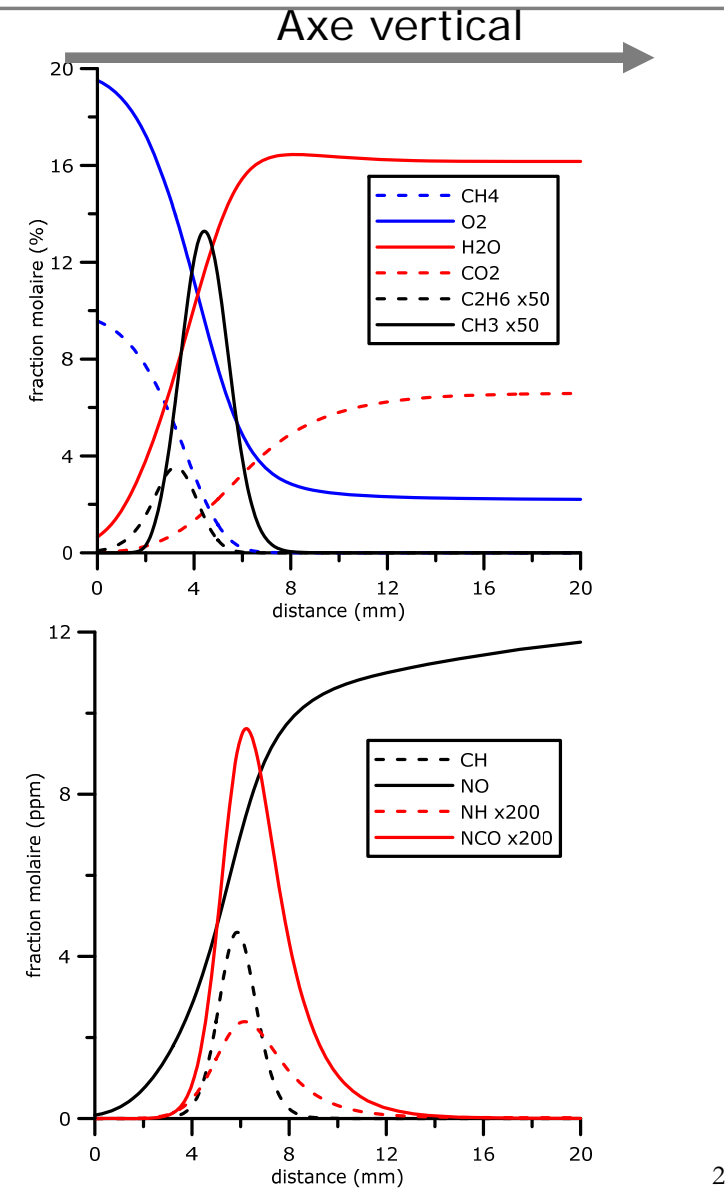

Mesure quantitative d'espèces traces par des méthodes combinées de spectroscopie laser (LIF et CRDS)

Nathalie Lamoureux, Pascale Desgroux

Journée thématique AFVL-GFC
Diagnostics en écoulements réactifs
14 Nov. 2019, Meudon

Contexte des études

- Structure chimique
- Flamme laminaire de prémélange
- Monodimensionnelle, stationnaire
- Diagnostics de spectroscopie laser
 - profils d'espèces radicalaires (in situ)



Mesure de NH par LIF et CRDS

Lamoureux, Gasnot, Desgroux, ProCI 37 (2019) 1313-1320

Complémentarité LIF/CRDS

- Laser Induced Fluorescence

- Mesure locale dans la flamme
- Mesure relative de la population totale de l'espèce sondée

$$S_{LIF} \propto B_{J''J'} f_B(T, J'') \phi(T, J'') N_{tot}$$

- Cavity Ring-Down Spectroscopy

- Quantification absolue de la concentration de l'espèce
- Mesure d'absorption in situ

$$S_{CRD} = \alpha(\omega, J'', T) l_s$$

LIF, régime stationnaire, linéaire en énergie

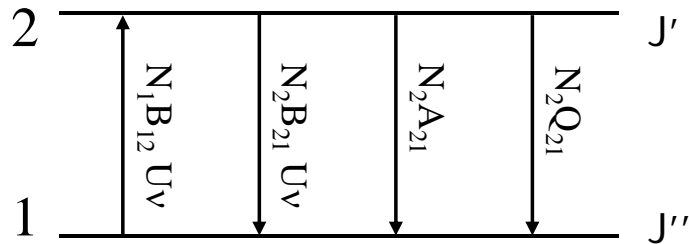


Schéma à 2 niveaux

Hypothèses :

- Système isolé
- $N_1(t=0) = N_1^0$, $N_2(t=0) = 0$
- $N_1(t) + N_2(t) = N_1^0$

τ_p , temps de pompage

$$N_2 = N_1^0 \frac{B_{12} U_\nu}{(B_{12} + B_{21}) U_\nu + (A_{21} + Q_{21})} \left[1 - e^{-t/\tau_p} \right]$$

