



HAL
open science

Etude de la spectroscopie LIF à deux photons de la molécule CO pour des mesures en flammes à haute pression

O. Carrivain

► **To cite this version:**

O. Carrivain. Etude de la spectroscopie LIF à deux photons de la molécule CO pour des mesures en flammes à haute pression. Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, 2015. Français. NNT: . tel-01234981v1

HAL Id: tel-01234981

<https://hal.science/tel-01234981v1>

Submitted on 27 Nov 2015 (v1), last revised 11 Dec 2015 (v2)

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.

**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Mécanique des Fluides et Énergétique

Ecole doctorale Sciences, Mécaniques, Acoustique, Electronique et Robotique de Paris

Présentée par

Olivier CARRIVAIN

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Etude de la spectroscopie LIF à deux photons de la molécule CO
pour des mesures en flammes à haute pression**

soutenue le 26 juin 2015

devant le jury composé de :

Mme. Céline MORIN	Professeur, LAMIH	Directrice de thèse
M. Guillaume LEGROS	Maître de conférences HDR, IJLRA	Co-directeur de thèse
Mme. Pascale DESGROUX	Directrice de recherche, PC2A	Rapporteur
M. Julien SOTTON	Maître de conférences HDR, Institut PPRIME	Rapporteur
M. Patrick DA COSTA	Professeur, IJLRA	Examineur
M. Fabien HALTER	Professeur, ICARE	Examineur
Mme. Nelly DORVAL	Ingénieur de recherche ONERA	Examineur
M. Mikael ORAIN	Ingénieur de recherche, ONERA	Examineur

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury, d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie le professeur Patrick Da Costa qui a présidé le jury, Pascale Desgroux et Julien Sotton qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse ainsi que le professeur Fabien Halter qui a accepté d'être examinateur.

Je souhaite également adresser mes remerciements à Stéphane Reigner pour son soutien.

Je remercie mes directeurs de thèse Céline et Guillaume pour m'avoir apporté des conseils avisés et soutenu sans relâche tout au long de ma thèse.

Je souhaite adresser mes sincères remerciements à Mikael qui m'a fait confiance et encadré pendant ces trois années. Ce fut un plaisir et très enrichissant de travailler à tes côtés. Mikael, on est finalement rendu.

Nelly, je tiens à te remercier pour ton soutien, ton aide, ta disponibilité et ta gentillesse. J'ai apprécié nos discussions très enrichissantes, la justesse de tes remarques...

J'adresse ma gratitude à Brigitte et Alexandre.

Merci à l'ensemble de mes collègues de bureau pour ces trois années : Fabien, Geoffrey, Alexis et Robert.

Je souhaite également remercier l'ensemble de l'équipe SLM : Michael, Ajmal, Myriam, Antoine, Jean-Michel, Jean-Baptiste, Quentin, Jessica, Guillaume et Delphine.

Merci à Florence, Jean-Pierre et Thomas.

Merci à l'ensemble des permanents de l'équipe atome froid : Nassim, Yannick et Cédric.

TABLE DES MATIÈRES

1	<i>Introduction</i>	1
2	<i>Modélisation des spectres LIF de CO</i>	11
2.1	Spectre électronique de CO	11
2.1.1	Les niveaux électroniques	11
2.1.2	Les transitions électroniques	14
2.2	Calcul d'un spectre d'absorption à deux photons	33
2.2.1	Calcul des positions des raies de rotation	33
2.2.2	Calcul des intensités des raies de rotation	34
2.2.3	Calcul du profil spectral	37
2.3	Calcul du signal LIF à deux photons	44
2.3.1	Flux de photons de fluorescence	44
2.3.2	Les processus de désexcitation radiatifs	45
2.3.3	Les processus non radiatifs	47
2.3.4	Les redistributions intra-bandes	51
2.3.5	Ionisation et prédissociation	52
2.3.6	Estimation du rendement quantique de fluorescence	52
2.4	Développement du code de simulation des spectres LIF	58
2.4.1	Structure du code	60
2.4.2	Exemples de spectres simulés	62
2.5	Conclusion	69
3	<i>Etude expérimentale des spectres LIF de CO</i>	71
3.1	Montage expérimental	71
3.2	Dispositifs expérimentaux	72
3.2.1	La cellule haute température/haute pression	72
3.2.2	Le brûleur	74
3.3	Instrumentation LIF	76
3.3.1	Système d'excitation laser	76
3.3.2	Trajet optique	76
3.3.3	Contrôle de l'intensité laser	77
3.3.4	Système de détection de la fluorescence	77
3.4	Procédure d'acquisition des spectres LIF	83
3.4.1	Cas des spectres d'excitation	83
3.4.2	Cas des spectres de fluorescence dispersée	86
3.5	L'incertitude de mesure	87
3.6	Traitement et analyse des spectres	88
3.6.1	Correction de l'absorption laser à deux photons	88
3.6.2	Les spectres d'excitation de la fluorescence	91
3.6.3	Cas des spectres de fluorescence dispersée	97
3.7	Limite de détection	101

3.8	Conclusions	104
4	<i>Etude comparative des spectres LIF de CO mesurés et calculés</i>	107
4.1	Effet de la température	107
4.1.1	Les spectres de fluorescence dispersée	107
4.1.2	Les spectres d'excitation	111
4.2	Effet de la pression	119
4.2.1	Les spectres de fluorescence	119
4.2.2	Les spectres d'excitation	121
4.2.3	Etude théorique des profils collisionnels	128
4.2.4	Adaptation du profil de Lindholm à CO	135
4.2.5	Branche Q totale	141
4.2.6	Discussion	148
4.3	Conclusions	150
5	<i>Développement de l'imagerie de fluorescence induite par laser appliquée à CO (PLIF-CO)</i>	151
5.1	Dispositif expérimental	151
5.1.1	Montage expérimental	151
5.1.2	Le système laser	152
5.1.3	Formation de la nappe laser	153
5.1.4	Le système de détection de la fluorescence	154
5.1.5	Procédure d'acquisition des images PLIF-CO	156
5.2	Traitement des images	157
5.3	Résultats	158
5.3.1	Richesse 1,16	158
5.3.2	Richesse 2,33	161
5.3.3	Comparaison avec la littérature	161
5.4	Conclusions	164
6	<i>Conclusion et perspectives</i>	167
	<i>Appendices</i>	<i>171</i>
A	<i>Notions de spectroscopie électronique des molécules diatomiques</i>	173
A.1	Les moments angulaires	173
A.2	Les niveaux d'énergie	174
A.2.1	Les transitions électroniques	176
A.2.2	Intensité des transitions	177
A.3	Processus multiphotoniques	178
B	<i>Dédoublément-Λ des niveaux de rotation de $A^1\Pi$</i>	181
C	<i>Positions des niveaux d'énergie de la molécule CO</i>	183
C.1	Positions des niveaux de rotation de $X^1\Sigma^+(v=0)$	183
C.2	Positions des niveaux de rotation $A^1\Pi(v'=0-5)$	184
C.3	Positions des niveaux de rotation de $B^1\Sigma^+(v'=0)$	186
C.4	Positions des niveaux de rotation $C^1\Sigma^+(v'=0)$	187

<i>D Positions des raies de rotation</i>	<i>189</i>
D.1 Positions des raies de rotation de la transition $A^1\Pi(v' = 4, J') \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0, J'')$	189
D.2 Positions des raies de rotation de la transition $B^1\Sigma^+(v' = 0, J') \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0, J'')$	190
D.3 Positions des raies de rotation de la transition $C^1\Sigma^+(v' = 0, J') \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0, J'')$	192
 <i>E Le profil de Voigt</i>	 <i>195</i>
Références bibliographiques	196

TABLE DES FIGURES

2.1	Courbes d'énergie potentielle des différents états électroniques de la molécule CO issues de Le Floch [140].	12
2.2	Courbes d'énergie potentielle des états électroniques de basses énergies de la molécule CO [145].	13
2.3	Schéma des transitions électroniques mises en jeu dans le processus LIF à deux photons de la transition électronique A-X de CO utilisée par Mosburger et Sick [113]. Les pointillés désignent un état virtuel relais du processus à deux photons (cf. annexe 2.2.2).	15
2.4	Courbe de transmission du système de quatre miroirs en chevron et distribution des coefficients d'Einstein d'émission des bandes A(4)-X(v'') et A(5)-X(v'') de CO représentés par des pics de Dirac [113]. Erratum : l'unité des coefficients d'Einstein est de 10^5 s^{-1} et non pas de 10^7 s^{-1}	17
2.5	Distribution spatiale des signaux LIF-CO des bandes A(4)-X(0) et A(5)-X(0) de CO en fonction de la longueur d'onde d'excitation laser [113].	17
2.6	Spectres d'excitation laser à deux photons de la transition A(5)-X(0) de CO obtenus dans une cellule remplie d'un mélange gazeux CO/N ₂ à 300 K et 1 bar et dans une flamme de bec Bunsen [113]. $I_L=13 \text{ GW.cm}^{-2}$, détection de la fluorescence entre 200 et 250 nm.	18
2.7	Spectres d'excitation à deux photons de la fluorescence des molécules CO et N ₂ enregistrés pour une fraction molaire de 7,5 % dans une atmosphère de N ₂ à 300 K et 1 bar [113]. $I_L=13 \text{ GW.cm}^{-2}$, détection de la fluorescence entre 200 et 250 nm.	19
2.8	Processus de transfert d'énergie par collisions de l'état métastable $a^1\Pi_g(v' = 1)$ de N ₂ vers l'état $A^1\Pi(v' = 4)$ de CO.	19
2.9	Superposition du spectre de rotation de la bande A(4)-X(0) de CO avec le spectre de rotation de la bande A(1)-X(0) de OH. Le spectre d'excitation de CO est mesuré pour une fraction molaire de 7,5 % de CO dans une atmosphère de N ₂ à 300 K, 1 bar. Le spectre d'excitation de OH est mesuré dans une flamme de méthane/air à 1 bar [113].	20
2.10	Dédoublage-A de CO en fonction du nombre quantique J dans l'état $A^1\Pi(v = 4)$ [140].	22
2.11	Durée de vie de l'état $A^1\Pi(v' = 0)$ de CO en fonction du nombre quantique de rotation J [180,181] et de la parité e (a) et de la parité f (b).	23
2.12	Schéma des transitions électroniques mises en jeu dans le processus LIF à deux photons de la transition électronique B-X de CO. Les pointillés désignent un état virtuel relais du processus à 2 photons.	24
2.13	Courbes d'énergie potentielle des états électroniques $^1\Sigma^+$ de la molécule CO [196]. L'origine des énergies correspond au minimum de la courbe de potentiel du niveau fondamental ($X^1\Sigma^+$).	26
2.14	Schéma des transitions électroniques mises en jeu dans le processus LIF à deux photons de la transition électronique C-X de CO. Les pointillés désignent un état virtuel relais du processus à 2 photons.	28
2.15	Spectres d'excitation des bandes B(0)-X(0) (a), C(0)-X(0) et C(1)-X(1) de CO (b) mesurés et calculés en flamme méthane/air à 1900 K et 1 bar [136]. (a) Bande passante de détection de la fluorescence centrée à 483,2 nm et de 7,5 nm de large. (b) Bande passante de détection de la fluorescence centrée à 389,1 nm et de 7,5 nm de large. $I_L=2 \text{ GW.cm}^{-2}$. Les longueurs d'onde sont données dans l'air.	30

2.16 Spectres de fluorescence dispersée de CO mesurés dans une flamme prémélangée et dans une flamme de diffusion (CH ₄ /air) à 1 bar [136]. La longueur d'onde d'excitation est de 217,5 nm, I _L =2 GW.cm ⁻² . N.B : les spectres ne sont pas corrigés de la réponse spectrale du système de détection.	31
2.17 Diagrammes des transitions de rotation à deux photons pour les systèmes électroniques ¹ Σ ⁺ - ¹ Σ ⁺ (a) et ¹ Π- ¹ Σ ⁺ (b).	34
2.18 Distribution thermique des fractions de population f(0,J'') à T=300, 900 et 1800 K pour l'état fondamental, X ¹ Σ ⁺ (v'' = 0) de CO.	36
2.19 Coefficients d'élargissement collisionnel pour une raie de rotation de la transition B(0)-X(0) de CO déterminés en fonction de la température pour les mélanges gazeux CO-CO ₂ , CO-N ₂ et pour CO pur. Le point noir est le coefficient d'élargissement collisionnel déterminé en flamme méthane-air à 1950 K et 1 bar [142].	40
2.20 Dépendance en température des largeurs (FWHM) Doppler (Δσ _D), collisionnelle (Δσ _C) et de Voigt d'une raie rovibronique individuelle (de la bande B(0)-X(0)) de CO calculée pour P=1 bar, X _{CO} =5 % et X _{N₂} =95 %.	42
2.21 Schéma des voies d'excitation et de désexcitation de l'état B ¹ Σ ⁺ de CO. VET désigne les transferts d'énergie entre deux niveaux de vibration. RET désigne les transferts d'énergie entre deux niveaux de rotation. Quenching désigne la relaxation collisionnelle de l'état électronique excité vers l'état électronique fondamental.	45
2.22 Intensité des signaux de fluorescence (LIF) et d'émission stimulée (SE) pour 76 Torr de CO en fonction de la pression totale pour les mélanges gazeux CO/N ₂ et CO/Ne [215].	46
2.23 Calcul de l'évolution avec la température des sections efficaces de quenching de la molécule CO (B ¹ Σ ⁺ (v' = 0)) pour les partenaires de collision N ₂ , O ₂ , CO, CO ₂ et H ₂ O.	49
2.24 Variation du taux de quenching de la fluorescence de CO calculé avec la pression pour une flamme composée de 78 % de N ₂ , 8 % de CO ₂ , 10 % de H ₂ O et 4 % de CO à 1800 K.	49
2.25 Variation relative du signal LIF-CO en fonction de la pression totale pour les transitions B-A (bande d'Angström), C-A (bande d'Herzberg) et b-a (troisième positif) à 300 K. La pression partielle de CO est de 0,1 bar dans l'azote [135].	51
2.26 Calcul du rendement quantique de fluorescence de CO en fonction de la pression à 300 K, (a) pour un mélange gazeux de 2,6 % de CO dans air sec. (b) pour un mélange gazeux de : 78 % de N ₂ , 8 % de CO ₂ , 10 % de H ₂ O et 4 % de CO.	54
2.27 Calcul de la variation du rendement quantique de fluorescence de CO en fonction de la pression et de l'intensité laser dans une flamme à 1750 K pour 78 % de N ₂ , 8% de CO ₂ , 10% de H ₂ O et 4% de CO.	54
2.28 Calcul du signal de fluorescence de CO normalisé par le signal obtenu à 3 GW.cm ⁻² en fonction de l'intensité laser (I _L). T=300 K, P=1 bar, N ₂ =78,4 % , O ₂ =19 % et CO=2,6 %. Variation de S _{LIF} en I _L ⁿ , n déterminé par la pente de la droite.	56
2.29 Calcul du signal de fluorescence de CO normalisé par le signal obtenu à 3 GW.cm ⁻² en fonction de l'intensité laser (I _L). T=1750 K, P=1 bar, N ₂ =78 % , CO ₂ =8 % , H ₂ O=10 % et CO=4 %. Variation de S _{LIF} en I _L ⁿ , n déterminé par la pente de la droite.	56
2.30 Calcul du signal de fluorescence normalisé par le signal obtenu à 3 GW.cm ⁻² en fonction de l'intensité laser (I _L). T=1750 K, P=10 bar, N ₂ =78 % , CO ₂ =8 % , H ₂ O=10 % et CO=4 %. Variation de S _{LIF} en I _L ⁿ , n déterminé par la pente de la droite.	57
2.31 Evolution du signal mesuré de fluorescence de CO avec l'énergie laser dans une flamme méthane/air (T=1900 K, P=1 bar) [136].	58
2.32 Interface du code de calcul d'un spectre d'excitation (a) et d'un spectre de fluorescence (b) de CO.	61
2.33 Organigramme du code de calcul d'un spectre d'excitation (a) et d'un spectre de fluorescence (b) de CO.	61
2.34 Spectres d'excitation à deux photons de la transition B ¹ Σ ⁺ (v' = 0) ←← X ¹ Σ ⁺ (v'' = 0) de CO mesuré et calculé dans un jet de CO à 300 K et 1 bar et dans une flamme CO/air à 700 K et 1 bar [124]. L'énergie laser est de 0,8 mJ et Δσ _L =0,5 cm ⁻¹	63

2.35	Spectres d'excitations de la transition B(0)-X(0) de CO calculés par notre code pour les conditions de Seitzman et al. [124] (cf. texte).	64
2.36	Spectres d'excitation de la transition B(0)-X(0) de CO mesuré par Lange et al. [134] (a) et calculé avec notre code (b) dans les conditions de mesure : flamme méthane/air, richesse de 1,4, P=1 bar, T=1900 K. Les longueurs d'onde sont données dans le vide.	65
2.37	Spectre de fluorescence de CO mesuré [134] (a) et calculé (b) dans les conditions de mesure : flamme méthane/air, richesse de 1,4, P=1 bar, T=1900 K, $\lambda_L=230,073$ nm. La résolution est de 0,8 nm.	66
2.38	Spectre d'excitation de la transition A(4)-X(0) de la molécule CO mesuré par Mosburger et Sick [113] (a), simulé avec notre code sans élargissement Stark (b) avec élargissement Stark ($0,3 \text{ cm}^{-1}$) (c). 7,5 % de CO dans une atmosphère de N ₂ à T=300 K. $I_L=13 \text{ GW.cm}^{-2}$. Les longueurs d'onde sont données dans le vide.	67
2.39	Spectres d'excitation simulés de CO ($A^1\Pi(v' = 4) \leftarrow \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0)$) et OH ($A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$) en flamme méthane/air à 1800 K et 1 bar. $\Delta\sigma_L=0,15 \text{ cm}^{-1}$, $I_L=13 \text{ GW.cm}^{-2}$. La longueur d'onde est donnée dans le vide.	68
2.40	Spectres d'excitation de CO, (a) mesuré par Linow et al. [136] (bandes $C^1\Sigma^+(0) - X^1\Sigma^+(0)$ et $C^1\Sigma^+(1) - X^1\Sigma^+(1)$), (b) et calculé (bande $C^1\Sigma^+(0) - X^1\Sigma^+(0)$) avec notre code en flamme méthane/air à 1900 K, 1 bar. Erratum : les longueurs d'onde (Linow) sont exprimées en longueur d'onde sous air. La position du maximum de la branche Q en longueur d'onde air est de 217,51 nm et non de 217,65 nm.	69
3.1	Montages expérimentaux pour l'étude spectroscopique de la molécule CO.	72
3.2	Cellule haute température/haute pression, fonctionnant en flux gazeux continu [228].	73
3.3	Brûleur à flamme plate utilisé pour les mesures LIF à deux photons de CO.	75
3.4	Calcul des évolutions de la température et des concentrations des espèces chimiques au dessus de la surface du poreux (h=0). $D_{air}=2,07 \text{ ln.min}^{-1}$ et $D_{CH_4}=0,23 \text{ ln.min}^{-1}$ soit une richesse $\phi=1,1$ [175].	75
3.5	Photographie de la fluorescence de CO dans un jet de 2,6 % de CO et d'air sec à 300 K et 1 bar le long du trajet optique du laser d'excitation. Excitation laser à 230,105 nm, $I_L=0,15 \text{ GW.cm}^{-2}$.	77
3.6	Système optique permettant l'enregistrement des spectres de fluorescence dispersée de CO [228].	78
3.7	Influence de l'ouverture de la fente d'entrée du spectrographe sur le signal de fluorescence intégré sur la bande B(0)-A(1) de CO entre 480 et 486 nm.	79
3.8	Résolution spectrale du système de détection (spectrographe+caméra ICCD) en fonction de la largeur de la fente d'entrée du spectrographe.	80
3.9	Influence du gain de l'intensificateur de la caméra sur l'intensité du signal LIF [228].	80
3.10	Courbes de transmission des filtres utilisés pour l'enregistrement des spectres d'excitation de la fluorescence de CO. (a) Filtre Edmund centré à 486 nm (FWHM=10 nm). (b) Filtre Semrock centré à 485 nm (FWHM=25 nm).	81
3.11	Sensibilité spectrale du photomultiplicateur Phillips XP2018B.	82
3.12	Courbes de gain des photomultiplicateurs Phillips de type XP20XXB. Nous utilisons le photomultiplicateur XP2018B.	83
3.13	Evolution du signal de fluorescence de CO en fonction de l'intensité laser mesurée dans la cellule HT/HP pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 % dilué dans l'air sec. Intensité relative par rapport à l'intensité laser maximale. T=300 K, P=1 bar. Excitation laser à 230,105 nm, détection avec le filtre Semrock.	85
3.14	Evolution du signal de fluorescence de CO en fonction de l'intensité laser dans la flamme de prémélange méthane/air. T=1750 K, $D_{air}=1,8 \text{ ln.min}^{-1}$, $D_{CH_4}=0,22 \text{ ln.min}^{-1}$, $\phi=1,16$. Intensité relative par rapport à l'intensité laser maximale. Excitation laser à 230,104 nm, détection avec le filtre Semrock.	85
3.15	Faisceau Gaussien.	89

3.16	Variation de l'absorption à 300 et 860 K avec la pression pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 % dans de l'air sec. Pour cette série de mesures, une intensité laser de $0,1 \text{ GW.cm}^{-2}$ est utilisée.	90
3.17	Variation calculée du produit $N_{CO} \times \hat{\sigma}^{(2)}$ avec la pression à 300 et 860 K pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 % dans de l'air sec. $\lambda_L=230,105 \text{ nm}$ et $\Delta\sigma_L=0,7 \text{ cm}^{-1}$	91
3.18	Effet de la largeur de la bande passante de détection de la fluorescence de CO sur le spectre d'excitation mesuré en flamme pour une richesse de 1,16.	92
3.19	Position des raies d'émission de la transition B(0)-A(1) de CO en regard de la bande passante de détection des filtres Edmund et Semrock.	92
3.20	Spectres d'excitation de la transition B(0)-X(0) de CO non corrigé (a) et corrigé par les fluctuations d'énergie laser au carré (b). T=300 K, P=1 bar, $X_{CO}=2,6 \%$ dans de l'air sec. $I_L=0,1 \text{ GW.cm}^{-2}$, détection avec le filtre Semrock. Les longueurs d'onde d'excitation à deux photons sont données dans le vide.	93
3.21	Etude de la reproductibilité des spectres d'excitation de la transition B(0)-X(0) de CO corrigés par l'intensité laser au carré et de l'absorption. T=300 K, P=1 bar, $X_{CO}=2,6 \%$ dans de l'air sec. $I_L=0,1 \text{ GW.cm}^{-2}$, détection avec le filtre Semrock. Les longueurs d'onde d'excitation à deux photons sont données dans le vide.	94
3.22	Spectre d'excitation de la transition B(0)-X(0) de CO mesuré dans la cellule HT/HP corrigé de l'intensité laser au carré et de l'absorption. T=860 K, P=1 bar et $X_{CO}=2,6 \%$ dans de l'air sec. $I_L=0,1 \text{ GW.cm}^{-2}$, détection avec le filtre Semrock.	95
3.23	Spectre d'excitation corrigé mesuré en flamme CH_4/air . T=1750 K, P=1 bar. $I_L=0,27 \text{ GW.cm}^{-2}$, détection avec le filtre Semrock. N.B. : avec $0,27 \text{ GW.cm}^{-2}$, S_{LIF} varie comme $I_L^{1,51}$ qui est pris en compte dans la correction de l'intensité.	96
3.24	Réponse spatiale de la matrice CCD soumise à un éclairage homogène [228] et correction des effets de bord.	97
3.25	Réponse spectrale du système de détection de la fluorescence (lentilles + spectrographe + caméra).	98
3.26	Spectre de fluorescence dispersée de la transition B-A de CO mesuré pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 % dans de l'air sec à 300 K et 1 bar. $\lambda_L=230,105 \text{ nm}$, $I_L=0,134 \text{ GW.cm}^{-2}$, $\Delta\sigma_L=0,7 \text{ cm}^{-1}$. Fente du spectrographe de $150 \mu\text{m}$ (résolution égale à 1 nm). Durée d'exposition la caméra ICCD de 500 ns, accumulation sur 1000 spectres.	99
3.27	Spectre de fluorescence dispersée du système électronique b-a (3 ^e positif) de CO observées pour une température de 300 K, une pression de 1 bar et une fraction molaire de CO égale à 10 % dans de l'air sec. $I_L=0,146 \text{ GW.cm}^{-2}$, $\lambda_L=230,105 \text{ nm}$, $\Delta\sigma_L=0,7 \text{ cm}^{-1}$. Fente du spectrographe de $100 \mu\text{m}$ (résolution égale à 0,69 nm). Durée d'exposition de la matrice ICCD de 500 ns, accumulation sur 100 spectres.	100
3.28	Variation du signal de fluorescence intégrée de la transition B(0)-A(1) de CO avec la température, pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 % dans de l'air sec à P=1 bar. $I_L=0,146 \text{ GW.cm}^{-2}$, $\lambda_L=230,105 \text{ nm}$	101
3.29	Linéarité du signal de fluorescence intégrée de la transition B(0)-A(1) de CO avec la fraction molaire de CO dans de l'air sec à 300 K (a), 600 K (b) et 860 K (c), P= 1 bar. $I_{laser}=0,146 \text{ GW.cm}^{-2}$, $\lambda_{laser}=230,105 \text{ nm}$	102
3.30	Spectres d'excitation simulés à 300 K et 1750 K à 1 bar.	104
4.1	Spectres de fluorescence de CO dispersée mesuré et simulé pour une fraction molaire de CO de 2,6 % dilué dans de l'air sec à 300 K, 1 bar. $\lambda_L=230,105 \text{ nm}$, $\Delta\sigma_L=0,7 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM) et $I_L=0,15 \text{ GW.cm}^{-2}$. La résolution du spectrographe est de 1 nm. La dispersion est de 0,138 nm/pixel. Accumulation sur 1000 tirs laser.	108

4.2	Spectre de fluorescence dispersée de CO mesuré et simulé pour une fraction molaire de CO de 2,6 % dilué dans de l'air sec à 860 K, 1 bar. $\lambda_L=230,105$ nm, $\Delta\sigma_L=0,7$ cm ⁻¹ (FWHM) et $I_L=0,15$ GW.cm ⁻² . La résolution du spectrographe est de 1 nm. La dispersion est de 0,138 nm/pixel. Accumulation sur 1000 tirs laser.	109
4.3	Spectres de fluorescence dispersée de CO mesuré et simulé en flamme méthane/air pour une richesse 1,16 à 1 bar et à h=0,7 mm. $\lambda_L=230,104$ nm, $\Delta\sigma_L=0,7$ cm ⁻¹ (FWHM) et $I_L=0,10$ GW.cm ⁻² . La résolution du spectrographe est de 1 nm. La dispersion est de 0,138 nm/pixel. Accumulation sur 1000 tirs laser.	110
4.4	Variation du signal LIF intégré de la bande B(0)-A(1) de CO en fonction de la température à 1 bar pour une fraction molaire de CO de 2,6 % diluée dans de l'air sec. Comparaison des signaux mesurés et calculés. Signal intégré en calculant la surface de la bande de fluorescence.	111
4.5	Evolution avec la température du spectre d'excitation de CO mesuré (a) et simulé (b) pour une fraction molaire de 2,6 % de CO dans une atmosphère d'air sec à 1 bar. $\Delta\sigma_L=0,8$ cm ⁻¹ (FWHM), $I_L=0,1$ GW.cm ⁻² et détection avec le filtre Semrock.	112
4.6	Évolution de la forme du spectre d'excitation de CO expérimental (a) et simulé (b) avec la température. La fraction molaire de CO est de 2,6 % dans une atmosphère d'air sec à 1 bar. $\Delta\sigma_L=0,8$ cm ⁻¹ (FWHM), $I_L=0,1$ GW.cm ⁻² et détection avec le filtre Semrock.	113
4.7	Comparaison de la forme des spectres d'excitation de CO calculés et mesurés pour T=300 K (a), T=600 K (b) et T=860 K (c). La fraction molaire de CO est de 2,6 % dans une atmosphère d'air sec à 1 bar. $\Delta\sigma_L=0,8$ cm ⁻¹ (FWHM), $I_L=0,1$ GW.cm ⁻² et détection avec le filtre Semrock.	114
4.8	Comparaison du spectre d'excitation de CO mesuré en flamme CH ₄ /air ($\phi=1,16$, 1 bar) avec les spectres simulés à 1750 K (a), 1650, 1750 et 1850 K (b) à 1 bar. $I_L=0,27$ GW.cm ⁻² , $\Delta\sigma_L=0,8$ cm ⁻¹ (FWHM) et détection avec le filtre Semrock.	117
4.9	Comparaison du spectre d'excitation de CO mesuré en flamme pour une richesse de 1,4 avec les spectres simulés à 1500 K (a), 1400, 1500 et 1600 K (b) à 1 bar. $I_L=0,12$ GW.cm ⁻² , $\Delta\sigma_L=0,8$ cm ⁻¹ (FWHM) et détection avec le filtre Semrock.	118
4.10	Comparaison des spectres de fluorescence dispersée de CO mesurés et calculés à 7 bar pour T=300 K (a), T=600 K (b) et T=860 K (c). $X_{CO}=2,6$ %. $\lambda_L=230,105$ nm, $\Delta\sigma_L=0,8$ cm ⁻¹ et $I_L=0,136$ GW.cm ⁻² . Accumulation sur 1000 tirs laser.	120
4.11	Evolution de la forme spectrale mesurée de la bande B(0)-A(1) de CO avec la pression à 300 K (a) et à 860 K (b).	120
4.12	Variation de l'intensité du pic de la branche Q de CO avec la pression mesurée et calculée à 300 K (a), 600 K (b) et 860 K (c). $X_{CO}=2,6$ %. $I_L=0,076$ GW.cm ⁻² , $\Delta\sigma_L=0,8$ cm ⁻¹ (FWHM) et détection avec le filtre Semrock.	122
4.13	Evolution de la forme du spectre d'excitation de CO expérimental avec la pression à 300 K. La fraction molaire de CO est de 2,6 % dilué dans de l'air sec. $\Delta\sigma_L=0,8$ cm ⁻¹ (FWHM), $I_L=0,1$ GW.cm ⁻² et détection avec le filtre Semrock.	123
4.14	Evolution de la forme du spectre d'excitation de CO expérimental avec la pression à 600 K dans les mêmes conditions que la figure 4.13.	123
4.15	Evolution de la forme du spectre d'excitation de CO expérimental avec la pression à 860 K dans les mêmes conditions que la figure 4.13.	124
4.16	Comparaison de la forme du spectre d'excitation de CO calculé et mesuré à 300 K, 7 bar (a) et 13,2 bar (b).	125
4.17	Variation du décalage collisionnel ($\Delta\sigma_s$) de CO avec la pression à 300 K. R ² le coefficient de détermination.	125
4.18	Comparaison de la forme du spectre d'excitation de CO calculé et mesuré à 7 bar et 600 K (a) et à 10 bar et 860 K (b).	126
4.19	Variation du décalage collisionnel de CO avec la pression déterminée à 600 K (a) et à 860 K (b).	127
4.20	Comparaison de la forme du spectre d'excitation de CO calculé et mesuré à 13,2 bar et 300 K avec $-\Delta\sigma_s=0,218P+0,00158P^2$	128
4.21	Représentation schématique des différentes théories d'élargissement collisionnel [237].	130

4.22	Représentation du profil de Lindholm d'une raie avec r et v les composantes vers le rouge et vers le violet de la largeur à mi-hauteur. σ_0 et σ_s représentent la position non décalée et la position décalée, respectivement.	132
4.23	Comparaison des spectres d'excitation mesuré et simulé de la branche P ₁₂ de la transition A(0)-X(0) de NO [232]. Les spectres sont simulés avec un profil de Voigt (trait en pointillé) et un profil de Lindholm (trait plein). Fraction molaire de NO égale à 0,1 % dans N ₂ à 4 bar et 300 K. Le résidu (Lindholm) est estimés à ± 10 %.	133
4.24	(a) Profil d'une raie individuelle de NO mesuré et calculé dans le cas du mélange NO/N ₂ à 300 K. Courbe continue : déconvolution du spectre expérimental. Courbe en pointillés : fit avec un profil de Lindholm. (b) Décalage collisionnel de NO en fonction de la pression [232]. Courbe continue : fit parabolique du décalage collisionnel. Courbe en pointillés : extrapolation linéaire à hautes pressions du décalage collisionnel mesuré par Chang et al. [245] à 166 mbar indiqué par la flèche.	134
4.25	(a) Profil d'une raie individuelle de NO mesuré et calculé dans le cas du mélange NO/He à 300 K. Courbe continue : déconvolution du spectre expérimental. Courbe en pointillés : fit avec un profil de Voigt. (b) décalage collisionnel mesuré de NO en fonction de la pression [232].	134
4.26	Comparaison des profils de Lorentz et de Lindholm de la raie individuelle Q(7) de CO simulés à 300 K, 1 bar en échelle linéaire (a), en échelle logarithmique (b) et à 3 bar (c).	137
4.27	Variation avec la pression de l'élargissement collisionnel de CO ($\Delta\sigma_C$) mesuré et simulé (Lindholm) à 300 K. Comparaison avec la courbe linéaire extrapolée jusqu'à 10 bar à partir des données de Di Rosa et Farrow [142]. R ² est le coefficient de détermination.	138
4.28	Variation avec la pression du décalage collisionnel ($\Delta\sigma_S$) de CO mesuré et simulé (Lindholm) à 300 K. Comparaison avec la courbe linéaire extrapolée jusqu'à 10 bar à partir des données de Di Rosa et Farrow [142]. R ² le coefficient de détermination.	138
4.29	Variation avec la pression du décalage collisionnel ($\Delta\sigma_S$) mesuré et simulé (Lindholm) de CO à 600 K (a) et 860 K (b).	139
4.30	Profil spectral de la raie individuelle Q(7) de CO calculé à 10 bar et 300 K en considérant le profil de Lindholm. Raie Q(7) avec $\sigma_0 = 86917,58 \text{ cm}^{-1}$	140
4.31	Variation de l'asymétrie (α) avec la pression de la raie Q(7) de CO simulée à 300 K. R ² le coefficient de détermination.	140
4.32	Evolution du terme d'asymétrie (a) de CO avec la température. R ² est le coefficient de détermination.	141
4.33	Calculs des spectres d'excitation de CO à 1 bar (a), 3 bar (b), 5 bar (c), 7 bar (d), 9,7 bar (e) et 13,2 bar (f). T=300 K. La fraction molaire de CO est de 2,6 % dilué dans de l'air sec. $I_L = 0,1 \text{ GW.cm}^{-2}$, détection avec le filtre Semrock. Comparaison avec les spectres mesurés. L'écart entre la mesure et le calcul (résidu) est présenté en dessous des spectres.	144
4.34	Calculs des spectres d'excitation de CO à 1 bar (a), 3 bar (b), 5 bar (c), 7 bar (d), 10 bar (e). T=600 K. Mêmes conditions que la figure 4.33. Comparaison avec les spectres mesurés.	145
4.35	Calculs des spectres d'excitation de CO à 1 bar (a), 3 bar (b), 5 bar (c), 7 bar (d), 10 bar (e) et 12,6 bar (f). T=860 K. Mêmes conditions que la figure 4.33. Comparaison avec les spectres mesurés.	146
4.36	Profils spectraux de la branche Q de CO calculés pour différentes valeurs de ΔC_6 à 10 bar et 300 K comparés au profil mesuré.	147
4.37	Spectres d'excitation de NO (A(v'=0)-X(v''=0)) dans une flamme méthane/air dopée en NO (450 ppm), pour une richesse de 1,1 et une pression de 27 bar [78]. La température estimée est de 2060 K. Courbe continue : spectre mesuré. Courbes en pointillés : spectre calculé. $\Delta\sigma_L = 0,14 \text{ cm}^{-1}$	148
4.38	Comparaison des profils de Lorentz et de Lindholm de la raie Q(7) de CO à 2000 K, 10 bar (a), 15 bar (b), 20 bar (c) et 25 bar (d).	149
5.1	Montage expérimental utilisé pour les expériences de PLIF-CO.	151

5.2	Spectre d'excitation LIF-CO simulé pour $\Delta\sigma_L=0,8 \text{ cm}^{-1}$ (a) et $\Delta\sigma_L=1,4 \text{ cm}^{-1}$ (b). T=1750 K, P=1 bar, N ₂ =78 %, CO ₂ =8 %, H ₂ O=10 % et CO=4 %. Détection avec une bande passante centrée à 485 nm (FWHM=25 nm).	153
5.3	Profil vertical d'énergie de la nappe laser à 230,1 nm.	154
5.4	Transmission du filtre Edmund (centré à 486 nm, FWHM=10 nm) utilisé pour sélectionner la fluorescence de CO (transition B(0)-A(1)) lors des expériences d'imagerie PLIF-CO.	155
5.5	Rendement quantique de la matrice CCD de la caméra PI-MAX2.	155
5.6	Transmission de l'objectif UV Nikor.	156
5.7	Image PLIF-CO corrigée du bruit laser. Le champ d'observation est de 50×50 mm ² . I _L =0,28 GW.cm ⁻² .	157
5.8	Distribution spatiale du signal LIF CO dans la flamme méthane/air pour une richesse de 1,16. I _L =0,28 GW.cm ⁻² . Taille de l'image : 48,7×18,7 mm ² (largeur × hauteur).	158
5.9	Distribution spatiale du signal LIF de OH dans la flamme méthane/air pour une richesse de 1,16. I _L = 22 MW.cm ⁻² . Taille de l'image : 48,7 × 18,7 mm ² (largeur × hauteur).	159
5.10	Superposition des distributions spatiales du radical OH et de CO dans la flamme méthane/air pour une richesse de 1,16.	159
5.11	Variation du signal LIF de CO et du radical OH avec la distance depuis la surface du poreux (H=0 mm) dans la flamme méthane/air pour une richesse de 1,16.	160
5.12	Distribution spatiale de signal de CO dans la flamme méthane/air pour une richesse de 2,33. I _L =0,28 GW.cm ⁻² .	161
5.13	Distribution spatiale du signal LIF de CO dans une flamme de diffusion CO/air à pression atmosphérique [124]. E=2 mJ, $\Delta\sigma_L=0,5 \text{ cm}^{-1}$. Détection avec une bande passante centrée à 486 nm (FWHM=10 nm). 25 × 30 mm ² (largeur × hauteur).	162
5.14	Distribution spatiale de CO, OH et du taux de réaction dans une flamme de diffusion laminaire CH ₄ /air à pression atmosphérique [131]. E=14 mJ, $\Delta\sigma_L=0,5 \text{ cm}^{-1}$. Détection avec une bande passante centrée à 484 nm (FWHM=10 nm). Taille de l'image : 48 × 11,5 mm ² (largeur × hauteur).	162
5.15	Distribution spatiale de CO pour différents angles de vilebrequin dans un moteur automobile à allumage commandé alimenté en isoctane à 1 bar [133]. I _L =50 MW.cm ⁻² , $\Delta\sigma_L=0,3 \text{ cm}^{-1}$. 47 × 12 mm ² (largeur × hauteur).	163
5.16	Distribution spatiale de la concentration de CO mesuré dans une flamme de diffusion CH ₄ /air à 5 bar pour trois richesses, 1,3, 1 et 0,6 [134]. I _L =70 MW.cm ⁻² , $\Delta\sigma_L=0,05 \text{ cm}^{-1}$.	164
A.1	Définition des moments angulaires et de leurs projections selon l'axe internucléaire.	174
A.2	Courbe de potentiel de Morse pour une molécule diatomique.	175
A.3	Courbes de potentiel pour l'état fondamental, un état excité et un état non lié d'une molécule diatomique [249].	175
A.4	Processus d'absorption à deux photons.	178
A.5	Processus d'ionisation à trois photons	179
B.1	Dédoublément-A en fonction de J pour les niveaux de vibration v=0, 1, 2 et 3.	181

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Principaux avantages et inconvénients de techniques laser non intrusives.	3
1.2	Principaux avantages et inconvénients de techniques laser non intrusives.	4
1.3	Mesures de CO par LIF à deux photons. λ_L est la longueur d'onde laser.	7
1.4	Mesures de CO par PLIF à deux photons. λ_L est la longueur d'onde laser. * $CO+OH \rightarrow CO_2 + H$	8
2.1	Constantes spectroscopiques et durées de vie radiative des états électroniques singulets de la molécule CO.	14
2.2	Constantes spectroscopiques et durées de vie radiatives des états électroniques triplets de la molécule CO.	14
2.3	Sections efficaces d'absorption à un photon des principales bandes de vibration de la transition A-X de CO [170] et positions des têtes de bande de CO [139].	16
2.4	Positions des têtes de bandes (nm) [139] et coefficients d'Einstein d'émission $A_{v',v''}$ (s^{-1}) [171] des bandes de vibration de CO détectées par Mosburger et Sick [113].	16
2.5	Constantes spectroscopiques (en cm^{-1}) de l'état $X^1\Sigma^+(v=0)$ de CO avec $T_0 = \frac{\omega_e}{2} = 1084,9$ cm^{-1} avec ω_e l'énergie de vibration de l'état fondamental.	21
2.6	Constantes spectroscopiques (en cm^{-1}) de l'état électronique $A^1\Pi$ de CO issues de [140], en considérant l'état $X^1\Sigma^+(v=0, J=0)$ comme origine des énergies. J_{max} représente le dernier niveau de rotation observé dans un état de vibration donné [140].	21
2.7	Durées de vie radiative observées et calculées pour les niveaux de vibration $v=0$ à 7 de l'état $A^1\Pi(v'=0-7)$ de CO [179].	23
2.8	Positions des centres des bandes de vibration de la transition électronique B-X de CO (longueur d'onde donnée dans le vide en nm). a désigne les bandes de vibration observées en absorption et b les bandes de vibration en émission.	24
2.9	Sections efficaces d'absorption à un et deux photons de CO (transition B(0)-X(0)) et de l'atome d'oxygène (transition $^3P-^3P$).	25
2.10	Positions spectrales des têtes de bandes de vibration [139] et coefficients d'Einstein d'émission $A_{v',v''}$ de CO issus de [171].	26
2.11	Niveaux d'énergie prédissociés dans l'état électronique $B^1\Sigma^+$ de CO avec $\Delta\sigma_{pre}$ (cm^{-1}) l'élargissement des raies par prédissociation et τ la durée de vie radiative.	27
2.12	Constantes spectroscopiques (cm^{-1}) de l'état $B^1\Sigma^+(v=0)$ de CO en considérant l'état $X^1\Sigma^+(v=0, J=0)$ comme origine des énergies. J_{max} est le dernier niveau de rotation observé.	27
2.13	Positions des têtes de bandes [139] et facteurs de Franck-Condon $q_{v',v''}$ [201] des bandes de vibration C(0)-A(v') de CO.	29
2.14	Largeurs de prédissociation, $\Delta\sigma_{pre}$ (cm^{-1}), calculées (a) et mesurées (b) et durées de vie radiatives, τ (s) de l'état $C^1\Sigma^+$ de CO.	31
2.15	Constantes spectroscopiques expérimentales (cm^{-1}) de l'état $C^1\Sigma^+(v'=0)$ de CO issues de Drabbels [149] et Amiot [183].	32
2.16	Comparaison des trois schémas excitation/fluorescence pour CO. λ_{exc} la longueur d'onde d'excitation laser à deux photons, $\sigma_0^{(2)}$ la section efficace d'absorption à deux photons, λ_{flu} la longueur d'onde de fluorescence et $A_{v',v''}$ le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée.	32

2.17	Expressions des positions des raies rovibroniques du système ${}^1\Sigma^+ \leftarrow \leftarrow {}^1\Sigma^+$ avec $\sigma_0=(T'_e-T''_e)+(G'(0)-G''(0))$ (cm^{-1}).	33
2.18	Expressions des positions des raies rovibroniques du système ${}^1\Pi \leftarrow \leftarrow {}^1\Sigma^+$, avec $\sigma_0=(T'_e-T''_e)+(G'(0)-G''(0))$ (cm^{-1}).	34
2.19	Largeur naturelle (cm^{-1}) calculée pour une raie de rotation des transitions électroniques A(4)-X(0), B(0)-X(0) et C(0)-X(0) de CO à partir de la durée de vie radiative τ (ns).	38
2.20	Elargissements Doppler (cm^{-1}) des raies de rotation des différentes bandes vibroniques de CO étudiées dans cette thèse, calculés à 300, 900 et 1800 K.	38
2.21	Valeurs des coefficients d'élargissement et de décalage collisionnel en $\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ à 295 K pour la transition B(0)-X(0) de CO déterminés par Di Rosa et Farrow [142].	41
2.22	Elargissements collisionnels ($\Delta\sigma_C$) et Doppler ($\Delta\sigma_D$) en cm^{-1} calculés en fonction de la pression à 1800 K pour une raie rovibronique individuelle du système B(0)-X(0) de CO. Fraction molaire de 5 % de CO dans une atmosphère de N_2	42
2.23	Coefficients d'élargissement collisionnel ($\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) et l'exposant de température m pour les raies de rotation de la transition A-X de CO à 295 K.	43
2.24	Coefficients d'Einstein $A_{v'v''}$ des bandes vibroniques de CO étudiées dans cette thèse et les coefficients d'Einstein totaux avec la durée de vie de l'état excité.	45
2.25	Facteurs de Hönl-London $S_{J'J''}$ pour des raies de rotation en émission exprimés en fonction de J' (nombre quantique de l'état excité) [208].	46
2.26	Sections efficaces de quenching à 293 K avec l'exposant de température n_i mesurés issus de Settersten et al. [220] pour l'état électronique $B^1\Sigma^+$ en fonction de la nature du partenaire de collision i . Entre parenthèses les incertitudes à 2σ (niveau de confiance de 95 %).	48
2.27	Sections efficaces de quenching pour l'état $A^1\Pi$ de CO en fonction de la nature du partenaire de collision i , (a) mesurées à 300 K $A^1\Pi(v'=0)$ [221], (b) calculées à partir des taux de quenching mesurés par Sullivan et Crosley pour $A^1\Pi(v'=3)$ [112], (c) mesurées à 300 K pour l'état de vibration $v'=9$ [222].	50
2.28	Bandes vibroniques de CO dont la structure de rotation est calculée par le code développé dans ce travail de thèse.	59
2.29	Comparaison de la position du pic et de la largeur (FWHM) du spectre d'excitation LIF de CO calculé à partir de notre code avec les valeurs calculées par Seitzman et al. [124].	63
3.1	Incertainces relatives sur les fractions molaires de CO.	88
3.2	Coefficients d'absorption à deux photons $\hat{\sigma}^{(2)}$ ($\times 10^{-47} \text{ cm}^4.\text{s}$) mesurés pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 % dans l'air sec, à 300 et 860 K et différentes pressions.	91
3.3	Comparaison de l'amplitude, de la largeur à mi-hauteur et de la position du maximum de la branche Q pour trois spectres d'excitation de CO. T=300 K, P=1 bar, $X_{CO}=2,6$ % dans de l'air sec. $I_L=0,1 \text{ GW}.\text{cm}^{-2}$	94
3.4	Positions mesurées en cm^{-1} , des raies de rotation de la branche Q de la transition B(0)-X(0) de CO à 860 K (dans la cellule HT/HP) et 1750 K (en flamme).	96
3.5	Position centrale des bandes vibroniques B($v'=0$) \rightarrow A(v'') de CO observées sur la figure 3.26. T=300 K, P=1 bar.	99
3.6	Signaux LIF-CO mesurés dans la cellule HT/HP à différentes températures et pressions.	103
3.7	Estimation de la fraction molaire de CO dans une flamme (pour deux richesses) à partir d'une mesure de calibration à 300 K, 1 bar. Le signal est moyenné sur 30 tirs laser.	104
4.1	Valeurs des largeurs à mi-hauteur du spectres d'excitation de CO mesurées et calculées en fonction de la température.	114
4.2	Positions de quelques raies de rotation de CO mesurées et simulées à 1750 K, 1 bar.	116
4.3	Largeurs mesurées à mi-hauteur (nm) de la bande de vibration B(0)-A(1) de CO en fonction de la pression. (a) largeur à mi-hauteur mesurée à 9 bar.	121

4.4	Coefficients d'élargissement et de décalage collisionnel, et asymétrie déterminés pour NO par Vyrodov et al. [232] à 300 K.	135
4.5	Coefficients de dispersion de London C_6 mesurés des molécules CO et NO donnés en u.a. Avec $1 \text{ u.a.} = E_H a_0^6$, E_H l'énergie d'Hartree ($4,36 \times 10^{-18} \text{ J}$) et a_0 le rayon de Bohr ($5,29 \times 10^{-11} \text{ m}$), soit $1 \text{ u.a.} = 9,55 \times 10^{-80} \text{ J.m}^6$	136
4.6	Largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) des spectres d'excitation de CO mesurés et simulés en fonction de la pression à 300 K.	142
4.7	Largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) des spectres d'excitation de CO mesurés et simulés en fonction de la pression à 600 K.	142
4.8	Largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) des spectres d'excitation de CO mesurés et simulés en fonction de la pression à 860 K.	143
4.9	Domaine de validité des profils de Voigt (V) et de Lindholm (L) pour la modélisation des raies de CO. nd : non-défini.	150
A.1	Dénomination des états électroniques suivant la valeur de Λ	173
C.1	Position des niveaux de rotation de l'état $X^1\Sigma^+(v=0, J)$ en cm^{-1} , calculée à partir des constantes spectroscopiques de Varberg et al. [178]. On considère comme origine des énergies le niveau $X^1\Sigma^+(v''=0)$	183
C.2	Positions des niveaux de rotation ($T'_v + F'(v', J')$) de l'état $A^1\Pi(v, J)$ de parité e en cm^{-1} issus de Le Floch [140]. On considère comme origine des énergies le niveau $X^1\Sigma^+(v''=0)$. * niveaux en interactions avec d'autres niveaux électroniques voisins.	184
C.3	Position des niveaux de rotation ($T'_v + F'(v', J')$) de l'état $A^1\Pi(v, J)$ de parité f en cm^{-1} issus de Le Floch [140]. On considère comme origine des énergies le niveau $X^1\Sigma^+(v''=0)$. * niveaux en interactions avec d'autres niveaux électroniques voisins. N.B. l'état $J=0$ n'existe pas dans l'état $A^1\Pi$	185
C.4	Positions des niveaux de rotation en cm^{-1} calculée à partir des constantes spectroscopique d'Amiot et al. [183]. On considère comme origine des énergies le niveau $X^1\Sigma^+(v''=0)$. * niveaux prédissociés.	186
C.5	Positions des niveaux de rotation en cm^{-1} de l'état $C^1\Sigma^+(v=0, J)$ calculée à partir des constantes spectroscopiques de Drabbels et al. [149]. On considère comme origine des énergies le niveau $X^1\Sigma^+(v''=0)$	187
D.1	Positions des raies de rotation en cm^{-1} . N.B. l'état $J=0$ n'existe pas dans l'état $A^1\Pi$	189
D.2	Positions des raies de rotation des branches S et Q en cm^{-1}	190
D.3	Positions des raies de rotation de la branche O en cm^{-1}	191
D.4	Positions des raies de rotation des branches S et Q en cm^{-1}	192
D.5	Position des raies de rotation de la branche O en cm^{-1}	193

ACRONYMES

CAEP Committee on Aviation Environmental Protection

CARS Coherent Anti-Stokes Raman Scattering

CRDS Cavity Ring Down Spectroscopy

DFWM Degenerate Four Wave Mixing

DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt

DMPH Département Mesures Physiques

FWHM Full Width at Half Maximum

HAP Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

IR Infrarouge

LIBS Laser Induced Breakdown Spectroscopy

LIF Laser-Induced Fluorescence

LII Laser-Induced Incandescence

OACI Organisation de l'Aviation Civile Internationale

PDA Phase Doppler Anemometry

PIV Particle Image Velocimetry

PLIF Planar Laser Induced Fluorescence

REMPI Resonance Enhanced Multiphoton Ionization

RET Rotational Energy Transfer

SLM Sources Laser et Métrologie

TDLAS Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

UV Ultraviolet

VET Vibrational Energy Transfer

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

La maîtrise des émissions polluantes issues des foyers aéronautiques représente un enjeu majeur pour les industriels du secteur aéronautique. En effet, les réglementations deviennent de plus en plus contraignantes et nécessitent une réduction drastique de ces émissions lors de la prochaine décennie. Parmi les polluants générés lors de la combustion, les oxydes d'azote (NOx), les oxydes de carbone (COx), les suies et les hydrocarbures imbrûlés sont les émissions soumises à une réglementation en raison de leur effet néfaste sur la santé et l'environnement. Par exemple, les NOx sont connus pour favoriser les maladies respiratoires ; CO₂ est le deuxième gaz à effet de serre (derrière la vapeur d'eau) et contribue au réchauffement climatique ; les suies contribuent à la formation des traînées de condensation à haute altitude et à la mauvaise qualité de l'air à proximité des aéroports (présence de particules fines de type PM10) ; enfin le monoxyde de carbone est un gaz à effet de serre. Ces émissions doivent répondre aux normes émises par l'OACI (Committee on Aviation Environmental Protection) qui ont été créées dans le but d'améliorer la qualité de l'air au voisinage des aéroports. En conséquence, elles fixent des limitations aux émissions d'oxydes d'azote, d'oxydes de carbone et d'hydrocarbures imbrûlés pour un cycle d'atterrissage et de décollage pour une altitude inférieure à 915 m. Les moteurs mis en service actuellement doivent satisfaire la norme CAEP8 depuis janvier 2014. Cette norme préconise une réduction de 15 % des émissions des NOx par rapport à la norme précédente CAEP6 entrée en vigueur au 1^{er} janvier 2006.

Les suies sont formées dans les régions de l'écoulement où existe une forte richesse locale. Dans les foyers aéronautiques, la formation des suies est amplifiée par l'utilisation de carburant liquide (kérosène) dont l'évaporation des gouttes crée de larges inhomogénéités de richesse locale. De plus, le kérosène contient 20 % de HAP dans sa composition chimique initiale qui sont connus pour être des précurseurs des suies.

Le monoxyde de carbone est principalement formé dans des conditions de basse température ($T < 1700$ K) et pressions modérées ($P < 10$ bar) et pour une forte richesse locale ; ce qui correspond aux phases de démarrage, de roulage et d'approche. Les oxydes d'azotes sont quant à eux formés à plus haute température ($T > 1900$ K) et fortes pressions ($P > 20$ bar) lors des phases de décollage et de croisière. Typiquement, la concentration de NO est multipliée par deux tous les 100 K au dessus de 1800 K. On constate donc que diminuer les émissions de NOx (en baissant la température) va tendre à augmenter les émissions de CO et vice versa. Les industriels sont donc contraints de faire des choix de fonctionnement du foyer de combustion (dessin de l'injecteur, architecture de la chambre, pression,...) afin de trouver les meilleurs compromis sur la quantité des différents polluants émis en sortie de moteur.

La réduction de ces émissions polluantes repose sur une amélioration de la combustion (meilleure atomisation du carburant liquide, homogénéisation du mélange carburant/air, utilisation de biocarburants...) ; ce qui nécessite une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la combustion. Pour la certification des moteurs, les émissions polluantes sont classiquement mesurées en sortie du foyer à l'aide de sondes de prélèvement. Néanmoins, ces mesures permettent d'avoir

seulement une vision globale des émissions polluantes des moteurs sans rendre compte des processus à l'intérieur du foyer de combustion (distribution spatiale de carburant, position de la flamme, zones de production des polluants, etc.). Pour progresser dans la connaissance de ceux-ci, il est nécessaire d'effectuer des mesures fines in situ.

Pour réaliser des mesures non intrusives à l'intérieur du foyer, les techniques de diagnostics optiques sont parfaitement adaptées. Les techniques optiques actives (nécessitant un laser) les plus utilisées pour sonder les écoulements réactifs en combustion sont les suivantes : la diffusion Rayleigh [1–7], la diffusion Raman spontanée [8–14], les techniques d'absorption comme la **TDLAS** (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) [15–22], la **CRDS** (Cavity Ring Down Spectroscopy) [23–28], les techniques induites par laser, la **LIF** (Laser-Induced Fluorescence) [29–38] et la **LII** (Laser-Induced Incandescence) [39–44], et les techniques d'optique non linéaire comme la diffusion Raman anti-Stockes cohérente (**CARS**) [45–55] et le mélange dégénéré à quatre ondes **DFWM** (Degenerate Four Wave Mixing) [56–66]. Il existe également des techniques de vélocimétrie laser telles que la **PDA** (Phase Doppler Anemometry) et la **PIV** (Particle Image Velocimetry) et une technique laser intrusive, la **LIBS** (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [67–74] que nous ne détaillerons pas ici. Les tableaux 1.1 et 1.2 donnent les avantages et les inconvénients de ces différentes techniques. On pourra consulter les ouvrages de A.C. Eckbreth [75] et K. Kohse-Hoinghaus [76] qui détaillent l'ensemble des techniques optiques exposées ci-dessus. Elles permettent de mesurer les concentrations d'espèces chimiques, la température, la fraction volumique et la taille des suies, et la vitesse.

Technique	Quantité mesurée	avantages	inconvénients
Diffusion Rayleigh	Densité totale Température	Résolue spatialement et temporellement Imagerie 2D Pas de quenching	Non sélective chimiquement Signal de faible intensité Signal détecté à la longueur d'onde laser Adaptée aux milieux sans particules (diffusion de Mie et laser)
Diffusion Raman spontanée	Concentration des espèces majoritaires Température	Sélective chimiquement Résolue spatialement et temporellement Imagerie 1D	Signal de faible intensité Faible sensibilité Interférences dues aux forts signaux de fluorescence
TDLAS	Concentration des espèces minoritaires Température	Quantitative sans calibration Pas de quenching	Adaptée aux milieux homogènes uniquement Pas de possibilité en imagerie Non résolue spatialement et temporellement
CRDS	Concentration des espèces minoritaires	Sélective chimiquement Très grande sensibilité (ppt) Quantitative sans calibration Pas de quenching	Adaptée aux milieux homogènes Pas de possibilité en imagerie

Tableau 1.1 – Principaux avantages et inconvénients de techniques laser non intrusives.

Technique	Quantité mesurée	avantages	inconvénients
LIF	Concentration des espèces minoritaires Température Vitesse	Sélective chimiquement Résolue spatialement et temporellement Grande sensibilité (ppm) Imagerie 2D	Quenching avec la pression Quantitative avec calibration
LII	Fraction volumique des suies Taille des suies	Résolue spatialement et temporellement Imagerie 2D	Adaptée à des suies de quelques nm à 100 nm Dépend de la morphologie des suies
CARS	Concentration des espèces majoritaires Température	Sélective chimiquement Thermométrie précise Pas de quenching Imagerie 1 D Pas de diffusion laser	Faible sensibilité Imagerie 2D difficile Mise en œuvre complexe Quantitative avec calibration
DFWM	Concentration des espèces minoritaires Température	Sélective chimiquement Pas de quenching	Imagerie 2D complexe Quantitative avec calibration

Tableau 1.2 – Principaux avantages et inconvénients de techniques laser non intrusives.

La molécule NO a été très étudiée par LIF [77–96]. Classiquement, la LIF-NO consiste en une excitation laser autour de 226 nm ($A^2\Sigma^+(0) - X^2\Pi(0)$, bande Gamma) et à collecter la fluorescence entre 230 et 300 nm. A cette longueur d’onde d’excitation, des recouvrements spectraux avec d’autres espèces peuvent conduire à des interférences. Des mesures quantitatives en imagerie PLIF-NO dans une flamme prémélangée CH₄/air (richesse de 0,95) à hautes pressions jusqu’à 60 bar ont été réalisées par Bessler et al. [86]. Bessler et Schulz [88] ont également démontré la possibilité d’utiliser la technique PLIF-NO pour des mesures quantitatives de température à l’aide d’une détection de la fluorescence sur différents domaines spectraux. Les mesures ont été réalisées dans une flamme de type bec Bunsen pour un mélange C₂H₄/air pour des richesses de 0,7 à 3 et à pression atmosphérique. Pour des températures de flammes ($T \approx 2200$ K), la précision de la mesure est inférieure à 10 %. Les températures mesurées s’avèrent être en très bon accord avec les valeurs obtenues par CARS dans l’azote. On notera que la molécule NO a également été mesurée par CRDS [27, 99, 100], TDLAS [101–104], CARS [105–108] et DFWM [109–111]. A l’ONERA (Département Mesures Physiques (DMPH)/ unité Sources Laser et Métrologie (SLM)), les NOx ont été mesurés par LIF [51] et par DFWM [48, 56, 59, 60]. La mesure de NO par LIF en flamme présente des inconvénients comme l’absorption du faisceau laser à 226 nm par la bande de Schumann-Runge de O₂, l’interférence de l’émission propre de CO₂, les interférences dues aux HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et aux hydrocarbures partiellement brûlés (aldéhydes, cétones) [97, 98]. Ces inconvénients peuvent être supprimés en choisissant judicieusement les longueurs d’onde d’excitation et de fluorescence. On peut également les corriger en enregistrant les signaux hors résonance et à la résonance avec la raie d’absorption de NO.

La molécule CO a été mesurée dans des milieux en combustion par CARS [46, 47, 53, 54] et TDLAS [15, 17–20, 103, 104]. A titre d’exemple, à l’ONERA, des mesures de concentration de CO par TDLAS ont été effectuées dans une flamme CH₄-O₂-NH₃ à basse pression [15]. Contrairement à NO qui est sondé par LIF à un photon, la molécule CO est sondée par LIF à deux photons compte tenu des longueurs d’onde d’absorption dans l’UV lointain. Le premier état électronique est situé à 48687,40 cm⁻¹, ce qui correspond à une absorption à un photon de longueur d’onde 205 nm depuis l’état fondamental. Le tableau 1.3 résume quelques expériences pertinentes de LIF-CO en flammes. Hormis dans les études de Sullivan et Crosley [112], et Mosburger et Sick [113], l’excitation laser à deux photons est à 230,1 nm. En 2010, Mosburger et Sick [113] ont montré la possibilité de détecter simultanément CO et le radical OH au moyen d’une longueur d’onde d’excitation commune égale à 283,7 nm avec une détection de la fluorescence entre 200 et 240 nm. De nombreuses études [7, 114–116] ont été réalisées au Sandia National Laboratories dans l’équipe de Barlow en collaboration avec d’autres laboratoires. Dans ces travaux, différentes techniques de diagnostics laser (diffusion Raman et diffusion Rayleigh et LIF-CO) ont été combinées pour caractériser les flammes à pression atmosphérique et valider des modèles de combustion. On citera notamment l’étude de Fuest et al. [7] dans une flamme turbulente de diffusion dimethyl ether/air où des mesures simultanées de température (diffusion Rayleigh) et de concentration des espèces majoritaire H₂, O₂, N₂, CO₂, H₂O et C₂H₆O (diffusion Raman spontanée) et de CO (LIF à deux photons) sont présentées. D’autres instituts de recherche ont également appliqué la technique LIF afin de déterminer les profils de concentration de CO dans des flammes laminares ou turbulentes [117, 118, 120–122]. On remarque que seule l’étude de Kim et al. [119] a été réalisée pour des pressions supérieures à 1 bar dans un moteur diesel.

En imagerie (cf. tableau 1.4), nous avons recensé nettement moins d’études car la PLIF-CO nécessite de fortes énergies laser UV (230 nm) et peu de sources laser sont susceptibles de délivrer plus de 10 mJ. Les études sont principalement effectuées sur des flammes académiques [124, 128, 130–132] et sur des moteurs automobiles [119, 133]. Seuls Lange et al. [134] ont réalisé des mesures dans un écoulement relativement représentatif d’un foyer aéronautique (injecteur swirlé (tourbillonnaire) alimenté en méthane). La première mesure a été réalisée en 1986 par Haumann et al. [123] dans une flamme de diffusion CO/air. Parmi ces travaux, on souligne la particularité de l’étude de Kirby et al. [127–129], qui rapporte la mesure de la distribution spatiale du signal de CO dans une flamme laminaire CO/Ar/H₂

à pression atmosphérique, pour une excitation laser dans l'IR à $2,3 \mu\text{m}$ et une détection de la fluorescence à $4,7 \mu\text{m}$. Les auteurs donnent une limite de détection de 1350 ppm dans un jet froid ($T=300 \text{ K}$, 1 bar). L'étude de Frank et al. [130] combine différentes techniques laser (PLIF-CO et OH, diffusion Rayleigh) pour effectuer une mesure 2D du taux de réaction ($\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$), des distributions spatiales (CO et OH) ainsi que la température dans une flamme turbulente méthane/air partiellement prémélangée. Richter et al. [133] ont mesuré la distribution spatiale de CO dans un moteur à allumage commandé. Les auteurs indiquent que les interférences dues à C_2 et la photolyse du CO_2 chaud sont négligeables. On notera que deux études ont été réalisées à haute pression, celle de Kim et al. [119] dans un moteur diesel pour des pressions de 1 à 4 bar et celle de Lange et al. [134] dans une flamme CH_4/air à 5 bar. L'analyse spectrale entreprise par Kim et al. [119] a mis en évidence que le signal LIF des HAP produits par la flamme interfère avec celui de CO. Pour corriger le signal de CO de celui des HAP, une image avec le laser d'excitation en dehors de la résonance électronique de CO est enregistré puis est soustraite à l'image PLIF-CO. On notera finalement qu'aucune étude PLIF-CO n'est réalisée en flamme kérosène/air où l'on peut s'attendre à des interférences dues à la fluorescence des molécules HAP.

Laboratoire/Pays	Auteurs	Année	λ_L (nm)	E (mJ) par impul- sion	Milieu	T (K)	P (bar)	Résultats
SRI international/USA	Sullivan et al. [112]	1982	290		Flammes CO/air, CO/O ₂ et CH ₄ /air		1	Limite de détection 5000 ppm
Gasunie Research/Pays-Bas	Mokhov et al. [117]	1995	230,1	2,5	Flamme turbulente Groningen gaz/air	400-2100	1	Profil spatial du signal
NIST/USA	Everest et al. [118]	1995	230,1	0,8-1,3	Flamme de diffusion CH ₄ /air	2060	1	Profil spatial du signal, Interférences dues à C ₂
DLR/Allemagne	Meier et al. [114]	2000	230,1		Flamme de diffusion turbulente CH ₄ /H ₂ /N ₂	300-1900	1	Profil spatial de concentration absolue
Sandia National Laboratories/USA	Barlow et al. [115]	2001	230,1	0,7	Flamme laminaire CH ₄ /air	400-2000	1	Profil spatial de concentration absolue, Incertitude de 10-20 %
Sandia National Laboratories/USA	Dally et al. [116]	2003	230,1	0,7	Flamme turbulente CH ₄ /H ₂ /air		1	Profil spatial de concentration absolue, Interférences dues hydrocarbures imbrûlés
Sandia National Laboratories/USA	Kim et al. [119]	2008	230,1		Moteur diesel		1-4	Profil spatial du signal
Université du Michigan/USA	Mosburger et Sick [113]	2010	283,7	10	Flamme de bec Bunsen CH ₄ /air		1	Détection simultanée des signaux de CO et OH
Université de Darmstadt/Allemagne	Fuest et al. [7]	2012	230,1		Flamme laminaire/turbulente dimethyl ether/air		1	Profil spatial de concentration absolue, incertitude de 10-20 %
Université de Darmstadt/Allemagne	Singh et al. [120]	2012	230,1	1,5	Flamme de prémélange CH ₄ /air	500-2000	1	Profil spatial de concentration absolue proche paroi (200 μ m)

Tableau 1.3 – Mesures de CO par LIF à deux photons. λ_L est la longueur d'onde laser.

Laboratoire/Pays	Auteurs	Année	λ_L (nm)	E (mJ) par impulsion	Milieu	T (K)	P (bar)	Résultats
	Haumann et al. [123]	1986	230,1	2	Flamme de diffusion laminaire CO/air		1	Distribution spatiale du signal
Université de Stanford/USA	Seitzman et al. [124]	1987	230,1	2	Flamme de diffusion laminaire CO/air		1	Distribution spatiale du signal
Université de Lund/Suède	Georgiev et Aldén [125]	1997	230,1	15	Flamme de bec Bunsen hydrocarbures/air		1	Distribution spatiale du signal, détection de quelques centaines de ppm, interférences dues à C ₂
Sandia National Laboratories/USA	Rehm et Paul. [126]	2000	230,1	15	Flamme de bec Bunsen CH ₄ /air		1	Distribution spatiale du signal, mesure du taux de réaction*
Université de Stanford/USA	Kirby et al. [127–129]	2001	2300	12	Flamme laminaire CO/H ₂ /air et jet froid de CO/Ar		1	Distribution spatiale du signal, Limite de détection de 1350 ppm en jet froid
Sandia National Laboratories/USA	Frank et al. [130]	2002	230,1	22	Flamme laminaire/turbulente CH ₄ /air		1	Distribution spatiale du signal, mesure du taux de réaction*
Sandia National Laboratories/USA	Amantini et al. [131]	2005	230,1	14	Flamme de diffusion CH ₄ /O ₂ /N ₂ à contre-courant		1	Distribution spatiale de CO, mesure du taux de réaction*
Université de Lund/Suède	Ritche et al. [133]	2007	230,1	15	Moteur à allumage commandé alimenté en isoctane		1	Distribution spatiale du signal, pas d'interférences dues à l'émission de C ₂ et CO ₂
Sandia National Laboratories/USA	Kim et al. [119]	2008	230,1	15	Moteur diesel		1-4	Distribution spatiale du signal
Université du Michigan/USA	Rao et al. [132]	2011	230,1		Flamme laminaire prémélangée CH ₄ /O ₂		1	Distribution spatiale de concentration absolue
DLR /Allemagne	Lange et al. [134]	2013	230,1	30	Flamme de prémélange CH ₄ /air	1900	5	Distribution spatiale de concentration absolue

Tableau 1.4 – Mesures de CO par PLIF à deux photons. λ_L est la longueur d'onde laser. * $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$.

La détection de CO est importante pour le milieu de l'aéronautique car les émissions de CO doivent répondre aux normes CAEP. Or, on trouve peu d'études paramétriques des effets de la température et de la pression sur les signaux LIF de CO. Par ailleurs, il existe peu d'études sur la modélisation des spectres LIF [124, 135, 136] à deux photons de CO utiles pour exploiter les spectres expérimentaux afin d'en déduire la concentration et la température. Ces codes ne sont pas disponibles gratuitement où commercialement contrairement aux codes de calcul des spectres LIF de NO LIFSIM [137] et LIF-BASE [138].

L'objectif premier de cette thèse est d'établir une base de données des spectres LIF à deux photons en température et en pression, pour permettre de valider le code de calcul des spectres développé en parallèle. Les simulations permettront de prédire les intensités des signaux de fluorescence attendus dans différentes conditions thermodynamiques (T, P) qui n'ont pas pu être étudiées expérimentalement. L'application de l'imagerie LIF de CO a également été testée en fin de thèse sur une flamme de laboratoire dont les conditions sont bien connues.

La structure du manuscrit est la suivante :

Le deuxième chapitre est dédié au développement d'un code de calcul des spectres LIF à deux photons de la molécule CO en fonction de la température, de la pression et des gaz environnants. Ce chapitre est scindé en quatre parties. Une première partie est consacrée à l'étude du spectre électronique de la molécule CO. Dans une deuxième partie, le principe de calcul d'un spectre d'absorption à deux photons est présenté. Dans une troisième partie, les processus de désexcitation (radiative et non radiative) nécessaires à la compréhension du processus LIF sont détaillés. Enfin, une comparaison entre des résultats issus de la littérature et nos simulations est proposée.

Le troisième chapitre est consacré à la description du montage expérimental (laser, cellule haute température et haute pression, systèmes de détection), des conditions de mesures, de la procédure d'acquisition des spectres. Le post-traitement des spectres et les incertitudes de mesures sont détaillés. Des mesures de concentration de CO dans une flamme laminaire de prémélange méthane/air sont présentées. Enfin, nous donnons les limites de détection pour chaque condition de température et de pression.

Le quatrième chapitre présente la comparaison des spectres mesurés et calculés en fonction de la température et de la pression. Dans la première partie, l'effet de la température sur les spectres est étudiée. Une mesure de température en flamme avec son incertitude est également présentée. Dans la deuxième partie, l'effet de la pression sur les spectres est étudié, et nous démontrons que le profil de Voigt n'est pas adapté pour reproduire la forme du spectre d'excitation pour des pressions supérieures à 1 bar à des températures comprises entre 300 et 860 K. Dans la troisième partie, nous explicitons les modifications et les ajustements apportés au code de calcul pour représenter le plus fidèlement possible l'effet de la pression sur les spectres d'excitation. A l'issue de ce chapitre, les domaines de validité du code de calcul des spectres LIF à deux photons de CO sont établis.

Le cinquième chapitre présente une application de la technique PLIF-CO dans une flamme prémélangée méthane/air pour différentes richesses à pression atmosphérique. Dans une première partie, le dispositif expérimental utilisé pour mesurer la répartition spatiale de CO dans la flamme est détaillé (laser, optiques de formation de la nappe laser, systèmes de détection). Dans une deuxième partie, les conditions d'acquisition (intensité laser, richesse, gain de la caméra...) et les procédures de traitement des images sont détaillées. Enfin, les images PLIF-CO sont analysées et la limite de détection de la technique PLIF est estimée pour les conditions considérées.

Enfin, le sixième chapitre conclut sur les principaux résultats issues de cette thèse et entrevoit les perspectives.

MODÉLISATION DES SPECTRES LIF DE CO

Ce deuxième chapitre est consacré d'une part à l'étude de la spectroscopie électronique de la molécule CO, et d'autre part au développement d'un code de calcul des spectres LIF de la molécule CO en fonction des conditions de température, de pression et des gaz environnants. Dans une première partie, une étude du spectre électronique de CO est présentée. Une recherche bibliographique exhaustive a été menée afin de déterminer les transitions électroniques les mieux adaptées à la détection du monoxyde de carbone.

Une deuxième partie est consacrée au calcul d'un spectre d'absorption à deux photons. Nous présentons le calcul des positions et des intensités des raies de rotation puis, l'effet de la température et de la pression sur la forme des raies.

La troisième partie explicite le calcul du signal LIF. Nous présentons l'ensemble des processus de désexcitation radiatifs et non radiatifs intervenant dans le calcul du signal LIF. Nous donnons des estimations du rendement quantique de fluorescence pour différentes conditions thermodynamiques (T, P).

Une dernière partie est dédiée au développement du code de calcul des spectres d'excitation et de fluorescence dispersée de la molécule CO des transitions électroniques que nous avons au préalable sélectionnées. Les spectres simulés sont ensuite confrontés aux spectres théoriques et/ou expérimentaux tirés de la littérature, ce qui constitue la première étape de la validation du code de calcul des spectres LIF.

2.1 Spectre électronique de CO

Les deux principales sources de données spectroscopiques exhaustives du spectre électronique de CO sont :

- l'atlas de Krupenie, *The band spectrum of carbon monoxide* de 1966 [139]. On trouve l'ensemble des constantes spectroscopiques pour la plupart des états électroniques ainsi que les caractéristiques principales des bandes de vibration dans le domaine UV-visible ;
- la thèse d'état de Le Floch, *Etude des couplages rotationnels et spin-orbite dans l'état $A^1\Pi$ de la molécule CO* de 1988 [140]. Cette étude rassemble toutes les données spectroscopiques de plusieurs états électroniques de CO qui s'avèrent plus précises que celles que l'on peut trouver dans l'atlas de Krupenie. Le Floch s'intéresse plus particulièrement aux couplages entre les niveaux d'énergie de l'état $A^1\Pi$ avec les états d'énergie voisins.

Les données de Krupenie et de Le Floch permettent de déterminer les positions spectrales des états électroniques de CO. Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons principalement les données de Le Floch. Pour les amplitudes et les formes des raies, les données sont tirées d'articles plus spécifiques [141–144].

2.1.1 Les niveaux électroniques

Le spectre électronique du monoxyde de carbone s'étend de l'UV lointain au proche infrarouge entre 60 et 860 nm. Il est composé de treize transitions électroniques situées dans le domaine de l'ultraviolet

et de cinq transitions dans le domaine visible-proche IR. Les états électroniques de la molécule CO observés sont représentés sur la figure 2.1 avec leur dégénérescence vibrationnelle selon une courbe de potentiel de Morse (cf. annexe A.2). On distingue des états singulets (multiplicité de spin de 1) et des états triplets (multiplicité de spin de 3). Les états singulets sont : $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$, $I^1\Sigma^-$, $D^1\Delta$, $B^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$ et $E^1\Pi$, avec $X^1\Sigma^+$ l'état fondamental. Les constantes spectroscopiques, la distance internucléaire (r_e), ainsi que la durée de vie radiative associées à ces états sont détaillées dans le tableau 2.1. Les états triplets sont : $a^3\Pi$, $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta_i$, $e^3\Sigma^-$, $b^3\Sigma^+$, $j^3\Sigma^+$ et $c^3\Pi$. Les constantes spectroscopiques de ces états sont données dans le tableau 2.2. Les seuils de dissociation et d'ionisation sont de $89\,592\text{ cm}^{-1}$ et $113\,050\text{ cm}^{-1}$, respectivement.

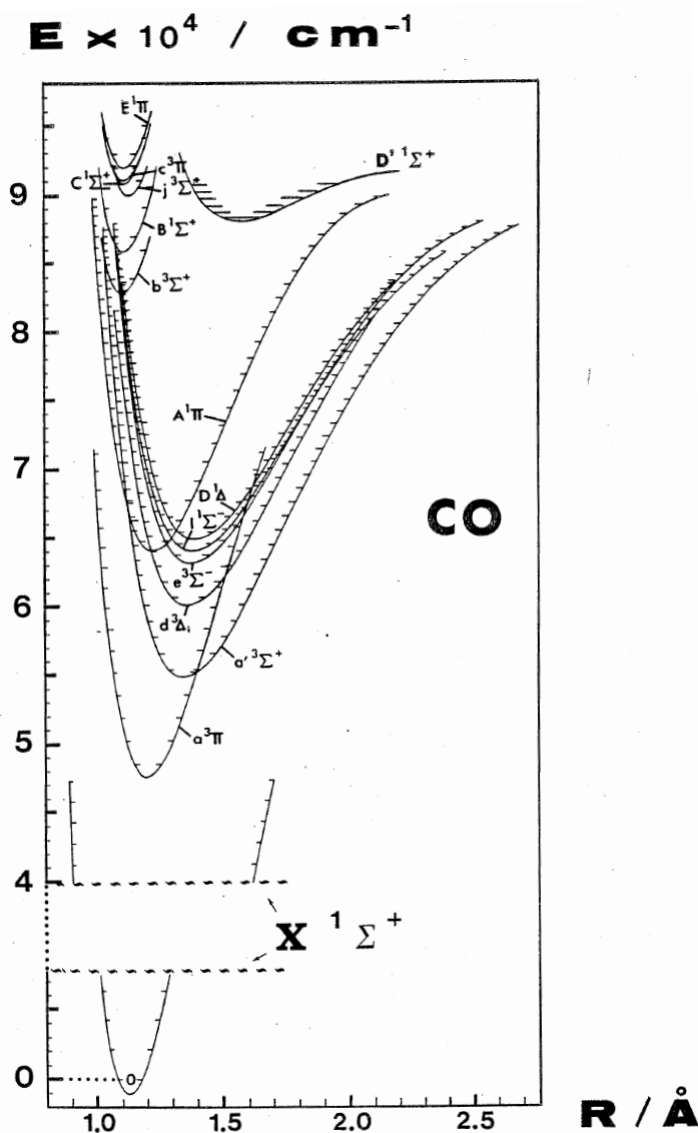


FIGURE 2.1 – Courbes d'énergie potentielle des différents états électroniques de la molécule CO issues de Le Floch [140].

Parmi ces états électroniques, on distingue les états de basses énergies et les états de Rydberg. Les états de basses énergies sont : $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$, $I^1\Sigma^-$, $D^1\Delta$, $a^3\Pi$, $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta_i$ et $e^3\Sigma^-$. Ces états convergent tous vers la limite basse de dissociation ($89\,592\text{ cm}^{-1}$) lorsque la distance internucléaire tend vers l'infini (cf. figure 2.2). Les états de Rydberg de hautes énergies sont $B^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$, $E^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$, $j^3\Sigma^+$ et $c^3\Pi$.

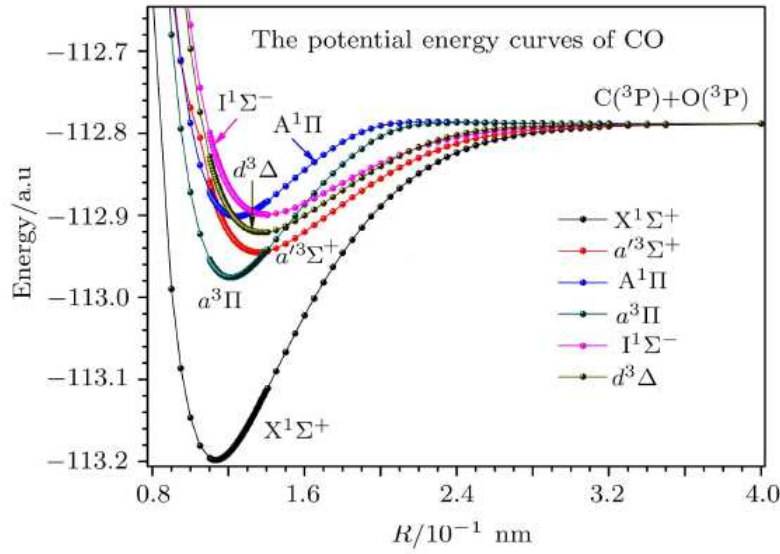


FIGURE 2.2 – Courbes d'énergie potentielle des états électroniques de basses énergies de la molécule CO [145].

Les constantes spectroscopiques de cet état sont données dans le tableau 2.1. La fréquence de vibration (ω_e) est de $2169,81 \text{ cm}^{-1}$ et la constante de rotation (B_e) est de $1,9772 \text{ cm}^{-1}$. Ces données sont issues de [146] et sont considérées comme étant à ce jour les plus fiables et les plus précises. Les principales transitions électroniques depuis l'état $X^1\Sigma^+$ qui ont été observées sont vers l'état $A^1\Pi$ et vers les états de Rydberg : $B^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$ et $E^1\Pi$. Ces transitions singulet-singulet sont régies par les règles de sélections explicitées en annexe A.2.1. Certaines transitions vers des états triplets bien qu'elles soient interdites par le spin (cf.annexe A.2.1) ont également été observées comme : $X^1\Sigma^+ - a^3\Pi$, $X^1\Sigma^+ - a'^3\Sigma^+$, $X^1\Sigma^+ - d^3\Delta_i$.

Le premier état électronique excité est l'état triplet $a^3\Pi$. Les données spectroscopiques de cet état sont répertoriées dans le tableau 2.2. L'état $a^3\Pi$ est accessible depuis l'état $X^1\Sigma^+$ par l'absorption d'un photon à 206 nm (48544 cm^{-1}) qui correspond au centre de la bande de vibration $a(0)-X(0)$. La bande ($a \leftarrow X$) nommée bande de Cameron a été observé en absorption entre $176,56$ et $206,44 \text{ nm}$ [139]. Le spectre d'émission a été observé entre $206,17$ et $258,22 \text{ nm}$ [139] dans lequel les niveaux de vibration $v'=0-12$ sont mis en jeu [140].

Le deuxième état électronique excité est l'état triplet $a'^3\Sigma^+$ qui est un état métastable de longue durée de vie (μs) tout comme les états : $d^3\Delta_i$, $e^3\Sigma^-$. Les données spectroscopiques (tableau 2.2) sont déterminées à partir de l'analyse du spectre électronique de la transition $a'-X$ (d'Hopfield). La transition $d-X$ est observée en absorption entre $123,24$ et $161,75 \text{ nm}$ [139]. Les bandes de vibration ($v'=1-22, v''=0$) sont observées. Elles sont de très faibles intensités (1000 fois moins intenses que les bandes $A-X$) car la transition est interdite par le spin.

L'état $A^1\Pi$ dont l'énergie électronique T_e est de $65074,6 \text{ cm}^{-1}$ est le premier état excité singulet avec une durée de vie radiative de 10 ns . La transition électronique $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ (4^{eme} positif) est la première transition singulet-singulet permise. Les propriétés de cette transition seront détaillées dans le paragraphe suivant. Les figures 2.1 et 2.2 montrent que sa courbe de potentiel croise celles de plusieurs états : $a'^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^-$, $I^1\Sigma^-$ et $D^1\Delta$ qui conduit à des perturbations qui seront décrites dans le paragraphe suivant.

L'état électronique $B^1\Sigma^+$ est le premier état de Rydberg. La transition $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ (Hopfield-Birge) détaillée en dessous ainsi que la transition $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ (Hopfield-Birge) qui met en jeu le deuxième état de Rydberg.

Il existe trois états intermédiaires ($I^1\Sigma^-$, $D^1\Delta$, $b^3\Sigma^+$) qui sont répertoriés dans les tableaux 2.1 et 2.2 mais ne présentent pas d'intérêt pour des mesures de CO car les trois transitions électroniques depuis l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ violent les règles de sélection (cf. annexes A.2.1) et donc sont de faibles intensités.

L'analyse de la structure rotationnelle de la bande $E^1\Pi(v' = 0) - X^1\Sigma^+(v'' = 0)$ entreprise par Le Floch [153] a permis de déterminer avec une bonne précision les constantes de rotation de l'état $E^1\Pi(v' = 0)$. Les analyses des structures rotationnelles des deux bandes E(0)-X(0) et E(1)-X(0) mesurées par la technique REMPI par A.Vient [154] et Baker et al. [155] ont permis de déterminer les constantes de rotation pour les états $E^1\Pi(v' = 0, 1)$.

Etat	T_e (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	B_e (cm ⁻¹)	α_e (cm ⁻¹)	r_e (Å)	réf.	τ (ns)
$X^1\Sigma^+$	0	2169,81	15,164	1,9772	0,01896	1,1283	[146]	
$A^1\Pi$	65074,6	1515,61	17,2505	1,6116	0,02229	1,2352	[139]	10 [140]
$I^1\Sigma^-$	65086,6	1090,0	10,1	1,2688	0,017	1,392	[147]	
$D^1\Delta$	66185	1094	10,2	1,257	0,017	1,416	[147]	
$B^1\Sigma^+$	86926,9	2161,75	39,84	1,9613	0,0262	1,1197	[146]	29,8 [149]
$C^1\Sigma^+$	91914	2182	17,7	1,9657	0,020	1,122	[140]	1,48 [150]
$E^1\Pi$	92906	2230	39	1,976	0,026	1,115	[140]	6,48-5,86 [150]

Tableau 2.1 – Constantes spectroscopiques et durées de vie radiative des états électroniques singulets de la molécule CO.

Etat	T_e (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	B_e (cm ⁻¹)	α_e (cm ⁻¹)	r_e (Å)	réf.	τ
$a^3\Pi$	48687,40	1743,55	14,47	1,6911	0,0195	1,2058	[139]	86 ns [139]
$a'^3\Sigma^+$	55822,92	1230,651	11,013	1,3453	0,01872	1,3519	[139]	7-10 μ s [151]
$d^3\Delta_i$	61154,06	1152,58	7,28	1,3099	0,01677	1,3700	[139]	7,3-2,94 μ s [151]
$e^3\Sigma^-$	64236,32	1113,67	9,596	1,2848	0,0181	1,3834	[139]	3,66 μ s [152]
$b^3\Sigma^+$	83798	2188		1,986	0,042	1,11 3	[139]	56 ns [151]
$j^3\Sigma^+$	90975	2196	15	1,889	0,02	1,141	[148]	
$c^3\Pi$	92053			1,961		1,12	[140]	16 ns [151]

Tableau 2.2 – Constantes spectroscopiques et durées de vie radiatives des états électroniques triplets de la molécule CO.

La section suivante est dédiée aux trois premières transitions électroniques singulet-singulet : A-X, B-X et C-X d'énergie respectives de 65074,6 cm⁻¹, 86926,9 cm⁻¹ et 91914 cm⁻¹.

2.1.2 Les transitions électroniques

La transition $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ (Le 4^e positif)

La transition A-X a fait l'objet de nombreuses publications concernant l'analyse de sa structure de vibration-rotation [156–158], et son utilisation pour développer une source laser autour de 200

nm [159, 160]. Elles ont été détectées en absorption entre 170 et 180 nm dans le spectre VUV du soleil par Porter et al. [161]. En émission, les bandes de vibration sont observées dans le spectre solaire [162], dans le spectre de la géante rouge Arcturus [163] et dans la queue des comètes [164]. Jordan et al. [165] ont déduit de l'intensité des raies mesurées dans les taches solaires la concentration de CO.

Le spectre en absorption à un photon est observé entre 111 et 154 nm [166] avec les bandes vibroniques ($v'=0-23, v''=0$). Le spectre d'absorption à deux photons entre 308,63 et 260,16 nm a été observé par Berheim et al. [167] à température ambiante dans une cellule de CO pur pour des pressions comprises entre 0,13 et 66 mbar. Il est composé de dix bandes de vibration : (0,0), (1,0), (2,0), (3,0), (4,0), (5,0), (6,0), (7,0), (8,0), (9,0). Le spectre d'émission A-X est observé entre 130 et 205 nm, suite à l'excitation de CO par un faisceau d'électrons (d'énergie 100 eV) par Beegle et al. [168]. Le spectre d'émission est composé de 86 bandes vibroniques faisant intervenir les niveaux vibrationnels $v'=0-12, 15$ et $v''=0-12$. Cette étude a permis de déterminer les sections efficaces d'émission et d'absorption des bandes vibroniques observées. Les positions des raies de rotation des bandes de vibration ($v'=0-5, v''=0$) ont été mesurées par Du Plessis [169] pour les isotopes : $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ et $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$.

La première détection de CO en flamme via la transition A-X a été réalisée par Sullivan et Crosley [112] en 1982. Dans cette étude, la bande (3,0) est excitée par deux photons laser à 290 nm et la fluorescence subséquente de la bande A-X(3,9) est mesurée à 197 nm dans l'UV lointain. Une limite de détection de 5000 ppm dans les flammes CO/O₂, CO/air et méthane/air à 1 bar est obtenue. En 2010, Mosburger et Sick [113] ont montré l'intérêt potentiel d'utiliser les bandes de vibration A(4)-X(0) et A(5)-X(0) pour mesurer la concentration de CO dans une flamme méthane/air à 1 bar avec la bande A(4)-X(0) située à 283,7 nm qui présente l'intérêt de coïncider avec la bande $A^2\Sigma^+(v'=1) - X^2\Pi(v'=0)$ du radical OH. L'étude de Mosburger et Sick sera détaillée par la suite. La molécule CO est excitée depuis son état fondamental $X^1\Sigma^+(v''=0)$ vers l'état $A^1\Pi(v'=4)$ par l'absorption de deux photons à 283,7 nm. La fluorescence est détectée sur les bandes $A^1\Pi(v'=4) - X^1\Sigma^+(v''=11-14)$ situées entre 200 et 240 nm (cf. figure 2.3).

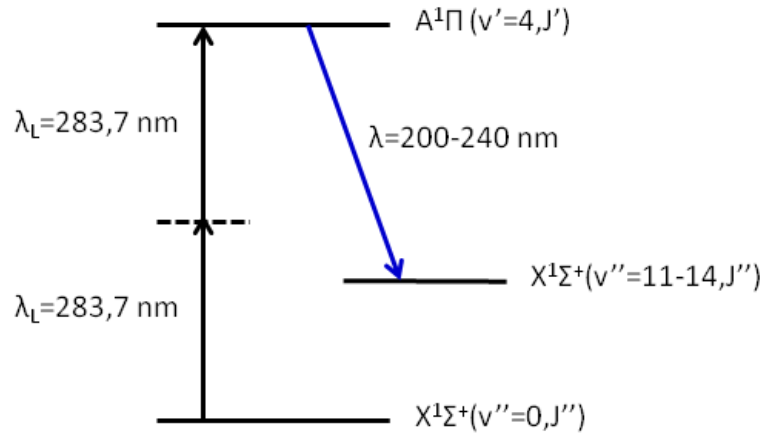


FIGURE 2.3 – Schéma des transitions électroniques mises en jeu dans le processus LIF à deux photons de la transition électronique A-X de CO utilisée par Mosburger et Sick [113]. Les pointillés désignent un état virtuel relais du processus à deux photons (cf. annexe 2.2.2).

La section efficace d'absorption à deux photons qui représente la probabilité qu'a une molécule d'absorber deux photons simultanément n'est pas connue pour A-X. A défaut, le tableau 2.3 compare les valeurs des sections efficaces d'absorption à un photon (σ_0) issues de [170], pour les principales bandes de vibration A($v'=0-5$)-X($v''=0$). La section efficace d'absorption à un photon de la bande A(5)-X(0) est 16 % moins importante que celle de la bande A(4)-X(0).

Bande de vibration	A(0)-X(0)	A(1)-X(0)	A(2)-X(0)	A(3)-X(0)	A(4)-X(0)	A(5)-X(0)
$\sigma_0 \times 10^{-18}$ (cm ²)	56,2	87	92	80	70	59
λ_{vide} (nm)	154,43	150,96	147,74	144,73	141,89	139,25

Tableau 2.3 – Sections efficaces d’absorption à un photon des principales bandes de vibration de la transition A-X de CO [170] et positions des têtes de bande de CO [139].

Les positions des têtes de bandes et les coefficients d’Einstein d’émission $A_{v',v''}$ des bandes de fluorescence détectées par Mosburger et Sick sont donnés dans le tableau 2.4. Les deux bandes de fluorescence les plus intenses sont A(4)-X(11) et A(5)-X(11) .

$v' \backslash v''$	11	12	13	14	15
4	206,77 $7,584 \times 10^5$	215,02 $2,221 \times 10^5$	223,83 $5,731 \times 10^4$	233,25 $6,831 \times 10^3$	
5	201,18 $1,100 \times 10^6$	208,99 $8,438 \times 10^5$	217,30 $3,221 \times 10^5$	226,17 $9,842 \times 10^4$	235,65 $1,923 \times 10^5$

Tableau 2.4 – Positions des têtes de bandes (nm) [139] et coefficients d’Einstein d’émission $A_{v',v''}$ (s⁻¹) [171] des bandes de vibration de CO détectées par Mosburger et Sick [113].

Décrivons ici plus en détails, l’étude LIF à deux photons de CO en flamme réalisée par Mosburger et Sick [113].

L’excitation laser à deux photons est produite au moyen d’un laser à colorant pompé par un laser Nd :YAG impulsif doublé en fréquence (532 nm). La cadence est de 10 Hz. Le laser à colorant est doublé en fréquence afin de générer une longueur d’onde laser autour de 280 nm. Le laser opère avec le colorant Rh590 pour l’excitation laser à 280 nm et la Fluorescein 548 pour l’excitation laser à 278 nm. L’énergie du laser UV est de 10 mJ par impulsion. La durée de l’impulsion laser est de 5 ns. Le faisceau laser est focalisé au centre soit d’une cellule de mesure ou dans une flamme méthane/air de type bec-Bunsen. Au point focal, le diamètre du faisceau laser est de 140 μ m, ce qui correspond à une intensité laser de 13 GW.cm⁻². La cellule de mesure est remplie d’un mélange CO/N₂ avec une fraction molaire de 2 % ou 7,5 % de CO, à 300 K et 1 bar. La fluorescence est collectée perpendiculairement à l’axe laser est filtrée entre 201,18 et 235,65 nm au moyen d’un système de quatre miroirs en chevron avec une transmission maximale de 50 % à 225 nm et 50 nm de large. Cette solution a été choisie car il est effectivement très difficile d’obtenir des filtres interférentiels de très bonne transmission dans cette gamme de longueurs d’onde. A titre indicatif, la transmission d’un filtre Corion centré à 228 nm est de 20 % environ. La courbe de transmission du filtre et les coefficients d’Einstein associés aux bandes sont présentés en figure 2.4. La fluorescence est imagée sur une caméra CCD intensifiée équipée d’une lentille achromatique de focale 100 mm et d’ouverture f/2. Après intensification, le signal de fluorescence est détecté par une caméra CCD. Pour l’excitation laser à un photon du radical OH en flamme à 283,7 nm, qui correspond à la transition $A^2\Sigma^+(v' = 1) - X^2\Pi(v'' = 0)$, le faisceau laser est cette fois non focalisé (diamètre de 2 mm) afin de ne pas saturer la transition. La fluorescence de OH est détectée via la bande $A^2\Sigma^+(v' = 1) \rightarrow X^2\Pi(v'' = 1)$ à 308 nm.

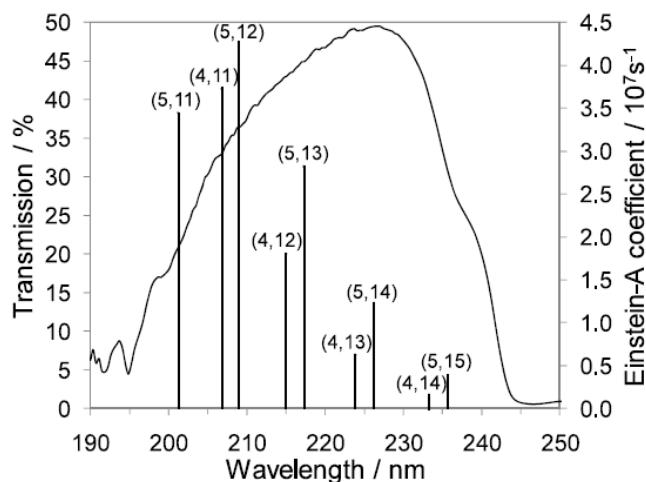


FIGURE 2.4 – Courbe de transmission du système de quatre miroirs en chevron et distribution des coefficients d'Einstein d'émission des bandes A(4)-X(v'') et A(5)-X(v'') de CO représentés par des pics de Dirac [113]. Erratum : l'unité des coefficients d'Einstein est de 10^5 s^{-1} et non pas de 10^7 s^{-1} .

Pour enregistrer un spectre d'excitation, la longueur d'onde laser est balayée par pas de 1 pm. A chaque pas, 200 tirs laser sont moyennés. La figure 2.5 présente la distribution spatiale du signal LIF en fonction de la longueur d'onde d'excitation sur une distance de 10 mm. Le spectre est ensuite reconstruit en moyennant le signal LIF sur une ligne de 10 mm de part et d'autre du point focal pour chaque longueur d'onde d'excitation laser.

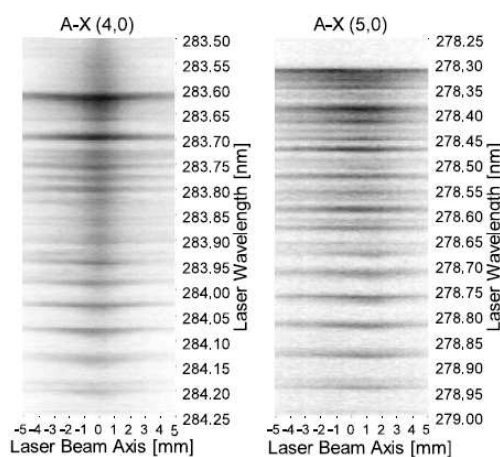


FIGURE 2.5 – Distribution spatiale des signaux LIF-CO des bandes A(4)-X(0) et A(5)-X(0) de CO en fonction de la longueur d'onde d'excitation laser [113].

