

NNT : 2017UBFCK001

**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE A L'ONERA (OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE RECHERCHES AEROSPATIALES)**

Ecole doctorale n°553

Ecole Doctorale Carnot Pasteur

Doctorat de Physique

Par

Monsieur Malik NAFA

Spectroscopie DRASC en régime hybride fs/ps à haute cadence (kHz) appliquée à la thermométrie des gaz.

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 09 novembre 2017

Composition du Jury :

Monsieur Frédéric GRISCH
Monsieur Dionisio BERMEJO
Monsieur Joakim BOOD
Monsieur Frédéric CHAUSSARD
Madame Brigitte ATTAL-TRETOUT
Monsieur Pierre JOUBERT
Monsieur Michael SCHERMAN

Professeur des Universités, INSA, Rouen
Professeur, IEM, Madrid (Espagne)
Professeur, Lund University, Lund (Suède)
Maître de Conférences, ICB, Dijon
Directeur de recherche, ONERA, Palaiseau
Professeur des Universités, Institut UTINAM, Besançon
Ingénieur de recherche, ONERA, Palaiseau

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Codirecteur de thèse

NNT : 2017UBFCK001

**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE A L'ONERA (OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE RECHERCHES AEROSPATIALES)**

Ecole doctorale n°553

Ecole Doctorale Carnot Pasteur

Doctorat de Physique

Par

Monsieur Malik NAFA

Spectroscopie DRASC en régime hybride fs/ps à haute cadence (kHz) appliquée à la thermométrie des gaz.

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 09 novembre 2017

Composition du Jury :

Monsieur Frédéric GRISCH
Monsieur Dionisio BERMEJO
Monsieur Joakim BOOD
Monsieur Frédéric CHAUSSARD
Madame Brigitte ATTAL-TRETOUT
Monsieur Pierre JOUBERT
Monsieur Michael SCHERMAN

Professeur des Universités, INSA, Rouen
Professeur, IEM, Madrid (Espagne)
Professeur, Lund University, Lund (Suède)
Maître de Conférences, ICB, Dijon
Directeur de recherche, ONERA, Palaiseau
Professeur des Universités, Institut UTINAM, Besançon
Ingénieur de recherche, ONERA, Palaiseau

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Codirecteur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ONERA pour avoir financé l'intégralité de mon contrat doctoral, et pour m'avoir accueilli au sein du département DMPH, devenu DFIE, à Palaiseau. Sans cela, je n'aurais pas pu vivre ces trois dernières années, enrichissantes tant sur le plan scientifique, que sur le plan humain.

Parmi les nombreuses personnes qui m'ont rendu ces années de thèse intéressantes et stimulantes, je souhaite remercier tout d'abord celui dont l'aide et le soutien ont été le plus précieux, je pense ici à mon encadrant à l'ONERA Michaël Scherman. Je te remercie évidemment pour ta sympathie, pour toutes les explications tant sur la physique de l'interaction DRASC, que sur les outils informatiques pour y parvenir... mais pas seulement. Je te suis surtout très reconnaissant pour la grande confiance dont tu m'as toujours témoignée. Dans les moments moins fastes, cela m'a été particulièrement bénéfique, et m'a permis de surmonter les épreuves une à une. Je tâcherai de m'en inspirer lorsque je serai moi-même encadrant.

Je tiens à présent à remercier deux autres personnes qui ont eu une importance capitale dans l'encadrement de cette thèse : Brigitte Attal-Trétout et mon directeur de thèse Pierre Joubert. Brigitte, je te remercie déjà pour le temps que tu as consacré à mes travaux, malgré tes autres responsabilités à l'ONERA. Durant ces trois années tu as eu le souci constant de me transmettre ton sens de la rigueur, et de la déontologie notamment. Cela m'était nécessaire, et me sera très utile pour la suite de ma carrière. Je t'en suis reconnaissant. Quant à vous Pierre, je vous remercie pour votre disponibilité, votre patience - en particulier sur les explications relatives aux collisions moléculaires -. Je vous remercie également pour votre sens de l'accueil lors de mes visites sur Besançon, en prenant le temps de me faire découvrir la ville comme ses environs.

Je souhaite à présent remercier les autres membres du Jury : les rapporteurs Dionisio Bermejo et Frédéric Grisch, l'examineur Frédéric Chaussard, et le Président Joakim Bood. Je vous remercie pour votre investissement à la lecture du manuscrit, et pour la profondeur de vos questions lors de la soutenance. A propos de la soutenance, je tiens à remercier aussi Cyril Drag, tant pour ses encouragements juste avant celle-ci, que pour m'avoir permis de disposer d'une salle pour le pot de thèse !