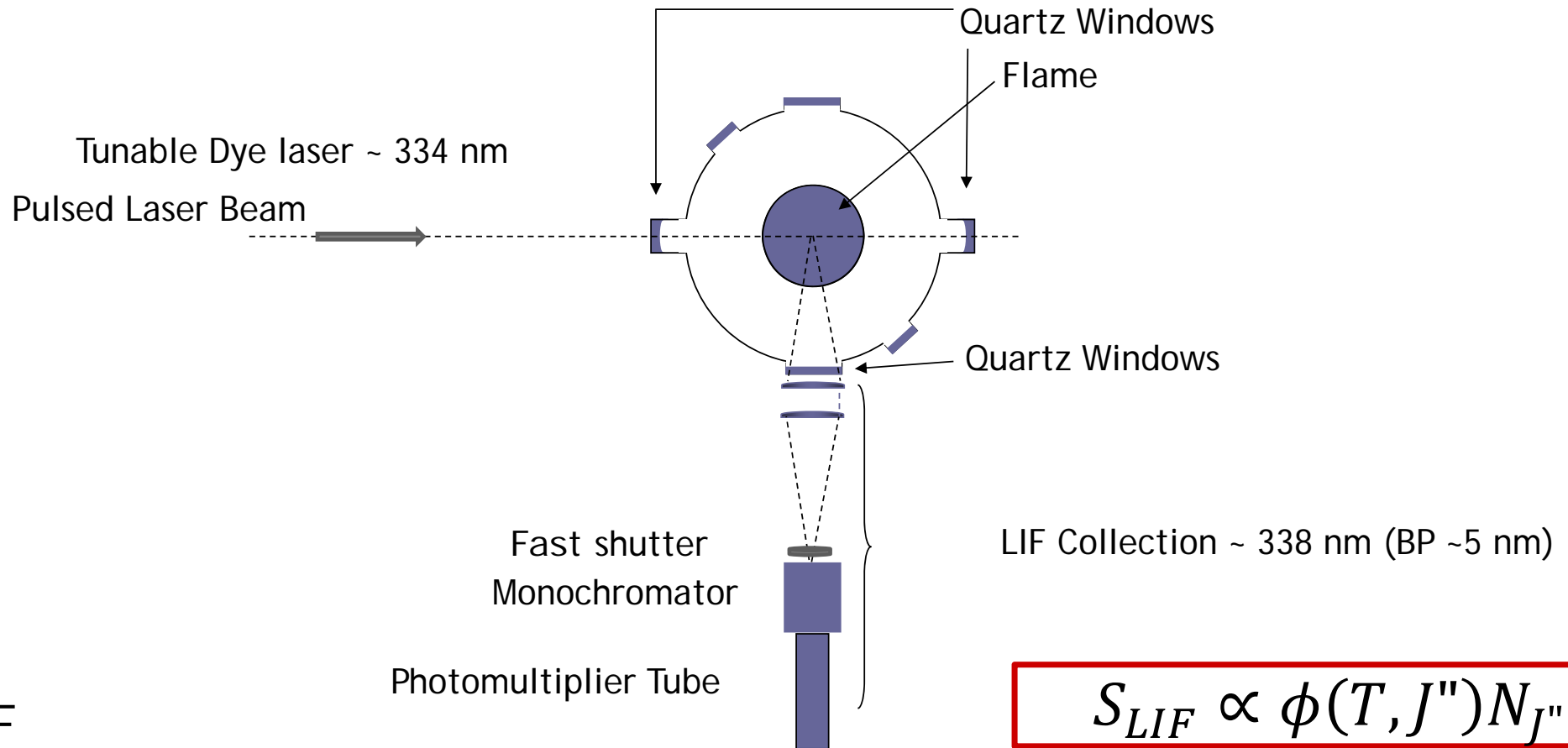
$$\tau_p = 1 / ((B_{12} + B_{21}) U_\nu + (A_{21} + Q_{21}))$$

- En supposant que la densité d'énergie est constante sur le volume (créneau d'énergie) :

$$\square SF = \mathcal{G} \frac{\Omega V}{4\pi} N_1^0 B_{12} \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} U_\nu$$

Rendement quantique de fluorescence (ϕ)