La figure 2.6 présente les spectres de la bande A(5)-X(0) enregistrés dans la cellule pour des fractions molaires de 2 et 7,5 % de CO dans N_2 à 300 K et 1 bar et dans la flamme méthane/air. Les raies de rotation des branches S, R, Q, P et O sont résolues pour des niveaux de rotation J compris entre 0 et 26 (cf. annexe A.2.1). Pour une fraction molaire de CO égale à 7,5 %, le rapport signal sur bruit est de 20 pour un spectre moyenné sur 200 tirs. Avec 2 % de CO, le signal est 3,75 fois plus faible et le rapport signal sur bruit est de 5,3. Le troisième spectre est enregistré dans le cône de la flamme (moyenné sur 200 tirs). La fraction molaire de CO est estimée approximativement à 6 %. En flamme, la structure de rotation est encore observée. Le signal est typiquement divisé par un facteur 15 par rapport à celui mesuré en cuve à 300 K, 1 bar pour 7,5 % de CO en raison de la forte augmentation de la température (2000 K). En considérant le niveau de signal et le bruit de ces mesures, et en estimant que le signal n'est plus détectable s'il est divisé par deux, on obtient une limite de détection de 3750 ppm à 300 K et

1 bar pour une moyenne de 200 tirs. La limite de détection n'est plus que de 1,25 % (fraction molaire) sur un tir laser (rapport S/B est donné de 6). Enfin, en flamme, la limite de détection sur 200 tirs est estimée à 3 % (fraction molaire).

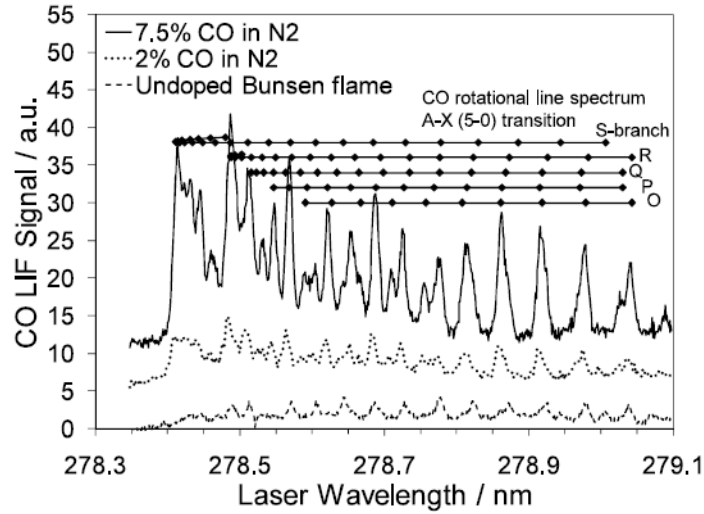


FIGURE 2.6 – Spectres d'excitation laser à deux photons de la transition A(5)-X(0) de CO obtenus dans une cellule remplie d'un mélange gazeux CO/N₂ à 300 K et 1 bar et dans une flamme de bec Bunsen [113]. $I_L=13 \text{ GW.cm}^{-2}$, détection de la fluorescence entre 200 et 250 nm.

La figure 2.7 montre le spectre d'excitation de la bande A(4)-X(0) observé pour une fraction molaire de CO de 7,5 % dans une atmosphère de N₂ à 300 K et 1 bar. La longueur d'onde laser est variée de 283 à 284,6 nm. La structure rotationnelle de la bande de vibration A(4)-X(0) de CO est observée entre 283,6 et 284,6 nm. Elle est composée des branches S ($\Delta J=2$), R ($\Delta J=1$), Q ($\Delta J=0$), P ($\Delta J=-1$) et O ($\Delta J=-2$). Le signal LIF est maximum au niveau des deux têtes de branches S et R à 283,71 nm et 283,8 nm, respectivement où la densité de raies de rotation due au retournement de branche est importante.

Le spectre d'excitation laser à deux photons de la bande $a^1\Pi_g(1) - X^1\Sigma_g^+(0)$ de N₂ est également observé entre 283,0 et 283,6 nm. La structure rotationnelle et les têtes de branches S et R sont similaires au spectre de CO. L'état $a^1\Pi_g$ de N₂ est un état métastable avec une durée de vie radiative de 0,12 ms [172]. Compte-tenu de cette longue durée de vie, la fluorescence directe de N₂ ne peut pas être observée. Or les états $a(v'=1)$ de N₂ et A($v'=4$) de CO sont très proches en énergie avec $70617,40 \text{ cm}^{-1}$ [172] et $70467,5282 \text{ cm}^{-1}$ [140], respectivement. Cela implique que l'état excité $a(1)$ de N₂ relaxe par collisions vers l'état $A^1\Pi(v'=4)$ de CO comme cela est illustré sur la figure 2.8. En conséquence, on observe la fluorescence indirecte de CO. Ce processus de transfert d'énergie collisionnel entre ces deux états électronique de N₂ et CO est décrit par Golde et al. [173].

Le spectre A(4)-X(0) de CO est surimposé sur un continuum intense qui s'étale de 283,6 à 284,4 nm (figure 2.7). L'origine de ce continuum n'est pas attribuée par Mosburger et Sick [113]. Néanmoins, nous l'avons attribué à la molécule N₂ car ce même continuum est observé sur le spectre REMPI par Adams et al. [174] dans un jet de N₂ pur à 700 K. Le processus REMPI passe par l'excitation laser à deux photons de la bande de Lyman–Birge–Hopfield ($a^1\Pi_g(1)-X^1\Sigma_g^+(0)$), et la détection de la fluorescence de l'ion N₂⁺ à 391 nm. La présence de ce continuum dû à N₂ qui interfère avec le spectre A(4)-X(0) de CO ne permet pas de quantifier proprement le signal LIF de CO car il dépend de la composition en N₂ du milieu sondé. Malgré cet inconvénient, la transition A(4)-X(0) offre un intérêt notable en combustion car les raies de rotation de CO coïncident avec des raies de rotation de OH (transition $A^2\Sigma^+(v'=1) - X^2\Pi(v''=0)$).

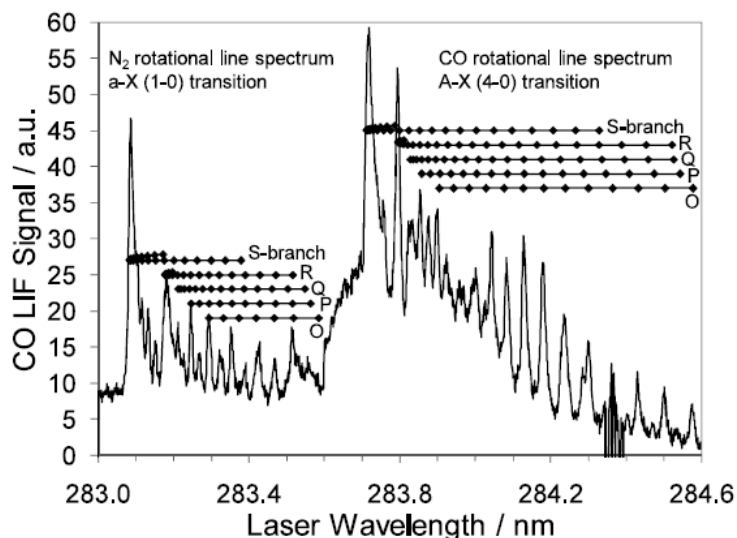


FIGURE 2.7 – Spectres d’excitation à deux photons de la fluorescence des molécules CO et N_2 enregistrés pour une fraction molaire de 7,5 % dans une atmosphère de N_2 à 300 K et 1 bar [113]. $I_L=13 \text{ GW.cm}^{-2}$, détection de la fluorescence entre 200 et 250 nm.

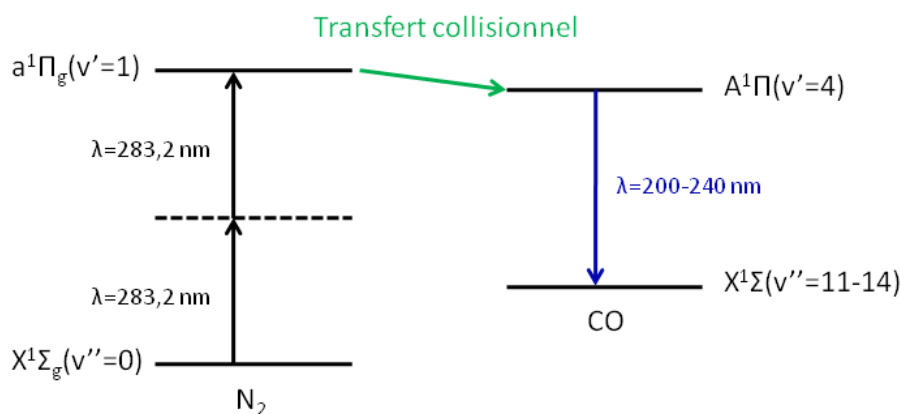


FIGURE 2.8 – Processus de transfert d’énergie par collisions de l’état métastable $a^1\Pi_g(v' = 1)$ de N_2 vers l’état $A^1\Pi(v' = 4)$ de CO.

La figure 2.9 superpose le spectre d’excitation de CO (7,5 % de CO/ N_2 à 300 K et 1 bar) avec le spectre du radical OH qui est enregistré en flamme dans la zone des gaz brûlés. L’examen de la figure 2.9 permet de déduire les deux longueurs d’onde (données dans le vide) utiles pour mesurer simultanément OH et CO en flamme : 283,715 nm et 283,8 nm. Ces longueurs d’onde correspondent respectivement aux recouvrements entre :

- la tête de branche S de CO et la raie $Q_2(7)$ de OH ;
- la tête de branche R de CO et la raie $P_2(3)$ de OH.

Cependant, le rapport des intensités des raies communes de CO et OH peut fortement varier dans les conditions de flamme à haute température et à haute pression à cause des écarts plus ou moins importants entre les concentrations de CO et de OH. Autrement dit, le dosage simultané de CO et OH dans des milieux en combustion via ces transitions rovibroniques n’est pas encore démontré comme étant vraiment fiable. Un autre aspect à considérer est l’intensité laser à utiliser pour exciter efficacement à deux photons la molécule CO. Dans cette étude, l’intensité laser est de 13 GW.cm^{-2} , ce qui est très supérieur au seuil de saturation quasi-totale (90 %) de la transition de OH égal à $0,06 \text{ GW.cm}^{-2}$ en flamme ($T=1800 \text{ K}$) à 1 bar [175]. Ce seuil a été estimé pour :

- une excitation classique de la raie $Q_1(5)$ de OH ;

- la désexcitation par quenching est de $6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ($T=1800 \text{ K}$, $P=1 \text{ bar}$);
- le taux d'absorption est de $0,1 \text{ s}^{-1}$;
- un recouvrement entre la raie moléculaire et la raie laser de 1;
- une excitation laser en nappe de dimensions $50 \text{ mm} \times 300 \mu\text{m}$;
- une durée d'impulsion laser de 15 ns.

Avec l'intensité laser de 13 GW.cm^{-2} utilisée par Mosburger et Sick [113], il est évident que la LIF-OH serait en régime saturé.

Enfin, les raies de CO et OH se chevauchent avec les spectres large bande des traceurs fluorescents utilisés en combustion tels que l'acétone et le 3-pentanone pour tracer le carburant avant inflammation [176]. La fluorescence des molécules CO, OH et des traceurs est suffisamment séparée pour pouvoir réaliser une détection multi-espèces sans interférences. La détection s'effectue respectivement de 200 à 240 nm, autour de 310 nm et de 330 à 550 nm. On notera que l'excitation simultanée de CO, OH et des cétones permettrait d'avoir une information sur les distributions spatiales de carburant (LIF-cétone), du front de flamme (LIF-OH) et des polluants (LIF-CO) dans une flammes. Cette formation simultanée permettrait une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques de la combustion.

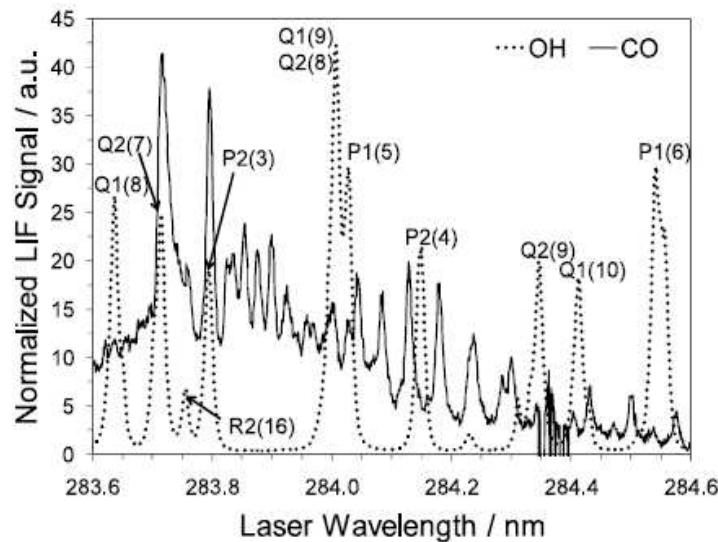


FIGURE 2.9 – Superposition du spectre de rotation de la bande A(4)-X(0) de CO avec le spectre de rotation de la bande A(1)-X(0) de OH. Le spectre d'excitation de CO est mesuré pour une fraction molaire de 7,5 % de CO dans une atmosphère de N_2 à 300 K, 1 bar. Le spectre d'excitation de OH est mesuré dans une flamme de méthane/air à 1 bar [113].

Les états électroniques mis en jeu

Dans la suite de ce paragraphe, nous donnons les constantes spectroscopiques associées aux états électroniques $X^1\Sigma^+$ et $A^1\Pi$ qui sont jugées les plus précises et les plus fiables à l'issue de l'étude bibliographique. Ce sont ces constantes spectroscopiques qui sont utilisées pour le calcul des spectres.

L'état $X^1\Sigma^+$

Les constantes spectroscopiques de rotation dans l'état fondamental $X^1\Sigma^+(v=0)$ sont issues des études de Nolt et al. [177] et de Varberg et al. [178]. Elles sont répertoriées dans le tableau 2.5. On note, un très bon accord entre les constantes de rotation B_0 et de distorsion centrifuge D_0 obtenues par les deux auteurs. L'écart sur le terme d'ordre 3 (H_0) est de 2 % entre les deux études. Ce terme devient non négligeable à partir de $J=35$. Varberg et al. ont également déterminé la constante qui permet de

prendre en compte la correction sur l'énergie de rotation à l'ordre 4 (L_0) (cf. annexe A.2). Cependant, ce terme peut être négligé pour les niveaux de rotation mis en jeu dans les spectres LIF. Les énergies de rotation sont calculées à partir des constantes spectroscopiques de Varberg [178] et de l'expression de l'énergie de rotation donnée en annexe A.2 (équation (A.7)). Les valeurs des énergies ainsi calculées sont données en annexe C.1 pour des niveaux de rotation compris entre $J=0$ et $J=65$.

	Nolt et al. [177]	Varberg et al. [178]
B_0	1,9225	1,9225
$D_0 \times 10^6$	6,1211	6,1211
$H_0 \times 10^{12}$	5,7740	5,7536
$L_0 \times 10^{17}$		1,0340

Tableau 2.5 – Constantes spectroscopiques (en cm^{-1}) de l'état $X^1\Sigma^+(v = 0)$ de CO avec $T_0 = \frac{\omega_e}{2} = 1084,9 \text{ cm}^{-1}$ avec ω_e l'énergie de vibration de l'état fondamental.

L'état $A^1\Pi$

Les constantes spectroscopiques permettant de calculer l'énergie des niveaux de vibration-rotation de $v=0$ à 4 sont répertoriées dans le tableau 2.6. Elles sont issues de la thèse d'état de Le Floch [140]. En plus des constantes de rotation B_v , D_v , H_v , on doit tenir compte de la constante q de dédoublement- A des niveaux de rotation (cf. annexe A.2). Les constantes spectroscopiques sont obtenues à partir de l'analyse de la structure de rotation des bandes de vibration (0,0); (1,0); (2,0); (3,0); et (4,0) avec $J_{max}=75, 70, 67, 45$ et 46, respectivement.

v'	0	1	2	3	4
$T_{v'}$	64748,1333	66230,3506	67677,5003	69089,9702	70467,5285
$B_{v'}$	1,604147	1,581374	1,558362	1,535046	1,511619
$D_{v'} \times 10^6$	7,351	7,462	7,584	7,700	7,879
$H_{v'} \times 10^{11}$	-1,08	-1,37	-1,37		
$q \times 10^5$	2,3	-2,85		-1,44	-2,61
J_{max}	75	70	67	45	46

Tableau 2.6 – Constantes spectroscopiques (en cm^{-1}) de l'état électronique $A^1\Pi$ de CO issues de [140], en considérant l'état $X^1\Sigma^+(v = 0, J = 0)$ comme origine des énergies. J_{max} représente le dernier niveau de rotation observé dans un état de vibration donné [140].

Compte-tenu des constantes de dédoublement q qui sont faibles (tableau 2.6), le dédoublement- A peut a priori être négligé, même pour des niveaux de rotation élevés. En effet, dans l'état $A^1\Pi(v=4, J=44)$, les niveaux de rotation e et f sont séparés d'environ $0,052 \text{ cm}^{-1}$. Cependant, la présence d'états électroniques voisins entraîne des croisements pouvant conduire à des interactions, de type spin-orbite ou spin-rotation. Ces perturbations étudiées par Le Floch [140] peuvent engendrer un dédoublement- A plus important pouvant atteindre quelques cm^{-1} . Afin de mettre en évidence ces perturbations, il faut représenter la différence d'énergie entre l'état e et f en fonction du nombre quantique de rotation J . La figure 2.10 illustre le dédoublement- A de l'état $A^1\Pi(v = 4)$. Pour le niveau de rotation $J=23$, le dédoublement- A d'environ $0,6 \text{ cm}^{-1}$ est dû à l'interaction rotation-orbite avec l'état $I^1\Sigma^-(v=6)$. Le dédoublement- A du niveau de rotation $J = 44$ de $0,62 \text{ cm}^{-1}$ est quant à lui dû à l'interaction spin-orbite avec l'état $a^3\Sigma^+(v = 11)$. Le plus fort dédoublement- A est observé pour $J=37$, il est de $3,62 \text{ cm}^{-1}$. Celui-ci est imputé à l'interaction avec l'état électronique $e^3\Sigma^+(v=7)$. Ces perturbations sur le dédoublement- A des états de rotation sont également déterminées pour les autres états de vibration $v=0,1,2$ et 3 (cf. figure B.1) et seront prises en compte dans le code de calcul des spectres LIF de CO.

Les énergies de rotation issues de Le Floch [140] sont données en annexe C.2.

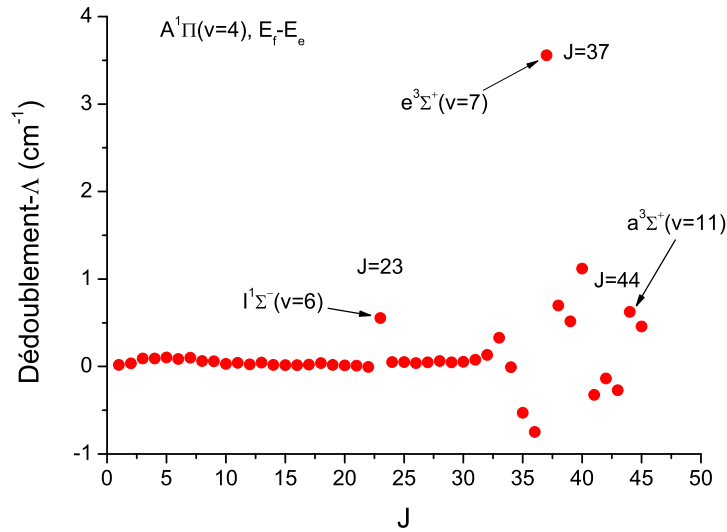


FIGURE 2.10 – Dédoublé-A de CO en fonction du nombre quantique J dans l'état $A^1\Pi$ ($v = 4$) [140].

La durée de vie radiative de l'état $A^1\Pi$ dépend du niveau de vibration. La variation de la durée de vie avec le nombre quantique de vibration ($v'=0$ à 7) est observée et calculée par Field et al. [179]. Les durées de vie sont données dans le tableau 2.7. Un bon accord est obtenu entre l'expérience et le calcul. La durée de vie décroît de 10 à 9 ns avec l'augmentation du nombre quantique de vibration. De plus, Girard et al. [180] ont mis en évidence la forte dépendance de la durée de vie radiative avec le nombre quantique de rotation J pour l'état $v'=0$. Cette dépendance est liée aux interactions entre l'état $A^1\Pi$ et les états singulets et triplets d'énergies voisines de plus longue durée de vie : $a^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$, $I^1\Sigma^-$. L'état $A^1\Pi$ peut prendre un pourcentage de caractère des états électroniques voisins, ce qui a pour conséquence d'allonger la durée de vie radiative. En d'autres termes, l'état $A^1\Pi$ peut acquérir certaines propriétés des états voisins. Dans cette étude, les durées de vie des niveaux J sont mesurées à partir de la décroissance temporelle du signal de fluorescence à basse pression (0,24 mbar). Les durées de vie des composantes dédoublées A , e , et f sont mesurées à partir des branches S,O et P, respectivement. Les durées de vie radiatives mesurées [180] et calculées [181] dans l'état $A^1\Pi(v = 0)$ sont présentées sur la figure 2.11. La majorité des niveaux de rotation a une durée de vie comprise entre 10 et 12 ns. Des durées de vie radiatives supérieures sont mesurées pour $J=9, 10, 16, 17$ et 25 pour les niveaux e et pour $J=11, 12, 13$ et 25 pour les niveaux f . La dépendance rotationnelle pour des niveaux de vibration $v>0$ n'est pas connue. Par contre, les pourcentages de caractère des niveaux de vibration $v=1-4$ sont donnés par Le Floch et Rostas [181]. Ainsi, pour le niveau de vibration $v=4$ qui est perturbé par l'état $a^3\Sigma^+(v = 14)$, les pourcentages de caractère sont faibles (environ 3 %) pour J compris entre 1 et 10. Par conséquent, nous pouvons considérer une durée de vie radiative constante et égale à 9,5 ns pour $v=4$.

v'	τ_{obs} en ns	τ_{calc} en ns
0	$10,8 \pm 0,1$	10,1
1	$10,45 \pm 0,1$	9,87
2	$9,75 \pm 0,1$	9,73
3	$9,6 \pm 0,1$	9,55
4	$9,5 \pm 0,1$	9,40
5	$9,2 \pm 0,1$	9,22
6	$10,85 \pm 0,1$	9,13
7	$8,95 \pm 0,1$	9,05

Tableau 2.7 – Durées de vie radiative observées et calculées pour les niveaux de vibration $v=0$ à 7 de l'état $A^1\Pi(v' = 0 - 7)$ de CO [179].

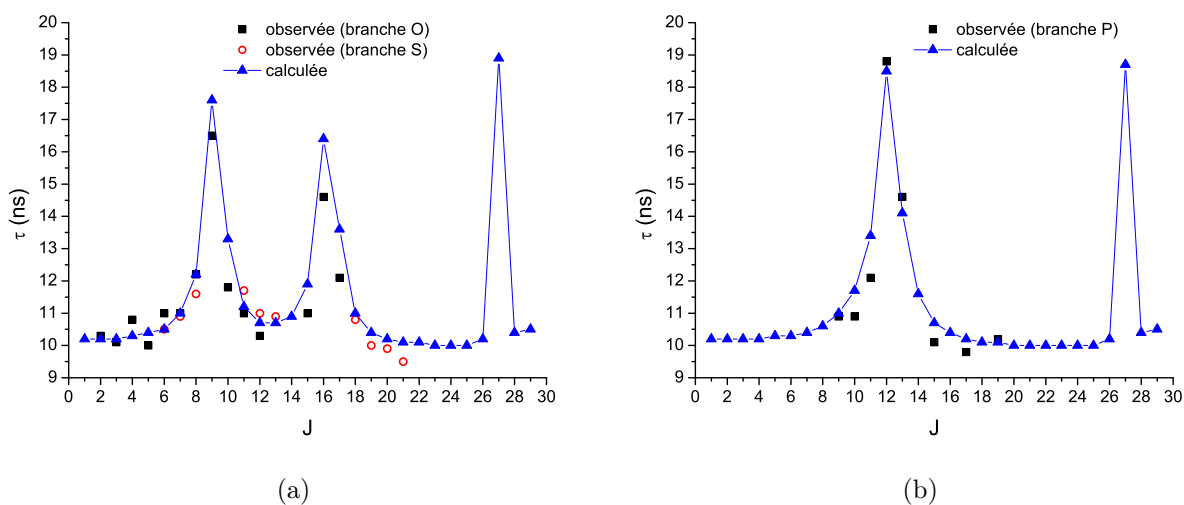


FIGURE 2.11 – Durée de vie de l'état $A^1\Pi(v' = 0)$ de CO en fonction du nombre quantique de rotation J [180, 181] et de la parité e (a) et de la parité f (b).

La transition $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ (système Hopfield-Birge)

En 1987, Eidelsberg et al. [146] ont observé en absorption les bandes de vibration (0,0), (1,0) et (2,0) situées respectivement à 115,05, 112,36 et 109,90 nm. Plus récemment en 2005, Baker et al. [185] rapportent la première observation des bandes (3,0) à 107,768 nm, (4,0) à 105,597 nm et (5,0) à 103,04 nm.

En absorption à deux photons, Tjossem et Smyth [187] ont observé les bandes (0,0) et (1,1) respectivement à 230,1 et 230,26 nm dans une flamme à 1500 K et 1 bar. La structure vibrationnelle a également été observée par spectroscopie d'émission entre 112,36 et 121 nm [146]. Les positions spectrales des bandes de vibration de la transition B-X aussi bien observées en absorption qu'en émission sont répertoriées dans le tableau 2.8.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3
0	115,05 ^{a,b} [146]	117,96 ^b [146]	120,98 ^b [146]	
1	112,36 ^{a,b} [146]	115,13 ^b [146]	118,01 ^b [146]	121,00 ^b [146]
2	109,90 ^{a,b} [146]			
3	107,77 ^a [185]			
4	105,60 ^a [185]			
5	103,04 ^a [185]			

Tableau 2.8 – Positions des centres des bandes de vibration de la transition électronique B-X de CO (longueur d'onde donnée dans le vide en nm). a désigne les bandes de vibration observées en absorption et b les bandes de vibration en émission.

La transition B-X est couramment utilisée pour mesurer la concentration de CO dans des flammes [116, 124, 133, 186]. C'est en 1982, qu'Aldèn et al. [186] démontrent pour la première fois la faisabilité de détecter CO dans une flamme méthane/air à partir de la transition B-X par LIF à deux photons. En 2007, Richter et al [133] rapportent l'utilisation de la transition B-X pour mesurer la répartition spatiale de la densité de CO dans un cylindre d'un moteur automobile par imagerie PLIF.

Les niveaux électroniques mis en jeu pour mesurer la concentration de CO par LIF à deux photons sont détaillés en figure 2.12. Le monoxyde de carbone est excité depuis son état fondamental ($X^1\Sigma^+(v'' = 0, J'')$) vers l'état excité ($B^1\Sigma^+(v' = 0, J')$) par absorption de deux photons à 230,1 nm (longueur d'onde vide). L'absorption d'un troisième photon à 230,1 nm engendre la formation de l'ion CO^+ dans son état fondamental ($X^2\Sigma^+(v'' = 1)$), qui permet de détecter CO aussi par REMPI [187–189].

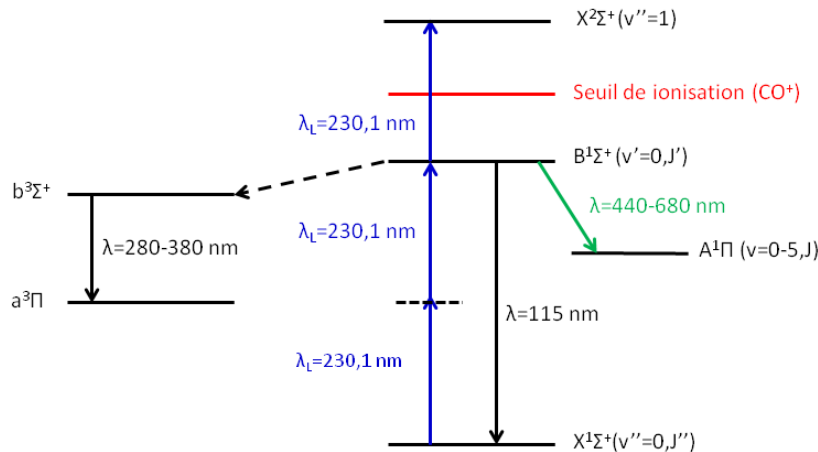


FIGURE 2.12 – Schéma des transitions électroniques mises en jeu dans le processus LIF à deux photons de la transition électronique B-X de CO. Les pointillés désignent un état virtuel relais du processus à 2 photons.

La section efficace d'absorption à deux photons ($\sigma_0^{(2)}$) de la transition B-X mesurée par Di Rosa et Farrow [190] est de $1,5 + 0,7/-0,2 \times 10^{-35} \text{ cm}^4$. Dans cette étude, les auteurs comparent leur valeur aux mesures d'absorption réalisées par Tiee et al. [191] et Bergström et al. [192]. On note des écarts de 1 à 3 ordres de grandeur sur la valeur de la section efficace d'absorption à deux photons à savoir $5 \times 10^{-37} \text{ cm}^4$ pour Tiee [191] et $5 \times 10^{-34} \text{ cm}^4$ pour Bergström [192]. Ces valeurs seront comparées à nos mesures en absorption présentées au chapitre 3. Le tableau 2.9 compare les sections efficaces d'absorption de la transition B(0)-X(0) à un et deux photons de CO. Le processus d'absorption à deux photons est

évidemment moins efficace qu'une section efficace d'absorption à un photon, typiquement 10^{-18} cm² à un photon contre 10^{-35} cm⁴ à deux photons. Pour compenser cette faible efficacité d'absorption, on a recours à des fortes intensités laser comprises entre 0,1 et 1 GW.cm⁻². A titre indicatif, la section efficace d'absorption de CO est comparée à celle de l'atome d'oxygène dans le tableau 2.9. On remarque que le processus d'excitation à deux photons de la molécule CO est approximativement aussi efficace que celui de l'atome d'oxygène où $\sigma_0^{(2)} = 2,66 \pm 0,8 \times 10^{-35}$ cm⁴ [193].

Molécule/atome	transition	σ_0
CO	B(0)-X(0) à 115,15 nm (1 photon)	$13,3 \times 10^{-18}$ cm ² [170]
	B(0)-X(0) à 230,1 nm (2 photons)	$1,5 + 0,7 / -0,2 \times 10^{-35}$ cm ⁴ [190]
O	$^3P - ^3P$ à 225,7 nm (2 photons)	$2,66 \pm 0,8 \times 10^{-35}$ cm ⁴ [193]

Tableau 2.9 – Sections efficaces d'absorption à un et deux photons de CO (transition B(0)-X(0)) et de l'atome d'oxygène (transition $^3P-^3P$).

L'état $B^1\Sigma^+$ peut se désexciter selon trois voies de fluorescence :

- la fluorescence (résonante) de l'état $B^1\Sigma^+$ vers l'état $X^1\Sigma^+$ (bande d'Hopfield-Birge) de 115 à 121 nm pour les bandes (0,0), (0,1) et (0,3) (tableau 2.8). Cette voie de fluorescence située dans l'UV lointain est très désavantageuse car elle est très difficile à détecter à moins d'utiliser des dispositifs de détection sous vide conçus pour de telles longueurs d'onde (spectrographe, caméra CCD...). Ces longueurs d'onde sont également fortement absorbées par les espèces majoritaires en combustion (O_2 , CO_2 et H_2O);
- la fluorescence (non résonante) de $B^1\Sigma^+$ vers $A^1\Pi$ (bande d'Angström) située entre 440 et 700 nm. Le coefficient d'Einstein d'émission est égal à $1,45 \times 10^7$ s⁻¹ [149]. Il est très important et comparable à celui de la transition B-X, égal à $1,90 \times 10^7$ s⁻¹ [149]. Cette voie de fluorescence est la voie privilégiée pour sonder CO dans les milieux en combustion car l'émission est dans le visible et il n'y a pas d'absorption par O_2 , CO_2 et H_2O . Par contre, il faut tenir compte de possibles émissions parasites dues à l'intense bande de Swan de C_2 entre 470 et 520 nm dans le cas de flammes riches;
- la fluorescence (indirecte) de l'état $b^3\Sigma^+$ vers l'état $a^3\Pi$ (troisième positif). L'état $b^3\Sigma^+$ est peuplé par désexcitation collisionnelle de l'état $B^1\Sigma^+$. L'émission se produit entre 280 et 380 nm. Cette voie de fluorescence a été étudiée par Rosell et al. [135].

En ce qui concerne la fluorescence par la voie la plus favorable (B-A) pour des mesures dans des milieux en combustion, les coefficients d'Einstein d'émission et les positions spectrales des têtes de bande de vibration sont répertoriés dans le tableau 2.10. Les bandes de vibration les plus intenses sont : (0,1) à 483,5 nm, (0,2) à 519,8 nm, et (0,3) à 561 nm. Néanmoins, dans des flammes riches en suies, les bandes de Swan ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$) du radical C_2 peuvent interférer avec l'émission de CO :

- les bandes de vibration (1,0) à 473,7 nm et (2,1) à 471,5 nm de C_2 sont proches de la bande B(0)-A(1) de CO à 483,5 nm. Les coefficients d'Einstein d'émission des bandes (1,0) et (2,1) sont respectivement de $2,8 \times 10^6$ s⁻¹ et $4,074 \times 10^6$ s⁻¹ [194]. Celles-ci sont 1,2 fois et 1,76 fois plus intenses que l'émission de la bande (0,1) de CO;
- les bandes de vibration (0,0) à 516,5 nm et (1,1) à 512,9 nm de C_2 sont proches de la bande B(0)-A(2) de CO à 519,8 nm. Les coefficients d'Einstein d'émission des bandes (1,0) et (2,1) sont respectivement de $7,626 \times 10^6$ s⁻¹ et $3,427 \times 10^6$ s⁻¹ [194]. La bande (0,2) de CO est moins intense d'un facteur trois environ que la bande (0,0) de C_2 . Les coefficients d'Einstein des bandes (0,2) de CO et (1,1) de C_2 sont comparables;
- les bandes de vibration (1,2) à 558,5 nm et (0,1) à 563,5 nm de C_2 sont proches de la bande B(0)-A(2) de CO à 561 nm. Les coefficients d'Einstein des bandes de C_2 égaux à $2,746 \times 10^6$ s⁻¹ et de $2,135 \times 10^6$ s⁻¹ sont comparables à celui de la bande (0,2) de CO.

Toutefois, la bande (0,1) de CO à 483,5 nm est spectralement distante de 10 nm des bandes de C_2 et

pourra être utilisée pour des mesures dans des foyers de combustion en employant un filtre passe-bande étroit centré à 483 nm.

Bande	(0,0)	(0,1)	(0,2)	(0,3)	(0,4)	(0,5)
λ_{air} nm	451,086	483,524	519,822	561,015	607,994	662,034
$A_{v',v''} \times 10^6$ s ⁻¹	1,171	2,321	2,579	2,104	1,407	0,819

Tableau 2.10 – Positions spectrales des têtes de bandes de vibration [139] et coefficients d'Einstein d'émission $A_{v',v''}$ de CO issus de [171].

L'état $B^1\Sigma^+$

L'état $B^1\Sigma^+$ d'énergie électronique $T_e=86926,9$ cm⁻¹ avec une durée de vie radiative de 29,8 ns (pour $v=0$) est un état prédissocié. Il a été établi que l'état B se dissocie vers la limite basse de dissociation située à 89592 cm⁻¹ ($C(^3P)+O(^3P)$). En effet, l'état $B^1\Sigma^+$ est croisé par l'état dissociatif $D'^1\Sigma^+$ comme le montre la figure 2.13. L'origine de la prédissociation de l'état $B^1\Sigma^+$ est attribué à des interactions électrostatiques avec l'état dissociatif $D'^1\Sigma^+$ [195, 196].

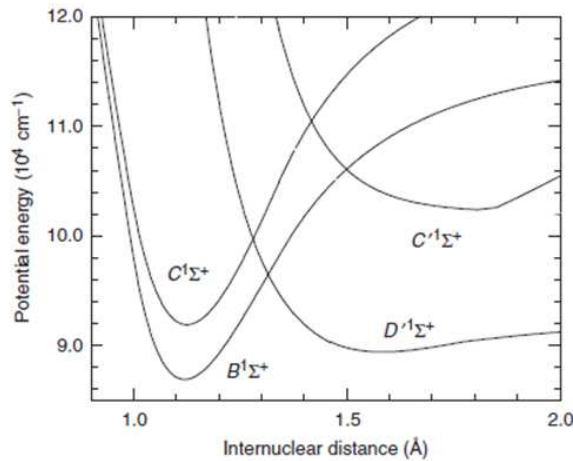


FIGURE 2.13 – Courbes d'énergie potentielle des états électroniques $^1\Sigma^+$ de la molécule CO [196]. L'origine des énergies correspond au minimum de la courbe de potentiel du niveau fondamental ($X^1\Sigma^+$).

Le niveau de vibration $v'=0$ avec $T_0=86916,150$ cm⁻¹ n'est pas prédissocié jusqu'à $J=36$. Eidelsberg et al. [146] ont observé une diminution de l'intensité des raies de rotation pour des niveaux de rotation $J>37$. Le dernier niveau de rotation observé est $J=64$. Le taux de prédissociation $\sim 10^7$ s⁻¹ [187] est environ dix fois supérieur au taux d'émission de la bande B(0)-A(1). Le niveau de vibration $v=1$ ($T_1=88954,140$ cm⁻¹) n'est pas prédissocié jusqu'à $J=17$. Les états prédissociés ont des durées de vie radiatives très courtes égales à 0,3 ns contre 30 ns pour les états non prédissociés ($J\leq 17$). L'élargissement des raies de rotation de 0,02 cm⁻¹ ($J>17$) mesuré par Baker et al. [197] est 35 fois plus faible que l'élargissement collisionnel de 0,7 cm⁻¹ à 300 K et 1 bar. Le dernier niveau de rotation observé est $J=37$. Le niveau de vibration $v'=2$ avec $T_2=90906,45$ cm⁻¹ est totalement prédissocié avec une durée de vie radiative mesurée très courte de 8 à 3 ps [185]. Pour ce niveau de vibration, Baker et al. [185] rapportent un élargissement par prédissociation mesuré de 0,7 à 2 cm⁻¹. Le niveau de vibration $v'=3$ avec $T_3=92792\pm 40$ cm⁻¹ est fortement prédissocié. Eidelsberg et al. [146] rapportent l'absence de signal en émission. L'élargissement des raies par prédissociation calculé par Baker et al. [197] est de 90 cm⁻¹ pour le niveau de rotation $J=0$. La durée de vie radiative est de 59 fs [197]. Enfin, les niveaux de

vibration $v=4$ et 5 observés respectivement à 94700 ± 120 et 97050 ± 150 cm^{-1} sont fortement prédissociés. L'élargissement par prédissociation calculé est d'environ 350 cm^{-1} pour le niveau $v=4$ et 450 cm^{-1} pour $v=5$ [197]. Les durées de vie radiatives calculées de ces états de vibration prédissociés sont de 15 et 12 fs [185], respectivement. Le tableau 2.11 résume l'effet de la prédissociation sur les niveaux rovibroniques de l'état B.

v'	J	$\Delta\sigma_{pre}$	τ
0	>37	0,0002 [185]	30 ns
1	>17	0,02 [185]	0,3 ns
2	tous	0,7-2,0 [197]	3-8 ps [197]
3	tous	90 [197]	59 fs [197]
4	tous	350 [185]	15 fs [185]
5	tous	450 [185]	12 fs [185]

Tableau 2.11 – Niveaux d'énergie prédissociés dans l'état électronique $B^1\Sigma^+$ de CO avec $\Delta\sigma_{pre}$ (cm^{-1}) l'élargissement des raies par prédissociation et τ la durée de vie radiative.

L'état vibronique $B(v'=0)$ est préférentiellement choisi dans le processus LIF de CO pour garantir un niveau de signal suffisant car jusqu'à $J=37$ les états ne sont pas prédissociés.

La durée de vie radiative de l'état $B(v=0)$ mesurée est de $29,8 \pm 1,2$ ns [149]. Aucune dépendance avec le nombre quantique de rotation n'est observée. Les constantes spectroscopiques T_0 , B_0 et D_0 de l'état B issues de quatre sources sont répertoriées dans le tableau 2.12. Un bon accord est trouvé entre les valeurs du terme électronique T_0 et la constante de rotation B_0 . Par contre, on observe des désaccords importants de $0,2$ à $0,4$ cm^{-1} pour la constante de distorsion centrifuge (D_0). Les constantes spectroscopiques issues de l'étude de Le Floch et Amiot [182] résultent de la mesure du spectre d'émission des bandes vibroniques $(0,0)$, $(0,1)$, $(0,2)$ et $(0,3)$ de la transition électronique $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ par spectroscopie à transformée de Fourier. La constante de distorsion centrifuge donnée par Amiot et al. [183] est issue de la mesure des positions des raies de rotation du spectre d'émission de la bande vibronique $E^1\Pi(v'=0) - B^1\Sigma^+(v''=0)$. Pour Kepa et Rytel. [184], la constante D_0 est issue de l'analyse de la structure de rotation de la bande vibronique $B^1\Sigma^+(v'=0) - A^1\Pi(v''=0)$. La constante D_0 donnée par Drabbels et al. [149] est obtenue par des mesures d'absorption à deux photons des branches S, Q et O. Contrairement à l'état A, l'état B est moins soumis à l'effet de perturbations liées à la présence d'états électroniques voisins. Néanmoins, Amiot et al. [183] puis Drabbels et al. [149] ont observé une faible perturbation des niveaux de rotation $J=4$ et $J=6$ dans l'état de vibration $v=0$. En effet, ces niveaux sont décalés respectivement de $-0,017$ cm^{-1} et de $0,013$ cm^{-1} . Cette perturbation est attribuée à l'état $e^3\Sigma^-(v=28)$. L'effet de ces perturbations est pris en compte dans le calcul des spectres LIF.

Les positions des niveaux de rotation de $J=0$ à 64 de l'état $B^1\Sigma^+(v'=0)$ sont calculées à partir des constantes spectroscopiques déterminées par Amiot et al. [183] et de l'expression (A.7) dans l'annexe A.2. Les énergies de rotation sont données en annexe C.3.

	Le Floch et al. [182]	Drabbels et al. [149]	Amiot et al. [183]	Kepa et al. [184]
T_0	86916,198	86916,150	86916,198	
B_0	1,948130	1,948173	1,9481153	1,94808
$10^6 D_0$	6,729	6,90	6,7133	6,33
J_{max}	37	14	34	28

Tableau 2.12 – Constantes spectroscopiques (cm^{-1}) de l'état $B^1\Sigma^+(v=0)$ de CO en considérant l'état $X^1\Sigma^+(v=0, J=0)$ comme origine des énergies. J_{max} est le dernier niveau de rotation observé.

La probabilité d'ionisation de la molécule CO depuis l'état B par l'absorption d'un troisième photon donnée par la section efficace d'ionisation σ_i (cm^2) a été mesurée par DiRosa et Farrow [198] et Looney et al. [199] par REMPI. Les valeurs sont respectivement de $10 \pm 3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ [198] et de $7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ [199]. La section efficace d'ionisation mesurée par Di Rosa et Farrow [190] est considérée dans le code de calcul des spectres LIF de CO.

La transition $C^1\Sigma - X^1\Sigma^+$ (Le système Hopfield-Birge)

Les bandes de vibration (0,0), (0,1), (0,2) et (0,3) sont observées en absorption entre 101,090 et 108,791 nm [200].

L'utilisation de cette transition électronique pour la détection du monoxyde de carbone a été proposée pour la première fois en 2000 par Linow et al. [136]. En LIF à deux photons, les bandes (0,0) et (1,1) sont observées par Linow et al. [136] à la même longueur d'onde de 217,54 nm. Le schéma LIF est présenté en figure 2.14. Un troisième photon à 217,5 nm entraîne l'ionisation de la molécule CO.

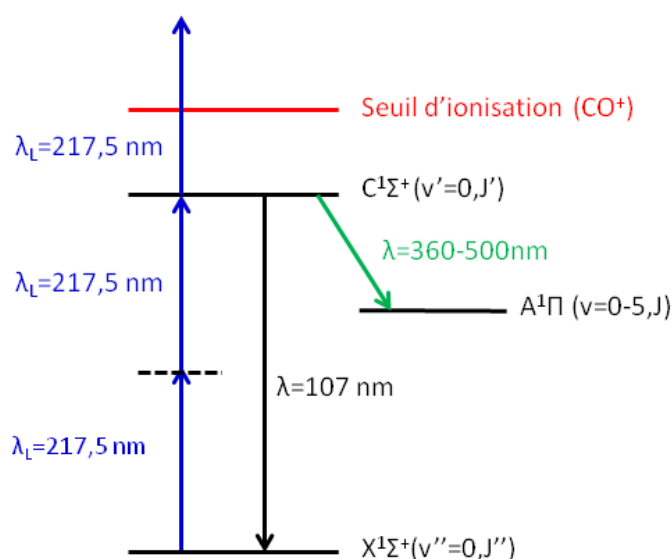


FIGURE 2.14 – Schéma des transitions électroniques mises en jeu dans le processus LIF à deux photons de la transition électronique C-X de CO. Les pointillés désignent un état virtuel relais du processus à 2 photons.

Comme pour la transition A-X, la section efficace d'absorption à deux photons de la transition C-X n'est pas connue. Par contre, à titre indicatif, on peut comparer les sections efficaces d'absorption à un photon des trois transitions : pour C(0)-X(0), $\sigma_0 = 74,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ [170]; pour B(0)-X(0), $\sigma_0 = 13,3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ et pour A(4)-X(0), $\sigma_0 = 70 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. On constate que les sections efficaces d'absorption des bandes C(0)-X(0) et A(4)-X(0) sont similaires et environ 5 fois supérieures à la section efficace d'absorption de B(0)-X(0). De plus, Linow et al. [136] ont comparé les signaux LIF des deux schémas d'excitation/fluorescence : C-X/C-A et B-X/B-A. Les mesures LIF à deux photons sont réalisées dans une flamme méthane/air à pression atmosphérique. La température de la flamme est de 1900 K. Un rapport 2,5 est obtenu entre les intensités de ces deux signaux LIF. Ceci est attribué à une section efficace d'absorption à deux photons plus grande et à un meilleur rendement de détection dans la gamme spectrale de la bande C-A.

D'après le schéma des transitions mises en jeu dans le processus LIF à deux photons présenté sur la figure 2.14, on remarque que l'état C peut se désexciter radiativement selon deux voies :

- de l'état C(0) vers l'état fondamental (fluorescence résonante). Les bandes C(0)-X(0) et C(0)-X(1) situées à 108,791 et 111,389 nm [139] sont les plus intenses. Le coefficient d'Einstein d'émission est de $67,13 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ [150]. La probabilité d'émission de cette transition est typiquement 10 fois supérieure à celles des transitions B-X et A-X. Cependant, ces longueurs d'onde d'émission dans le spectre UV lointain sont absorbées dans l'air ;
- de l'état C(0) vers l'état $A^1\Pi$ ($T_e=65074,6 \text{ cm}^{-1}$). Les bandes vibroniques C(0)-A($v''=0-5$) qui sont les plus intenses sont situées entre 360 et 600 nm. Le coefficient d'Einstein d'émission de la transition C-A est égal à $5,14 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [150] soit 130 fois plus faible que la fluorescence à la résonance. Toutefois, la fluorescence dans le proche UV et dans le visible est détectable dans l'air avec les détecteurs usuels (spectrographe, caméra CCD...) et n'est pas absorbée par les molécules majoritaires en combustion.

Les positions spectrales et les facteurs de Franck-Condon $q_{v'v''}$ des bandes de vibration C(0)-A($v=0-5$) [201], à défaut des valeurs de $A_{v'v''}$ qui ne sont pas connues, sont répertoriés dans le tableau 2.13. Le facteur de Franck-Condon (sans unité) représente l'intensité d'une transition vibronique (cf. annexe 2.2.2). Les bandes de vibration les plus intenses sont : (0,2), (0,1) et (0,3).

Bande de vibration	C(0)-A(0)	C(0)-A(1)	C(0)-A(2)	C(0)-A(3)	C(0)-A(4)	C(0)-A(5)
λ_{air} (nm)	368,016	389,320	412,503	438,027	466,168	497,280
$q_{v'v''}$	0,0894	0,1900	0,2200	0,1898	0,1333	0,0819

Tableau 2.13 – Positions des têtes de bandes [139] et facteurs de Franck-Condon $q_{v'v''}$ [201] des bandes de vibration C(0)-A(v') de CO.

Analysons un peu plus en détails l'article de Linow et al. [136] qui ont réalisé des mesures LIF à deux photons de CO en ponctuel en utilisant les transitions B(0)-X(0) et C(0)-X(0) en flamme méthane/air à pression atmosphérique.

Un laser à colorant impulsif et accordable en longueur d'onde pompé par le second harmonique d'un laser Nd :YAG à 532 nm est utilisé. Les colorants laser sont les suivants :

- du Kytton red dilué dans le solvant carbonate de propylène pour obtenir après doublage et mélange de fréquences une longueur d'onde de 217 nm en résonance avec la transition C(0)-X(0) ;
- de la Fluorescein 548 diluée dans du méthanol pour obtenir après doublage et mélange de fréquences une longueur d'onde d'excitation de 230 nm en résonance avec la transition B(0)-X(0).

Les énergies laser UV en sortie sont de 2-3 mJ à 230 nm et 3-4 mJ à 217,5 nm. La durée de l'impulsion laser est de 6 ns et sa largeur spectrale est égale à $0,7 \text{ cm}^{-1}$.

Le faisceau laser est focalisé au centre de flamme au moyen d'une lentille de 1000 mm de focale. Au point focal, le diamètre du faisceau est de 0,2 mm, ce qui correspond à une intensité laser de 2 GW.cm^{-2} . Cette forte intensité laser provoque une ionisation importante de CO. La fluorescence est collectée et imagée sur la fente d'entrée d'un spectrographe équipé d'une caméra CCD intensifiée. Pour l'enregistrement des spectres d'excitation des transitions B(0)-X(0) et C(0)-X(0), le spectrographe est muni d'un réseau de 150 traits/mm avec une dispersion de 25 nm/mm. La longueur d'onde du spectrographe est fixée à 483,2 nm (pour la détection de la bande (B(0)-A(1))) et à 389,1 nm (pour la détection de la bande C(0)-A(1)). La résolution du spectrographe est de 7,5 nm (fente de 300 μm).

La figure 2.15 présente les spectres d'excitation des bandes de vibration (0,0) de la transition électronique B-X et (0,0) et (1,1) de la transition C-X, mesurés et simulés pour une température de flamme de 1900 K et à la pression atmosphérique [136]. Les spectres sont simulés en supposant un profil de raie moléculaire Gaussien de largeur à mi-hauteur égale à $0,7 \text{ cm}^{-1}$. Les spectres sont composés d'une branche Q très dense en raies de rotation, ce qui est caractéristique de la transition $^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$.

Les raies de rotation sont représentées sous forme de pics de Dirac incluses dans l'enveloppe de la branche Q. Comme la largeur de la raie laser est égale à $0,7 \text{ cm}^{-1}$ est grande, la structure de rotation n'est pas résolue pour cette température de flamme et à 1 bar. Les bandes de vibration C-X(0,0) et (1,1) se superposent car les énergies des niveaux de vibration des états $X^1\Sigma^+$ et $C^1\Sigma^+$ sont égales (les fréquences de vibration sont égales, cf. tableau 2.1). Le spectre en pointillé (cf. figure 2.15(b)) représente la branche Q des bandes C-X(0,0) et (1,1) simulée pour une largeur de raie laser de $0,7 \text{ cm}^{-1}$. On observe que le signal mesuré diminue plus rapidement que le signal simulé pour les raies de J élevés (vers les longueurs d'onde décroissantes). En se basant sur les travaux de Schmid et al. [202], Linow et al. [136] ont attribué cette observation à la prédissociation de l'état C pour les niveaux de rotation $J > 28$, ce qui provoque une forte diminution de l'intensité des raies. A l'opposé, des mesures plus récentes de Klopotek et Vidal [203] et Amiot et al. [183] n'ont pas montré la prédissociation de l'état C pour ces niveaux de rotation (jusqu'à $J=34$), ce qui remet en cause l'explication de Linow et al. [136] et les résultats plus anciens [202].

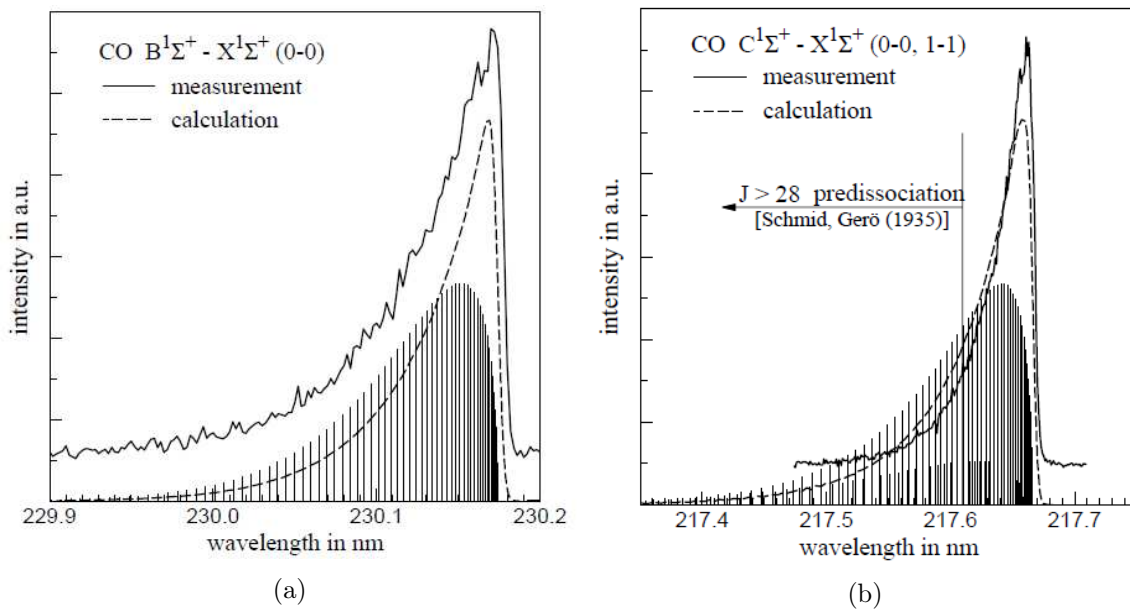


FIGURE 2.15 – Spectres d'excitation des bandes B(0)-X(0) (a), C(0)-X(0) et C(1)-X(1) de CO (b) mesurés et calculés en flamme méthane/air à 1900 K et 1 bar [136]. (a) Bande passante de détection de la fluorescence centrée à 483,2 nm et de 7,5 nm de large. (b) Bande passante de détection de la fluorescence centrée à 389,1 nm et de 7,5 nm de large. $I_L=2 \text{ GW.cm}^{-2}$. Les longueurs d'onde sont données dans l'air.

La figure 2.16 présente le spectre de fluorescence de la bande C(0)-A(v'') mesuré dans une flamme de prémélange et dans une flamme de diffusion (CH₄/air) après l'excitation laser à 217,5 nm. Les spectres ne sont pas corrigés de la réponse spectrale du système de détection. L'utilisation des bandes vibroniques C(v'=0)-A(v''=0-2) permet de s'affranchir des interférences avec les bandes de la transition électronique $C^1\Pi_g - A^1\Pi_u$ (transition Deslanbres d'Azambuja) du radical C₂. Toutefois, les bandes de Swan de C₂ peuvent interférer avec les bandes C(v'=0)-A(v''=3-5) de CO.

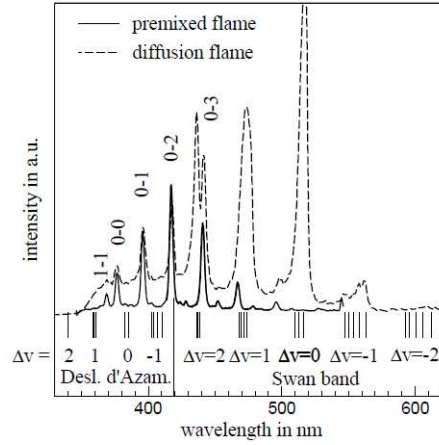


FIGURE 2.16 – Spectres de fluorescence dispersée de CO mesurés dans une flamme prémélangée et dans une flamme de diffusion (CH_4/air) à 1 bar [136]. La longueur d'onde d'excitation est de 217,5 nm, $I_L=2 \text{ GW.cm}^{-2}$. N.B : les spectres ne sont pas corrigés de la réponse spectrale du système de détection.

L'état $C^1\Sigma^+$

L'état C est le deuxième état de Rydberg avec $T_0=91919,0639 \text{ cm}^{-1}$. Son énergie de dissociation converge vers la limite basse de dissociation (89592 cm^{-1}) comme pour l'état $B^1\Sigma^+$. En effet, la courbe de potentiel de l'état dissociatif $D^1\Sigma^+$ croise également celle de l'état $C^1\Sigma^+$ (cf. figure 2.13). Comme pour l'état B, la prédissociation de l'état C est attribuée à des interactions électrostatiques avec l'état $D^1\Sigma^+$ [196].

Le tableau 2.14 répertorie les largeurs des états prédissociés mesurées et calculées par Li et al. [205] et les durées de vie radiative pour les niveaux de vibration $v=0-4$. Le niveau de vibration $v=0$ avec $\tau=1,78 \text{ ns}$ n'est pas prédissocié jusqu'à $J=58$. Une interruption de l'émission de l'état $C^1\Sigma^+(v=0)$ est observée pour des niveaux de rotation $J>59$ [195]. Cacciani et al. [204] ont mesuré pour le niveau de vibration $v=1$, un élargissement des raies de $0,0075 \text{ cm}^{-1}$ et une durée de vie radiative de $0,625 \text{ ns}$. Pour le niveau de vibration $v=2$, Li et al. [205] prédisent un élargissement des raies de $1,1 \text{ cm}^{-1}$ par prédissociation. Sa durée de vie radiative est très courte d'environ 10^{-11} s . L'élargissement des raies par prédissociation des niveaux $v=3$ et $v=4$ est respectivement de $2,3$ et 5 cm^{-1} . On notera que l'élargissement par prédissociation est beaucoup moins important pour $v=3$ et 4 dans l'état C que dans l'état B (cf. tableau 2.11).

v	$\Delta\sigma_{pre}$ (a) [205]	$\Delta\sigma_{pre}$ (cm^{-1}) (b)	τ
0	$<10^{-4}$	0,003 [204]	$1,78 \times 10^{-9}$ [204]
1	0,05	0,0075 [204]	$0,625 \times 10^{-9}$ [204]
2	1,1		10^{-11} [206]
3	4,9	$\sim 2,3$ [195]	10^{-11} [206]
4	8,9	5 [195]	

Tableau 2.14 – Largeurs de prédissociation, $\Delta\sigma_{pre}$ (cm^{-1}), calculées (a) et mesurées (b) et durées de vie radiatives, τ (s) de l'état $C^1\Sigma^+$ de CO.

La section efficace d'ionisation de la molécule CO par absorption d'un troisième photon à 217,5 nm n'est pas connue.

Les constantes spectroscopiques T_0 et de rotation (B_0 et D_0) de cet état sont répertoriées dans le tableau 2.15. Elles sont issues de l'analyse de la structure de rotation de la bande C(0)-X(0) mesurée par absorption à deux photons par Drabbels et al. [149]. Les constantes spectroscopiques données par Amiot et al. [183] résultent de l'analyse du spectre d'émission de la bande vibronique C(0)-B(0) mesuré par spectrométrie à transformée de Fourier. Les constantes obtenues par Drabbels et al. et Amiot et al. sont en très bon accord.

Pour le calcul des énergies de rotation, nous utilisons les constantes de Drabbels et l'expression (A.7) de l'énergie de rotation donnée en annexe A.2. Les positions sont données en annexe C.4.

	Drabbels et al. [149]	Amiot et al. [183]
T_0	91919,0639	91919,107
B_0	1,943425	1,9433804
$10^6 D_0$	6,172	6,1719
J_{max}	6	34

Tableau 2.15 – Constantes spectroscopiques expérimentales (cm^{-1}) de l'état $C^1\Sigma^+(v' = 0)$ de CO issues de Drabbels [149] et Amiot [183].

Choix des transitions excitation/fluorescence

Les trois schémas d'excitation à deux photons et de fluorescence pour les trois systèmes électroniques A-X, B-X et C-X sont comparés afin de sélectionner le schéma le mieux adapté à la mesure LIF de CO dans des milieux de combustion. Le tableau 2.16 résume les caractéristiques spectroscopiques des trois schémas d'excitation/fluorescence que nous avons dégagées de l'étude bibliographique.

Excitation	$A(4) - X(0)$	$B(0) - X(0)$	$C(0) - X(0)$
λ_{exc} en nm (vide)	283,715	230,105	217,54
$\sigma_0^{(2)}$ en cm^4	?	$1,5 + 0,7 / - 0,2 \times 10^{-35}$ [190]	?
Fluorescence	$A(4) - X(v = 11)$	$B(0) - A(v = 1)$	$C(0) - A(v = 1)$
λ_{fluo} en nm	206	483,5	396
$A_{v'v''}$ en s^{-1} [171]	$7,584 \times 10^5$	$2,321 \times 10^6$?

Tableau 2.16 – Comparaison des trois schémas excitation/fluorescence pour CO. λ_{exc} la longueur d'onde d'excitation laser à deux photons, $\sigma_0^{(2)}$ la section efficace d'absorption à deux photons, λ_{fluo} la longueur d'onde de fluorescence et $A_{v'v''}$ le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée.

En ce qui concerne les longueurs d'onde d'excitation laser à deux photons, la bande A(4)-X(0) à 283,7 nm est plus avantageuse car l'absorption laser par les molécules O_2 , CO_2 et H_2O est limitée. Le principal avantage d'utiliser l'excitation laser à 283,7 nm est de pouvoir mesurer simultanément le radical OH et la molécule CO. Cependant, la présence du continuum attribué à N_2 sur lequel est surimposé la bande A(4)-X(0) de CO ne permet pas de discriminer le signal dû à CO de celui dû à N_2 en mode imagerie. De plus, selon les proportions de N_2 et CO, on peut s'attendre à un faible rapport signal/continuum. En conséquence, utiliser la bande A(4)-X(0) apparaît peu favorable pour mesurer CO en flammes.

Par rapport au système C-X (217 nm), la transition B-X (230 nm) permet de réduire l'absorption du faisceau laser dans les milieux en combustion. De plus, les longueurs d'onde émissions des transitions B-A et C-A sont peu absorbées par les molécules présentes en flammes contrairement à A-X à

206 nm. L'utilisation de la bande C-A permet de limiter les interférences possibles avec l'émission du radical C_2 au contraire de la bande B-A. Par ailleurs, un rapport 2,5 entre les signaux de fluorescence de C-X et de B-X est rapporté par Linow et al. [136]. Le schéma C-X/C-A semble donc plus favorable à la détection de CO dans une flamme. Toutefois, le manque de données spectroscopiques (section efficace d'absorption à deux photons, section efficace d'ionisation, section efficace de quenching et les paramètres d'élargissement collisionnel) pour la transition C-X ne permet pas de simuler la variation relative du signal LIF de CO avec la température et la pression au contraire du schéma B-X/B-A. De plus, Linow et al. [136] ont mis en évidence l'ionisation depuis l'état C plus importante que depuis l'état B, or la formation d'ions en concentration non négligeable peut engendrer une erreur sur la mesure de densité des neutres.

Avec le schéma B-X/B-A, la variation relative du signal LIF à deux photons avec la température et la pression peut être prédite avec précision car les données spectroscopiques sont toutes connues. Compte tenu de l'intérêt potentiel des deux autres schémas A-X/A-X et C-X/C-A pour mesurer CO en flamme, nous avons développé un code de calcul des spectres LIF à deux photons pour ces trois schémas de transitions.

2.2 Calcul d'un spectre d'absorption à deux photons

Cette partie est dédiée au principe de calcul des spectres électroniques $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$, $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ et $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ de CO en absorption à deux photons. On trouve dans l'annexe A.3, une description des processus d'absorption et d'ionisation multiphotoniques.

2.2.1 Calcul des positions des raies de rotation

Les transitions rotationnelles sont désignées par le nombre quantique J et sont notées :

$$\Delta J(J'')$$

Pour une transition $^1\Sigma^+ \leftarrow \leftarrow ^1\Sigma^+$, les règles de sélection (cf. annexe A.2.1) conduisent à trois branches possibles : S ($\Delta J = 2$), Q ($\Delta J = 0$), et O ($\Delta J = -2$) (cf. figure 2.17(a)). Les expressions des positions sont répertoriées dans le tableau 2.17. Dans le cas d'une transition de type $^1\Pi - ^1\Sigma^+$, on obtient cinq branches notées : S ($\Delta J = 2$), R ($\Delta J = 1$), Q ($\Delta J = 0$), P ($\Delta J = -1$) et O ($\Delta J = -2$) (cf. figure 2.17(b)) avec des composantes e et f dues à la dégénérescence des états de rotation Π par dédoublement- Λ (cf. annexe A.1). Les expressions des positions des raies sont données dans le tableau 2.18. Les positions des raies de rotation des transitions A(v'=0-5)-X(0), B(0)-X(0) et C(0)-X(0) ainsi calculées sont données en annexe D.

Branche	position	ΔJ
S	$\sigma_0 + F'(J+2) - F''(J)$	2
Q	$\sigma_0 + F'(J) - F''(J)$	0
O	$\sigma_0 + F'(J-2) - F''(J)$	-2

Tableau 2.17 – Expressions des positions des raies rovibroniques du système $^1\Sigma^+ \leftarrow \leftarrow ^1\Sigma^+$ avec $\sigma_0 = (T'_e - T''_e) + (G'(0) - G''(0))$ (cm^{-1}).

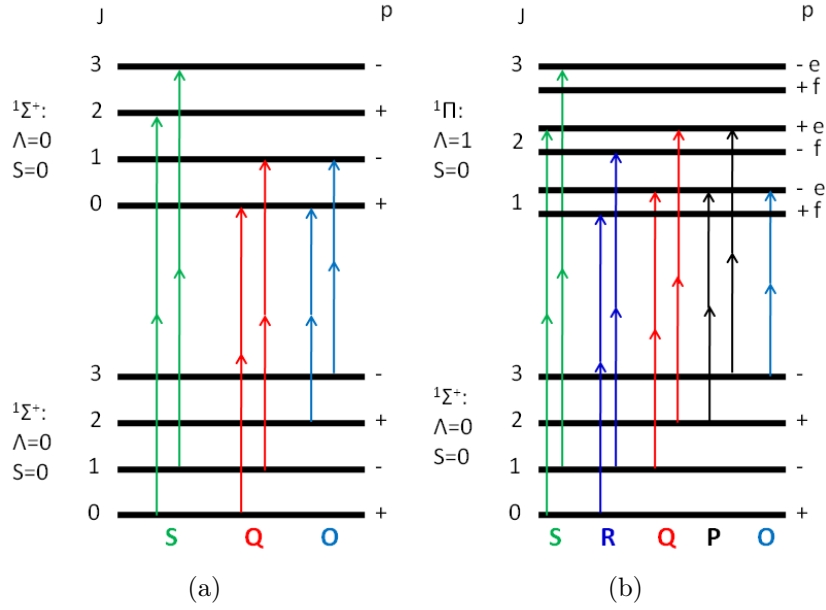


FIGURE 2.17 – Diagrammes des transitions de rotation à deux photons pour les systèmes électroniques ${}^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$ (a) et ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ (b).

Branche	position	ΔJ
S	$\sigma_0 + F_e'(J+2) - F''(J)$	2
R	$\sigma_0 + F_f'(J+1) - F''(J)$	1
Q	$\sigma_0 + F_e'(J) - F''(J)$	0
P	$\sigma_0 + F_f'(J-1) - F''(J)$	-1
O	$\sigma_0 + F_e'(J-2) - F''(J)$	-2

Tableau 2.18 – Expressions des positions des raies rovibroniques du système ${}^1\Pi \leftarrow {}^1\Sigma^+$, avec $\sigma_0 = (T'_e - T''_e) + (G'(0) - G''(0))$ (cm^{-1}).

2.2.2 Calcul des intensités des raies de rotation

L'intensité de chaque raie de rotation est donnée par le taux d'absorption à deux photons $W_{2\nu}$ (s^{-1}). Il dépend du coefficient d'absorption à deux photons $\hat{\sigma}^{(2)}$ ($\text{cm}^4 \cdot \text{s}$), de l'intensité laser I_L ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$) et de la fréquence centrale ν_L^c du laser d'excitation (Hz). $W_{2\nu}$ est proportionnel à I_L^2 , et s'exprime comme suit :

$$W_{2\nu} = \hat{\sigma}^{(2)} \left(\frac{I_L}{h\nu_L^c} \right)^2 \quad (2.1)$$

avec h la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s). $\hat{\sigma}^{(2)}$ est donné par :

$$\hat{\sigma}^{(2)} = \sigma_0^{(2)} G^{(2)} f_{J''} \frac{S_{J'J''}^{(2)}}{2J'' + 1} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{J'J''}(\sigma - \sigma_{J'J''}) g(\sigma - \sigma_C) d\sigma \quad (2.2)$$

où $\sigma_0^{(2)}$ désigne la partie vibronique de la section efficace d'absorption à deux photons (cm^4), $G^{(2)}$ désigne le second ordre du facteur de corrélation de l'intensité ($G=2$ pour un laser multi-mode), $f_{J''}$ la fraction de population dans l'état fondamental $X^1\Sigma^+(v''=0, J'')$, $S_{J',J''}^{(2)}$ désigne le facteur d'intensité de Hönl-London à deux photons. $\Phi_{J',J''}$ représente le profil spectral de la raie avec $\sigma_{J',J''}$ (cm^{-1}) la position centrale de la raie, et g le profil spectral du laser avec σ_C (cm^{-1}) le centre de la raie laser. Les profils spectraux sont normalisés de sorte que :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{J',J''}(\sigma) d\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} g(\sigma) d\sigma = 1 \quad (2.3)$$

Pour le calcul du spectre d'absorption à deux photons de la transition B(0)-X(0), nous utilisons la section efficace d'absorption mesurée par Di Rosa et Farrow [190], à savoir $\sigma_0^{(2)} = 1,5+0,7/-0,2 \times 10^{-35} \text{ cm}^4$. Pour les systèmes électroniques A-X et C-X, les valeurs de $\sigma_0^{(2)}$ ne sont pas connues (cf. paragraphe 2.1.2), on a donc considéré par défaut $\sigma_0^{(2)}$ de 1 et donc une intensité relative qui ne dépend que de la fraction de population et du facteur d'intensité de Hönl-London.

Fraction de population

La distribution thermique des niveaux est régie par la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann dans les conditions à l'équilibre thermodynamique. La fraction de population d'un niveau de rotation de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+(v''=0, J'')$ s'exprime comme :

$$f(v''=0, J'') = \frac{(2J''+1)e^{(-hc(F(J'')+G(v''=0))/k_B T)}}{Q(T)} \quad (2.4)$$

où $(2J''+1)$ désigne la dégénérescence du niveau rotationnel J'' , h la constante de Planck en ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), c la célérité de la lumière en cm.s^{-1} , $F(J'')$ (cm^{-1}) l'énergie du niveau de rotation J'' , $G(v''=0)$ l'énergie de vibration pour $v''=0$, k_B la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K $^{-1}$), T la température (K) et $Q(T)$ la fonction de partition totale. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction de partition se sépare en trois parties, électronique (Q_e), de vibration (Q_v) et de rotation (Q_r), et s'écrit comme :

$$Q(T) = Q_e Q_v Q_r \quad (2.5)$$

Ces fonctions de partition s'expriment comme :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_e = \sum_{N_e} (2S+1)(2-\delta_{\Lambda,0}) e^{-\frac{hc}{k_B T} T_e} \\ Q_v = \sum_v e^{-\frac{hc}{k_B T} G(v'')} \\ Q_r = \sum_{J''} (2J''+1) e^{-\frac{hc}{k_B T} F(v'', J'')} \end{array} \right. \quad (2.6)$$

avec $(2-\delta_{\Lambda,0})$ la dégénérescence du dédoublement- Λ qui vaut 2 pour l'état $A^1\Pi$.

Pour la modélisation des spectres LIF de la molécule CO, seule la population de l'état électronique fondamental est à considérer. En effet, les états électroniques excités d'énergies plus élevées ne sont pas peuplés pour les températures rencontrées dans des milieux en combustion. Le premier état électronique excité de CO ($a^3\Pi$) est situé à $48687,4 \text{ cm}^{-1}$. Pour une température de 2000 K, l'énergie équivalente $k_B T$ est de 1388 cm^{-1} avec $k_B = 0,694 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ce qui est très inférieur à l'énergie du premier état excité de CO. En conséquence, les états électroniques de CO autres que l'état fondamental, ne peuvent pas être peuplés par effet thermique dans des conditions de flamme à l'équilibre thermodynamique. Les niveaux électroniques excités peuvent donc être négligés dans le calcul de Q_e . Dans l'état fondamental ($X^1\Sigma^+$) :

- la multiplicité de spin ($2S+1$) vaut 1 ;
- le projection du moment angulaire électronique (A) est égale à 0, ce qui conduit à une dégénérescence $2 - \delta_{A,0}=1$ (cf. annexe A.1) ;
- l'énergie électronique est nulle, $T_e=0$.

Par conséquent, on aboutit à $Q_e=1$. Le calcul de la fonction de partition totale se résume alors au calcul des fonctions de partition de vibration et de rotation. Les niveaux de vibration $v'=0, 1, 2$ et 3 sont respectivement situés à 1074, 3236, 5400 et 7566 cm^{-1} . A 2000 K, seuls les niveaux de vibration $v'=0-3$ sont considérés dans le calcul de la fonction de partition de vibration ($E=k_B T=1388 \text{ cm}^{-1}$). La figure 2.18 représente la fraction de population des niveaux de rotation de l'état fondamental à différentes températures, $T=300, 900$ et 1800 K .

Pour une température donnée, le niveau de rotation J_{max} le plus peuplé est donné par :

$$J_{max} = \sqrt{\frac{k_B T}{2hcB_0}} - 1/2 \quad (2.7)$$

où T désigne la température (K) et B_0 la constante de rotation de l'état fondamental qui vaut 1,9225 cm^{-1} [178]. A 300, 900 et 1800 K les niveaux de rotation J les plus peuplés sont $J=7, 12$ et 17 , respectivement, comme on peut le voir sur les distributions thermiques de la figure 2.18. En fonction du niveau de rotation, la variation de la population avec la température est plus ou moins marquée. L'équation (2.8) donne le niveau de rotation dont la fraction de population est la moins sensible à la température. Par exemple, entre 600 et 1800 K, le niveau de rotation le moins sensible est $J=25$ qui correspond au point de croisement des deux distributions thermiques à 600 K et à 2000 K de la figure 2.18.

$$J = \sqrt{\frac{k_B T}{hcB_0}} \quad (2.8)$$

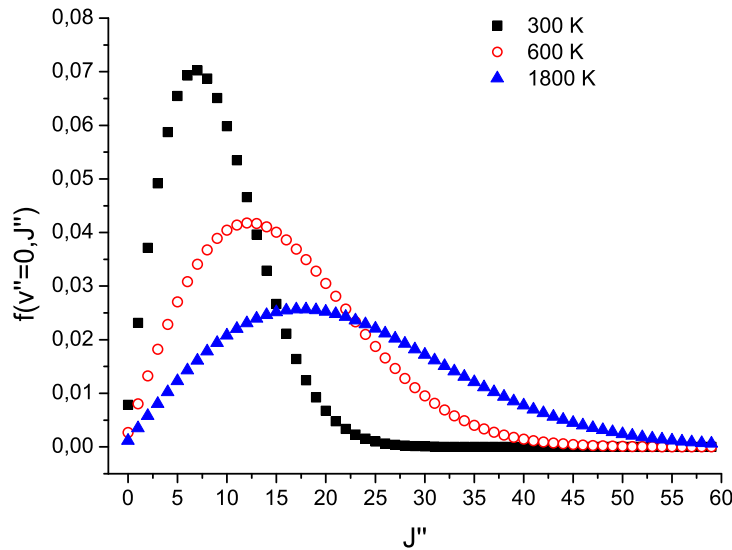


FIGURE 2.18 – Distribution thermique des fractions de population $f(0, J'')$ à $T=300, 900$ et 1800 K pour l'état fondamental, $X^1 \Sigma^+(v'' = 0)$ de CO.

Les facteurs de Hönl-London à deux photons

Pour une transition à deux photons de type $^1 \Sigma^+ \leftarrow \leftarrow ^1 \Sigma^+$, les facteurs de Hönl-London pour une polarisation linéaire de la lumière sont donnés en fonction du nombre quantique J'' de l'état électronique

fondamental pour les trois branches par [141] :

$$S^O(J'') = \frac{J''(J'' - 1)}{30(2J'' - 1)} \mu_S^2 \quad (2.9)$$

$$S^Q(J'') = \frac{2J'' + 1}{9} \mu_I^2 + \frac{2J'' + 1}{45(2J'' - 1)(2J'' + 3)} \mu_S^2 \quad (2.10)$$

$$S^S(J'') = \frac{(J'' + 1)(J'' + 2)}{30(2J'' - 1)} \mu_S^2 \quad (2.11)$$

avec μ_I^2 et μ_S^2 les facteurs de transition dipolaire dont les valeurs ne sont pas déterminées. Le rapport des sections efficaces d'absorption pour une polarisation linéaire et circulaire σ_{ll}/σ_{cc} donne :

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_{ll}}{\sigma_{cc}} &= \frac{2}{3} \left(1 + \frac{5(2J'' + 3)(2J'' - 1)\mu_I^2}{2J''(J'' + 1)\mu_S^2} \right) \\ &\approx \lim_{J'' \rightarrow \infty} \frac{2}{3} \left(1 + 10 \frac{\mu_I^2}{\mu_S^2} \right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Pour la transition $B \leftarrow \leftarrow X$, Tjossem et al. [187] donnent $\sigma_{ll}/\sigma_{cc} \geq 200$ dans la limite des grands J et ainsi $\mu_I^2/\mu_S^2 \geq 30$. Le deuxième terme dans l'équation (2.10) peut être ainsi négligé. Le rapport $S^Q(J'')/(2J'' + 1)$ dans l'équation (2.2) est donc indépendant du nombre quantique J'' . De plus, les facteurs de Hönl-London des branches S et O sont au moins trente fois plus faibles que les facteurs de Hönl-London de la branche Q.

Pour une transition électronique ${}^1\Pi \leftarrow \leftarrow {}^1\Sigma^+$, les facteurs de Hönl-London à deux photons en fonction de J'' associés aux cinq branches sont donnés par [141] :

$$S^O(J'') = \frac{J''(J'' - 2)}{15(2J'' - 1)} \mu \quad (2.13)$$

$$S^P(J'') = \frac{(J'' + 1)^2}{30(J'' - 1)} \mu \quad (2.14)$$

$$S^Q(J'') = \frac{(2J'' + 1)^2}{10(2J'' - 1)(2J'' + 3)} \mu \quad (2.15)$$

$$S^R(J'') = \frac{J''}{30} \mu \quad (2.16)$$

$$S^S(J'') = \frac{(J'' + 1)(J'' + 3)}{15(2J'' + 3)} \mu \quad (2.17)$$

où μ désigne les facteurs de transition dipolaire. Comme la valeur μ n'est pas déterminée, on prend $\mu=1$ dans le calcul des facteurs de Hönl-London.

2.2.3 Calcul du profil spectral

Sous l'action de différents phénomènes physiques (agitation thermique, collisions, prédissociation) les raies de rotation assimilées jusqu'ici à des pics de Dirac s'élargissent selon un profil spectral ($\Phi_{J', J''}(\sigma - \sigma_{J', J''})$) dans l'équation (2.2) qui dépend des conditions de température et de pression, ainsi que l'environnement de la molécules (partenaires de collisions). Nous allons maintenant détailler les différentes composantes de cette largeur.

Elargissement naturel

Un état d'énergie excité possède une durée de vie radiative τ finie qui dépend de l'état électronique considéré (principe d'incertitude d'Heisenberg). La largeur naturelle $\Delta\sigma_N$ (cm^{-1}) est reliée à la durée de vie radiative τ par :

$$\Delta\sigma_N = \frac{1}{2\pi c\tau} \quad (2.18)$$

avec c la célérité de la lumière ($2,99792458 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$). La largeur naturelle est très inférieure aux élargissements thermique et collisionnel causés par l'environnement (T, P). Le tableau 2.19 donne les largeurs naturelles caractéristiques des raies pour les trois transitions électroniques A-X, B-X et C-X de CO. Elles sont calculées à partir de l'équation (2.18) en considérant les durées de vie radiative (τ) des états excités.

Transition	A(4)-X(0)	B(0)-X(0)	C(0)-X(0)
τ	9,5 [179]	29,8 [149]	1,47 [150]
$\Delta\sigma_N$	$5,58 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-4}$	$3,61 \times 10^{-3}$

Tableau 2.19 – Largeur naturelle (cm^{-1}) calculée pour une raie de rotation des transitions électroniques A(4)-X(0), B(0)-X(0) et C(0)-X(0) de CO à partir de la durée de vie radiative τ (ns).

Elargissement Doppler

L'élargissement Doppler (largeur inhomogène) des raies de rotation dû à l'agitation thermique des molécules. En effet, chaque molécule voit une longueur d'onde différente qui dépend de la vitesse relative de la molécule par rapport à la source d'excitation. La distribution des vitesses suit la loi statistique de Maxwell-Boltzmann et est représentée par une fonction Gaussienne. L'élargissement Doppler $\Delta\sigma_D$ (cm^{-1}) s'exprime comme :

$$\Delta\sigma_D = 2\sigma_{J',J''} \sqrt{\frac{2kT \ln(2)}{m_{CO} c^2}} \quad (2.19)$$

où $\sigma_{J',J''}$ est la fréquence de la transition (cm^{-1}), m_{CO} la masse de CO ($m_{CO} = 4,65 \times 10^{-26} \text{ kg}$), c la vitesse de la lumière ($2,99792458 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), k_B la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$). Pour exemple, l'élargissement Doppler est calculé dans le tableau 2.20 pour les trois transitions électroniques à 300, 900 et 1800 K.

Transition	Raie	300 K	900 K	1800 K
A(4)-X(0)	S(5)	0,17	0,29	0,40
B(0)-X(0)	Q(7)	0,20	0,35	0,50
C(0)-X(0)	Q(7)	0,22	0,37	0,53

Tableau 2.20 – Elargissements Doppler (cm^{-1}) des raies de rotation des différentes bandes vibroniques de CO étudiées dans cette thèse, calculés à 300, 900 et 1800 K.

Elargissement et décalage collisionnels

Les collisions de la molécule "absorbante" (qui a absorbé les photons laser) avec les molécules environnantes conduisent à un élargissement et le décalage spectral des raies. Les collisions entraînent la réduction de la durée de vie radiative de l'état excité qui se traduit par une augmentation de la largeur spectrale. Dans l'approximation d'impact, l'élargissement $\Delta\sigma_C$ et le décalage collisionnel $\Delta\sigma_S$ varient linéairement avec la pression à température constante. L'approximation d'impact [210] est valable si la

durée de collision est inférieure au temps entre deux collisions. Le temps entre deux collisions s'exprime comme :

$$\tau_c = \frac{\lambda}{\bar{v}} \quad (2.20)$$

où λ désigne le libre parcours moyen des molécules (m), défini par $\lambda = 1/\sqrt{2}n\pi d^2$ avec n le nombre de molécules par unité de volume (m^{-3}) et d le diamètre de collision (m) ($d=3,5 \times 10^{-10}$ m pour CO). A 300 K et 1 bar, on obtient $\lambda=75$ nm et $\lambda=500$ nm à 2000 K, 1 bar. \bar{v} est la vitesse moyenne relative des molécules, définie par $\bar{v} = \sqrt{8k_B T/\pi\mu}$ avec μ la masse réduite (kg). $\mu = m_{CO}m_i/(m_{CO} + m_i)$ avec m_{CO} la masse de la molécule CO et m_i la masse du partenaire de collision. Pour des collisions CO-CO, on trouve $\bar{v}= 673 \text{ m.s}^{-1}$ à 300 K et $\bar{v}= 1739 \text{ m.s}^{-1}$ à 2000 K. Le temps entre deux collisions est donc de 110 ps à 300 K, 1 bar et de 287 ps à 2000 K, 1 bar. La durée d'un choc est seulement de 1 ps [211]. On peut se placer dans l'approximation d'impact pour des températures de 300 jusqu'à 2000 K. L'élargissement et le décalage collisionnel sont donnés par :

$$\Delta\sigma_C = P \sum_i X_i 2\gamma_i \quad (2.21)$$

$$\Delta\sigma_S = P \sum_i X_i \delta_i \quad (2.22)$$

avec P la pression totale (atm), X_i la fraction molaire de l'espèce i , $2\gamma_i$ le coefficient d'élargissement collisionnel induit par l'espèce i ($\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) et δ_i le coefficient de décalage collisionnel induit par l'espèce i ($\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$). La dépendance en température des coefficients $2\gamma_i$ et δ_i est généralement décrite par une loi de puissance empirique :

$$2\gamma_i = 2\gamma_i^{T_0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{m_i} \quad (2.23)$$

et

$$\delta_i = \delta_i^{T_0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_i} \quad (2.24)$$

avec T_0 la température de référence, $2\gamma_i^{T_0}$ et $\delta_i^{T_0}$ les valeurs des coefficients à T_0 , m_i et n_i ayant des valeurs autour de 0,5 dans le cas de collisions binaires.

Dans le cas de collisions entre des molécules non polaires ou peu polaires, les forces d'interaction mises en jeu lors des collisions sont des forces de dispersion de London de type Van der Waals créées par un dipôle induit. L'énergie d'interaction (J) est donnée par $U(r) = C_6/r^6$ avec C_6 le coefficient de dispersion de London (J.m^6) donnée par la suite en unité atomique (u.a.). Le coefficient C_6 dépend de la nature du partenaire de collision et de l'état électronique considéré. r désigne la distance entre la molécule absorbante (ici CO) et son partenaire de collision. Dans ce type d'interaction de longue portée (faible interaction moléculaire), l'exposant m_i qui intervient dans la dépendance en température du coefficient d'élargissement collisionnel (cf. équation 2.21) vaut typiquement 0,7. C'est cette valeur d'exposant qui sera considérée pour simuler les profils collisionnels dans le cas de partenaires non polaires (ou peu polaire avec un faible dipôle) comme CO ($X^1\Sigma^+$) dont le dipôle est égal à 0,1 Debye, O_2 , CO_2 et N_2 . Pour des forces de dispersion de London, le coefficient d'élargissement collisionnel s'exprime comme [142] :

$$2\gamma = 6,01(\Delta C_6)^{0,4} \mu^{-0,3} T^{-0,7} \quad (2.25)$$

avec $\Delta C_6 = C_6(\text{état excité}) - C_6(\text{état fondamental})$ (u.a.), μ la masse réduite (u.m.a.) et T la température (K). Pour ce type d'interaction, les coefficients d'élargissement et de décalage collisionnel sont reliés par :

$$\frac{\delta_i}{2\gamma_i} = -0,363 \quad (2.26)$$

Dans le cas de la transition B-X, l'élargissement et le décalage collisionnel ont été mesurés par LIF dans une cellule par Di Rosa et Farrow [142]. Dans cette étude, les spectres LIF (Doppler-free) mesurés

sont comparés aux spectres simulés pour déterminer les coefficients d'élargissement pour les partenaires de collision CO, CO₂ et N₂. La spectroscopie Doppler-free permet de s'affranchir de l'effet Doppler grâce à l'absorption de deux photons se propageant en sens inverse. Les coefficients de décalage collisionnel sont déduits de la comparaison des spectres LIF et des spectres REMPI enregistrés simultanément à très basse pression (1 mbar). Les valeurs des coefficients $2\gamma_i$, m_i , δ_i et n_i , pour des collisions avec CO, CO₂ et N₂ sont déduites de mesures à 294, 656 et 1010 K pour une pression totale variant de 0,1 à 0,5 bar. Les coefficients d'élargissement et de décalage collisionnel sont reportés dans le tableau 2.21. Di Rosa et Farrow [142] ont également mesuré l'élargissement collisionnel dans une flamme méthane/air à 1950 K à 1 bar. Cette valeur est comparée à celle déduite de mesures en cuve remplie du mélange gazeux CO-N₂(cf. figure 2.19). L'extrapolation de la loi du coefficient d'élargissement collisionnel avec la température jusqu'à 1950 K conduit à sous-estimer l'élargissement collisionnel d'une raie de 8 % par rapport à la valeur mesurée [142]. On notera que le décalage collisionnel est négatif, les raies sont donc décalées vers les basses énergie (où grandes longueurs d'onde).

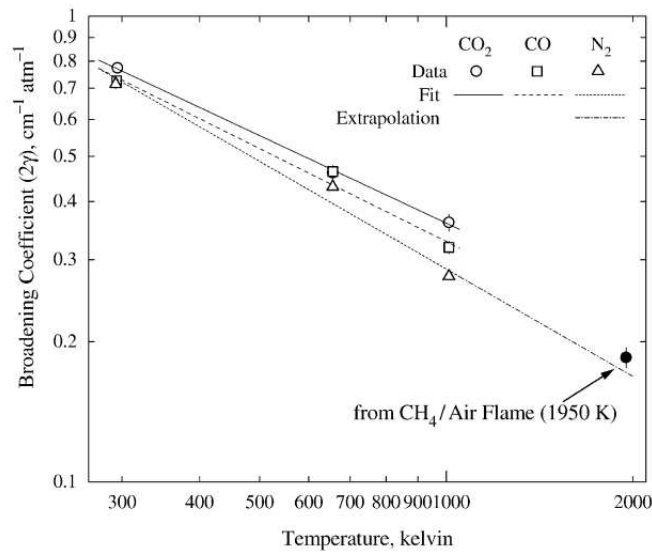


FIGURE 2.19 – Coefficients d'élargissement collisionnel pour une raie de rotation de la transition B(0)-X(0) de CO déterminés en fonction de la température pour les mélanges gazeux CO-CO₂, CO-N₂ et pour CO pur. Le point noir est le coefficient d'élargissement collisionnel déterminé en flamme méthane-air à 1950 K et 1 bar [142].

Pour des collisions de types CO-CO et CO-N₂, les exposants m_i sont proches de 0,7 (cf. tableau 2.21) et le rapport $\delta/2\gamma$ varie entre 0,30 et 0,39 de 293 à 1010 K. Ces valeurs confirment une énergie d'interaction CO-i mettant en jeu des forces de dispersion de London comme mentionné ci-dessus. Comme pour les largeurs Doppler, on constate que les largeurs collisionnelles sont nettement supérieures à la largeur naturelle.

Par contre, les coefficients d'élargissement et de décalage collisionnels ne sont pas connus pour des collisions CO-H₂O et CO-O₂. Or, ces molécules sont présentes en grande quantité dans des foyers de combustion (fraction molaire de 10 %). Pour prendre en compte, l'effet des collisions avec H₂O et O₂ sur l'élargissement et le décalage des raies de rotation, une double analogie avec la transition γ ($A \leftarrow X$) de la molécule NO est faite. En effet, la transition $B \leftarrow X$ de la molécule CO présente des caractéristiques similaires à la transition $A \leftarrow X$ de NO. Les dipôles dans l'état fondamental des molécules NO et CO sont équivalents avec respectivement 0,15 Debye et 0,1 Debye. Les constantes de dispersion de London sont également similaires. Par exemple, pour des collisions avec N₂, on a $C_6=73$ u.a. pour la molécule NO [212] et $C_6=80,7 \pm 6,9$ u.a. [213] pour CO. La molécule H₂O possède un fort moment dipolaire (1,85 Debye), ce qui conduit à des interactions plus fortes et donc à des élargisse-

ments et des décalages des raies plus importants. Di Rosa et Hanson [212] donnent $2\gamma_{H_2O}/2\gamma_{N_2} = 1,3$ et $\delta_{H_2O}/\delta_{N_2} = 1,3$ pour la molécule NO. Autrement dit, H₂O occasionne un élargissement et un décalage environ 30 % plus grands que la molécule N₂ pour NO. L'élargissement et le décalage collisionnel induit pour des collisions NO-H₂O sont respectivement de $0,97(295/T)^{0,77}$, et de $0,29(295/T)^{0,53}$. Ces données collisionnelles déterminées pour NO-H₂O sont utilisées par analogie pour des collisions CO-H₂O. Pour des collisions CO-O₂, les coefficients 2γ et δ des collisions CO-N₂ sont utilisés.

De ces mesures et à partir des coefficients $C_6(X)$ issus de Parker et Pack [213]; Di Rosa et Farrow [142], ont déduit les valeurs de $C_6(B)$ pour des collisions de CO avec les molécules N₂, CO et CO₂. C_6 est égal à 440 ± 60 u.a. pour une interaction CO-CO₂. Pour des collisions CO-N₂ et CO-CO, les valeurs de C_6 sont 1,7 fois plus grandes que les coefficients $C_6(A^2\Sigma^+)$ de NO pour des collisions avec N₂ et NO, respectivement. Di Rosa et Hanson [212] donnent $C_6=383$ u.a. pour NO-N₂ et $C_6=347$ u.a. pour NO-NO. Les coefficients déduits sont donc de 651 u.a. (CO-N₂) et de 590 u.a. (CO-CO).

Il est important de mentionner d'ores et déjà, que la dépendance linéaire en pression du décalage spectral d'une raie, et les valeurs des coefficients δ_i mesurés par Di Rosa et Farrow [142] (jusqu'à 0,5 bar) ne sont plus valables pour une pression supérieure à 1 bar et à T=300 K. Ce point sera explicité dans le chapitre 4 où les profils spectraux mesurés dans différentes conditions de pression et de température allant de 1 à 13 bar et de 300 à 1750 K sont comparés aux simulations.

	CO ₂	CO	N ₂
$2\gamma_{295}$	$0,77\pm 0,03$	$0,74 \pm 0,04$	$0,73\pm 0,03$
m	$0,63\pm 0,07$	$0,65\pm 0,08$	$0,77\pm 0,07$
δ_{295}	$-0,17\pm 0,01$	$-0,21\pm 0,01$	$-0,22\pm 0,01$
n	$0,75\pm 0,09$	$0,52\pm 0,01$	$0,53\pm 0,04$

Tableau 2.21 – Valeurs des coefficients d'élargissement et de décalage collisionnel en $\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ à 295 K pour la transition B(0)-X(0) de CO déterminés par Di Rosa et Farrow [142].

Il est intéressant de comparer ici les élargissements Doppler et collisionnel calculés pour différentes températures et pressions (cf. figure 2.20 et tableau 2.22). Dans les conditions de températures et de pressions où les élargissements Doppler et collisionnel sont du même ordre de grandeur, on doit considérer un profil de Voigt (cf. annexe E) qui est le résultat du produit de convolution entre une fonction Gaussienne et une fonction Lorentzienne. La largeur à mi-hauteur d'un profil de Voigt ($\Delta\sigma$) est donnée par :

$$\Delta\sigma = (\Delta\sigma_N + \Delta\sigma_C) + \sqrt{\frac{(\Delta\sigma_N + \Delta\sigma_C)^2}{4} + (\Delta\sigma_D)^2} \quad (2.27)$$

avec $\Delta\sigma_N$ (cm^{-1}) la largeur de raie naturelle, $\Delta\sigma_C$ (cm^{-1}) la largeur collisionnelle et $\Delta\sigma_D$ (cm^{-1}) la largeur Doppler. L'algorithme de Voigt développé par Humlicek [209] est utilisé pour le calcul du profil de Voigt des raies.

Pour ce calcul le milieu est composé de 95 % de N₂ et 5 % de CO. A 1 bar et 300 K, une raie individuelle est fortement élargie par collisions avec une largeur de $0,71 \text{ cm}^{-1}$ contre seulement $0,2 \text{ cm}^{-1}$ pour l'élargissement Doppler. En augmentant la température, la largeur collisionnelle diminue pour devenir inférieure à la largeur Doppler à 1800 K avec $0,18 \text{ cm}^{-1}$ contre $0,50 \text{ cm}^{-1}$. Dans ce domaine de températures à 1 bar, les deux contributions d'élargissement doivent être prises en compte

dans la largeur de raie. Le calcul du profil de Voigt (cf. équation (2.27)) montre que la largeur de raie résultante varie de $1,1 \text{ cm}^{-1}$ ($T=300 \text{ K}$) à $0,7 \text{ cm}^{-1}$ ($T=1800 \text{ K}$) pour une pression de 1 bar (cf. figure 2.20).

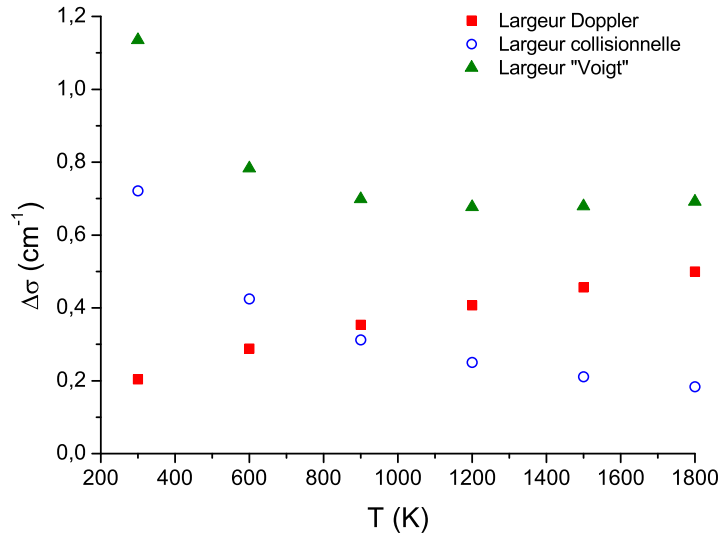


FIGURE 2.20 – Dépendance en température des largeurs (FWHM) Doppler ($\Delta\sigma_D$), collisionnelle ($\Delta\sigma_C$) et de Voigt d'une raie rovibronique individuelle (de la bande B(0)-X(0)) de CO calculée pour $P=1 \text{ bar}$, $X_{CO}=5 \%$ et $X_{N_2}=95 \%$.

La variation de l'élargissement collisionnel avec la pression à 1800 K est présentée dans le tableau 2.22. Les élargissements sont calculés en extrapolant les données issues de Di Rosa et Farrow [142] jusqu'à 10 atm. On note qu'à partir de 3 atm, l'élargissement collisionnel est prépondérant devant la largeur Doppler.

P	1	3	5	7	10
$\Delta\sigma_C$	0,184	0,551	0,918	1,286	1,840
$\Delta\sigma_D$	0,353	0,353	0,353	0,353	0,353

Tableau 2.22 – Elargissements collisionnels ($\Delta\sigma_C$) et Doppler ($\Delta\sigma_D$) en cm^{-1} calculés en fonction de la pression à 1800 K pour une raie rovibronique individuelle du système B(0)-X(0) de CO. Fraction molaire de 5 % de CO dans une atmosphère de N_2 .

