



HAL
open science

Mesure de concentrations absolues d'espèces réactives minoritaires dans les flammes par la technique d'absorption Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)

Xavier Mercier

► **To cite this version:**

Xavier Mercier. Mesure de concentrations absolues d'espèces réactives minoritaires dans les flammes par la technique d'absorption Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS). Chimie. Université de Lille, Sciences et Technologies, 2000. Français. NNT : 2000LIL10154 . tel-02336037

HAL Id: tel-02336037

<https://hal.univ-lille.fr/tel-02336037>

Submitted on 28 Oct 2019

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.

N° d'ordre : 2855

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides et Réactivité

Par

XAVIER MERCIER

**Mesure de Concentrations Absolues d'Espèces Réactives
Minoritaires dans les Flammes par la Technique d'Absorption
Cavity Ring-Down Spectroscopy**

Soutenue : le 30 novembre 2000 devant la Commission d'Examen

Président de Jury : M. Jean-François PAUWELS

Rapporteurs: M. Juan-Carlos ROLON
M. Pierre VERVISCH

Membres du Jury : Mme Frédérique BATTIN-LECLERC
M. Daniele ROMANINI
M. J.J. TER MEULEN
Mlle Pascale DESGROUX

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion
Université des Sciences et Technologies de Lille - 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

Table des matières

SOMMAIRE	1
-----------------	----------

INTRODUCTION	7
---------------------	----------

CHAPITRE I : Les méthodes spectroscopiques de détermination de concentration absolue d'espèces minoritaires dans les flammes	10
---	-----------

I.1. Les méthodes de mesure directe de concentration d'espèces	10
---	-----------

I.1.1. L'absorption laser	10
I.1.1.1. Principe	10
I.1.1.2. Dispositif expérimental	11
I.1.1.3. Caractéristiques et domaine d'application	11
I.1.2. L'absorption multipassage	15
I.1.2.1. Principe	15
I.1.2.2. Dispositif expérimental	15
I.1.2.3. Caractéristiques et domaine d'application	16
I.1.3. La Spectroscopie d'absorption laser intracavité (ICLAS)	17
I.1.3.1. Principe	17
I.1.3.2. Dispositif expérimental	17
I.1.3.3. Caractéristiques et domaine d'application	19
I.1.4. La spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (Cavity Ring- Down Spectroscopy - CRDS)	20
I.1.4.1. Principe	21
I.1.4.2. Dispositif expérimental	23
I.1.4.3. Caractéristiques et domaine d'application	25

I.2. Une méthode de mesure indirecte de concentration d'espèces :	
La fluorescence Induite par Laser couplée à la Diffusion Rayleigh	26
I.2.1. La Fluorescence Induite par Laser (FIL)	26
I.2.1.1. Principe	27
I.2.1.2. Dispositif expérimental	28
I.2.1.3. Caractéristiques et domaine d'application	29
I.2.2. La méthode de calibrage par diffusion Rayleigh	30
I.3. Conclusion	31

CHAPITRE II : Le Cavity Ring-Down Spectroscopy **33**

II.1. Historique et Applications	33
II.1.1. Une technique d'absorption originale	33
II.1.2. Un champ d'applications particulièrement vaste	34
II.1.2.1. Exemples d'application du CRDS	35
II.1.2.2. Application du CRDS à la mesure de concentration absolue d'espèces dans les flammes	35
II.1.2.3. Perspectives	37
II.2. Théorie des cavités résonantes	37
II.2.1. Qu'est ce qu'une cavité résonante?	37
II.2.1.1. Condition de stabilité	38
II.2.2. Choix d'une cavité CRDS : les critères spatiaux	39
II.2.2.1. Les caractéristiques spatiales générales des cavités	39
II.2.2.2. Les cavités confocales	40
II.2.2.3. Les cavités quasi-planes	42
II.2.2.4. Les cavités quasi-concentriques	44
II.2.2.5. Conclusion quant au choix du type de cavité	46
II.2.3. Caractéristiques spectrales des cavités	46
II.2.3.1. les modes de résonance	46
II.2.3.2. Conséquences pour le CRDS	48
II.3. Applications de ces notions à la technique CRDS	48
II.3.1. Cas idéal	48

II.3.2. Cas réel	49
II.3.2.1. Injection d'une impulsion laser dans une cavité CRDS	51
II.3.2.1.1. Première méthode : Création d'un quasi-continuum de modes	52
II.3.2.1.2. Deuxième méthode : Excitation sélective des modes TEM ₀₀ de la cavité (Principe de la technique "mode-matching")	53
II.4. Cas du CRDS utilisant des sources continues monomodes: CW-CRDS	55
II.5. Cas du CRDS utilisant des sources pulsées multimodes longitudinales	58
II.5.1. 1 ^{er} cas : $\Delta\omega_{Abs} \gg \Delta\omega_L \gg \Delta\omega_m$	59
II.5.2. 2 nd cas : $\Delta\omega_{Abs} \approx \Delta\omega_L \gg \Delta\omega_m$	60
II.6. CW-CRDS ou CRDS pulsé ? Conclusion	63
II.6.1. Sensibilité et domaines spectraux	63
II.6.2. Choix d'un dispositif CRDS	64
 CHAPITRE III : Dispositif expérimental	 66
III.1. Vue d'ensemble du dispositif expérimental	66
III.2. Les différents types de brûleurs	68
III.2.1. Le brûleur de prémélange atmosphérique	68
III.2.2. Le brûleur de prémélange à basse pression	69
III.2.3. Le brûleur de diffusion	71
III.3. Les appareillages communs à toutes les techniques	72
III.3.1. Les sources lasers	72
III.3.1.1. Le laser à colorant pompé par un laser YAG	72
III.3.1.2. Le laser OPO (Oscillateur Paramétrique Optique)	75
III.3.2. Les détecteurs : Le photomultiplicateur et les photodiodes	77
III.3.3. L'oscilloscope numérique	78
III.4. Les différents dispositifs expérimentaux	78

III.4.1. L'absorption laser _____	78
III.4.2. Le CRDS _____	79
III.4.3. la Fluorescence Induite par Laser _____	83
III.5. Traitement des signaux _____	84
III.5.1. Fluorescence induite par laser et absorption _____	84
III.5.2. Le CRDS _____	85
III.6. Conclusion _____	86

CHAPITRE IV : Mesures de concentration d'espèces dans les flammes par CRDS : Méthodes et caractéristiques _____ 87

IV.1. Détermination de la concentration absolue par CRDS pour une hauteur donnée dans la flamme _____	87
IV.1.1. Obtention d'un spectre d'absorption _____	87
IV.1.2. Mesure de l'absorptivité intégrée $A_i(J''J')$ et détermination de la population rotationnelle $N_{J''}$ de la transition considérée _____	89
IV.1.3. Détermination de la population totale N_T à partir de la population rotationnelle _____	92
IV.1.3.1. Méthode de la droite de Boltzmann _____	93
IV.1.3.2. Méthode par accumulation de plusieurs mesures effectuées sur une seule raie dont le facteur de Boltzmann est peu sensible à la température _____	96
IV.1.3.3. Méthode de calcul itératif sur la température et la population rotationnelle _____	99
IV.1.3.4. Conclusion quant à ces différentes méthodes _____	101
IV.2. Détermination de profils de concentration absolue dans une flamme _____	103
IV.2.1. Mesure du profil des pertes totales de la cavité en condition de résonance _____	104
IV.2.2. Mesure du profil des pertes de la cavité hors résonance _____	106
IV.2.3. Détermination du profil net des pertes de la cavité _____	111

IV.2.4. Résolution spatiale du CRDS : Comparaison avec la Fluorescence Induite par Laser _____	115
IV.3. Précision, sensibilité et dynamique de la technique CRDS _____	118
IV.4. Détermination de la concentration absolue d'espèces par CRDS en dehors du domaine de validité du modèle exponentiel _____	121
IV.4.1. Description qualitative de l'apparition de décroissances multiexponentielles _____	121
IV.4.2. Principe du modèle _____	124
IV.4.3. Validation du modèle _____	131
IV.4.3.1. Détermination de la concentration absolue _____	132
IV.4.3.2. Test du modèle en condition de saturation _____	133
IV.4.4. Exemple d'utilisation _____	134
IV.4.5. Conclusion _____	137
IV.5. Comparaison avec l'absorption laser simple passage : Validation quantitative du dispositif CRDS _____	138
IV.5.1. Choix des raies pour la comparaison des techniques _____	138
IV.5.2. Résultats des mesures obtenues par CRDS _____	140
IV.5.3. Résultats des mesures obtenues par absorption laser _____	141
IV.5.4. Comparaison des résultats _____	142
IV.5.5. Conclusion quant à l'aspect quantitatif du CRDS _____	145
IV.6. Conclusion _____	146
 <i>CHAPITRE V : Application du couplage CRDS/FIL à l'étude cinétique d'une flamme _____</i>	
V.1. Introduction _____	147
V.2. Choix et caractéristiques de la flamme étudiée _____	148
V.3. Résultats expérimentaux _____	150
V.3.1. Profils de température _____	150
V.3.1.1. Principe de la mesure _____	151
V.3.1.2. Prise en compte de l'absorption et du trapping _____	152

V.3.1.3. Prise en compte de la variation du rendement quantique _____	153
V.3.1.4. Mesure expérimentale du profil de température _____	154
V.3.1.5. Mesure du profil de OH _____	157
V.3.1.6. Mesure du profil de NO _____	160
V.3.1.7. Mesure du profil de CH _____	163
V.3.1.8. Mesure du profil de CN _____	166

V.4. Comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux obtenus par l'équipe de l'Université d'Heidelberg _____ 168

V.4.1. Présentation des résultats expérimentaux obtenus par Juchmann et coll. _____	169
V.4.2. Présentation de nos résultats expérimentaux _____	170
V.4.3. Positions des profils de concentrations des différentes espèces _____	171
V.4.4. Confrontation des valeurs des fractions molaires déterminées pour les différentes espèces _____	172
V.4.4.1. Discussion des profils expérimentaux de NO _____	173
V.4.4.2. Discussion des profils expérimentaux de CN _____	174

V.5. Modélisation des profils de concentration des espèces mesurées _____ 175

V.5.1. Comparaison des profils expérimentaux et modélisés _____	175
V.5.1.1. Présentations des résultats _____	176
V.5.1.2. Discussion des résultats _____	178

V.6. Conclusion _____ 181

CONCLUSION ET PERSPECTIVES _____ 183

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES _____ 187

ANNEXE I : Notion d'absorptivité intégrée _____ 198

ANNEXE II : Etablissement du signal CRDS dans le cas idéal de l'utilisation d'un laser monofréquence parfaitement injecté dans une cavité _____ 203

ANNEXE III : Principe de la technique d'accord de modes du laser et de la cavité ("Mode Matching") _____ 205

ANNEXE IV : Principe de fonctionnement du logiciel de modélisation de flamme unidimensionnelle de prémélange : PREMIX _____ 208

INTRODUCTION

Les processus de combustion font partie des plus anciennes et sans aucun doute des plus importantes découvertes de l'Homme. Depuis l'origine des temps, les Hommes ont cherché à domestiquer ces phénomènes qui furent longtemps les garants de leur survie. Ainsi, l'étude de la combustion est certainement la science la plus ancienne de l'humanité et l'on pourrait donc à ce titre s'attendre à l'avènement d'une compréhension achevée de la phénoménologie des processus de combustion. Loin s'en faut...

Pourtant, la combustion d'hydrocarbures représente aujourd'hui notre principale source d'énergie. Nous l'utilisons pour nous chauffer, pour faire cuire nos aliments, pour alimenter et actionner nos moyens de transport et, même si de nombreuses sources alternatives d'énergie sont actuellement en plein développement, l'énergie thermique a très certainement encore de beaux jours devant elle.

Comment se fait-il alors qu'une source d'énergie, au regard de l'importance qu'elle tient dans notre vie de tous les jours et de l'intérêt quasi-ancestral que lui porte l'Homme, suscite encore tant de doutes et d'interrogations? Cela tient essentiellement à la complexité des processus mis en jeu et à la difficulté inhérente à l'étude d'un milieu qui est le sein de plusieurs milliers de réactions simultanées. On peut par exemple, pour illustrer ce propos, prendre le cas de l'évolution des moteurs à explosion. Il faut en effet savoir que les moteurs qui équipent actuellement certains modèles de Clio et la Twingo n'ont pas subi de transformations fondamentales depuis l'avènement de la 4 CV (fin des années 50), si ce n'est quelques améliorations concernant le rendement ou la consommation. On retrouve le même phénomène dans le domaine de l'aéronautique. Le moteur qui équipe actuellement des avions militaires français tels que le mirage F1 a été développé dans les années 50 et n'a pas non plus fondamentalement évolué depuis.

Par ailleurs, face à la problématique de santé publique posée par les émissions d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote entraînant la mise en place de normes en matière de pollution de plus en plus strictes (amélioration de la qualité de l'air, réglementation des

rejets des gaz à effet de serre...) et l'incapacité actuelle des sources d'énergie alternatives non polluantes (solaire, éolienne, fusion...) à remplacer les énergies thermiques, l'amélioration des connaissances et la maîtrise des processus de combustion apparaît plus cruciale encore aujourd'hui pour le développement de nos sociétés.

Dans ce cadre, même si des modèles performants existent, permettant la simulation de systèmes chimiques complexes, ceux-ci ne peuvent à l'heure actuelle prédire n'importe quels processus de combustion et l'approche expérimentale de ces processus reste encore aujourd'hui essentielle pour la compréhension de ces phénomènes et indispensable pour l'amélioration des modèles de simulation existants. En particulier, la mesure quantitative d'espèces minoritaires dans les flammes constitue une étape fondamentale dans la validation des mécanismes chimiques à haute température. Or, si la mesure de l'évolution relative de la concentration de ces espèces peut être réalisée par des techniques telles que la Fluorescences Induite par Laser (FIL) dans des flammes complexes (flammes turbulentes, moteurs...), le calibrage en valeur absolue de ces mesures demeure un problème réel en combustion.

C'est dans cette optique que nous avons développé, au sein du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, une nouvelle technique pour l'étude de flamme, la spectroscopie par temps de déclin d'une cavité ou Cavity Ring-Down Spectroscopy en anglais (CRDS). Cette technique, qui s'apparente à une méthode d'absorption de très haute sensibilité et dont le principe est basé sur la mesure du temps de vie d'une impulsion laser injectée dans une cavité optique au sein de laquelle se trouve un échantillon absorbant, est apparue à la fin des années 80 (O'Keefe et Deacon [1988]) dans le cadre d'une étude spectroscopique. Ce n'est qu'en 1994 que Meijer et coll. [1994] ont eu l'idée d'appliquer le CRDS avec succès à l'étude du radical OH dans une flamme CH₄/air à pression atmosphérique.

Dans ce mémoire de thèse, nous donnerons tout d'abord un aperçu des différentes techniques de diagnostics laser existantes permettant l'étude et le dosage quantitatif d'espèces minoritaires dans les flammes ainsi que leurs potentialités.

Le CRDS étant une nouvelle technique au laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, nous expliciterons ensuite de manière détaillée le principe de cette

méthode de dosage, ses possibilités ainsi que ses limites dans le cadre d'étude de flammes.

Après quoi, un descriptif de notre dispositif expérimental, comprenant notamment les différents types de brûleurs que nous avons utilisés (brûleurs à flammes plates à pression atmosphérique et à basse pression et brûleur de diffusion), sera présenté ainsi que l'ensemble des dispositifs des techniques de diagnostics laser qui ont été mises en œuvre (Fluorescence Induite par Laser, Absorption et CRDS) pour la réalisation de ce travail.

Ceci fait, nous expliciterons le protocole à suivre pour la détermination de profil de concentration absolue d'espèces dans des flammes que nous illustrerons par différentes études réalisées sur les trois types de brûleurs dont nous disposons. Une validation quantitative du CRDS par comparaison avec l'absorption sera donnée en fin de chapitre.

Enfin, nous présenterons l'étude cinétique que nous avons réalisée par CRDS d'une flamme CH_4/O_2 dopée en NO, reprenant ainsi les travaux qu'une autre équipe (Juchmann et coll. [1998]) avait effectués sur cette même flamme mais au moyen de techniques de mesure différentes. Les résultats expérimentaux de cette étude seront comparés d'une part aux travaux de Juchmann et d'autre part aux résultats issus de la modélisation que nous avons réalisés au moyen du logiciel PREMIX.

CHAPITRE I : Les méthodes spectroscopiques de détermination de concentration absolue d'espèces minoritaires dans les flammes

Les techniques de diagnostic laser sont aujourd'hui largement utilisées dans le cadre d'études de flammes. Leurs qualités intrinsèques (techniques non-intrusives, bonne résolution spatiale, sensibilité et sélectivité...) sont parfaitement adaptées à la détermination de profils de concentration d'espèces. Dans ce chapitre sont décrites les principales techniques optiques utilisées pour l'étude de flammes qui sont ici divisées en deux groupes : les techniques de mesure directe et les techniques de mesure indirecte.

I.1. Les méthodes de mesure directe de concentration d'espèces

I.1.1. L'absorption laser

I.1.1.1. Principe

L'absorption laser est une technique de diagnostic laser relativement simple tant du point de vue expérimental que du point de vue du traitement des données. Son principe est le suivant : un faisceau de lumière est envoyé dans un milieu absorbant et le rapport des intensités du faisceau après et avant absorption est proportionnel au coefficient d'absorption de l'espèce étudiée suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot \exp(-k(\omega) \cdot L) \quad (\text{I-1})$$

- avec I_0 : Intensité incidente du laser
 I : Intensité transmise du laser après absorption
 L : Longueur d'absorption de l'échantillon
 $k(\omega)$: Coefficient d'absorption à la fréquence ω
supposé constant le long du trajet L du faisceau

I.1.1.2. Dispositif expérimental

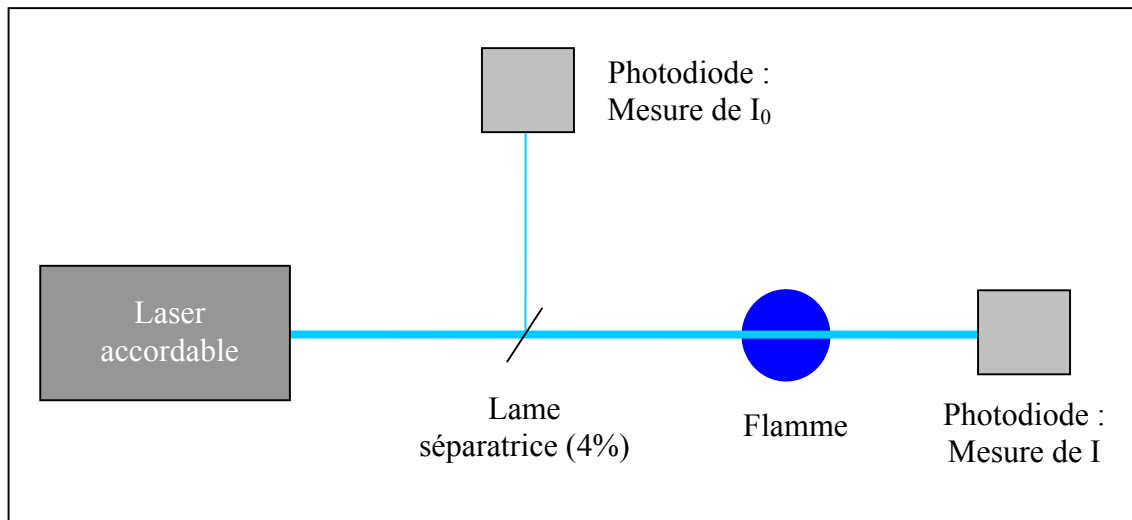


Figure I.1 : Schéma typique d'une manipulation d'absorption laser dans les flammes

Dans le cadre d'études de flammes, on utilise généralement comme source lumineuse un laser accordable en fréquence. On peut ainsi réaliser des spectres d'absorption en suivant l'évolution relative du rapport I/I_0 en fonction de la longueur d'onde du laser.

Pour ce faire, il est nécessaire de positionner une lame séparatrice avant l'entrée du faisceau dans le milieu absorbant. Ceci permet de prélever une fraction de l'intensité du faisceau incident (typiquement de l'ordre de 4%) qui sera notre référence I_0 . On mesure alors simultanément I_0 et I de préférence avec deux détecteurs identiques (photodiode par exemple).

I.1.1.3. Caractéristiques et domaine d'application

La technique d'absorption laser ne requiert donc pas pour sa mise en œuvre un dispositif expérimental trop complexe. Par ailleurs, son domaine d'application, qui s'étend sur toute la gamme spectrale des lasers commerciaux actuels (de l'ultraviolet lointain jusqu'à l'infrarouge), est particulièrement vaste et concerne aussi bien les mesures de concentration d'espèces que les études spectroscopiques.

En pratique, les mesures par absorption sont souvent réalisées avec des sources lasers pulsées dont la largeur spectrale ne peut être négligée devant celle de la raie d'absorption. Ainsi, lorsque l'on balaye en fréquence avec le laser une raie d'absorption, la raie que l'on obtient n'est pas la raie naturelle de l'absorbant mais le produit de convolution de celle-ci avec celle du laser.

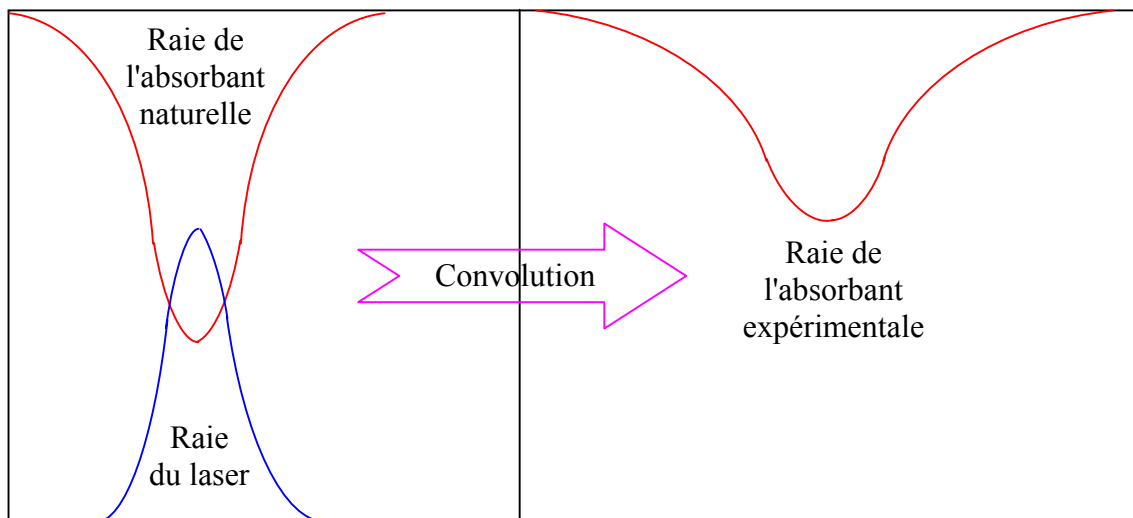


Figure I.2 : Processus d'élargissement de raie par convolution

Comme on le voit sur la figure I.2, la raie expérimentale est généralement élargie et de moindre intensité par rapport à la raie naturelle de l'absorbant. C'est pourquoi, afin de tenir compte des élargissements spectraux de la raie d'absorption mesurée, il est nécessaire d'avoir recours à une mesure d'absorptivité intégrée présentée en Annexe I, dont le développement s'appuie sur les travaux de Penner [1959], Lucht coll. [1978] et Cattolica [1982].

Sans entrer ici dans le détail du calcul, cette notion d'absorptivité intégrée consiste à prendre en compte la totalité de l'aire de la raie d'absorption afin de réaliser des mesures quantitatives de concentration indépendamment de la connaissance précise du profil spectral de la raie laser.

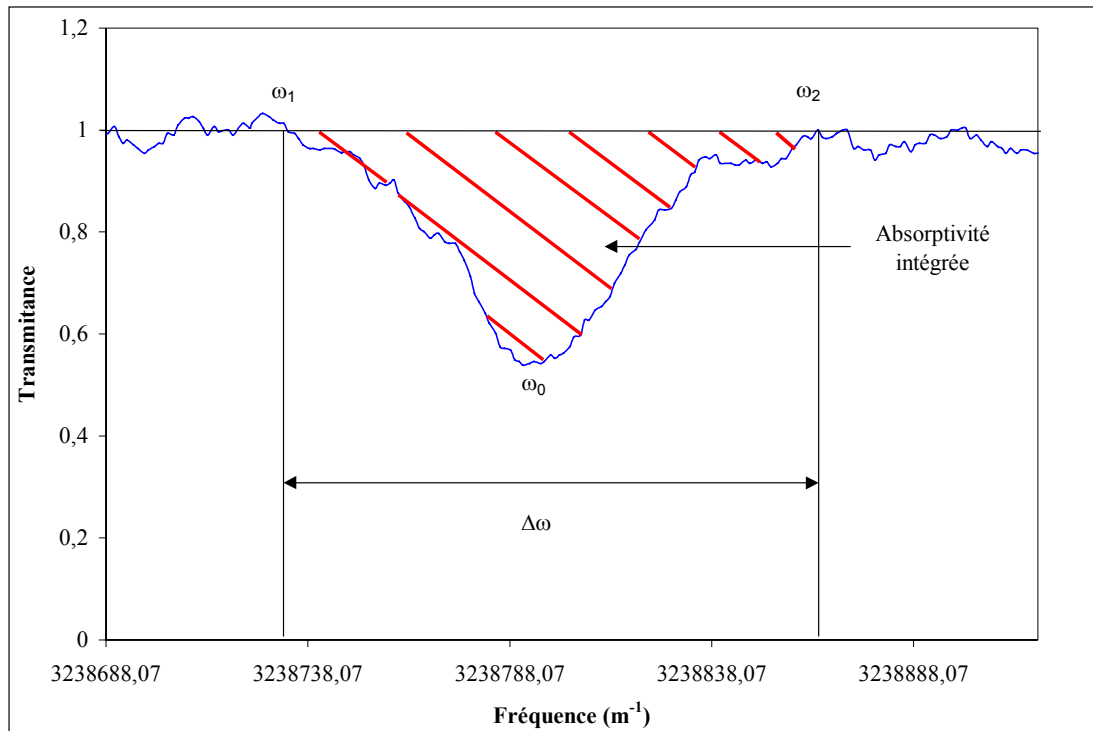


Figure I.3 : Détermination de l'absorptivité intégrée de la raie d'absorption de la transition rovobronique $Q_1(6)$ du système $A^2\Sigma-X^2\Pi$ du radical OH obtenue dans une flamme de prémélange $CH_4/O_2/N_2$

La principale limite de l'absorption laser est sans aucun doute son manque de sensibilité. Cet aspect est visible sur la figure I.3 qui représente une raie expérimentale d'absorption obtenue dans une flamme. On peut constater que la ligne de base est affectée de fluctuations qui entachent la précision sur la mesure d'absorptivité intégrée et donc la sensibilité. Ceci est essentiellement lié au type de lasers utilisés, généralement des lasers pulsés, dont la stabilité tir à tir est loin d'être idéale. Typiquement, on estime à plus ou moins 15 % les fluctuations tir à tir de l'énergie laser, ce qui, même en optimisant les conditions de détection (utilisation de 2 photodiodes identiques, optimisation de l'alignement, moyennage des signaux lors du balayage en fréquence...), ne permet guère de descendre en dessous de 2% de précision quant à la mesure du rapport I/I_0 .

Par ailleurs, dans le cadre particulier d'études de flammes, les dimensions classiques des brûleurs excèdent rarement quelques centimètres de longueur. Il en découle, d'après la loi de Beer-Lambert, une détection limite caractérisée par des coefficients d'absorption $k(\omega)$ supérieurs à 10^{-1} cm^{-1} .

Un autre aspect limitatif de cette technique concerne sa résolution spatiale limitée. Notons que ceci est valable pour toutes les techniques d'absorption développées par la suite. En effet la mesure que l'on réalise est une mesure spatialement intégrée, ce qui requiert donc en pratique de travailler dans des milieux homogènes selon l'axe du faisceau laser.

D'autre part, la loi de Beer-Lambert, explicitée relation (I-1) suppose que l'échantillon absorbant est traversé sur toute sa longueur par un faisceau laser de même section. Ceci a pour conséquence de rendre toute focalisation du laser impossible dans la flamme. L'absorption laser n'offre ainsi qu'une résolution spatiale de moyenne qualité. Pour améliorer celle-ci, on peut avoir recours à des systèmes de diaphragmes ou de télescopes pour diminuer la taille du faisceau tout en la gardant homogène. Avec ce dernier dispositif, on arrive à obtenir des faisceaux laser de l'ordre du demi-millimètre de diamètre dans le meilleurs des cas.

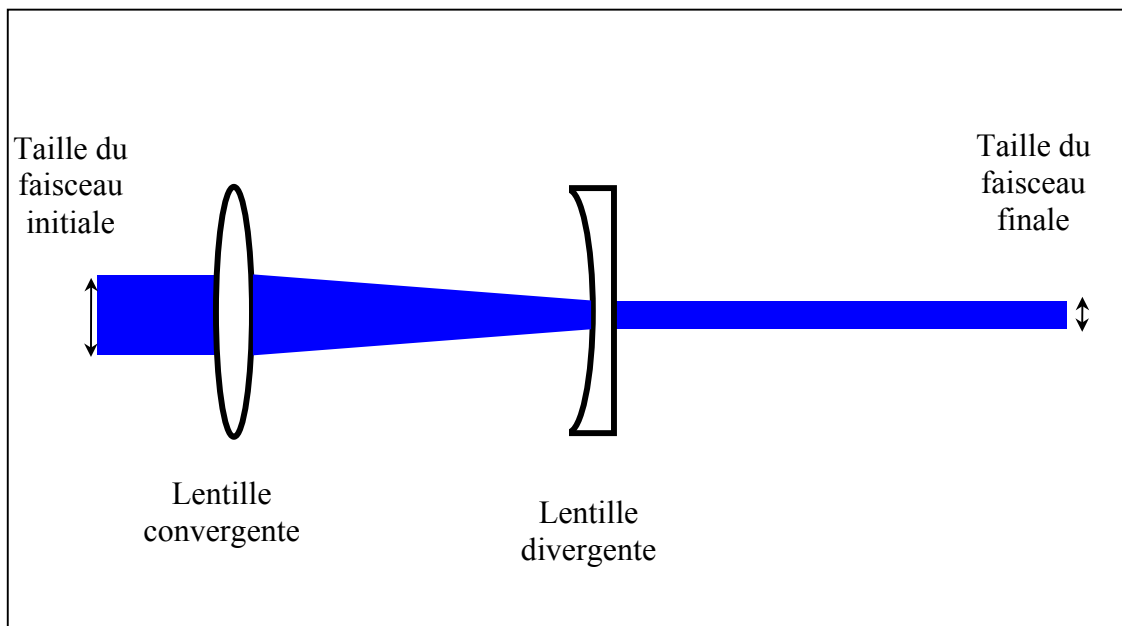


Figure I.4 : Principe du télescope galiléen utilisé pour améliorer la résolution spatiale de la technique

C'est pourquoi, compte tenu de ces différents aspects limitatifs, l'absorption laser a surtout été utilisée en combustion pour l'étude de flammes plates à basse pression sur des espèces radicalaires en relativement grande quantité tels que OH (Bechtel et coll. [1979], Cattolica [1982], Lucht et coll. [1978], Desgroux et coll. [1991], Gasnot et coll. [1999]) pour ce qui concerne les flammes de CH₄/air, NH

(Anderson et coll. [1982]) dans des flammes de $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ ou NO (Chou et coll. [1983]) dans des flammes de NH_3/O_2 et CH_4/air .

I.1.2. L'absorption multipassage

Comme nous venons de le voir, l'absorption simple passage est une technique très intéressante pour l'étude de flammes puisqu'elle donne directement accès à la mesure de concentration absolue. Cependant le manque de sensibilité de cette technique, malgré un champ d'application potentiel très ouvert, en limite fortement l'intérêt. Ainsi, pour augmenter la sensibilité de cette méthode, certaines équipes préconisent l'utilisation des techniques d'absorption multipassage.

I.1.2.1. Principe

Le principe de cette méthode est rigoureusement le même que celui vu pour l'absorption simple passage à ceci près qu'on ne recueille plus l'intensité du faisceau directement après son passage dans l'échantillon absorbant mais après que celui-ci ait traversé ce milieu un certain nombre de fois. Ceci a pour conséquence d'augmenter artificiellement la taille de l'échantillon absorbant L_{eq} et donc la sensibilité de la technique liée à l'expression de la loi de Beer-Lambert : $I = I_0 \cdot \exp(-k(\omega) \cdot L_{eq})$.

I.1.2.2. Dispositif expérimental

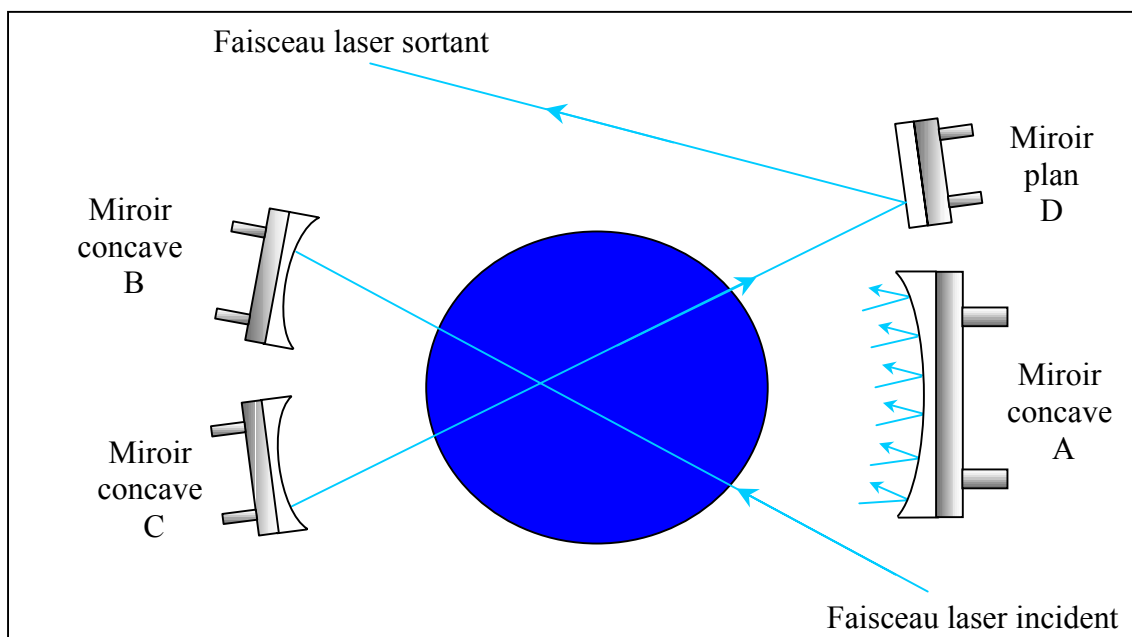


Figure I.5 : Dispositif expérimental typique d'une manipulation d'absorption laser multipassage dans une flamme

Pour ce faire, on utilise généralement un dispositif optique constitué d'un jeu de plusieurs miroirs (cellule de White). Dans le schéma ci-dessus, quatre miroirs sont ainsi disposés de manière à permettre au faisceau laser de traverser l'échantillon absorbant un certain nombre de fois et ensuite de le guider vers le système de détection constitué d'une photodiode. Les miroirs A, B et C sont typiquement des miroirs plan concaves, caractérisés par une certaine distance focale alors que le miroir D utilisé pour envoyer le faisceau sur le détecteur est un miroir plan. Dans le cadre d'études de flammes, les trois miroirs concaves sont placés de manière symétrique par rapport au centre du brûleur. Ainsi positionnés, on peut alors obtenir, pour un alignement de très bonne qualité, un nombre de passage du faisceau laser dans la flamme de l'ordre de quelques dizaines, soit pour un brûleur typique de 6 cm, une longueur équivalente d'absorption L_{eq} de 60 à 300 cm.

I.1.2.3. Caractéristiques et domaine d'application

L'obtention de telles distances équivalentes a bien évidemment pour conséquence d'augmenter le panel des espèces ou des coefficients d'absorption mesurables par rapport à l'absorption simple passage. En revanche, la principale limitation pour l'étude de flammes est liée à la résolution spatiale de cette technique. En effet, la difficulté majeure rencontrée lors de la mise en œuvre de ce genre de dispositif est de réussir à aligner les différents trajets du faisceau dans un même plan parallèle au brûleur. Du fait des différents passages du faisceau dans la flamme, il n'est alors plus possible que de s'intéresser à des flammes parfaitement homogènes selon un plan. C'est pourquoi cette technique est généralement utilisée pour des mesures dans des zones de faibles gradients de concentration (zone des gaz brûlés) et ne permet donc plus de décrire des profils de densité population d'espèces le long de la flamme. On peut noter par ailleurs que l'utilisation de cette technique ne résout en rien le problème des fluctuations tir à tir du laser mentionné précédemment, puisqu'elle est toujours basée sur le rapport de la mesure de l'intensité du faisceau avant et après absorption.

Typiquement, on peut ainsi estimer l'amélioration de la sensibilité à un ordre de grandeur par rapport à l'absorption simple passage, ce qui a permis par exemple la mesure de CH_3 dans une flamme de CH_4 /air par Etkorn et coll. [1993].

I.1.3. La Spectroscopie d'absorption laser intracavité (ICLAS)

Afin de remédier à ces problèmes de fluctuations tir à tir du laser, tout en gardant l'idée du multipassage comme facteur essentiel de l'accroissement de la sensibilité, sont nées deux techniques d'absorption, l'ICLAS et le Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS).

I.1.3.1. Principe

En ce qui concerne l'ICLAS, on peut dater les premiers développements de cette technique au début des années 1970 (Pakhomycheva et coll. [1970]) et (Peterson et coll. [1971]). Cette technique est basée sur le fait qu'un échantillon absorbant placé au sein d'une cavité laser va altérer le gain de celui-ci et donc les caractéristiques spectrales de la raie laser. L'altération de cette raie est alors caractéristique du spectre d'absorption de l'espèce étudiée et permet donc, comme toute technique d'absorption, de déterminer la concentration ou divers paramètres spectroscopiques spécifiques de cette espèce.

I.1.3.2. Dispositif expérimental

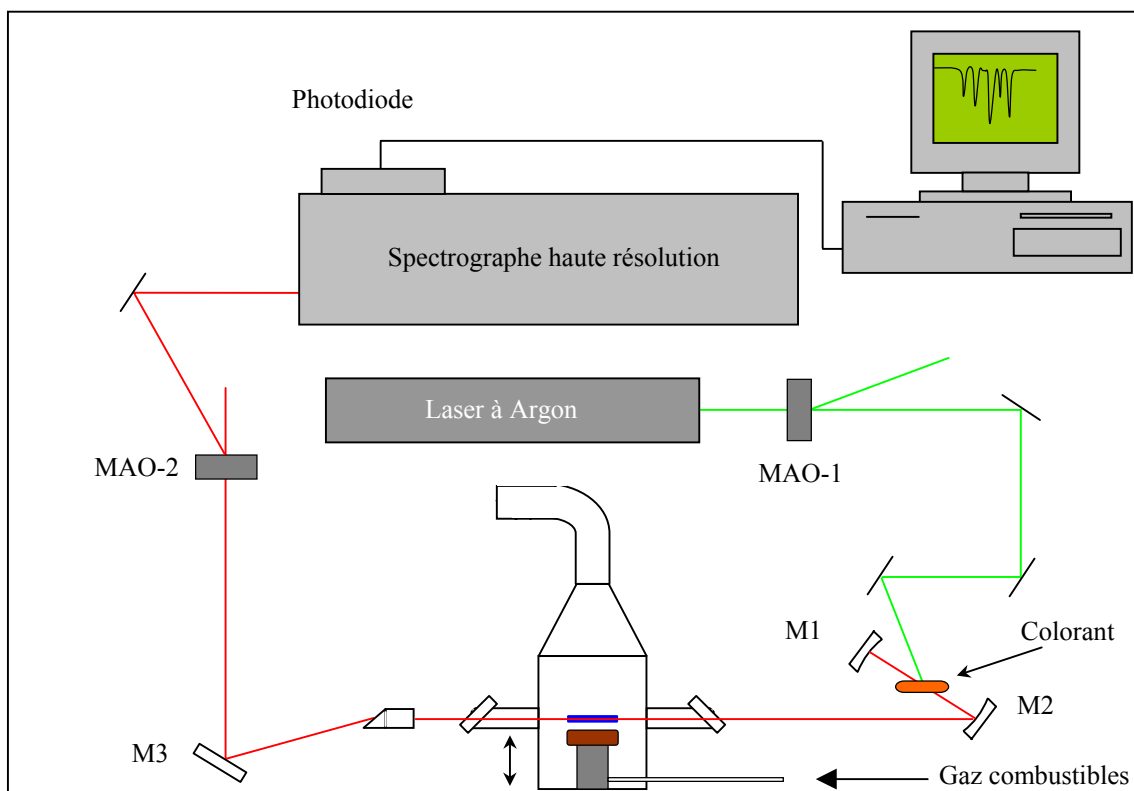
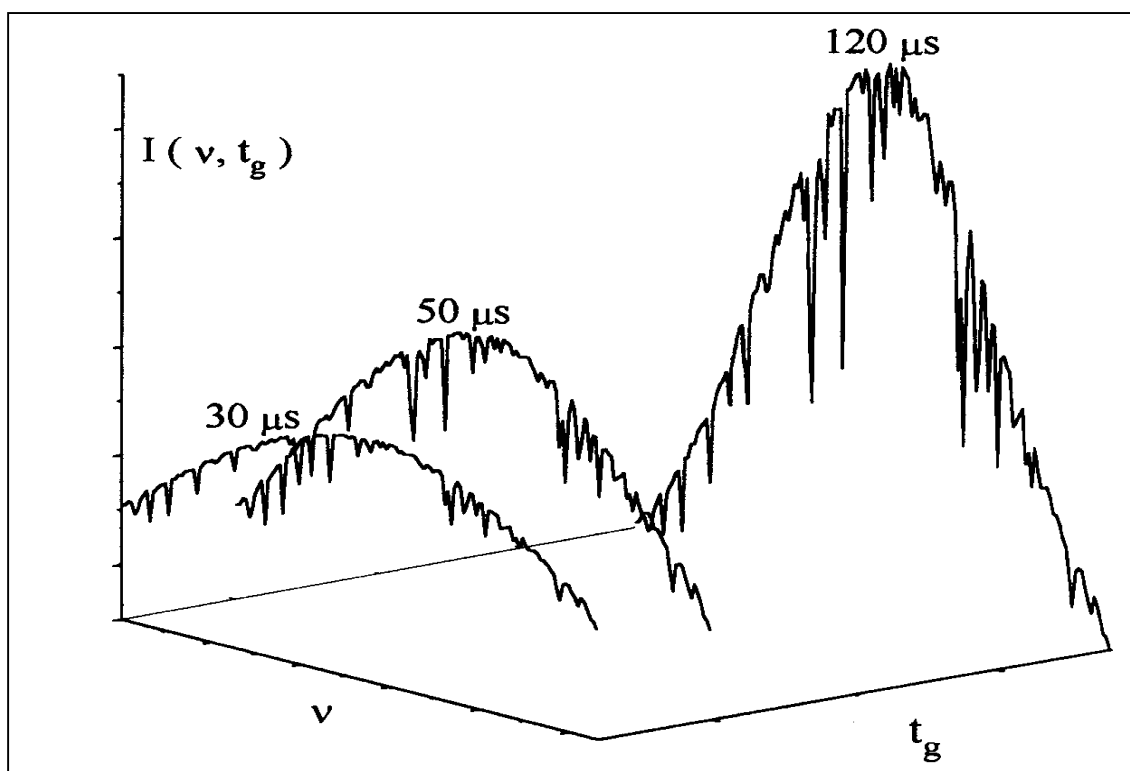


Figure I.6 : Schéma d'un dispositif ICLAS typique pour l'étude de flamme
(d'après Lozovsky et coll [1997])

L'utilisation de cette technique nécessite l'emploi de laser très multimodes, c'est-à-dire possédant un profil de raie très large spectralement par rapport à celui de l'absorbant. Dans ce dispositif (figure I.6), le brûleur est placé au centre de la cavité laser constituée par les miroirs M1, M2 (miroirs plan concaves) et M3 (miroir plan). Ainsi, pendant l'initiation de l'effet laser, les photons effectuent des allers et retours dans la cavité et par conséquent dans le milieu absorbant pendant un certain temps noté t_g . Ceci va avoir pour effet d'altérer de manière caractéristique le profil de la raie laser. En effet aux différentes fréquences d'absorption de l'échantillon, le gain du laser va être réduit. Le temps de génération t_g , c'est-à-dire le temps entre l'initiation de l'effet laser et le moment où l'on recueille le spectre, est contrôlé au moyen de 2 modulateurs acousto-optiques (MAO-1 et MAO-2). Le premier (MAO-1) permet d'initier précisément l'effet laser dans la cavité (au temps t_0) et le second (MAO-2), après un certain temps t_g , envoie le faisceau laser oscillant dans la cavité vers le spectrographe en un temps très bref ($\ll t_g$). Les spectres sont alors recueillis et moyennés sur une barrette CCD placée à la sortie du spectrographe. Un exemple de spectres de la raie laser collectés au moyen d'un spectrographe de haute résolution (typiquement de l'ordre de quelques millièmes de nanomètres) est représenté sur la figure I.7.



On constate que l'enveloppe du profil de la raie laser est altérée par de fines raies d'absorption caractéristiques de l'espèce étudiée. De ce spectre, on peut alors extraire (moyennant la soustraction du profil de la raie laser non perturbée) des mesures quantitatives de coefficient d'absorption et donc déterminer des concentrations absolues d'espèces.

I.1.3.3. Caractéristiques et domaine d'application

La haute sensibilité de cette technique est liée au très grand nombre de passages des photons dans le milieu absorbant. On peut définir une longueur équivalente d'absorption :

$$L_{\text{eq}} = \frac{d}{L} \cdot c \cdot t_g \quad (\text{I-2})$$

avec d : Longueur de l'échantillon

L : Longueur de cavité laser

Campargue et coll. [1998] ont ainsi pu obtenir des distances équivalentes d'absorption L_{eq} de l'ordre d'une dizaine de kilomètres pour un temps de génération t_g de 70 μs et un rapport d/L d'environ 60%. Cette distance d'absorption est au moins 2 ordres de grandeur supérieure à celles accessibles par les techniques d'absorption multipassage classiques.

D'autre part, cette technique est très peu affectée par les variations de l'intensité laser incidente puisque l'on s'intéresse ici à l'évolution relative des raies d'absorption par rapport à la raie laser. Du fait de cette excellente sensibilité, Romanini [1998] a estimé la détection limite de son dispositif, correspondant au plus petit coefficient d'absorption mesurable à $k(\omega) \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$. Pour mémoire, il était de 10^{-2} cm^{-1} dans le cas de l'absorption multipassage.

Il est par ailleurs important de noter, toujours par rapport à l'absorption multipassage, que la résolution spatiale de l'ICLAS est relativement bonne puisqu'elle est déterminée par le trajet faisceau dans la cavité. Or ce faisceau effectue des allers et

retours en suivant rigoureusement le même axe, offrant donc une résolution spatiale de quelques centaines microns.

Pour en terminer avec les formidables potentialités de cette technique, notons également que suivant la largeur de raie du laser utilisé, on peut recueillir un spectre d'absorption de haute qualité de quelques dizaines de cm^{-1} en quelques secondes. Cette rapidité d'acquisition constitue un avantage non négligeable par rapport aux autres techniques d'absorption où chaque transition sondée nécessite un balayage lent en fréquence du laser.

L'un des inconvénients que l'on pourrait concéder à la technique ICLAS est directement lié à sa mise en œuvre qui nécessite de disposer d'un appareillage relativement complexe (spectrographe de très haute résolution, difficulté d'insérer un brûleur dans une cavité laser...). Par ailleurs, la technique n'est pas applicable dans l'ultraviolet du fait de l'absence de milieux amplificateurs fonctionnant en continu dans ce domaine spectral.

Quoi qu'il en soit cette technique spectroscopique de haute résolution offre, de part son excellente sensibilité et sa relativement bonne résolution spatiale, des possibilités d'études bien supérieures à celles présentées jusqu'ici. On peut par exemple mentionner, pour ce qui concerne les études de flammes, la mesure quantitative des profils de CH_2 et HCO réalisée par Cheskis et coll [1997] dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à basse pression.

I.1.4. La spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (Cavity Ring- Down Spectroscopy - CRDS)

Le CRDS est une récente technique d'absorption laser qui comme l'ICLAS dispose d'une excellente sensibilité et de ce fait offre la possibilité de déterminer des concentrations absolues d'espèces minoritaires. Mais à la différence de l'ICLAS dont le principe est basé sur l'utilisation d'une cavité active, celui du CRDS repose sur l'utilisation d'une cavité passive.

I.1.4.1. Principe

Le principe original du CRDS a été établi en 1988 par O'Keefe et Deacon [1988] qui les premiers ont démontré l'applicabilité de cette méthode à des fins spectroscopiques. Le principe de base est relativement simple : une impulsion laser est injectée au sein d'une cavité optique résonnante constituée de deux miroirs hautement réfléchissants ($0,99 < R < 0,9999$) au centre de laquelle est placé un milieu absorbant. Cette impulsion effectue alors des centaines voire des milliers d'allers et retours (selon le coefficient de réflexion R des miroirs) dans la cavité, traversant à chaque passage l'échantillon absorbant. A la sortie du deuxième miroir est placé un détecteur qui enregistre l'intensité de l'énergie transmise après chaque passage. Cette intensité diminue au cours du temps (pertes dues aux miroirs mais aussi à la diffusion et à l'absorption de l'échantillon).

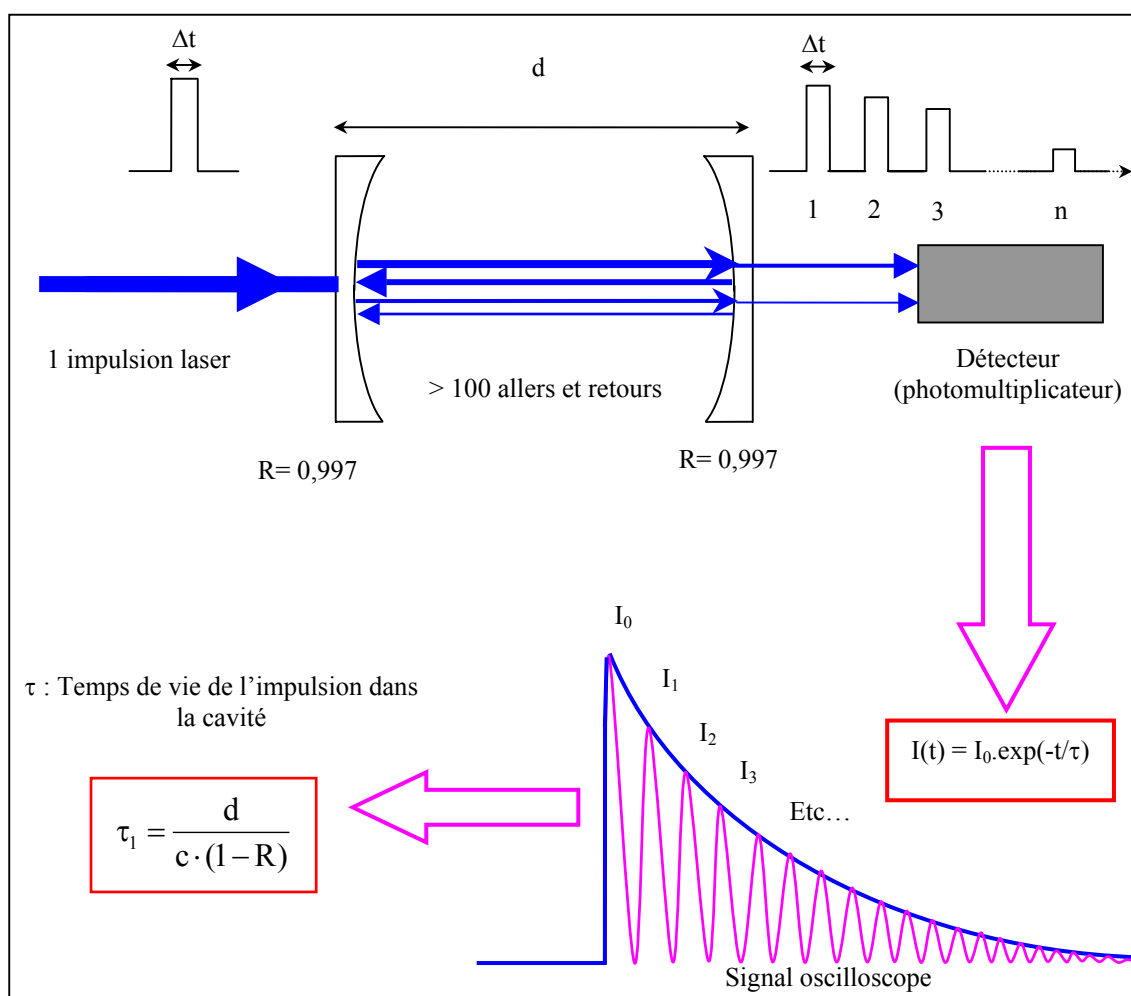


Figure I.8 : Schéma de principe de la technique Cavity Ring-Down Spectroscopy

On enregistre alors la décroissance de l'intensité transmise en fonction du temps qui peut en théorie être assimilée à une exponentielle décroissante de type :

$$I_t = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{I-3})$$

avec I_0 : Intensité initiale
 I_t : Intensité transmise
 τ : Temps de vie de l'impulsion dans la cavité

En l'absence d'absorption ou si le laser se trouve à une fréquence hors de toute résonance avec le milieu absorbant, le temps de vie de l'impulsion dans la cavité s'exprime sous la forme :

$$\tau_1 = \frac{d}{c \cdot (1-R)} \quad (\text{I-4})$$

avec d : Longueur de la cavité
 R : Coefficient de réflexion des miroirs

Et, lorsque le laser entre en résonance avec une transition de l'espèce absorbante, l'expression du temps de vie de l'impulsion devient alors :

$$\tau_2 = \frac{d}{c \cdot (1-R + k(\omega) \cdot l_s)} \quad (\text{I-5})$$

Ainsi de ces deux expressions, on peut en extraire le terme $k(\omega)$, qui correspond au coefficient d'absorption de l'espèce étudiée (l_s étant la longueur du milieu absorbant) :

$$k(\omega) \cdot l_s = \frac{d}{c} \cdot \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right) \quad (\text{I-6})$$

I.1.4.2. Dispositif expérimental

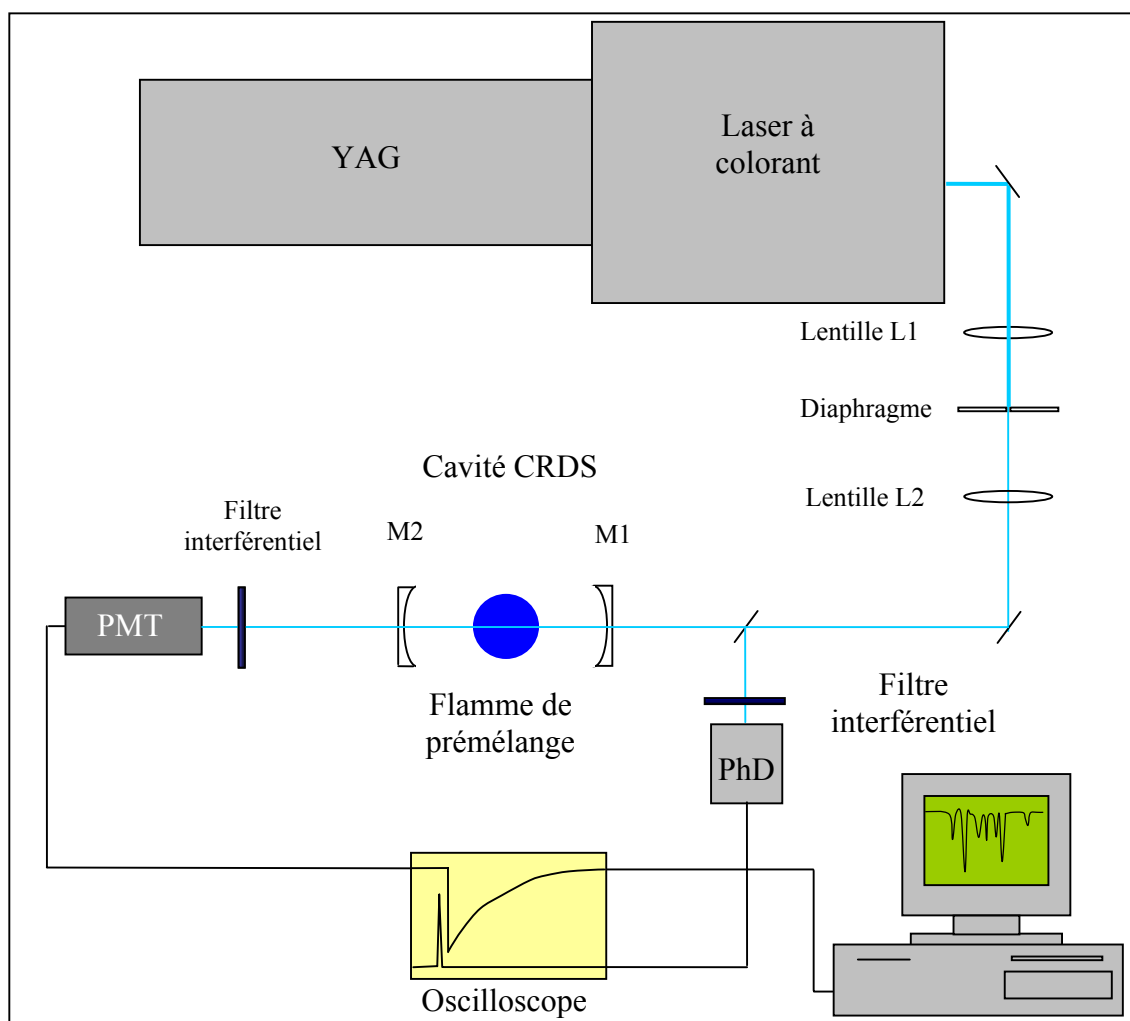


Figure I.9 : Schéma typique d'un dispositif CRDS pulsé pour l'étude de flammes

Ce dispositif CRDS est constitué :

- D'une source laser, ici un laser à colorant pulsé accordable en fréquence
- D'un dispositif optique généralement constitué d'un diaphragme et d'un système de lentilles afin d'injecter au mieux le faisceau dans la cavité
- D'un jeu de miroirs plan concaves hautement réfléchissants M1 et M2 ($R > 0,995$) constituant la cavité résonnante et au centre de laquelle se trouve le milieu absorbant
- D'un photomultiplicateur (PMT) placé derrière le 2nd miroir afin de recueillir l'intensité du faisceau transmise
- D'un oscilloscope numérique pour enregistrer le signal déclenché par une photodiode (PhD)
- D'un micro-ordinateur nécessaire au traitement du signal reçu par l'oscilloscope

En pratique, le réglage de la cavité constitue le point clé de toute mesure CRDS. Non seulement il faut veiller au bon alignement du faisceau dans la cavité garantissant des allers et retours le long d'un même axe mais également au respect de certaines règles optiques afin d'optimiser l'injection de l'impulsion dans la cavité. Cette phase de réglage, critique dans le cas d'utilisation de lasers continus, fait l'objet du point 3.2.1 du chapitre II.

Ainsi, quand l'ensemble de ces paramètres est maîtrisé, on peut réaliser des spectres d'absorption. On effectue alors un balayage en fréquence du laser et on recueille dans un premier temps le spectre de l'évolution du temps de vie de l'impulsion laser dans la cavité en fonction de la longueur d'onde.

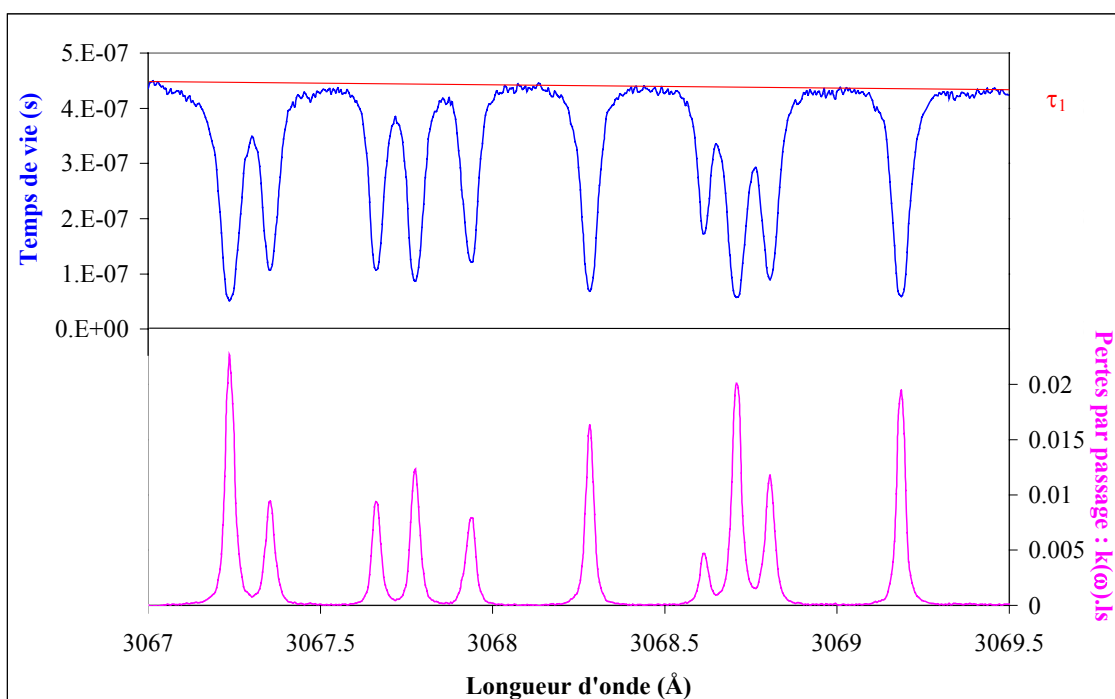


Figure I.10 : Transformation du spectre de l'évolution du temps de vie de l'impulsion en spectre d'absorption

On détermine alors la ligne de base de ce spectre, correspondant au temps de vie τ_1 précédemment défini comme le temps de vie hors absorption, et au moyen de la formule (I.6), on transforme alors ce spectre en spectre d'absorption. Celui-ci s'exprime ainsi en pertes par passage ($k(\omega).ls$) en fonction de la longueur d'onde et l'aire des raies de ce spectre est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce sondée.

I.1.4.3. Caractéristiques et domaine d'application

Comme on peut le voir, le terme $k(\omega)ls$, que l'on nomme la perte par passage de la cavité, est indépendant de l'intensité incidente du laser dans la cavité. Ce terme n'est fonction que du temps de vie de l'impulsion dans la cavité, ce qui le rend donc indépendant des fluctuations tir à tir du laser. Ainsi la sensibilité de la technique va dépendre essentiellement de la précision avec laquelle on va être capable de mesurer les temps de vie. Dans d'excellentes conditions expérimentales (coefficient de réflexion des miroirs élevé, bonne prise en compte des paramètres optiques de la cavité...), on peut atteindre des limites de détection comparables à celle de l'ICLAS de l'ordre de $k(\omega) \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ (Romanini et coll. [1999 a]).

Pour ce qui est de la résolution spatiale de cette technique, elle est imposée par la géométrie de la cavité utilisée. Cet aspect est développé en détail dans le chapitre II, mais l'on peut déjà dire ici qu'il est possible en choisissant un système optique adéquat d'obtenir une résolution de l'ordre de quelques centaines de microns.

Ainsi au regard de ces caractéristiques, le CRDS dispose donc d'un champ d'applications potentielles extrêmement vaste, s'étendant de l'ultraviolet (lasers pulsés) à l'infrarouge lointain.

Il est toutefois à signaler que l'expression (I.6) qui relie la mesure du coefficient d'absorption à celle du temps de vie de l'impulsion laser dans la cavité repose sur l'hypothèse d'une décroissance exponentielle de l'intensité laser dans la cavité de la forme $I=I_0 \cdot \exp(-t/\tau)$. Nous verrons par la suite que la validité de cette hypothèse (modèle exponentiel) découle d'un certain nombre de conditions expérimentales qui doivent absolument être vérifiées (milieu pas trop absorbant, largeur spectrale du laser inférieure à celle de l'absorbant...).

Quoi qu'il en soit, malgré ces quelques aspects limitatifs, au regard du nombre croissant de publications relatant l'utilisation de cette technique (Evertsen et coll. [1999], McIlroy [1998], Cheskis et coll. [1998], Mercier et coll. [1999 a]...) pour des études cinétiques de flammes, le CRDS se révèle, plus que l'ICLAS encore, parfaitement adapté à ce genre de travaux, du fait sans doute de sa simplicité de mise en

œuvre, de l'étendue de sa gamme spectrale d'utilisation et, avec un minimum de précautions expérimentales, de la facilité avec laquelle on peut en extraire des mesures quantitatives.

L'intérêt majeur des méthodes d'absorption précédemment décrites (Absorption laser, ICLAS et CRDS) est donc qu'elles permettent d'accéder à des concentrations absolues d'espèces de manière directe.

Leur plus gros inconvénient est d'une part que ce sont des mesures intégrées qui nécessitent donc de travailler en milieu homogène le long d'un axe. D'autre part, elles ne disposent pas d'une excellente résolution spatiale (de l'ordre de quelques centaines de microns dans l'ultraviolet) et ne permettent donc pas ou difficilement de décrire des profils d'espèces dans des milieux soumis à de très forts gradients de concentration ou de température.

C'est pourquoi, pour l'étude de certaines flammes, il peut être judicieux d'associer une technique de diagnostic laser caractérisée par une très bonne résolution spatiale, la Fluorescence Induite par Laser, pour l'établissement de profils de concentration d'espèces en valeur relative à une technique annexe pour le calibrage en valeur absolue. C'est ce que nous appellerons par la suite les méthodes de mesure indirecte de concentration d'espèces.

I.2. Une méthode de mesure indirecte de concentration

d'espèces : La fluorescence Induite par Laser couplée à la Diffusion Rayleigh

I.2.1. La Fluorescence Induite par Laser (FIL)

La fluorescence induite par laser (FIL) est une méthode spectroscopique qui permet de détecter pour chaque tir laser l'évolution relative de la concentration d'une espèce avec une grande sensibilité.

I.2.1.1. Principe

Les fondements théoriques de cette méthode ont déjà fait l'objet de nombreux travaux (Eckbreth [1988]). Nous expliciterons plus en détail certaines équations permettant de relier la concentration au signal de fluorescence dans le chapitre IV. Nous nous contenterons ici de décrire brièvement le principe de cette technique dans le cadre simplifié d'un système à deux niveaux d'énergie 1 et 2. Ces niveaux, séparés d'un écart énergétique ΔE , correspondent respectivement à l'état fondamental et à un état excité d'une molécule sélectionnée.

Le passage de la molécule de l'état 1 vers l'état 2 s'effectue par l'absorption d'un photon dont la fréquence est égale à $\Delta E/h$. Les photons sont en général générés au moyen de laser pulsés accordables en fréquence. La technique de fluorescence consiste à recueillir l'émission spontanée (ou fluorescence) issue de la relaxation radiative des molécules occupant le niveau 2 vers le niveau 1. Ce phénomène est caractérisé par un coefficient d'Einstein d'émission spontanée A_{21} . En outre, des processus collisionnels, spécifiés par un taux de quenching Q , contribuent également à la relaxation des molécules excitées vers leur état fondamental.

On peut alors montrer que le signal de fluorescence que l'on recueille est donné par la relation suivante (dans le cas d'un régime stationnaire linéaire en énergie) :

$$S_{\text{LIF}} = G \cdot N_1^0 \cdot B_{12} \cdot \frac{A_{21}}{A_{21} + Q} \cdot V \cdot \frac{\Omega}{4 \cdot \pi} \cdot E_L \quad (\text{I-7})$$

- avec N_1^0 : Population initiale (avant l'impulsion laser) des molécules présentes sur le niveau d'énergie fondamental
- B_{12} : Coefficient d'Einstein pour l'absorption
- V : Volume de mesure
- Ω : Angle solide de détection
- E_L : Densité spectrale de l'énergie laser
- G : Gain du système de détection

I.2.1.2. Dispositif expérimental

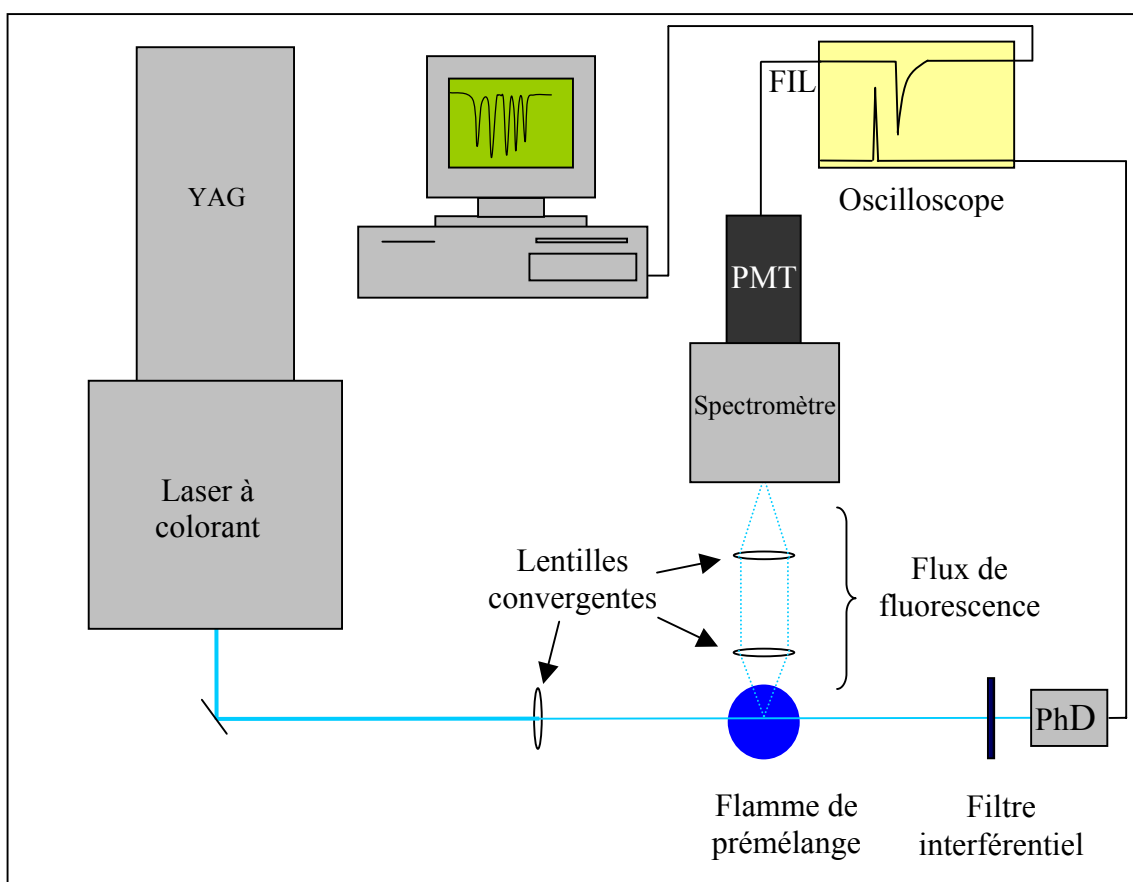


Figure I.11 : Schéma typique d'un dispositif de fluorescence induite par laser pour l'étude de flamme

Le dispositif expérimental classique utilisé pour l'étude de flammes est représenté sur la figure (I.11). Il est constitué :

- D'une source laser pulsée accordable en fréquence
- D'une lentille de focalisation du faisceau dans la flamme
- D'un système optique de collection de la fluorescence positionné à 90° par rapport au laser incident
- D'un spectromètre afin de limiter spectralement et spatialement la collection du signal de fluorescence
- D'un photomultiplicateur (PMT) pour recueillir le signal de fluorescence et d'une photodiode (PhD) pour normaliser ce signal
- D'un oscilloscope qui permet d'enregistrer le signal transmis par le photomultiplicateur
- D'un micro-ordinateur nécessaire au traitement du signal de fluorescence

En pratique, il est nécessaire d'utiliser un second détecteur (photodiode) pour normaliser le signal de fluorescence. En effet, l'intensité de ce signal est dépendante, bien évidemment de la fluorescence de l'espèce étudiée, mais aussi des fluctuations tir à tir en énergie du laser et de l'absorption de cette énergie par l'échantillon. Pour s'affranchir de ces problèmes, il est donc indispensable de normaliser l'intensité du signal de fluorescence reçue par le photomultiplicateur par l'intensité du signal reçu par la photodiode.