Je souhaite à présent remercier mes collègues « permanents » et « permanentes ». Je souhaite ici d'abord remercier Myriam Raybaut, qui m'a fait connaître en premier l'ONERA, ainsi que cette offre de thèse. Je remercie aussi Antoine Godard pour nous avoir soufflé l'une des innovations techniques majeures de ce travail : l'utilisation du réseau de Bragg en volume pour le façonnage de l'impulsion de sonde (cf. chapitre 2). Je remercie également mon ancien directeur de département et prédécesseur sur la technique DRASC Michel Lefebvre pour sa curiosité et sa bienveillance à propos de mes travaux. J'en profite pour remercier également son successeur à la tête du département Jean-François Roussel, et son adjoint Olivier le Traon. Un grand merci aussi à Nelly Dorval pour sa sympathie, et ses conseils avisés concernant mes planches de présentation notamment ; et à Alexandre Bresson pour avoir régulièrement pris le temps de nous conseiller sur le sujet. Tu m'as également beaucoup fait rire, en particulier pendant les repas ! Tu n'es pas le seul d'ailleurs, et je remercie donc aussi à ce titre Nassim Zahzam, Yannick Bidet, et Malo Cadoret. Je vous remercie également tous les trois pour votre disponibilité à chacun pour discuter du métier de chercheur avec moi, entre autres. Un grand merci aux deux techniciens de l'équipe avec qui j'ai pu travailler : Thomas Schmid et Jean-Pierre Faleni, et aussi au dernier compère « permanent » participant à la bonne ambiance des déjeuners : Cédric Blanchard. Par ailleurs, il m'est impossible de ne pas dire ici un grand merci aux secrétaires qui m'ont beaucoup aidé au cours de ces trois ans. Je pense ici aux secrétaires du département DMPH/DFIE Florence Baumgartner et Hélène Meler, lesquelles ont déminé avec

Remerciements

constance et bonne humeur toutes mes petites étourderies administratives, et ont permis, en association avec Marie-Ange Pete du service ISP de l'ONERA que je remercie également, l'impression de ce document en bonne et due forme. Je pense aussi à Martine Gautheron du secrétariat de l'Ecole Doctorale Carnot-Pasteur à Besançon qui, par sa gentillesse et sa réactivité, m'a beaucoup aidé au cours de mes démarches administratives vis-à-vis de l'université. Plus généralement je remercie aussi Christophe Brossard, Jean-Baptiste D'Herbecourt, Nicolas Fdida (DMPE), Julien Jarrige, Julien Labaune, Jean-Michel Melkonian, Ajmal-Khan Mohamed, Vladimir Sabelnikov (DMPE), Axel Vincent (DMPE), et Clément Zaepffel.

Les mots me manquent à présent pour exprimer toute la gratitude que j'ai pour tous mes camarades doctorantes et doctorants que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années. J'ai une pensée spéciale pour ceux et celle ayant partagé le même bâtiment et la même table au déjeuner que moi au cours de cette période : Alexis Bonnin, Olivier Carrivain, Clément Diboune, Robert George, Alexis Levesque (certes apprenti mais pour moi il fait quand même partie de la « famille »), Isadora Perrin, Fabien Théron, et Gautier Vilmart. Vous savez l'estime et l'affection que je vous porte. Je remercie aussi les doctorantes et doctorants des autres bâtiments: Guillaume Aoust, Julie Armougom, Erwan Cadiou, Vincent Corbas, Delphine Descloux, Thomas Hamoudi, Dominique Mammez (post-doctorante), Sébastien Manglano (apprenti), Alice Odier, Jérémy Oudin, Mouna Petitjean, Thomas Saint-Paul, Rafael Sousa-Martins, Théo Vialis, et Guillaume Walter. Je tiens ici à remercier également les stagiaires ayant travaillé à mes côtés : Hermine Danvy, Alexandre Aubin, et Anastasia Fierling ; comme ceux et celles ayant évolué dans le même bâtiment : Céline Chappuis, Benjamin Beringue, et Lorenzo Byrde.

Je remercie également les autres personnes qui, par leur force de travail à l'ONERA, m'ont permis de bénéficier de très bonnes conditions de travail. Je tiens ici à remercier Francis, notre agent d'entretien, qui a contribué à ce que je puisse travailler dans un environnement sain. Je remercie aussi l'ensemble du personnel du restaurant interne Convivio pour leur gentillesse, et pour m'avoir régaler pendant trois ans. Je remercie également le service informatique qui m'a permis de disposer d'un outil de travail performant.