Dans le cas de la transition A-X, les données collisionnelles sont rares. En effet, les coefficients d'élargissement sont connus pour les deux partenaires de collision Ar et CO. Les valeurs répertoriées dans le tableau 2.23, sont des données expérimentales issues de mesures à 300 K de Jolly et al. [143] pour $P < 1,6 \text{ bar}$ et de Stark et al. [144] pour $P < 0,4 \text{ bar}$. Ces deux études mettent en évidence l'indépendance de l'élargissement collisionnel avec le nombre quantique de vibration. Stark et al. [144] ont mis en évidence une variation avec la température en $T^{-0,7}$ conforme à l'expression (2.25) pour des forces de dispersion de London. A partir de l'expression (2.26), nous déduisons un coefficient de décalage collisionnel, $\delta_i = -0,086 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. L'effet des collisions avec les molécules N_2 , O_2 , CO_2 et H_2O n'étant pas connu, un coefficient d'élargissement moyen de $0,2(300/T)^{0,7}$ et un coefficient de décalage de $-0,086(300/T)^{0,7}$ sont utilisés pour le calcul des spectres LIF de A-X. Il est intéressant de remarquer

que l'élargissement des raies de la transition A-X est moindre ($0,236 \text{ cm}^{-1}$ à 300 K et 1 bar) que celui des raies de la transition B-X ($0,72 \text{ cm}^{-1}$ à 300 K et 1 bar), typiquement trois fois moins important. Cela suggère que le coefficient C_6 est plus faible dans l'état $A^1\Pi$ que dans l'état électronique $B^1\Sigma^+$. Bien que le coefficient C_6 ne soit pas connu dans l'état A, il peut néanmoins être estimé à partir de l'expression (2.25) et du coefficient d'élargissement collisionnel 2γ (cf. tableau 2.23). Les coefficients $C_6(X)$ pour des interactions CO-CO et CO-Ar sont respectivement de $88,4 \pm 9,7$ et $78,2 \pm 7,6$ u.a. [213]. On trouve ainsi des coefficients $C_6(A)$ de $135,9$ u.a. et $92,7$ u.a. pour des collisions CO-CO et CO-Ar, respectivement. Le coefficient C_6 pour l'état B est environ cinq fois plus grand que celui de l'état A pour des collisions CO-CO.

Bande de vibration	Partenaire	2γ	m
A(9-17)-X(0) [143]	Ar	0,14	?
A(18,20-21)-X(0) [144]	CO	$0,236 \pm 0,046$	0,7

Tableau 2.23 – Coefficients d'élargissement collisionnel ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) et l'exposant de température m pour les raies de rotation de la transition A-X de CO à 295 K.

Dans le cas de la transition C-X, les coefficients d'élargissement et de décalage collisionnel ne sont pas connus. Nous avons approximé quel que soit le perturbateur, le coefficient d'élargissement collisionnel à $1 \times (300/T)^{0,7}$, sachant qu'il permet de reproduire assez fidèlement le spectre d'excitation mesuré par Linow et al. [136] (cf. paragraphe 2.4.2). En supposant des forces de dispersion de London, nous déduisons à partir de l'expression (2.26) un coefficient de décalage collisionnel de $-0,36 \times (300/T)^{0,7}$.

Décalage spectral des raies dû à l'effet ac Stark

Sous l'action d'un fort champ électrique oscillant induit ici par la forte intensité du laser focalisé, les énergies des états se décalent dû à l'effet ac Stark. Cet effet a été mesuré dans les états électroniques $A^1\Pi(v' = 0)$ et $B^1\Sigma^+(v' = 0)$ par Girard et al. [214] et Di Rosa et Farrow [198], respectivement. Le décalage est linéaire avec l'intensité laser ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$). Dans l'état B, l'effet ac Stark induit un décalage des raies de rotation de 10^{-2} cm^{-1} [198] pour des intensités laser comprises entre 0,1 et 1 $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$. En comparaison, le décalage collisionnel d'une raie à 300 K et 1 bar est d'environ $0,2 \text{ cm}^{-1}$ soit 20 fois plus grand. Par conséquent, l'effet Stark est négligé pour le calcul des positions des raies de CO, sachant que l'intensité laser que nous utilisons est inférieure à $0,2 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Par contre, dans le cas A(4)-X(0), l'intensité laser utilisée par Mosburger et Sick [113] est d'environ $15 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$, ce qui induit un décalage Stark de la raie d'environ $0,3 \text{ cm}^{-1}$ [214] qui devient comparables aux élargissements Doppler et collisionnel.

Le recouvrement du profil spectral de raie par le profil spectral du laser

L'intégrale de recouvrement Γ des profils spectraux de l'équation (2.28) caractérise l'efficacité de pompage d'une raie moléculaire par le laser, elle s'exprime comme :

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{J',J''}(\sigma - \sigma_{J',J''})g(\sigma - \sigma_C)d\sigma \quad (2.28)$$

Le profil spectral du laser qui est un laser à colorant dans cette étude est supposé Gaussien et pour une absorption à deux photons est donné par [207] :

$$g = \frac{2}{\Delta\sigma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{2\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{2\sigma_L - 2\sigma_L^c}{\sqrt{2}\Delta\sigma_L} \right)^2 \right] \quad (2.29)$$

avec σ_L^c la fréquence centrale du laser (cm^{-1}) et $\Delta\sigma_L$ la largeur à mi-hauteur en cm^{-1} .

L'intégrale de recouvrement correspond au produit de convolution du profil de raie moléculaire par une fonction Gaussienne donné par :

$$\Gamma = (G \otimes L) \otimes g \quad (2.30)$$

avec G le profil Gaussien de la raie moléculaire (Doppler), L le profil Lorentzien de la raie moléculaire (collisionnel) et g le profil du laser. Le produit de convolution étant commutatif et associatif, on obtient :

$$\Gamma = g \otimes G \otimes L \quad (2.31)$$

L'intégrale de recouvrement résulte en un profil de Voigt dont la composante Lorentzienne possède une largeur $\Delta\sigma_C$ donnée par l'expression (2.21) et dont la composante Gaussienne possède une largeur $\Delta\sigma_D'$ qui représente alors la largeur gaussienne résultant de l'effet Doppler et de la largeur de la raie laser donnée par :

$$\Delta\sigma_{D'} = \sqrt{(\Delta\sigma_D) + (\sqrt{2}\Delta\sigma_L)^2} \quad (2.32)$$

2.3 Calcul du signal LIF à deux photons

2.3.1 Flux de photons de fluorescence

Le flux de photon (photons.s^{-1}) ou flux de photons, S_{LIF} , s'exprime comme :

$$S_{LIF} = \eta \frac{\Omega}{4\pi} N_{CO} \hat{\sigma}^{(2)} \left(\frac{I_L}{h\nu_L} \right)^2 \Phi(T, P) \quad (2.33)$$

où η désigne l'efficacité du système de détection (caméra, photomultiplicateur, spectrographe, filtres...), Ω l'angle solide de collection en (sr), N_{CO} la concentration de CO (molécules.cm^{-3}), $\hat{\sigma}^{(2)}$ le coefficient d'absorption à deux photons ($\text{cm}^4.\text{s}$), I_L l'intensité laser en W.cm^2 , ν_L la fréquence centrale du laser (Hz) et $\Phi(T, P)$ désigne le rendement quantique de fluorescence. Il représente la proportion de desexcitation par émission spontanée (fluorescence) et s'exprime comme :

$$\Phi(T, P) = \frac{A}{A + Q(T, P) + P + \sigma_i I_L / h\nu_L} \quad (2.34)$$

avec A le coefficient d'Einstein d'émission total (s^{-1}), Q(T,P) le taux de quenching (s^{-1}), P le taux de prédissociation (s^{-1}) et σ_i la section efficace de ionisation (cm^2). Si on filtre la fluorescence sur une bande de vibration donnée, le rendement quantique de fluorescence s'exprime comme :

$$\Phi(T, P) = \frac{A_{v'v''}}{A + Q + P + \sigma_i I_L / h\nu_L} \quad (2.35)$$

Si on filtre la fluorescence sur une raie de rotation donnée, on obtient alors :

$$\Phi(T, P) = \frac{A_{v'v''} \times \frac{S_{J'J''}}{2J'+1}}{A + Q + P + \sigma_i I_L / h\nu_L} \quad (2.36)$$

où $S_{J'J''}$ désigne les facteurs d'intensités rotationnelles (facteurs de Hönl-London) définis au paragraphe 2.2.2.

Le rendement de fluorescence à travers le terme de quenching Q dépend de la pression et de la température, comme cela sera explicité dans le paragraphe 2.3.3.

Les processus de desexcitation sont classés en trois catégories : les processus radiatifs, non radiatifs et les redistributions intra-bande (VET, RET). Le terme radiatif désigne toute desexcitation par fluorescence et émission stimulée. Les processus non radiatifs entraînent l'extinction de la fluorescence par

des collisions (quenching électronique). Les processus **VET** et **RET** correspondent respectivement à des transferts d'énergie entre deux niveaux de vibration et deux niveaux de rotation. La prédissociation et l'ionisation de la molécule sont également des voies de pertes du signal **LIF**. Les processus physiques en compétition avec la fluorescence sont illustrés sur la figure 2.21. Ils sont détaillés et comparés dans les paragraphes suivants.

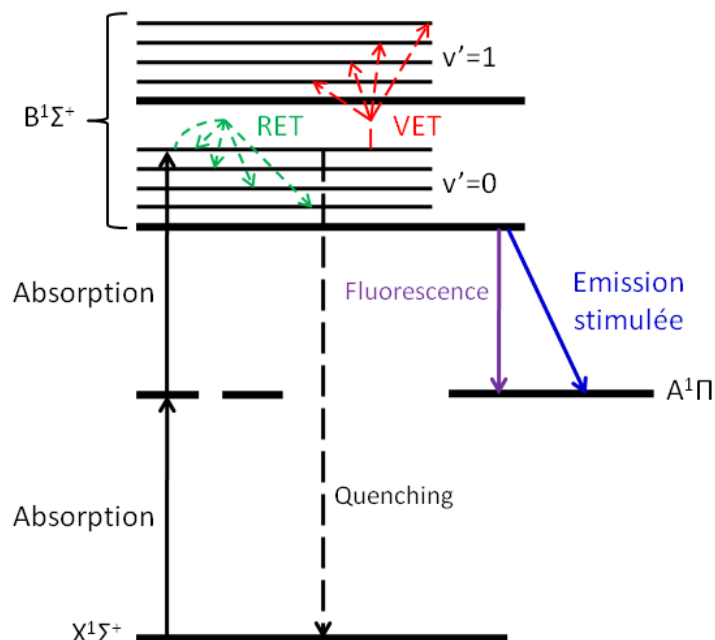


FIGURE 2.21 – Schéma des voies d'excitation et de désexcitation de l'état $B^1\Sigma^+$ de CO. **VET** désigne les transferts d'énergie entre deux niveaux de vibration. **RET** désigne les transferts d'énergie entre deux niveaux de rotation. Quenching désigne la relaxation collisionnelle de l'état électronique excité vers l'état électronique fondamental.

2.3.2 Les processus de désexcitation radiatifs

L'émission spontanée ou fluorescence

Suite à l'absorption de deux photons, la molécule CO se désexcite spontanément vers un état de plus basse énergie par émission d'un photon. La probabilité d'émission d'un état électronique excité est caractérisée par le coefficient d'Einstein A , qui est inversement proportionnel à la durée de vie radiative de l'état électronique, $A = 1/\tau$. Les coefficients d'Einstein $A_{v'v''}$, pour des transitions vibroniques utilisées dans notre étude **LIF**, à savoir $A \rightarrow X$, $B \rightarrow A$ et $C \rightarrow A$ sont répertoriés dans le tableau 2.24.

Transition	$A(v' = 4) - X(v'' = 11)$	$B(v' = 0) - A(v'' = 1)$	$C(v' = 0) - A(v'' = 1)$
$A_{v'v''} \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	7,584 [171]	23,2 [171]	?
$\sum_{v''} A_{v'v''} \times 10^7 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	10,52 [179]	3,35 [149]	68,035 [150]
$\tau_{v'} \times 10^{-9} \text{ (s)}$	9,5 [179]	29,8 [149]	1,47 [150]

Tableau 2.24 – Coefficients d'Einstein $A_{v'v''}$ des bandes vibroniques de CO étudiées dans cette thèse et les coefficients d'Einstein totaux avec la durée de vie de l'état excité.

Chaque bande vibronique d'émission possède une structure de raies de rotation qui est régie par les

règles de sélection de transition à un photon (cf. annexe A.2.1). La structure de rotation est composée de trois branches P ($\Delta J = -1$), Q ($\Delta J = 0$) et R ($\Delta J = 1$). Les intensités des raies de rotation sont données par les facteurs de Hönl-London à un photon $S_{J',J''}$. L'intensité d'une transition rovibronique est proportionnelle au produit entre le coefficient d'Einstein et le facteur de Hönl-London, $A_{v',v''} \times S(J')$. Le tableau 2.25 donne les facteurs de Hönl-London pour des transitions de type ${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi$ et ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma^+$. Les facteurs de Hönl-London sont normalisés à une constante près de sorte que :

$$\sum_{J'} S_{J',J''} = 2J' + 1 \quad (2.37)$$

Branche	${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi$	${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma^+$
R ($\Delta J=1$)	$S_R(J') = \frac{(J'-1)}{4}$	$S_R(J') = \frac{(J'-1)}{4}$
Q ($\Delta J=0$)	$S_Q(J') = \frac{(2J'+1)}{4}$	$S_Q(J') = \frac{(J'+1)}{4}$
P ($\Delta J=-1$)	$S_P(J') = \frac{(J'+2)}{4}$	$S_P(J') = \frac{(J'+2)}{4}$

Tableau 2.25 – Facteurs de Hönl-London $S_{J',J''}$ pour des raies de rotation en émission exprimés en fonction de J' (nombre quantique de l'état excité) [208].

Emission stimulée

Sous l'action d'un rayonnement laser intense, une inversion de population peut se produire entre l'état fondamental et l'état excité. L'inversion de population conduit à de l'émission stimulée (SE). L'émission stimulée a été observée pour la transition B($v'=0$)-A($v=1-4$) de CO [191,192,215]. L'émission stimulée dépend également des conditions thermodynamiques. La figure 2.22 présente l'effet de la pression et du mélange gazeux sur l'intensité du signal SE pour une intensité laser supérieure à 1 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 300 K [215].

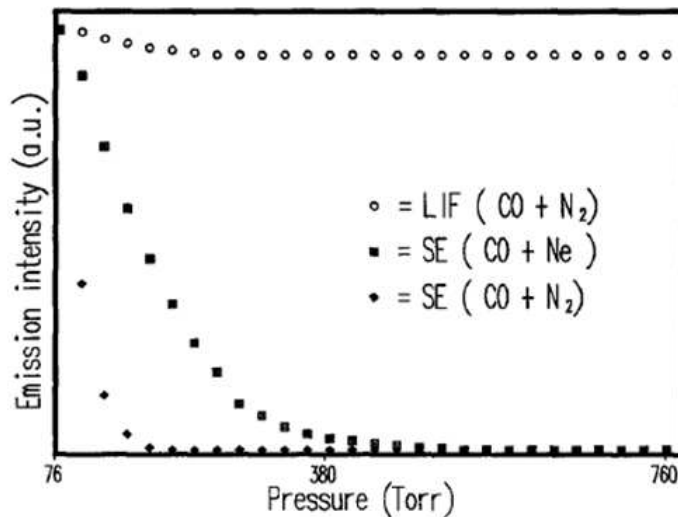


FIGURE 2.22 – Intensité des signaux de fluorescence (LIF) et d'émission stimulée (SE) pour 76 Torr de CO en fonction de la pression totale pour les mélanges gazeux CO/N₂ et CO/Ne [215].

L'intensité de l'émission stimulée est maximale pour une pression de 76 Torr (101,3 mbar) et décroît avec l'augmentation de la pression de N₂ et Ne. La diminution du signal SE est plus importante pour un mélange CO/N₂. Cet effet est attribué au taux de quenching plus important pour des collisions CO-N₂ que pour des collisions avec des gaz nobles comme le néon. Cette figure met en évidence l'absence

d'émission stimulée pour des pressions totales supérieures à 380 Torr. Ce processus optique est donc négligeable pour les applications LIF de CO en combustion pour des pressions supérieures à 1 bar.

2.3.3 Les processus non radiatifs

Le Quenching

Sous l'action des collisions, la molécule CO dans son état électronique excité ($A^1\Pi$, $B^1\Sigma^+$ ou $C^1\Sigma^+$, ici) se désexcite vers un état électronique de plus basse énergie en transférant son excès d'énergie au partenaire de collision. Ce processus est nommé quenching électronique, ce qui conduit à l'extinction partielle ou totale de la fluorescence. Le taux de quenching Q (s^{-1}) est obtenu en sommant les contributions de tous les partenaires de collisions. Il dépend de la concentration de chaque partenaire de collision i , N_i (cm^{-3}), de la vitesse relative moyenne entre les molécules \bar{v}_i ($cm.s^{-1}$) et de la section efficace de quenching $\sigma_Q^i(T)$ (cm^2) qui dépend de la température et de l'état excité dans lequel se situe la molécule après l'absorption des deux photons. Le taux de quenching s'écrit comme :

$$Q(T, P) = \sum_i N_i \bar{v}_i \sigma_Q^i(T) \quad (2.38)$$

avec

$$\bar{v}_i = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_{CO}} + \frac{1}{M_i} \right)} \quad (2.39)$$

où R désigne la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), M_{CO} la masse molaire de CO (28 g.mol^{-1}) et M_i la masse molaire du partenaire de collision i .

Dans le code de calcul du signal LIF de CO, le quenching est calculé à partir des sections efficaces de quenching et en utilisant les expressions (2.38) et (2.39). Une étude bibliographique a été menée pour collecter les données sur le quenching de CO pour les trois états électroniques excités concernés dans cette thèse : $A^1\Pi$, $B^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$.

On traite en premier le cas de $B^1\Sigma^+$ car contrairement aux états A et C, on trouve de nombreuses données sur le quenching [216–220] de la molécule CO.

Quenching pour l'état $B^1\Sigma^+$ de CO

La section efficace de quenching ne dépend pas du nombre quantique de rotation J d'après les données bibliographiques [216–220]. L'effet de la température sur les sections efficaces σ_Q^i est pris en compte dans nos simulations de signaux LIF en utilisant les lois de puissance en température de Settersten et al. [220] qui s'exprime comme :

$$\sigma_Q^i(T) = \sigma_0^i \left(\frac{T}{293K} \right)^{n_i} \quad (2.40)$$

La section efficace σ_0^i (\AA^2) à 293 K et l'exposant n_i sont donnés pour différents partenaires de collision dans le tableau 2.26. Ces mesures ont été effectuées pour des températures comprises entre 293 et 1031 K. Parmi les espèces présentes en combustion, les molécules H_2O et CO_2 se révèlent être de forts quenchers avec des sections efficaces de 169,4 et 134,7 \AA^2 , respectivement. Les espèces Kr, Ar, H_2 et N_2 sont de faibles quenchers, alors que le xénon possède une section efficace d'environ 120 \AA^2 proche de celle du CO_2 . L'évolution en température des sections efficaces de quenching en fonction des partenaires de collisions est représentée sur la figure 2.23. Celle-ci est calculée à partir de l'expression 2.40 et des valeurs tabulées dans le tableau 2.26.

Partenaire de collision, i	σ_0^i (\AA^2)	n_i
N ₂	25,10(0,88)	0,12(0,04)
O ₂	89,28(2,16)	-0,06(0,04)
CO	36,69(2,38)	0,02(0,06)
H ₂ O	169,4(3,3)	-0,44(0,02)
CO ₂	134,7(3,1)	-0,33(0,03)
CH ₄	89,04(1,86)	-0,16(0,03)
H ₂	9,85(0,20)	0,43(0,02)
Xe	118,6(2,3)	-0,31(0,03)
Kr	45,45(0,91)	-0,28(0,03)
Ar	32,44(0,43)	-0,20(0,02)

Tableau 2.26 – Sections efficaces de quenching à 293 K avec l'exposant de température n_i mesurés issus de Settersten et al. [220] pour l'état électronique $B^1\Sigma^+$ en fonction de la nature du partenaire de collision i. Entre parenthèses les incertitudes à 2σ (niveau de confiance de 95 %).

La molécule H₂O est le quencher le plus fort avec $\sigma_0^i=169,4 \text{ \AA}^2$. Les forts dipôles de CO ($B^1\Sigma^+$) et H₂O de 1,9 Debye [149] et 1,85 Debye respectivement, induisent une forte de type interaction de type dipôle-dipôle qui engendre une section efficace de quenching élevée. Entre 295 et 2000 K, la section efficace de quenching décroît d'un facteur 2,3 de 169,4 à 73 \AA^2 avec l'augmentation de la température, les distances intermoléculaires sont plus grandes et donc les forces d'interaction sont moins fortes. Contrairement aux molécules H₂O et CO₂, la section efficace de quenching ne dépend pas de la température pour les molécules CO, N₂ et O₂.

La figure 2.24 présente la variation du taux de quenching avec la pression (pour $B^1\Sigma^+(v'=0)$) pour une flamme composée de 78 % de N₂, 8 % de CO₂, 10 % de H₂O et 4 % de CO, à 1800 K, que nous calculons à partir des sections efficaces de quenching mesurées par Settersten et al. [220] et de l'équation (2.38). Quelque soit la pression, le taux de quenching est 2 à 3 ordres de grandeurs supérieur au coefficient d'Einstein d'émission de l'état B($v'=0$) de $4,59 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

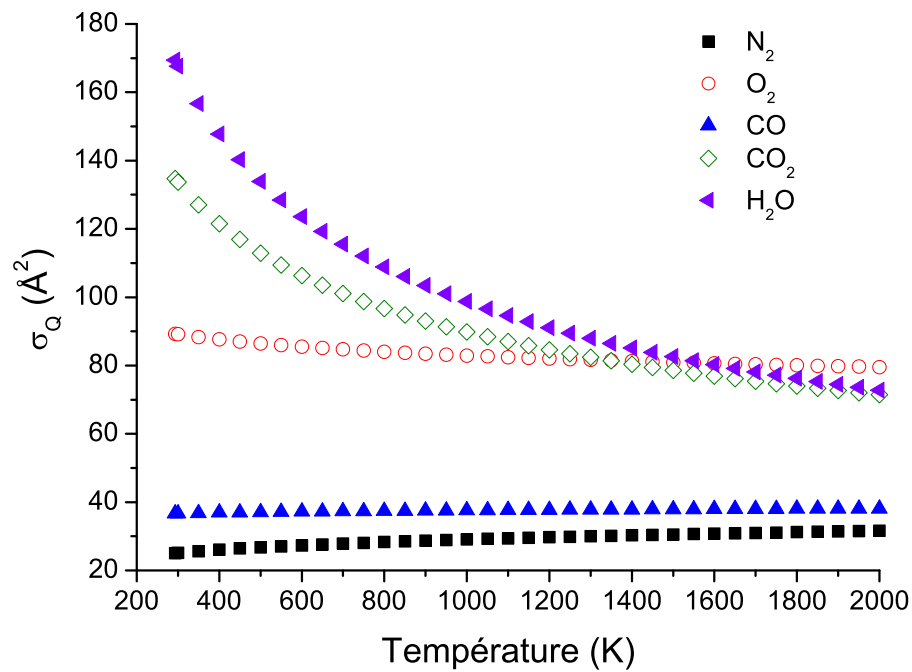


FIGURE 2.23 – Calcul de l'évolution avec la température des sections efficaces de quenching de la molécule CO ($B^1\Sigma^+(v' = 0)$) pour les partenaires de collision N₂, O₂, CO, CO₂ et H₂O.

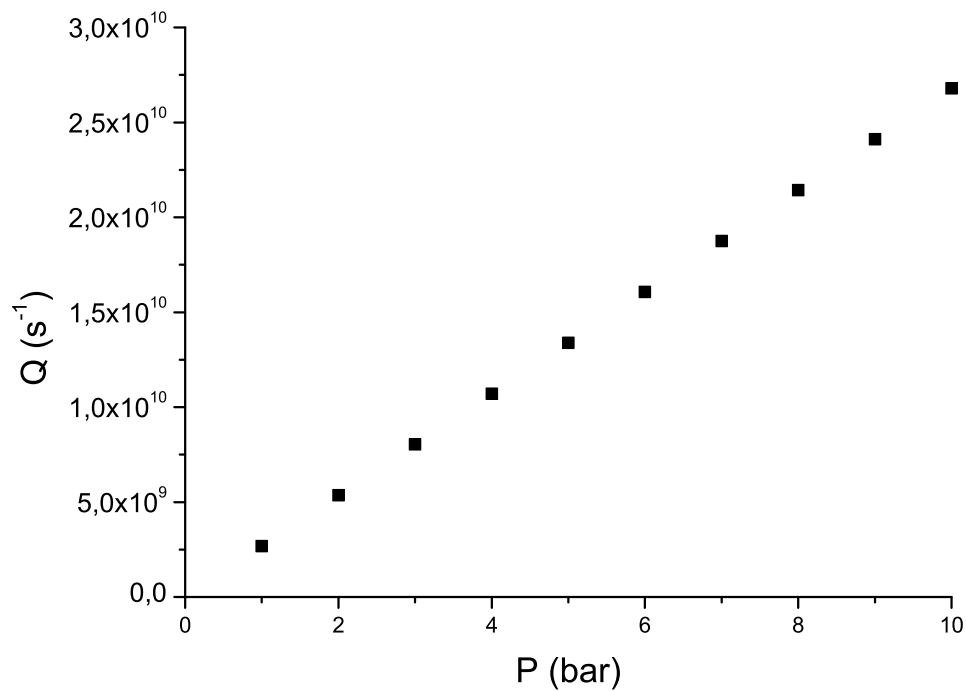


FIGURE 2.24 – Variation du taux de quenching de la fluorescence de CO calculé avec la pression pour une flamme composée de 78 % de N₂, 8 % de CO₂, 10 % de H₂O et 4 % de CO à 1800 K.

Quenching pour l'état $A^1\Pi$ de CO

Dans l'état $A^1\Pi$, les sections efficaces de quenching à 300 K que nous avons collectées dans la littérature sont répertoriées dans le tableau 2.27. Les sections efficaces de quenching sont déterminées à partir des coefficients de taux de quenching ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$) mesurés pour les perturbateurs CO, N_2 et CO_2 par Sullivan et Crosley [112]. Les mesures sont effectuées en cuve avec un flux de gaz. Les coefficients pour CO, N_2 et CO_2 sont de $9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, $4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ et $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, respectivement. La molécule CO est de loin l'espèce la plus perturbante avec une section efficace de quenching de 130 \AA^2 contre $44,59 \text{ \AA}^2$ pour N_2 et 39 \AA^2 pour CO_2 . La section efficace de quenching dans l'état A est également trois fois plus grande que celle dans l'état B (cf. tableau 2.26). Cette grande section efficace est attribuée par Melton et al. [222] à la formation de CO_2 et C_2O lors des collisions $\text{CO}(A)-\text{CO}(X)$. Les sections efficaces de quenching de CO, N_2 et CO_2 sont supérieures aux valeurs des gaz inertes comme Ar, He et Ne qui sont connus pour être de faibles quenchers. Cependant, la section efficace de quenching du Xe est importante et égale à 91 \AA^2 , ce qui est attribuée à un transfert d'énergie de CO vers Xe ($\text{CO}(A^1\Pi) + \text{Xe}(^1S) \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{Xe}(^3P_1)$). Par contre, les sections efficaces de quenching pour les molécules H_2O et O_2 sont manquantes. Cependant, le dipôle dans l'état A de 0,335 Debye [149] est plus faible que celui dans l'état B (1,95 Debye [149]), ce qui suggère des sections efficaces de quenching plus faibles dans l'état A. Le quenching de la fluorescence de CO dans l'état $A^1\Pi$ n'est pas totalement pris en compte dans le calcul du signal LIF de CO en conditions de flamme pour lequel seules les pertes par collisions avec N_2 , CO et CO_2 sont considérées. De plus, la dépendance en température des sections efficaces de quenching n'est pas connue.

Partenaire de collision	$\sigma_Q (\text{\AA}^2)$
N_2	$44^{(a)}, 59^{(b)}$
D_2	$29^{(a)}$
H_2	$19^{(a)}$
Kr	$27^{(a)}$
Ar	$3,3^{(a)}$
Ne	$0,14^{(a)}$
He	$0,035^{(a)}$
Xe	$91^{(c)}$
CO	$133,6^{(b)}, 130^{(c)}$
CO_2	$39^{(b)}$

Tableau 2.27 – Sections efficaces de quenching pour l'état $A^1\Pi$ de CO en fonction de la nature du partenaire de collision i, (a) mesurées à 300 K $A^1\Pi(v' = 0)$ [221], (b) calculées à partir des taux de quenching mesurés par Sullivan et Crosley pour $A^1\Pi(v' = 3)$ [112], (c) mesurées à 300 K pour l'état de vibration $v' = 9$ [222].

Quenching pour l'état $C^1\Sigma^+$ de CO

Aucune section efficace de quenching de CO dans l'état $C^1\Sigma^+(v' = 0)$ n'a été trouvée. Toutefois, Rosell et al. [135] rapportent la variation des signaux LIF des transitions B-A, C-A et b-a avec la pression (0.1 à 5 bar) pour un mélange de gaz CO-N₂ à 300 K (cf. figure 2.25). La figure 2.25 montre une décroissance du signal LIF plus rapide pour les états C et b ce qui indique des sections efficaces de quenching plus importantes dans ces états. De la figure 2.25, on peut déduire cet ordre d'importance du quenching : $\sigma(b) > \sigma(C) > \sigma(B)$. Des sections efficaces plus grandes peuvent s'expliquer par des interactions intermoléculaires plus importantes. En effet, le dipôle dans l'état C est de 4,5 Debye [149] contre 1,95 Debye [149] pour l'état B.

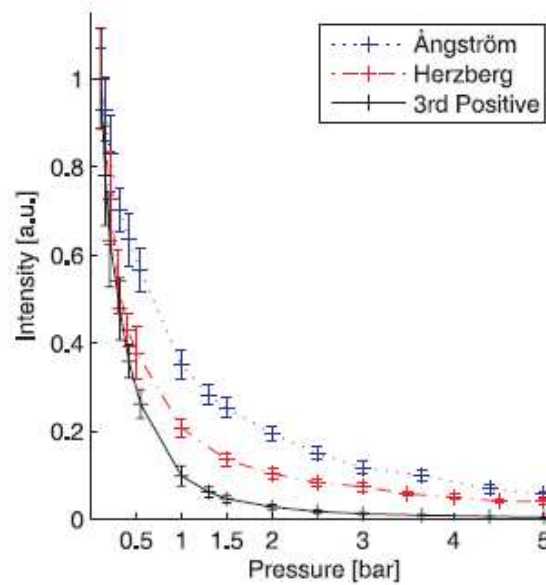


FIGURE 2.25 – Variation relative du signal LIF-CO en fonction de la pression totale pour les transitions B-A (bande d'Angström), C-A (bande d'Herzberg) et b-a (troisième positif) à 300 K. La pression partielle de CO est de 0,1 bar dans l'azote [135].

2.3.4 Les redistributions intra-bandes

Les collisions inélastiques entre l'absorbant (ici CO) et les molécules environnantes peuvent engendrer un transfert d'énergie d'un niveau de vibration vers un autre niveau de vibration (transfert nommé VET pour Vibrational Energy Transfer) et/ou d'un niveau de rotation vers un autre niveau de rotation (nommé RET pour Rotational Energy Transfer). Ces processus RET et VET se traduisent par une redistribution des populations sur les niveaux de rotation et de vibration dans l'état électronique excité par le laser causée par des collisions inélastiques. On parle également de redistributions intra-bande qui sont donc sensibles à la pression.

Comes et Fink [221] donnent une section efficace VET pour des transferts de population de l'état $A^1\Pi(v' = 1)$ vers $A^1\Pi(v' = 0)$ de $6,1 \text{ \AA}^2$ dans le cas de collisions CO-N₂ à 300 K. Cette valeur est faible comparée à la section efficace de quenching électronique égale à 44 \AA^2 (cf. tableau 2.27). En conséquence, la contribution du processus de désexcitation par VET de l'état $A^1\Pi$ au rendement quantique de fluorescence peut être négligé. Pour les états électroniques $B^1\Sigma^+$ et $C^1\Sigma^+$, les contributions des processus VET ne sont pas connues. En conséquence, ils ne sont donc pas considérés dans le calcul du rendement quantique de fluorescence.

Les processus RET sont également peu étudiés pour la molécule CO. En effet, on recense une seule donnée qui est la section efficace RET de $J=2$ vers $J=1$ pour l'état $A^1\Pi(v' = 3)$ de $1,62 \text{ \AA}^2$ dans le

cas des collisions CO-Ar [224].

En l'absence de données sur les probabilités des processus de désexcitation VET et RET qui entrent en compétition avec la fluorescence (comme le quenching électronique), le calcul du signal LIF de CO ne tiendra pas compte de ces voies de pertes non radiatives.

2.3.5 Ionisation et prédissociation

L'ionisation

La molécule CO portée dans l'état excité $B^1\Sigma^+$ par l'absorption de deux photons, peut s'ioniser par l'absorption d'un troisième photon à 230 nm. L'ionisation constitue une part non négligeable des pertes de signal de fluorescence. Les pertes par ionisation sont caractérisées par un taux d'ionisation W_i (s^{-1}) qui dépend de la section efficace d'ionisation σ_i (cm^2), de l'énergie d'un photon laser à la fréquence d'ionisation ν_L (Hz) et de l'intensité laser I_L ($W.cm^{-2}$) donné par :

$$W_i = \sigma_i \frac{I_L}{h\nu_L} \quad (2.41)$$

Des valeurs de σ_i sont données par DiRosa et Farrow [198] et Looney et al. [199] avec $10 \pm 3 \times 10^{-18} cm^2$ et $7 \times 10^{-18} cm^2$, respectivement. La valeur de Di Rosa et Farrow est une moyenne sur neuf niveaux de rotation ($J=0-9$) car σ_i peut varier de $\pm 20\%$ par rapport à la valeur moyenne en fonction de J [198]. Pour le calcul du signal LIF, le taux d'ionisation moyen sera considéré puisque la dépendance avec J n'est pas trop importante pour influencer notablement le rendement quantique de fluorescence [198].

Pour l'état $C^1\Sigma^+$, aucune donnée n'est disponible. Linow et al. [136] suggèrent une probabilité d'ionisation plus grande que celle de l'état B, en considérant que l'état C avec $T_e=91915 cm^{-1}$ est plus proche du seuil de ionisation ($113000 cm^{-1}$). Pour le calcul du signal LIF généré depuis l'état $C^1\Sigma^+$, on considère par défaut une section efficace de ionisation similaire à l'état B égale à $\sigma_i=10\pm 3 \times 10^{-18} cm^2$.

Enfin, la probabilité d'ionisation à partir de l'état A($v'=4$) est beaucoup plus faible car elle passe par l'absorption de quatre photons à 283,7 nm (soit une énergie $141000 cm^{-1}$) pour dépasser le seuil d'ionisation ($113000 cm^{-1}$).

La prédissociation

Rappelons que les niveaux de vibration $v'=0-5$ de l'état $A^1\Pi$ sont situés très en dessous de la limite basse de dissociation de $89592 cm^{-1}$. Par conséquent, ces niveaux de vibration ne sont pas soumis à la prédissociation. Pour l'état $B^1\Sigma^+(v'=0)$, le taux de prédissociation pour $J>37$ de $5 \times 10^7 s^{-1}$ [187] est similaire au taux d'émission spontanée, $3,35 \times 10^7 s^{-1}$ (cf. paragraphe 2.3.2). Par comparaison le taux de quenching de la molécule CO dans l'état B est de $2,5 \times 10^9 s^{-1}$ dans une flamme à pression atmosphérique et le taux de ionisation est de $1,15 \times 10^9 s^{-1}$ pour une intensité laser de $0,1 GW.cm^{-2}$. Ainsi dans le calcul du spectre LIF, la prédissociation de CO dans l'état $B^1\Sigma^+(v'=0)$ peut être négligée. L'état C($v'=0$) n'est quant à lui pas prédissocié pour les niveaux J impliqués (cf. paragraphe 2.1.2).

2.3.6 Estimation du rendement quantique de fluorescence

Dans ce paragraphe, nous estimons les rendements quantiques de fluorescence Φ donnés par l'équation (2.35), pour les trois bandes de fluorescence sélectionnées dans ce travail de thèse pour la détection de CO : A(4) \rightarrow X(11), B(0) \rightarrow A(1) et C(0) \rightarrow A(1). Ces rendements de fluorescence sont évalués pour deux conditions, pour un mélange gazeux reconstitué (78,4 % de N_2 , 19 % de O_2 et 2,6 % de CO) en cellule à 300 K de 1 à 10 bar et pour des conditions de combustion (78 % de N_2 , 8 % de CO_2 , 10 % de

H₂O et 4 % de CO) à 300 et 1750 K de 1 et 10 bar. Les pourcentages indiquées ci-dessus représentent les fractions molaires.

Rendement Φ pour $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$

Comme nous l'avons évoqué ci-dessus, les taux d'émission et de prédissociation sont négligeables devant le taux de quenching et d'ionisation ($A+P \ll Q+W_i$), ce qui entraîne $\Phi = A/(Q + W_i)$. Le rendement quantique de fluorescence pour la transition B-A est donc tributaire du quenching (dépendant de la pression) et du taux d'ionisation (dépendant de l'intensité laser dans le volume de mesure).

La figure 2.26(a) présente la variation du rendement quantique de fluorescence avec la pression calculée pour des intensités laser de 0,1, 0,3 et 2 GW.cm⁻² pour un mélange CO/air sec que nous utilisons dans les expériences LIF en cellule (cf. chapitre 3).

A titre indicatif, le taux de quenching est de $6,1 \times 10^9$ s⁻¹ à 300 K et 1 bar. Pour une intensité laser de 0,1 GW.cm⁻², le taux d'ionisation est de $1,2 \times 10^9$ s⁻¹. Et le taux d'émission est de $2,32 \times 10^6$ s⁻¹ pour la bande B(0)-A(1). Le rendement de fluorescence est donc imposé par le quenching et de faible pourcentages (<0,1 %). La figure 2.26(a) illustre bien la dépendance inversement proportionnelle à la pression de Φ . A titre indicatif, à 1 bar le rendement quantique de fluorescence est de 0,032 % et à 10 bar il n'est plus que de 0,0032 %. Dans le cas du régime intermédiaire, $I_L=0,3$ GW.cm⁻¹, les taux de quenching et d'ionisation sont du même ordre de grandeur. On observe un rendement de fluorescence plus faible de 0,025 % à 1 bar. Dans le cas d'un régime de fluorescence imposé par l'ionisation, $I_L=2$ GW.cm⁻² ($W_i=2,3 \times 10^{10}$ s⁻¹), le rendement quantique est moins tributaire du quenching. Il est cependant très faible de 0,008 % à 1 bar et de 0,003 % à 10 bar. On remarque aussi qu'en régime d'ionisation, le rendement quantique de fluorescence est beaucoup plus faible avec 0,008 % contre 0,032 % pour $I_L=0,1$ GW.cm⁻².

La figure 2.26(b) montre la variation calculée du rendement quantique de fluorescence avec la pression pour une intensité laser de 0,1 GW.cm⁻² où nous avons considéré une composition de type flamme méthane/air de richesse 1,1 (N₂=78 %, CO₂=8 %, H₂O=10 % et CO=4 %) à 300 K. On observe un rendement quantique plus faible de 0,025 % à 1 bar au lieu de 0,035 % et à la même température de 300 K. Cette observation est liée à la présence de CO₂ et de H₂O, qui sont de forts quenchers avec rappelons-le des sections efficaces de quenching de 134,7 et 169,4 Å², respectivement (cf. tableau 2.23). On met donc bien en évidence que le rendement quantique de fluorescence est également fortement dépendant de la composition du gaz.

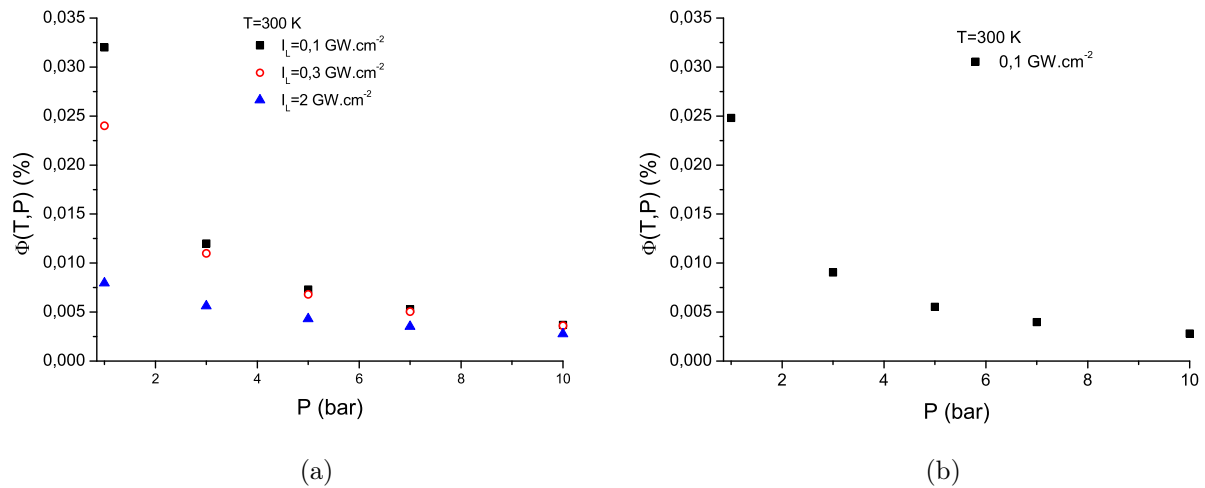


FIGURE 2.26 – Calcul du rendement quantique de fluorescence de CO en fonction de la pression à 300 K, (a) pour un mélange gazeux de 2,6 % de CO dans air sec. (b) pour un mélange gazeux de : 78 % de N_2 , 8 % de CO_2 , 10 % de H_2O et 4 % de CO.

La figure 2.27 présente la variation du signal de fluorescence avec la pression calculée à 1750 K et pour trois intensités laser : 0,1, 0,3 et 2 $GW.cm^{-2}$ pour la composition de flamme de la figure 2.26. Dans ces conditions, le taux de quenching est $2,5 \times 10^9 s^{-1}$ à 1 bar. Pour une intensité laser de 0,1 $GW.cm^{-2}$, le taux de quenching est très supérieur au taux de ionisation, le rendement quantique de fluorescence est donc inversement proportionnel à la pression. A titre d'exemple, à 1 bar, Φ est égal à 0,06 %. Dans le cas d'un régime de fluorescence imposé par l'ionisation, $I_L = 2$ $GW.cm^{-2}$, la figure montre que Φ varie peu avec la pression. On remarque aussi que dans ce régime, le rendement est nettement plus faible, il est de 0,01 %. Ce régime d'ionisation, même s'il est indépendant de la pression, ne présente pas d'intérêt pour la mesure de CO car le signal est très diminué. De plus, avec une telle intensité laser, la technique LIF devient perturbatrice car elle change la densité initiale de CO en produisant des ions CO^+ (il est alors difficile d'évaluer les proportions respectives de CO et CO^+).

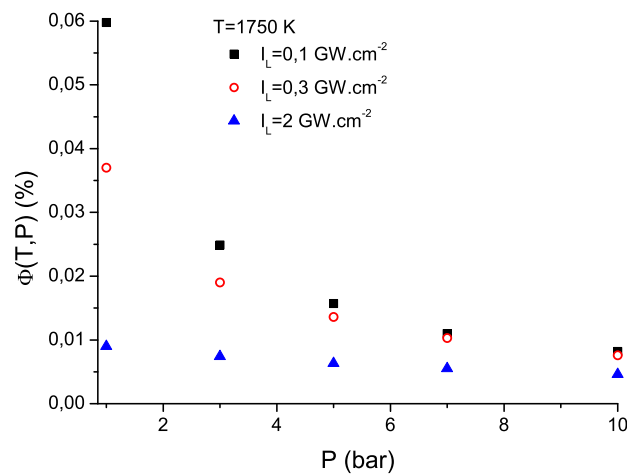


FIGURE 2.27 – Calcul de la variation du rendement quantique de fluorescence de CO en fonction de la pression et de l'intensité laser dans une flamme à 1750 K pour 78 % de N_2 , 8% de CO_2 , 10% de H_2O et 4% de CO.

Une autre façon de déterminer le type de régime de fluorescence est de calculer ou de mesurer la variation du signal de fluorescence avec l'intensité laser. Le signal LIF est évalué pour trois conditions : à 300 K et 1 bar pour la composition utilisée dans la cellule, en flamme à 1750 K à 1 bar et 10 bar pour une richesse égale à 1,1.

La figure 2.28 présente le signal de fluorescence calculé à partir de l'expression (2.33) pour des intensités laser comprises entre 0,01 et 3 GW.cm⁻² pour une température de 300 K. Pour ce calcul, nous avons considéré une excitation laser centrée à $\lambda_L=230,105$ nm correspondant aux raies de rotation J=4 à J=10 de la bande vibronique B(v'=0)-X(v''=0). De plus, on considère un mélange gazeux constitué de 78,4 % de N₂, 19 % de O₂ et 2,6 % de CO. Le régime de fluorescence imposé par le quenching ($\Phi=A/Q$) est obtenu pour des intensités laser comprises entre 0,01 et 0,15 GW.cm⁻². Le signal de fluorescence varie comme I_L^2 dans cette gamme d'intensités laser (cf. figure 2.28). Pour des intensités laser comprises entre 0,2 et 1 GW.cm⁻², le taux d'ionisation est de $2,32 \times 10^9$ et $1,16 \times 10^{10}$ s⁻¹. Pour cette gamme d'intensité laser, les taux de quenching et d'ionisation sont pris en compte dans le calcul du rendement quantique de fluorescence, $\Phi(T, P)=A/(Q+W_i)$. Le signal LIF est alors proportionnel à $I_L^{1,54}$ (cf. figure 2.28). Pour des intensités laser comprises entre 1 et 3 GW.cm⁻², le taux d'ionisation est de $1,16 \times 10^{10}$ s⁻¹ et $3,48 \times 10^{10}$ s⁻¹. Il devient prépondérant devant le taux de quenching. Le signal LIF varie alors en $I_L^{1,2}$. Les taux W_i sont calculés à partir de l'équation (2.41).

La figure 2.29 présente le signal de fluorescence calculé à partir de l'expression (2.33) pour des intensités laser comprises entre 0,01 et 3 GW.cm⁻² pour une température de 1750 K. Pour ce calcul, nous avons considéré une excitation laser centrée à $\lambda_L=230,104$ nm (maximum de la branche Q à 1750 K) correspondant aux raies de rotation J=4 à J=10 de la bande vibronique B(v'=0)-X(v''=0). De plus, on considère un mélange gazeux constitué de 78 % de N₂, 8 % de CO₂, 10 % de H₂O et 4 % de CO (composition d'une flamme méthane/air richesse de 1,1). Pour une intensité laser comprise entre 0,01 et 0,15 GW.cm⁻², le régime de fluorescence imposé par le quenching avec une dépendance caractéristique en I_L^2 n'est pas obtenu à cette température, le signal LIF varie comme $I_L^{1,84}$. A cette température, le taux de quenching qui a diminué (cf. équation (2.38)) est en compétition avec le taux d'ionisation qui contribue au rendement Φ même pour ces faibles intensités laser. Pour des intensités laser comprises entre 0,2 et 1 GW.cm⁻², le signal LIF varie comme $I_L^{1,4}$. Pour des intensités laser comprises entre 1 et 3 GW.cm⁻², le taux de quenching devient négligeable devant le taux d'ionisation et le rendement de fluorescence est imposé par l'ionisation. On calcule une dépendance du signal de fluorescence en $I_L^{1,12}$.

La figure 2.30 présente le signal de fluorescence calculé à partir de l'expression (2.33) pour des intensités laser comprises entre 0,01 et 3 GW.cm⁻² pour une température de 1750 K et une pression de 10 bar. Pour ce calcul, nous avons considéré une excitation laser centrée à $\lambda_L=230,104$ nm. Le taux de quenching est de $2,7 \times 10^{10}$ s⁻¹. Pour des intensités laser comprises entre 0,01 et 0,2 GW.cm⁻², nous obtenons à nouveau une dépendance du signal LIF proportionnel à I_L^2 . Lorsque le taux de ionisation est comparable au taux de quenching, pour des intensités laser comprises entre 0,3 et 1 GW.cm⁻², le signal LIF est proportionnel à $I_L^{1,8}$. Enfin, pour un régime de fluorescence imposé par l'ionisation, le signal de fluorescence varie comme $I_L^{1,5}$.

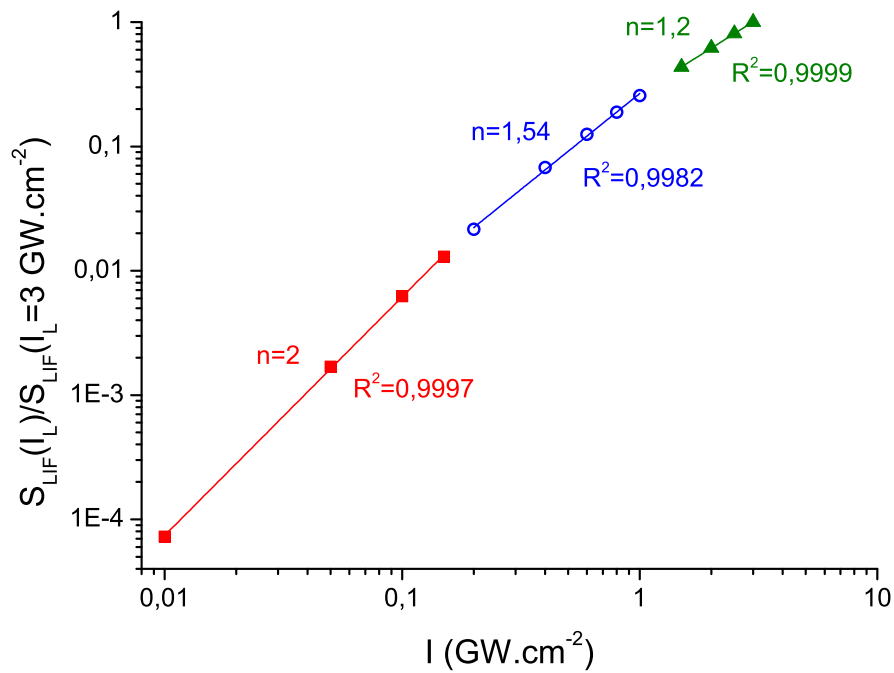


FIGURE 2.28 – Calcul du signal de fluorescence de CO normalisé par le signal obtenu à 3 GW.cm^{-2} en fonction de l'intensité laser (I_L). $T=300 \text{ K}$, $P=1 \text{ bar}$, $N_2=78,4 \%$, $O_2=19 \%$ et $CO=2,6 \%$. Variation de S_{LIF} en I_L^n , n déterminé par la pente de la droite.

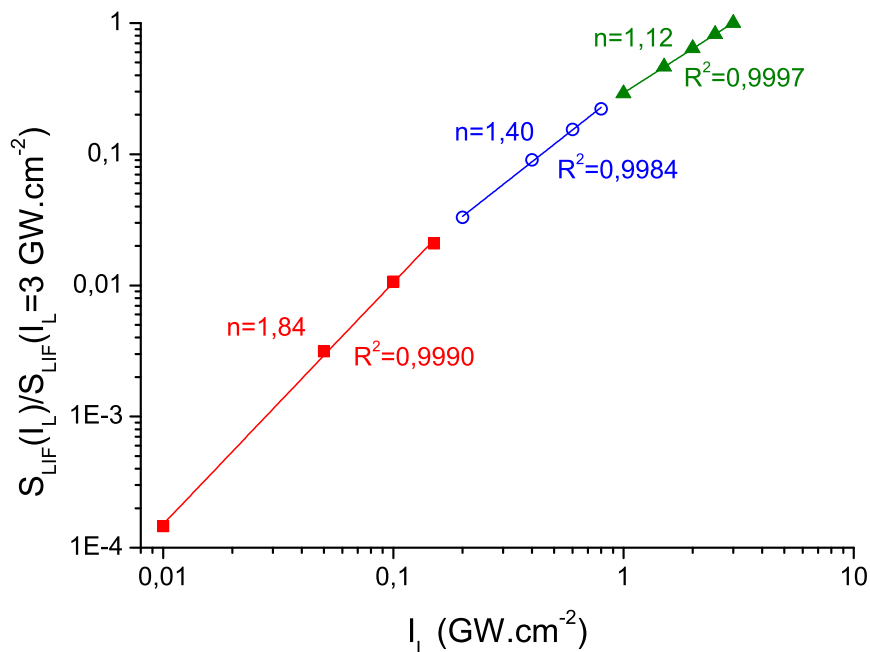


FIGURE 2.29 – Calcul du signal de fluorescence de CO normalisé par le signal obtenu à 3 GW.cm^{-2} en fonction de l'intensité laser (I_L). $T=1750 \text{ K}$, $P=1 \text{ bar}$, $N_2=78 \%$, $CO_2=8 \%$, $H_2O=10 \%$ et $CO=4 \%$. Variation de S_{LIF} en I_L^n , n déterminé par la pente de la droite.

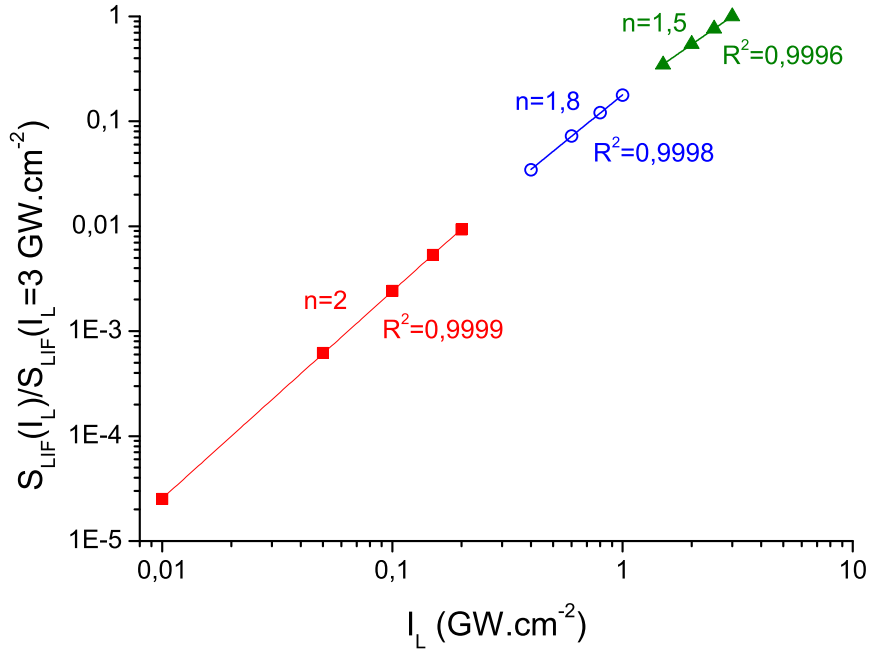


FIGURE 2.30 – Calcul du signal de fluorescence normalisé par le signal obtenu à 3 GW.cm^{-2} en fonction de l'intensité laser (I_L). $T=1750 \text{ K}$, $P=10 \text{ bar}$, $N_2=78 \%$, $CO_2=8 \%$, $H_2O=10 \%$ et $CO=4 \%$. Variation de S_{LIF} en I_L^n , n déterminé par la pente de la droite.

Il est important d'ajouter ici que pour l'excitation laser à deux photons, le seuil de saturation du signal LIF, c'est-à-dire quand S_{LIF} devient indépendant de l'intensité laser, est très difficile à atteindre avec les intensités laser utilisées pour mesurer CO. A ce propos, Nefedov et al. [225] montrent que pour des intensités laser de $1,3$ à $5,3 \text{ GW.cm}^{-2}$, le régime de saturation n'est pas atteint, pour une fraction molaire de CO égale à $0,095 \%$ diluée dans N_2 à 300 K et 1 bar , avec une largeur de raie laser de $3,8 \text{ cm}^{-1}$.

Enfin, la photodissociation de CO se produit pour des intensités laser d'environ 100 GW.cm^{-2} à 226 nm [226].

Rendement Φ pour $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$

Pour cette transition, nous sommes limités au calcul du rendement quantique de fluorescence à 300 K puisque la variation des sections efficaces de quenching avec la température n'est pas connue. Si l'on suppose un milieu à 300 K et 1 bar composé de $97,4 \%$ de N_2 et de $2,6 \%$ de CO, le taux de quenching dans l'état A est estimé à $5,3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Ce taux de quenching est calculé à partir des sections efficaces répertoriées dans le tableau 2.27. Rappelons ici, que le coefficient d'émission spontanée de la bande A(4)-X(11) est de $7,584 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, soit trois ordres de grandeurs plus faible que le taux de quenching. A titre indicatif, le rendement Φ est de $0,014 \%$ à 300 K et 1 bar soit environ 3 fois plus faible que le rendement calculé à 300 K pour la transition B(0)-A(1). A 300 K et 10 bar , Φ n'est plus que de $0,0014 \%$.

Rendement Φ pour $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$

Linow et al. [136] mesurent dans une flamme méthane/air ($T=1900 \text{ K}$, $P=1 \text{ bar}$), une variation du signal de fluorescence pour des intensités laser comprises entre $0,05$ et $1,6 \text{ GW.cm}^{-2}$ en $I_L^{1,25}$ (figure 2.31). Cette dépendance en $I_L^{1,25}$ indique que le taux d'ionisation est supérieur au taux d'émission A

de la transition C-A ($68,035 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ [150]) et au taux quenching Q , même pour de faibles intensités laser ($(A+Q) < W_i$). À part ces mesures de Linow et al. [136], nous n'avons aucune donnée sur le taux d'ionisation ni sur le taux de quenching. Il est donc difficile de calculer un rendement quantique de fluorescence pour différentes conditions de température et de pression. Par défaut, nous avons considéré un rendement quantique de fluorescence donné par $\bar{\Phi} = A_{v'v''}/W_i$ (avec le même W_i que pour l'état B) pour des conditions de flamme à 1 bar.

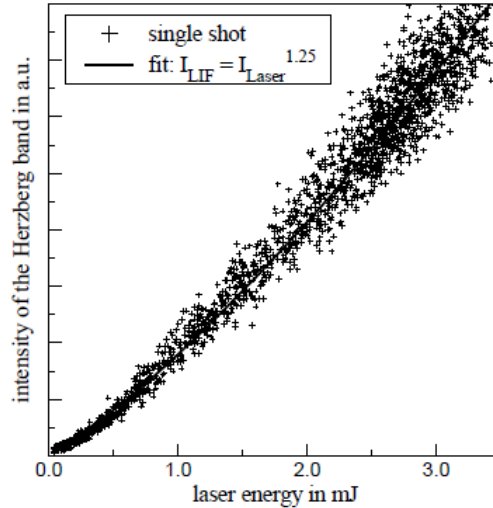


FIGURE 2.31 – Evolution du signal mesuré de fluorescence de CO avec l'énergie laser dans une flamme méthane/air ($T=1900 \text{ K}$, $P=1 \text{ bar}$) [136].

2.4 Développement du code de simulation des spectres LIF

Quelques études évoquent le développement de codes de calcul des spectres LIF à deux photons de la transition électronique $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ de CO [124, 135, 136]. Cependant, ces codes ne sont pas disponibles en libre accès contrairement aux codes LIFSIM [137] et LIFBASE [138]. Le code LIFSIM développé par Bessler et al. [137] permet de modéliser seulement les spectres LIF (excitation et fluorescence) et d'absorption des molécules NO et O₂. Les spectres LIF de certaines espèces chimiques (OH, NO, CH...) sont modélisés à partir du code LIFBASE de Luque et Crosley [138].

Pour la molécule CO, Seitzman et al. [124] ont développé un code de calcul des spectres LIF de la transition B-X pour une application en flamme à pression atmosphérique dans lequel :

- les positions des raies de rotation sont calculées à partir des constantes spectroscopiques des états $X^1\Sigma^+$ (état fondamental) et $B^1\Sigma^+$ issues de [147, 227] ;
- le profil spectral de la raie laser est supposé gaussien avec une largeur à mi-hauteur de $0,5 \text{ cm}^{-1}$;
- l'élargissement collisionnel dépendant de la pression est considéré de façon approximative en considérant une valeur typique pour le cas de molécules diatomiques de $0,1(300/T(K))^{0,5}P$ (cm^{-1}) avec T en K et P en atm ;
- le décalage spectral des raies avec la pression n'est pas pris en compte.

Le code de Seitzman et al. [124] s'avère ne pas être adapté à l'étude des processus LIF de CO dans les conditions de température et de pression élevées rencontrées dans des foyers aéronautiques (typiquement, de 1500 à 2000 K et de 5 à 10 bar). En effet, l'élargissement des raies avec la pression est pris en compte de façon très approximative dans leur calcul de spectres. De plus, le code de calcul est plutôt restrictif car il ne considère que des intensités laser de l'ordre du GW.cm^{-2} pour lesquelles l'ionisation de CO est prépondérante devant le quenching (désexcitation par collisions). Il n'est donc pas valide

dans les régimes de faible ionisation ou dans le régime où quenching et ionisation sont en compétition. Enfin, les constantes spectroscopiques utilisées sont beaucoup moins précises que les valeurs de Amiot et al. [183].

Plus récemment, Rosell et al. [135] rapportent le développement d'un code de calcul permettant de modéliser les spectres de fluorescence dispersée (à un photon) des bandes électroniques suivantes :

- transition $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ (système d'Angström) ;
- transition $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ (système d'Herzberg) ;
- transition $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ (système troisième positif).

Ce code permet de calculer les structures de vibration et de rotation des spectres d'émission de ces trois transitions électroniques.

Il existe un troisième code développé par Linow et al. [136] qui consiste à calculer les spectres LIF des deux transitions $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ et $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$. Le but de ce code est de pouvoir reproduire les spectres mesurés dans des conditions bien particulières d'une flamme méthane/air ($T=1900$ K, $\Phi = 1, 3$) à 1 bar. Par conséquent, il est également très restrictif.

Les simulations de spectres LIF de CO de Seitzman et al. [124], Rosell et al. [135] et Linow et al. [136] sont d'une part non accessibles en libre accès et d'autre part très spécifiques à leurs conditions expérimentales de mesures. Par conséquent, il est justifié de développer un code de calcul des spectres LIF à deux photons le plus complet possible (prise en compte de plusieurs cas de transitions électroniques, de larges domaines de températures et de pressions, et de différents environnements gazeux) pour estimer au mieux le niveau de signal LIF de CO dans plusieurs conditions de combustion.

Le code de calcul des spectres LIF de CO est développé à l'aide du logiciel de programmation Matlab[®], qui est parfaitement adapté aux calculs numériques et matriciels. Le code développé dans cette étude permet de simuler deux types de spectres : le spectre d'excitation laser de la fluorescence et le spectre de fluorescence dispersée. Un spectre d'excitation de la fluorescence consiste à balayer la longueur d'onde laser en gardant la bande passante de détection de la fluorescence fixe. Un spectre de fluorescence dispersée consiste à balayer la longueur d'onde de détection de la fluorescence alors que la longueur d'onde d'excitation laser est maintenue fixe. Le code permet de simuler la structure de rotation des transitions vibroniques données dans le tableau 2.28 aussi bien en absorption qu'en émission. Remarquons ici que nous ne considérons pas les bandes chaudes issues de niveaux de vibration supérieurs à l'état de vibration $v''=0$ de l'état fondamental ($X^1\Sigma^+$).

En absorption (deux photons)	En émission (un photon)
$A(v'=0-5)-X(v''=0)$	$A(v'=0-5)-X(v''=11-14)$
$B(v'=0)-X(v''=0)$	$B(v'=0)-A(v''=0-5)$
$C(v'=0)-X(v''=0)$	$C(v'=0)-A(v''=0-5)$

Tableau 2.28 – Bandes vibroniques de CO dont la structure de rotation est calculée par le code développé dans ce travail de thèse.

L'ensemble des données spectroscopiques que nous avons collectées pour ces trois systèmes électroniques sont introduites dans le code de calcul sous forme de vecteurs et de matrices. Le calcul des positions et des intensités des raies se fait sous forme matricielle avec comme entrées v (nombre quantique de vibration) \times J (nombre quantique de rotation).

2.4.1 Structure du code

Spectre d'excitation de la fluorescence

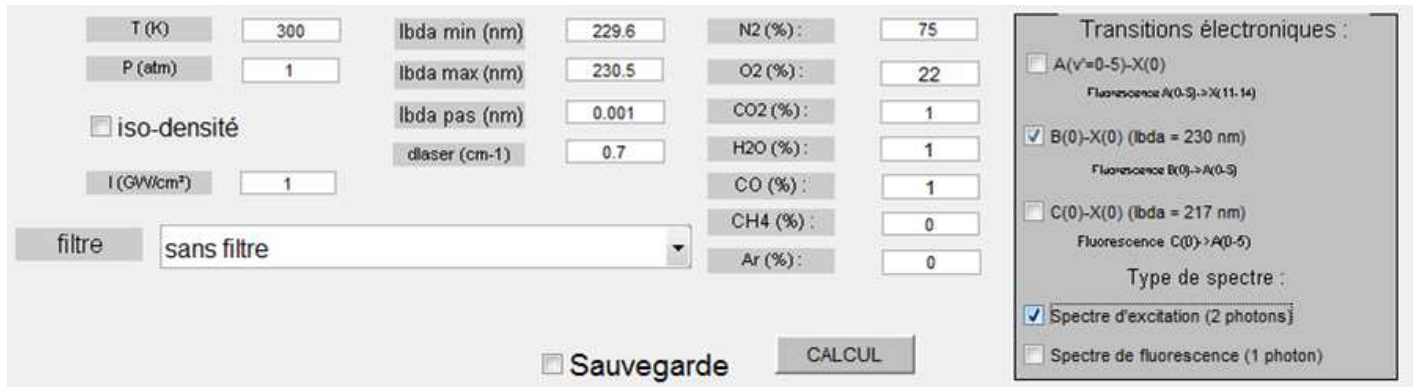
L'interface graphique du code de calcul des spectres d'excitation est présentée sur la figure 2.32(a). Elle permet de sélectionner la transition électronique et d'introduire dans le calcul, les paramètres d'entrée, qui sont :

- la température "T" en K ;
- la pression "P" en atm. Cette unité est choisie plutôt que le Pascal ou le bar, car les coefficients d'élargissements collisionnels sont donnés systématiquement en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$;
- les fractions molaires (%) du mélange gazeux : N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , CO , CH_4 et Ar ;
- la longueur d'onde laser au début du balayage "l λ min" en nm
- la longueur d'onde laser en fin de balayage "l λ max" en nm
- le pas de balayage "l λ pas" en nm ;
- la largeur spectrale de la raie laser "dlaser" en cm^{-1} ;
- l'intensité laser "I" en $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

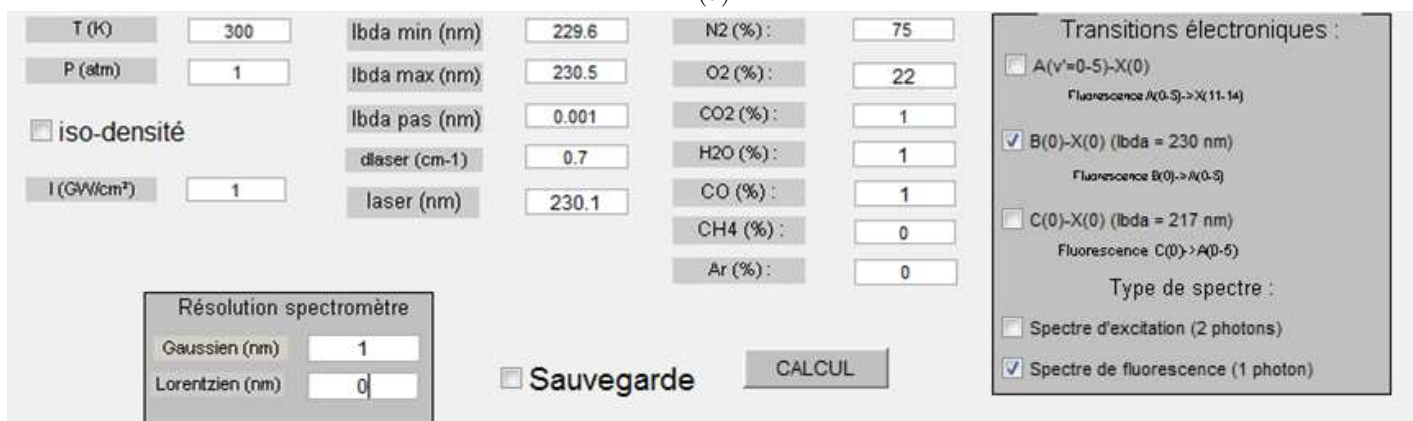
L'organigramme du code de calcul des spectres est décrit sur la figure 2.33(a). Le calcul se déroule en trois étapes :

- la première étape consiste à calculer les positions des raies de rotation de la bande vibronique considérée. Une boucle sur le nombre quantique de vibration (v') sachant que v' est fixé à 0 et une boucle sur le nombre de rotation (J') permettant de calculer la position des raies rovibroniques ;
- une deuxième étape consiste à calculer l'intensité de chaque raie de rotation à partir des sections efficaces d'absorption des bandes vibroniques, de la fraction de population des niveaux d'énergie de l'état fondamental (X), des facteurs d'intensité rotationnelle (Hönl-London) et de l'intensité laser. L'intensité de chaque raie est ensuite pondérée par le rendement quantique de fluorescence Φ et de la concentration de CO qui dépendent des conditions expérimentales (T, P). Les paramètres expérimentaux (efficacité du système de détection (η), volume de mesure (V) et l'angle solide de collection (Ω)) ne sont pas pris en compte dans le code de calcul. Toutefois, un menu déroulant nommé "filtre" (cf. figure 2.32(a)) fait appel à un programme annexe qui pondère l'intensité des raies de rotation par la courbe de transmission du filtre utilisé pour la détection de la fluorescence. La déformation notable du spectre d'excitation avec la largeur de la bande passante de détection (par exemple lorsque la largeur passe de 10 à 25 nm), est démontrée dans le chapitre 3 dans le cas du schéma B-X/B-A. C'est pourquoi, ce module "filtre" est introduit dans le code et s'applique aux systèmes de transition B(0)-X(0)/B(0)-A(1) et C(0)-X(0)/C(0)-A(1), où l'émission se produit vers un état électronique d'énergie très différente de l'état fondamental. Par contre, pour le système A(4)-X(0)/A(4)-X(11), la largeur de la bande passante de détection n'influe pas sur la forme du spectre car l'émission se produit vers l'état fondamental (X). A ce stade du calcul, chaque raie est considérée sous la forme d'un pic de Dirac ;
- la troisième étape consiste à calculer le profil spectral de chaque raie de rotation. Pour cela, l'algorithme du profil de Voigt de Humlicek est utilisé [209]. Il prend en compte le recouvrement entre le profil spectral de chaque raie simulé par un profil de Voigt et le profil Gaussien du laser.

Le spectre total est le résultat de la somme de toutes les raies considérées indépendantes. En effet, aucun couplage entre les raies comme par exemple des couplages engendrés par des perturbations collisionnelles, n'a été considéré.

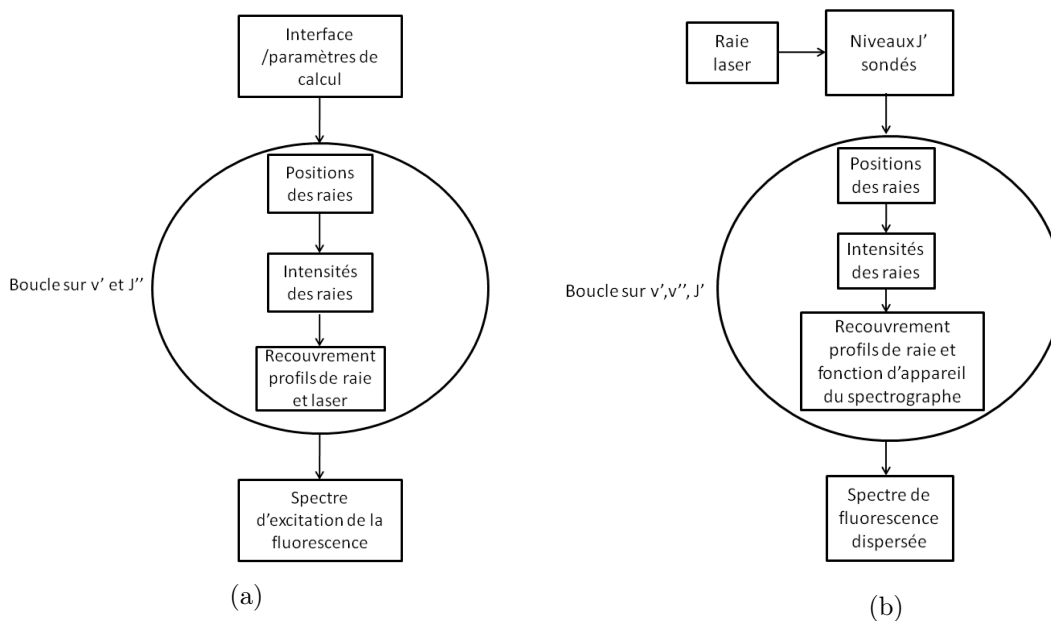


(a)



(b)

FIGURE 2.32 – Interface du code de calcul d'un spectre d'excitation (a) et d'un spectre de fluorescence (b) de CO.



(a)

(b)

FIGURE 2.33 – Organigramme du code de calcul d'un spectre d'excitation (a) et d'un spectre de fluorescence (b) de CO.

Spectres de fluorescence dispersée

L'interface graphique pour le calcul du spectre de fluorescence dispersée est présentée sur la figure 2.32(b). Pour le calcul d'un spectre de fluorescence dispersée les paramètres d'entrée sont :

- la longueur d'onde minimale " λ_{\min} " et la longueur d'onde maximale " λ_{\max} " du spectromètre en nm ;
- le pas du balayage en longueur d'onde " λ_{pas} " en nm ;
- la longueur d'onde d'excitation laser " λ_{laser} " en nm ;
- la résolution du spectromètre en nm. Pour reproduire la fonction instrumentale du spectromètre au mieux, on introduit une contribution Gaussienne et une contribution Lorentzienne. On peut imposer un poids pour chacune de ces contributions pour ajuster au mieux le profil spectral des bandes vibroniques déformé par la fonction d'appareil de largeur supérieure à celle des raies de rotation. Une étude d'ajustement des spectres a montré que la convolution d'un profil Gaussien avec une composante Lorentzienne permet de mieux reproduire les ailes des bandes mais pas encore parfaitement ;

Le calcul s'effectue en quatre étapes (figure 2.32(b)) :

- une première étape consiste à déterminer les niveaux de rotation mis en jeu dans l'excitation laser, puis à calculer l'intensité des raies excitées par le laser selon l'équation (2.1) ;
- une deuxième étape consiste, à calculer la position des raies rovibroniques en émission en faisant une boucle sur le nombre quantique de rotation J' (de l'état excité) et sur les nombres quantiques de vibration v' et v'' ;
- une troisième étape consiste, à calculer l'intensité des raies à partir de l'expression (2.36) (cf. paragraphe 2.3.1) qui dépend de $A_{v'v''}$ pour la partie vibration et des facteurs de Hönl-London pour la partie rotation. Les intensités sont ensuite pondérées du taux d'absorption à deux photons $W_{2\nu}$ et de la densité de CO. Comme pour le calcul du spectre d'excitation, on ne tient pas compte des facteurs instrumentaux ;
- une dernière étape consiste à calculer le profil spectral des raies d'émission à partir de l'algorithme de Voigt de Humlicek [209] convolué par la fonction d'appareil, ici celle du spectromètre.

2.4.2 Exemples de spectres simulés

Cas du système $B^1\Sigma^+(0) - X^1\Sigma^+(0)/B^1\Sigma^+(0) - A^1\Pi(v'')$

Les spectres d'excitation simulés sont confrontés aux spectres issus de l'étude de Seitzman et al. [124] de 1987. Dans cette étude, les spectres sont obtenus dans les conditions suivantes : dans un jet de CO (300 K, 1 bar) et dans une flamme de diffusion CO/air (700 K, 1 bar). L'énergie et la largeur de la raie du laser ($\Delta\sigma_L$) sont de 0,8 mJ et $0,5 \text{ cm}^{-1}$, respectivement. La figure 2.34 montre la variation d'amplitude et l'élargissement spectral de la branche Q avec l'augmentation la température (300 à 700 K) qui est bien reproduite par la simulation de Seitzman et al. [124]. Cependant, la structure de rotation dans le calcul qui devient visible dans l'aile de la branche pour des niveaux de rotation $J=13$ à 26 n'est pas résolue sur leur spectre expérimental. Cela s'explique simplement par le fait que leur pas de balayage laser est très grossier (90 pm).

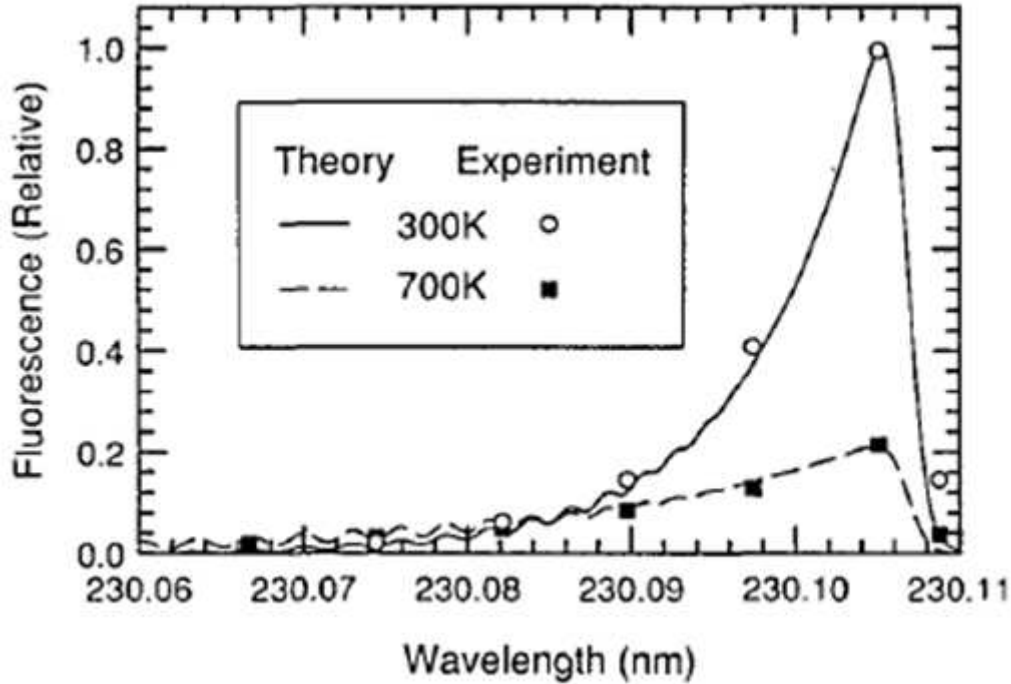


FIGURE 2.34 – Spectres d’excitation à deux photons de la transition $B^1\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0)$ de CO mesuré et calculé dans un jet de CO à 300 K et 1 bar et dans une flamme CO/air à 700 K et 1 bar [124]. L’énergie laser est de 0,8 mJ et $\Delta\sigma_L=0,5\text{ cm}^{-1}$.

Nous avons simulé les spectres d’excitation dans les conditions expérimentales de Seitzman et al. [124] et nous avons considéré leur élargissement collisionnel de $0,1(300/T(K))^{0,5}$. De plus, Seitzman et al. [124] montrent une dépendance du signal de fluorescence avec l’intensité laser en $I_L^{1,3}$. Cela indique que l’ionisation est prépondérante devant le quenching, par conséquent le quenching peut être négligé dans le calcul (cf. paragraphe 2.3.6). La figure 2.35 présente les spectres d’excitation calculés au moyen de notre code. La diminution d’amplitude d’un facteur 5 entre 300 et 700 K est conforme à l’observation de Seitzman et al. [124] (cf. figure 2.34). La structure de rotation entre $J=13$ et $J=26$ est également reproduite par notre calcul. Le tableau 2.29 compare la largeur (FWHM) et la position du pic calculées à l’aide notre code avec celles calculées par Seitzman et al. [124]. Un écart de seulement 1 pm est observé sur la position du pic, il est probablement lié à l’utilisation par Seitzman et al. [124] de constantes spectroscopiques moins précises [147, 227]. Un assez bon accord est obtenu sur les largeurs spectrales à 300 et 700 K.

T(K)	300		700	
Position du pic (nm)	notre code 230,106	Seitzman et al. [124] 230,105	notre code 230,106	Seitzman et al. [124] 230,105
Largeur FWHM (pm)	notre code 7,46	Seitzman et al. [124] 7,1	notre code 14,7	Seitzman et al. [124] 13,7

Tableau 2.29 – Comparaison de la position du pic et de la largeur (FWHM) du spectre d’excitation LIF de CO calculé à partir de notre code avec les valeurs calculées par Seitzman et al. [124].

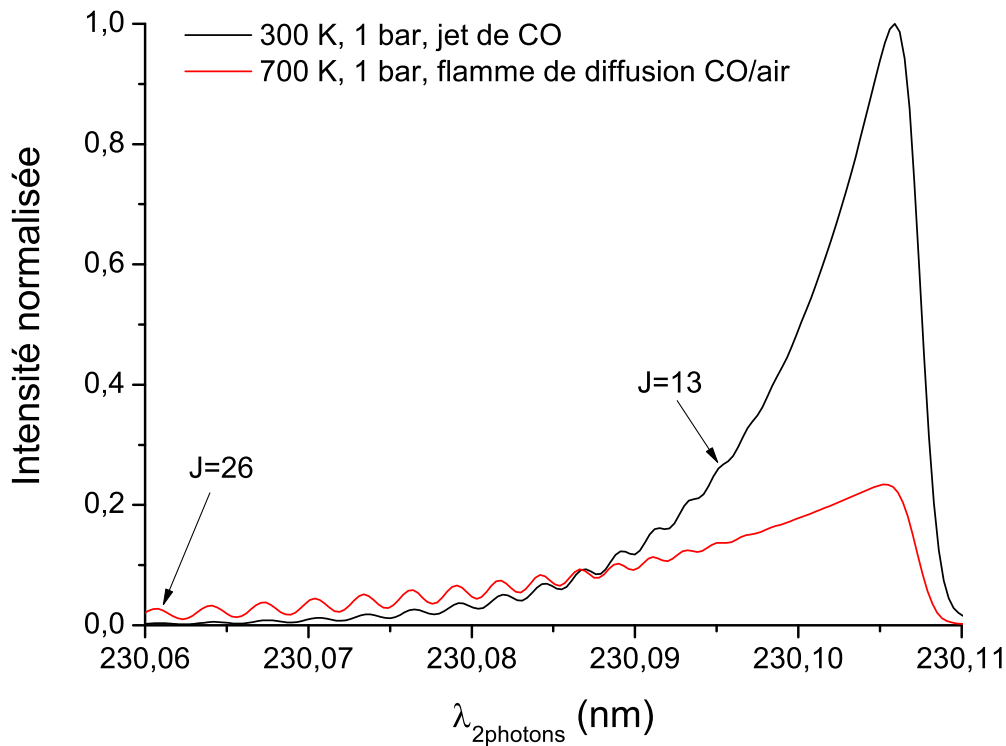


FIGURE 2.35 – Spectres d’excitations de la transition B(0)-X(0) de CO calculés par notre code pour les conditions de Seitzman et al. [124] (cf. texte).

La figure 2.36(a) compare le spectre de la bande B(0)-X(0) calculé par notre code avec celui mesuré par Lange et al. [134]. Les conditions sont les suivantes : en flamme méthane/air pour une richesse de 1,4 à pression atmosphérique, la température est estimée à 1900 K. L’énergie laser est de 30 mJ, la largeur de raie laser fine est de $0,05 \text{ cm}^{-1}$. La largeur de la bande passante de détection n’est pas connue. Pour reproduire la structure de rotation observée sur le spectre expérimental, il est nécessaire de considérer une bande passante d’au moins 40 nm. Pour le calcul, on se place dans un régime où le quenching domine l’ionisation. De plus, on considère les coefficients d’élargissements issus de l’étude de Di Rosa et Farrow [142].

La distribution d’amplitudes des raies de rotation est assez bien reproduite par notre calcul. Les raies sont également bien résolues pour des états de rotation compris entre $J=15$ et 50 grâce à la finesse spectrale du laser. Le maximum d’intensité est obtenu pour le niveau de rotation $J=22$ situé à 230,073 nm.

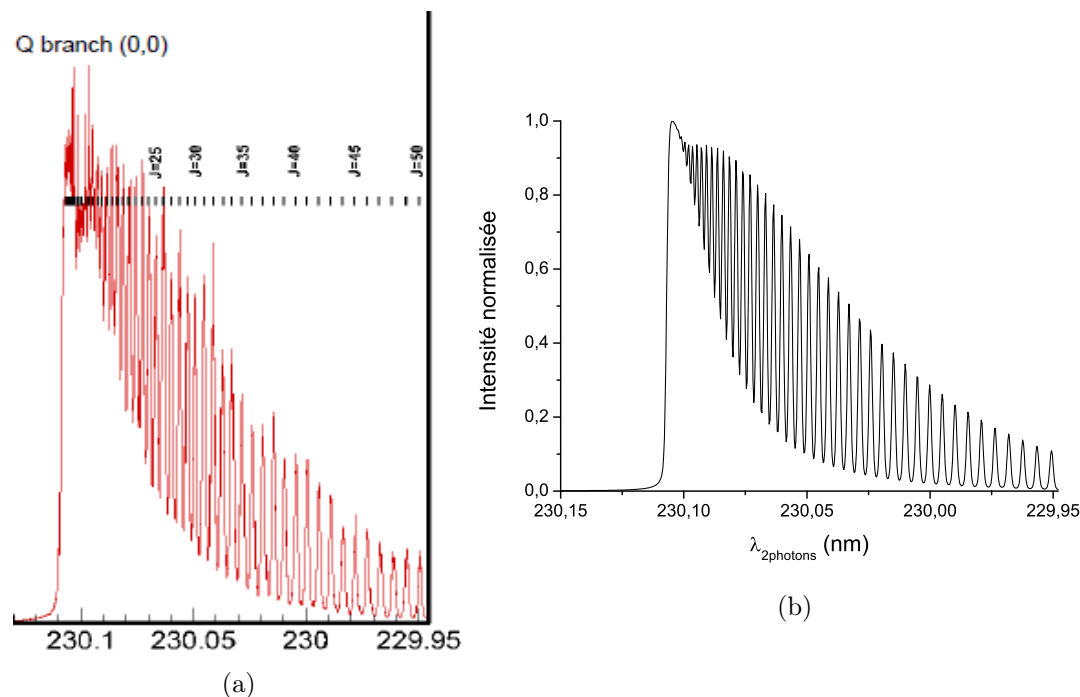


FIGURE 2.36 – Spectres d’excitation de la transition B(0)-X(0) de CO mesuré par Lange et al. [134] (a) et calculé avec notre code (b) dans les conditions de mesure : flamme méthane/air, richesse de 1,4, P=1 bar, T=1900 K. Les longueurs d’onde sont données dans le vide.

Le spectre de fluorescence a été également mesuré par Lange et al. [134] dans ces mêmes conditions. La longueur d’onde d’excitation est de 230,073 nm, c’est-à-dire en coïncidence avec la raie de rotation Q(22), qui est la plus intense à 1900 K. La résolution du spectrographe n’est pas donnée et est supposée de 0,8 nm. La finesse du laser permet d’exciter une raie de rotation unique. Le spectre mesuré est comparé au spectre simulé par notre code (cf. figure 2.37(b)). Les deux spectres sont assez similaires. La position des bandes de vibration est bien reproduite par la simulation. On observe un désaccord sur la distribution d’amplitudes des bandes de vibration qui est probablement dû au fait que le spectre mesuré par Lange et al. [134] n’est pas corrigé de la réponse spectrale du détecteur. La structure de rotation des bandes de vibration est visible et est bien reproduite par la simulation. Les raies de rotation R(21), Q(22) et P(23) sont bien résolues pour les bandes de vibration : (0,3), (0,4) et (0,5). Le rapport des intensités calculées des trois raies est en accord avec le rapport des intensités des raies mesurées sur le spectre expérimental (figure 2.37(a)).

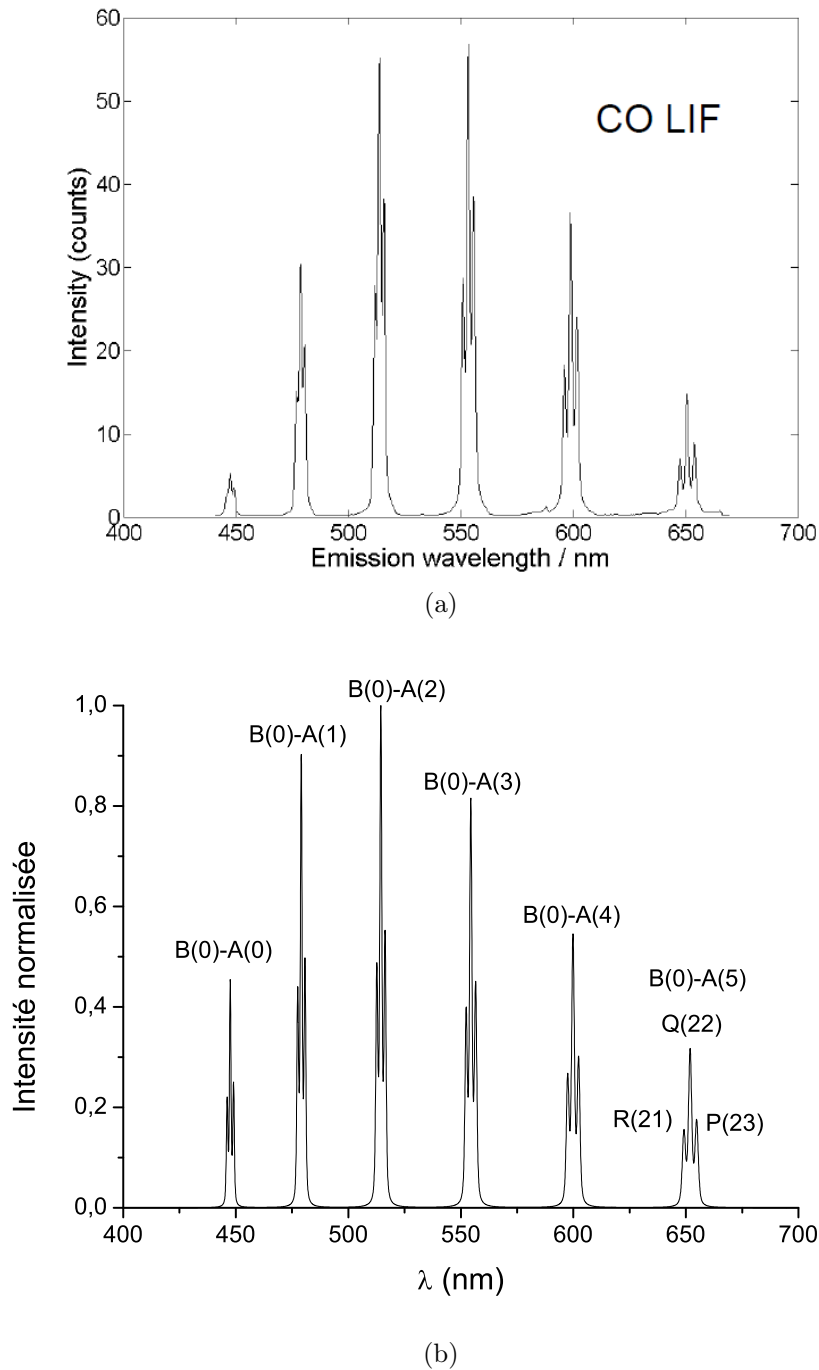


FIGURE 2.37 – Spectre de fluorescence de CO mesuré [134] (a) et calculé (b) dans les conditions de mesure : flamme méthane/air, richesse de 1,4, P=1 bar, T=1900 K, $\lambda_L=230,073$ nm. La résolution est de 0,8 nm.

Cas du système $A^1\Pi(v' = 4) - X^1\Sigma^+(0)/A^1\Pi(4) - X^1\Sigma^+(11)$

La figure 2.38(b) présente le spectre d'excitation de la fluorescence simulé dans les conditions de Mosburger et Sick [113] dans une atmosphère d'azote pour une fraction molaire de CO de 7,5 %, à 300 K et 1 bar. L'intensité laser est de $13 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$. La largeur de raie du laser n'est pas donnée et est supposée de $0,15 \text{ cm}^{-1}$. La bande passante de détection est centrée à 225 nm et sa largeur est de 40 nm. La comparaison des spectres montre un bon accord sur la position des têtes de branches S et R à 283,71 et 283,79 nm, respectivement. La présence d'un continuum entre 283,6 et

284.4 nm attribué à la molécule N_2 (cf. paragraphe 2.1.2) rend difficile la comparaison des amplitudes des branches, mais le calcul montre bien que la branche S mesurée est plus intense. La structure de rotation du spectre simulé est beaucoup mieux résolue. Les raies calculées qui sont plus fines peuvent s'expliquer par un élargissement collisionnel sous-estimé et un élargissement par effet Stark qui n'est pas pris en compte dans notre simulation. Nous avons considéré un coefficient d'élargissement collisionnel de $(0,2(300/T)^{0,7})$ qui correspond à des collisions CO-CO [144] et CO-Ar [143] à défaut d'avoir les coefficients d'élargissement pour des collisions CO- N_2 . Girard et al. [214] ont observé un élargissement des raies de rotation de la transition A(0)-X(0) par effet Stark. Cet effet est induit par un fort champ électrique ($I_L=15 \text{ GW.cm}^{-2}$) au point focal. Pour une intensité laser de 15 GW.cm^{-2} , Girard et al. [214] donnent pour la raie P(11) un élargissement total de $0,6 \text{ cm}^{-1}$, soit 2,5 fois plus grand que l'élargissement collisionnel à 300 K, 1 bar. Rappelons ici que l'élargissement Doppler est de $0,12 \text{ cm}^{-1}$ à 300 K. Supposons un élargissement des raies par effet Stark avec un profil de Lorentz. A partir de l'expression (2.27), on déduit un élargissement par effet Stark d'environ $0,3 \text{ cm}^{-1}$. Le résultat du calcul avec un élargissement Stark supplémentaire de $0,3 \text{ cm}^{-1}$ est présenté en figure 2.38(c) et se rapproche du spectre mesuré. Cependant, cette valeur d'élargissement Stark n'est pas suffisante pour reproduire fidèlement le spectre mesuré.

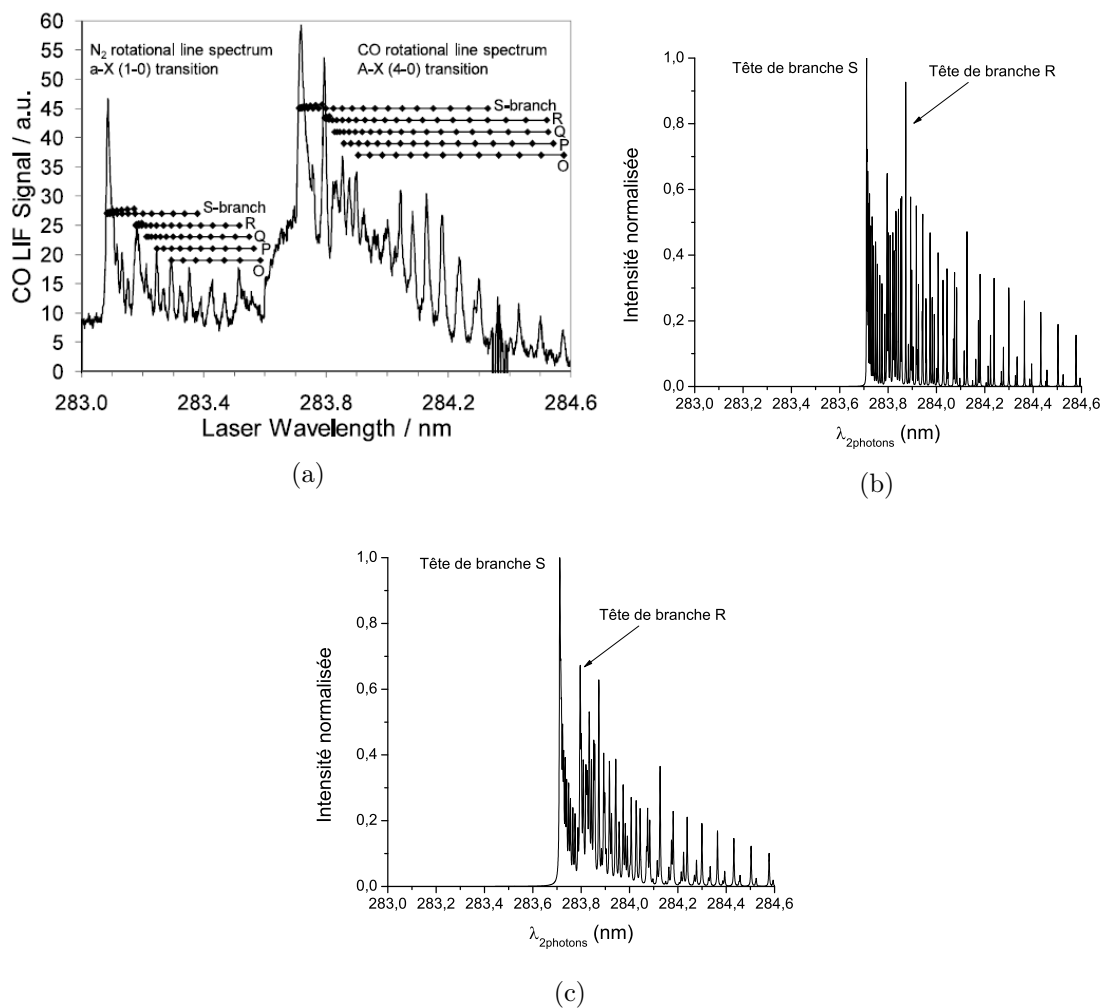


FIGURE 2.38 – Spectre d'excitation de la transition A(4)-X(0) de la molécule CO mesuré par Mosburger et Sick [113] (a), simulé avec notre code sans élargissement Stark (b) avec élargissement Stark ($0,3 \text{ cm}^{-1}$) (c). 7,5 % de CO dans une atmosphère de N_2 à $T=300 \text{ K}$. $I_L=13 \text{ GW.cm}^{-2}$. Les longueurs d'onde sont données dans le vide.

