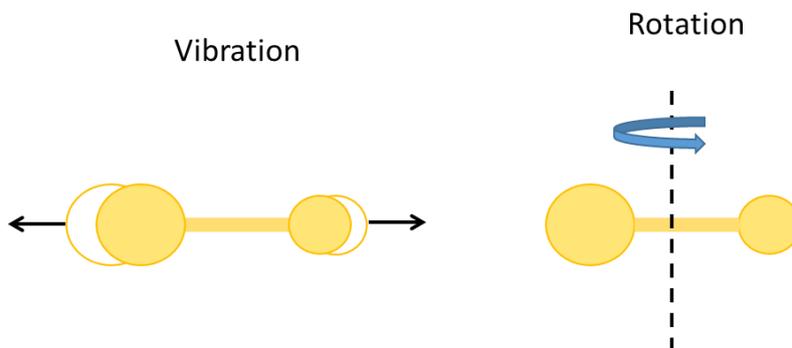


figure 153 : Illustration des mouvements de vibration et de rotation d'une molécule diatomique.

Un état moléculaire va être caractérisé par l'énergie de son état électronique, vibrationnel et rotationnel, le détail de ces contributions est explicité ci-après.

A.2.1. Energie électronique

Les écarts entre les niveaux d'énergie électronique sont plus importants que ceux entre niveaux vibrationnels et rotationnels. Les transitions électroniques radiatives sont généralement observées dans la gamme ultraviolette ou visible, ce qui correspond à des longueurs d'onde de quelques centaines de nm, ou des énergies de l'ordre de l'électron-volt ou plus.

Dans le cas de molécule de monoxyde d'azote (NO), l'énergie électronique entre l'état électronique fondamentale noté $X^2\Pi$ et l'état électronique excité $A^2\Sigma^+$ vaut $T_e = 4,390467 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [151].

A.2.2. Energie vibrationnelle

Une molécule diatomique peut être classiquement représentée comme deux sphères liées par un ressort (cf. figure 154), dont la force de rappel est caractérisée par une énergie potentielle $V(r)$ fonction de la distance entre les centres des boules. L'énergie vibrationnelle est quantifiée et elle est caractérisée par un nombre quantique vibrationnel ν . Un niveau d'énergie vibrationnelle représente l'échange entre l'énergie cinétique et l'énergie élastique.



figure 154 : modèle de molécule diatomique vibreur.

Pour étudier les transitions vibrationnelles, deux approximations sont adoptées pour une molécule diatomique.

Approximation harmonique

L'hypothèse la plus simple possible concernant la forme des vibrations dans une molécule diatomique est que chaque atome se rapproche ou s'éloigne de l'autre selon un oscillateur harmonique simple (SHO en anglais). Un tel mouvement des deux atomes peut facilement être réduit à la vibration harmonique d'un seul point de masse autour d'une position d'équilibre.

L'énergie potentielle d'interaction entre les atomes s'écrit :

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad (165)$$

Où r_e , distance d'équilibre entre les atomes est de l'ordre de grandeur de la taille des atomes, typiquement $r_e \sim 1 - 2$ Angström. Donc la courbe d'énergie potentielle dans le modèle d'oscillateur harmonique est caractérisée comme une parabole (cf. figure 155).

Dans le cadre de la mécanique quantique l'énergie vibrationnelle dans un niveau de vibration v s'exprime :

$$G(v) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_{vib} \quad (166)$$

Avec $\mu = \frac{m_1.m_2}{m_1+m_2}$ est la masse réduite de la paire d'atomes. Ici, le nombre quantique v prend les valeurs : 0, 1, 2, Et ν_{vib} est une constante qui dépend de la rigidité de la liaison et des masses des deux atomes.

Approximation anharmonique

Les molécules diatomiques ne se comportent pas exactement comme le prédit le modèle d'oscillateur harmonique simple (SHO) idéalisé, mais possèdent des anharmonicités qui affectent la forme du puits de potentiel ainsi que l'espacement entre les niveaux d'énergie. Ainsi, les modèles de calculs des énergies liées au niveaux vibrationnels peuvent être améliorés en tenant compte des effets d'anharmonicité. La prise en compte des corrections anharmoniques d'ordre supérieur conduit à une expression de l'énergie de vibration suivante :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 - \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^4 \quad (167)$$

Dans cette expression, ω_e est la fréquence d'oscillation en cm^{-1} , et x_e est un terme de correction d'ordre supérieur. Ces grandeurs peuvent être déterminées expérimentalement.

D'autres termes d'ordres supérieurs pourraient également être ajoutés, comme y_e et z_e mais ils nécessitent des mesures spectroscopiques hautement résolues pour être obtenus. Dans le travail actuel, les valeurs du tableau 22 sont utilisées. Les niveaux d'énergie sont décrits par des courbes avec un puits de potentiel à partir de l'équation (167) montrée dans la figure 155. De cette équation, on peut également déduire que l'énergie entre les niveaux vibrationnels adjacents diminue avec v .