En outre, au cours de ma thèse, j'ai eu la chance en compagnie de Delphine, Erwan, Gautier, et Thomas notamment, d'encadrer les séances d'Activités Expérimentales de l'Ecole CentraleSupélec. J'exprime ici toute ma gratitude envers Gloria Foulet qui m'a fait confiance pour l'encadrement de ces travaux. Par ta gentillesse et ta disponibilité, tu m'as permis de me sentir rapidement à l'aise. Je remercie également ceux et celles qui encadraient les autres sujets pour leur grande sympathie, et qui se reconnaîtront.

Chance toujours, j'ai eu l'honneur mi-2017 de jouer *Je Veux Voir Mioussov !* au sein de la troupe des *Enthéârtés*. Un grand merci donc à mes partenaires de la troupe : Maxime Aunos, Vianney Bezombes, Thibault Coudroy, Rébecca Hein, Robert Krier-Kolyada, Mathilde Julié-Viot, Quentin Lecuyer, Noémi Moreau, Aurélie Potin, et évidemment à Sylvie Auger pour la mise en scène ! Grâce à vous notamment je n'ai pas fini monomaniaque lors de la rédaction de ce manuscrit !

Enfin, je suis particulièrement fier et heureux d'achever la rédaction de la version définitive de ce manuscrit en écrivant ces dernières lignes pour mes proches.

Mes amis, mes amies, vous vous reconnaîtrez en lisant ces lignes. Vous me connaissez suffisamment bien. Vous savez donc déjà quels sont mes sentiments, et quelle est ma gratitude à votre égard à chacun et chacune.

Pour vous mes parents, mes frères, ma grand-mère, merci pour tout depuis toujours. Pour votre soutien inconditionnel, votre foi en ma réussite, votre humour... Du fond du cœur, merci !

Résumé

L'utilisation de techniques de spectroscopie cohérente comme la diffusion Raman anti-Stokes cohérente (DRASC) sont communément utilisées pour l'analyse quantitative de milieux réactifs.

Dans le cadre des progrès récents des sources lasers et des détecteurs, ce travail de thèse propose une adaptation de la technique de mesure de température au régime des impulsions ultra-courtes (femtoseconde, picoseconde) à haute cadence.

Le développement d'un dispositif expérimental de DRASC en régime hybride fs/ps utilisant un laser femtoseconde et un réseau de Bragg en volume a permis de générer une impulsion de sonde de 30 ps. Dans la configuration choisie pour ce travail, la résolution spectrale est de $0,7 \text{ cm}^{-1}$, ce qui représente l'état de l'art. Ce dispositif est appliqué à la spectroscopie ro-vibrationnelle de plusieurs espèces moléculaires.

Pour décrire l'interaction dans ce régime temporel, un modèle de simulation des spectres DRASC est implémenté. Cette modélisation prend notamment en compte le profil en amplitude et phase de la sonde ainsi que son retard par rapport à l'excitation femtoseconde. L'influence des collisions moléculaires est discutée dans le cadre du régime hybride.

Les ajustements des spectres calculés sur des spectres expérimentaux enregistrés dans l'air ambiant et dans une flamme de prémélange CH_4/air , permettent de valider la modélisation proposée dans ce travail. En particulier, la température est mesurée à froid et à chaud à pression atmosphérique, avec une précision comparable à l'état de l'art dans le régime hybride fs/ps.

Ce travail permet d'obtenir des résultats probants, et de valider la pertinence du montage développé pour la thermométrie. Fort de ces résultats, des applications en chambre de combustion réelles sont envisagées à court terme à l'ONERA, notamment par l'extrapolation du modèle à haute pression.

Abstract

Coherent spectroscopy such as Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) is commonly used for the study of reactive media. Following the recent progress encountered in laser sources and detectors, this thesis work proposes an adaptation of the technique for temperature measurements that exploits the ultra-short pulse regime (femtosecond, picosecond) to operate at high repetition-rate.

The developed hybrid fs/ps-CARS setup delivers a 30-ps probe pulse using a femtosecond laser source and a Volume Bragg Grating. The obtained spectral resolution is $0,7\text{ cm}^{-1}$, which represents, within this pulse generation framework, the state of the art. This setup is applied to ro-vibrational spectroscopy of several molecular species.