La figure 2.39 présente les spectres d'excitation de CO ($A^1\Pi(v' = 4) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0)$) et du radical OH ($A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$) simulés à 1800 K et à 1 bar. Le spectre de OH est obtenu grâce au code de calcul des spectres LIF de OH développé par A. Bresson dans le cadre de sa thèse [175]. Le spectre est calculé de 283,6 à 284,6 nm. Cette zone spectrale d'excitation laser est fort intéressante car les raies de CO et OH sont présentes. Comme on peut le voir sur la figure 2.39, des raies de CO et OH sont très proches spectralement à savoir :

- la tête de branche S de CO à 283.711 avec la raie $Q_2(7)$ de OH à 283,714 nm distantes de 4 pm ($0,50 \text{ cm}^{-1}$) pour les largeurs moléculaires et laser considérées dans ce calcul ;
- la raie R(15) de CO (à 284,028 nm) avec la raie $P_1(5)$ de OH (à 284,027 nm) avec un écart théorique de 1 pm ($0,12 \text{ cm}^{-1}$). Compte-tenu des élargissements spectraux (Voigt et laser), ces deux raies sont incluses dans la largeur du laser d'excitation. Autrement dit, les deux espèces CO et OH via ces deux raies peuvent être sondées simultanément. Ainsi, on voit l'intérêt de cette bande vibronique de CO (A(4)-X(0)) pour l'analyse simultanée de CO et OH en milieux réactifs comme le proposent Mosburger et Sick. [113] (cf. paragraphe 2.1.2). Cependant, comme nous l'avons signalé dans le paragraphe 2.1.2, l'interférence due au signal de la molécule N_2 dans cette fenêtre spectrale rend le rapport signal-sur-bruit faible. De plus, comme mentionné auparavant, l'intensité laser nécessaire pour exciter CO ($\approx 10 \text{ GW.cm}^{-2}$) dans la transition A-X conduit à un régime de LIF saturée pour OH.

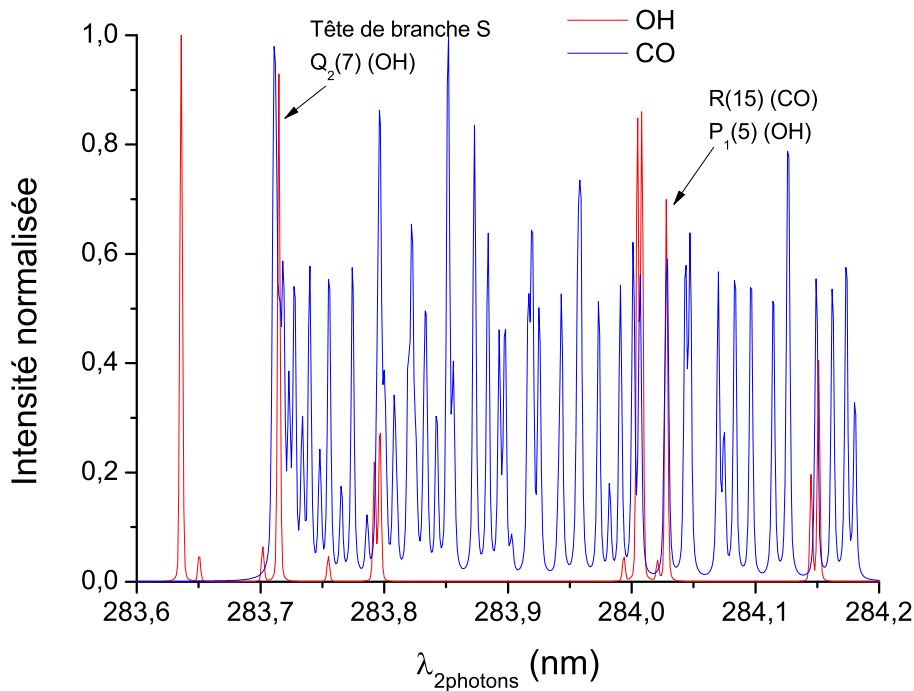


FIGURE 2.39 – Spectres d'excitation simulés de CO ($A^1\Pi(v' = 4) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0)$) et OH ($A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$) en flamme méthane/air à 1800 K et 1 bar. $\Delta\sigma_L = 0,15 \text{ cm}^{-1}$, $I_L = 13 \text{ GW.cm}^{-2}$. La longueur d'onde est donnée dans le vide.

Cas du système $C^1\Sigma^+(0) - X^1\Sigma^+(0) / C^1\Sigma^+(0) - A^1\Pi(v'')$

La figure 2.40 présente les spectres d'excitation de CO mesuré par Linow et al. [136] (cf. figure 2.40(a)) et simulé à l'aide de notre code de calcul (cf. figure 2.40(b)) en flamme méthane/air ($T=1900 \text{ K}$, $P=1 \text{ bar}$). La largeur de la raie laser est de $0,7 \text{ cm}^{-1}$ et l'intensité laser est égale à 2 GW.cm^{-2} . La bande passante de détection est centrée à 389 nm avec une largeur (FWHM) de 7,5 nm. Rappelons ici,

que Linow et al. [136] considèrent un profil de raie moléculaire Gaussien de largeur égale à $0,7 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre mesuré est donné pour des longueurs d'onde dans l'air. L'expérience et la simulation sont en assez bon accord. La largeur de la branche Q est de 29 pm et 26,1 pm, respectivement. Le spectre simulé met en évidence la structure de rotation dans l'aile de la branche, contrairement à l'expérience. Ceci peut être attribué au fait que nous ne considérons pas dans notre calcul la bande $C(1)-X(1)$ qui se superpose à la bande $C(0)-X(0)$. On constate un désaccord entre les deux maxima. On signale une erreur de conversion des longueurs d'onde dans le vide en longueurs d'onde dans l'air dans l'article de Linow et al. [136]. En effet, la position du maximum de la branche Q en longueur d'onde dans l'air est de 217,51 nm et non de 217,65 nm (cf. figure 2.40(a)). En longueur d'onde dans le vide la position du maximum de la branche Q mesurée par Linow et al. [136] est de 217,58 nm ; ce qui correspond à notre simulation.

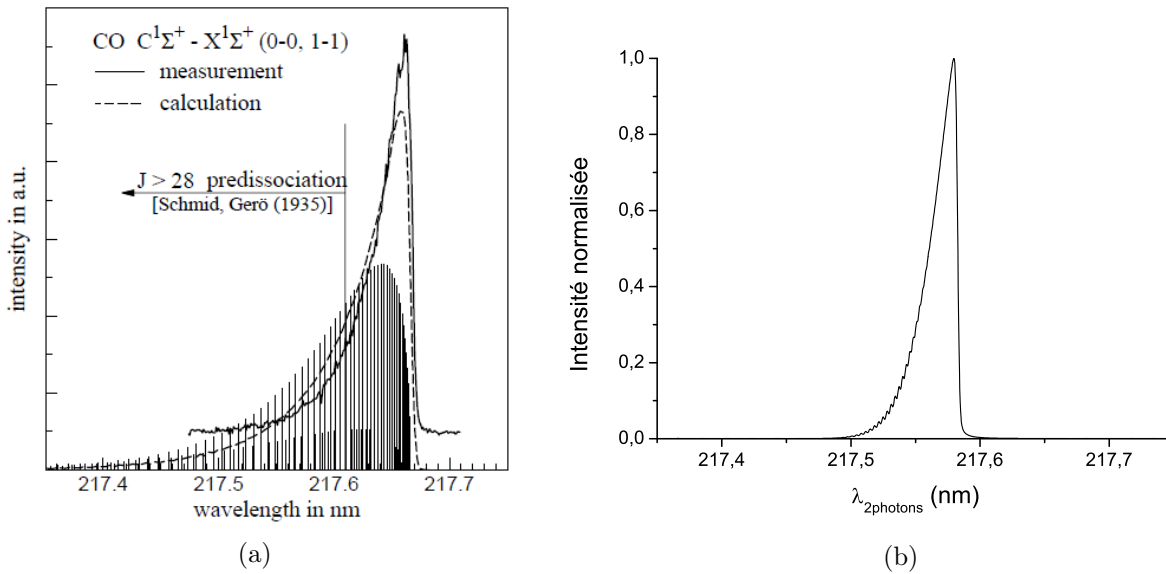


FIGURE 2.40 – Spectres d'excitation de CO, (a) mesuré par Linow et al. [136] (bandes $C^1\Sigma^+(0) - X^1\Sigma^+(0)$ et $C^1\Sigma^+(1) - X^1\Sigma^+(1)$), (b) et calculé (bande $C^1\Sigma^+(0) - X^1\Sigma^+(0)$) avec notre code en flamme méthane/air à 1900 K, 1 bar. Erratum : les longueurs d'onde (Linow) sont exprimées en longueur d'onde sous air. La position du maximum de la branche Q en longueur d'onde air est de 217,51 nm et non de 217,65 nm.

2.5 Conclusion

En résumé, trois schémas d'excitation à deux photons / fluorescence à un photon de CO ont été étudiés et comparés en se basant sur les propriétés spectroscopiques de ces trois systèmes de transitions collectées dans l'étude bibliographique. Rappelons ces trois schémas :

- $A^1\Pi(v' = 4) \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0) / A^1\Pi(v' = 4) \rightarrow X^1\Sigma^+(v'' = 11)$
- $B^1\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0) / B^1\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow A^1\Pi(v'' = 1)$
- $C^1\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0) / C^1\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow A^1\Pi(v'' = 1)$.

Nous avons développé un code de calcul des spectres LIF pour ces trois schémas d'excitation/fluorescence. Les données spectroscopiques les plus récentes et jugées les plus fiables sont utilisées. Nous avons comparé des spectres calculés pour ces trois systèmes avec des spectres obtenus par d'autres équipes afin de pouvoir valider au préalable le code de calcul sur quelques cas tests pour des conditions de température et de pression restreintes (300, 700, 1800 et 1900 K à 1 bar). Ces premières comparaisons s'avèrent satisfaisantes. Cependant, notre objectif est de réaliser des mesures à des pressions supérieures à 1 bar, c'est-à-dire pour des pressions rencontrées dans les moteurs aéronautiques. C'est pourquoi, les

chapters suivants sont consacrés à nos études spectroscopiques expérimentales et théoriques réalisées à hautes pressions (jusqu'à 13 bar).

Notre étude comparative a conduit au choix du schéma B(0)-X(0)/B(0)-A(1) pour sonder CO dans des milieux en combustion. L'excitation laser à deux photons est située à la longueur d'onde 230,1 nm. La fluorescence est détectée autour de 483,5 nm. Les mesures et simulations présentées dans la suite de ce manuscrit concernent donc uniquement le système B-X/B-A de la molécule CO.

ETUDE EXPÉRIMENTALE DES SPECTRES LIF DE CO

Ce troisième chapitre est dédié à l'étude expérimentale des spectres d'excitation et de fluorescence dispersée de la molécule CO. Une première partie présente les montages expérimentaux permettant l'enregistrement des spectres LIF dans la cellule mesure haute température/haute pression (HT/HP) et dans le brûleur à flamme plate. Une deuxième partie décrit la cellule HT/HP et le brûleur à flamme plate et explicite leurs conditions de fonctionnement. Une troisième partie est consacrée à la description du système d'instrumentation LIF : système d'excitation laser, optiques (lentilles, miroirs) et le système de détection de la fluorescence. Une quatrième partie présente les procédures d'acquisition des spectres LIF. Une cinquième partie est consacrée au calcul de l'incertitude sur la mesure du signal et celle-ci est indiquée pour chaque condition de mesure. Une sixième partie explicite les procédures de traitement des spectres LIF. Nous déduisons à partir de mesures en absorption, la section efficace d'absorption à deux photons de la transition B(0)-X(0) de CO. La dernière partie détaille les limites de détection de la technique LIF pour différentes conditions de température et de pression. Enfin, nous présenterons les mesures de concentration de CO dans une flamme laminaire prémélangée méthane/air à 1 bar.

3.1 Montage expérimental

Le montage expérimental pour l'étude en température et en pression des spectres LIF à deux photons est décrit par la figure 3.1(a). Il est composé d'un système laser permettant de générer l'excitation à 230,1 nm, d'une cellule haute température/haute pression (HT/HP), et de deux voies d'acquisition du signal de fluorescence. Une première voie est constituée d'un photomultiplicateur (PM), d'un filtre interférentiel passe-bande et d'un intégrateur-moyen Boxcar. Cette chaîne d'acquisition est utilisée pour l'enregistrement des spectres d'excitation à deux photons. La deuxième voie permet l'enregistrement des spectres de fluorescence dispersée pour une excitation laser à 230,1 nm. Elle est constituée d'un spectrographe couplé à une caméra CCD intensifiée (ICCD). Pour les mesures en flamme, seules les optiques de collection de la fluorescence changent. Le montage expérimental pour l'étude spectroscopique en flamme est illustré sur la figure 3.1(b). Un système de photodiodes en amont et en aval du milieu (cellule HT/HP, brûleur) permet de mesurer l'absorption du faisceau laser à travers le milieu ainsi que les fluctuations de l'énergie laser (photodiode « référence » en amont).

Les montages expérimentaux sont décrits en détails avec les différents éléments dans les paragraphes suivants.

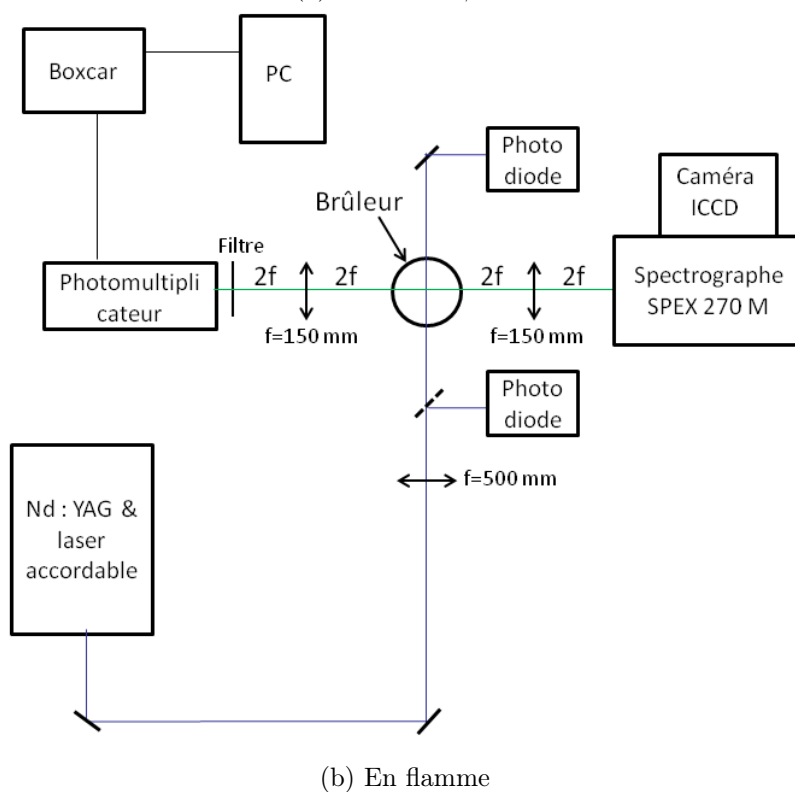
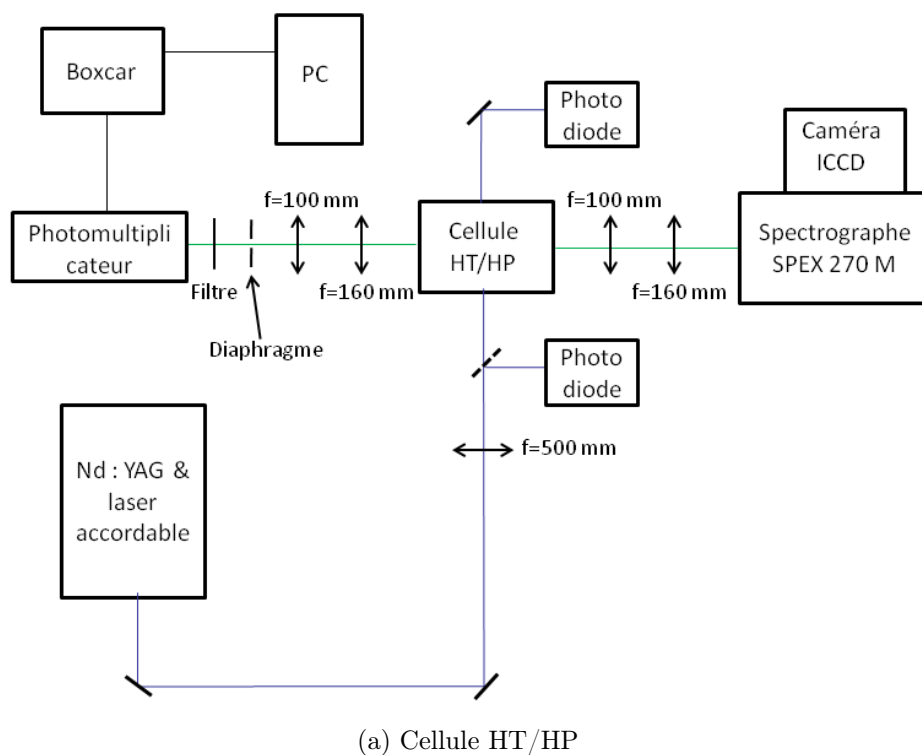


FIGURE 3.1 – Montages expérimentaux pour l'étude spectroscopique de la molécule CO.

3.2 Dispositifs expérimentaux

3.2.1 La cellule haute température/haute pression

La cellule d'essais HT/HP, de dimensions externes $190 \times 145 \times 120 \text{ mm}^3$, usinée en acier inoxydable, est décrite sur la figure 3.2. L'épaisseur des parois de cette cellule est de 15 mm, son volume interne

est d'environ 230 cm^3 . Elle permet de chauffer le gaz présent dans la cellule entre 300 et 900 K et de faire varier la pression entre 1 et 30 bar. Lors des mesures LIF-CO, nous nous sommes toutefois limités à une pression maximale de 13 bar.

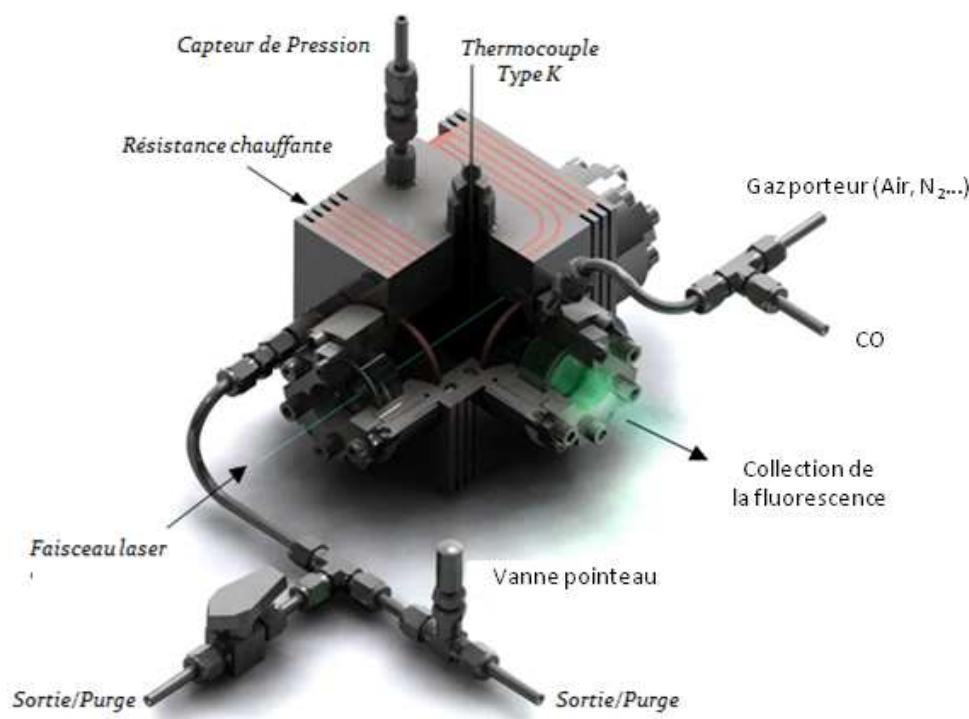


FIGURE 3.2 – Cellule haute température/haute pression, fonctionnant en flux gazeux continu [228].

Contrôle de la pression et de la température

Une résistance ($12,2 \Omega$, longueur égale à 2 m, Thermocoax) permet de chauffer à une température maximale de 900 K. Elle est insérée dans des rainures semi-cylindriques usinées sur les parois externes de la cellule. La résistance est reliée à une alimentation électrique équipée d'une boucle de régulation de type PID permettant de réguler la puissance fournie à la résistance. La température du mélange gazeux dans la cellule de mesure est contrôlée au moyen d'un thermocouple (de type K, Thermocoax) placé à quelques millimètres au dessus du volume de mesure LIF. L'incertitude relative sur la mesure de la température est liée d'une part, au fait que le thermocouple ne soit pas situé au sein du volume de mesure. Celle-ci a été évaluée à l'aide d'un second thermocouple durant les travaux de thèse de C. Ledier [229]. L'écart par rapport à la température au volume de mesure est estimé de 0,5 %. D'autre part, l'incertitude relative induite par le thermocouple est $3,66\% \times PE/VL^{1,88}$, avec $PE=1372^\circ\text{C}$, la pleine échelle du thermocouple, et VL la valeur de température lue. L'incertitude relative sur la mesure de la température est de 0,11 % et de 0,014 % à 300 K et 900 K, respectivement. La pressurisation de la cellule est assurée au moyen d'une vanne pointeau permettant d'obstruer partiellement la sortie de la cuve. La pression est mesurée à l'aide d'une jauge de pression (Tb244, JPB), l'incertitude relative sur la pression est donnée par $2,2\% \times PE/VL$ avec $PE=50 \text{ bar}$, la pleine échelle de la jauge de pression et VL la valeur de pression lue. Les incertitudes relatives sur la mesure de la température et de la pression sont issues de la thèse de B. Rossow [228].

L'injection du gaz

Le mélange gazeux (Air/CO) est injecté en continu dans la cellule HT/HP à l'aide de deux débitmètres massiques. L'air sec (composé, en fraction molaire, de 80 % de N_2 et de 20 % d' O_2) est issu

d'une bouteille B50 fournie par Air Liquide. Le monoxyde de carbone provient d'une bouteille B5 (Air Liquide), d'une pureté de 99,995 % (grade N45). Un débitmètre (F-201C, Bronkhorst) de capacité 10 $\text{ln}\cdot\text{min}^{-1}$ (ln : litre normal à 295 K et 1013 hPa) pour l'air et un débitmètre (1179-A, MKS) de capacité 50 sccm (standard cubic centimeter per minute) pour le CO. Dans cette étude, le débit d'air utilisé est de 0,3 $\text{ln}\cdot\text{min}^{-1}$. Le débit de monoxyde de carbone varie entre 1 et 8 sccm. Le temps de séjour est calculé de 0,2 s pour 8 sccm en considérant une surface d'entrée du gaz de 0,05 cm^2 . Les incertitudes relatives sur les débits d'air et de CO sont données respectivement par les expressions (3.1) et (3.2).

$$\frac{\Delta D_{Air}}{D_{Air}} = (0,8\% \times VC + 0,2\% \times PE)/VC \quad (3.1)$$

et

$$\frac{\Delta D_{CO}}{D_{CO}} = 1\% \times PE/VC \quad (3.2)$$

avec VC la valeur de consigne et PE la valeur de la pleine échelle de chaque débitmètre. Un débit d'air de 0,3 $\text{ln}\cdot\text{min}^{-1}$ conduit à une incertitude relative de 7,5 %. Pour un débit de CO égal à 8 sccm, l'incertitude relative est de 6,25 %.

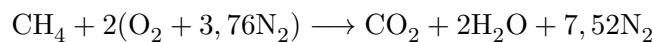
Les accès optiques

La cellule est équipée de trois hublots (diamètre=35 mm, épaisseur=15 mm) en silice fondue Corning 7980 grade KrF (transmission égale à 92 % à 230 nm) permettant l'accès du faisceau laser et de collecter la fluorescence. Les hublots sont maintenus par des brides de 25 mm de diamètre interne. Des joints Supranite NGR (SIEM) résistants à haute température (800 °C) sont utilisés pour assurer l'étanchéité de la cellule HT/HP au niveau des hublots. Ces joints sont constitués de feuilles de graphite expansé et de feuilles métalliques stratifiées en couches ultra-minces.

Les dimensions des hublots sont définies pour supporter les contraintes mécaniques liées à l'augmentation de la pression dans la cellule. Dans le cas d'un faisceau laser focalisé, une dégradation thermique du hublot d'entrée peut être engendrée par une forte intensité d'énergie ($I_L > 22 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$). En conséquence, les expériences de spectroscopie dans la cellule HT/HP sont réalisées avec des énergies laser inférieures à 0,5 mJ, ce qui permet également d'éviter l'ionisation de la molécule CO.

3.2.2 Le brûleur

La flamme de prémélange méthane/air laminaire à pression atmosphérique est générée à l'aide d'un brûleur équipé d'un poreux de 20 mm de diamètre (cf. figure 3.3), à l'intérieur duquel on introduit un mélange méthane/air. Le contrôle des débits d'air et de méthane est respectivement assuré à l'aide d'un débitmètre (F-201D, Bronkhorst) de capacité 5 $\text{ln}\cdot\text{min}^{-1}$ et un débitmètre (1259-C, MKS) de capacité 500 sccm. L'erreur relative sur les débits d'air et de méthane est donnée par les équations (3.1) et (3.2), respectivement. Le régime de fonctionnement laminaire de cette flamme correspond à des richesses comprises entre 1 et 2,3. Dans cette étude, les mesures sont effectuées pour des richesses comprises entre 1 et 1,4, afin d'avoir une flamme plate parallèle à la surface du poreux, stable spatialement et temporellement. Ces richesses permettent de s'affranchir de l'émission intense de la bande de Swan du radical C_2 observée pour des richesses supérieures 1,5 dans ce brûleur. Pour une flamme méthane/air à la stœchiométrie, la réaction d'oxydation du méthane par l'air s'exprime comme :



Cette réaction chimique met en évidence qu'il faut 9,524 moles d'air pour brûler 1 mole de méthane à la stœchiométrie. En conséquence, la richesse d'une flamme méthane/air est définie par :

$$\phi = \frac{D_{CH_4} \times 9,524}{D_{Air}} \quad (3.3)$$

Avec D_{CH_4} le débit volumique de méthane et D_{Air} le débit volumique d'air.

La variation de la température et de la concentration des principales espèces chimiques dans la flamme calculée à partir du code PREMIX [230], est présentée sur la figure 3.4. La fraction molaire de CO est maximale à une hauteur d'environ 0,7 mm au dessus de la surface du poreux, dans la zone de réaction où les concentrations des espèces chimiques varient très fortement. A cette hauteur, la température de la flamme est voisine de 1700 K, le milieu est composé de 78 % de N_2 , de 10 % H_2O , 8 % de CO_2 et de 4 % de CO. Le brûleur est monté sur une platine qui permet de régler sa position verticale par rapport à l'axe laser qui est fixe. Le pas de déplacement vertical du brûleur est de 200 μm .

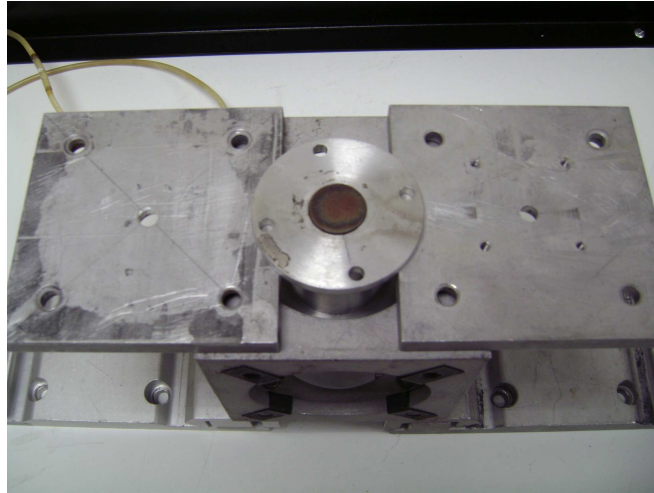


FIGURE 3.3 – Brûleur à flamme plate utilisé pour les mesures LIF à deux photons de CO.

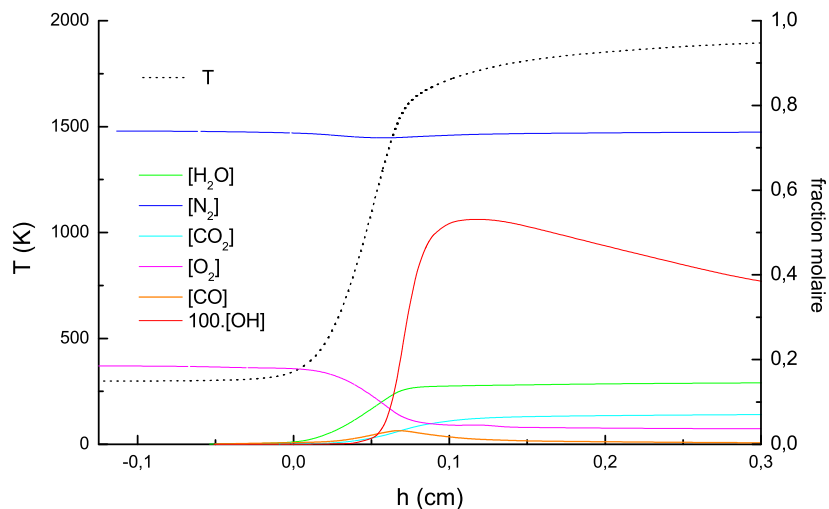


FIGURE 3.4 – Calcul des évolutions de la température et des concentrations des espèces chimiques au dessus de la surface du poreux ($h=0$). $D_{air}=2,07 \text{ ln.min}^{-1}$ et $D_{CH_4}=0,23 \text{ ln.min}^{-1}$ soit une richesse $\phi=1,1$ [175].

3.3 Instrumentation LIF

3.3.1 Système d'excitation laser

L'excitation à 230,1 nm est générée par un laser impulsionnel à colorant accordable en longueur d'onde (TDL50, Quantel) pompé par un laser Nd :YAG (YG781C, Quantel) doublé en fréquence ($\lambda=532$ nm, $E=425$ mJ). La Rhodamine 610, diluée dans l'éthanol, est utilisée pour générer un faisceau laser à 587 nm dont l'énergie est de 60 mJ. L'émission à 587 nm est ensuite doublée en fréquence par un cristal KDP pour obtenir un faisceau laser à 293,5 nm. Enfin, le laser à 293,5 nm est mélangé optiquement avec le résiduel du laser Nd :YAG à 1064 nm au moyen d'un cristal mélangeur (MCC2) pour obtenir la longueur d'onde désirée dans l'UV (230,1 nm). La longueur d'onde du laser après le cristal MCC2 est donnée par la relation :

$$\frac{1}{\lambda_{230,1}} = \frac{1}{\lambda_{293,5}} + \frac{1}{\lambda_{1064,4}} \quad (3.4)$$

Les caractéristiques de ce système laser sont :

- une énergie de 1 mJ à 230,1 nm, les fluctuations d'énergie laser tir-à-tir sont de l'ordre 5 à 10 % ;
- un diamètre ($2w_0$) de 4 mm ;
- une divergence inférieure à 0,5 mrad à 1064 nm ;
- une impulsion d'une durée de 6 ns (FWHM) du faisceau laser à 230,1 nm ;
- une largeur de raie laser théorique à 230,1 nm égale à $0,7 \text{ cm}^{-1}$ (3,7 pm) imposée par la largeur spectrale du laser Nd :YAG à 1064 nm ;
- une cadence de répétition égale à 10 Hz.

Les longueurs d'onde et la largeur de raie laser sont mesurées au moyen d'un lambdamètre (WS6, Highfinesse), avec une précision de 600 MHz ($0,02 \text{ cm}^{-1}$) et une résolution de 100 MHz ($3,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Sa gamme de sensibilité s'étend de 350 à 1100 nm. La largeur spectrale du laser à colorant à 587 nm est de $0,07 \text{ cm}^{-1}$. Compte tenu de la gamme de sensibilité du lambdamètre, la largeur de la raie laser à 293,5 nm ne peut pas être mesurée et est estimée à $0,14 \text{ cm}^{-1}$, soit deux fois la largeur de raie du laser à colorant fondamental. La longueur d'onde absolue du colorant est mesurée avec une incertitude de ± 1 pm, ce qui conduit à une incertitude de ± 2 pm à 293,5 nm. La longueur d'onde du fondamental du laser Nd :YAG est de $1064,378 \pm 0,003$ nm. Les longueurs d'onde indiquées dans ce chapitre sont exprimées dans le vide. L'incertitude sur la longueur d'onde d'excitation laser à 230,1 nm est donnée par l'expression (3.5), à partir de laquelle on obtient $\Delta\lambda_{230,1}=1,7$ pm (soit $0,32 \text{ cm}^{-1}$).

$$\Delta\lambda_{230,1} = \left(\sqrt{\left(\frac{\Delta\lambda_{293}}{\lambda_{293}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta\lambda_{1064}}{\lambda_{1064}} \right)^2} \right) \lambda_{230} \quad (3.5)$$

3.3.2 Trajet optique

En sortie du laser, le faisceau est renvoyé par un miroir (réflexion égale à 97 % entre 224 et 232 nm pour une incidence de 45°), puis focalisé au centre de la cellule HT/HP ou du brûleur à l'aide d'une lentille (UV Silice fondue, dont les faces possèdent un traitement anti-reflet sur la gamme 193-248 nm) ayant une focale de 500 mm, un diamètre de 50,8 mm et une transmission de 80 %. Le rayon du faisceau laser au point focal (W_0) est donnée par l'équation (3.6). Il dépend du facteur de qualité du faisceau M^2 , du rayon avant focalisation ($w_0=4$ mm) et de la focale de la lentille f . La valeur théorique du facteur de qualité donnée par le fabricant (Quantel) est compris entre 4 et 6, soit un diamètre théorique compris entre 150 et 220 μm .

$$W_0 = \frac{M^2 \lambda f}{\pi w_0} \quad (3.6)$$

La distance de Rayleigh (Z_R) est calculée à partir de l'expression (3.7), on trouve $Z_R=1,83$ et $2,75$ cm pour M^2 de 4 et 6, respectivement.

$$Z_R = \frac{\pi W_0^2}{M^2 \lambda} \quad (3.7)$$

Rappelons que Z_R est la distance de chaque coté du point focal sur laquelle, on peut considérer que le faisceau laser est collimaté avec un diamètre $2W_0$.

3.3.3 Contrôle de l'intensité laser

Au cours des mesures, il est nécessaire de contrôler l'intensité du faisceau incident car le laboratoire contient des éléments chauffants et n'est pas régulé thermiquement. Par conséquent, l'environnement thermique du laser est modifié malgré ses propres asservissements en température, et d'importantes fluctuations d'énergie sont mesurées au cours d'une journée d'essais. Le contrôle de l'intensité du faisceau laser incident est effectué par l'intermédiaire d'une photodiode (DET210, Thorlabs) disposée en amont du milieu sondé. Pour cela, une partie de l'énergie laser (4 %) est prélevée grâce à une lame en silice UV, placée à 45° sur le trajet optique du faisceau laser (cf. figure 3.1). Le signal de la photodiode, appelé par la suite « signal de référence », est utilisé pour corriger le signal de fluorescence des fluctuations temporelles de l'énergie laser.

L'absorption du faisceau laser par les molécules CO est mesurée à l'aide d'une seconde photodiode DET210 placée en aval du volume de mesure (cf. figure 3.1). Cette mesure permet de déduire le coefficient d'absorption à deux photons et de corriger l'amplitude du spectre d'excitation dans le cas où le laser est absorbé de façon non négligeable par le gaz. Les photodiodes sont calibrées à l'aide d'un mesureur de puissance (Nova 2, Ophir).

3.3.4 Système de détection de la fluorescence

Deux méthodes de détection de la fluorescence sont employées dans cette étude. La première consiste à détecter la fluorescence à l'aide d'un spectrographe couplée à une caméra CCD pour l'enregistrement des spectres de fluorescence dispersée. La seconde consiste à balayer la longueur d'onde laser et à filtrer la fluorescence avec un filtre passe-bande et à détecter la fluorescence au moyen d'un photomultiplicateur pour enregistrer les spectres d'excitation. La fluorescence bleue (483 nm) et intense de CO est visible à l'oeil comme le montre la figure 3.5.

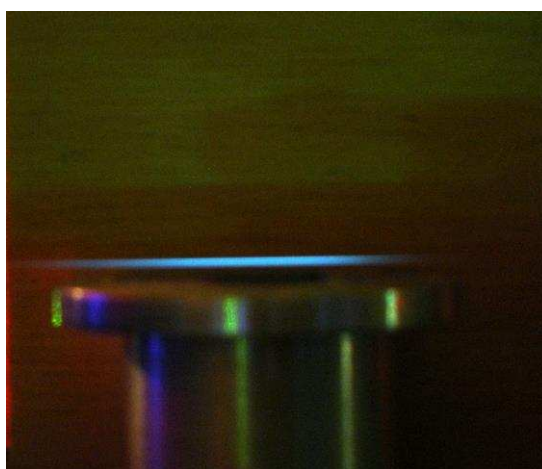


FIGURE 3.5 – Photographie de la fluorescence de CO dans un jet de 2,6 % de CO et d'air sec à 300 K et 1 bar le long du trajet optique du laser d'excitation. Excitation laser à 230,105 nm, $I_L=0,15$ GW.cm⁻².

Spectre de fluorescence dispersée

Le système optique de collection de la fluorescence dans la cellule de mesure est illustré sur la figure 3.6. La fluorescence issue du volume de mesure est collectée perpendiculairement à l'axe laser par un télescope et imagée sur la fente d'entrée du spectrographe (SPEX 270 M, Jobin Yvon). Le télescope est composé de deux lentilles achromatiques de focale $f_1=160$ et $f_2=100$ mm, de diamètre $D_1=100$ mm et $D_2=50,8$ mm. Le grandissement du télescope est donné par le rapport des focales f_2/f_1 , soit $G=0,625$. Le grandissement du spectrographe est de 1,23. Il est défini par le rapport des longueurs des bras de sortie ($L_B=270$ mm) et d'entrée ($L_A=220$ mm). Le grandissement du système de détection correspond au produit des grandissements, soit 0,77. L'ouverture numérique du télescope et du spectrographe est respectivement de $f/2$ et $f/4$. La collection de la fluorescence est donc limitée par l'ouverture numérique du spectrographe. En effet, le diamètre interne de la bride est de 25 mm, ce qui conduit à une ouverture de $f/3,4$ pour la collection par la lentille D_1 (cf. figure 3.6).

En flamme, la fluorescence est collectée et imagée avec un grandissement de 1 (montage 2f) sur la fente d'entrée du spectrographe au moyen d'une lentille de 100 mm de focale et de diamètre 50,8 mm (UV Silice fondue). L'ouverture numérique de ce système de collection est $f/4$.

La lumière est dispersée par le réseau de 600 traits/mm, blazé à 400 nm, puis collectée par une caméra CCD intensifiée ayant une dynamique de 16 bits (HSICCD-576G/BT, Princeton Instruments), et une porte temporelle de 500 ns. La matrice de la caméra est composée de 576×384 pixels² ($13,25 \times 8,83$ mm²). Le taux d'acquisition du système est fixé à 10 Hz, ce qui correspond à la fréquence de répétition du laser. La dispersion théorique du réseau est de 6,2 nm/mm. Par conséquent, les 576 pixels de la caméra correspondent à une gamme spectrale de 80 nm de large, soit une résolution de 0,138 nm/pixel. Le spectrographe et la caméra ICCD sont reliés à un ordinateur pour permettre l'acquisition des spectres de fluorescence dispersée via le logiciel Winview (Roper Scientific).

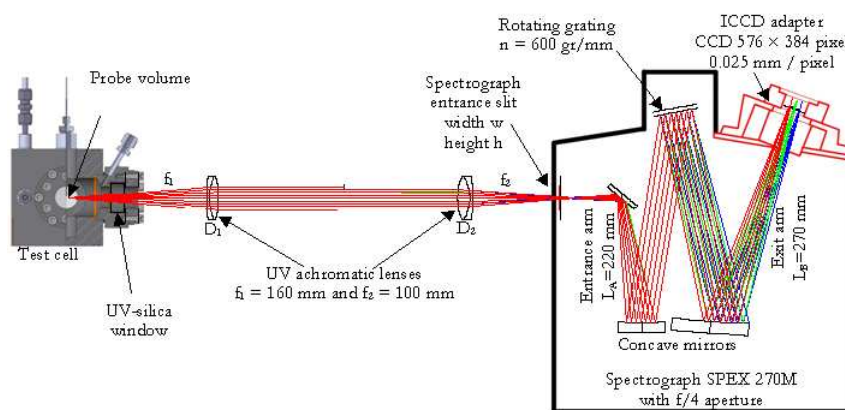


FIGURE 3.6 – Système optique permettant l'enregistrement des spectres de fluorescence dispersée de CO [228].

La fente d'entrée du spectrographe est parallèle à l'axe laser, de largeur ajustable (de $4 \mu\text{m}$ à 2 mm) avec deux longueurs possibles (1 ou 15 mm). La largeur de la fente d'entrée est contrôlée par un moteur pas à pas : elle est choisie de manière à collecter la fluorescence sur la totalité du diamètre du faisceau laser. Pour nos expériences, nous avons choisi une fente ayant une longueur de 15 mm. La figure 3.7 illustre la variation du signal de fluorescence en fonction de la largeur de la fente d'entrée. Le signal LIF augmente linéairement pour des largeurs comprises entre 10 et $150 \mu\text{m}$, et reste constant à partir de $150 \mu\text{m}$. On peut donc en déduire que l'image du volume de mesure sur la fente d'entrée a un diamètre de $150 \mu\text{m}$. Connaissant le grossissement du système de détection (0,77), un diamètre du faisceau laser égal à $190 \mu\text{m}$ au point focal est déduit. A partir de l'équation (3.6), cette valeur

permet de calculer un facteur de qualité du faisceau laser (M^2) de 5,2 qui est en accord avec la valeur théorique donnée par Quantel. L'équation (3.7) indique alors que la distance de Rayleigh est égale à 2,38 cm. Sur une longueur de 15 mm, le diamètre du faisceau laser est donc constant, par conséquent le volume de mesure est assimilé à un cylindre de 15 mm de longueur et de 190 μm de diamètre, soit un volume de 0,471 mm^3 .

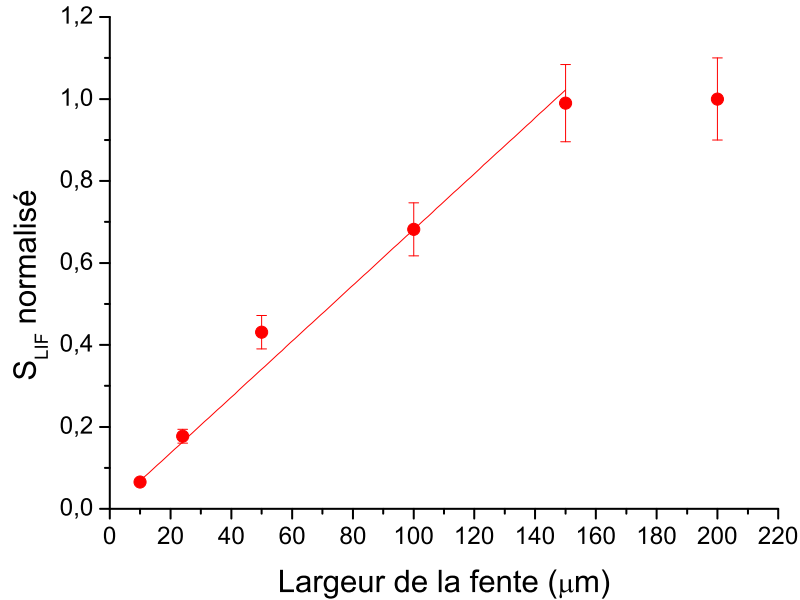


FIGURE 3.7 – Influence de l'ouverture de la fente d'entrée du spectrographe sur le signal de fluorescence intégré sur la bande B(0)-A(1) de CO entre 480 et 486 nm.

La résolution spectrale du système de détection (spectrographe + caméra ICCD) est imposée par la largeur de la fente d'entrée du spectrographe. Afin d'en déterminer la valeur, le spectre d'émission d'une lampe mercure-argon (HG-1, Ocean Optics) est enregistré pour des largeurs de fente comprises entre 4 et 500 μm . Le temps d'exposition de la matrice CCD est d'une microseconde pour chaque mesure. Pour chaque fente, la largeur à mi-hauteur de la raie atomique du mercure à 435,833 nm est mesurée. Les raies du mercure sont supposées infiniment fines par rapport à la résolution du spectrographe, la largeur mesurée (qui est la convolution de la largeur réelle de la raie du mercure ($\approx 0,03 \text{ cm}^{-1}$ soit 0,57 pm) par la fonction d'appareil du spectrographe) correspond donc à la résolution du spectrographe. La figure 3.8 présente l'évolution de la largeur mesurée à mi-hauteur de la raie du mercure en fonction de la largeur de la fente d'entrée du spectrographe. Pour des fentes ayant une largeur comprise entre 4 et 50 μm , on observe une largeur de raie constante égale à 0,40 nm. Sachant qu'une raie est correctement définie au minimum par 3 pixels sur la matrice CCD et qu'un pixel correspond à 0,138 nm, une résolution inférieure à 0,4 nm ne peut donc pas être atteinte avec le présent appareillage. Une dépendance linéaire est observée pour des fentes de largeur supérieure à 50 μm , avec une pente de 6,9 nm/mm, ce qui est proche de la valeur théorique donnée par Jobin Yvon (6,2 nm/mm). Pour la fente de 150 μm utilisée dans nos expériences, on obtient une résolution spectrale égale à 1 nm.

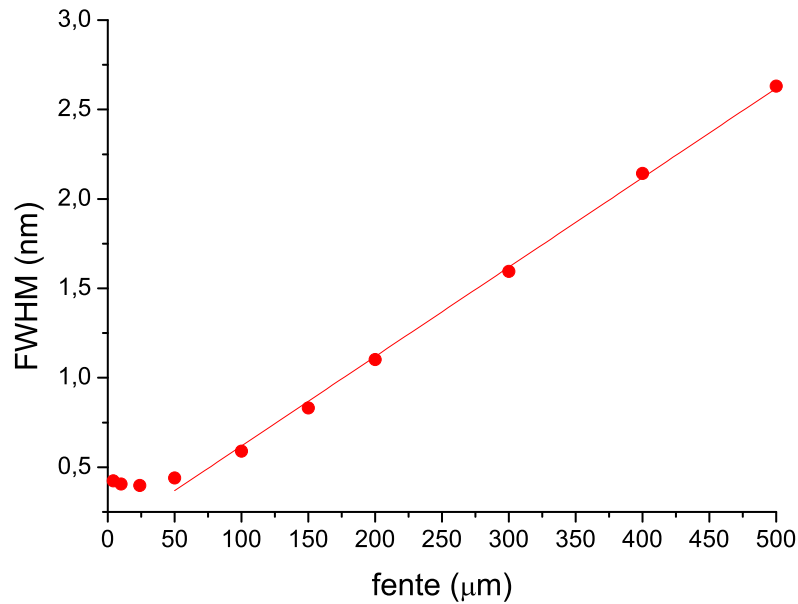


FIGURE 3.8 – Résolution spectrale du système de détection (spectrographe+caméra ICCD) en fonction de la largeur de la fente d’entrée du spectrographe.

L’influence du gain de l’intensificateur de la caméra CCD sur le signal LIF est présentée sur la figure 3.9. Le gain maximal est égal à 9. Le signal LIF augmente exponentiellement avec le gain de la caméra. Pour les expériences de spectroscopie dans la cellule de HT/HP et en flamme, le gain utilisé est égal à 8. Par exemple, pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 %, une température de 300 K et une pression de 1 bar, le signal de fluorescence au pic de la bande B(0)-A(1) à 483,2 nm est d’environ 3500 coups sur la caméra, dont la dynamique (16 bits) permet un signal maximal de 65535 coups.

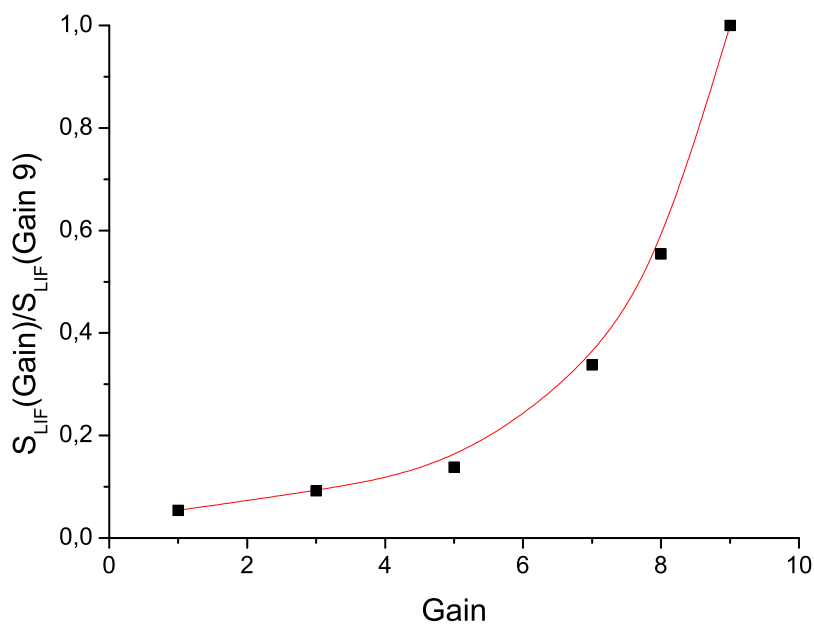


FIGURE 3.9 – Influence du gain de l’intensificateur de la caméra sur l’intensité du signal LIF [228].

Les sources de bruit pour une caméra ICCD sont multiples : bruit d’obscurité, bruit de quantification dans la conversion analogique/numérique, bruit de lecture, bruit de photons, bruit de Schottky des

électrons et bruits d'origine thermique. La caméra est refroidie à -30°C par un élément Peltier, les bruits d'origine thermique sont par conséquent négligeables. A cette température, la ligne de base de la caméra est d'environ 500 coups. Ce signal est systématiquement soustrait au signal de fluorescence lors de l'analyse des spectres.

Pour un temps d'exposition de la matrice égale à 500 ns, le bruit total est de 4 à 5 coups sur chaque pixel de la caméra. Le rapport signal-sur-bruit S/B est donc égal à 700 pour une mesure à 300 K, 1 bar, avec une fraction molaire de CO égale à 2,6 %. A 860 K et 7 bar, le rapport signal-sur-bruit est égal à 20.

Spectre d'excitation

En cuve, la fluorescence est collectée au moyen du télescope exposé au paragraphe précédent. Un diaphragme de 2,5 mm de diamètre est placé devant le photomultiplicateur afin d'éviter de le saturer. Le volume de mesure est défini par le diamètre du diaphragme et celui du faisceau laser au point focal. Sur une longueur de 2,5 mm, le diamètre du faisceau laser reste constant, puisque l'on a montré précédemment que $Z_R=2,38$ cm. Le volume de mesure peut alors être assimilé à un cylindre de 2,5 mm de longueur et de $190\ \mu\text{m}$ de diamètre soit un volume de $0,071\ \text{mm}^3$. Un filtre interférentiel permet de sélectionner la fluorescence de la bande B(0)-A(1) centrée à 483,2 nm. A cet effet, deux filtres peuvent être employés : un filtre Semrock (FF01-485/20-25) centré à 485 nm avec une bande passante (FWHM) de 25 nm, une transmission supérieure à 97 % et une réjection de 10^{-5} (densité optique égale à 5) hors de la bande passante, ou un filtre Edmund Optics (BP486 nm \times 10 nm) centré à 486 nm, avec une bande passante (FWHM) de 10 nm, une transmission supérieure à 95 % et une réjection de 10^{-4} (densité optique égale à 4) hors de la bande passante. La figure 3.10 présente les courbes de transmission de ces deux filtres.

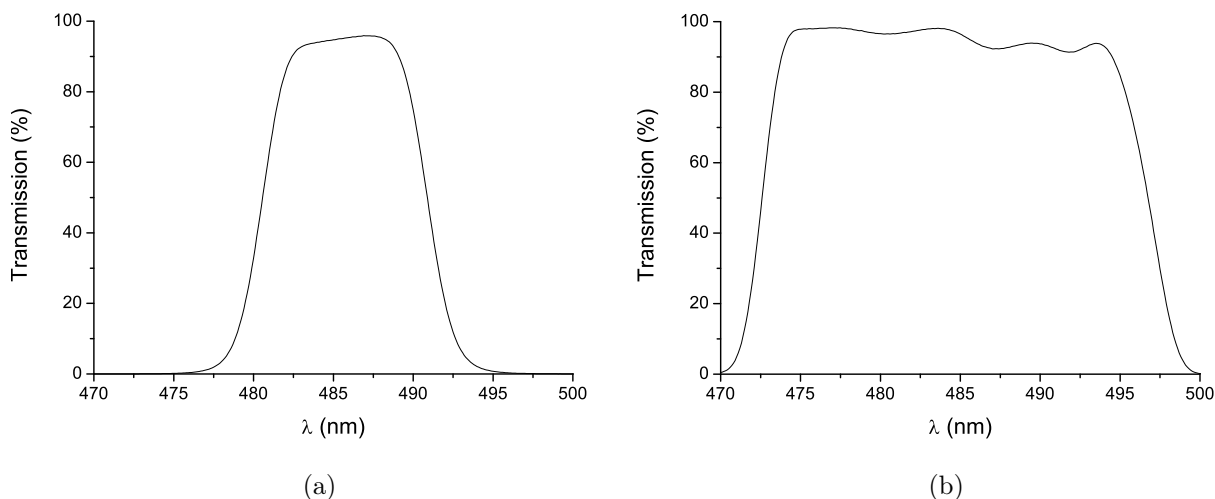


FIGURE 3.10 – Courbes de transmission des filtres utilisés pour l'enregistrement des spectres d'excitation de la fluorescence de CO. (a) Filtre Edmund centré à 486 nm (FWHM=10 nm). (b) Filtre Semrock centré à 485 nm (FWHM=25 nm).

En flamme, la fluorescence est collectée au moyen d'une lentille ayant une focale de 150 mm et un diamètre de 50,8 mm (UV Silice fondue), utilisée en montage 2f. L'ouverture numérique de ce système de collection est f/6. Le volume de mesure le long de l'axe laser est imagé avec un grandissement de 1 sur une fibre optique dont le cœur fait 1 mm de diamètre. Celle-ci fait office de filtre spatial. Sur 1 mm, le diamètre du laser est constant ($Z_R=2,38$ cm), le volume de mesure est donc assimilé à un cylindre de 1 mm de long et de $190\ \mu\text{m}$ de diamètre, soit un volume de mesure de $0,028\ \text{mm}^3$.

La sortie de la fibre est connectée à un photomultiplicateur (XP2018B, Phillips) qui convertit le flux de photons (ϕ_p) issu du volume de mesure en photo-électrons (courant). Le photomultiplicateur est constitué d'une photocathode (bi-alkaline) et de dix étages d'amplification. La sensibilité spectrale S_{ke} (mA.W^{-1}) de la photocathode est illustrée sur la figure 3.11. Sa gamme de sensibilité s'étend entre 150 et 650 nm avec un maximum de 75 mA.W^{-1} à 420 nm. Autour de la bande de détection (transition B(0)-A(1) à 483 nm), la sensibilité de la cathode est de 60 mA.W^{-1} . Le rendement quantique η de la photocathode correspond au rapport entre le nombre de photo-électrons créés et le nombre de photons incidents. Il est relié à la sensibilité spectrale S_{ke} par la relation suivante :

$$\eta = S_{ke} \frac{hc}{e\lambda} \quad (3.8)$$

avec h la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$), c la célérité de la lumière ($3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), e la charge élémentaire de l'électron ($1,602 \times 10^{-19} \text{ A.s}$) et λ la longueur d'onde du photon incident (nm). A 483 nm, le rendement quantique est de 15 %.

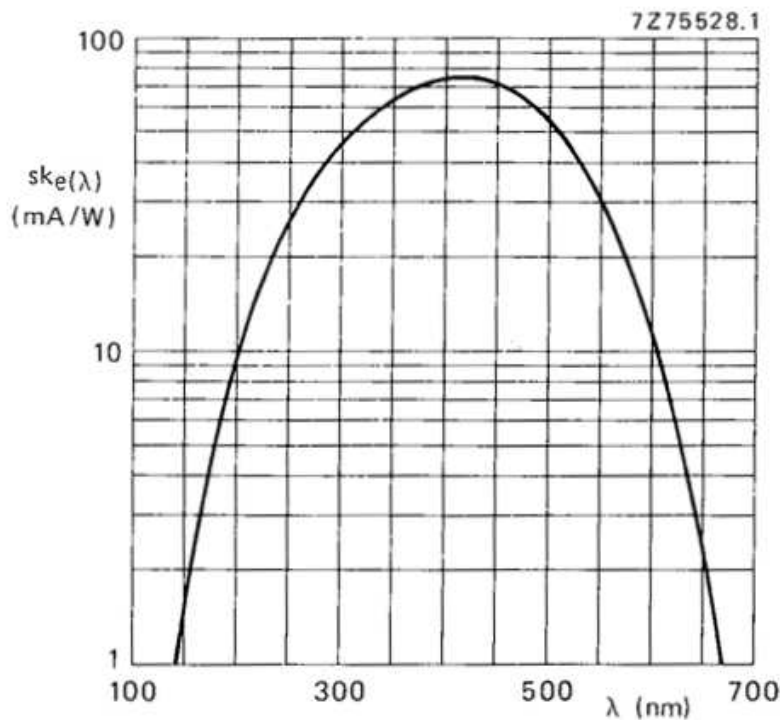


FIGURE 3.11 – Sensibilité spectrale du photomultiplicateur Phillips XP2018B.

L'amplification du signal de fluorescence est obtenue en faisant varier la tension d'alimentation du photomultiplicateur entre 900 et 1600 V. L'évolution du gain du photomultiplicateur (G) avec la tension est illustrée sur la figure 3.12. L'expression (3.9) donne le rapport des gains pour deux tensions V_1 et V_2 . Par exemple, le signal de fluorescence est amplifié d'un facteur 75 en augmentant la tension du photomultiplicateur de 900 à 1600 V.

$$\frac{G_2}{G_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{7,5} \quad (3.9)$$

On utilise un photomultiplicateur rapide dont le temps de réponse est de 2,5 ns, ce qui permet de mesurer les impulsions de fluorescence courtes (échelle de la nanoseconde). Le bruit du photomultiplicateur mesuré dans l'obscurité est de 50 mV, soit un courant d'obscurité de 50 nA. Le flux de photons incident ϕ_p (photon.s^{-1}) est relié au courant de sortie du photomultiplicateur converti en tension équivalente

U connaissant la résistance de charge par :

$$\phi_p = \frac{U}{GRen} \quad (3.10)$$

avec R la résistance de charge ($1\text{ M}\Omega$), η le rendement quantique de la photocathode (%) et e la charge de l'électron ($1,6 \times 10^{-19}\text{ C}$).

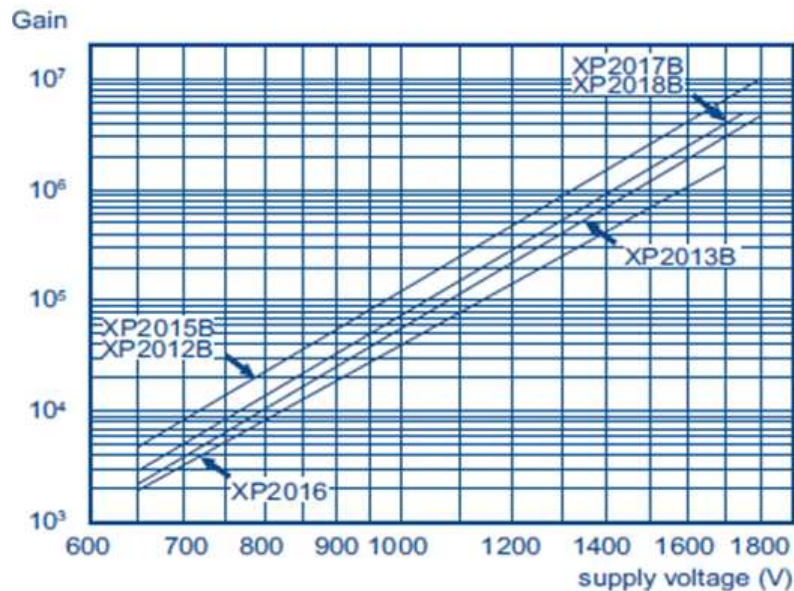


FIGURE 3.12 – Courbes de gain des photomultiplicateurs Phillips de type XP20XXB. Nous utilisons le photomultiplicateur XP2018B.

Le signal électrique impulsionnel en sortie du photomultiplicateur est traité par un intégrateur moyenné Boxcar (SR250, Stanford Research Systems), parfaitement adapté aux signaux de courtes durées. L'impulsion de signal en sortie du PM mesuré sur l'oscilloscope a une durée à mi-hauteur de 6 ns. Cette durée correspond à la durée de l'impulsion laser, qui est beaucoup plus grande que celle de la fluorescence d'environ 0,2 ns dans nos conditions expérimentales. L'intégration du signal s'effectue à l'aide d'une porte temporelle ajustable en délai et en durée (1 ns à 15 μ s). L'ouverture de la porte d'intégration est déclenchée par l'ouverture de la cellule de Pockels du laser Nd :YAG qui envoie un signal électrique de forme rectangulaire d'une amplitude de 1,5 V, d'une durée 1,6 μ s, cadencé à 10 Hz. La sensibilité est ajustable de 1 V à 5 mV. Le signal de fluorescence peut être moyenné sur un nombre de tirs laser variant entre trois et dix mille. La sortie du Boxcar est reliée à un bloc de connexion BNC (NI-BNC-2110, National Instrument), lui même relié à une carte d'acquisition (NI-PCI-6251, National Instrument) installée dans un ordinateur. La dynamique de cette carte d'acquisition est de 16 bits avec un taux d'échantillonnage de 1 MHz.

L'enregistrement du signal de référence (proportionnel à l'énergie laser) et du signal de fluorescence après traitement par le Boxcar se fait à l'aide d'un programme d'acquisition développé sous Labview qui permet également le balayage de la longueur d'onde du laser à colorant.

3.4 Procédure d'acquisition des spectres LIF

3.4.1 Cas des spectres d'excitation

Avant chaque enregistrement d'un spectre d'excitation de la fluorescence, il est important de rechercher la longueur d'onde laser correspondant au signal de fluorescence maximum. Ceci permet de

programmer la gamme spectrale de balayage du laser à colorant déduite des simulations de spectres d'excitation, sachant qu'elle dépend des conditions de pression et de température du milieu sondé. Par exemple, pour une température de 300 K et une pression de 1 bar, la longueur d'onde du laser à colorant doit être balayée sur 226 pm. A 300 K et 10 bar, le balayage laser est de 436 pm. Un pas de balayage de 1 pm permet d'obtenir un nombre de points suffisant pour décrire la structure de rotation du spectre d'excitation, sachant que la largeur de la raie laser est d'environ 4 pm à 230,1 nm. Pour s'assurer que la longueur d'onde laser ne dérive pas sur la durée d'un balayage, celle-ci est mesurée au moyen du lambdamètre (WS6, Highfinesse) en début et en fin de balayage.

La longueur d'onde du laser à colorant est balayée à l'aide d'un moteur pas-à-pas permettant de changer l'orientation du miroir de la cavité. Au cours du balayage, il est nécessaire de reprendre manuellement l'accord de phase des cristaux non linéaires de conversion de fréquence laser (doubleur et mélangeur) car ils ne sont pas asservis afin de maintenir l'énergie laser constante. Comme on le verra par la suite, la reprise en mode manuel du phase-matching des cristaux engendre parfois des discontinuités sur les spectres d'excitation. Typiquement, le temps d'enregistrement d'un spectre à 300 K est de 25 minutes pour une pression de 1 bar, et d'une heure pour une pression de 13 bar. En flamme à pression atmosphérique, le temps d'acquisition est de 45 minutes.

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, selon l'intensité laser, l'ionisation peut affecter le signal de fluorescence. Il est donc nécessaire de déterminer le régime d'intensité laser (I_L^2 , $I_L^{1,5}$ ou I_L) dans lequel on réalise les expériences. L'enregistrement d'un spectre d'excitation s'effectue pour une intensité laser (I_L) permettant de limiter l'ionisation de la molécule CO, c'est-à-dire pour laquelle la dépendance du signal de fluorescence est quadratique avec I_L (cf. paragraphe 2.3.6). La figure 3.13 présente la variation du signal de fluorescence mesurée et calculée à 300 K, 1 bar en fonction de l'intensité laser. Pour des intensités laser comprises entre 0,12 et 0,17 GW.cm^{-2} , le signal LIF est proportionnel à I_L^2 , ce qui indique que le quenching est prépondérant par rapport à l'ionisation. Dans cette gamme d'intensité laser, nous avons mesuré en flamme (cf. figure 3.14) une dépendance du signal LIF en $I_L^{1,76}$. Ceci confirme l'influence de la température sur la variation du signal LIF avec l'intensité laser, comme nous l'avons montré au chapitre 2 (cf. paragraphe 2.3.6). Au delà de 0,17 GW.cm^{-2} , nous avons obtenu une variation du signal LIF en $I_L^{1,55}$. L'accord est satisfaisant entre l'expérience et la simulation.

La figure 3.14 met en évidence les variations du signal LIF-CO en fonction de l'intensité laser à haute température. Cette courbe expérimentale est obtenue à l'aide de mesures en flamme pour une richesse de 1,16 et une longueur d'onde d'excitation laser de 230,104 nm, qui correspond au maximum du signal LIF. Une dépendance du signal LIF en $I_L^{1,76}$ est mesurée pour des intensités laser comprises entre 0,11 et 0,17 GW.cm^{-2} , où l'extinction de la fluorescence par quenching est du même ordre de grandeur que l'ionisation ($W_i \approx Q$). Pour des intensités laser supérieures à 0,17 GW.cm^{-2} où le signal LIF varie comme $I_L^{1,51}$, les processus de quenching et d'ionisation sont en compétition ($Q < W_i$). Pour de plus forte intensité laser ($I_L > 1 \text{ GW.cm}^{-2}$), le signal LIF varie linéairement avec I_L comme montré par Nefedov et al. [225]. Dans ce régime, l'ionisation domine le quenching ($W_i \gg Q$). Il n'a toutefois pas été possible d'effectuer de telles mesures avec le présent montage en raison de l'énergie laser maximale disponible qui est de 1 mJ. La figure 3.14 met en évidence un bon accord entre l'expérience et la simulation qui montre que l'effet de l'ionisation est correctement pris en compte dans le calcul du signal LIF.

Pour l'enregistrement des spectres d'excitation, l'intensité laser utilisée est de 0,1 GW.cm^{-2} (soit une énergie de 0,2 mJ), afin de conserver le régime I_L^2 et par conséquent de limiter les pertes de signal par ionisation. Pendant la mesure, une diminution de 10 % de l'énergie moyenne est tolérée, ce qui permet de conserver une répartition spatiale homogène de l'énergie dans la tache laser. Une baisse plus importante rend la tache laser inhomogène qui a pour effet de dégrader le spectre.

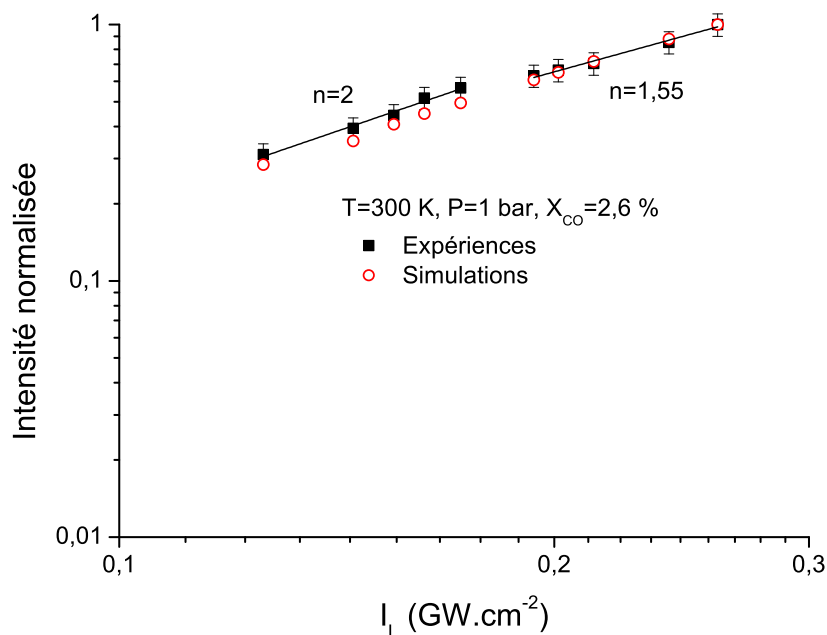


FIGURE 3.13 – Evolution du signal de fluorescence de CO en fonction de l'intensité laser mesurée dans la cellule HT/HP pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 % dilué dans l'air sec. Intensité relative par rapport à l'intensité laser maximale. T=300 K, P=1 bar. Excitation laser à 230,105 nm, détection avec le filtre Semrock.

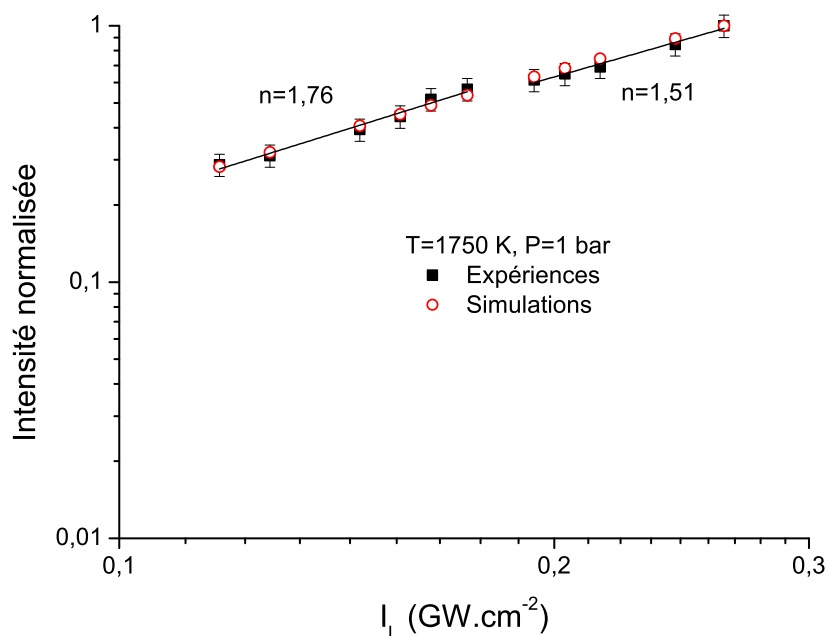


FIGURE 3.14 – Evolution du signal de fluorescence de CO en fonction de l'intensité laser dans la flamme de prémélange méthane/air. T=1750 K, $D_{air}=1,8 \text{ ln.min}^{-1}$, $D_{CH_4}=0,22 \text{ ln.min}^{-1}$, $\phi=1,16$. Intensité relative par rapport à l'intensité laser maximale. Excitation laser à 230,104 nm, détection avec le filtre Semrock.

Conditions expérimentales d'acquisition du signal

L'enregistrement des spectres d'excitation de la fluorescence dans la cellule HT/HP est effectué pour une fraction molaire de CO constante 2,6 %, quelles que soient les conditions de température et de pression. Les débits d'air sec et de monoxyde de carbone utilisés sont de $0,3 \text{ ln.min}^{-1}$ et $0,008 \text{ ln.min}^{-1}$, respectivement. La longueur d'onde du laser à colorant (587 nm) est balayée par pas de 1 pm, soit un pas de 0,3 pm à 230,1 nm. Les spectres sont enregistrés pour des pressions totales de 1, 3, 5, 7, 10 et 13 bar, et pour des températures de 300, 600 et 860 K.

La tension du photomultiplicateur pour les signaux à 300 et 600 K est de 1100 V et de 1200 V pour les signaux à 860 K. Pour comparer les amplitudes des signaux entre elles, on rapporte les signaux à la même tension de 1100 V. Les signaux de fluorescence et de référence, sont intégrés par le Boxcar avec des portes d'une durée de 15 ns et un délai de 390 ns par rapport au tir laser. La sensibilité du Boxcar est de 0,2 V quelles que soient les conditions de température et de pression. Le signal LIF est moyenné sur trente tirs laser afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Typiquement, à 300 K, 1 bar, le signal intégré est d'environ 6 V pour une fraction molaire de 2,6 % de CO dans de l'air sec, ce qui conduit à un rapport S/B de 120 sachant que le bruit du photomultiplicateur est de 50 mV.

En flamme, les spectres d'excitation sont enregistrés pour un débit de méthane de $0,220 \text{ ln.min}^{-1}$ et des débits d'air de 1,8 et $1,5 \text{ ln.min}^{-1}$, soit une richesse de 1,16 et 1,4 respectivement. Les mesures sont effectuées à une hauteur $h=0,7$ mm au-dessus de la surface du poreux où le signal de CO est maximal d'après notre exploration verticale du signal en changeant la hauteur du brûleur. Le photomultiplicateur est alimenté par une tension de 1550 V. Le gain entre une tension de 1100 et 1550 V est d'environ 13 (cf. équation (3.9)). Pour les essais en flamme, les paramètres du Boxcar sont identiques aux essais dans la cellule HT/HP. Ces paramètres permettent d'obtenir un signal intégré de 3,3 V pour une fraction molaire de CO dans la flamme estimée à 3,5 % et une température de 1750 K (richesse 1,16). Dans ces conditions, le rapport signal/bruit est de 33 sachant que le bruit de l'électronique est de 100 mV.

3.4.2 Cas des spectres de fluorescence dispersée

Préalablement à l'enregistrement d'un spectre de fluorescence dispersée, un spectre d'excitation est enregistré afin de déterminer la longueur d'onde laser correspondant au maximum du signal LIF, pour chaque condition de température et de pression. L'intensité laser est d'environ $0,1 \text{ GW.cm}^{-2}$.

Les spectres de fluorescence dispersée sont enregistrés avec le spectrographe (SPEX 270M) centré à 482 nm, ce qui permet de couvrir la gamme 442-522 nm qui comprend les bandes (0,0), (0,1) et (0,2). Le temps d'exposition de la caméra ICCD pour chaque tir laser est de 500 ns. Pour minimiser les fluctuations de signal induites par les fluctuations de l'énergie laser, les spectres sont cumulés sur 1000 tirs laser, ce qui correspond à un temps d'acquisition de 100 s. Le rapport S/B (1000 tirs) est typiquement de 700 à 300 K, 1 bar avec $X_{CO}=2,6$ % dans l'air sec. Pour chaque condition de température et de pression, trois mesures de spectres sont effectuées dans le but de déterminer la reproductibilité de la mesure.

Conditions expérimentales d'acquisition du signal

La série de mesures permettant d'étudier la dépendance du signal de fluorescence avec la concentration de CO, est effectuée en faisant varier le débit de CO à pression et températures constantes. Le débit d'air est fixé à $0,3 \text{ ln.min}^{-1}$. Trois séries de mesures ont été réalisées : à 300 K avec D_{CO} varié de 0,001 à $0,008 \text{ ln.min}^{-1}$, à 600 K avec D_{CO} varié de 0,002 à $0,016 \text{ ln.min}^{-1}$ et à 860 K avec D_{CO} varié de 0,003 à $0,024 \text{ ln.min}^{-1}$ à 860 K. Ces conditions de température et de D_{CO} correspondent à des variations de concentrations de CO de près d'un facteur 7, de $8,1 \times 10^{16}$ à $6,4 \times 10^{17} \text{ molécules.cm}^{-3}$.

Une série de mesures à été effectuée à pression et fraction molaire de CO fixes, 1 bar et 2,6 %, en faisant varier la température de 300 à 860 K. Le débit de CO est de 0,008 ln.min⁻¹ et le débit d'air sec est de 0,3 ln.min⁻¹.

Une série de mesures a été effectuée à fraction molaire de CO constante ($D_{CO}=0,008$ ln.min⁻¹, $D_{air}=0,3$ ln.min⁻¹) en faisant varier la pression totale (1, 3, 5, 7 et 10 bar) aux trois températures 300, 600 et 860 K.

Les mesures en flamme méthane/air sont effectuées pour des débits d'air de 1,8 et 1,5 ln.min⁻¹ et un débit de méthane de 0,220 ln.min⁻¹, ce qui correspond à une richesse de 1,16 et 1,4, respectivement à pression constante de 1 bar.

3.5 L'incertitude de mesure

Les incertitudes sur les mesures proviennent des incertitudes sur l'énergie laser, la fraction molaire de CO dans le volume de mesure et les éventuelles dérives du système de détection de la fluorescence. Cependant, la présence d'éléments chauffants (cellule HT/HP, baie d'alimentation laser) dans la pièce où sont réalisées les expériences rend difficile la quantification de l'incertitude sur l'énergie laser. En effet, lors des expériences à haute température, les fluctuations d'énergie laser sont de plus de plus importantes, de l'ordre de 15 % tir à tir au lieu de 10 %. La proximité de la cellule chauffée à haute température, peut également perturber les systèmes de détection, notamment, la photodiode de référence, le photomultiplicateur et la caméra. Pour rappel, le nombre de photons de fluorescence collecté par unité de temps est donné par (cf. paragraphe 2.3.1) :

$$S_{LIF} = \eta V \frac{\Omega}{4\pi} N_{CO} \hat{\sigma}^{(2)} \left(\frac{I_L}{h\nu_L^c} \right)^2 \Phi \quad (3.11)$$

Les termes dans l'expression (3.11) qui doivent être pris en compte pour calculer l'incertitude sur la mesure du signal LIF sont la densité, N_{CO} et l'intensité laser I_L , les autres termes étant des constantes. L'équation (3.11) peut être réécrite comme :

$$S_{LIF}/I_L^2 \propto N_{CO} = X_{CO} \frac{P}{T} \quad (3.12)$$

où P, T et X_{CO} sont respectivement la pression, la température et la fraction molaire de CO.

De façon générale, si une fonction q comprend i variables indépendantes x_i mesurées avec une incertitude Δx_i , l'incertitude relative sur q est donnée par :

$$\frac{\Delta q}{|q|} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\Delta q_{x,i}}{x_i} \right)^2} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial q}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} \quad (3.13)$$

Puisque, les paramètres de mesure dans l'équation (3.12) sont indépendants, l'incertitude relative sur le nombre de photons de fluorescence s'exprime comme :

$$\frac{(\Delta S_{LIF}/I_L^2)}{(S_{LIF}/I_L^2)} = \sqrt{\left(\frac{\Delta P}{P} \right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 + \left(\frac{\Delta X_{CO}}{X_{CO}} \right)^2} \quad (3.14)$$

La principale source d'incertitude est liée aux débits d'air et de monoxyde de carbone utilisés. L'incertitude maximale est atteinte à température ambiante et pression atmosphérique, avec $\Delta T/T=0,11$ % et $\Delta P/P=1,1$ %. Les incertitudes relatives sur la mesure de la température et de la pression étant faibles, $(\Delta S_{LIF}/I_L^2)/(S_{LIF}/I_L^2)$ est imposée par l'incertitude relative sur la fraction molaire de CO. L'incertitude relative sur le nombre de photons de fluorescence varie de 50,41 % à 2 % lorsque la fraction molaire de CO augmente de 0,3 à 7,40 %. Pour la valeur X_{CO} égale à 2,6 % utilisée pour presque

toutes les mesures, l'incertitude est de 9,51 %. Le tableau 3.1 répertorie les débits et les fractions molaires de CO utilisés ainsi que l'incertitude relative $\Delta X_{CO}/X_{CO}$.

D_{CO} (ln.min ⁻¹)	0,001	0,002	0,003	0,004	0,006	0,008	0,012	0,016	0,018	0,024
X_{CO} (%)	0,33	0,66	1	1,30	1,96	2,60	3,85	5,10	5,66	7,40
$\Delta X_{CO}/X_{CO}$ (%)	50,40	16,50	25,94	14,45	11	9,51	4	3,3	2,70	2

Tableau 3.1 – Incertitudes relatives sur les fractions molaires de CO.

3.6 Traitement et analyse des spectres

Dans ce paragraphe, les procédures de traitement des spectres de fluorescence sont détaillées. Les bandes de vibration et la structure de rotation observées sont attribuées.

3.6.1 Correction de l'absorption laser à deux photons

Dans la direction de propagation du faisceau laser (z), la variation d'intensité laser I_L (W.cm⁻²) induit par un processus d'absorption à deux photons [198] est donnée par :

$$\frac{\partial I_L}{\partial z} = -N_{CO}\hat{\sigma}^{(2)} \left(\frac{I_L}{h\nu} \right)^2 \left(2 + \frac{W_i}{A + W_i + Q} \right) \quad (3.15)$$

où N_{CO} représente la densité de molécules CO (cm⁻³), $\hat{\sigma}^{(2)}$ le coefficient d'absorption à deux photons (cm⁴.s) de la transition B(0)-X(0), h la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), ν la fréquence du laser (Hz), A le coefficient d'Einstein (s⁻¹) d'émission spontanée de la transition B-A, W_i le taux d'ionisation (s⁻¹) de la molécule CO dans l'état B et Q le taux de quenching collisionnel (s⁻¹) de l'état B. L'ensemble des mesures dans la cellule et en flamme étant effectuées pour des intensités laser permettant de limiter les pertes par ionisation ($W_i \ll Q$), le deuxième terme dans l'équation (3.15) peut être négligé. En conséquence, la variation d'intensité laser le long de l'axe z se simplifie et devient :

$$\frac{\partial I_L}{\partial z} = -2N_{CO}\hat{\sigma}^{(2)} \left(\frac{I_L}{h\nu} \right)^2 \quad (3.16)$$

L'équation 3.16 montre que l'absorption à deux photons est différente d'une absorption à un photon. Pour rappel, l'absorption à un photon est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{\partial I_L}{\partial z} = -N\sigma_0 I_L \quad (3.17)$$

où N représente la densité de la molécule sondée (cm⁻³), I_L l'intensité laser incidente (W.cm⁻²) et σ_0 la section efficace d'absorption à un photon (cm²).

La distribution radiale et temporelle de l'intensité laser $I_L(r,z,t)$ le long de l'axe laser est supposée Gaussienne et s'écrit :

$$I(r, z, t) = I_0(r, z, t) e^{-(r/2W(z))^2 + (t/\tau)^2} \quad (3.18)$$

où τ est la durée de l'impulsion laser (s) et $2W(z)$ donné par :

$$2W(z) = 2W_0 \sqrt{1 + z/Z_R} \quad (3.19)$$

avec $2W_0$ le diamètre du faisceau laser au point focal (donné par l'équation (3.6)) et Z_R la distance de Rayleigh (cf. équation (3.7)). L'origine de l'axe z correspond au point focal (cf. figure 3.15). L'intégration spatiale et temporelle de l'équation (3.15) donne la perte d'énergie due à l'absorption du faisceau laser par le milieu sondé.

$$\frac{dE}{dz} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{\partial I}{\partial z} 2\pi r dr dt = -2N_{CO}\hat{\sigma}^{(2)} E^2 \frac{2}{h\nu_L \tau W(z)^2} \quad (3.20)$$

Pour un faisceau laser focalisé au centre ($z=0$) d'un trajet d'absorption de longueur $2L$ (cf. figure 3.15), l'équation (3.20) devient après intégration sur z entre $-L$ et L :

$$\frac{1}{E_t} - \frac{1}{E_i} = 2N_{CO} \frac{\hat{\sigma}^{(2)}}{h\nu_L \tau \pi W_0^2} 2Z_R \arctan\left(\frac{2L}{2Z_R}\right) \quad (3.21)$$

où E_t et E_i désignent les énergies (J) transmise et incidente, respectivement. L'absorption à deux photons d'un faisceau laser focalisé a donc lieu principalement sur une distance égale à deux fois la longueur de Rayleigh ($2Z_R$) [198]. Dans la cellule de mesure ($2L=12$ cm), l'absorption du faisceau laser se produit sur une distance de $2Z_R=4,76$ cm. L'idée est illustrée sur la figure 3.15. L'énergie laser au point de mesure ($z=0$) s'exprime comme :

$$\frac{1}{E_t} - \frac{1}{E_i} = 2N_{CO} \frac{\hat{\sigma}^{(2)}}{h\nu_L \tau \pi W_0^2} Z_R \arctan\left(\frac{L}{Z_R}\right) \quad (3.22)$$

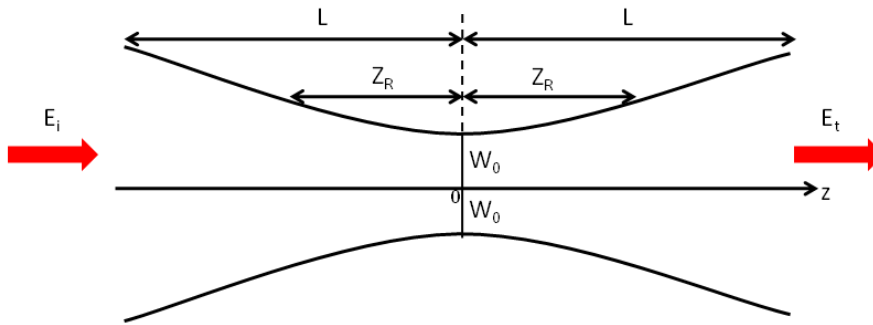


FIGURE 3.15 – Faisceau Gaussien.

Mesure de la section efficace d'absorption à deux photons

A partir de l'expression (3.21) et des mesures de l'énergie laser en amont et en aval de la cellule HT/HP, il est possible de déterminer la section efficace d'absorption à deux photons de la transition $B(0)-X(0)$. Comme explicité dans le chapitre 2 (cf. paragraphe 2.2.2), le coefficient d'absorption à deux photons ($\text{cm}^4 \cdot \text{s}$) est donné par :

$$\hat{\sigma}^{(2)} = 2\sigma_0^{(2)} G^{(2)} f_{J''} \frac{S_{J',J''}^{(2)}}{2J'' + 1} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{J',J''}(\sigma - \sigma_{J',J''}) g(\sigma - \sigma_C) d\sigma \quad (3.23)$$

avec $\sigma_0^{(2)}$ la section efficace d'absorption à deux photons (cm^4), $G^{(2)}$ le facteur de corrélation d'intensité (typiquement $G=2$ pour un laser multi-modes), $f_{J''}$ la fraction de population, $S_{J',J''}^{(2)}$ les facteurs de Hönl-London à deux photons, $\Phi_{J',J''}$ et g les profils de la raie moléculaire et du laser, respectivement. La fraction de population et l'intégrale de recouvrement sont calculées à partir du code de calcul des spectres LIF développé au chapitre 2. Le diamètre du faisceau laser et la distance de Rayleigh sont de $190 \mu\text{m}$ et $2,38$ cm, respectivement. Une absorption ($1-E_t/E_i$) de 10 % de l'énergie laser à $230,105$ nm est mesurée pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 % dans une atmosphère d'air sec à température ambiante (300 K) et une pression de 1 bar. De cette mesure et en utilisant l'équation (3.21), nous en déduisons $\sigma_0^{(2)}$ de $2,25 \pm 0,22 \times 10^{-35} \text{ cm}^4$. L'incertitude sur la valeur de $\sigma_0^{(2)}$ est obtenue à partir de l'expression (3.14). Un assez bon accord est obtenu avec la valeur mesurée par Di Rosa et Farrow [190], $\sigma_0^{(2)} = 1,5 + 0,7/-0,2 \times 10^{-35} \text{ cm}^4$.

La figure 3.16 présente la variation de l'absorption (%) sur la longueur de la cellule ($2L=12$ cm) en fonction de la pression, pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 %, à 300 et 860 K, à $230,105$ nm.

Une absorption maximale de 23 % est mesurée pour une température de 300 K et une pression de 5 bar. L'absorption du faisceau laser dans la cellule de mesure est moins importante à 860 K qu'à 300 K, du fait d'une densité de CO plus faible. Pour les deux températures, au-delà de 1 bar, l'absorption ne varie pas linéairement et tend vers un palier de 21 % à 300 K et 14 % à 860 K. On remarque qu'à 300 K, la valeur de l'absorption théorique calculée par l'équation (3.21) est égale à 13 % ; ce qui est proche de la valeur observée expérimentalement (≈ 10 %). Pour expliquer le palier observé, la figure 3.17 présente la variation calculée du produit $N_{CO} \times \hat{\sigma}^{(2)}$ avec la pression à 300 et 860 K pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 %. De 1 à 5 bar, la variation du produit $N_{CO} \times \hat{\sigma}^{(2)}$ est dominée par l'augmentation de la densité de CO. De 7 à 10 bar, la diminution de l'intégrale de recouvrement (inclue dans l'équation (3.23)) compense l'augmentation de la densité. A partir de ces mesures et de l'expression (3.21), les coefficients d'absorption à deux photons sont déduits (tableau 3.2). Entre 1 et 10 bar, on observe une décroissance de $\hat{\sigma}^{(2)}$ d'un facteur 3,5 à 300 K et d'un facteur 1,7 à 860 K, attribuée à la diminution de l'intégrale de recouvrement avec l'augmentation de la pression. On note également des coefficients d'absorption plus forts à 860 K qu'à 300 K pour des pressions comprises entre 3 et 10 bar. Cette observation peut s'expliquer par une diminution de l'élargissement collisionnel quand la température augmente et donc un meilleur recouvrement des raies de rotation par la raie laser.

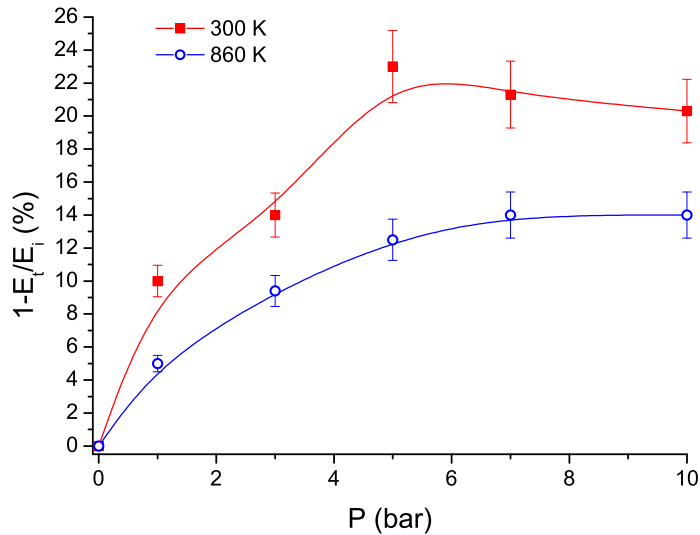


FIGURE 3.16 – Variation de l'absorption à 300 et 860 K avec la pression pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 % dans de l'air sec. Pour cette série de mesures, une intensité laser de $0,1 \text{ GW.cm}^{-2}$ est utilisée.

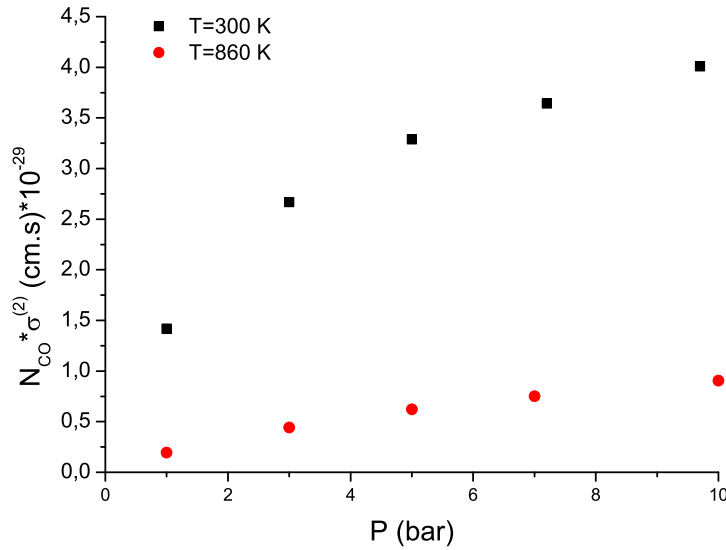


FIGURE 3.17 – Variation calculée du produit $N_{CO} \times \hat{\sigma}^{(2)}$ avec la pression à 300 et 860 K pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 % dans de l'air sec. $\lambda_L=230,105$ nm et $\Delta\sigma_L=0,7$ cm⁻¹.

T (K) \ P (bar)	1	3	5	7	10
300	7,17	4,45	4,22	3,04	2,03
860	6,16	5,80	5,19	4,78	3,60

Tableau 3.2 – Coefficients d'absorption à deux photons $\hat{\sigma}^{(2)}$ ($\times 10^{-47}$ cm⁴.s) mesurés pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 % dans l'air sec, à 300 et 860 K et différentes pressions.

Les pertes par absorption seront systématiquement prises en compte pour corriger les signaux LIF mesurés dans la cellule. Cette correction inclut la dépendance en température du coefficient d'absorption à deux photons (cf. équation (3.23)) et la variation spatiale de la densité laser (cf. équation (3.22)) entre la lentille de focalisation et le point de mesure.

3.6.2 Les spectres d'excitation de la fluorescence

Sélection du filtre optique de collection

L'ensemble des spectres expérimentaux présentés dans ce paragraphe a été obtenu dans une flamme de richesse 1,16 ($D_{Air}=1,8$ ln.min⁻¹, $D_{CH_4}=0,22$ ln.min⁻¹). La figure 3.18 met en évidence l'effet notable de la largeur de la bande passante du filtre de détection de la fluorescence B(0)-A(1) sur la forme du spectre d'excitation (B(0)-X(0)). Pour une bande passante de 10 nm (filtre Edmund Optics) et de 25 nm (filtre Semrock), la largeur du spectre à mi-hauteur est de 6,3 cm⁻¹ et 12,3 cm⁻¹, respectivement. Le rapport des largeurs des spectres est équivalent au rapport des largeurs des bandes passantes. On déduit de cette comparaison qu'une bande passante de 10 nm est insuffisante pour détecter la fluorescence émise par les niveaux de rotation supérieurs à J=23 qui sont peuplés pour des températures supérieures à 860 K. En effet, la figure 3.19 met en évidence le fort décalage de l'émission de la bande B-A (branche P, Q et R) en fonction du niveau de rotation sondé et donc de la longueur d'onde d'excitation. Pour une excitation laser à 230,105 nm (J=6) l'émission a lieu à 483 nm, alors que pour une excitation à 230,045 nm (J=30) l'émission a lieu à 475 nm. La fluorescence des niveaux J jusqu'à 39 est donc détectable avec un filtre de largeur 20 nm couvrant la gamme 470-490 nm. En conséquence, l'étude expérimentale des spectres d'excitation de CO est effectuée à l'aide d'un filtre de

25 nm de bande passante (filtre Semrock).

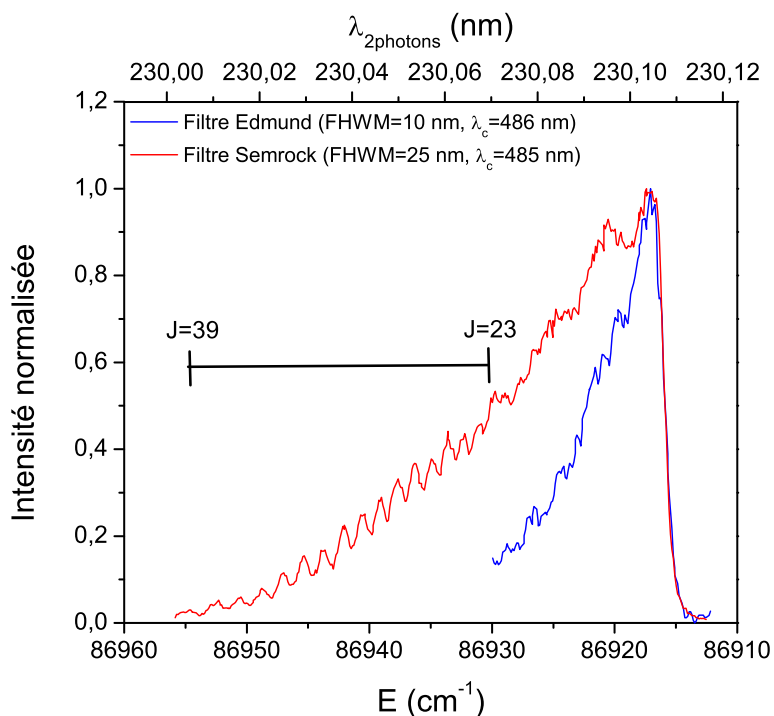


FIGURE 3.18 – Effet de la largeur de la bande passante de détection de la fluorescence de CO sur le spectre d'excitation mesuré en flamme pour une richesse de 1,16.

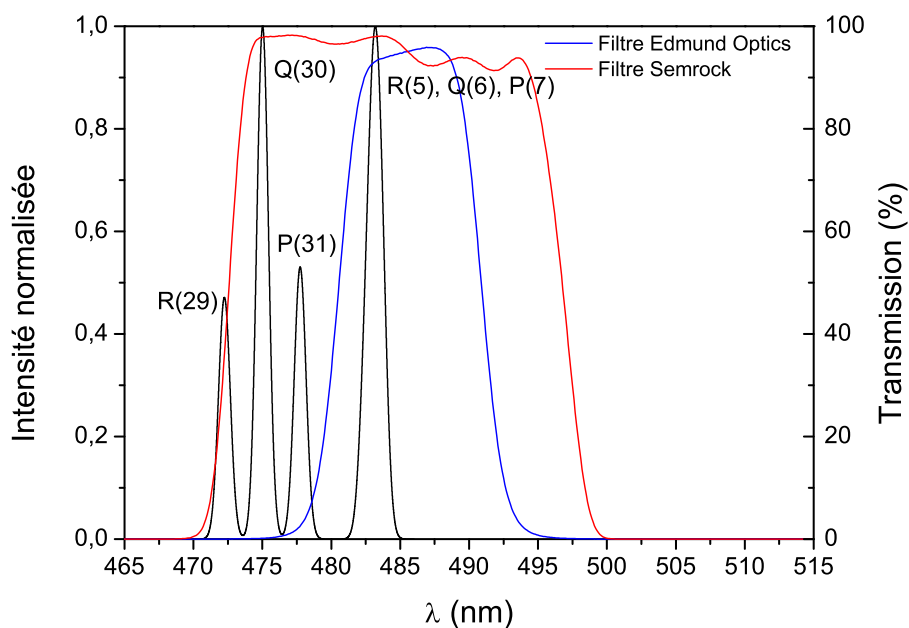


FIGURE 3.19 – Position des raies d'émission de la transition B(0)-A(1) de CO en regard de la bande passante de détection des filtres Edmund et Semrock.

Correction des spectres

Les spectres d'excitation sont dans un premier temps corrigés des variations de l'intensité laser au carré au cours du balayage de la longueur d'onde laser. La figure 3.20(a) présente le spectre d'excitation de la fluorescence non corrigé, associé à la variation du signal de référence proportionnel à l'énergie laser. Le spectre après correction est présenté sur la figure 3.20(b). La mesure est effectuée dans une atmosphère d'air sec pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 %, à 300 K et 1 bar. Pour chaque pas de balayage (0,3 pm à 230,1 nm soit $0,11 \text{ cm}^{-1}$), les signaux de fluorescence et de référence sont moyennés sur trente tirs laser. Le spectre brut (cf. figure 3.20(a)) présente des imperfections notamment au maximum de la branche Q à $86916,6 \text{ cm}^{-1}$ liées à des sauts d'énergie laser dus aux reprises manuelles de l'asservissement des cristaux KDP et MCC2 du laser. On note également des défauts à 86919 et $86922,5 \text{ cm}^{-1}$. Au cours du balayage, le signal de référence qui est en moyenne de 1,3 V avec des variations de $\pm 10 \%$. Les variations du signal LIF suivent bien celles du signal de référence. Après correction par le signal de référence au carré, les défauts observés sur le spectre brut ne sont plus visibles, comme le montre la figure 3.20(b).