I.2.1.3. Caractéristiques et domaine d'application

La fluorescence est généralement collectée à 90° par rapport au faisceau incident. Le volume de mesure est alors déterminé par l'intersection de l'image de la fente d'entrée du spectromètre avec le faisceau laser focalisé au point de mesure. Cette technique permet ainsi d'obtenir des mesures locales de concentration relative avec une excellente résolution spatiale (de l'ordre de quelques dizaines de microns dans une direction).

Cette caractéristique de la FIL permet donc d'étendre son champ d'application, par rapport aux techniques d'absorption, à l'étude de milieux non homogènes instationnaires tels que des flammes turbulentes.

Cependant l'inconvénient majeur de la FIL réside dans la détermination du facteur $G.V.\Omega./(4\pi)$ de l'équation (I-7) ainsi que celle de la densité spectrale d'énergie, ce qui rend difficile la mesure de concentration absolue de manière directe. En effet, la détermination expérimentale ou théorique de ces termes, en tenant compte de l'ensemble des paramètres du dispositif expérimental (conditions géométriques, gain du photomultiplicateur...), est affectée d'une grande incertitude. En revanche, le rendement quantique défini par $A/(A+Q)$ peut être déterminé dans certaines conditions expérimentales (essentiellement à basse pression). C'est pourquoi il est préférable en pratique d'avoir recours au calibrage des signaux de fluorescence induite par laser au moyen d'autres techniques pour effectuer des mesures de concentration absolue.

I.2.2. La méthode de calibrage par diffusion Rayleigh

L'intérêt de cette méthode de calibrage est qu'elle permet de conserver l'aspect le plus attractif de la technique FIL, à savoir son excellente résolution spatiale. Cette technique de calibrage repose sur le couplage de deux processus d'interaction matière-rayonnement, la fluorescence induite par laser et la diffusion Rayleigh, qui va permettre la quantification du terme $G.V.\Omega./(4\pi)$. Le principe de cette méthode, initiée par Luque et Crosley est décrit en détail dans l'article Luque et Crosley [1996]. Il consiste tout simplement à comparer le signal de Fluorescence à un signal de diffusion Rayleigh collecté dans les mêmes conditions géométriques (V, Ω) et énergétiques (énergie laser, G) en provenance d'une espèce (en général N_2) dont on connaît la densité de population N . Le signal de diffusion Rayleigh mesuré dans ces conditions s'exprime alors sous la forme :

$$S_R = G \cdot \frac{N \cdot V}{h \cdot \omega_{\text{Diff}}} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \cdot \Omega \cdot I \quad (\text{I-8})$$

avec N : Densité de population des espèces diffusantes

h : Constante de Planck

ω_{Diff} : Fréquence de diffusion

$d\sigma/d\Omega$: Section efficace de diffusion de l'espèce à la fréquence ω

I : Intensité du laser par unité de surface

Le rapport des deux signaux conduit alors à la détermination de la population initiale N_1^0 . Si le principe de cette méthode de calibrage est très simple, sa réalisation pratique est beaucoup plus délicate. Cette complexité de mise en œuvre est essentiellement liée à :

- La difficulté de bien s'assurer de la linéarité du signal de fluorescence
- La difficulté d'effectuer les mesures par FIL et par diffusion Rayleigh rigoureusement dans les mêmes conditions expérimentales (énergie, géométrie...)
- Aux problèmes de diffusion parasite susceptibles d'entacher toute mesure de diffusion

Néanmoins cette technique a été appliquée avec succès pour doser des espèces minoritaires telles que le radical CH (Luque et Crosley [1996]) dans des flammes prémélangées. L'avantage de cette méthode par rapport aux techniques de calibrage par absorption est qu'elle permet de doser de manière absolue et locale des espèces minoritaires dans des flammes avec une excellente résolution spatiale (celle de la FIL).

Toutefois, même si cette technique présente une bonne sensibilité (de l'ordre de quelques ppm en fraction molaire), les auteurs estiment à $\pm 40\%$ leur marge d'erreur sur les mesures effectuées. On peut par ailleurs signaler que cette technique n'a pas fait l'objet d'une confrontation avec d'autres méthodes de calibrage telles que l'absorption laser sur des espèces plus abondantes comme le radical OH.

I.3. Conclusion

Ainsi, comme nous venons de le voir, la technique de calibrage de la FIL par diffusion Rayleigh présente des caractéristiques intéressantes pour l'étude de flammes (excellente résolution spatiale, sensibilité, mesure ponctuelle...). Cependant sa mise en œuvre reste très délicate et la détermination précise de concentrations absolues fortement entachée d'erreur (précision sur les mesures estimée à $\pm 40\%$). C'est pourquoi, au regard de toutes les techniques que nous avons discutées dans ce chapitre, nous préconisons pour les études quantitatives de flammes, selon les cas, l'utilisation des deux méthodes suivantes :

- Dans l'hypothèse où le milieu d'étude ne nécessite pas une résolution spatiale très fine, comme c'est le cas pour de nombreuses études de flammes plates à basse pression, l'utilisation du CRDS ou de l'ICLAS est parfaitement adaptée. On peut en effet grâce à ces techniques décrire des profils de concentration absolue d'espèces, même fortement minoritaires telles que CN, le long de la flamme avec une très bonne précision. Soulignons par ailleurs que ces techniques permettent de doser des espèces non fluorescentes telles que le radical CH₃.

- En revanche, si l'on s'intéresse à des flammes nécessitant une bonne résolution spatiale (flammes de diffusion par exemple), il est préférable de réaliser les profils de concentration relative des espèces par FIL et de les calibrer par CRDS ou ICLAS. Le calibrage s'effectue alors généralement en un point du profil où le gradient de concentration n'est pas trop important (au pic du profil pour les espèces intermédiaires comme CH ou dans la zone des gaz brûlés pour des espèces comme OH).

Les récentes techniques d'absorption que sont l'ICLAS et le CRDS offrent donc, de part leur excellente sensibilité et leur association à des techniques comme la FIL, de nouvelles perspectives d'études quantitatives dans des flammes. Toutefois, même si en apparence ces techniques paraissent relativement simples à utiliser, il est nécessaire en pratique de prendre quelques précautions afin de réaliser des mesures qui soit réellement quantitatives. C'est le cas du CRDS qui, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant, nécessite une investigation approfondie des paramètres optiques de la cavité afin de s'assurer de la validité du modèle exponentiel présenté précédemment ; la validité de ce modèle étant la clef garantissant l'aspect quantitatif de cette méthode.

CHAPITRE II : Le Cavity Ring-Down Spectroscopy

Dans ce chapitre, nous décrivons en détail la technique d'absorption Cavity Ring-Down Spectroscopy. Comme nous allons le voir, la compréhension globale de divers phénomènes optiques ayant trait aux cavités résonantes est indispensable à la bonne mise en œuvre de cette technique.

II.1. Historique et Applications

II.1.1. Une technique d'absorption originale

La technique Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) est une nouvelle technique d'absorption, qui s'inspire d'une expérience de Herbelin et coll. [1980] destinée à déterminer avec précision le coefficient de réflexion de miroirs hautement réfléchissants en suivant le temps de déclin d'une cavité. C'est en 1988 qu'O'Keefe et Deacon [1988] ont pour la première fois montré non seulement l'applicabilité de cette technique à la spectroscopie moléculaire mais aussi sa haute sensibilité en allant sonder des transitions interdites de l'oxygène de très faibles intensités sur la bande $b^1\Sigma_g-X^3\Sigma_g$ (coefficients d'absorption de l'ordre du ppm/cm).

Le principe original de cette méthode, qui lui permet de surpasser les techniques d'absorption classiques de plusieurs ordres de grandeur en sensibilité, est basé sur la considération suivante : au lieu de s'intéresser aux variations d'intensité d'une source lumineuse traversant un milieu absorbant, on va s'intéresser à la vitesse de décroissance de l'intensité de cette lumière prise au piège entre deux miroirs hautement réfléchissants.

Comme l'ont montré de nombreux auteurs (O'Keefe et Deacon [1988], Scherer et coll. [1995 a], Zalicki et Zare [1995]...), l'intensité d'une impulsion lumineuse injectée dans une cavité résonante de longueur d , constituée de deux miroirs hautement

réfléchissants ($R > 0,99$) et contenant un échantillon absorbant de taille l_s décroît de manière exponentielle avec un temps de vie τ donné par :

$$\tau = \frac{d}{c \cdot (1 - R + k(\omega) \cdot l_s)} \quad (\text{II-1})$$

La validité de cette équation, sur laquelle repose la détermination du coefficient d'absorption, a fait l'objet de nombreux articles (Zalicki et Zare [1995], Jongma et coll. [1995], Mercier et coll. [2000]...). Comme nous le verrons dans ce chapitre, un certain nombre de conditions expérimentales sont à prendre en compte (largeur spectrale de l'absorbant par rapport à celle du laser, faible absorption...) pour pouvoir utiliser cette relation, même si ces postulats soulèvent encore des discussions notamment lors de l'utilisation de lasers multimodes (Hodges et coll. [1996]).

II.1.2. Un champ d'applications particulièrement vaste

Il est impressionnant de constater avec quelle rapidité le CRDS, technique d'absorption de haute résolution, s'est développé au cours de ces dernières années. Encore à ses prémices au début des années 90, cette technique a pris depuis un essor considérable dans le domaine de la spectroscopie relayé par un nombre conséquent de publications.

La principale explication de ce phénomène tient sans doute au fait que le CRDS, comme toute technique d'absorption, permet d'accéder de manière directe aux coefficients d'absorption. Or de ces coefficients d'absorption : $k(\omega) = \sigma(\omega) \cdot N_{j,v,e}$, on peut extraire l'une ou l'autre de ces deux données essentielles suivantes :

- La section efficace de collision de l'espèce absorbante : $\sigma(\omega)$
- La densité de population correspondante : $N_{j,v,e}$

Ainsi, de part toutes les caractéristiques intrinsèques de cette technique (simplicité, sensibilité...) et des informations auxquelles elle donne accès, le CRDS offre un champ d'applications relativement étendu dans des domaines d'une très grande diversité.

II.1.2.1. Exemples d'application du CRDS

Il serait bien difficile de dresser une liste exhaustive de toutes les études qui ont été réalisées par CRDS. Cependant, afin de mettre en évidence les potentialités de cette technique, voici quelques exemples d'applications caractéristiques du CRDS choisis dans divers domaines :

Domaine	Type d'étude	Référence	
Spectroscopie	Mesure de transitions interdites de divers radicaux	HCN	Romanini et Lehmann [1993]
		CO	Jongma et coll. [1994]
	Mesure de durée de vie d'états prédissociés	HNO	Ashfold et coll. [1996]
		OH	Spaanjaar et coll. [1997]
	Etude de clusters métalliques en jet supersonique	Cu ₃ et Cu ₂	O'Keefe et coll. [1990]
		AuSi	Scherer et coll. [1995 b]
PtSi		Paul et coll. [1996]	
Cinétique	Mesure de constantes de vitesse de réaction	C ₆ H ₅ +CCl ₄	Yu et Lin [1994]
		C ₂ H ₅ +O ₂	Atkinson et Hudgens [1997]
Dosage quantitatif	Détermination de concentration absolue d'espèce dans les plasmas	CH	Stolk et coll. [1999]
		CH	Engeln. et coll. [1999]

Tableau II-1 : Exemples d'applications du CRDS dans différents domaines

II.1.2.2. Application du CRDS à la mesure de concentration absolue d'espèces dans les flammes

Pour ce qui est des flammes, domaine qui nous intéresse plus particulièrement, nous présentons dans le tableau II-2 l'ensemble des mesures qui ont été réalisées par CRDS sur diverses espèces afin de mettre en évidence l'intérêt que suscite cette

méthode pour ce type de travaux. On notera en particulier les applications dans des flammes atmosphériques

Type de flamme	Radical mesuré	Gamme spectrale	Référence
Flamme de CH ₄ /air stabilisée sur un bec Bunsen	OH	UV	Meijer et coll. [1994]
Flamme de prémélange de CH ₄ /O ₂ /N ₂ stabilisée à basse pression	HCO	Visible	Scherer et Rakestraw. [1997]
Flamme de prémélange de H ₂ /O ₂ stabilisée à basse pression Flamme de prémélange de CH ₄ /air stabilisée à basse pression Flamme de prémélange de C ₂ H ₂ /air stabilisée à basse pression	Identification des espèces OH, CH ₄ , H ₂ O et C ₂ H ₂	IR	Scherer et coll. [1997 a]
Flamme de prémélange de CH ₄ /air stabilisé à basse pression	CH ₃	IR	Scherer et coll. [1997 b]
Flamme de prémélange de CH ₄ /air stabilisée à basse pression	H ₂ O	IR	Xie et coll. [1998]
Flamme de prémélange de CH ₄ / O ₂ /N ₂ stabilisée à basse pression	OH	UV	Cheskis et coll. [1998]
Flamme de prémélange de CH ₄ / O ₂ /Ar stabilisée à basse pression	CH ₂	Visible	McIlroy [1998]
Flamme de prémélange et de diffusion de CH ₄ / O ₂ /N ₂ stabilisée à pression atmosphérique	OH	UV	Mercier et coll. [1999 a]
Flamme de prémélange de CH ₄ / O ₂ /N ₂ stabilisée à basse pression	CH	UV	Derzy et coll. [1999]
Flamme de diffusion de CH ₄ / O ₂ /N ₂ stabilisée à pression atmosphérique	CH	UV	Mercier et coll. [1999 b]
Flamme de prémélange de CH ₄ / O ₂ /N ₂ stabilisée à pression atmosphérique Flamme d'oxyacétylène stabilisée sur une torche	CH	Visible	Evertsen et coll. [1999]

Tableau II-2 : Tableau récapitulatif des espèces mesurées par CRDS dans les flammes

II.1.2.3. Perspectives

Pour ce qui est des perspectives concernant l'évolution de cette technique, on peut signaler des applications sur les particules, notamment des mesures de fractions volumiques de suies dans des flammes (Vander Wal et Ticich [1999]) et la mise au point de dispositifs CRDS compacts (Romanini et coll. [1999 a]) (grâce au développement des diodes laser accordables) permettant le dosage de polluants atmosphériques. Toutefois, malgré l'apparente et attractive simplicité de cette technique, il serait risqué de s'engager dans des travaux de mesures quantitatives d'espèces sans une étude approfondie des différentes caractéristiques optiques de ce dispositif. C'est ce à quoi nous nous attacherons dans le point suivant de ce chapitre, d'une part en détaillant les différents systèmes expérimentaux possibles et leurs particularités (formation des modes, injection du faisceau...) et d'autre part en mettant en évidence les limites quantitatives de cette technique notamment dans le cas du CRDS utilisant des sources lasers pulsées, cas qui nous intéresse plus particulièrement.

II.2. Théorie des cavités résonantes

Le principe de base du CRDS présenté jusqu'ici est que l'intensité d'une impulsion laser prise au piège entre deux miroirs décroît de manière exponentielle en fonction du temps. Cette hypothèse repose en fait sur plusieurs approximations et dépend en réalité des interactions de l'impulsion laser avec la cavité d'une part et l'échantillon absorbant d'autre part. La prise en compte de ces phénomènes est indispensable pour une compréhension exacte de la technique. C'est donc ce à quoi nous allons nous attacher dans les points suivants de ce chapitre, en commençant par la définition des concepts principaux concernant la théorie des cavités résonantes.

II.2.1. Qu'est ce qu'une cavité résonante?

Une cavité résonante, telle qu'elle est définie par Siegman [1986], est un dispositif optique constitué d'un jeu de deux miroirs courbes (concaves de préférence) hautement réfléchissants placés l'un en face de l'autre dont la stabilité est garantie pour

certaines configurations dépendant du rayon de courbure des miroirs et de la distance les séparant. Un tel résonateur, dès lors qu'il vérifie ces conditions de stabilité, est capable de confiner un rayonnement, ce qui nous intéresse directement dans le cas du CRDS. C'est donc ce type de cavités et les propriétés spatiales et spectrales qui leur sont associées que nous allons décrire ici. Notons que tous les développements qui vont être réalisés dans ce chapitre sont basés sur la théorie de **l'optique Gaussienne**.

II.2.1.1. Condition de stabilité

C'est la première des conditions à vérifier pour la bonne mise en œuvre d'un dispositif CRDS. Considérons donc une cavité constituée de deux miroirs, pour l'instant dans un cas général, de rayons de courbure R_1 et R_2 séparés d'une distance d . On peut alors définir les paramètres de stabilité de la cavité g_1 et g_2 :

$$g_1 = 1 - \frac{d}{R_1} \quad (\text{II-2}) \quad \text{et} \quad g_2 = 1 - \frac{d}{R_2} \quad (\text{II-3})$$

Comme l'ont expliqué de nombreux auteurs (Siegman [1986], Yariv [1988]), la condition de stabilité de la cavité est alors déterminée par le produit de ces deux quantités qui doit être compris entre 0 et 1.

$$\textbf{Condition de stabilité :} \quad 0 \leq g_1 \cdot g_2 \leq 1 \quad (\text{II-4})$$

Cette condition s'interprète plus clairement au moyen du diagramme de stabilité de la figure (II.1). Le résonateur est alors représenté par un point dans le plan (g_1, g_2) . Les résonateurs stables sont situés dans la partie hachurée du plan. En dehors de cette région, les pertes par diffraction augmentent rapidement.

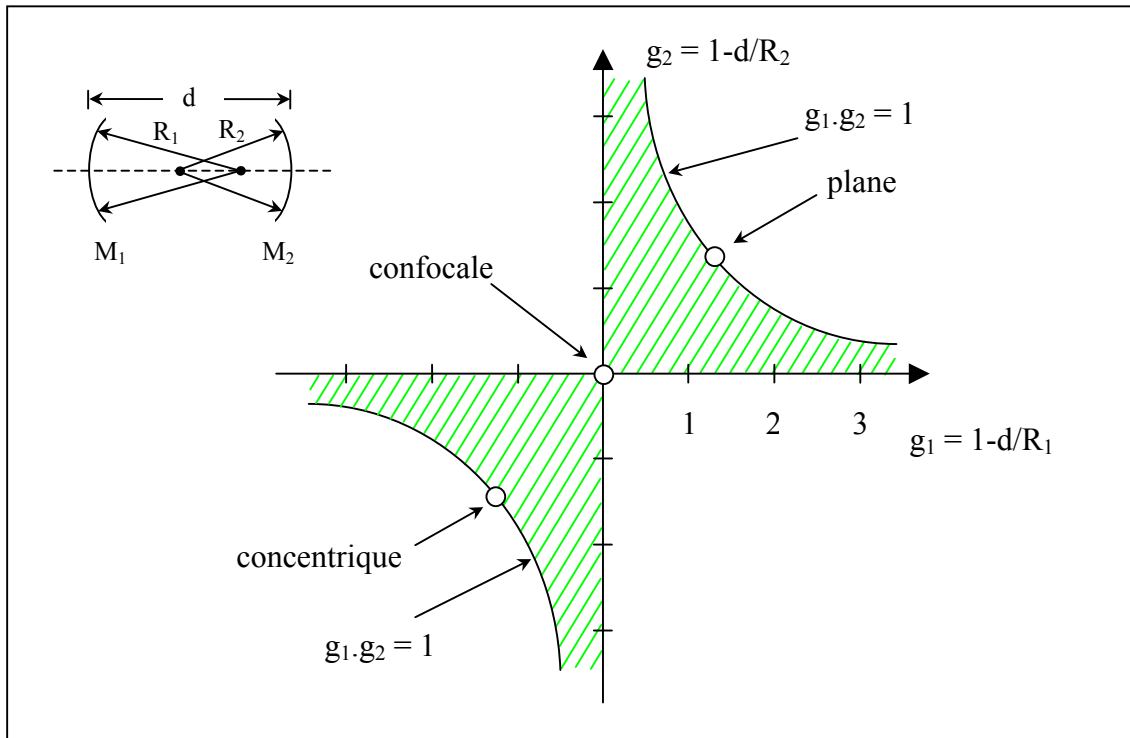


Figure II.1 : Diagramme de stabilité des cavités optiques (d'après Siegman [1986])

Ainsi pour une cavité constituée de deux miroirs de même rayon de courbure R_m , comme c'est généralement le cas en CRDS, cette condition de stabilité se simplifie. Il suffit en effet de disposer les miroirs à une distance d l'un de l'autre telle que $d < 2R_m$.

II.2.2. Choix d'une cavité CRDS : les critères spatiaux

On dénombre essentiellement 3 types de cavités utilisables en CRDS. Celles-ci, de part leur configuration, vont disposer de différentes propriétés spectrales et induire différentes caractéristiques spatiales au faisceau que l'on y injecte.

II.2.2.1. Les caractéristiques spatiales générales des cavités

Les propriétés spatiales des cavités sont généralement définies par la distance d séparant les miroirs et par les paramètres w_0 et w_1 , correspondant respectivement aux rayons au centre de la cavité et sur chacun des miroirs d'une onde lumineuse confinée le long de l'axe optique, (mode longitudinal TEM_{00}), oscillant entre les miroirs. Les dimensions des modes TEM_{00} correspondent en pratique au plus petit faisceau se propageant dans la cavité que l'on puisse obtenir.

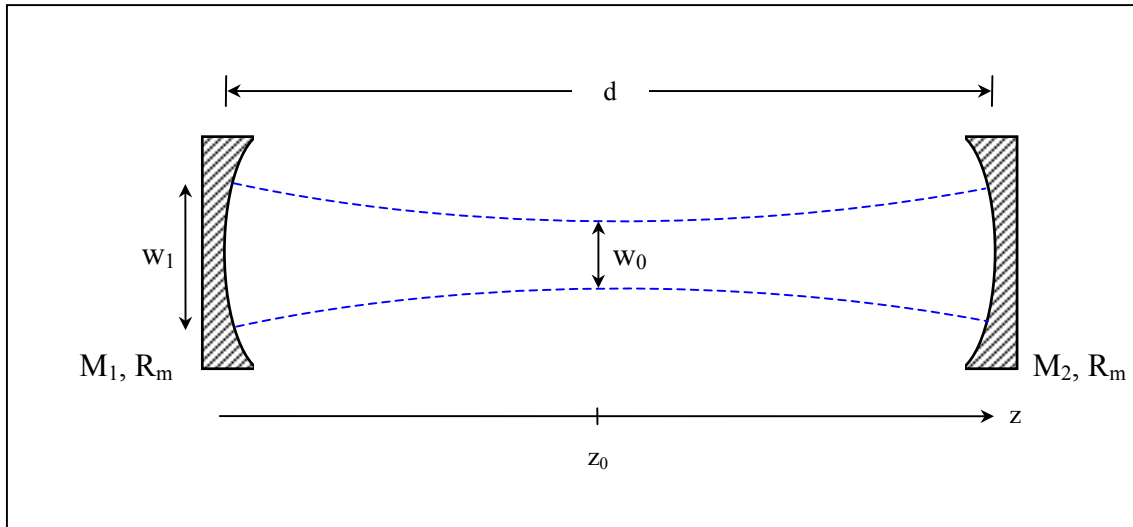


Figure II.2 : Notation et modèle analytique pour l'étude des cavités optiques résonantes symétriques

Pour un résonateur symétrique comme c'est le cas en CRDS, les paramètres de taille du mode TEM₀₀ sont définis comme suit :

$$w_0^2 = \frac{d \cdot \lambda}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{1+g}{4 \cdot (1-g)}} \quad (\text{II-5}) \quad \text{et} \quad w_1^2 = \frac{d \cdot \lambda}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{1}{1-g^2}} \quad (\text{II-6})$$

et la position du rayon de ceinturement w_0 se trouve exactement au centre de la cavité.

Les valeurs de w_0 et w_1 sont ainsi dépendantes du paramètre g , c'est-à-dire des dimensions du rayon de courbure des miroirs R_m et de la distance d les séparant. C'est donc en fonction de ces deux paramètres que l'on va définir un type de cavité.

II.2.2.2. Les cavités confocales

Positionnée au centre du diagramme de stabilité, c'est généralement ce type de cavité que l'on présente en premier dans les ouvrages traitant cette théorie, les autres types de cavités se déclinant autour de ce modèle. Les cavités confocales sont caractérisées par une distance d séparant les deux miroirs égale aux rayons de courbures de ceux-ci : $d = R_m$. Ce qui induit que le centre des rayons de courbures de chacun des miroirs est situé exactement sur la face du miroir opposé.

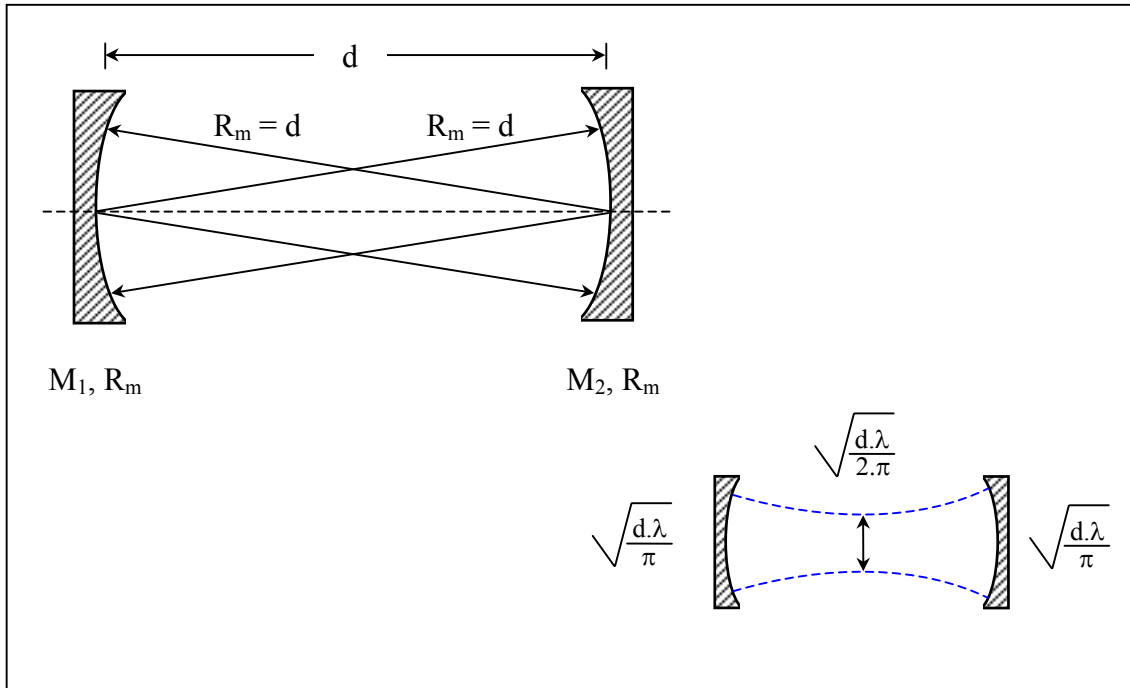


Figure II.3 : Caractéristiques géométriques des cavités optiques confocales (d'après Siegman [1986])

Dans ces conditions, l'expression des dimensions des rayons du mode TEM_{00} sur chacun des miroirs w_1 et au centre de la cavité w_0 se simplifie et devient :

$$w_0^2 = \frac{d \cdot \lambda}{2 \cdot \pi} \quad (\text{II-7})$$

et

$$w_1^2 = \frac{d \cdot \lambda}{\pi} \quad (\text{II-8})$$

Les cavités confocales disposent essentiellement de 2 propriétés par rapport aux autres types de cavité :

- D'une part, elles permettent d'obtenir un faisceau dont le diamètre, moyenné sur toute la longueur de la cavité, est le plus petit (par rapport aux autres types de cavités)
- D'autre part, elles sont très peu sensibles à la qualité de l'alignement des miroirs

Ce dernier avantage est lié au fait que le centre des rayons de courbure de chacun des miroirs est situé sur la face du miroir opposé. Ainsi, dans le cas où les miroirs ne seraient pas parfaitement centrés l'un par rapport à l'autre, on peut très facilement récupérer un alignement correct du faisceau simplement en réajustant l'axe

optique de la cavité. Dans le tableau II.3, quelques exemples de l'utilisation de telles cavités sont présentées.

Longueur de la cavité	Rayon de courbure des miroirs	Type d'étude	Référence
d = 1,3 m	R _m = 1 m	Mesure de transitions interdites du radical HCN	Romanini et Lehmann [1993]
d = 0,98 cm	R _m = 1 m	Détection de particules dans l'air	Sappey et coll. [1998]
d = 1 m	R _m = 1 m	Mesure quantitative de transitions rotationnelles de O ₂	Xu et coll. [1999]

Tableau II-3 : Exemple de cavité confocale et quasi-confocale utilisée pour des mesures par CRDS

Ce type de cavité, qui permet d'obtenir un faisceau dont les dimensions sont relativement constantes sur tout le trajet optique ($w_1 = \sqrt{2} \cdot w_0$), est essentiellement utilisé dans le cadre du CRDS du fait de la grande stabilité et de la facilité de réglage de ces dispositifs. Cependant ces cavités ne permettent pas d'atteindre des résolutions spatiales très fines. C'est pourquoi si l'on recherche une bonne résolution spatiale, ce qui est le cas pour les études de flammes, on lui préférera les cavités de type quasi-concentriques (II.2.2.4). En revanche pour les études dans de longues cellules d'absorption, on choisira plutôt une cavité de type quasi-plane (II.2.2.3) où cette fois la taille du faisceau est réellement constante sur tout le trajet optique.

II.2.2.3. Les cavités quasi-planes

Ces cavités sont généralement présentées comme des cavités munies de miroirs dont le rayon de courbure tend vers l'infini. Mais les propriétés de ces résonateurs restent également valables, et c'est souvent le cas dans les dispositifs CRDS, quand la distance entre les miroirs est très inférieure à ces mêmes rayons de courbures. Ainsi, dans le cas où la condition $R_m \gg d$ est vérifiée, l'expression des rayons du mode TEM₀₀ au centre de la cavité et sur chacun des miroirs devient :

$$w_0^2 \approx w_1^2 \approx \frac{d \cdot \lambda}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{R_m}{2 \cdot d}} \quad (\text{II-9})$$

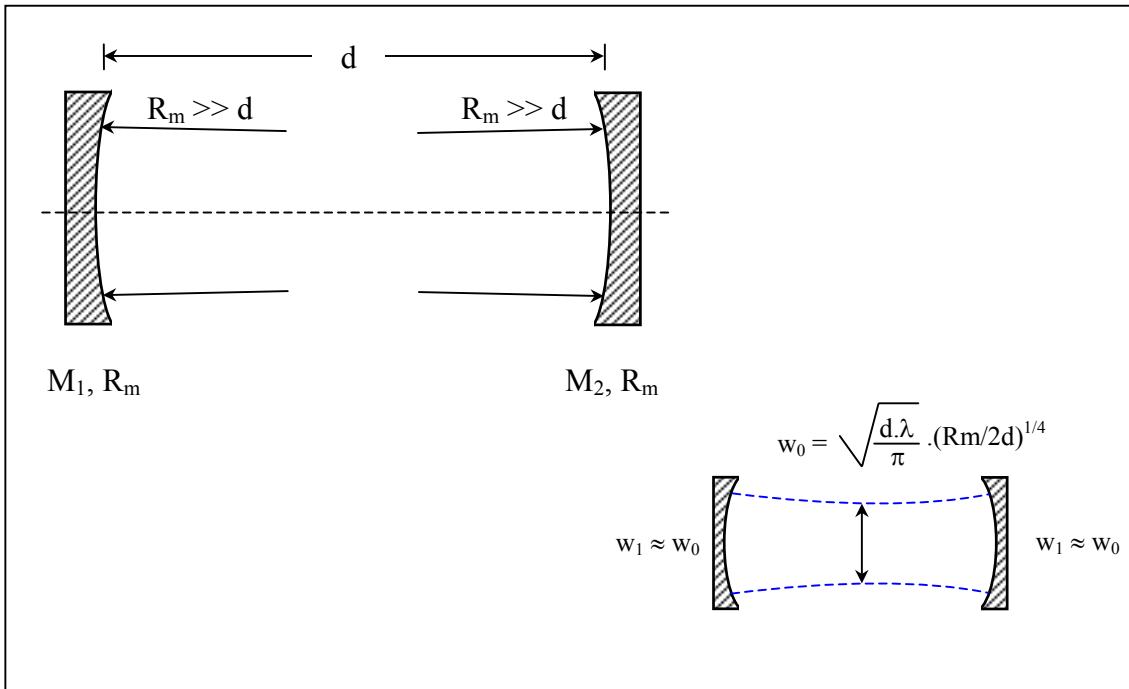


Figure II.4 : Caractéristiques géométriques des cavités optiques quasi-planes (d'après Siegman [1986])

Ce type de cavité est beaucoup plus difficile à aligner que les cavités confocales beaucoup. Ceci pour les raisons inverses précédemment explicitées pour les cavités confocales, à savoir que le centre du rayon de courbure des miroirs se trouve très loin derrière chacun des miroirs opposés.

Toutefois, ces cavités sont très utilisées du fait de la quasi- uniformité du faisceau le long de l'axe optique. C'est pourquoi elles sont essentiellement prisées pour les études CRDS réalisées dans des cellules d'absorption dont les hublots sont alors les miroirs de la cavité ou pour toute autre manipulation ne nécessitant pas une résolution spatiale d'excellente qualité.

L'intérêt de ce genre de cavités est qu'elles garantissent que le milieu absorbant est traversé par un faisceau laser de section identique sur toute la distance d'absorption. Ce qui est une condition nécessaire pour pouvoir utiliser la loi de Beer-Lambert.

On peut de même donner quelques exemples de ce type de cavités cette fois utilisées dans le cadre d'étude CRDS :

Longueur de la cavité	Rayon de courbure des miroirs	Type d'étude	Référence
$d = 53 \text{ cm}$	$R_m = 2 \text{ m}$	Mesure du radical CH_3 généré par un filament de tungstène	Zalicki et coll. [1995]
$d = 39 \text{ cm}$	$R_m = 6 \text{ m}$	Mesure de HCO dans une flamme à basse pression	Scherer et Rakestraw [1997]
$d = 42,5 \text{ cm}$	$R_m = 2 \text{ m}$	Détermination de moments de transition dipolaire relative de NaH	Lehr et Hering [1997]

Tableau II-4 : Exemple de cavités quasi-planes utilisées pour des mesures par CRDS

II.2.2.4. Les cavités quasi-concentriques

C'est le type de cavité le plus utilisé pour les études nécessitant une bonne résolution spatiale sur une courte distance d'absorption. Dans ce type de configuration, les miroirs sont espacés d'une distance d proche de la valeur limite de stabilité de la cavité, soit $2R_m$. ($\Delta d = 2R_m - d$). Les caractéristiques spatiales du faisceau ainsi confiné s'expriment alors en première approximation par :

$$w_0^2 \approx \frac{d \cdot \lambda}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{\Delta d}{4 \cdot d}} \quad (\text{II-10})$$

$$\text{et} \quad w_1^2 \approx \frac{d \cdot \lambda}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{d}{4 \cdot \Delta d}} \quad (\text{II-11})$$

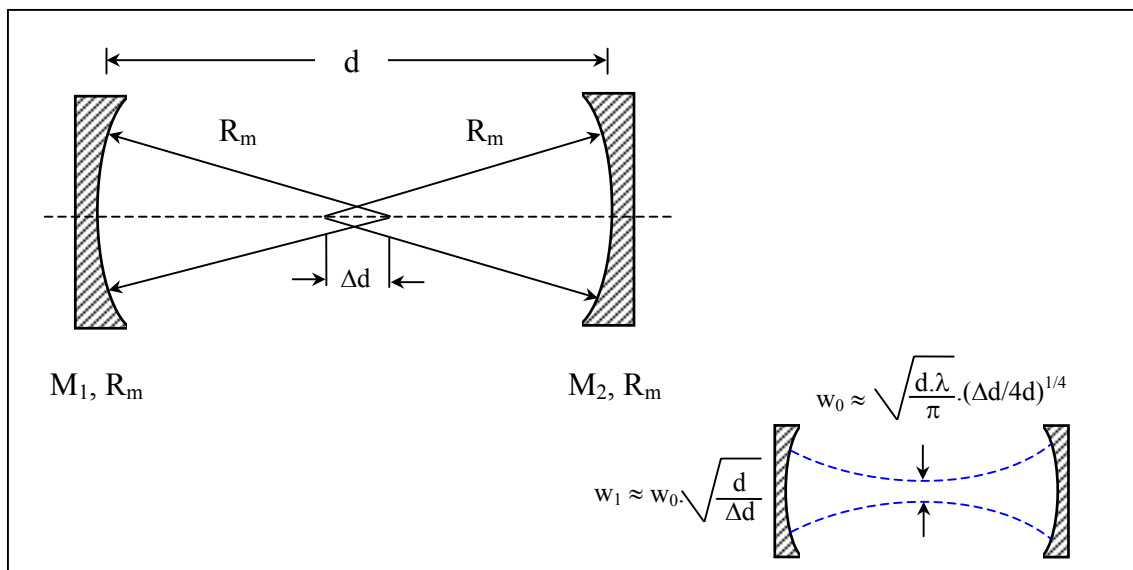


Figure II.5 : Caractéristiques géométriques des cavités optiques quasi-concentriques (d'après Siegman [1986])

De même que les cavités quasi-planes, les cavités quasi-concentriques sont très sensibles à la qualité de l'alignement. Leur principale particularité est de donner un faisceau très divergent entre le centre de la cavité et les miroirs. Ce qui offre la possibilité d'obtenir des faisceaux de diamètres bien inférieurs à ceux illustrés jusqu'ici sur une très courte distance de part et d'autre du centre de la cavité. Ainsi, comme c'est le cas dans le cadre d'études de flammes où le milieu absorbant n'est que de quelques centimètres, si l'on choisit une cavité suffisamment longue par rapport au diamètre au brûleur, on peut alors considérer comme constante la section du faisceau laser traversant la flamme. On peut visualiser cette propriété sur le tableau ci-dessous ou quelques exemples de ce type de cavité sont présentés (où w_f correspond au rayon du faisceau aux extrémités de la flamme) :

Longueur de la cavité (cm)	Longueur de la flamme (cm)	w_0/w_f	Rayon de courbure des miroirs (cm)	Type d'étude	Référence
d = 41,2	l _s = 6	0,95	R _m = 25	Mesure du coefficient de prédissociation du radical OH dans une flamme de prémélange CH ₄ /air	Spaanjaars et coll. [1997]
d = 75	l _s = 6	0,99	R _m = 50	Mesure de OH dans une flamme de prémélange CH ₄ /O ₂ /N ₂	Cheskis et coll. [1998]
d = 75	l _s = 6	0,99	R _m = 50	Détection de CH dans un plasma argon/acétylène	Engeln et coll. [1999]
d = 40	l _s = 3	0,96	R _m = 25	Mesure de CH dans une flamme de diffusion CH ₄ /O ₂ /N ₂	Mercier et coll [1999 b]

Tableau II-5 : Exemples de cavités quasi-concentriques utilisées pour des mesures CRDS dans des flammes

Comme on peut le voir, l'approximation concernant l'uniformité du diamètre du faisceau dans la flamme est tout à fait justifiée dans ces cas. C'est sur ce critère que nous avons choisi d'utiliser une telle cavité pour notre dispositif CRDS. Celle-ci nous offre en effet une résolution spatiale suffisante (de l'ordre de quelques centaines de microns) pour pouvoir déterminer des profils de concentration d'espèces dans une flamme.

II.2.2.5. Conclusion quant au choix du type de cavité

Nous avons défini les principales caractéristiques spatiales des différents types de cavités que l'on peut rencontrer dans le cadre d'études par CRDS. Il est important de prendre en compte ces propriétés lorsque l'on veut développer un tel dispositif afin de choisir judicieusement les paramètres de la cavité (longueur, rayon de courbure des miroirs...) selon le milieu d'étude qui nous intéresse.

Ainsi, on choisira plutôt une cavité de type quasi-plane ou confocale pour des études ne nécessitant pas de résolution spatiale particulière alors que l'on préférera une cavité quasi-concentrique pour celles de milieux plus sensibles à cet aspect.

II.2.3. Caractéristiques spectrales des cavités

II.2.3.1. les modes de résonance

En plus des caractéristiques spatiales que nous venons de décrire, les cavités résonantes disposent également de propriétés spectrales. Ces propriétés, que l'on nomme modes de résonance de la cavité, sont le fruit des effets d'interférences se produisant au sein de la cavité.

Comme le montre la théorie de Fabry-Pérot, ces phénomènes d'interférence se produisent lors de la rencontre de photons issus d'une même source se propageant le long d'une même direction. Ce qui est uniquement le cas lorsque l'impulsion laser que l'on injecte dans la cavité a une durée t_p plus longue que le temps d'un aller-retour dans la cavité $t_r=2d/c$. Dans ce cas on a alors création d'une structure de modes mettant en évidence des pics d'intensité pour les fréquences de l'impulsion interférant en phase et des extinctions d'intensité pour celles interférant en opposition de phase. On dénombre deux types de modes qui se caractérisent, non seulement par une fréquence de résonance donnée par la formule suivante (II-12) mais également par une structure spatiale propre. Ce dernier point étant très important pour le CRDS. On distingue donc :

- Les modes de résonance longitudinaux TEM_{00} qui sont des modes gaussiens confinés le long de l'axe optique de la cavité
- Les modes de résonance transverses dont la configuration est variable

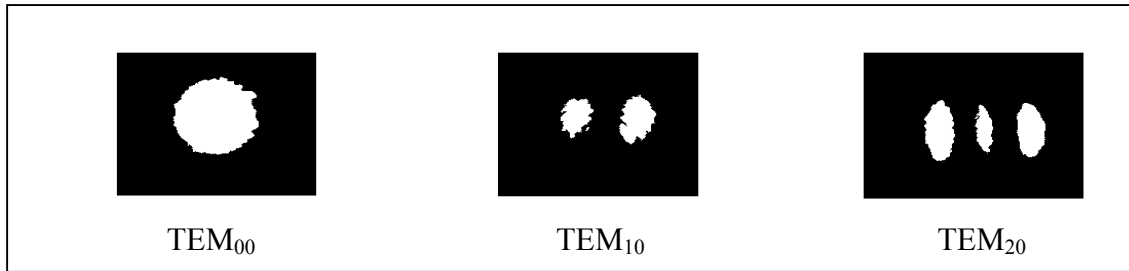


Figure II.6 : Exemple de profils spatiaux de modes transverses électromagnétiques (d'après Yariv [1988])

Les fréquences de résonance de ces différents modes, dans le cas d'une cavité optique vérifiant les critères de stabilité (II.4) sont données par la relation (Siegman [1986]) :

$$\omega_{qmn} = \frac{c}{2 \cdot d} \left[q + (m + n + 1) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \arctan \sqrt{\frac{d}{2 \cdot R_m - d}} \right] \quad (\text{II-12})$$

où les indices m et n caractérisent les modes transverses et l'indice q les modes longitudinaux TEM_{00} (pour $m=n=0$). On peut noter au passage que le terme $c/2d$, que l'on nomme intervalle spectral libre $\Delta\omega_L$, correspond à l'espacement en fréquence des modes longitudinaux de la cavité. Au moyen de la formule (II.12), on peut représenter ces modes sur un axe fréquentiel pour les 3 trois types de cavités que nous avons définis précédemment :

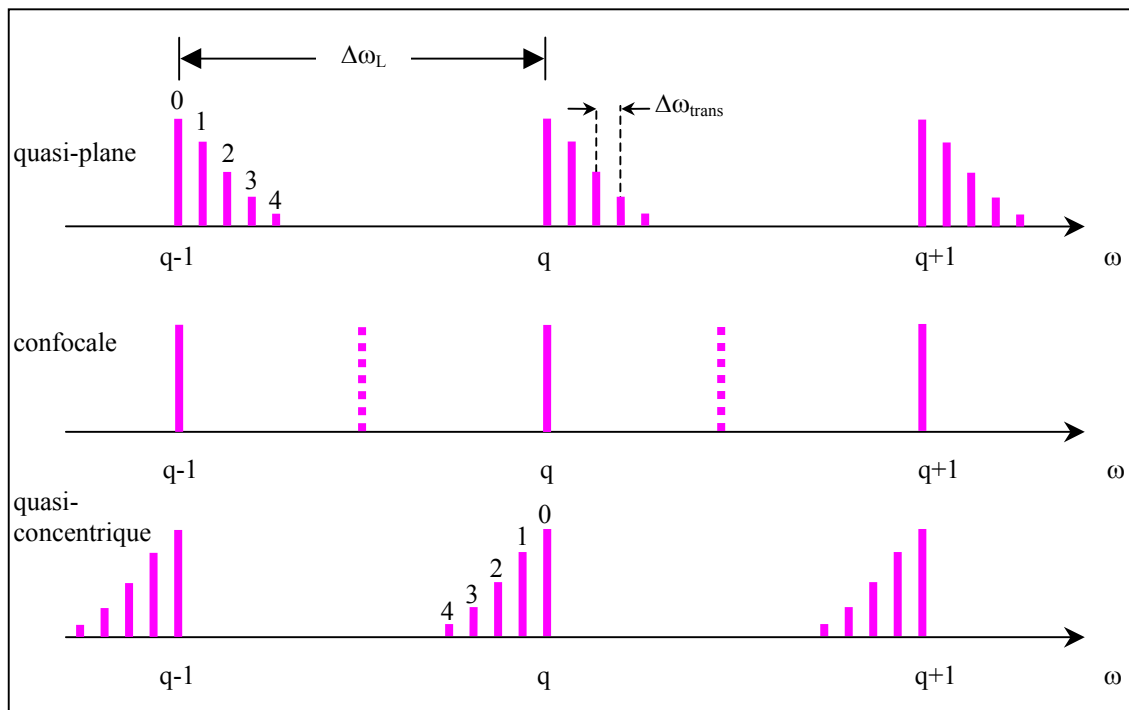


Figure II.7 : Représentation spectrale des modes transverses de 3 types de cavités (d'après Siegman [1986])

II.2.3.2. Conséquences pour le CRDS

L'existence de ces modes de résonance confère donc aux cavités optiques la propriété de transmettre ou non une impulsion laser, c'est-à-dire de se comporter comme un filtre fréquentiel. Ainsi seules les fréquences du laser en résonance avec l'un au moins des modes de la cavité sont transmises.

Voilà un des aspects importants du CRDS (annoncé en début de chapitre) dont la prise en compte est indispensable pour la compréhension de l'établissement du signal CRDS que nous allons détailler maintenant.

II.3. Applications de ces notions à la technique CRDS

II.3.1. Cas idéal

Dans le cas d'un dispositif CRDS idéal, c'est-à-dire mettant en œuvre une cavité non sélective en fréquence et utilisant une source laser parfaitement monofréquence (voir Annexe II pour la démonstration), l'intensité transmise par la cavité est alors définie par une décroissance exponentielle de la forme

$$S(t) = I_0(t) \cdot T^2 \cdot \exp(-t/\tau) \quad (\text{II-13})$$

avec T : Coefficient de transmission de la cavité ($T = 1-R$)

$I_0(t)$: Intensité de l'impulsion laser

caractérisée par une durée de vie :

$$\tau = \frac{d}{c \cdot (1 - R + k(\omega) \cdot l_s)} \quad (\text{II-14})$$

avec $k(\omega)$: Coefficient d'absorption de l'espèce absorbante à la fréquence ω
 l_s : Longueur de l'échantillon absorbant

Dans ce cas, le coefficient d'absorption de l'espèce absorbante est directement lié à la valeur de τ . C'est ce que l'on appelle l'hypothèse du modèle exponentiel car c'est le caractère parfaitement exponentiel de la décroissance du signal qui garantit l'aspect quantitatif du CRDS du fait du lien direct entre la durée de vie τ et le coefficient d'absorption $k(\omega)$ de l'espèce mesurée.

En réalité, l'expression des termes $I_0(t)$, $k(\omega)$ et T est généralement plus complexe que la définition que nous en avons donnée et l'hypothèse du modèle exponentiel n'est en fait valable que sous certaines conditions que nous allons maintenant définir.

Notons que dans le cas où l'hypothèse du modèle exponentiel n'est plus vérifiée, il n'existe plus de lien direct entre le temps de vie de l'impulsion et le coefficient d'absorption de l'espèce sondée. Ainsi, même si le traitement de décroissances multiexponentielles est possible en théorie comme nous le verrons dans le chapitre IV, celui-ci se révèle très délicat et l'aspect quantitatif de la méthode est alors largement remis en cause.

II.3.2. Cas réel

En pratique, la largeur spectrale de l'impulsion laser n'est pas infiniment fine et est rarement négligeable devant celle de la raie d'absorption ou l'intervalle spectral libre de la cavité. On doit alors prendre en compte cet aspect au travers du profil de raie laser défini par une fonction $I(\omega)$ (généralement une fonction gaussienne ou lorentzienne).

De même le coefficient d'absorption de l'espèce absorbante est lui aussi caractérisé par une raie d'absorption $k(\omega)$ d'une certaine largeur spectrale dont la forme dépend de divers paramètres spectroscopiques et expérimentaux.

Par ailleurs comme nous l'avons vu précédemment, les cavités sont généralement sélectives en fréquence. Il est alors nécessaire de définir une fonction de transmission de la cavité $T(\omega)$, dépendante de la structure des modes de la cavité, caractérisant les fréquences que celle-ci va effectivement transmettre. Ainsi, de

l'impulsion laser injectée dans la cavité $I(\omega)$, seules les fréquences ω_m , correspondant aux pics de transmission de la cavité, vont être transmises.

Enfin, le temps de vie de l'impulsion est souvent réduit du fait de pertes par diffusion ou diffraction de la lumière. Ces pertes par aller-retour sont caractérisées par le terme D .

Ainsi, en pratique, on va donc en fait suivre la décroissance exponentielle de chacun des modes de fréquence ω_m excité par le laser; la vitesse de ces décroissances étant liée au coefficient de pertes par aller-retour de la cavité :

$$L(\omega_m) = 2[(1-R)+D+k(\omega_m).ls] \quad (\text{II-15})$$

En injectant ces paramètres dans l'équation (II.13), on peut alors définir l'expression réelle de l'évolution temporelle de l'intensité de l'impulsion dans la cavité :

$$S(t) = \sum_m I_0(\omega_m) \cdot T(\omega_m) \cdot \exp\left(-t \cdot [(1-R) + D + k(\omega_m) \cdot ls] \cdot \frac{c}{d}\right) \quad (\text{II-16})$$

De cette équation, on peut tirer trois conséquences relatives au signal CRDS que nous allons traiter dans les points suivants :

- D'une part, l'établissement de ce signal dépend de la fonction de transmission de la cavité $T(\omega)$, ce qui nécessite que l'impulsion laser qu'on y injecte entre en résonance avec au moins l'un de ses modes de transmission
- D'autre part, la validité du modèle exponentiel n'est garantie que si la vitesse de décroissance des modes de la cavité est la même pour chacune des fréquences ω_m .
- Dans le cas contraire, $S(t)$ s'exprime sous la forme d'une somme d'exponentielles décroissantes de durées de vie différentes conduisant à une décroissance temporelle multiexponentielle. Il n'y a plus alors de relation simple entre $S(t)$ et la mesure de $k(\omega)$, ce qui rend difficile l'extraction de données quantitatives.

II.3.2.1. Injection d'une impulsion laser dans une cavité CRDS

L'injection d'une impulsion laser dans une cavité CRDS sélective en fréquence dépend essentiellement de deux paramètres spectroscopiques, à savoir la largeur spectrale de la raie laser $\Delta\omega_{\text{laser}}$ et l'intervalle spectral entre les modes de la cavité $\Delta\omega_{\text{m}}$. Deux cas se présentent alors :

- Soit on dispose d'un laser dont la largeur spectrale est très grande par rapport à l'espacement des modes de la cavité. Dans ce cas il se trouvera toujours au moins un mode de la cavité en résonance avec la fréquence du laser. La transmission de l'intensité de l'impulsion est alors garantie quelle que soit sa longueur d'onde (figure II.8). C'est généralement le cas lors de l'utilisation des lasers pulsés.
- Soit au contraire on dispose d'une source laser dont la largeur spectrale est inférieure à l'espacement entre deux modes de transmission de la cavité. Il est alors nécessaire d'exciter sélectivement un mode de la cavité pour obtenir un signal CRDS (figure II.9). Ce cas est rencontré lors de l'utilisation de sources lasers continues (diode laser par exemple).

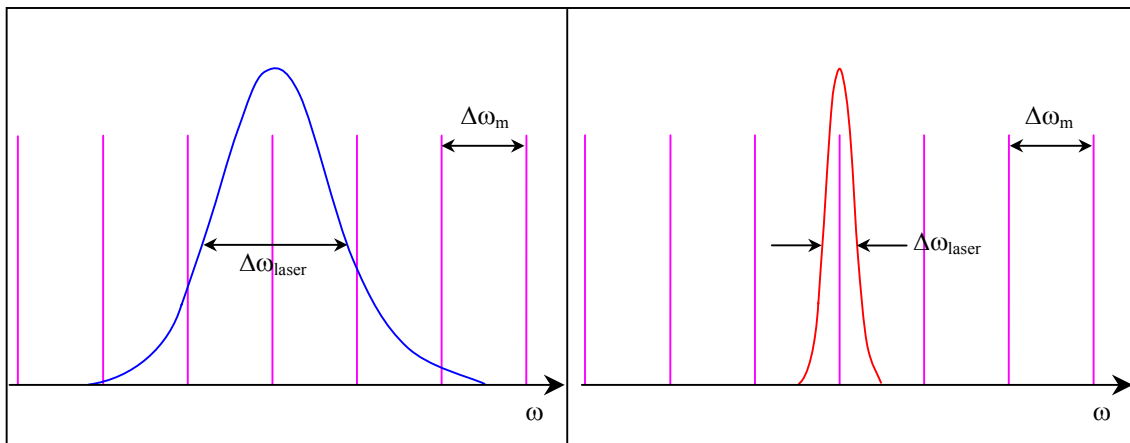


Figure II.8 : Représentation spectrale de la raie d'un laser large par rapport à l'espacement entre les modes de la cavité

Figure II.9 : Représentation spectrale de la raie d'un laser fin par rapport à l'espacement entre les modes de la cavité

II.3.2.1.1. Première méthode : Création d'un quasi-continuum de modes de modes

C'est la méthode qui est préconisée par Meijer et coll [1994]. Son principe est basé sur l'obtention d'une structure de modes transverses très dense dans la cavité. Pour ce faire, les deux miroirs sont disposés de manière à se trouver dans une configuration qui ne soit pas confocale.

On joue alors sur l'écartement de ceux-ci (distance d) jusqu'à ce que les modes transverses se recouvrent spectralement et obtenir ainsi un quasi-continuum de modes. Ceci garantit alors que, quelle que soit sa longueur d'onde, l'impulsion laser injectée dans la cavité entre toujours en résonance avec au moins un mode de transmission, même pour des lasers très fins spectralement. L'intérêt de disposer d'une cavité non sélective en fréquence est qu'aucune précaution particulière n'est à prendre pour l'injection du faisceau.

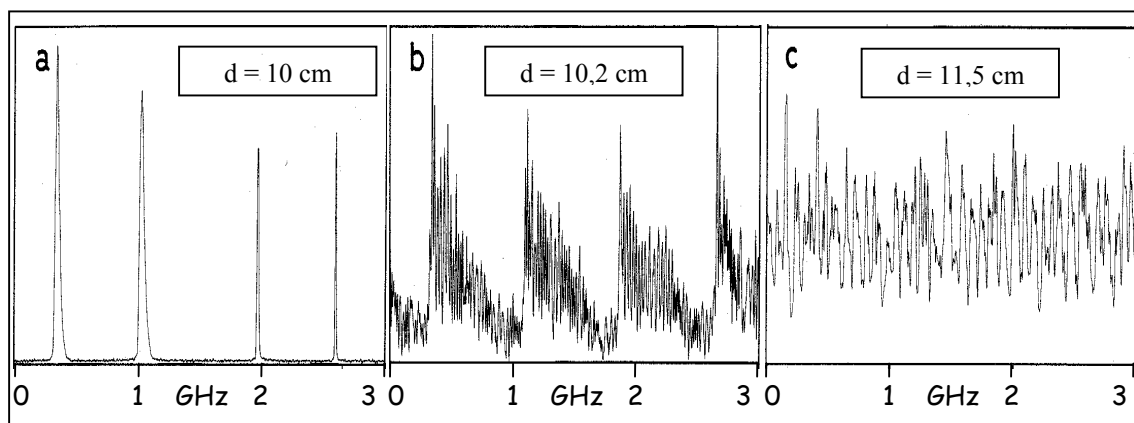


Figure II.10 : Illustration du principe de la création d'un quasi-continuum de modes (d'après Meijer et coll. [1994]) (Rayon de courbure des miroirs = 10 cm)

L'inconvénient, en revanche, est que l'on excite des modes disposant de caractéristiques spatiales très différentes qui de ce fait vont décroître avec des vitesses différentes (les modes TEM_{00} confinés spatialement le long de l'axe optique subissent comparativement beaucoup moins de pertes que les modes transverses d'ordres plus élevés, moins bien confinés, donc plus sensibles à la diffraction sur les miroirs) pouvant

produire des signaux CRDS bruités (phénomène de battement) voire caractérisés par des décroissances temporelles non exponentielles. Par ailleurs, l'excitation de nombreux modes transverses diminue fortement la résolution spatiale de la technique.

C'est pourquoi, comme le préconisent de nombreux auteurs (O'Keefe et Deacon [1988], Romanini et coll. [1997 b], Cheskis et coll. [1998], Evertsen et coll. [1999]...), il est préférable pour injecter le faisceau dans la cavité d'avoir recours à une seconde méthode qui s'appuie sur l'excitation sélective des modes TEM₀₀ de la cavité. D'une part on assure par cette méthode l'obtention de la résolution spatiale optimale pour le dispositif CRDS (les modes TEM₀₀ étant les mieux confinés spatialement). D'autre part on se prémunit contre d'éventuels phénomènes de battements ou de décroissances non exponentielles, les modes TEM₀₀, tous confinés le long de l'axe optique, décroissant avec une même vitesse en l'absence d'absorption.

II.3.2.1.2. Deuxième méthode : Excitation sélective des modes TEM₀₀ de la cavité (Principe de la technique "mode-matching")

Le principe de cette technique, qui est un peu plus complexe à mettre en œuvre que la précédente, consiste à accorder les caractéristiques spatiales de l'impulsion laser à celles des modes TEM₀₀ de la cavité. Cet accord de modes que l'on nomme "mode-matching" requiert un petit dispositif optique constitué généralement de deux lentilles convergentes et d'un diaphragme de quelques dizaines de microns de diamètre.

Les propriétés spatiales des modes TEM₀₀ (w_1 : rayon sur les miroirs et w_0 : rayon au centre de la cavité) sont aisément calculables au moyen des formules que nous avons définies précédemment. Le problème consiste alors à injecter l'impulsion laser dans la cavité de sorte que cette impulsion épouse parfaitement les caractéristiques spatiales du mode TEM₀₀.

Pour ce faire, il est tout d'abord nécessaire de disposer d'une source laser dotée d'un profil de raie de type Gaussien, similaire à celui du mode TEM₀₀ de la cavité. Deux possibilités s'offrent alors : soit, on dispose d'une telle source (laser monomode) soit, comme c'est le cas pour la plupart des lasers pulsés qui ont des profils transverses très inhomogènes, il faut rendre cette source Gaussienne. Le filtrage s'appuie sur

l'utilisation d'un diaphragme de très petit diamètre Φ (quelques dizaines de microns) sur lequel le faisceau laser, dont on a prélevé une très petite portion de l'énergie, est focalisé au moyen d'une première lentille. Ceci a pour effet d'homogénéiser le profil de l'impulsion et de permettre par d'ailleurs de disposer d'un point source dont on connaît parfaitement les caractéristiques et la position (celle du diaphragme). D'après les lois de l'optique gaussienne, le profil obtenu est alors une fonction de Airy (qui est une bonne approximation d'une fonction Gaussienne) et le diamètre du faisceau focalisé sur le diaphragme est simplement défini par :

$$w_A = \frac{\Phi}{2,6} \quad (\text{Siegman [1986]}) \quad (\text{II-17})$$

En pratique, on observe, à la sortie du diaphragme, une tache laser constituée d'un disque central entouré d'un certain nombre d'anneau. Le diaphragme étant fixe, on règle alors la position de la première lentille en optimisant le contraste de cette tache. Ceci étant fait, on dispose alors d'une source laser dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Profil de raie de Airy (quasi-gaussien)
- Rayon : $w_A = \frac{\Phi}{2,6}$
- Rayon de courbure de l'onde infini à la position du diaphragme

Il faut alors accorder ces paramètres avec ceux du mode TEM_{00} de la cavité dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Profil de raie gaussien
- Rayon au centre de la cavité : $w_0^2 = \frac{d \cdot \lambda}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{1+g}{4 \cdot (1-g)}}$
- Rayon de courbure de l'onde infini au centre de la cavité

On dispose alors de toutes les informations nécessaires pour réaliser cet accord de modes qui nécessite juste l'utilisation d'une lentille convergente, placée entre le

diaphragme et la cavité à une distance d_1 du diaphragme et d_2 de la cavité. La résolution de ce problème d'optique gaussienne est détaillée dans l'annexe III.

On positionne alors les différentes optiques selon les distances d_1 et d_2 calculées garantissant l'excitation sélective des modes TEM_{00} et par voie de conséquence la meilleure résolution spatiale du faisceau dans la cavité CRDS. Cette méthode est utilisable aussi bien pour les dispositifs CRDS fonctionnant avec des sources pulsées que pour ceux utilisant des sources continues. Cependant des différences notables existent en pratique entre ces deux techniques. C'est ce que nous allons décrire dans les deux points suivants en commençant par la technique utilisant des sources laser continues.

II.4. Cas du CRDS utilisant des sources continues monomodes: CW-CRDS

La particularité de cette technique est que l'on dispose d'une source laser continue qu'il va falloir pulser artificiellement au moyen d'un dispositif électronique afin d'obtenir un signal CRDS. Les sources laser continues accordables disposent généralement d'une largeur spectrale plus fine que l'espacement entre les modes TEM_{00} de la cavité.

Ceci implique en pratique, soit de créer un continuum de mode (mais nous avons vu que cette technique peut engendrer des problèmes de décroissance temporelle non exponentielle) soit d'exciter sélectivement un mode TEM_{00} de la cavité. La mise en œuvre de cette seconde solution a longtemps été considérée comme très délicate du fait de la difficulté d'asservir parfaitement la fréquence laser sur un des modes de la cavité. La démarche de Romanini et coll. [1997 a], pour contourner cet obstacle, a été de prendre le problème dans le sens inverse et de moduler la longueur de la cavité CRDS à l'aide d'un cristal piézoélectrique afin de permettre à l'un des modes de la cavité d'entrer en résonance avec la fréquence du laser.

Le dispositif CW-CRDS est représenté typiquement sur la figure suivante :

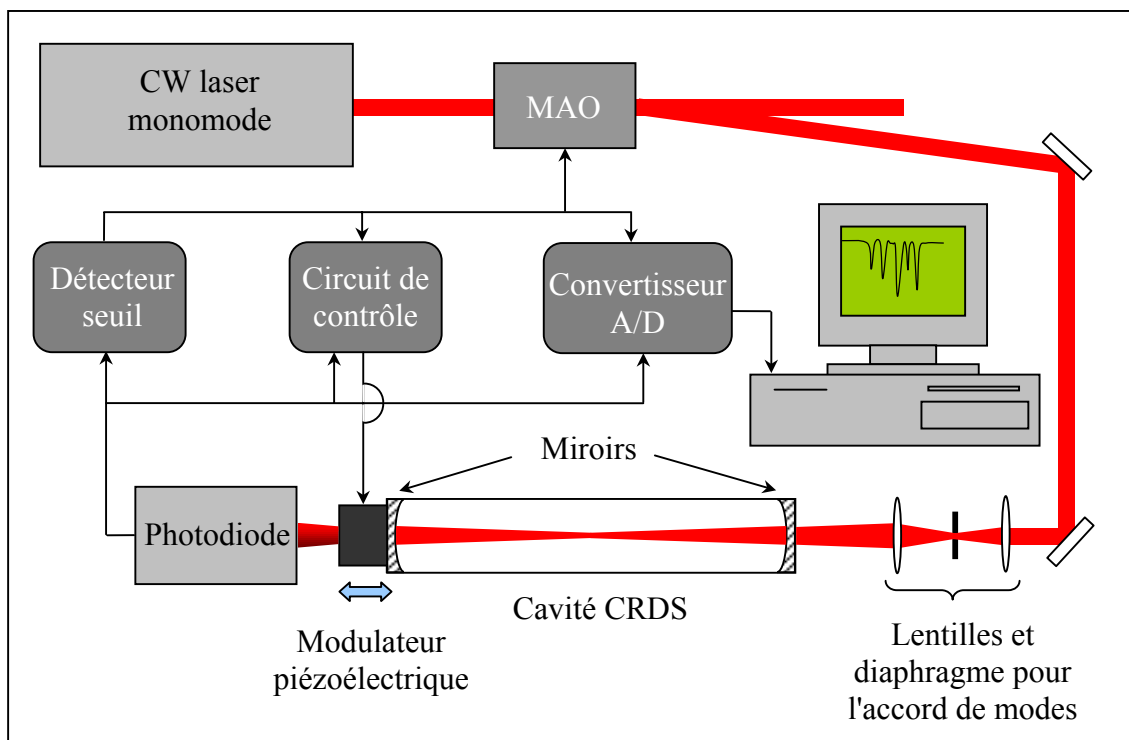


Figure II.11 : Schéma d'un dispositif CRDS utilisant une source laser continue (d'après Romanini et coll. [1997 a])

Le principe de cette technique est le suivant : une source laser monomode, émettant en continu, est envoyée au sein d'une cavité résonante via un modulateur acousto-optique (MAO) et un dispositif de "mode-matching" pour exciter sélectivement les modes TEM_{00} de la cavité. Signalons que dans la littérature, les sources continues les plus utilisées pour la technique CW-CRDS sont les diodes lasers (Campargue et coll. [1998]), les lasers à colorant en anneau (Romanini et coll. [1997 a]) et les lasers Titane/Saphir (Romanini et coll. [1999 b]). L'un des deux miroirs de la cavité est monté sur un cristal piézoélectrique afin de permettre la modulation en longueur de la cavité et donc des modes TEM_{00} de la cavité en fréquence. Cette opération s'effectue durant le balayage en fréquence de la raie laser. La modulation de la cavité peut être réalisée soit de manière à ce que celle-ci soit supérieure à un intervalle libre ($2/d/c$) afin de garantir l'excitation d'au moins un mode pendant le balayage continu du laser, soit autour d'une valeur centrale proche de la fréquence du laser et n'excédant pas un intervalle libre, ce qui permet de passer plus souvent à la résonance pour une vitesse de modulation piézoélectrique constante (Figure II.12). Lorsque l'accord de fréquence entre un mode TEM_{00} de la cavité et la fréquence du laser est réalisée (déterminé par une certaine valeur seuil de l'intensité du signal transmis mesurée par une photodiode), le MAO

stoppe l'injection du laser et le temps de décroissance τ de l'intensité de la lumière piégée dans la cavité est alors mesurée.

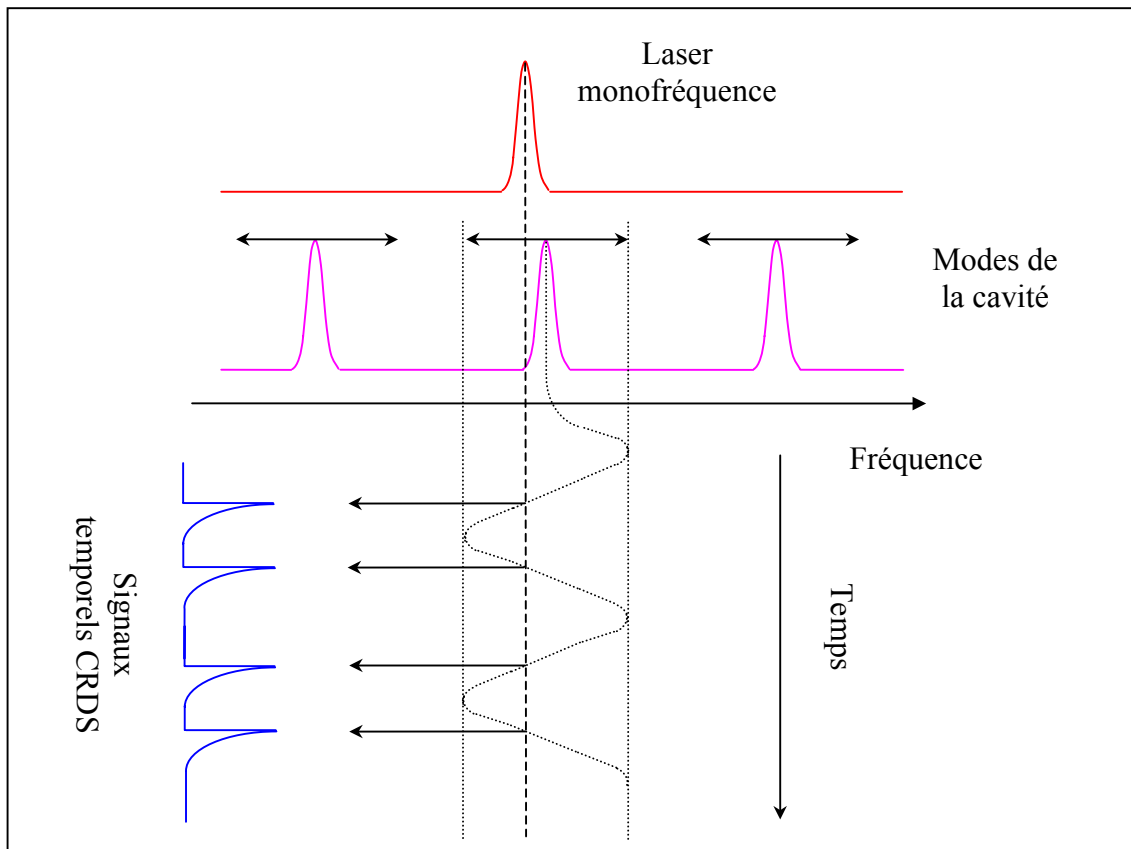


Figure II.12 : Illustration du principe d'excitation d'un mode de la cavité par modulation de la distance entre les miroirs (d'après Biennier [1999])

De ce fait, la technique CW-CRDS, par rapport au CRDS utilisant des sources pulsées, permet d'une part de réaliser un accord de mode de très bonne qualité (puisque l'on peut suivre en temps réel au moyen d'un oscilloscope l'excitation des différents modes de la cavité et donc ajuster finement le réglage des miroirs jusqu'à obtenir une excitation optimale des modes TEM_{00}). D'autre part, dans cette configuration, on suit la décroissance relative d'un mode de la cavité à la fréquence unique ω_0 en fonction du temps. Si l'on se réfère à la formule (II-16), c'est une condition suffisante pour garantir la validité du modèle exponentiel. En effet, dans ces conditions, le terme somme de l'équation n'a plus lieu d'être et donc :

$$S(t) = I_0(\omega_0) \cdot T(\omega_0) \cdot \exp\left(-t \cdot [(1-R) + D + k(\omega_0) \cdot ls] \cdot \frac{c}{d}\right) \quad (\text{II-18})$$

$$S(t) = I_0(\omega_0) \cdot T(\omega_0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

L'évolution des temps de vie τ de l'impulsion laser dans la cavité est alors bien inversement proportionnelle à celle des coefficients d'absorption de l'espèce étudiée, ce qui garantit l'aspect quantitatif de la technique CRDS.