Dispositif expérimental LIF



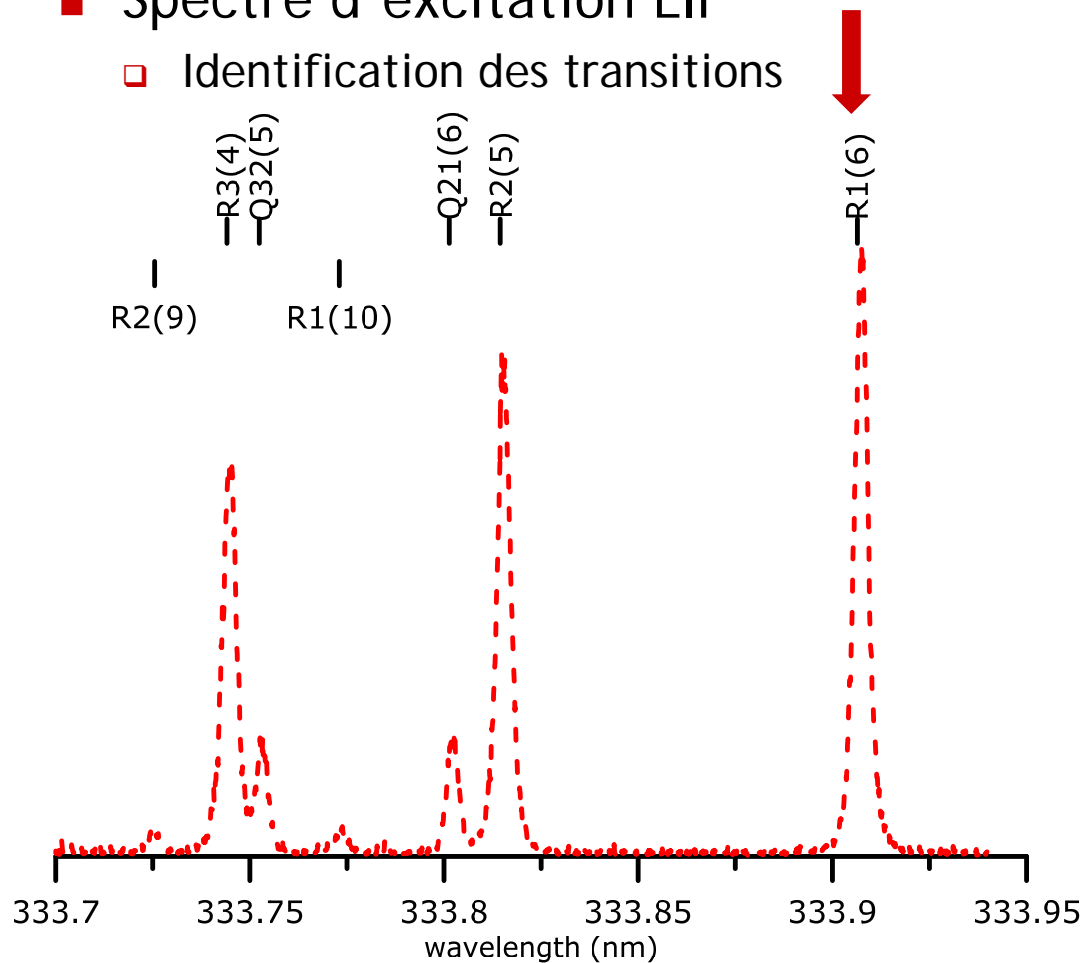
■ LIF

- Mesure locale (résolution spatiale), très sensible et sélective
- Concentration relative concentration des radicaux (NH)

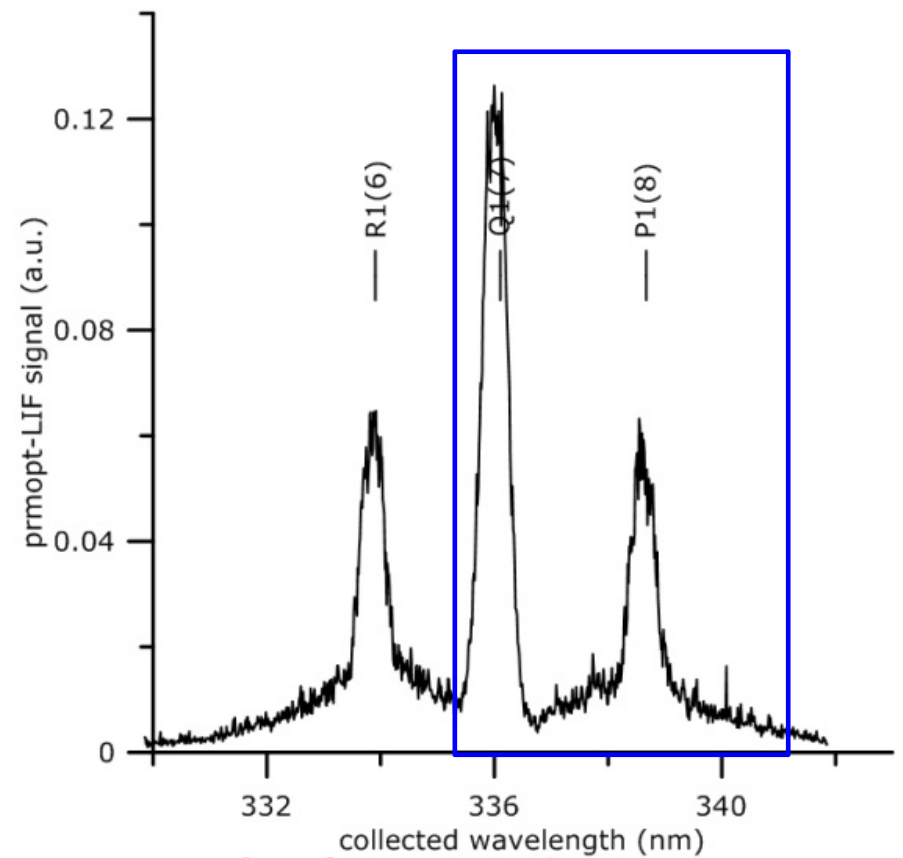
NH LIF en flamme dopée par N₂O

■ Spectre d'excitation LIF

□ Identification des transitions

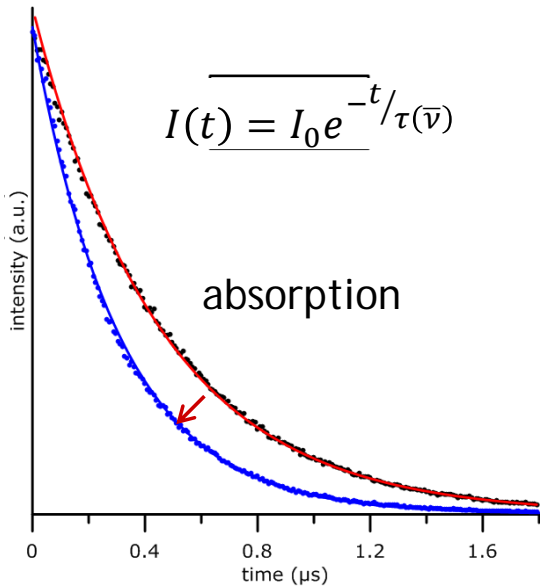
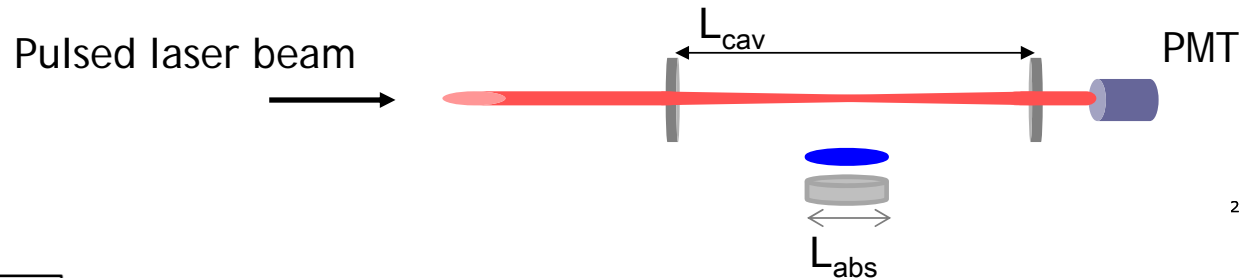