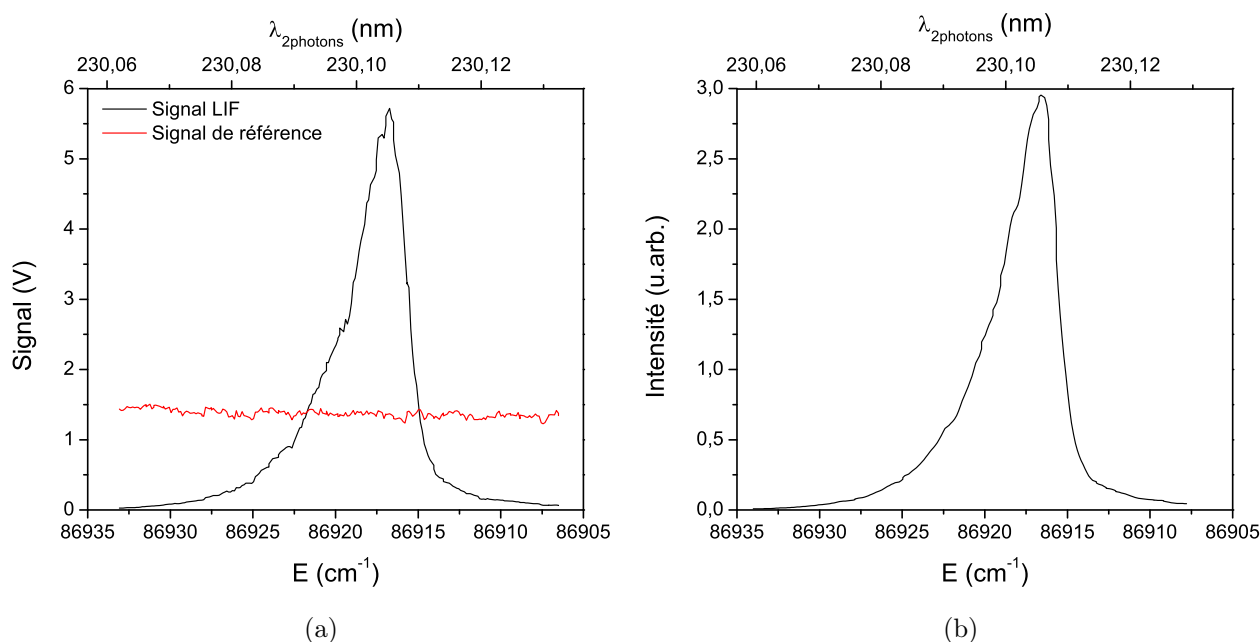


FIGURE 3.20 – Spectres d'excitation de la transition B(0)-X(0) de CO non corrigé (a) et corrigé par les fluctuations d'énergie laser au carré (b). $T=300 \text{ K}$, $P=1 \text{ bar}$, $X_{CO}=2,6 \%$ dans de l'air sec. $I_L=0,1 \text{ GW.cm}^{-2}$, détection avec le filtre Semrock. Les longueurs d'onde d'excitation à deux photons sont données dans le vide.

Les spectres d'excitation mesurés sont ensuite corrigés de l'absorption du faisceau laser par la molécule CO entre le hublot d'entrée et le volume de mesure à l'aide de l'équation (3.22).

Tous les spectres sont rapportés au même gain du photomultiplicateur afin de pouvoir comparer leurs amplitudes quelles que soient les conditions expérimentales.

Enfin, les spectres sont lissés sur cinq points à l'aide de la méthode Savitzky-Golay.

Reproductibilité des mesures

Afin de juger de la reproductibilité des mesures, plusieurs spectres d'excitation ont été enregistrés. La figure 3.21 présente trois spectres d'excitation mesurés pour une fraction molaire de CO égale à 2,6

% dans une atmosphère d'air sec à 300 K, et 1 bar. Les spectres mesurés s'étendent de 86905 à 86935 cm^{-1} se composent de la branche Q. Les branches rotationnelles S et O situées respectivement à 87059 et 86796 cm^{-1} (centre des branches) ne sont pas observées expérimentalement car leur intensité est inférieure à celle de la branche Q d'un facteur 30 environ (cf. paragraphe 2.2.2). Le tableau 3.3 compare les amplitudes, les largeurs à mi-hauteur et la position du maximum de la branche Q. L'amplitude des spectres 2 et 3 est comparable. Le spectre 1 est moins intense. L'écart en amplitude avec les spectres 2 et 3 est de 7 %, ce qui est dans l'incertitude de mesure de 9,51 % calculée dans le tableau 3.1. Un très bon accord est obtenu sur la position du maximum et la largeur de la branche Q entre les trois spectres. Le maximum de la branche Q est observé à 86916,60 cm^{-1} , ce qui correspond à la raie de rotation Q(5). La largeur à mi-hauteur de la branche Q est de 3,7 cm^{-1} .

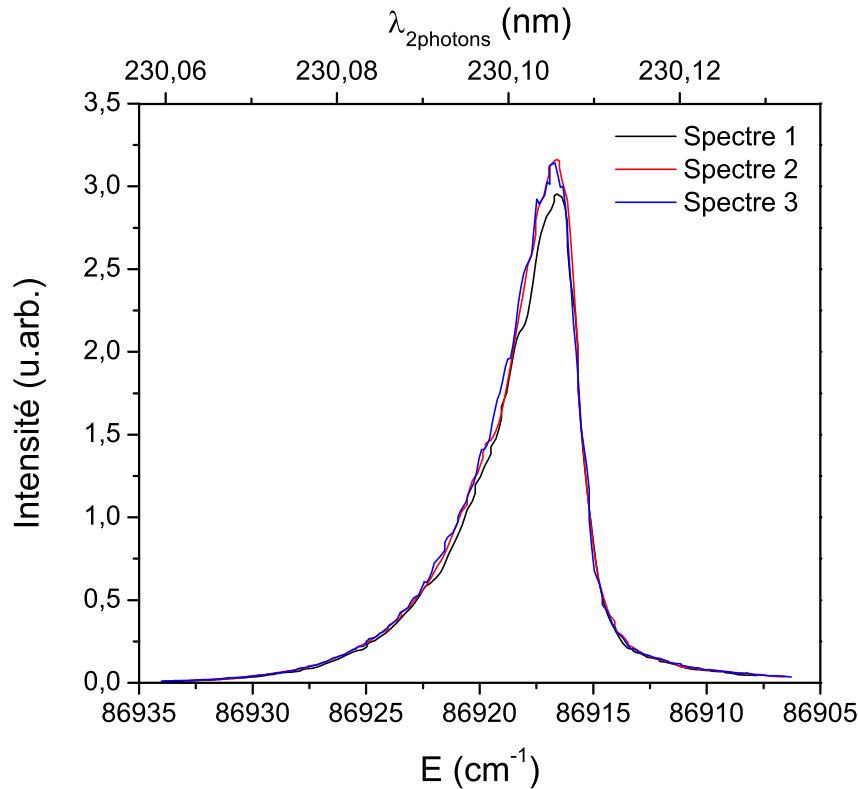


FIGURE 3.21 – Etude de la reproductibilité des spectres d'excitation de la transition B(0)-X(0) de CO corrigés par l'intensité laser au carré et de l'absorption. T=300 K, P=1 bar, $X_{CO}=2,6$ % dans de l'air sec. $I_L=0,1 \text{ GW.cm}^{-2}$, détection avec le filtre Semrock. Les longueurs d'onde d'excitation à deux photons sont données dans le vide.

Spectre	amplitude (u.arb.)	FWHM (cm^{-1})	pic (cm^{-1})
1	2,95	3,77	86916,60
2	3,16	3,59	86916,60
3	3,14	3,9	86916,68

Tableau 3.3 – Comparaison de l'amplitude, de la largeur à mi-hauteur et de la position du maximum de la branche Q pour trois spectres d'excitation de CO. T=300 K, P=1 bar, $X_{CO}=2,6$ % dans de l'air sec. $I_L=0,1 \text{ GW.cm}^{-2}$.

Analyse de la structure de rotation d'une bande vibronique

La figure 3.22 présente le spectre d'excitation obtenu dans la cellule HT/HP à 860 K pour une pression de 1 bar. Le spectre s'étend de 86910 à 86954 cm^{-1} avec le pic de signal à 86917,114 cm^{-1} . Sa largeur à mi-hauteur est de 6,82 cm^{-1} . A cette température, la structure de rotation commence à apparaître dans l'aile de la branche Q, alors qu'aucune structure n'est visible à 300 K (cf. figure 3.20). En effet, à haute température, les niveaux de rotation de plus haute énergie se peuplent (selon la distribution de Maxwell-Boltzmann). De plus, les raies s'affinent car l'élargissement collisionnel diminue avec la température (cf. équation (2.21)). La structure de rotation devient alors visible à partir de $J=24$. Les raies de rotation Q de $J=21$ à $J=37$ sont indiquées sur la figure 3.22. La figure 3.23 présente un spectre d'excitation mesuré dans une flamme CH_4/air ($T=1750$ K) pour une richesse de 1,16. La structure de rotation est observée pour des niveaux de rotation J compris entre 21 et 39. On note que les raies $J=21$ à $J=23$ ne sont pas observées en raison d'un saut d'énergie lié à l'asservissement des cristaux. Les positions des raies de rotation mesurées à 860 K et à 1750 K sont répertoriées dans le tableau 3.4. Rappelons que l'incertitude sur la mesure de la position des raies de rotation est de 0,64 cm^{-1} . Elle correspond à l'incertitude sur la mesure de la longueur d'onde d'excitation estimée à 1,7 pm (cf. équation (3.5)). Le tableau 3.4 met en évidence un bon accord sur la position des raies de rotation aux deux températures, compte tenu de l'incertitude de mesure. L'origine du "trou" observé à 86918 cm^{-1} sur les spectres d'excitation mesurés à 860 K et en flamme, est induit par l'absorption du faisceau laser par l'ion CO^+ dont nous donnerons plus de détails au chapitre 4.

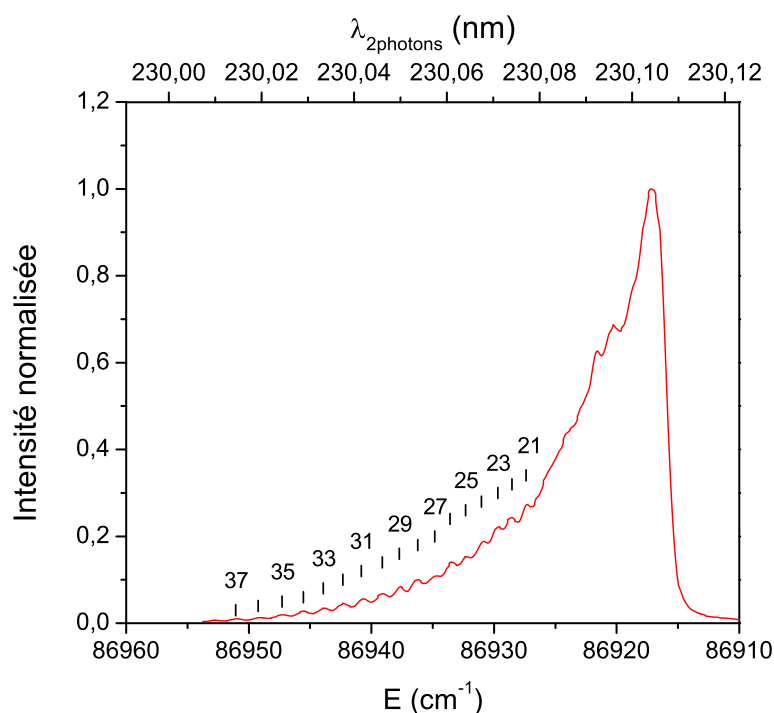


FIGURE 3.22 – Spectre d'excitation de la transition B(0)-X(0) de CO mesuré dans la cellule HT/HP corrigé de l'intensité laser au carré et de l'absorption. $T=860$ K, $P=1$ bar et $X_{\text{CO}}=2,6$ % dans de l'air sec. $I_L=0,1$ $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$, détection avec le filtre Semrock.

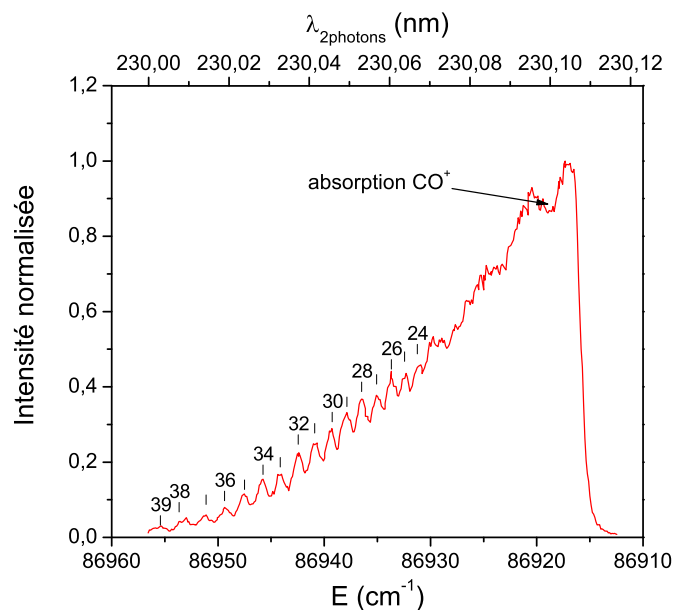


FIGURE 3.23 – Spectre d'excitation corrigé mesuré en flamme CH_4/air . $T=1750$ K, $P=1$ bar. $I_L=0,27$ $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$, détection avec le filtre Semrock. N.B. : avec $0,27$ $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$, S_{LIF} varie comme $I_L^{1,51}$ qui est pris en compte dans la correction de l'intensité.

J	T (K)	
	860	1750
21	86927,38	
22	86928,54	
23	86929,70	
24	86931,04	86931,23
25	86932,31	86932,44
26	86933,58	86933,69
27	86934,84	86935,08
28	86936,23	86936,48
29	86937,72	86937,87
30	86939,11	86939,26
31	86940,83	86940,89
32	86942,33	86942,45
33	86943,94	86944,15
34	86945,56	86945,77
35	86947,29	86947,51
36	86949,24	86949,37
37	86951,06	86951,11
38		86953,66
39		86955,59

Tableau 3.4 – Positions mesurées en cm^{-1} , des raies de rotation de la branche Q de la transition B(0)-X(0) de CO à 860 K (dans la cellule HT/HP) et 1750 K (en flamme).

3.6.3 Cas des spectres de fluorescence dispersée

Corrections des spectres

Afin de pouvoir comparer les spectres de fluorescence dispersée expérimentaux et simulés dans le chapitre 4, différentes corrections liées au système de détection doivent être appliquées et sont maintenant détaillées.

La première étape consiste à soustraire la ligne de base de la caméra ICCD soit environ 500 coups (pour chaque pixel).

Le spectre de fluorescence dispersée de la transition B-A de CO s'étend de 440 à 700 nm (cf. chapitre 2). Toutefois, nous nous sommes limités à la détection des bandes de vibration (0,0) à 451 nm, (0,1) à 483,2 nm, (0,2) à 519,6 nm, (0,3) à 560,7 nm et (0,4) à 607,7 nm puisque le rendement quantique de la caméra ICCD est inférieure à 5 % pour des longueurs d'onde supérieures à 600 nm. Les 576 pixels de la caméra représentent une largeur spectrale de 80 nm, soit une dispersion de 0,138 nm/pixel. Le spectre global est par conséquent reconstruit à partir des spectres élémentaires de 80 nm de large. Comme cela est illustré sur la figure 3.24, la réponse de la matrice à une illumination homogène est inhomogène sur toute sa surface avec des effets de bord prononcés. Celle-ci met en évidence une réponse des bords de la matrice 25 % supérieure à celle au centre. Par conséquent, il est difficile d'ajuster les bords des spectres et d'obtenir des zones de recollement. Du fait de l'inhomogénéité de la matrice, les spectres de fluorescence sont mesurés avec un recouvrement de 40 nm, ce qui permet d'avoir deux mesures pour chaque longueur d'onde. La deuxième étape consiste donc à multiplier chaque spectre élémentaire (dont la ligne de base a été au préalable soustraite) par la correction des effets de bord présentée en figure 3.24.

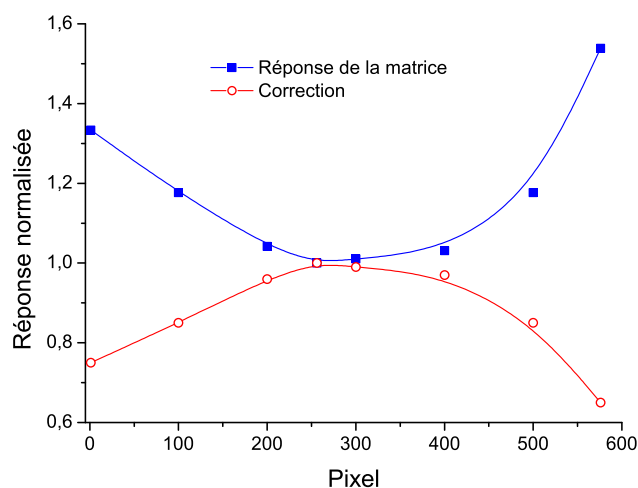


FIGURE 3.24 – Réponse spatiale de la matrice CCD soumise à un éclairage homogène [228] et correction des effets de bord.

La troisième étape consiste à corriger le spectre ayant subi les deux corrections exposées ci-dessus par la réponse spectrale du système de détection. Afin de déterminer la réponse instrumentale, deux courbes de correction doivent être considérées : une courbe de calibration en longueurs d'onde et une courbe de calibration en amplitude.

En premier lieu, il faut calibrer le spectre en longueur d'onde. Les raies d'émission du mercure de la lampe spectrale mercure-argon (HG-1, Ocean optics) à 435,8 et 546,1 nm sont utilisées.

Pour la calibration en amplitude, les spectres d'émission de lampes deutérium et tungstène (AvaLight-DH-CAL, Avantes) sont enregistrés respectivement sur les intervalles spectraux 220-440 nm et 400-660

nm. La réponse spectrale du système de détection est donnée par le rapport entre les spectres mesurés et théoriques fournis par le constructeur (cf. figure 3.25). Les spectres de fluorescence corrigés pour la ligne de base et des effets de bord sont ensuite divisés par la réponse spectrale.

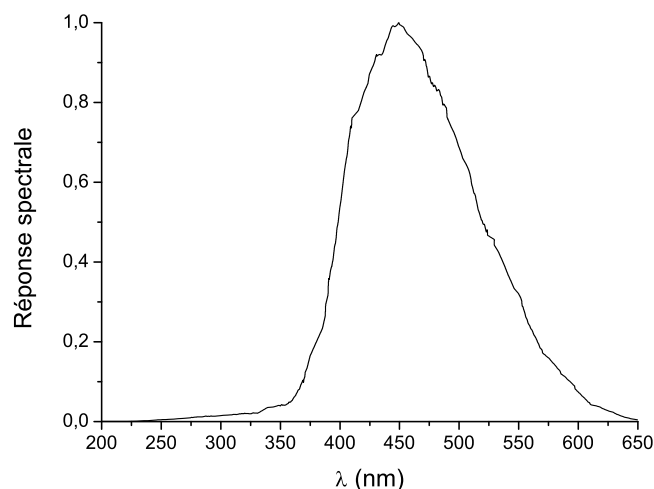


FIGURE 3.25 – Réponse spectrale du système de détection de la fluorescence (lentilles + spectrographe + caméra).

Enfin, les spectres sont corrigés par le signal de référence proportionnel à l'énergie laser et de l'absorption du faisceau laser par absorption par CO dans la cellule de mesure.

Notons que toutes les expériences de spectroscopie présentées dans ce mémoire sont effectuées à iso-gain ($G=8$) de la caméra ICCD, aucune correction n'est donc nécessaire pour ce paramètre (à la différence des mesures de spectres d'excitation où la tension d'alimentation du photomultiplicateur varie). Les spectres de fluorescence présentés dans la suite de ce mémoire sont corrigés pour tous les effets exposés ci-dessus.

Analyse de la structure de vibration

Cas du système électronique $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ (système d'Angström)

La figure 3.26 présente le spectre de fluorescence dispersée de la transition B-A de CO consécutif à une excitation laser à 230,105 nm. Cette mesure est effectuée à 300 K, 1 bar et pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 %. Pour cette mesure, la longueur d'onde d'excitation laser est de 230,105 nm, les raies Q(4)-Q(8) de la transition B(0)-X(0) sont mises en jeu dans le profil laser. Dans ces conditions, le rapport signal/bruit est de 700 à 483 nm. Le spectre mesuré s'étend entre 440 et 620 nm. La position des bandes de vibration est répertoriée dans le tableau 3.5 avec une précision de $\pm 0,138$ nm (± 1 pixel). Le pic à 460,2 nm correspond à la bande laser mesurée au second ordre du réseau du spectrographe. La bande de vibration (0,5) à 661,5 nm n'est pas présentée, car la caméra ICCD n'est pas sensible à cette longueur d'onde. On note que la distribution d'amplitude des bandes de vibration est en bon accord avec les coefficients d'Einstein d'émission $A_{v'v''}$ donnés dans le tableau 2.10 pour les bandes (0,0), (0,1) et (0,2). Le désaccord est de 20 % pour la bande (0,3) et encore plus élevé pour la bande (0,4). Quelles que soient les conditions de température et de pression, la structure de rotation de chaque bande de vibration n'est pas résolue avec la résolution du spectrographe égale à 1 nm (fente de 150 μm). La largeur à mi-hauteur (FWHM) d'une bande de vibration est de $1,4 \pm 0,138$ nm. Quelques essais complémentaires ont été réalisés avec le spectrographe SPEX 270M équipé d'un réseau 1200 traits/mm (blazé à 250 nm) ayant une dispersion de 3,1 nm/mm, pour des fentes d'entrée comprises entre 10 et 100 μm . Ces mesures ont commencé à mettre en évidence la structure de rotation de la

bande (0,1) dont la largeur à mi-hauteur est alors de $1 \pm 0,07$ nm.

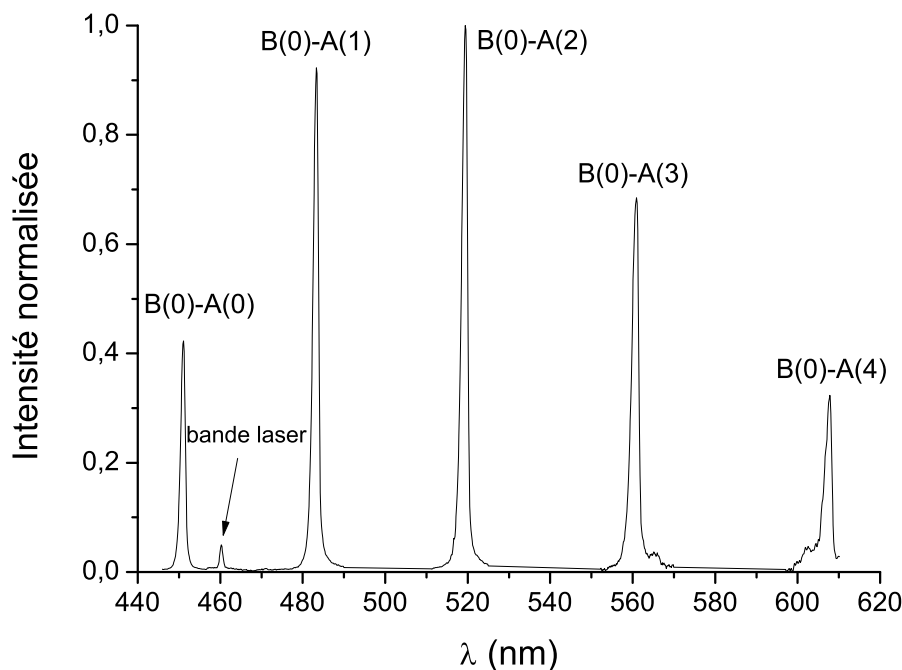


FIGURE 3.26 – Spectre de fluorescence dispersée de la transition B-A de CO mesuré pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 % dans de l’air sec à 300 K et 1 bar. $\lambda_L=230,105$ nm, $I_L=0,134$ GW.cm⁻², $\Delta\sigma_L=0,7$ cm⁻¹. Fente du spectrographe de 150 μ m (résolution égale à 1 nm). Durée d’exposition la caméra ICCD de 500 ns, accumulation sur 1000 spectres.

Bande de vibration	B(0)-A(0)	B(0)-A(1)	B(0)-A(2)	B(0)-A(3)	B(0)-A(4)
Position centrale (nm)	450,97	483,20	519,58	560,70	607,60

Tableau 3.5 – Position centrale des bandes vibroniques B($v'=0$) \rightarrow A(v'') de CO observées sur la figure 3.26. T=300 K, P=1 bar.

Cas du système électronique $b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ (troisième positif)

La figure 3.27 présente le spectre d’émission du système b-a couvrant le domaine 260-340 nm mesuré à 300 K, 1 bar pour une fraction molaire de CO de 10 % dilué dans de l’air sec. Spécifiquement pour cette mesure, nous utilisons un débitmètre (F-201C, Bronkhorst) de capacité 10 ln.min⁻¹ pour l’air et un débitmètre (F-201C, Bronkhorst) de capacité 5 ln.min⁻¹ pour le CO. Les débits d’air et de CO sont respectivement de 1,8 ln.min⁻¹ et 0,2 ln.min⁻¹, ce qui conduit à une incertitude relative sur la fraction molaire de CO égale à 7,53 %. L’émission du système b-a fait suite à un transfert d’énergie par collisions depuis l’état $B^1\Sigma^+$ vers l’état d’énergie inférieur $b^3\Sigma^+$ (cf. paragraphe 2.1.2). Les bandes de vibration observées sont : (0,0) à 281,33 nm, (0,1) à 295,64 nm, (0,2) à 310,78 nm et (0,3) à 327,72 nm. Dans ces conditions de température et de pression, le rapport S/B est de 10 contre 700 pour la transition B-A. On notera que Rosell et al. [135] ont mis en évidence un taux de quenching plus fort pour la transition b-a que pour la transition B-A. Bien que la fluorescence de la transition b-a se produise dans l’UV, et est donc moins sensible à l’émission propre de la flamme, ce système électronique est peu favorable pour détecter CO.

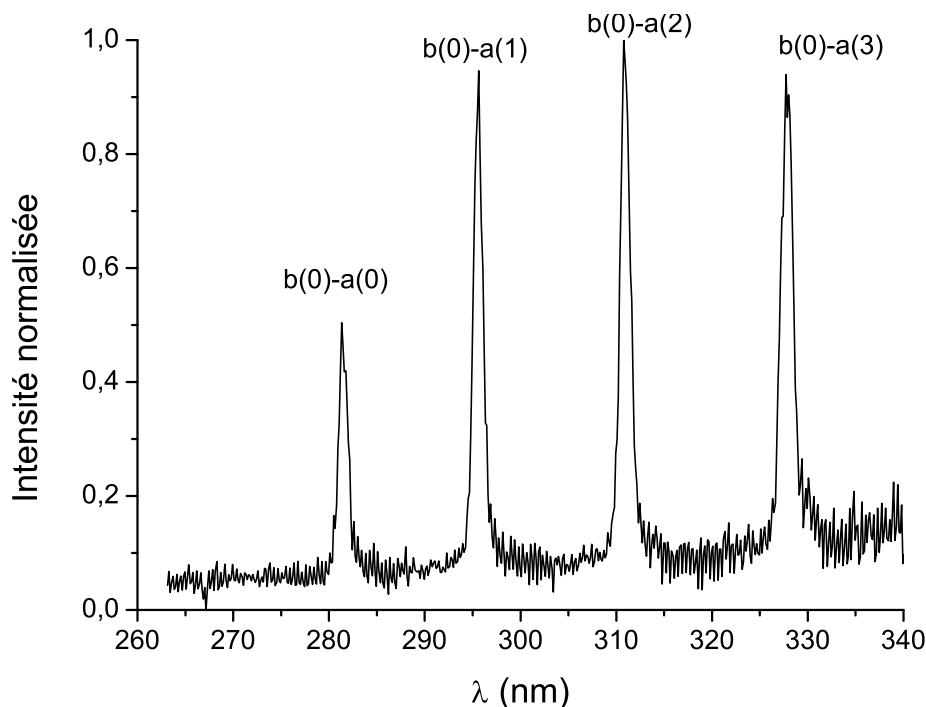


FIGURE 3.27 – Spectre de fluorescence dispersée du système électronique b-a (3^e positif) de CO observées pour une température de 300 K, une pression de 1 bar et une fraction molaire de CO égale à 10 % dans de l'air sec. $I_L=0,146 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\lambda_L=230,105 \text{ nm}$, $\Delta\sigma_L=0,7 \text{ cm}^{-1}$. Fente du spectrographe de $100 \mu\text{m}$ (résolution égale à $0,69 \text{ nm}$). Durée d'exposition de la matrice ICCD de 500 ns, accumulation sur 100 spectres.

Reproductibilité des mesures

La figure 3.28 illustre la reproductibilité des mesures en fonction de la température à 1 bar. Pour chaque point de mesure, la bande de vibration B(0)-A(1) issue des spectres de fluorescence dispersée enregistrés à l'aide du spectrographe (SPEX 270M), est intégrée entre 480 et 486 nm pour les essais en température. Pour chaque condition de température, l'écart entre les trois mesures est compris entre 5 et 10 %. En comparaison l'incertitude sur la mesure du signal LIF est de 9,51 %, ce qui nous conforte sur la reproductibilité de nos mesures.

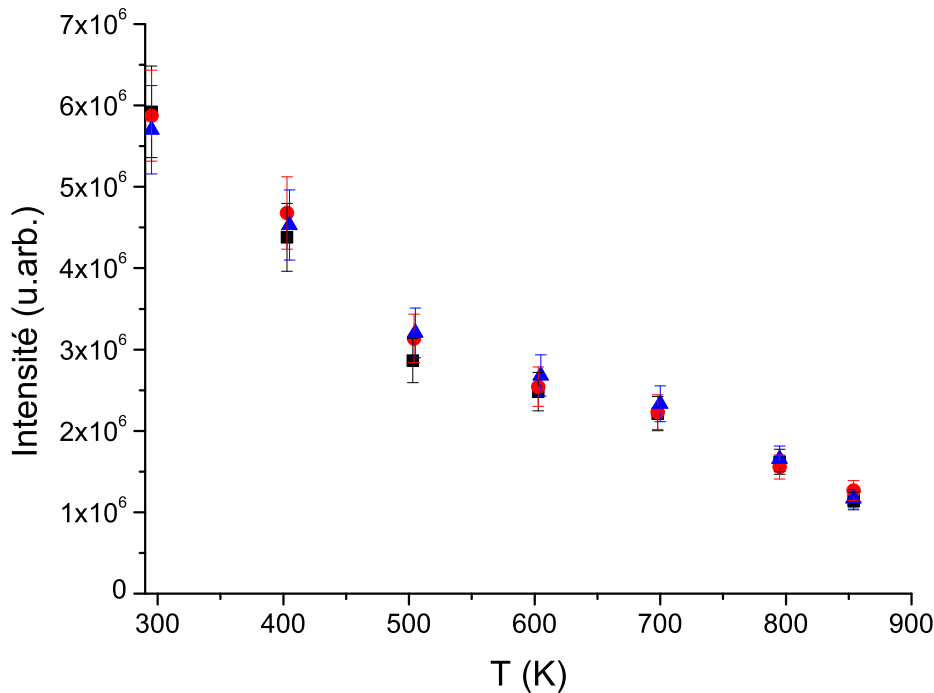


FIGURE 3.28 – Variation du signal de fluorescence intégrée de la transition B(0)-A(1) de CO avec la température, pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 % dans de l’air sec à P=1 bar. $I_L=0,146$ GW.cm⁻², $\lambda_L=230,105$ nm.

3.7 Limite de détection

Avec le système spectrographe + caméra

La figure 3.29 présente la variation de la fluorescence intégrée de la bande B(0)-A(1) issue des spectres enregistrés à l’aide du spectrographe (SPEX 270M), avec la concentration de CO à 300 K (figure 3.29(a)), 600 K (figure 3.29(b)) et 860 K (figure 3.29(c)), pour une pression de 1 bar. A 300 K, les mesures ont été réalisées pour des fractions molaires de CO comprises entre 0,33 et 2,6 %. A 600 K, les mesures sont effectuées pour des fractions molaires de CO comprises entre 0,66 et 5,2 %. A 860 K, la fraction molaire de CO varie entre 1 et 7,4 %. Ainsi, pour chaque température, la densité de CO varie entre $8,1 \times 10^{16}$ et $6,4 \times 10^{17}$ molécules.cm⁻³. Le signal LIF varie bien linéairement avec la fraction molaire de CO. La limite de détection à 300 K est estimée à environ 40 ppm (S/B=700 pour 2,6 % de CO) pour une accumulation sur 1000 tirs laser et un volume de mesure de 0,471 mm³. A 600 et 860 K, on estime la limite de détection à 180 et 460 ppm, respectivement.

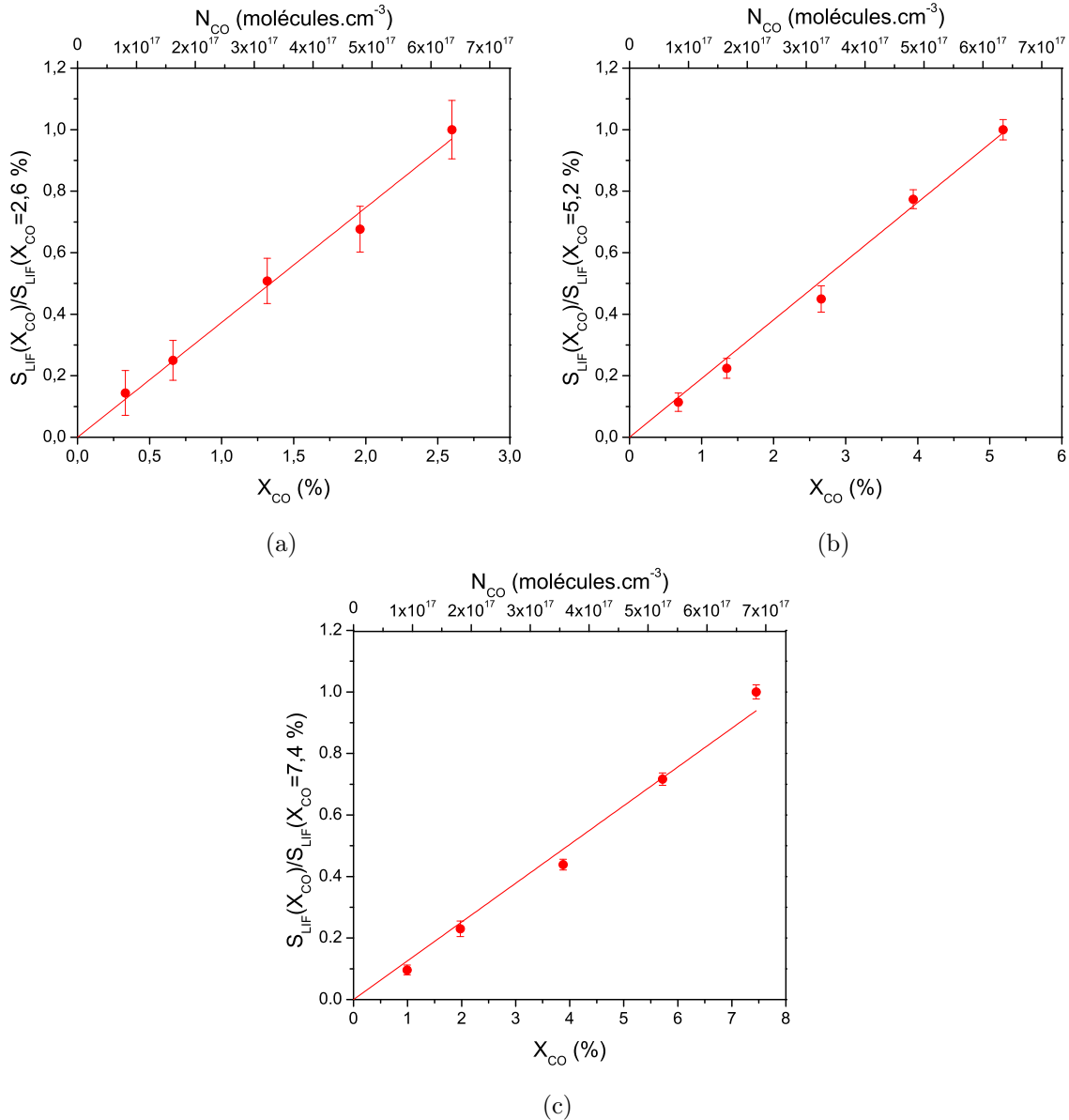


FIGURE 3.29 – Linéarité du signal de fluorescence intégrée de la transition B(0)-A(1) de CO avec la fraction molaire de CO dans de l'air sec à 300 K (a), 600 K (b) et 860 K (c), $P=1$ bar. $I_{laser}=0,146$ GW.cm⁻², $\lambda_{laser}=230,105$ nm.

Avec le système filtre + photomultiplicateur

Le tableau 3.6 présente les signaux LIF obtenus dans la cellule HT/HP pour une fraction molaire de CO égale à 2,6 % sous différentes conditions de température et de pression. La fluorescence de la bande B(0)-A(1) est sélectionnée à l'aide du filtre Semrock et détectée par le photomultiplicateur XP2018B alimenté par une tension de 1100 V. Le signal de fluorescence est moyenné et intégré sur 30 tirs laser, pour une porte de 15 ns et une sensibilité de 0,2 V. Le volume de mesure est de 0,071 mm³. Pour chaque condition expérimentale, la longueur d'onde laser est calée au maximum d'intensité de la branche Q. A 300 K et 1 bar, on obtient une limite de détection de 433 ppm pour une tension de 1100 V appliquée au photomultiplicateur. Les limites de détection peuvent être améliorées en augmentant la tension d'alimentation du photomultiplicateur et la sensibilité du Boxcar. Nous pouvons alors estimer une limite de détection pour chaque condition de température et de pression pour une tension d'alimentation de 1600 V et une sensibilité du Boxcar de 100 mV. Dans ces conditions, le bruit d'obscurité

du photomultiplicateur est égal à 100 mV. Pour une mesure LIF ponctuelle, on trouve ainsi une limite de détection de :

- environ 13 ppm à 300 K, 1 bar
- environ 49 ppm à 300 K, 13,2 bar
- environ 65 ppm à 600 K, 13 bar
- environ 90 ppm à 860 K, 12,6 bar.

En comparaison, Seitzman et al. [124] ont obtenu, dans une cavité multi-passages, une limite de détection de 15 ppm à 300 K, 1 bar pour des mesures ponctuelles à l'aide d'un photomultiplicateur.

Température (K)	300	300	600	860
Pression (bar)	1	13,2	13	12,6
Energie (mJ)	0,2	0,2	0,2	0,2
Tension photomultiplicateur (V)	1100	1100	1100	1200
S_{LIF} (V)	5,8	1,6	1,2	1,68

Tableau 3.6 – Signaux LIF-CO mesurés dans la cellule HT/HP à différentes températures et pressions.

Pour les mesures en flamme, le signal LIF-CO est maximum à une hauteur d'environ 0,7 mm au dessus de la surface du poreux, dans la zone de réaction où les concentrations des espèces chimiques varient très fortement. Les mesures des signaux LIF-CO obtenues en fonction du débit d'air (pour un débit de méthane de $0,22 \text{ Ln.min}^{-1}$) sont répertoriées dans le tableau 3.7. Pour ces mesures, le monoxyde de carbone est excité à 230,104 nm (maximum de la branche Q), la fluorescence de la bande B(0)-A(1) est sélectionnée à l'aide du filtre Semrock et détectée au moyen du photomultiplicateur XP2018B. Le signal de fluorescence est moyenné et intégré sur 30 tirs laser, pour une porte de 15 ns et une sensibilité de 0,2 V. La fraction molaire de CO dans la flamme peut être déterminée à partir d'une valeur de calibration à température ambiante à 1 bar, et en connaissant la température de flamme. La calibration du signal LIF consiste à mesurer le signal de fluorescence à une longueur d'excitation laser fixe calée sur le maximum de la branche Q pour des conditions connues qui sont dans notre cas : température de 300 K, pression de 1 bar, fraction molaire de CO de 2,6 % dans N₂. Le flux gazeux CO/N₂ est injecté à travers le poreux pour des débits respectifs de $0,3 \text{ Ln.min}^{-1}$ et 8 sccm. La longueur d'excitation laser est de 230,105 nm en coïncidence avec le maximum de la branche Q. Le signal de calibration et les signaux mesurés en flamme sont ensuite rapportés au même gain du photomultiplicateur. Les amplitudes des signaux sont corrigés d'un facteur de température, $S_{LIF}(T)/S_{LIF}(300\text{K})$, donné par le rapport des pics des spectres calculés à 300 K et à la température de la flamme (cf. figure 3.30). Pour des richesses de 1,16 et 1,4, la température de flamme déduite de la comparaison des spectres mesurés et calculés est de 1750 K et 1500 K, respectivement. En comparant le signal mesuré en flamme (rapporté à 300 K) à la valeur de calibration, on accède à la fraction molaire de CO dans la flamme. Le rapport signal/bruit (intégré) dans la flamme est de 30 (bruit de l'électronique de 100 mV). On en déduit une limite de détection de CO de 0,05 % pour une moyenne sur trente tirs et de 0,17 % sur un tir laser, pour une tension d'alimentation du photomultiplicateur de 1550 V et une sensibilité du Boxcar de 0,1 V. La limite de détection peut être améliorée en augmentant l'intensité laser, mais dans ce cas, il est nécessaire de prendre en compte les pertes par ionisation. Remarquons que nous utilisons le pic de la branche qui correspond à un niveau de rotation $J=25$ dont la population est très sensible avec la température comme le montre la figure 3.30. Cette stratégie de mesure permet d'assurer une intensité de signal suffisante dans la majorité des conditions mais nécessite de connaître la température au volume de mesure pour ensuite déterminer le facteur correctif dû à la température à l'aide de notre simulation. L'autre stratégie est d'utiliser le niveau J le moins sensible avec la température, $J=25$ pour 600 à 1800 K (cf. paragraphe 2.2.2 et figure 2.18), situé à 230,06 nm afin de s'affranchir des corrections des intensités des signaux dans le cas de variations de températures, comme par exemple dans des flammes turbulentes. Cependant, on perd environ 60 %

de signal par rapport au pic du spectre, ce qui peut être gênant pour la détection de CO, notamment en imagerie où la densité d'énergie s'étale sur une nappe au lieu d'être concentrée en un point comme dans le cas de nos mesures en flamme présentées dans le tableau 3.7. Ce point sera exposé plus tard dans le chapitre 5 consacré aux mesures d'imagerie LIF de CO.

Conditions	Mesure de calibration	Flamme ($\phi=1,16$)	Flamme ($\phi=1,4$)
Débit d'air (ln.min^{-1})	0,3	1,8	1,5
Température (K)	300	1750	1500
I (GW.cm^{-2})	0,14	0,14	0,14
Tension PM (V)	1200	1200	1200
Sensibilité Boxcar (V)	0,2	0,2	0,2
Moyenne	30	30	30
S_{LIF} intégré (V)	4,1	0,38	0,63
$S_{LIF}(T)/S_{LIF}(300\text{ K})$	1	0,07	0,09
Fraction molaire de CO (%)	2,6	3,4	4,3

Tableau 3.7 – Estimation de la fraction molaire de CO dans une flamme (pour deux richesses) à partir d'une mesure de calibration à 300 K, 1 bar. Le signal est moyenné sur 30 tirs laser.

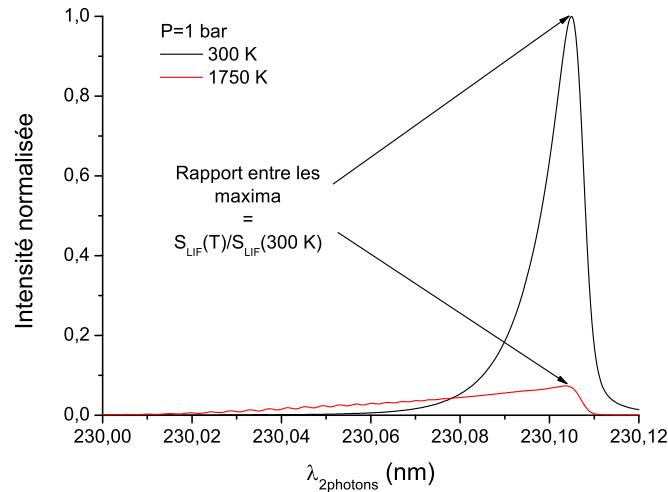


FIGURE 3.30 – Spectres d'excitation simulés à 300 K et 1750 K à 1 bar.

3.8 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons mis en place un dispositif expérimental de mesure des spectres LIF à deux photons de CO constitué d'une cellule HT/HP (alimenté par un flux de CO et d'air sec) et d'un brûleur à flamme plate (fonctionnant pour un mélange méthane/air). Nous avons établi une base de données expérimentales des spectres LIF de CO dans la gamme de température 300-1750 K et de pression 1-13 bar. Pour chaque condition de température et de pression, plusieurs enregistrements du signal LIF réalisées pour s'assurer de la reproductibilité de la mesure.

Notre étude expérimentale, nous a permis de mettre en évidence l'effet de la bande passante de détection sur la forme des spectres d'excitation de CO. La structure de rotation des spectres d'excitation en flamme n'a pas été observée pour une bande passante de détection de 10 nm. Toutes nos mesures de spectres d'excitation ont été réalisées avec le filtre Semrock ($\text{FWHM}=25$).

Pour chaque condition de température et de pression, nous avons mesuré la variation du signal LIF

avec l'intensité laser afin de déterminer les différents régimes de fluorescence. Nos mesures ont été effectuées pour une intensité laser ($\approx 0,1 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$) permettant de limiter l'ionisation de CO.

Nous avons mesuré une section efficace d'absorption à deux photons de $\sigma^{(2)} = 2,25 \pm 0,22 \times 10^{-35} \text{ cm}^4$ qui est proche de la valeur donnée par Di Rosa et Farrow [190] ($1,5 + 0,7 / - 0,2 \times 10^{-35} \text{ cm}^4$). Les spectres mesurés sont corrigés des pertes par absorption.

A partir d'une mesure de calibration à 300 K, 1 bar et de notre code de calcul des spectres LIF, nous avons déduit la concentration de CO dans une flamme méthane/air pour des richesses de 1,16 et 1,4. Nos mesures en ponctuelles indiquent une limite de détection entre 13,5 ppm (300 K, 1 bar) et 90 ppm (860 K, 12,6 bar) sur une moyenne de 30 tirs laser. En flamme, la limite de détection est de 1000 ppm (30 tirs laser).

ETUDE COMPARATIVE DES SPECTRES LIF DE CO MESURÉS ET CALCULÉS

Ce chapitre est dédié à la comparaison des spectres LIF-CO mesurés et calculés en fonction de la température et de la pression. Dans une première partie, nous présentons les spectres d'excitation (transition B-X) et de fluorescence (transition B-A) dans la gamme de températures 300-1750 K à pression constante de 1 bar. Les spectres de fluorescence mesurés et simulés sont comparés en termes de position, de distributions d'amplitudes et de largeur des bandes de vibration. La variation du signal de fluorescence intégré mesurée avec la température est également comparée aux simulations. Puis, nous étudions l'effet de la température sur l'amplitude et la forme du spectre d'excitation. Enfin, nous présentons des mesures de température réalisées dans la flamme méthane-air pour des richesses de 1,16 et 1,4.

La seconde partie est consacrée à la comparaison des spectres mesurés et calculés en fonction de la pression de 1 à 13 bar à trois températures, 300, 600 et 860 K. La variation d'amplitude du signal de fluorescence intégré et de la forme du spectre de fluorescence avec la pression est étudiée. L'effet de la pression sur l'amplitude et la forme du spectre d'excitation est également étudié.

La troisième partie explicite les modifications et les ajustements apportés au code de calcul des spectres d'excitation, afin de reproduire le plus fidèlement possible l'effet de la pression sur les spectres d'excitation que nous avons observés au-delà de 1 bar.

4.1 Effet de la température

4.1.1 Les spectres de fluorescence dispersée

La figure 4.1 compare les spectres de fluorescence dispersée mesurés et calculés sur l'intervalle spectral 440-620 nm pour une température de 300 K, une pression de 1 bar et une fraction molaire de CO égale à 2,6 % dans de l'air sec. L'excitation laser est fixée à $\lambda_L=230,105$ nm, l'intensité laser est de $0,15 \text{ GW.cm}^{-2}$. Dans le profil laser de largeur théorique $\Delta\sigma_L=0,7 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM) et pour cette température et pression, les raies de rotation $J=1$ à $J=9$ (de la bande vibronique B($v'=0$)-X($v''=0$)) sont mises en jeu dans le processus d'absorption. La résolution du spectrographe est de 1 nm et la dispersion est de 0,138 nm/pixel. Les bandes de vibration (0,0), (0,1), (0,2), (0,3) et (0,4) sont observées à 451,1, 483,3, 519,4, 560,9 et 607,8 nm, respectivement. Chaque bande est composée des branches de rotation R, Q et P. Cependant, pour cette résolution grossière de 1 nm, la structure de rotation n'est pas résolue. Le pic observé à 460,2 nm est dû au pic laser mesuré au second ordre du réseau de diffraction ($2 \times 230,1$ nm). Les positions spectrales des différentes bandes vibroniques mesurées et calculées sont en bon accord. La distribution des intensités relatives est correctement reproduite par la simulation pour les trois premières bandes. Par contre, on note un désaccord de 17 % et de 40 % pour les bandes (0,3) et (0,4), respectivement. Ces écarts sont à imputer au faible rendement de détection de la caméra (sensible dans l'UV) à ces longueurs d'onde (de l'ordre de 5 %). Les deux bandes les plus intenses sont les bandes B(0)-A(1) et B(0)-A(2) conformément aux probabilités de transition en émission $A_{v''v'}$ (cf. paragraphe 2.1.2). Rappelons que nous utilisons un profil de Voigt pour représenter

la fonction d'appareil du spectrographe. Le meilleur ajustement du spectre (cf. figure 4.1) est obtenu pour une contribution Gaussienne de 0,9 nm de large et une contribution Lorentzienne de 0,1 nm, soit une largeur totale de 1 nm (cf. (2.27)). La largeur des bandes de fluorescence est de $1,4 \pm 0,138$ nm (avec la dispersion de 0,138 nm/pixel). Le profil de Voigt permet de reproduire correctement la forme des bandes de vibration jusqu'à 10 % de l'intensité maximale mais ne permet pas de simuler les ailes des bandes mesurées qui sont plus importantes. Dans la suite de ce manuscrit, nous présenterons uniquement les spectres de fluorescence dans le domaine spectral réduit 440-530 nm.

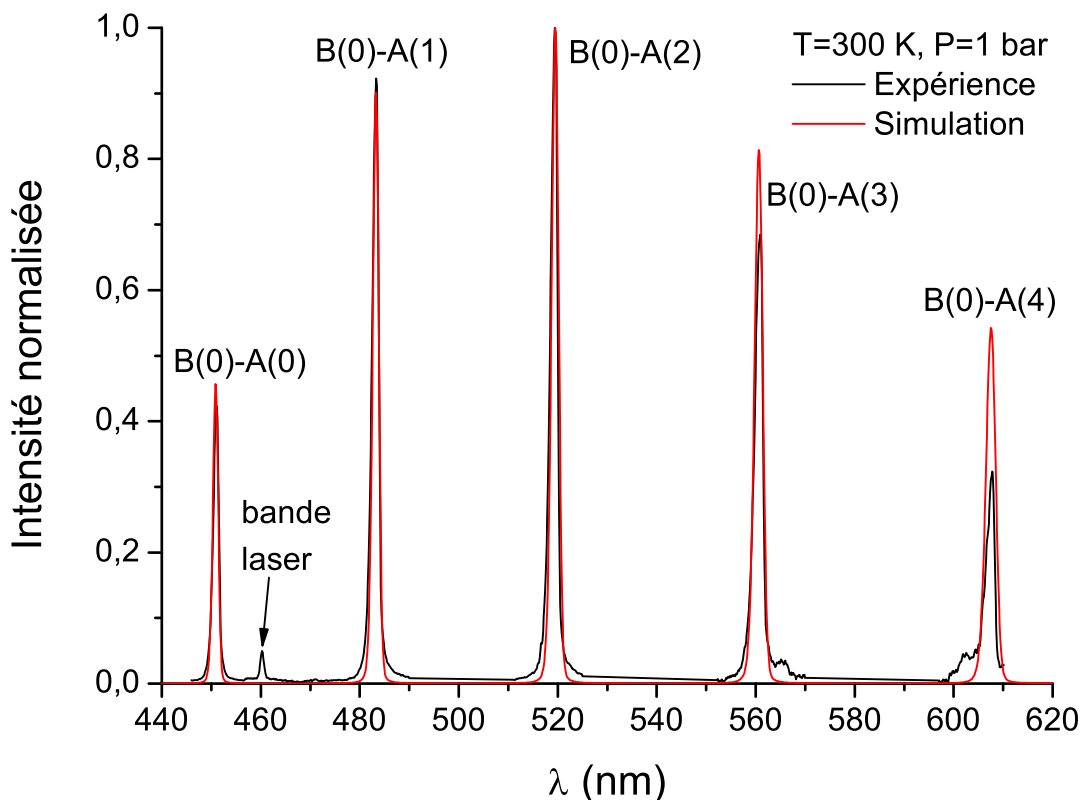


FIGURE 4.1 – Spectres de fluorescence de CO dispersée mesuré et simulé pour une fraction molaire de CO de 2,6 % dilué dans de l'air sec à 300 K, 1 bar. $\lambda_L=230,105$ nm, $\Delta\sigma_L=0,7$ cm⁻¹ (FWHM) et $I_L=0,15$ GW.cm⁻². La résolution du spectrographe est de 1 nm. La dispersion est de 0,138 nm/pixel. Accumulation sur 1000 tirs laser.

La figure 4.2 présente les spectres de fluorescence mesuré et simulé à 860 K, 1 bar. A 860 K, les raies de rotation $J=3$ à $J=7$ sont mises en jeu dans le profil laser centré à 230,105 nm où la raie $J=6$ est la plus intense. Les positions des maxima mesurées et calculées sont en accord et ne sont pas décalées par rapport au spectre à 300 K. La distribution des intensités relatives est également bien reproduite et ne varie pas avec la température entre 300 et 860 K. La largeur d'une bande est inchangée de $1,4 \pm 0,138$ nm (FWHM).

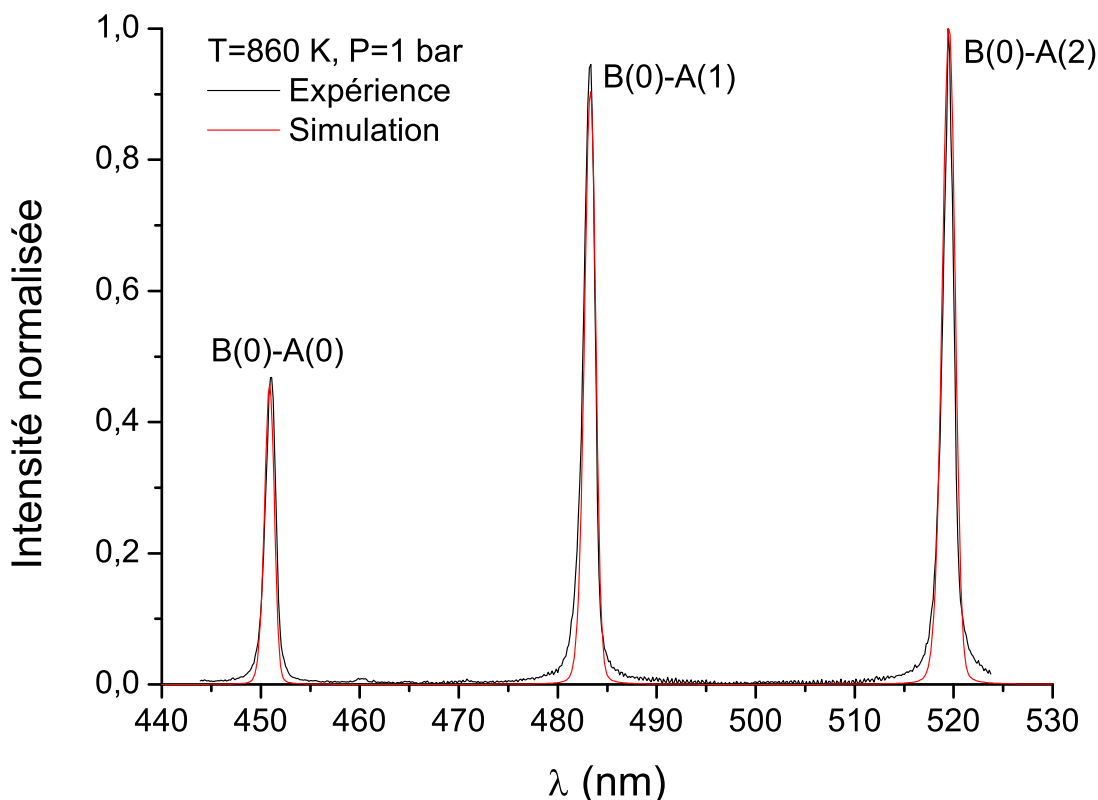


FIGURE 4.2 – Spectre de fluorescence dispersée de CO mesuré et simulé pour une fraction molaire de CO de 2,6 % dilué dans de l'air sec à 860 K, 1 bar. $\lambda_L=230,105$ nm, $\Delta\sigma_L=0,7$ cm⁻¹ (FWHM) et $I_L=0,15$ GW.cm⁻². La résolution du spectrographe est de 1 nm. La dispersion est de 0,138 nm/pixel. Accumulation sur 1000 tirs laser.

La figure 4.3 compare les spectres de fluorescence dispersée mesuré et simulé dans les conditions de flamme (richesse 1,16). La température est considérée égale à 1750 K (cf. paragraphe 4.1.2). La mesure est réalisée à 0,7 mm au-dessus de la surface du poreux où la concentration de CO est maximale et égale à 3,4 % (cf. paragraphe 3.7). Le profil laser est centré à 230,104 nm et inclut les raies de rotation $J=3$ à $J=9$. La raie la plus intense est $J=8$ décalée de 1 pm par rapport $J=6$ à 300 et 860 K. Le spectre en flamme est beaucoup plus bruité car le signal est diminué d'un facteur 3 par rapport à la mesure à 860 K, et le rapport signal-sur-bruit varie de 3 à 10 sur la gamme spectrale 440-530 nm. La baisse sensible de signal alors que la fraction molaire de CO de 3,4 % est supérieure à celle en cellule de 2,6 % est principalement imputée à l'élévation de la température comme nous allons l'expliquer plus tard. Les positions des bandes sont inchangées par rapport aux spectres à 300 et 860 K. On notera que le pic laser est plus intense car le faisceau laser effleure la surface du poreux, ce qui conduit à une diffusion laser parasite importante. De plus, le signal LIF-CO est beaucoup plus faible, ce qui explique que le "pic laser" soit plus apparent. La comparaison avec le spectre simulé met en évidence un désaccord sur l'amplitude de la bande de fluorescence B(0)-A(0). En effet, une surestimation de 25 % de l'amplitude est calculée. La figure présente un spectre obtenu sur une accumulation de 1000 tirs laser. Or, le signal instantané n'est que de 100 coups et fluctue d'un tir à l'autre de 20 %. Le désaccord est donc attribué aux fluctuations du signal tir à tir. La largeur des bandes de 1,4 nm (FWHM) ne varie pas de 860 à 1750 K.

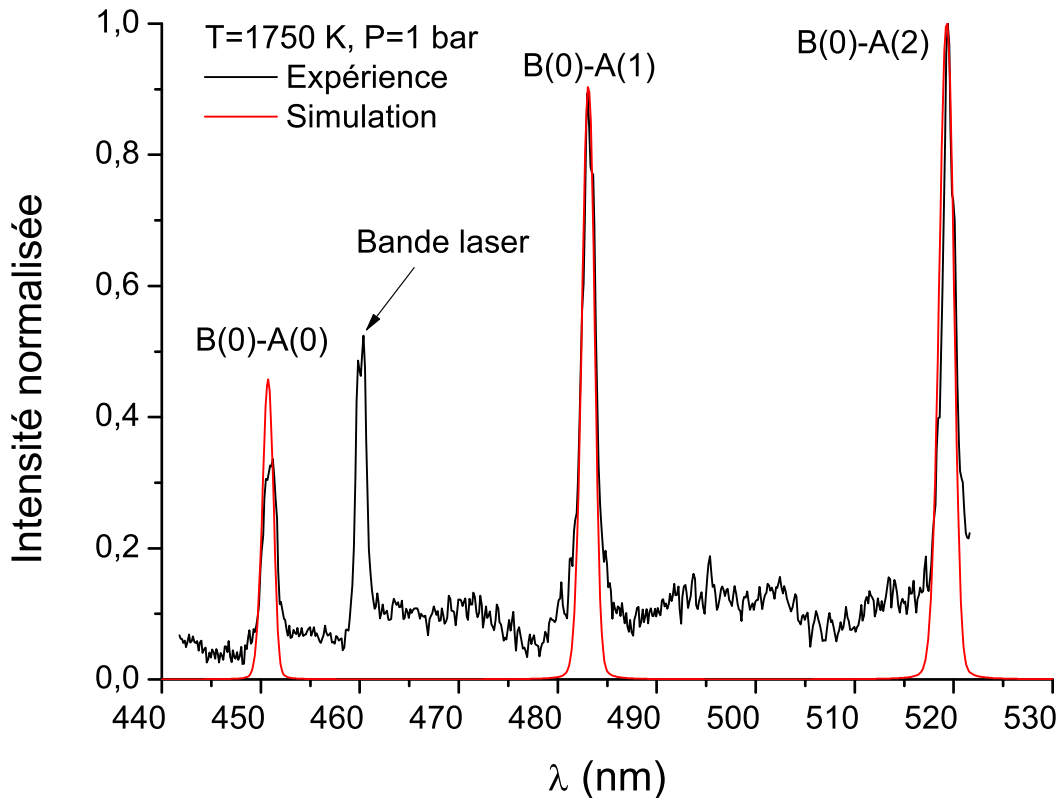


FIGURE 4.3 – Spectres de fluorescence dispersée de CO mesuré et simulé en flamme méthane/air pour une richesse 1,16 à 1 bar et à $h=0,7$ mm. $\lambda_L=230,104$ nm, $\Delta\sigma_L=0,7$ cm^{-1} (FWHM) et $I_L=0,10$ $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$. La résolution du spectrographe est de 1 nm. La dispersion est de 0,138 nm/pixel. Accumulation sur 1000 tirs laser.

La figure 4.4 présente la variation relative du signal de fluorescence intégré sur la bande B(0)-A(1) (centrée à 483,5 nm) en fonction de la température à 1 bar. L'amplitude du signal est normalisée par le maximum obtenu à 300 K. Les signaux sont rapportés à la même intensité laser. Les signaux mesurés sont comparés avec les signaux calculés. Les barres d'erreur correspondent à $\pm 9,51$ % (cf. paragraphe 3.5). Les mesures sont en assez bon accord avec les valeurs calculées. On note un écart de 14 % à 400 et 700 K, attribué à la variation du signal d'une mesure à l'autre (cf. figure 3.21). Sur la figure 4.4, le signal mesuré et calculé dans les conditions de flamme (avec une fraction molaire de CO égale à 3,4 %) est rapporté à une fraction molaire de CO égale à 2,6 % pour pouvoir l'inclure dans la figure 4.4. Entre 300 et 1750 K, le signal LIF décroît fortement (d'un facteur 14) principalement en raison de la diminution de la densité de CO de 9×10^{17} à $1,5 \times 10^{17}$, qui est simplement dans le rapport des températures (facteur 6), et au dépeuplement des niveaux sondés ($J=4-7$) quand la température augmente selon la distribution de Boltzmann. A titre indicatif, la population de $J=7$ est de 0,07 % à 300 K et diminue à 0,016 % à 1750 K. La diminution de la densité et de la population induit une baisse de signal d'un facteur 25,5. Cependant de 300 à 1750 K, le taux de quenching diminue d'un facteur 2,2, soit une baisse de signal d'un facteur 12, ce qui est consistant avec le facteur de diminution du signal mesuré entre 300 et 1750 K.

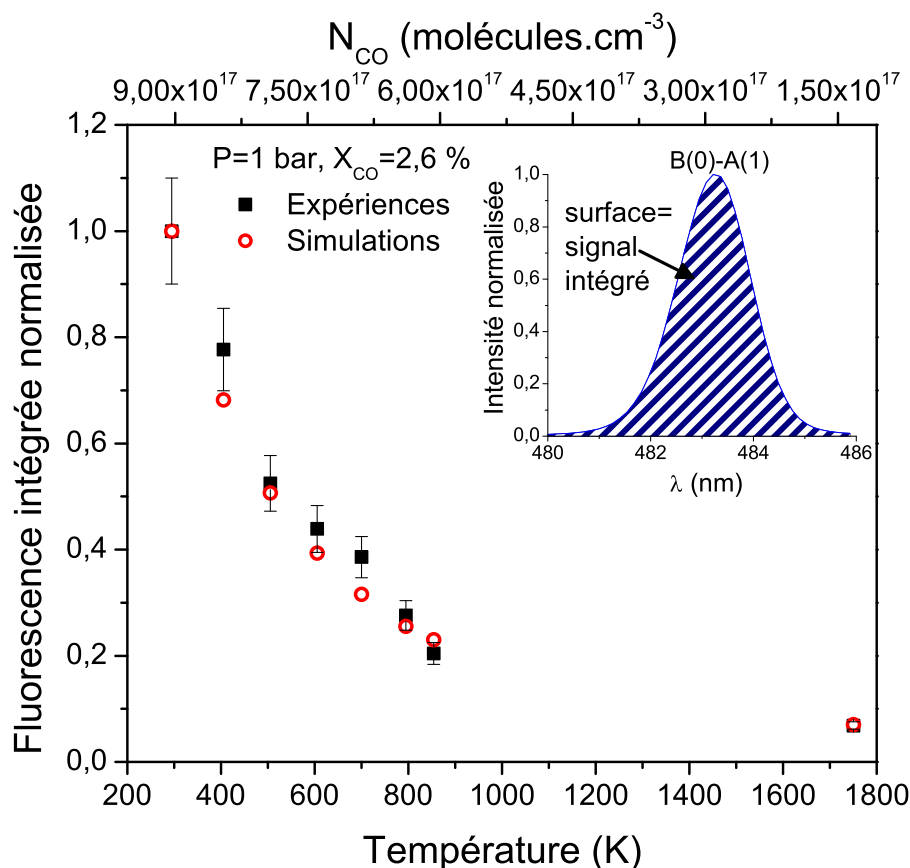


FIGURE 4.4 – Variation du signal LIF intégré de la bande B(0)-A(1) de CO en fonction de la température à 1 bar pour une fraction molaire de CO de 2,6 % diluée dans de l'air sec. Comparaison des signaux mesurés et calculés. Signal intégré en calculant la surface de la bande de fluorescence.

4.1.2 Les spectres d'excitation

Dans ce paragraphe, nous présentons les spectres expérimentaux obtenus dans la cellule HT/HP. La fluorescence est filtrée au moyen du filtre Semrock (centré à 485 nm, $\text{FWHM}=25$ nm). L'évolution expérimentale et simulée du spectre d'excitation de CO avec la température est présentée sur la figure 4.5. La fraction molaire de CO est de 2,6 % et la pression totale est de 1 bar.

Les spectres présentés se composent d'une seule branche Q ($\Delta J=0$) très intense du fait de la forte densité de raies de rotation. En effet, le fort élargissement collisionnel (typiquement $0,7 \text{ cm}^{-1}$ à 300 K, 1 bar) engendre un fort recouvrement de 300 à 600 K. Par conséquent, nous n'observons que l'enveloppe de la branche Q sans aucune structure visible. Remarquons que la largeur du laser théorique est donnée de $0,7 \text{ cm}^{-1}$. Nos simulations reproduisent au mieux les spectres expérimentaux pour une largeur $\Delta\sigma_L$ de $0,8 \text{ cm}^{-1}$.

La figure 4.5(a) montre une diminution importante de l'amplitude des spectres avec l'augmentation de la température de 300 à 860 K. De 300 à 600 K, le pic de la branche diminue d'un facteur 2,2 et d'un facteur 5 de 300 à 860 K. La diminution d'amplitude du spectre avec la température est bien reproduite par le calcul (figure 4.5(b)) avec une diminution d'un facteur 2,5 entre 300 K et 600 K et d'un facteur 5 entre 300 et 860 K. L'écart correspond à l'erreur sur la mesure du signal LIF d'environ $\sim 10\%$. Comme explicité précédemment, cette baisse d'amplitude est principalement liée à la diminution de la densité et au peuplement des états de rotation de plus hautes énergies, qui a pour conséquence d'élargir notablement le spectre vers les hautes énergies (hauts J). On observe des ondulations dans les ailes vers les hautes énergies sur les spectres expérimentaux qui ne sont pas reproduites par les simulations. En

effet, ces ondulations sont induites par les légers sauts d'énergie laser lors de l'optimisation de l'accord de phase du cristal doubleur au cours du balayage de la longueur d'onde laser (cf. paragraphe 3.4.1). La forme du spectre est également correctement reproduite pour les différentes températures qui prend en compte les élargissements Doppler et collisionnel des raies (variant avec la température).

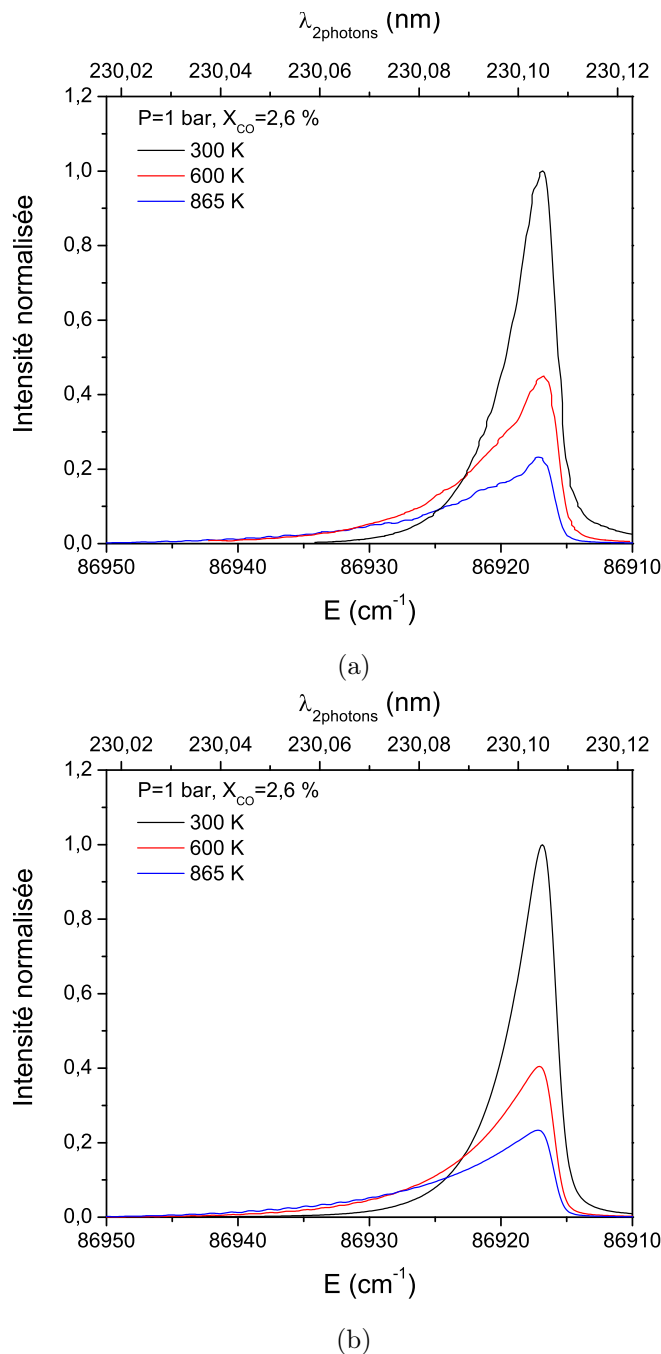
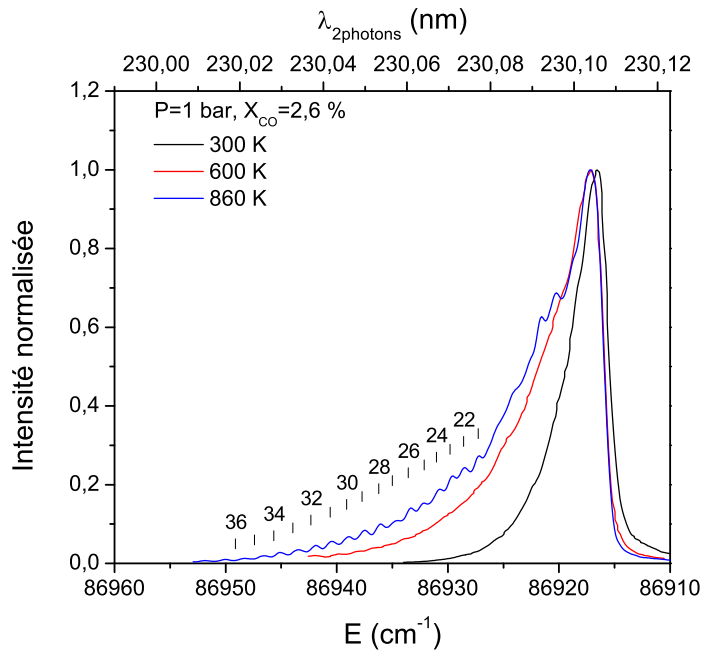


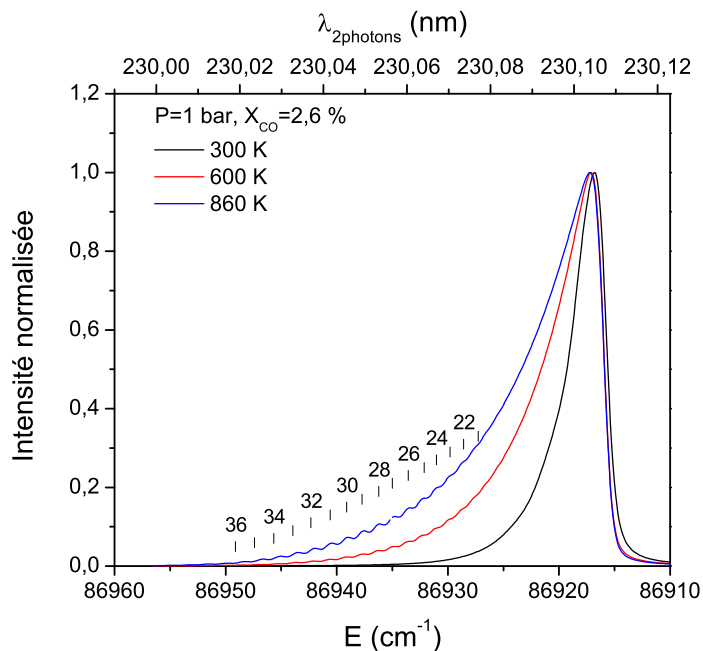
FIGURE 4.5 – Evolution avec la température du spectre d'excitation de CO mesuré (a) et simulé (b) pour une fraction molaire de 2,6 % de CO dans une atmosphère d'air sec à 1 bar. $\Delta\sigma_L=0,8 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM), $I_L=0,1 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et détection avec le filtre Semrock.

Les figures 4.6 et 4.7 mettent bien en évidence l'effet de la température sur la forme des spectres expérimentaux et simulés, chaque spectre étant normalisé par son intensité maximale. L'augmentation de la température de 300 à 860 K entraîne un élargissement du spectre et un décalage spectral vers les hautes énergies (basses longueurs d'onde). Entre 300 et 860 K, les spectres expérimentaux et simulés

s'élargissent d'un facteur 2 environ. Le décalage du maximum de la branche Q mesuré entre les spectres à 300 et 860 K est de $0,6 \text{ cm}^{-1}$. Le décalage et l'élargissement de la branche Q sont liés au changement de la distribution thermique de la population des niveaux de rotation. Les niveaux de rotation les plus peuplés à 300 et 860 K sont respectivement $J=7$ et $J=12$. La structure de rotation de la branche Q commence à être résolue pour $T=860 \text{ K}$ comme cela est observé sur le spectre mesuré, ainsi que sur le spectre calculé.



(a)



(b)

FIGURE 4.6 – Évolution de la forme du spectre d'excitation de CO expérimental (a) et simulé (b) avec la température. La fraction molaire de CO est de 2,6 % dans une atmosphère d'air sec à 1 bar. $\Delta\sigma_L=0,8 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM), $I_L=0,1 \text{ GW.cm}^{-2}$ et détection avec le filtre Semrock.

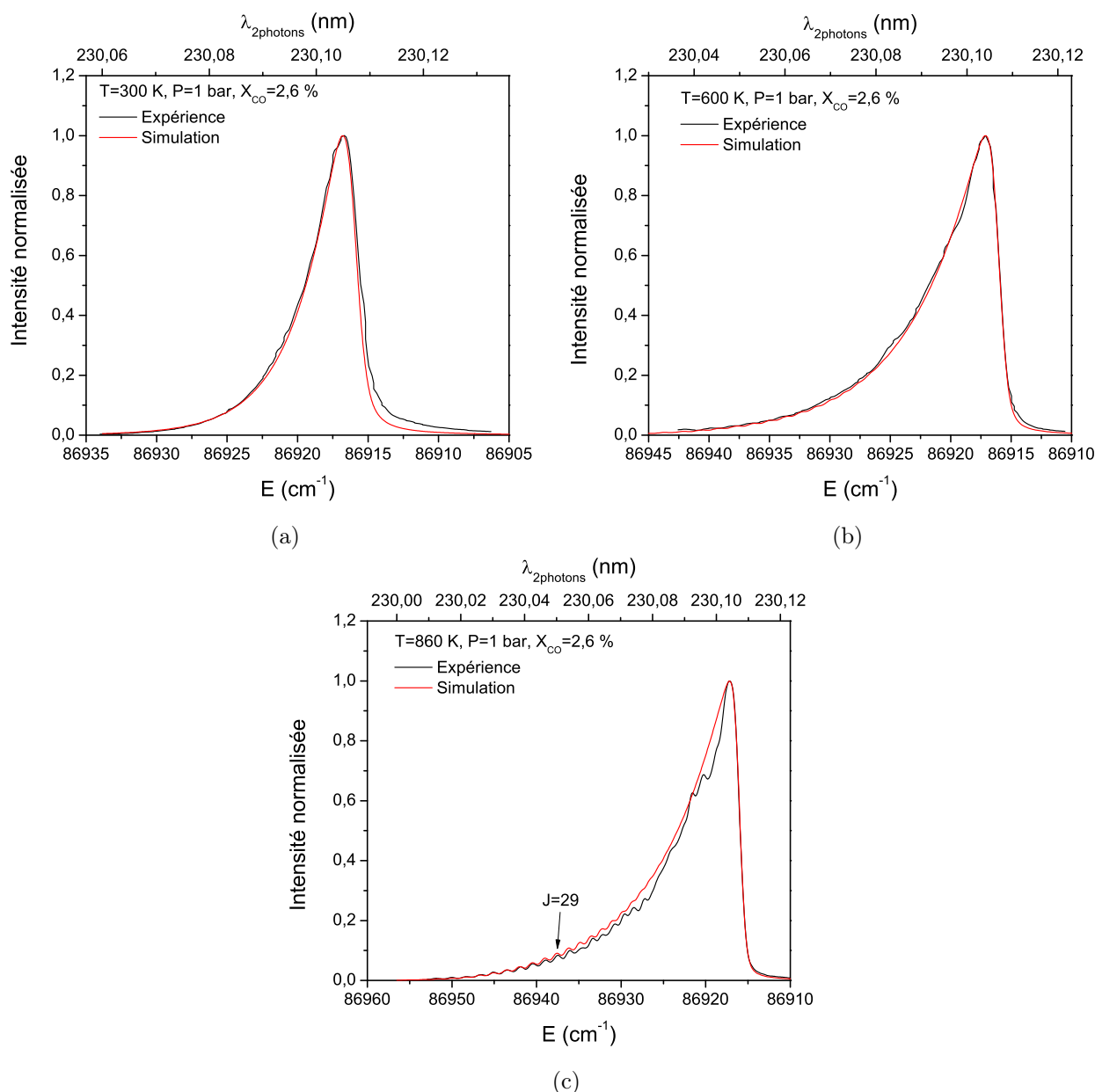


FIGURE 4.7 – Comparaison de la forme des spectres d’excitation de CO calculés et mesurés pour $T=300\text{ K}$ (a), $T=600\text{ K}$ (b) et $T=860\text{ K}$ (c). La fraction molaire de CO est de 2,6 % dans une atmosphère d’air sec à 1 bar. $\Delta\sigma_L=0,8\text{ cm}^{-1}$ (FWHM), $I_L=0,1\text{ GW.cm}^{-2}$ et détection avec le filtre Semrock.

Température (K)	Largeur mesurée (cm^{-1})	Largeur calculée (cm^{-1})
300	3,98	3,73
600	5,96	5,77
860	7	7,43

Tableau 4.1 – Valeurs des largeurs à mi-hauteur du spectres d’excitation de CO mesurées et calculées en fonction de la température.

Un bon accord entre les formes expérimentales et calculées est obtenu pour les trois températures comme le montre les figures 4.7(a), 4.7(b) et 4.7(c). Les largeurs à mi-hauteur des spectres mesurés et simulés en fonction de la température sont comparées dans le tableau 4.1. A 300 et 600 K, les largeurs mesurées sont plus importantes que celles calculées de 0,25 et 0,19 cm^{-1} . A 860 K, la largeur mesurée

est plus faible que celle calculée de $0,43 \text{ cm}^{-1}$. Ces désaccords sont dus aux ondulations observées sur les spectres mesurés induites par les sauts d'énergie lors de la reprise de l'accord de phase du cristal doubleur en cours de balayage de la longueur d'onde laser. A 300 K, on note cependant que l'intensité du spectre est sous-estimée d'environ 15 % par le calcul dans l'aile vers les bas niveaux d'énergie (grandes longueurs d'onde). Comme on le démontre dans la suite du chapitre, cet écart est induit par l'influence de la pression sur le profil des raies qui n'est plus de type Lorentzien à 300 K et dès 1 bar, avec des ailes très similaires entre la mesure et le calcul (cf. figure 4.7(b) et 4.7(c)). A 860 K, la structure de rotation bien que faiblement résolue, semble bien reproduite en position et en amplitude pour des niveaux de rotation $J < 29$. Au-delà de $J = 29$, le signal devient trop faible pour pouvoir distinguer les raies. Une analyse plus fine de la structure de rotation pourra être réalisée à partir des spectres mesurés en flamme car les hauts niveaux de rotation deviennent peuplés à la température de flamme et les raies individuelles sortent mieux de l'enveloppe de la branche Q.

La figure 4.8 compare le spectre d'excitation mesuré en flamme pour une richesse de 1,16 à 1 bar aux spectres simulés aux trois températures, 1650, 1750 et 1850 K. Au chapitre 3, nous avons évoqué l'observation du trou sur le spectre d'excitation mesuré en flamme pour une richesse de 1,16 (cf. figure 4.8(a)). Ce trou est situé à 86918 cm^{-1} (230,1 nm). Cette longueur d'onde correspond à la raie $P_1(8)$ de la transition électronique $B^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 1)$ de l'ion CO^+ [188]. En effet, l'absorption d'un troisième photon à 230,1 nm entraîne la formation de l'ion CO^+ dans l'état vibronique $X^2\Sigma^+(v'' = 1)$ (cf. figure 2.12). Et l'absorption d'un quatrième photon, porte l'ion CO^+ dans l'état excité $B^2\Sigma^+(v' = 0, J' = 8)$. Le trou correspond à une absorption de 7 %. Il est important de remarquer que ce spectre a été enregistré pour une intensité laser plus forte ($0,27 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$), pour obtenir un signal LIF suffisant. Il est donc nécessaire d'utiliser des faibles intensités laser pour éviter l'ionisation comme explicité dans le paragraphe 3.4.1 pour limiter l'ionisation de CO.

Le maximum de la branche Q est situé à 230,104 nm pour la mesure et la simulation. Le tableau 4.2 compare les positions des raies de rotation mesurées et calculées. Un bon accord est mis en évidence pour les niveaux de rotation J compris entre $J = 24$ et $J = 38$ compte tenu de l'incertitude de mesure sur la position des raies égale à $0,64 \text{ cm}^{-1}$ (cf. paragraphe 3.3.1). La distribution relative des amplitudes des raies de rotation visible au-delà de $J = 24$ est bien reproduite pour une température de flamme de 1750 K. La largeur à mi-hauteur de la branche totale est de $14,4 \text{ cm}^{-1}$. L'élargissement collisionnel et Doppler calculé est de 0,2 et $0,35 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. Sachant que les coefficients d'élargissement et de décalage collisionnel pour des collisions CO-O_2 et $\text{CO-H}_2\text{O}$ sont pris en compte de façon approximative (cf. paragraphe 2.2.3), la largeur à mi-hauteur calculée égale à $13,28 \text{ cm}^{-1}$ est en assez bon accord avec la largeur mesurée. De plus, pour reproduire correctement la structure de rotation, nous avons ajusté la largeur de la raie laser. Le meilleur fit des raies est obtenu pour une largeur de raie laser égale à $0,8 \text{ cm}^{-1}$, soit une largeur de raie laser plus large de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ que la largeur théorique spécifiée par le fabricant Quantel. Pour des largeurs de raie laser de 0,6 et $0,7 \text{ cm}^{-1}$, l'amplitude des raies de rotation est surestimée de 5 et 10 %, respectivement.

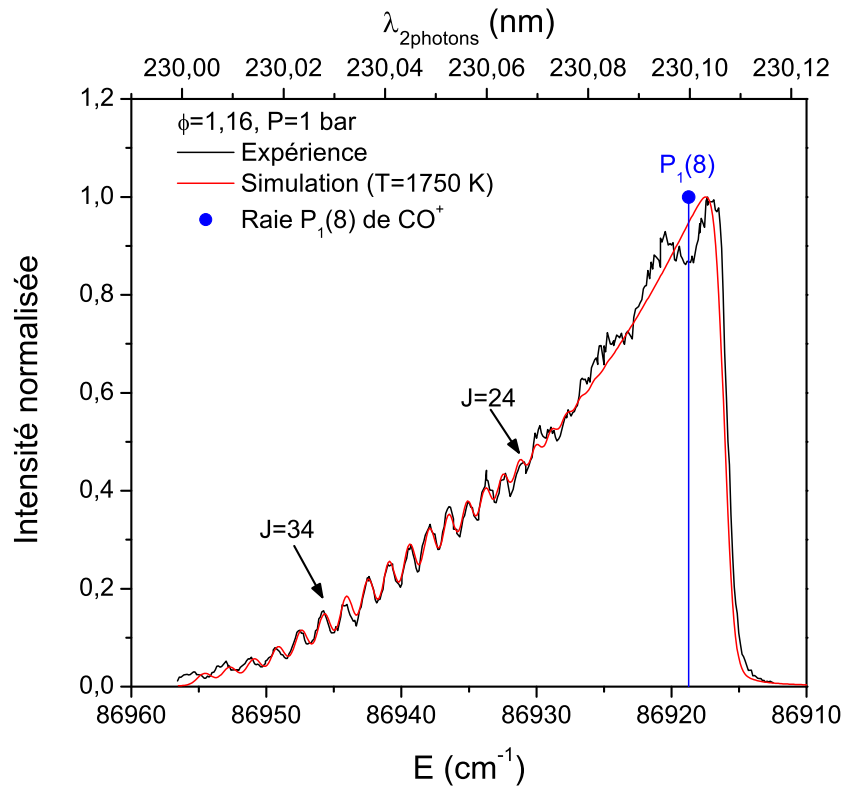
Le meilleur ajustement du spectre mesuré est obtenu pour une température de $1750 \pm 50 \text{ K}$. L'ajustement de la température peut être effectué assez finement à $\pm 50 \text{ K}$ dans cette gamme de températures, grâce à la structure de rotation qui est assez bien résolue dans l'aile de la branche qui correspond à la région spectrale des énergies de rotation élevées ($J > 24$). En effet, l'amplitude des raies de rotation n'est pas bien reproduite pour des températures de calcul de 1650 et 1850 K (cf. figure 4.8(b)).

J	expérience (cm ⁻¹)	simulation (cm ⁻¹)	écart (cm ⁻¹)
24	86931,14	86931,23	-0,09
25	86932,42	86932,37	0,05
26	86933,69	86933,73	-0,04
27	86935,08	86935,09	-0,01
28	86936,48	86936,56	-0,08
29	86937,87	86937,92	-0,05
30	86939,26	86939,40	-0,14
31	86940,89	86940,87	0,02
32	86942,45	86942,46	-0,01
33	86944,15	86944,05	0,10
34	86945,77	86945,75	0,02
35	86947,51	86947,34	0,17
36	86949,37	86949,15	0,22
37	86951,11	86950,55	0,56
38	86953,20	86953,66	0,54
39	86955,41	86954,59	0,82

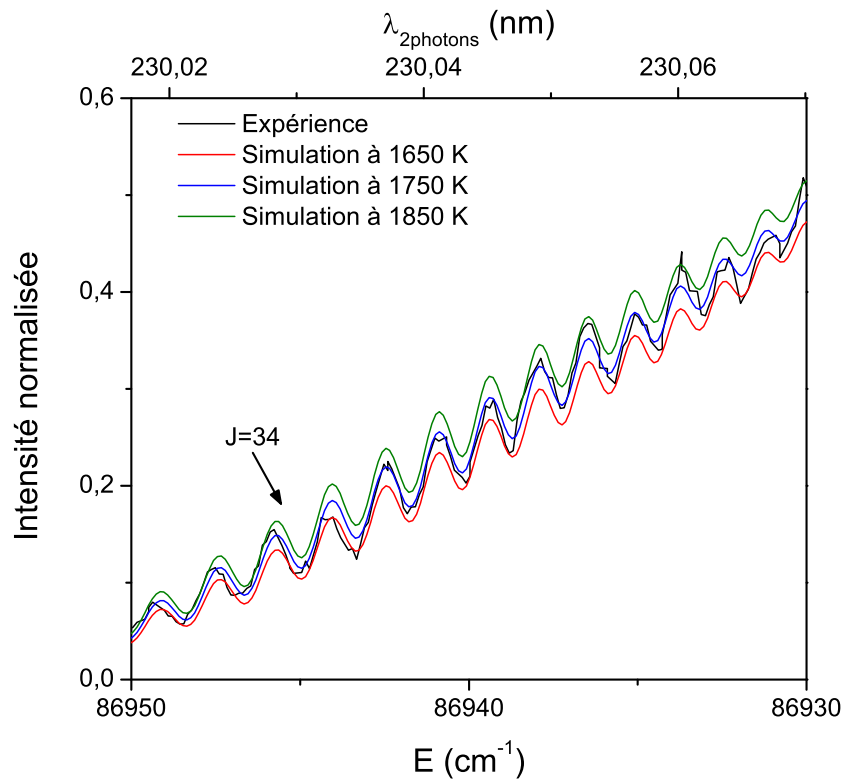
Tableau 4.2 – Positions de quelques raies de rotation de CO mesurées et simulées à 1750 K, 1 bar.

La figure 4.9 compare les spectres mesuré et calculé dans une flamme de richesse plus élevée (1,4) à 1 bar. L'intensité laser est diminuée à $I_L=0,12 \text{ GW.cm}^{-2}$. On notera que le trou d'absorption dû à CO^+ n'est pas observé pour cette intensité laser (le décrochement visible sur le spectre est ici engendré par la reprise du tracking du cristal doubleur). Sur la figure 4.9(a), le spectre mesuré est comparé au spectre simulé pour $T=1500 \text{ K}$. La largeur totale du spectre calculée est de $12,7 \text{ cm}^{-1}$ contre $11,9 \text{ cm}^{-1}$ pour la mesure. Cet écart de 6,5 % est à imputer aux imperfections du spectre mesuré induites par les défauts de tracking du cristal doubleur en cours de balayage du laser. La structure de rotation est résolue pour des niveaux de rotation compris entre $J=22$ et $J=37$. Au-delà, celle-ci n'est pas résolue car le signal devient trop faible. La structure de rotation (figure 4.9(b)) est bien reproduite pour $T=1500\pm 50 \text{ K}$ en terme de position, largeur des raies et distribution relative d'amplitudes. La figure 4.9(b) montre un désaccord avec la structure observée pour $T=1400$ et 1600 K .

Pour conclure sur l'effet de la température sur les spectres LIF de CO, les mesures effectuées dans la cellule et en flamme à 1 bar nous ont permis d'analyser l'effet de la température sur la gamme 300-1750 K. Le comportement des spectres avec la température (forme, amplitude) est bien reproduit par la simulation. De plus, les constantes spectroscopiques des états électroniques $X^1\Sigma^+$ et $B^1\Sigma^+$ issues des études de Varberg et al. [178] et de Amiot et al. [183] s'avèrent parfaitement adaptées pour simuler la structure de rotation de la branche Q pour des niveaux de rotation compris entre $J=22$ et $J=38$. A ce stade de la comparaison, le code de calcul des spectres LIF est validé sur une gamme de température de 300-1750 K à 1 bar. Des mesures de température dans la flamme ont été réalisées grâce à la structure de rotation avec une précision de $\pm 50 \text{ K}$. La partie suivante est dédiée à la comparaison des spectres mesurés et calculés à haute pression pour trois températures, 300, 600 et 860 K.

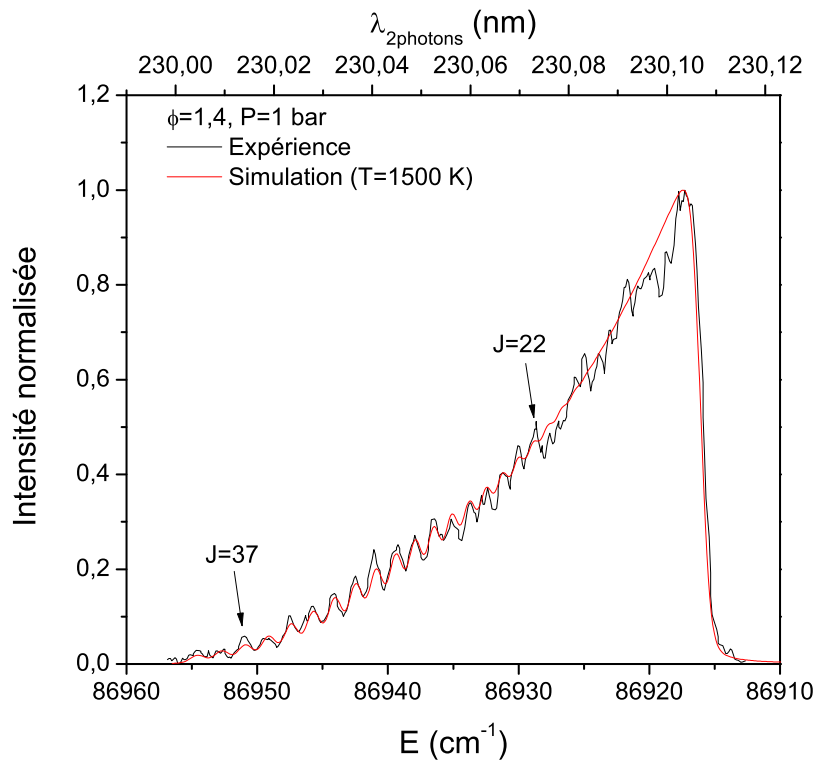


(a)

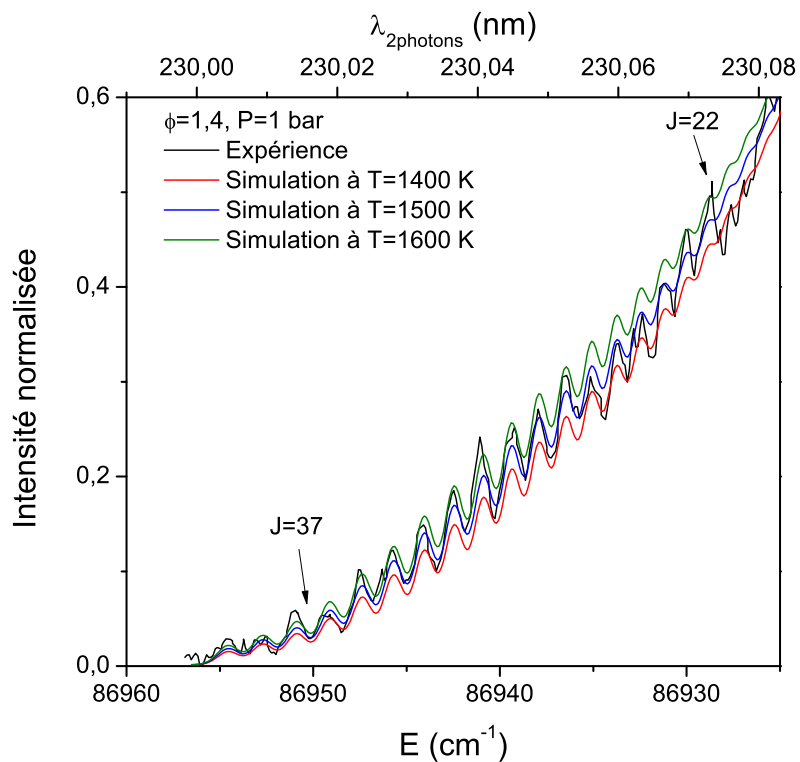


(b)

FIGURE 4.8 – Comparaison du spectre d'excitation de CO mesuré en flamme CH_4/air ($\phi=1,16$, 1 bar) avec les spectres simulés à 1750 K (a), 1650, 1750 et 1850 K (b) à 1 bar. $I_L=0,27 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\Delta\sigma_L=0,8 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM) et détection avec le filtre Semrock.



(a)



(b)

FIGURE 4.9 – Comparaison du spectre d'excitation de CO mesuré en flamme pour une richesse de 1,4 avec les spectres simulés à 1500 K (a), 1400, 1500 et 1600 K (b) à 1 bar. $I_L=0,12 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\Delta\sigma_L=0,8 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM) et détection avec le filtre Semrock.

4.2 Effet de la pression

4.2.1 Les spectres de fluorescence

La figure 4.10 présente les spectres de fluorescence dispersée mesurés et calculés à 7 bar pour trois températures, 300 K (figure 4.10(a)), 600 K (figure 4.10(b)), et 860 K (figure 4.10(c)). La longueur d'onde d'excitation laser est fixée à 230,105 nm. La distribution relative amplitudes des bandes de vibration est inchangée de 1 à 10 bar, quelle que soit la température. La distribution relative des amplitudes des bandes est régie par la distribution des coefficients d'Einstein d'émission du système électronique $B \rightarrow A$ (cf. paragraphe 2.1.2). Quelles que soient les conditions de température, la position spectrale et la distribution d'intensité relative des bandes vibroniques mesurées et simulées sont en bon accord. La forme des bandes est correctement reproduite avec des largeurs à mi-hauteur comparables (écarts dus à la dispersion du spectromètre de 0,138 nm/pixel) avec respectivement pour l'expérience et la simulation :

- 1,94 nm et 1,97 nm à 300 K, 7 bar
- 1,87 nm et 1,90 nm à 600 K, 7 bar
- 1,78 nm et 1,80 nm à 860 K, 7 bar.