II.5. Cas du CRDS utilisant des sources pulsées multimodes longitudinales

Si l'aspect quantitatif du CRDS utilisant des sources continues très fines spectralement ne pose pas de problème d'un point de vue théorique, nous allons voir maintenant qu'il n'en pas de même pour ce qui concerne les dispositifs utilisant des sources pulsées. Ceci est dû à la largeur spectrale des lasers accordables pulsés qui conduit généralement à l'excitation de plusieurs modes TEM_{00} de la cavité. Dans ce cas, le signal CRDS mesuré dépend de la vitesse de décroissance de chacun des modes de la cavité excités par le laser. Il est alors nécessaire de s'assurer d'un certain nombre de paramètres afin d'éviter les problèmes de décroissance temporelle non exponentielle et de rester quantitatif. Afin de démontrer les conditions nécessaires à la validité du modèle exponentiel dans le cadre du CRDS pulsé, considérons un dispositif CRDS typique tel que celui présenté dans le chapitre I (I.1.4.2). Dans cette configuration, la cavité CRDS est fixe et l'impulsion laser est injectée dans celle-ci de manière à n'exciter sélectivement que les modes TEM_{00} de la cavité. Envisageons de plus que la fréquence centrale de la raie laser soit centrée sur la fréquence centrale d'une raie d'absorption d'un échantillon placé dans la cavité. Dans la suite du développement on posera :

- $\Delta\omega_{\text{laser}}$: Largeur spectrale de la raie laser
- $\Delta\omega_{\text{Abs}}$: Largeur spectrale de la raie de l'absorbant
- $\Delta\omega_m$: Espacement des modes longitudinaux

Dans l'hypothèse quasi toujours vérifiée avec les sources pulsées, où le laser a une largeur spectrale de raie bien supérieure à l'espacement entre les modes longitudinaux de la cavité, considérons les deux cas qui peuvent se présenter suivant la largeur de raie de l'absorbant.

II.5.1. 1^{er} cas : $\Delta\omega_{\text{Abs}} \gg \Delta\omega_L \gg \Delta\omega_m$

C'est le cas de la figure représentée ci-dessous :

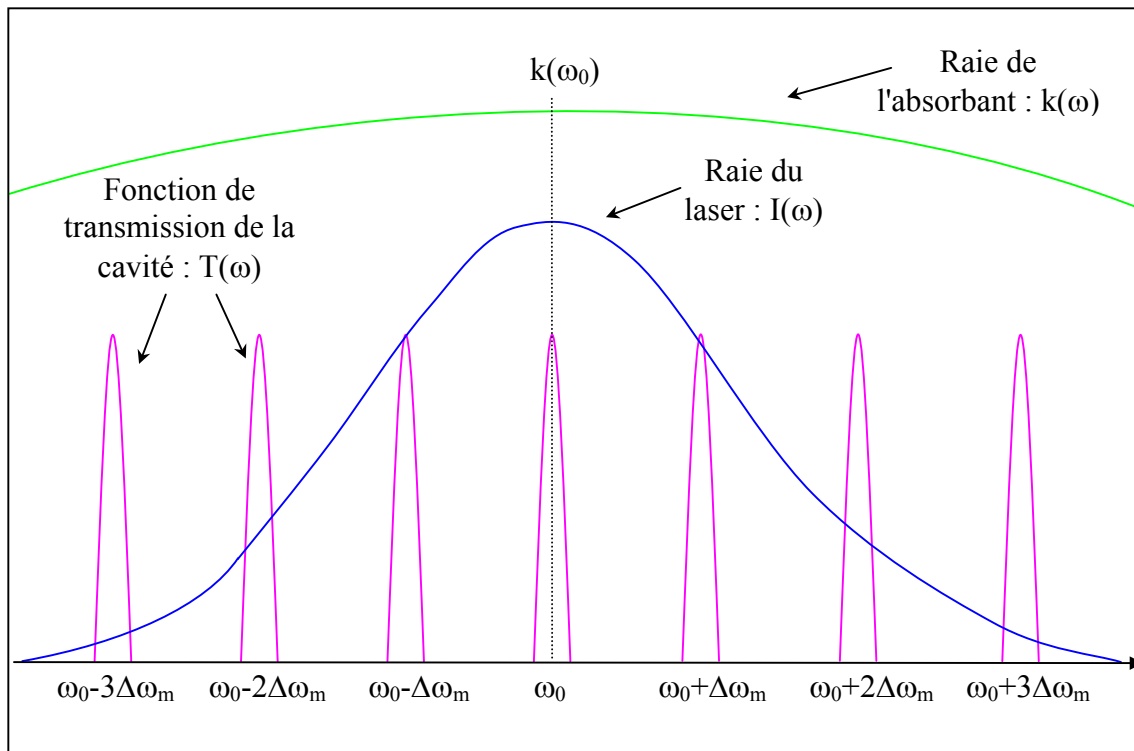


Figure II.13 : Représentation spectrale des profils de raie du laser et de l'absorbant et de la fonction de transmission de la cavité dans le cas $\Delta\omega_{\text{Abs}} \gg \Delta\omega_{\text{laser}} \gg \Delta\omega_m$

Nous avons précédemment montré que la décroissance de l'intensité de l'impulsion laser dans la cavité est définie par l'expression (II-16) :

$$S(t) = \sum_m I_0(\omega_m) \cdot T(\omega_m) \cdot \exp\left(-t \cdot [(1-R) + D + k(\omega_m) \cdot ls] \cdot \frac{c}{d}\right)$$

Ainsi, lorsque la largeur de raie de l'impulsion laser est bien inférieure à celle de la raie d'absorption, on peut dans ce cas faire l'approximation que tous les modes TEM_{00} excités par le laser vont subir les mêmes pertes, caractérisées par la valeur du coefficient d'absorption à la fréquence ω_0 et donc tous décroître avec un même coefficient de perte par aller-retour défini par :

$$L(\omega_m) = L(\omega_0) = 2 \cdot [(1-R) + D + k(\omega_0) \cdot ls] \quad \text{(II-19)}$$

Ceci permet alors de factoriser l'expression (II-16) par le terme $\exp[-t.L(\omega_0).c/(2d)]$ et de garantir une décroissance exponentielle du signal CRDS dont l'intensité est alors définie par le produit des intensités de la raie laser et de la fonction de transmission de la cavité:

$$S(t) = \exp\left(-t \cdot [(1-R) + D + k(\omega_0) \cdot ls] \cdot \frac{c}{d}\right) \cdot \sum_m I_0(\omega_m) \cdot T(\omega_m) \quad (\text{II-20})$$

La mesure de τ est alors directement convertible en mesure de $k(\omega)$ et l'aspect quantitatif direct du CRDS est alors vérifié.

II.5.2. 2nd cas : $\Delta\omega_{\text{Abs}} \approx \Delta\omega_L \gg \Delta\omega_m$

Ce cas est représenté ci-dessous :

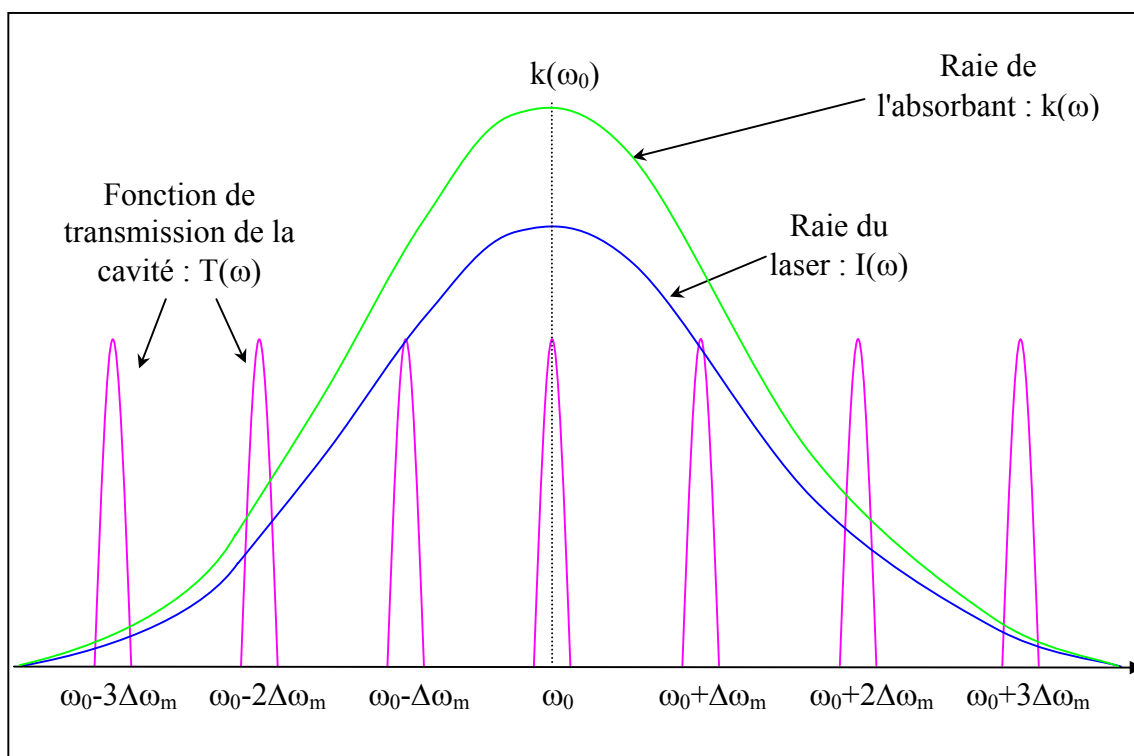


Figure II.14 : Représentation spectrale des profils de raie du laser et de l'absorbant et de la fonction de transmission de la cavité dans le cas $\Delta\omega_{\text{Abs}} \approx \Delta\omega_L \gg \Delta\omega_m$

Dans ce cas l'approximation effectuée précédemment n'est plus valable. On voit bien sur la figure (II.14) que les modes situés sur les ailes de la raie laser vont subir des pertes moins importantes que ceux situés au centre de celle-ci. On ne peut alors plus

factoriser l'expression (II-16) par le terme $\exp[-t \cdot L(\omega_m) \cdot c/d]$, dès lors le signal mesuré s'apparente à une somme d'exponentielles (décroissance temporelle multiexponentielle)

$$S(t) = I_0(\omega_{-3}) \cdot T(\omega_{-3}) \cdot \exp\left[-t \cdot L(\omega_{-3}) \cdot \frac{c}{2d}\right] + I_0(\omega_{-2}) \cdot T(\omega_{-2}) \cdot \exp\left[-t \cdot L(\omega_{-2}) \cdot \frac{c}{2d}\right] + \dots \quad (\text{II-21})$$

$$\dots + I_0(\omega_0) \cdot T(\omega_0) \cdot \exp\left[-t \cdot L(\omega_0) \cdot \frac{c}{2d}\right] + \dots + I_0(\omega_3) \cdot T(\omega_3) \cdot \exp\left[-t \cdot L(\omega_3) \cdot \frac{c}{2d}\right]$$

Dans ce cas, l'extraction de $k(\omega)$ à partir d'une durée de vie τ apparente conduirait à une erreur. Il est alors très délicat de réaliser des mesures quantitatives de coefficient d'absorption dans ces conditions.

Toutefois, on peut montrer mathématiquement (Zalicki et Zare [1995]) que le modèle exponentiel est encore valable pour des absorptions très faibles ou ce qui revient au même pour des temps d'observation de signal très courts. Pour cela, il est nécessaire de transformer l'équation (II-16) sous la forme :

$$S(t) = \sum_m I_0(\omega_m) \cdot T(\omega_m) \cdot \exp\left(-t \cdot [(1-R) + D] \cdot \frac{c}{d}\right) \cdot \frac{1}{\sum_m I_0(\omega_m) \cdot T(\omega_m)} \cdot \sum_m I_0(\omega_m) \cdot T(\omega_m) \cdot \exp\left(-t \cdot [k(\omega_m) \cdot ls] \cdot \frac{c}{d}\right) \quad (\text{II-22})$$

$$\text{En introduisant la condition d'absorption très faible : } t \cdot [k(\omega_m) \cdot ls] \cdot \frac{c}{d} \ll 1 \quad (\text{II-23})$$

Alors on peut remplacer le terme $\exp\left(-\frac{t \cdot c}{d} \cdot [k(\omega_m) \cdot ls]\right)$ par son développement limité.

L'expression II-22 s'exprime alors sous la forme :

$$S(t) = \left[\sum_m I_0(\omega_m) \cdot T(\omega_m) \right] \cdot \exp\left(-t \cdot [(1-R) + D] \cdot \frac{c}{d}\right) \cdot \left(1 - \frac{t \cdot c}{d} \cdot k_{\text{eff}} \cdot ls\right) \quad (\text{II-24})$$

$$\text{où } k_{\text{eff}} \text{ est défini par : } k_{\text{eff}} = \frac{\sum_m I_0(\omega_m) \cdot T(\omega_m) \cdot k(\omega_m)}{\sum_m I_0(\omega_m) \cdot T(\omega_m)} \quad (\text{II-25})$$

L'hypothèse (II-23) induit donc $(t.c/d).k_{\text{eff}}.ls \ll 1$ soit :

$$1 - \frac{t \cdot c}{d} \cdot [k_{\text{eff}} \cdot ls] \cong \exp\left(-\frac{t \cdot c}{d} \cdot [k_{\text{eff}} \cdot ls]\right) \quad (\text{II-26})$$

On en déduit que le signal CRDS que l'on observe est de la forme :

$$S(t) = \exp\left(-t \cdot [(1-R) + D + k_{\text{eff}} \cdot ls] \cdot \frac{c}{d}\right) \cdot \sum_m I_0(\omega_m) \cdot T(\omega_m) \quad (\text{II-27})$$

Ainsi dans le cas où l'on dispose d'un laser dont la largeur de raie est du même ordre de grandeur que celle de l'absorbant, la décroissance exponentielle du signal CRDS que l'on mesure reste valable seulement si la condition (II-23) est respectée, à savoir:

$$t \cdot [k(\omega_m) \cdot ls] \cdot \frac{c}{d} \ll 1$$

Cette condition est réalisable en pratique soit pour la mesure de très faibles coefficients d'absorption, soit pour celle de coefficients d'absorption plus importants mais sur un très court temps d'observation du signal CRDS. Notons que dans ce cas, la mesure de concentration absolue ne peut être déduite que par l'intégration de k_{eff} sur toute la largeur spectrale de la raie, ce qui revient à utiliser la notion d'absorptivité intégrée définie en Annexe I.

Pour en terminer avec les aspects quantitatifs du CRDS, on peut signaler ici que dans le cas où l'hypothèse (II-23) n'est pas vérifiée, il est tout de même possible de réaliser des mesures quantitatives de coefficient d'absorption au moyen d'un traitement mathématique prenant en compte l'ensemble des paramètres nécessaires à l'établissement du signal CRDS. Ce dernier cas fait l'objet du point (IV.4) du chapitre IV.

II.6. CW-CRDS ou CRDS pulsé ? Conclusion

Nous avons donc décrit en détail dans ce chapitre la théorie de la technique CRDS et le principe de sa mise en œuvre dans le cas d'utilisation de sources lasers continues et pulsées. Nous avons vu que ces deux dispositifs diffèrent quelque peu en pratique, l'un nécessitant l'utilisation d'une cavité modulée par un cristal piézoélectrique, l'autre ne requérant qu'une cavité fixe.

Nous avons également mis l'accent sur l'aspect quantitatif de ces deux méthodes afin de déterminer les conditions expérimentales nécessaires justifiant la validité du modèle exponentiel. Afin d'en terminer avec cette comparaison, nous allons conclure ce chapitre en détaillant quelques aspects pratiques de ces deux techniques débouchant sur des domaines d'application différents.

II.6.1. Sensibilité et domaines spectraux

La sensibilité de la technique CRDS correspond à la valeur du plus petit coefficient d'absorption que l'on peut mesurer. Cette valeur est définie comme telle :

De l'équation (I-6), on sait que le coefficient d'absorption d'une espèce pour une certaine longueur d'absorption l_s est défini par :

$$k(\omega) \cdot l_s = \frac{d}{c} \cdot \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right)$$

Or
$$\tau_1 = \frac{d}{c \cdot (1 - R)}$$

On peut donc en déduire :

$$k(\omega) \cdot l_s = \frac{d}{c} \cdot \left(\frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_2 \cdot \tau_1} \right) \Leftrightarrow \frac{d}{c} \cdot \left(\frac{\Delta\tau}{\tau_2} \right) \cdot \frac{c}{d} \cdot (1 - R) \quad \text{(II-28)}$$

Le plus petit coefficient d'absorption mesurable est donc défini par :

$$k(\omega)_{\min} \cdot l_s = \left(\frac{\Delta\tau}{\tau} \right) \cdot (1 - R) \quad (\text{II-29})$$

Ainsi la sensibilité de la technique CRDS est essentiellement liée à la précision de la mesure de $\Delta\tau/\tau$ et au coefficient de réflexion des miroirs de la cavité. La précision sur $\Delta\tau/\tau$ dépend d'une part de la stabilité de τ (liée en grande partie aux paramètres expérimentaux tels que la qualité de l'alignement de la cavité ou celle du couplage des modes TEM₀₀...qui sont des facteurs que l'on ne peut estimer théoriquement) et d'autre part du système d'acquisition dont on dispose (résolution verticale de l'oscilloscope, bande passante, fréquence d'échantillonnage...). La valeur du paramètre $\Delta\tau/\tau$ est donc une valeur purement expérimentale. Disons donc pour fixer les idées, que dans la littérature, on trouve généralement des valeurs de $\Delta\tau/\tau$ comprises entre 0,2 % et 0,5%.

Quant à la qualité des miroirs elle est variable selon les domaines spectraux considérés. Ainsi, pour des raisons de matériaux, on ne peut avoir dans le domaine de l'ultraviolet des miroirs possédant des coefficients de réflexion supérieurs à 0,999. Alors que dans l'infrarouge, ceux-ci peuvent dépasser 0,99999.

C'est pourquoi, de part cette dernière caractéristique mais également du fait de la l'optimisation des réglages de la cavité facilités dans le domaine de l'infra-rouge (excitation des modes TEM₀₀ de très bonne qualité), on pourra atteindre dans ce domaine spectral une sensibilité permettant de mesurer des coefficients d'absorption de l'ordre de $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ alors que dans celui de l'ultraviolet, la sensibilité ne sera que de $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$. Typiquement, l'infrarouge étant le domaine des dispositifs CRDS fonctionnant avec des sources lasers continues et l'ultraviolet, celui des sources pulsées, on peut considérer que la technique CW-CRDS est 100 fois plus sensible que la technique CRDS pulsée.

II.6.2. Choix d'un dispositif CRDS

Au regard des caractéristiques que nous venons de donner, il est clair que le CW-CRDS dispose d'un avantage considérable par rapport au CRDS pulsé. En outre,

comme nous l'avons vu précédemment, la technique CW-CRDS n'est pas affectée des problèmes de multiexponentielles dus à l'excitation simultanée de plusieurs modes de la cavité, ce qui lui confère une dynamique de mesure supérieure à celle des dispositifs CRDS pulsés. Par ailleurs, le CW-CRDS, de part la finesse spectrale des sources lasers continues disponibles, offre une excellente résolution spectrale qui permet par exemple l'étude détaillée de forme de raies.

Toutefois, c'est essentiellement le domaine spectral d'application qui distingue ces deux techniques. La technique CW-CRDS, essentiellement utilisée avec des diodes laser est exploitable dans certaines gammes de l'infrarouge et du visible. Le CRDS pulsé, quant à lui, dispose d'un domaine d'application plus large s'étendant de l'ultraviolet (> 200 nm) jusqu'au proche infrarouge ($3,5 \mu\text{m}$). Dans le cas particulier d'étude de flammes, les espèces radicalaires (notamment diatomiques) jouant un rôle crucial d'un point de vue cinétique sont généralement caractérisées par un spectre d'absorption dans l'ultraviolet ou le visible (OH, CH, CN...). C'est pourquoi nous avons développé, dans le cadre de cette thèse au sein du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, la technique CRDS pulsée en vue de mesurer quantitativement certaines espèces minoritaires dans les flammes.

CHAPITRE III : Dispositif expérimental

Dans ce chapitre sont décrits les dispositifs expérimentaux de toutes les techniques que nous avons mises en œuvre dans le cadre de ce travail, à savoir l'absorption laser, la fluorescence induite par laser (FIL) et le CRDS. Par ailleurs une description détaillée des différents types de brûleurs et appareillages que nous avons utilisés est également présentée.

III.1. Vue d'ensemble du dispositif expérimental

Un schéma de l'ensemble du dispositif expérimental dont nous disposons est présenté sur la figure (III.1).

On peut voir sur cette figure les trois dispositifs expérimentaux de détection d'espèces que nous avons mis en œuvre au cours de ce travail de thèse ainsi que les trois types de brûleurs avec lesquels nous avons travaillé. Ces trois brûleurs permettent l'obtention de trois flammes différentes, à savoir une flamme de prémélange stabilisée à pression atmosphérique, une flamme de prémélange stabilisée dans une enceinte à basse pression et une flamme de diffusion stabilisée sur un brûleur Wolfhard-Parker.

Afin de clarifier ce schéma relativement complexe, nous allons le décomposer en plusieurs parties et traiter dans le détail les trois points suivants :

- Les différents types de brûleurs
- Les appareillages communs à toutes les techniques (lasers, photomultiplicateur, oscilloscope)
- Les dispositifs propres à chacune des techniques mises en œuvre pour l'étude de flamme (Absorption, CRDS et Fluorescence Induite par Laser).

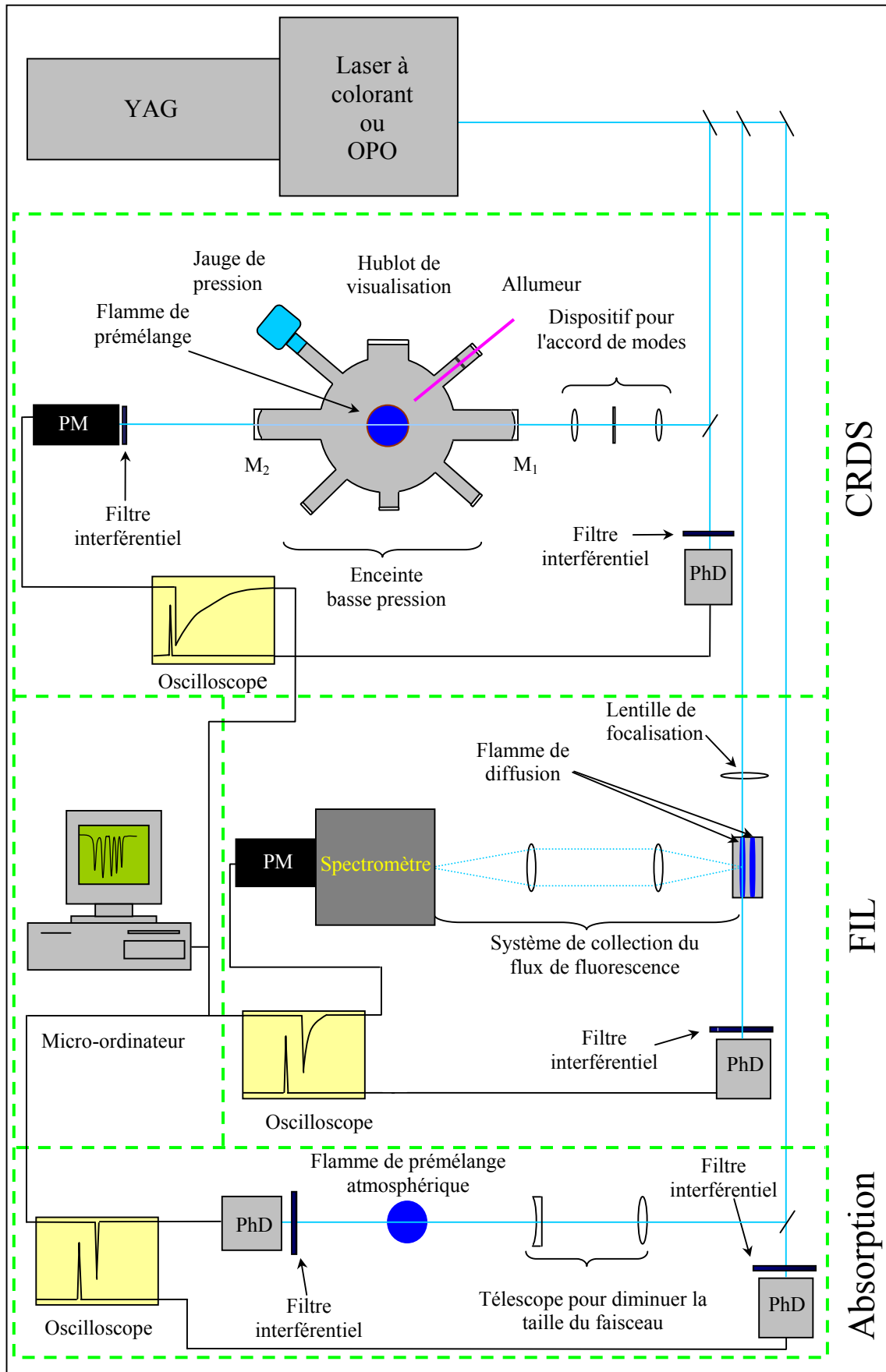


Figure III.1 : Schéma global du dispositif expérimental mis en oeuvre

III.2. Les différents types de brûleurs

Trois types de brûleur ont été utilisés au cours de ce travail : les deux premiers permettant l'étude de flammes plates laminaires de prémélange (à basse pression et à pression atmosphérique) et le troisième permettant l'étude de flammes de diffusion à pression atmosphérique.

III.2.1. Le brûleur de prémélange atmosphérique

Ce brûleur est représenté sur la figure ci-dessous

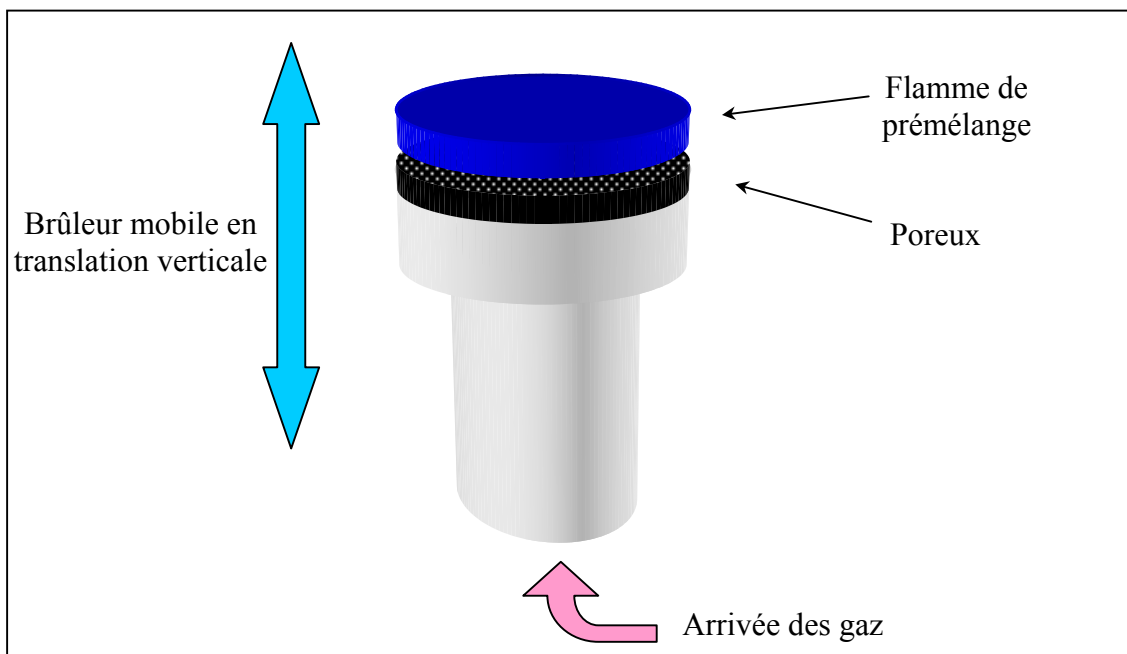


Figure III.2 : Brûleur de prémélange à pression atmosphérique

Ce brûleur, qui a permis la stabilisation de la flamme plate laminaire d'hydrogène à pression atmosphérique, est constitué d'un disque poreux en laiton (porosité : 800 μm) de diamètre $D = 31$ mm. Lorsque la flamme est allumée, celui-ci est refroidi par un système de circulation d'eau à débit constant. Le brûleur est alimenté en gaz réactifs au moyen de régulateurs de débit massique de marque Tylan (FC260). Le mélange des gaz désiré est ensuite acheminé vers le brûleur à flamme plate grâce à un tube en téflon. Ce brûleur est mobile en translation selon un axe vertical. Sa position par rapport à l'axe laser est facilement ajustable et son déplacement est contrôlé au moyen d'un repère micrométrique d'une précision de 30 μm .

La flamme constituée d'un mélange $H_2/O_2/N_2$, dont les caractéristiques sont données dans le tableau III-1, a été étudiée avec ce brûleur. Celui-ci, très commode d'utilisation puisque toutes les manipulations se font à pression atmosphérique, nous a surtout été utile pour mettre au point la technique CRDS par comparaison des profils de concentration relative de OH avec la FIL et des mesures de concentration absolue de cette même espèce avec l'absorption simple passage.

Flammes de prémélange $H_2/O_2/N_2$		
Diamètre brûleur : 31 mm	Pression : 760 torr	Richesse = 0,8
% H_2	% O_2	% N_2
16	10	74
Débit total : 3,26 l/min		

Tableau III-1: Conditions de flamme pour la validation de l'aspect quantitatif de la technique CRDS

III.2.2. Le brûleur de prémélange à basse pression

Le schéma de ce brûleur est représenté sur la figure ci-dessous

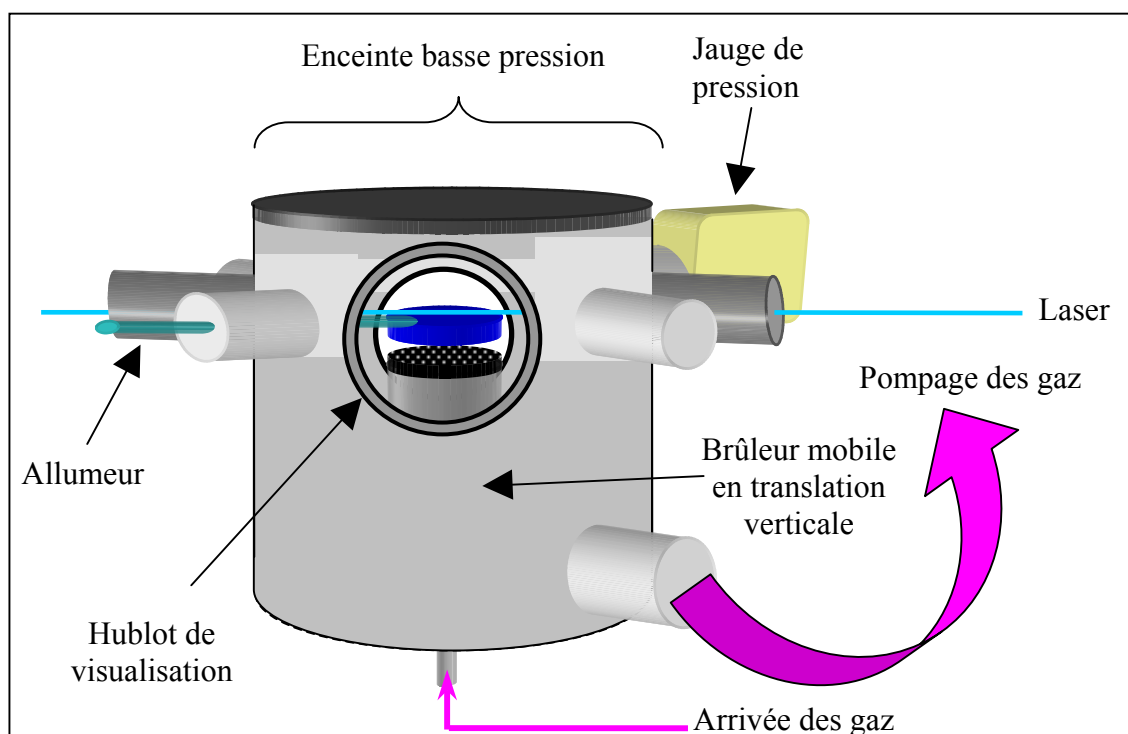


Figure III.3 : Brûleur de prémélange à basse pression

De même que le premier brûleur de prémélange, il est constitué d'un poreux (porosité : 15 μm) en laiton de diamètre $D = 68 \text{ mm}$ et est refroidi par un système de circulation d'eau thermostatée à 50°C à débit constant. Celui-ci se trouve placé au centre d'une enceinte étanche (diamètre intérieur : 25 cm) dont le couvercle est également refroidi par le même système de circulation d'eau. L'enceinte dispose par ailleurs de six fenêtres pour accès optiques ou autre (allumeur, mesure de la pression...).

Les flammes peuvent être stabilisées dans une gamme de pression allant de 10 à 100 Torr. La pression de l'enceinte est obtenue à l'aide d'une pompe à palette (LEYBOLD SOGEVAC SV 25). Une vanne permet de régler la pression et de la maintenir constante et la lecture de celle-ci se fait au moyen d'une jauge de pression capacitive Tylan de 0-1000 torr.

Ce brûleur est également mobile en translation verticale et sa position par rapport à l'axe laser est repérée de la même manière que pour le premier brûleur. Un orifice étanche de l'enceinte permet l'allumage de la flamme par décharge électrique. C'est grâce à ce dispositif que nous avons réalisé l'étude de la flamme de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{NO}$ présentée dans le chapitre V et les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ du chapitre IV dont nous donnons les caractéristiques ici.

Flammes de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à basse pression		
Diamètre brûleur : 68 mm	Pression : 25 torr (Profil 1)	Richesse = 1
	Pression : 40 torr (Profil 2)	
	Pression : 80 torr (profil 3)	
% CH_4	% O_2	% N_2
9,66	19,34	71
Débit total : 5,22 l/min		

Tableau III-2 : Conditions expérimentales des flammes de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisées à basse pression

III.2.3. Le brûleur de diffusion

Ce brûleur est représenté sur la figure ci-dessous

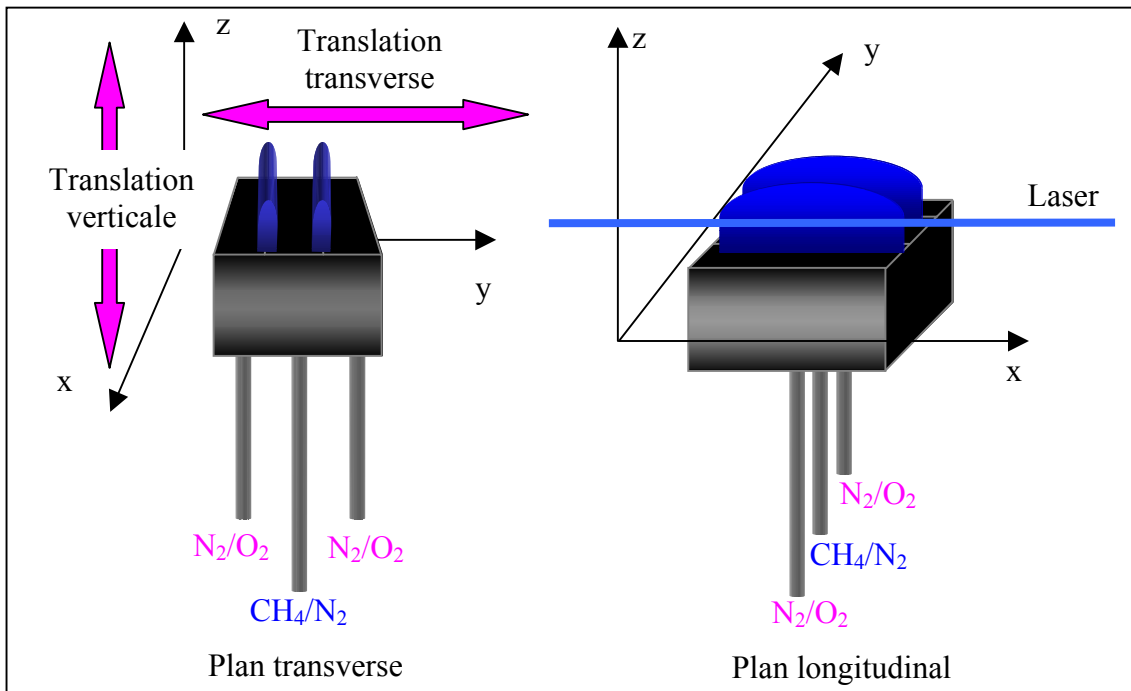


Figure III.4 : Brûleur de diffusion

Il est de type Wolfhard-Parker. Il est constitué de trois fentes parallèles de 30 mm de long et de 5 mm de large.

Dans la fente centrale est envoyé un mélange de CH_4/N_2 (20/80%) et dans les deux fentes latérales un mélange de O_2/N_2 (50/50%). Dans ces conditions, deux fronts de flamme parallèles et verticaux exempts de suie présentant approximativement une symétrie 1D sont obtenus par diffusion des deux mélanges de gaz.

Ce brûleur est mobile en translation selon un axe vertical mais également selon un axe horizontal. Sa position par rapport à l'axe laser est contrôlée comme précédemment au moyen d'un repère micrométrique d'une précision de 30 μm . Le laser peut être aligné soit le long de l'axe des fentes permettant la détermination du profil transverse d'une espèce pour une hauteur donnée dans la flamme, soit perpendiculairement à cet axe.

Ce brûleur nous a été très utile d'une part pour tester la résolution spatiale de la technique CRDS en conditions extrêmes et d'autre part pour mettre en évidence l'intérêt et le potentiel du couplage des techniques FIL/CRDS décrit dans le chapitre I. Nous donnons dans le tableau suivant les caractéristiques de la flamme dont l'étude est présentée dans le chapitre IV.

Flammes de Diffusion CH ₄ /O ₂ /N ₂		
Hauteur de mesure par rapport au brûleur : 30 mm	Longueur des fentes : 30 mm	Pression : 760 torr
Fente latérale gauche	Fente centrale	Fente latérale droite
% (O ₂ /N ₂)	% (CH ₄ /N ₂)	% (O ₂ /N ₂)
50/50	20/80	50/50
Débit : 4,32 l/min	Débit : 1,44 l/min	Débit 4,32 l/min

Tableau III-3 : Conditions expérimentales de la flamme de diffusion de CH₄/O₂/N₂

III.3. Les appareillages communs à toutes les techniques

III.3.1. Les sources lasers

III.3.1.1. Le laser à colorant pompé par un laser YAG

Le laser que nous avons utilisé pour toutes nos mesures, excepté celle de la molécule NO, est un laser à colorant pompé en fréquence par un laser YAG à impulsions (durée de l'impulsion : 8 ns; fréquence de tir : 10 Hz). Le laser YAG (Quantel YG 781 C10) émet un faisceau dans l'infrarouge (1064 nm) et est équipé d'une option de doublage de fréquence permettant de générer un faisceau dans le vert à 532 nm (≈550 mJ). Le cristal de doublage est thermostaté à l'aide de résistances électriques afin de limiter les fluctuations d'énergie dues aux variations éventuelles de la température. Un système mécanique d'accord de phase automatique permet d'optimiser leur position.

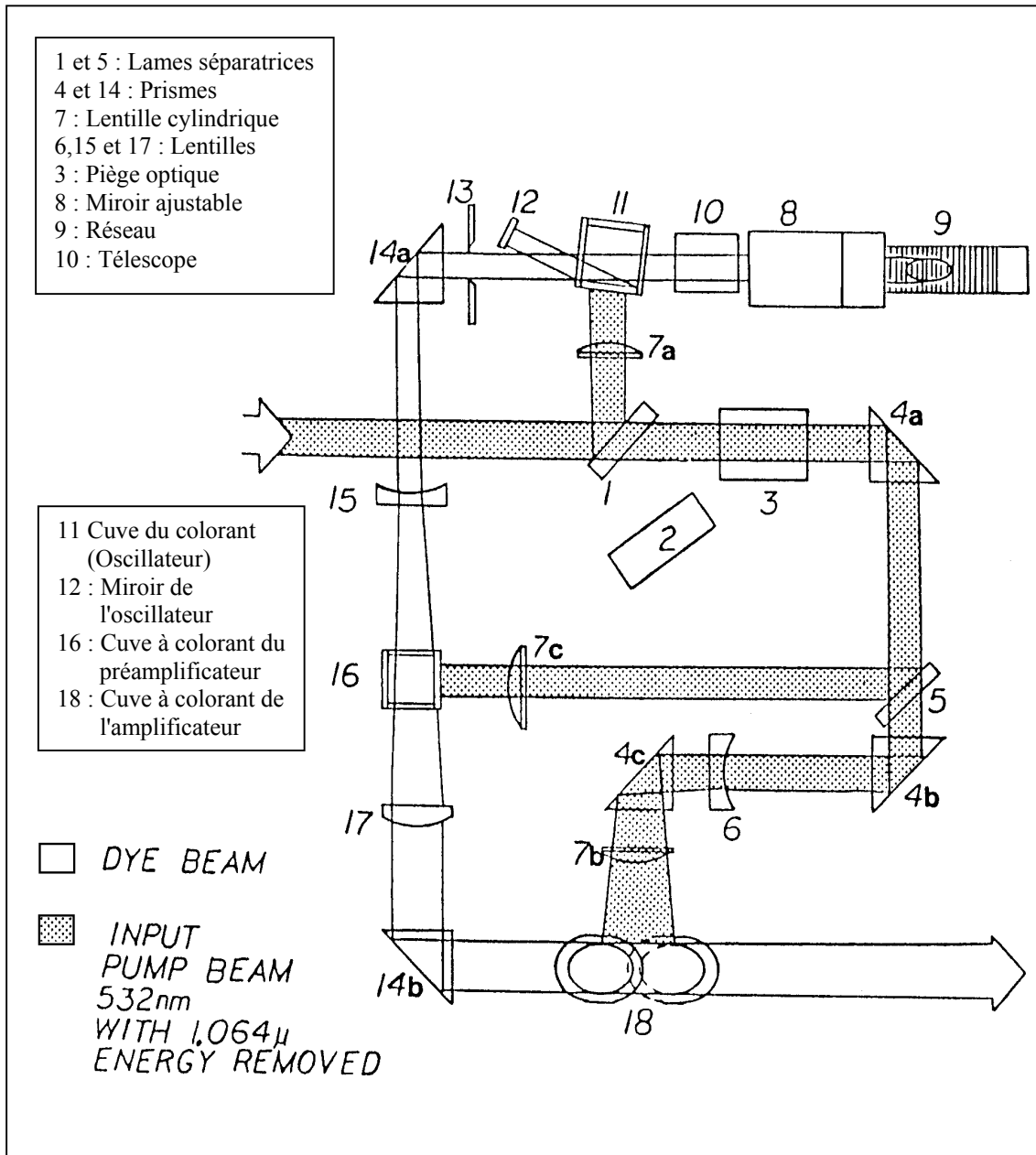


Figure III.5 : Schéma du fonctionnement du laser YAG et du laser à colorant

Le laser à colorant (Quantel TDL 70) est pompé par le faisceau vert issu du YAG. La cavité oscillatrice permet de rejeter la fluorescence parasite limitant ainsi le problème de fluorescence stimulée amplifiée (ASE) en sortie du colorant. La longueur d'onde est sélectionnée précisément par simple rotation du réseau intracavité. Cette sélection peut s'effectuer manuellement ou automatiquement. Le mode automatique permet un balayage précis et continu en longueur d'onde afin d'acquérir les spectres nécessaires à la spectroscopie d'absorption ou CRDS et à la mesure de température par FIL.

Le faisceau laser est ensuite amplifié dans le préamplificateur et dans l'amplificateur d'énergie. Le faisceau UV est obtenu à l'aide d'option de doublage (cristal type KDP) de fréquences. Sa largeur spectrale à mi-hauteur (FWHM), qui varie selon le type de colorant utilisé et la qualité du doublage, est comprise entre 0,15 et 0,225 cm^{-1} . La position des cristaux est optimisée en temps réel en fonction de la longueur d'onde incidente grâce à un système de positionnement automatique ("auto-tracking"). Le principe en est relativement simple : une partie du faisceau UV est prélevée à la sortie du cristal et analysée par une bi-photodiode. Lorsque la répartition de l'énergie dans la tache laser n'est pas homogène, les signaux mesurés par les deux détecteurs ne sont pas identiques. Le système corrige alors la position du cristal jusqu'à l'obtention d'un signal identique sur les deux photodiodes. Ce mécanisme permet d'effectuer des balayages en longueur d'onde du laser sans se préoccuper de la position du cristal. Il permet également de s'affranchir des problèmes de dérives thermiques de celui-ci.

Dans sa configuration initiale, en sortie de colorant, la longueur d'onde désirée λ_{laser} est séparée des autres à l'aide d'un prisme Pellin-Brocca. Cependant, dans le cas d'un balayage en longueur d'onde, par exemple lors de l'acquisition d'un spectre d'absorption, le prisme Pellin-Brocca n'assure pas une déviation constante du faisceau. Il a donc été nécessaire de le remplacer par un prisme à réflexion totale ou une lame séparatrice (4%) selon l'énergie requise pour la manipulation.

Le faisceau est ensuite atténué si nécessaire (filtres) et dirigé, au moyen de dispositifs optiques divers (lentille, télescope...), au centre de l'enceinte dans laquelle est stabilisée la flamme d'étude. Les accès optiques permettent au faisceau de ressortir de l'enceinte pour être détecté soit par une photodiode (FIL ou absorption) soit par un photomultiplicateur (CRDS). Dans le cas du CRDS ou de l'absorption, une fraction du faisceau est prélevée avant son entrée dans l'enceinte, permettant un contrôle de l'énergie du faisceau laser et le déclenchement de l'acquisition du signal par l'oscilloscope. Notons également que dans le cas de l'absorption, cette fraction du faisceau prélevée sert également d'énergie de référence.

L'ensemble des colorants que nous avons utilisés lors de ce travail de thèse sont rassemblés dans le tableau suivant :

Espèces	Colorants	Longueur d'onde	Transitions excitées
OH	Rhodamine 640 + DCM	304 ± 15 nm	Raies S (A-X) (0-0)
OH	DCM	315 ± 20 nm	Raies R (A-X) (0-0)
CH	DCM	315 ± 20 nm	(C-X) (0-0)
CH	LDS 751 + LDS 798	387 ± 20 nm	(B-X) (0-0)
CN	LDS 751 + LDS 798	387 ± 20 nm	(B-X) (0-0)

Tableau III-4 : Colorants utilisés pour chacune des espèces étudiées

Toutes les fréquences UV ont été obtenues après doublage de la fréquence fondamentale du colorant par un cristal "doubleur". En particulier, pour réaliser cette opération autour de 387 nm, nous avons été amenés à modifier la rotation initiale du miroir intracavité au-delà des caractéristiques commerciales du laser. L'intérêt était d'obtenir une impulsion relativement fine spectralement, ce qui n'aurait pas été le cas par la technique usuelle de mixage de fréquence avec l'infrarouge.

III.3.1.2. Le laser OPO (Oscillateur Paramétrique Optique)

Les mesures de NO ont été réalisées avec un laser de type Oscillateur Paramétrique Optique (OPO) disponible au sein du *CERLA* (Centre d'Etude et de Recherche Laser et Applications). L'expérience a donc été transférée momentanément dans ce laboratoire. L'intérêt était de pouvoir disposer d'une source accordable entre 220 et 240 nm disposant d'une faible largeur spectrale en vue d'une application ultérieure de la technique CRDS sur la molécule NO.

Le laser OPO utilisé est un laser Continuum de type Sunlite EX pompé par le 355 nm issu d'un laser YAG injecté par une diode PL 8000. Ce laser est continûment accordable de 220 nm à 1,75 µm par rotation d'un oscillateur paramétrique placé dans une cavité optique. Cette nouvelle génération de lasers offre un domaine d'accordabilité et une simplicité d'utilisation beaucoup plus grande que celle obtenue avec les lasers à colorant (nécessité d'utiliser 15 colorants différents pour couvrir la gamme spectrale ci-dessus) ou les lasers Titane Saphir (accordabilité de 30 nm dans l'infrarouge).

Le principe d'obtention de la fréquence laser repose sur un effet non linéaire de conversion en fréquence dans un cristal non linéaire (BBO).

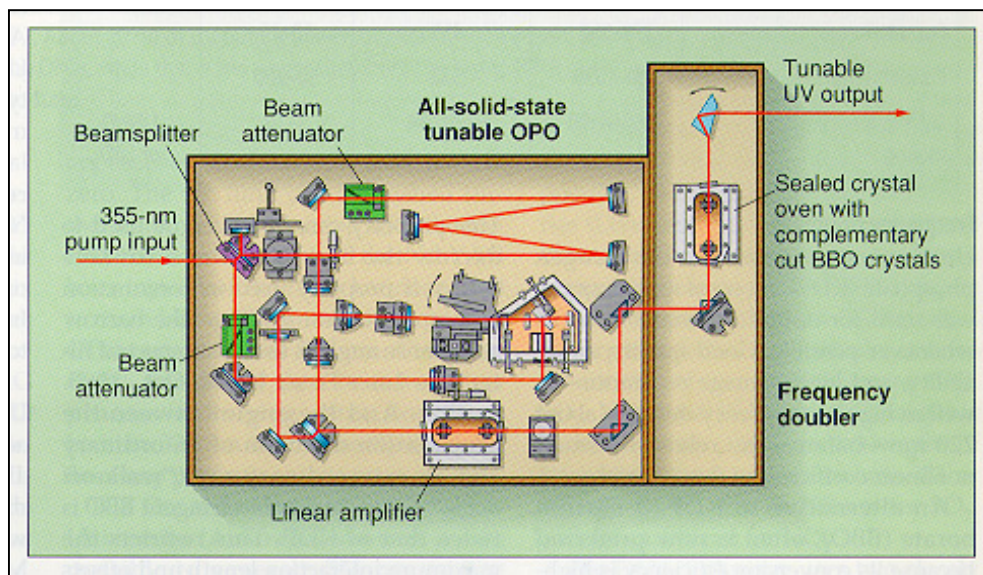


Figure III.6 : Schéma du laser OPO

L'énergie contenue dans le photon du laser de pompe (355 nm) est transférée à deux photons de fréquences différentes ω_s (signal) et ω_i (idler) de telle sorte que l'énergie soit conservée :

$$\frac{1}{\lambda_p} = \frac{1}{\lambda_s} + \frac{1}{\lambda_i} \quad \text{soit} \quad \omega_p = \omega_s + \omega_i \quad \text{(III-1)}$$

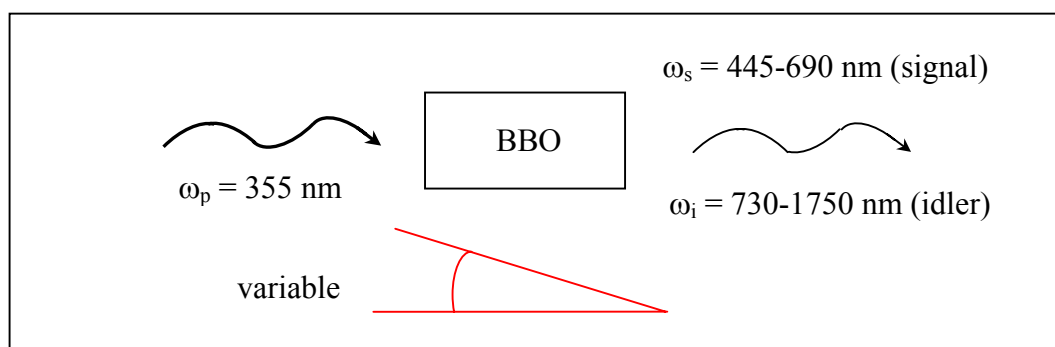


Figure III.7 : Principe de génération du signal de sortie et de l'idler

Lorsque le cristal paramétrique est placé dans une cavité résonante, une oscillation à la longueur d'onde du signal et/ou de l'idler peut être obtenue. Ces deux

signaux sont ensuite séparés au moyen de diverses lames dichroïques. L'obtention en sortie de l'OPO d'un faisceau laser accordable fin spectralement est réalisée par l'utilisation d'un système optique comprenant essentiellement un cristal BBO et un amplificateur optique paramétrique. La largeur spectrale obtenue est de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ à 235 nm.

III.3.2. Les détecteurs : Le photomultiplicateur et les photodiodes

Le photomultiplicateur (PM) que nous avons utilisé pour le CRDS et la FIL est un PM de type Philips XP2020Q alimenté par un générateur haute tension. Cet appareil permet d'amplifier les signaux lumineux issus du CRDS ou de la FIL et de les transformer en signaux électriques. Ces signaux électriques peuvent alors être transférés à un oscilloscope numérique pour y être traités. Le photomultiplicateur Philips XP2020Q dispose d'un temps de montée de 1ns et sa réponse spectrale est optimale dans le domaine spectral de l'ultraviolet.

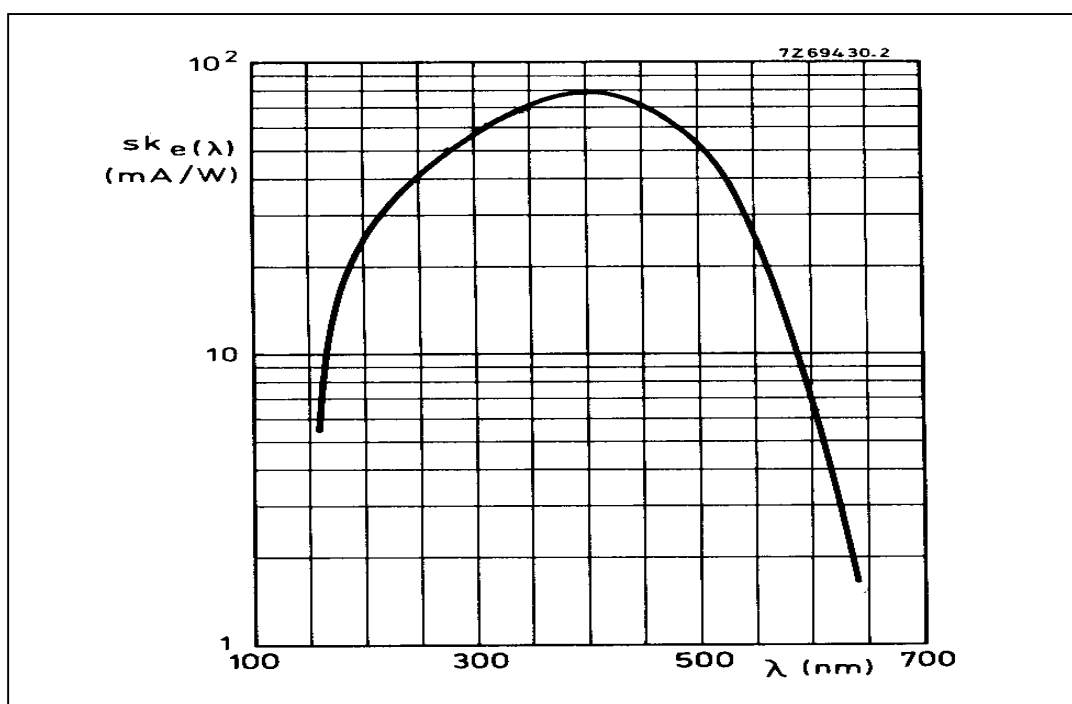


Figure III.8 : Réponse spectrale du photomultiplicateur

Quant aux photodiodes que nous avons utilisées, elles sont toutes du même type: Hamamatsu S 1722. Elles ont été utilisées pour contrôler les variations d'énergie du laser et pour réaliser les mesures par absorption.

III.3.3. L'oscilloscope numérique

Les signaux CRDS ou de fluorescence sont enregistrés par un oscilloscope numérique (LECROY 9354A), de résolution verticale 8-bit, de bande passante analogique 500 MHz et de vitesse d'échantillonnage 1GHz. L'acquisition est déclenchée par le signal issu de la photodiode. L'oscilloscope permet la mesure en temps réel des signaux d'absorption, CRDS ou de fluorescence ainsi que de celui de la voie de référence. Il offre de nombreuses possibilités aussi bien dans le mode d'acquisition (moyenne arithmétique ou coulissante sur N tirs) que dans le mode d'analyse des signaux (mesure de l'intensité, de l'aire et traitement du signal). Il peut également être piloté par un micro-ordinateur, ce qui permet de réaliser l'acquisition de spectres en temps réel.

III.4. Les différents dispositifs expérimentaux

III.4.1. L'absorption laser

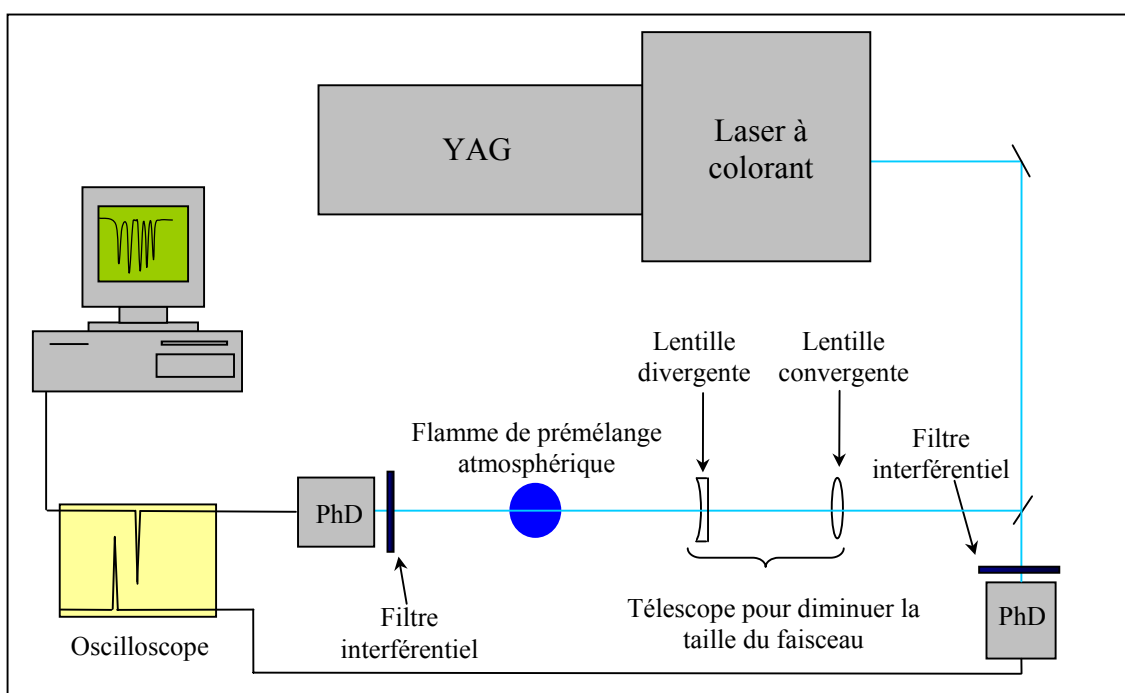


Figure III.9 : Dispositif expérimental pour l'absorption simple passage

Nous avons utilisé un télescope, constitué d'une lentille divergente ($f = -50$ mm) associé à une lentille convergente ($f = 250$ mm) afin de réduire la taille du faisceau laser à un diamètre d'environ 1 mm et donc d'optimiser la résolution spatiale de la technique.

Une fraction de l'énergie du faisceau laser est prélevée au moyen d'une lame séparatrice (4 %) avant le brûleur et son intensité I_0 est mesurée par une photodiode. La mesure d'absorption est réalisée en comparant cette valeur à la valeur de l'intensité I du faisceau mesurée après son passage dans la flamme au moyen d'une deuxième photodiode. Lorsque l'on effectue un balayage en longueur d'onde du laser, la valeur de ces deux signaux, dont la mesure s'effectue au moyen de l'oscilloscope numérique est alors transmise à un micro-ordinateur qui permet de recueillir en temps réel le spectre d'absorption.

III.4.2. Le CRDS

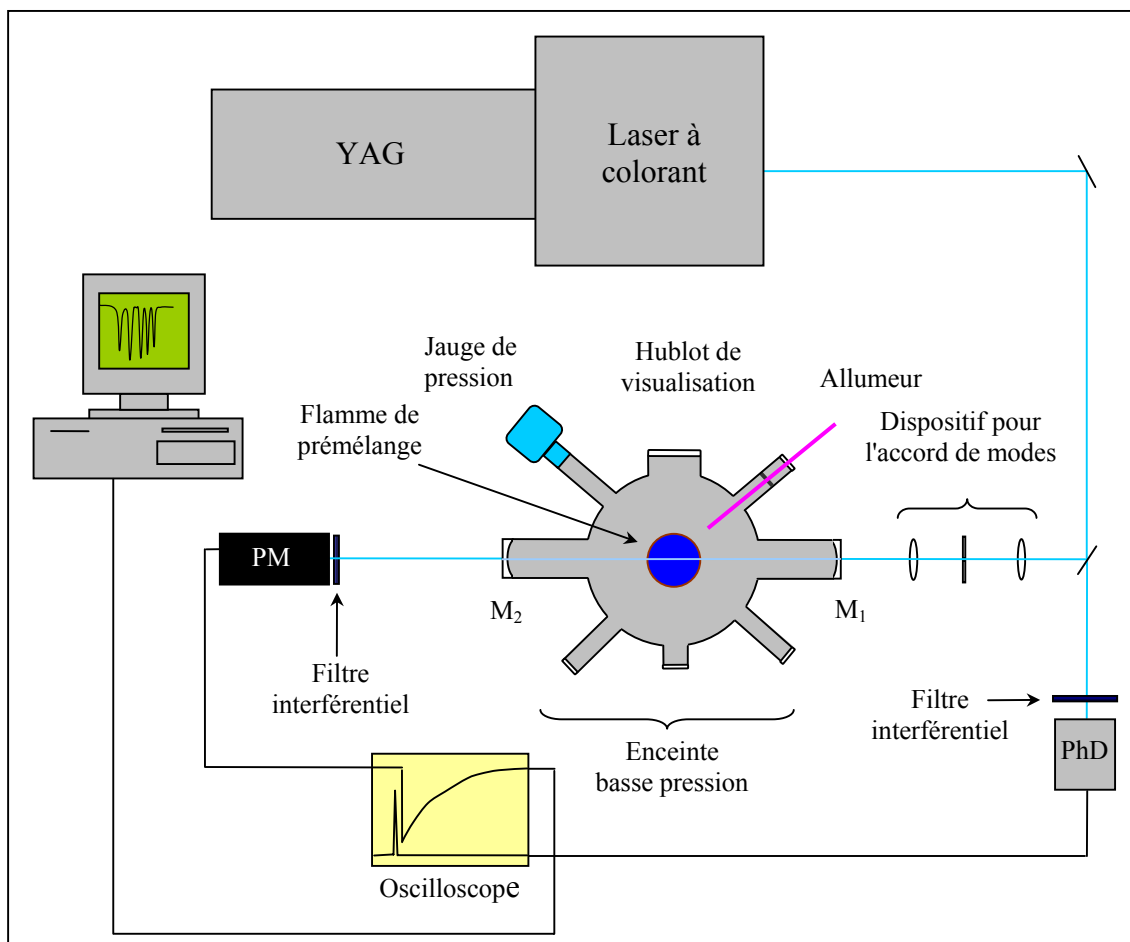


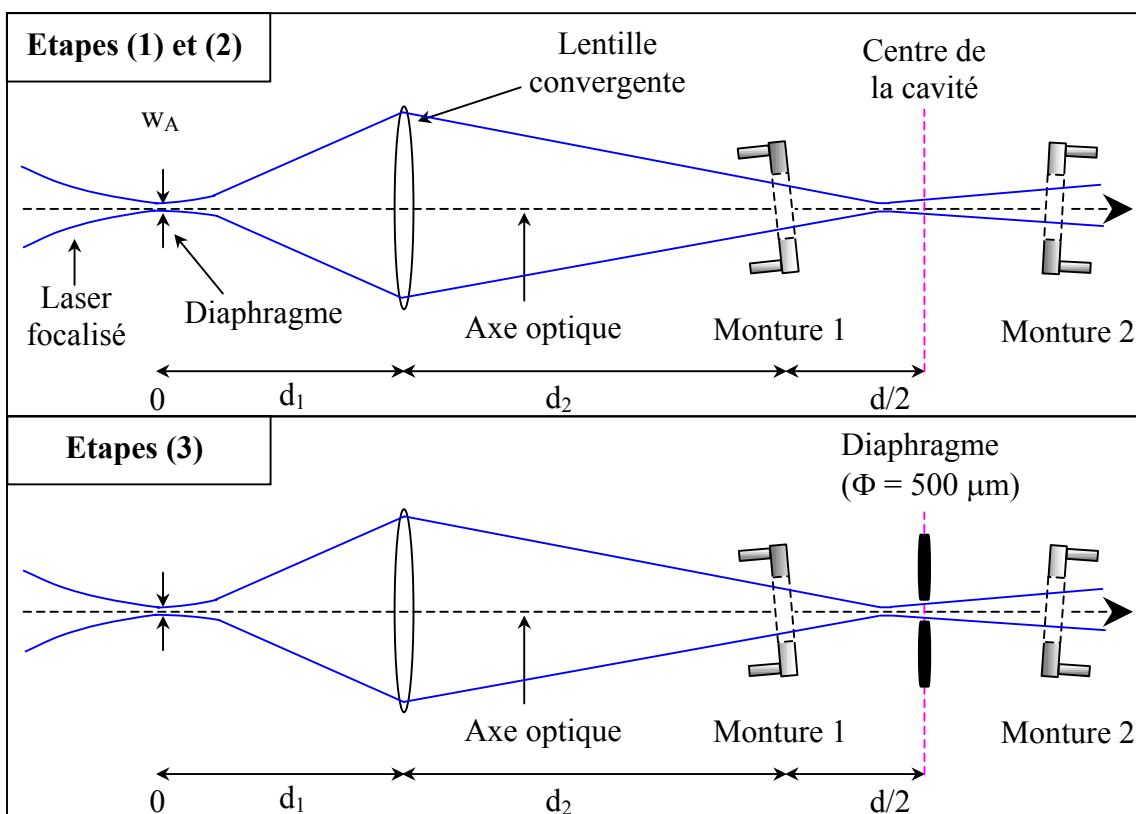
Figure III.10 : Dispositif expérimental pour le CRDS

L'impulsion laser (quelques nanoJoules) est injectée dans la cavité CRDS au moyen d'un dispositif constitué de deux lentilles convergentes de focale $f = 100$ mm placées de part et d'autre d'un diaphragme de diamètre $\Phi = 30$ μm afin d'exciter au mieux les modes TEM_{00} de la cavité selon la procédure de "mode matching" décrite

dans le chapitre II. La cavité CRDS, que nous avons utilisée pour toutes les études réalisées, est constituée de deux miroirs plan-concaves (25 mm de diamètre et 250 mm de rayon de courbure R_m) séparée d'une distance $d = 40$ cm. Nous avons utilisé plusieurs jeux de miroirs selon les espèces étudiées et leurs différentes gammes spectrales d'absorption. Les coefficients de réflexion de ces miroirs sont variables selon les gammes de longueur d'onde considérées :

- Dans la gamme spectrale [300-315nm] : $R_1 = 0,996$
- Dans la gamme spectrale [375-385nm] : $R_2 = 0,9983$

Ces coefficients de réflexion correspondent respectivement à des temps de vie hors absorption de l'ordre de 400 et 800 ns. Les miroirs R_1 ont permis l'étude de OH [$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0-0)$] et de CH [$C^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0-0)$] et les miroirs R_2 celles de CN [$B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma(0-0)$] et de CH [$B^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0-0)$]. Ces miroirs sont installés sur des montures permettant un réglage micrométrique de leur position par rapport à l'axe laser en angle et en translation verticale et horizontale. La procédure d'alignement du dispositif CRDS s'effectue en six phases représentées sur le schéma ci-dessous :



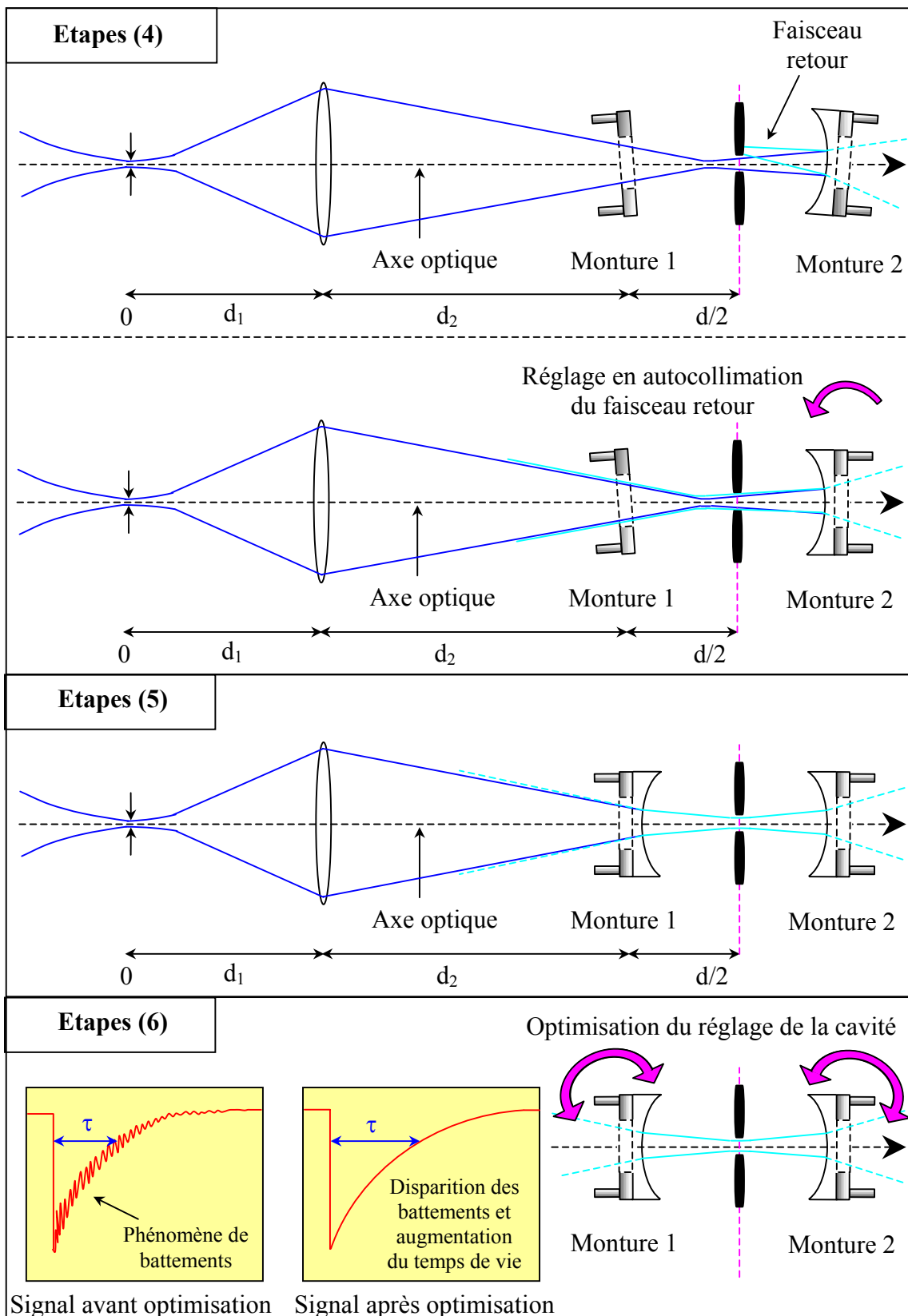


Figure III.11 : Procédure de réglage de la cavité CRDS

- 1) On dispose tout d'abord les différentes optiques nécessaires au couplage des modes du laser et de la cavité aux distances d_1 et d_2 par rapport au diaphragme, calculées au préalable selon la méthode de calcul décrite en annexe III. La position de ce système ainsi que celles des montures des miroirs est alors définitive.
- 2) Après s'être assuré du parallélisme de l'axe laser par rapport au brûleur, les miroirs étant enlevés, chacune des deux montures est centrée sur le faisceau laser incident.
- 3) Un diaphragme de quelques centaines de microns de diamètre est alors placé au centre du brûleur de manière à laisser passer la totalité du faisceau laser.
- 4) Le second miroir de la cavité est alors positionné dans sa monture et le faisceau renvoyé par celui-ci est réglé par autocollimation par rapport au faisceau incident.
- 5) Le premier miroir (monture 2) est ensuite installé dans sa monture et on règle de la même manière le faisceau retour par autocollimation par rapport au faisceau incident.
- 6) Ce préréglage est alors optimisé par le contrôle du signal CRDS visualisé à l'oscilloscope de manière à obtenir le signal le moins bruité et donnant la plus longue décroissance exponentielle.