La variation du nombre quantique vibrationnel $\Delta v = v' - v'' = +1$.

	ω_e		$\omega_e x_e$
$X^2\Pi$	1904.405		14.187
$A^2\Sigma^+$	2374.307		16.1060

tableau 22 : Constante d'énergie de NO en cm^{-1} [151,153,154].

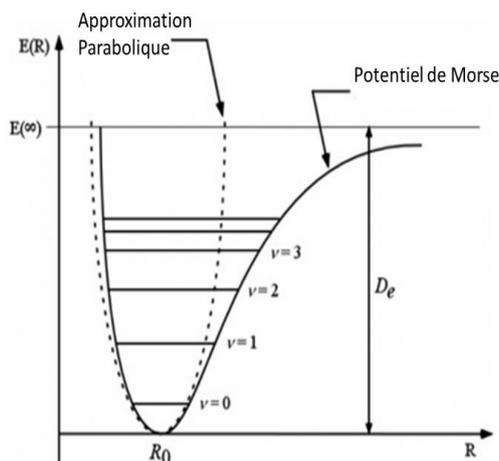


figure 155 : Energie potentielle et niveaux vibrationnels pour une molécule diatomique. D_e est l'énergie de dissociation de l'état électronique.

A.2.3. Energie rotationnelle

On se limitant au cas d'une molécule diatomique tournant autour d'un axe perpendiculaire à l'axe internucléaire, comme mentionné précédemment. En mécanique quantique, l'énergie de rotation des molécules est quantifiée par le nombre quantique J . Tel que, la rotation moléculaire dépend de son moment d'inertie et de la fréquence de rotation. En mécanique classique, le moment d'inertie peut être décrit par le modèle le plus simple, modèle du rotateur rigide [147], qui revient à négliger l'interaction entre un éventuel mouvement de vibration et la rotation (cf. figure 156). Le moment angulaire, $|I_\omega|$ s'exprime alors comme :

$$|I_\omega| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)} \quad (168)$$

Où I est le moment d'inertie et ω est la vitesse angulaire.

L'énergie de rotation $F(J)$ est reliée à la fréquence angulaire (ω) de rotation et au moment d'inertie de la molécule par,

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (169)$$

Où $I = \mu r_e^2$, avec $\mu \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)$ la masse réduite des deux atomes distants de r_e .

En convertissant l'énergie en unités de Joules en unités de cm^{-1} ; l'énergie de rotation s'écrit comme,

$$F(J) = \frac{E[J]}{hc} = B J(J+1) \quad (170)$$

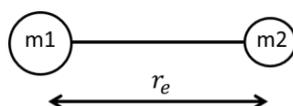


figure 156 : Modèle de molécule diatomique : rotateur rigide.

Alors, le moment d'inertie dépend de la masse des atomes et de la séparation entre eux, qui variera en raison de la l'oscillation ou de la vibration de la liaison. Pour cette raison, l'effet du mouvement vibratoire sur le moment d'inertie doit être inclus. Par conséquent, un meilleur modèle pour représenter les rotations de la molécule est donné par le *rotateur non rigide*. Par exemple, lorsque la longueur de la liaison est étirée, le moment d'inertie est modifié et, par conséquent, son énergie de rotation. De même, la rotation affecte le mouvement vibratoire par le biais de la force centrifuge. Cependant, les effets de l'étirement vibratoire sont plus importants que les effets dus à la distorsion centrifuge.

Le résultat de ces non-rigidités est une nouvelle expression pour l'énergie de rotation, $F_v(J)$

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 \quad (171)$$

Où $B_v(\text{cm}^{-1})$ est la constante de rotation dépendante des vibrations qui est spécifique à chaque molécule et à l'état énergétique de ses électrons, et $D_v(\text{cm}^{-1})$ est la constante de distorsion centrifuge.

Par exemple pour la bande $\gamma(0,0)$ de NO, les valeurs des constantes B_v et D_v en cm^{-1} se trouvent dans le tableau 23.

B''_v	1.69619
B'_v	1.986285
D''_v	$5,326 \times 10^{-6}$
D'_v	$5,430 \times 10^{-6}$

tableau 23 : Constante rotationnelles pour l'état $X^2\Pi$ et $A^2\Sigma^+$ [153].

A.2.4. Niveaux et transitions rovibrationnelle

Modèle simple : Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation de Born-Oppenheimer est le modèle le plus simple pour les transitions rovibrationnelles, tel que la vibration et la rotation sont considérées comme indépendantes. L'énergie totale pour ces transitions, $T(v, J)$, est une somme de l'énergie pour un rotateur rigide, $F(J)$ (Eq.(170)), et l'approximation harmonique, $G(v)$ (Eq.(166)).

$$T(v, J) = F(J) + G(v) = BJ(J + 1) + \omega_e(v + 1/2) \quad (172)$$

Les règles de sélection sont les mêmes pour le rotateur rigide et le SHO, telles que,

$$\Delta v = +1 \text{ et } \Delta J = \pm 1$$

Parce que le nombre quantique de rotation peut augmenter ou diminuer de 1, deux branches de positions de raie émergent. La branche R est associée à une augmentation du nombre quantique de rotation ($\Delta J = +1$) et la branche P est associée à une diminution du nombre quantique de rotation ($\Delta J = -1$). Les transitions d'absorption P et R à partir d'un état de vibration de base pour une molécule hétéronucléaire avec le spectre d'absorption de ces branches sont présentées dans la figure 157.