Les figures 4.11(a) et 4.11(b) mettent en évidence l'élargissement de la bande de fluorescence (B(0)-A(1)) avec la pression notamment dans l'aile gauche vers les courtes longueurs d'onde. En effet, à haute pression, un plus grand nombre de raies de rotation sont incluses dans le profil laser d'excitation, du fait de leur l'élargissement collisionnel qui augmente avec la pression. Cela a pour conséquence :

- l'augmentation de la largeur à mi-hauteur ;
- l'augmentation du signal dans l'aile gauche. La base de la bande de 478 à 488 nm à 1 bar s'étale de 476 à 488 nm à 7 bar (cf. figure 4.11).

On observe également un décalage de la bande de vibration avec la pression vers les courtes longueurs d'onde. A 300 K, le décalage est de -0,3 nm entre 1 et 10 bar. A 860 K et 7 bar, le décalage par rapport à 1 bar est de -0,2 nm. Rappelons que les mesures sont effectuées pour la même longueur d'onde d'excitation laser (230,105 nm). Or, les raies d'absorption se décalent spectralement avec la pression (décalage collisionnel) comme cela sera explicité par la suite. Les raies sondées par le laser sont donc différentes lorsque la pression augmente, d'où le décalage des bandes de fluorescence observé sur la figure 4.11. A titre d'exemple, à 300 K la raie la plus intense est $J=6$ à 1 bar et $J=13$ à 10 bar, ce qui correspond à un écart de $3,5 \text{ cm}^{-1}$. Le tableau 4.3 donne les largeurs à mi-hauteur de la bande de fluorescence B(0)-A(1). A 300 K, la largeur de la bande est de 1,4 nm à 1 bar et de 2,13 nm à 10 bar soit une augmentation de 52 %. A 600 K, la largeur des bandes mesurée est de 1,4 nm à 1 bar et de 2 nm à 9 bar, soit une augmentation de 40 %. A 860 K, la largeur à mi-hauteur des bandes de vibration mesurée est de 1,4 nm et 1,8 nm à 1 et 7 bar, respectivement, soit une augmentation de 23 %. On remarque que pour une pression donnée la température n'a pas d'effet sur la largeur des bandes de fluorescence.

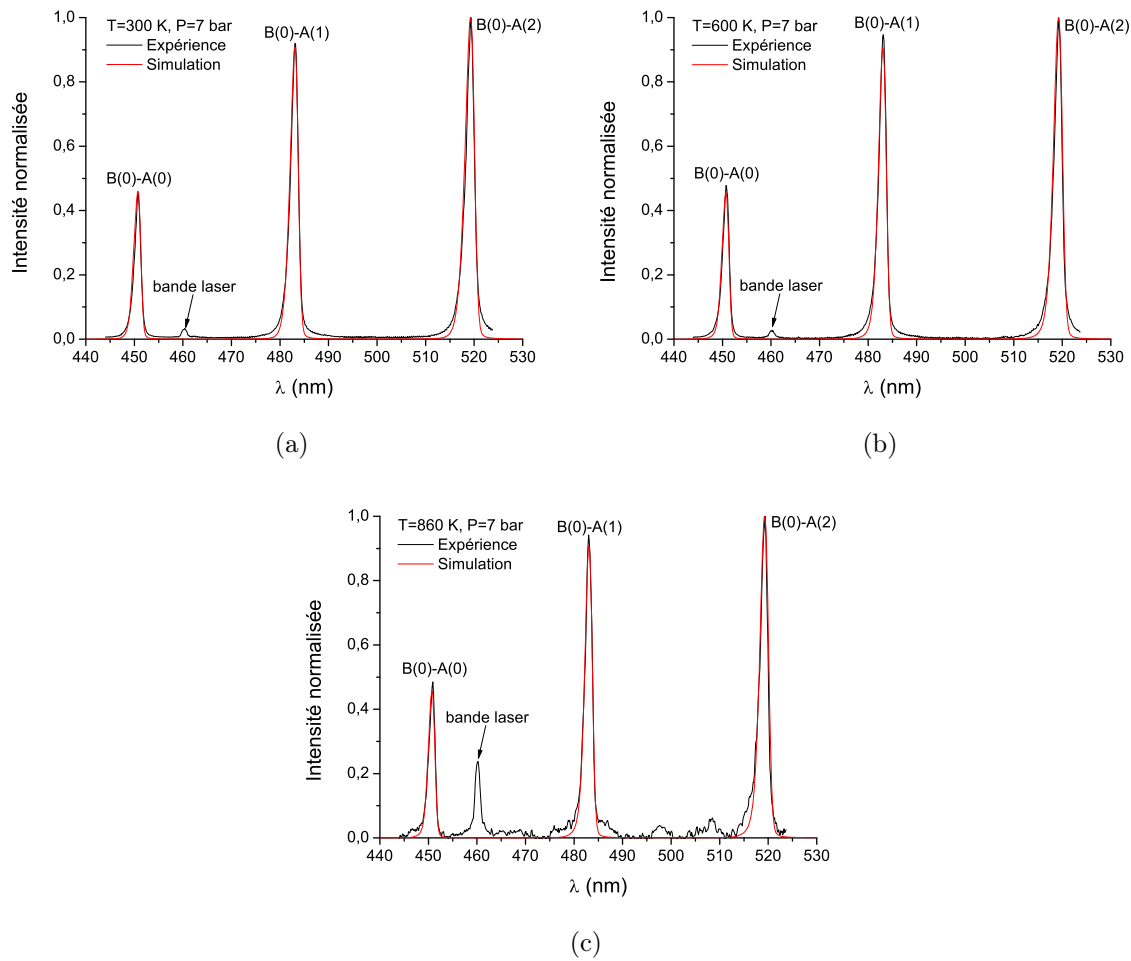


FIGURE 4.10 – Comparaison des spectres de fluorescence dispersée de CO mesurés et calculés à 7 bar pour $T=300$ K (a), $T=600$ K (b) et $T=860$ K (c). $X_{CO}=2,6$ %. $\lambda_L=230,105$ nm, $\Delta\sigma_L=0,8$ cm^{-1} et $I_L=0,136$ $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Accumulation sur 1000 tirs laser.

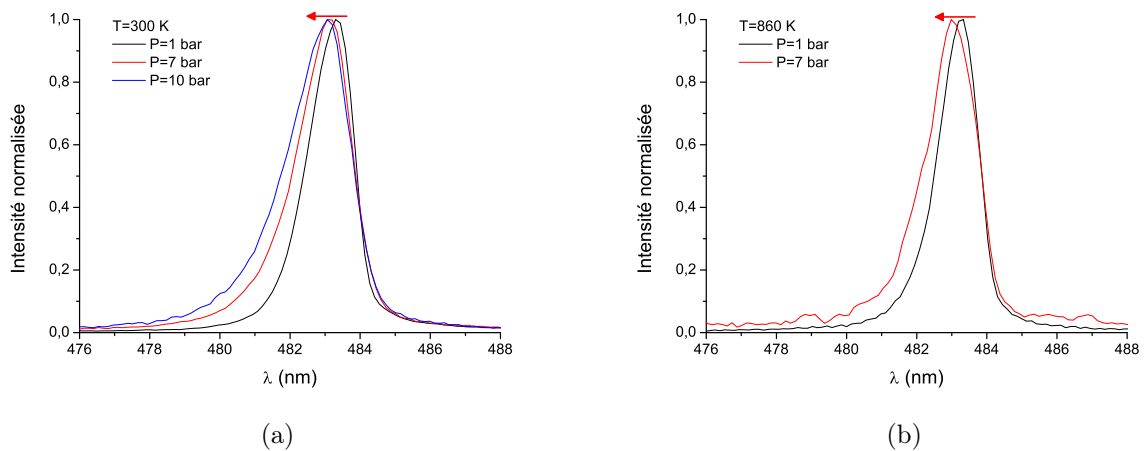


FIGURE 4.11 – Evolution de la forme spectrale mesurée de la bande B(0)-A(1) de CO avec la pression à 300 K (a) et à 860 K (b).

T (K) \ P (bar)	1	3	5	7	10
300	1,4	1,57	1,71	1,94	2,1
600	1,4	1,55	1,71	1,87	2 ^(a)
860	1,4	1,52	1,65	1,76	

Tableau 4.3 – Largeurs mesurées à mi-hauteur (nm) de la bande de vibration B(0)-A(1) de CO en fonction de la pression. (a) largeur à mi-hauteur mesurée à 9 bar.

4.2.2 Les spectres d'excitation

La figure 4.12 présente la variation d'amplitude du maximum de la branche Q avec l'augmentation de la pression de 1 à 13 bar pour trois températures, 300, 600 et 860 K. L'intensité laser est de $0,076 \text{ GW.cm}^{-2}$. En pratique, la longueur d'onde d'excitation est accordée sur le pic de la branche Q pour chaque pression avant d'acquérir le signal (cf. chapitre 2). La position du pic de la branche Q se décale avec la pression comme cela est démontré dans la suite de ce paragraphe. Les signaux sont corrigés de l'absorption qui augmente avec la pression (cf. paragraphe 3.6.1). La figure 4.12 met en évidence la décroissance de l'amplitude avec la pression, quelle que soit la température. La pression partielle de CO ainsi que le taux de quenching augmentent d'un facteur 13 avec la variation de la pression de 1 à 13 bar. En conséquence, l'augmentation de la quantité de CO dans nos expériences compense la diminution du signal par le quenching. La diminution du signal est à imputer aux forts élargissements des raies avec la pression qui ont pour conséquence de diminuer l'efficacité du recouvrement des raies moléculaire par le profil spectral du laser quand la pression augmente. A 300 K, la diminution du signal avec l'augmentation de la pression est bien reproduite par la simulation. Entre 1 et 13,2 bar, le signal mesuré décroît d'un facteur 2,7 et le signal calculé d'un facteur 3,1. A 600 K, la décroissance du signal est moins importante. Entre 1 et 10 bar, le signal de fluorescence est divisé par un facteur 1,7. Ce comportement est bien reproduit par le calcul avec une diminution du signal calculé d'un facteur 1,55. A 860 K, le maximum du signal LIF est atteint pour une pression de 3 bar. On note des désaccords de 20 et 15 % à 10 et 12,6 bar, respectivement. Comme expliqué au chapitre 3, le chauffage de la cellule HT/HP entraîne une variation de la température ambiante du laboratoire de plusieurs degrés, ce qui induit la dérive de la longueur d'onde laser d'une part et de plus fortes fluctuations d'énergies laser d'autre part. Cela a pour conséquence, que la longueur d'onde laser n'est pas calée exactement sur le maximum de la branche et il est de plus difficile de pouvoir pointer le maximum du spectre avec une aussi bonne précision qu'à 300 K. Entre 1 et 12,6 bar, le signal LIF décroît d'un facteur 1,4 pour la simulation et d'un facteur 1,62 pour l'expérience.

En conclusion, la comparaison de ces trois courbes montre que le signal LIF décroît moins rapidement avec l'augmentation de la pression pour des températures élevées (ici 860 K) qu'à 300 K. Cette tendance s'explique par :

- un meilleur pompage des raies moléculaires par le laser dû à une largeur collisionnelle des raies moins importante à températures élevées : $3,2 \text{ cm}^{-1}$ à 860 K et 10 bar contre $7,3 \text{ cm}^{-1}$ à 300 K et 10 bar (cf. paragraphe 2.2.3) ;
- un taux de quenching qui est inversement proportionnel à la température (cf. paragraphe 2.3.3).

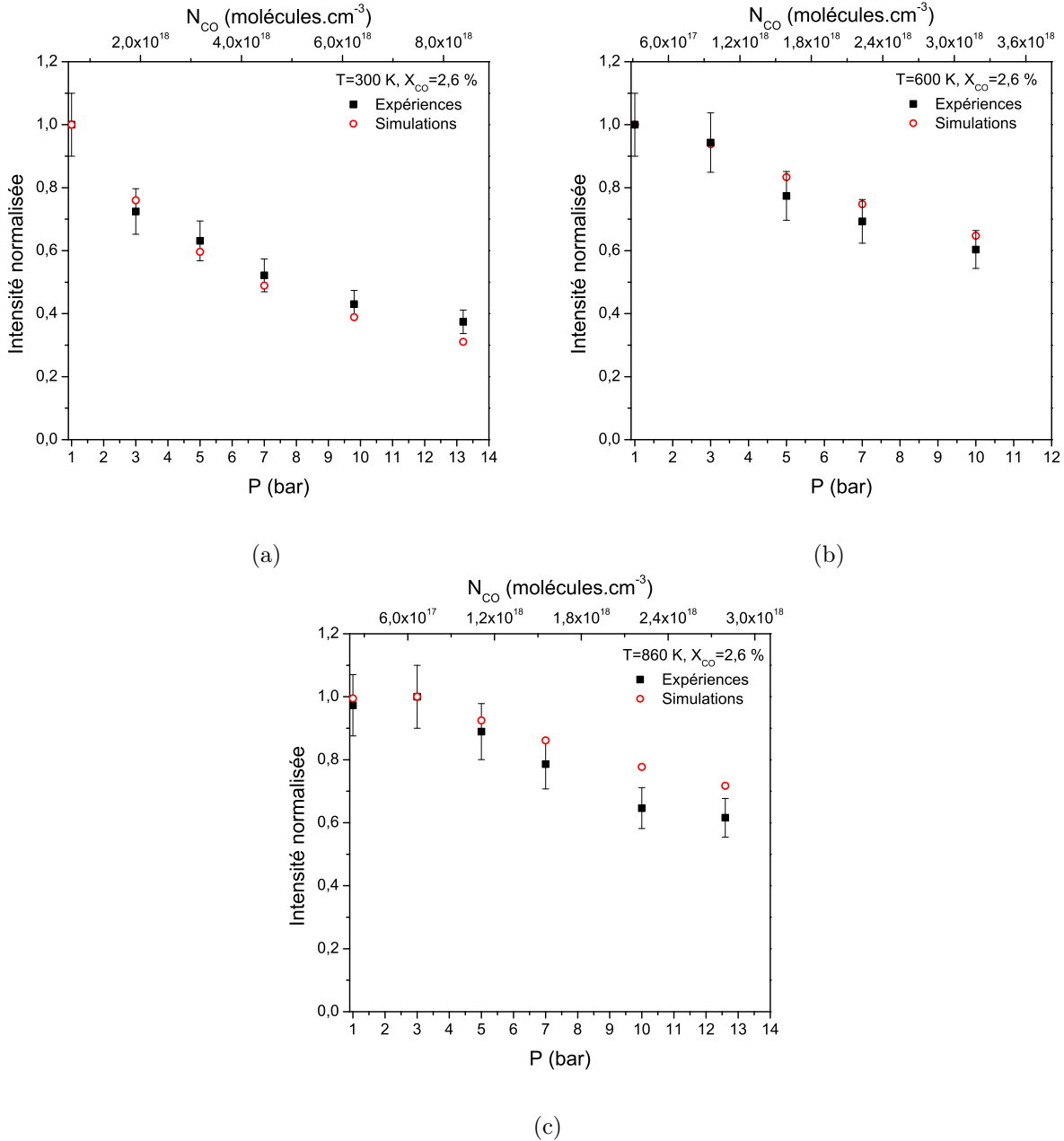


FIGURE 4.12 – Variation de l’intensité du pic de la branche Q de CO avec la pression mesurée et calculée à 300 K (a), 600 K (b) et 860 K (c). $X_{CO}=2,6$ %. $I_L=0,076$ GW.cm⁻², $\Delta\sigma_L=0,8$ cm⁻¹ (FWHM) et détection avec le filtre Semrock.

Les figures 4.13, 4.14 et 4.15 présentent l’effet de la pression sur la forme des spectres d’excitation mesurés à 300, 600 et 860 K (normalisation des spectres par leur maximum d’intensité). L’augmentation de la pression entraîne un élargissement de la branche Q qui est asymétrique par rapport au centre de la branche. L’élargissement se produit vers les basses énergies (grandes longueurs d’onde). Cet effet de la pression sur l’élargissement asymétrique de la branche est très marqué à basse température. A 300 K, le profil devient asymétrique dès 3 bar. Il s’élargit de 3,83 cm⁻¹ à 1 bar à 15 cm⁻¹ à 13,2 bar à mi-hauteur, et de 7,51 cm⁻¹ (1 bar) à 28,11 cm⁻¹ (13,2 bar) à 20 % de l’intensité maximale (figure 4.13). Remarquons ici que les ondulations observées sur les flancs droits des profils sont des imperfections dues aux variations d’intensités laser induites par les ajustements de l’accord de phase des cristaux de conversion lors du balayage de la longueur d’onde laser. A 600 puis 860 K, l’asymétrie et l’élargissement deviennent moins importants de 1 à 13 bar avec à 50 % de l’amplitude des élargissements de 48 % à 600 K et de 52 % à 860 K, et à 20 % de l’amplitude maximale des élargissements de 56 % à 600 K et

de 46 % à 860 K.

Le deuxième effet de l'augmentation de la pression est le décalage spectral vers les basses énergies. Il est plus important à basse température avec -4 cm^{-1} (à 300 K) contre -1 cm^{-1} (à 860 K).

Enfin, à 860 K, la structure de rotation qui est visible (vers les hautes énergies) à 1 bar (cf. paragraphe 4.1.2), n'est plus résolue dès 3 bar en raison de l'élargissement par collisions des raies de rotation qui croît avec la pression.

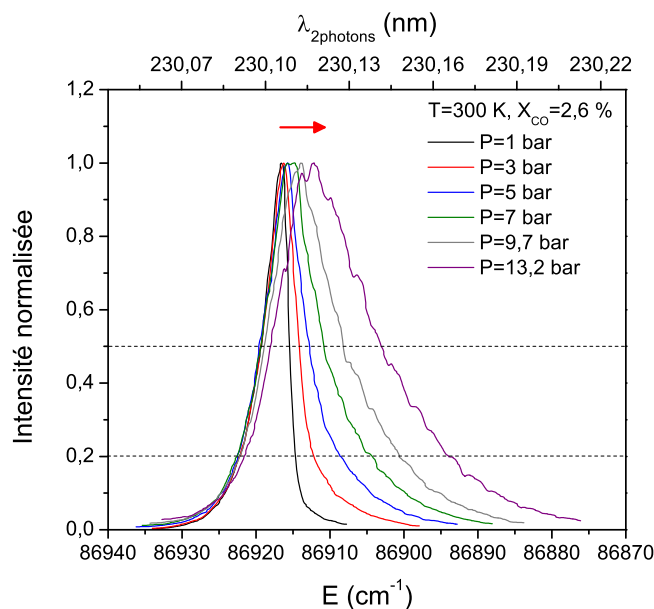


FIGURE 4.13 – Evolution de la forme du spectre d'excitation de CO expérimental avec la pression à 300 K. La fraction molaire de CO est de 2,6 % dilué dans de l'air sec. $\Delta\sigma_L=0,8 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM), $I_L=0,1 \text{ GW.cm}^{-2}$ et détection avec le filtre Semrock.

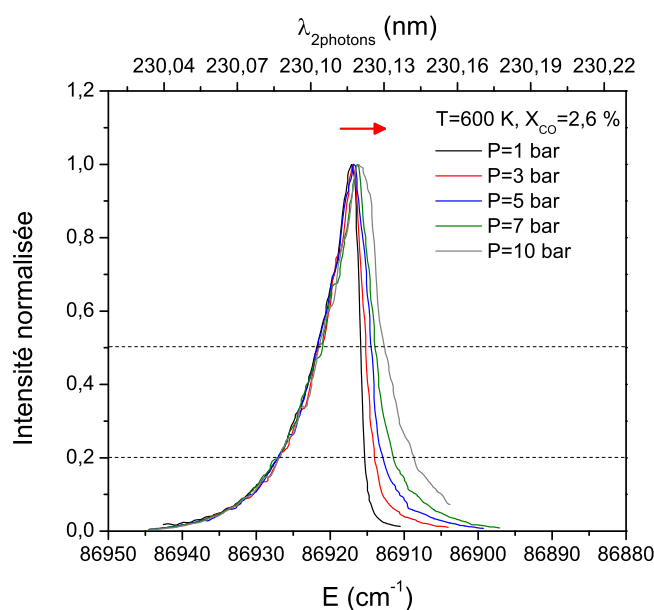


FIGURE 4.14 – Evolution de la forme du spectre d'excitation de CO expérimental avec la pression à 600 K dans les mêmes conditions que la figure 4.13.

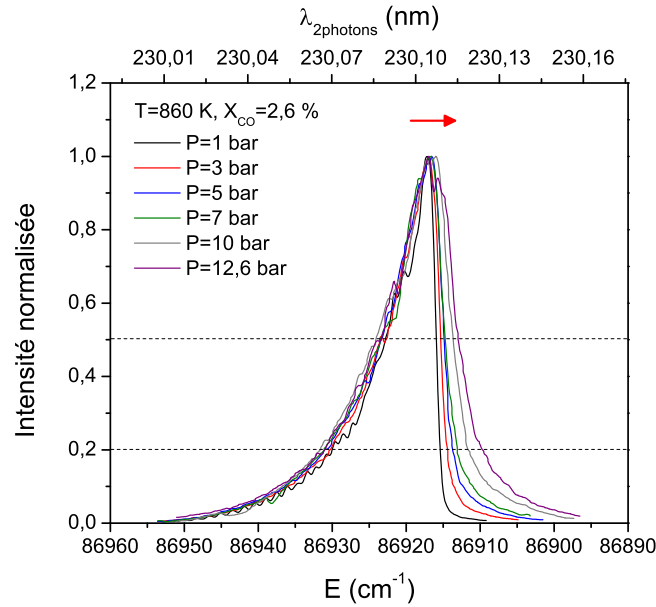


FIGURE 4.15 – Evolution de la forme du spectre d’excitation de CO expérimental avec la pression à 860 K dans les mêmes conditions que la figure 4.13.

La figure 4.16 compare les spectres d’excitation mesurés et simulés à 300 K pour des pressions de 7 (figure 4.16(a)) et 13,2 bar (figure 4.16(b)). On observe un fort désaccord entre les profils spectraux mesurés et calculés aussi bien sur la forme que sur la position du pic d’amplitude. Ce désaccord est accentué avec l’augmentation de la pression. Le profil calculé est symétrique par rapport à la position du maximum d’amplitude alors que le profil mesuré est asymétrique. De plus, les positions des maxima ne coïncident pas avec des écarts de 1 et de 2,4 cm^{-1} à 7 et 13,2 bar, respectivement. L’écart entre les positions des maxima proviennent des coefficients de décalage collisionnel des raies de rotation que nous avons considéré dans le calcul. Ces coefficients de décalages collisionnels qui dépendent du partenaire de collision sont issus de l’article de Di Rosa et Farrow [142]. Ils sont déterminés expérimentalement pour des basses pressions comprises entre 100 et 550 mbar. Le décalage varie linéairement avec la pression et indépendamment du nombre quantique de rotation J (cf. paragraphe 2.2.3). Pour déduire une loi de variation du décalage spectral avec la pression qui soit valide pour des pressions supérieures à 1 bar, l’écart entre les maxima des spectres mesuré et simulé que nous obtenons est ajouté aux décalages de DiRosa et Farrow [142] extrapolés au-delà de 550 mbar. Le résultat est présenté sur la figure 4.17 en comparaison avec la courbe de Di Rosa et Farrow [142]. Les barres d’erreur sont les incertitudes des pointages des maxima. L’incertitude de mesure augmente avec la pression car le sommet de la branche Q s’élargit et il est difficile de pointer le maximum avec une bonne précision. Une loi polynomiale d’ordre 2 déduite de la courbe mesurée en fixant le coefficient linéaire égal à la valeur obtenue par Di Rosa et Farrow ($0,218 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$). Le décalage collisionnel varie ainsi comme : $-\Delta\sigma_S = 0,218 \times P + 0,0158 \times P^2$.

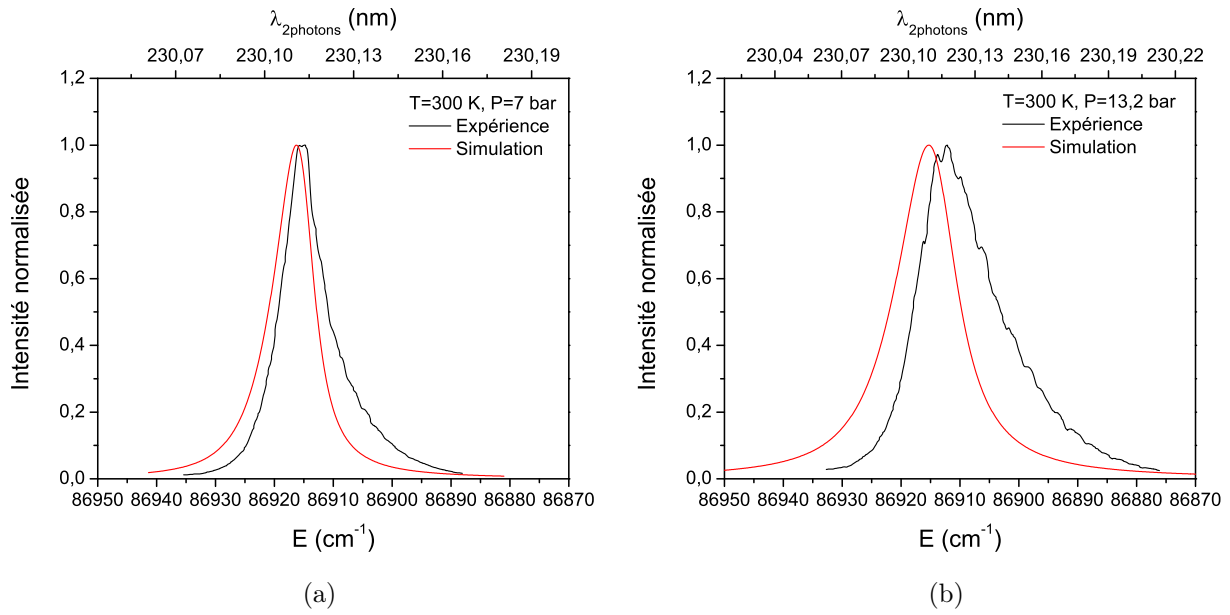


FIGURE 4.16 – Comparaison de la forme du spectre d’excitation de CO calculé et mesuré à 300 K, 7 bar (a) et 13,2 bar (b).

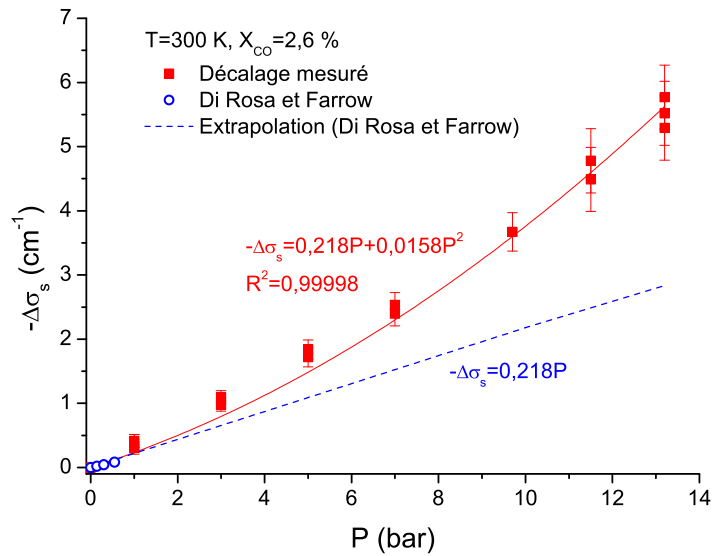


FIGURE 4.17 – Variation du décalage collisionnel ($\Delta\sigma_s$) de CO avec la pression à 300 K. R^2 le coefficient de détermination.

Pour des températures de 600 et 860 K, nous avons également observé des désaccords entre les profils spectraux mesurés et calculés. On constate sur les figures 4.18(a) et 4.18(b) que les désaccords sont cependant moins importants qu’à 300 K, notamment à 860 K et 10 bar où les profils sont assez proches. On note néanmoins un désaccord encore notable dans l’aile vers les hautes énergies. La figure 4.19 présente la variation du décalage collisionnel avec la pression à 600 K (figure 4.19(a)) et 860 K (figure 4.19(b)), respectivement. A partir des coefficients de décalage collisionnel issus de Di Rosa et Farrow [142] et de l’écart entre la simulation et l’expérience, nous avons déduit une loi polynomiale permettant de décrire le décalage collisionnel pour des pressions supérieures à 1 bar à ces deux températures. L’ajustement des données expérimentales est réalisé en imposant comme coefficient linéaire celui obtenu

par Di Rosa et Farrow [142]. Pour comparaison, la variation du décalage collisionnel déterminée par Di Rosa et Farrow [142] extrapolée à hautes pressions est présentée sur la figure 4.19. Le décalage collisionnel déduit de nos mesures varie avec la pression comme :

- $-\Delta\sigma_s=0,15\times P+0,0054\times P^2$ à 600 K
- $-\Delta\sigma_s=0,125\times P+0,003\times P^2$ à 860 K.

Le terme en P^2 devient moins prépondérant à haute température, il diminue d'un facteur 5,3 entre 300 et 860 K. On peut donc supposer que pour des températures de flamme ($T\geq 1750$ K) et au-delà de 1 bar, le décalage collisionnel du maximum du spectre de CO suit de nouveau une loi linéaire avec la pression. Cependant, nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse avec nos mesures en flamme effectuées pour la seule pression égale à 1 bar.

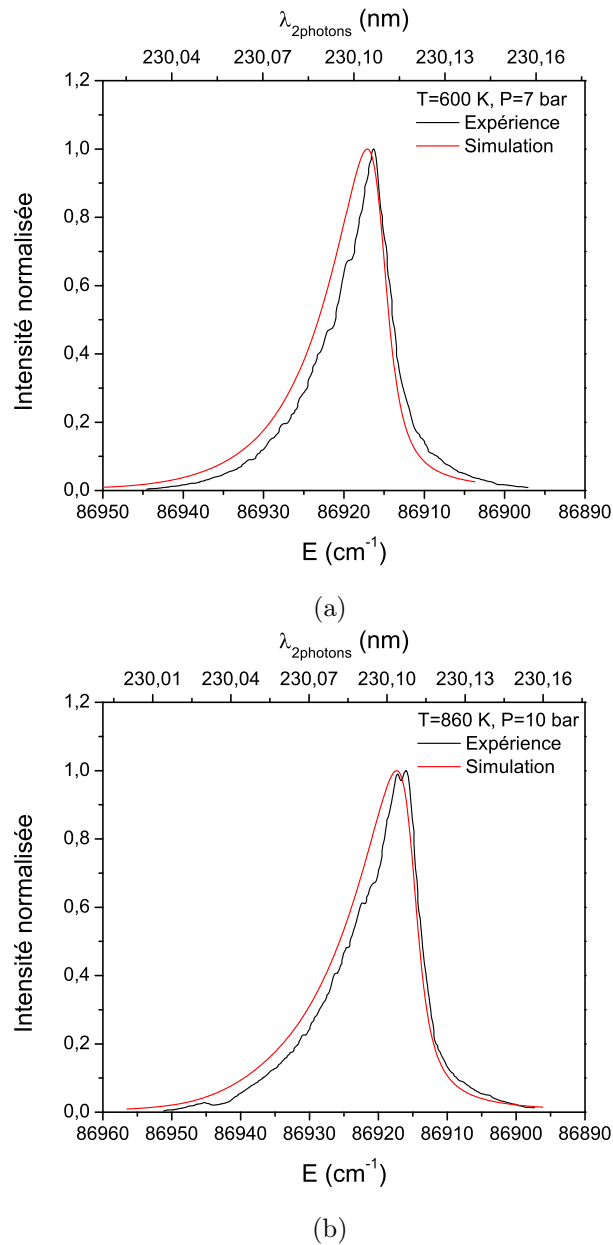
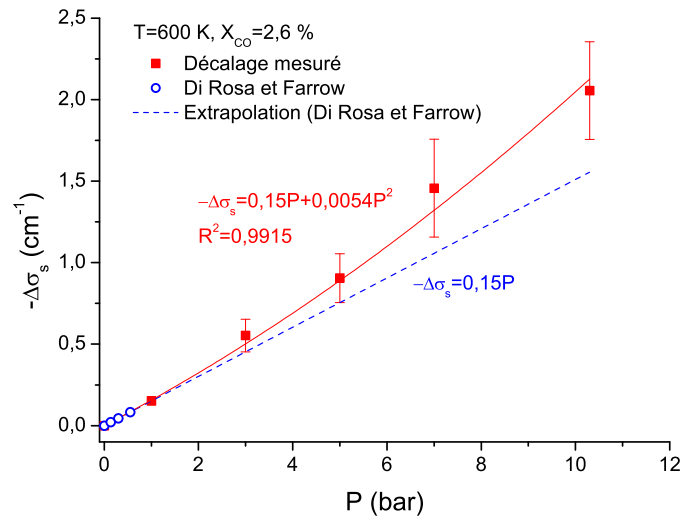
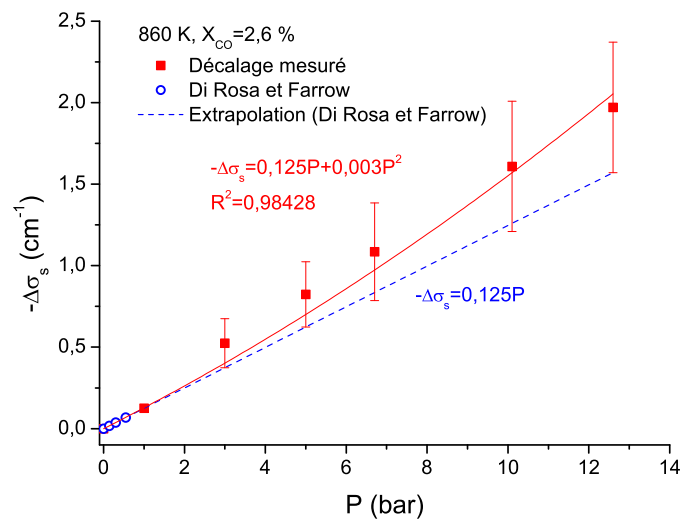


FIGURE 4.18 – Comparaison de la forme du spectre d'excitation de CO calculé et mesuré à 7 bar et 600 K (a) et à 10 bar et 860 K (b).



(a)



(b)

FIGURE 4.19 – Variation du décalage collisionnel de CO avec la pression déterminée à 600 K (a) et à 860 K (b).

La figure 4.20 compare les profils spectraux mesuré et simulé à 13,2 bar et 300 K en considérant le décalage collisionnel déduit des mesures, $-\Delta\sigma_s = 0,218P + 0,00158P^2$. L'utilisation de cette loi permet de reproduire fidèlement la position du maximum d'intensité de la branche Q et cela quelle que soit la pression entre 1 et 13 bar. Cependant, comme nous l'avons mentionné précédemment un désaccord notable est observé sur la forme du profil qui est fortement asymétrique et s'élargit vers les basses énergies comparé au profil calculé qui est quasiment symétrique. Un élargissement symétrique du spectre simulé est obtenu par rapport au centre de la branche Q à 13,2 bar du fait du profil Lorentzien qui est considéré dans le calcul. La largeur collisionnelle calculée est de $9,6\text{ cm}^{-1}$ (à 300 K, 13,2 bar) [142], alors que l'élargissement Doppler est de $0,15\text{ cm}^{-1}$ (à 300 K), et la largeur de raie laser est de $0,8\text{ cm}^{-1}$. Ces désaccords sur les formes des profils observés à hautes pressions ($P \geq 1$ bar) conduisent à remettre en cause la validité des coefficients d'élargissements collisionnels des raies (déterminés par Di Rosa et Farrow [142]) dans la gamme 1-13 bar, ainsi que l'utilisation d'un profil Lorentzien pour simuler

les profils des raies de CO dans les conditions expérimentales étudiées dans cette thèse. L'asymétrie et l'élargissement du spectre sont également observés à 600 K et 860 K, cependant ces effets sont plus faibles qu'à 300 K car la dépendance de l'élargissement collisionnel avec la température varie comme $1/T^{0,7}$ (cf. paragraphe 2.2.3).

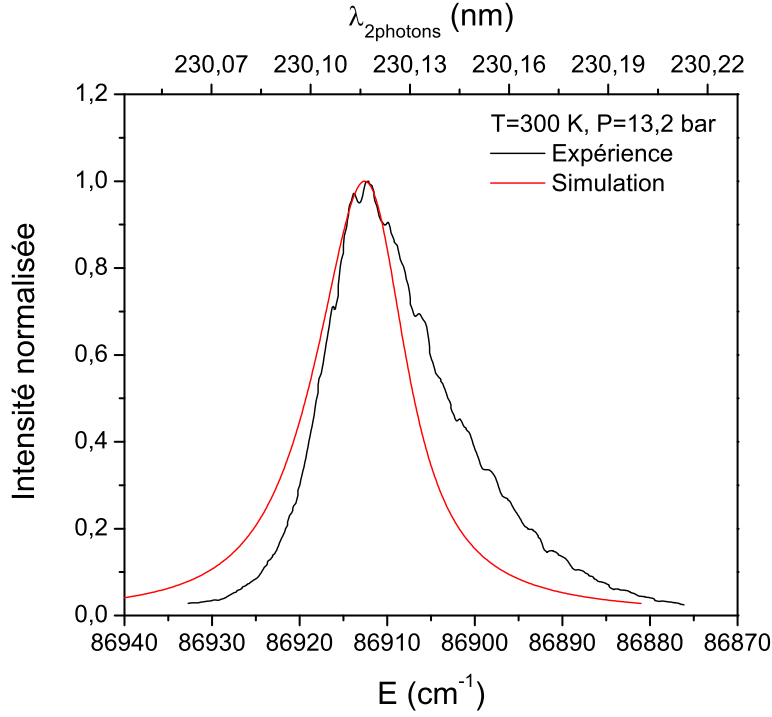


FIGURE 4.20 – Comparaison de la forme du spectre d'excitation de CO calculé et mesuré à 13,2 bar et 300 K avec $-\Delta\sigma_s=0,218P+0,00158P^2$.

4.2.3 Etude théorique des profils collisionnels

La partie suivante est dédiée aux modifications apportées au code de calcul des spectres LIF de CO ($B \leftarrow X$) afin de rendre compte des effets de la pression sur les profils de la branche Q qui ont été mesurés.

Etat de l'art

Outre le profil de Voigt qui est la représentation la plus générale de la forme d'une raie, il existe d'autres modèles qui tiennent compte d'effets particuliers engendrés par les collisions selon les conditions environnementales et de pression. L'effet du rétrécissement collisionnel est observé lorsque le libre parcours moyen de la molécule est inférieur à la longueur d'onde d'absorption. Au cours du processus d'absorption, la molécule subit plusieurs collisions qui engendrent des changements de vitesse. La distribution statistique des vitesses est alors élargie ce qui entraîne un rétrécissement du profil spectral. Ce phénomène appelé effet Dicke, est pris en compte en utilisant le modèle développé par Galatry [211]. Toutefois, ce profil reste symétrique et est observable lorsque l'élargissement collisionnel est inférieur à l'élargissement Doppler. Dans notre cas de la transition B-X de CO à 300 K, cette condition est atteinte pour des pressions inférieures à 200 mbar. Ce profil est donc adapté pour des basses pressions, et n'est donc pas à considérer dans nos conditions expérimentales de pressions élevées.

Il existe une autre variante du profil de Voigt qui consiste à prendre en compte la corrélation entre la vitesse des molécules et les collisions. Ce profil est appelé Speed Dependant Voigt Profile (SDVP) [231]. Une caractéristique intéressante de ce profil est son asymétrie dans le sens du décalage collisionnel

comme cela est observé sur nos spectres d'excitation. L'asymétrie par rapport à un profil de Voigt n'excède pas 2 % de l'intensité maximale de la raie [232] même à haute pression. Or à 1 bar et 300 K (cf. figure 4.7(a)), nous constatons un écart entre la mesure et la simulation qui est déjà supérieur, et égal à 3 % de l'intensité maximale vers 86914 cm⁻¹. Ce modèle n'est donc pas approprié pour reproduire la forte asymétrie des profils de CO que nous avons mesurés.

Profil statistique

La théorie statistique, qui s'applique aux régimes de très hautes pressions ($P > 30$ bar), consiste à supposer que les molécules perturbatrices sont fixes autour de la molécule absorbante. Cette situation correspond à des conditions de basse température et de haute pression. Les molécules perturbatrices possèdent des vitesses faibles et interagissent en continu avec l'absorbant (collisions multiples). Le temps entre deux collisions est dans ce cas égal à la durée d'une collision. Elle diffère de la théorie d'impact (cf. paragraphe 2.2.3) qui suppose un temps entre deux collisions supérieur à la durée d'une collision (collisions binaires). Le profil de raie est obtenu à partir de la distribution statistique des fréquences de collisions [233]. Pour des forces de dispersion de London (interactions à longue portée en $1/r^6$), le profil statistique s'exprime comme :

$$I(\nu - \nu_0) = \begin{cases} 0 & \text{si } (\nu_0 - \nu) < 0 \\ \frac{2\pi}{3} \left| \frac{\Delta C_6}{h} \right|^{1/2} (\nu - \nu_0)^{-3/2} e^{-\frac{4\pi}{9} \frac{\Delta C_6}{h} N^2 / (\nu - \nu_0)} & \text{si } (\nu_0 - \nu) > 0 \end{cases} \quad (4.1)$$

avec ν_0 (Hz) la position centrale de la raie, ΔC_6 (J.cm⁶) la différence entre les coefficients de dispersion de London de l'état fondamental et de l'état excité, h la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s) et N (cm⁻³) la densité de molécules. Ainsi, le profil statistique est asymétrique avec une aile (vers les basses énergies) dont l'amplitude varie comme $1/\nu^{3/2}$ tandis que les ailes symétriques du profil de Lorentz varie comme $1/\nu^2$. L'asymétrie se développe dans le sens du décalage collisionnel comme celle qui est observée sur les profils spectraux de CO mesurés dans nos expériences. L'élargissement collisionnel ($\Delta\nu_c$) et le décalage collisionnel ($\Delta\nu_s$) sont donnés en Hz par :

$$\Delta\nu_c = 0,411\pi^2 \left| \frac{\Delta C_6}{h} \right| N^2 \quad (4.2)$$

et

$$\Delta\nu_s = -0,148\pi^2 \left| \frac{\Delta C_6}{h} \right| N^2 \quad (4.3)$$

L'élargissement et le décalage collisionnels sont proportionnels à N^2 et donc à P^2 .

Un comportement purement statistique a été répertorié seulement dans le cas d'atomes dans des milieux très denses (quelques dizaines de bar) [233]. Dans notre cas où la pression est de 13 bar au maximum, le temps entre deux collisions est de 8 ps (à 300 K), et la durée d'une collision de 1 ps (cf. paragraphe 2.2.3). Par ailleurs, nous avons mesuré un décalage collisionnel avec une contribution en P^2 qui s'ajoute à la variation linéaire en pression. Pour avoir une loi d'élargissement purement en P^2 , il faut atteindre une pression de 100 bar, le temps entre deux collisions est alors égal à la durée d'une collision. Par conséquent, ce profil purement statistique n'est pas adapté à notre régime de pression. Le comportement du profil spectral de CO dans notre étude se situe donc dans un régime intermédiaire entre la théorie d'impact et la théorie statistique.

L'approximation d'impact et la théorie statistique (ou approximation quasi statique) permettent de décrire le profil de raie à basse et haute pression, respectivement. Il existe des théories semi-classiques [234, 235] et de mécanique quantique [236], valables quelle que soit la pression, qui sont appelées théories généralisées d'élargissement collisionnel. La figure 4.21 est une représentation schématique des différentes théories d'élargissement collisionnel, sous forme d'un arbre. Le tronc représente

les théories généralisées d'élargissement collisionnel avec au sommet les théories semi-classiques. Les branches gauches et droites représentent respectivement les approximations quasi statique et d'impact. Les théories semi-classiques sont plus facilement applicables au calcul numérique contrairement aux théories quantiques. Dans cette thèse, nous avons testé la théorie semi-classique de Lindholm [234].

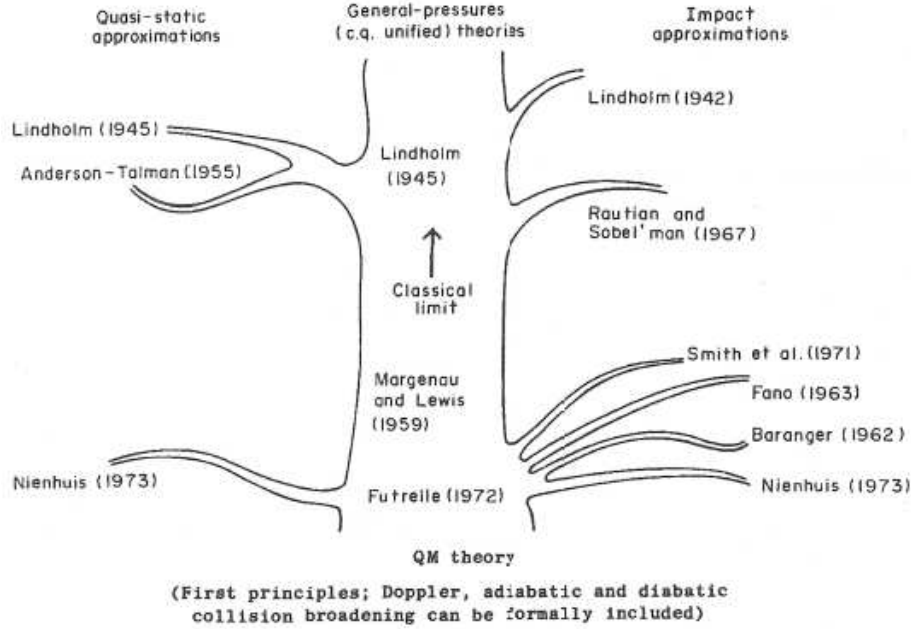


FIGURE 4.21 – Représentation schématique des différentes théories d'élargissement collisionnel [237].

Profil de Lindholm

Le modèle théorique de Lindholm [234] développé en 1945, est adapté au régime de pressions intermédiaires (1-10 bar). Ce modèle est une théorie semi-classique qui permet d'unifier l'approximation d'impact et la théorie statistique. A basse pression, le profil de Lindholm tend vers le profil de Lorentz et à haute pression, on retrouve le profil statistique. Le modèle de Lindholm est limité aux interactions de type Van der Waals (interactions de longue portée en $1/r^6$). Ce modèle inclut le temps d'une collision et suppose que :

- les vitesses relatives des molécules sont toutes identiques ;
- les perturbateurs sont distribués aléatoirement dans l'espace et sont indépendants (pas d'interaction entre eux) ;
- les fréquences de perturbations sont additives ;
- l'interaction molécule-molécule est constante pendant la durée de la collision.

Ce modèle conduit à un profil asymétrique avec une dépendance en fréquences de l'aile rouge (vers les basses énergies) en $1/\nu^{3/2}$ pour des pressions intermédiaires et des hautes pressions (ce qui correspond à la théorie statistique). La dépendance en fréquence de l'aile violette (vers les hautes énergies) est de $1/\nu^{7/2}$. Le profil de Lindholm [234] est défini par :

$$I(\nu) = I_0 + I_\infty \quad (4.4)$$

avec

$$I_0 = \int_0^1 \exp[-l(0,369y^{4/3} + 0,591y^{1/2})] \times \cos[ky + l(0,369y^{4/3} + 0,591y^{1/2})] dy \quad (4.5)$$

et

$$I_\infty = \exp[-0,960l] \times \left[\frac{0,795l \cos(0,804l + k) - (k + 0,577l) \sin(0,804l + k)}{(0,795l)^2 + (k + 0,577l)^2} \right] \quad (4.6)$$

avec

$$k = (\nu - \nu_0) \frac{4\pi x}{\bar{v}} \left(\frac{3\pi \Delta C_6}{h\bar{v}} \right)^{1/5} \quad (4.7)$$

avec $x=1,7$, \bar{v} la vitesse relative moyenne, ΔC_6 la différence entre les coefficients de dispersion de London. Lindholm [234] recommande d'utiliser $x=1,7$ pour obtenir la bonne asymétrie.

$$l = N4\pi x \left(\frac{3\pi \Delta C_6}{h\bar{v}} \right)^{3/5} \quad (4.8)$$

L'élargissement et le décalage collisionnels sont corrélés et sont déterminés à partir du terme l (sans unité) qui contient également le paramètre d'asymétrie du profil. Ceci est différent d'un profil Lorentzien classique où décalage et élargissement collisionnels sont deux paramètres décorrélés.

Pour des faibles densités de gaz ($P < 1$ bar), l'expression (4.4) se simplifie comme :

$$I(\nu) = 0,795h \left[\frac{1 - (k + 0,577h) \times \left(\frac{0,227}{0,795} \right) - 0,165}{(0,795h)^2 + (0,577h + k)^2} \right] \quad (4.9)$$

Cette expression s'apparente à un profil Lorentzien. En substituant, les expressions de k (équation (4.7)) et h (équation (4.8)) dans l'équation (4.9), on obtient, une largeur à mi-hauteur (Hz) qui s'écrit comme :

$$\Delta\nu_c = 2,68N\bar{v}^{3/5} (\Delta C_6/h)^{2/5} \quad (4.10)$$

et pour le décalage collisionnel (Hz) :

$$\Delta\nu_s = -0,97N\bar{v}^{3/5} (\Delta C_6/h)^{2/5} \quad (4.11)$$

L'élargissement et le décalage collisionnels varient linéairement avec la densité totale. Le rapport $\Delta\nu_s/\Delta\nu_c$ est égal $-0,362$, ce qui correspond bien au rapport caractéristique de l'approximation d'impact pour des forces de dispersion de London (cf. équation (2.26)).

Pour des fortes densités de gaz ($P > 30$ bar), le paramètre h devient très grand. En conséquence, le terme I_∞ dans l'équation (4.4) devient alors négligeable et on obtient :

$$I(\nu) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{0,591h}{(-k)^{3/2}} \right] \exp \left[\frac{(0,591h)^2}{2(-k)} \right] \quad (4.12)$$

Cette expression est retrouvée dans la théorie statistique développée par Margenau en 1935 [233].

Le modèle de Lindholm a été validé sur les profils expérimentaux de l'atome de sodium par Kleman et Lindholm [238].

Le profil de Lindholm d'une raie (cf. figure 4.22) est décrit par trois paramètres : la largeur à mi-hauteur $\Delta\sigma_c = r + v$ où r désigne la largeur à mi-hauteur du côté des basses énergies ("rouge") et v la largeur à mi-hauteur du côté des hautes énergies ("violet"), le décalage de la position de la raie $\Delta\sigma_s = \sigma_s - \sigma_0$ et l'asymétrie (α) qui est donnée par :

$$\alpha = \frac{r}{v} - 1 \quad (4.13)$$

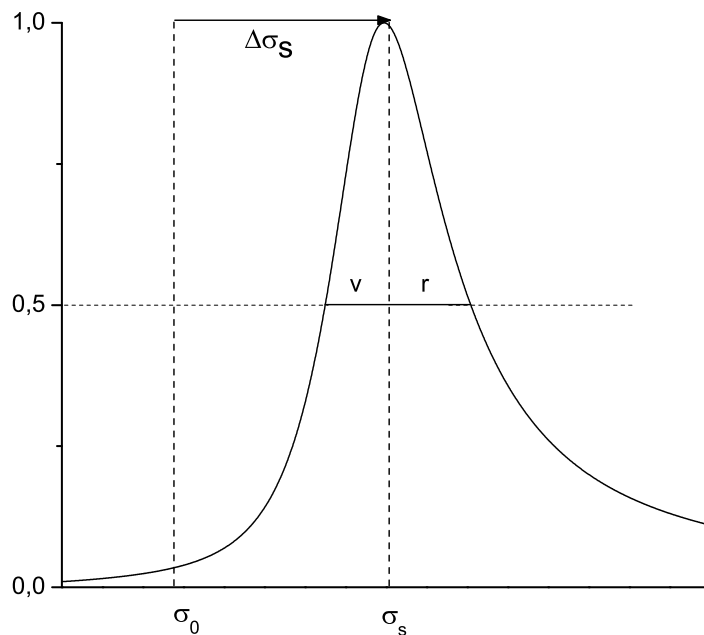


FIGURE 4.22 – Représentation du profil de Lindholm d’une raie avec r et v les composantes vers le rouge et vers le violet de la largeur à mi-hauteur. σ_0 et σ_s représentent la position non décalée et la position décalée, respectivement.

Profil de Lindholm appliqué aux raies de NO

L’asymétrie des profils spectraux pour les raies atomiques a fait l’objet de nombreuses études [233, 239–242]. Par contre, pour les raies moléculaires, à notre connaissance, seules deux études rapportent l’observation de profils asymétriques : l’étude de Lewis et al. [243] pour la molécule O_2 et celle de Vyrodov et al. [232] pour la molécule NO. Lewis et al. [243] présentent le spectre d’absorption de la transition électronique $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ (Schumann-Runge) de O_2 , composé des bandes de vibration ($v'=2, v''=0$) à ($v'=15, v''=0$), pour des pressions de 1 à 60 bar et une température de 300 K. Les positions des raies de rotation pour une bande de vibration donnée sont décalées spectralement et leur profil est asymétrique avec une aile rouge qui augmente en amplitude quand la pression augmente. Pour la molécule NO, Vyrodov et al. [232] présentent les spectres d’excitation laser de la transition électronique $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ entre 1 et 5 bar à 300 K. Les gaz porteurs utilisés sont N_2 , Ar et He. Dans ces deux études, l’approche de Lindholm [234] est utilisée pour modéliser le profil des raies.

Nous analysons ici l’étude de Vyrodov et al. [232] sur les mesures LIF-NO ponctuelles à hautes pressions qui s’apparentent au cas de CO.

La figure 4.23 présente le spectre d’excitation de la tête de branche P_{12} de la transition $A(0)-X(0)$ mesuré dans un mélange de gaz de 0,1 % NO/ N_2 pour une pression totale de 4 bar à 300 K. La largeur de la raie laser est égale à $0,16 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre mesuré est comparé aux spectres simulés en utilisant un profil de Voigt (trait pointillé) ou un profil de Lindholm (trait plein). L’écart entre la mesure et les simulations est présenté en dessous du spectre sous forme de résidu. Le profil de Voigt ne permet pas de reproduire correctement les ailes vers les basses énergies puisqu’un écart entre la mesure et la simulation d’environ 9 % est noté. Le profil de Lindholm permet quant à lui de reproduire fidèlement la forme du spectre mesuré.

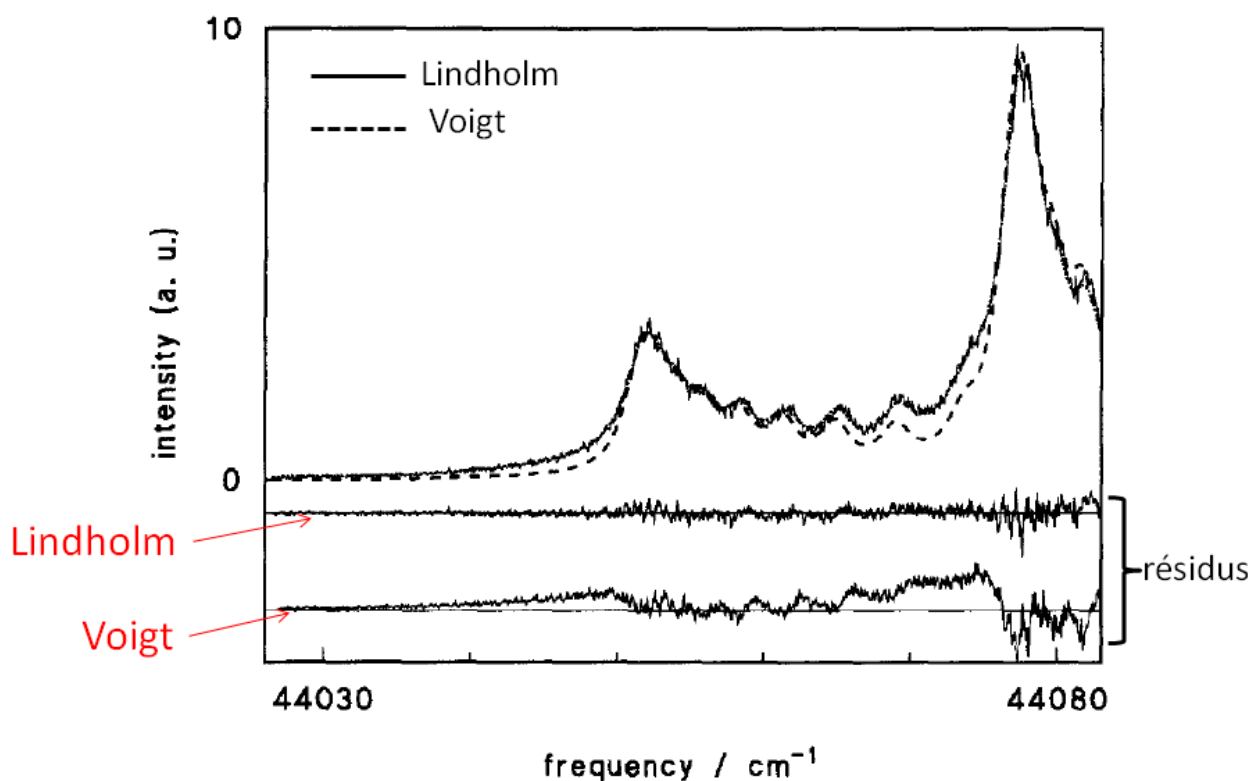


FIGURE 4.23 – Comparaison des spectres d’excitation mesuré et simulé de la branche P_{12} de la transition $A(0)-X(0)$ de NO [232]. Les spectres sont simulés avec un profil de Voigt (trait en pointillé) et un profil de Lindholm (trait plein). Fraction molaire de NO égale à 0,1 % dans N_2 à 4 bar et 300 K. Le résidu (Lindholm) est estimé à $\pm 10\%$.

Pour des pressions supérieures à 1 bar, une mesure de l’élargissement et du décalage collisionnel des raies de rotation individuelles de NO n’est pas possible en raison de la forte densité de raies et de leur recouvrement avec une largeur collisionnelle ($0,58\text{ cm}^{-1}$ à 300 K, 1 bar) très supérieure à l’écart entre deux raies ($0,1\text{ cm}^{-1}$). Un algorithme de déconvolution du spectre a été employé pour déterminer le profil d’une raie individuelle. La figure 4.24 présente l’évolution avec la pression de 1 à 4 bar, du profil spectral d’une raie de NO mesuré et simulé en considérant le profil de Lindholm. La mesure est effectuée pour une fraction molaire de 0,1 % de NO diluée dans du N_2 à 300 K. Celle-ci met en évidence l’asymétrie de la raie de NO dans le sens du décalage collisionnel avec l’augmentation de la pression. Pour exemple, l’asymétrie ($r/v - 1$) est respectivement de 0,066 à 1 bar et de 0,264 à 4 bar. La dépendance en fréquence de l’aile rouge est en $1/\nu^{3/2}$ et de l’aile violette en $1/\nu^{7/2}$. Le profil de Lindholm (trait pointillé) permet de reproduire correctement le profil d’une raie individuelle et son décalage collisionnel jusqu’à 4 bar. Aucune mesure n’est cependant effectuée au-delà de 4 bar. Nous ne pouvons donc pas conclure ici sur la validité du profil de Lindholm pour $P > 4$ bar.

La figure 4.24 (b) compare la variation du décalage collisionnel avec la pression mesurée par Vyrodov et al. [232] et celle mesurée par Chang et al. [245] à basse pression ($P \leq 166$ mbar). A partir de 0,5 bar, on observe une dépendance polynomiale en P^2 du décalage collisionnel qui est également observée pour des collisions NO-Ar. Entre 1 et 4 bar, le décalage spectral varie avec la pression comme :

- $0,17P + 0,0095P^2$ pour des collisions NO- N_2 ;
- $0,15P + 0,0076P^2$ pour des collisions NO-Ar.

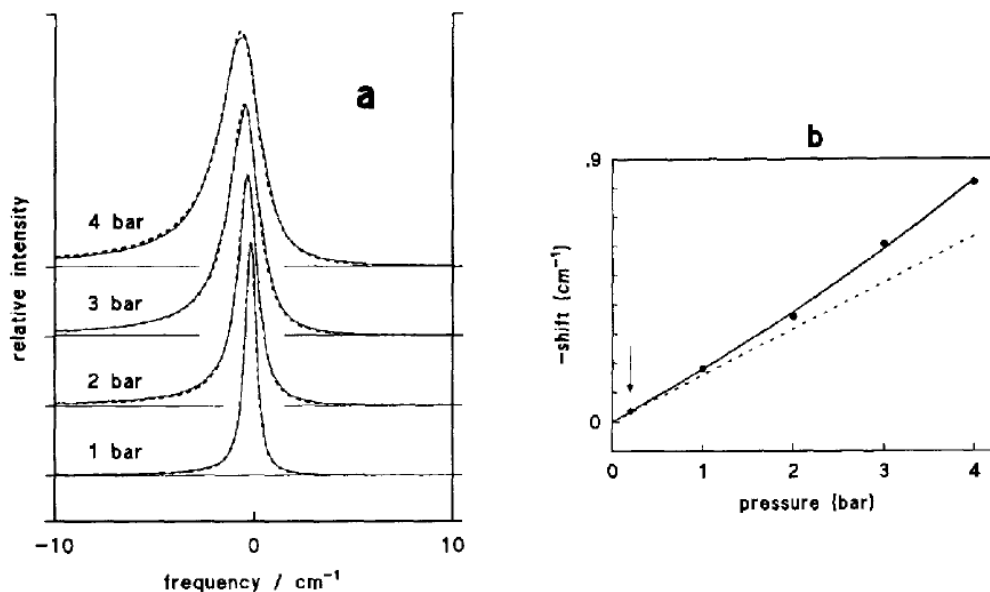


FIGURE 4.24 – (a) Profil d’une raie individuelle de NO mesuré et calculé dans le cas du mélange NO/N₂ à 300 K. Courbe continue : déconvolution du spectre expérimental. Courbe en pointillés : fit avec un profil de Lindholm. (b) Décalage collisionnel de NO en fonction de la pression [232]. Courbe continue : fit parabolique du décalage collisionnel. Courbe en pointillés : extrapolation linéaire à hautes pressions du décalage collisionnel mesuré par Chang et al. [245] à 166 mbar indiqué par la flèche.

Pour des collisions NO-He, le profil est symétrique entre 1 et 4 bar (figure 4.25). Le profil de Voigt est dans ce cas parfaitement adapté pour reproduire le profil spectral. De plus, le décalage collisionnel mesuré par Vyrodov et al. [232] varie linéairement avec la pression, $\Delta\sigma_s=0,013P$. Cette observation est probablement à attribuer à des interactions plus faibles avec He et à la faible masse de l’atome d’hélium (4 u.m.a.). La valeur du décalage est très faible, égale à $0,03\text{ cm}^{-1}$ à 3 bar contre $0,6\text{ cm}^{-1}$ à 3 bar pour le cas NO-N₂ (cf. figure 4.24).

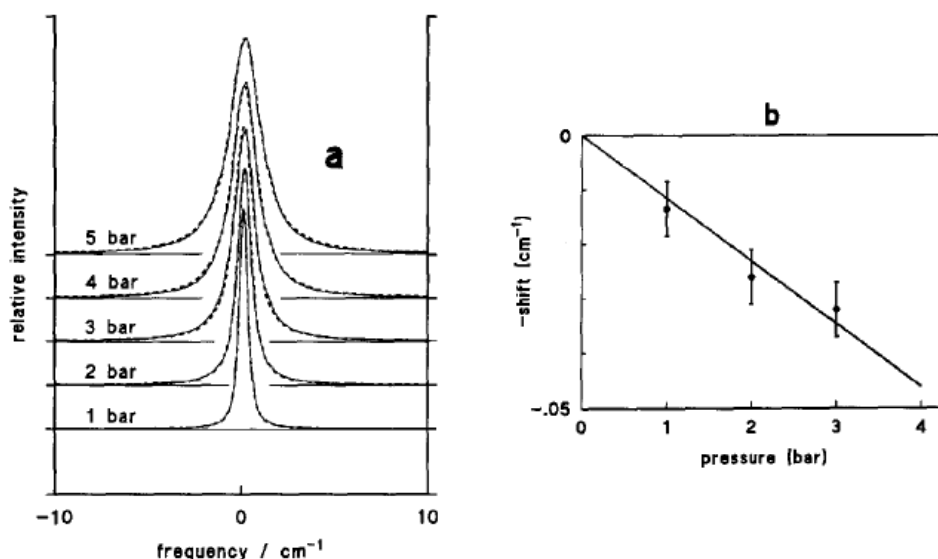


FIGURE 4.25 – (a) Profil d’une raie individuelle de NO mesuré et calculé dans le cas du mélange NO/He à 300 K. Courbe continue : déconvolution du spectre expérimental. Courbe en pointillés : fit avec un profil de Voigt. (b) décalage collisionnel mesuré de NO en fonction de la pression [232].

En 1980, Royer [244] a développé un formalisme général pour prévoir l’élargissement collisionnel

($\Delta\sigma_c$), le décalage collisionnel ($\Delta\sigma_s$) et l'asymétrie (α) pour des pressions intermédiaires. Ces relations sont les suivantes :

$$\Delta\sigma_c = 2bP = r + v \quad (4.14)$$

$$\Delta\sigma_s = dP + 0,5abP^2 \quad (4.15)$$

$$\alpha = -aP + 0,5a^2P^2 \quad (4.16)$$

avec $2b$ le coefficient d'élargissement collisionnel ($\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$), d le coefficient de décalage collisionnel ($\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) et a le terme d'asymétrie (atm^{-1}). A partir du formalisme développé par Royer [244], Vyrodov et al. [232] ont déduit de leurs mesures, les coefficients d'élargissement (b) et de décalage collisionnel (d) ainsi que le terme d'asymétrie (a). Le tableau 4.4 répertorie ces coefficients pour des collisions NO-N₂, NO-Ar et NO-He. L'asymétrie est plus forte pour des collisions avec N₂ qu'avec Ar, car les coefficients de dispersion de London sont plus grands. Di Rosa et Hanson [246] donnent $\Delta C_6=311$ u.a. et $\Delta C_6=241$ u.a. pour N₂ et Ar, respectivement.

Partenaire	2b ($\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$)	d ($\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$)	a (atm^{-1})
N ₂	0,58	-0,17	0,066
Ar	0,50	-0,15	0,057
He	0,38	0,013	0

Tableau 4.4 – Coefficients d'élargissement et de décalage collisionnel, et asymétrie déterminés pour NO par Vyrodov et al. [232] à 300 K.

D'après cette étude, le profil de Lindholm est adapté pour simuler les profils des raies de rotation de NO (A(0)-X(0)) pour des pressions comprises entre 1 et 4 bar. Ce profil est donc adopté pour notre cas de modélisation des profils collisionnels des raies de rotation de CO (B(0)-X(0)).

4.2.4 Adaptation du profil de Lindholm à CO

Raie Q individuelle

Le profil de Lindholm étant restreint aux interactions de type Van der Waals, il ne peut pas être utilisé dans le cas de collisions avec des molécules polaires comme H₂O. Seules les collisions CO-N₂, CO-O₂, CO-CO₂ et CO-CO sont donc concernées dans cette étude par la théorie de Lindholm. Pour des interactions avec des molécules fortement polaires, il est nécessaire d'avoir recours à un autre profil plus général permettant de considérer différents types d'interactions intermoléculaires, par exemple pour des collisions CO-H₂O. Le profil développé par Anderson en 1952 [235] prend en compte les interactions dipôle-dipôle ($1/r^3$). Les profils de Lindholm et d'Anderson sont comparés dans l'article de Ch'en et Takeo [239] dans le cas particulier de forces de dispersion de London. Un résultat similaire est obtenu dans l'aile rouge et dans la partie centrale de la raie pour les deux profils. La seule différence notable est dans la prédiction du comportement de l'aile violette. En effet, la théorie d'Anderson [235] prédit une dépendance en fréquence de l'aile violette en $1/\nu^{7/3}$ alors que la théorie de Lindholm [234] prédit une dépendance en $1/\nu^{7/2}$.

Pour notre étude spectroscopique de CO, nous avons développé un algorithme à partir des expressions (4.5), (4.6) et (4.4). Pour le calcul du profil spectral, les paramètres d'entrée sont les coefficients de dispersion de London (C_6) de l'état fondamental ($X^1\Sigma^+$) et de l'état électronique excité ($B^1\Sigma^+$). Ils sont donnés pour les molécules NO et CO pour des partenaires de collision N₂, O₂ en plus de CO-CO et NO-NO dans le tableau 4.5. On constate que :

- les valeurs des coefficients C_6 sont plus élevées pour les états électroniques excités en raison du dipôle qui est plus grand. Rappelons ici que $\mu_X=0,1$ Debye et $\mu_B=1,85$ Debye pour CO et $\mu_X=0,15$ Debye et $\mu_A=0,35$ Debye pour NO ;

- les coefficients C_6 de CO sont supérieurs à ceux de NO, en conséquence les profils de raies de CO montreront une plus forte asymétrie.

Le coefficient $C_6(X)$ peut être négligé dans le calcul du terme l (cf. équation (4.8)), car il est environ 8 fois inférieur au coefficient $C_6(B)$, soit $l \approx C_6^{3/5}$. De plus, comme les mesures dans la cellule HT/HP sont effectuées dans 78,4 % de N_2 , nous considérons uniquement la valeur de C_6 pour des collisions CO- N_2 , soit $C_6=651,1$ u.a.

	NO $C_6(X)$ [246]	NO $C_6(A)$ [246]	CO $C_6(X)$ [213]	CO $C_6(B)$
CO			$88,4 \pm 9,7$	589,9
NO	72	347		
N_2	73	383	$80,7 \pm 6,9$	651,1
O_2	62	347	$62,8 \pm 3,3$	

Tableau 4.5 – Coefficients de dispersion de London C_6 mesurés des molécules CO et NO donnés en u.a. Avec $1 \text{ u.a.} = E_H a_0^6$, E_H l'énergie d'Hartree ($4,36 \times 10^{-18}$ J) et a_0 le rayon de Bohr ($5,29 \times 10^{-11}$ m), soit $1 \text{ u.a.} = 9,55 \times 10^{-80} \text{ J.m}^6$.

La figure 4.26 compare les profils purement collisionnels (sans élargissement Doppler) de Lorentz et de Lindholm calculés pour la raie Q(7) de CO pour des pressions de 1 et 3 bar à 300 K. La position du maximum du profil de Lorentz tient compte du décalage collisionnel que nous avons précédemment déduit de nos mesures (cf. figure 4.17) : $-\Delta\sigma_S = 0,218 \times P + 0,0158 \times P^2$. On observe un élargissement prononcé de l'aile rouge et un rétrécissement de l'aile violette avec le profil de Lindholm (mis en évidence à 1 bar sur la figure 4.26(b)). L'écart dans l'aile violette à 86920 cm^{-1} (pointillés) est de 2 % à 1 bar et de 7,4 % à 3 bar. L'écart dans l'aile rouge à $86912,5 \text{ cm}^{-1}$ (pointillés) est de 1 % à 1 bar et de 3,8 % à 3 bar. Le décalage collisionnel est bien pris en compte dans le profil de Lindholm, car la position du maximum coïncide avec celle du pic du profil de Lorentz.

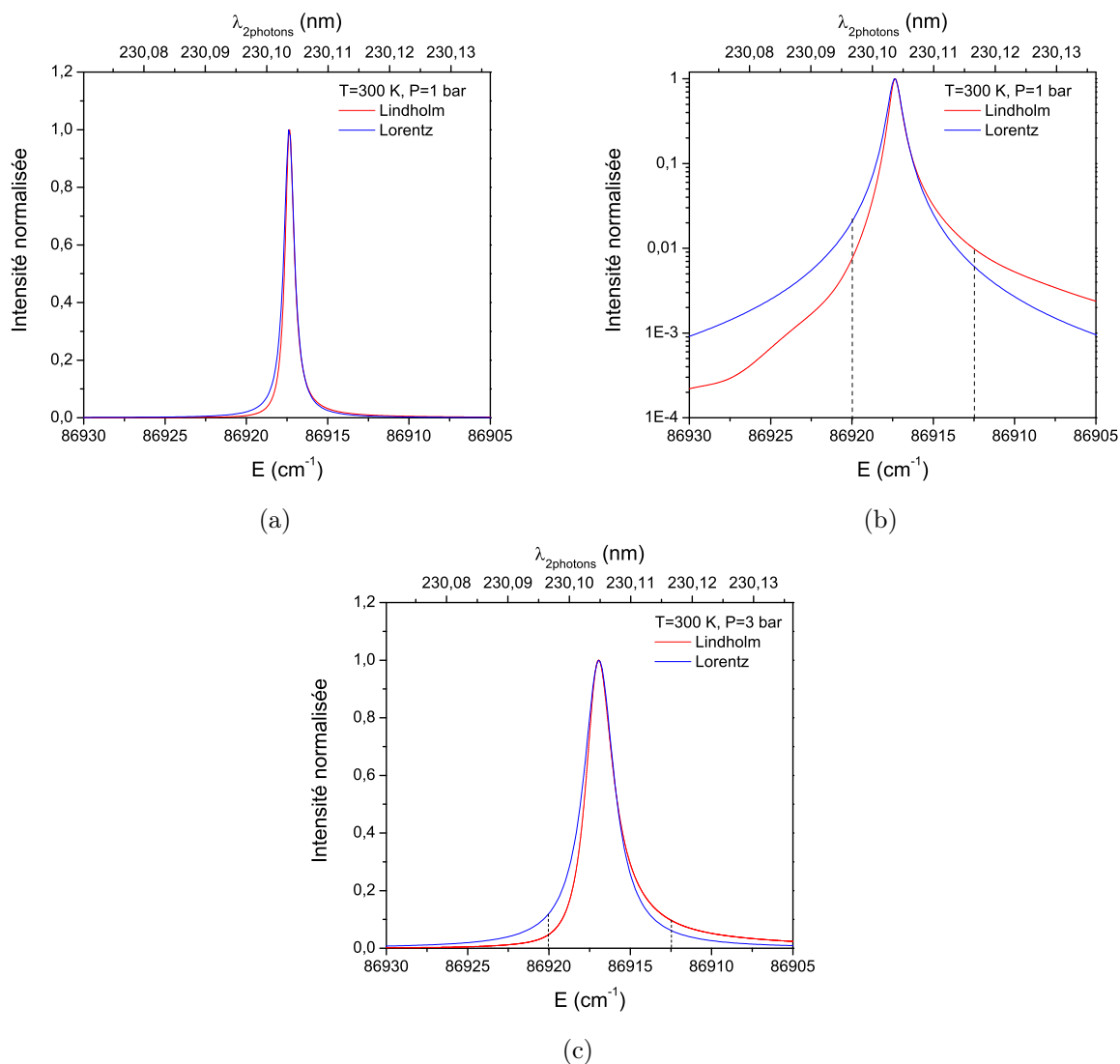


FIGURE 4.26 – Comparaison des profils de Lorentz et de Lindholm de la raie individuelle Q(7) de CO simulés à 300 K, 1 bar en échelle linéaire (a), en échelle logarithmique (b) et à 3 bar (c).

La figure 4.27 présente la variation avec la pression de l'élargissement collisionnel calculé avec le profil de Lindholm à 300 K. Une dépendance polynomiale d'ordre 2 de l'élargissement collisionnel est obtenue à partir du profil de Lindholm : $0,607P + 0,023P^2$. De 1 à 5 bar, la courbe est en accord avec celle donnée par Di Rosa et Farrow [142] (écart égal à 6 %). A partir de 5 bar, la variation avec la pression s'écarte avec des largeurs collisionnelles calculées de 7 à 18 % plus fortes que celles extrapolées à partir des données de Di Rosa et Farrow [142].

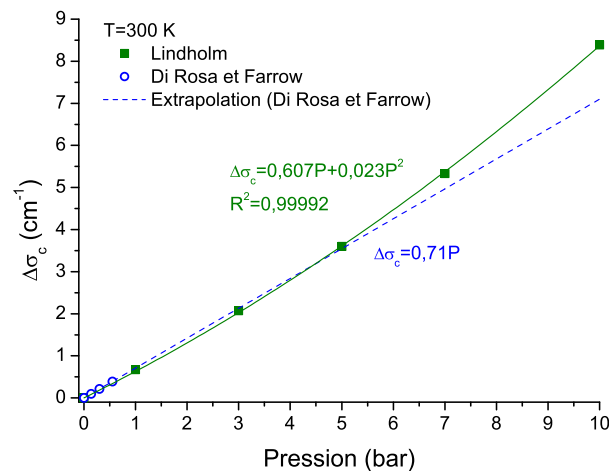


FIGURE 4.27 – Variation avec la pression de l’élargissement collisionnel de CO ($\Delta\sigma_C$) mesuré et simulé (Lindholm) à 300 K. Comparaison avec la courbe linéaire extrapolée jusqu’à 10 bar à partir des données de Di Rosa et Farrow [142]. R^2 est le coefficient de détermination.

La dépendance avec la pression du décalage collisionnel simulé à partir du profil de Lindholm à 300 K est présenté sur la figure 4.28. Ce décalage spectral est comparé d’une part à nos mesures du décalage de la branche Q totale en fonction de la pression en pointant le pic de la branche, et d’autre part aux valeurs extrapolées à hautes pressions à partir des données de Di Rosa et Farrow [142]. Les décalages que nous mesurons sur nos spectres sont en très bon accord avec ceux que nous calculons (Lindholm). Notons que l’on compare ici le comportement sur un ensemble de raies (mesures) à celui d’une raie individuelle (calculs). La dépendance calculée confirme la déviation du régime de pression linéaire à partir de 1 bar (déviations de la courbe déduite des données de Di Rosa et Farrow [142]). Le décalage collisionnel calculé (Lindholm) varie avec la pression comme : $0,24P + 0,013P^2$, ce qui est compatible avec la courbe mesurée où la dépendance s’exprime comme $0,218P + 0,0158P^2$ (cf. figure 4.17).

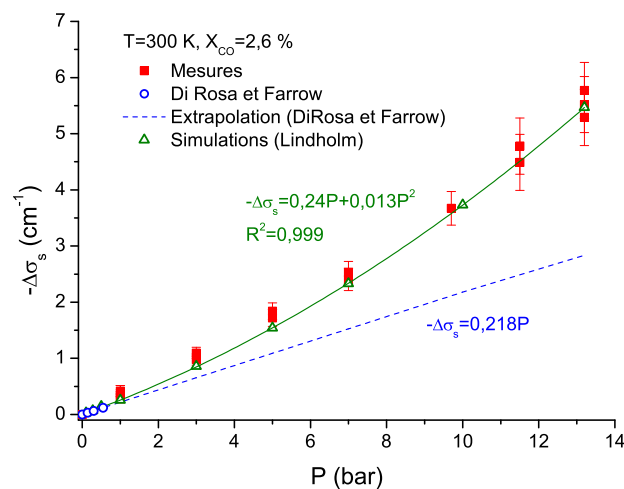
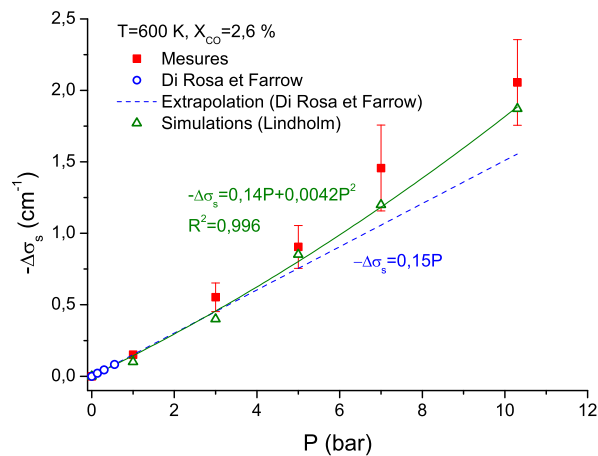
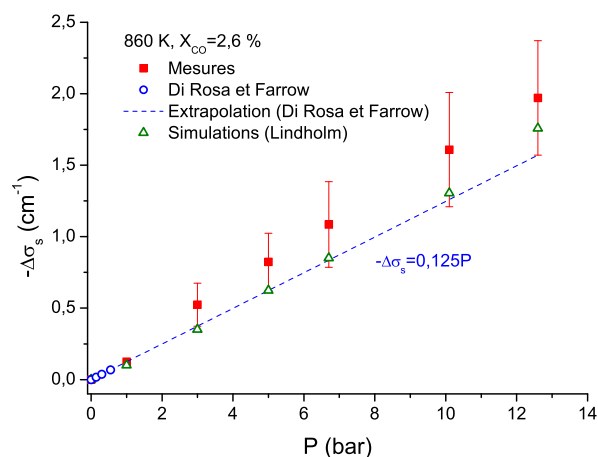


FIGURE 4.28 – Variation avec la pression du décalage collisionnel ($\Delta\sigma_S$) de CO mesuré et simulé (Lindholm) à 300 K. Comparaison avec la courbe linéaire extrapolée jusqu’à 10 bar à partir des données de Di Rosa et Farrow [142]. R^2 le coefficient de détermination.

La figure 4.29 compare les décalages collisionnels mesurés et simulés à 600 K (figure 4.29(a)) et à 860 K (figure 4.29(b)). A 600 K, nos mesures sont bien reproduites par les calculs (Lindholm) jusqu'à 10 bar si l'on tient compte des plus grandes incertitudes sur les mesures à 7 et 10 bar. La dépendance du décalage collisionnel simulé varie comme : $0,14P+0,0042P^2$ et s'écarte de la courbe extrapolée à partir des données de Di Rosa à partir de 3 bar. A 860 K, la dépendance du décalage devient linéaire avec la pression de 1 à 10 bar. Nos valeurs calculées (Lindholm) sont équivalentes à celles extrapolées à partir des données de Di Rosa et Farrow [142]. On constate ainsi qu'avec l'augmentation de la température, la dépendance du décalage avec la pression tend vers une évolution linéarité, ce qui s'explique par la diminution du décalage avec l'augmentation de la température. Nous remarquons sur la figure 4.29(b) que les valeurs calculées sont systématiquement inférieures aux mesures. Au paragraphe 4.1.2, nous avons montré que l'augmentation de la température entraîne un décalage du pic de la branche Q. De plus, de 300 à 860 K, l'élargissement des raies par effet Doppler augmente de 0,14 à 0,25 cm^{-1} . Les écarts entre les valeurs mesurées et calculées sont attribués au fait que nous mesurons le décalage collisionnel sur la branche Q totale et que les effets de la température (effet Doppler) sont bien pris en compte dans les mesures, alors qu'ils sont omis dans le décalage calculé qui est purement collisionnel.



(a)



(b)

FIGURE 4.29 – Variation avec la pression du décalage collisionnel ($\Delta\sigma_S$) mesuré et simulé (Lindholm) de CO à 600 K (a) et 860 K (b).

La figure 4.30 met en évidence l'asymétrie du profil spectral d'une raie de CO simulé pour une fraction molaire de 2,6 % de CO dilué dans N₂ à 300 K et 10 bar. Un décalage du maximum de la raie de $-3,73 \text{ cm}^{-1}$ est calculé (par rapport à la position de référence, σ_0). Les largeurs à mi-hauteur, r et v sont respectivement de $5,51$ et $2,87 \text{ cm}^{-1}$. L'asymétrie α vaut $0,92$. En comparaison, l'asymétrie de la molécule NO pour des collisions avec N₂ est de $0,66$ à 10 bar soit 30 % plus faible que celle de la molécule CO. On remarque que l'aile rouge ne converge pas vers zéro (à encore 40 cm^{-1} de la position du maximum), ce qui conduit à une anomalie sur les spectres simulés. La figure 4.31 présente le calcul de la variation de l'asymétrie avec la pression. L'asymétrie augmente linéairement avec la pression comme $0,093P$.

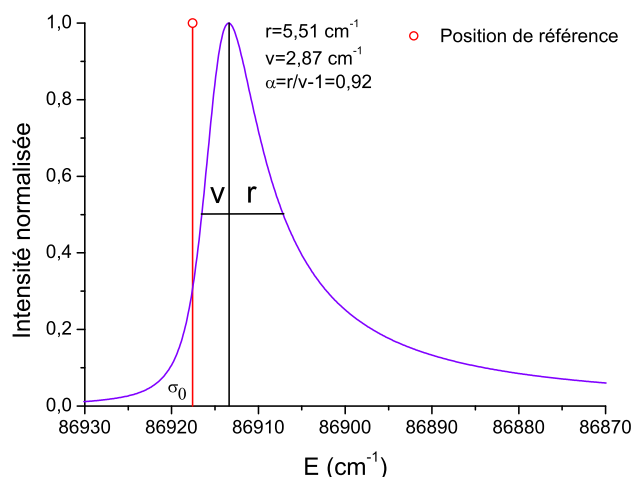


FIGURE 4.30 – Profil spectral de la raie individuelle Q(7) de CO calculé à 10 bar et 300 K en considérant le profil de Lindholm. Raie Q(7) avec $\sigma_0 = 86917,58 \text{ cm}^{-1}$.

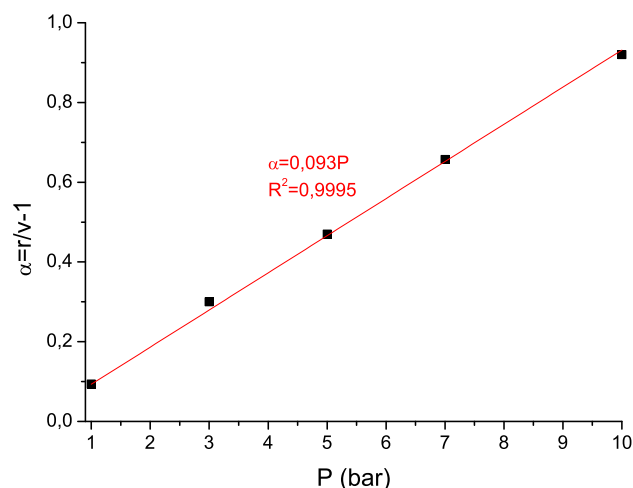


FIGURE 4.31 – Variation de l'asymétrie (α) avec la pression de la raie Q(7) de CO simulée à 300 K. R^2 le coefficient de détermination.

A partir des décalages collisionnels mesurés à 300, 600 et 860 K et à 1 bar, et de l'expression 4.15, nous en avons déduit la dépendance du terme d'asymétrie a (en bar^{-1}) avec la température (cf. figure 4.32). Entre 300 et 860 K, le terme d'asymétrie décroît d'un facteur 2,25. Cette diminution est à

attribuer à l'augmentation de la vitesse relative des molécules et à la diminution de la densité avec la température. Le meilleur ajustement des données expérimentales est obtenu pour : $a=0,088(300/T)^{0,794}$ alors que la dépendance théorique varie comme $(300/T)^{1,3}$. L'écart entre l'expérience et la théorie provient certainement du fait que l'asymétrie est déduite du décalage collisionnel mesuré sur un ensemble de raies et non sur une raie individuelle. Toutefois, le terme d'asymétrie prédit par la simulation ($a=0,093$) est en assez bon accord avec l'expérience ($a=0,088$) à 300 K.

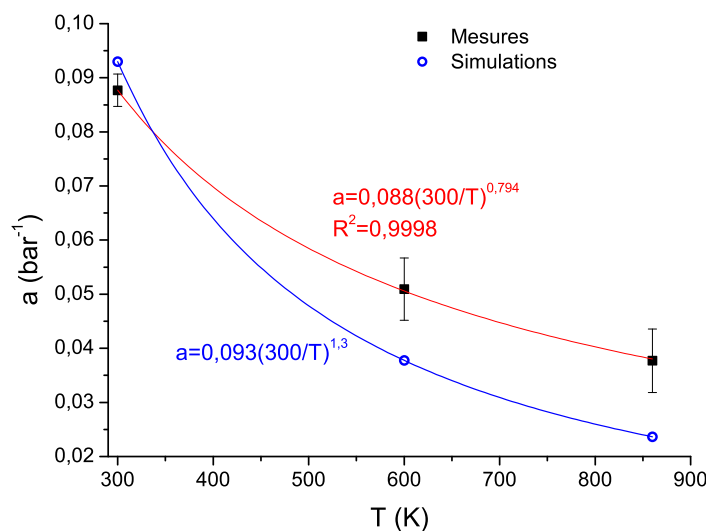


FIGURE 4.32 – Evolution du terme d'asymétrie (a) de CO avec la température. R^2 est le coefficient de détermination.

En conclusion, le profil de Lindholm semble adapté pour reproduire correctement l'asymétrie et le décalage collisionnel mesuré pour chaque température.

4.2.5 Branche Q totale

La figure 4.33 montre les spectres simulés pour des pressions de 1, 3, 5, 7, 9,7 et 13 bar à 300 K qui sont comparés aux spectres mesurés. La position du maximum d'intensité de la branche Q est bien reproduite par la simulation quelle que soit la pression. Les largeurs à mi-hauteur mesurées et calculées sont comparées dans le tableau 4.6. A 1 bar, la largeur à mi-hauteur est bien reproduite par la simulation avec un écart de $0,14 \text{ cm}^{-1}$. De 3 à 13,2 bar, on note des écarts plus importants attribués aux imperfections des spectres mesurés. L'aile violette est bien reproduite par la simulation quelle que soit la pression. Par contre, l'aile rouge est bien simulée de 1 à 3 bar, et commence à être nettement surestimée à partir de 7 bar (figure 4.33(d), 4.33(e) et 4.33(f)). Une surestimation de l'amplitude de l'aile rouge de 5 % à 7 bar et de 12 % à 13,2 bar est obtenue en utilisant le profil de Lindholm pour les valeurs calculées.

Pression (bar)	Expérience	Simulation	Ecart
1	3,83	3,69	0,14
3	5,26	4,86	0,4
5	6,88	6,1	0,78
7	8,52	7,83	0,69
9,7	10,69	10,17	0,52
13,2	15	14,23	0,77

Tableau 4.6 – Largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) des spectres d'excitation de CO mesurés et simulés en fonction de la pression à 300 K.

La figure 4.34 présente les spectres en pression calculés à 600 K. Les largeurs à mi-hauteur des spectres mesurés et simulés en fonction de la pression sont comparées dans le tableau 4.7. A 3 et 5 bar, les largeurs à mi-hauteur sont bien reproduites par les simulations avec des écarts de 0,09 et de 0,05 cm^{-1} , respectivement. Pour des pressions de 1, 7 et 10 bar, des écarts plus importants sont observés, dus aux défauts des spectres mesurés. A 1 bar, l'utilisation d'un profil de Lindholm n'améliore pas de manière flagrante la simulation par rapport au profil de Voigt (cf. figure 4.7(b)). Le profil de Lindholm s'avère mieux adapté pour représenter le profil de la branche dès 3 bar. L'aile violette des spectres est systématiquement bien reproduite par un profil de Lindholm. On observe une surestimation de l'amplitude de l'aile rouge à 7 et 10 bar calculée de 2,5 % à 3,5 %, respectivement par rapport aux mesures. Cette surestimation est donc moindre qu'à 300 K.

Pression (bar)	Expérience	Simulation	Ecart
1	5,96	5,61	0,35
3	6,37	6,46	-0,09
5	7,30	7,25	0,05
7	7,1	8	-0,9
10	8,9	9,3	-0,4

Tableau 4.7 – Largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) des spectres d'excitation de CO mesurés et simulés en fonction de la pression à 600 K.

La figure 4.35 et le tableau 4.8 donnent les résultats à 860 K. Les largeurs calculées sont proches de celles mesurées si on prend en compte les imperfections des spectres mesurés. A 1 bar, les profils de Voigt et de Lindholm sont équivalents (cf. figure 4.7(c)). Le résidu est important ($\approx 12\%$) pour une énergie de 86918 cm^{-1} en raison de l'absorption par l'ion CO^+ (cf. paragraphe 4.1.2). Pour des pressions supérieures à 5 bar, l'amplitude de l'aile rouge est surestimée par les simulations de 2 % de l'intensité maximale à 7 bar et de 4 % à 12,6 bar.

Pression (bar)	Expérience	Simulation	Ecart
1	6,88	7,3	-0,42
3	8,27	8,07	0,21
5	8,51	8,75	-0,24
7	8,81	9,43	-0,6
10	10,36	10,46	-0,1
12,6	10,45	11,22	-0,77

Tableau 4.8 – Largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) des spectres d'excitation de CO mesurés et simulés en fonction de la pression à 860 K.

Malgré le fait que la valeur des coefficients C_6 pour CO (états X et B) est incertaine, le profil de Lindholm s'avère assez bien adapté pour simuler les spectres d'excitation pour des températures comprises entre 300 et 860 K jusqu'à 5 bar. Au delà, le profil de Lindholm prédit systématiquement une asymétrie dans l'aile rouge plus importante que la mesure pour des pressions supérieures à 5 bar. Le désaccord sur l'asymétrie est plus marqué à basse température. A températures plus élevées, le profil de Lindholm s'accorde mieux avec le profil mesuré car l'élargissement collisionnel diminue avec la température comme $(1/T)^{0,7}$. Nous avons donc réalisé une étude de sensibilité sur la valeur des coefficients C_6 pour caractériser l'effet sur le profil spectral. La figure 4.36 présente les spectres calculés pour $0,9 \times \Delta C_6$ (figure 4.36), ΔC_6 (figure 4.36) et $1,2 \times \Delta C_6$ (figure 4.36) avec $\Delta C_6 = 6,5 \times 10^{-65} \text{J.cm}^{-6}$. Quelle que soit la valeur de ΔC_6 , l'aile violette est bien reproduite. Pour $0,9 \times \Delta C_6$, l'aile rouge est sous-estimée au-dessus de 20 % de l'intensité maximale par le calcul, alors que pour $1,2 \times \Delta C_6$ l'aile rouge est systématiquement sur-estimée. La valeur initiale de ΔC_6 permet une meilleure représentation de l'aile rouge du spectre au-dessous de 20 % de l'intensité maximale.

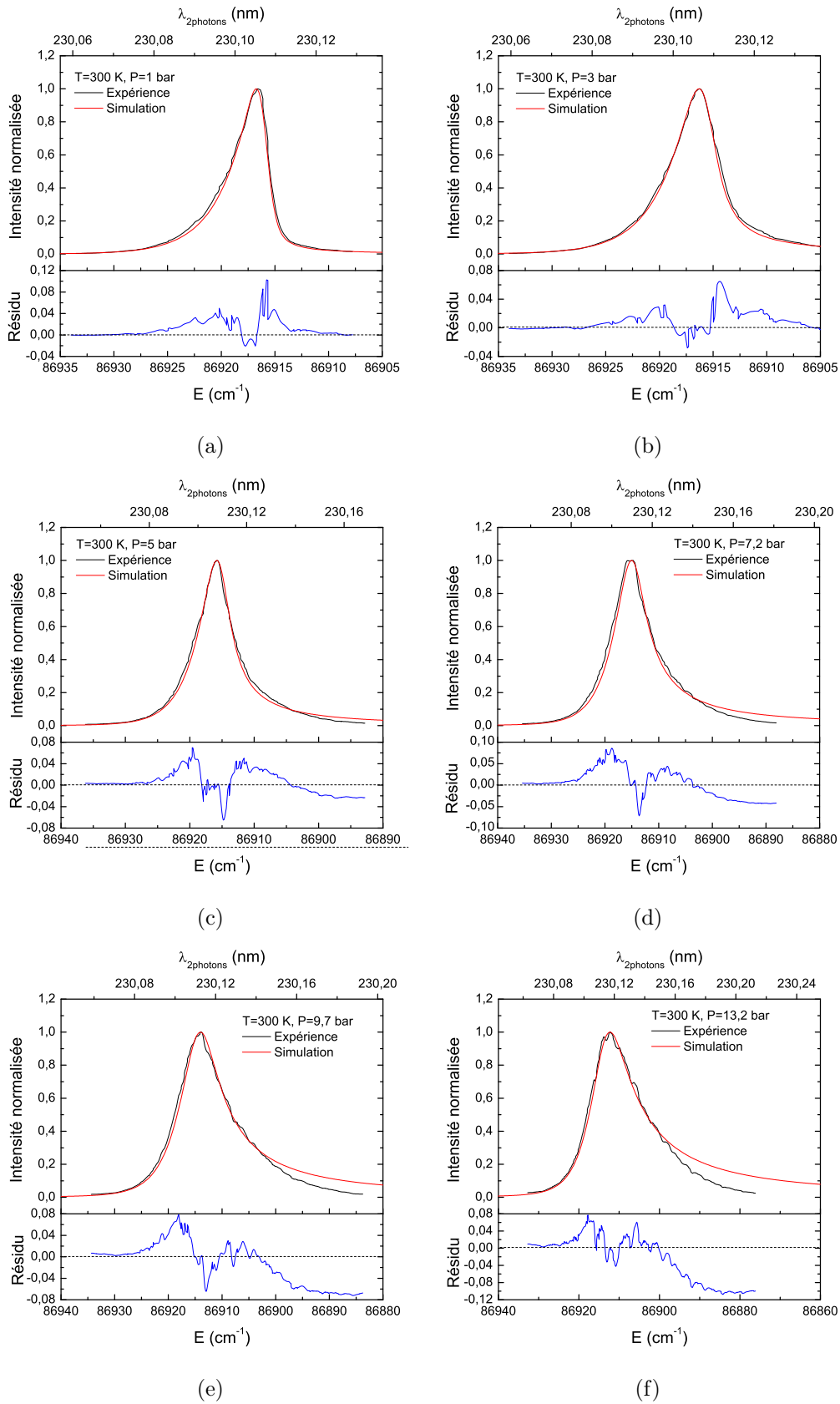


FIGURE 4.33 – Calculs des spectres d'excitation de CO à 1 bar (a), 3 bar (b), 5 bar (c), 7 bar (d), 9,7 bar (e) et 13,2 bar (f). $T=300$ K. La fraction molaire de CO est de 2,6 % dilué dans de l'air sec. $I_L=0,1$ GW.cm⁻², détection avec le filtre Semrock. Comparaison avec les spectres mesurés. L'écart entre la mesure et le calcul (résidu) est présenté en dessous des spectres.