Selon la longueur d'onde du laser, le diamètre du faisceau traversant la flamme a été estimé en moyenne à $300 \mu\text{m}$ et quasi constant sur toute la longueur de la flamme. Le photomultiplicateur est placé directement derrière le deuxième miroir de la cavité. Des filtres interférentiels (de type Schott ou Corion) centrés sur les longueurs d'onde centrales des espèces sondées sont placés devant le photomultiplicateur afin de renvoyer le fond continu de l'ensemble des lumières parasites pouvant interférer avec celle issue de la cavité. La lumière transmise par le second miroir de la cavité est amplifiée par ce photomultiplicateur, et le signal de l'intensité de cette lumière en fonction du temps ainsi mesuré est ensuite recueilli, numérisé et moyenné par l'oscilloscope. L'ensemble

du signal est alors envoyé vers un micro-ordinateur permettant le traitement des données et la détermination du temps de vie de l'impulsion dans la cavité.

III.4.3. la Fluorescence Induite par Laser

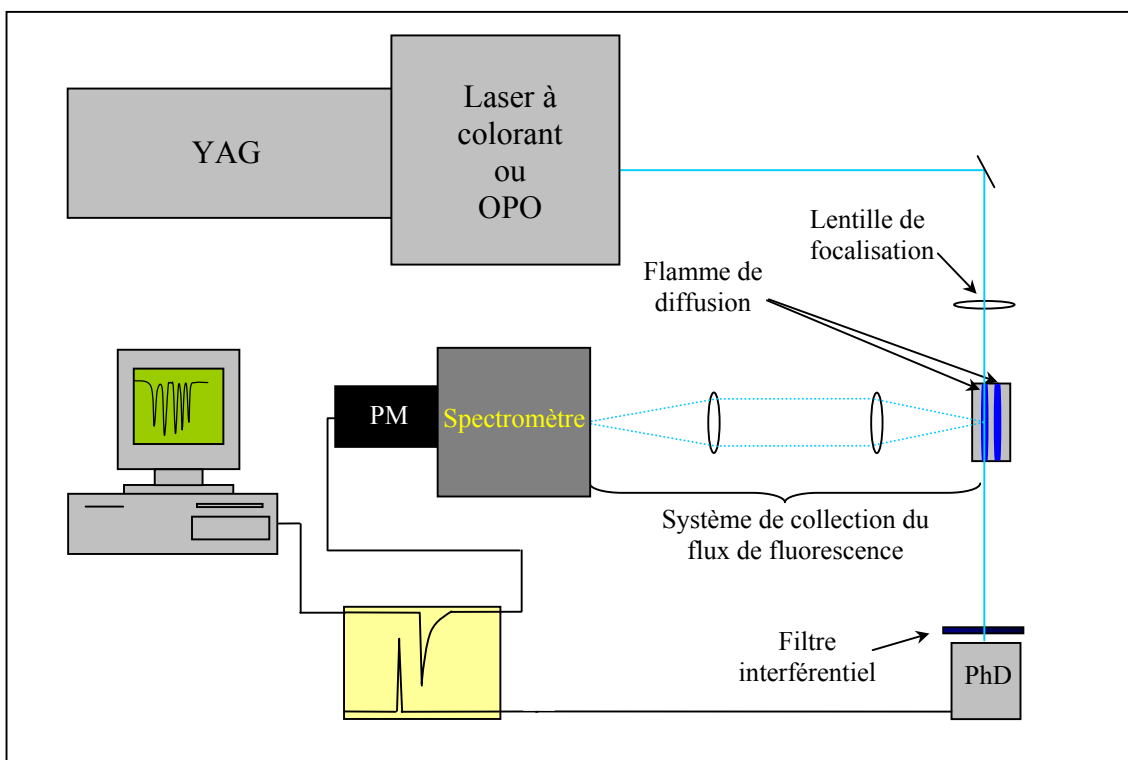


Figure III.12 : Dispositif expérimental pour la fluorescence induite par laser

Le signal de Fluorescence Induite par Laser est collecté à 90° par rapport à l'axe laser et est focalisé sur la fente d'entrée d'un spectromètre (Spectra pro 275 ARC) de 275 mm de focale. Celui-ci est disposé de manière à ce que l'image de la fente d'entrée soit perpendiculaire à l'axe laser. La résolution spatiale est contrôlée par le diamètre du faisceau laser focalisé, soit environ $150 \mu\text{m}$. Généralement les profils des espèces que nous avons détectées par FIL ont été établis avec une fente d'entrée de largeur comprise entre 0,4 et 0,8 mm et une hauteur de 2 mm. La largeur de la fente de sortie peut être modifiée afin de faire varier la bande passante du système de détection pour l'adapter à la mesure. L'utilisation d'un spectromètre est préférable à celle d'un filtre interférentiel, car même si ce dernier possède un meilleur rendement de transmission du signal, il ne permet pas l'analyse spectrale de la fluorescence. Le spectromètre est équipé d'un moteur permettant la rotation du réseau à différentes vitesses. Ce système permet ainsi

l'acquisition de spectres de fluorescence où la longueur d'onde du laser est fixe et le spectromètre balaie spectralement le signal de fluorescence.

III.5. Traitement des signaux

Le micro-ordinateur utilisé est de type Pentium 166Mhz (16 MO de RAM). L'interface entre l'oscilloscope et le micro-ordinateur est réalisée au moyen d'une carte IEEE. Un logiciel, écrit en QuickBasic, a été spécialement conçu pour le traitement des données des différentes techniques expérimentales mises en œuvre.

III.5.1. Fluorescence induite par laser et absorption

Pour ces deux méthodes, le traitement est très simple et identique : il consiste à transférer la valeur maximum (en valeur absolue) de chacun des signaux (de fluorescence ou d'absorption) et de les normaliser par la valeur maximum du signal de référence. Cette opération est extrêmement rapide puisqu'elle ne nécessite que le transfert de deux données, deux maxima, qui correspondent à une fonction prédéfinie de l'oscilloscope.

Lors de l'acquisition d'un spectre, une fois entrée la valeur de la longueur d'onde initiale de balayage, le logiciel enregistre en temps réel les différentes valeurs des intensités des signaux (fluorescence ou absorption et référence) à des intervalles de temps définis par l'utilisateur et dépendant du temps de moyennage de ces signaux. A la fin de l'acquisition, l'ensemble de ces données (longueur d'onde, intensité du signal et intensité de la référence) est alors stocké dans un fichier directement transférable sous Excel.

Ce logiciel permet également l'acquisition de la décroissance temporelle du signal de fluorescence, ce qui permet notamment la détermination expérimentale de la valeur du quenching.

III.5.2. Le CRDS

Pour ce qui est du traitement du signal CRDS, il en va différemment puisque l'on doit traiter ici non plus une valeur unique mais la décroissance exponentielle de ce signal en fonction du temps. Pour ce faire, c'est donc l'ensemble de cette décroissance qui est transmise au micro-ordinateur. La détermination de la mesure du temps de vie de l'impulsion est réalisée par une méthode de régression non-linéaire.

Notons que cette méthode ne peut s'appliquer qu'après s'être assuré de la validité du modèle exponentiel dans les conditions de l'expérience. Dans ce cas le signal de la décroissance de l'intensité en fonction du temps reçu par le micro-ordinateur est fitté par une fonction de type $f(t) = A \cdot \exp(-t/B) + C$. Avant l'acquisition d'un spectre d'absorption en temps réel, il est nécessaire d'entrer des valeurs de A, B et C qui ne soient pas trop éloignées des valeurs expérimentales initiales (A correspondant à l'intensité au pic du signal, B au temps de vie de l'impulsion et C à la valeur de l'offset).

Ceci étant fait, on entre la valeur initiale de la longueur d'onde du laser et on déclenche l'acquisition du spectre. La détermination du temps de vie est automatisée et ne nécessite que quelques centaines de millisecondes. Le signal CRDS est généralement moyenné (moyenne coulissante) sur 32 tirs lasers par l'oscilloscope, l'intervalle de temps entre les acquisitions et la vitesse de balayage en longueur d'onde du laser sont donc adaptées à ce moyennage qui nécessite environ 3 secondes. Typiquement, la vitesse de balayage que l'on utilise lors de l'acquisition d'un spectre est de 0,08 pm/s, ce qui correspond à un pas moteur du réseau du laser de 0,25 pm toutes les 3 secondes environ.

Le logiciel, après l'acquisition, stocke dans un fichier la valeur du temps de vie de l'impulsion assortie de la longueur d'onde correspondante. De même que précédemment, ces fichiers sont directement transférables sous *Excel* pour y être traités.

III.6. Conclusion

L'intérêt de disposer d'un tel dispositif, comprenant trois types de brûleur et la possibilité de mise en œuvre de trois techniques de diagnostic laser différentes, est double. D'une part, il nous a permis de mettre au point la technique CRDS. En effet, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant, nous avons pu nous assurer par comparaison avec l'absorption sur des espèces relativement absorbantes de la validité de nos mesures de concentrations absolues par CRDS.

Et nous avons également pu tester les limites de la résolution spatiale de cette technique, par comparaison des profils de concentrations relatives d'espèces obtenus par FIL dans la flamme de diffusion.

Le deuxième intérêt de ce dispositif est que par le jeu du couplage de ces trois techniques, nous avons pu réaliser l'étude d'une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{NO}$ à 11,5 torr par l'utilisation judicieuse de leurs différentes propriétés. La FIL est en effet la technique la plus adaptée aux mesures de température (notons qu'elle a aussi permis la mesure du profil de NO), le CRDS du fait de son excellente sensibilité a permis le dosage en concentration absolue des espèces minoritaire CH et CN et l'absorption celui du radical OH impossible par CRDS du fait de sa trop forte absorption dans ces conditions de flamme.

CHAPITRE IV : Mesures de concentration d'espèces dans les flammes par CRDS : Méthodes et caractéristiques

Dans ce chapitre, nous détaillerons la méthode permettant d'établir des profils de concentration absolue d'espèces présentes dans des flammes à partir de la technique CRDS pulsée. La méthode est explicitée dans le cas du radical CH sondé autour des transitions de la bande C-X (0-0). Cette méthode est bien évidemment transférable à n'importe quelle autre espèce.

Ceci fait, nous préciserons ensuite les limites (résolution spatiale, sensibilité, précision des mesures) de notre procédure CRDS que nous avons pu déterminer dans diverses conditions expérimentales.

Puis nous nous intéresserons au modèle mathématique que nous avons développé permettant la correction de spectres obtenus dans des conditions non-exponentielles des signaux temporels CRDS assorti d'un exemple d'utilisation de celui-ci.

Nous avons enfin choisi de valider les mesures CRDS par comparaison avec celles, quantitatives également, obtenues par la technique d'absorption laser.

IV.1. Détermination de la concentration absolue par CRDS pour une hauteur donnée dans la flamme

IV.1.1. Obtention d'un spectre d'absorption

Pour obtenir un spectre d'absorption par CRDS, il faut dans un premier temps recueillir le spectre de l'évolution du temps de vie de l'impulsion dans la cavité en

fonction de la longueur d'onde de balayage du laser : $\tau_2 = f(\lambda_{\text{laser}})$. Un exemple typique d'un tel spectre est représenté sur les figures (IV.1 et 2). Il s'agit du spectre de quelques raies Q du radical CH et OH réalisé à 4,8 mm dans la flamme de méthane à 40 torr dont les caractéristiques sont données dans le chapitre III.

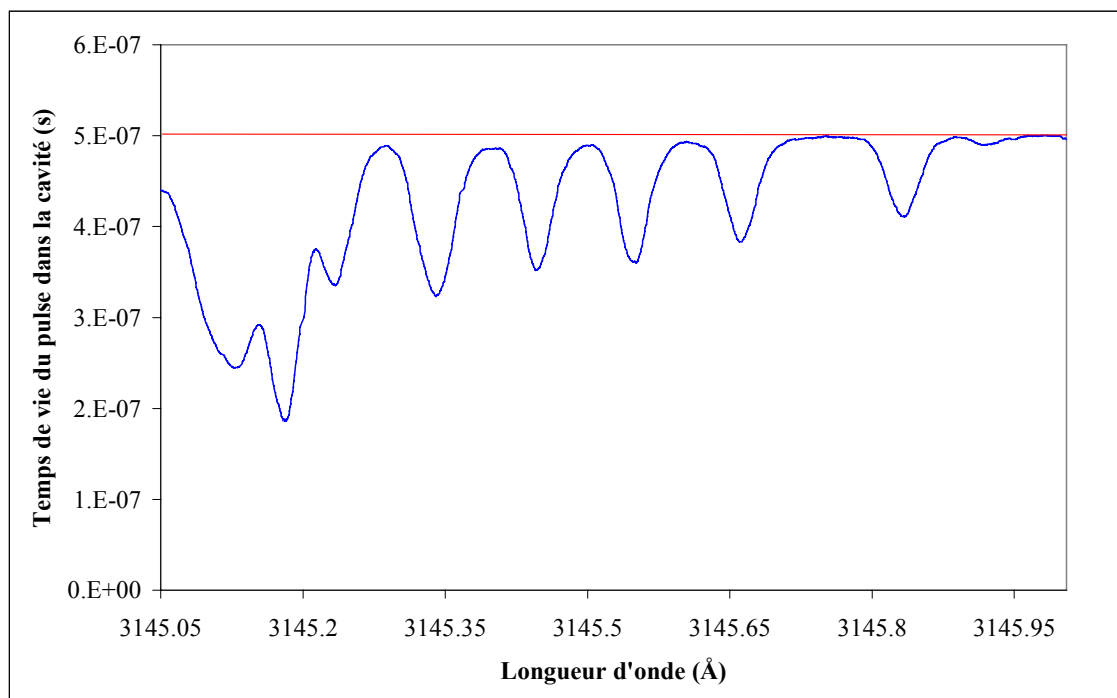


Figure IV.1 : Spectre du temps de vie des raies $Q_1(1)$ à $Q_1(6)$ de la bande C-X (0-0) de CH

Afin de transformer ce spectre en spectre d'absorption, il est tout d'abord nécessaire de déterminer la ligne de base de celui-ci. Cette ligne de base, qui correspond au temps de vie de la cavité hors absorption τ_1 n'est pas forcément constante sur toute la gamme spectrale balayée par le laser. Ceci est dû simplement aux variations de la valeur des coefficients de réflexion des miroirs de la cavité en fonction de la longueur d'onde. Une fois cette ligne de base déterminée, on transforme alors le spectre du temps de vie l'impulsion dans la cavité en spectre d'absorption au moyen de la formule (I-6) :

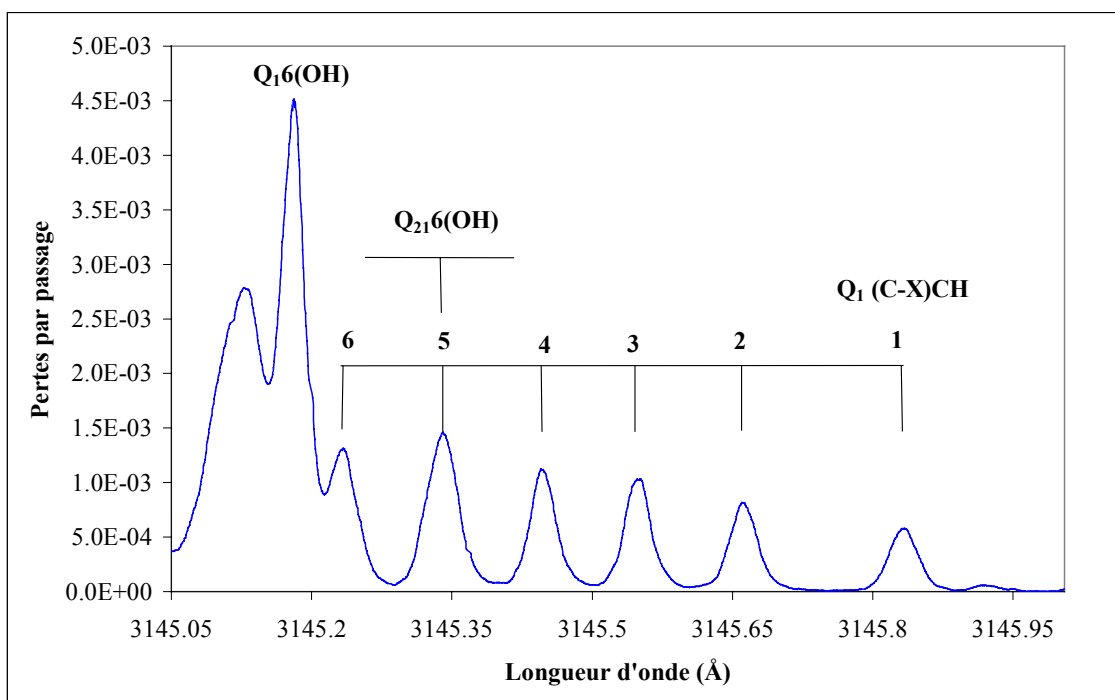


Figure IV.2 : Spectre des pertes par passage des raies $Q_1(1)$ à $Q_1(6)$ de CH

On peut remarquer que ce spectre des raies Q de CH présente des interférences spectrales avec celles du radical OH qui absorbe également dans cette gamme de longueur d'onde.

IV.1.2. Mesure de l'absorptivité intégrée $A_I(J''J')$ et détermination de la population rotationnelle $N_{J''}$ de la transition considérée

La deuxième étape du traitement de ces spectres est la mesure des absorptivités intégrées, qui s'exprime en m^{-1} , de chacune des raies du spectre d'absorption. Pour ce faire, il est tout d'abord nécessaire de transformer l'abscisse du spectre (pour l'instant en Å) en une abscisse en nombre d'onde m^{-1} . La mesure de l'aire de chacune des raies est alors réalisée au moyen d'un logiciel adapté (*ORIGIN 50*). Notons qu'en cas de recouvrement de plusieurs raies d'absorption, il est alors nécessaire de déconvoluer celles-ci afin de pouvoir en déterminer l'aire. La mesure de l'aire des raies du spectre s'effectue au moyen d'une procédure d'ajustement qui nécessite plusieurs paramètres d'entrée qui sont :

- La position approximative des raies d'absorption
- La fonction mathématique correspondant au type de raies (généralement une fonction de Voigt)
- La largeur spectrale à mi-hauteur approximative des raies

Les paramètres de calcul sont la valeur de ligne de base, les largeurs spectrales et l'intensité de chacune des raies. La procédure est alors lancée et le meilleur ajustement du spectre est obtenu lorsque la différence des moindres carrés du spectre expérimental et du spectre calculé est minimale.

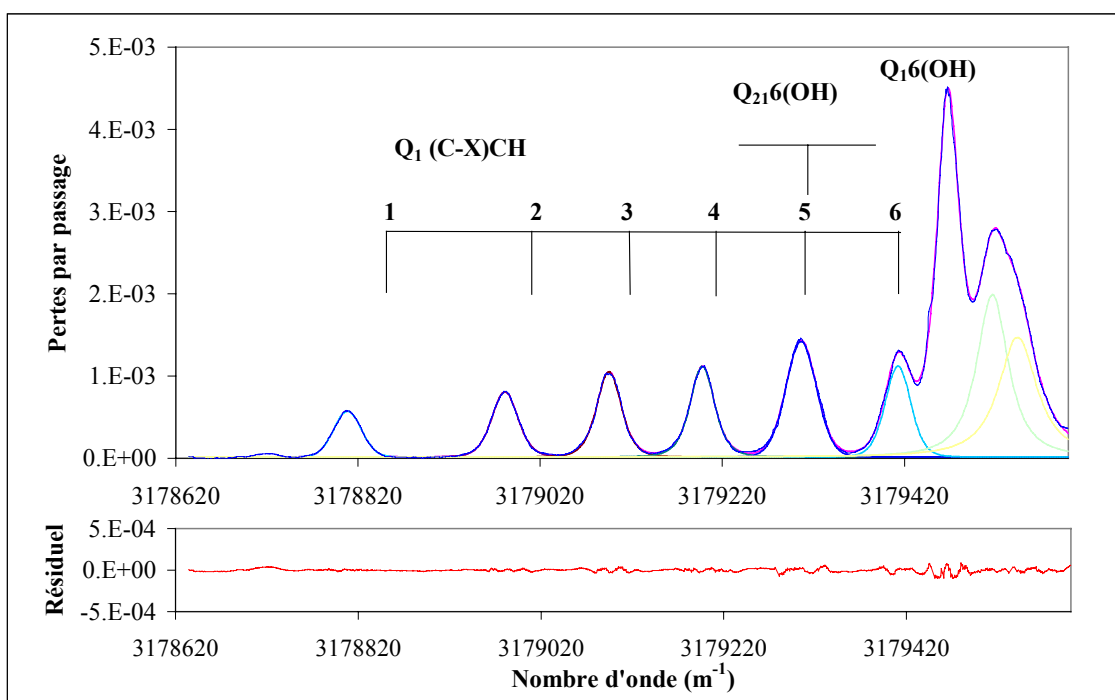


Figure IV.3 : Résultat de la procédure d'ajustement du spectre expérimental des raies Q de CH

La population rotationnelle d'une transition rovibronique est proportionnelle au paramètre expérimental $K_{J''J'}$ (force de raie) suivant la formule :

$$N_{J''} = K_{J''J'} \cdot \frac{m_e \cdot c^2}{\pi \cdot e^2} \cdot \frac{1}{f_{J''J'}} \quad (\text{IV-1})$$

avec :

- $f_{J''J'}$: Force d'oscillateur de la raie sondée
- m_e : Masse de l'électron
- c : Vitesse de la lumière
- e : Charge de l'électron

Or la détermination du paramètre force de raie $K_{J''J'}$ pour une transition donnée est réalisée au moyen de la mesure de l'absorptivité intégrée $A_I(J''J')$ de la raie correspondante. C'est donc cette mesure qui va permettre de remonter à la valeur de la population rotationnelle $N_{J''}$ de chacune des transitions rovibroniques considérées. Néanmoins, la détermination de $N_{J''}$ nécessite la connaissance de quelques autres paramètres spectraux qui sont :

- Le coefficient d'Einstein de la raie sondée : $A_{J''J'}$
- La dégénérescence des niveaux considérés : $g_{J''}$ et $g_{J'}$
- Le nombre d'onde d'excitation : $\omega_{J''J'}$

Le calcul des $N_{J''}$ s'effectue alors selon la procédure suivante :

1) Calcul des forces d'oscillateurs des transitions considérées $J'' \leftrightarrow J'$:

$$f_{J''J'} = \frac{m_e \cdot c}{8 \cdot \pi^2 \cdot e^2} \cdot \frac{g_{J'}}{g_{J''}} \cdot \frac{1}{\omega_{J''J'}^2} \cdot A_{J''J'} \quad (\text{IV-2})$$

2) Calcul de la population rotationnelle des transitions correspondantes dans le cas d'une faible absorption en milieu optiquement mince (voir annexe I). Dans ce cas, la détermination de la force de raie $K_{J''J'}$ ne requiert pas l'utilisation des courbes de croissance (dont on trouvera également quelques exemples dans l'annexe I), elle est simplement calculée au moyen de la formule :

$$K_{J''J'} = \frac{A_I(J''J')}{l_s} \quad (\text{IV-3})$$

avec l_s : Longueur de l'échantillon absorbant (ici $l_s = 68$ mm)

Des différentes valeurs de $K_{J''J'}$, on en déduit alors les populations rotationnelles $N_{J''}$ de chacun des niveaux électroniques sondés au moyen de l'équation (IV-1). Nous avons réalisé cette opération sur les raies $P_1(8)$ et $P_2(8)$ de la bande vibrationnelle C-X (0-0) de CH et sur quelques raies R de la bande vibrationnelle B-X (0-0) de CH.

On peut en déduire la population de différents niveaux rotationnels, ce qui permettra de déterminer la concentration absolue par la méthode de la droite de Boltzmann (IV.1.3.1). Par ailleurs, il est intéressant de pouvoir comparer des mesures de population totale effectuées au moyen de transitions électroniques différentes, c'est à dire mettant en jeu des constantes spectroscopiques différentes.

Les résultats des mesures que nous avons effectuées sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Raies	J''	$\omega_{J''J'}$ (m^{-1})	$f_{J''J'}$	$A_I(J''J')$ (m^{-1})	$N_{J''}$ (m^{-3})
Q ₁ (2) (C-X)	2,5	3178983	$6,516 \cdot 10^{-3}$	0,03033	$7,732 \cdot 10^{15}$
Q ₁ (3) (C-X)	3,5	3179095	$6,599 \cdot 10^{-3}$	0,03882	$9,773 \cdot 10^{15}$
Q ₁ (4) (C-X)	4,5	3179194	$6,628 \cdot 10^{-3}$	0,04241	$1,063 \cdot 10^{16}$
P ₁ (8) (C-X)	8,5	3156881	$3,477 \cdot 10^{-3}$	0,02266	$1,083 \cdot 10^{16}$
P ₂ (8) (C-X)	7,5	3156989	$3,500 \cdot 10^{-3}$	0,02091	$9,923 \cdot 10^{15}$
R ₁ (6) (B-X)	6,5	2581980	$1,484 \cdot 10^{-3}$	0,01080	$1,209 \cdot 10^{16}$
R ₁ (7) (B-X)	7,5	2582128	$1,473 \cdot 10^{-3}$	0,01045	$1,178 \cdot 10^{16}$
R ₁ (8) (B-X)	8,5	2581873	$1,455 \cdot 10^{-3}$	0,00940	$1,073 \cdot 10^{16}$
R ₂ (5) (B-X)	4,5	2581720	$1,459 \cdot 10^{-3}$	0,00844	$9,609 \cdot 10^{15}$
R ₂ (6) (B-X)	5,5	2582214	$1,465 \cdot 10^{-3}$	0,00900	$1,020 \cdot 10^{16}$
R ₂ (8) (B-X)	7,5	2582056	$1,445 \cdot 10^{-3}$	0,00840	$9,656 \cdot 10^{15}$

Tableau IV-1 : Paramètres théoriques et expérimentaux nécessaires au calcul de la population de CH

IV.1.3. Détermination de la population totale N_T à partir de la population rotationnelle

Connaissant la population d'un niveau rotationnel, il est possible alors de remonter à la population totale de l'espèce absorbante, c'est à dire à sa concentration absolue dans la flamme, au moyen de la loi de Boltzmann. Cette loi rend compte de la proportionnalité entre les populations rotationnelles et la population totale de l'espèce sondée caractérisée par un facteur, le facteur de Boltzmann, qui est essentiellement dépendant de la température.

C'est pourquoi, la plus grande source d'incertitude sur les mesures de population totale est essentiellement liée à la précision avec laquelle la température a été déterminée.

La loi de Boltzmann s'exprime de la manière suivante :

$$N_{J''} = N_T \cdot \frac{2J''+1}{Q_e \cdot Q_r(T) \cdot Q_v(T)} \cdot \exp\left(-\frac{h \cdot c}{k \cdot T} \cdot (Te(n) + G(v) + F(J''))\right) \quad (\text{IV-4})$$

avec :

J''	: Niveau rotationnel de la raie excitée	Q _e	: Fonction de partition électronique
h	: Constante de Planck	Q _r (T)	: Fonction de partition rotationnelle
k	: Constante de Boltzmann	Q _v (T)	: Fonction de partition vibrationnelle
c	: Vitesse de la lumière	Te(n)	: Energie du niveau électronique n
T	: Température de la flamme	G(v)	: Energie du niveau vibrationnel v
		F(J'')	: Energie du niveau rotationnel J''

Toutes ces fonctions et énergies se calculent aisément moyennant la connaissances de quelques données spectroscopiques de l'espèce excitée.

Plusieurs méthodes de traitement mathématique permettant le calcul de la concentration totale sont présentées ci-dessous et nous tenterons ensuite de justifier celle qui nous semble la plus précise.

IV.1.3.1. Méthode de la droite de Boltzmann

Cette première méthode consiste à linéariser l'équation (IV-4) de la loi de Boltzmann qui devient :

$$\ln\left(N_{J''} \cdot \frac{Q_e \cdot Q_r(T) \cdot Q_v(T)}{2J''+1}\right) = \ln(N_T) - \frac{h \cdot c}{k \cdot T} \cdot (Te(n) + G(v) + F(J'')) \quad (\text{IV-5})$$

Pour pouvoir utiliser cette méthode de manière optimale, il faut disposer de la mesure de populations rotationnelles $N_{J''}$ sur une gamme de niveaux J'' la plus large possible pour une température T de la flamme (ici T n'est pas une variable). On peut noter au passage que la détermination de températures de flamme par fluorescence induite par laser repose également sur la même démarche. Disposant donc d'un échantillon de populations $N_{J''}$ suffisamment étendu, on trace tout d'abord l'évolution du logarithme népérien de ces $N_{J''}$ en fonction de l'énergie des niveaux rotationnels correspondants $\ln(N_{J''}/(2J''+1)) = f(-h.c.F(J'')/k)$ qui est alors définie par l'équation :

$$\ln\left(\frac{N_{J''}}{2J''+1}\right) = \text{Cte} - \frac{h \cdot c}{k \cdot T} \cdot F(J'') \quad (\text{IV-6})$$

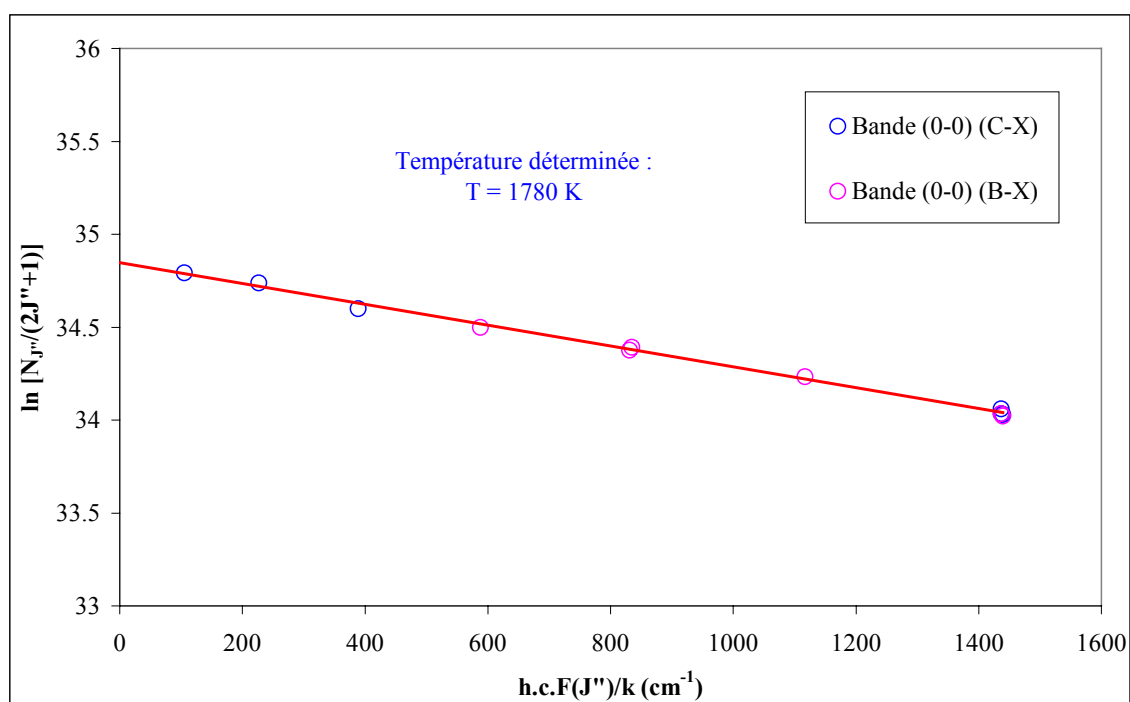


Figure IV.4 : Détermination de la température par la méthode de la droite de Boltzmann

De cette droite, on en déduit la température de la flamme à l'endroit du point de mesure ($h = 4,8 \text{ mm}$) correspondant à l'inverse de la pente : $T = -1/(\text{pente de la droite})$. Dans notre exemple, on obtient une température de 1780 K qui est en bon accord avec les valeurs que l'on peut trouver dans la littérature pour les flammes de méthane à basse pression. Connaissant la température de la flamme, on peut alors calculer la valeur des

fonctions de partition $Q_v(1780\text{ K})$ et $Q_r(1780\text{ K})$ et placer l'axe des ordonnées du graphe de Boltzmann sur une échelle absolue :

$$\ln\left(N_{J''} \frac{Q_e \cdot Q_r(T) \cdot Q_v(T)}{2J''+1}\right) = f\left(-\frac{h \cdot c}{k} \cdot (Te(n) + G(v) + F(J''))\right).$$

D'après l'équation (IV-5), on en déduit la valeur de la population totale de l'espèce à partir de l'ordonnée à l'origine $\ln(N_T)$ de la droite de Boltzmann.

Dans notre exemple, la valeur obtenue par cette méthode à 4,8 mm dans la flamme de méthane pour le radical CH est : $N_{CH} = 5,35 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$.

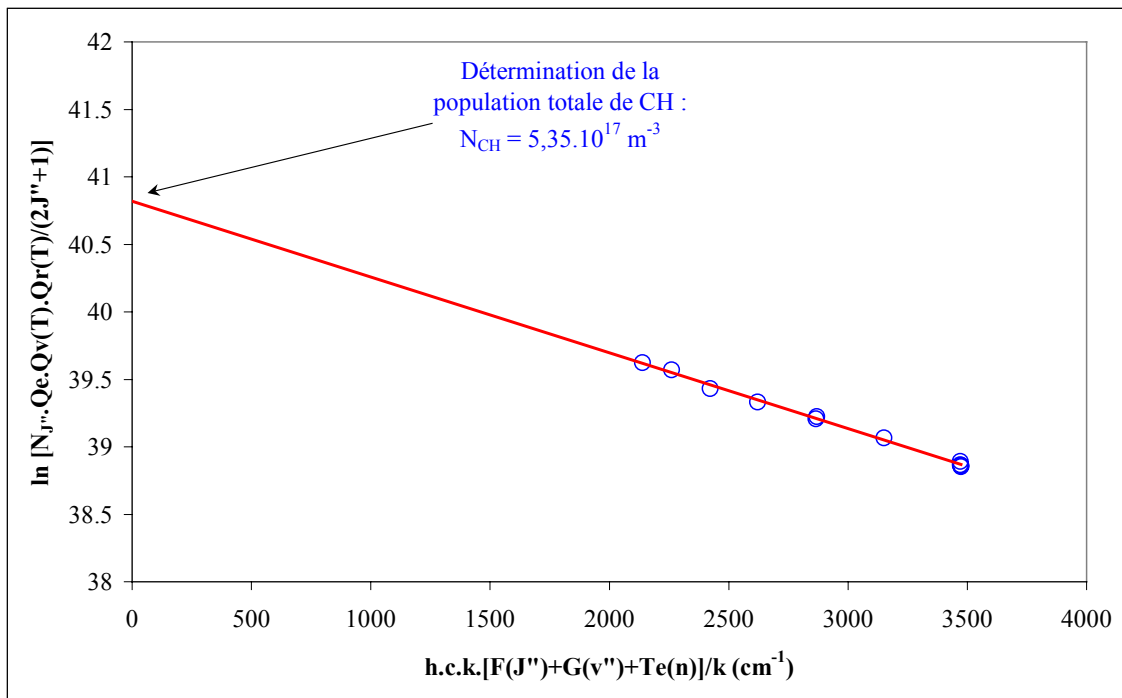


Figure IV.5 : Détermination de la population totale de CH dans la flamme de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ pour une hauteur de 4,8 mm par rapport au brûleur

IV.1.3.2. Méthode par accumulation de plusieurs mesures effectuées sur une seule raie dont le facteur de Boltzmann est peu sensible à la température

Le facteur de Boltzmann est défini par le rapport des populations rotationnelles et totale à l'équilibre thermodynamique:

$$F_B = \frac{N_{J''}}{N_T} = \frac{2J''+1}{Q_e \cdot Q_r(T) \cdot Q_v(T)} \cdot \exp\left(-\frac{h \cdot c}{k \cdot T} \cdot (Te(n) + G(v) + F(J''))\right) \quad (\text{IV-7})$$

Ainsi en sélectionnant une population rotationnelle caractérisée par un facteur de Boltzmann relativement constant sur une large gamme de température, on minimise l'erreur faite sur la détermination de la population totale. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite plus dès lors une mesure précise de la température.

Cette deuxième technique est de ce fait sans doute la plus rapide de toutes. Son principe repose sur l'accumulation de plusieurs acquisitions du spectre d'une raie d'absorption dont le facteur de Boltzmann varie peu avec la température. On parle alors par extension de raies peu sensibles à la température.

Nous avons choisi d'illustrer cette méthode par les mesures que nous avons réalisées sur la raie $P_2(8)$ de CH à 4,8 mm dans la flamme de méthane à basse pression. Pour calculer l'aire de la raie $P_2(8)$, il a été nécessaire de déconvoluer le doublet de raies $P_1(8)/P_2(8)$ qui présente un léger recouvrement au moyen de la procédure de déconvolution précédemment décrite. Le facteur de Boltzmann, pour cette transition, ne varie que de $\pm 5 \%$ sur la gamme de températures généralement observée dans les flammes (800-2000K) et de seulement $\pm 4 \%$ sur la gamme [1300-2000 K] qui encadre mieux les valeurs effectives de températures dans les flammes de méthane. Le facteur de Boltzmann pour la transition $J''=7,5$ (raie $P_2(8)$) est représenté sur la figure (IV.6).

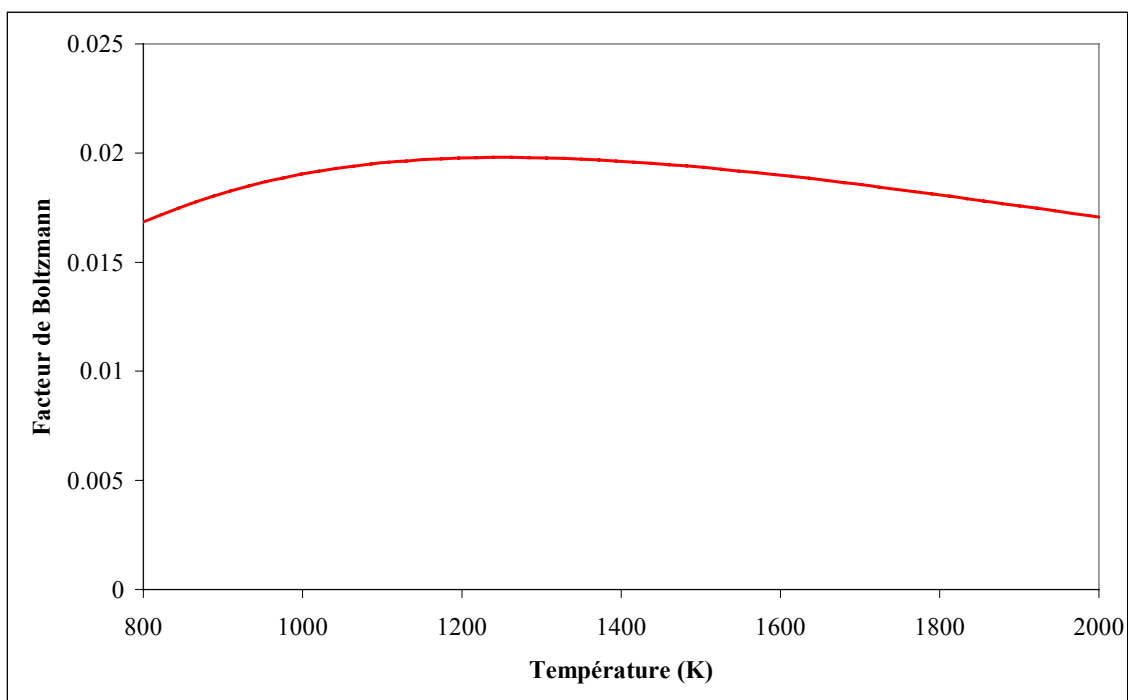


Figure IV.6 : Evolution du facteur de Boltzmann pour le niveau rotationnel $J''=7,5$

Les spectres du doublet correspondant aux raies $P_1(8)$ et $P_2(8)$ que nous avons accumulés sont représentés sur la figure (IV.7) et nous les avons placés pour plus de commodité les uns à la suite des autres. Cette représentation permet en outre de mettre en évidence la bonne reproductibilité du CRDS.

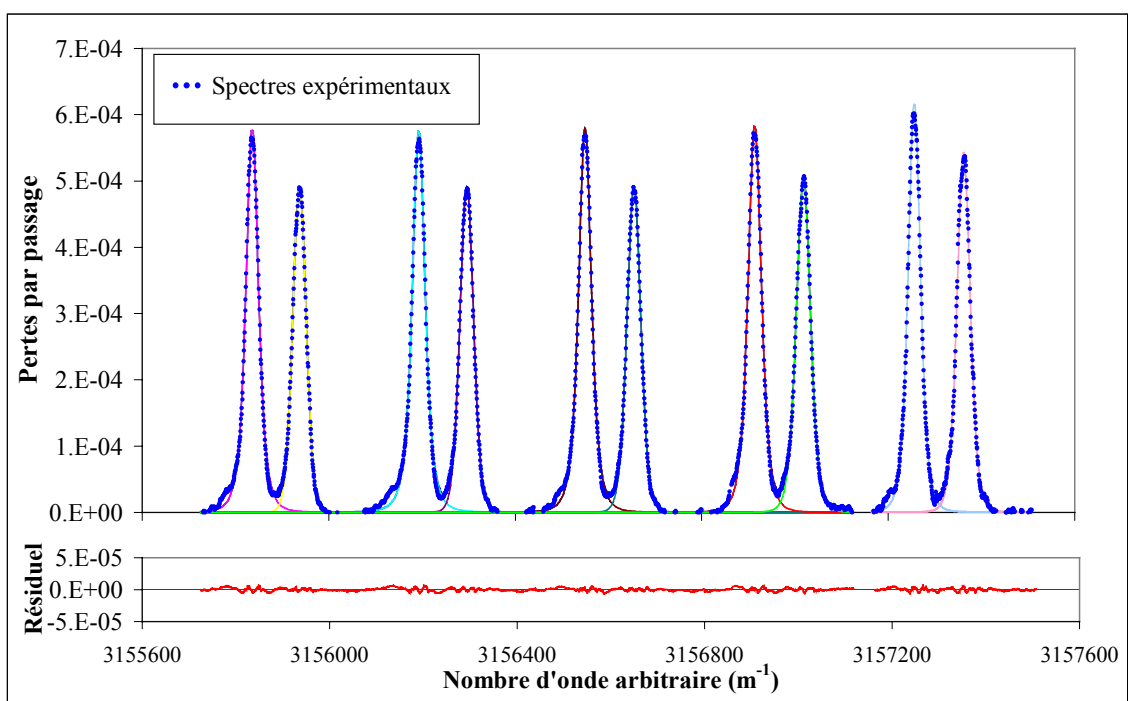


Figure IV.7 : Spectres des raies $P_1(8)$ et $P_2(8)$ réalisés à 4,8 mm dans la flamme de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$

On mesure alors comme précédemment la valeur de l'absorptivité intégrée pour chacun des spectres de la raie $P_2(8)$. De la valeur de ces différentes absorptivités intégrées ainsi calculées, on détermine alors la valeur de la population rotationnelle de la transition considérée et l'on obtient ainsi une valeur moyenne de celle-ci. La valeur moyenne que nous avons déterminée expérimentalement dans ces conditions de flamme est : $N_{J''} = 9,35.10^{15} \text{ m}^{-3}$ avec une erreur statistique de $\pm 3\%$.

Puis, si l'on dispose d'une mesure de la température de la flamme, on injecte alors cette valeur dans l'équation (IV-7), ce qui donne pour une température de 1780 K :

$$N_{CH} = 5,16.10^{17} \text{ m}^{-3} \text{ avec une erreur statistique de } \pm 3\%.$$

Les résultats de cette manipulation qui ont permis la détermination de la population totale de CH sont rassemblés dans le tableau suivant :

Raies	$A_I(J''J')$ (m^{-1})	$N_{J''}$ (m^{-3})	N_T (m^{-3})
$P_2(8)$	0,02018	$9,58.10^{15}$	$5,28.10^{17}$
$P_2(8)$	0,01930	$9,16.10^{15}$	$5,05.10^{17}$
$P_2(8)$	0,01934	$9,18.10^{15}$	$5,06.10^{17}$
$P_2(8)$	0,01919	$9,11.10^{15}$	$5,03.10^{17}$
$P_2(8)$	0,02050	$9,73.10^{15}$	$5,36.10^{17}$
Moyenne	0,01970	$9,35.10^{15}$	$5,16.10^{17}$

Tableau IV-2 : Résultats des mesures effectuées sur la raie $P_2(8)$

Dans le cas où la température du point de mesure est mal connue ou imprécise, on peut utiliser la valeur moyenne du facteur de Boltzmann (calculé sur une gamme de températures suffisamment large) et injecter cette valeur dans l'équation (IV-7). On obtient alors une valeur moyenne de la population totale de CH dont la précision sera largement dépendante de la sensibilité du facteur de Boltzmann de la transition sondée à la température. Ce qui montre l'intérêt de travailler sur des transitions peu sensibles à la température. Pour notre exemple, en considérant la gamme de température [1500-2000 K], on en déduit un facteur de Boltzmann moyen de $0,0182 \pm 4\%$ et donc une population totale de CH de : $N_{CH} = 5,14.10^{17} \text{ m}^{-3}$

IV.1.3.3. Méthode de calcul itératif sur la température et la population rotationnelle

Cette dernière méthode est un peu plus complexe que les deux précédentes. Elle requiert comme pour la première technique présentée, la détermination de populations rotationnelles de différents niveaux. Son principe est basé sur le fait qu'à la température réelle de la flamme, les populations totales N_T déterminées à partir de niveaux rotationnels différents doivent toutes tendre vers une même valeur de N_T quel que soit le niveau rotationnel considéré. Ainsi, si l'on trace l'évolution des valeurs de N_T en fonction de la température pour différents niveaux rotationnels, toutes ces courbes doivent se croiser en un point dont l'abscisse correspond à la température de la flamme et l'ordonnée à la population totale de l'espèce à cette température.

En pratique, cette détermination est réalisée au moyen du logiciel *MATHCAD 7 pro*. Pour ce faire, on entre toutes les équations $N_T = f(N_J, T)$ correspondantes aux différents niveaux rotationnels des raies sondées ainsi que tous les paramètres spectroscopiques nécessaires dans un programme conçu spécialement à cet effet. On lance alors le calcul qui, au moyen d'une procédure itérative de minimisation de l'écart des valeurs des N_T calculés, recherche la valeur de la température pour laquelle l'écart entre les N_T est minimal. On détermine alors simultanément la température de la flamme et la population totale de l'espèce absorbante.

Nous avons également appliqué cette méthode au radical CH dans la flamme de méthane à basse pression pour une hauteur de 4,8 mm par rapport au brûleur.

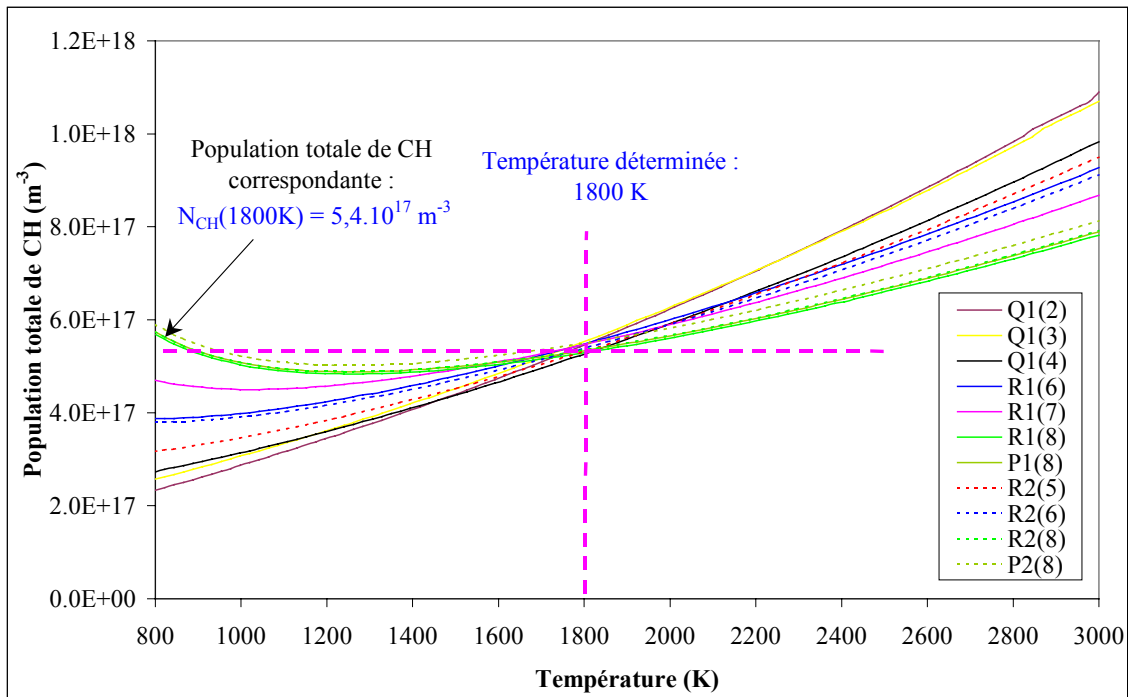


Figure IV.8 : Tracé de l'évolution des populations totales pour chacune des transitions considérées en fonction de la température

Les transitions considérées pour cet exemple sont les mêmes que celles utilisées dans l'exemple de la première méthode et l'écart minimal des valeurs de N_T est alors obtenu pour une température de 1800 K. Les résultats de cette manipulation qui ont permis la détermination de la population totale de CH sont rassemblés dans le tableau suivant :

Raies	J''	N_{CH} (m^{-3}) pour $T=1800$ K
$Q_1(2)$ (C-X)	2,5	$5,45.10^{17}$
$Q_1(3)$ (C-X)	3,5	$5,45.10^{17}$
$Q_1(4)$ (C-X)	4,5	$5,28.10^{17}$
$P_1(8)$ (C-X)	8,5	$5,29.10^{17}$
$P_2(8)$ (C-X)	7,5	$5,36.10^{17}$
$R_1(6)$ (B-X)	6,5	$5,33.10^{17}$
$R_1(7)$ (B-X)	7,5	$5,50.10^{17}$
$R_1(8)$ (B-X)	8,5	$5,23.10^{17}$
$R_2(5)$ (B-X)	4,5	$5,32.10^{17}$
$R_2(6)$ (B-X)	5,5	$5,42.10^{17}$
$R_2(8)$ (B-X)	7,5	$5,48.10^{17}$

Tableau IV-3 : Population déterminée par la méthode itérative correspondant à l'écart minimum entre les valeurs des populations totales pour chacune des transitions considérées.

La valeur moyenne de la population totale de CH correspondante est :

$$N_{\text{CH}} = 5,4 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3} \text{ avec une erreur statistique de } \pm 2 \%$$

IV.1.3.4. Conclusion quant à ces différentes méthodes

Les trois méthodes de détermination de concentration absolue présentées précédemment donnent des résultats relativement similaires répertoriés ci-dessous. Toutefois, ces techniques ne pas équivalentes du point de vue du traitement des données et de la précision.

	Méthode n°1	Méthode n°2	Méthode n°3
N_{CH}	$5,35 \cdot 10^{17}$	$5,18 \cdot 10^{17}$	$5,40 \cdot 10^{17}$

Tableau IV-4 : Résultats de la mesure de la concentration absolue de CH obtenus pour chacune des méthodes

Prenons tout d'abord le cas de la deuxième méthode basée sur l'étude d'une transition énergétique peu sensible à la température. L'erreur statistique sur la mesure de la population totale, dans le cas de l'utilisation de la technique d'absorption CRDS, est très faible, de l'ordre de 3%. Cette faible incertitude est liée à la bonne reproductibilité de la procédure expérimentale. Toutefois elle ne permet pas de déterminer la température de la flamme (qui doit alors nécessairement être obtenue par une autre méthode). D'autre part, l'analyse d'une seule raie est affectée de sources d'erreurs plus difficilement décelables que lors de l'analyse de plusieurs raies spectralement étendues et de coefficients d'absorption différents, à savoir :

- Risque d'interférences
- Risque de saturation du signal CRDS (comme nous le verrons dans le point IV.4) du signal CRDS dans le cas d'une absorption trop forte

Lorsque l'on a l'assurance que ces problèmes sont absents alors cette méthode est certainement la plus précise.

Les deux autres méthodes présentent l'avantage de mettre plus facilement en évidence tout artefact expérimental. En effet, que ce soit pour l'une ou pour l'autre, la moindre incohérence concernant une raie d'absorption est immédiatement visible, soit sur le tracé de la droite de Boltzmann, soit sur celui de l'évolution des populations totales en fonction de la température. Ce qui permet comme pour toute détermination expérimentale de s'affranchir des points incohérents dont les raisons peuvent être variables et, comme nous en avons fait l'expérience, souvent liées à l'une des deux causes d'erreur citées ci-dessus.

La méthode n°3 itérative est apparue plus précise que la méthode de la droite de Boltzmann du fait de la forte sensibilité de la détermination de N_T à la pente de la droite. Une illustration de ce phénomène est représentée sur le graphe suivant. La pente de la droite de couleur verte, qui n'est que de 2 % supérieure à celle résultant d'une procédure de moindres carrés (rouge), induit une différence de 10 % sur la mesure de la population totale de CH.

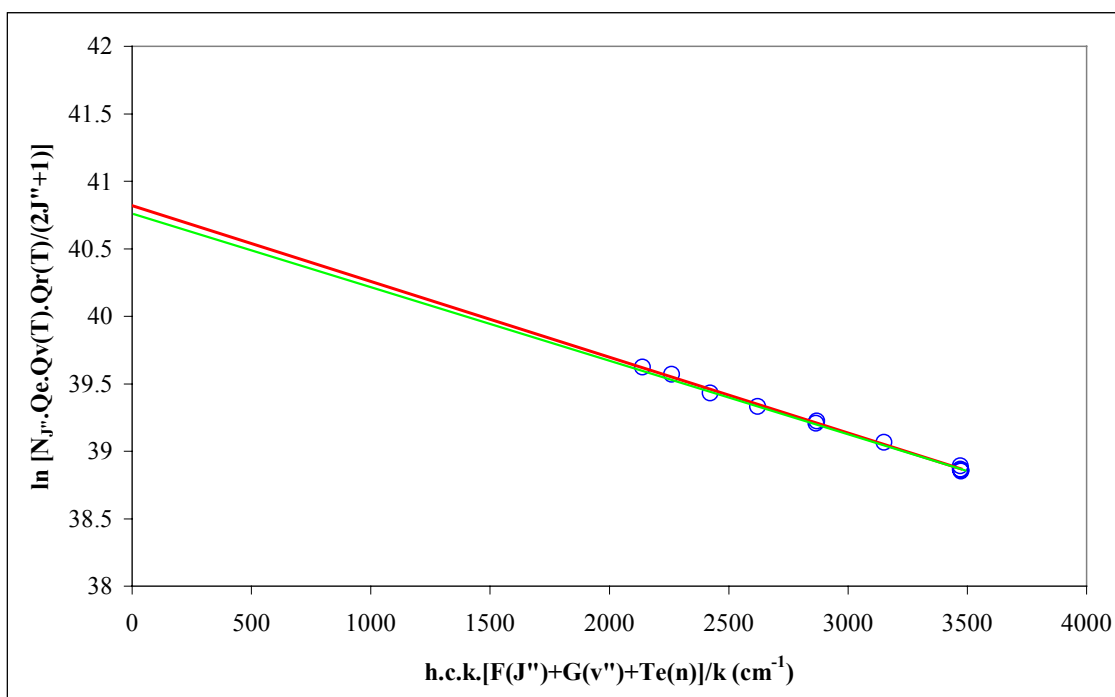


Figure IV.9 : Influence de la pente de la droite de Boltzmann sur la détermination de l'ordonnée à l'origine et de N_T

Ainsi au regard des différentes sources d'erreurs mises en évidence pour chacune de ces trois méthodes de détermination de concentration absolue d'espèce, ce sont les méthodes n°2 et n°3 qui nous semblent celles permettant au mieux de minimiser les incertitudes sur les mesures.

IV.2. Détermination de profils de concentration absolue dans une flamme

La procédure précédente de détermination de la concentration absolue d'une espèce est applicable à toute région de la flamme dans la mesure où le caractère exponentiel du signal CRDS est vérifié et que la flamme présente au moins un caractère homogène le long de l'axe laser. On pourrait donc, pour décrire le profil de concentration d'une espèce, utiliser cette méthode en effectuant des mesures de population en tout point de la flamme. Cette technique serait toutefois assez lourde à mettre en œuvre du fait du temps de manipulation nécessaire à l'acquisition des spectres d'absorption.

C'est pourquoi, on lui préfère une autre méthode beaucoup plus rapide qui ne nécessite que la mesure des pertes de la cavité au pic de la raie d'absorption et celle des pertes hors absorption. La détermination du profil de concentration absolue s'effectue alors suivant 4 étapes :

- 1) Détermination du profil des pertes totales de la cavité en condition d'absorption (ou pertes en résonance)
- 2) Détermination du profil des pertes de la cavité hors absorption (ou pertes hors résonance)
- 3) Soustraction du profil des pertes hors résonance au profil des pertes en résonance menant à la détermination du profil net des pertes de la cavité uniquement dues à l'absorption de l'échantillon.
- 4) Normalisation du profil net par la mesure de la concentration absolue de l'espèce absorbante en un point de la flamme (dans la zone des gaz brûlés pour des

espèces telles que OH ou au pic du profil pour des espèces intermédiaires comme CH ou CN)

A noter que tout ceci n'est encore une fois valable qu'en condition de décroissance exponentielle du signal CRDS. La démarche est décrite dans deux types de flammes :

- Une flamme CH₄/air à basse pression (25,40 et 80 torr)
- Une flamme CH₄/air de diffusion à pression atmosphérique

Toutes les caractéristiques de ces flammes sont répertoriées dans le chapitre III. L'espèce étudiée est le radical CH dans les deux cas sondé selon la transition P₂(8) (peu sensible à la température) dans la bande vibrationnelle C-X (0-0) autour de 315 nm.

IV.2.1. Mesure du profil des pertes totales de la cavité en condition de résonance

Cette mesure s'effectue au pic d'une raie d'absorption de l'espèce sondée. Elle consiste à placer le laser en résonance avec une transition de l'échantillon absorbant et de relever la valeur des pertes par passage de la cavité en fonction de la hauteur du laser par rapport à la flamme. La perte par passage de la cavité en condition de résonance à la fréquence ω_0 est définie par l'expression $L(\omega_0)/2 = [(1-R)+D+k(\omega_0).ls]$ avec :

- (1-R) : Pertes liées au miroir de la cavité
- D : Pertes liées aux phénomènes de diffraction, diffusion...
- $k(\omega_0).ls$: Pertes liées à l'absorption de l'échantillon

La valeur de $L(\omega_0)$ est déterminée par la mesure du temps de vie de l'impulsion dans la cavité:

$$\tau_2 = \frac{d}{c \cdot (1 - R + D + k(\omega_0).ls)} = \frac{tr}{L(\omega_0)} \quad (\text{IV-8})$$

avec $tr = 2.d/c$: Temps d'un aller retour dans la cavité

On détermine donc dans un premier temps par cette mesure les valeurs des pertes de la cavité en condition d'absorption sur une raie peu sensible à la température sur toute la hauteur de la flamme.

Voici quelques exemples de profils ainsi mesurés dans les deux types de flammes. Les conditions de flammes sont celles indiquées dans le chapitre III et les paramètres spectroscopiques de la raie $P_2(8)$ (tirés de Lucht et coll. [1978]), donnés dans le tableau (IV-5), sont valables pour tous les développements présentés dans ce point de chapitre.

Transition étudiée	J''	J'	λ (nm)	$A_{J'',J'}$	$F(J'')$
$P_2(8)$ (C-X)	7,5	6,5	316,7	$2,658.10^6$	998,5

Tableau IV-5 : Paramètres spectroscopiques de la transition $P_2(8)$ du radical CH

Exemple 1 : Flamme de prémélange $CH_4/O_2/N_2$ à basse pression (25, 40 et 80 torr)

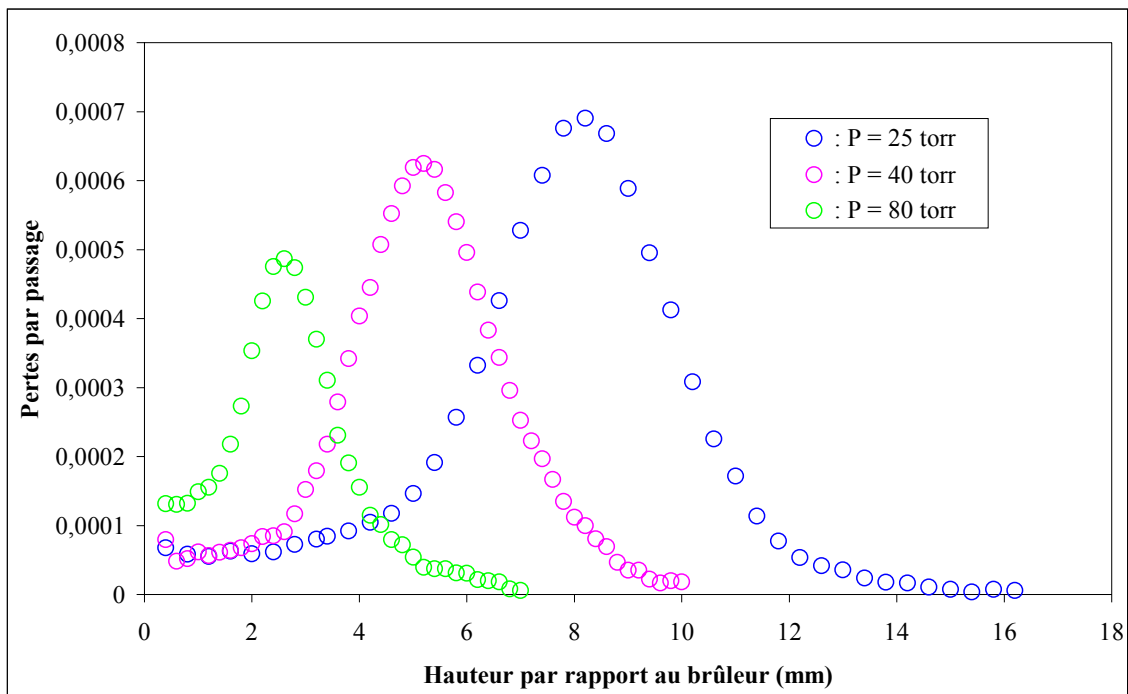


Figure IV.10: Profil des pertes par passage totales de CH dans la flamme de $CH_4/O_2/N_2$ pour différentes pressions (25, 40 et 80 torr)

Exemple 2 : Flamme de diffusion CH₄/O₂/N₂ à pression atmosphérique

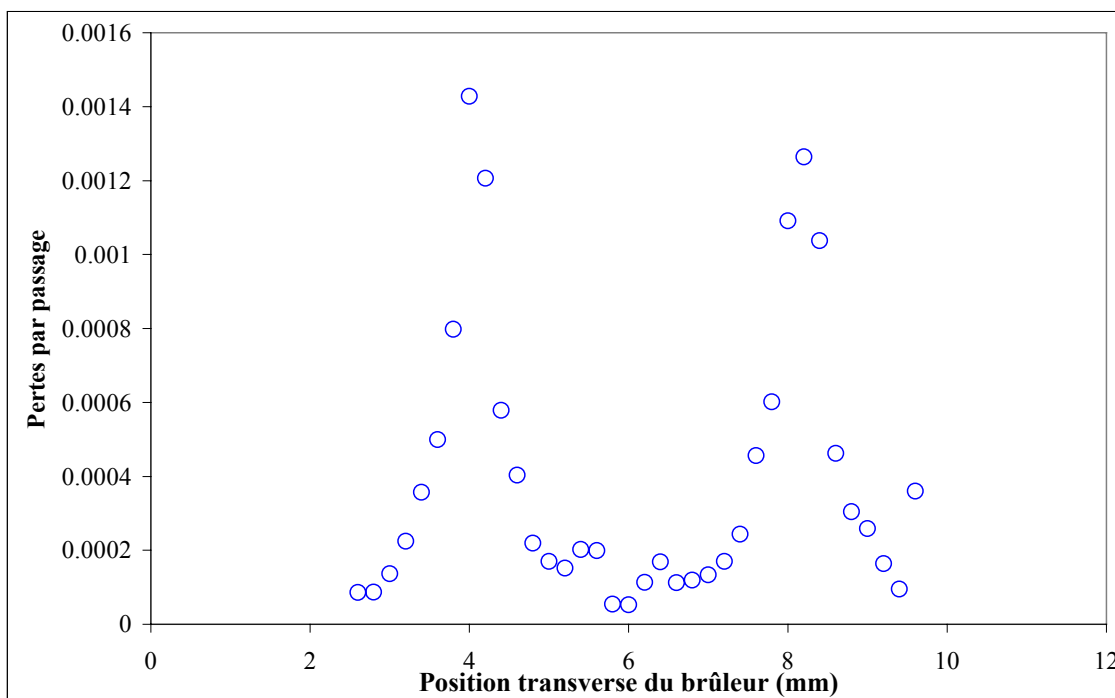


Figure IV.11 : Profil transverse des pertes par passage totales de CH dans la flamme de diffusion à 3 mm au-dessus du brûleur (la position transverse 6 mm correspond au centre la fente centrale (cf. Chapitre III))

IV.2.2. Mesure du profil des pertes de la cavité hors résonance

Ces pertes hors résonance sont définies par l'expression $L_0/2 = [(1-R)+D]$. La mesure de celles-ci s'effectue en ajustant la longueur d'onde du laser hors de toute absorption de l'espèce sondée. Comme on le voit dans l'expression de $L_0/2$, ces pertes hors résonance sont conditionnées par la valeur du coefficient de réflexion des miroirs de la cavité et d'un paramètre D que nous n'avons pas encore précisément défini. Les pertes de la cavité caractérisées par ce terme D peuvent être classées en deux catégories:

- Pertes indépendantes de la longueur d'onde d'excitation dans le domaine d'utilisation des miroirs
 - ⇒ Phénomènes de diffusion
 - ⇒ Phénomènes de diffraction
 - ⇒ Présence d'un gradient thermique
- Pertes dépendantes de la longueur d'onde d'excitation
 - ⇒ Interférences avec un composé absorbant dans la même gamme de longueur d'onde que l'espèce sondée

Les pertes par diffusion sont inhérentes au CRDS dès lors que l'on introduit un échantillon dans la cavité CRDS et sont variables selon le milieu d'étude. Pour ce qui concerne les pertes par diffraction celles-ci sont dans un premier temps liées à la qualité de l'alignement de la cavité. Mais elles sont également tributaires des éventuels gradients thermiques que l'on peut observer dans les flammes. La présence d'un gradient thermique a pour conséquence l'induction de changements d'indice du milieu d'étude qui vont avoir pour effet de dévier l'impulsion laser de l'axe optique de la cavité et donc d'augmenter les phénomènes de diffraction sur les miroirs. Le signal CRDS est alors mesurable tant que le gradient n'est pas trop fort et ne dévie pas trop l'impulsion de son axe. La mesure de ces pertes et donc la mesure de coefficient d'absorption est par conséquent limitée par cet effet. Pour ce qui est des pertes liées à des interférences spectrales entre l'espèce sondée et une autre espèce, il est absolument indispensable de s'en affranchir pour la mesure des profils des pertes hors et en résonance. Précisons que l'existence d'interférences est plus cruciale pour les techniques d'absorption (comme le CRDS) que pour la technique de FIL. En effet, pour la FIL on dispose d'une sélectivité spectrale supplémentaire liée aux choix des radiations collectées qui peuvent être décalées spectralement par rapport à la longueur d'onde d'excitation. Pour le CRDS, il faut donc choisir une longueur d'onde pour laquelle aucune espèce n'est en résonance pour la mesure des pertes hors résonance et s'assurer que la transition que l'on a choisie pour la mesure du profil hors résonance n'interfère pas non plus avec une transition d'une autre espèce. Il suffit pour cela d'effectuer un spectre d'absorption autour de la transition sondée pour quelques hauteurs différentes dans la flamme. Une illustration de ce phénomène est présentée sur le spectre d'absorption suivant mettant en évidence un spectre d'absorption structuré d'un composé inconnu à la hauteur de 1 mm.

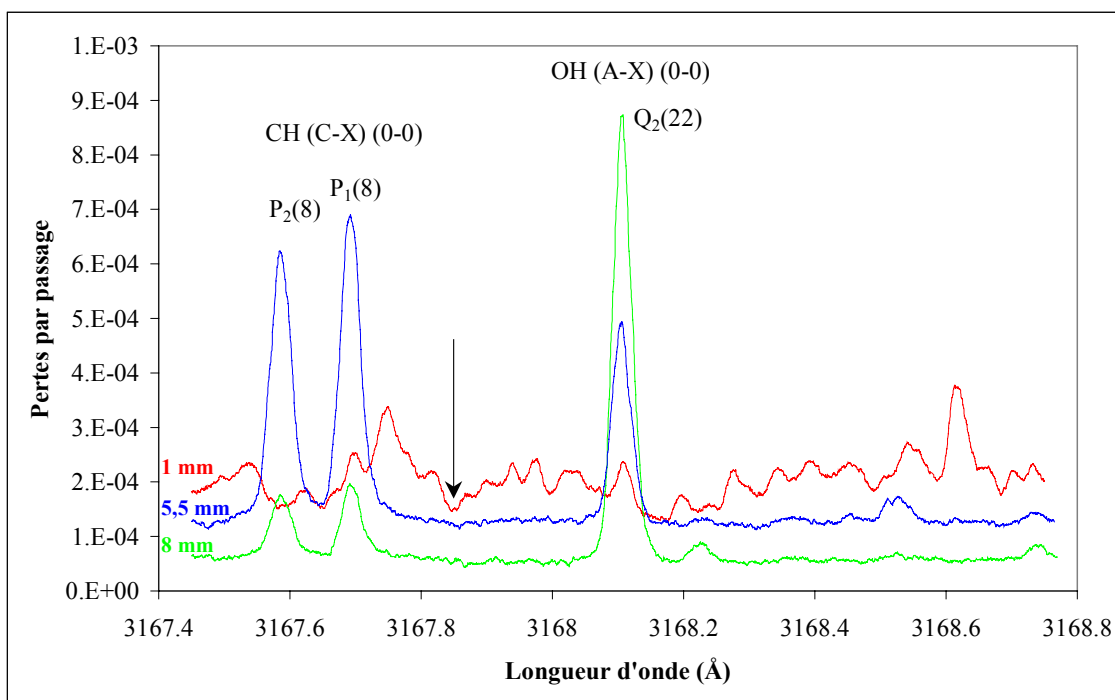


Figure IV.12 : Spectres de CH obtenus à différentes hauteurs dans la flamme

La flèche sur le spectre indique la longueur d'onde où la mesure des pertes de la cavité hors résonance a été réalisée. Sur cet exemple sont mis en évidence les deux types de pertes hors résonance précédemment citées :

- D'une part on observe une diminution du temps de vie hors résonance indépendante de la longueur d'onde du laser lorsque le laser se rapproche du brûleur. Cette diminution du temps de vie, comme nous allons le voir dans ce qui suit, est liée au gradient thermique de la flamme qui induit une perte par passage hors résonance maximum coïncidant parfaitement avec la zone du front de flamme, soit l'endroit où le gradient thermique est le plus important.
- D'autre part, on observe également des interférences du spectre de CH avec un composé que nous ne sommes pas parvenus à identifier. Dans le cas présent, cette interférence ne perturbe pas directement la mesure de CH car elle se situe dans une zone de la flamme où CH n'est pas encore formé. Cependant l'existence d'interférences doit être systématiquement testée en ayant recours à l'acquisition de spectres hors et en résonance en toute position de la flamme.