■ Spectre de dispersion de fluorescence



LIF: méthode sélective

Principe du CRDS



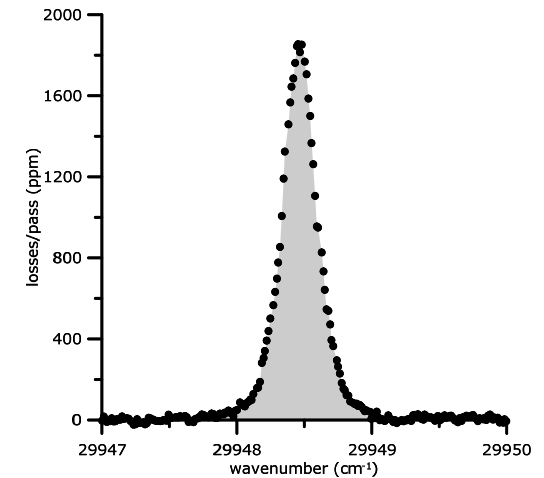
Temps de déclin

$$\tau(\bar{\nu}_{off}) = \frac{L_{cav}}{c(1 - R(\bar{\nu}_{off}) + \Lambda(\bar{\nu}_{off}))}$$

$$\tau(\bar{\nu}_{on}) = \frac{L_{cav}}{c(1 - R(\bar{\nu}_{on}) + \Lambda(\bar{\nu}_{on}) + \alpha(\bar{\nu}_{on})L_{abs})}$$

Pertes par passage

$$\alpha(\bar{\nu})L_{abs} = \frac{L_{cav}}{c} \left(\frac{1}{\tau(\bar{\nu})} - \frac{1}{\tau(\bar{\nu}_{off})} \right)$$



$$\int_{\bar{\nu}_0 - \Delta\bar{\nu}}^{\bar{\nu}_0 + \Delta\bar{\nu}} \alpha(\bar{\nu})L_{abs} d\bar{\nu} = \frac{\pi e^2}{m_e c^2} N_{J''} f_{J''J'} L_{abs}$$

Force de raie d'absorption de la transition

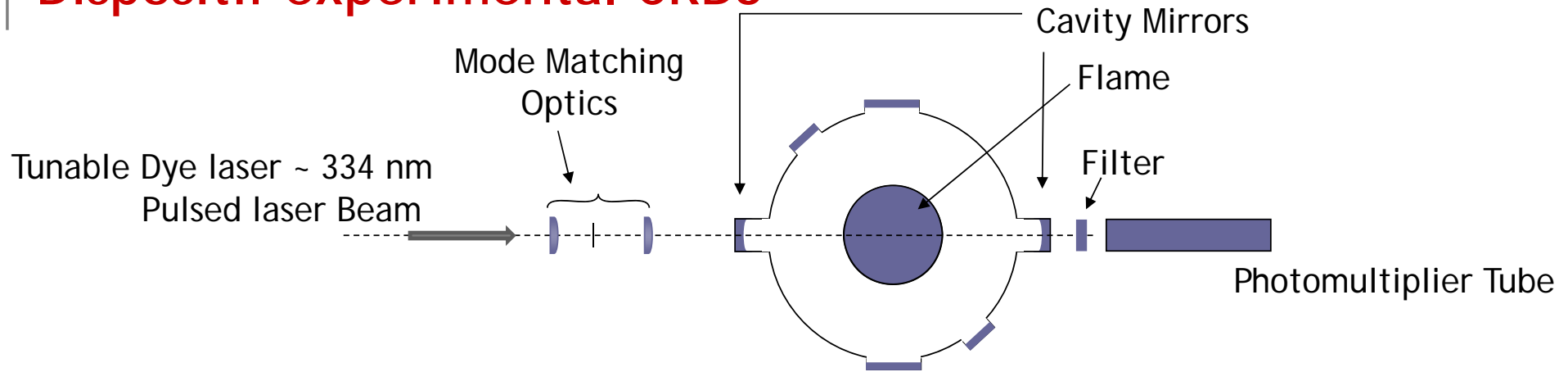
CRDS : une méthode d'absorption très performante

- Indépendante des fluctuations tir à tir (temps de déclin de la cavité)
- Trajet optique accru (réflectivité des miroirs)
 - UV-vis, $99.3\% < R < 99.9\%$, ($R > 99.99\%$ dans le proche IR)
- Méthode très sensible
 - Limite de détection (absorbance)

$$(\alpha L_{abs})_{min} = (1 - R) \left(\frac{\Delta\tau}{\tau} \right)_{min}$$

- (absorption simple, $[\alpha L_{abs}]_{min} = 10^{-2} - 10^{-3}$)
- $L_{cav} = 40 \text{ cm}$, $\left(\frac{\Delta\tau}{\tau} \right)_{min} = 0.5\%$
 - $R = 99.6\%$, trajet optique $\cong 100 \text{ m}$, $[\alpha L_{abs}]_{min} = 1 \times 10^{-5}$
 - $R = 99.99\%$, trajet optique $\cong 4 \text{ km}$, $[\alpha L_{abs}]_{min} = 5 \times 10^{-7}$