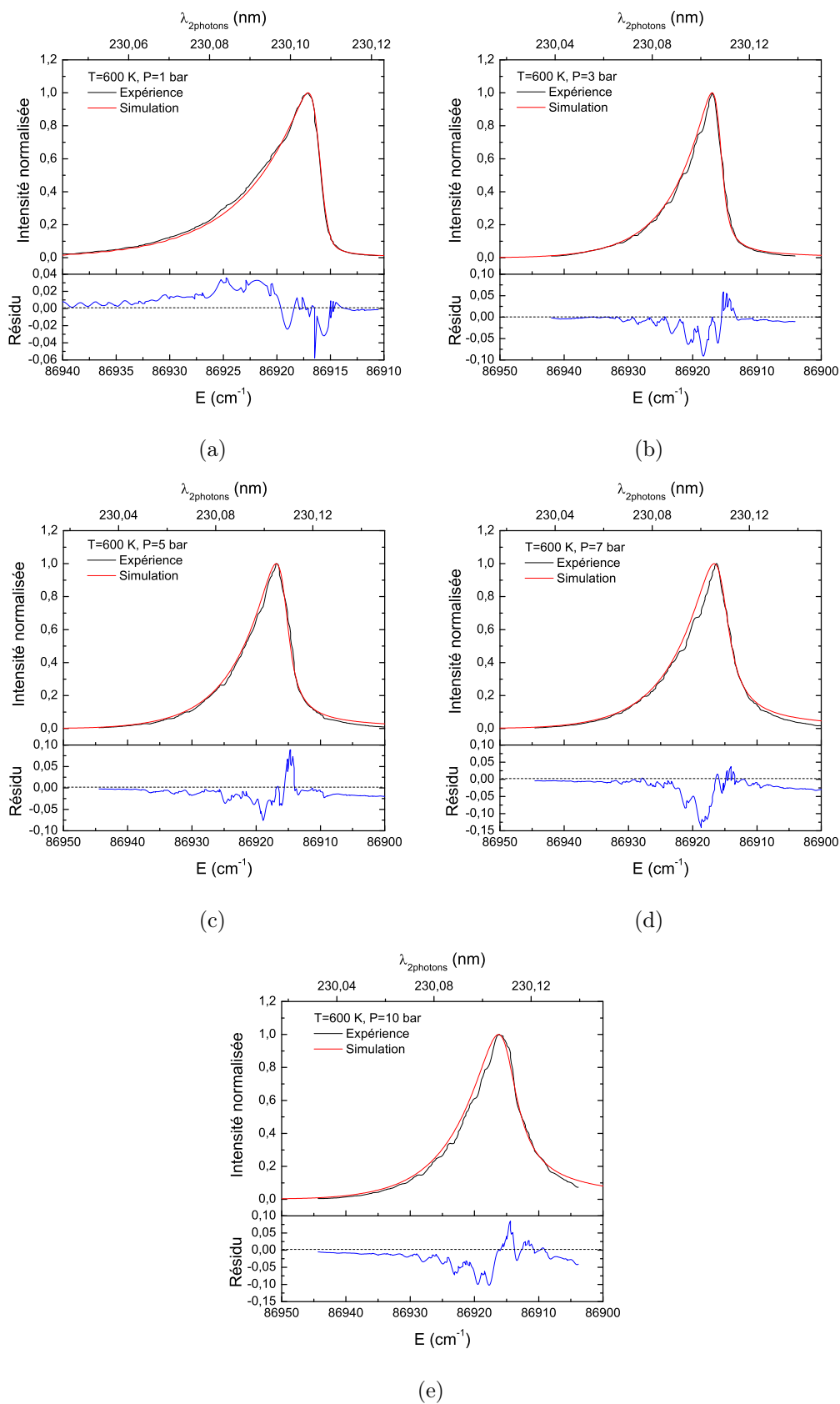


FIGURE 4.34 – Calculs des spectres d'excitation de CO à 1 bar (a), 3 bar (b), 5 bar (c), 7 bar (d), 10 bar (e). $T=600 \text{ K}$. Mêmes conditions que la figure 4.33. Comparaison avec les spectres mesurés.

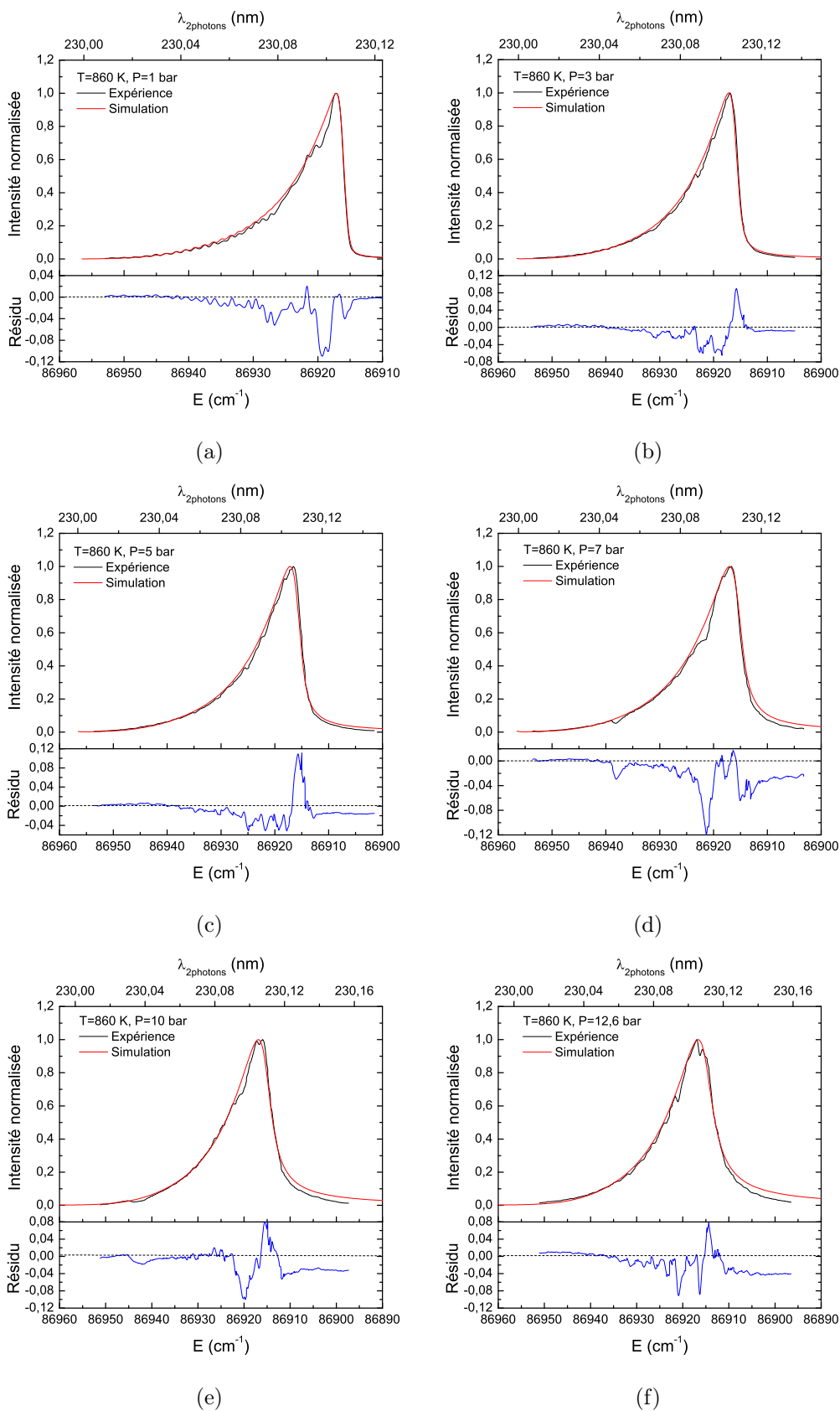


FIGURE 4.35 – Calculs des spectres d'excitation de CO à 1 bar (a), 3 bar (b), 5 bar (c), 7 bar (d), 10 bar (e) et 12,6 bar (f). $T=860$ K. Mêmes conditions que la figure 4.33. Comparaison avec les spectres mesurés.

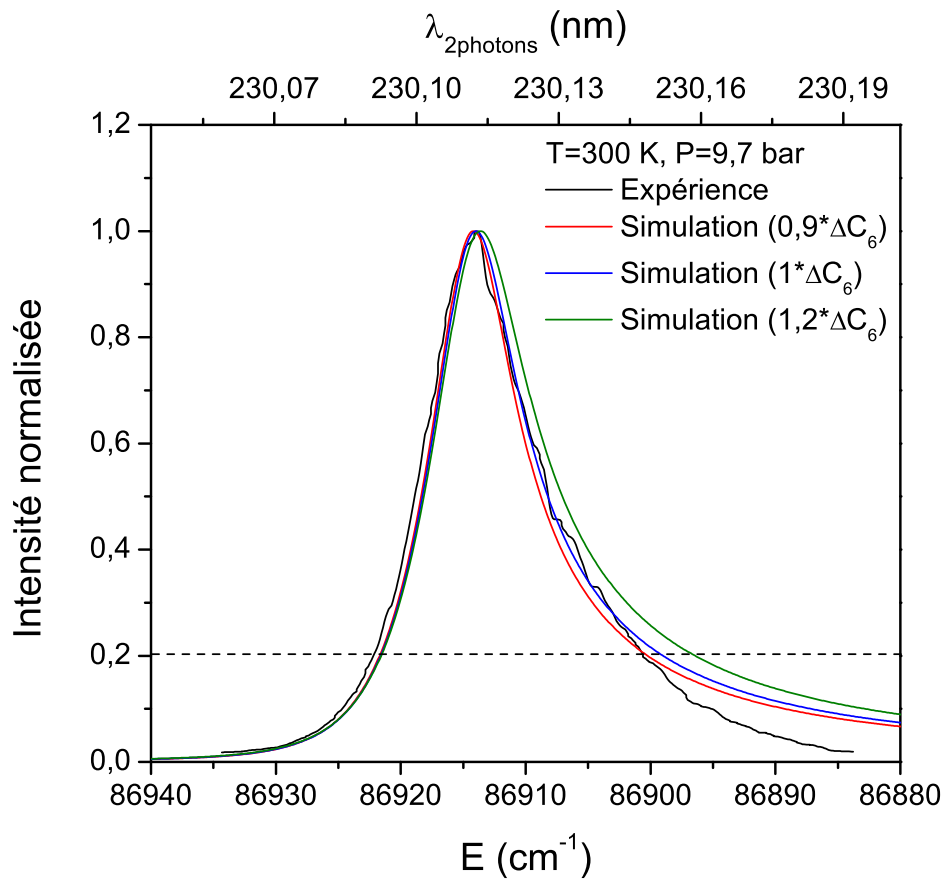


FIGURE 4.36 – Profils spectraux de la branche Q de CO calculés pour différentes valeurs de ΔC_6 à 10 bar et 300 K comparés au profil mesuré.

4.2.6 Discussion

L'étude des spectres d'excitation à hautes pressions nous a permis de mettre en évidence :

- l'asymétrie du spectre ;
- un décalage spectral collisionnel variant comme $aP + bP^2$.

L'utilisation du profil de Lindholm nous a permis de reproduire fidèlement l'aile violette du spectre et le décalage spectral induit par les collisions. Nous avons également observé que l'augmentation de la température entraîne une diminution de l'asymétrie du profil et que la contribution en P^2 au décalage collisionnel devient de plus en plus faible. Le profil de Lindholm est donc valable pour des pressions jusqu'à 5 bar et jusqu'à 860 K, la température limite de nos mesures en cellule.

Pour des températures de flamme, nous n'avons pas réalisé d'études expérimentales en fonction de la pression car notre brûleur fonctionne uniquement à 1 bar. Nous présentons une étude de Vyrodov et al. [78] sur NO dédiée à la mesure de température et de concentration dans une flamme de prémélange méthane/air, pour des pressions comprises entre 1 et 40 bar. La flamme est dopée en NO (450 ppm) pour obtenir un signal suffisant. Un exemple des spectres mesuré et calculé par Vyrodov et al. [78] est montré sur la figure 4.37. Ce spectre est composé des branches Q_{11} , Q_{22} , R_{11} , R_{22} , P_{11} , P_{22} et R_{21} de la bande vibronique $A(v'=0)-X(v''=0)$. Vyrodov et al. [78] ont réalisé des simulations avec les profils de Voigt et de Lindholm. Le profil de Voigt s'avère satisfaisant pour reproduire le profil spectral mesuré en flamme dans la gamme de pression de 1 à 27 bar. Vyrodov et al. [78] mentionnent que les profils de Voigt et de Lindholm sont similaires jusqu'à une pression de 30 bar dans la flamme, sans toutefois présenter la comparaison des deux types de profil. La comparaison du calcul avec la mesure permet de déduire une température de flamme de 2060 K.

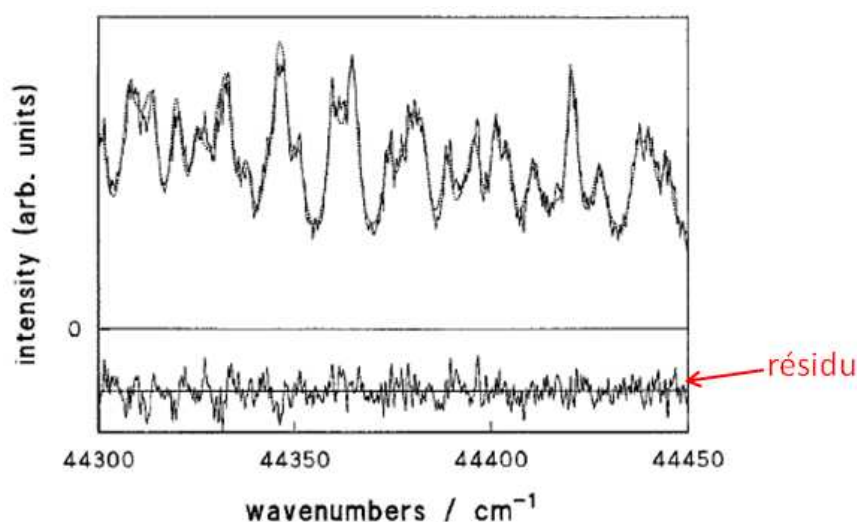


FIGURE 4.37 – Spectres d'excitation de NO ($A(v'=0)-X(v''=0)$) dans une flamme méthane/air dopée en NO (450 ppm), pour une richesse de 1,1 et une pression de 27 bar [78]. La température estimée est de 2060 K. Courbe continue : spectre mesuré. Courbes en pointillés : spectre calculé. $\Delta\sigma_L=0,14 \text{ cm}^{-1}$.

Par analogie avec NO, nous pouvons supputer que le profil de Voigt est adéquat pour représenter le profil spectral de CO dans des conditions de flamme à haute pression. Cependant les interactions responsables des collisions entre CO et ses partenaires de collision (CO et N_2) sont environ 1,7 fois plus importantes que pour NO, ce qui conduit à un élargissement, un décalage collisionnel et une asymétrie environ 30 % supérieurs à ceux de NO. On peut donc supposer qu'aux températures de flammes, le domaine de validité en pression du profil de Voigt est restreint de 30 %, soit une gamme de pression de 1 à 18 bar.

La figure 4.38 compare les profils de Lorentz et de Lindholm simulés pour une température de 2000 K à 10 bar (figure 4.38(a)), 15 bar (figure 4.38(b)), 20 bar (figure 4.38(c)) et 25 bar (figure 4.38(d)). Le profil de Lorentz est simulé à partir des coefficients d'élargissement et de décalage collisionnel issus de Di Rosa et Farrow [142]. Quelle que soit la pression, on obtient un désaccord de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ sur la position des maxima. Les largeurs à mi-hauteur des profils de Lorentz et de Lindholm sont en très bon accord quelle que soit la pression de 10 à 25 bar. Elles sont respectivement de $1,79 \text{ cm}^{-1}$ et $1,78 \text{ cm}^{-1}$ à 10 bar. L'asymétrie du profil de Lindholm est de 0,082, ce qui correspond à la valeur mesurée à 300 K et 1 bar (cf. figure 4.32). Cette asymétrie conduit à un écart dans l'aile rouge de 1 % de l'intensité maximale de la raie entre les deux profils. On peut donc supposer que le profil de Voigt est parfaitement adapté pour représenter la forme de la branche Q à 2000 K et 10 bar. A 15 bar, la largeur des raies simulées avec les profils de Lorentz et de Lindholm est de $2,68 \text{ cm}^{-1}$. L'asymétrie est de 0,118, cette valeur reste relativement faible. A 20 bar, les largeurs sont de $3,58 \text{ cm}^{-1}$ (Lorentz) et de $3,56 \text{ cm}^{-1}$ (Lindholm). A cette pression l'asymétrie devient relativement importante, égale à 0,164. A 25 bar, un bon accord est obtenu sur les largeurs, avec $4,47 \text{ cm}^{-1}$ (Lorentz) et $4,51 \text{ cm}^{-1}$ (Lindholm), respectivement. Cependant, l'asymétrie de la raie devient importante, elle est de 0,21 (cf. figure 4.31). L'asymétrie conduit à un écart dans l'aile rouge au maximum de 10 % de l'intensité maximale de la raie entre les deux profils. Ces calculs suggèrent que le profil de Lorentz (et donc de Voigt) est adapté pour simuler le spectre d'excitation de CO pour des pressions comprises entre 1 et 20 bar à 2000 K.

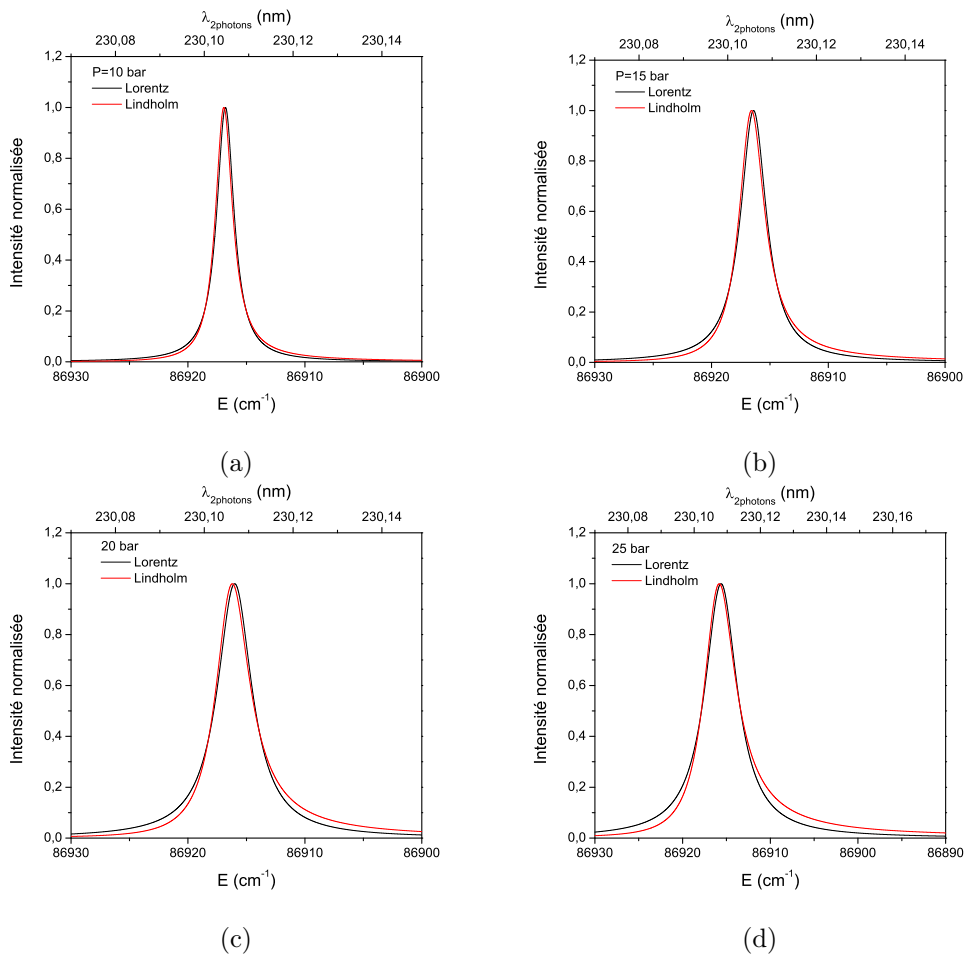


FIGURE 4.38 – Comparaison des profils de Lorentz et de Lindholm de la raie Q(7) de CO à 2000 K, 10 bar (a), 15 bar (b), 20 bar (c) et 25 bar (d).

Nous allons maintenant déterminer si le décalage collisionnel varie de manière quadratique avec la pression pour une température de flamme de 2000 K, à partir :

- des coefficients d'élargissement et de décalage collisionnel fournis au chapitre 2 (cf. paragraphe 2.2.3);
- de la variation de l'asymétrie avec la température (cf. paragraphe 4.2.4);
- et de l'expression du décalage collisionnel donné par Royer [244].

On peut estimer la valeur du décalage collisionnel des raies de rotation pour une température de flamme de 2000 K. On trouve un décalage collisionnel de $-\Delta\sigma_s = 0,08P + 0,0008P^2$. Sachant que la largeur de raie du laser est de $0,8 \text{ cm}^{-1}$, le terme quadratique devient non négligeable pour une pression de 15 bar environ. On peut donc s'attendre à un décalage collisionnel variant linéairement entre 1 et 15 bar. Ceci est confirmé par Heinze [247] qui a effectué des mesures dans une flamme méthane/air prémélangée jusqu'à 8 bar. En effet, Heinze valide les coefficients d'élargissement et de décalage collisionnel mesurés par Di Rosa et Farrow [142] ainsi que le profil de Voigt de 1 à 8 bar en flamme.

Dans le cadre d'une future application dans un foyer de combustion ($T=2000 \text{ K}$, $P=5-10 \text{ bar}$), les coefficients d'élargissement et de décalage collisionnel issus de l'étude de Di Rosa et Farrow [142] et le profil de Voigt s'avèrent adaptés pour prédire le comportement du spectre d'excitation de CO avec la pression.

4.3 Conclusions

Les mesures réalisées dans la cellule à 1 bar et en flamme ont permis de valider le code de calcul sur la gamme de température 300-1750 K. En effet, la variation d'amplitude et la forme des spectres sont bien reproduites par la simulation. Les coefficients d'élargissement et de décalage collisionnel mesurés par Di Rosa et Farrow [142] entre 295 et 1010 K sont bien adaptés pour reproduire la structure de rotation (amplitude, position et largeur) observée à 860 K et 1750 K pour une pression de 1 bar. A partir du code de calcul, nous avons déterminé la température d'une flamme méthane/air avec une précision de $\pm 50 \text{ K}$.

L'étude en pression nous a permis de mettre en évidence l'asymétrie des spectres d'excitation et un décalage collisionnel avec une dépendance en pression polynomiale d'ordre 2. Le profil de Voigt est donc inadapté pour représenter les spectres d'excitation dans des conditions expérimentales ($P > 1 \text{ bar}$) étudiées dans cette thèse. Nous avons fait l'hypothèse que les raies de rotation individuelles deviennent asymétriques pour des pressions supérieures à 1 bar. L'étude des spectres d'excitation de la transition A(0)-X(0) de NO par Vyrodov et al. [232] nous a conduit à utiliser le modèle développé par Lindholm [234] en 1945. Ce modèle permet de reproduire la position du maximum de la branche Q et l'aile violette du spectre. Le seul désaccord notable est observé dans l'aile rouge pour des pressions supérieures à 5 bar. Celui-ci diminue fortement avec la température. Le tableau 4.9 résume le domaine de validité du profil de Voigt et de Lindholm.

T (K) \ P (bar)	1	3	5	7	10	13
300	L	L	L	nd	nd	nd
600	V	L	L	L	nd	nd
860	V	L	L	L	nd	nd
1500	V	V/L	V/L	V/L	V/L	V/L
1750	V	V	V	V	V	V
2000	V	V	V	V	V	V

Tableau 4.9 – Domaine de validité des profils de Voigt (V) et de Lindholm (L) pour la modélisation des raies de CO. nd : non-défini.

DÉVELOPPEMENT DE L'IMAGERIE DE FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER APPLIQUÉE À CO (PLIF-CO)

Ce dernier chapitre est consacré au développement de l'imagerie de fluorescence induite par laser (PLIF) appliqué à CO dans une flamme laminaire méthane/air à pression atmosphérique. Une première partie est dédiée à la description de chaque élément du montage expérimental et des conditions d'acquisition des images. La deuxième partie est consacrée à la procédure de traitement des images (corrections, reconstruction de la distribution spatiale de CO). La troisième partie présente les résultats obtenus pour deux richesses très distinctes (1,16 et 2,33), et explicite les modifications pouvant être apportées pour améliorer la limite de détection de la technique PLIF-CO. Une comparaison avec quelques résultats de la littérature est également effectuée.

5.1 Dispositif expérimental

5.1.1 Montage expérimental

Le montage expérimental dédié au développement de la PLIF-CO est présenté sur la figure 5.1. Il est composé d'un système laser, d'optiques permettant de générer une nappe laser, du brûleur à flamme plate (décrit au chapitre 3) et d'une voie d'acquisition du signal de fluorescence. Chaque élément de ce montage est détaillé dans les paragraphes suivants, sauf le brûleur qui a déjà été décrit au chapitre 3.

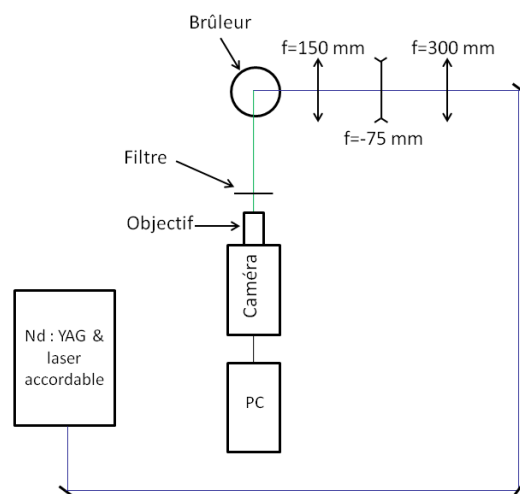


FIGURE 5.1 – Montage expérimental utilisé pour les expériences de PLIF-CO.

5.1.2 Le système laser

La mesure de concentration de CO par PLIF, nécessite des énergies laser supérieures à celles typiquement utilisées pour des molécules produites en combustion, en raison du processus d'excitation à deux photons de la molécule CO. Par exemple, environ 10 mJ à 283 nm sont suffisants pour sonder le radical OH dans une flamme à 6 bar avec une nappe laser de largeur de 60 mm (épaisseur $\approx 300 \mu\text{m}$, intensité laser de $7 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$) [31]. La détection de la molécule NO ne réclame que 4 mJ à 226 nm avec une nappe laser de dimensions $40 \times 0,4 \text{ mm}^2$ (intensité laser $1,9 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$) dans un écoulement chaud (1000 K)ensemencé avec 2500 ppm de NO à 15 bar [96]. Par comparaison, Richter et al. [133] ont réussi à cartographier la répartition spatiale de CO dans un moteur automobile avec une énergie laser de 15 mJ et une nappe de dimensions $12 \text{ mm} \times 300 \mu\text{m}$ (largeur \times épaisseur), soit une intensité laser de $50 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Rappelons ici que nous disposons en sortie de laser une énergie maximale de 1 mJ (cf. paragraphe 3.3.1), ce qui est insuffisant pour des mesures PLIF-CO. Par conséquent, une modification du système laser (décrit au chapitre 3) a été entreprise, afin d'augmenter l'énergie laser à 230,1 nm.

Rappelons que pour les expériences de spectroscopie présentées au chapitre 4, le laser Nd :YAG (YG781C, Quantel) doublé en fréquence ($\lambda=532 \text{ nm}$, $E=425 \text{ mJ}$) pompait le laser à colorant (TDL 50, Quantel) utilisant la Rhodamine 590 diluée dans de l'éthanol pour générer un faisceau laser à 587 nm ($E=60 \text{ mJ}$), qui était doublé en fréquence, puis mélangé optiquement avec le résiduel du fondamental du Nd :YAG à 1064 nm ($E\approx 100 \text{ mJ}$) afin de générer un faisceau laser à 230,1 nm. Pour les expériences PLIF-CO, le laser Nd :YAG est doublé ($\lambda=532 \text{ nm}$, $E=550 \text{ mJ}$) et triplé en fréquence ($\lambda=355 \text{ nm}$, $E=130 \text{ mJ}$). Le laser à colorant est pompé par le résiduel du laser Nd :YAG doublé en fréquence ($E=320 \text{ mJ}$). Les colorants DCM et LDS 698, dilués dans de l'éthanol, sont utilisés pour générer un faisceau laser à 654 nm dont l'énergie est de 47 mJ. L'émission à 654 nm est ensuite mélangée optiquement avec le laser Nd :YAG triplé au moyen d'un cristal mélangeur (BBO) pour obtenir la longueur d'onde désirée ($\lambda=230,1 \text{ nm}$). Enfin, le prisme Pellin-Broca en sortie du laser à colorant (permettant de séparer spatialement les différents faisceaux laser à 654, 355 et 230,1 nm), à l'origine de 30 % de pertes d'énergie, est remplacé par un miroir UV (réflexion égale à 97 % entre 224 et 232 nm pour une incidence de 45°). Cette modification nous permet d'obtenir une énergie laser égale à 10 mJ à 230,1 nm. La largeur de raie laser théorique à 230,1 nm est égale à $1,4 \text{ cm}^{-1}$, elle est imposée par la largeur spectrale du laser Nd :YAG à 355 nm. La durée de l'impulsion et la cadence du laser restent inchangées, soit 6 ns et 10 Hz, respectivement.

L'énergie laser à 230,1 nm en sortie laser est mesurée au moyen d'un mesureur de puissance (Nova 2, Ophir). Les fluctuations d'énergies tir-à-tir sont de l'ordre de $\pm 10 \%$.

On notera que ces modifications apportées au système laser impliquent qu'il ne peut plus être utilisé pour des expériences de spectroscopie LIF-CO en raison de la trop grande largeur spectrale de la raie laser à 230,1 nm. Pour illustration, la figure 5.2 représente un spectre d'excitation de CO simulé en flamme ($T=1750 \text{ K}$, $P=1 \text{ bar}$, cf. chapitre 3) avec deux largeurs de raies laser égales à $0,8$ et $1,4 \text{ cm}^{-1}$, respectivement. On constate qu'avec une largeur de raie laser de $1,4 \text{ cm}^{-1}$, la structure de rotation n'est plus visible.

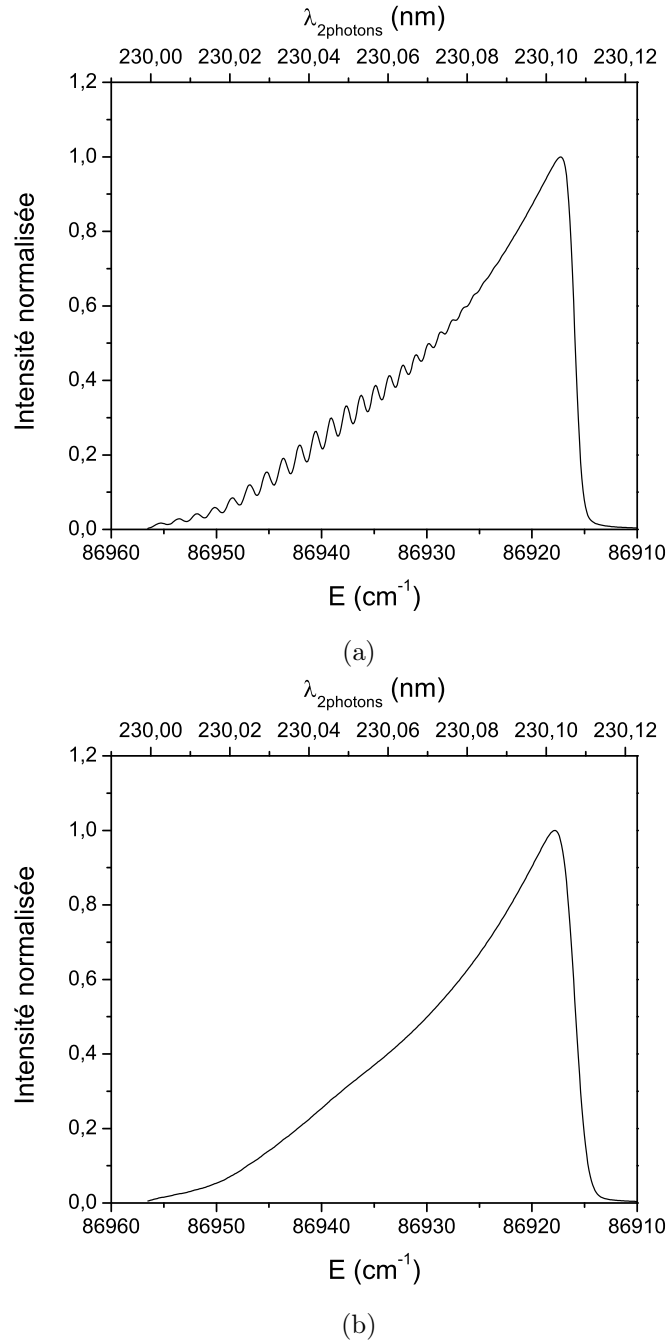


FIGURE 5.2 – Spectre d’excitation LIF-CO simulé pour $\Delta\sigma_L=0,8 \text{ cm}^{-1}$ (a) et $\Delta\sigma_L=1,4 \text{ cm}^{-1}$ (b). $T=1750 \text{ K}$, $P=1 \text{ bar}$, $N_2=78 \%$, $CO_2=8 \%$, $H_2O=10 \%$ et $CO=4 \%$. Détection avec une bande passante centrée à 485 nm ($FWHM=25 \text{ nm}$).

5.1.3 Formation de la nappe laser

Le faisceau laser est dirigé vers le brûleur au moyen de miroirs (réflexion égale à 97 % entre 224 et 232 nm pour une incidence de 45°). Le faisceau laser est transformé en nappe laser à partir d’une combinaison de lentilles cylindriques et sphérique en silice UV fondue. Deux lentilles cylindriques de focale égale à -75 et 150 mm forment un télescope qui étend le faisceau laser en une nappe de 8 mm de hauteur. Toutefois, le signal PLIF-CO n’est détectable que sur une hauteur de 4 mm car l’énergie laser est trop faible sur les bords de la nappe pour générer un signal observable. Une lentille sphérique de focale égale à 300 mm, permet de focaliser la nappe laser dont l’épaisseur est égale à $150 \mu\text{m}$ au centre

du brûleur. Avec cette lentille, la distance de Rayleigh (cf. équation 3.7) est égale à 1,48 cm, ce qui est légèrement inférieur au diamètre du poreux (20 mm). Toutes les lentilles possèdent un traitement anti-reflet dans la gamme 193-248 nm afin de minimiser les pertes d'énergie laser par réflexion sur les lentilles.

Le figure 5.3 présente le profil de la nappe laser sur 4,5 mm. Il est obtenu en injectant 2,6 % de CO dilué dans de l'air sec à l'intérieur du poreux et en mesurant la distribution spatiale de CO dans ce jet au dessus de la surface du poreux. La répartition d'énergie dans la nappe laser est très inhomogène, l'énergie est maximale au centre de la nappe et les bords de la nappe sont 2 fois moins intenses. L'inhomogénéité de la nappe est attribuée à une répartition d'énergie non homogène dans la tache laser en sortie du laser à colorant.

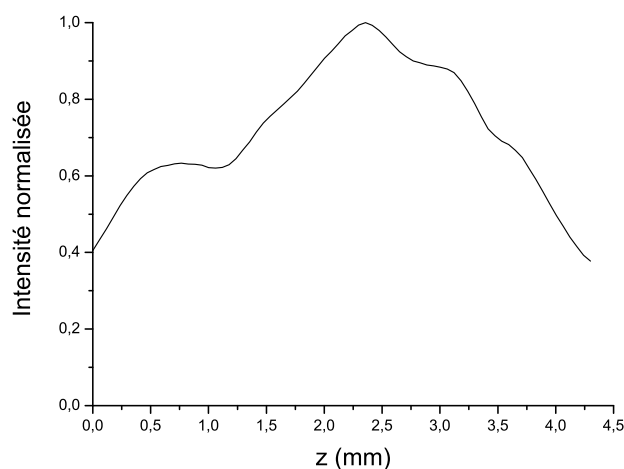


FIGURE 5.3 – Profil vertical d'énergie de la nappe laser à 230,1 nm.

5.1.4 Le système de détection de la fluorescence

Le système de détection de la fluorescence de CO pour l'imagerie est constitué d'un filtre optique, d'un objectif et d'une caméra.

Contrairement à l'étude spectroscopique (cf. chapitres 3 et 4), la mesure PLIF-CO ne nécessite pas l'utilisation d'un filtre possédant une large bande passante puisque l'on ne cherche pas à enregistrer un spectre d'excitation LIF-CO, mais la fluorescence de CO pour une longueur d'onde laser fixe. Par conséquent, la fluorescence de la bande de vibration B(0)-A(1) à 483,5 nm est sélectionnée au moyen du filtre Edmund Optics centré à 486 nm avec une bande passante de largeur à mi-hauteur égale à 10 nm et une transmission supérieure à 95 % (cf. figure 5.4). Ce filtre permet donc de s'affranchir de l'émission de la bande de Swan de C₂ (transitions (2,1) à 471,5 nm, (1,0) à 473,7 nm, (1,1) à 512,9 nm et (0,0) à 516,5 nm) pour des richesses supérieures à 1,4.

La fluorescence est détectée à 90° de l'axe de propagation de la nappe laser à l'aide d'une caméra intensifiée. La caméra utilisée est une PIMAX-2 (Roper Scientific) équipée d'un intensificateur (GEN II Rb fast-gate) et d'une matrice CCD de 1024×1024 pixels². La dimension de la matrice est de 12×12 mm². La caméra possède une porte d'intensification temporelle ajustable entre 1 ns et 26 ms et un gain pouvant varier entre 0 et 255. La dynamique de la caméra est égale à 16 bits (soit une échelle d'intensités comprises entre 0 et 65535 coups) et sa fréquence d'acquisition est de 3 Hz.

La figure 5.5 présente le rendement quantique de la caméra ICCD. Sa gamme d'efficacité s'étend entre

200 et 900 nm avec un maximum de 14,5 % à 440 nm. Le rendement quantique de la caméra à 483,5 nm est égal à 12 %. La caméra est refroidie par effet Peltier à -18°C pour diminuer les bruits d'origine électronique. Le bruit de la caméra est de 4-5 coups/pixel. La caméra est reliée à un ordinateur pour permettre l'acquisition des images via le logiciel Winview (Roper Scientific).

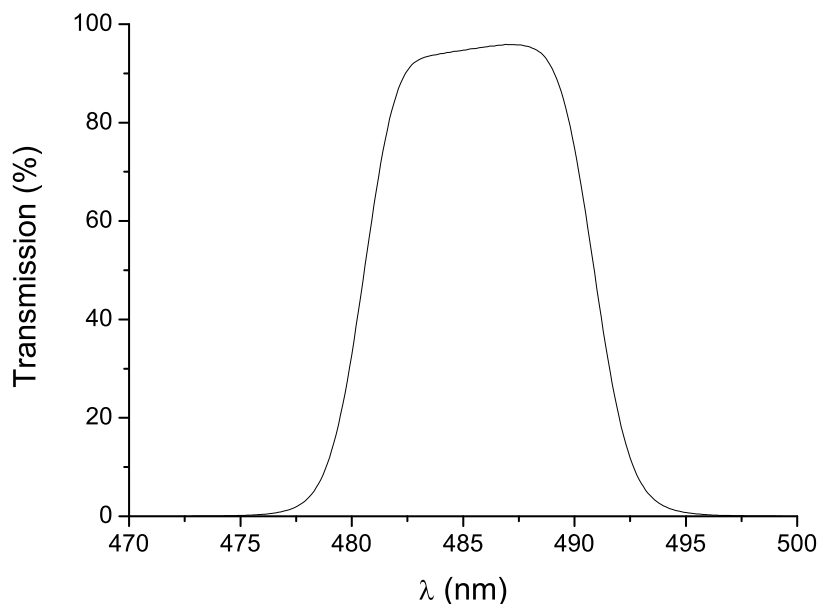


FIGURE 5.4 – Transmission du filtre Edmund (centré à 486 nm, $\text{FWHM}=10$ nm) utilisé pour sélectionner la fluorescence de CO (transition B(0)-A(1)) lors des expériences d'imagerie PLIF-CO.

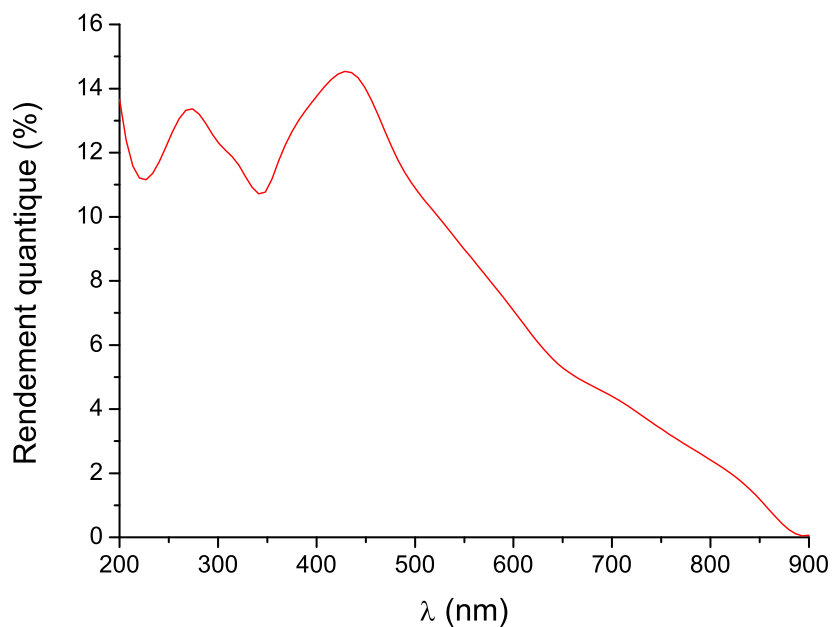


FIGURE 5.5 – Rendement quantique de la matrice CCD de la caméra PI-MAX2.

L'objectif (UV Nikor) monté sur la caméra possède une focale égale à 105 mm et une ouverture de $f/4,5$. Le champ d'observation est égal à $50 \times 50 \text{ mm}^2$, soit une résolution de $48,8 \text{ } \mu\text{m}/\text{pixel}$. La courbe de transmission de l'objectif est illustrée sur la figure 5.6. Sa gamme de transmission s'étend entre 200 et 600 nm avec un maximum égal à 75 % atteint pour une longueur d'onde de 350 nm. A 483,5 nm, la transmission de l'objectif est de 70 %. Le rendement global du système de détection de la fluorescence (caméra+objectif+filtre) est donc égal à 8 % à 483 nm (bande B(0)-A(1) de CO).

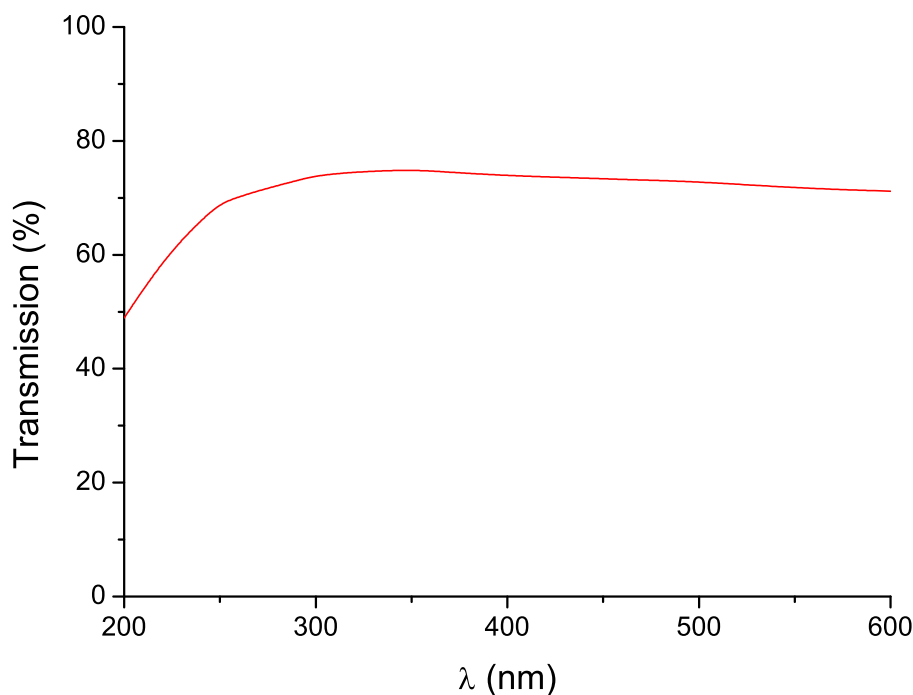


FIGURE 5.6 – Transmission de l'objectif UV Nikor.

5.1.5 Procédure d'acquisition des images PLIF-CO

1. Préalablement à l'enregistrement des images PLIF-CO, il est nécessaire de rechercher la longueur d'onde laser correspondant au maximum du signal de fluorescence. Un spectre d'excitation LIF-CO est donc enregistré avant chaque série de mesure avec le système décrit au chapitre 3.

2. La longueur d'onde laser est ensuite calée au maximum du spectre d'excitation, soit 230,102 nm dans la présente flamme. Cette longueur d'onde est légèrement différente de celle mentionnée au chapitre 3 pour les expériences de spectroscopie en flammes où la longueur d'onde laser est fixée à 230,104 nm. En effet, la largeur de la raie laser est ici de $1,4 \text{ cm}^{-1}$ (contre $0,7 \text{ cm}^{-1}$ au chapitre 3), ce qui conduit à pomper un plus grand nombre de raies et induit ce léger décalage du pic du spectre d'excitation. Cette excitation laser permet d'obtenir un maximum de signal (200 coups pour une richesse de 1,16), mais reste sensible à la température. L'utilisation du niveau de rotation le moins sensible à la température ($J=25$ cf. figure 2.18) conduit à une perte en signal de 60 % (cf. figure 5.2). Cette stratégie n'est pas applicable dans nos conditions expérimentales comme le signal est faible. Toutefois, l'utilisation d'une caméra plus sensible (50 % contre 12 %) permettrait d'adopter cette stratégie et de s'affranchir du champ de température.

3. Pour obtenir un bon rapport signal/bruit, les images PLIF-CO sont cumulées sur 100 tirs laser, ce qui correspond à un temps d'acquisition de 33 s. Afin de maintenir l'énergie laser constante au cours de l'acquisition, l'asservissement du cristal mélangeur (BBO) est réalisé en mode automatique.

4. Pour chaque acquisition, le bruit induit par la diffusion du laser sur la surface du poreux est enregistré en décalant la longueur d'onde du laser hors du spectre d'excitation à 230,120 nm. L'image moyenne de bruit est obtenue par l'accumulation de 100 tirs laser.

5. Pour chaque acquisition, le profil de la nappe laser est enregistré comme explicité précédemment.

Les mesures sont effectuées pour des débits d'air de 1,8 et 0,9 ln.min⁻¹ et un débit de méthane égal à 0,220 ln.min⁻¹, ce qui correspond à une richesse de 1,16 et 2,33, respectivement. La durée de la porte temporelle de l'intensificateur est fixée à 20 ns et le gain de la caméra est égal à 255. Afin d'obtenir un signal LIF maximal, chaque image est enregistrée pour une énergie laser de 10 mJ. L'intensité laser dans la nappe est donc égale à 0,28 GW.cm⁻², pour une hauteur de nappe égale à 4 mm. Au centre de la nappe, l'exposant n est égal à 1,51 alors qu'il est proche de 2 sur les bords de la nappe.

5.2 Traitement des images

Dans ce paragraphe, les procédures de traitement des images sont détaillées.

Dans un premier temps, l'image de bruit laser est soustraite à l'image PLIF-CO moyenne, puis l'image corrigée est rapportée à un tir laser (cf. figure 5.7). Le signal maximal résultant est typiquement de 220 et 1000 coups pour des richesses de 1,16 et 2,33, respectivement.

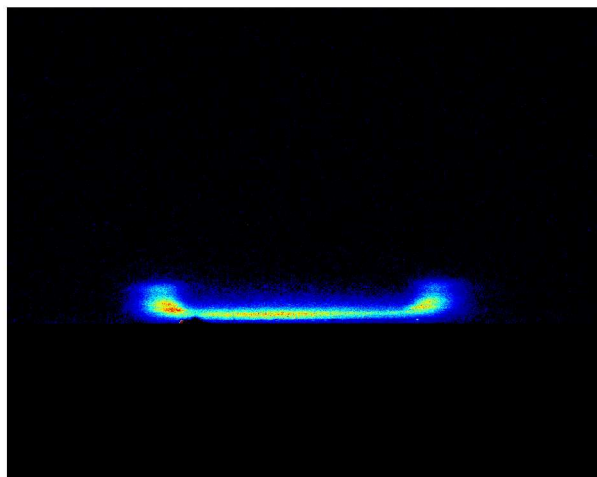


FIGURE 5.7 – Image PLIF-CO corrigée du bruit laser. Le champ d'observation est de 50×50 mm². $I_L=0,28$ GW.cm⁻².

La correction par le profil de nappe laser est difficile à mettre en œuvre car la répartition d'énergie dans la nappe laser est très inhomogène (cf. figure 5.3). Par conséquent, l'exposant n est fortement dépendant de la position dans la nappe laser. Cette correction peut donc engendrer des discontinuités et des pics de signal sur les images. Nous avons donc choisi de présenter les images obtenues sans cette correction.

Etant donné la hauteur limitée de la nappe laser, la distribution spatiale de CO dans la flamme

est reconstruite à partir d'images élémentaires où le signal **PLIF-CO** est détecté sur une hauteur de 4 mm. Les images sont enregistrées tous les 3 mm, afin d'obtenir des zones de recouvrement de 1 mm, en translatant le brûleur verticalement (cf. chapitre 3).

Les images ne sont pas corrigées du profil de température. L'absorption est négligeable sur la longueur du poreux (20 mm).

5.3 Résultats

5.3.1 Richesse 1,16

Distributions spatiales de CO et OH

La figure 5.8 présente la distribution spatiale de CO dans la flamme méthane/air pour une richesse égale à 1,16. Le monoxyde de carbone est présent sur une largeur de 25 mm à proximité de la surface du poreux et sur toute la hauteur de l'image. Le signal LIF est maximal (200 coups) au-dessus de la surface du poreux. Plus en aval, on observe également deux zones de production de CO situées en périphérie, avec des signaux LIF nettement inférieurs (environ 50 à 70 coups).

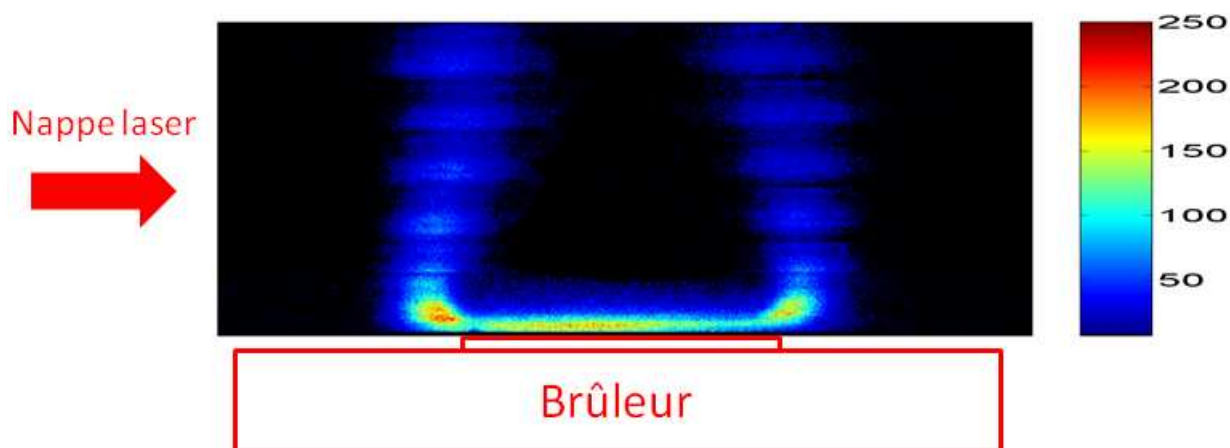


FIGURE 5.8 – Distribution spatiale du signal **LIF** CO dans la flamme méthane/air pour une richesse de 1,16. $I_L=0,28 \text{ GW.cm}^{-2}$. Taille de l'image : $48,7 \times 18,7 \text{ mm}^2$ (largeur \times hauteur).

La figure 5.9 présente la distribution spatiale OH mesurée dans la flamme méthane/air pour une richesse de 1,16. Le laser est accordé sur la transition $Q_1(5)$ de la bande (1,0) du système $X^2\Pi - A^2\Sigma^+$, c'est-à-dire à une longueur d'onde de 282,750 nm. Cette transition est choisie en raison de sa faible sensibilité à la température sur la gamme 1500-2000 K. La fluorescence à 308 nm (transition $A(0)-X(0)$) est collectée au moyen d'un filtre interférentiel centré à 310 nm ($\text{FWHM}=5,6 \text{ nm}$, transmission égale à 60 %) couplé à un filtre passe-haut (WG295, Schott). Les mesures PLIF-OH sont réalisées avec une nappe laser dont la hauteur est égale à 50 mm (profil de nappe parfaitement homogène) et un champ d'observation de $50 \times 50 \text{ mm}^2$ pour la caméra PIMAX-2. Le radical OH est formé dans le front de flamme (où sa concentration est maximale et égale à 6000 ppm) et est également présent dans la zone des gaz chauds. Dans la zone de réaction, le signal **PLIF-OH** est maximal et égal à environ 2500 coups pour un tir laser. On notera que l'intensité laser utilisée pour la **PLIF-CO** est environ un ordre de grandeur supérieure à celle pour la **PLIF-OH**.

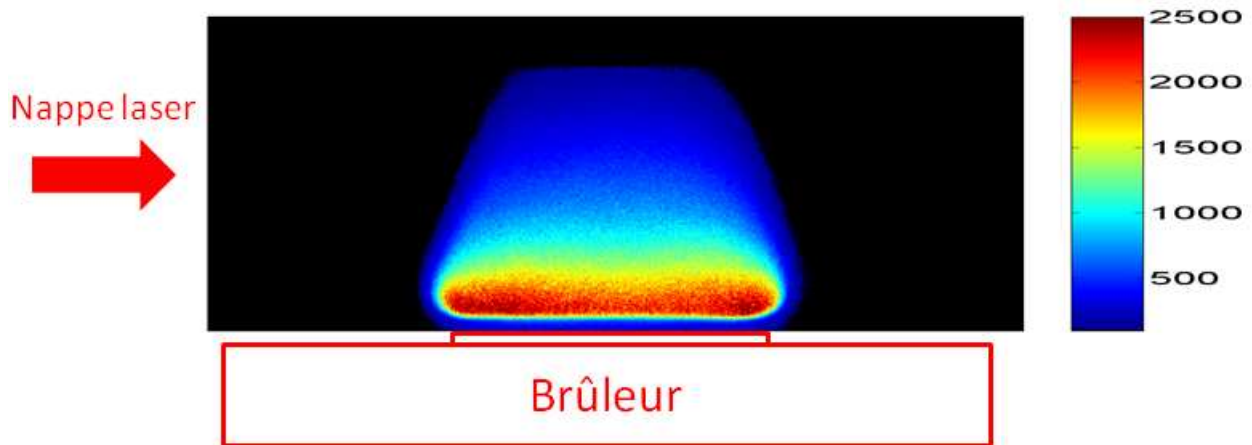


FIGURE 5.9 – Distribution spatiale du signal LIF de OH dans la flamme méthane/air pour une richesse de 1,16. $I_L = 22 \text{ MW.cm}^{-2}$. Taille de l'image : $48,7 \times 18,7 \text{ mm}^2$ (largeur \times hauteur).

Les images PLIF-CO et PLIF-OH sont superposées sur la figure 5.10. La distribution spatiale de OH est présentée en nuances de gris sur une échelle de 0 à 2500 coups, la même échelle que sur la figure 5.8 est utilisée pour CO. On constate une très bonne complémentarité entre les deux images. Le signal PLIF-CO est maximal dans la zone de réaction (où la température et les concentrations d'espèces chimiques varient fortement). Le monoxyde de carbone est également observé en périphérie de la flamme, mais en plus faible quantité puisque le signal est d'environ 50 coups.

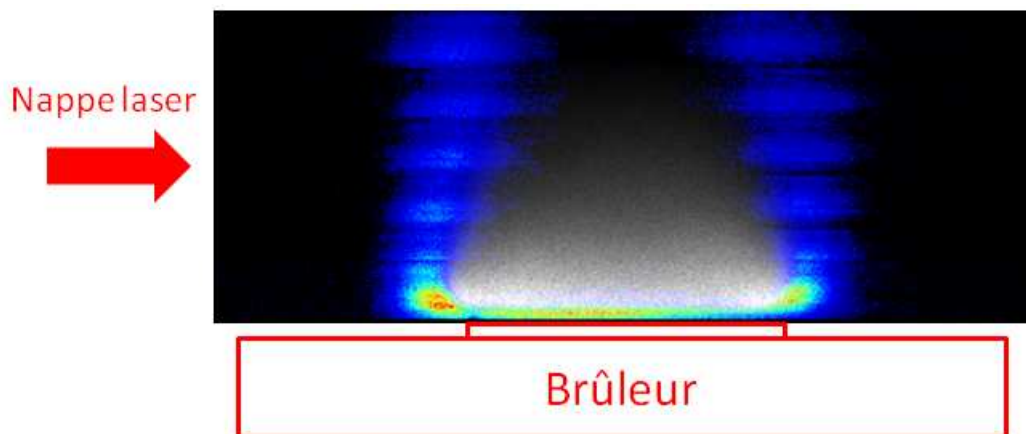


FIGURE 5.10 – Superposition des distributions spatiales du radical OH et de CO dans la flamme méthane/air pour une richesse de 1,16.

Profils de CO et OH

La figure 5.11 présente la variation du signal LIF de CO et OH (au centre du brûleur) en fonction de la hauteur au dessus de la surface du poreux. Le radical OH est formé sur une hauteur de 15 mm avec une concentration maximale atteinte à $1,42 \pm 0,048 \text{ mm}$ au-dessus de la surface du poreux. Le monoxyde de carbone est présent sur une hauteur totale de 2 mm. La concentration maximale est atteinte pour une hauteur de $0,61 \pm 0,048 \text{ mm}$. Tant pour CO que pour OH, la localisation du pic de signal LIF est en accord avec la valeur calculée par le code de combustion PREMIX [230]. A partir de ce profil et d'une mesure de calibration à 300 K, 1 bar, obtenir le profil de concentration de façon absolue reste difficile. En effet, dans cette zone, les concentrations des espèces chimiques ainsi que la température varient fortement. Par conséquent, le taux de quenching de la fluorescence de CO par

ces espèces est tributaire de la hauteur au dessus du poreux. En dépit des améliorations apportées au laser qui ont permis d'augmenter son énergie à 230,1 nm, celle-ci reste néanmoins toujours insuffisant pour réaliser des mesures PLIF-CO à plus haute intensité soit en régime d'ionisation où le rendement de fluorescence ne dépend pas du quenching (cf. paragraphe 2.3.6). Typiquement de telles mesures réclameraient une énergie laser de 30 mJ avec la hauteur de nappe considérée ici.

Nous avons cependant estimé la concentration maximale de CO :

- à partir d'une mesure de calibration à 300 K dans un mélange de 2,6 % CO dilué dans de l'air sec. Dans ces conditions, le signal est égal à 3600 coups/pixel ;
- en supposant une variation du signal LIF avec l'intensité laser égale à $I_L^{1,51}$, le signal brut (une fois le bruit soustrait) est égal à 200 coups dans la zone de réaction (à 0,6 mm au-dessus du poreux), après correction par $I_L^{1,51}$ le signal est de 375 coups ;
- en utilisant le code de calcul des spectres LIF de CO pour déterminer la diminution du signal LIF avec la température. De 300 à 1700 K, le signal décroît d'un facteur 13,3.

En comparant la valeur de calibration à la valeur du signal mesuré en flamme, on déduit une fraction molaire de CO de 3,6 %. Cette valeur est en assez bon accord avec la valeur mesurée en LIF ponctuelle au chapitre 3 (cf. paragraphe 3.7), qui était de 3,4 %.

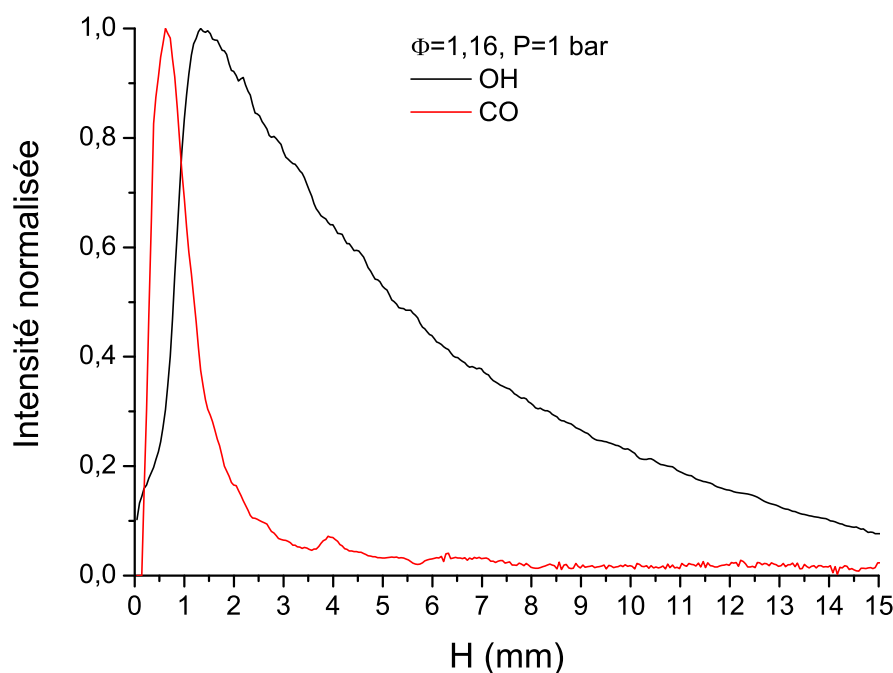


FIGURE 5.11 – Variation du signal LIF de CO et du radical OH avec la distance depuis la surface du poreux ($H=0$ mm) dans la flamme méthane/air pour une richesse de 1,16.

Limite de détection

Le signal PLIF-CO maximal est de 200 coups sur la caméra pour une concentration de CO de 3,6 %. Sachant que le bruit de la caméra est d'environ 4-5 coups pour chaque pixel, on déduit une limite de détection égale à 1000 ppm (0,1 % en fraction molaire) en moyennant le signal sur 100 tirs laser. Néanmoins, il existe différentes solutions pour améliorer la limite de détection :

- une caméra PIMAX-4 (Roper Scientific) équipé d'un intensificateur (GEN III HBf) ayant un rendement quantique de détection de 50 % à 483,5 nm, soit quatre fois plus grand que notre

caméra PIMAX-2, permettrait une limite de détection de 250 pm dans ce type de flamme qui ne génère pas de bruit ;

- un injecteur permettrait de diminuer la largeur spectrale de la raie laser ($\Delta\sigma_L=1,4\text{ cm}^{-1}$) et ainsi obtenir un meilleur recouvrement entre les raies laser et moléculaire. A titre indicatif, Lange et al. [134] utilisent un laser injecté de largeur spectrale égale à $0,05\text{ cm}^{-1}$ à 230,1 nm. Le code de calcul des spectres développé au chapitre 2 indique qu’avec cette finesse spectrale, le gain en signal serait de 17 % par rapport à notre laser ;
- l’utilisation du diméthylsulfoxyde (DMSO) comme solvant du colorant DCM permettrait d’obtenir un gain en énergie de 7 à 8 mJ (donnée Quantel) et par conséquent multiplier le signal LIF par un facteur 2,5.

L’ensemble de ces améliorations permettrait d’obtenir une limite de détection de l’ordre de 100 ppm (0,01 % en fraction molaire) pour une moyenne sur 100 tirs laser dans ces conditions de flamme.

5.3.2 Richesse 2,33

La figure 5.12 présente la distribution spatiale de CO obtenue dans la flamme méthane/air pour une richesse plus élevée égale à 2,33. Le monoxyde de carbone est présent sur une largeur de 27,2 mm à proximité de la surface du poreux. Le signal est maximal pour une hauteur de 2 mm et égal à environ 1000 coups. Pour cette richesse, le monoxyde de carbone est localisé dans toute la flamme, car le carburant n’est pas totalement oxydé dès son éjection de la surface du poreux. La distribution spatiale de CO décrit une structure de flamme en double cône. Le carburant est dans un premier temps en partie brûlé dans le premier cône, et l’excès de carburant est ensuite oxydé dans le deuxième cône. Comme sur la figure 5.8, on observe également les deux zones en périphérie du poreux avec un signal égal à 200 coups au maximum.

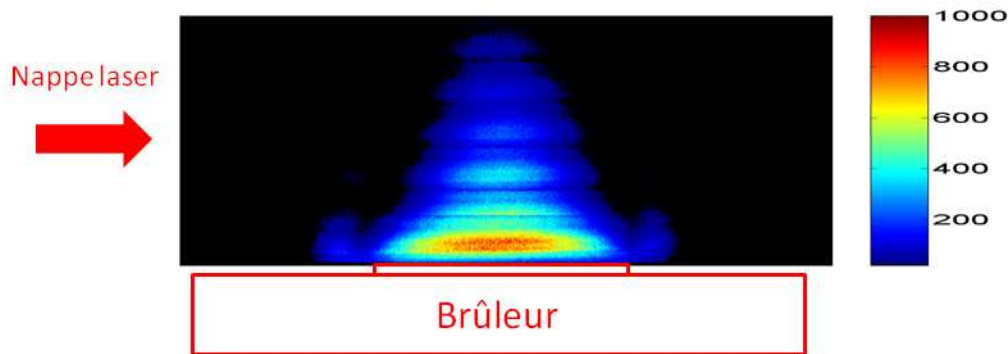


FIGURE 5.12 – Distribution spatiale de signal de CO dans la flamme méthane/air pour une richesse de 2,33. $I_L=0,28\text{ GW.cm}^{-2}$.

5.3.3 Comparaison avec la littérature

Dans ce paragraphe, nous présentons quelques résultats de mesures PLIF-CO dans des écoulements réactifs issues de la littérature. Comme indiqué dans l’introduction, la mesure de concentration de CO par PLIF a été très peu étudiée. Nous recensons ici quelques expériences pertinentes.

En 1987, Seitzman et al. [124] réalisent les premières mesures PLIF-CO dans une flamme de diffusion CO/air à pression atmosphérique (cf. figure 5.13). L’énergie laser est égale à 2 mJ à 230,1 nm. Le faisceau laser est transformé en une nappe laser au moyen d’une cellule multi-passages et permet également d’augmenter le signal puisque l’énergie laser utilisée est faible. La distribution spatiale de CO est présentée en nuances de gris avec une dynamique de 6 bits. Le signal LIF-CO est maximal au

centre de la flamme et décroît rapidement avec la hauteur lorsque la température augmente dans la zone de réaction. Le signal n'est toutefois pas quantifié et ne permet pas de cartographier la concentration de CO dans la flamme.

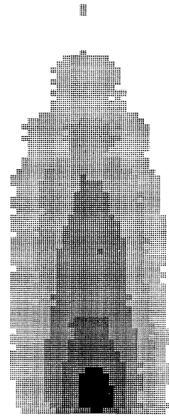


FIGURE 5.13 – Distribution spatiale du signal LIF de CO dans une flamme de diffusion CO/air à pression atmosphérique [124]. $E=2$ mJ, $\Delta\sigma_L=0,5$ cm⁻¹. Détection avec une bande passante centrée à 486 nm (FWHM=10 nm). 25×30 mm² (largeur \times hauteur).

Amantini et al. [131] ont mesuré la distribution spatiale de CO dans une flamme de diffusion laminaire à contre courant perturbée par deux tourbillons. L'énergie laser à 230,1 nm est égale à 14 mJ et permet de former une nappe laser de hauteur égale à 11,5 mm. La durée temporelle de la porte d'intensificateur de la caméra est de 400 ns. La figure 5.14 présente l'évolution temporelle de l'interaction entre les tourbillons et la flamme. A partir de mesures couplées PLIF-CO et PLIF-OH, Amantini et al. [131] ont pu déterminer le taux de réaction de la flamme. Celui-ci est proportionnel au produit des concentrations de OH et CO via la réaction $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ qui est la réaction principale pour la formation de CO₂ dans les flammes CH₄/air.

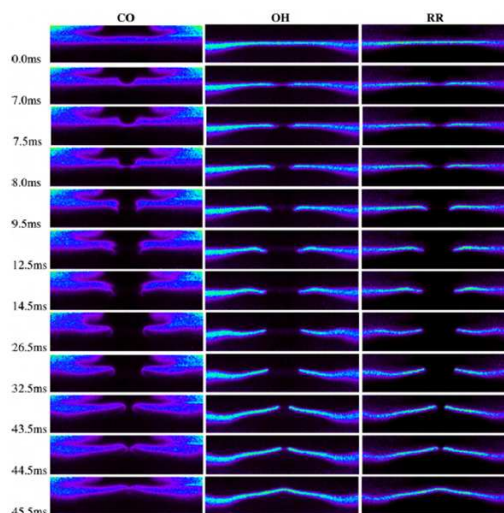


FIGURE 5.14 – Distribution spatiale de CO, OH et du taux de réaction dans une flamme de diffusion laminaire CH₄/air à pression atmosphérique [131]. $E=14$ mJ, $\Delta\sigma_L=0,5$ cm⁻¹. Détection avec une bande passante centrée à 484 nm (FWHM=10 nm). Taille de l'image : $48 \times 11,5$ mm² (largeur \times hauteur).

Richter et al. [133] ont mesuré la répartition spatiale de CO dans un moteur automobile. Le laser à 230,1 nm possède une énergie de 15 mJ, et permet de générer une nappe laser de dimensions 12

mm \times 300 μ m (hauteur \times épaisseur). Ceci conduit à une intensité laser égale à 50 MW.cm⁻², ce qui correspond à un régime de fluorescence en I_L^2 . La fluorescence des bandes de vibration B(0)-A($v''=1-5$) est détectée au moyen d'une caméra ICCD (porte temporelle de l'intensificateur égale à 5 μ s) équipée d'un filtre passe haut (GG475, Schott). Cette détection sur un large domaine spectral comprenant plusieurs bandes de vibration de CO permet d'obtenir un signal plus intense qu'avec une détection de la seule bande B(0)-A(1). Néanmoins, l'émission d'autres espèces chimiques dans cette large gamme spectrale peut interférer avec le signal PLIF-CO dans des proportions nettement plus importantes que dans le cas d'une détection sur une faible largeur spectrale (10 nm autour de 483 nm). La figure 5.15 présente la répartition spatiale de CO pour différents angles de vilebrequin après le point mort haut moteur. Le signal maximal est d'environ 800 coups pour un tir laser. Le monoxyde de carbone est formé pour des angles de vilebrequin compris entre 5 et 30° après l'allumage. On note une absorption de la nappe laser par CO entre la gauche et la droite de l'image.

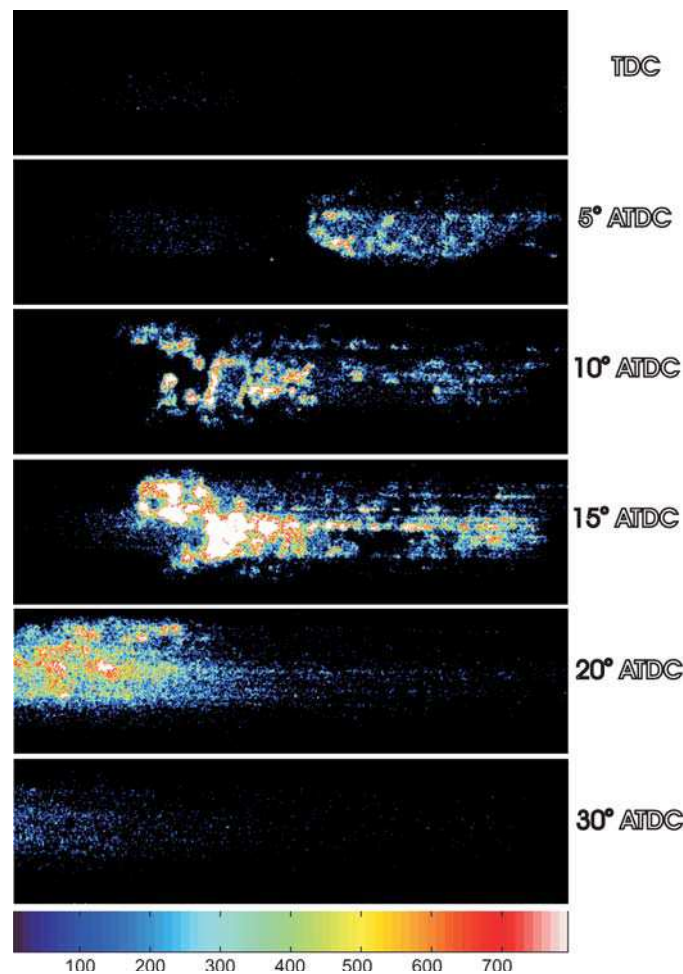


FIGURE 5.15 – Distribution spatiale de CO pour différents angles de vilebrequin dans un moteur automobile à allumage commandé alimenté en isoctane à 1 bar [133]. $I_L=50$ MW.cm⁻², $\Delta\sigma_L=0,3$ cm⁻¹. 47 \times 12 mm² (largeur \times hauteur).

Lange et al. [134] ont mesuré la concentration de CO dans un brûleur de type aéronautique (injecteur à swirl). Le laser à 230,1 nm possède une énergie de 30 mJ, une largeur spectrale de 0,05 cm⁻¹ et une durée d'impulsion de 11 ns. La hauteur de la nappe laser est de 12 mm et son épaisseur d'environ 300 μ m, ce qui conduit à une intensité laser égale à 70 MW.cm⁻². Comme pour l'étude de Richter et al. [133], Lange et al. [134] maximisent le signal PLIF-CO à l'aide d'une détection sur un large domaine spectral (bandes de vibration B(0)-A($v''=1-5$)). La figure 5.16 présente la distribution spatiale de la concentration de CO pour trois richesses, 1,3, 1 et 0,6. La figure 5.16 met en évidence la diminution de

la concentration de CO avec la richesse. Pour une richesse de 1,3, le monoxyde de carbone est présent sur une hauteur de 100 mm avec une concentration molaire pouvant atteindre 6 %. A la stœchiométrie, le CO est également présent sur une distance de 100 mm avec une concentration maximale de 6 % près de l'injecteur mais qui décroît plus rapidement en aval de celui-ci qu'avec $\phi=1,3$. Pour une richesse de 0,6, le monoxyde de carbone est observé sur une hauteur de 50 mm seulement, la concentration maximale est d'environ 3 %. La limite de détection est de 1000 ppm pour un tir laser et de 200 ppm pour une accumulation sur 200 tirs laser pour ces conditions de fonctionnement.

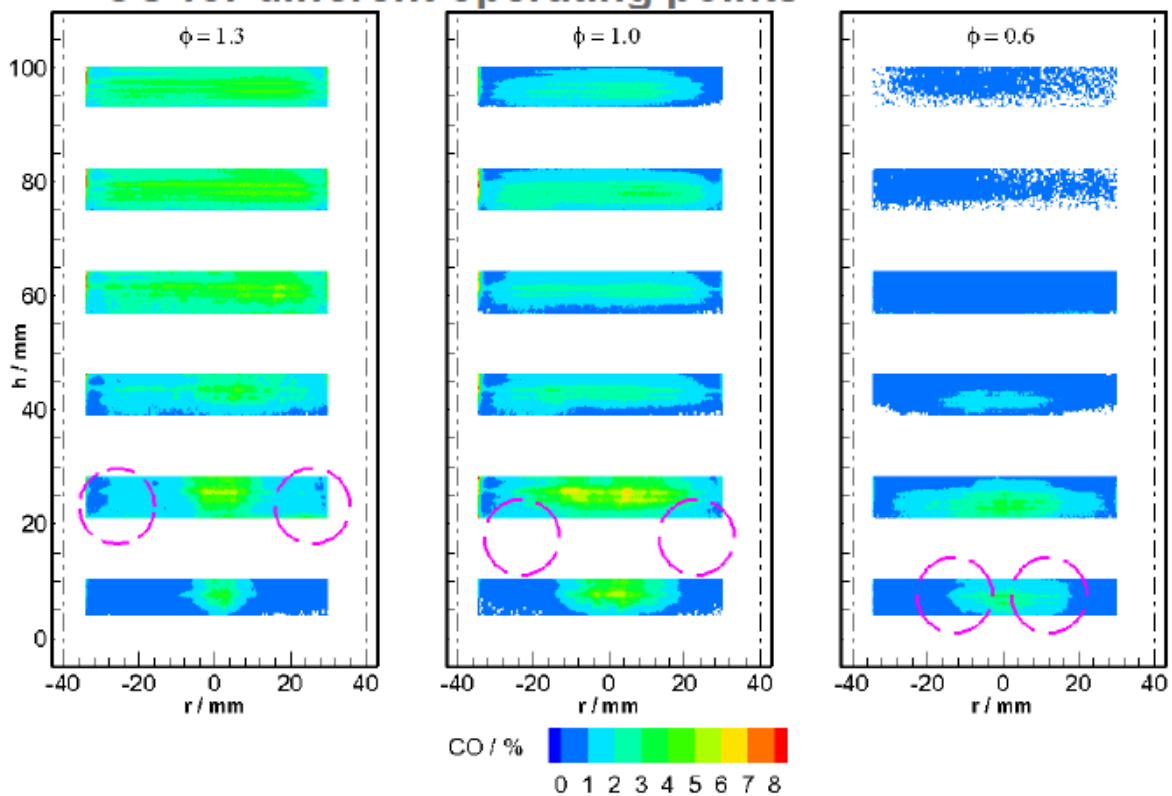


FIGURE 5.16 – Distribution spatiale de la concentration de CO mesurée dans une flamme de diffusion CH_4/air à 5 bar pour trois richesses, 1,3, 1 et 0,6 [134]. $I_L=70 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\Delta\sigma_L=0,05 \text{ cm}^{-1}$.

Dans ces études, les énergies laser sont au moins 50 % plus élevées que celle utilisée dans cette thèse (10 mJ), ce qui permet d'obtenir des hauteurs de nappe trois fois plus grandes (comme le signal LIF est proportionnel I_L^2). On estime la limite de détection de Lange et al. [134] à 100 ppm, en considérant notre intensité laser ($0,28 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$) et une pression de 1 bar, soit dix fois supérieure à notre limite de détection.

5.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons développé la PLIF-CO pour mesurer la répartition spatiale de CO dans une flamme. Une telle mesure nécessite de fortes énergies laser, ce qui nous a conduit à apporter des modifications au système laser présenté au chapitre 3, afin d'obtenir une énergie laser d'environ 10 mJ à 230,1 nm. Nous avons mesuré la distribution spatiale de CO dans une flamme laminaire méthane/air à pression atmosphérique pour des richesses égales à 1,16 et 2,33. Néanmoins, la concentration absolue de CO est difficile à obtenir car il faut connaître précisément le taux de quenching de la fluorescence de CO pour les espèces présentes dans la flamme. A partir d'hypothèses simplificatrices, nous avons toutefois pu estimer la fraction molaire maximale à 3,6 % dans la flamme, ce qui est proche de la valeur obtenue à l'aide d'un photomultiplicateur au chapitre 3. Une alternative consiste à se placer dans le

régime d'ionisation pour lequel le quenching peut être négligé. Malheureusement, l'énergie de notre laser à 230,1 nm, même après modifications, reste insuffisante pour réaliser des mesures PLIF-CO dans ce régime.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail de thèse, nous avons développé une modélisation fine des spectres LIF à 2 photons de la molécule CO en nous appuyant sur une étude bibliographique exhaustive de la spectroscopie électronique de CO, et sur des validations expérimentales obtenues en laboratoire en ce qui concerne le système électronique $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$. L'objectif premier de cette thèse était de pouvoir prédire le niveau de signal de CO sondé par LIF dans des milieux en combustion sur une large gamme de températures et de pressions, et de déterminer la concentration absolue de CO à partir d'une mesure de calibration.

Notre étude détaillée du spectre électronique de CO en se basant sur les données issues de la littérature (énergies, section efficace d'absorption à deux photons, caractéristiques des états électroniques excités (perturbations, prédissociation)) a permis de sélectionner, dans un premier temps, trois schémas d'excitation laser (à 2 photons) et de fluorescence plus ou moins favorables à la mesure de la concentration de CO dans des écoulements réactifs, qui sont (excitation laser / fluorescence) : $A^1\Pi(0-5) - X^1\Sigma^+(0)$ (278,5-308,9 nm) / $A^1\Pi(0-5) - X^1\Sigma^+(11-14)$ (201,18-235,65 nm); $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ (230,1 nm) / $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0-5)$ (451-662 nm); $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ (217,54 nm) / $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0-5)$ (360-500 nm). Ces trois schémas sont considérés dans le code de calcul des spectres LIF de CO qui permet donc de simuler les spectres d'excitation et de fluorescence dispersée. Les spectres simulés pour ces trois cas sont en bon accord avec des spectres recensés dans la littérature. Cela constitue la première étape de la validation de notre modélisation des spectres LIF de CO.

Cette thèse s'est ensuite concentrée sur le jeu de transitions électroniques, $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ (230,1 nm) / $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(1)$ (483,5 nm), qui d'après notre étude comparative détaillée des trois jeux de transitions mentionnés ci-dessus, est le plus avantageux pour la détection de CO dans les milieux en combustion, et possède le plus de données collisionnelles (sections efficaces de quenching, coefficients d'élargissement et de décalage collisionnels) connues permettant de prédire le comportement du spectre avec la température, la pression et son environnement collisionnel.

Nous avons mis en place un dispositif expérimental permettant de mesurer les spectres LIF à 2 photons de CO dans la gamme de températures 300-1750 K et de pressions 1-13 bar. Le dispositif est constitué d'une cellule haute température/haute pression en flux dynamique de gaz CO dilué dans de l'air sec, et une flamme prémélangée laminaire CH_4/air dont la température et la composition gazeuse sont bien connues. Nous avons mis au point deux dispositifs de mesures de spectres d'excitation et de fluorescence dispersée. Une base de données des spectres expérimentaux en fonction de la température et de la pression a ainsi été obtenue pour les gammes de températures et de pressions mentionnées ci-dessus. Pour nos conditions expérimentales, nous avons pris soin de mesurer la dépendance du signal LIF avec l'intensité laser afin de déterminer les régimes de fluorescence en I_L^2 et d'ionisation en I_L . Ces courbes de signal en fonction de l'intensité laser s'ajoutent à notre base de données expérimentales qui permet de valider le code de calcul des spectres LIF à 2 photons de CO (B-X). Toutes nos mesures ont ensuite été réalisées pour des intensités laser comprises entre 0,1-0,28 GW/cm² qui se situent en

dessous du seuil d'ionisation de CO. Les coefficients d'absorption à 2 photons ($\hat{\sigma}^{(2)}$ en $\text{cm}^4 \cdot \text{s}$) ont été déterminés à partir des mesures d'absorption en fonction de la densité de CO. Ils varient entre 7 et $2 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$ pour une densité de CO de $6,36 \times 10^{17}$ à $6,36 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. L'absorption ne varie pas linéairement pour des pressions supérieures à 1 bar et tend vers un palier de 21 % à 300 K et 14 % à 860 K. Une section efficace d'absorption à deux photons $\sigma^{(2)} = 2,25 \pm 0,22 \times 10^{-35} \text{ cm}^4$ et est déterminée qui est voisine de la valeur de $1,5 + 0,7 / -0,2 \times 10^{-35} \text{ cm}^4$ donnée par Di Rosa et Farrow [190]. Les signaux LIF présentés dans ce manuscrit sont corrigés des pertes par absorption exceptés dans la flamme CH_4/air où l'absorption est négligeable.

A partir de nos mesures ponctuelles en cellule (CO dans air sec), nous avons estimé la limite de détection entre 13,5 ppm (300 K, 1 bar, 0,14 GW/cm^2 , 30 tirs) et 90 ppm (860 K, 12,6 bar, 0,14 GW/cm^2 , 30 tirs), et en flamme, entre 500 ppm (1750 K, 1 bar, 0,11 GW/cm^2 , 30 tirs) et 1750 ppm (1750 K, 1 bar, 0,11 GW/cm^2 , 1 tir).

L'ensemble de nos résultats expérimentaux ont été exploités pour valider et optimiser le code de calcul des spectres LIF à 2 photons (B-X) de CO pour des pressions variant de 1 à 13 bar et des températures de 300 à 1750 K.

L'étude en température à pression constante (1 bar) a permis de valider la simulation des spectres et la variation du signal intégré avec la température. La structure de rotation des spectres d'excitation expérimentaux observée à partir de 860 K a permis par confrontation avec les spectres calculés de déterminer la température de flamme (CH_4/air) égale à $1750 \pm 50 \text{ K}$ (richesse de 1,16) et $1500 \pm 50 \text{ K}$ (richesse de 1,4). Avec une mesure de calibration à 300 K et le calcul du signal LIF pour les conditions de flamme prédites par le calcul PREMIX (température et fractions molaires des partenaires de collision : CO, CO_2 , O_2 , H_2O , N_2) et nos conditions laser, les fractions molaires de CO en flamme ont été déterminées (entre 3 et 4,3 %) avec une incertitude de $\pm 10 \%$ selon la richesse (1,16 et 1,4).

L'étude en pression (de 1 à 13 bar) que nous avons pu réaliser dans la cellule a permis de mettre en évidence le changement de la forme du spectre d'excitation avec l'augmentation de la pression à température ambiante et à plus haute température (860 K au maximum) ainsi que le décalage spectral. Nous avons déterminé une dépendance polynomiale d'ordre 2 du décalage collisionnel avec la pression. Une forte asymétrie du profil spectral a été mise en évidence par nos mesures au dessus de 1 bar. Pour traiter de cette asymétrie du spectre (vers les basses énergies) et de ce décalage non linéaire avec la pression (vers les basses énergies), nous avons introduit le profil de Lindholm (théorie de Lindholm permettant d'unifier la théorie d'impact et la théorie statistique) pour rendre compte du profil collisionnel observé en régime de pressions intermédiaires qui convient au cas d'interactions intermoléculaires de type Van der Waals. Ce profil de Lindholm avait déjà été adopté pour le cas de la molécule NO par Vyrodov et al. [232]. Cette approche nécessite de bien connaître le coefficient de dispersion C_6 dans les deux états électroniques mis en jeu dans la transition d'absorption, pour les différents partenaires de collision. Dans le cas de CO, ces coefficients C_6 sont uniquement connus pour des collisions CO-CO et CO- N_2 . Nos simulations ont été effectuées en considérant $C_6 = 651,1 \text{ u.a. (CO-N}_2)$ pour l'état B, et $C_6 = 80,7 \text{ u.a. (CO-N}_2)$ pour l'état fondamental X.

Notre étude comparative approfondie des spectres simulés et mesurés a montré que le profil de Lindholm (asymétrique) permet de reproduire de façon assez fidèle les spectres d'excitation dans la gamme de pression 1-5 bar et de température 300-860 K. Cependant, on observe un désaccord entre le spectre mesuré et simulé à l'aide du profil de Lindholm pour des pressions supérieures à 5 bar entre 300 et 860 K. L'asymétrie calculée est surestimée par rapport à l'asymétrie observée sur nos spectres. Ce résultat place donc la limite de validité à 5 bar (à basses températures) du profil de Lindholm pour la molécule CO. Dans le cadre de cette thèse, des mesures en flammes à hautes pressions n'ont pas été réalisées. Néanmoins, les derniers résultats expérimentaux du DLR [247] suggèrent que le profil de Lorentz permet de simuler correctement le spectre d'excitation LIF de CO en flammes à haute pression (jusqu'à 8 bar). En s'appuyant sur ces résultats, notre code de calcul des spectres LIF (B-X) est validé à 2000 K dans la gamme de pression 1-8 bar bien que les coefficients d'élargissement et de décalage collisionnel engendrés par des collisions avec H_2O et O_2 ont été approximés puisqu'ils ne sont pas

connus. La mesure de ces coefficients permettrait d'améliorer le code de calcul des spectres **LIF** (B-X). Ainsi, le code de calcul répond à l'objectif premier qui consiste à estimer les signaux de fluorescence dans des conditions de fonctionnement d'un foyer de combustion aéronautique.

Le deuxième objectif était de développer l'imagerie **PLIF** de CO dans la flamme méthane/air (utilisée pour l'étude spectroscopique). Ces mesures ont nécessité d'apporter des modifications importantes sur le système d'excitation laser précédemment employé pour les mesures spectroscopiques afin de délivrer des énergies (à 230 nm) d'environ de 10 mJ par impulsion (au lieu de 1 mJ pour l'étude spectroscopique). L'énergie de 10 mJ est répartie sur une nappe de 4 mm×150 μm qui conduit à une intensité laser inférieure au seuil d'ionisation de CO. Nos images montrent que CO est principalement situé dans la zone de réaction proche de la surface du poreux (h=0,6 mm) comme cela est attendu. Le signal est faible avec 200 coups pour un tir laser (flamme de richesse 1,16). A partir d'une mesure **PLIF** de calibration à 300 K et du code de calcul pour nos conditions expérimentales, ce signal de 200 coups correspond à une fraction molaire de 3,6 %, valeur proche de celle mesurée par **LIF** ponctuelle. La limite de détection en imagerie **LIF**, est estimée à 900 ppm (1750 K, moyenne sur 30 tirs). Cette détection peut être améliorée théoriquement à 225 ppm avec une caméra équipée d'un intensificateur (Gen-III Hbf) sensible à 483,5 nm autour de la bande de fluorescence (B(0)-A(1)).

Ces résultats acquis durant cette thèse seront très prochainement mis à profit pour réaliser des images **PLIF**-CO sur un foyer de combustion de l'ONERA (banc M1) muni d'un injecteur aéronautique fabriqué par Snecma dans le cadre d'un projet européen. Les conditions de fonctionnement sont : une flamme kérosène/air, des températures d'entrée d'air de 480 et 590 K et des pressions de 5 à 10 bar. Les mesures **PLIF**-CO seront réalisées dans la zone centrale de flamme ($T \approx 2000$ K) et à proximité la zone proche de la paroi ($T \approx 1500$ K). On escompte observer des fractions molaires de CO importantes, de l'ordre de quelques pourcents dans la zone proche de la paroi. Il est important de signaler que dans le cas de la combustion du kérosène, il est attendu des interférences avec les **HAP** qui pourront masquer le signal de fluorescence de CO ; cela dépendra des quantités de **HAP** produites pour les conditions fonctionnement du foyer. Toutefois, proche des parois, on peut s'attendre à de faibles concentrations de **HAP**. A partir des cartographies du signal **LIF**-CO, la distribution spatiale de la concentration de CO sera déterminée. Pour cela, les images **PLIF**-CO seront corrigées du champ de température théorique dans la chambre. Puis, en comparant la variation du signal **LIF** au code de calcul et à une mesure de calibration dans la flamme méthane/air (utilisée dans l'étude spectroscopique), on accèdera à la concentration de CO. Toutefois, il faudra tenir compte de l'absorption à 230 nm par CO, CO₂ et H₂O sur des trajets optiques conséquents (dimension de la chambre : 100×100 mm) pour être quantitatif.

Une étude spectroscopique dans une flamme à haute pression permettrait d'une part de valider le code de calcul des spectres **LIF** par nos propres mesures et d'autre part de déterminer le domaine de validité du profil de Voigt pour des températures de flammes.

Dans le but, de valider le code de calcul des spectres **LIF** pour des températures intermédiaires (300 à 860 K) à haute pression, il serait nécessaire de trouver un profil de raie plus adapté que le profil de Lindholm.

Une autre perspective serait de coupler les techniques **PLIF**-CO et **PLIF**-OH pour caractériser différents écoulements réactifs. Par exemple, l'utilisation de ces techniques dans une flammes méthane/air permettrait de mesurer la distribution spatiale de la concentration de CO et du radical OH mais également de mesurer le taux de réaction ($CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ qui est la principale réaction de formation de CO₂).

Enfin, il serait intéressant de tester le schéma d'excitation A-X pour des mesures dans des flammes kérosène/air. Ce schéma d'excitation permet de s'affranchir de la fluorescence des **HAP** puisque la

fluorescence de CO est détectée en anti-Stokes. Préalablement, il serait nécessaire de caractériser l'effet de la température et de la pression sur les signaux LIF par des mesures dans la cellule HT/HP. Cette étude permettrait de valider et perfectionner le code de calcul des spectres d'une part et d'autre part de déterminer la limite de détection du système A-X (par rapport au système B-X). Enfin, l'imagerie PLIF pourrait être développée dans la flamme méthane/air.

Annexes

**NOTIONS DE SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES
DIATOMIQUES**

A.1 Les moments angulaires

Les mouvements électroniques et de rotation d'une molécule sont décrits grâce aux moments angulaires suivants :

- \vec{L} : moment angulaire orbital électronique.
- \vec{S} : moment de spin électronique.
- \vec{R} : moment angulaire de rotation.
- $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$: moment angulaire total.
- $\vec{N} = \vec{J} - \vec{S}$: moment angulaire total sans le spin électronique.

Les vecteurs de ces différents moments et leurs projections selon l'axe internucléaire sont représentés sur la figure A.1.

Λ représente la projection du moment orbital électronique le long de l'axe internucléaire. Le nombre quantique Λ peut prendre les valeurs 0,1,2,...L. Les états électroniques correspondants aux valeurs de Λ sont désignés par des lettres grecques majuscules (cf. tableau A.1). Les états électroniques sont doublement dégénérés à l'exception de l'état Σ qui est non dégénéré. La dégénérescence des états électroniques est donnée par $2 - \delta_{\Lambda,0}$ avec $\delta_{\Lambda,0}=0$ pour $\Lambda \neq 0$, soit $2 - \delta_{\Lambda,0}=2$ et $\delta_{\Lambda,0}=1$ pour $\Lambda=0$ soit $2 - \delta_{\Lambda,0}=1$. Σ représente la projection du moment de spin électronique et Ω la projection du moment angulaire total J.

Λ	0	1	2	3
Etats	Σ	Π	Δ	Φ

Tableau A.1 – Dénomination des états électroniques suivant la valeur de Λ .

Les états électroniques d'une molécule diatomique sont notés :

$$^{2S+1}\Lambda$$

avec $2S+1$ la multiplicité de spin électronique. La notation spectroscopique des états est précédée par les lettres : X pour désigner l'état électronique fondamental et A, B, C pour caractériser par ordre croissant d'énergie les états électroniques excités de multiplicité de spin identique à l'état X. Les états de multiplicité de spin différente à celle de l'état fondamental X sont notés a, b, c.

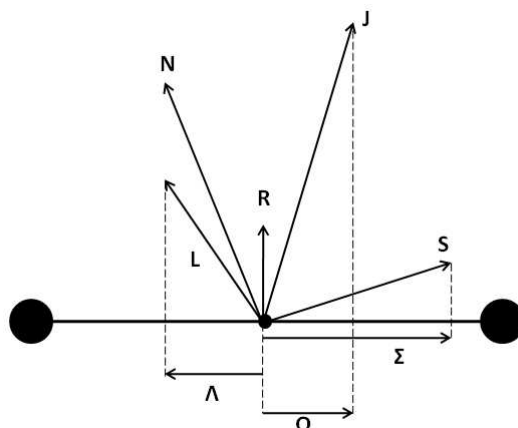


FIGURE A.1 – Définition des moments angulaires et de leurs projections selon l'axe internucléaire.

Le dédoublement- Λ est lié à l'interaction entre la rotation du noyau \vec{N} et \vec{L} . Quand cette interaction est importante, pour des vitesses de rotation élevées ou encore des nombres quantiques J élevés, les états de rotation se dédoublent en deux composantes dont l'écart augmente avec la rotation. Ce dédoublement est appelé dédoublement- Λ et se produit pour tout les états avec $\Lambda \neq 0$. Par exemple, le dédoublement- Λ des états de rotation est observé pour l'état électronique $A^1\Pi$ de CO. Ces deux composantes sont notées e et f.

A.2 Les niveaux d'énergie

Energie totale

Les niveaux d'énergie d'une molécule peuvent être décrits en séparant le mouvement des électrons de celui des noyaux beaucoup plus lents dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Les mouvements de vibration et de rotation des noyaux sont traités séparément dans chaque état électronique. L'énergie totale de la molécule correspond alors à la somme des trois contributions électronique, vibration et rotation :

$$T = T_e + G(v) + F(J) \quad (\text{A.1})$$

avec $T_e \gg G(v) \gg F(J)$. T_e , $G(v)$ et $F(J)$ sont les énergies électronique, de vibration et de rotation respectivement. Elles sont exprimées en nombre d'onde (cm^{-1}). v et J sont les nombres quantiques associés aux niveaux d'énergie de vibration et de rotation, respectivement. Le terme de vibration, $G(v)$ s'exprime comme :

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

avec ω_e la fréquence de vibration de la molécule et $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ les constantes de vibration anharmoniques.

L'énergie potentielle d'un état électronique est généralement caractérisée par un potentiel de Morse qui rend compte de l'oscillation anharmonique de la liaison entre les deux noyaux d'une molécule diatomique. Le potentiel de Morse s'exprime comme :

$$U(r) = D_e \left(1 - e^{-\beta \frac{r-r_e}{r_e}}\right)^2 \quad (\text{A.3})$$

avec

$$\beta = \frac{\omega_e}{2\sqrt{B_e D_e}} \quad (\text{A.4})$$

les constantes spectroscopiques ω_e , B_e et D_e désignent respectivement, la fréquence de vibration de la molécule, la constante rotationnelle et l'énergie de dissociation référencée par rapport au minimum de la courbe de potentiel du niveau fondamental. r désigne la distance intermoléculaire, r_e désigne la

distance d'équilibre entre les deux noyaux, pour laquelle l'énergie potentielle est minimale. Lorsque r tend vers l'infini, la liaison internucléaire est rompue (dissociation). Le potentiel de Morse est illustré sur la figure A.2.

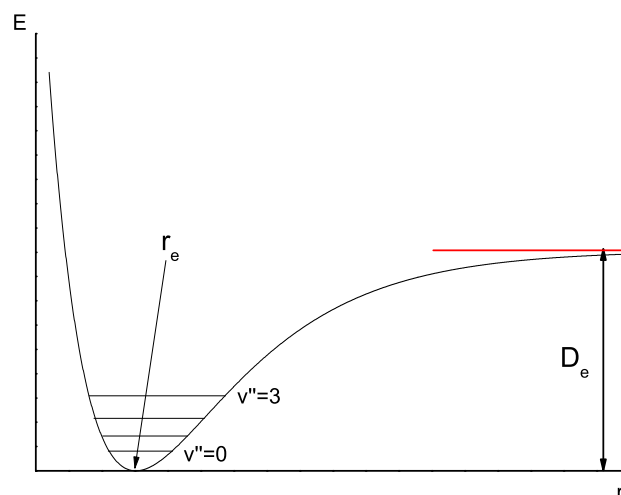


FIGURE A.2 – Courbe de potentiel de Morse pour une molécule diatomique.

La figure A.3 présente les courbes de potentiel associées à l'état électronique fondamental, à un état électronique excité et à un état non lié (état dissociatif) qui tend vers la même limite basse de dissociation de l'état fondamental. L'énergie potentielle de l'état électronique excité converge vers la deuxième limite de dissociation. On remarque un croisement entre les courbes de potentiel des états dissociatif et excité. Ce croisement engendre des interactions qui font tendre l'état excité vers la première limite de dissociation. Cet effet est observé pour les états électroniques $B^1\Sigma^+$ et $C^1\Sigma^+$ de CO.

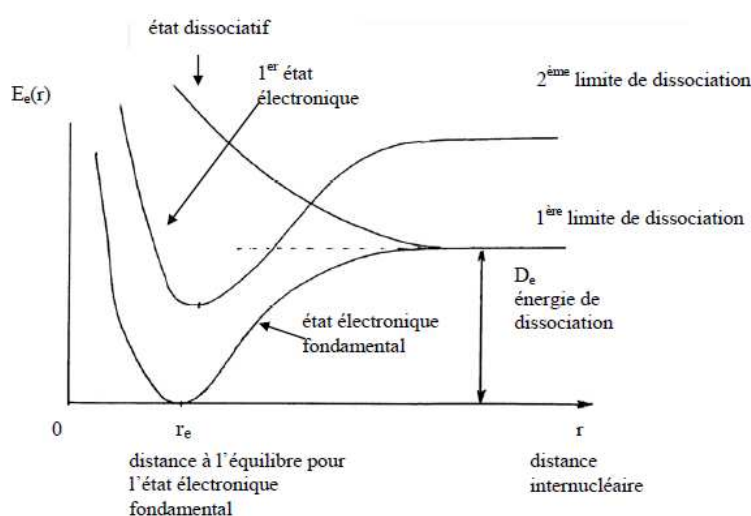


FIGURE A.3 – Courbes de potentiel pour l'état fondamental, un état excité et un état non lié d'une molécule diatomique [249].