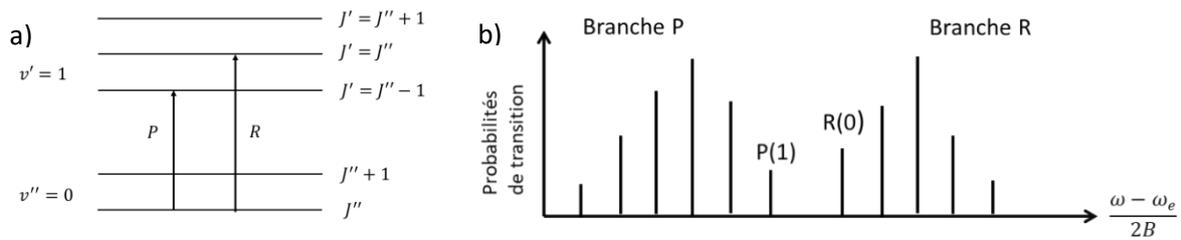


figure 157 : a) Diagramme des niveaux d'énergie indiquant les transitions d'absorption P et R à partir d'un état de vibration fondamentale et b) représente un spectre d'absorption simulé des branches P et R d'une transition rovibrationnelle de l'état fondamental.

Modèle amélioré

Un modèle amélioré pour l'énergie rovibrationnelle est établi, en tenant compte de la rotation non rigide, de la vibration anharmonique et des interactions entre la vibration et la rotation. L'énergie totale rovibrationnelle améliorée s'exprime comme,

$$\begin{aligned} T(v, J) &= F(v, J) + G(v) \\ &= B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 \end{aligned} \quad (173)$$

Dans ce modèle les règles de sélection sont, $\Delta v = +1$ et $\Delta J = 0, \pm 1$. A côté des branches P et R une nouvelle branche existe, qui est la branche Q pour $\Delta J = 0$.

A.2.5. Niveaux et transitions rovibroniques

Les transitions rovibroniques incluent les changements des nombres quantiques électronique, vibrationnel et rotationnel. Dans le cas d'un modèle amélioré l'énergie totale qui inclut les contributions de chaque mode s'exprime comme,

$$\begin{aligned} T(T_e, v, J) &= T_e + F(v, J) + G(v) \\ &= T_e + B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 \end{aligned} \quad (174)$$

Dans le cas des transitions rovibroniques pas de règle de sélection sur v car les fonctions d'onde vibrationnelles appartiennent à des états électroniques différentes, $\Delta v = \text{entier}$, et $\Delta J = 0, \pm 1$. Les transitions d'absorption entre deux états électroniques sont présentées dans la figure 158.

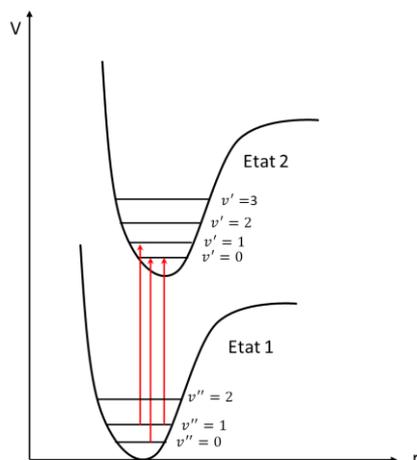


figure 158 : Diagramme des niveaux d'énergie des transitions rovibronique entre deux états électroniques.

Les transitions rovibroniques entre deux états électroniques sont désignées par,

$${}^Y X_{\alpha\beta} \quad (175)$$

Tel que, X désigne le changement du nombre quantique de rotation J ($J' - J''$), tandis que la lettre en exposant « Y » représente le changement du nombre quantique de rotation N ($N' - N''$). Le premier des nombres en indice « α » donne la multiplicité de spin à l'état fondamental, tandis que le second nombre « β » donne la multiplicité de spin à l'état excité. Lorsque $Y = X$, alors Y est supprimé, de même lorsque $\alpha = \beta$, β est supprimé.

Pour décrire les spectres électroniques des molécules diatomiques, quatre modèles moléculaires sont utilisés.

- Rotor rigide $\Lambda = 0, S = 0$
- Top symétrique $\Lambda \neq 0, S = 0$
- Cas de Hund a $\Lambda \neq 0, S \neq 0$
- Cas de Hund b $\Lambda = 0, S \neq 0$

Chacun de ces cas est décrit en détail par Hanson et al [147], dans notre étude, nous nous intéressons au cas de Hund (a) et (b), tel que les molécules étudiées durant la thèse sont caractérisées par ces 2 cas.