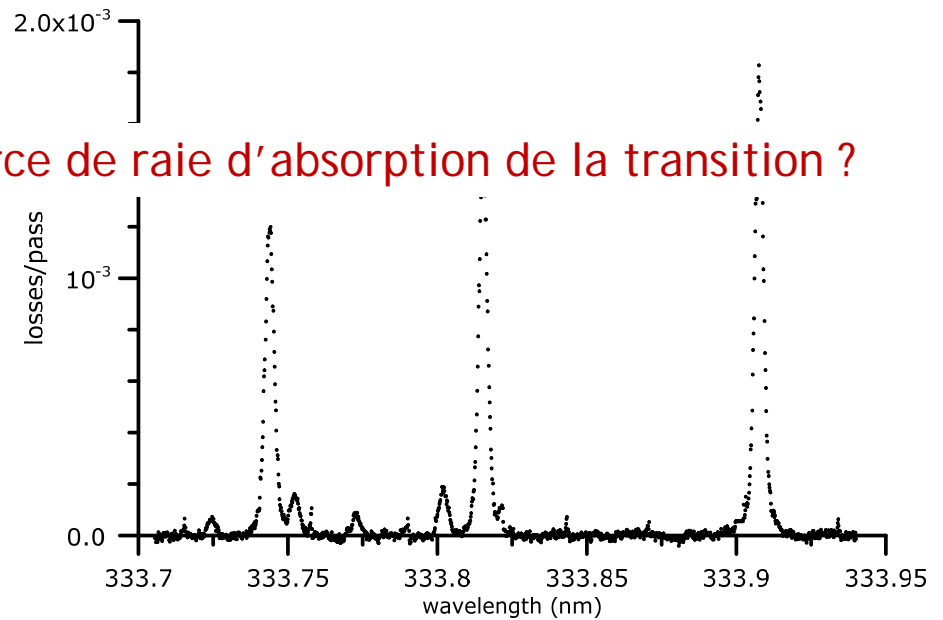
Dispositif expérimental CRDS



Mesure intégrée spatialement le long de l'axe laser

Force de raie d'absorption de la transition ?

$$\alpha(\bar{\nu})L_{abs} = \frac{L_{cav}}{c} \left(\frac{1}{\tau(\bar{\nu})} - \frac{1}{\tau(\bar{\nu}_{off})} \right)$$



Calcul du spectre d'absorption, PGOPHER

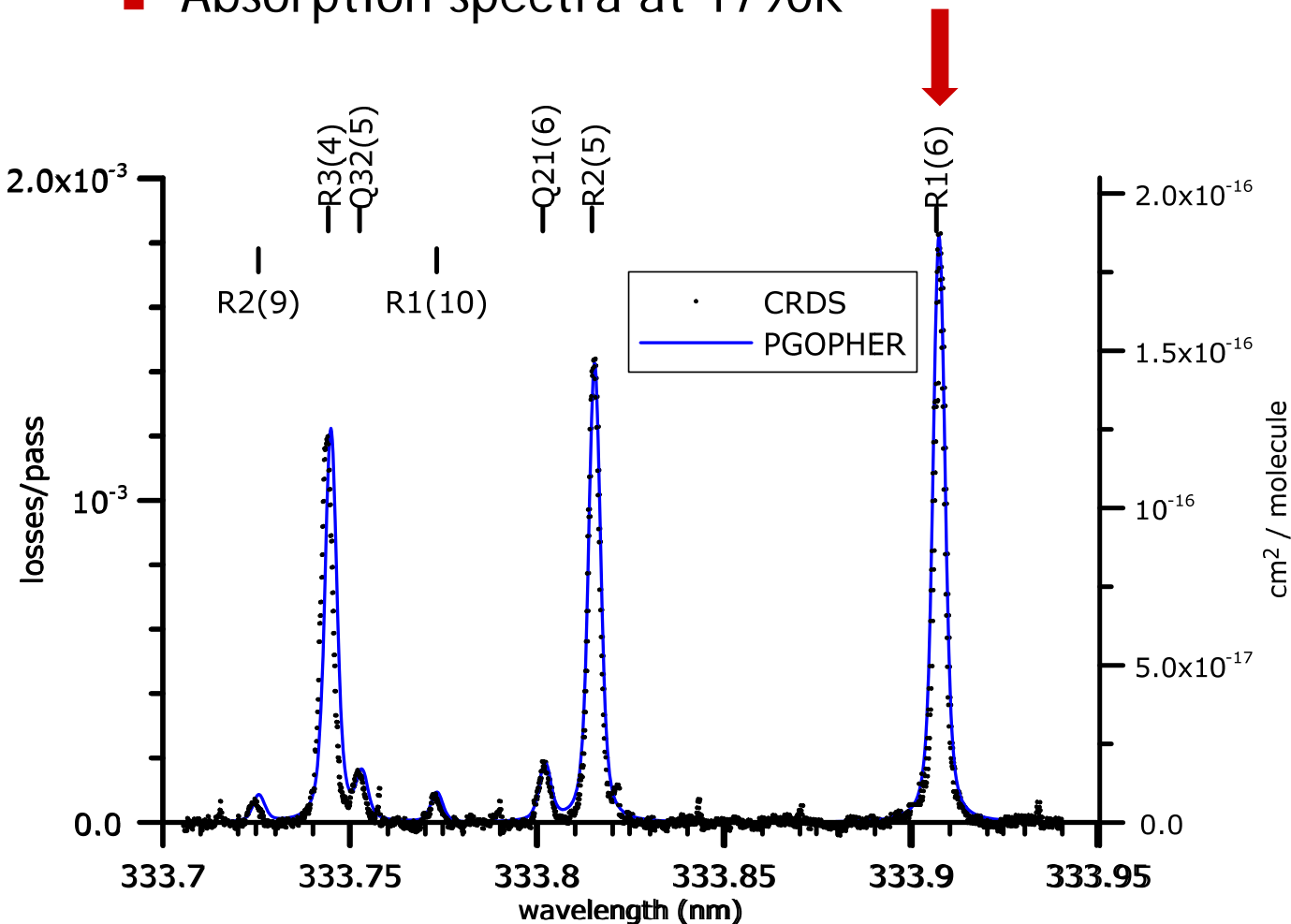
- Paramètres de spectroscopie moléculaire
 - Simulation des transitions ($\bar{\nu}_{J''J'}$)
 - et leur intensité relative, distribution de Boltzmann ($E_{J''}$)
- Moment de transition électronique
 - à partir de $A_{\nu'\nu''}$ (M. Larsson , *Astron. Astrophys* 128 (1983))
 - Coefficients d'Einstein ($A_{J''J'}$)
 - Force de raies ($f_{J''J'}$)