Cette procédure a été appliquée pour corriger les deux exemples de profils de pertes par passage brutes précédemment déterminés. Les profils des pertes hors résonance ($\lambda = 3167,85 \text{ \AA}$) obtenus dans les mêmes flammes sont présentés sur les figures (IV.13) et (IV.14). On a représenté sur les profils des flèches horizontales qui précisent la localisation de la zone lumineuse de la flamme.

Exemple 1 : Flamme de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à basse pression (25,40 et 80 torr)

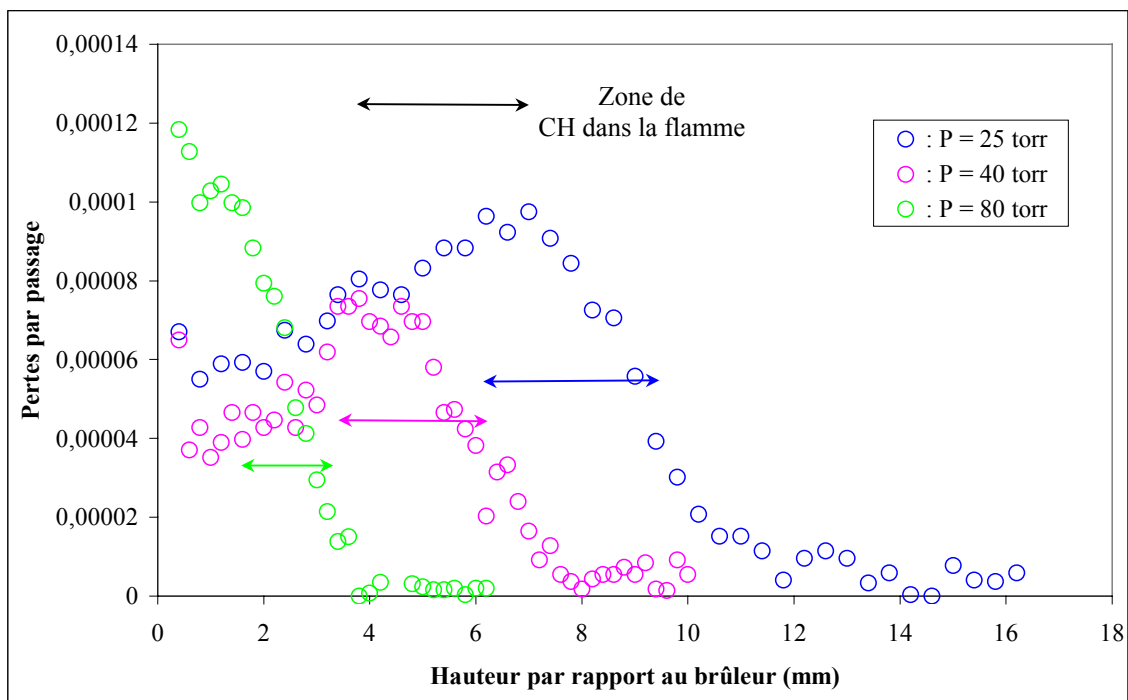


Figure IV.13 : Profil des pertes hors résonance dans la flamme de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à basse pression ($\lambda = 3167,85 \text{ \AA}$)

Exemple 2 : Flamme de diffusion CH₄/O₂/N₂ à pression atmosphérique

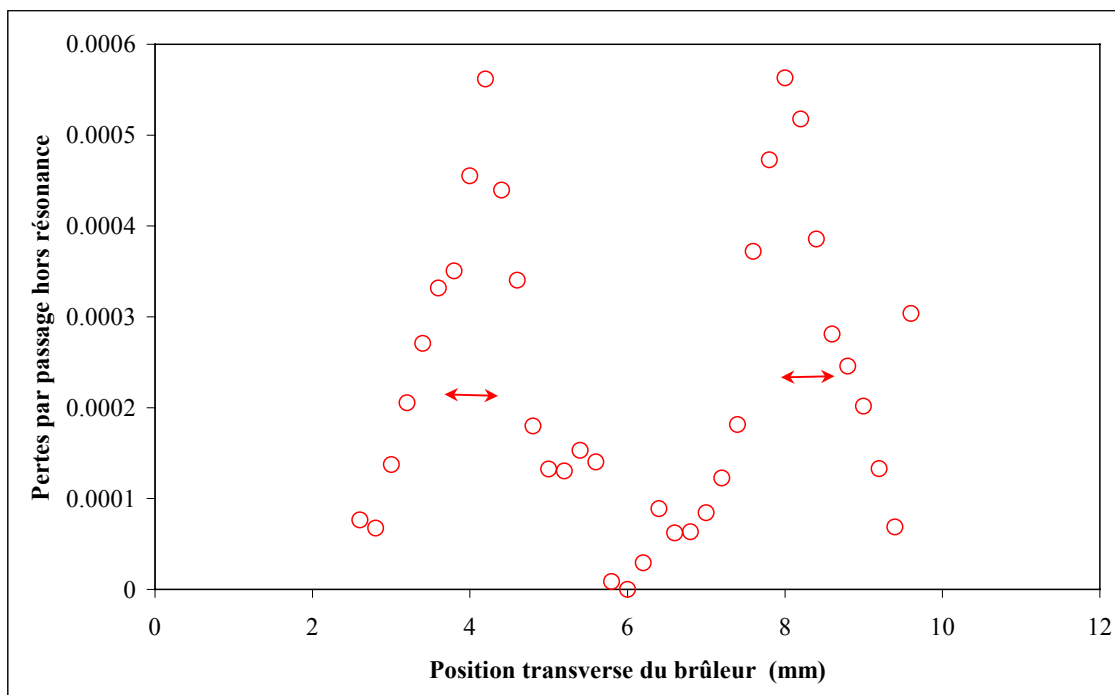


Figure IV.14 : Profil des pertes hors résonance dans la flamme de diffusion de CH₄/O₂/N₂ ($\lambda = 3167.85 \text{ \AA}$)

Comme on peut le voir sur ces deux exemples, les profils des pertes hors résonance sont variables selon le milieu d'étude. La localisation des pertes maximales coïncide avec le début de la zone de CH dans la flamme, c'est-à-dire avec la zone de fort gradient thermique (et donc de gradient d'indice)

Toutefois, malgré l'amplitude de ces pertes ($\sim 10^{-4}$ /passage), celles-ci ne constituent pas un facteur trop limitant pour la mesure des profils de concentration par CRDS. Ceci est dû à l'excellente reproductibilité de leur mesure que nous avons estimée à quelques dizaines de ppm/passage et dont nous donnons une illustration dans le point IV.3 de ce chapitre.

Notons que l'existence de pertes hors résonance a été mentionnée par ailleurs. On peut notamment citer les travaux de Scherer et coll. [1997 a] qui ont observé des pertes par passage hors résonance dans la zone du front de flamme (mesure de OH et H₂O dans une flamme de prémélange H₂/O₂) de 10^{-4} /passage à 25 torr et de $6 \cdot 10^{-4}$ /passage à 750 torr.

IV.2.3. Détermination du profil net des pertes de la cavité

Le profil net des pertes par passage de la cavité est obtenu par simple soustraction des pertes hors résonance de la cavité aux pertes totales de la cavité à la fréquence ω_0 :

$$L(\omega_0)/2 = [(1-R)+D+k(\omega_0).ls] \quad (\text{IV-9}) \Leftrightarrow \text{Pertes par passage totales de la cavité en résonance}$$

$$L_0/2 = [(1-R)+D] \quad (\text{IV-10}) \Leftrightarrow \text{Pertes par passage de la cavité hors Résonance}$$

$$(\text{IV-9}) - (\text{IV-10}) \Leftrightarrow L(\omega_0)/2 - L_0/2 = k(\omega_0).ls$$

C'est ce que nous avons fait pour chacun de nos deux exemples. Les résultats de cette procédure sont représentés sur les figures suivantes :

Exemple 1 : Flamme de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à basse pression (25,40 et 80 torr)

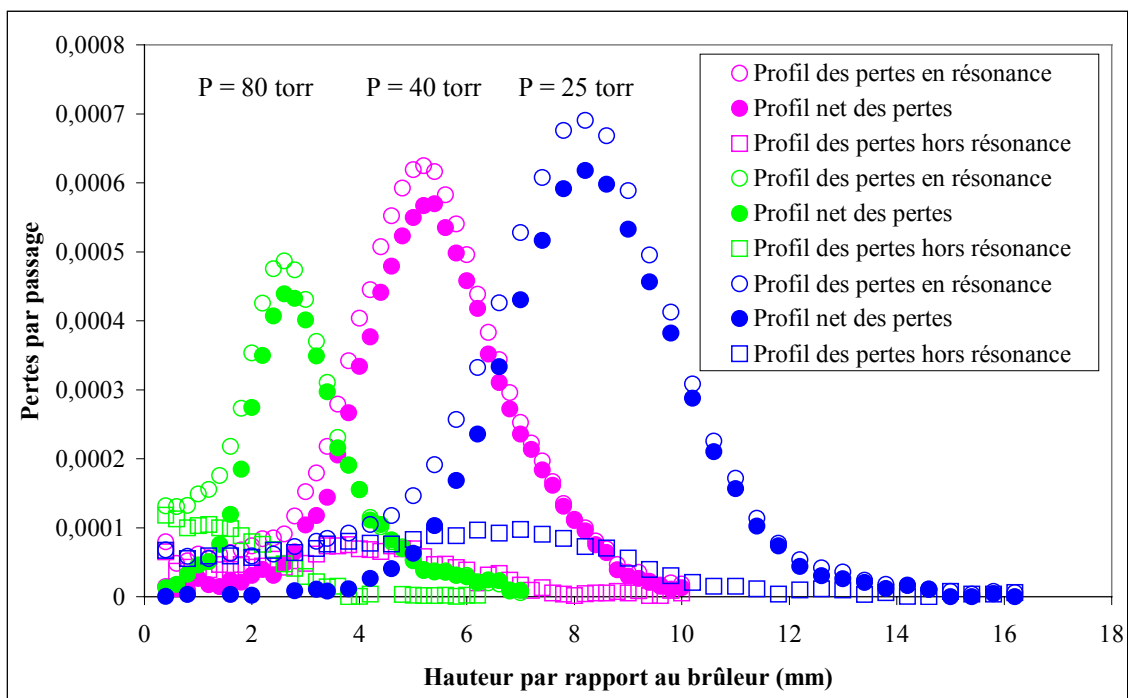


Figure IV.15 : Profils en résonance, hors résonance et net des pertes dues à CH

Exemple 2 : Flamme de diffusion CH₄/O₂/N₂ à pression atmosphérique

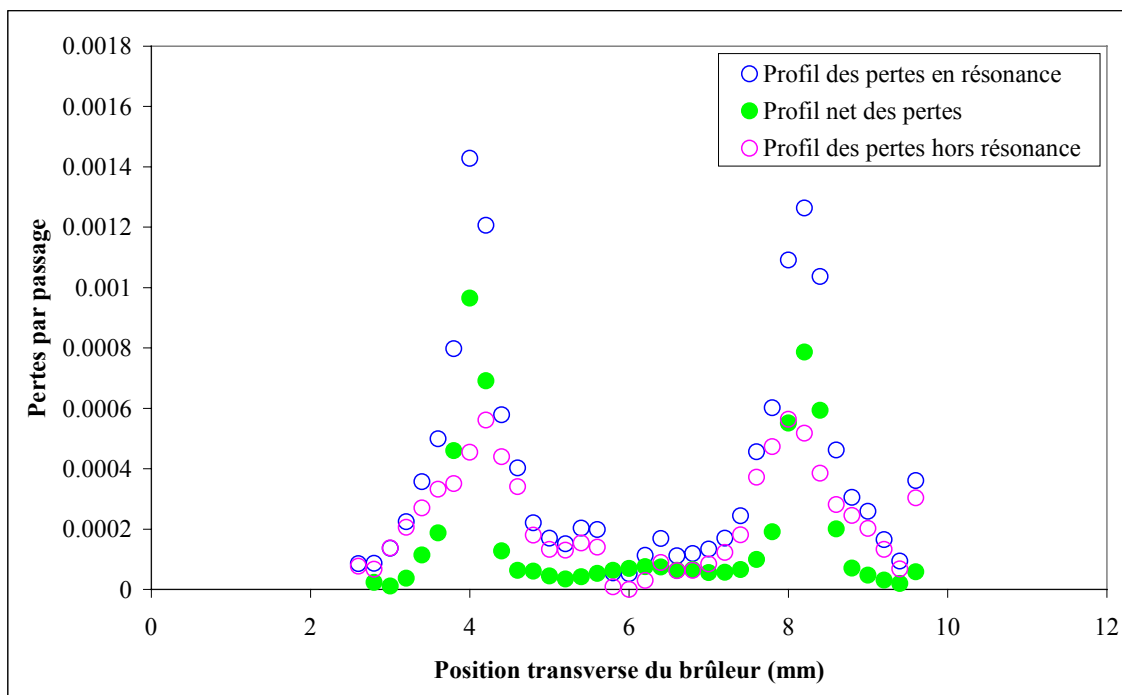


Figure IV.16 : Profils transverses des pertes en résonance, hors résonance et profil net des pertes de CH

En condition de milieu optiquement mince, $k(\omega_0)l_s \ll 1$, le profil des pertes par passage $k(\omega_0)l_s = f(\text{position par rapport au brûleur})$ ainsi obtenu est représentatif de l'évolution de la population rotationnelle de l'espèce absorbante le long de la flamme (échelle relative). Ce profil est placé sur une échelle absolue en terme de population rotationnelle du niveau sondé par une mesure précise de l'absorptivité intégrée A_I en un point sélectionné de la flamme selon la procédure décrite dans le chapitre IV.1. Enfin, le profil est converti facilement en profil de concentration absolue en introduisant la valeur du facteur de Boltzmann dont la variation le long de la flamme pourra être négligée dès lors que le niveau rotationnel sondé est peu sensible à la température dans la gamme de températures rencontrées. Le niveau rotationnel choisi pour CH, $J''=7,5$, respecte la condition ci-dessus.

Les figures suivantes montrent les profils de concentrations absolues obtenus dans les deux flammes décrites précédemment avec la position de la normalisation en population absolue repérée par une flèche.

Exemple 1 : Flamme de prémélange CH₄/O₂/N₂ à 40 torr de richesse $\phi=1$

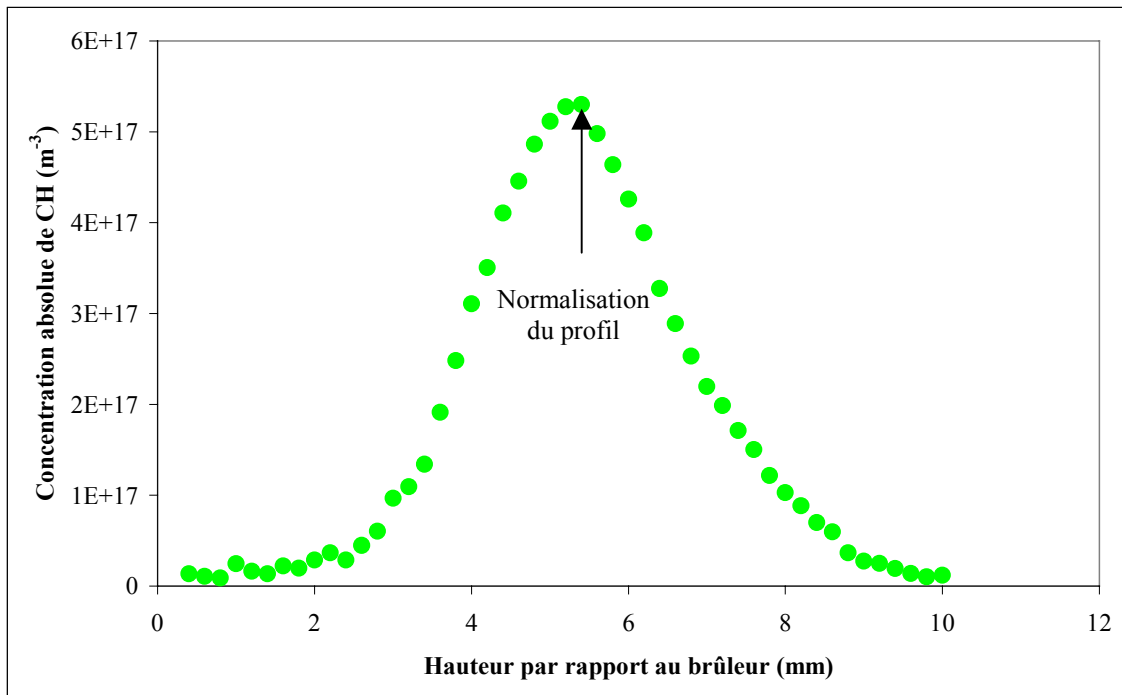


Figure IV.17 : Profil de la concentration absolue de CH

Exemple 2 : Flamme de diffusion CH₄/O₂/N₂ à pression atmosphérique

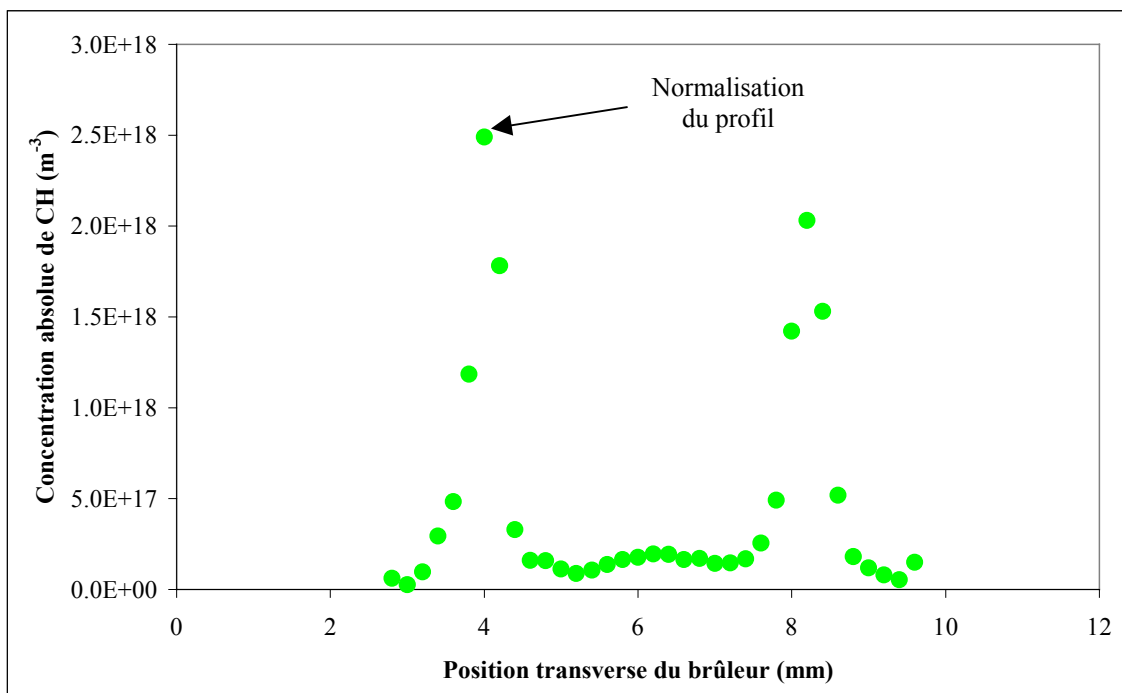


Figure IV.18 : Profil transverse de la concentration absolue de CH à 3 mm au-dessus du brûleur dans la flamme de diffusion

Le profil de concentration de CH de la figure (IV.17) indique une concentration maximale de CH dans la flamme stœchiométrique $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à 40 torr de $5,3 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ soit une fraction molaire de 2,4 ppm pour une température de 1800 K. Il existe assez peu de mesures quantitatives de ce radical dans la littérature qui permettraient une comparaison avec notre résultat.

Les premières mesures quantitatives de CH ont été réalisées par Luque et Crosley [1996] par la technique FIL/Rayleigh. Ils ont obtenu par cette technique une concentration maximale de CH de $1,4 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ (soit 9,2 ppm) dans une flamme de richesse $\phi = 1,07$ de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à 25 torr. Pour ce qui concerne les mesures réalisées par CRDS, Derzy et coll. [1999] ont mesuré une concentration de CH de l'ordre de $1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ (soit 6,2 ppm) dans une flamme stœchiométrique de CH_4/air à 30 torr tandis que Evertsen et coll. [1999] ont déterminé une concentration de $3,8 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ pour CH (soit 0,9 ppm) dans une flamme de CH_4/air à pression atmosphérique. On peut penser que ces nouvelles données relatant la concentration de CH dans diverses flammes permettront d'affiner les modèles de prédiction de la formation du prompt NO.

A notre connaissance, nous présentons (figure IV.18) les premières mesures de concentration absolue de CH réalisées dans une flamme de diffusion (Mercier et coll. [1999 b]). En terme de fraction molaire, on atteint au pic du profil une valeur d'environ 0,55 ppm pour une température de 1700 K. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de celle obtenue par modélisation dans un brûleur de diffusion cylindrique (Norton et coll. [1993]). La potentialité de la technique CRDS de fournir des valeurs quantitatives de concentration de radicaux minoritaires dans ce type de flamme (bidimensionnelle) est particulièrement attractive pour la validation de modèles à pression atmosphérique. Des extensions de la technique pour l'étude de certaines molécules à l'origine de la formation des suies sont notamment envisageables.

IV.2.4. Résolution spatiale du CRDS : Comparaison avec la Fluorescence

Induite par Laser

Afin de tester la résolution spatiale de notre dispositif CRDS, nous avons effectué une comparaison des profils obtenus par CRDS avec ceux déterminés par une méthode disposant d'une excellente résolution spatiale : la fluorescence induite par laser (FIL). Toutes les transitions sondées pour cette confrontation CRDS/FIL ont été choisies aussi proches que possible d'un point de vue spectroscopique et présentent toutes un facteur de Boltzmann peu sensible à la température afin de permettre une comparaison directe indépendamment de la connaissance précise de la température.

Ainsi, nous avons effectué cette comparaison pour les deux profils de CH dans la flamme de prémélange à basse pression et dans la flamme de diffusion. La mesure du profil de CH par FIL a été réalisée en excitant la transition $P_1(8)$ de la bande $C^2\Sigma-X^2\Pi$ (0-0) ($\lambda_{\text{laser}} = 316,7$ nm) et le signal de fluorescence a été collecté aux alentours de 430 ± 11 nm afin de se prémunir d'éventuelles interférences dues au radical OH.

Nous avons également réalisé la mesure du profil de OH par CRDS et FIL dans une flamme de prémélange $H_2/O_2/N_2$ de richesse $\phi = 0,8$ à pression atmosphérique (cf chapitre III pour les caractéristiques). Cette mesure a été effectuée en sondant les raies $S_{R_{21}}(6)$ de la bande $A^2\Sigma-X^2\Pi$ (0-0) ($\lambda_{\text{laser}} = 304$ nm) pour la mesure par CRDS et $R_1(7)$ de la bande $A^2\Sigma-X^2\Pi$ (1-0) ($\lambda_{\text{laser}} = 281$ nm) pour la mesure par FIL (collection du signal de fluorescence centré à 313 ± 11 nm). Le choix de cette bande vibrationnelle se justifie par l'absence de phénomène de trapping ainsi que par un rapport signal sur bruit satisfaisant, notamment au voisinage du poreux où la diffusion du faisceau laser est ainsi supprimée.

Les comparaisons des profils sont représentées sur les figures suivantes. Les profils FIL ont été normalisés par rapport à ceux obtenus par CRDS à l'emplacement de la flèche sur chacun des graphes.

Exemple 1 : Flamme de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à basse pression (25 et 40 torr)

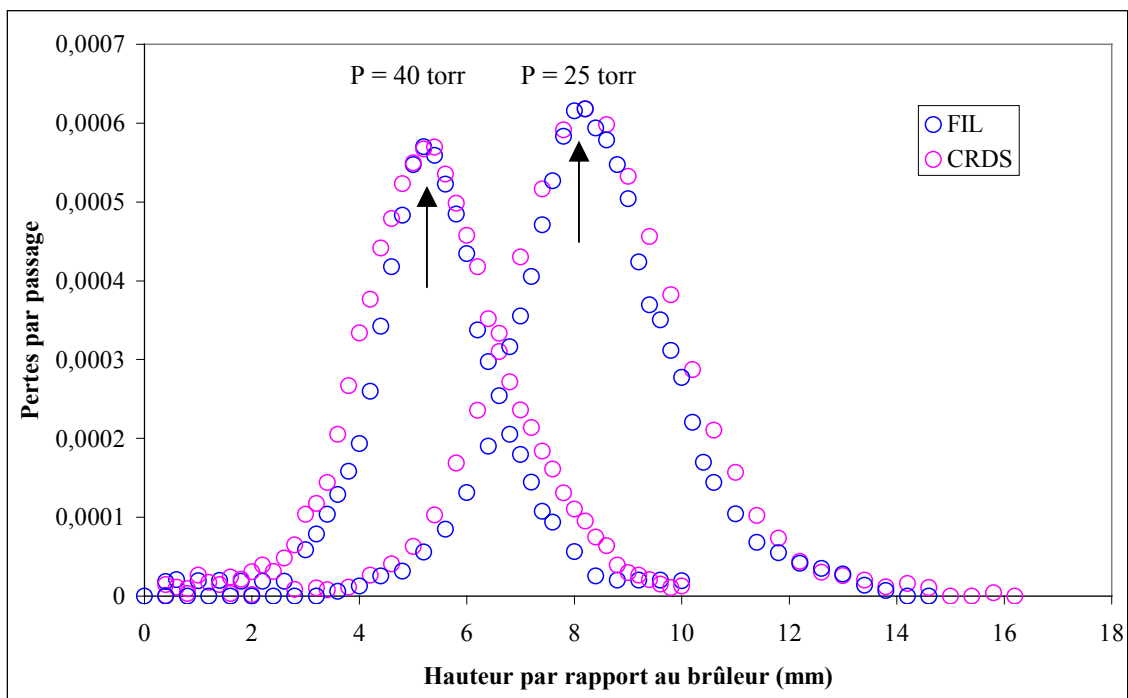


Figure IV.19 : Comparaison des profils CRDS et FIL de CH dans la flamme de prémélange à basse pression

Exemple 2 : Flamme de diffusion $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à pression atmosphérique :

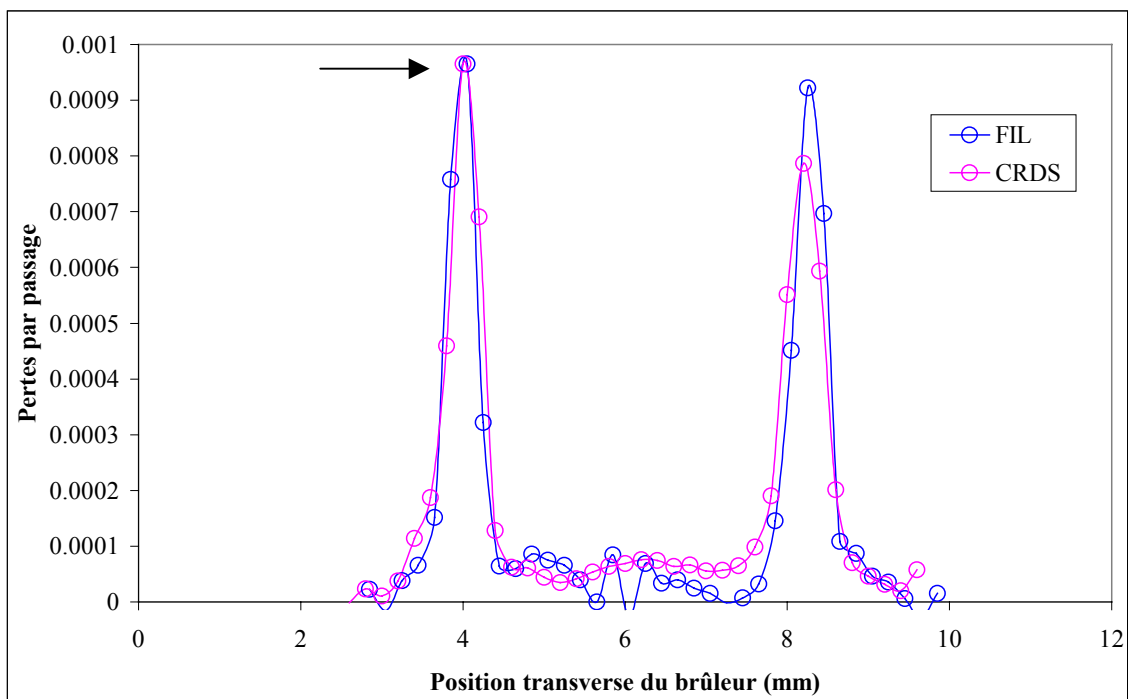


Figure IV.20 : Comparaison des profils transverse CRDS/LIF de CH dans la flamme de diffusion

Exemple 3 : Flamme de prémélange $H_2/O_2/N_2$ à pression atmosphérique :

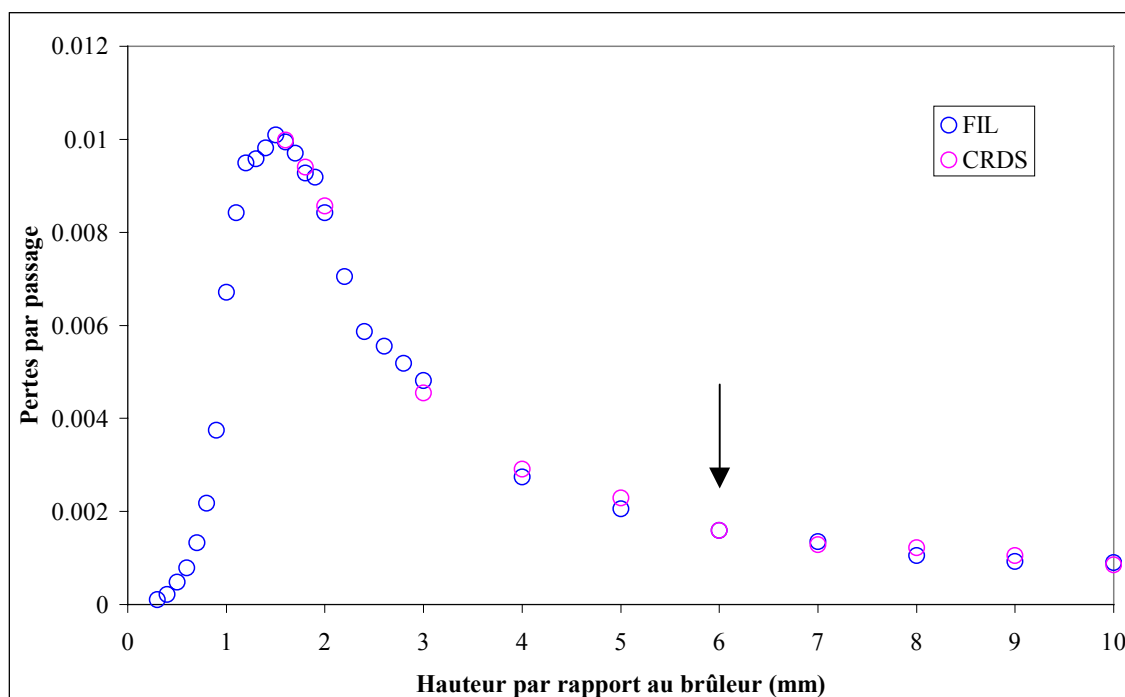


Figure IV.21 : Comparaison des profils CRDS et FIL de OH dans la flamme de prémélange à pression atmosphérique

Pour ce qui concerne la comparaison des profils CRDS/FIL dans la flamme de prémélange à basse pression et dans la flamme de diffusion, les résultats sont en excellent accord. La technique CRDS dispose donc d'une résolution spatiale tout à fait suffisante pour l'étude de ce type de flamme. On peut néanmoins remarquer que la partie droite du profil de CH dans la flamme de diffusion indique que la résolution spatiale du CRDS est affectée par des inhomogénéités pouvant apparaître le long de la flamme (30 mm ici). Ceci est lié à la difficulté d'obtenir avec ce type de flamme un caractère homogène bidimensionnel parfait.

Pour ce qui est de la flamme à pression atmosphérique, la comparaison des profils déterminés par les deux techniques est également très bonne au-delà de la zone réactionnelle de la flamme. En deçà, lorsque le laser se trouve trop proche du brûleur ($h < 1\text{mm}$), il n'est plus possible dans nos conditions d'effectuer des mesures par CRDS du fait des gradients thermiques trop importants. Ce sont donc bien ces effets thermiques, qui induisent des changements d'indice du milieu d'étude et donc des déviations d'axe du faisceau dans la cavité CRDS, qui vont limiter les potentialités de

cette technique pour l'étude de flamme et non la résolution spatiale du CRDS qui est quasiment identique à celle de la FIL et permet de décrire les fronts très raides de concentration du profil de CH. On peut néanmoins signaler, comparativement à l'étude que nous avons réalisée dans la flamme de prémélange à pression atmosphérique, que Evertsen et coll. [1999] ont effectué une étude similaire à la nôtre mettant en évidence qu'il est possible de s'affranchir plus proprement des problèmes de gradient thermique. Ainsi en optimisant de manière très pointue la résolution spatiale de leur dispositif CRDS, ils ont réussi à décrire le profil de concentration du radical CH dans une flamme de prémélange CH₄/air à pression atmosphérique, profil se situant dans la zone 0,6-1,5 mm au-dessus du poreux.

IV.3. Précision, sensibilité et dynamique de la technique CRDS

Comme l'ont montré plusieurs auteurs (Romanini et Lehmann [1993], Zalicki et Zare [1995]), la sensibilité de la méthode est définie par la plus petite perte par passage mesurable. En principe, la valeur de cette perte, due à l'espèce absorbante, est donnée par la relation : $[k(\omega).ls]_{\min} = (1-R).\Delta\tau/\tau$, où $\Delta\tau/\tau$ correspond à la précision relative de la mesure du temps de vie de l'impulsion dans la cavité. Typiquement, avec les lasers pulsés, la meilleure précision que l'on puisse atteindre sur la détermination de la valeur de $\Delta\tau/\tau$ est de l'ordre de 1-5 ‰ pour une cavité vide (Romanini et coll. [1993]). Quand la cavité est emplie d'espèces absorbantes comme celles que l'on peut trouver dans une flamme, le rapport $\Delta\tau/\tau$ est généralement moins bon du fait de la présence de pertes supplémentaires, non résonantes, dues à la flamme.

Nous avons donc évalué la sensibilité de notre dispositif CRDS dans les flammes en étudiant l'influence des paramètres liés au dispositif optique et à l'injection du faisceau dans la cavité (mode matching MM ou non mode matching NMM) ainsi que ceux liés à la flamme elle-même (présence d'un gradient thermique). Nous utiliserons les notations MM pour la configuration avec accord de modes (Mode Matching) et NMM pour la configuration sans accord de modes. La sensibilité en terme de concentration dépend évidemment de la valeur du coefficient d'absorption de la transition considérée.

Nous avons tout d'abord étudié l'influence du mode d'injection du faisceau dans la cavité. Sur la figure (IV.22) sont représentées les variations tir à tir du temps de vie de l'impulsion dans la cavité vide pour les deux types d'injection du laser. On voit bien sur cette figure que les variations sont moins importantes (réduites d'un facteur 2) dans la configuration MM. Ainsi, en moyennant la mesure du temps de décroissance sur 32 tirs, on obtient une valeur de $\Delta\tau/\tau$ de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-3}$ qui correspond à une perte par passage de 4,2 ppm dans la configuration MM. (Coefficient de réflexion des miroirs : $R = 0,997$)

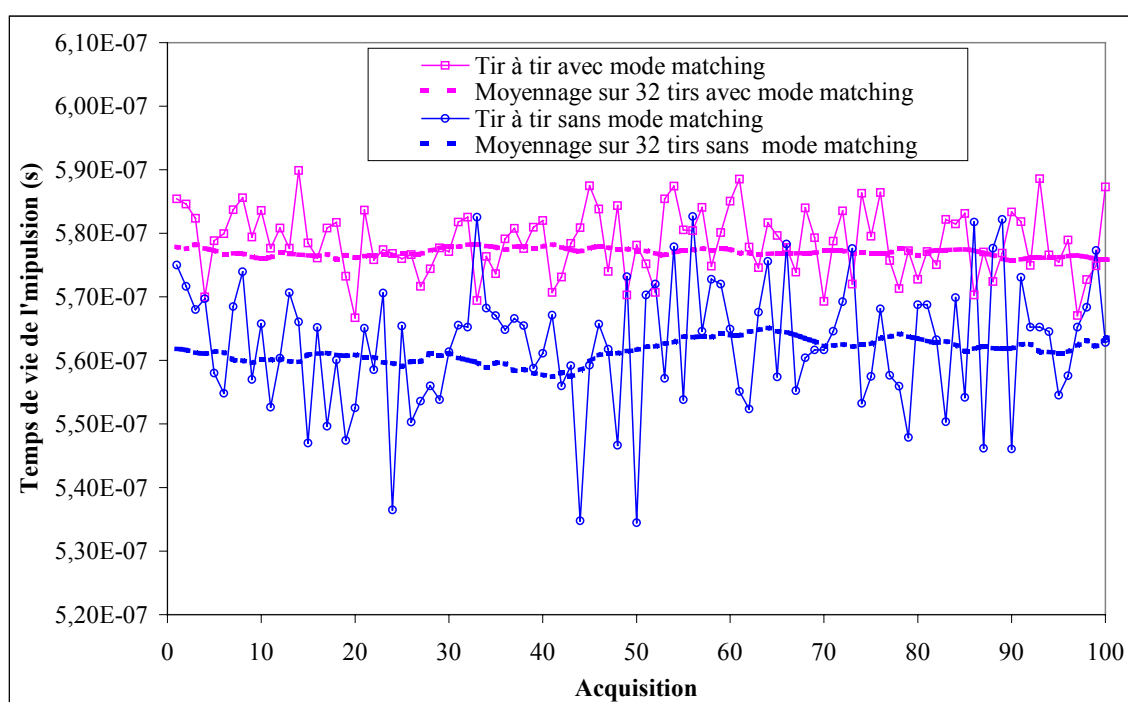


Figure IV.22 : Mesure du temps de vie de l'impulsion laser pour différentes conditions expérimentales

Cependant dans les flammes, la valeur de $\Delta\tau/\tau$ dépend également de la présence de pertes supplémentaires non résonantes que nous avons détaillées dans le point précédent. Selon la reproductibilité de leur mesure et leur valeur, ces pertes non résonantes peuvent limiter la sensibilité des mesures CRDS.

Ces pertes, qui sont de l'ordre de 600 ppm dans la flamme de diffusion et de 100 ppm dans la flamme de prémélange à basse pression, sont essentiellement dues à la présence d'un gradient thermique induisant une légère déviation de faisceau. Comme le

montre la figure (IV.23), elles sont relativement bien reproductibles. Ainsi la précision avec laquelle ces pertes vont pouvoir être déterminées est également à prendre à compte pour la détermination de la détection limite du CRDS. Nous avons estimé cette précision à 10^{-5} /passage dans la zone de réaction et à moins de $5 \cdot 10^{-5}$ /passage dans celle des gaz brûlés (valeurs similaires à celles évaluées par Scherer et coll. [1997 a]).

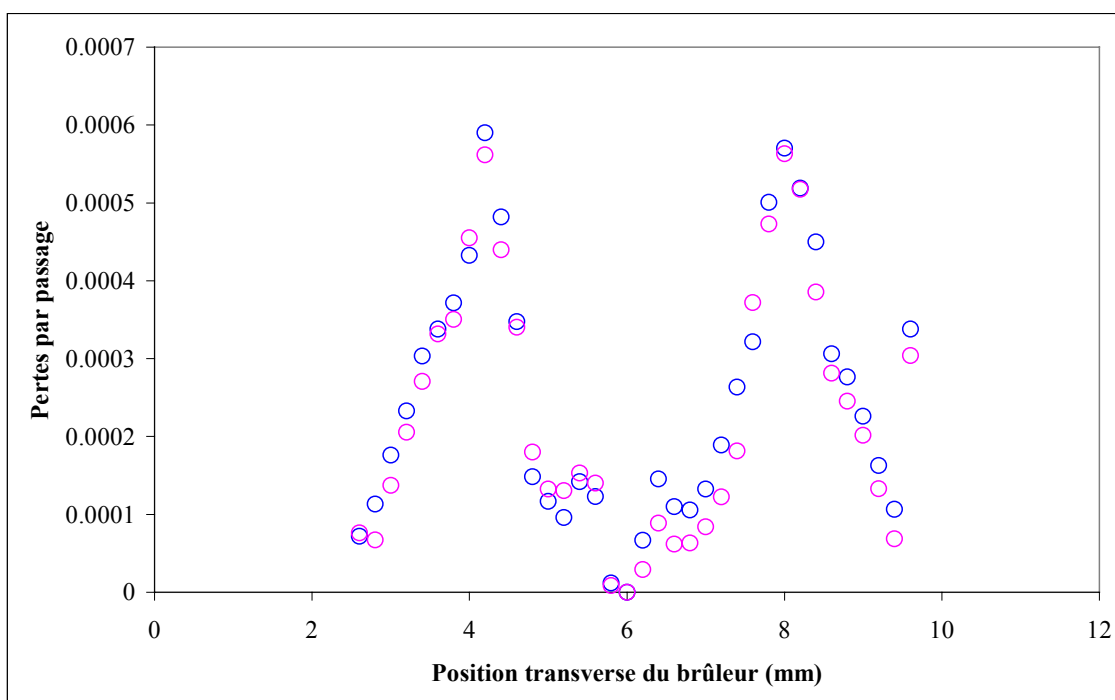


Figure IV.23 : Exemple de la bonne reproductibilité des pertes hors résonance dans la flamme de diffusion

Notons que pour la flamme de prémélange, dans la configuration NMM, ces pertes non résonantes atteignent 150 ppm dans la région du gradient thermique. Cette valeur plus élevée (par rapport à la configuration MM) est sans doute liée à la transmission incomplète des modes excités dans la configuration NMM. Par ailleurs, ces pertes altèrent également la qualité de la ligne de base des spectres induisant des imprécisions sur la détermination de l'absorptivité intégrée des raies d'absorption.

Le dernier aspect du CRDS à aborder est lié à sa dynamique de mesure. Théoriquement, dans le cas de l'utilisation d'un laser multimode, la plus grande perte par passage mesurable par CRDS est reliée au coefficient de transmission des miroirs $T = (1-R)$ de la cavité. Comme l'a montré Zalicki et coll. [1995], on peut estimer que le modèle exponentiel de la théorie CRDS est valide tant que les pertes mesurées sont

inférieures à T . Au-delà de cette valeur, on risque de voir apparaître des décroissances non-exponentielles. Ainsi, typiquement, avec des miroirs de coefficient de réflexion $R = 0,997$, la perte maximum que l'on peut mesurer, garantissant l'aspect quantitatif de la technique, est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$ par passage. Ce qui offre une dynamique de mesure des pertes par passage allant de 10^{-5} à $3 \cdot 10^{-3}$, soit 300 seulement. Or, bien que le CRDS soit une technique d'absorption destinée à l'étude d'espèces minoritaires, cette faible dynamique de mesure peut se révéler gênante pour la détermination de profils de concentration d'espèces ou de température de flamme par exemple. C'est pourquoi, nous avons élaboré un modèle, basé sur le formalisme de Zalicki et Zare [1995], permettant de travailler en condition de décroissance non-exponentielle du signal CRDS. Dans ces conditions, la dynamique de mesure CRDS peut être augmentée d'un facteur 10 par rapport à la théorie comme nous allons le montrer dans le point suivant.

IV.4. Détermination de la concentration absolue d'espèces par CRDS en dehors du domaine de validité du modèle exponentiel

IV.4.1. Description qualitative de l'apparition de décroissances multiexponentielles

La déviation du modèle exponentiel n'est pas toujours facilement visualisable à partir de l'observation des signaux comme le montre la figure (IV.24). Concrètement, un ajustement peu soigneux d'une décroissance non-exponentielle par une exponentielle approchée conduit à une surestimation du temps de vie de l'impulsion dans la cavité et donc à une sous-estimation des pertes c'est-à-dire de la concentration de l'absorbant. Dans la suite de ce chapitre, nous parlerons de saturation du signal CRDS, terminologie notamment employée par Jongma et coll. [1995]. Il ne s'agit pas bien entendu de saturation de transitions très absorbantes, phénomène mis en évidence dans quelques travaux (Lehr et Hering [1997], Labazan et coll. [2000], Romanini et coll. [1999 b]), qui est un phénomène propre à toutes les techniques d'absorption. Un exemple du phénomène de saturation du signal CRDS est présenté sur la figure suivante :

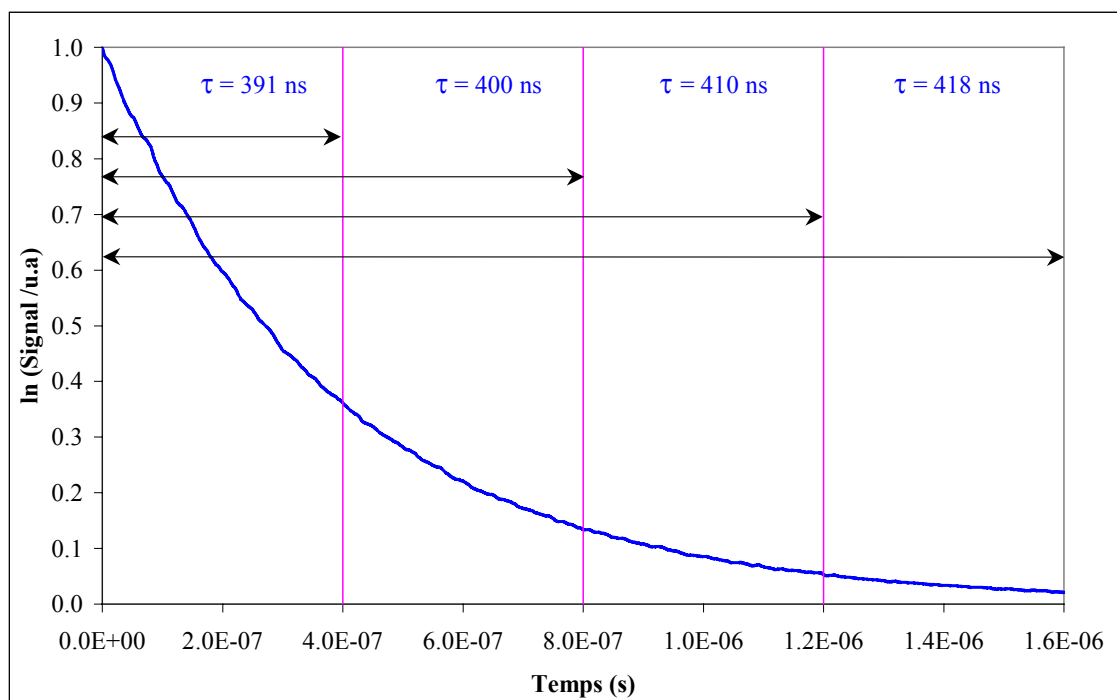


Figure IV.24 : Exemple d'un signal de décroissance temporelle CRDS légèrement saturé

Sur cette figure, caractérisant une mesure du temps de vie de l'impulsion dans la cavité τ en condition de légère saturation du signal, on peut remarquer que plus on réduit la fenêtre temporelle prise en compte pour la mesure de τ , plus cette valeur diminue. Or cette plus faible valeur de τ tend vers la valeur réelle du temps de vie de l'impulsion dans la cavité. En effet au début de l'exponentielle, on visualise en fait les premiers allers-retours de l'impulsion dans la cavité, c'est-à-dire que l'on respecte la condition de très faible absorption $2.n.k(\omega).ls \ll 1$ explicité au chapitre I, qui garantit la validité du modèle exponentiel. Ainsi en diminuant le nombre d'allers-retours pris en compte pour la mesure du temps de vie, on dispose donc d'un terme n petit qui permet donc de vérifier la condition citée ci-dessus. Cette technique de détermination du temps de vie en cas de saturation en réduisant la fenêtre temporelle de mesure de τ a été étudiée par divers auteurs (Zalicki et Zare [1995], Labazan et coll. [2000], Jongma et coll. [1995]...). Tous ces travaux mettent en évidence qu'en condition de légère saturation du signal CRDS au plus on mesure τ tôt après l'impulsion, au plus la mesure que l'on réalise va **tendre** vers la bonne valeur.

Nous avons dû avoir recours à cette technique pour la validation quantitative de notre procédure CRDS par comparaison avec l'absorption simple passage. En effet,

comme nous le verrons dans le point IV.5 de ce chapitre, nous n'avons pu trouver d'espèce dans une flamme suffisamment absorbante pour pouvoir être détectée par absorption simple passage et en même temps satisfaisant rigoureusement les conditions du modèle exponentiel pour les mesures par CRDS.

Pour en finir sur ce point, insistons sur le fait que cette technique n'est valable que pour de faibles déviations des décroissances temporelles par rapport au modèle exponentiel. Dans le cas de décroissances franchement multiexponentielles, soit pour de fortes absorptions, on ne peut plus accéder de manière directe à la valeur du coefficient d'absorption par la mesure du temps de vie. La seule solution dès lors est d'avoir recours à un traitement mathématique des décroissances temporelles multiexponentielles prenant en compte un certain nombre de paramètres expérimentaux (couplage des modes du laser et de la cavité, absorptivité, convolution de raies spectrales...) permettant de remonter à la valeur du coefficient d'absorption. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce chapitre en présentant le modèle que nous avons développé afin de remédier à ces problèmes.

Comme on le voit, il est crucial pour l'aspect quantitatif du CRDS de vérifier l'existence ou non de saturation. Pour ce faire, il est souvent judicieux d'analyser et de comparer des mesures caractérisées par des pertes par passage très différentes et donc conduisant à des degrés de saturation différents si saturation il y a. On peut alors par exemple comparer les spectres d'absorption obtenus par CRDS aux spectres théoriques correspondants (simulés grâce au logiciel LIFBASE). La linéarité des mesures peut aussi être contrôlée par comparaison des profils de concentration relative FIL/CRDS. Dans le premier cas, en cas de saturation du signal CRDS, on observe des différences d'intensité des raies les plus absorbantes (Figure (IV.25)) et dans le deuxième cas, un décalage du profil obtenu par CRDS par rapport à celui réalisé par FIL.

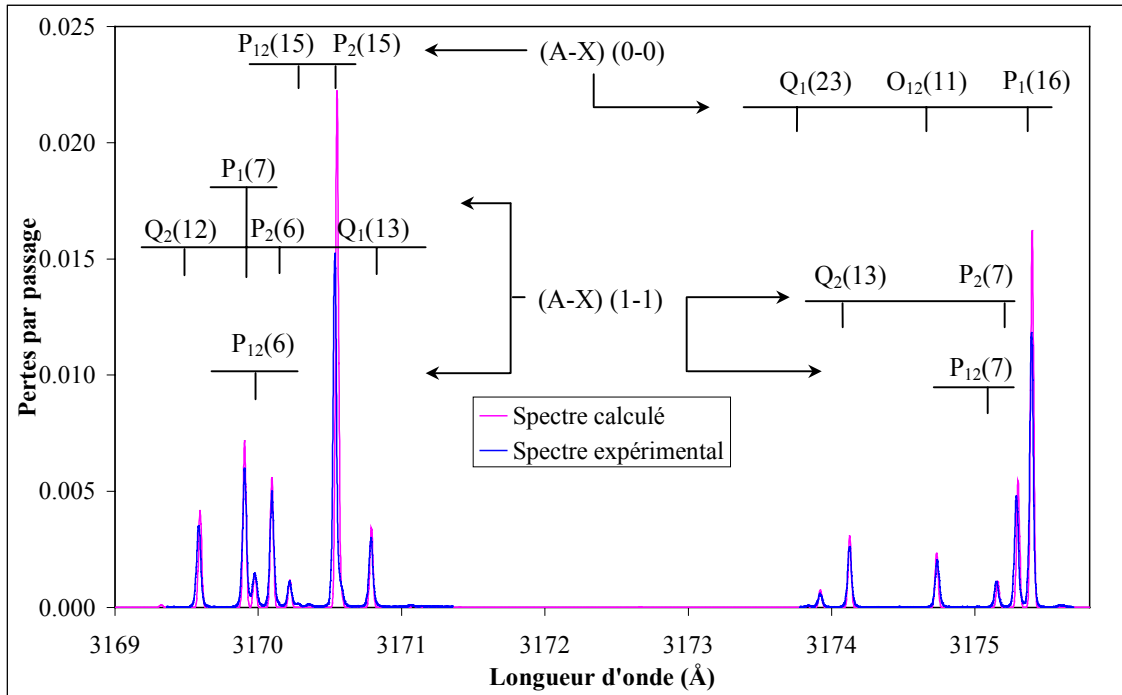


Figure IV.25 : Exemple d'un spectre CRDS de OH mettant en évidence un effet de saturation pour les raies de forte intensité

Ainsi, afin de corriger les effets de saturation du signal CRDS, nous avons mis au point un modèle, basé sur l'analyse des cavités résonantes dans le cadre de la théorie Fabry-Pérot développé par Zalicki et Zare [1995]. Les objectifs de cette étude étant :

- D'une part d'augmenter la dynamique de mesure du CRDS.
- D'autre part de démontrer qu'un modèle simple peut prendre en compte les effets de saturation, ce que conteste Hodges et coll. [1996] dans le cas d'utilisation de lasers multimodes.

IV.4.2. Principe du modèle

Considérons une impulsion laser $I(\omega)$ que l'on injecte dans une cavité optique (de longueur d) de manière à exciter sélectivement les modes TEM_{00} de cette cavité (mode matching) et une raie d'absorption dont le profil, donné par $k(\omega)$ centrée à ω_0 , recouvre plusieurs modes longitudinaux de la cavité. L'impulsion ainsi injectée oscille alors aux fréquences des modes longitudinaux $\omega_0 \pm m \cdot \Delta\omega_m$ dont les intensités sont

données par le produit de $I(\omega)$ et de la fonction de transmission de la cavité définie par Zalicki et Zare [1995] donnée par :

$$T(\omega) = (1 - R)^2 \cdot \left| \sum_r \sqrt{\exp(-r \cdot (2 \cdot (1 - R) + k(\omega) \cdot ls))} \cdot e^{i \cdot r \cdot \omega \cdot tr} \right| \quad \text{(IV-11)}$$

r correspondant au nombre de recouvrements de l'impulsion dans la cavité. Soit pour notre dispositif : $r = t_{\text{impulsion}}/tr = t_{\text{impulsion}}/2 \cdot (d/c) = 7 \cdot 10^{-9} / [2 \cdot (40/3 \cdot 10^{10})] \cong 3$

Notre modèle, développé au moyen du logiciel *Mathcad 7 pro*, calcule donc dans un premier la fonction résultante du produit de la raie laser et de la fonction de transmission de la cavité. Pour ce faire, le modèle requiert comme données d'entrée les caractéristiques spectrales du laser, que nous avons déterminées au moyen d'une procédure expérimentale, ainsi que l'ensemble des paramètres de la cavité (longueur, coefficient de réflexion de miroir...). Un exemple de cette procédure est présenté sur la figure ci-dessous :

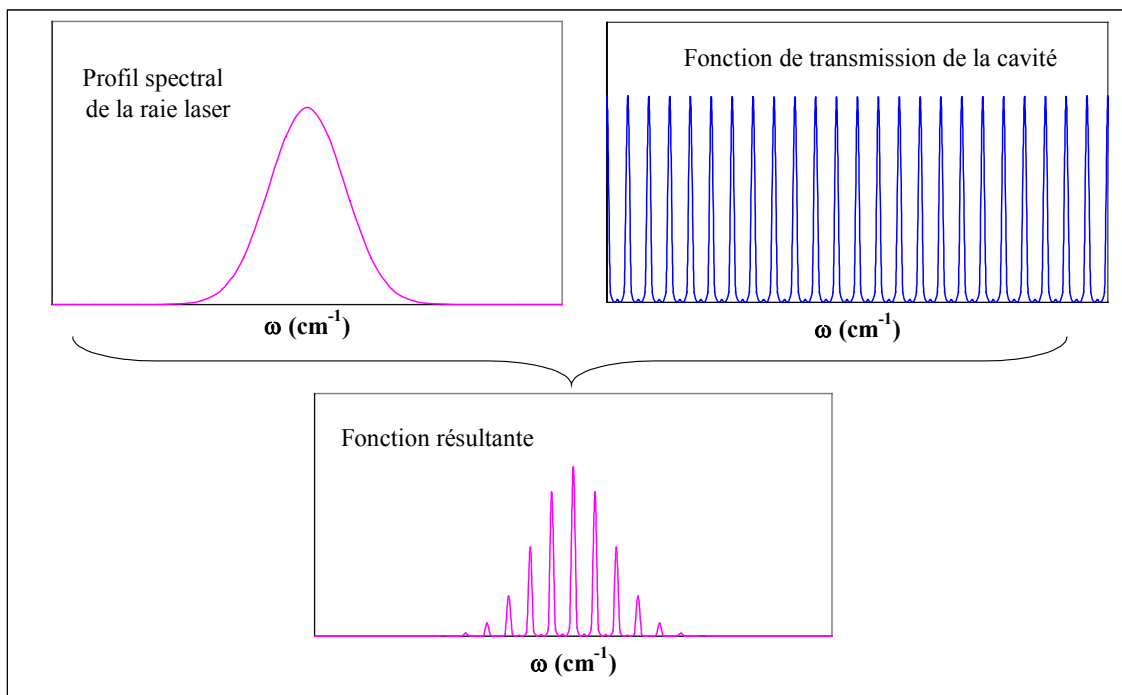


Figure IV.26 : Illustration de l'établissement de la fonction des modes transmis par la cavité et de leur intensité

Une fois cette fonction résultante déterminée, afin de pouvoir simuler un signal temporel CRDS, le modèle a besoin pour ce faire des caractéristiques de la raie d'absorption (profil spectral et intensité au pic de la raie correspondant à la valeur du coefficient d'absorption $k(\omega_0)$). Pour illustrer la suite du calcul réalisé par le modèle, nous avons représenté sur la figure (IV.27) deux cas différents :

- (a) : la raie laser est nettement plus fine que la raie de l'absorbant
- (b) : la raie laser présente une FWHM de même ordre de grandeur que celle de l'absorbant

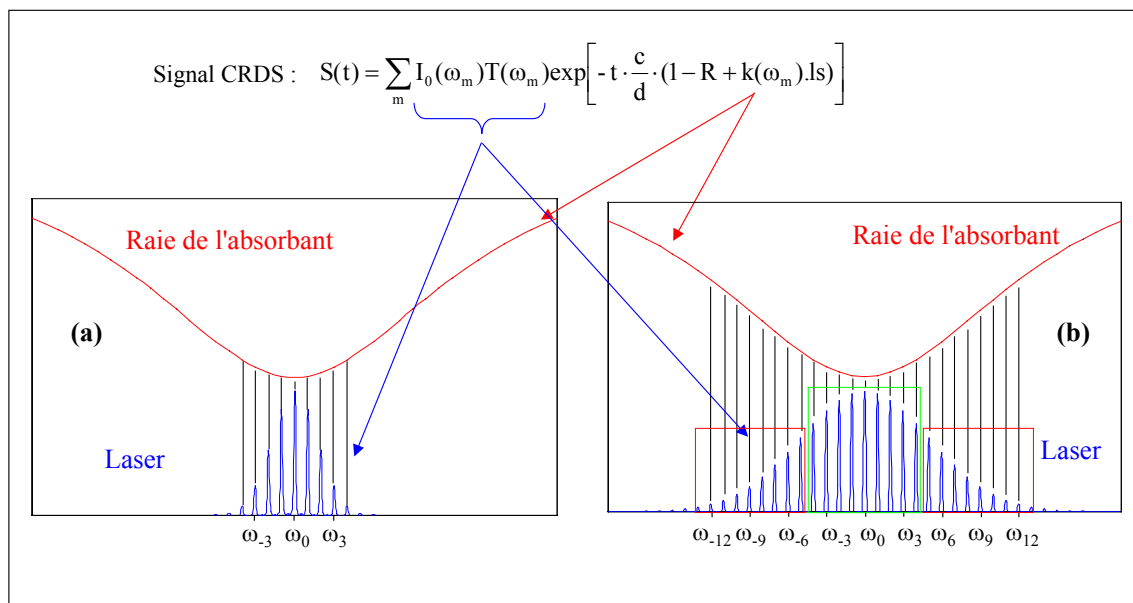


Figure IV.27 : Exemple d'illustration des fonctions nécessaires au calcul du signal temporel CRDS par le modèle pour deux profils laser de largeur spectrale différente

La décroissance temporelle de l'intensité du signal CRDS est définie par l'équation (II-16) à savoir :

$$S(t) = \sum_m I_0(\omega_m) T(\omega_m) \exp\left[-t \cdot \frac{c}{d} \cdot (1 - R + k(\omega_m) \cdot l_s)\right]$$

On voit bien sur cette figure que selon la largeur spectrale du laser par rapport à celle de l'absorbant, les modes de la cavité contenus dans l'impulsion laser (en bleu) vont ou non subir des pertes liées à l'absorbant de même intensité. Pour le cas (a) (laser fin par rapport à l'absorbant), on peut considérer que tous les modes sont affectés d'un même coefficient d'absorption égal à la valeur au pic de la raie d'absorption $k(\omega_0)$ et vont donc décroître au cours du temps avec une même vitesse. La décroissance temporelle de

l'intensité du signal observée est donc exponentielle. Dans le deuxième cas (b), on voit bien que les modes encadrés de rouge vont subir comparativement aux modes entourés de vert des pertes plus faibles. L'approximation faite dans le cas précédent (chaque mode est affecté d'un même coefficient d'absorption $k(\omega_0)$) n'est donc plus valable ici induisant l'apparition de signaux de décroissances temporelles non-exponentielles.

La décroissance de l'intensité du signal en fonction du temps est calculée par le modèle au moyen de la formule (II-16). Pour ce faire, on somme simplement sur l'ensemble des modes m le produit de l'intensité de chacun d'entre eux par le terme $\exp[-t \cdot (1-R+k(\omega_m) \cdot l_s) \cdot c/d]$ correspondant. Le modèle réalise cette opération pour différentes valeurs de t et l'on récupère ainsi l'évolution de $S(t)$ en fonction du temps. On peut visualiser cette opération sur les graphes suivants, où nous avons représenté l'évolution de la fonction $I_0(\omega_m)T(\omega_m)\exp\left[-t \cdot \frac{c}{d} \cdot (1-R+k(\omega_m) \cdot l_s)\right]$ pour quelques valeurs de t . ($t = 0$, $t = 500$ ns et $t = 900$ ns) et pour une valeur de $k(\omega) \cdot l_s$ de l'ordre de $6 \cdot 10^{-3}$ (soit 2 fois supérieure à la valeur de $(1-R)$ prise en compte pour le calcul) au pic de la raie d'absorption (le profil de la raie laser et de l'absorbant étant ici une Gaussienne)

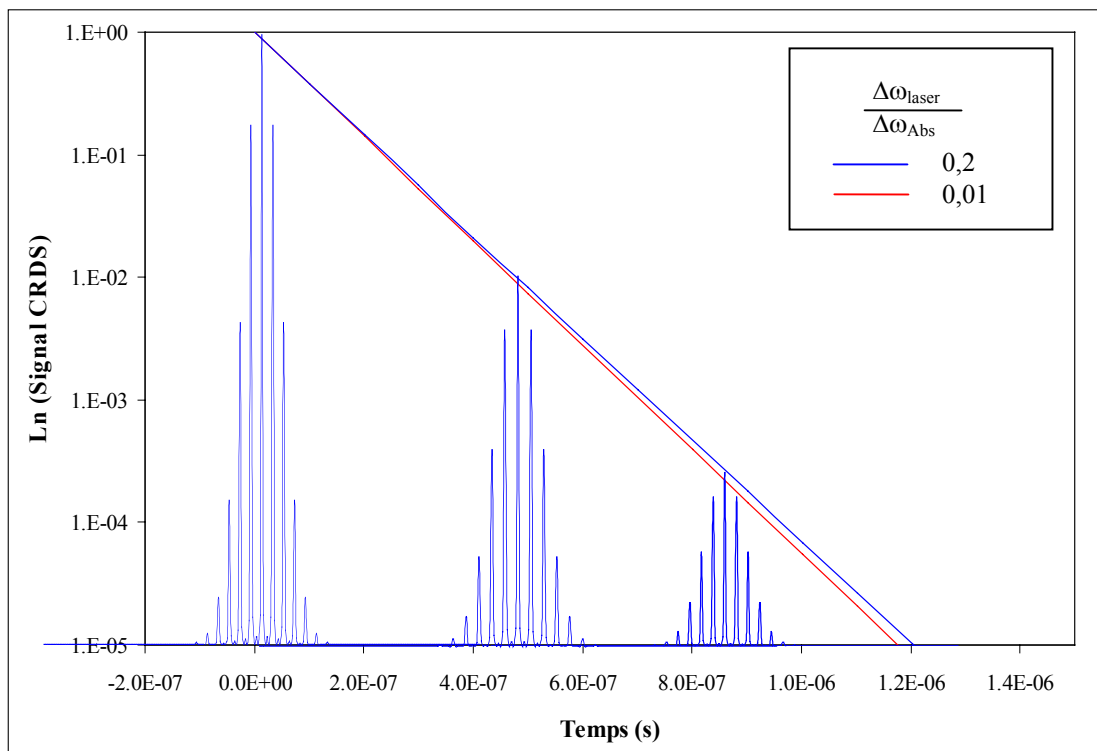


Figure IV.28 : Exemple de simulation du logarithme du signal CRDS (laser fin)

Sur la figure (IV.28), quelque peu complexe, on voit l'évolution temporelle du logarithme du signal CRDS pour deux lasers de largeur spectrale différente. La décroissance rouge correspond à la décroissance exponentielle idéale que l'on aurait obtenue en utilisant un laser parfaitement monomode alors que la décroissance bleue correspond à celle découlant de l'utilisation d'un laser gaussien cinq fois plus fin spectralement que la raie de l'absorbant. Cette deuxième décroissance (bleue) correspond à la somme des intensités des modes de la raie laser affectées de l'absorption que nous avons représentée sur cette figure pour trois temps différents (à $t = 0$ ns, à $t = 500$ ns et à $t = 900$ ns). On peut remarquer que dans cette configuration, les deux décroissances sont exponentielles, ce qui signifie que les mesures effectuées sont quantitatives pour chacun des deux lasers utilisés. Toutefois, on observe que les pentes des deux décroissances sont sensiblement différentes et ne vont donc pas mener à la détermination d'une même perte par passage. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I (Loi de Beer-Lambert), ceci signifie simplement que la valeur du coefficient d'absorption au pic de la raie d'absorption que l'on mesure est dépendante de la largeur spectrale du laser et donc, qu'à moins d'utiliser un laser parfaitement monomode, il est indispensable d'avoir recours à la notion d'absorptivité intégrée pour déterminer la valeur exacte de la concentration de l'espèce que l'on sonde en effectuant le spectre complet de la raie d'absorption. Ce qui n'est pas le cas de l'exemple suivant.

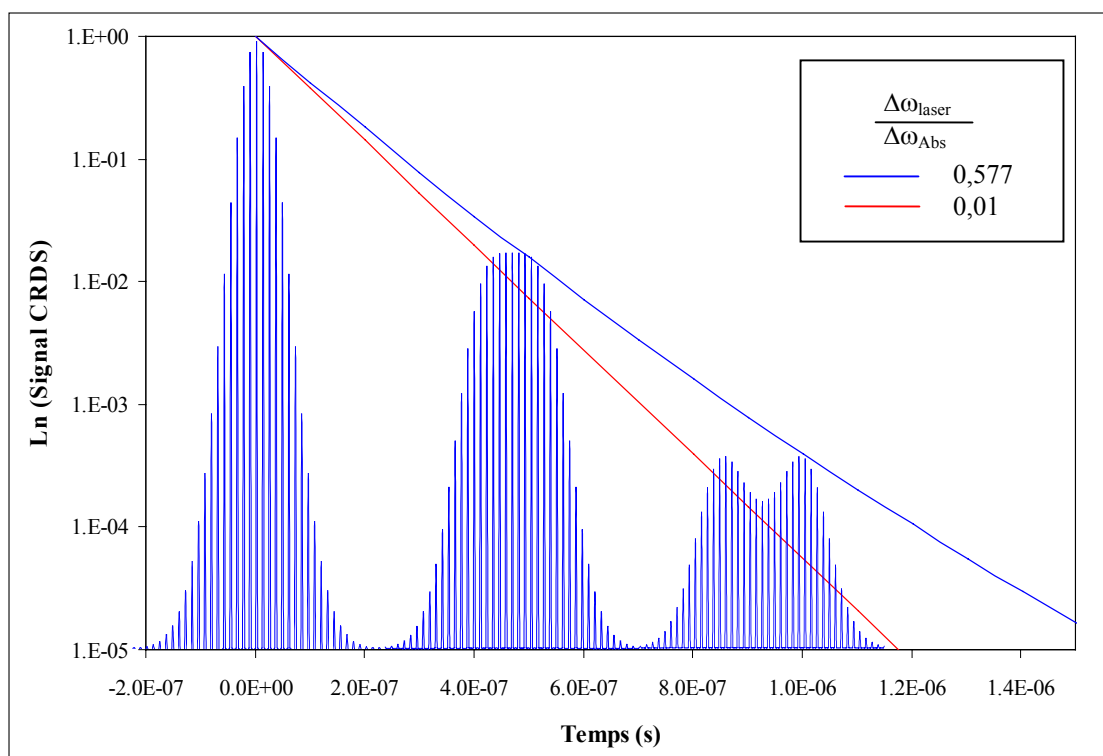


Figure IV.29 : Exemple de simulation du logarithme du signal CRDS (laser large)

Sur la figure (IV.29), nous avons représenté, pour les mêmes conditions d'absorption, l'évolution temporelle du logarithme du signal CRDS cette fois pour un laser plus large spectralement. On voit clairement que dans ce cas la décroissance temporelle du signal n'est plus exponentielle, ce qu'illustre bien l'évolution de l'intensité des modes du laser sous l'effet de l'absorption. On remarque en effet que les modes centraux subissent des pertes du fait de l'absorption plus importantes que les modes situés dans les "ailes" de la raie laser. Une des solutions pour extraire de ce signal une mesure quantitative est alors de diminuer la fenêtre temporelle de mesure du signal CRDS comme l'ont montré Zalicki et Zare [1995]. Cette technique, comme nous l'avons déjà explicitée, permet de respecter la condition de très faible absorption $2.n.k(\omega).ls \ll 1$, qui garantit la validité du modèle exponentiel et donc l'aspect quantitatif de la mesure. Une autre solution est d'utiliser le modèle que nous avons développé permettant à partir de l'ajustement de la décroissance expérimentale d'un signal CRDS multiexponentiel de remonter à la valeur réelle de la perte par passage et donc au coefficient d'absorption de l'espèce absorbante.