A.2.5.1. Cas de Hund a

Comme l'illustre la figure 159 Herzberg [83] suppose que le couplage entre la rotation moléculaire et le moment angulaire orbitaire électronique \vec{L} ou spin \vec{S} est très faible. En revanche, le couplage de l'impulsion angulaire orbitale à l'axe internucléaire est fort et les couples de spin au champ magnétique interne ainsi générer parallèlement à l'axe moléculaire. Dans le cas d'une molécule non tournante, nous avons $\Omega = |\Lambda + S|$, ainsi $\vec{\Omega}$ avec la rotation nucléaire \vec{N} forment le moment angulaire \vec{J} .

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (176)$$

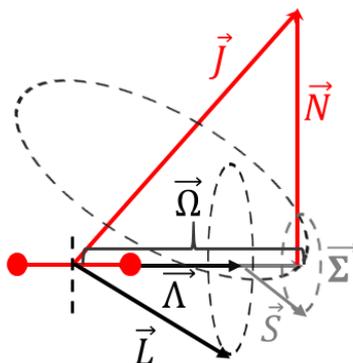


figure 159 : Cas de Hund (a) pour le couplage du moment angulaire dans les molécules diatomiques [83].

A.2.5.2. Cas de Hund b

Dans ce cas de Hund, l'impulsion angulaire orbitale est zéro, $\Lambda = 0$, et $S \neq 0$, par suite le vecteur de spin \vec{S} n'est pas du tout couplé à l'axe internucléaire. Cela signifie que $\vec{\Omega}$ n'est pas défini. Dans ce cas, le moment angulaire \vec{L} et \vec{N} forment une résultante qui est ici désignée par \vec{K} . Tel que K représente le moment angulaire totale sans le spin. Le nombre quantique correspondant K peut avoir les valeurs suivantes,

$$K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (177)$$

Le moment angulaire $\vec{K} \equiv \vec{N}$ quand $\Lambda = 0$, et K peut avoir toutes les valeurs intégrales à partir de 0. Le moment angulaire K et S forment une résultante J, qui est le moment angulaire totale avec le spin. Les valeurs possibles de J pour un K donné sont données par,

$$\begin{aligned} J &= (K + S), (K + S - 1), (K + S - 2), \dots, |K - S| \\ &= (N + S), (N + S - 1), (N + S - 2), \dots, |N - S| \end{aligned} \quad (178)$$

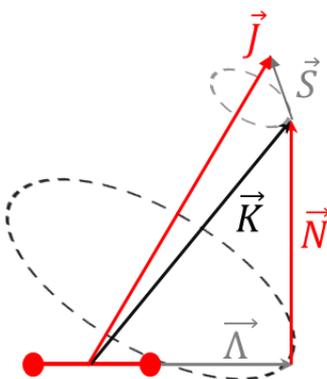


figure 160 : Cas de Hund (b) pour le couplage du moment angulaire dans les molécules diatomiques [83].

A.2.6. Notation des transitions

Les transitions rovibroniques d'absorption radiative d'une molécule diatomique sont désignées par un symbole ayant la forme suivante :

$${}^Y Z_{\alpha\beta}(J'') \quad (179)$$

Où :

- Y représente le ΔN , avec N est le nombre quantique associé au moment angulaire de rotation nucléaire.
- Z représente le ΔJ , c'est-à-dire P, Q, R pour $\Delta J = -1, 0$ et 1 , respectivement.
- α donne la multiplicité du spin à l'état fondamental.
- β donne la multiplicité du spin à l'état excité.

Il convient de noter que lorsque $Y = Z$, alors Y est supprimé, de même lorsque $\alpha = \beta$, β est supprimé.

Annexe B : Effet des trois modèles de quenching sur le signal de fluorescence de NO

Comme mentionné au chapitre 2, le calcul de taux de quenching des différentes espèces avec la molécule de NO peut être réalisé avec trois modèles. Le modèle harpoon issu de Paul et al. [175], le modèle issu de Tamura et al. [178] et enfin le modèle issu de Settersten et al. [179]. Une étude comparative de la variation du signal de fluorescence du NO calculé avec ces trois modèles empiriques est ici réalisée en fonction de la pression et de la température pour trois différentes raies d'excitation de NO.