Dans cette étude, on prend comme origine des énergies, l'énergie de vibration minimale de l'état

fondamental $G(v''=0)$, qui est donnée approximativement par $\omega_e/2$ et qui est égale à $1084,9 \text{ cm}^{-1}$ pour l'état fondamental de CO.

L'énergie de rotation $F(J)$ est calculée en assimilant la molécule à un rotateur non rigide qui tient compte de l'interaction entre les mouvements de vibration et de rotation. L'énergie de rotation dépend de la constante rotationnelle B_e et de la constante de distorsion centrifuge D_e de l'état électronique considéré. Ces constantes dépendent également de l'état de vibration et s'expriment avec le nombre quantique v comme :

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) \quad (\text{A.5})$$

où α_e représente la constante d'interaction vibration-rotation.

$$D_v = D_e + \beta_e(v + 1/2) \quad (\text{A.6})$$

où β_e désigne la constante d'interaction vibration-rotation.

Dans le cas d'un état électronique $^1\Sigma^+$, l'énergie de rotation $F(v,J)$ s'exprime comme :

$$F(v, J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + H_v J^3(J + 1)^3 + L_v J^4(J + 1)^4 \quad (\text{A.7})$$

En général, les termes d'ordre 3 et 4 sont négligeables.

Dans le cas d'un état $^1\Pi$, le dédoublement- Λ des niveaux de rotation doit être considéré et l'énergie $F(v,J)$ s'exprime comme :

$$F(v, J) = B_v(J(J + 1) - 1) - D_v(J(J + 1) - 1)^2 \pm \frac{1}{2}q_v J(J + 1) \quad (\text{A.8})$$

où q_v désigne la constante de dédoublement- Λ également dépendante de la vibration. Les signes + et - désignent respectivement les niveaux dédoublés de parité f et e.

A.2.1 Les transitions électroniques

Les notations usuelles pour décrire une transition entre deux états électroniques sont :

- les indices ' et '' pour désigner les niveaux supérieurs et inférieurs, respectivement ;
- les flèches \leftarrow et \rightarrow pour représenter les transitions d'absorption et d'émission, respectivement ;
- deux flèches $\leftarrow \leftarrow$ pour caractériser une transition d'absorption à deux photons.

Les transitions entre deux états vibroniques ne sont soumises à aucune règle de sélection : $\Delta v=0,1,2,3,\dots$

Les transitions entre deux états rovibroniques obéissent aux règles de sélection suivantes :

- dans le cas d'une transition à un photon :
 - $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ et $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$
 - $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ soit $\Sigma - \Sigma$; $\Sigma - \Pi$; $\Sigma - \Delta$, par exemple ;
 - $\Delta J = 0, \pm 1$ soit les branches Q(0), P(-1) et R(+1) ;
 - Parité : $+$ \leftrightarrow $-$; $+$ \leftrightarrow $-$
 - $\Delta S = 0$ soit $^1\Sigma - ^1\Sigma$; $^1\Sigma - ^1\Pi$, par exemple ;
- dans le cas d'une transition à deux photons :
 - $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ et $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$
 - $\Delta\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2$ soit $\Sigma - \Sigma$; $\Sigma - \Pi$, par exemple ;
 - $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ soit les branches Q(0), P(-1), R(+1), O(-2), S(+2)
 - Parité : $+$ \leftrightarrow $+$; $- \leftrightarrow -$.
 - $\Delta S = 0$ soit $^1\Sigma - ^1\Sigma$; $^1\Sigma - ^1\Pi$, par exemple ;

Un spectre électronique est composé de bandes de vibration (v', v'') correspondant aux transitions entre les niveaux de vibration de l'état électronique inférieur (v'') et de vibration de l'état électronique supérieure (v'). Chaque bande de vibration possède une structure de rotation. La structure de rotation est organisée en branches de rotation définies par $\Delta J = J' - J''$. La position d'une raie rovibronique ($v', J' - v'', J''$) est donnée par :

$$\sigma_{v', J' - v'', J''} = (T_e' - T_e'') + (G'(v') - G''(v'')) + (F'(J') - F''(J'')) \quad (\text{A.9})$$

La position spectrale du centre d'une bande de vibration est donnée par :

$$\sigma_{v' - v''} = T_e' - T_e'' + G'(v') - G''(v'') \quad (\text{A.10})$$

A.2.2 Intensité des transitions

L'intensité d'une raie rovibronique à un photon est proportionnelle à la force de raie S, qui est donnée par :

$$S_{v', J'; v'', J''} = q_{v'v''} |R_e|^2 \frac{S_{J'J''}}{2J'' + 1} \quad (\text{A.11})$$

avec $q_{v'v''}$ est le facteur de Franck-Condon qui représente l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelle, R_e le moment de transition électronique et $S_{J'J''}$ les facteurs de Hönl-London. Les facteurs de Franck-Condon et de Hönl-London sont normalisés de sorte que :

$$\sum_{v''} q_{v'v''} = 1 \quad (\text{A.12})$$

et

$$\sum_{J''} S_{J'J''} = 2J'' + 1 \quad (\text{A.13})$$

L'intensité d'une bande vibronique en émission est proportionnelle au coefficient d'Einstein A (s^{-1}) qui est relié au facteur de Franck-Condon par :

$$A_{v'v''} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^4}{3h} \frac{q_{v'v''} R_e^2}{\lambda_{v'v''}^3} \frac{2 - \delta_{\Lambda', 0} \delta_{\Lambda'', 0}}{2 - \delta_{0, \Lambda'}} \quad (\text{A.14})$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4$), h la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), $\lambda_{v'v''}$ la longueur d'onde d'émission de la bande (nm), $2 - \delta_{0, \Lambda'}$ la dégénérescence qui vaut 1 pour un état Σ et 2 pour un état Π .

La durée de vie radiative d'un état électronique excité est reliée au coefficient d'Einstein par :

$$\tau_{v'} = \frac{1}{\sum_{v''} A_{v'v''}} \quad (\text{A.15})$$

A.3 Processus multiphotoniques

Absorption multiphotonique

Sous l'action d'un rayonnement intense, une molécule ou un atome peut absorber plusieurs photons depuis son état fondamental i vers un état excité f de plus haute énergie. Ce processus est appelé absorption multiphotonique. Le processus inverse est appelé émission induite multiphotonique. L'énergie des photons incident doit être égale à l'écart en énergie des niveaux i et f . L'absorption multiphotonique peut avoir lieu pour des photons d'énergies égales où différentes. La figure A.4 présente le cas de l'absorption à deux photons de mêmes énergies $h\nu$, depuis l'état électronique fondamental i vers l'état excité f en passant par un état virtuel j . L'état virtuel j est un état relais du processus d'absorption à deux photons. La section efficace d'absorption à deux photons est peut s'écrire comme [248] :

$$\sigma_0^{(2)} = (2\pi)^5 \left(\frac{e^2}{hc}\right)^2 (h\nu)^2 \left| \sum_j \frac{\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | j \rangle \langle j | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | i \rangle}{|E_{ji} - E|} \right|^2 \quad (\text{A.16})$$

où e désigne la charge élémentaire de l'électron ($1,6 \times 10^{-19}$ C), h la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), c la célérité de la lumière (3×10^8 m.s $^{-1}$), ν la fréquence du photon (Hz), $\vec{\mu}$ le moment dipolaire de la transition, $\vec{\epsilon}$ le vecteur champ électrique d'un photon d'énergie $h\nu$ dans le référentiel du laboratoire, E_{ji} l'écart en énergie entre les états i et j et E l'énergie d'un photon. Le calcul de la section efficace s'effectue sur l'ensemble des états virtuels relais j .

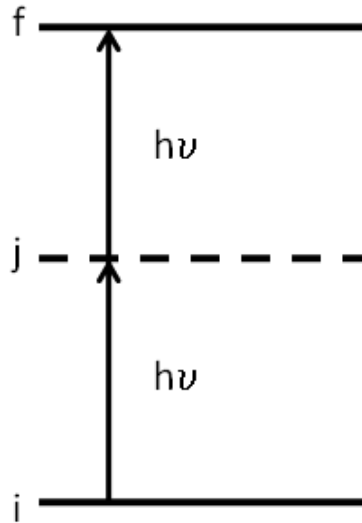


FIGURE A.4 – Processus d'absorption à deux photons.

Ionisation multiphotonique

Le processus d'ionisation multiphotonique consiste à coupler un niveau d'énergie d'une molécule à son continuum d'ionisation par l'absorption de plusieurs photons. Une molécule dans son état fondamental peut être ionisée par l'absorption de plusieurs photons laser de même énergie, même si l'énergie d'un photon est inférieure à l'énergie d'ionisation de la molécule. Ainsi, la molécule peut se retrouver dans son continuum d'ionisation si elle absorbe un nombre suffisant de photons. La figure A.5 présente le processus d'ionisation à trois photons. La probabilité d'ionisation augmente si le processus d'excitation fait intervenir une transition résonnante.

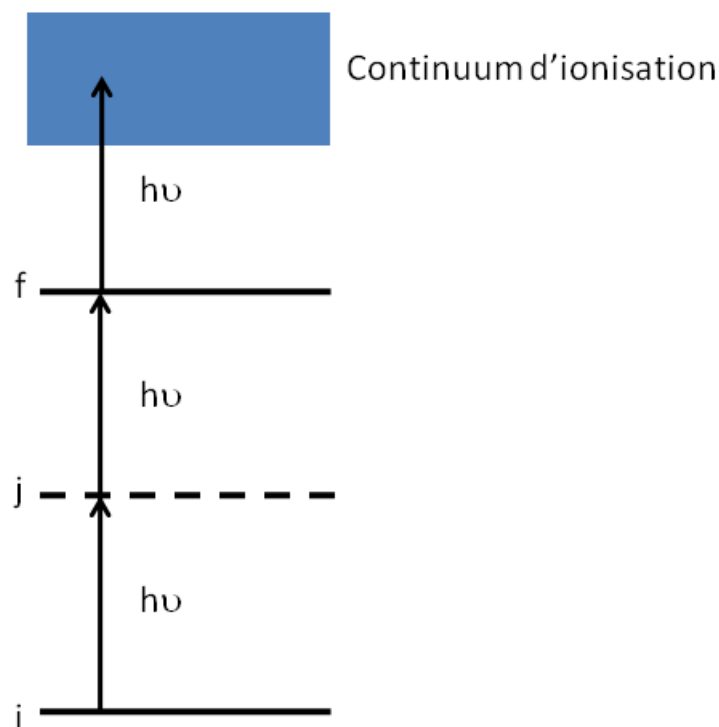
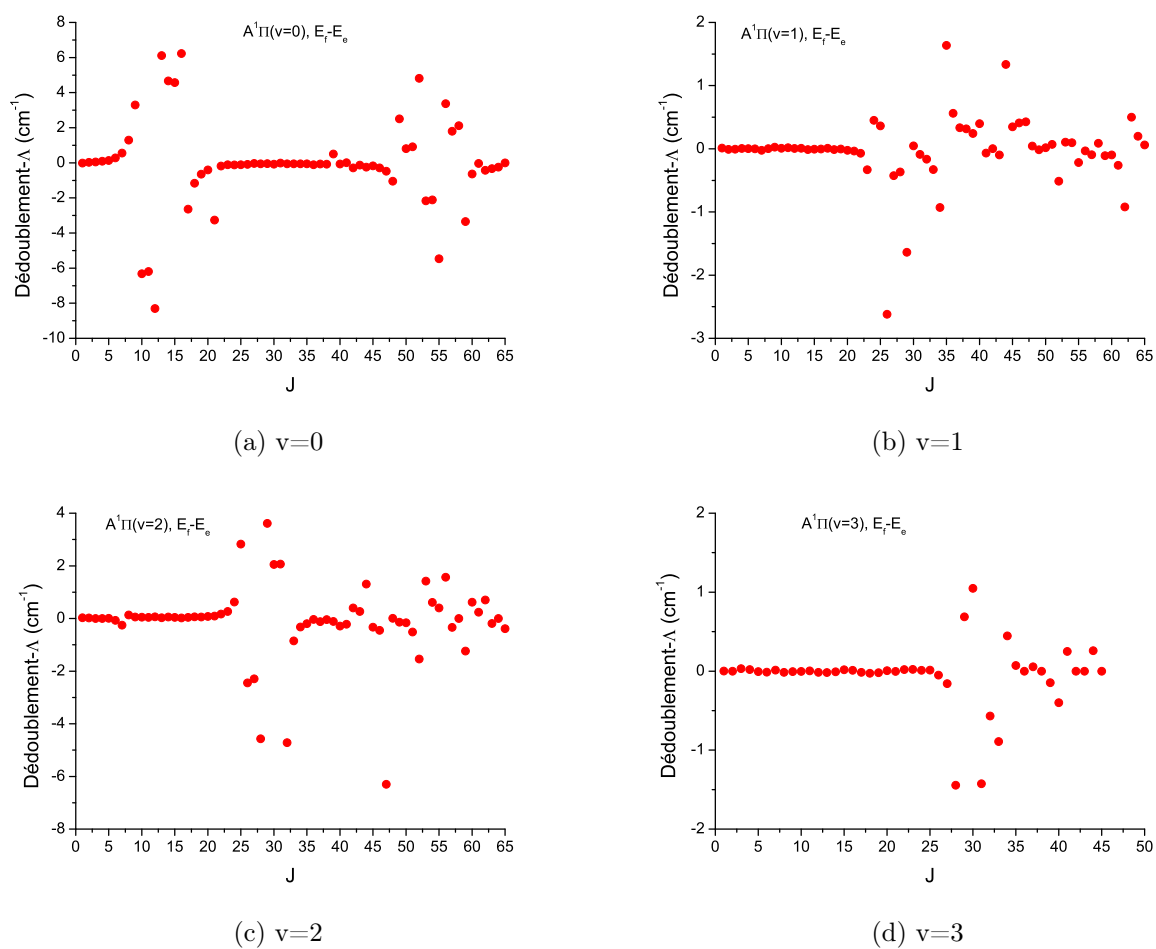


FIGURE A.5 – Processus d'ionisation à trois photons

DÉDOUBLEMENT- Λ DES NIVEAUX DE ROTATION DE $A^1\Pi$ FIGURE B.1 – Dédoublément- Λ en fonction de J pour les niveaux de vibration $v=0, 1, 2$ et 3 .

 POSITIONS DES NIVEAUX D'ÉNERGIE DE LA MOLÉCULE CO

C.1 Positions des niveaux de rotation de $X^1\Sigma^+(v=0)$

J		J		J	
0	0,000	22	971,233	44	3782,655
1	3,845	23	1059,372	45	3953,458
2	11,535	24	1151,315	46	4127,954
3	23,069	25	1247,059	47	4306,138
4	38,448	26	1346,601	48	4488,001
5	57,670	27	1449,936	49	4673,538
6	80,735	28	1557,061	50	4862,742
7	107,642	29	1667,971	51	5055,603
8	138,390	30	1782,662	52	5252,117
9	172,978	31	1901,131	53	5452,274
10	211,404	32	2023,372	54	5656,068
11	253,667	33	2149,380	55	5863,489
12	299,766	34	2279,151	56	6074,532
13	349,698	35	2412,680	57	6289,186
14	403,461	36	2549,962	58	6507,445
15	461,054	37	2690,991	59	6729,299
16	522,475	38	2835,763	60	6954,741
17	587,721	39	2984,271	61	7183,761
18	656,789	40	3136,510	62	7416,350
19	729,677	41	3292,473	63	7652,501
20	806,383	42	3452,156	64	7892,203
21	886,902	43	3615,552	65	8135,447

Tableau C.1 – Position des niveaux de rotation de l'état $X^1\Sigma^+(v=0, J)$ en cm^{-1} , calculée à partir des constantes spectroscopiques de Varberg et al. [178]. On considère comme origine des énergies le niveau $X^1\Sigma^+(v''=0)$.

C.2 Positions des niveaux de rotation $A^1\Pi(v' = 0 - 5)$

J	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$	$v = 4$	$v = 5$
1	64748,040	66236,240	67678,920	690916,80	70469,950	71811,980
2	64754,400	66242,380	67685,150	69097,820	70475,940	71817,960
3	64763,920	66251,570	67694,490	69107,010	70484,940	71826,910
4	64776,660	66263,890	67706,960	69119,290	70496,940	71838,790
5	64792,500	66279,340	67722,520	69134,640	70511,990	71853,660
6	64811,440*	66297,960	67741,240	69153,050	70530,050	71871,500
7	64833,380*	66319,770	67763,020	69174,510	70551,130	71892,340
8	64857,990*	66344,740	67787,950	69199,040	70575,250	71916,120
9	64884,320*	66372,900	67815,970	69226,650	70602,450	71942,870
10	64925,140*	66404,250	67847,100	69257,310	70632,540	71972,580
11	64958,750*	66438,780	67881,320	69291,020	70665,720	72005,270
12	64996,350*	66476,500	67918,640	69327,800	70701,910	72040,920
13	65037,370*	66517,400	67959,080	69367,650	70741,110	72079,560
14	65081,540*	66561,460	68002,620	69410,510	70783,310	72121,120
15	65128,510*	66608,680	68049,250	69456,440	70828,540	72165,740
16	65177,400*	66659,040	68098,960	69505,420	70876,740	72213,100
17	65240,220*	66712,560	68151,770	69557,450	70927,970	72263,540
18	65296,040*	66769,240	68207,640	69612,560	70982,190	72316,900
19	65356,000*	66829,050	68266,630	69670,630	71039,400	72373,230
20	65419,490*	66891,990	68328,660	69731,770	71099,600	72432,480
21	65486,290*	66958,060	68393,770	69795,930	71162,770	72494,660
22	65556,310	67027,240	68461,870	69863,180	71228,940	72559,790
23	65629,510	67099,540*	68532,980	69933,360	71298,070*	72627,840
24	65705,920	67174,870*	68606,900*	70006,590	71370,190	72698,850
25	65785,410	67253,040*	68681,950*	70082,820	71445,250	72772,660
26	65867,880	67336,430*	68767,400*	70162,150*	71523,290	72849,450
27	65951,060	67420,690*	68850,050*	70244,340*	71604,290	72929,140
28	66043,290	67508,340*	68936,320*	70329,540*	71688,250	73011,770
29	66134,650	67599,220	69025,700*	70417,670*	71775,140	73097,370
30	66227,810	67693,210	69118,040*	70508,330*	71864,940	73185,510
31	66334,110	67790,320	69213,120*	70604,970*	71957,690	73276,620
32	66432,800	67890,490	69318,330*	70701,190*	72053,320	73369,260
33	66535,950	67993,750*	69416,040*	70801,320*	72151,730	73467,600

Tableau C.2 – Positions des niveaux de rotation ($T'_v + F'(v', J')$) de l'état $A^1\Pi(v, J)$ de parité e en cm^{-1} issus de Le Floch [140]. On considère comme origine des énergies le niveau $X^1\Sigma^+(v'' = 0)$. * niveaux en interactions avec d'autres niveaux électroniques voisins.

J	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$	$v = 4$	$v = 5$
1	64748,020	66236,250	67678,940	69091,680	70469,980	71811,980
2	64754,430	66242,370	67685,180	69097,820	70475,990	71817,960
3	64763,970	66251,570	67694,490	69107,040	70485,020	71826,910
4	64776,750	66263,890	67706,960	69119,310	70497,050	71838,790
5	64792,640	66279,340	67722,530	69134,640	70512,080	71853,660
6	64811,730*	66297,960	67741,170	69153,030	70530,140	71871,500
7	64833,940*	66319,750	67762,760	69174,520	70551,210	71892,340
8	64859,280*	66344,740	67788,080	69199,030	70575,330	71916,120
9	64887,620*	66372,930	67816,020	69226,640	70602,450	71942,870
10	64918,820*	66404,260	67847,150	69257,300	70632,580	71972,580
11	64952,560*	66438,790	67881,360	69291,020	70665,740	72005,270
12	64988,050*	66476,500	67918,710	69327,780	70701,930	72040,920
13	65043,480*	66517,400	67959,110	69367,630	70741,140	72079,560
14	65086,220*	66561,440	68002,680	69410,500	70783,330	72121,120
15	65133,080*	66608,670	68049,290	69456,460	70828,570	72165,640*
16	65183,630*	66659,030	68098,980	69505,430	70876,770	72213,100
17	65237,580*	66712,570	68151,810	69557,430	70927,990	72263,540
18	65294,870*	66769,220	68207,710	69612,530	70982,200	72316,990*
19	65355,350*	66829,040	68266,690	69670,610	71039,410	72373,230
20	65419,090*	66891,970	68328,740	69731,770	71099,610	72432,510
21	65483,030*	66958,020	68393,860	69795,930	71162,790	72494,700
22	65556,130	67027,170	68462,030	69863,200	71228,930	72559,790
23	65629,400	67099,200*	68533,240	69933,380	71298,610*	72627,840
24	65705,800	67175,320*	68607,520*	70006,600	71370,220	72698,850
25	65785,300	67253,400*	68684,780*	70082,830	71445,280	72772,660
26	65867,790	67335,810*	68764,950*	70162,100*	71523,310	72849,450
27	65951,030	67420,270*	68847,760*	70244,180*	71604,310	72929,140
28	66043,230	67507,970*	68931,750*	70328,100*	71688,260	73011,690*
29	66134,600	67597,580	69029,320*	70418,350*	71775,160	73097,330*
30	66227,730	67693,250	69120,100*	70509,380*	71864,990	73185,430*
31	66334,100	67790,240	69215,190*	70603,540*	71957,750	73276,830
32	66432,750	67890,330	69313,620*	70700,630*	72053,470	73369,840
33	66535,890	67993,420*	69415,190*	70800,430*	72152,030	73468,640

Tableau C.3 – Position des niveaux de rotation ($T'_v + F'(v', J')$) de l'état $A^1\Pi(v, J)$ de parité f en cm^{-1} issus de Le Floch [140]. On considère comme origine des énergies le niveau $X^1\Sigma^+(v'' = 0)$. * niveaux en interactions avec d'autres niveaux électroniques voisins. N.B. l'état $J=0$ n'existe pas dans l'état $A^1\Pi$.

C.3 Positions des niveaux de rotation de $B^1\Sigma^+(v' = 0)$

J		J		J	
0	86916,198	22	87900,226	44*	90747,148
1	86920,095	23	87989,512	45*	90920,031
2	86927,887	24	88082,651	46*	91096,644
3	86939,575	25	88179,637	47*	91276,979
4	86955,158	26	88280,467	48*	91461,028
5	86974,636	27	88385,137	49*	91648,784
6	86998,007	28	88493,642	50*	91840,239
7	87025,272	29	88605,977	51*	92035,385
8	87056,428	30	88722,139	52*	92234,213
9	87091,474	31	88842,122	53*	92436,715
10	87130,410	32	88965,922	54*	92642,883
11	87173,233	33	89093,532	55*	92852,708
12	87219,941	34	89224,949	56*	93066,181
13	87270,533	35	89360,166	57*	93283,293
14	87325,007	36	89499,177	58*	93504,035
15	87383,359	37	89641,977	59*	93728,398
16	87445,589	38*	89788,561	60*	93956,371
17	87511,693	39*	89938,921	61*	94187,946
18	87581,669	40*	90093,051	62*	94423,113
19	87655,513	41*	90250,946	63*	94661,861
20	87733,223	42*	90412,598	64*	94904,180
21	87814,795	43*	90578,001	65*	95150,060

Tableau C.4 – Positions des niveaux de rotation en cm^{-1} calculée à partir des constantes spectroscopique d'Amiot et al. [183]. On considère comme origine des énergies le niveau $X^1\Sigma^+(v'' = 0)$. * niveaux prédissociés.

C.4 Positions des niveaux de rotation $C^1\Sigma^+(v' = 0)$

J		J		J	
0	91919,110	21	92815,635	42	95408,725
1	91922,997	22	92900,881	43	95573,893
2	91930,770	23	92989,976	44	95742,808
3	91942,430	24	93082,917	45	95915,462
4	91957,975	25	93179,700	46	96091,850
5	91977,406	26	93280,322	47	96271,965
6	92000,721	27	93384,779	48	96455,799
7	92027,920	28	93493,066	49	96643,346
8	92059,001	29	93605,180	50	96834,598
9	92093,964	30	93721,116	51	97029,548
10	92132,807	31	93840,870	52	97228,188
11	92175,529	32	93964,438	53	97430,511
12	92222,127	33	94091,814	54	97636,509
13	92272,601	34	94222,993	55	97846,173
14	92326,948	35	94357,971	56	98059,496
15	92385,166	36	94496,743	57	98276,470
16	92447,253	37	94639,303	58	98497,085
17	92513,207	38	94785,645	59	98721,334
18	92583,024	39	94935,764	60	98949,207
19	92656,704	40	95089,655	61	99180,696
20	92734,241	41	95247,310		

Tableau C.5 – Positions des niveaux de rotation en cm^{-1} de l'état $C^1\Sigma^+(v = 0, J)$ calculée à partir des constantes spectroscopiques de Drabbels et al. [149]. On considère comme origine des énergies le niveau $X^1\Sigma^+(v'' = 0)$.

POSITIONS DES RAIES DE ROTATION

D.1 Positions des raies de rotation de la transition $A^1\Pi(v' = 4, J') \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0, J'')$

J''	$\Delta J=2$ (S)	$\Delta J=1$ (R)	$\Delta J=0$ (Q)	$\Delta J=-1$ (P)	$\Delta J=-2$ (O)
0	70475,938	70469,978			
1	70481,095	70472,148	70466,109		
2	70485,402	70473,482	70464,403	70458,443	
3	70488,925	70473,976	70461,871	70452,924	70446,885
4	70491,598	70473,637	70458,489	70446,569	70437,490
5	70493,455	70472,470	70454,324	70439,375	70427,270
6	70494,513	70470,477	70449,311	70431,350	70416,202
7	70494,724	70467,683	70443,483	70422,498	70404,352
8	70494,147	70464,055	70436,858	70412,822	70391,656
9	70492,738	70459,602	70429,388	70402,347	70378,147
10	70490,501	70454,334	70421,133	70391,041	70363,844
11	70487,440	70448,265	70412,049	70378,913	70348,699
12	70483,546	70441,375	70402,139	70365,972	70332,771
13	70478,839	70433,637	70391,409	70352,234	70316,018
14	70473,281	70425,104	70379,851	70337,680	70298,444
15	70466,914	70415,714	70367,483	70322,281	70280,053
16	70459,711	70405,516	70354,267	70306,090	70260,837
17	70451,682	70394,481	70340,247	70289,047	70240,816
18	70442,810	70382,621	70325,397	70271,202	70219,953
19	70433,090	70369,931	70309,726	70252,525	70198,291
20	70422,556	70356,410	70293,216	70233,027	70175,803
21	70411,164	70342,031	70275,865	70212,706	70152,501
22	70398,953	70327,380	70257,706	70191,560	70128,366
23	70385,875	70310,851	70238,694	70169,561	70103,395
24	70371,975	70293,967	70218,871	70147,298	70077,624
25	70357,226	70276,253	70198,188	70123,164	70051,007
26	70341,644	70257,710	70176,689	70098,681	70023,585
27	70325,204	70238,323	70154,349	70073,376	69995,311
28	70307,882	70218,101	70131,184	70047,250	69966,229
29	70289,721	70197,022	70107,169	70020,288	69936,314
30	70270,661	70175,086	70082,281	69992,500	69905,583

Tableau D.1 – Positions des raies de rotation en cm^{-1} . N.B. l'état $J=0$ n'existe pas dans l'état $A^1\Pi$.

D.2 Positions des raies de rotation de la transition $B^1\Sigma^+(v' = 0, J') \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0, J'')$

J''	$\Delta J=2$ (S)	J''	$\Delta J=2$ (S)	J''	$\Delta J=0$ (Q)	J''	$\Delta J=0$ (Q)
0	86927,887	33	87210,786	0	86916,198	33	86944,152
1	86935,730	34	87220,026	1	86916,250	34	86945,798
2	86943,623	35	87229,297	2	86916,352	35	86947,486
3	86951,567	36	87238,599	3	86916,506	36	86949,215
4	86959,559	37	87247,930	4	86916,710	37	86950,986
5	86967,602	38	87257,288	5	86916,966	38	86952,798
6	86975,693	39	87266,675	6	86917,272	39	86954,650
7	86983,832	40	87276,088	7	86917,630	40	86956,542
8	86992,020	41	87285,528	8	86918,038	41	86958,473
9	87000,255	42	87294,992	9	86918,496	42	86960,442
10	87008,537	43	87304,479	10	86919,006	43	86962,449
11	87016,866	44	87313,989	11	86919,566	44	86964,493
12	87025,241	45	87323,521	12	86920,175	45	86966,573
13	87033,661	46	87333,074	13	86920,835	46	86968,690
14	87042,128	47	87342,646	14	86921,546	47	86970,841
15	87050,639	48	87352,238	15	86922,305	48	86973,027
16	87059,194	49	87361,847	16	86923,114	49	86975,246
17	87067,792	50	87371,472	17	86923,972	50	86977,497
18	87076,434	51	87381,112	18	86924,880	51	86979,782
19	87085,118	52	87390,766	19	86925,836	52	86982,096
20	87093,843	53	87400,434	20	86926,840	53	86984,441
21	87102,610	54	87410,113	21	86927,893	54	86986,815
22	87111,418	55	87419,804	22	86928,993	55	86989,219
23	87120,265	56	87429,503	23	86930,140	56	86991,649
24	87129,152	57	87439,212	24	86931,336	57	86994,107
25	87138,078	58	87448,926	25	86932,578	58	86996,590
26	87147,041	59	87458,647	26	86933,866	59	86999,099
27	87156,041	60	87468,372	27	86935,201	60	87001,630
28	87165,078	61	87478,100	28	86936,581	61	87004,185
29	87174,151	62	87487,830	29	86938,006	62	87006,763
30	87183,260	63	87497,560	30	86939,477	63	87009,361
31	87192,401	64		31	86940,991	64	87011,977
32	87201,577	65		32	86942,551	65	87014,613

Tableau D.2 – Positions des raies de rotation des branches S et Q en cm^{-1} .

J''	$\Delta J=-2$ (O)	J''	$\Delta J=-2$ (O)
2	86904,663	34	86686,771
3	86897,026	35	86680,852
4	86889,439	36	86674,987
5	86881,905	37	86669,175
6	86874,423	38	86663,414
7	86866,994	39	86657,706
8	86859,617	40	86652,052
9	86852,294	41	86646,448
10	86845,024	42	86640,895
11	86837,807	43	86635,394
12	86830,644	44	86629,943
13	86823,535	45	86624,543
14	86816,480	46	86619,194
15	86809,479	47	86613,893
16	86802,532	48	86608,643
17	86795,638	49	86603,441
18	86788,800	50	86598,287
19	86782,016	51	86593,181
20	86775,286	52	86588,122
21	86768,611	53	86583,111
22	86761,990	54	86578,145
23	86755,423	55	86573,226
24	86748,911	56	86568,351
25	86742,453	57	86563,522
26	86736,050	58	86558,736
27	86729,701	59	86553,994
28	86723,406	60	86549,294
29	86717,166	61	86544,637
30	86710,980	62	86540,021
31	86704,846	63	86535,446
32	86698,768	64	86530,910
33	86692,742	65	86526,414

Tableau D.3 – Positions des raies de rotation de la branche O en cm^{-1} .

D.3 Positions des raies de rotation de la transition $C^1\Sigma^+(v' = 0, J') \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0, J'')$

J	$\Delta J=2$ (S)	J	$\Delta J=2$ (S)	J	$\Delta J=0$ (Q)	J	$\Delta J=0$ (Q)
0	91930,770	31	92190,683	0	91919,110	31	91939,739
1	91938,585	32	92199,622	1	91919,152	32	91941,067
2	91946,440	33	92208,591	2	91919,235	33	91942,434
3	91954,337	34	92217,592	3	91919,361	34	91943,842
4	91962,273	35	92226,623	4	91919,527	35	91945,291
5	91970,250	36	92235,683	5	91919,736	36	91946,781
6	91978,266	37	92244,773	6	91919,986	37	91948,312
7	91986,322	38	92253,892	7	91920,278	38	91949,882
8	91994,417	39	92263,039	8	91920,611	39	91951,493
9	92002,551	40	92272,216	9	91920,986	40	91953,145
10	92010,723	41	92281,420	10	91921,403	41	91954,837
11	92018,934	42	92290,652	11	91921,862	42	91956,569
12	92027,182	43	92299,910	12	91922,361	43	91958,341
13	92035,468	44	92309,195	13	91922,903	44	91960,153
14	92043,792	45	92318,507	14	91923,487	45	91962,004
15	92052,153	46	92327,845	15	91924,112	46	91963,896
16	92060,549	47	92337,208	16	91924,778	47	91965,827
17	92068,983	48	92346,597	17	91925,486	48	91967,798
18	92077,452	49	92356,010	18	91926,235	49	91969,808
19	92085,958	50	92365,446	19	91927,027	50	91971,856
20	92094,498	51	92374,908	20	91927,858	51	91973,945
21	92103,074	52	92384,392	21	91928,733	52	91976,071
22	92111,684	53	92393,899	22	91929,648	53	91978,237
23	92120,328	54	92403,428	23	91930,604	54	91980,442
24	92129,007	55	92412,981	24	91931,602	55	91982,684
25	92137,720	56	92422,553	25	91932,641	56	91984,964
26	92146,465	57	92432,148	26	91933,721	57	91987,284
27	92155,244	58	92441,762	27	91934,843	58	91989,640
28	92164,055	59	92451,397	28	91936,005	59	91992,035
29	92172,899	60	87487,830	29	91937,209	60	91994,466
30	92181,776	61	87497,560	30	91938,454	61	91996,935

Tableau D.4 – Positions des raies de rotation des branches S et Q en cm^{-1} .

J	$\Delta J=-2$ (O)	J	$\Delta J=-2$ (O)	J	$\Delta J=-2$ (O)
2	91907,575	23	91756,263	44	91626,070
3	91899,928	24	91749,566	45	91620,435
4	91892,322	25	91742,917	46	91614,854
5	91884,760	26	91736,316	47	91609,324
6	91877,240	27	91729,764	48	91603,849
7	91869,764	28	91723,261	49	91598,427
8	91862,331	29	91716,808	50	91593,057
9	91854,942	30	91710,404	51	91587,743
10	91847,597	31	91704,049	52	91582,481
11	91840,297	32	91697,745	53	91577,274
12	91833,041	33	91691,490	54	91572,120
13	91825,831	34	91685,287	55	91567,022
14	91818,666	35	91679,134	56	91561,977
15	91811,547	36	91673,031	57	91556,987
16	91804,473	37	91666,980	58	91552,051
17	91797,445	38	91660,980	59	91547,171
18	91790,464	39	91655,032	60	91542,344
19	91783,530	40	91649,136	61	91537,573
20	91776,641	41	91643,291	62	91532,857
21	91769,802	42	91637,499	63	91528,196
22	91763,008	43	91631,758	64	

Tableau D.5 – Position des raies de rotation de la branche O en cm^{-1} .

LE PROFIL DE VOIGT

Le profil de Voigt s'exprime selon l'équation (E.1), il dépend de la fonction de Voigt $V(\xi, a)$ et de deux paramètres sans dimension ξ et a .

$$\Omega_{J'J''}(\xi, a) = \frac{2\sqrt{\ln(2)}}{\sqrt{\pi}\Delta\nu_D} V(\xi, a) \quad (\text{E.1})$$

avec,

$$\begin{cases} \xi = 2\sqrt{\ln(2)} \frac{\nu - \nu_{J'J''}}{\Delta\nu_D} \\ a = \ln(2) \frac{\Delta\nu_C + \Delta\nu_D}{\Delta\nu_D} \end{cases} \quad (\text{E.2})$$

avec $\Delta\nu_D$ la largeur Doppler et $\Delta\nu_C$ la largeur collisionnelle.

La fonction de Voigt est donnée par :

$$V(\xi, a) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{a^2 + (\xi - t)^2} dt \quad (\text{E.3})$$

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R.B. Miles, W.R. Lempert, J.N. Forkey, *Laser Rayleigh scattering*, Meas. Sci. Technol. **12**, R33–R51 (2001)
- [2] G.-H. Wang, N.T. Clemens, P.L. Varghese, R.S. Barlow, *Turbulent time scales in a nonpremixed turbulent jet flame by using high-repetition rate thermometry*, Combust. Flame **152**, 317–335 (2008)
- [3] A.F. Mielke, K.A. Elam, *Dynamic measurement of temperature, velocity, and density in hot jets using Rayleigh scattering*, Exp. Fluids. **47**, 673–688 (2009)
- [4] A. Rausch, A. Fischer, H. Konle, A. Gaertlein, S. Nitsch, K. Knobloch, F. Bake, *Measurements of density pulsations in the outlet nozzle of a combustion chamber by rayleigh-scattering searching entropy waves*, J. Eng. Gas Turbines Power **133**, 031601-1 (2011)
- [5] R.A. Patton, K.N. Gabet, N. Jiang, W.R. Lempert, J.A. Sutton, *Multi-kHz mixture fraction imaging in turbulent jets using planar Rayleigh scattering*, Appl. Phys. B **106**, 457–471 (2012)
- [6] R.A. Patton, K.N. Gabet, N. Jiang, W.R. Lempert, J.A. Sutton, *Multi-kHz temperature imaging in turbulent non-premixed flames using planar Rayleigh scattering*, Appl. Phys. B **108**, 377–392 (2012)
- [7] F. Fuest, R.S. Barlow, J.-Y. Chen, A. Dreizler, *Raman/Rayleigh scattering and CO-LIF measurements in laminar and turbulent jet flames of dimethyl ether*, Combust. Flame **159**, 2533–2562 (2012)
- [8] W. Meier, O. Keck, B. Noll, O. Kunz, W. Stricker, *Investigations in the TECFLAM swirling diffusion flame : Laser Raman measurements and CFD calculations*, Appl. Phys. B **71**, 725–731 (2000)
- [9] J. Egermann, T. Seeger, A. Leipertz, *Application of 266-nm and 355-nm Nd :YAG laser radiation for the investigation of fuel-rich sooting hydrocarbon flames by Raman scattering*, Appl. Optics **43**, 5564–5574 (2004)
- [10] J. Kojima, Q.V. Nguyen, *Measurement and simulation of spontaneous Raman scattering in high-pressure fuel-rich H₂–air flames*, Meas. Sci. Technol. **15**, 565–580 (2004)
- [11] E. Jourdanneau, F. Chaussard, R. Saint-Loup, T. Gabard, H. Berger, *The methane Raman spectrum from 1200 to 5500 cm⁻¹ : A first step toward temperature diagnostic using methane as a probe molecule in combustion systems*, J. Mol. Spectrosc. **233**, 219–230 (2005)
- [12] L. Wehr, W. Meier, P. Kutne, C. Hassa, *Single-pulse 1D laser Raman scattering applied in a gas turbine model combustor at elevated pressure*, Proc. Combust. Inst. **31**, 3099–3106 (2007)
- [13] R.S. Barlow, G.H. Wang, P. Anselmo-Filho, M.S. Sweeney, S. Hochgreb, *Application of Raman/Rayleigh/LIF diagnostics in turbulent stratified flames*, Proc. Combust. Inst. **32**, 945–953 (2009)
- [14] M.A. Gregor, F. Seffrin, F. Fuest, D. Geyer, A. Dreizler, *Multi-scalar measurements in a premixed swirl burner using 1D Raman/Rayleigh scattering*, Proc. Combust. Inst. **32**, 1739–1746 (2009)
- [15] B. Rosier, P. Gicquel, D. Henry, A. Coppalle, *Carbon monoxide concentrations and temperature measurements in a low pressure CH₄-O₂-NH₃ flame*, Appl. Optics **27**, 360–364 (1988)
- [16] A. Mohamed, B. Rosier, D. Henry, Y. Louvet, P.L. Varghese, *Tunable diode laser measurements on nitric oxide in a hypersonic wind tunnel*, AIAA Journal **34**, 494–499 (1996)

- [17] Y. Deguchi, M. Noda, M. Abe, *Improvement of combustion control through real-time measurement of O₂ and CO concentrations in incinerators using diode laser absorption spectroscopy*, Proc. Combust. Inst. **29**, 147–153 (2002)
- [18] S. Wagner, M. Klein, T. Kathrotia, U. Riedel, T. Kissel, A. Dreizler, V. Ebert, *Absolute, spatially resolved, in situ CO profiles in atmospheric laminar counter-flow diffusion flames using 2.3 μm TDLAS*, Appl. Phys. B **109**, 533–540 (2012)
- [19] X. Chao, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, *Real-time, in situ, continuous monitoring of CO in a pulverized-coal-fired power plant with a 2.3 μm laser absorption sensor*, Appl. Phys. B **110**, 359–365 (2013)
- [20] A. Sane, A. Satija, R.P. Lucht, J.P. Gore, *Simultaneous CO concentration and temperature measurements using tunable diode laser absorption spectroscopy near 2.3 μm*, Appl. Phys. B **117**, 7–18 (2014)
- [21] R.M. Spearrin, C.S. Goldenstein, I.A. Schultz, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, *Simultaneous sensing of temperature, CO, and CO₂ in a scramjet combustor using quantum cascade laser absorption spectroscopy*, Appl. Phys. B **117**, 689–698 (2014)
- [22] P. Nau, J. Koppmann, A. Lackner, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, *Quantum cascade laser based MIR spectrometer for the determination of CO and CO₂ concentrations and temperature in flames*, Appl. Phys. B **118**, 361–368 (2015)
- [23] S. Cheskis, I. Derzy, V.A. Lozovsky, A. Kachanov, D. Romanini, *Cavity ring-down spectroscopy of OH radicals in low pressure flame*, Appl. Phys. B **66**, 377–381 (1998)
- [24] A. Schocker, A. Brockhinke, K. Bultitude, P. Ewart, *Cavity ring-down measurements in flames using a single-mode tunable laser system*, Appl. Phys. B **77**, 101–108 (2003)
- [25] S.V. Naik, N.M. Laurendeau, *Measurements of absolute CH concentrations by cavity ring-down spectroscopy and linear laser-induced fluorescence in laminar, counterflow partially premixed and nonpremixed flames at atmospheric pressure*, Appl. Optics **43**, 5116–5125 (2004)
- [26] I. Rahimov, A. Goldman, S. Cheskis, *Intracavity laser absorption spectroscopy and cavity ring-down spectroscopy in low-pressure flames*, Appl. Phys. B **81**, 143–149 (2005)
- [27] Y. Yamamoto, H. Sumizawa, H. Yamada, K. Tonokura, *Real-time measurement of nitrogen dioxide in vehicle exhaust gas by mid-infrared cavity ring-down spectroscopy*, Appl. Phys. B **105**, 923–931 (2011)
- [28] N. Lamoureux, H. El Merhubi, L. Gasnot, C. Schoemaeker, P. Desgroux, *Measurements and modelling of HCN and CN species profiles in laminar CH₄/O₂/N₂ low pressure flames using LIF/CRDS techniques*, Proc. Combust. Inst. **35**, 745–752 (2015)
- [29] H.N. Najm, P.H. Paul, C.J. Mueller, P.S. Wyckoff, *On the adequacy of certain experimental observables as measurements of flame burning rate*, Combust. Flame **113**, 312–332 (1998)
- [30] M.C. Thurber, F. Grisch, B.J. Kirby, M. Votsmeier, R.K. Hanson, *Measurements and modeling of acetone laser-induced fluorescence with implications for temperature-imaging diagnostics*, Appl. Optics **37**, 4963–4978 (1998)
- [31] U.E. Meier, D. Wolff-Gaßmann, W. Stricker, *LIF imaging and 2D temperature mapping in a model combustor at elevated pressure*, Aerosp. Sci. Technol. **4**, 403–414 (2000)
- [32] F. Grisch, A. Bresson, P. Bouchardy, B. Attal-Tretout, *Advanced optical diagnostics applied to dynamic flames and turbulent jets*, Aerosp. Sci. Technol. **6**, 465–479 (2002)
- [33] C. Schulz, V. Sick, *Tracer-LIF diagnostics : quantitative measurement of fuel concentration, temperature and fuel/air ratio in practical combustion systems*, Prog. Energ. Combust. **31**, 75–121 (2005)
- [34] C. Brackmann, Z. Li, M. Rupinski, N. Docquier, G. Pengloan, M. Aldén, *Strategies for formaldehyde detection in flames and engines using a single-Mode Nd :YAG/OPO laser system*, Appl. Spectrosc. **59**, 763–768 (2005)

- [35] M. Orain, F. Grisch, E. Jourdanneau, B. Rossow, C. Guin, B. Trétout, *Simultaneous measurements of equivalence ratio and flame structure in multipoint injectors using PLIF*, C. R. Mécanique **337**, 373–384 (2009)
- [36] M. Orain, P. Baranger, B. Rossow, F. Grisch, *Fluorescence spectroscopy of naphthalene at high temperatures and pressures : implications for fuel-concentration measurements*, Appl. Phys. B **102**, 163–172 (2011)
- [37] V. Sick, *High speed imaging in fundamental and applied combustion research*, Proc. Combust. Inst. **34**, 3509–3530 (2013)
- [38] M. Orain, P. Baranger, C. Ledier, J. Apeloig, F. Grisch, *Fluorescence spectroscopy of kerosene vapour at high temperatures and pressures : potential for gas turbines measurements*, Appl. Phys. B **116**, 729–745 (2014)
- [39] H.A. Michelsen, F. Liu, B.F. Kock, H. Bladh, A. Boiarciuc, M. Charwath, T. Dreier, R. Hedef, M. Hofmann, J. Reimann, S. Will, P.-E. Bengtsson, H. Bockhorn, F. Foucher, K.-P. Geigle, C. Mounaïm-Rousselle, C. Schulz, R. Stirn, B. Tribalet, R. Suntz, *Modeling laser-induced incandescence of soot : a summary and comparison of LII models*, Appl. Phys. B **87**, 503–521 (2007)
- [40] R. Ochoterena, *The interpretation of the LII signal in optically dense combusting sprays*, Appl. Phys. B **96**, 695–707 (2009)
- [41] D.R. Snelling, K.A. Thomson, F. Liu, G.J. Smallwood, *Comparison of LII derived soot temperature measurements with LII model predictions for soot in a laminar diffusion flame*, Appl. Phys. B **96**, 657–669 (2009)
- [42] J. Zerbs, K.P. Geigle, O. Lammel, J. Hader, R. Stirn, R. Hedef, W. Meier, *The influence of wavelength in extinction measurements and beam steering in laser-induced incandescence measurements in sooting flames*, Appl. Phys. B **96**, 683–694 (2009)
- [43] S. Bejaoui, R. Lemaire, P. Desgroux, E. Therssen, *Experimental study of the $E(m,\lambda)/E(m,1064)$ ratio as a function of wavelength, fuel type, height above the burner and temperature*, Appl. Phys. B **116**, 313–323, (2014)
- [44] B. Kaldvee, C. Brackmann, M. Aldén, J. Bood, *LII-lidar : range-resolved backward picosecond laser-induced incandescence*, Appl. Phys. B **115**, 111–121 (2014)
- [45] S.A.J. Druet, J.P.E. Taran, *CARS Spectroscopy*, Prog. Quantum Electron. **7**, 1–72 (1981)
- [46] L.A. Rahn, L.J. Zych, P.L. Mattern, *Background-free CARS studies of carbon monoxide in a flame*, Opt. Commun. **30**, 249–252 (1979)
- [47] R.L. Farrow, *High-resolution coherent anti-stokes raman spectroscopy measurements of carbon monoxide linewidths in a flame*, 26th Symposium (International) on Combustion, 1703–1708 (1986)
- [48] V.R. Katta, F. Grisch, B. Attal-Tretout, P. Bouchardy, W.M. Roquemore, *Single shot measurements of temperature and NO concentration in a turbulent hydrogen-air non-premixed flame*, Joint Technical Meeting Spring, Combustion Fundamentals and Applications, San Antonio, TX (USA), April 23–26, 1995
- [49] J. Bood, C. Brackmann, P.E. Bengtsson, M. Aldén, *Multipoint temperature and oxygen-concentration measurements using rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*, Opt. Lett. **25**, 1535–1537 (2000)
- [50] A. Bohlin, C.J. Klierwer, *Diagnostic imaging in flames with instantaneous planar coherent Raman spectroscopy*, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1243–1248 (2014)
- [51] F. Grisch, B. Attal-Tretout, A. Bresson, P. Bouchardy, V.R. Katta, W.M. Roquemore, *Investigation of a dynamic diffusion flame of H_2 in air with laser diagnostics and numerical modeling*, Combust. Flame **139**, 28–38 (2004)
- [52] S. Roy, T.R. Meyer, R.P. Lucht, V.M. Belovich, E. Corporan, J.R. Gord, *Temperature and CO_2 concentration measurements in the exhaust stream of a liquid-fueled combustor using dual-pump coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) spectroscopy*, Combust. Flame. **138**, 273–284 (2004)

- [53] M.C. Weikl, T. Seeger, R. Hierold, A. Leipertz, *Dual-pump CARS measurements of N_2 , H_2 and CO in a partially premixed flame*, J. Raman Spectrosc. **38** 983–988 (2007)
- [54] F. Vestin, P.E. Bengtsson, *Rotational CARS for simultaneous measurements of temperature and concentrations of N_2 , O_2 , CO , and CO_2 demonstrated in a CO/air diffusion flame*, Proc. Combust. Inst. **32**, 847–854 (2009)
- [55] S. Roy, J.R. Gord, A.K. Patnaik, *Recent advances in coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy : Fundamental developments and applications in reacting flows*, Prog. Energ. Combust. **36**, 280–306 (2010)
- [56] I. Plath, U. Meier, K. Kohse-Höinghaus, B. Attal-Trétout, *DFWM experiments for NO combustion Diagnostics*, Proceedings of the 11th European CARS Workshop on Non Linear Spectroscopy, Firenze (Italy), March 23-25, 1992
- [57] K. Nyholm, *Two-dimensional imaging of OH in a flame by using degenerate four-wave mixing in a forward geometry*, Appl. Phys. B **64**, 707–712 (1997)
- [58] H. Latzel, A. Dreizler, T. Dreier, J. Heinze, M. Dillmann, W. Stricker, G.M. Lloyd, P. Ewart, *Thermal grating and broadband degenerate four-wavemixing spectroscopy of OH in high-pressure flames*, Appl. Phys. B **67**, 667–673 (1998)
- [59] E. Loubignac, *Etude du mélange à quatre ondes résonnant à deux couleurs dans les milieux en combustion : application aux composés azotés*, Thèse de l'Université de Bourgogne (2003)
- [60] E. Loubignac, B. Attal-Trétout, S. Le Boiteux, D. Kozlov, *Two-color non-linear spectroscopy : application to NO_2* , C.R., Acad. Sci. Paris, t.2, Serie IV, 1013-1027 (2001)
- [61] H.M. Frey, P. Beaud, T. Gerber, B. Mischler, P.P. Radi, A.P. Tzannis, *Femtosecond nonresonant degenerate four-wavemixing at atmospheric pressure and in a free jet*, Appl. Phys. B **68**, 735–739 (1999)
- [62] V. Gros, *Etude des radicaux en combustion*, Thèse de l'Université de Villetaneuse (1999)
- [63] V. Krüger, M. Dumont, S. Le Boiteux, Y.J. Picard, F. Chaussard, B. Attal-Trétout, *FDFWM spectra of NO in the strong field limit including polarization, line coupling and multipole effect. I. Theory*, Phys. Rev. **64**, p 012716-1 (2001)
- [64] V. Krüger, M. Dumont, S. Le Boiteux, Y.J. Picard, F. Chaussard, B. Attal-Trétout, *FDFWM spectra of NO in the strong field limit including polarization, line coupling and multipole effect. II. Experiments*, Phys. Rev. **64**, p 012717-1 (2001)
- [65] K. Bultitude, R. Stevens, P. Ewart, *High-resolution degenerate four-wave-mixing spectroscopy of OH in a flame with a novel single-mode tunable laser*, Appl. Phys. B **79**, 767–773 (2004)
- [66] J. Kiefer, P. Ewart, *Laser diagnostics and minor species detection in combustion using resonant four-wave mixing*, Prog. Energ. Combust. **37**, 525-564 (2011)
- [67] T.X. Phuoc, F.P. White, *Laser-induced spark for measurements of the fuel-to-air ratio of combustible mixture*, Fuel. **81**, 1761-1765 (2002)
- [68] L. Zimmer, S. Tachibana, *Laser induced plasma spectroscopy for local equivalence ratio measurements in an oscillating combustion environment*, Proc. Combust. Inst. **31**, 737–745 (2007)
- [69] J.L. Beduneau, N. Kawahara, T. Nakayama, E. Tomita, Y. Ikeda, *Laser-induced radical generation and evolution to a self-sustaining flame*, Combust. Flame **156**, 642-656 (2009)
- [70] C. Letty, A. Pastore, E. Mastorakos, R. Balachandran, S. Couris, *Comparison of electrical and laser spark emission spectroscopy for fuel concentration measurements*, Exp. Thermal. Fluid. Sci. **34**, 338–345 (2010)
- [71] J. Kiefer, J.W. Tröger, Z. Li, T. Seeger, M. Alden, A. Leipertz, *Laser-induced breakdown flame thermometry*, Combust. Flame **159**, 3576-3582 (2012)
- [72] L. Zimmer, S. Yoshida, *Feasibility of laser-induced plasma spectroscopy for measurements of equivalence ratio in high-pressure conditions*, Exp. Fluids. **52**, 891–904 (2012)

- [73] S. Zhang, X. Yu, F. Li, G. Kang, L. Chen, X. Zhang, *Laser induced breakdown spectroscopy for local equivalence ratio measurement of kerosene/air mixture at elevated pressure*, Opt. Laser. Eng. **50**, 877-882 (2012)
- [74] H. Do, C. Carter, *Hydrocarbon fuel concentration measurement in reacting flows using short-gated emission spectra of laser induced plasma*, Combust. Flame **160**, 601-609 (2013)
- [75] A.C. Eckbreth, *Laser diagnostics for combustion temperature and species*, Second Edition, Gordon and Breach Publisher (1996)
- [76] K. Kohse-Höinghaus, J.B. Jeffries, *Applied combustion diagnostics*, Taylor & Francis (2002)
- [77] C. Schulz, B. Yip, V. Sick, J. Wolfrum, *A laser-induced fluorescence scheme for imaging nitric oxide in engines*, Chem. Phys. Lett. **242**, 259-264 (1995)
- [78] A.O. Vyrodov, J. Heinze, M. Dillmann, U.E. Meier, W. Stricker, *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**, 409-414 (1995)
- [79] C. Schulz, V. Sick, J. Wolfrum, V. Drewes, M. Zahn, R. Maly, *Quantitative 2D single-shot imaging of NO concentrations and temperatures in a transparent SI engine*, 26th Symposium (International) on Combustion, 2597-2604 (1996)
- [80] Th.M. Brugman, G.G.M. Stoffels, N. Dam, W.L. Meerts, J.J. Ter Meulen, *Imaging and post-processing of laser-induced fluorescence from NO in a diesel engine*, Appl. Phys. B. **64**, 717-724 (1997)
- [81] M. Tamura, J. Luque, J.E. Harrington, P.A. Berg, G.P. Smith, J.B. Jeffries, D.R. Crosley, *Laser-induced fluorescence of seeded nitric oxide as a flame thermometer*, Appl. Phys. B. **66**, 503-510 (1998)
- [82] B. Atakan, A.T. Hartlieb, *Laser diagnostics of NO reburning in fuel-rich propene flames*, Appl. Phys. B. **71**, 697-702 (2000)
- [83] S. Böckle, J. Kazenwadel, T. Kunzelmann, C. Schulz, *Laser-diagnostic multi-species imaging in strongly swirling natural gas flames*, Appl. Phys. B. **71**, 741-746 (2000)
- [84] C.S. Cooper, 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**, 903-910 (2000)
- [85] W.G. Bessler, C. Schulz, T. Lee, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, *Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. I. A-X(0,0) excitation*, Appl. Optics **41**, 3547-3557 (2002)
- [86] W.G. Bessler, C. Schulz, T. Lee, D.I. Shin, M. Hofmann, J.B. Jeffries, J. Wolfrum, R.K. Hanson, *Quantitative NO-LIF imaging in high-pressure flames*, Appl. Phys. B. **75**, 97-102 (2002)
- [87] T. Rossmann, M.G. Mungal, R.K. Hanson, *Nitric-oxide planar laser-induced fluorescence applied to low-pressure hypersonic flow fields for the imaging of mixture fraction*, Appl. Optics **42**, 6682-6695 (2003)
- [88] W.G. Bessler, C. Schulz, *Quantitative multi-line NO-LIF temperature imaging*, Appl. Phys. B. **78**, 519-533 (2004)
- [89] S.V. Naik, N.M. Laurendeau, *Spectroscopic, calibration and RET issues for linear laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in high-pressure diffusion flames*, Appl. Phys. B. **79**, 641-651 (2004)
- [90] H. Kronmayer, W.G. Bessler, C. Schulz, *Gas-phase temperature imaging in spray systems using multi-line NO-LIF thermometry*, Appl. Phys. B. **81**, 1071-1074 (2005)
- [91] T. Lee, *Strategies for nitric oxide laser-induced-fluorescence in high-pressure combustion systems*, Thèse de l'Université de Stanford (2006)

- [92] G.C. Martin, C.J. Mueller, C.F.F. Lee, *Two-photon nitric oxide laser-induced fluorescence measurements in a diesel engine*, Appl. Optics **45**, 2089-2100 (2006)
- [93] K. Verbiezen, A.P. Van Vliet, W.L. Meerts, N.J. Dam, J.J. Ter Meulen, *Absorption of NO laser-induced fluorescence by hot O₂ and CO₂*, Combust. Flame **144**, 638-641 (2006)
- [94] K. Verbiezen, R.J.H. Klein-Douwel, A.P. van Vliet, A.J. Donkerbroek, W.L. Meerts, N.J. Dam, J.J. ter Meulen, *Attenuation corrections for in-cylinder NO LIF measurements in a heavy-duty Diesel engine*, Appl. Phys. B. **83**, 155-166 (2006)
- [95] T. Lee, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, *Experimental evaluation of strategies for quantitative laser-induced-fluorescence imaging of nitric oxide in high-pressure flames (1-60 bar)*, Proc. Combust. Inst. **31**, 757-764 (2007)
- [96] R. Sadanandan, R.A. Schießl, D. Markus, U. Maas, *2D mixture fraction studies in a hot-jet ignition configuration using NO-LIF and correlation analysis*, Flow. Turbul. Combust. **86**, 45-62 (2011)
- [97] F. Hildenbrand, C. Schulz, V. Sick, H. Jander, H.G. Wagner, *Applicability of KrF excimer laser induced fluorescence in sooting high-pressure flames*, Deutscher Flammentag, VDI-Gesellschaft Energietechnik-Dusseldorf, VDI Verlag 1492, 269-274 (1999)
- [98] F. Hildenbrand, C. Schulz, J. Wolfrum, F. Keller, E. Wagner, *Laser diagnostic analysis of NO formation in a direct injection Diesel engine with pump-line nozzle and common-rail injection systems*, Proc. Combust. Inst. **28**, 1137-1144 (2000)
- [99] R. Evertsen, A. Staicu, N. Dam, A. Van Vliet, J.J. Ter Meulen, *Pulsed cavity ring-down spectroscopy of NO and NO₂ in the exhaust of a diesel engine*, Appl. Phys. B **74**, 465-468 (2002)
- [100] L. Pillier, A. El Bakali, X. Mercier, A. Rida, J.F. Pauwels, P. Desgroux, *Influence of C₂ and C₃ compounds of natural gas on NO formation : an experimental study based on LIF/CRDS coupling*, Proc. Combust. Inst. **30**, 1183-1191 (2005)
- [101] T.N. Anderson, R.P. Lucht, R. Barron-Jimenez, S.F. Hanna, J.A. Caton, T. Walther, S. Roy, M.S. Brown, J.R. Gord, I. Critchley, L. Flamand, *Combustion exhaust measurements of nitric oxide with an ultraviolet diode-laser-based absorption sensor*, Appl. Optics **44**, 1491-1502 (2005)
- [102] S.F. Hanna, R. Barron-Jimenez, T.N. Anderson, R.P. Lucht, J.A. Caton, T. Walther, *Diode-laser-based ultraviolet absorption sensor for nitric oxide*, Appl. Phys. B **75**, 113-117 (2002)
- [103] R.M. Mihalcea, D.S. Baer, R.K. Hanson, *A diode-laser absorption sensor system for combustion emission measurements*, Meas. Sci. Technol. **9**, 327-338 (1998)
- [104] A.K. Mohamed, M. Lefebvre, *Spectroscopie d'absorption laser pour sonder des écoulements réactifs*, Aerospacelab Journal, N°1, Décembre 2009
- [105] N. Chai, W.D. Kulatilaka, S.V. Naik, N.M. Laurendeau, R.P. Lucht, J.P. Kuehner, S. Roy, V.R. Katta, J.R. Gord, *Nitric oxide concentration measurements in atmospheric pressure flames using electronic-resonance-enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering*, Appl. Phys. B **88**, 141-150 (2007)
- [106] T. Doerk, J. Ehlbeck, R. Jedamzik, J. Uhlenbush, J. Höschele, J. Steinwandel, *Application of Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) technique to the detection of NO*, Appl. Spectrosc. **30**, 1360-1368 (1997)
- [107] A. Pott, T. Doerk, J. Uhlenbusch, J. Ehlbeck, J. Höschele, J. Steinwandel, *Polarization-sensitive coherent anti-Stokes Raman scattering applied to the detection of NO in a microwave discharge for reduction of NO*, J. Phys. D : Appl. Phys. **31**, 2485-2498 (1998)
- [108] A. Sepman, A.V. Mokhov, H.B. Levinsky, *A laser-induced fluorescence and coherent Anti-Stokes Raman Scattering study of NO formation in preheated laminar, rich premixed, methane/air flames*, Proc. Combust. Inst. **29**, 2187-2194 (2002)
- [109] R.L. Farrow, D.J. Rakestraw, *Analysis of degenerate four-wavemixing spectra of NO in a CH₄/N₂/O₂ flame*, Appl. Phys. B **68**, 741-747 (1999)

- [110] A.J. Grant, P. Ewart, C.R. Stone, *Detection of NO in a spark-ignition research engine using degenerate four-wave mixing*, Appl. Phys. B **74**, 105-110 (2002)
- [111] R. Stevens, P. Ewart, H. Ma, C.R. Stone, *Measurement of nitric oxide concentration in a spark-ignition engine using degenerate four-wave mixing*, Combust. Flame **148**, 223-233 (2007)
- [112] B.J. Sullivan, R. Crosley, *Two-photon laser-induced fluorescence of CO in flames*, Bull. Am. Phys. Soc. **27**, 882 (1982)
- [113] M. Mosburger, V. Sick, *Single laser detection of CO and OH via laser-induced fluorescence*, Appl. Phys. B. **99**, 1-6 (2010)
- [114] W. Meier, R.S. Barlow, Y.L. Chen, J.Y. Chen, *Raman/Rayleigh/LIF Measurements in a Turbulent CH₂/H₂/N₂ Jet Diffusion Flame : Experimental Techniques and Turbulence-Chemistry Interaction*, Combust. Flame **123**, 326-343 (2000)
- [115] R.S. Barlow, A.N. Karpetis, J.H. Frank, J.Y. Chen, *Scalar profiles and NO formation in laminar opposed-flow partially premixed methane/air flames*, Combust. Flame **127**, 2102-2118 (2001)
- [116] B.B. Dally, A.R. Masri, R.S. Barlow, G.J. Fiechtner, *Two-photon laser-induced fluorescence measurement of CO in turbulent non-premixed bluff body flames*, Combust. Flame **132**, 272-274 (2003)
- [117] A.V. Mokhov, H.B. Levinsky, C.E. van der Meij, R.A.A.M. Jacobs, *Analysis of laser-induced-fluorescence carbon monoxide measurements in turbulent nonpremixed flames*, Appl. Optics **34**, 7074-7082 (1995)
- [118] D.A. Everest, C.R. Shaddix, K.C. Smyth, *Quantitative two-photon laser-induced fluorescence imaging of CO in flickering CH₄/air diffusion flames*, 26th Symposium (international) on Combustion, 1161-1169 (1996)
- [119] D. Kim, I. Ekoto, W.F. Colban, P.C. Miles, *In-cylinder CO and UHC imaging in a light-duty diesel engine during PPCI low-temperature combustion*, SAE paper, 2008-01-1602 (2008)
- [120] A. Singh, M. Mann, T. Kissel, J. Brübach, A. Dreizler, *Simultaneous measurements of temperature and CO concentration in stagnation stabilized flames*, Flow. Turbul. Combust. **90**, 723-739 (2013)
- [121] C. Brackmann, J. Sjöholm, J. Rosell, M. Richter, J. Bood, M. Aldén, *Picosecond excitation for reduction of photolytic effects in two-photon laser-induced fluorescence of CO*, Proc. Combust. Inst. **34**, 3541-3548 (2013)
- [122] M. Mann, C. Jainski, M. Euler, B. Böhm, A. Dreizler, *Transient flame-wall interactions : Experimental analysis using spectroscopic temperature and CO concentration measurements*, Combust. Flame **161**, 2371-2386 (2014)
- [123] J. Haumann, J.M. Seitzman, R.K. Hanson, *Two-photon digital imaging of CO in combustion flows using planar laser-induced fluorescence*, Opt. Lett. **11**, 776-778 (1986)
- [124] J.M. Seitzman, J. Haumann, R.K. Hanson, *Quantitative two-photon LIF imaging of carbon monoxide in combustion gases*. Appl. Optics **26**, 2892-2899 (1987)
- [125] N. Georgiev, M. Aldén, *Two-dimensional imaging of flame species using two-photon laser-induced fluorescence*, Appl. Spectrosc. **51**, 1229-1237 (1997)
- [126] J.E. Rehm, P.H. Paul, *Reaction rate imaging*, Proc. Combust. Inst. **28**, 1775-1782 (2000)
- [127] B.J. Kirby, R.K. Hanson, *Planar laser-induced fluorescence imaging of carbon monoxide using vibrational (infrared) transitions*, Appl. Phys. B **69**, 505-507 (1999)
- [128] B.J. Kirby, R.K. Hanson, *Imaging of CO and CO₂ using infrared planar laser-induced fluorescence*, Proc. Combust. Inst. **28**, 253-259 (2000)
- [129] B.J. Kirby, R.K. Hanson, *Linear excitation schemes for IR planar-induced fluorescence imaging of CO and CO₂*, Appl. Optics **41**, 1190-1201 (2002)
- [130] J.H. Frank, S.A. Kaiser, M.B. Long, *Reaction-rate, mixture-fraction, and temperature imaging in turbulent methane/air flame jet flame*, Proc. Combust. Inst. **29**, 2687-2694 (2002)

- [131] G. Amantini, J.H. Frank, A. Gomez, *Experiments on standing and traveling edge flames around flame holes*, Proc. Combust. Inst. **30**, 313-321 (2005)
- [132] X. Rao, K. Hemawan, I. Wichman, C. Carter, T. Grotjohn, J. Asmussen, T. Lee, *Combustion dynamics for energetically enhanced flames using direct microwave energy coupling*, Proc. Combust. Inst. **33**, 3233-3240 (2011)
- [133] M. Richter, Z.S. Li, M. Aldèn, *Application of two-photon laser-induced fluorescence for single-shot visualization of carbon monoxide in a spark ignited engine*, Appl. Spectrosc. **61**, 1-5 (2007)
- [134] L. Lange, M. Korkmaz, E. Magens, J. Heinze, *Assessment of 2-photon PLIF for CO-concentration measurement in a research combustor*, **MOTAR meeting**, Stuttgart (Germany), 10-11 April 2013
- [135] J. Rosell, J. Sjöholm, M. Richter, M. Aldén, *Comparison of three schemes of two-photon laser-induced fluorescence for CO detection in flames.*, Appl. Spectrosc. **67**, 314-320 (2013)
- [136] S. Linow, A. Dreizler, J. Janicka, E.P. Hassel, *Comparison of two-photon excitation schemes for CO detection in flames*, Appl. Phys. B. **71**, 689-696 (2000)
- [137] <http://www.lifsim.com/> (Code de calcul des spectres LIF de NO et O₂)
- [138] <http://www.sri.com/engage/products-solutions/lifbase> (Code de calcul des spectres LIF NO, OH...)
- [139] P.H. Krupenie, *The band spectrum of carbon monoxide*, **NSRDS-NBS 5** (1966)
- [140] A.C. Le Floch, *Etude des couplages rotationnels et spin-orbite dans l'état A¹Π de la molécule CO*, Thèse d'état de l'Université Paris-Sud (1989)
- [141] R.G. Bray, R.M. Hochstrasser, *Two-photon absorption by rotating diatomic molecules*, Mol. Phys. **31**, 1199-1211 (1976)
- [142] M.D. Di Rosa, R.L. Farrow, *Temperature-dependent collisional broadening and shift of Q-branch transitions in the B ← X(0,0) band of CO perturbed by N₂, CO₂ and CO*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **68**, 363-375 (2001)
- [143] A. Jolly, J.L. Lemaire, D. Belle-Oudry, S. Edwards, D. Malmasson, A. Vient, F. Rostas, *High resolution 'VUV laser' measurement of the band oscillator strengths of CO A¹Π (9 ≤ v' ≤ 17) - X¹Σ⁺ (v''=0) transition*, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **30**, 4315-4337 (1997)
- [144] G. Stark, B.R. Lewis, S.T Gibson, J.P. England, *High-resolution oscillator strength measurements for high-v' bands of the A¹Π(v') - X¹Σ⁺(v''=0) system of carbon monoxide*, Astrophys. J. **505**, 452-458 (1998)
- [145] P.F. Lu, L. Yan, Z.Y. Yu, Y.F. Gao, T. Gao, *An accurate calculation of potential energy curves and transition dipole moment for low-lying electronic states of CO*, Commun. Theor. Phys. **59**, 193-198 (2013)
- [146] M. Eidelsberg, J. Y. Roncin, A. Le Floch, F. Launay, C. Letzelter, J. Rostas, *Reinvestigation of the vacuum ultraviolet spectrum of CO and isotope species : The B¹Σ⁺ ↔ X¹Σ⁺ transition*, J. Mol. Spectrosc. **121**, 309-336 (1987)
- [147] S.G. Tilford, J.D. Simmons, *Atlas of the Observed Absorption Spectrum of Carbon Monoxide Between 1060 and 1900 Å*, J. Phys. Chem. Ref. Data. **1**, 147-166 (1972)
- [148] S.G. Tilford, J.T. Vanderslice, *High resolution vacuum ultraviolet absorption spectra of the B¹Σ⁺ - X¹Σ⁺, C¹Σ⁺ - X¹Σ⁺ et j³Σ⁺ - X¹Σ⁺ transitions in carbon monoxide*, J. Mol. Spectrosc. **26**, 419-431 (1968)
- [149] M. Drabbels, W.L. Meerts, J.J. Ter Meulen, *Determination of electric dipole moments and transition probabilities of low-lying singlet states of CO*, J. Chem. Phys. **99**, 2352-2358 (1993)
- [150] K. Kirby, D.L. Cooper, *Theoretical study of low-lying ¹Σ⁺ and ¹Π states of CO. II. Transition dipole moments, oscillator strengths, and radiative lifetimes*. J. Chem. Phys. **90**, 4895-4902 (1987)
- [151] H.A. Van Sprang, G.R. Möhlmann, F.J. de Heer, *Radiative lifetimes of the CO a³Σ⁺, b³Σ⁺, c³Π, d³Δ and B¹Σ⁺ states. Absolute emission cross sections for the b³Σ⁺ - a³Π and c³Π - a³Π transitions for electrons on CO*, Chem. Phys. **24**, 429-433

- [152] K.H. Strobl, C.R. Vidal, *Radiative lifetimes of selected rovibronic triplet levels of the CO molecule*, J.Chem. Phys. **86**, 32-70 (1986)
- [153] A. Le Floch, *Accurate Energy for the $C^1\Sigma^+$ ($v=0$) and $E^1\Pi$ ($v=0$) states of $^{12}C^{16}O$.*, J. Mol. Spectrosc. **155**, 177-183 (1992)
- [154] A. Vient, *Spectroscopie laser et photodynamique moléculaire à un et deux photons dans l'ultra-violet du vide. Application à NO, CO₂ et CO.*, Thèse de l'Université Paris 11 (1994)
- [155] J. Baker, J.L. Lemaire, S. Couris, A. Vient, D. Malmasson, F. Rostas, *A 2+1 REMPI study of the E-X transition in CO indirect predissociations in the $E^1\Pi$ state*, Chem. Phys. **178**, 569-579 (1993)
- [156] M. Eidelsberg, A. Jolly, J.L. Lemaire, W.Ü.L. Tchang-Brillet, J. Breton, F. Rostas, *Experimental determination of the band oscillator strengths of the CO $A^1\Pi(11 < v' < 23)$ - $X^1\Sigma^+(v''=0)$ made at the LURE-SuperACO synchrotron facility*, Astron. Astrophys. **346**, 705-712 (1999)
- [157] S.V. Filseth, R. Wallenstein, H. Zacharias, *Two photon excitation of CO $A^1\Pi$ and N₂ $a^1\Pi_g$* , Opt. Com. **23**, 231-235 (1977)
- [158] B. Girard, N. Billy, J. Vigue, J.C. Lehmann, *Two photon optical pumping of CO ($A^1\Pi$)*, Chem. Phys. **92**, 615-619 (1982)
- [159] F. Vallée, S.C. Wallace, J. Lukasik, *Tunable coherent vacuum ultraviolet generation in carbon monoxide in the 1150 Å range*, Opt. Com. **42**, 148-150 (1982)
- [160] G. Hancock, H. Zacharias, *Laser-Induced Fluorescence from CO ($A^1\Pi$)*, Chem. Phys. Lett. **82**, 402-404 (1981)
- [161] J.R. Porter, S.G. Tilford, K.G. Widing, *Carbon monoxide in the solar ultraviolet spectrum*, Astrophys. J. **147**, 172-180 (1967)
- [162] J.D.F. Bartoe, G.E. Brueckner, G.D. Sandlin, M.E. Van Hoosier, C. Jordan, *CO fluorescence in the extreme-ultraviolet solar spectrum*, Astrophys. J. **223**, L51-L53 (1978)
- [163] T.R. Ayres, H.W. Moos, J.L. Linsky, *Far-ultraviolet fluorescence of carbon monoxide in the red giant Arcturus*, Astrophys. J. **248**, L137-140 (1981)
- [164] B. Donn, M. Mumma, W. Jackson, M. A'Hearn, R. Harrington, *The study of comets*, NASA SP-393, 773-796 (1974)
- [165] C. Jordan, J.D.F. Bartoe, G.E. Brueckner, K.R. Nicolas, G.D. Sandlin, M.E. Van Hoosier, *CO emission lines in the solar atmosphere*, Astron. Soc. **187**, 473-482 (1979)
- [166] J.D. Simmons, A.M. Bass, S.G. Tilford, *The fourth positive system of carbon monoxide observed in absorption at high resolution in the vacuum ultraviolet region*, Astrophys. J. **155**, 343-358 (1969)
- [167] R.A. Berheim, C. Kitrell, D.K. Veirs, *Two photon excitation of the vacuum ultraviolet fluorescence of carbon monoxide*, Chem. Phys. Lett. **51**, 325-328 (1977)
- [168] L. W. Beegle, J. M. Ajello, G. K. James, D. Dziczek, M. Alvarez, *High resolution emission spectroscopy of the $A^1\Pi$ - $X^1\Sigma^+$ fourth positive band of CO excited by electron impact*, Astron. Astrophys. **347**, 375-390 (1990)
- [169] A. du Plessis, *Laser spectroscopy of the fourth positive system of carbon monoxide isotopomers*, Thèse de l'Université de Stellenbosch (2006)
- [170] L.C. Lee, J.A. Guest, *Quantitative absorption and fluorescence studies of CO from 1060 to 1550 Å*, J. Phys. B : At. Mol. Phys. **14**, 3415-3421 (1981)
- [171] M. Lino Da Silva, M. Dudeck, *Arrays of radiative transition probabilities for CO₂ – N₂ plasmas*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **102**, 348-386 (2006)
- [172] A. Lofthus, P.H. Krupenie, *The spectrum of molecular nitrogen*, J. Chem. Ref. Data. **6**, 113-307 (1977)

- [173] M.F. Golde, B.A. Thrush, *Vacuum ultraviolet emission by active nitrogen II. The excitation of singlet and triplet states of carbon monoxide by active nitrogen*, Proc. R. Soc. Lond. A. **330**, 97-108 (1972)
- [174] S.F. Adams, J.M. Williamson, D.M. Fisher, *Rotational temperature analysis of N_2 by resonant enhanced multi-photon ionization with fluorescence detection*, J. Appl. Phys. **110** (2011)
- [175] A. Bresson, *Techniques d'imagerie quantitatives : fluorescence induite par laser appliquée aux écoulements et aux combustions*, Thèse de l'Université de Rouen (2000)
- [176] C. Schulz, V. Sick, *Tracer-LIF diagnostics : quantitative measurement of fuel concentration, temperature and fuel/air ratio in practical combustion systems*, Prog. Energ. Combust. Sci. **31**, 75-121 (2005)
- [177] I.G. Nolt, J.V. Radostitz, G. Di Leonardo, K.M. Evenson, D.A. Jennings, K.R. Leopold, M.D. Vanek, L.R. Zink, A. Hinz, K.V. Chance, *Accurate rotational constants of CO, HCl and HF : spectra standards for the 0.3 to 6THz (10 to 200cm⁻¹) region*, J. Mol. Spec. **125**, 274-287 (1987)
- [178] T.D. Varberg, K.M. Evenson, *Accurate far-infrared rotational frequencies of carbon monoxide*, Astrophys. J. **385**, 763-765 (1992)
- [179] R.W. Field, O. Benoist d'Azy, M. Lavollée, R. Lopez Delgado, A. Tramer, *Radiative decay rates from deperturbed $v = 0 - 7$ vibrational levels of CO $A^1\Pi$ measured using synchrotron radiation*, J. Chem. Phys. **78**, 2838-2846 (1983)
- [180] B. Girard, N. Billy, J. Vigue, J.C. Lehmann, *Two-photon optical pumping of CO ($A^1\Pi$)*, Chem. Phys. Lett. **92**, 615-619 (1982)
- [181] A. Le Floch, J. Rostas, *Lifetimes of $A^1\Pi$ and low-lying triplet states of CO*, Chem. Phys. **142**, 261-278 (1990)
- [182] A.C Le Floch, C. Amiot, *Fourrier transform spectroscopy of the CO Angstrom band*, Chem. Phys. **97**, 379-389 (1985)
- [183] C. Amiot, J.Y. Roncin, J. Verges, *First observation of the CO $E^1\Pi \rightarrow B^1\Sigma^+$ and $C^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Sigma^+$ band systems. Predissociation in the $E^1\Pi(v = 0)$ level.*, J. Phys. B : At. Mol. Phys. **19**, L19-23 (1986)
- [184] R. Kepa, M. Rytel, *The Angstrom ($B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$) system of the CO molecule new observation and analyses*, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **26**, 3355-3362 (1993)
- [185] J. Baker, *The diffuse $v = 4$ and 5 vibrational levels of the $B^1\Sigma^+$ Rydberg state of carbon monoxide*, Chem. Phys. Lett. **408**, 312-316 (2005)
- [186] M. Alden, S. Wallin, W. Wendt, *Applications of two-photon absorption for detection of CO in combustion gases*, Appl. Phys. B. **33**, 205-208 (1984)
- [187] P.J.H. Tjossem, K.C. Smyth, *Multiphoton excitation spectroscopy of the $B^1\Sigma^+$ and $C^1\Sigma^+$ Rydberg states of CO*, J. Chem. Phys. **91**, 2041-2048 (1989)
- [188] F. Di Teodoro, R.L. Farrow, *CO⁺ $B^2\Sigma^+(v=0)$ emission induced by laser excitation of neutral CO at 230 nm*, J. Chem. Phys. **114**, 3421-3428 (2001)
- [189] W. Li, S.A. Lahankar, C. Huang, P.S. Shternin, O.S. Vasyutinskii, A.G. Suits, *Multiphoton processes of CO at 230 nm*, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 2950-2957 (2006)
- [190] M.D. Di Rosa, R.L. Farrow, *Two-photon excitation cross section of the $B \leftarrow X(0,0)$ band of CO measured by direct absorption*, J. Opt. Soc. Am. B. **16**, 1988-1994 (1999)
- [191] J.J. Tiee, C.R. Quick Jr., G.W. Loge, F.B. Wampler, *Two-photon pumped CO B-A laser*, J. Appl. Phys. **68**, 288-290 (1988)
- [192] H. Bergström, H. Lundberg, A. Persson, *Investigations of stimulated emission on B-A lines in CO*, Z. Phys. D. **21**, 323-327 (1991)
- [193] D.J. Bamford, L.E. Jusinski, W.K. Bischel, *Absolute two-photon absorption and three-photon ionization cross sections for atomic oxygen*, Phys. Rev. A. **34**, 185-198 (1986)

- [194] J.S.A. Brooke, P.F. Bernath, T.W. Schmidt, G.B. Bacskay, *Line strengths and updated molecular constants for the C₂ Swan system*, arXiv :1212.2102
- [195] W.Ü.L TchangBrillet, P.S. Julienne, J.M. Robbe, C. Letzelter, F. Rostas, *A model of the B¹Σ⁺-D¹Σ⁺ Rydberg-valence predissociating interaction in the CO molecule*, J. Chem. Phys. **96**, 6735-6745 (1992)
- [196] H. Lefebvre-Brion, B.R. Lewis, *Comparison between predissociation mechanisms in two isoelectronic molecules : CO and N₂*, Mol. Phys. **105**, 1625-1630 (2007)
- [197] J. Baker, W.U.L. Tchang-Brillet, P.S. Julienne, *First observation of the v=3 level of the B¹Σ⁺ Rydberg state of CO*, J. Chem. Phys. **102**, 3956-3961 (1995)
- [198] M.D. Di Rosa, R. L. Farrow, *Cross sections of photoionization and ac Stark shift measured from Doppler-free B ← X(0,0) excitation spectra of CO*, J. Opt. Soc. Am. B. **16**, 861-870 (1999)
- [199] J.P. Looney, J.E. Harrington, K.C. Smyth, T.R. O'Brian, T.B. Lucatorto, *Measurement of CO pressures in the ultrahigh vacuum regime using resonance enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectroscopy*, J. Vac. Sci. **11**, 3111-3120 (1993)
- [200] C. Letzelter, M. Eidelsberg, F. Rostas, J. Breton, B. Thieblemont, *Photoabsorption and photodissociation cross sections of CO between 88,5 et 115 nm*, Chem Phys **114**, 273-288 (1987)
- [201] T.A. Carlson, N. Duric, P. Erman, M. Larsson, *Correlation between perturbation and collisional transfers in the A, B, C and b states of CO as revealed by high resolution lifetime measurements*, Z. Physik A **287**, 123-136 (1978)
- [202] R. Schmid, L. Gerö, *Prädissoziation am C¹σ⁺-Zustand des CO*, Z. Physik **96**, 546-550 (1935)
- [203] P. Klopotek, C.R. Vidal, *Two-step vacuum-ultraviolet visible excitation spectroscopy on the CO molecule*, J. Opt. Soc. Am. B. **2**, 869-876 (1985)
- [204] P. Cacciani, F. Brandi, I. Velchev, C. Lynga, C.G. Wahlström, W. Ubachs, *Isotope dependant predissociation in the C¹Σ⁺, v=0 and v=1 states of CO*, Eur. Phys. J. D. **15**, 47-56 (2001)
- [205] Y. Li, R.J. Buenker, G. Hirsch, *Theoretical treatment of predissociation of the CO (3σ) B and (3pσ) C¹Σ⁺ Rydberg states based on a rigorous adiabatic representation*, Theor. Chem. Acc. **100**, 112-116 (1998)
- [206] Y.P. Viala, C. Letzelter, M. Eidelsberg, F. Rostas, *The photodissociation of interstellar CO*, Astron. Astrophys. **193**, 265-272 (1988)
- [207] G.J. Fiechtner, J.R. Gord, *Absorption and the dimensionless overlap integral for two-photon excitation*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **68**, 543-557 (2001)
- [208] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, I Spectra of diatomic molecules*, New York : Princeton, 1965
- [209] J. Humlicek, *An efficient method for evaluation of the complex probability function : the Voigt function and its derivatives*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **21**, 309-313 (1979)
- [210] I.I. Sobelman, L.A. Vainshtein, E.A. Yukov, *Excitation of atoms and broadening of spectral lines*, New York : Springer, 1981
- [211] J.M. Hartmann, C. Boulet, D. Robert, *Collisional effects on molecular spectra, Laboratory experiments and models, consequences for applications*, Elsevier (2008)
- [212] M.D. Di Rosa, R.K. Hanson, *Collision broadening and shift of NO γ(0,0) absorption lines by O₂ and H₂O at high temperature*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **52**, 515-529 (1994)
- [213] G.A. Parker, R.T. Pack, *Van der Waals interactions of carbon monoxide*, J. Chem. Phys. **64**, 2010-2012 (1976)
- [214] B. Girard, N. Billy, J. Vigue, J.C. Lehmann, *Evidence for a dynamical stark effect in CO (A¹Π) two-photon excitation*, Chem. Phys. Lett. **102**, 168-173 (1983)
- [215] U. Westblom, S. Agrup, M. Aldén, H.M Hertz, J.E.M. Goldsmith, *Properties of laser-induced stimulated emission for diagnostic purposes*, Appl. Phys. B **50**, 487-497 (1990)

- [216] F. Di Teodoro, J.E. Rehm, R.L. Farrow, P.H. Paul, *Collisional quenching of CO B¹Σ⁺(v' = 0) probed by two-photon laser-induced fluorescence using picosecond laser*, J. Chem. Phys. **113**, 3046-3054 (2000)
- [217] S.S. Dimov, C.R. Vidal, *Cross section for quenching of the CO B¹Σ⁺ state in collisions with hydrogen and helium*, Chem. Phys. Lett. **221**, 307-310 (1994)
- [218] S. Agrup, M. Aldén, *Measurement of the collision-quenched lifetime of CO molecules in a flame at atmospheric*, Chem. Phys. Lett. **189**, 211-216 (1992)
- [219] S. Agrup, M. Aldén, *Measurements of the collisionally quenched lifetime of CO in hydrocarbon flames*, Appl. Spectrosc. **48**, 1118-1124 (1994)
- [220] T.B. Settersten, A. Dreizler, R.L. Farrow, *Temperature- and species-dependent quenching of CO B probed by two-photon laser-induced fluorescence using a picosecond laser*, J. Chem. Phys. **117**, 3173-3179 (2002)
- [221] F.J. Comes, E.H Fink, *Deactivation of CO (A¹Π) in individual vibrational levels*, Chem. Phys. Letters. **14**, 433-436 (1972)
- [222] L.A. Melton, K.-C. Yiin, *Energy transfer in CO A¹Π, v' = 9. I. Quenching and isotope effects*, J. Chem. Phys. **62**, 2860-2868 (1975)
- [223] E.H Fink, F.J Comes, *Vibrational relaxation and quenching of CO (A¹Π, v=0-8) in collisions with rare gas atoms*, Chem. Phys. Lett. **25**, 190-196 (1974)
- [224] W. Sun, G. Sha, B. Jiang, E.J. Hintsä, C. Zhang, *M- and e/f-symmetry-resolved cross section for CO(A¹Π)-He/Ar collision-induced energy transfer from J=2 to J=1*, Chem. Phys. Lett. **218**, 515-522 (1994)
- [225] A.P. Nefedov, V.A. Sinel'shchikov, A.D. Usachev, A.V Zobnin *Photochemical effect in two-photon laser-induced fluorescence detection of carbon monoxide in hydrocarbon flames*, Appl. Optics **37**, 7729-7736 (1998)
- [226] W.L. Faust, L.S. Goldberg, B.B. Craig, R.G. Weiss, *Time-resolved C₂ Swan emission from short-pulse UV fragmentation of CO : evidence for two C₂ formation mechanisms*, Chem. Phys. Lett. **81**, 265-269 (1981)
- [227] K.P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, New York : Van Nostrand-Rheinhold 1979
- [228] B. Rossow, *Processus photophysiques de molécules organiques fluorescentes et du kérosène-applications aux foyers de combustion*, Thèse de l'Université de Rouen (2011)
- [229] C. Ledier, *Application à la LIF de molécules aromatiques au dosage de carburants fossiles et biocarburants*, Thèse de l'Université Paris 11 (2011)
- [230] R.J. Kee, J.F. Grear, M.D. Smooke, J. A. Miller, *A fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames*, Sandia Report No. **SAND85-8240**, Sandia National Laboratories (1985)
- [231] P.R. Berman, *Speed-dependant collisional width and shift parameters in spectral profiles*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **12**, 1331-1342 (1972)
- [232] A.O. Vydrov, J. Heinze, U.E. Meier, *Collisional broadening of spectral lines in the A-X (0-0) system of NO by N₂, Ar, and He at elevated pressures measured by laser-induced fluorescence*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **53**, 277-287 (1995)
- [233] H. Margenau, W.W. Watson, *Pressure effects on Spectral Lines*, Rev. Mod. Phys. **8**, 22-54 (1936)
- [234] E. Lindholm, *Pressure Broadening of spectral line*, Ark. Mat. Astr. Fys. **32A**, 1-18 (1945)
- [235] P.W. Anderson, *A method of synthesis of the statistical and impact theories of pressure broadening*, Phys. Rev. **86**, 809 (1952)
- [236] M. Baranger, *Simplified quantum-mechanical theory of pressure broadening*, Phys. Rev. **111**, 481-493 (1958)

- [237] C.Th.J. Alkemade, Tj. Hollander, W. Snelleman, P.J.Th. Zeegers, *Metal Vapours in Flames*, Rijksuniversiteit Utrecht, The Netherlands International Series in Natural Philosophy, volume 103 Pergamon Press, 1982
- [238] B. Kleman, E. Lindholm, *The Broadening of Na Lines by Argon*, Ark. Astron. Och. Fys. **32B(10)**, (1945).
- [239] S.Yi Ch'en, M. Takeo, *Broadening and shift of spectral lines due to the presence of foreign gases*, Rev. Mod. Phys. **29**, 20-76 (1957)
- [240] B. Larson, O. Häusser, P.P.J. Delheij, D.M. Whittal, D. Thiessen, *Optical pumping of Rb in the presence of high-pressure ^3He buffer gas*, Phys. Rev. A. **44**, 3108-3118 (1991)
- [241] M.V. Romalis, E. Miron, G.D. Cates, *Pressure broadening of Rb D_1 and D_2 lines by ^3He , ^4He , N_2 and Xe : Lines cores and near wings*, Phys. Rev. A. **6**, 4569-4578 (1997)
- [242] G.A. Pitz, G.D. Hager, T.B. Tafoya, J.W. Young, G.P. Perram, *An experimental high pressure line shape study of the rubidium D_1 and D_2 transitions with noble gases, methane and ethane*, Proc. SPIE **8692**, (2014)
- [243] B.R. Lewis, L. Berzins, C.J. Dedman, T.T. Scholz, J.H. Carver, *Pressure broadening in the Schumann-Runge bands of molecular oxygen*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **39**, 271-282 (1988)
- [244] A. Royer, *Shift, width and asymmetry of pressure-broadened spectral lines at intermediate densities*, Phys. Rev. A. **22**, 1625-1654 (1980)
- [245] A.Y. Chang, M.D. Di Rosa, R.K. Hanson, *Temperature dependance of collision broadening and shift in the NO $A \leftarrow B(0,0)$ band in the presence of argon and nitrogen*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **47**, 375-390 (1992)
- [246] M.D. Di Rosa, R.K. Hanson, *Collision-broadening and -shift of NO $\gamma(0,0)$ absorption lines by H_2O , O_2 and NO à 295 K*, J. Mol. Spectrosc. **164**, 97-117 (1994)
- [247] J. Heinze, private communication, **MOTAR meeting**, DLR-Cologne (Germany), 15-16 April 2015
- [248] R.P. Saxon, J. Eichler, *Theoretical calculation of two-photon absorption cross sections in atomic oxygen*, Phys. Rev. A. **34**, 199-206 (1986)
- [249] C. Camy-Peyret, *Physique moléculaire de vibration-rotation (PMVR)*, cours M2 Lasers et Matière (UPMC, Paris 6)

Titre : Etude de la spectroscopie LIF à deux photons de la molécule CO pour des mesures en flammes à haute pression

Résumé :

Ce travail de thèse est consacré au développement de la technique de fluorescence induite par laser (LIF) à deux photons appliquée à la molécule CO en vue de pouvoir réaliser des mesures de CO dans des flammes à haute pression. Différents schémas d'excitation laser à deux photons et de fluorescence sont comparés afin de déterminer celui qui est le mieux adapté à la détection de CO en milieux de combustion. Le schéma de transitions électroniques $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ (230 nm)/ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ (483 nm) est sélectionné. Un code de calcul des spectres LIF à deux photons de CO est développé pour prédire l'évolution du signal sur une large gamme de températures et de pressions. Des mesures dans une cellule à haute température et haute pression, et dans une flamme laminaire CH₄/air à 1 bar sont réalisées de 300 à 1750 K, et de 1 à 13 bar. Les résultats indiquent une dépendance polynomiale d'ordre 2 du décalage spectral avec la pression ainsi que l'asymétrie du spectre qui croît avec la pression entre 300 et 860 K. La limite de détectivité de CO par LIF en ponctuel est estimée de 500 ppm en flamme à 1 bar. L'effet de la température sur les profils spectraux est bien reproduit par la simulation. La comparaison des profils mesurés en flamme à 1 bar avec les profils simulés donne une température de 1750±50 K, en accord avec celle prédite par le modèle de combustion. L'effet de la pression sur le profil spectral (décalage, élargissement et asymétrie) est correctement simulé en considérant un profil collisionnel de Lindholm de 1 à 5 bar à 300 K, et de 1 à 7 bar à 860 K. L'imagerie de fluorescence induite par laser de CO a été développée en flamme à 1 bar. La limite de détectivité est déterminée de 900 ppm pour nos conditions expérimentales.

Mots clés : Spectroscopie moléculaire, fluorescence induite par laser, profil de raie, simulation, monoxyde de carbone, imagerie

Title : Investigation of two-photon LIF spectroscopy of carbon monoxide for measurements in high-pressure flames

Abstract :

This work is dedicated to the development of two-photon laser induced fluorescence (LIF) of CO for application in high-pressure flames. Different two-photon excitation and fluorescence schemes are compared in order to determine which one is more suitable for the detection of CO in flames. The $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ (230 nm)/ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ (483 nm) electronic transitions scheme is chosen. A numerical code of two-photon LIF spectra is developed to predict the evolution of fluorescence signals over a wide range of temperatures and pressures. Measurements in a high temperature and high pressure cell and in a laminar CH₄/air flame at 1 bar are performed from 300 to 1750 K and from 1 to 13 bars. Results indicate a square dependence of the collisional shift upon pressure and a large asymmetry of the spectrum at high pressure between 300 and 860 K. The detection limit is estimated to be 500 ppm in flame at 1 bar. Influence of temperature on LIF spectra is well reproduced by the simulations. Comparison between measured and simulated excitation spectra lead to a flame temperature of 1750±50 K, in accordance with combustion modelling. The Lindholm profile is used in order to reproduce the pressure-dependence of the spectrum in the range 1 to 5 bars at 300 K, and 1 to 7 bars at 860 K. Planar laser induced fluorescence imaging of CO is developed in flame at 1 bar. The detection limit is 900 ppm in our experimental conditions.

Keywords : Molecular spectroscopy, laser-induced fluorescence, lineshape profile, simulation, carbon monoxide, imaging

Etude de la spectroscopie LIF à deux photons de la molécule CO pour des mesures en flammes à haute pression

Ce travail de thèse est consacré au développement de la technique de fluorescence induite par laser (LIF) à deux photons appliquée à la molécule CO en vue de pouvoir réaliser des mesures de CO dans des flammes à haute pression. Différents schémas d'excitation laser à deux photons et de fluorescence sont comparés afin de déterminer celui qui est le mieux adapté à la détection de CO en milieux de combustion. Le schéma de transitions électroniques B1 Sigma + - X1 Sigma + (230 nm) / B1 Sigma + - A1 Pi (483 nm) est sélectionné. Un code de calcul des spectres LIF à deux photons de CO est développé pour prédire l'évolution du signal sur une large gamme de températures et de pressions. Des mesures dans une cellule à haute température et haute pression, et dans une flamme laminaire CH₄/air à 1 bar sont réalisées de 300 à 1750 K, et de 1 à 13 bar. Les résultats indiquent une dépendance polynomiale d'ordre 2 du décalage spectral avec la pression ainsi que l'asymétrie du spectre qui croît avec la pression entre 300 et 860 K. La limite de détection de CO par LIF en ponctuel est estimée de 500 ppm en flamme à 1 bar. L'effet de la température sur les profils spectraux est bien reproduit par la simulation. La comparaison des profils mesurés en flamme à 1 bar avec les profils simulés donne une température de 1750 ± 50 K, en accord avec celle prédite par le modèle de combustion. L'effet de la pression sur le profil spectral (décalage, élargissement et asymétrie) est correctement simulé en considérant un profil collisionnel de Lindholm de 1 à 5 bar à 300 K, et de 1 à 7 bar à 860 K. L'imagerie de fluorescence induite par laser de CO a été développée en flamme à 1 bar. La limite de détection est déterminée de 900 ppm pour nos conditions expérimentales.

Mots-clés : SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE ; FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER ; PROFIL DE RAIE ; SIMULATION ; MONOXYDE DE CARBONE ; IMAGERIE

Investigation of two-photon LIF spectroscopy of carbon monoxide for measurements in high-pressure flames

This work is dedicated to the development of two-photon laser induced fluorescence (LIF) of CO for application in high-pressure flames. Different two-photon excitation and fluorescence schemes are compared in order to determine which one is more suitable for the detection of CO in flames. The B1 Sigma + - X1 Sigma + (230 nm) / B1 Sigma + - A1 Pi (483 nm) electronic transitions scheme is chosen. A numerical code of two-photon LIF spectra is developed to predict the evolution of fluorescence signals over a wide range of temperatures and pressures. Measurements in a high temperature and high pressure cell and in a laminar CH₄/air flame at 1 bar are performed from 300 to 1750 K and from 1 to 13 bars. Results indicate a square dependence of the collisional shift upon pressure and a large asymmetry of the spectrum at high pressure between 300 and 860 K. The detection limit is estimated to be 500 ppm in flame at 1 bar. Influence of temperature on LIF spectra is well reproduced by the simulations. Comparison between measured and simulated excitation spectra lead to a flame temperature of 1750±50 K, in accordance with combustion modeling. The Lindholm profile is used in order to reproduce the pressure-dependence of the spectrum in the range 1 to 5 bars at 300 K, and 1 to 7 bars at 860 K. Planar laser induced fluorescence imaging of CO is developed in flame at 1 bar. The detection limit is 900 ppm in our experimental conditions.

Keywords : MOLECULAR SPECTROSCOPY ; LASER-INDUCED FLUORESCENCE ; LINDHOLM PROFILE ; SIMULATION ; CARBON MONOXIDE ; IMAGING