C.M. Western, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 186 (2016)
<http://pgopher.chm.bris.ac.uk/>

Spectroscopie de NH à haute T (flamme dopée par N₂O)

- Absorption spectra at 1790K




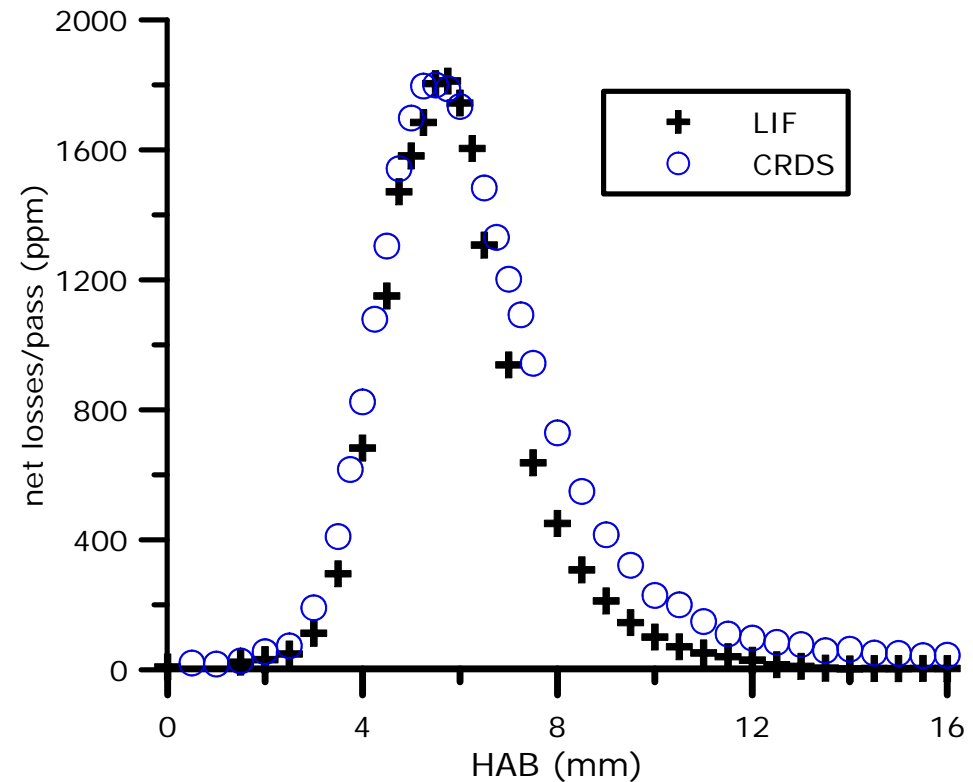
$$R_1(6), f_{J''J'} = 2.653 \times 10^{-3}$$

$$N_{J''} = A(\bar{\nu}_0) / \left(\frac{\pi e^2}{m_e c^2} f_{J''J'} L_{abs} \right)$$

Résultats au pic de NH

Flame	$N_{j''}$ LIF (relative)	$N_{j''}$ CRDS (cm^{-3})
CH4-N2O	100	4.70×10^{10}
C2H2(125)	3.66	1.72×10^9
C2H2(100)	1.43	6.73×10^8
CH4(125)	0.94	4.44×10^8
CH4(100)	0.29	1.39×10^8


 $\times 27.3$



- LIF : grande dynamique des mesures (de 1 à 350)
- Excellent accord entre les mesures LIF and CRDS
- Conversion des populations relatives (LIF) en valeurs absolues de $N_{j''}$

Résultats au pic de NH

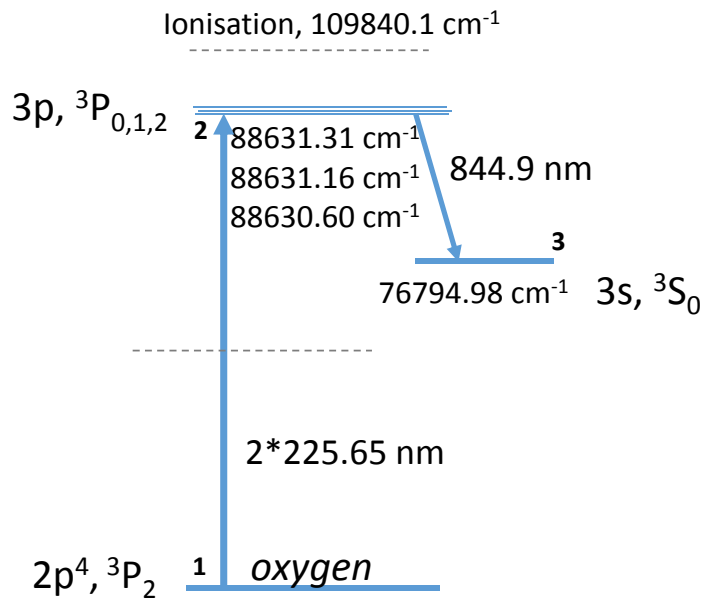
Flame	$N_{j''}$ LIF (relative)	$N_{j''}$ CRDS (cm^{-3})	T(K)	[NH] (cm^{-3})	NH (ppb)
CH4-N2O	100	4.70×10^{10}	1790	1.33×10^{12}	6172
C2H2(125)	3.66	1.72×10^9	1640	4.54×10^{10}	193
C2H2(100)	1.43	6.73×10^8	1565	1.72×10^{10}	70
CH4(125)	0.94	4.44×10^8	1750	1.23×10^{10}	56
CH4(100)	0.29	1.39×10^8	1770	3.90×10^9	18