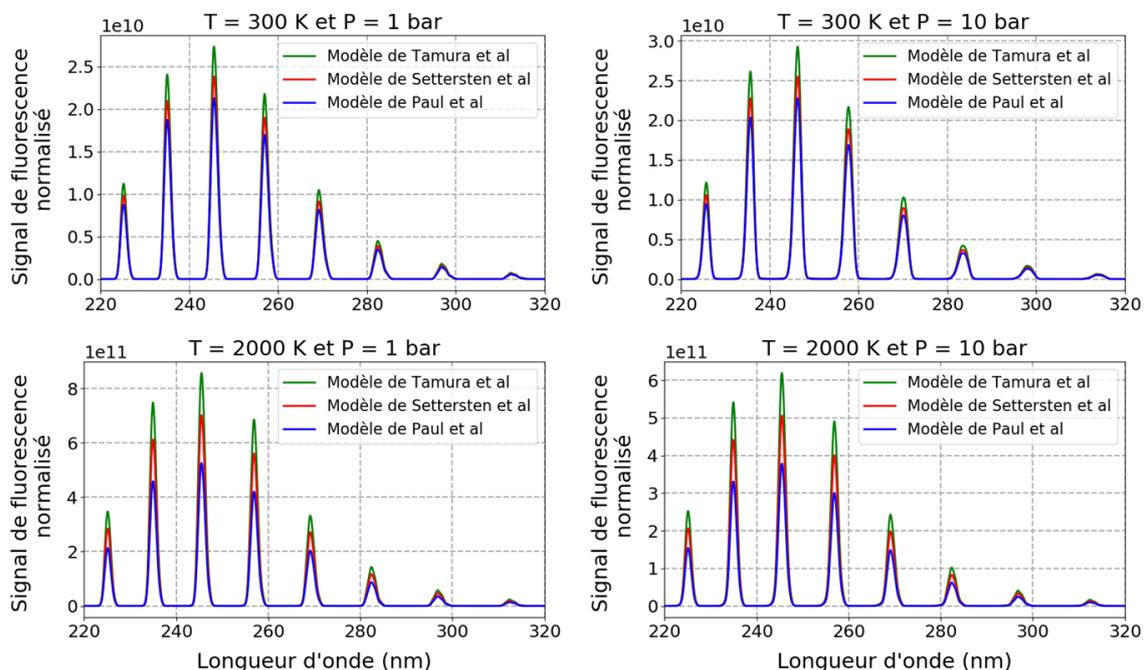


figure 161 : Comparaison des spectres de fluorescence calculés avec les trois modèles de quenching pour la transition d'absorption $Q_1(12,5)$ entre 1 et 10 bar à 300 et 2000 K.

Les spectres de fluorescence simulés de NO avec les trois modèles de calcul du taux d'extinction entre 1 et 10 bar à 300 et 2000 K pour la transition d'absorption $Q_1(21,5)$ à 226,103 nm sont présentés sur la figure 161. Quelques soient la température et la pression étudiée, le spectre simulé avec le modèle de *harpoon* de Paul et al, produit un signal de fluorescence de plus faible intensité par rapport aux deux autres modèles. En effet, à basse température et en augmentant la pression de 1 à 10 bar, les trois spectres ne présentent pas de variation significative. En augmentant la température du milieu, la différence entre les trois spectres augmente significativement. Toutefois, en normalisant les trois spectres de ces quatre figures, les trois signaux se superposent avec une différence de 10^{-3} % par rapport au signal LIF obtenu avec le modèle *harpoon* créé par Paul et al.

Les trois modèles sont donc équivalents lorsque le spectre est normalisé. Par contre l'analyse de l'intensité nécessitera de sélectionner correctement l'effet de quenching. Enfin, rappelons que le nombre d'espèces partenaires de collision (quencher) pris en compte dans les différents modèles ne sont pas identiques.

Évolution en température

Tout d'abord, les évolutions en température de l'intensité des signaux de fluorescence intégrés calculés par le code de simulation avec les trois modèles ont été étudiées. L'étude est réalisée pour un mélange composé de 69,9 % de N_2 , 20 % de O_2 , 5 % de H_2O , 5 % de CO_2 et 0,1 % de NO . Ainsi, les simulations sont effectuées sur une plage de température couvrant le domaine 300-2500 K pour deux pressions, à 1 et 10 bar et sur trois transitions d'excitation différentes. La figure 162 présente l'évolution en température du signal de fluorescence intégré simulé pour les transitions $Q_1(12,5)$, $Q_1(21,5)$ et $Q_1(30,5)$ à 226,103, 225,694 et 225,036 nm respectivement. À la pression atmosphérique, la variation en température du signal de fluorescence intégré normalisé calculé avec les trois modèles de quenching est bien reproduite. En effet, une petite variation à basse température est observée sur le signal de fluorescence calculé avec le modèle *harpoon* pour les transitions $Q_1(12,5)$ et $Q_1(21,5)$. Cependant, le signal de fluorescence calculé avec les deux autres modèles, montre un bon accord à la pression atmosphérique. La différence la plus marquée est observée à 10 bar. De sorte que, le signal de fluorescence intégré normalisé calculé avec le modèle du *harpoon* montre un comportement différent de celui trouvé pour le signal calculé avec les autres modèles pour la transition $Q_1(12,5)$. Mais, cette variation en température du signal de fluorescence intégré normalisé calculé avec les trois modèles de quenching est bien reproduite pour les deux autres transitions.