Notons avant d'aborder ce point que le calcul de ce modèle peut également servir à mettre en évidence l'influence de différents paramètres sur la décroissance du signal CRDS. Pour cela, considérons un profil de raie spectrale lorentzien de largeur à mi-hauteur (FWHM) $\Delta\omega_l$ pour le laser et un profil de raie gaussien de FWHM $\Delta\omega_{Abs}$ pour l'absorbant. Différentes valeurs de $k(\omega)$, R et $\Delta\omega_l/\Delta\omega_{Abs}$ ont été testées. Les logarithmes des signaux CRDS calculés ont été représentés afin de mettre plus aisément en évidence toute déviation du modèle exponentiel du signal (marqué par un comportement non-linéaire sur une échelle logarithmique).

La figure [IV.30 (a) et (b)] met bien évidence le domaine limité de validité du modèle exponentiel pour des valeurs élevées de $\Delta\omega_l/\Delta\omega_{Abs}$ et des miroirs de haute réflectivité. Nous avons vu que les déviations des décroissances exponentielles proviennent des différentes vitesses de décroissance des modes de la cavité sur toute la raie d'absorption lors de l'utilisation de lasers de largeur spectrale non négligeable devant celle de la raie de l'absorbant. Dans ce cas, la détermination sans correction préalable de concentrations à partir de ces signaux conduit forcément à la sous estimation de celles-ci.

La figure [IV.30 (a)] est une illustration de la condition $2.n.k(\omega).ls \ll 1$ garantissant l'aspect quantitatif du CRDS. On voit bien sur cette figure que l'apparition de signaux temporels non-exponentiels est liée à la valeur du coefficient d'absorption $k(\omega)$ qui quand elle devient trop importante ne permet plus de vérifier la condition $2.n.k(\omega).ls \ll 1$. Quant à la figure [IV.30 (b)], elle illustre le même phénomène mais cette fois pour une cavité CRDS disposant de miroirs de meilleure réflectivité. Dans ce cas, la limite maximale du domaine de validité du CRDS ($k(\omega).ls < (1-R)$) est plus rapidement dépassée, ce qui donne lieu à des signaux temporels multiexponentiels plus prononcés.

Sur la figure [(IV.30 (c))], la décroissance linéaire obtenue pour $\Delta\omega_l/\Delta\omega_{Abs} = 0,05$ correspond au cas idéal que l'on aurait mesuré pour un profil de raie de l'absorbant purement Doppler non élargi par le laser. Ce cas correspond en fait à l'utilisation d'un laser monomode très fin spectralement par rapport à la raie d'absorption : on suit alors la décroissance exponentielle d'un seul mode de la cavité centré à la fréquence ω_0 . Dans la suite de ce développement, le coefficient idéal d'absorption au pic de la raie Doppler (ω_0) sera appelé $k_{idéal}(\omega_0)$ et les pertes par passage idéales $k_{idéal}(\omega_0).ls$.

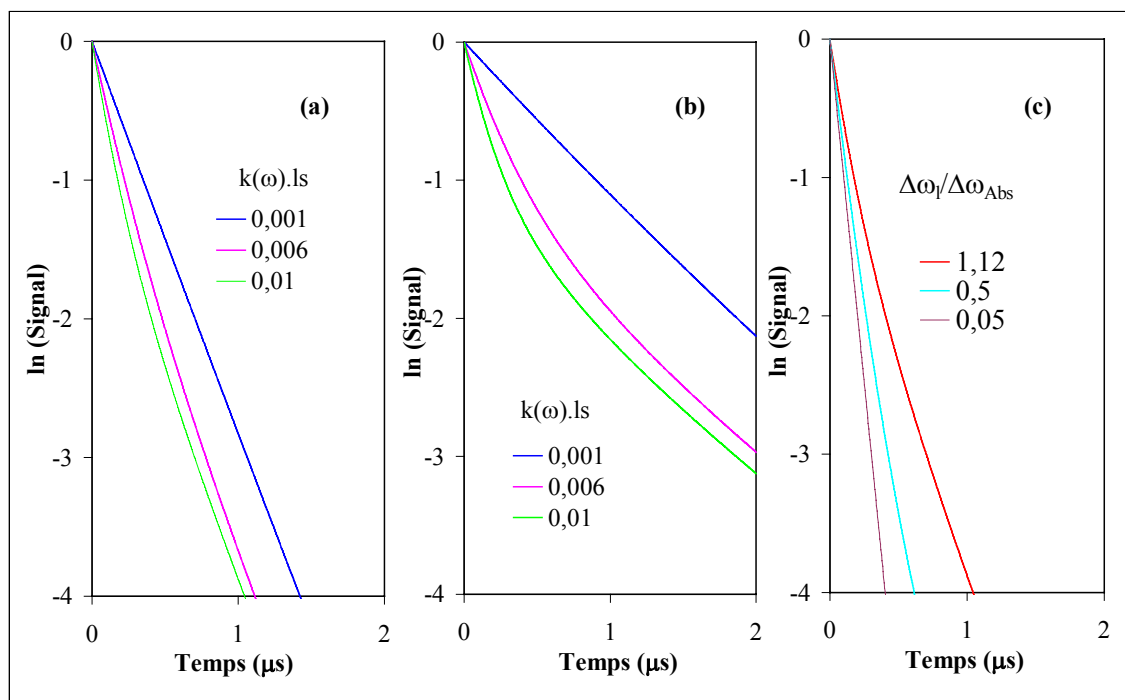


Figure IV.30 : Exemple de simulation de signaux CRDS pour différentes conditions expérimentales
 (a) : $R = 0,9967$, $\Delta\omega_l/\Delta\omega_{Abs} = 1,12$; (b) : $R = 0,999$, $\Delta\omega_l/\Delta\omega_{Abs} = 1,12$; (c) : $R = 0,9967$, $k(\omega).ls = 0,01$

Revenons-en maintenant au calcul de la correction des décroissances expérimentales CRDS en cas de saturation. Les paramètres d'entrée de la procédure d'ajustement de ces décroissances expérimentales sont :

- Les caractéristiques de la forme de raie du laser (type, FWHM,...) qui ont été déterminées dans une procédure indépendante à partir de la déconvolution de spectre CRDS. Typiquement, on peut assimiler la raie laser à une Lorentzienne de largeur $0,225 \text{ cm}^{-1}$. Cette largeur est susceptible de varier en fonction du réglage du laser à colorant et du type de colorant utilisé.
- Les caractéristiques de la forme de raie de l'absorbant (type, FWHM,...)

Le paramètre ajustable de cette procédure est la valeur de $k_{\text{idéal}}(\omega_0)$.ls. Le modèle, une fois le calcul terminé, retourne la meilleure valeur de $k_{\text{idéal}}(\omega_0)$.ls, c'est-à-dire celle qui minimise le plus la différence entre la décroissance temporelle du signal expérimental et celle calculée. De cette valeur de $k_{\text{idéal}}(\omega_0)$.ls, on peut alors en déduire la population absolue calculée selon l'équation : $k_{\text{idéal}}(\omega_0) = N_{J''}\sigma_{J''J'}$ où $\sigma_{J''J'}$ correspond à la section efficace d'absorption de l'espèce absorbante. Toutes les données spectroscopiques que nous avons utilisées sont issues du logiciel *LIFBASE* [1998]. Notons que le modèle retourne également la décroissance temporelle idéale que l'on aurait obtenu pour une raie purement Doppler excitée par un laser infiniment fin et bien sûr celle théorique calculée pour les caractéristiques lasers définies en paramètre d'entrée et pour la valeur de $k_{\text{idéal}}(\omega_0)$.

IV.4.3. Validation du modèle

La procédure de validation de notre modèle est basée sur la comparaison des concentrations obtenues par des mesures CRDS corrigées en présence ou non de saturation. Pour ce faire, nous avons sondé deux transitions spectrales issues du même niveau rotationnel mais possédant des sections efficaces d'absorption différentes. On peut alors directement comparer les valeurs des populations rotationnelles déduites, qui doivent donc être les mêmes, sans avoir besoin de connaître la température de la flamme.

Ce test a ainsi été effectué en mesurant la population absolue du niveau rotationnel $J'' = 13,5$ du radical OH dans une flamme prémélangée CH₄/air à 40 torr de richesse 1,2. Les mesures ont été réalisées sur la raie ${}^S R_{21}(13)$ (décroissance exponentielle) et sur la raie $R_1(13)$ (décroissance multiexponentielle) de la bande A-X (0-0). Ce niveau rotationnel faiblement peuplé a été choisi afin de s'assurer que la mesure sur la raie ${}^S R_{21}(13)$ ne soit pas saturée. Les mesures ont été effectuées dans la configuration mode matching. Les coefficients de réflexion des miroirs ont été déterminés à partir du temps de vie de la cavité vide à 302,3 nm (${}^S R_{21}(13)$, $\tau = 293$ ns, $R = 0,99545$) et à 306,7 nm ($R_1(13)$, $\tau = 332.5$ ns, $R = 0,996$).

IV.4.3.1. Détermination de la concentration absolue

La décroissance du signal CRDS obtenu au pic de la raie ${}^S R_{21}(13)$ est parfaitement exponentielle sur plusieurs τ comme le montre la figure (IV.31) où celle-ci a été représentée sur une échelle logarithmique. La population absolue peut alors être déterminée de deux manières :

- 1) De la mesure de l'absorptivité intégrée déduite de l'aire de la raie d'absorption obtenue en balayant cette raie en longueur d'onde
- 2) En déterminant le coefficient d'absorption idéal $k_{\text{idéal}}(\omega_0)$ au pic de la raie en utilisant le modèle.

La largeur à mi-hauteur d'une raie Doppler de OH est de $0,244 \text{ cm}^{-1}$ pour une température d'environ 1800 K à 40 torr. Sur la figure (IV.31) sont représentées la décroissance temporelle expérimentale du signal CRDS, la décroissance temporelle calculée par notre modèle et celle idéale obtenue pour la valeur de $k_{\text{idéal}}(\omega_0)$. Pour cette valeur de $k_{\text{idéal}}$ on obtient un accord parfait de la décroissance exponentielle calculée par le modèle et celle mesurée expérimentalement. De cette valeur, on peut alors en déduire la population rotationnelle $N_{J''}$.

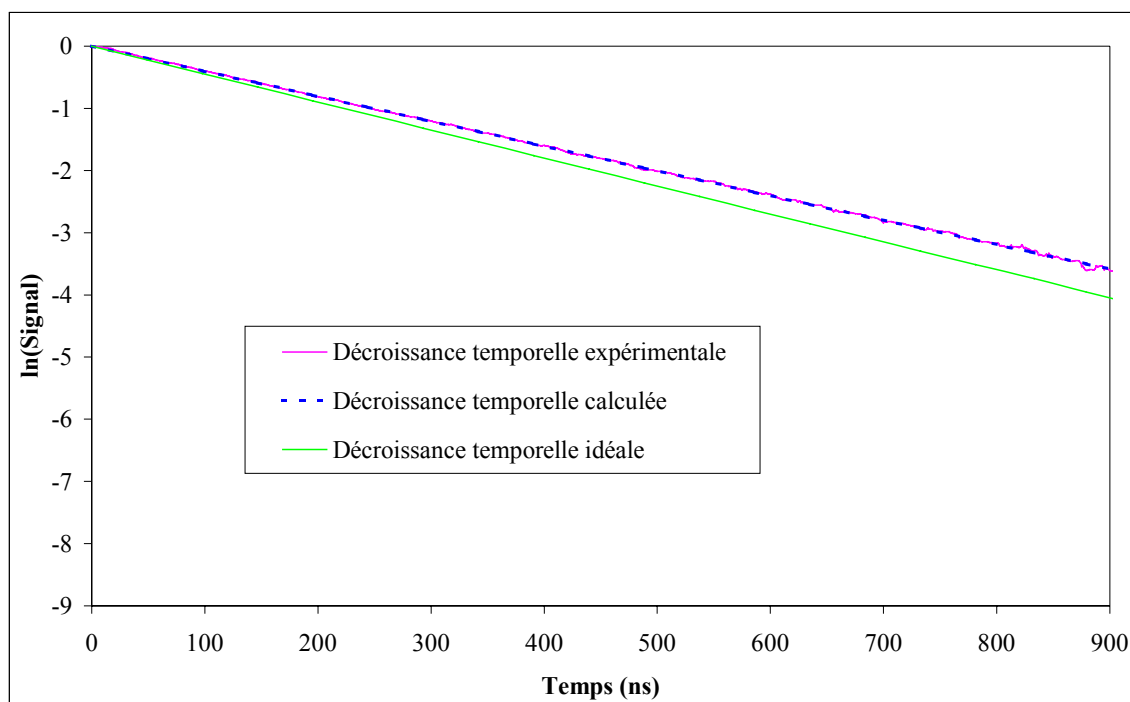


Figure IV.31 : Calcul de la décroissance temporelle du signal CRDS en condition d'absorption pour la transition ${}^S R_{21}(13)$ à 10,5 mm par rapport au brûleur

La population absolue a été déterminée dans les gaz brûlés à 10,5 mm par rapport au brûleur. Les deux méthodes (absorptivité intégrée et calcul) permettent de déterminer des populations rotationnelles en excellent accord qui sont respectivement $8,1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ et $8,3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$. En utilisant une température de 1800 K, on peut déduire une population totale du radical OH de $1,2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$, soit 8% inférieure à la valeur obtenue par absorption sur la raie $Q_1(6)$ relatée dans un travail précédent et dans des conditions de flamme similaires (Gasnot et coll. [1999]).

IV.4.3.2. Test du modèle en condition de saturation

Afin de valider le modèle en condition de saturation du signal CRDS (Mercier et coll. [2000]), nous avons effectué exactement la même manipulation, dans la même flamme, mais cette fois au pic de la raie $R_1(13)$. Dans ce cas, comme le montre la figure (IV.32), la décroissance du signal CRDS est clairement multiexponentielle. Nous avons alors injecté dans notre modèle la valeur de $k_{\text{idéal}}(\omega_0)$ déterminée sur la raie ${}^S R_{21}(13)$ comme donnée d'entrée et calculé la décroissance temporelle théorique pour les caractéristiques du laser définies en paramètres d'entrée. On voit dès lors que la

décroissance temporelle expérimentale du signal et celle calculée sont en excellent accord sur un temps d'observation du signal relativement long (600 ns) correspondant à une variation de l'intensité transmise de 50. Avec une source laser infiniment fine (idéale), une telle atténuation aurait pris 60 ns (cf. figure (IV.32))

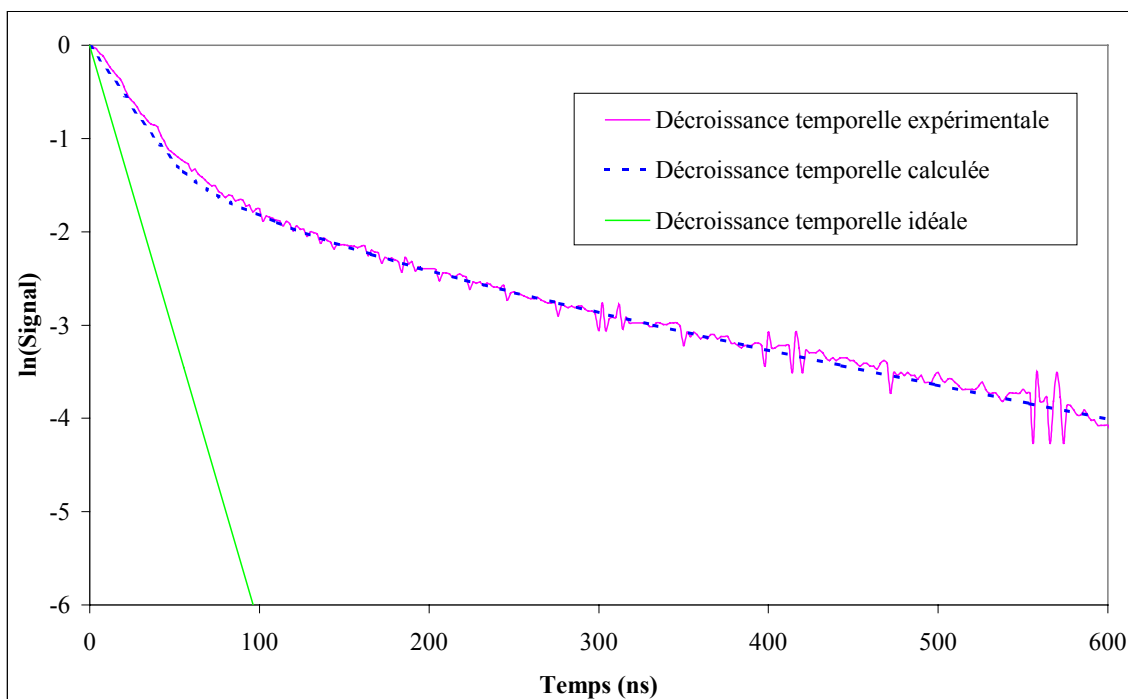


Figure IV.32 : Calcul de la décroissance temporelle du signal CRDS en condition d'absorption pour la transition $R_1(13)$ à 10,5 mm par rapport au brûleur

IV.4.4. Exemple d'utilisation

De ce modèle, on peut alors déduire une fonction empirique de correction des pertes de la cavité en condition de saturation. L'idée consiste à déterminer la valeur des pertes mesurées pour différentes valeurs d'absorption dans une certaine fenêtre temporelle (pertes apparentes) en fonction des pertes idéales déduite du modèle pour une raie purement Doppler et l'utilisation d'un laser infiniment fin. La fenêtre temporelle de mesure des pertes apparentes doit être suffisamment étroite pour permettre la mesure d'une décroissance temporelle qui puisse être approximée par une exponentielle.

Nous avons donc choisi une fenêtre temporelle correspondant au temps nécessaire pour que l'intensité du signal diminue de 90% à 40% de sa valeur initiale.

Dans ces conditions, la décroissance du signal peut effectivement être approximée par une exponentielle conduisant à une valeur artificielle des pertes de la cavité (pertes apparentes). Cette fonction est représentée sur la figure (IV.33). On peut remarquer que celle-ci est linéaire pour de faibles absorptions (perte/passage $< 2,5 \cdot 10^{-3}$) et que la pente de cette droite n'est pas égale à 1 à cause des effets de largeur de raie du laser (les pertes réelles reportées sont celles correspondant à l'utilisation d'un laser infiniment fin). Cette fonction permet d'accroître d'un facteur 10 la dynamique du CRDS.

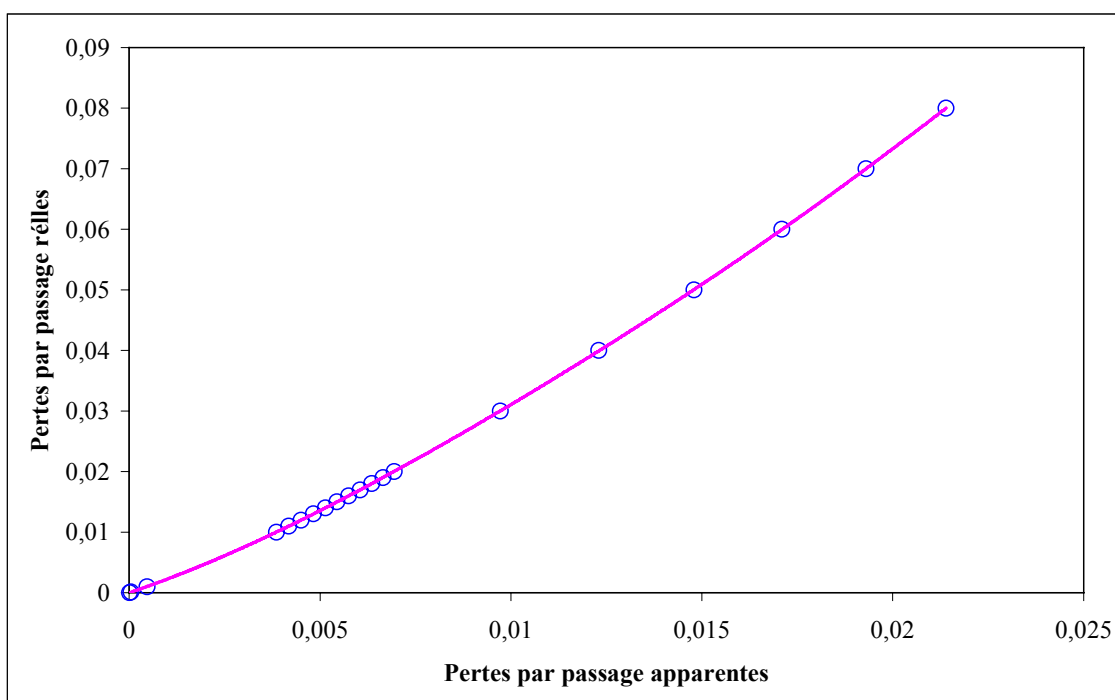


Figure IV.33 : Fonction empirique faisant correspondre les pertes par passage apparentes mesurées expérimentalement et les pertes réelles correspondantes

Cette fonction de correction est particulièrement utile pour corriger des spectres d'absorption CRDS comportant des raies d'intensité très différentes. C'est le cas notamment des spectres destinés à la mesure de température de flamme. Un exemple de correction de spectre est représenté sur la figure (IV.34). Le spectre brut (figure IV.34 (a)) représenté en bleu a été acquis dans les mêmes conditions temporelles que celles utilisées pour calculer la fonction de correction (soit le temps nécessaire à la diminution de l'intensité du signal de 90% à 40%). Les pertes apparentes sont "saturées" dans le cas des raies intenses comme le montre la comparaison avec le spectre théorique (en rouge) obtenu par *LIFBASE* pour une température de 1800 K. Le spectre expérimental, dont les intensités des raies ont été corrigées à l'aide de la fonction de la

figure (IV.33), puis recalculé en injectant un profil Doppler est représenté sur la figure (IV.34 (b)). Les pertes de ce spectre sont cette fois les pertes par passage réelles correspondant à des raies purement Doppler. Le spectre corrigé a été comparé au spectre théorique (rouge) calculé par *LIFBASE*. Les températures vibrationnelles obtenues sur $v''=0$ et $v''=1$ convergent vers une température spatialement intégrée de 1800 K.

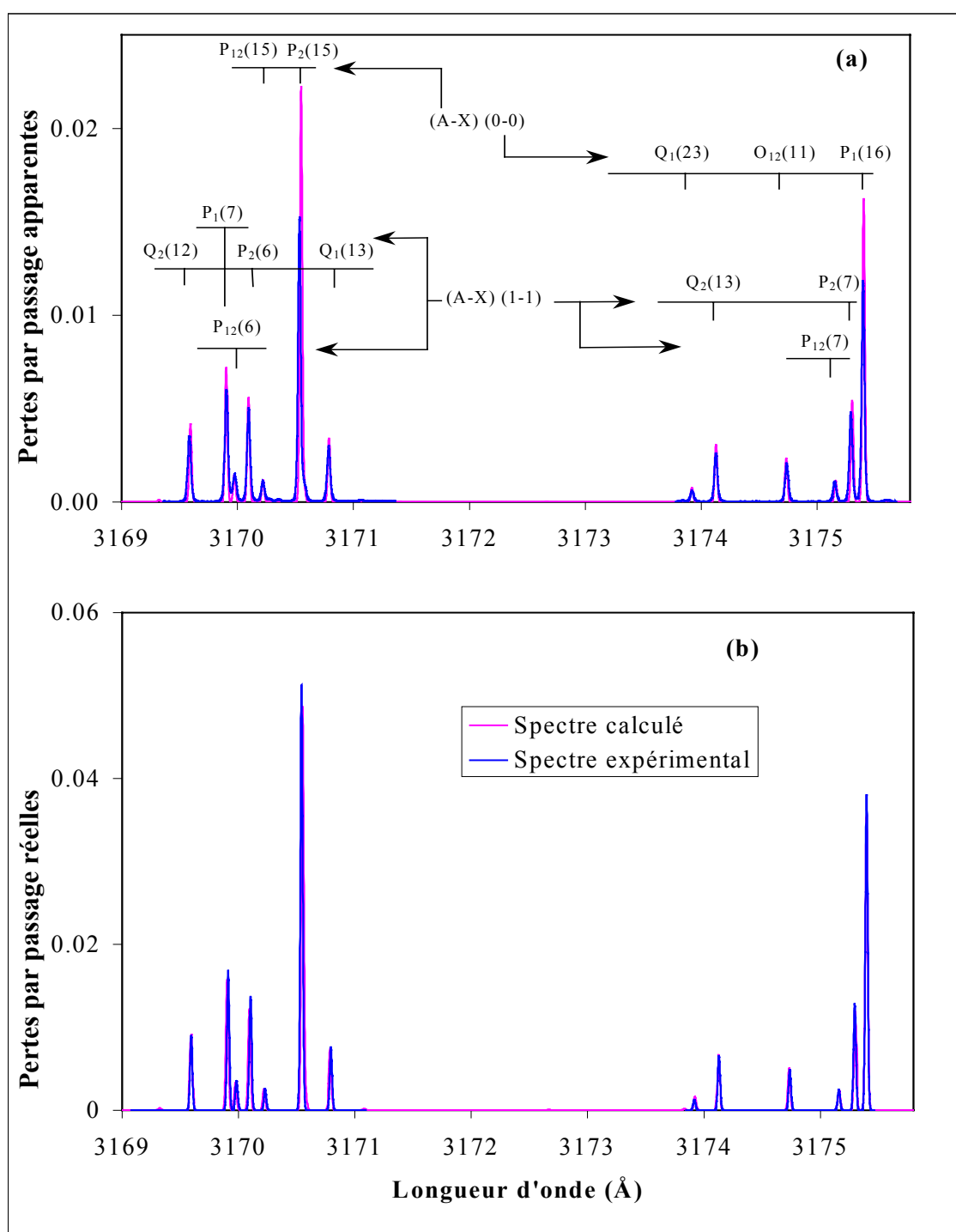


Figure IV.34 : Correction du spectre de OH obtenu dans une flamme de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à 40 torr [(a) Spectre expérimental brut (b) Spectre expérimental corrigé]

IV.4.5. Conclusion

Le modèle a été testé dans différentes régions de la flamme, c'est-à-dire pour différentes concentrations de OH. L'accord entre les décroissances temporelles expérimentales et simulées est très bon en condition de décroissances exponentielles ou multiexponentielles. Il permet d'augmenter la dynamique des mesures CRDS d'un facteur 10 environ. Ainsi le modèle, simplement basé sur la théorie Fabry-Pérot, est utilisable pour une large gamme d'absorbances et ne nécessite pas la connaissance détaillée des différents modes spectraux du profil de raie multimode du laser. Le modèle a été en effet mis au point en ne considérant que l'enveloppe de la raie spectrale du laser pouvant être assimilée à une Gaussienne ou une Lorentzienne. Ce modèle a été validé expérimentalement en utilisant un dispositif CRDS en configuration mode machining (MM), c'est-à-dire permettant de filtrer spatialement l'impulsion laser avant de l'injecter dans la cavité.

Des tests ont par ailleurs été réalisés en configuration NMM en prenant en compte la largeur de raie du laser déterminée par FIL. Les ajustements des décroissances exponentielles ont également donné d'excellents résultats. Cette dernière remarque semble indiquer que l'aspect quantitatif du CRDS n'est pas affecté par d'éventuels mauvais accords de modes du laser et de la cavité, ni par les nombreux modes excités par le laser, tout du moins pour cette largeur de raie et les absorbances que nous avons testées.

Ainsi, au regard de ces différents éléments, nous insistons sur l'importance de toujours tester le caractère exponentiel de la décroissance du signal CRDS avant de se lancer dans une mesure de concentration ou de température. La mauvaise prise en compte de ce paramètre, comme nous l'avons vu, peut en effet mener à de grossières erreurs.

IV.5. Comparaison avec l'absorption laser simple passage : **Validation quantitative du dispositif CRDS**

IV.5.1. Choix des raies pour la comparaison des techniques

Afin de valider d'un point de vue quantitatif la procédure de mesure par CRDS, nous avons réalisé par absorption laser (cf. Chapitre I) des mesures de concentration du radical OH dans les mêmes conditions de flamme. Le choix de cette technique de comparaison s'impose naturellement du fait que :

- L'absorption est une technique permettant également la détermination directe de concentrations d'espèces dans des flammes.
- Elle est suffisamment sensible pour mesurer OH dans nos conditions de flammes.
- C'est une méthode de mesure intégrée comme le CRDS.
- C'est une technique maîtrisée au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion.

La comparaison entre le CRDS et l'absorption laser est effectuée en un point de la flamme et pour une valeur de la population rotationnelle N_J'' garantissant :

- Une absorption suffisante par simple passage permettant une mesure correcte de A_I .
- Une absorption qui ne soit pas trop intense afin de vérifier les conditions nécessaires pour l'obtention de décroissances temporelles CRDS exponentielle.

La condition d'un absorbant suffisamment abondant imposée par l'absorption simple passage nous a ainsi amené à réaliser des mesures par CRDS à la limite du seuil d'apparition de décroissances non-exponentielles. Ceci nous a donc obligé à réduire la fenêtre temporelle de mesure du temps de vie de l'impulsion dans la cavité afin de tendre le plus possible vers la valeur vraie du coefficient d'absorption selon la procédure que nous avons décrite dans le point IV.1 de ce chapitre. Pour ce faire nous avons effectué les mesures de temps de vie de l'impulsion dans la cavité en prenant une fenêtre

temporelle correspondant au temps nécessaire pour que l'intensité du signal diminue de 90% à 40% de sa valeur initiale.

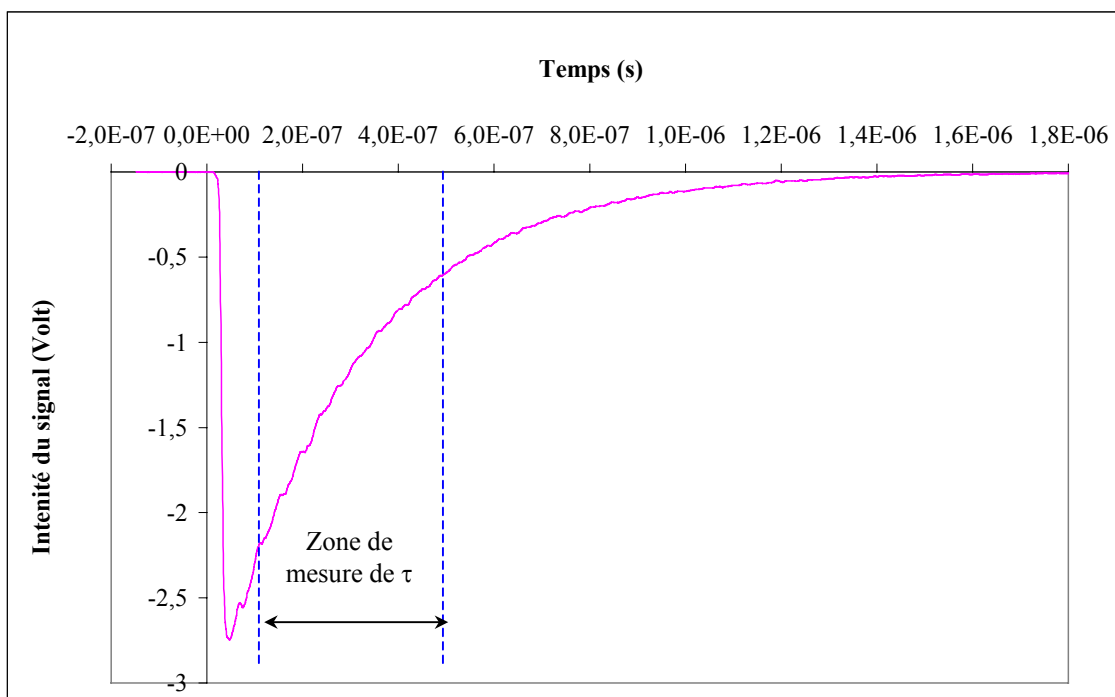


Figure IV.35 : Exemple d'un signal CRDS en condition de flamme ainsi que les bornes temporelles utilisées pour la mesure du temps de vie de l'impulsion

Le choix des raies utilisées pour la comparaison des techniques s'est porté sur les transitions $Q_1(6)$ pour l'absorption et $S_{R_{21}}(6)$ pour le CRDS. En sondant le même niveau rotationnel, on s'affranchit des sources d'erreurs supplémentaires liées à la détermination de la température et du facteur de Boltzmann. La comparaison a été effectuée dans une flamme de prémélange $H_2/O_2/N_2$ à pression atmosphérique à 2 mm au-dessus du brûleur (caractéristiques répertoriées dans le tableau III-1, Chapitre III). La nature de la flamme ainsi que la hauteur choisies pour les mesures ont été sélectionnées afin d'obtenir le meilleur compromis entre les deux conditions listées précédemment (absorption simple passage suffisante et perte CRDS à la limite de la saturation). Il aurait été préférable de valider la technique dans la zone des gaz brûlés de la flamme afin d'éviter l'influence de la position spatiale du volume de mesure sur la détermination de $N_{J''}$ par les deux méthodes. Mais dans cette zone la quantité de OH était trop faible pour garantir une mesure précise par absorption.

IV.5.2. Résultats des mesures obtenues par CRDS

Nous avons rassemblé l'ensemble des spectres de la raie ${}^S R_{21}(6)$ obtenus par CRDS sur une échelle spectrale arbitraire afin de mettre encore une fois en évidence la très bonne reproductibilité des manipulations.

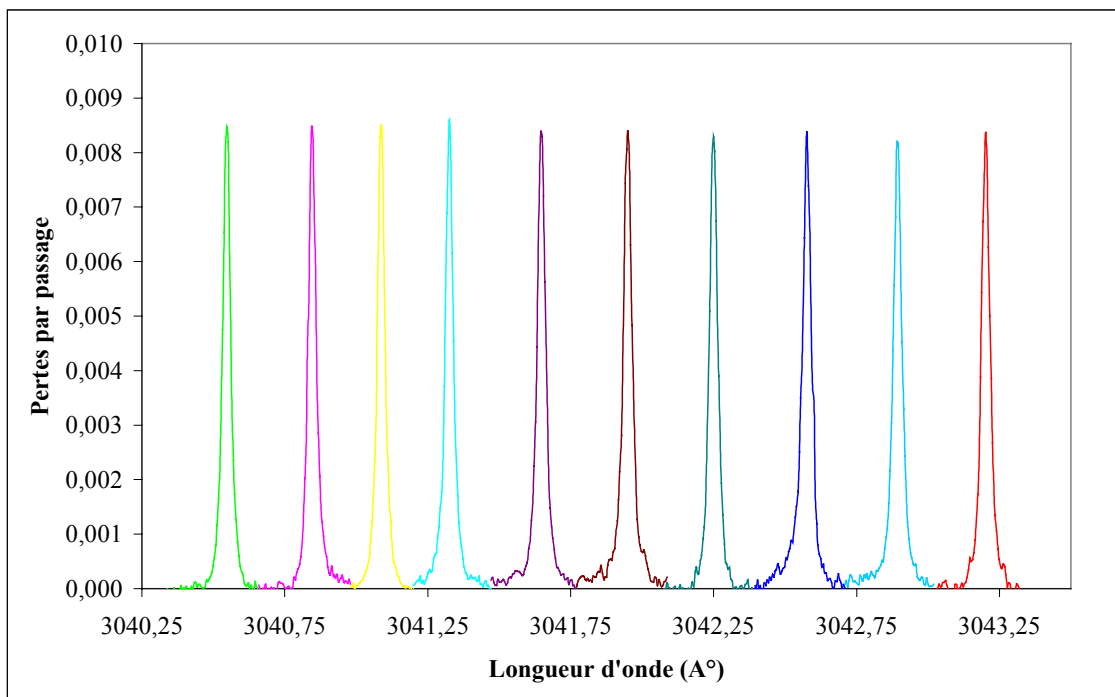


Figure IV.36 : Spectres de la raie ${}^S R_{21}(6)$ réalisés à 2 mm dans la flamme de $H_2/O_2/N_2$

On mesure alors la valeur de l'absorptivité intégrée pour chacun des dix spectres de la raie ${}^S R_{21}(6)$. De la valeur de ces différentes absorptivités intégrées (tableau IV-6), on détermine alors la valeur de la population rotationnelle de la transition ${}^S R_{21}(6)$. La valeur moyenne que nous avons déterminée expérimentalement dans ces conditions de flamme est : $N_{J''} = 5,83 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$.

Raie ${}^S R_{21}(6)$	$A_I(J''J')$ (m^{-1})	$N_{J''}$ (m^{-3})
1	0,3782	$5,71.10^{19}$
2	0,3909	$5,90.10^{19}$
3	0,3847	$5,80.10^{19}$
4	0,3937	$5,94.10^{19}$
5	0,3943	$5,95.10^{19}$
6	0,3894	$5,87.10^{19}$
7	0,3897	$5,88.10^{19}$
8	0,3804	$5,74.10^{19}$
9	0,3742	$5,64.10^{19}$
10	0,3878	$5,85.10^{19}$
Moyenne	0,3863	$5,83.10^{19}$

Tableau IV-6 : Résultats des mesures effectuées la raie ${}^S R_{21}(6)$

IV.5.3. Résultats des mesures obtenues par absorption laser

Nous avons réalisé la même manipulation par absorption simple passage. Les résultats des mesures par absorption de la population rotationnelle sur le niveau $N'' = 6$ sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Raie $Q_1(6)$	$A_I(J''J')$ (m^{-1})	$N_{J''}$ (m^{-3})
1	18,80	$7,57.10^{19}$
2	19,31	$7,77.10^{19}$
3	17,59	$7,08.10^{19}$
4	17,59	$7,08.10^{19}$
5	17,59	$7,08.10^{19}$
6	14,95	$6,02.10^{19}$
7	16,14	$6,50.10^{19}$
8	15,91	$6,40.10^{19}$
9	16,26	$6,54.10^{19}$
10	15,96	$6,42.10^{19}$
Moyenne	17,01	$6,84.10^{19}$

Tableau IV-7 : Résultats des mesures de la population de OH dans la flamme $H_2/O_2/N_2$ effectuées sur la raie $Q_1(6)$ par absorption simple passage à 2 mm par rapport au brûleur

La plus grande dispersion des mesures par absorption laser par rapport au CRDS est liée en grande partie à la précision des mesures de A_I comme le montre la figure I.3 (Chapitre I). La population rotationnelle moyenne de OH sur le niveau $N'' = 6$ déterminée par absorption sur la raie $Q_1(6)$ est : $N_{J''} = 6,84 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$.

IV.5.4. Comparaison des résultats

La valeur de la population rotationnelle obtenue par la technique CRDS ($N_{J''} = 5,89 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$) sur la raie $^S R_{21}(6)$ est relativement en bon accord avec celle déterminée par absorption simple passage ($6,84 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$) compte tenu des incertitudes de mesure. Plusieurs raisons peuvent expliquer le léger écart (14 %) observé, raisons qui tiennent notamment aux différences des deux techniques mises en œuvre. Ces sources d'erreurs ont été rassemblées dans le tableau suivant :

	CRDS	Absorption
Précision (statistique) des mesures	$\pm 3\%$	$\pm 7\%$
Précision sur la position du laser dans flamme au point de mesure	$\pm 5\%$	$\pm 5\%$
Résolution spatiale	$\sim 300 \mu\text{m}$	$\sim 500 \mu\text{m}$
Paramètres spectraux différents	$^S R_{21}(6)$	$Q_1(6)$

Tableau IV-8 : Sources d'erreurs pouvant induire des différences entre les résultats obtenus par CRDS et absorption

L'influence de la position du laser nous semble être la source la plus critique compte tenu du profil de OH assez raide au voisinage de la position 2 mm (cf. figure (IV.21) du chapitre IV). Toutefois, une autre source d'erreur à prendre en compte est liée à la légère saturation du signal CRDS qui a pu conduire à une sous-estimation des pertes. Comme nous l'avons indiqué au début du point IV.5, la confrontation CRDS/absorption a été effectuée à 2 mm au-dessus du brûleur, dans une zone où le coefficient d'absorption de OH pouvait satisfaire à l'utilisation des techniques. Les mesures CRDS réalisées au seuil d'apparition de décroissances non-exponentielles ont été effectuées dans une fenêtre temporelle étroite pour limiter cet effet.

Dans la suite, nous décrivons la procédure qui a permis de corriger *a posteriori* la mesure à 2 mm des effets de saturation. Cette correction s'appuie sur le traitement mathématique des signaux CRDS conformément au modèle présenté dans la partie IV.4.

1^{ère} Etape : Ajustement des paramètres du modèle

L'ajustement des différents paramètres du modèle, à savoir $\Delta\omega_{\text{laser}}$, $\Delta\omega_{\text{Abs}}$, R , et $k(\omega)_{\text{idéal}}$.ls a été réalisé par confrontation des signaux CRDS calculés et expérimentaux obtenus dans une zone de la flamme atmosphérique (6 mm) où la concentration de OH était suffisamment réduite pour conduire à une décroissance temporelle CRDS parfaitement exponentielle. Nous avons imposé $\Delta\omega_{\text{laser}}=0,225 \text{ cm}^{-1}$ (comme dans le point IV.4), considéré une largeur Doppler de $\text{FWHM} = 0,26 \text{ cm}^{-1}$ pour la raie d'absorption à pression atmosphérique et ajusté $k(\omega)_{\text{idéal}}$.ls jusqu'à obtention d'un ajustement parfait de la décroissance exponentielle. La valeur de $k(\omega)_{\text{idéal}}$.ls ainsi obtenue par modélisation mène à la détermination d'une population de $1,24 \cdot 10^{19}$ molécules/m³. Cette valeur est en excellent accord avec celle déduite de l'absorptivité intégrée (soit $1,23 \cdot 10^{19}$ molécules/m³).

2^{ème} Etape : Calcul de la fonction de correction

Les paramètres d'entrée du modèle ayant ainsi été validés, nous avons calculé la fonction de correction reliant les pertes par passage idéales (pour une impulsion laser infiniment fine) aux pertes par passage apparentes (correspondant à celles mesurées dans la même fenêtre temporelle que précédemment). L'allure de cette fonction est représentée sur la figure (IV.37). On constate qu'elle est très proche d'une droite, confirmant la très légère saturation de nos mesures. Les deux flèches indiquent les deux points de mesures réalisées respectivement à 6 mm (décroissance exponentielle) et à 2 mm (seuil d'apparition des effets non-linéaires).

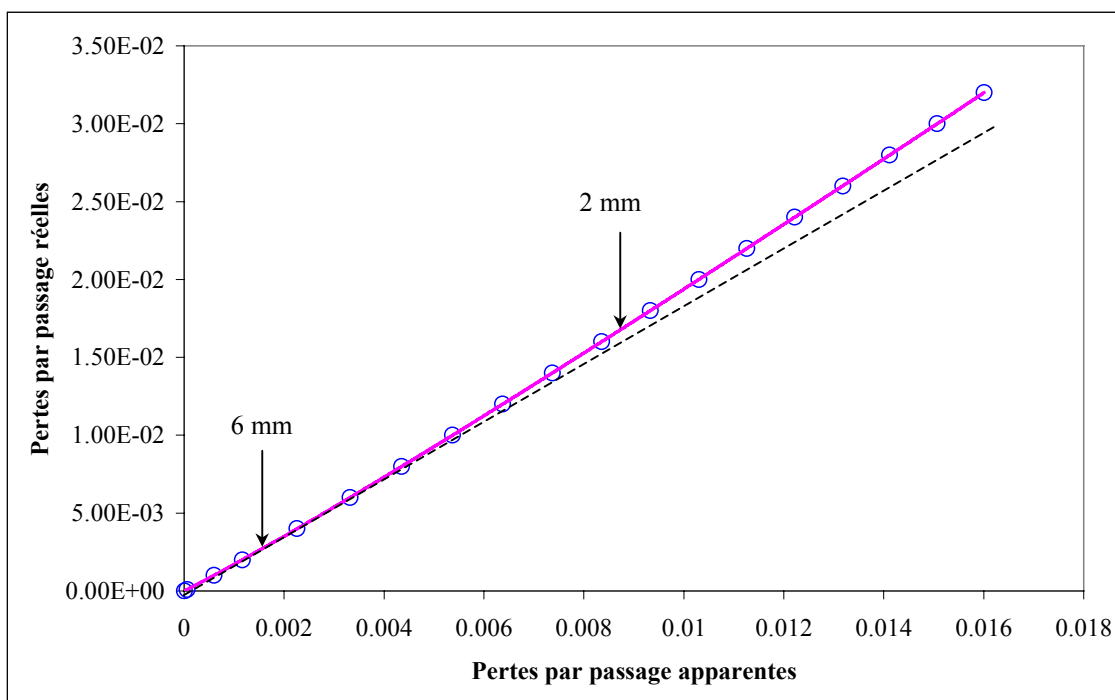


Figure IV.37 : Fonction empirique faisant correspondre les pertes par passage apparentes mesurées expérimentalement et les pertes par passage réelles correspondantes

3^{ème} Etape : Correction des mesures réalisées à 2 mm

Enfin, de cette courbe, on en déduit pour les pertes par passage mesurées à 2 mm dans la flamme d'hydrogène, soit $8,5 \cdot 10^{-3}$, une valeur des pertes par passage idéale de $16,4 \cdot 10^{-3}$. On peut alors calculer au moyen de cette valeur la population rotationnelle de OH correspondante et l'on obtient : $N_{J''} = 6,81 \cdot 10^{19}$ molécules/m³. Cette valeur est en excellent accord avec la mesure effectuée par absorption simple passage et tend donc à confirmer que l'écart de 14 % observé entre les mesures expérimentales réalisées par CRDS et absorption simple passage est bien lié à une légère saturation du signal CRDS. D'autre part, la confrontation avec l'absorption justifie l'utilité de la procédure de correction des signaux CRDS en condition de légère saturation. La correction effectuée à l'aide de la modélisation indique que la technique de mesure basée sur l'utilisation d'une fenêtre étroite n'est pas satisfaisante.

IV.5.5. Conclusion quant à l'aspect quantitatif du CRDS

La comparaison absorption/CRDS confirme l'aspect quantitatif de la technique même en présence de légère saturation du signal à condition de corriger cet effet à l'aide du modèle.

Notons au passage que le CRDS permet la détermination de température de flammes à pression atmosphérique de manière relativement aisée. Ceci est un avantage par rapport à la mesure de température par FIL qui nécessite, à pression atmosphérique, la prise en compte de nombreux paramètres expérimentaux (quenching, trapping, énergie de transfert...) rendant ces mesures très délicates. Toutefois, il faut préciser que la mesure de température effectuée par CRDS est intégrée spatialement le long du trajet du faisceau laser et prend en compte les " bords froids" de la flamme. Elle conduit *a priori* à une température inférieure à celle, locale, obtenue par FIL au centre de la flamme.

Ainsi, au regard des résultats présentés, on peut donc en conclure que l'aspect quantitatif de notre dispositif CRDS est confirmé dès lors que la validité du modèle exponentiel du signal CRDS est vérifiée (Mercier et coll. [2000]).

Signalons qu'il n'existe pas à notre connaissance de comparaison expérimentale entre le CRDS et d'autres techniques quantitatives concernant la mesure de concentration de radicaux. En outre, cette validation de l'aspect quantitatif du CRDS réalisée avec un laser multimode longitudinal et de largeur spectrale de l'ordre de grandeur de celle de la raie de l'absorbant est en contradiction avec la problématique soulevée par Hodges et coll. [1996] concernant l'utilisation des lasers multimodes. Celui-ci remet en effet en cause le caractère quantitatif du CRDS dans ces conditions et conclut que seule l'utilisation de lasers monomodes, fins spectralement peut conduire à la détermination de concentration absolue.

IV.6. Conclusion

En conclusion de ce chapitre sur les aspects expérimentaux du CRDS, nous avons montré que cette technique est une technique parfaitement adaptée à l'étude de flammes homogènes voire bidimensionnelles telles que les flammes de diffusion présentant une homogénéité selon un axe. Elle permet non seulement la mesure quantitative directe de concentrations de nombreuses espèces minoritaires réagissant dans les flammes (il suffit que ces espèces possèdent un spectre d'absorption) mais également la détermination de température intégrée le long de la flamme de manière relativement simple.

Par ailleurs, bien que cette technique possède une dynamique de mesure relativement restreinte, celle-ci est tout à fait améliorable au moyen d'une procédure de calcul permettant la correction des décroissances temporelles non-exponentielles. Cependant nous pensons que même si ces problèmes de décroissances non-exponentielles sont corrigeables (procédure assez lourde tout de même), il est préférable d'utiliser le CRDS pour ce pourquoi il a été conçu, à savoir, la détection d'espèces minoritaires.

C'est l'utilisation que nous en avons faite, présentée dans le dernier chapitre de cette thèse, où nous avons effectué cette fois une étude de flamme un peu plus détaillée en couplant à bon escient les techniques d'absorption (pour les mesures de concentration d'espèce fortement absorbantes), le CRDS (pour les mesures de concentration d'espèces faiblement absorbantes) et la FIL pour les mesures de température.

CHAPITRE V : Application du couplage CRDS/FIL à l'étude cinétique d'une flamme

V.1. Introduction

La résolution spatiale et la sensibilité de la technique CRDS sont parfaitement adaptées pour la mesure de concentration dans des flammes prémélangées stabilisées à basse pression ou "flammes monodimensionnelles".

Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, il peut être nécessaire de procéder à un traitement des signaux temporels CRDS lorsque des phénomènes de saturation apparaissent. C'est le cas lorsque l'absorbant est trop abondant (comme pour le radical OH) ou lorsque la largeur spectrale de la raie laser est très supérieure à celle de la raie d'absorption (par exemple lors de la génération d'impulsion laser à 226 nm par mixage de fréquences). Dans ces deux cas, il est alors nécessaire de recourir à la technique FIL pour sonder les espèces sous réserve qu'elles fluorescent (cas de OH et NO).

D'autre part la résolution spatiale de la technique FIL est en principe supérieure à celle du CRDS et comme nous l'avons suggéré précédemment, selon les gradients de concentration et température rencontrés dans les flammes étudiées, il peut être judicieux de procéder à l'établissement des profils relatifs de concentration des espèces par FIL et de les calibrer par CRDS dans la zone des gaz brûlés ou au pic du profil de l'espèce.

Enfin, on ne peut faire abstraction de la condition imparfaitement remplie de "flamme monodimensionnelle", notamment en ce qui concerne le champ radial de température (Campbell et coll. [1992]).

C'est pourquoi, il nous semble préférable d'obtenir les profils de température locale par une méthode thermométrique par FIL plutôt que de procéder à une mesure intégrée (prenant en compte les bords froids de la flamme).

Dans ce chapitre, nous démontrerons le potentiel du couplage des techniques CRDS/FIL pour l'étude cinétique de flammes. Pour ce faire, notre choix s'est porté sur l'étude d'une flamme de CH_4/O_2 dopée par NO, stabilisée dans les mêmes conditions qu'au *Physikalisch Chemisches Institut* de l'Université d'Heidelberg qui avait procédé au dosage de certaines espèces après calibrage indirect par le couplage des techniques FIL/Rayleigh.

Une comparaison entre les deux expériences sera présentée permettant ainsi de mettre en valeur le potentiel d'un calibrage direct par CRDS. Enfin, les résultats seront comparés à ceux obtenus par modélisation à l'aide du mécanisme chimique du *Gas Research Institut* GRI 3.0.

V.2. Choix et caractéristiques de la flamme étudiée

Il existe quelques études cinétiques de flammes basées sur la mesure des profils de concentration de quelques espèces au moyen de la technique CRDS. On peut notamment citer celle de Derzy et coll. [1998] sur le radical CH ou encore celle de McIlroy [1998] sur le radical CH_2 . Cependant ces études n'ont jamais fait l'objet de comparaison avec d'autres.

Nous avons décidé de réaliser une étude comparative avec des travaux déjà existants. L'objectif étant de tester la technique CRDS sur une flamme pour laquelle un dosage quantitatif de radicaux a déjà été effectué par une autre méthode.

Ainsi nous avons choisi pour cette comparaison l'étude quantitative que Juchmann et coll. [1998] ont réalisé par couplage des techniques LIF/Rayleigh sur une flamme de prémélange stœchiométrique CH_4/O_2 dopée en NO (1,8 %). Les raisons justifiant ce choix sont les suivantes :

- Tout d'abord parce que cette étude traite d'une problématique importante de la combustion, à savoir les mécanismes de recombustion (reburning) du NO
- Ensuite parce que cette équipe présente des profils de concentration absolue des espèces minoritaires CH et CN déterminés par une autre méthode (couplage FIL/Rayleigh)
- Enfin, parce que leur étude avait soulevé l'impossibilité des mécanismes existants à bien prédire le profil du radical CN qui est une espèce importante dans le mécanisme de reburning du NO

Les caractéristiques de la flamme étudiée par Juchmann et coll. [1998] et de la nôtre sont rassemblées dans le tableau suivant :

Débits (l/min)	Juchmann et coll. [1998]			Notre travail		
	CH ₄	O ₂	NO	CH ₄	O ₂	NO
	1,33	2,66	0,072	1,71	3,42	0,092
Surface du poreux (cm ²)	28,27			36,32		
Vitesse de propagation (m/s) (calculée à 298 K)	1,8			1,6		
Pression (torr)	10			11,5		

Tableau V-1 : Conditions expérimentales des deux flammes comparées

On voit sur ce tableau que nos conditions expérimentales sont très proches de celles de Juchmann et coll. [1998]. La seule différence entre ces deux manipulations est que nous avons travaillé à une pression légèrement supérieure à la leur du fait de la capacité de pompage limitée de notre pompe à vide.

Juchmann et coll., lors de cette étude, se sont intéressés aux radicaux OH, NO, CH, CH₃, et CN. Nous nous sommes donc attachés nous aussi à la détermination des profils de concentration absolue de chacune de ces espèces.

Les techniques utilisées dans l'une et l'autre de ces deux études, pour la détermination de la concentration des différents radicaux et de la température de la flamme, sont présentées dans le tableau suivant :

	Juchmann et coll. [1998]	Notre travail
OH	Profil : FIL sur la bande A-X (0-1) Calibrage : Absorption dans les gaz brûlés sur la bande A-X (0-0)	Profil : FIL sur la bande A-X (0-0) Calibrage : Absorption laser dans les gaz brûlés sur la bande A-X (0-0)
NO	Profil : FIL sur la bande A-X (0-0) Calibrage : Absorption multipassage dans les gaz brûlés A-X (0-0)	Profil : FIL sur la bande A-X (0-0) Calibrage : FIL avec la technique d'ensemencement de NO
CH	Profil : FIL sur la bande A-X (0-0) Calibrage : Diffusion Rayleigh au pic de CH B-X (0-0)	Profil : CRDS sur la bande B-X (0-0) Calibrage : CRDS au pic de CH sur la bande B-X (0-0)
CN	Profil : FIL sur la bande A-X (0-0) Calibrage : Diffusion Rayleigh au pic de CN B-X (0-0)	Profil : CRDS sur la bande B-X (0-0) Calibrage : CRDS au pic de CN sur la bande B-X (0-0)
T°	Thermométrie par FIL sur le radical OH	Thermométrie par FIL sur le radical OH

Tableau V-2 : Récapitulatif de l'ensemble des techniques mises en œuvre pour les deux études

V.3. Résultats expérimentaux

V.3.1. Profils de température

La détermination du profil de température est un point essentiel pour l'étude cinétique de flamme. Ce profil est en effet indispensable au calibrage en concentration absolue des profils des espèces par absorption ou toute autre technique laser. Par ailleurs, lors de la comparaison des résultats expérimentaux et modélisation, ce profil constitue une donnée d'entrée très importante du modèle. Il est donc indispensable d'effectuer cette mesure avec la meilleure résolution spatiale possible et la plus grande précision afin de se placer dans les conditions les plus favorables au calcul.

C'est pourquoi nous avons choisi la Fluorescence Induite par Laser pour déterminer le profil de température de notre flamme. Cette technique dispose en effet d'une excellente résolution spatiale et permet une mesure locale de la température. On s'affranchit ainsi des problèmes de bords froids de la flamme, inhérents aux mesures de température intégrée, qui ont tendance à diminuer la valeur de la température mesurée. Cependant, la détermination de la température par FIL est une étape difficile comme nous allons montrer dans la suite.

V.3.1.1. Principe de la mesure

La mesure de température par FIL consiste à relier différentes populations entre-elles par le biais de la loi de Boltzmann. Les populations sont déterminées à partir d'un spectre d'excitation d'un radical choisi de manière à couvrir toutes les zones de la flamme (par exemple le radical OH). Le spectre est obtenu au moyen d'un balayage spectral du laser permettant de couvrir l'ensemble des transitions sélectionnées (cf. figure V.1).

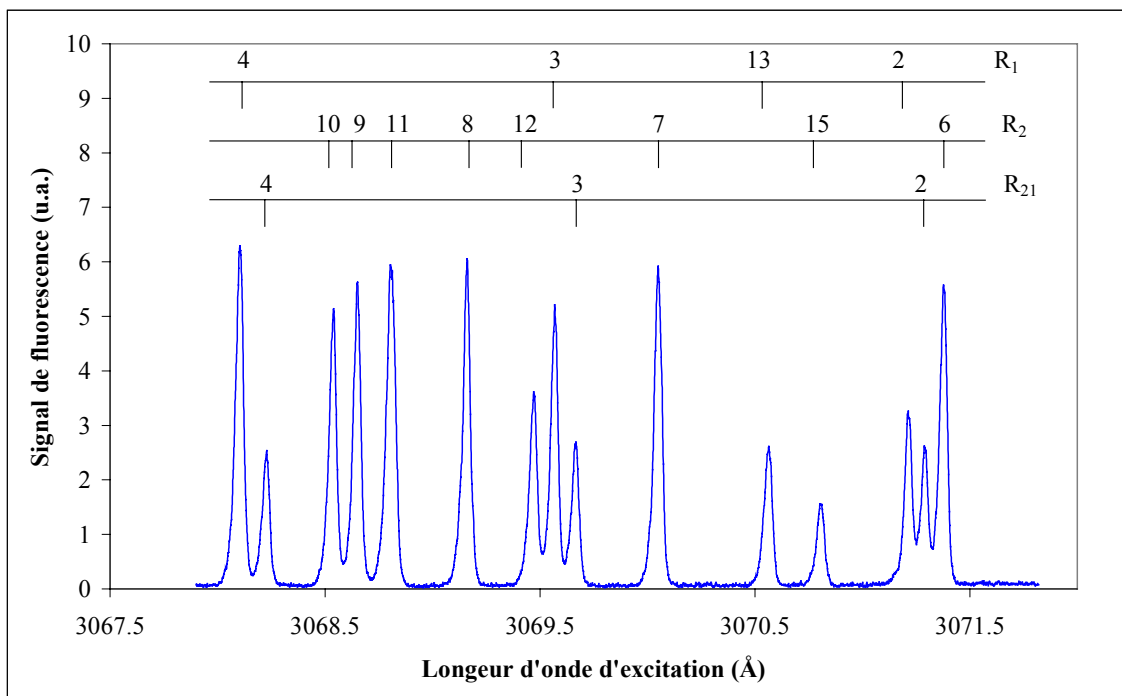


Figure V.1 : Exemple d'un spectre d'excitation de OH réalisé par FIL pour la mesure de température dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{NO}$ à 11,5 torr.

Les populations rotationnelles $N_{J''}$ sont obtenues dans l'hypothèse d'un régime linéaire d'excitation à partir de la relation (I.7) du chapitre I.

$$SF_{J''}(c) = G \cdot N_{J''} \cdot B_{J''} \cdot \frac{\sum_L A_{LJ''}}{\sum_L A_{LJ''} + Q} \cdot V \cdot \frac{\Omega}{4 \cdot \pi} \cdot E(c) \quad (\text{V-1})$$

où l'on a remplacé le terme A_{21} par $\sum_L A_{LJ''}$ afin de prendre en compte les différentes transitions impliquées dans la relaxation radiative de l'espèce (règles de sélection

spectroscopiques et radiations issues des Transferts d'Energie Rotationnelle (RET) et des Transferts d'Energie vibrationnelle (VET) (Kohse-Höinghaus et coll. [1988]). D'un point de vue expérimental, ceci suppose de collecter la totalité du spectre de fluorescence (fluorescence large bande). L'importance du choix de la bande passante de détection a été soulignée par Rensberger et coll [1989]. Deux autres aspects de la mesure de température par FIL sont liés à l'influence des processus collisionnels et de l'autoabsorption (trapping). Nous en donnons quelques détails dans ce qui suit.

V.3.1.2. Prise en compte de l'absorption et du trapping

L'expression (V-1) décrit le flux de fluorescence disponible $SF(c)$ au niveau du volume de mesure (dans notre cas au centre du brûleur) avec une densité spectrale d'énergie laser au centre égale à $E(c)$. En réalité, le flux de photons reçu par le détecteur $SF_{collecté}$ est plus faible du fait de l'absorption de l'énergie laser incidente et de l'autoabsorption (trapping) de la fluorescence. Cette atténuation étant variable selon le type de transition excitée, sa non-prise en compte peut se traduire par des erreurs importantes dans la détermination de la température. Dans le cadre d'une thèse précédente au laboratoire (Gasnot [1995]), une méthode de correction des signaux de fluorescence de ces effets d'absorption et trapping a été développée en s'appuyant sur l'hypothèse d'une atténuation de type Beer-Lambert. On peut montrer alors (Desgroux et coll. [1995]) que les signaux de fluorescence collectés doivent être corrigés par le terme :

$$Corr_{J''J'} = \frac{\exp(-k_{J''J'} \cdot R)}{\sum_L A_{LJ'} \cdot \exp(-k_{LJ'} \cdot R)} \cdot \sum_L A_{LJ'} \quad (V-2)$$

où R désigne le rayon du brûleur, $k_{J''J'}$ le coefficient d'absorption lors de la phase d'absorption selon la transition $J' \leftarrow J''$ et $k_{LJ'}$ le coefficient d'absorption à prendre en compte lors de l'autoabsorption du rayonnement selon la transition $J' \leftarrow L$. Cette expression suppose que l'intensité est collectée par un détecteur situé après le brûleur, soit après une longueur traversée égale à $2 R$. D'autre part, la méthode n'est applicable que dans le cadre de flammes monodimensionnelles.

Le facteur correctif est calculé pour chaque transition excitée au moyen d'un programme itératif. Les données d'entrée sont constituées d'une température estimée, des constantes spectroscopiques du radical OH et de la population absolue du niveau rotationnel J" déduite des mesures d'absorption. Les coefficients d'absorption (corrigés des effets d'élargissement de raie dus à la convolution de la raie laser et de celle de l'absorbant) sont alors calculés et introduits dans le facteur correctif défini par l'équation (V-2). Une nouvelle température est ensuite calculée et le programme converge après quelques itérations. Notons que cette procédure de correction a été reprise par Rumminger et coll. [1996] et Berg et coll. [2000].

V.3.1.3. Prise en compte de la variation du rendement quantique

Le rendement quantique de fluorescence $\frac{\sum_L A_{LJ'}}{\sum_L A_{LJ'} + Q}$ de la relation (V-1) est

dépendant de la transition excitée et influe donc sur la droite de Boltzmann. Cependant son influence sur la mesure de température est difficile à évaluer étant donné que ce terme évolue constamment pendant la durée de relaxation de la fluorescence. Comme l'ont souligné Hartlieb et coll. [2000], il faudrait considérer un coefficient d'Einstein A effectif prenant en compte les variations des redistributions rotationnelles et vibrationnelles au cours du temps. Cette prise en compte est impossible sans l'aide de modèles sophistiqués permettant d'analyser finement les équations bilans mettant en jeu les variations de populations des différents niveaux rotationnels et vibrationnels impliqués dans les processus de transfert au cours du pompage optique et lors de la relaxation (Kienle et coll. [1996]). Notons que la précision de ces modèles est également limitée par le fait que de nombreuses données expérimentales (ou théoriques) concernant les sections efficaces de RET et VET font défaut à haute température. La même remarque s'applique à la prise en compte du quenching électronique qui, au début de l'impulsion, concerne le niveau rovibronique directement excité par le pompage alors qu'en fin de relaxation, il concerne l'ensemble des niveaux peuplés par RET ou VET. Face à cette complexité, la méthode expérimentale généralement admise à basse pression et proposée par Rensberger et coll. [1989] consiste à mesurer l'intensité de fluorescence au pic du signal temporel afin de limiter l'influence du quenching. Cette

méthode, qui permet *a priori* de s'affranchir des variations de quenching, a été appliquée par de nombreuses équipes dans des flammes basse pression pour lesquelles il est possible de résoudre temporellement le signal de fluorescence (peu de collisions) (Etzkorn et coll. [1992], Desgroux et coll. [1995], Berg et coll. [1998, 2000], Löwe et coll. [1999]).

Cependant, dans un article très complet, Kienle et coll. [1996] montrent à l'aide d'un logiciel de simulation des équations bilans (code LASKIN), que la température "vraie" n'est pas obtenue au pic de l'impulsion du signal de fluorescence et qu'au contraire, il faut déplacer la porte temporelle d'intégration à des dates postérieures à ce pic. Le problème, souligné par les auteurs, est que la position de cette porte d'intégration dépend des conditions de flammes (composition, pression). Cependant, les simulations opérées par les auteurs montrent que la température est systématiquement sous-estimée au pic temporel de fluorescence.

En pratique, il semble que l'équipe allemande, impliquée dans le développement du code LASKIN (Université de Bielefeld), ait adopté la stratégie suivante à basse pression : mesure au pic temporel conjuguée à une correction des signaux des variations du rendement quantique (Atakan et coll. [1998], Hartlieb et coll. [2000]).

En conclusion de cette partie, il apparaît que la prise en compte du rendement quantique constitue la plus grande difficulté des mesures de température par FIL. Le profil de température adopté dans notre étude expérimentale, constitue un compromis entre les différentes techniques proposées précédemment.

V.3.1.4. Mesure expérimentale du profil de température

Les mesures de température ont été réalisées sur le radical OH en sondant les 9 transitions répertoriées dans le tableau V-3 et en enregistrant la valeur du pic du signal de fluorescence.

Raies	J''	J'	E _{J''} (cm ⁻¹)	λ (nm)	B _{J''J'}	ΣA _{LJ''}
R ₁ (4)	4,5	5,5	355,5	3068,13	586	1637
R ₂ (10)	9,5	10,5	2053,2	3068,56	711	1505
R ₂ (9)	8,5	9,5	1692,3	3068,67	716	1537
R ₂ (8)	7,5	8,5	1366,7	3069,18	717	1564
R ₂ (12)	11,5	12,5	2879	3069,51	694	1436
R ₁ (3)	3,5	4,5	202,1	3069,60	524	1652
R ₂ (7)	6,5	7,5	1077,1	3070,07	714	1592
R ₁ (2)	2,5	3,5	83,8	3071,21	429	1711
R ₂ (6)	5,5	6,5	824	3071,37	705	1612

Tableau V-3: Tableau récapitulatif des transitions utilisées pour la mesure du profil de température par FIL de la flamme. Les valeurs des B_{J''J'} et des ΣA_{LJ'} sont issues de Chidsley et Crosley [1980] et sont exprimées en valeur relative. La sommation ΣA_{LJ'} s'applique sur les transitions définies par les règles de sélection spectroscopiques

Nous avons calculé la température selon 3 procédés, chacun intégrant la correction due au trapping et à l'absorption (typiquement 150 K dans les gaz brûlés) calculée en tout point de la flamme en injectant dans la procédure de calcul la valeur locale de la concentration de OH (calculée par absorption, cf. V.3.1.5). Les 3 procédés corrigés des effets de trapping sont les suivants :

- **Procédé n°1** : Le rendement quantique est supposé indépendant du nombre quantique rotationnel. Ceci revient à considérer que les transferts par collisions n'ont pratiquement pas eu le temps de s'effectuer :

$$\frac{\sum_L A_{LJ'}}{\sum_L A_{LJ'} + Q} \approx \frac{\sum_L A_{LJ'}}{\sum_L A_{LJ'}} \approx 1$$

- **Procédé n°2** : Les variations de quenching sont supposées indépendantes du nombre quantique rotationnel mais le quenching est considéré comme une grandeur non-négligeable devant ΣA à la date de mesure. Concrètement, les signaux sont corrigés des variations de ΣA :

$$\frac{\sum_L A_{LJ'}}{\sum_L A_{LJ'} + Q} \approx \frac{\sum_L A_{LJ'}}{Q} \approx \frac{\sum_L A_{LJ'}}{\text{Cte}}$$

- **Procédé n°3** : Les variations du rendement quantique sont prise en compte. Cela a nécessité la détermination expérimentale de $\Sigma A + Q$ à partir de la mesure de la décroissance temporelle de l'intensité du signal de fluorescence. La figure (V.2) représente la variation de $\Sigma A + Q$ en fonction de l'énergie rotationnelle de la transition sondée et dans deux zones différentes de la flamme. Une variation de l'ordre de 20 % est observée sur la gamme d'énergies utilisées.

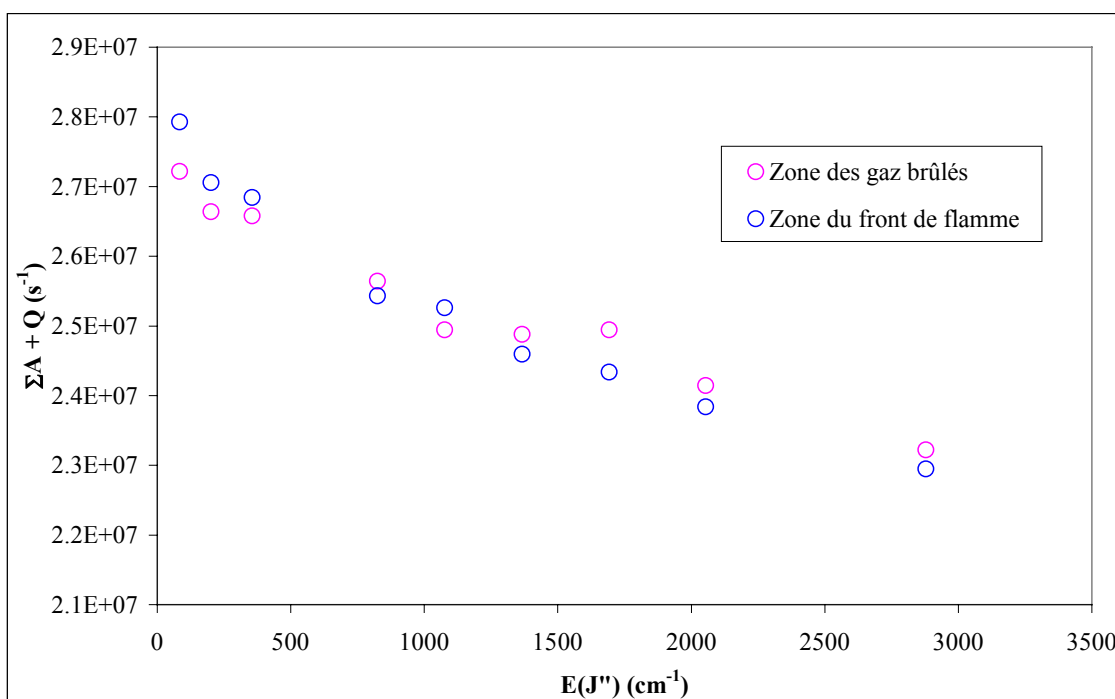


Figure V.2 : Mesure du paramètre $\Sigma A + Q$ de OH pour deux hauteurs dans la flamme pour chacune des transitions utilisées pour la mesure de température

Les 3 profils de température sont représentés sur la figure V-3. On constate que les procédés 1 et 3 conduisent à des températures très proches (environ 2100 K dans les gaz brûlés), ce qui semble indiquer qu'il existe une compensation des variations de ΣA et du quenching. D'après les travaux de Kienle et coll. [1996], cette température mesurée au pic est sous-estimée. Le procédé 2 quant à lui conduit à une température de 200 K plus élevée (environ 2300 K). A titre indicatif, la température adiabatique a été calculée égale à 2320 K.