The interaction in the hybrid regime is described through a CARS simulation model that has been implemented. The modelling takes into account both the amplitude and the phase profiles of the probe pulse, and its delay to the femtosecond excitation. Influence of molecular collisions in the hybrid regime is also discussed.

This modelling has been validated by fitting calculated spectra on experimental spectra recorded in ambient air, and in a premixed CH_4/air flame. Temperature has been then measured at atmospheric pressure in these media. The precision is similar to the hybrid fs/ps-CARS thermometry state of the art.

This work validates our N_2 thermometry approach based on both the developed CARS setup and simulation model. Short term perspectives of this work are measurements on real combustion chambers at ONERA, by extrapolating our simulation model at high pressure.

Table des matières

Introduction

Chapitre 1 : Diagnostic par spectroscopie Raman

1.	Spectroscopie Raman appliquée au diagnostic en combustion	13
1.1.	Population des niveaux d'énergie ro-vibrationnels	13
1.2.	Spectroscopie Raman	16
1.3.	Présentation de la Diffusion Raman anti-Stokes Cohérente	19
2.	Etat de l'art du diagnostic par spectroscopie DRASC	20
2.1.	Premiers montages en régime nanoseconde (ns)	20
2.2.	Améliorations des performances en régime ns et ps	22
2.3.	Augmentation de cadence	24
2.4.	Diffusion Raman anti-Stokes cohérente en régime hybride fs/ps	25
3.	Bibliographie du chapitre	28

Chapitre 2 : Dispositif expérimental

1.	Génération des impulsions	34
1.1.	Source laser femtoseconde	34
1.2.	Génération des impulsions femtosecondes excitatrices	37
1.3.	Façonnage de l'impulsion de sonde picoseconde	42
2.	Interaction des impulsions au volume d'examen	49
2.1.	Choix d'une géométrie de recombinaison des impulsions	49
2.2.	Synchronisation des impulsions	53
2.3.	Alimentation en gaz	57
3.	Système de détection	59
3.1.	Ensemble spectromètre & caméra CCD	60
3.2.	Filtrage des signaux parasites au signal anti-Stokes	62
3.3.	Procédure de détection du signal	66
4.	Exemples de spectres	70
4.1.	Accordabilité spectrale et sondage d'espèces variées	70
4.2.	Influence de la polarisation	75
5.	Conclusion	77
6.	Bibliographie du chapitre	80

Chapitre 3 : Interaction DRASC en régime hybride fs/ps

1.	Modélisation de l'interaction	83
1.1.	Présentation générale	83
1.1.1.	Cas d'impulsions quasi-monochromatiques	83
1.1.2.	Cas d'impulsions à spectre large	88
1.2.	Evolution des cohérences : de leur excitation à leur lecture.....	91
1.3.	Architecture globale de simulation du spectre DRASC.....	97
2.	Influence des profils des impulsions pompe, Stokes et sonde.....	98
2.1.	Prise en compte expérimentale de l'excitation des cohérences	98
2.2.	Influence des profils pompe et Stokes femtosecondes sur l'excitation des cohérences	101
2.3.	Profil de sonde picoseconde pour la lecture des cohérences	108
3.	Simulation des collisions entre molécules	109
3.1.	Temps moyen entre deux collisions	110
3.2.	Influence des collisions sur le signal	111
3.3.	Modélisation matricielle des collisions moléculaires	113
3.4.	Calcul des coefficients de la matrice de relaxation	116
3.5.	Modélisation du rétrécissement collisionnel	121
4.	Bibliographie du chapitre	126

Chapitre 4 : Mesure de la température

1.	Validation de la simulation DRASC à pression atmosphérique	131
1.1.	Paramètres d'entrée de l'algorithme de simulation DRASC.....	131
1.2.	Influence du profil de sonde sur la simulation DRASC.....	132
1.3.	Influence des collisions	138
2.	Mesure de la température à pression atmosphérique	143
2.1.	Thermométrie par procédure d'ajustement des profils spectraux sur un spectre de référence	144
2.2.	Etude de l'influence des paramètres ajustables sur la précision des mesures	148
2.3.	Conclusion	153
3.	Simulation du spectre DRASC haute pression en régime hybride fs/ps.....	154
3.1.	Influence des collisions sur le spectre DRASC à 10 bar.....	154
3.2.	Evolution du signal avec la pression	159
4.	Bibliographie du chapitre	166