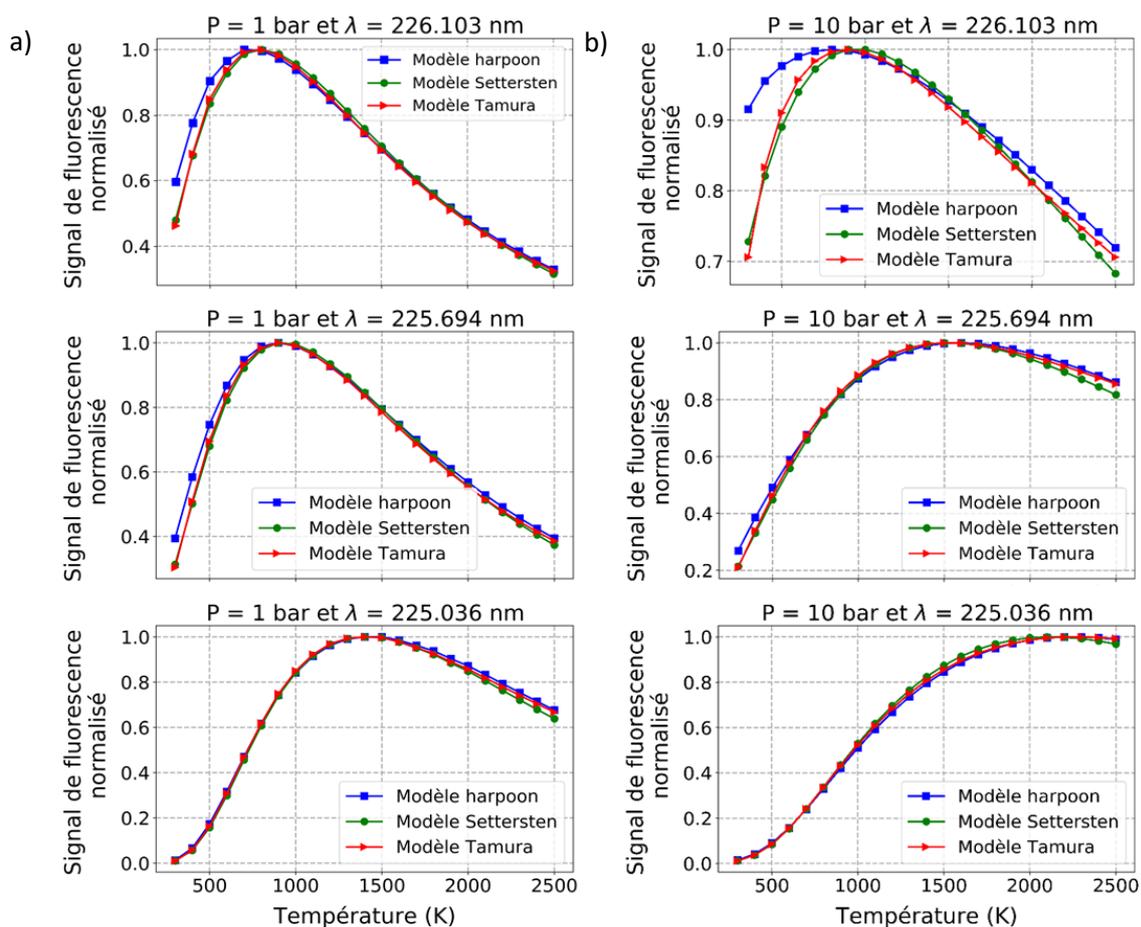


figure 162 : Comparaison de l'évolution du signal intégré de fluorescence du NO en fonction de la température pour les trois modèles de calcul du taux d'extinction pour quatre transitions d'absorption du NO à a) 1 bar et b) 10 bar.

L'impact du modèle de calcul du taux de quenching sur le signal de fluorescence était évident à haute pression pour la transition $Q_1(12,5)$ à 226,103 nm. A cet effet, l'évolution du signal de fluorescence intégré en pression allant de 1 à 20 bar a été étudiée pour cette transition sur la figure 163. Les simulations numériques ont été réalisées dans le même mélange (69,9 % de N_2 , 20 % de O_2 , 5 % de H_2O , 5 % de CO_2 et 0,1 % de NO) à deux températures de 300 et 2000 K. Les calculs de l'évolution du signal de fluorescence intégré normalisé par les trois modèles de taux de quenching montrent le même comportement pour les trois transitions étudiées et à deux températures différentes.