Nous avons fait le choix de considérer dans la suite du chapitre un profil de température moyen, représenté en rouge, prenant en compte partiellement l'effet du quenching. Ceci induit une incertitude de ± 100 K dans les gaz brûlés, correction particulièrement importante du fait de la température élevée de la flamme. La température dans les gaz brûlés estimée à 2200 K est très proche de celle mesurée par Juchmann et coll. [1998] (2150 K) par FIL du radical OH sur la bande A-X (0-1) au pic temporel du signal de fluorescence et sans correction de quenching ni de trapping (beaucoup plus faible sur cette bande). Nous verrons que cette incertitude sur les profils de température ($\pm 4-5$ % dans les gaz brûlés) influe peu sur les résultats issus de la modélisation.

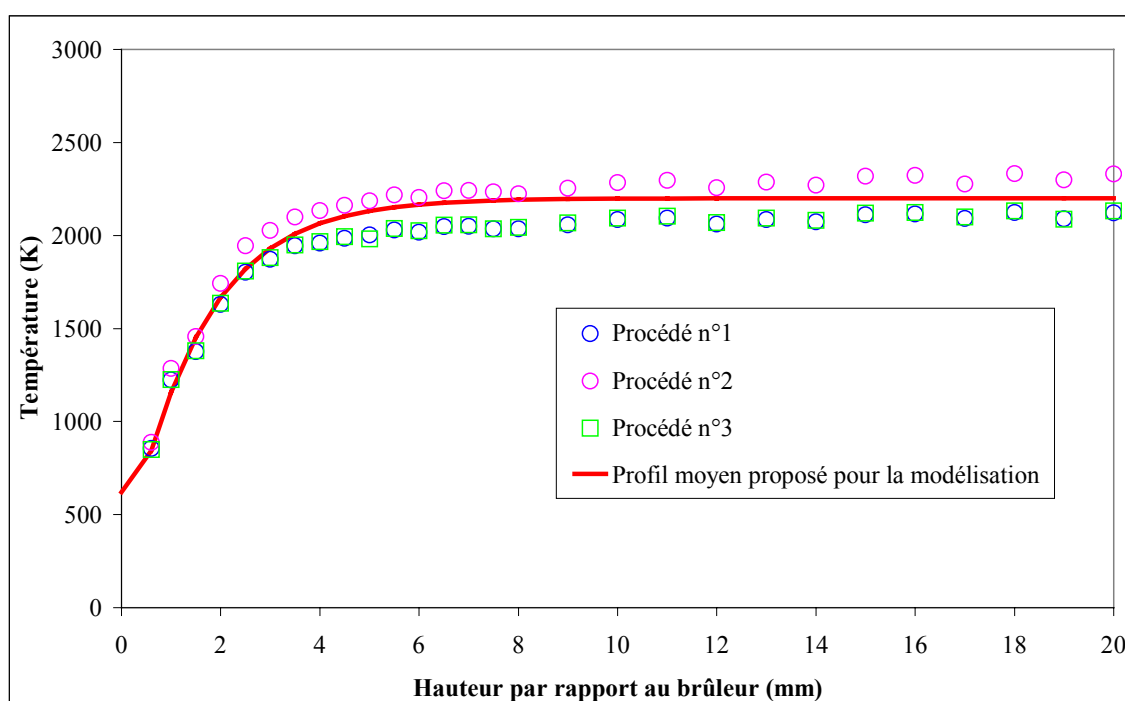


Figure V.3 : Profils de température bruts et corrigés du trapping et du quenching

V.3.1.5. Mesure du profil de OH

Le profil relatif de OH a été déterminé par FIL en régime linéaire d'excitation en sondant la raie $R_2(7)$ à 3070,07 Å. Le signal de fluorescence a été collecté sur toute la bande vibrationnelle $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (0-0). Cette raie a été choisie du fait de la faible sensibilité du facteur de Boltzmann à la température (figure V.4) de cette transition (de l'ordre de 7% sur la gamme de température de la mesure).

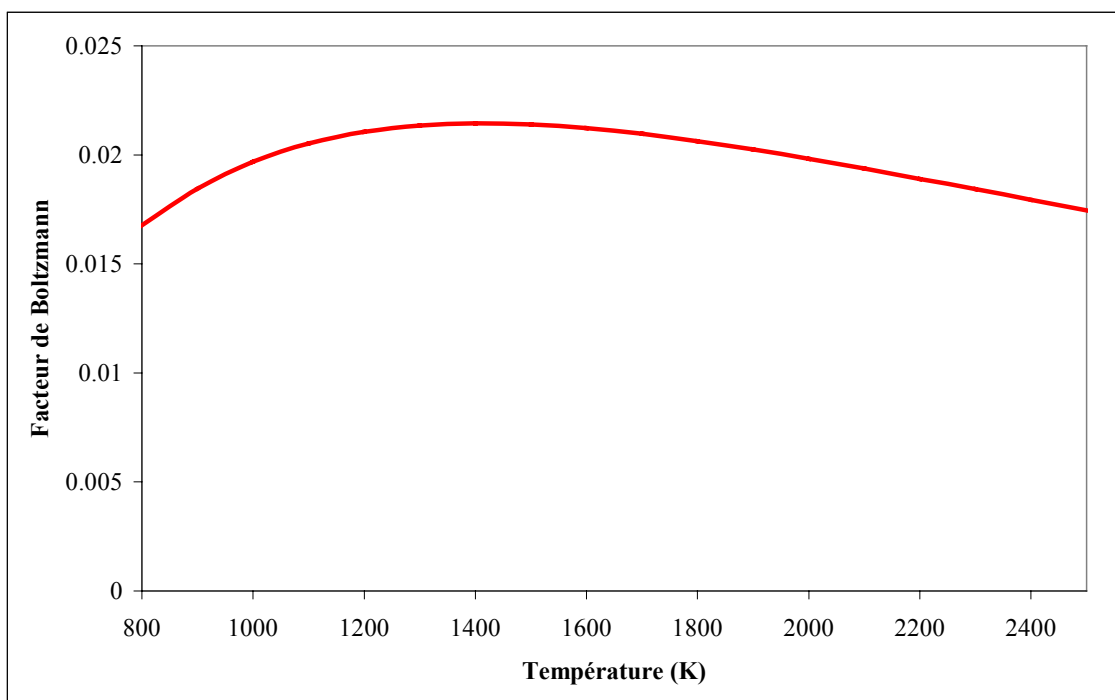


Figure V.4 : Représentation du facteur de Boltzmann de OH pour la transition $R_2(7)$ calculés à partir de Lucht et coll. [1978]

Le profil de OH a été obtenu en moyennant sur 500 tirs lasers, le signal de fluorescence normalisé par l'intensité du laser, mesurée par une photodiode. Il a ensuite été calibré en valeur absolue par absorption simple passage sur cette même raie. Cette mesure a été effectuée dans les gaz brûlés à 13 mm au-dessus du poreux par la détermination de l'absorptivité intégrée de la raie $R_2(7)$. Nous avons choisi cette zone de faible gradient de OH et de température pour le calibrage de OH afin de minimiser les incertitudes de mesure.

Par ailleurs, nous avons également effectué la mesure du terme $\Sigma A + Q$ du radical OH le long de la flamme. On voit sur la figure (V.5) que la variation de ce terme est faible (moins de 10%). Nous en avons néanmoins tenu compte pour l'établissement du profil de fraction molaire de OH représenté sur la figure (V.6)

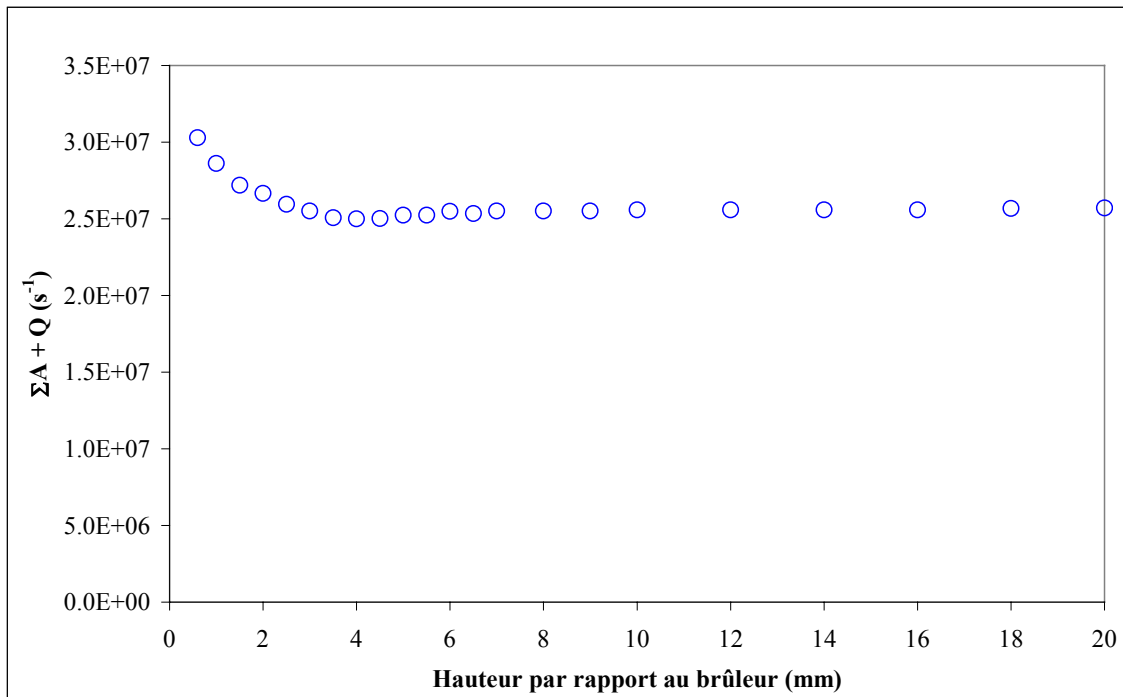


Figure V.5 : Mesure du paramètre $\Sigma A + Q$ de OH pour la transition $R_2(7)$

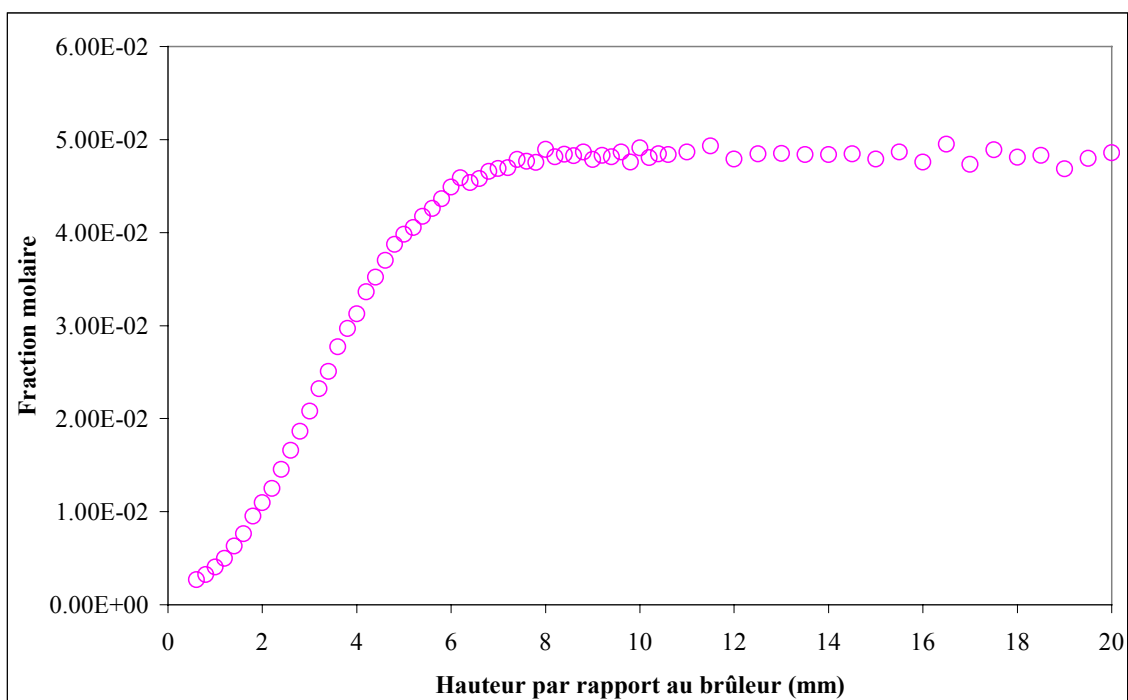


Figure V.6 : Profil de fraction de molaire de OH dans la flamme CH_4/O_2 dopée en NO

On constate sur ce profil une présence de OH dès le poreux témoignant d'une réactivité déjà importante dans cette zone.

V.3.1.6. Mesure du profil de NO

Le profil relatif de NO a été déterminé par FIL en excitant la raie $Q_1(26)$ de la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0-0) à 225,4 nm. Le signal de fluorescence a été collecté sur toute la bande vibrationnelle A-X (0-2). Nous avons choisi cette raie du fait de la faible dépendance du facteur de Boltzmann (figure V.7) avec la température dans notre gamme d'étude.

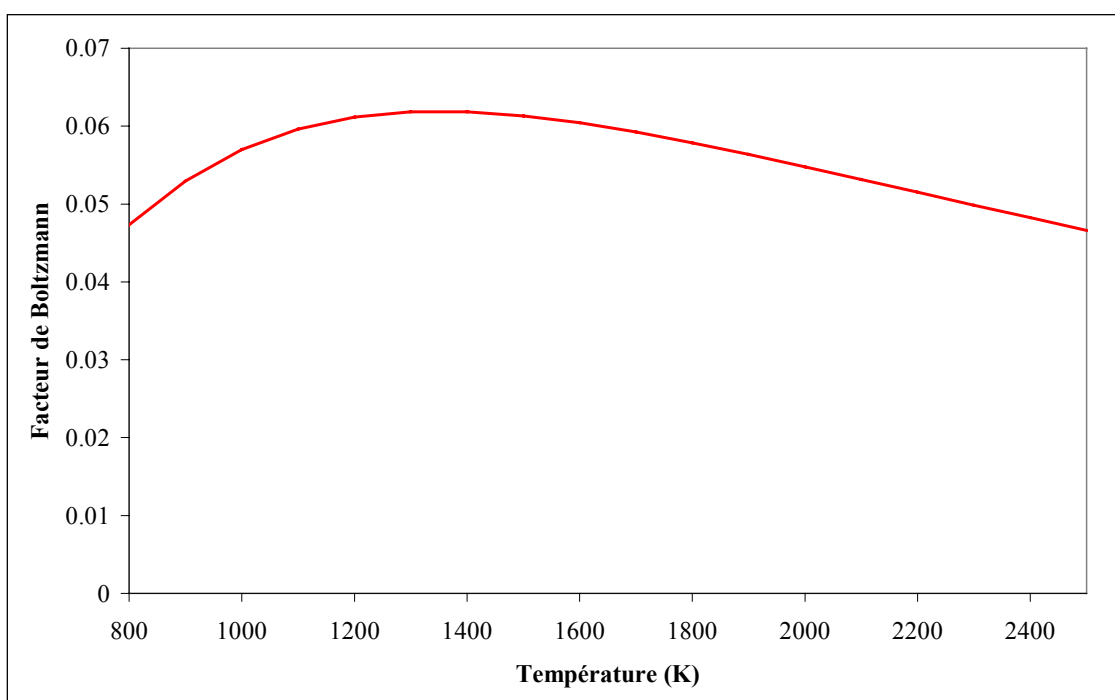


Figure V.7 : Représentation du facteur de Boltzmann de NO pour la transition $Q_1(26)$ calculés à partir de Lucht et coll. [1978]

La bande passante de collection (0-2) a été choisie afin de réduire la contribution de l'émission propre de la flamme et de limiter les interférences éventuelles avec les bandes de Schumann-Runge de l'oxygène moléculaire (Desgroux et coll. [1998]). Nous avons vérifié cet aspect en réalisant un spectre d'excitation autour de la transition $Q_1(26)$ sans injection de NO et constaté l'absence de signal parasite.

Le profil de concentration relative de NO a été obtenu en moyennant sur 500 tirs lasers le signal de fluorescence normalisé par l'intensité du signal laser. Il a été corrigé des variations du paramètre expérimental $\Sigma A + Q$ dont on a tracé le profil sur la figure (V.8).

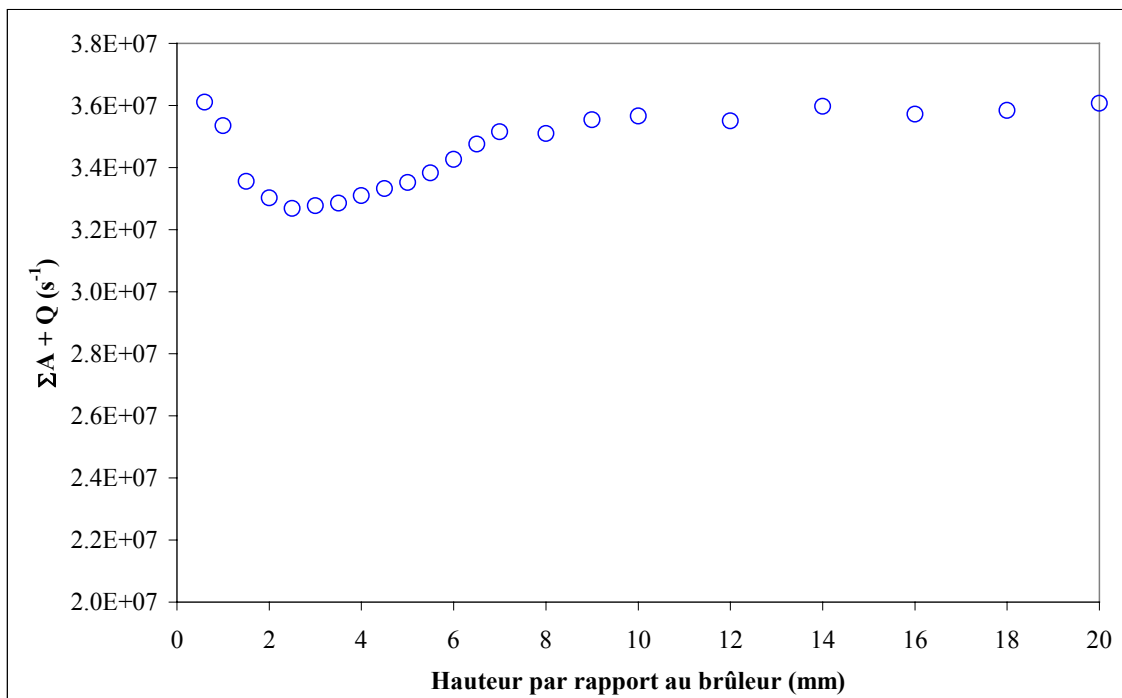


Figure V.8 : Mesure du paramètre $\Sigma A + Q$ de NO pour la transition $Q_1(26)$

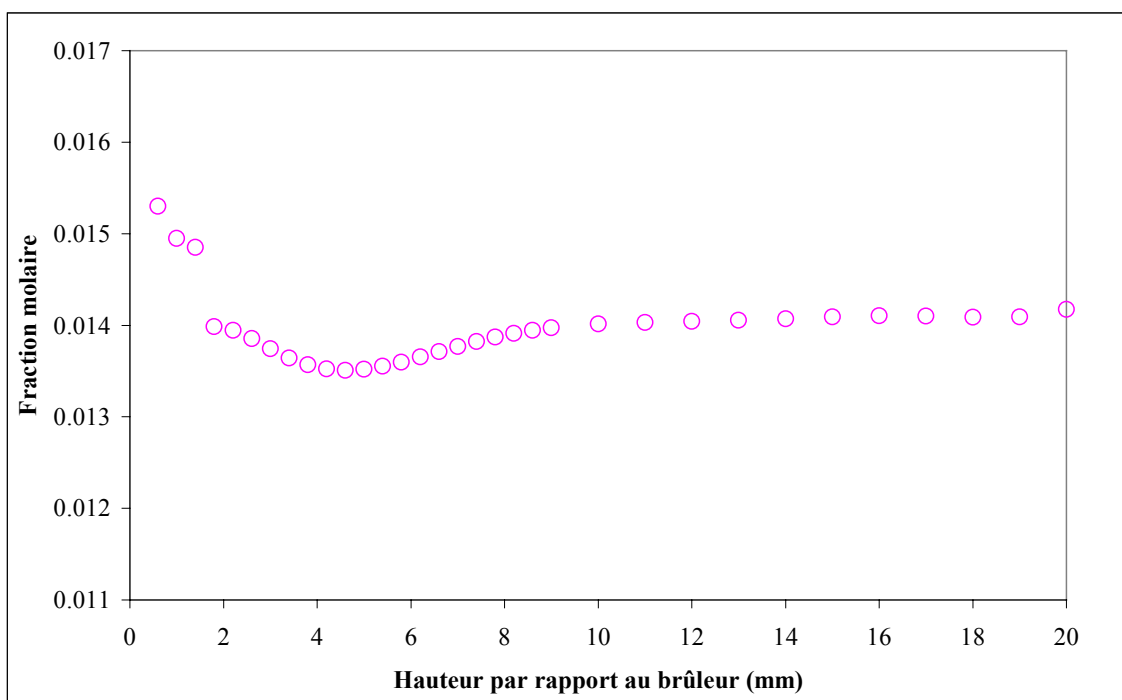


Figure V.9: Profil de fraction de molaire de NO dans la flamme CH_4/O_2 dopée en NO

Le calibrage en absolu de la concentration de NO par absorption laser n'était pas possible du fait de la sensibilité très faible de cette technique. Par ailleurs, un calibrage par CRDS n'a pu être réalisé dans le cadre de cette thèse.

Afin de placer le profil de concentration de NO sur une échelle absolue, il a fallu estimer la quantité de NO consommée dans la flamme. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur une technique qui consiste à étudier l'évolution du signal de fluorescence en fonction du pourcentage de NO injecté dans la flamme (Berg et coll. [1998], Gasnot et coll. [1999]). En principe, la consommation de NO augmente avec le pourcentage de NO injecté. Ceci se traduit par une perte de linéarité du signal de fluorescence mesuré en fonction de la quantité de NO. Nous avons effectué cette manipulation et les résultats de celle-ci sont présentés sur la figure (V.10).

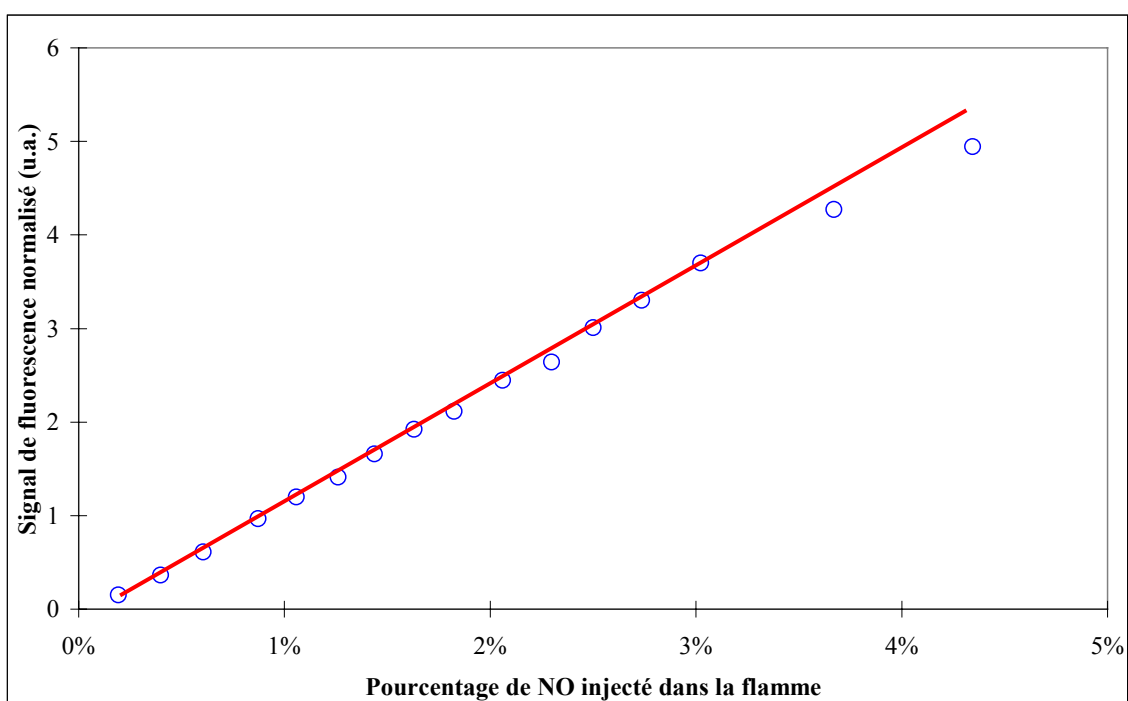


Figure V.10 : Courbe de calibration du signal de fluorescence en fonction du NO injecté

On constate une très légère déviation de la linéarité au-delà de 3 % d'injection, c'est-à-dire pour un niveau d'ensemencement bien supérieur à celui (environ 1 %) des expériences de Berg et coll. [1998] dans une flamme de CH₄/air de richesse 1,27. Ce décalage a peut-être pour origine la composition de notre flamme (CH₄/O₂ stœchiométrique) non diluée par l'azote. L'analyse de la figure (V.10) semble donc

indiquer l'absence de consommation de NO en deçà de 3% d'injection dans les limites d'incertitudes de cette expérience. Ceci a pour conséquence que le nombre de moles de NO dans les gaz brûlés doit être très proche de celui injecté. Ce résultat est en accord avec la modélisation qui prévoit une faible consommation comme on le verra dans le point V.5.1 de ce chapitre. Nous avons choisi de normaliser le profil de fraction molaire expérimental dans les gaz brûlés à partir de la valeur obtenue par modélisation (1,42 %). Nous analyserons plus en détail ce choix dans la partie V.5.1.

V.3.1.7. Mesure du profil de CH

Le profil de concentration de CH a été réalisé par CRDS sur la raie $R_1(10)$ de la bande vibrationnelle B-X (0-0) autour de 387 nm qui est caractérisée par un facteur de Boltzmann relativement constant sur la gamme de températures mesurées (figure V.11).

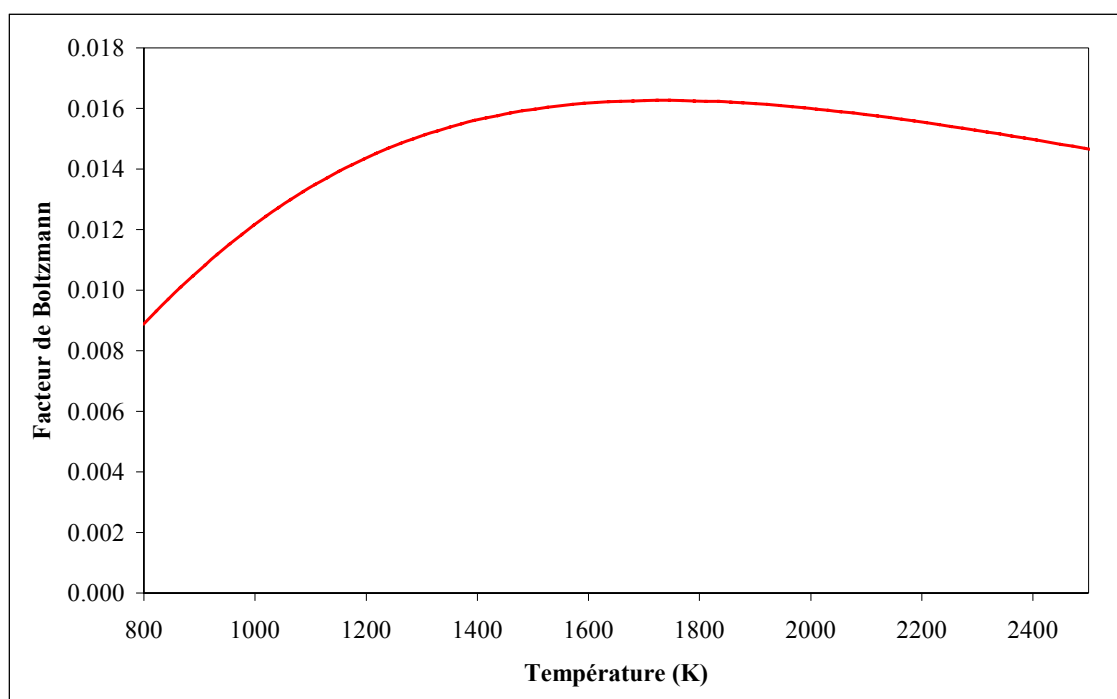


Figure V.11 : Représentation du facteur de Boltzmann de CH pour la transition $R_1(10)$ calculés à partir de Lucht et coll. [1978]

Par ailleurs, cette raie ne présente pas d'interférences avec des raies du radical CN ((A-X) (0-0)) comme le montre la figure (V.12).

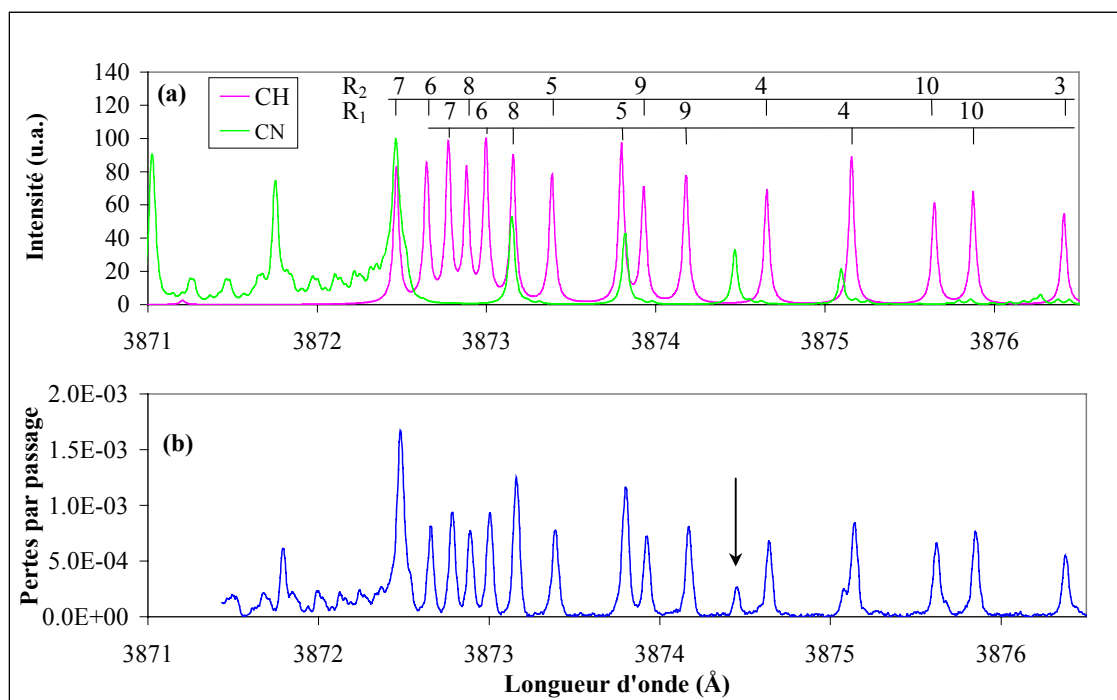


Figure V.12 : Mises en évidence des interférences entre les raies de CH et CN

(a) Spectre simulé par *LIFBASE* (ordonnée arbitraire pour CH et CN)

(b) Spectre expérimental obtenu dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{NO}$ à 3,4 mm

Le profil de concentration relative de CH a été obtenu à partir de la méthode décrite dans le chapitre IV, c'est-à-dire en mesurant les pertes par passage en résonance au pic de la raie de CH et hors résonance. La soustraction de ces deux profils conduit à la détermination du profil net des pertes par passage de CH.

La détermination des pertes par passage a été réalisée par la mesure du temps de décroissance du signal CRDS moyenné sur 300 tirs lasers. Nous n'avons pas observé de dérives multiexponentielles de ce signal sur toute la gamme de concentrations du profil du radical CH. Le profil des pertes par passage corrigé, présenté sur la figure (V.13) représente le profil relatif de la population rotationnelle ($J'' = 10,5$) de CH.

Il a ensuite été calibré en absolu par une mesure de la population rotationnelle de CH obtenue à partir de l'absorptivité intégrée de la raie $R_1(10)$ (méthode n°2 du chapitre IV) à 3,4 mm du poreux (pic de CH). Enfin, le profil de population absolue a été converti en profil de fraction molaire après la prise en compte de la valeur du facteur de Boltzmann et de la température en tout point du profil. Ce profil est représenté sur la figure (V.14).

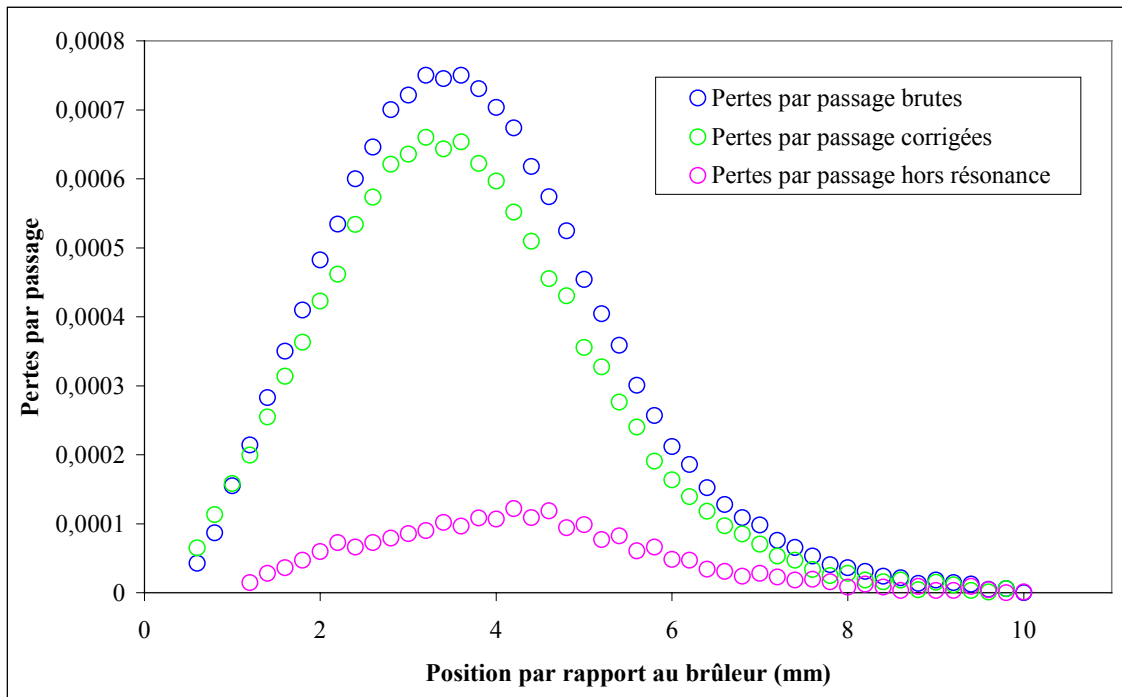


Figure V.13 : Profils des pertes par passage brutes, hors résonance et corrigées du radical CH dans la flamme CH_4/O_2 dopée en NO

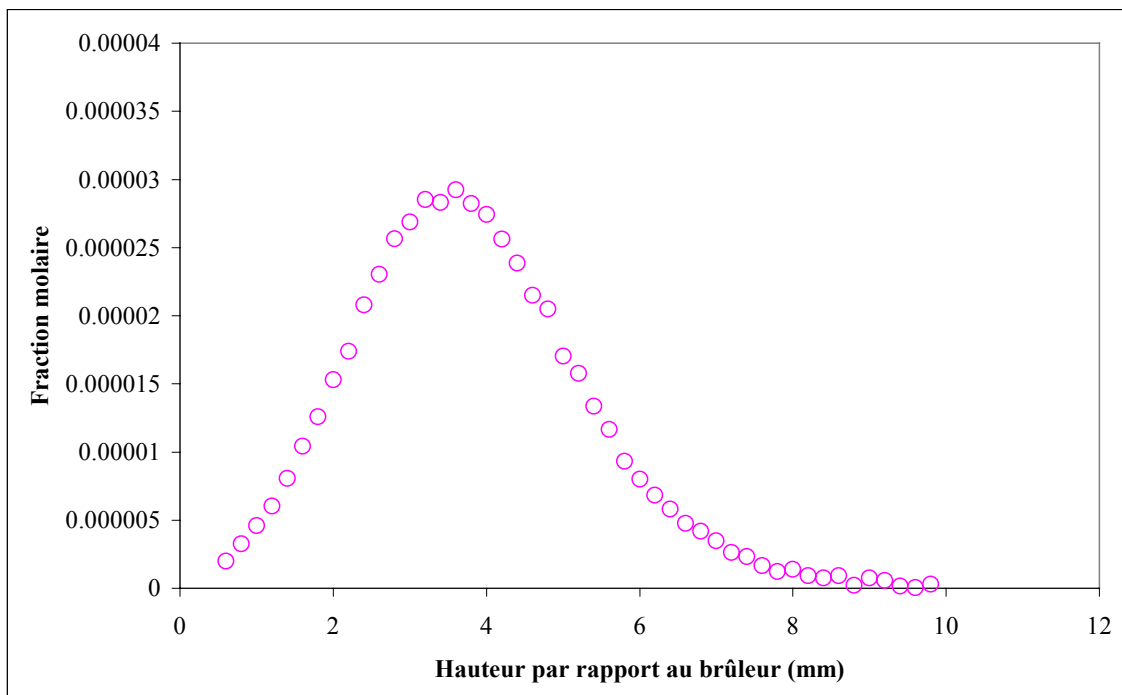


Figure V.14 : Profil de fraction de molaire de CH dans la flamme CH_4/O_2 dopée en NO

V.3.1.8. Mesure du profil de CN

La procédure de mesure du profil de concentration absolue du radical CN est rigoureusement la même que celle mise en œuvre pour le radical CH. La figure (V.15) représente le spectre expérimental des pertes par passage de CN dans la bande B-X (0-0) à 387 nm. Nous avons choisi de réaliser les profils de concentration en sondant la transition $R_1(28)$. Bien qu'elle présente un recouvrement partiel avec la raie $R_2(28)$, une déconvolution a pu être obtenue avec une grande précision pour la mesure de l'absorptivité intégrée.

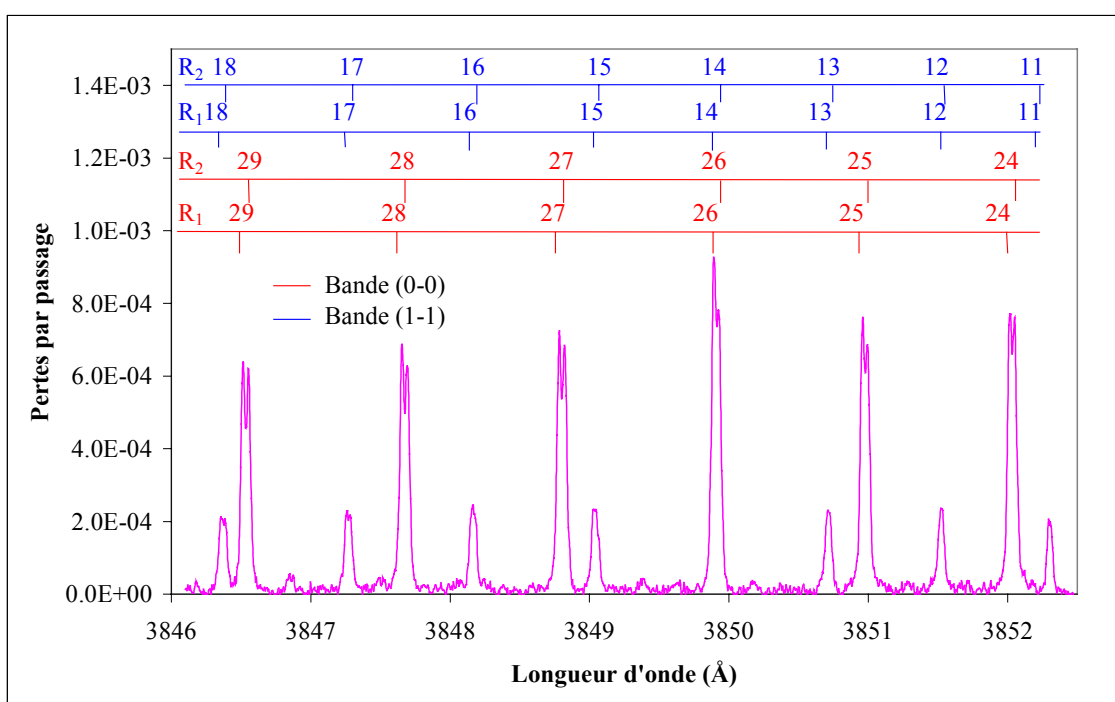


Figure V.15 : Spectre expérimental des pertes par passage réalisé dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{NO}$

Cette transition présente en outre un facteur de Boltzmann peu sensible à la température dans la gamme de températures étudiées comme le montre la figure (V.16)

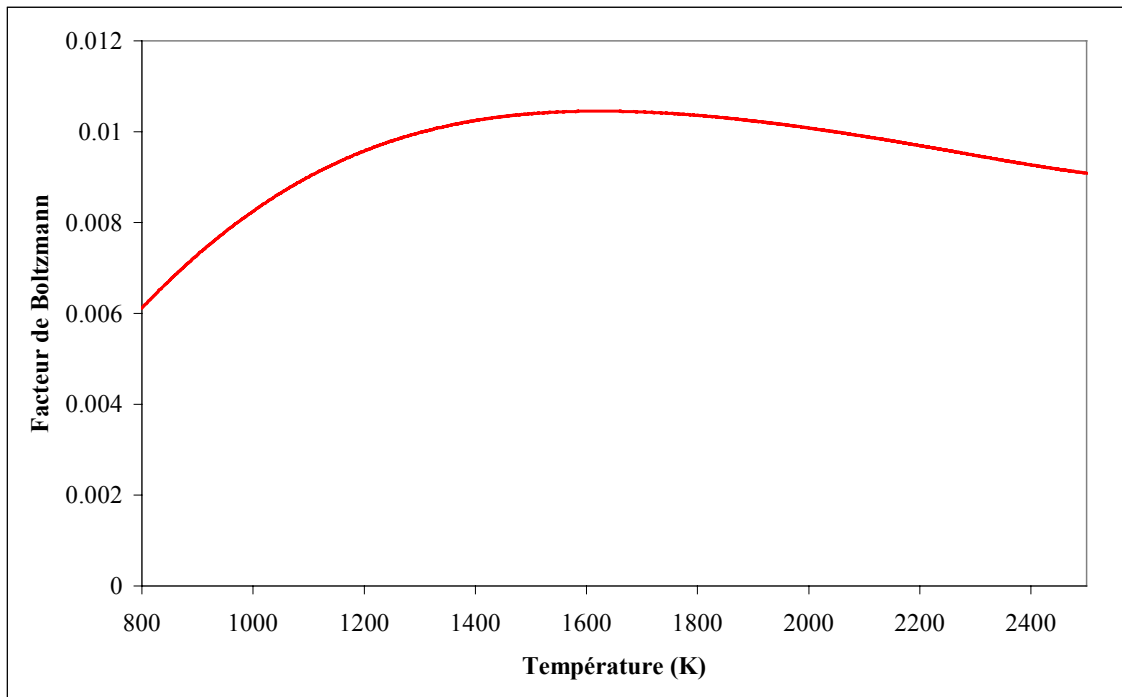


Figure V.16 : Représentation du facteur de Boltzmann de CN pour la transition $R_1(28)$ calculés à partir de Lucht et coll. [1978]

Le profil des pertes par passage déterminé par la mesure du temps de vie en résonance au pic de la raie $R_1(28)$ et le profil des pertes hors résonance ainsi que le profil corrigé correspondant sont représentés sur la figure ci-dessous.

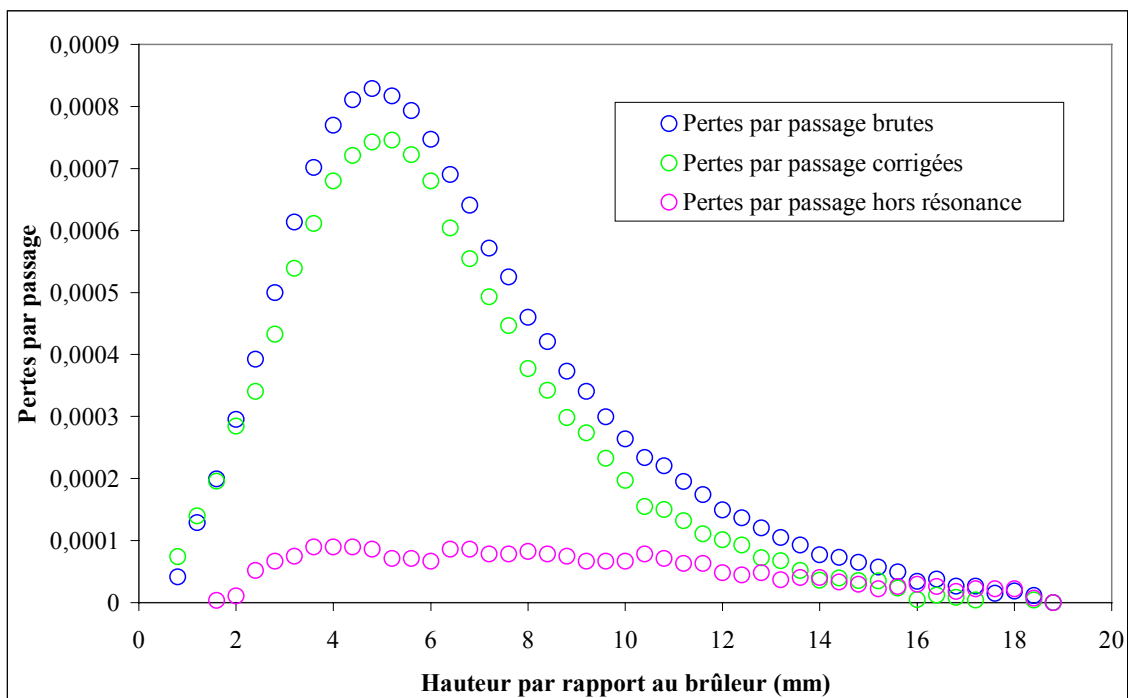


Figure V.17 : Profils des pertes par passage brutes, hors résonance et corrigées du radical CN dans la flamme CH_4/O_2 dopée en NO

La mesure de la concentration absolue de CN a été réalisée de la même manière que pour CH (méthode n°2 du chapitre IV) et le calibrage du profil des pertes par passage a été effectué au pic du profil soit à une hauteur de 4,8 mm par rapport au poreux. Le profil de population absolue du radical CN ainsi obtenu a ensuite été converti en profil de fraction molaire après la prise en compte du facteur de Boltzmann et de la température en tout point du profil (figure (V.18))

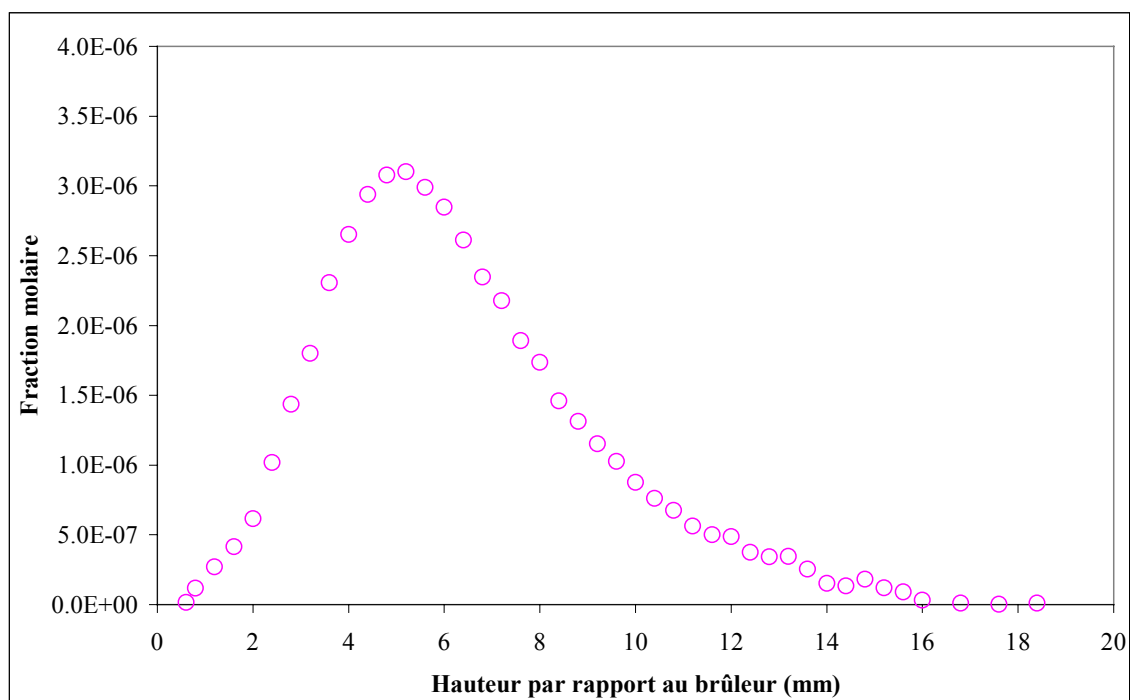


Figure V.18 : Profil de fraction de molaire de CN dans la flamme CH₄/O₂ dopée en NO

Enfin, signalons que nous avons pu mesurer pour la première fois à notre connaissance la concentration de CN dans une flamme CH₄/air, nonensemencée par des composés azotés autres que N₂, de richesse 1,2 à 40 torr. La valeur de la fraction molaire que nous avons obtenue au pic de CN est de 0,03 ppm, ce qui démontre encore une fois la grande sensibilité de la technique CRDS.

V.4. Comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux obtenus par l'équipe de l'Université d'Heidelberg

L'étude que nous avons réalisée sur la flamme CH₄/O₂ dopée par NO a été effectuée dans des conditions expérimentales extrêmement proches de celles relatées par

Juchmann et coll. [1998]. Ainsi, nous nous attendons à avoir un bon accord des valeurs des concentrations des espèces mesurées entre les deux études. Nous avons effectué cette comparaison inédite des mesures de concentrations absolues obtenues par CRDS (mesure directe) à celles déterminées par d'autres techniques (mesure indirecte) sur une même flamme. Un des intérêts de cette confrontation est de tester une fois de plus l'aspect quantitatif du CRDS sur des espèces difficilement mesurables par d'autres techniques et de démontrer le potentiel de cette technique pour l'étude de flamme. Les résultats de cette comparaison sont exposés sur les figures suivantes.

V.4.1. Présentation des résultats expérimentaux obtenus par Juchmann et coll.

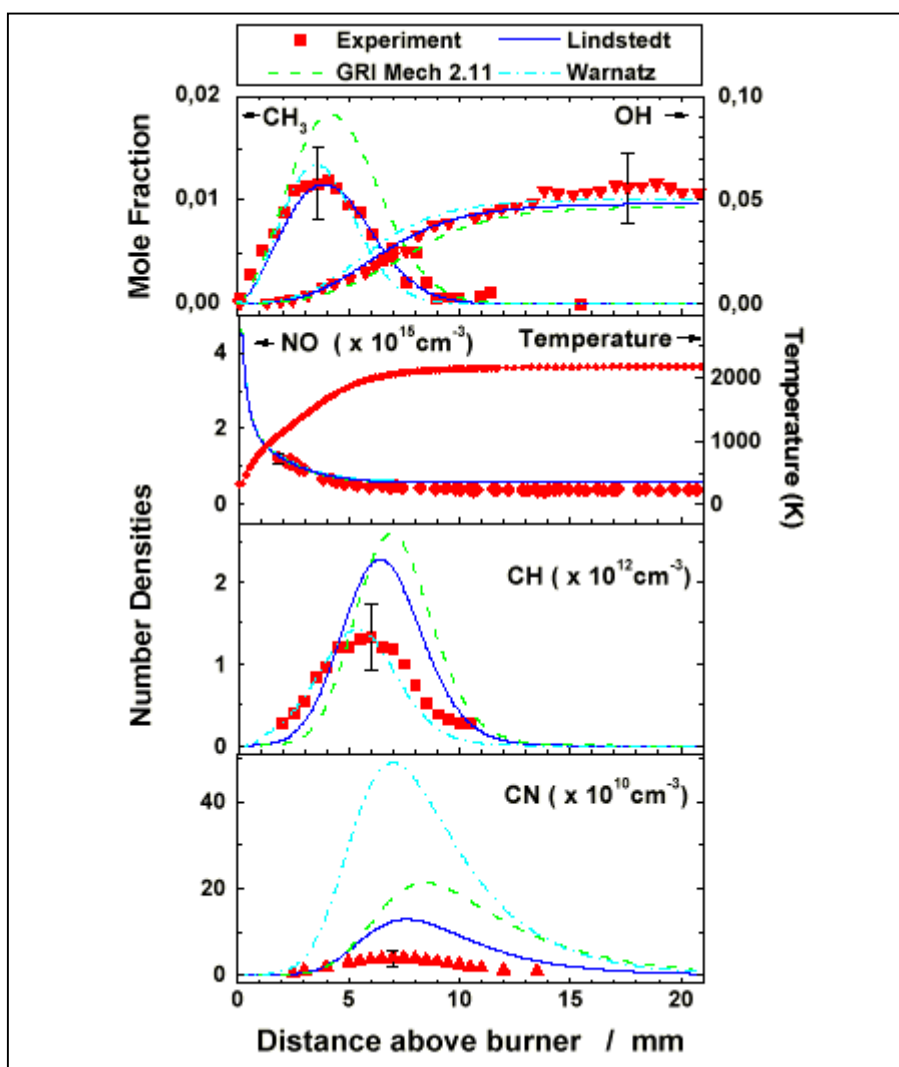


Figure V.19 : Profils expérimentaux et modélisés obtenus par Juchmann et coll. [1998].

Reamarque : Les mécanismes utilisés (GRI 2.11, Warnatz, Lindstedt) sont explicités dans l'article Juchmann et coll. [1998]. Ils n'ont pas été repris dans ce travail.

V.4.2. Présentation de nos résultats expérimentaux

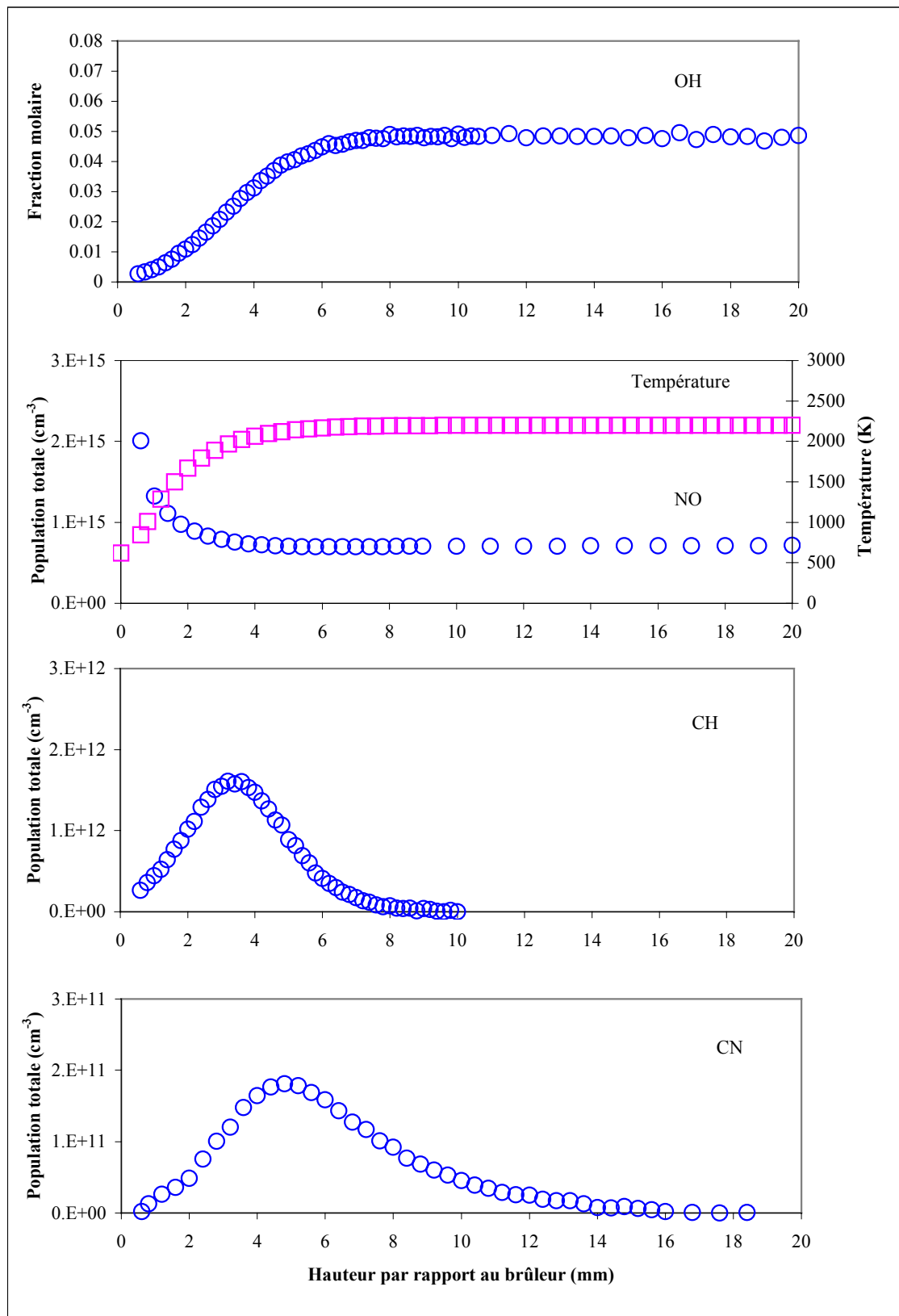


Figure V.20 : Profils expérimentaux des différentes espèces mesurées dans la flamme de CH_4/O_2 dopée en NO (Notre travail)

Afin de faciliter la comparaison qualitative et quantitative de nos résultats expérimentaux avec ceux de Juchmann, nous avons adopté une présentation identique à la leur. Nous avons pour ce faire transformé les profils de fraction molaire de chacune des espèces mesurées précédemment en profils de concentration absolue (molécule/cm³) excepté pour le radical OH dont Juchmann présente le profil de fraction molaire. Les résultats de ces transformations sont présentés sur la figure (V.20). On peut remarquer l'importance du changement de l'allure du profil du NO quand on passe du profil de la fraction molaire au profil de la population totale. Ceci est du essentiellement à l'influence de la variation de la température et du facteur de Boltzmann sur le profil de fraction molaire.

V.4.3. Positions des profils de concentrations des différentes espèces

Nous discuterons de l'aspect modélisation dans la suite de chapitre. Nous allons nous contenter pour l'instant de comparer les profils de concentration des différentes espèces.

La première remarque qualitative que l'on peut faire est que la position de nos profils de concentration pour chacune des espèces est décalée vers le poreux par rapport à ceux obtenus par Juchmann et coll. [1998]. Ceci est sans doute lié aux profils de températures différents entre les deux flammes. On voit clairement en effet que le gradient de température de notre flamme se situe plus près du poreux que celui de Juchmann, ce qui induit un front de flamme et donc une apparition des espèces plus proche du poreux que pour la flamme de Juchmann. Ce phénomène peut avoir plusieurs raisons telles que:

- La nature du poreux
- La différence des sections des brûleurs utilisés : le diamètre de notre brûleur étant de 6,8 cm alors que celui du brûleur utilisé par Juchmann est de 6 cm
- La légère différence de pression entre les manipulations : nous avons travaillé à 11,5 torr alors que l'étude réalisée par Juchmann a été réalisée à 10 torr
- Le type et la température de refroidissement du poreux
- La géométrie de l'enceinte basse pression et la dynamique du pompage

La position des profils de concentration des espèces par rapport au poreux étant intimement liée au profil de température de la flamme, on comprend donc bien que le paramètre "position" ne constitue pas un critère de comparaison objectif du fait de tous les paramètres entrant en jeu pour son établissement.

On notera en revanche que les températures dans les gaz brûlés et au pic de CH et CN sont très proches (tableau V-4).

V.4.4. Confrontation des valeurs des fractions molaires déterminées pour les différentes espèces

Les valeurs des fractions molaires des différentes espèces mesurées pour les deux études sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Espèces mesurées	Juchmann et coll. [1998]	Température (K)	Notre travail	Température (K)
OH Gaz brûlés	5.10^{-2}	2150	$4,9.10^{-2}$	2200
NO Gaz brûlés	0,09 Mesuré par absorption	2150	0,0142 Calculé par le modèle	2200
NO Poreux	0,018 (Valeur supposée)	332	0,0153 Mesuré par FIL relativement au signal de NO dans les gaz brûlés	620
CH Maximum	$2,7.10^{-5}$	2000	$2,9.10^{-5}$	2000
CN Maximum	$8,3.10^{-7}$	2060	$3,1.10^{-6}$	2120

Tableau V-4 : Comparaison des valeurs des fractions molaires déterminées pour les 2 études

On voit sur ce tableau que les mesures réalisées sur les radicaux OH et CH sont en très bon accord. Notons que la cohérence de ces mesures est particulièrement remarquable pour ce qui concerne le radical CH. En effet, cette espèce, qui joue un rôle essentiel dans les processus de combustion, n'a fait l'objet que de très peu d'études quantitatives du fait de sa faible quantité dans les flammes. Le bon accord trouvé entre ces deux manipulations démontre la grande sensibilité et la fiabilité des techniques mises en œuvre.

Toutefois, une différence importante entre les deux expériences concerne la mesure du radical CN (78% d'écart) et de NO (40 % d'écart) dans les gaz brûlés.

V.4.4.1. Discussion des profils expérimentaux de NO

Deux aspects sont à considérer dans la comparaison des profils : d'une part l'allure des profils entre le poreux et les gaz brûlés et d'autre part, la valeur absolue des concentrations d'espèces mesurée aux pics des profils ou dans les gaz brûlés.

Il est important de noter que le profil expérimental de concentration de NO présenté par Juchmann ne dispose d'aucun point de mesure dans la zone des gaz frais. Si l'on considère une fraction molaire de NO au poreux égale à celle injectée (0,018), on en déduit une consommation apparente du NO de 50%.

Dans notre étude au contraire, l'évolution relative de NO a pu être mesurée de 0,6 mm au-dessus du poreux jusque dans les gaz brûlés, mettant en évidence une variation de fraction molaire d'environ 10 % dans le front de flamme (cf. figure (V.9)). Cette tendance est en excellent accord avec les mesures réalisées par Williams et Fleming [1994] dans une flamme de CH₄/O₂/Ar dopée en NO. Dans des flammes CH₄/O₂/N₂ dopées en NO, Berg et coll. [1998] constatent quant à eux (par la méthode de l'ensemencement variable) une consommation de l'ordre de 10 % dans une flamme pauvre ($\phi = 0,8$) et de 40 % dans une flamme riche ($\phi = 1,27$). Toutefois, les auteurs ne présentent pas de profils de NO dans ces flammes.

Pour ce qui concerne la quantité de NO dans les gaz brûlés, Juchmann a mesuré par absorption multipassage à 225 nm une fraction molaire de 0,009. Soulignons que Williams et Fleming [1994] mentionnent la difficulté d'effectuer des mesures de NO par absorption sur la bande (0-0) du fait de la présence du NO imbrûlé dans toute l'enceinte qui perturbe la détermination de la quantité absorbée (contribution des zones froides). Dans notre étude, nous nous sommes contentés, comme Berg et coll. [1998], d'estimer par FIL la quantité absolue en traçant l'évolution du signal de fluorescence de NO en fonction de la quantité de NO injectée. Il semble que des études complémentaires soient nécessaires pour permettre d'éclaircir les différences entre l'expérience de Juchmann (sujette à de très larges incertitudes) et la nôtre d'une part et avec les autres résultats de la littérature d'autre part. En particulier, une mesure directe de NO par la méthode CRDS serait très intéressante. Ce travail est en cours dans le cadre d'une autre thèse au laboratoire.

V.4.4.2. Discussion des profils expérimentaux de CN

Pour ce qui concerne le radical CN, la différence entre les deux profils expérimentaux est très importante. Nous pensons cependant que la méthode CRDS est la plus proche de la réalité étant donné son caractère quantitatif direct démontré à multiples reprises dans ce mémoire. D'autre part, la conversion des pertes par passage CRDS en concentration absolue est basée sur une procédure relativement simple. Ce n'est pas le cas pour la technique FIL/Rayleigh dont les aspects les plus délicats sont selon nous la bonne prise en compte du quenching et le respect absolu de la linéarité du régime de fluorescence (nécessaire pour le calibrage des signaux Rayleigh). Les auteurs signalent que la saturation de la fluorescence est plus rapidement atteinte dans le cas de CN que pour CH. Cela limite la gamme d'énergies lasers utilisables et l'on peut s'interroger sur la fiabilité des mesures Rayleigh réalisées à très basse énergie (inférieur à 1 μ J par impulsion). Enfin notre hypothèse semble confirmée par l'analyse du spectre de CH et CN présenté figure (V.12). La raie pointée par une flèche correspond à la somme des raies $R_1(2)$ et $R_2(2)$ de CN. Si l'on prend en compte les coefficients d'Einstein d'absorption et les facteurs de Boltzmann de CN comparativement à CH pour la raie $R_1(10)$ par exemple, on obtient à peu près une concentration de CN 15 fois moins grande que CH à 3,4 mm du brûleur et non 100 fois comme l'indiquent les résultats de Juchmann et coll. [1998].

V.5. Modélisation des profils de concentration des espèces mesurées

Dans ce point de chapitre, nous avons utilisé le logiciel de modélisation de flamme de prémélange unidimensionnelle *PREMIX* afin de calculer les profils de fractions molaires des espèces mesurées dans notre flamme d'étude. Le fonctionnement du code de calcul est décrit dans l'annexe IV. Les calculs que nous avons effectués au moyen de cette procédure ont tous été réalisés sur un micro-ordinateur de type PENTIUM 650 Mz et de 128 MO de mémoire RAM.

Le mécanisme utilisé dans la procédure de modélisation de flammes est la dernière version du mécanisme du *Gas Research Institute* (mechGRI_3.0, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/). Il compte 53 espèces et 325 réactions réversibles. Ce mécanisme a été testé dans des conditions très larges (flammes laminaires, réacteurs à écoulement parfaitement agité, vitesses de flammes laminaires, délais d'autoinflammation). En particulier, il est adapté à rendre compte de la chimie d'oxydation du méthane ainsi que des processus de formation et de consommation des oxydes d'azote.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes contentés de tester les capacités du mécanisme GRI 3.0 à rendre compte de la chimie de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{NO}$ en ce qui concerne les espèces mesurées dans l'étude, soit OH, CH, CN et NO. Les données d'entrée du modèle sont les caractéristiques du mélange initial (composition, flux massique) ainsi que le profil de température mesuré. Nous avons injecté les données d'entrée des deux études expérimentales (la nôtre et celle de Juchmann) et présentons dans la suite une comparaison des profils (des valeurs maximales) des fractions molaires calculées et mesurées.

V.5.1. Comparaison des profils expérimentaux et modélisés

Sur les figures suivantes sont représentés les différents profils de fraction molaire expérimentaux et calculés pour chacune des espèces que nous avons mesurées.