Conclusion

Introduction

L'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA) est le centre de recherche français dédié au développement d'innovations dans les domaines de l'aéronautique et l'aérospatial. De nombreux domaines de recherches y sont étudiés, de l'étude des matériaux, à la conception de moteurs innovants pour l'aéronautique et l'aérospatial de demain. Pour cela, l'étude des écoulements gazeux, aussi bien réactifs que turbulents est nécessaire. C'est pourquoi, l'ONERA développe des codes de simulation d'écoulements réactifs, ainsi que des installations de combustion. La validation de ces codes et l'optimisation de ces installations nécessitent une caractérisation précise des écoulements mis en jeu. Celle-ci s'effectue à l'ONERA par des techniques optiques non-intrusives, capables de produire des mesures à une cadence de plusieurs kHz. Dès lors, les techniques spectroscopiques utilisant des lasers impulsionnels à haute cadence sont particulièrement bien adaptées.

Pour la caractérisation des milieux en combustion, les méthodes spectroscopiques utilisent différents effets physiques. Toutes ces techniques se basent sur l'exploitation d'un signal dont le spectre dépend de l'espèce sondée et de son environnement, pour en extraire des paramètres comme la température ou la concentration. Pour pouvoir interpréter quantitativement le signal mesuré, une bonne connaissance préalable de la structure ro-vibrationnelle, et éventuellement électronique, des molécules est alors nécessaire. Parmi les plus usitées, on peut citer par exemple, par ordre croissant du nombre de photons impliqués dans l'interaction : l'absorption et sa variante la CRDS (*Cavity Ring Down Spectroscopy*) [1] ; la fluorescence et l'incandescence induites par laser (LIF et LII) [2] ; le mélange dégénéré à quatre ondes ; et la diffusion Raman cohérente [3]. Ces deux dernières se distinguent par le caractère cohérent du signal émis qui permet d'isoler simplement le signal d'intérêt des contributions parasites. Elles sont donc particulièrement bien adaptées à l'étude des milieux en combustion, intrinsèquement très lumineux et turbulents.

L'exploitation d'un spectre Raman a l'avantage de ne nécessiter de connaître les constantes que d'un seul état électronique, qui est le plus souvent l'état fondamental de la molécule sondée. Pour la mesure de température, une technique spectroscopique largement validée est utilisée : la spectroscopie par Diffusion Raman anti-Stokes cohérente (DRASC) - en anglais *Coherent anti-Stokes Raman Scattering* (CARS). Le spectre obtenu permet de remonter à la distribution de population des niveaux d'énergie ro-vibrationnels, suivant une loi de Boltzmann, donc sensible aux grandeurs thermodynamiques telles que la température [4]. Le diagnostic DRASC permet d'avoir accès à la fois à la température de rotation et de vibration des molécules, dont les valeurs peuvent être différentes si le milieu est hors équilibre thermodynamique. Ainsi, la DRASC est également utile pour l'étude de plasmas [5], dont l'utilisation en amorçage de réactions de combustion est un sujet de recherche toujours d'actualité [6].

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit s'appuie sur les derniers développements concernant la spectroscopie DRASC appliquée à la mesure de température sur la molécule d'azote (N_2), dans un milieu réactif gazeux en combustion. Ce travail est plus particulièrement consacré au développement de la thermométrie DRASC en régime impulsif hybride femtoseconde (fs) et picoseconde (ps), à haute cadence (kHz).

Dans le premier chapitre, les caractéristiques principales de la spectroscopie Raman dont la DRASC est issue sont rappelées. Un bref historique de cette technique utilisée depuis plusieurs décennies est présentée dans le cadre du diagnostic en combustion, ainsi qu'un état de l'art actuel.

Introduction

Dans le second chapitre, le développement du dispositif expérimental DRASC hybride fs/ps mis au point pendant ma thèse est présenté. Le chapitre décrit de manière détaillée notre démarche pour la génération des impulsions femtoseconde et picoseconde. L'impulsion picoseconde de sonde obtenue permet de réaliser des spectres DRASC avec une résolution spectrale à l'état de l'art. Nous démontrons en outre le caractère multi-espèce du dispositif expérimental, en présentant les spectroscopies de O_2 et C_2H_2 , autres molécules d'intérêt pour l'étude de la combustion. Enfin, nous montrons que le fond non résonant peut être drastiquement réduit en croisant la polarisation de l'impulsion de sonde par rapport aux impulsions excitatrices.