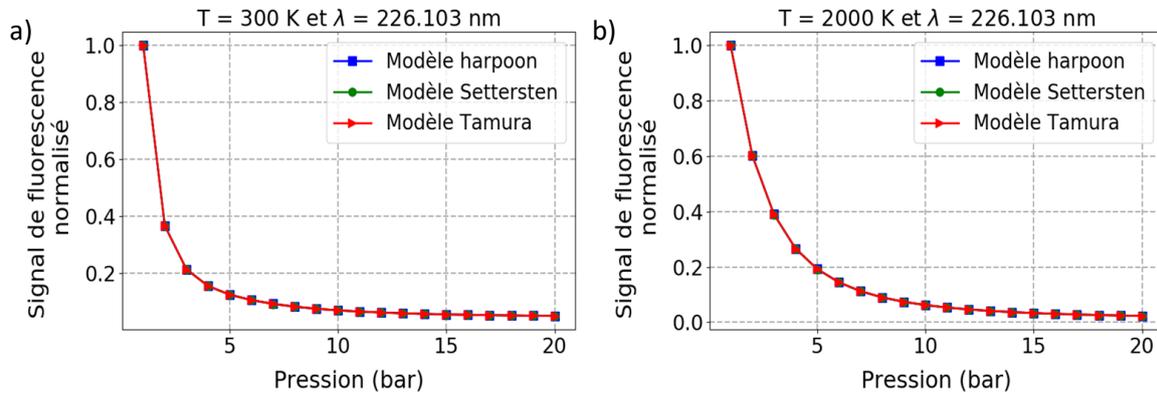


figure 163 : Comparaison de l'évolution du signal intégré de fluorescence du NO en fonction de la pression pour les trois modèles de calcul du taux d'extinction à deux températures différentes et pour trois transitions d'absorption du NO à a) 300 K et b) 2000 K.

Les résultats du signal LIF obtenus en température, longueur d'onde et pression montrent que le signal LIF de NO varie peu pour les trois modèles de quenching utilisés. En raison de la faible différence entre les deux modèles, les calculs de quenching seront effectués avec le modèle de Settersten qui fournit des données de sections efficaces de quenching de NO plus fiables que les deux autres modèles.

Annexe C : Réseau blazé

Le réseau échellette, ou réseau blazé, est un réseau de diffraction fonctionnant en réflexion dont les facettes réfléchissantes ont un profil en dents de scie. Le réseau est constitué de N pas, séparés par la même distance d . Il y a généralement plusieurs dizaines ou centaines de pas par mm.

Ce type de réseau est utilisé dans plusieurs applications, car il permet de favoriser un ordre diffracté plutôt qu'un autre et d'y diriger plus d'énergie lumineuse tandis que la puissance résiduelle dans les autres ordres est minimisée. Les réseaux blazés échellettes sont caractérisés par l'angle des triangles formés et indiqué par θ sur la figure 164. Cet angle va directement influencer la répartition de l'intensité entre les ordres diffractés. Pour le spectrographe, l'angle du réseau par rapport à sa base est optimisé pour que la lumière soit diffractée principalement dans le premier ordre de diffraction.

La diffraction par un réseau blazé est visualisée à partir de la géométrie de la figure 164, qui montre un rayon lumineux de longueur d'onde λ incident sous un angle θ_i et diffracté par un réseau selon un ensemble d'angles θ_m . Ces angles sont mesurés à partir de la normale du réseau, qui est représentée par la ligne pointillée perpendiculaire à la surface du réseau en son centre. L'accord de signe pour ces angles dépend du fait que la lumière est diffractée sur le même côté ou sur le côté opposé du réseau que la lumière incidente.

L'effet du modèle des rainures d'un réseau blazé sur la direction de la lumière diffractée est régi par l'équation du réseau suivante,

$$m \cdot \lambda = d(\sin \theta_m + \sin \theta_i) \quad (180)$$

Où λ et m la longueur d'onde et l'ordre de diffraction, et d l'espacement entre les rainures adjacentes sur la surface du réseau.

Il est parfois pratique d'écrire l'équation du réseau sous la forme suivante

$$n \cdot m \cdot \lambda = \sin \theta_m + \sin \theta_i \quad (181)$$

Où $n = 1/d$ est la fréquence ou la densité des rainures, en nombre de traits par mm (grooves per millimeter en anglais).

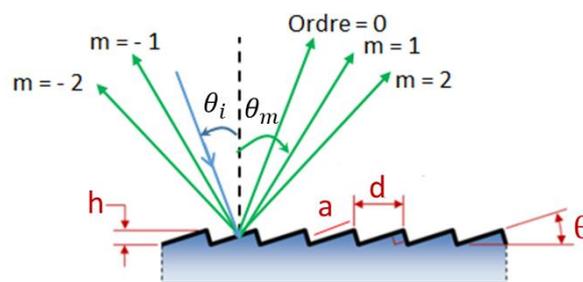


figure 164 : Schéma d'un réseau échellette en condition de blaze, tels que, h , profondeur de la rainure ; d , distance de la rainure du réseau ; a , espacement des rainures ; θ , angle de blaze, θ_i est l'angle incident, θ_d est l'angle diffracté de l'ordre m .