- LIF : grande dynamique des mesures (de 1 à 350)
- Excellent accord entre les mesures LIF and CRDS
- Conversion des populations relatives (LIF) en valeurs absolues de $N_{j''}$
- Profils de température : NO-LIF thermometrie
 - Conversion de $N_{j''}$ en concentration absolue et en fraction molaire de NH
- Grande sensibilité

LIF à 2 photons

Oxygen atomique

2-photon LIF, TPLIF



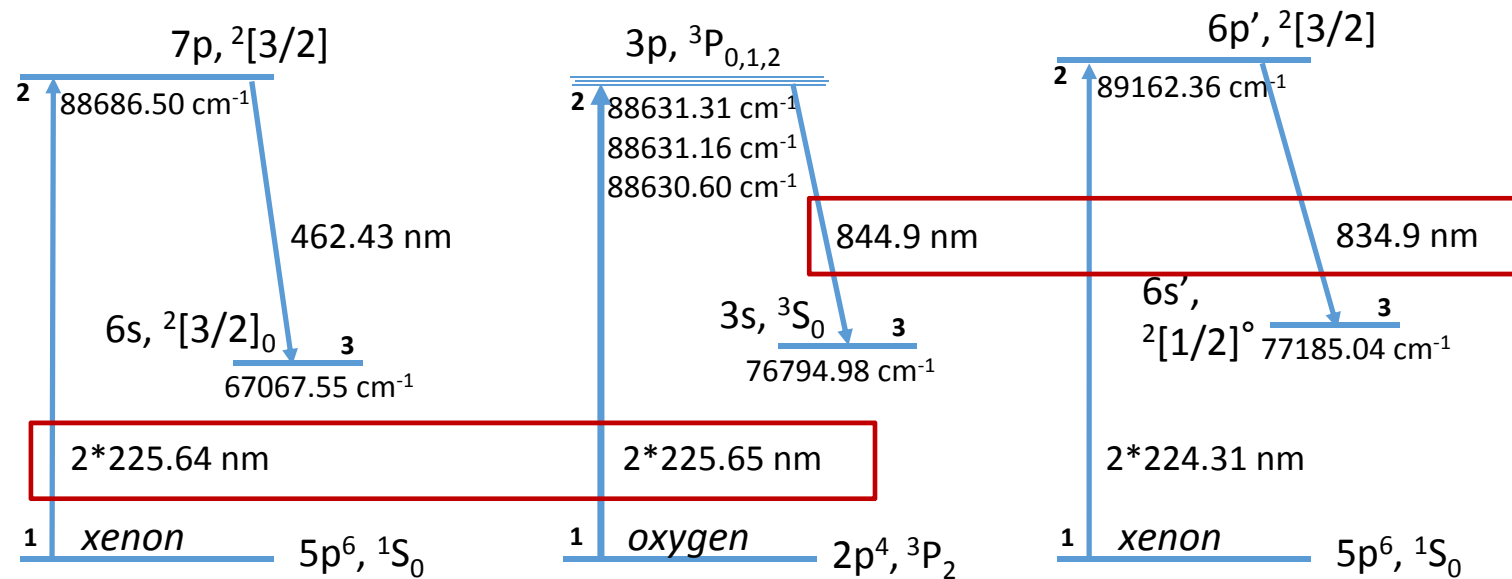
- Pendant la durée de l'impulsion laser :
 - On néglige les processus de photo-ionisation
 - Pas de dépeuplement du niveau 1,
 - $\frac{dn_1(t)}{dt} = -R(t)n_1(t), n_1(t) \approx n_0$
 - niveau 2 (absorption à 2 photon, émission de fluorescence, A_{23})
 - $\frac{dn_2(t)}{dt} = R(t)n_1(t) - (A + Q)n_2(t)$
 - $R(t) = \sigma_i^{(2)} \varphi(\Delta\bar{\nu}_i) G^{(2)} \left(\frac{I\nu_i}{h\nu_i} \right)^2$
- Signal LIF intégré temporellement est défini par :

$$S_i = C_i \sigma_i^{(2)} \varphi(\Delta\bar{\nu}_i) G^{(2)} \frac{A_{23,i}}{A_i + Q_i} f_B(T)[i] \left(\frac{I\nu_i}{h\nu_i} \right)^2$$

Attention aux processus photochimiques, photolytiques, photoionisation

Calibration O/Xe (communauté des plasmas)