V.5.1.1. Présentations des résultats

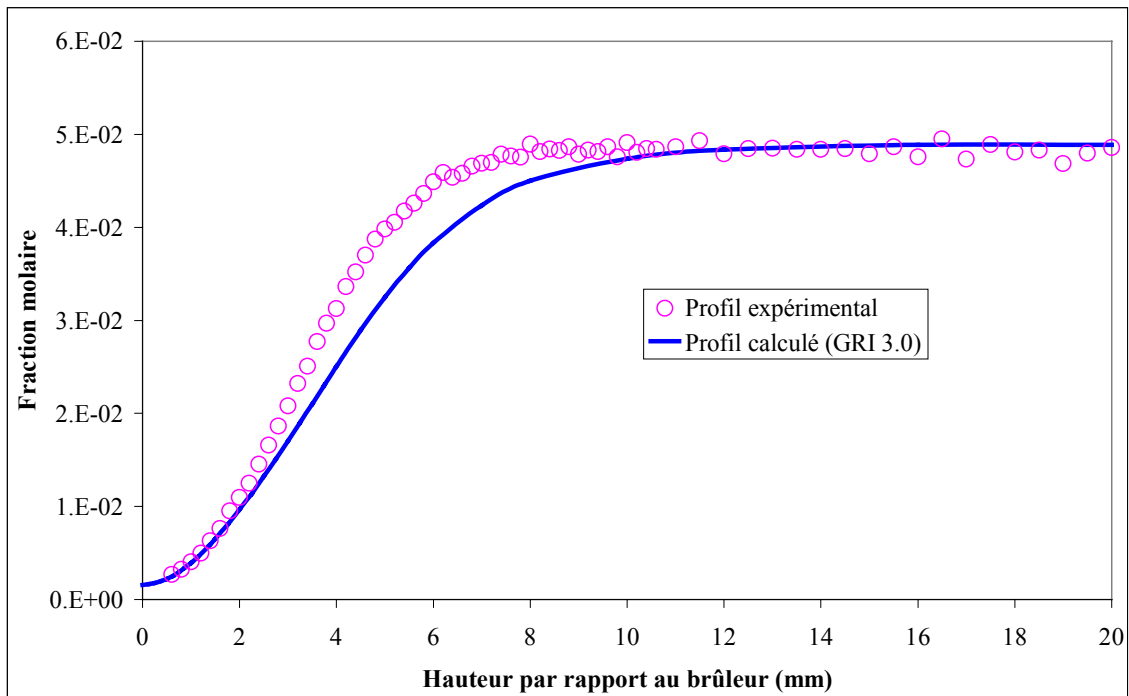


Figure V.21 : Comparaison des profils expérimentaux et modélisés de OH

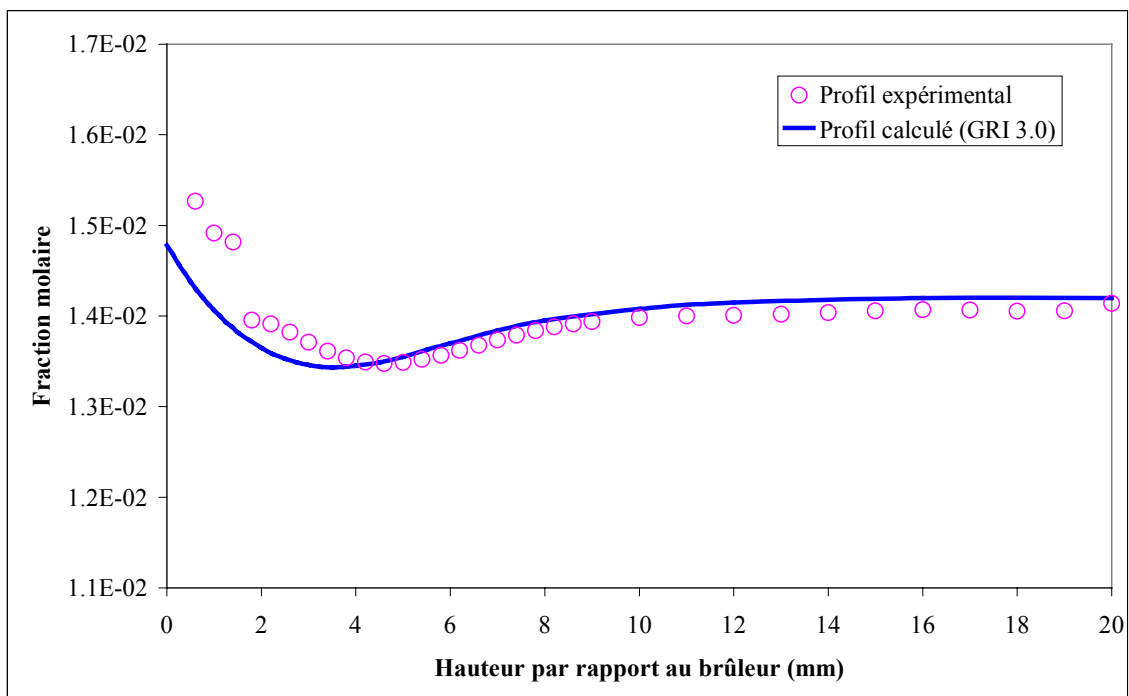


Figure V.22 : Comparaison des profils expérimentaux et modélisés de NO

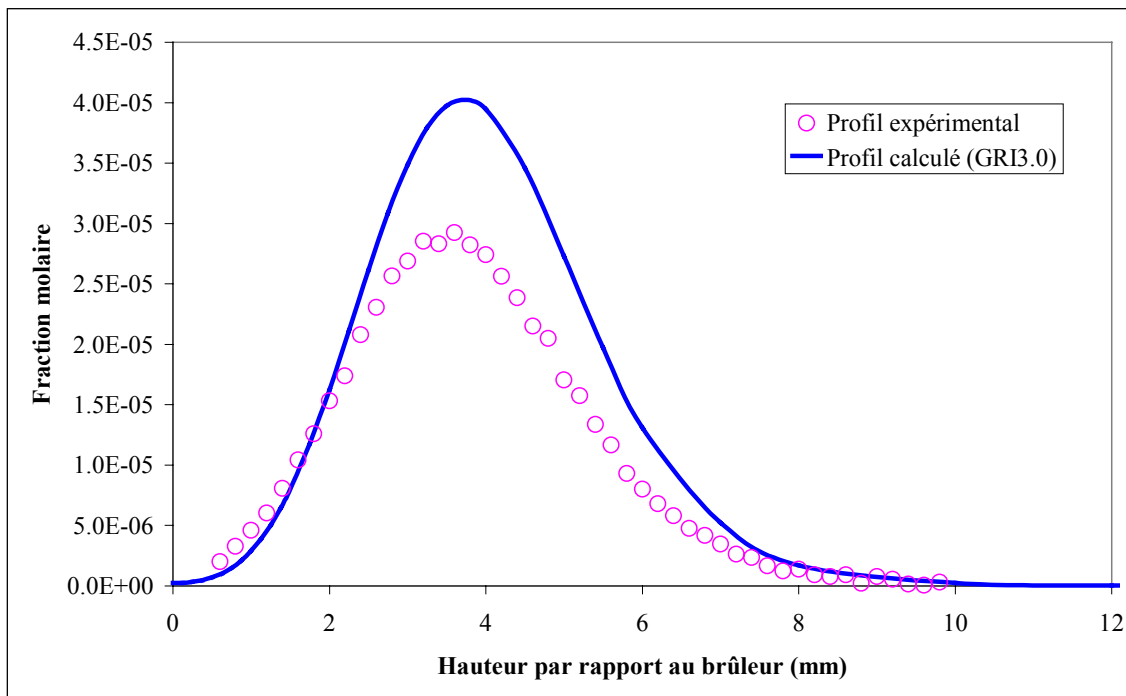


Figure V.23 : Comparaison des profils expérimentaux et modélisés de CH

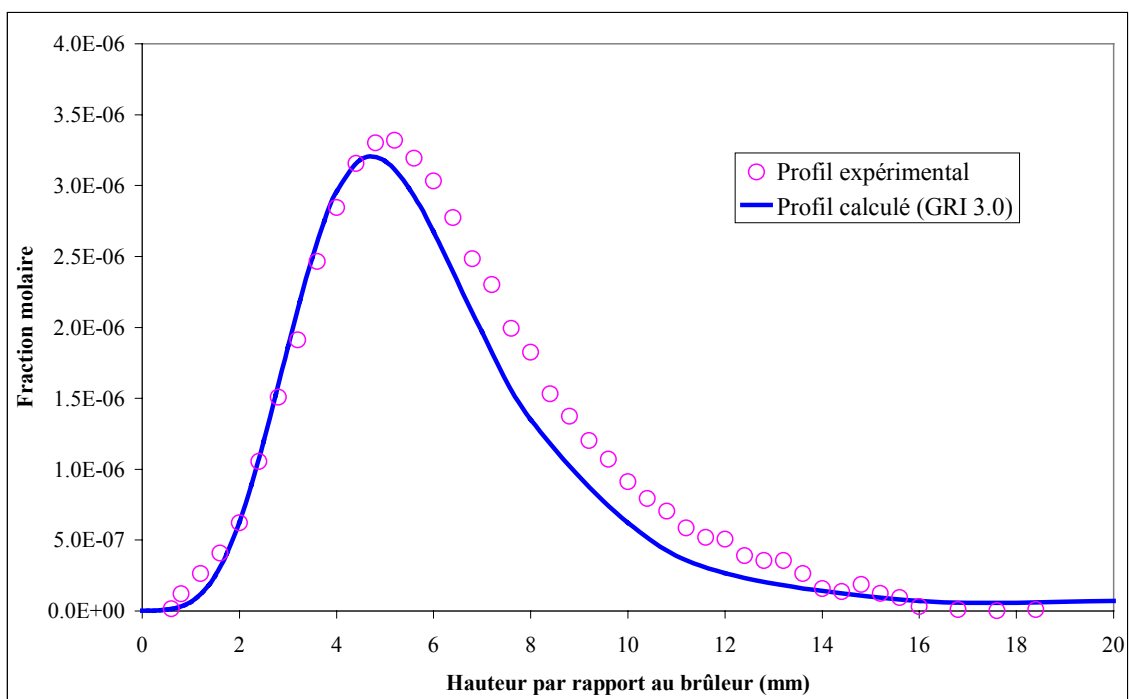


Figure V.24 : Comparaison des profils expérimentaux et modélisés de CN

V.5.1.2. Discussion des résultats

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant quelques valeurs significatives des fractions molaires calculées et mesurées des différentes espèces étudiées afin de faire le point sur cette étude :

FRACTIONS MOLAIRES	Juchmann et coll [1998]		Notre travail	
	Calcul	Exp	Calcul	Exp
Espèces	GRI 3.0		GRI 3.0	
OH (final)	0,047	0,05	0,05	0,049
NO(initial)	0,0159	0,018	0,0148	0,0153
NO(final)	0,0142	0,009	0,0142	0,0142
CH (max.)	$4 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
CN (max.)	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$

Tableau V-5 : Récapitulatif des valeurs des fractions molaires des espèces calculées et mesurées

1) Modélisation : Influence du profil de température

La différence principale entre les données d'entrée des 2 expériences concerne le profil de température. On peut constater sur le tableau ci-dessus que les valeurs modélisées des fractions molaires, calculées aux pics des profils pour CH et CN et dans les gaz brûlés pour OH et NO sont quasiment inchangées. D'ailleurs, nous avons fait quelques tests concernant les incertitudes sur la mesure de température que nous avons soulignées en début de chapitre. Globalement, en faisant varier le profil de température de ± 100 K dans les gaz brûlés, les valeurs de fractions molaires calculées sont modifiées de ± 10 % (au pic et dans les gaz brûlés). Cependant l'accord entre les profils expérimentaux (recalculés pour chaque profil de température) et la modélisation reste inchangé.

2) Comparaison expérience/modélisation

Comme on le voit sur le tableau V-5 et sur les figures précédentes, les fractions molaires des différentes espèces calculées au moyen du mécanisme GRI 3.0 sont en très

bon accord avec nos résultats expérimentaux. Non seulement l'aspect quantitatif est bien reproduit mais la forme ainsi que la position des profils sont également très bien rendues par la modélisation (cf. figures (V.21) à (V.24)).

a) Profil de OH

Pour ce qui est du radical OH, nous ne nous attarderons pas sur ce profil. L'accord avec la modélisation est très bon et les deux études présentées sont en excellent accord, aussi bien du point de vue expérimental que de celui de la modélisation.

b) Profil de CH

Pour le radical CH, il en va un peu différemment. En effet, cette fois, les mesures expérimentales des deux études sont en excellent accord. Cependant, on constate que le mécanisme GRI 3.0 prédit une fraction molaire de CH au pic du profil environ 25 % plus élevée. Au regard de l'excellente reproductibilité des expériences réalisées par CRDS (erreur statistique sur les mesures de l'ordre de 2-3%), nous avons estimé à 15 % la marge d'incertitude sur nos mesures (précision sur la position du laser, homogénéité de la flamme d'étude, alignement du faisceau dans la cavité...) alors que l'incertitude sur les mesures de Juchmann et coll. [1998] par FIL/Rayleigh est estimée à 30 % par les auteurs. La valeur calculée de la fraction molaire de CH apparaît donc élevée par rapport à notre marge d'erreur et à la limite de celle de Juchmann.

On peut toutefois noter que cette surestimation avait été mise en évidence dans des études précédentes du radical CH dans d'autres types de flammes (Derzy et coll [1999], Luque et Crosley [1996]) effectuées avec le mécanisme GRI 2.11. Avec la nouvelle version GRI 3.0, qui compte quelques modifications sur les constantes de vitesse impliquant CH, Berg et coll. [2000] ont obtenu un accord très satisfaisant dans une flamme CH₄/air ($\phi = 1,07$) alors que les auteurs constatent une surestimation du modèle dans les flammes riches et une sous-estimation dans les flammes pauvres. Le modèle n'a pas, à notre connaissance, fait l'objet de confrontation sur CH dans des flammes non-diluées (à très haute température). Ainsi, des études complémentaires dans

cette flamme, mais pour des richesses différentes, permettrait d'envisager une optimisation du modèle.

c) Profil de NO

Le modèle prévoit à la surface du poreux une fraction molaire de NO de 0,0148 avec notre profil de température et de 0,0159 avec celui de Juchmann, ce qui pourrait être attribué à une consommation très rapide de NO (fraction molaire injectée = 0,018). En réalité, le modèle prévoit dans notre cas (front de flamme très proche du brûleur) une réactivité importante dès le départ du poreux, confirmé par la présence de radicaux OH en concentration non négligeable dès le poreux (cf. figure V.21). Ceci se traduit par une augmentation du nombre de moles à la position $x = 0$ entraînant une diminution de la fraction molaire de NO par un effet de dilution. Nous avons estimé à 2% de la fraction molaire injectée, la quantité de NO ayant participé à des réactions chimiques au voisinage du poreux. Cette valeur est issue du rapport du nombre de moles de composés azotés autres que NO (HCN, NO₂...) sur le nombre de moles total de composés azotés à $x = 0$ donné par le modèle. La valeur de 0,0148 calculée n'est donc due quasiment qu'à un effet de dilution dont l'importance avait déjà soulignée par d'autres auteurs tels que Berg et coll [1998]. On peut d'ailleurs noter que dans le cas du calcul avec le profil de température de Juchmann, la réactivité au voisinage de $x = 0$ est moindre, entraînant du même coup un effet de dilution moins important.

Quant à la comparaison expérience/modélisation, on voit que le modèle reproduit très bien l'allure de notre profil expérimental de NO, en particulier dans la zone réactionnelle. Pour ce qui est de la comparaison de la fraction molaire de NO dans les gaz brûlés, quel que soit le profil de température imposé (le nôtre ou celui de Juchmann), le calcul converge vers une même valeur de 0,0142. Nous n'avons pu au moyen de ce mécanisme retrouver la valeur de 0,011 calculée par Juchmann avec ses mécanismes. Encore une fois, il serait souhaitable de compléter cette étude par une mesure directe de NO par CRDS afin de conclure quant à la validité de l'une ou l'autre des études.

d) Profil de CN

Pour ce qui concerne la mesure du profil du radical CN, on ne peut que constater l'excellent accord que nous obtenons avec le profil calculé. La valeur au pic du profil de la fraction molaire de CN déterminée par le modèle et celle que nous avons mesurée sont quasi-identiques et environ 3,5 fois supérieures à celle mesurée par Juchmann et coll. [1998].

Notre étude montre que le mécanisme GRI 3.0 prévoit avec une très grande précision la concentration de CN et donc que la cinétique de ce radical est très bien représentée dans la flamme CH_4/O_2 dopée en NO. Le profil de concentration de CN calculée par le modèle est fortement dépendante de la vitesse des réactions de reburning de NO avec le radical CH (et dans une moindre mesure avec les radicaux CH_2 , CH_3 et HCCO). Ces réactions sont en effet très importantes dans la formation de CN puisqu'elles mènent toutes à la formation du radical HCN qui par réaction avec H, O et OH conduit à la formation du radical CN. C'est pourquoi, Juchmann et coll [1998] avait suggéré que la vitesse de formation de HCN était surestimée par leurs modèles pour expliquer la différence importante entre leur profil expérimental et la modélisation. Au regard de l'excellent accord entre nos résultats expérimentaux et la modélisation, il nous apparaît au contraire des conclusions de Juchmann et coll [1998] que l'importance des réactions de reburning de NO sont bien prises en compte par le mécanisme GRI 3.0 et permettent la reproduction dans ce type de flamme de la cinétique du radical CN avec une très bonne précision.

V.6. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'étude expérimentale que nous avons réalisée sur les radicaux OH, CH, CN et NO dans une flamme de CH_4/O_2 dopée en NO. Les profils mesurés par différentes techniques (FIL, absorption et CRDS) des fractions molaires de ces 4 espèces ont été comparés d'une part au profils expérimentaux obtenus par Juchmann et coll. [1998] sur la même flamme par d'autres techniques (absorption, multipassage et FIL/Rayleigh) et d'autre part à ceux issus de la modélisation calculés au moyen du mécanisme GRI 3.0.

Globalement, la comparaison entre les deux études expérimentales met en évidence un accord assez surprenant sur les mesures de OH, CH et de la température. En revanche, il apparaît que le profil du radical CN est mieux évalué par CRDS que par la technique FIL/Rayleigh.

Cette dernière remarque est sans aucun doute liée aux avantages de la technique CRDS (par rapport à la technique FIL/Rayleigh) qui, rappelons le, est une méthode directe de mesure de concentration, à sa grande sensibilité et à la relative simplicité d'extraction de données quantitatives qu'elle procure. Cette technique, en effet, ne nécessite finalement que la bonne prise en compte du signal de la décroissance temporelle de l'intensité de l'impulsion dans la cavité. Une fois s'être assuré de l'exponentialité de ce signal, la détermination de la concentration absolue de l'espèce absorbante est alors presque immédiate ne nécessitant qu'une procédure de calcul relativement aisée.

Pour ce qui est de la comparaison des études des profils de NO, nous avons été dans l'impossibilité de conclure tant les incertitudes, que nous avons mises en évidence dans ce chapitre, pour chacune des études sont importantes. Un bon moyen de lever le voile sur les questions restées en suspens serait de réaliser une mesure de la concentration de NO par CRDS qui n'a pas été possible au cours de cette thèse.

Quant à l'aspect modélisation de ce chapitre, nous pouvons conclure que, globalement, le mécanisme GRI 3.0 montre un très bon accord avec nos expériences, ce qui semble indiquer que ce mécanisme est très bien approprié pour rendre compte de l'évolution des espèces mesurées dans cette étude dans des flammes CH₄/O₂ dopées en NO.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a permis la mise au point et le développement de la technique Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) au sein du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de Lille. Cette technique, rappelons le, est très récente puisque ses premiers développements ne remontent qu'à une dizaine d'années et les premières applications dans les flammes seulement à 1994. Ainsi, lorsque ce travail de thèse a démarré en 1997, peu de références bibliographiques étaient disponibles et seulement trois publications (Meijer et coll. [1994], Scherer et coll. [1997 a et b]) relataient des mesures de concentrations de radicaux ou de molécules dans des flammes par cette technique. C'est pourquoi l'aspect développement de la méthode occupe une place si importante dans ce mémoire de thèse.

Comme nous l'avons vu, le CRDS est une technique d'absorption dotée d'une très haute sensibilité, basée sur la mesure du temps de vie d'une impulsion laser injectée dans une cavité optique résonante. De ce fait les mesures réalisées sont, dans une large mesure, indépendantes des fluctuations tir à tir du laser, fluctuations qui constituent un facteur limitant important des techniques d'absorption classiques telles que l'absorption laser ou l'absorption multipassage. C'est essentiellement pour cette raison que la sensibilité du CRDS (limite de détection $\approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$) est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des deux dernières techniques. Sur ce point, elle rivalise avec la technique de Spectroscopie d'Absorption Laser Intracavité (ICLAS).

La technique CRDS peut être mise en œuvre au moyen de sources lasers pulsées, (CRDS pulsée) ou de sources lasers continues (CW-CRDS). Du fait de la qualité des miroirs accessibles dans le domaine de l'infrarouge (coefficient de réflexion beaucoup plus élevé que dans l'ultraviolet), la technique CW-CRDS dispose d'une sensibilité supérieure à la technique CRDS pulsée de 2 ordres de grandeur. Néanmoins, c'est la technique CRDS pulsée qui apparaît la plus intéressante pour l'étude de flamme du fait que de nombreuses espèces radicalaires diatomiques jouant un rôle crucial d'un point de vue cinétique sont caractérisées par un spectre d'absorption dans l'ultraviolet (longueurs

d'onde non accessibles par la technique CW-CRDS). C'est donc la technique CRDS pulsée que nous avons développée dans le cadre de ce travail de thèse.

Le principe de la détermination de concentrations absolues d'espèces par CRDS repose sur la mesure du temps de décroissance de l'intensité d'une impulsion laser prise au piège entre les deux miroirs de la cavité. Malgré l'apparente simplicité de cette procédure, cette technique nécessite en pratique la prise en compte d'un certain nombre de paramètres tels que le rapport des largeurs de raies laser/absorbant et l'espacement des modes de la cavité afin de garantir le caractère exponentiel du signal temporel mesuré (condition de validité du CRDS) et donc l'aspect quantitatif de la méthode. Le développement de la technique CRDS pulsée au sein du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion s'est appuyé sur les trois points suivants :

- Développement d'un modèle théorique, basé sur le formalisme de Fabry-Pérot, reproduisant les décroissances temporelles des signaux CRDS dans le cas idéal (modèle exponentiel) ou en présence de saturation (décroissance non-exponentielle)
- Confrontation de la technique CRDS avec la Fluorescence Induite par Laser (FIL) et l'absorption laser simple passage afin de tester les aspects qualitatifs et quantitatifs de la méthode
- Application de la technique dans divers types de flammes (flammes de prémélange à pression atmosphérique et à basse pression, flamme de diffusion) pour tester les effets de composition de flammes, gradients thermiques, pression ... sur l'aspect quantitatif de la technique CRDS.

Les résultats de cette étude ont fait apparaître :

- Une grande sensibilité de la méthode (fraction molaire de CN mesurée de l'ordre de 10^{-8})
- Une grande précision sur les mesures (erreur statistique d'environ 3 % et erreur expérimentale estimée à 15 %)
- Une perturbation des signaux temporels CRDS à l'approche d'une paroi froide (lié au changement d'indice du milieu induit par la présence de gradients thermiques importants)

- Un domaine de validité du modèle exponentiel relativement étroit avec des sources pulsées (type lasers à colorant). Ceci nécessite en pratique de s'assurer du caractère exponentiel du signal CRDS (valable pour de faibles absorptions) et à défaut de corriger le signal temporel non-exponentiel à l'aide d'un modèle afin de pouvoir en extraire une mesure quantitative et d'augmenter ainsi la dynamique de la technique
- Une résolution spatiale adaptée pour l'étude de flamme 1D.

Pour conclure cette étude, nous avons choisi de réitérer les mesures réalisées par Juchmann et coll. [1998] au moyen d'autres techniques (absorption multipassage, couplage FIL/Rayleigh) dans une flamme à 10 torr de CH_4/O_2 dopée en NO sur les espèces OH, NO, CH et CN. Nous nous sommes pour ce faire placés dans les mêmes conditions et avons mesuré le profil de température (thermométrie par FIL sur le radical OH) et les profils de concentrations de OH (profil relatif par FIL et calibrage en absolu par absorption), NO (profil par FIL et calibrage par la méthode de l'ensemencement), CH (profil et calibrage par CRDS) et CN (profil et calibrage par CRDS). Par ailleurs, l'ensemble de ces profils de concentration a été calculé au moyen du logiciel *PREMIX* et du mécanisme GRI 3.0. La comparaison des mesures expérimentales révèle un excellent accord pour ce qui concerne les profils de température, OH et CH. En revanche, il est apparu que la concentration du radical CN avait été largement sous-estimée par la technique de mesure indirecte FIL/Rayleigh. Enfin, pour ce qui concerne la molécule NO, nous n'avons pu expliquer les différences observées entre les deux études du fait des incertitudes importantes pesant sur chacune d'entre elles. Comme nous l'avons mentionné, une des solutions pour lever cette incertitude consisterait à réaliser une mesure par CRDS de NO dans les gaz brûlés, mesure qui n'a pas été possible au cours de cette thèse. Nous pouvons néanmoins conclure, quant au mécanisme GRI 3.0 utilisé, vu le très bon accord avec nos expériences, qu'il semble bien adapté pour rendre compte de l'évolution des espèces mesurées dans des flammes CH_4/O_2 dopées en NO.

Nous avons démontré dans ce mémoire les performances de la technique CRDS pulsée pour la détermination de concentrations absolues d'espèces minoritaires dans les flammes. Cette technique est à présent opérationnelle au sein du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion.

Elle sera mise à profit pour les mesures d'espèces non-accessibles par les autres techniques exploitées au Laboratoire, à savoir la FIL, l'absorption laser, la chromatographie en phase gaz (CPG), la spectrométrie de masse couplée à un faisceau moléculaire, permettant ainsi d'affiner la compréhension de certains mécanismes de structure de flammes. En particulier, le couplage des techniques CRDS/FIL/GPG fait actuellement l'objet d'une thèse, financée par Gaz de France et l'ADEME, et qui porte sur la formation des polluants azotés dans les flammes de gaz naturel.

Enfin, un terrain d'application particulièrement attractif concerne l'utilisation de la technique CRDS pour le dosage de nanoparticules. Une étude de faisabilité sera prochainement entreprise dans des flammes riches en suies par comparaison avec la technique d'incandescence laser.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

Atakan B., Hartlieb A.T., Kohse-Höinghaus K. [1998], "An experimental investigation of premixed fuel-rich low-pressure propene/oxygen/argon flames by laser spectroscopy and molecular-beam mass spectrometry", *XXVII^e Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 435

Anderson W.R., Decker L.J., Kotlar A.J. [1982], "Temperature profile of a stoichiometric CH₄/N₂O flame from laser excited fluorescence measurements on OH", *Combustion and Flame* 48, 163

Atkinson D.B. et Hudgens J.W. [1997], "Chemical kinetic studies using ultraviolet cavity ring-down spectroscopy detection : self-reaction of ethyl and ethylperoxy radicals and the reaction O₂ + C₂H₅ → C₂H₅O₂" *Journal of Chemical Physics*, 101, 3902

B

Bechtel J.H. and Teets R.E. [1979], "Hydroxyl and its concentration profile in methane-air flames", *Applied Optics* 18, 4138

Berg P.A., Smith G.P., Jeffries J.B., Crosley D.R. [1998], "Nitric oxide formation and reburn in low-pressure methane flames", *XXVII^e Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 1377

Berg P.A., Hill D.A., Noble A.R., Smith G.P., Jeffries J.B., Crosley D.R. [2000], "Absolute CH concentration measurements in low-pressure methane flames : Comparisons with model results", *Combustion and Flame* 121, 223

Biennier L. [1999], "Spectroscopie ICLAS et CRDS des transitions harmoniques de l'acétylène et du propyne et des transitions rovibroniques du dimère de l'oxygène", *Doctorat de l'Université Joseph Fournier de Grenoble*

Burcat A. [1984], "Thermochemical data for combustion calculations", *Combustion Chemistry, W.C. Gardiner, Ed. Springer-Verlag, New-York, 455*

C

Campargue A., Romanini D., Sadeghi N. [1998], "Measurement of SiH₂ density in a discharge by intracavity laser absorption spectroscopy and CW cavity ring-down spectroscopy", *Journal of Applied Physics, 31, 1168*

Campbell D., Carter B.K., Larendeau N.M. [1992], "Saturated fluorescence measurements of the hydroxyl radical in laminar high-pressure C₂H₆/O₂/N₂ flames", *Applied Optics, 31, 1511*

Cattolica R.J. [1982], "OH radical nonequilibrium in methane-air flat flames", *Combustion and Flame 44, 43*

Cheskis S., Derzy I., Lozovsky V.A, Kachanov A., Stoeckel F. [1997], "Intracavity laser absorption spectroscopy detection of CH₂ radicals in hydrocarbon flames", *Chemical Physics Letters, 277, 423*

Cheskis S., Derzy I., Lozovsky V.A., Kachanov A., Romanini D. [1998], "Cavity ring-down spectroscopy of OH radicals low pressure flame", *Applied Physics B, 66, 377*

Chidsley I.L. et Crosley D.R. [1980], "Calculated rotational transition probabilities for the A-X system of OH", *Journal of Quantum Spectroscopy and Radiative Transitions, 23, 187*

Chou M.S., Dean A.M., Stern D. [1983], "Laser induced fluorescence and absorption measurements of NO in NH₃/O₂ and CH₄/air flames", *Journal of Chemical Physics* 78, 5962

D

Derzy I., Lozovsky V.A., Cheskis S. [1999], "Absolute CH concentration in flame measured by cavity ring-down spectroscopy", *Chemical Physics Letters* 306, 319

Desgroux P. and Cottureau M.J [1991], "Local OH concentration measurement in atmospheric pressure flames by a laser-saturated fluorescence method : two optical path laser-induced fluorescence", *Applied optics*, 30, 90

Desgroux P., Gasnot L., Pauwels J.F., Sochet L.R. [1995], "Correction of LIF temperature measurements for laser absorption and fluorescence trapping in a flame", *Applied Physics B*, 61, 401

Desgroux P., Devynck P., Gasnot L., Pauwels J.F., Sochet L.R. [1998], "Disturbance of laser-induced fluorescence measurement of NO in methane-air flames containing chlorinated species by photochemical effects induced by 225-nm-laser excitation", *Applied Physics*, 37, 4951

E

Eckbreth A. C. [1988], "Laser diagnostics for combustion temperature and species", *Abacus Press, Cambridge*

Engeln R., Letourneur K.G.Y., Boogaarts M.G.H., Van de Sanden M.C.M., Schram D.C. [1999], "Detection of CH in an expanding argon/acetylene plasma using cavity ring down absorption spectroscopy", *Chemical Physics Letters*, 310, 405

Etzkorn T., Muris S. and Wolfrum J., Dembny C., Bockhorn H., Nelson P.F., Attia-Shahin A., Warnatz J. [1992], "Destruction and formation of NO in low pressure stoichiometric CH₄/O₂ flames", *XXIV^e Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 925

Etzkorn T., Fitzer J., Muris S. and Wolfrum J. [1993], "Determination of absolute methyl- and hydroxyl-radical concentrations in a low pressure methane-oxygen flame", *Chemical Physics Letters*, 208, 307

Evertsen R., Stolk R.L., ter Meulen J.J. [1999], "Investigations of cavity ring-down spectroscopy applied to the detection of CH in atmospheric flames", *Combustion Science and Technology*, 149, 19

G

Gasnot L. [1995], "Application du couplage de la fluorescence induite par laser et de la chromatographie à l'étude de la formation de NO dans des flammes basse pression methane/air", *Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille*

Gasnot L, Desgroux P., Pauwels J.F., Sochet L.R. [1999], "Detailed analysis of low-pressure premixed flames of CH₄ + O₂ + N₂ : A study of prompt NO", *Combustion and Flame*, 117, 291

Grcar J.F., Kee R.J., Smooke M.D., Miller J.A. [1986], "A hybrid Newton/time-integration procedure for the solution steady, laminar, one-dimensional, premix flames", *XXI^e Symposium (International) on combustion/The Combustion Institute*, 1773

H

Hartlieb A.T., Atakan B., Kohse-Höinghaus [2000], "Temperature measurements in fuel-rich non-sooting low pressure hydrocarbon flames", *Applied Physics*, 470, 435

Herbelin J.M., McKay J.A., Kwok M.A., Ueunten R.H, Urevig D.S, Spencer D.J, Bernard D.J [1980], "Sensitive measurements of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method", *Journal of Applied Physics*, 19, 144

Hodges J.T., Looney J.P., Van Zee R.D. [1996], "Laser bandwidth effects in quantitative cavity ring down spectroscopy", *Applied Optics*, 35, 4112

J

Janaf [1971], Thermochemical tables, National Standard Reference Data Service, NSRDS-NBS 37

Jongma R.T., Boogarts M.G.H, Holleman I., Meijer G. [1995], "Trace gas detection with cavity ring down spectroscopy", *Review of Scientific Instruments*, 66,2821

Jongma R.T., Boogaarts M.G.H., Meijer G. [1994], "Double-resonance spectroscopy on triplet states of CO", *Journal of molecular spectroscopy*, 165, 303

Juchmann W., Latzel H., Shin D.I., Peiter G., Dreier T, Volpp H.R., Wolfrum J., Lindstedt R.P., Leung K.M., [1998], "Absolute radical concentration measurements and modeling of low pressure CH₄/O₂/NO flames" *XXVII^e Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 469

K

Kee R.J., Gracar J.F., Smooke M.D., Miller J.A. [1985], "A FORTRAN program for modeling steady-state laminar one dimensional premixed flames", *Sandia National Laboratories Report SAND 85-8240*

Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. [1989], "CHEMKIN II : A FORTRAN kinetic package for the analysis of gas-phase chemical kinetics", *Sandia National Laboratories Report SAND 89-8009*

Kienle R., Lee M.P., Kohse-Höinghaus K. [1996], "A detailed rate equation model for the simulation of energy transfer in OH laser-induced fluorescence", *Applied Physics B*, 62, 583

Kohse-Höinghaus K., Jeffries J.B., Copeland R.A., Crosley D.R. [1988], "The quantitative LIF determination of OH concentrations in low pressure flames", *XXII^e Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1857*

L

Labazan I., Rudic S., Milosevic S. [2000], "Nonlinear effects in pulsed cavity ringdown spectroscopy of vapour lithium", *Chemical Physics Letters*, 320, 613

Lehr L. and Hering P. [1997], "Cavity ring-down spectroscopy of photochemically produced NaH for determination of relative dipole transition moments", *Applied Physics B*, 65, 595

Löwe A.G., Hartlieb A.T., Brand J., Atakan B., Kohse-Höinghaus K. [1999], "Diamond deposition in low pressure acetylene flames : *In situ* temperature and species concentration measurements by laser diagnostics and molecular beam mass spectrometry", *Combustion and Flame*, 118, 37

Lozovsky V. A., Cheskis S., Kachanov A., Stoeckel F. [1997], "Absolute HCO concentration measurements in methane/air flame using intracavity laser spectroscopy", *Journal of Chemical Physics*, 106, 8384

Lucht R.P., Peterson R.C., Larendeau N.M. [1978], "Fundamentals of absorption spectroscopy for selected diatomic flame radicals", *National Science Foundation, Report N° PURDU CL 78 06*

Luque J. and Crosley D. R. [1996], "Absolute CH concentration in low pressure flames measured with laser-induced fluorescence", *Applied Physics B*, 63, 91

Luque J., Smith G.P., Crosley D. R. [1996], "Quantitative CH determination in low-pressure flames", *XXVII^e Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 959*

Luque J. and Crosley D. R. [1998], "LIFEBASE : Database and spectral simulation program, version 1.2", *SRI International Report MP 98-021*

M

McIlroy A [1998], "Direct measurement of CH₂ in flames by cavity ringdown laser absorption spectroscopy", *Chemical Physics letters 296, 151*

Meijer G., Boogaarts G.H., Jongma R.T, Parker D.H., Wodtke A.M [1994], "Coherent cavity ring down spectroscopy", *Chemical Physics Letters, 217, 112*

Mercier X., Therssen E., Pauwels J.F., Desgroux P. [1999 a], "Cavity ring-down measurements of OH radicals in atmospheric premixed and diffusion flames. A comparison with laser-induced fluorescence and direct laser absorption", *Chemical Physics Letters, 299, 75*

Mercier X., Jamette P., Pauwels J.F., Desgroux P. [1999 b], "Absolute CH concentration measurements by cavity ring-down spectroscopy in an atmospheric diffusion flame", *Chemical Physics Letters, 305, 334*

Mercier X., Therssen E., Pauwels J.F., Desgroux P. [2000], "Quantitative features and sensitivity of cavity ring-down measurements of species concentrations in flames", *Combustion and Flame, accepté*

N

Norton T.S., Smyth K.C., Miller J.H., Smooke M.D. [1993], "Comparison of experimental and computed species concentration and temperature profiles in laminar, two-dimensional methane/air flames", *Combustion Science Technology, 90, 1*

O

O'Keefe A. and Deacon D.A.G. [1988], "Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources", *Review of Scientific Instrumentation*, 59, 2544

O'Keefe A., Scherer J.J., Cooksy A.L., Sheeks R., Heath J., Saykally R.J. [1990], "Cavity ring down dye laser spectroscopy of jet-cooled metal clusters : Cu₂ and Cu₃", *Chemical Physics letters*, 172, 214

P

Pakhomycheva L.A., Sviridenkov E.A., Suchkov A.F., Titova L.V., Churilov S.S. [1970], *JETP Letter*, 12,43

Paul J.B., Scherer J.J., Collier C.P., Saykally R.J. [1996], "Cavity ringdown laser absorption spectroscopy and time-of-flight mass spectroscopy of jet cooled platinum silicides", *Journal of Chemical Physics*, 104, 2782

Penner S.S., [1959], "Quantitative molecular spectroscopy and gas emissivities", *Addison-Wesley, London*

Peterson A.C., Kurilo M.J., Braun W., Bass A.M., Keller R.A [1971], *Journal of Optical Society American*, 61, 746

R

Rensberger K.J., Jeffries J.B., Copeland R.A., Kohse-Hoinghaus K., Wise M.L., Crosley D.R. [1989], "LIF determination of temperature in low pressure flames", *Applied Optics*, 28, 3556

Romanini D. and Lehmann K. [1993], "Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven and eight stretching quanta", *Journal of Chemical Physics*, 99, 6287

Romanini D., Katachanov A.A., Sadeghi N., Stoeckel [1997 a], "CW cavity ring down spectroscopy", *Chemical Physics Letters*, 270, 538

Romanini D., Kachanov A.A., Stoeckel F. [1997 b], "Diode laser cavity ring down spectroscopy", *Chemical Physics Letters*, 270, 546

Romanini D. [1998], "Cavity-ringdown spectroscopy versus intra-cavity laser absorption", *ACS Symposium Series 720*, 125

Romanini D., Kachanov A.A., Morville J., Chenevier M. [1999 a], "Measurement of trace gases by diode laser cavity ringdown spectroscopy", *Procs. of EUROPTO, Munich*

Romanini D., Dupré P., Jost R. [1999 b], "Non linear effects by continuous wave cavity ringdown spectroscopy in jet-cooled NO₂", *Vibrational Spectroscopy*, 19, 93

Rumminger M.D., Heberle N.H., Dibble R.W., Crosley D.R. [1996], "Gas temperature above a porous radiant burner : Comparison of measurements and model predictions", *XXVI^e Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1775*

S

Sappey A.D., Hill E.S., Settersten T., Linne M.A. [1998], "Fixed-frequency cavity ringdown diagnostic for atmospheric particulate matter", *Optics Letters* 23, 954

Scherer J.J., Paul J.B., O'Keefe A., Saykally R.J. [1995 a], "CRLAS : A new analytical technique for cluster science", *Advances in Metal and Semiconductor Clusters*, 3, 149

Scherer J.J., Paul J.B., Collier C.P., O'Keefe A., Saykally R.J. [1995 b], "Cavity ringdown laser absorption spectroscopy of jet-cooled gold silicides", *Journal of Chemical Physics* 103, 9187

Scherer J.J., Rakestraw D.J. [1997], "Cavity ringdown laser absorption spectroscopy detection of formyl (HCO) radical in a low pressure flame", *Chemical Physics Letters*, 265, 169

Scherer J.J., Voelkel D., Rakestraw D.J. [1997 a], "Infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy (IR-CRLAS) in low pressure flames", *Applied Physics B*, 64, 699-705

Scherer J.J., Aniolek K.W., Cernansky N.P., Rakestraw D.J. [1997 b], "Determination of methyl radical concentrations in a methane/air flame by infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy", *Journal of Chemical Physics*, 107, 6196

Siegman A. [1986], "Lasers", *University Sciences Books, Mill Valley, CA*

Spaanjars J.J.L, ter Meulen J.J., Meijer G. [1997], "Relative predissociation rates of OH ($A^2\Sigma^+$, $v' = 3$) from combined cavity ring down/laser-induced fluorescence measurements", *Journal of Chemical Physics*, 107, 2242

Stolk R.L. et ter Meulen J.J. [1999], "Laser diagnostics of CH in a diamond depositing flame", *Diamond and Related Materials*, 8, 1251

T

Turbiez A. [1998], "Etude expérimentale et modélisation de la combustion du gaz naturel dans les flammes laminaires prémélangées", *Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille*

V

Vander Wal R.L. and Tcich T.M., [1999], "Cavity ring down and laser induced fluorescence measurements of soot", *Applied Optics*, 38, 1444

W

Williams B.A. and Fleming J.W. [1994], "Comparative species concentrations in CH₄/O₂/Ar flames doped with N₂O, NO and NO₂", *Combustion and flame*, 98, 93

X

Xie J., Paldus B.A., Wahl E.H., Martin J., Owano T.G., Kruger C.H., Harris J.S., Zare R.N. [1998], "Near-infrared cavity ringdown spectroscopy of water in an atmospheric flame", *Chemical Physics Letters*, 284, 387

Xu S., Dai D., Xie J., Sha G., Zhang C. [1999], "Quantitative measurements of O₂ b ← X(2,1,0 ← 0) bands by using cavity ring-down spectroscopy", *Chemical Physics Letters*, 303, 171

Y

Yariv A. [1988], "Quantum Electronics", 3rd Edition, Wiley, New York

Yu T. and Lin M.C. [1994], "Kinetics of the C₆H₅ + CCl₄ reaction in the gas phase : Comparison with liquid-phase data", *Journal of Physical Chemistry* 98, 9697

Z

Zalicki P., Ma Y., Zare R.N., Wahl E.H., Dadamio J.R., Owano T.G., Kruger C.H. [1995], "Methyl radical measurement by cavity ring-down spectroscopy", *Chemical Physics Letters*, 234, 269

Zalicki P. and Zare R.N. [1995], "Cavity ring-down spectroscopy for quantitative measurements", *Journal of Chemical Physics*, 102, 2708

ANNEXE I : Notion d'absorptivité intégrée

Tous les développements mathématiques qui vont suivre sont uniquement valables dans le **système d'unité CGS**. Considérons une espèce capable d'absorber une radiation monochromatique à une longueur d'onde donnée, correspondant à une transition entre deux niveaux d'énergie J'' et J' ($E_{J'} > E_{J''}$). Si l'on balaye cette transition au moyen d'un laser accordable en fréquence, on obtient une raie d'absorption dont la largeur spectrale est définie par quatre paramètres :

- La largeur naturelle de la raie définie par le principe d'incertitude d'Heisenberg
- La largeur Doppler de la raie due aux variations de fréquences en fonction de la vitesse de déplacement des molécules
- Un élargissement collisionnel du essentiellement à la pression à laquelle on travaille
- Un élargissement dû à la fonction d'appareil, c'est-à-dire ici à la largeur spectrale du laser

En pratique, afin de tenir compte de ces effets d'élargissement spectraux, (Penner [1959], Lucht et coll. [1978] et Cattolica [1982]) il est nécessaire d'utiliser la notion d'absorptivité intégrée, c'est-à-dire de prendre en compte la totalité de l'aire de la raie d'absorption pour déterminer une concentration.

L'absorptivité intégrée est définie par la formule suivant :

$$A_1(J'' J') = \frac{\text{Aire absorbée}}{\text{Aire totale}} \cdot \Delta\omega \quad \text{(A-I-1)}$$

Les paramètres de cette équation sont représentés sur la figure suivante:

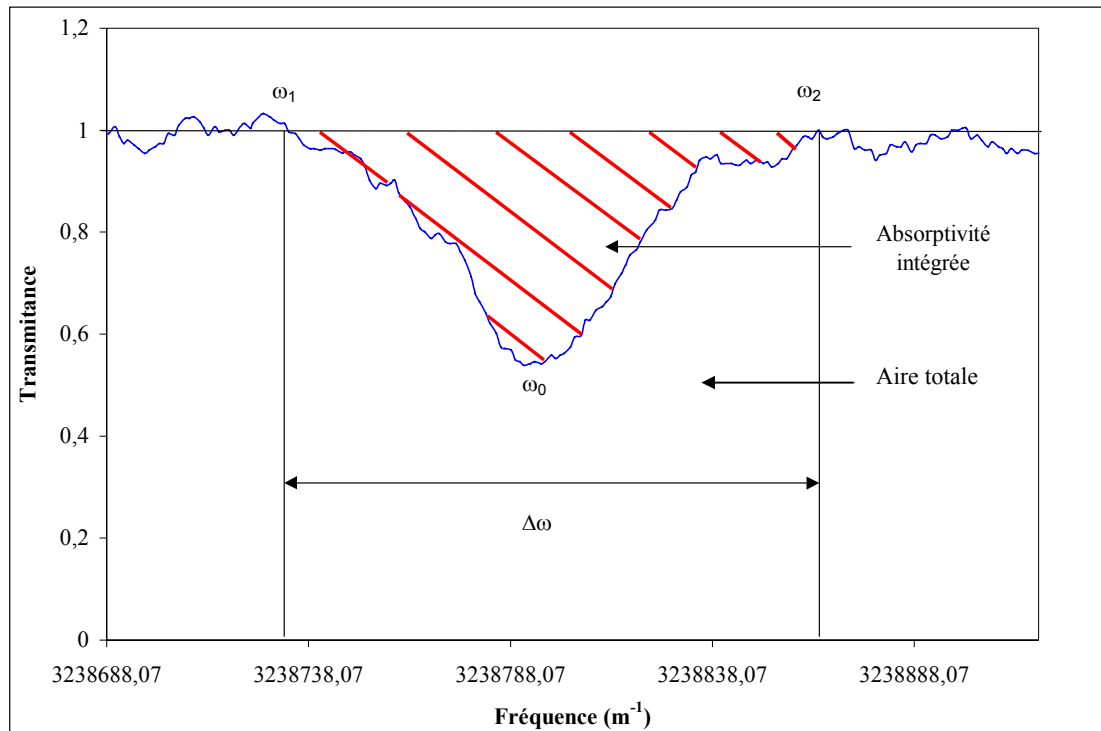


Figure A-I-1 : Exemple d'une raie d'absorption

On peut montrer que la relation (A-I-1) est équivalente à :

$$A_1(J''J') = \int_{\omega_1}^{\omega_2} (1 - \exp(-k(\omega) \cdot l)) d\omega \quad (\text{A-I-2})$$

Cette expression est valable quelle que soit la largeur spectrale du laser même si celle-ci est du même ordre de grandeur que celle de la raie d'absorption. Le coefficient d'absorption $k(\omega)$ de l'espèce considérée à la fréquence ω s'exprime sous la forme (Lucht et coll [1978]) :

$$k(\omega) = K_{J''J'} \cdot V(\xi, a) \quad (\text{A-I-3})$$

où $K_{J''J'}$ correspond à la force de raie de la transition considérée. Ce paramètre est proportionnel à la population de l'espèce sondée suivant la relation (Lucht et coll. [1978]) :

$$K_{J''J'} = \frac{\pi \cdot e^2}{m_e \cdot c^2} \cdot N_{J''} \cdot f_{J''J'} \quad (\text{A-I-4})$$

avec m_e : Masse de l'électron
 e : Charge de l'électron
 c : Vitesse de la lumière
 $N_{J''}$: Population de la molécule sur le niveau J''
 $f_{J''J'}$: Force d'oscillateur de la transition considérée

Le facteur $f_{J''J'}$ correspond à la force d'oscillateur et est défini par :

$$f_{J''J'} = \frac{m_e \cdot c \cdot h}{\pi \cdot e^2} \cdot \omega_0 \cdot B_{J''J'} \quad (\text{A-I-5}) \quad \text{ou} \quad f_{J''J'} = \frac{m_e \cdot c}{8 \cdot \pi^2 \cdot e^2} \cdot \frac{g_{J'}}{g_{J''}} \cdot \frac{1}{\omega_0^2} \cdot A_{J''J'} \quad (\text{A-I-6})$$

avec h : Constante de Planck
 $B_{J''J'}$: Coefficient d'Einstein d'absorption pour la transition considérée
 $A_{J''J'}$: Coefficient d'Einstein d'émission pour la transition considérée

Quant à la fonction $V(\xi, a)$, elle correspond à la forme de la raie d'absorption (profil de Voigt) tenant compte des effets d'élargissement. Cette fonction $V(\xi, a)$ est définie par les deux variables suivantes :

- ξ : qui correspond à la fréquence normalisée : $\xi = \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D} \cdot 2 \cdot \sqrt{\ln 2}$

$$\text{avec} \quad \Delta\omega_D = 2 \cdot \left[\frac{2 \cdot \ln 2 \cdot k \cdot T}{m \cdot c^2} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \omega_0 \quad (\text{A-I-7})$$

- a : qui est un paramètre d'élargissement collisionnel dépendant de la pression P , de la température T et d'une constante C propre à la molécule.

Ce dernier paramètre est défini empiriquement par : $a = C \cdot \frac{P(\text{atm})}{T(\text{K})} \quad (\text{A-I-8})$

Avec $a = 600$ pour OH (Cattolica [1982])

Des relations (A-I-2) et (A-I-3), on peut alors écrire :

$$A_I(J''J') = \frac{\Delta\omega_D}{2 \cdot \sqrt{\ln 2}} \cdot \int_{\xi_1}^{\xi_2} (1 - \exp(-K_{J''J'} \cdot l \cdot V(\xi, a))) d\xi \quad (\text{A-I-9})$$

Cette équation met ainsi en évidence la dépendance de l'absorptivité intégrée $A_I(J''J')$ avec le terme $K_{J''J'} \cdot l$, que l'on appelle l'épaisseur optique du milieu, et avec $V(\xi, a)$ la fonction de Voigt caractéristique de l'élargissement de la raie d'absorption. Les solutions numériques de cette équation ont été déterminées et tabulées pour différentes valeurs de a ($0 < a < 1$) et de $K_{J''J'} \cdot l$ ($0,01 < K_{J''J'} \cdot l < 10$), définissant les courbes de croissances dont quelques exemples sont donnés sur le graphique suivant où

l'on a tracé $A_I(J''J') \frac{\sqrt{\ln 2}}{\Delta\omega_D}$ en fonction de $K_{J''J'} \cdot l \cdot \frac{2 \cdot \sqrt{\ln 2}}{\Delta\omega_D \cdot \sqrt{\pi}}$.

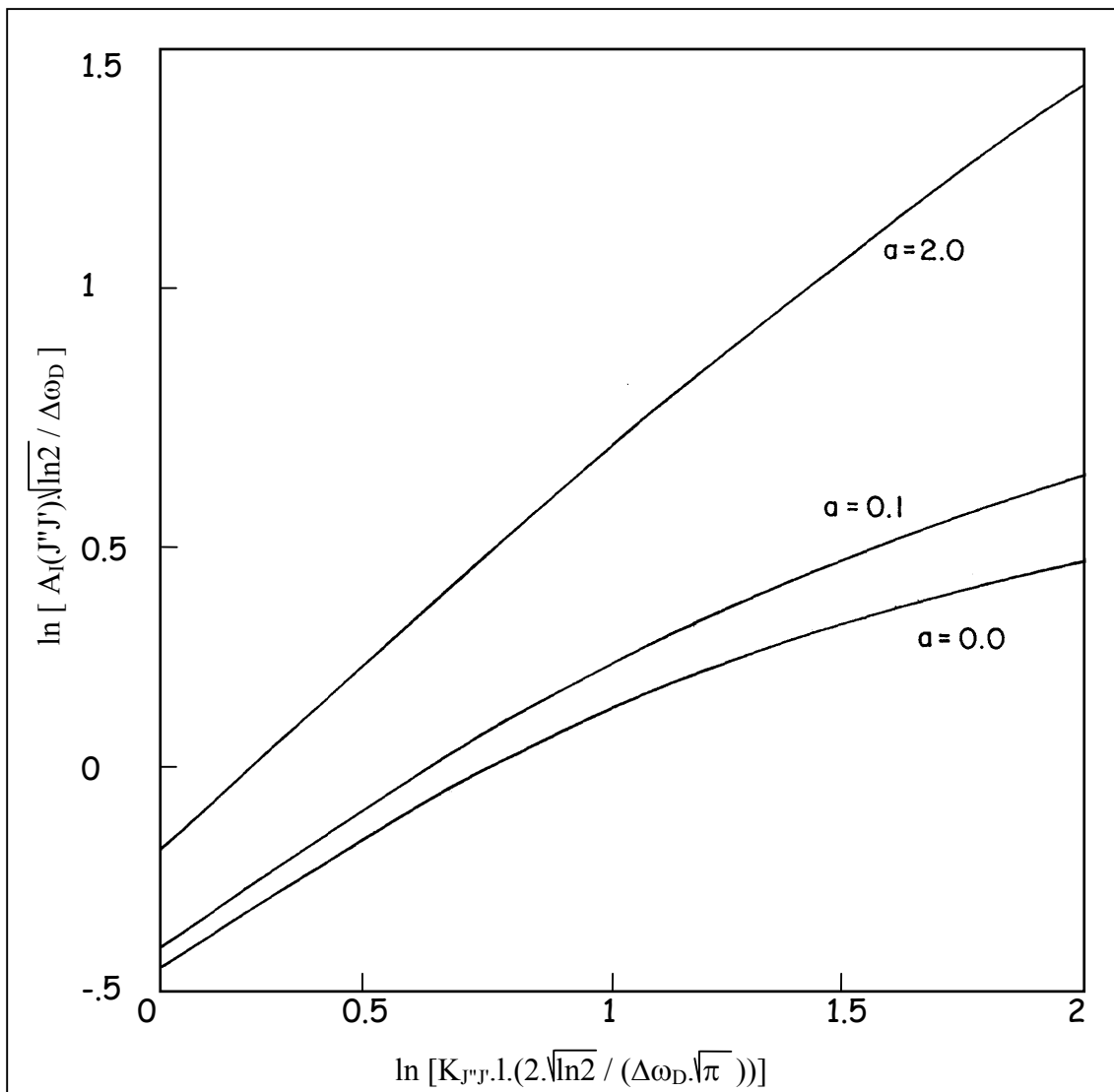


Figure A-I-2 : Exemple de courbes de croissance pour la correction de l'aire de la raie expérimentale en dehors du domaine "optiquement mince" (Lucht et coll. [1978])

Dans le cas d'un milieu optiquement mince, c'est-à-dire pour une faible absorption ($K_{J''J'} \cdot l \ll 1$), le terme exponentiel dans l'équation (A-I-9) peut s'exprimer sous la forme de son développement limité $1 - K_{J''J'} \cdot l$. Dans ce cas, $A_I(J''J')$ varie linéairement avec $K_{J''J'} \cdot l$ et est indépendante du paramètre d'élargissement a :

$$A_I(J''J') = \int_{\omega_1}^{\omega_2} [K_{J''J'} \cdot l \cdot V(\omega, a)] d\omega \quad (\text{A-I-10})$$

$$\text{D'où} \quad A_I(J''J') = K_{J''J'} \cdot l \quad (\text{A-I-11})$$

Ainsi, par la mesure de l'absorptivité intégrée de la raie d'absorption et la détermination de $K_{J''J'}$, on peut alors grâce à la formule (A-I-4) en déduire la valeur de la population rotationnelle $N_{J''}$ de l'espèce sondée.

Et de cette valeur de $N_{J''}$, on peut alors calculer, grâce à la loi de Boltzmann (A-I-12) la population totale de l'espèce absorbante moyennant la connaissance de la température au point de mesure et des quelques paramètres spectroscopiques présentés ci-dessous de la transition rovibronique considérée.

$$N_T = N_{J''} \cdot \frac{2J''+1}{Q_e Q_r(T) Q_v(T)} \cdot \exp\left(\frac{h}{kT} \cdot (Te(n) + G(v) + F(J''))\right) \quad (\text{A-I-12})$$

- avec J'' : Niveau rotationnel de la raie excitée
 Q_e : Fonction de partition électronique
 $Q_r(T)$: Fonction de partition rotationnelle
 $Q_v(T)$: Fonction de partition vibrationnelle
 $Te(n)$: Energie du niveau électronique n
 $G(v)$: Energie du niveau vibrationnel v
 $F(J'')$: Energie du niveau rotationnel J''

ANNEXE II : Etablissement du signal CRDS dans le cas idéal de l'utilisation d'un laser monofréquence parfaitement injectée dans une cavité résonante

Considérons pour cela une impulsion laser que l'on injecte dans une cavité vérifiant les critères de stabilité vide de tout absorbant. De plus, imaginons un cas idéal où l'on disposerait d'une source laser parfaitement monochromatique émettant à la fréquence ω et d'une cavité non sélective en fréquence. Le signal de l'intensité de l'impulsion transmise par le deuxième miroir en fonction du temps est alors défini par l'intensité de la lumière arrivant sur celui-ci, $I(t)$, affecté du coefficient de transmission $T = (1-R)$ des miroirs :

$$S(t) = I(t).T^2 \quad (\text{A-II-1})$$

Cette impulsion va alors effectuer un certain nombre d'allers et retours entre les deux miroirs, ce nombre dépendant uniquement du coefficient de réflexion des miroirs. Ainsi, après un temps t_r correspondant au temps mis par le faisceau pour effectuer un aller retour, l'intensité du laser $I(t)$ décroît selon le carré du coefficient de réflexion des miroirs R :

$$I(t+t_r) = R^2 I(t) \quad (\text{A-II-2})$$

Si on désigne par $S(t+ntr)$ le signal de sortie après n aller retours, il va donc être de la forme :

$$S(t+ntr) = R^{2n}.S(t) \quad (\text{A-II-3})$$

$$= \exp(2n.\ln R)S(t) \quad (\text{A-II-4})$$

Pour un coefficient de réflexion R proche de 1, ce qui est le cas en CRDS, le terme $\ln R$ peut être remplacé par son développement limité $-(1-R)$ et l'équation (A-II-4) devient donc :

$$S(t+ntr) = \exp[-2n(1-R)].S(t) \quad (\text{A-II-5})$$

Le coefficient de perte d'intensité lumineuse pour un aller retour dans une cavité vide est donc défini par

$$L_0 = 2(1-R) \quad (\text{A-II-6})$$

Soit

$$S(t+n\tau) = \exp(-nL_0) \cdot S(t) \quad (\text{A-II-7})$$

Maintenant, si l'on place un échantillon absorbant au sein de la cavité, l'intensité de la lumière oscillant entre les deux miroirs va être affectée d'une perte supplémentaire due à l'absorption de l'échantillon. Cette perte est alors définie pour un aller retour par : $2 \cdot k \cdot l_s$ (k étant le coefficient d'absorption de l'espèce absorbante et l_s la longueur du milieu absorbant). L'expression du coefficient des pertes de la cavité devient donc :

$$L = 2[(1-R) + k \cdot l_s] \quad (\text{A-II-8})$$

Le signal de l'intensité de l'impulsion en fonction du temps que l'on mesure à la sortie du second miroir est alors défini par :

$$S(t+n\tau) = \exp(-2n[(1-R) + k \cdot l_s]) \cdot I_0(t) \cdot T^2 \quad (\text{A-II-9})$$

avec $I_0(T)$: Intensité initiale de l'impulsion laser

Afin de faire apparaître le temps de vie de la cavité τ dans cette expression, on introduit dans l'exponentielle le terme d/c correspondant au temps mis par la lumière pour traverser la cavité dans un sens :

$$\exp\left(-2 \frac{d}{c} n \cdot [(1-R) + k \cdot l_s] \cdot \frac{c}{d}\right) \Leftrightarrow \exp\left(-t \cdot [(1-R) + k \cdot l_s] \cdot \frac{c}{d}\right) \Leftrightarrow \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{A-II-10})$$

On montre ainsi que l'intensité de lumière dans la cavité décroît bien de manière exponentielle en fonction du temps caractérisée par un temps de vie τ :

$$S(t) = I_0(t) \cdot T^2 \cdot \exp(-t/\tau) \quad (\text{A-II-11})$$

ANNEXE III : Principe de la technique d'accord de modes du laser et de la cavité ("Mode Matching")

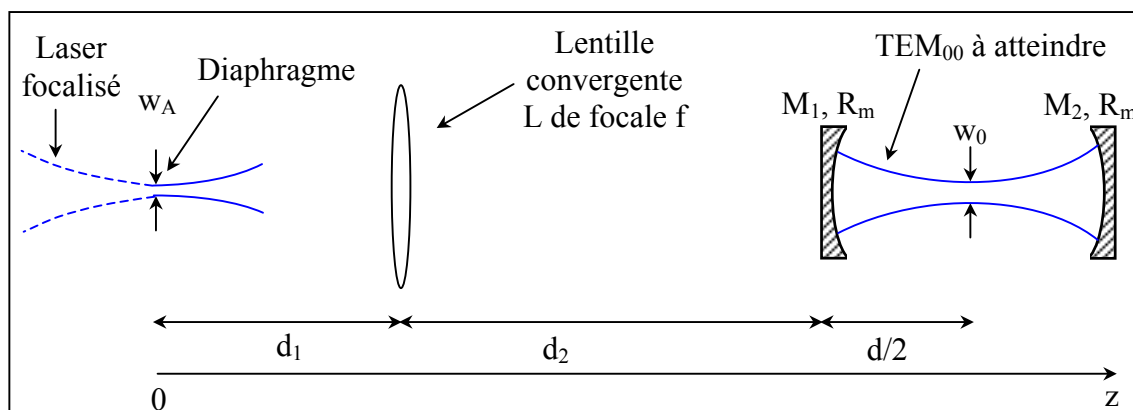


Figure A-III.1 : Représentation schématique du principe de la technique "mode-matching"

Ce problème d'adaptation d'un faisceau gaussien à une cavité à l'aide d'une lentille est un problème classique d'optique gaussienne. La résolution de ce problème est rendue plus aisée par l'utilisation d'un système de matrices pour définir le système optique dont nous disposons. Ce dispositif que l'on caractérise dans le sens inverse de la propagation de la lumière est le suivant :

Espace libre E_C | Miroirs M | Espace libre E_2 | Lentille L | Espace libre E_1

Chacun de ces éléments peut être caractérisé par une matrice :

- Matrice pour les espaces libres :

$$E_C = \begin{bmatrix} 1 & \frac{d}{2} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad E_1 = \begin{bmatrix} 1 & d_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad E_2 = \begin{bmatrix} 1 & d_2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

- Matrice pour la lentille de focale f :

$$L = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{bmatrix}$$

- Matrice pour le 1^{er} miroir CRDS de rayon de courbure R_m et d'épaisseur e :

$$M1 = \begin{bmatrix} 1 & \frac{n_1 \cdot e}{n_2} \\ \frac{n_2 - n_1}{n_1 \cdot R_m} & 1 \end{bmatrix}$$

avec n_1 : indice du milieu extérieur au miroir
 n_2 : indice du miroir
 e : épaisseur du miroir

Notre système est alors défini par le produit de ces matrices pris dans le sens inverse de propagation de la lumière. La matrice de transfert résultante est donc donnée par :

$$M = E_3 \cdot M_1 \cdot E_2 \cdot L \cdot E_1 = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \quad (\text{A-III-1})$$

Tout notre système optique est ainsi défini par les 4 paramètres A , B , C et D de cette matrice de transfert M qui comporte 2 inconnues d_1 et d_2 qui sont les distances à déterminer.

Pour déterminer ces distances, on utilise alors la condition de propagation d'un faisceau à travers un système optique. Cette condition est définie par le paramètre $Q(z)$, rayon de courbure complexe de l'onde, qui suit la loi :

$$Q_2(z) = \frac{A \cdot Q_1(z) + B}{C \cdot Q_1(z) + D} \quad (\text{A-III-2})$$

où $Q_1(z)$ et $Q_2(z)$ sont les rayons de courbure complexes de l'onde mesurés respectivement dans les plans d'entrée, soit en w_A , et de sortie, soit en w_0 , du système optique dont la matrice de transfert est noté ABCD.

Ces 2 paramètres sont définis respectivement par :

$$\frac{1}{Q_1(z)} = \frac{1}{R_1(z)} - i \frac{\lambda}{\pi \cdot w_A^2} \quad (\text{A-III-3}) \quad \text{et} \quad \frac{1}{Q_2(z)} = \frac{1}{R_2(z)} - i \frac{\lambda}{\pi \cdot w_0^2} \quad (\text{A-III-4})$$

où $R_1(z)$ et $R_2(z)$ correspondent au rayon de courbure des surfaces de l'onde dont la valeur tend vers l'infini au point de focalisation d'un faisceau gaussien. L'expression de $Q_1(z)$ et $Q_2(z)$ se simplifie donc et devient :

$$\frac{1}{Q_1} = -i \frac{\lambda}{\pi \cdot w_A^2} \quad (\text{A-III-5}) \quad \text{et} \quad \frac{1}{Q_2} = -i \frac{\lambda}{\pi \cdot w_0^2} \quad (\text{A-III-6})$$

On résout alors simultanément l'équation (A-III-2) par identification qui admet une unique solution réelle pour d_1 et d_2 si et seulement si :

$$A - \left(\frac{w_0}{w_A} \right)^2 D = 0 \quad (\text{A-III-7}) \quad \text{et} \quad B + \frac{\pi^2 \cdot w_0 \cdot w_A}{\lambda} \cdot C = 0 \quad (\text{A-III-8})$$

Cette résolution, relativement complexe, peut être aisément réalisée au moyen d'un micro-ordinateur et d'un logiciel de calcul scientifique de type *Mathcad 7 pro* par exemple. L'ordinateur détermine alors les valeurs de d_1 et d_2 vérifiant notre système d'équation.

ANNEXE IV : Principe de fonctionnement du logiciel de modélisation de flamme unidimensionnelle de prémélange : PREMIX

Principe de logiciel de modélisation : PREMIX

La modélisation des profils de concentration absolue des espèces mesurées dans la flamme a été effectuée au moyen du logiciel de modélisation de flamme de prémélange unidimensionnelle PREMIX. Nous avons pour ce faire utilisé les codes de calculs développés à SANDIA (USA) autour du formalisme de CHEMKIN II.

Codes de calcul

Les codes de calcul fonctionnent autour d'une librairie de sous-programmes du compilateur chimique CHEMKIN II (Kee et coll. [1989]), et des bases de données thermodynamiques et de transport de la SANDIA complétées au laboratoire. Les profils des fractions molaires des espèces sont simulés à partir du programme de modélisation de flamme en écoulement unidimensionnel PREMIX (Kee et coll. [1985]) et d'un mécanisme chimique postulé

Structure de CHEMKIN II

CHEMKIN II est constitué d'une bibliothèque de sous-programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse et de divers codes de calcul écrits en langage fortran. La structure originale de CHEMKIN II permet à l'utilisateur, à partir de la formulation de n'importe quel problème de cinétique chimique en phase gazeuse décrit par un système d'équations et par un mécanisme réactionnel, de développer son propre code de calcul en faisant appel aux divers sous-programmes et utilitaires disponibles. Le code est constitué de quatre parties importantes qui sont :

- L'interpréteur
- Les bases de données thermodynamiques et de transport
- Les fichiers liens
- La bibliothèque de sous-programmes

Le rôle de l'interpréteur chimique INTERP consiste à convertir le mécanisme chimique postulé en son équivalent numérique. Les éléments, les espèces et les réactions chimiques suivies des constantes d'Arrhénius sont lus par l'interpréteur. Il extrait de la base de données toutes les propriétés thermodynamiques des espèces impliquées dans le mécanisme, et les stocke sous la forme d'un fichier lien binaire utilisable par tous les autres modules. Dans la version CHEMKIN II, il est possible d'exprimer les constantes de vitesse dépendantes de la pression à partir de formalismes types Troë.

Le code TRANFIT permet d'évaluer les coefficients de transport à partir du fichier lien issu de l'interpréteur, de la base de données de transport et de sous-programmes liés à la bibliothèque de CHEMKIN II. Cette étape permet de compléter les informations stockées par l'interpréteur. TRANFIT crée un fichier lien binaire, qui sera également utilisé par les autres modules de la bibliothèque de sous-programmes.

Les informations contenues dans les fichiers liens et n'importe quel sous-programme de la bibliothèque de CHEMKIN II peuvent être appelées et utilisées par les codes de calcul propres à l'utilisateur tels que PREMIX et CKVIT.

Bases de données thermodynamiques et de transport

CHEMKIN II contient initialement sa propre base de données thermodynamiques. Les données thermodynamiques (chaleur spécifique à pression constante, enthalpie et entropie) des espèces proviennent des tables thermochimiques de Janaf [1971] et des compilations de Burcat [1984]. Le formalisme utilisé est celui de la NASA (Gordon et McBride [1971]). Cette base de données a été complétée au laboratoire.

Pour chaque réaction du mécanisme, la constante de vitesse inverse est obtenue à partir des paramètres cinétiques. Il est donc important d'avoir une base de données thermodynamiques la plus complète possible.

La détermination des propriétés de transport nécessite le calcul des viscosités, des conductivités thermiques et des coefficients de diffusion moléculaire et thermique, spécifiques aux espèces et aux mélanges. Pour chaque espèce, la base de données de transport doit contenir les six paramètres nécessaires pour calculer et définir complètement ses différentes propriétés de transport :

- Géométrie de la molécule (monoatomique, linéaire ou non linéaire)
- Potentiel de Lennard-Jones
- Diamètre moyen de collision
- Moment dipolaire
- Polarisabilité et nombre de collision

Le code PREMIX

Les équations de bilan qui décrivent la propagation d'une flamme de prémélange, unidimensionnelle, laminaire et plate, sont décrites sous forme conservatrice pour la masse totale, la fraction massique de chaque espèce chimique et l'enthalpie. Le programme peut tenir compte de la conservation de l'énergie, ce qui conduit au calcul simultané des profils de température et des fractions molaires. Un des inconvénients liés aux flammes stabilisées sur brûleur est l'estimation, dans cette équation, des pertes de chaleur au brûleur. Or la température joue un rôle déterminant dans la chimie des flammes. Pour cette raison, nous imposons dans le calcul le profil de température expérimental qui permet de prendre en compte ces pertes thermiques. Dans ces conditions, l'équation de conservation de l'énergie n'est pas résolue, réduisant ainsi de façon importante le temps de calcul. La méthode de résolution numérique employée par PREMIX (KEE et coll. [1985]) pour résoudre le système d'équation de conservation, consiste d'abord à faire des approximations de différences finies, ce qui permet de réduire le problème de valeurs aux limites à un système d'équations algébriques non linéaires. Les approximations initiales se font habituellement sur un maillage grossier comportant généralement six nœuds. Lorsque l'on a obtenu une

solution sur ce maillage, de nouveaux nœuds sont insérés dans les régions de forts gradients. On estime ensuite la nouvelle solution pour ce maillage plus fin en interpolant à partir du résultat précédent. Cette procédure se poursuit tant que les paramètres de convergence fixés par l'utilisateur ne sont pas atteints. Le système d'équations algébriques est résolu par une méthode de Newton amortie (Grcar et coll. [1986]). Dans le cas où l'algorithme ne converge pas, les équations sont intégrées dans le temps afin d'obtenir des valeurs initiales plus proches de la solution, ce qui rend la convergence plus aisée. Comme le maillage s'affine de plus en plus, l'estimation interpolée à partir du maillage précédent se rapproche de plus en plus du domaine de convergence de la méthode de Newton.

Procédure de modélisation des flammes

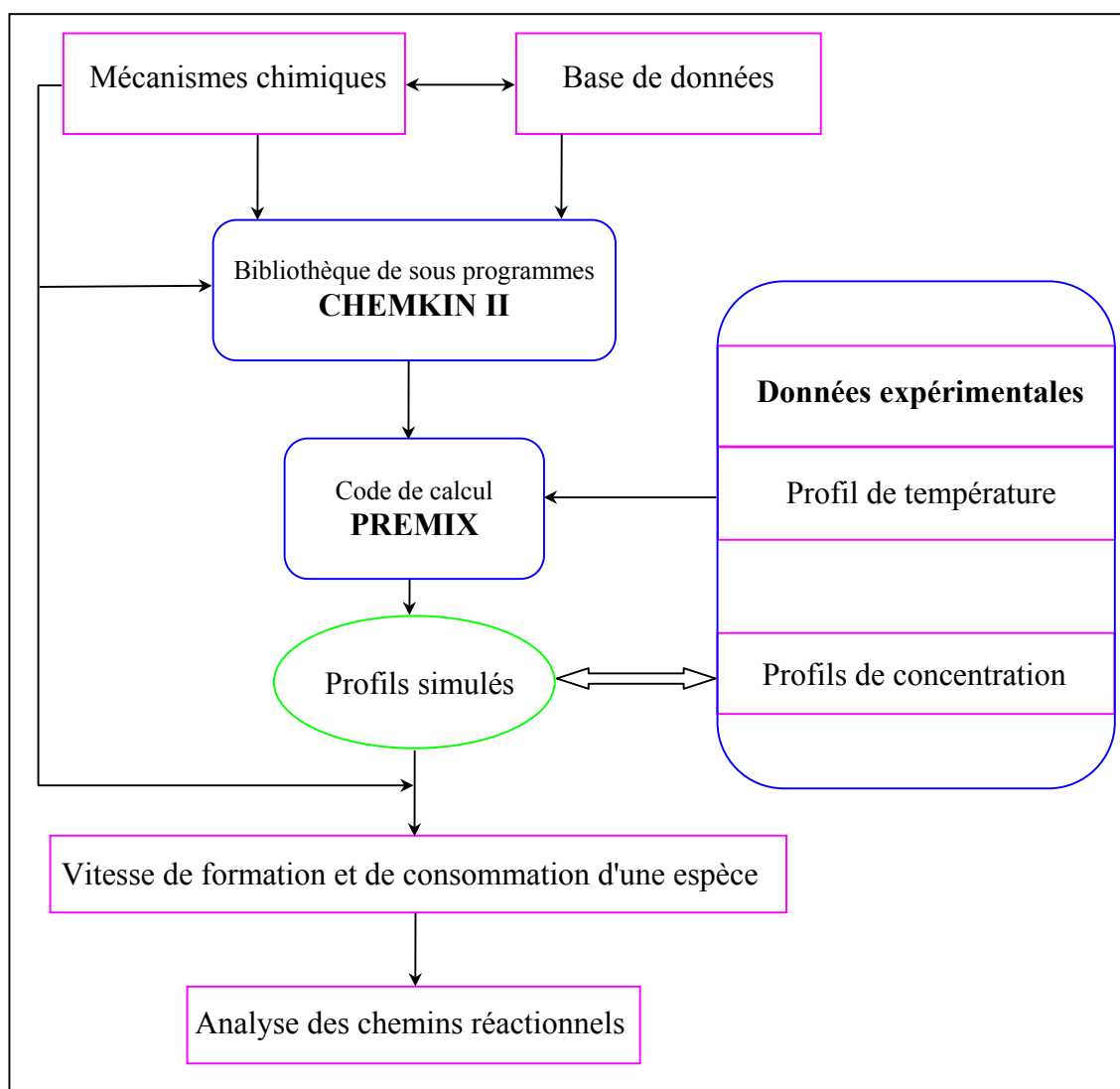


Figure A.IV.1: Schéma de principe du fonctionnement de CHEMKIN II