Résumé

Les futurs systèmes énergétiques doivent répondre aux critères de sobriété et d'efficacité énergétique, mais également respecter un très faible impact environnemental. Pour répondre à ces défis, plusieurs solutions sont proposées par les constructeurs : carburants alternatifs, nouvelles architectures de chambres de combustion, systèmes d'injection innovants... La validation de ces modifications nécessite une analyse des mécanismes réactionnels mis en jeu. En particulier, les émissions de polluant sont de plus en plus soumises à un durcissement de la réglementation qui impose une réduction drastique de leur concentration. La mise en place de solutions pour leur limitation débute par une connaissance des concentrations des espèces chimiques impliquées. A cet effet, les diagnostics lasers non intrusifs sont des méthodes de détection et de quantification reconnues. C'est dans ce cadre que la fluorescence induite par laser a été développée pour le dosage d'espèces minoritaires. Ce diagnostic repose sur l'utilisation d'une source laser dont la longueur d'onde est accordée sur des niveaux d'énergie spécifiques de l'espèce sondée. Les sources laser nanosecondes (ns) et picosecondes (ps) sont ainsi couramment utilisées car elles produisent des impulsions de faible largeur spectrale permettant une sélectivité moléculaire et dont les énergies (dans l'UV) sont importantes afin de réaliser des mesures par imagerie. Toutefois, la faible cadence de répétition (~ 10 Hz) de ces sources reste une limitation. La thèse repose sur l'utilisation d'une source laser femtoseconde (fs) pour réaliser le diagnostic de fluorescence (LIF-fs). Ces sources produisent des impulsions lasers énergétiques ultra-courtes avec un taux de répétition maximal de 10 kHz, ce qui permet d'étudier la dynamique des écoulements réactionnels, tels que les flammes turbulentes. Le développement de LIF-fs porte sur la molécule de NO, qui est un polluant reconnu. Le schéma d'excitation à un photon entre les niveaux électroniques $A^2\Sigma^+$ et $X^2\Pi$ a été étudié. Trois variantes d'excitation ont été analysées en sondant les bandes de vibration (0,0), (0,1) et (0,2) situées à 226, 235 et 248 nm, respectivement. Le développement expérimental de la LIF-fs a nécessité en parallèle un travail théorique et numérique basé sur le développement d'un modèle de fluorescence à N niveaux fonctionnant dans les régimes d'excitation ns et fs et incluant les différents mécanismes d'excitation et de désexcitation. En outre, les processus de redistribution rotationnelle (RET) et vibrationnelle (VET) ont été introduits au regard des résultats enregistrés dans un écoulement gazeux N_2/NO inerte à température ambiante et dans des flammes laminares H_2 /air. Les résultats expérimentaux ont révélé que selon la densité d'énergie de l'impulsion laser utilisée, des processus physico-chimiques photolytiques annexes pouvaient apparaître lors de l'excitation de NO et modifier les spectres de fluorescence. Finalement, les mesures effectuées en flamme ont permis de proposer un concept de mesure de concentration de NO.

Abstract

In the near future, energy systems will have to satisfy energy sobriety and efficiency criteria and produce a very low impact on the environment. To meet these challenges, several solutions are proposed by engine manufacturers: alternative fuels, new combustion chamber architectures, innovative fuel injection systems. The validation of these modifications requires a detailed experimental analysis of the flow as well as the reaction mechanisms inherent to these propulsion systems. In particular, the pollutant emissions are increasingly constrained by regulations requiring them to be drastically reduce more and more rely on a detailed knowledge of the chemical mechanisms and therefore on the measurement of chemical species concentrations. To address this problematic, the use of non-intrusive laser diagnostics represents a recognized solution and, in this context, laser-induced fluorescence (LIF) has been developed and widely used so far to quantitatively probe minor species. This diagnostic is based on the use of a quasi-monochromatic laser source whose wavelength is tuned to the specific energy levels difference of the probed species. Nanosecond (ns) and picosecond (ps) laser sources are currently used for this diagnostic, as they deliver pulses of narrow spectral width for molecular selectivity, and high energies for imaging purpose. However, the low repetition rate (~ 10 Hz) of these sources remains a limitation. This thesis explores the opportunity of Femtosecond (fs) laser sources for fluorescence excitation of NO. These sources produce shorter temporal energy laser pulses with a high repetition rate of up to 10 kHz and constitute a promising excitation alternative to studying complex reactive flows with rapid dynamical behavior, such as flames. The one-photon excitation between $A^2\Sigma^+$ and $X^2\Pi$ electronic levels has been studied through

(0,0), (0,1) and (0,2) excitation schemes at 226, 235 and 248 nm respectively. The experimental development of LIF-fs was conducted in parallel to a theoretical and numerical model based on the development of an N-level fluorescence description able to retrieve the fluorescence signal in the ns and fs excitation regimes. This description includes the various excitation and de-excitation mechanisms. Moreover, the rotational redistribution (RET) and vibrational redistribution (VET) processes were introduced to properly retrieve the results recorded in an inert N_2/NO gas flow at room temperature and in laminar H_2/air flames. The experimental results revealed that, depending on the energy density of the laser pulse, photolytic processes could appear during NO excitation and modify the fluorescence spectra. Finally, the flame measurements were used to propose a concept for measuring NO concentration