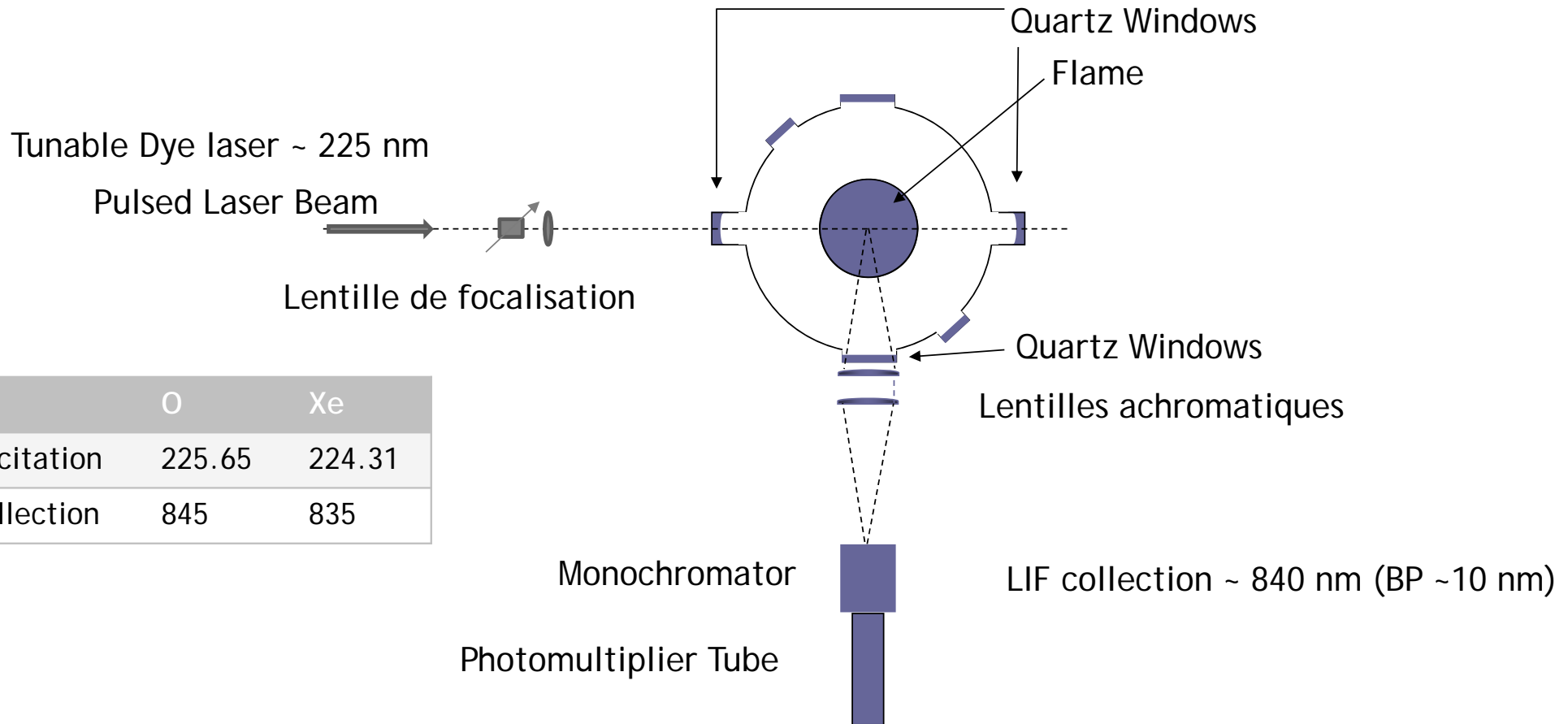
- Calibration avec un gaz noble, Xe



Goehlich et al., J. Chem. Phys. 108 (1998) 9362-9370

Niemi et coll., Plasma Sources Sci. Technol. 14 (2005) S31-S41 et pp. 375-386

Dispositif expérimental TPLIF (O atomique)

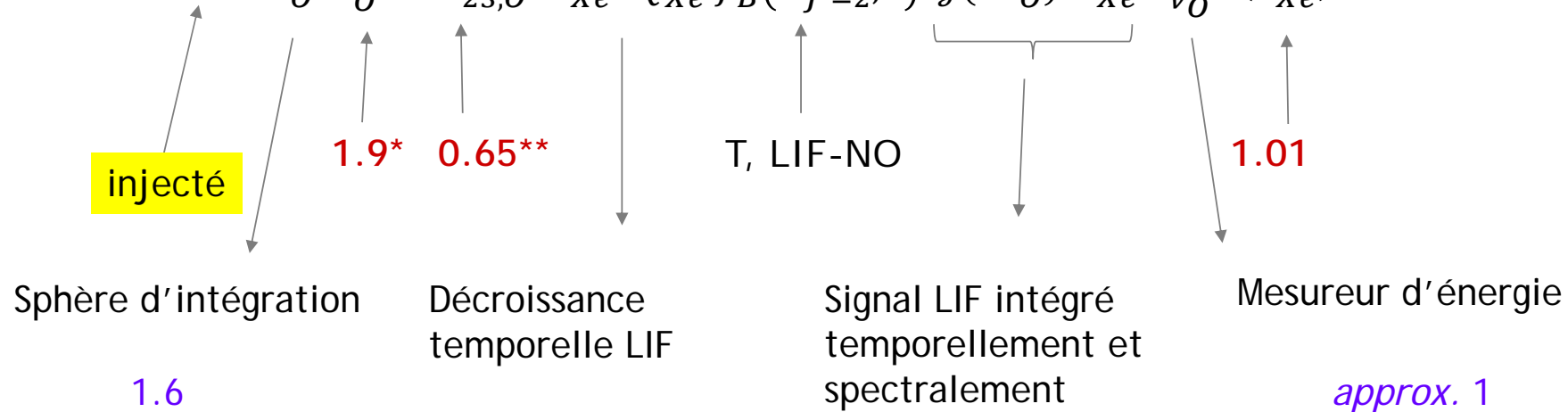


	O	Xe
excitation	225.65	224.31
collection	845	835

Détermination de la fraction molaire O-atom

- Régime quadratique en énergie

$$\chi_O = \chi_{Xe} \frac{C_{Xe}}{C_O} \frac{\sigma_{Xe}^{<2>}}{\sigma_O^{<2>}} \frac{A_{23,Xe}}{A_{23,O}} \frac{A_{O+Q_O}}{A_{Xe+Q_{Xe}}} \frac{1}{f_B(O_{J^n=2}, T)} \underbrace{\frac{g(\Delta\bar{\nu}_{Xe})}{g(\Delta\bar{\nu}_O)} \frac{S_O}{S_{Xe}}}_{1.01} \frac{I_{\nu_{Xe}}^2}{I_{\nu_O}^2} \left(\frac{\nu_O}{\nu_{Xe}}\right)^2$$



*Niemi et coll., Plasma Sources Sci. Technol. 14 (2005) S31-S41 et pp. 375-386

G.D. Stancu, F. Kaddouri, D.A. Lacoste, C.O. Laux, J. Phys. D. Appl. Phys. 43 (2010)

**J.B. Schmidt, B. Sands, J. Scofield, J.R. Gord, S. Roy, Plasma Sources Sci. Technol. 26 (2017)