Dans le troisième chapitre, l'interaction DRASC hybride fs/ps dans un milieu gazeux est décrite de façon détaillée. Un accent particulier est placé sur la prise en compte des collisions moléculaires, car leurs conséquences sur le spectre DRASC dans ce régime temporel, et avec notre durée d'impulsion de sonde, ne sont pas documentées. À partir de ce modèle, le programme de simulation des spectres que j'ai mis au point est lui aussi présenté en détails.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous présentons la validation du programme de simulation, par comparaison des spectres calculés avec des spectres acquis expérimentalement à pression atmosphérique. La mesure de la température, effectuée par ajustement des spectres simulés sur les spectres expérimentaux, est réalisée dans l'air ambiant et au sein d'une flamme CH_4 /air. Sa précision et sa sensibilité aux paramètres ajustables sont estimées. Une étude finale théorique sur le comportement à pression croissante des spectres DRASC hybride fs/ps conclut le chapitre.

Enfin, la conclusion et les perspectives envisagées à ce travail sont présentées à la fin de ce manuscrit.

Bibliographie de l'introduction

- [1] G. Berden, R. Peeters, and G. Meijer, "Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 19, no. 4, pp. 565–607, Oct. 2000.
- [2] F. Grisch, M. A. Boukhalfa, G. Cabot, B. Renou, et A. Vandel, "Coria Aeronautical Combustion Facilities and Associated optical Diagnostics", *Aerosp. Lab Jour.*, vol. 11, n° 2, p. 1, 2016.
- [3] F. El-Diasty, "Coherent anti-Stokes Raman scattering: Spectroscopy and microscopy," *Vib. Spectrosc.*, vol. 55, no. 1, pp. 1–37, Jan. 2011.
- [4] F. Moya, S. Druet, and J. P. E. Taran, "Gas Spectroscopy and temperature measurement by coherent Raman anti-Stokes scattering," *Opt. Commun.*, vol. 13, no. 2, p. 169, 1975.
- [5] D. Messina, B. Attal-Trétout, and F. Grisch, "Study of a non-equilibrium pulsed nanosecond discharge at atmospheric pressure using coherent anti-Stokes Raman scattering," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31, no. 1, pp. 825–832, Jan. 2007.
- [6] C. E. Dedic, T. R. Meyer, and J. B. Michael, "Single-shot ultrafast coherent anti-Stokes Raman scattering of vibrational/rotational nonequilibrium," *Optica*, vol. 4, no. 5, p. 563, May 2017.

Chapitre 1

Diagnostic par spectroscopie Raman

Table des matières

1.	Spectroscopie Raman appliquée au diagnostic en combustion.....	13
1.1.	Population des niveaux d'énergie ro-vibrationnels	13
1.2.	Spectroscopie Raman	16
1.3.	Présentation de la Diffusion Raman anti-Stokes Cohérente	19
2.	Etat de l'art du diagnostic par spectroscopie DRASC	20
2.1.	Premiers montages en régime nanoseconde (ns).....	20
2.2.	Améliorations des performances en régime ns et ps.....	22
2.3.	Augmentation de cadence	24
2.4.	Diffusion Raman anti-Stokes cohérente en régime hybride fs/ps	25
3.	Bibliographie du chapitre	28

Parce qu'elles sont non-invasives, sélectives en espèce chimique, et quantitatives, les techniques spectroscopiques sont très utilisées pour le diagnostic d'écoulements réactifs. Le signal est en général sensible aux paramètres thermodynamiques qui caractérisent le milieu, comme la pression ou la température, et il dépend de la structure énergétique des espèces sondées. Par exemple, la diffusion Raman, qui a été utilisée durant ces travaux de thèse, renseigne sur la structure ro-vibrationnelle des molécules. La richesse du contenu spectral qu'elle génère en fait une technique de premier plan, adaptée à la mesure précise de nombreux paramètres (température, pression, concentration), et utilisable dans une grande diversité de milieux (solides, liquides, gaz, plasmas).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à la mesure par diffusion Raman de la température des gaz en combustion. La molécule sondée est l'azote (N_2), car étant neutre et présente dans la plupart des combustions, elle représente donc un traceur de choix pour nos études.

Ce chapitre présente les mécanismes physiques à l'origine de la diffusion Raman et de son utilisation pour la mesure de température, puis il aborde l'histoire de l'utilisation de la technique à des fins de diagnostic en combustion.

Dans la première partie, le lien entre température et structure ro-vibrationnelle d'un ensemble de molécules est d'abord présenté. Puis, les mécanismes qui régissent la diffusion Raman sont décrits, en insistant sur l'information portée par le spectre et son exploitation à des fins de thermométrie. Les limitations de la version spontanée du processus sont également discutées, et comparées à sa déclinaison cohérente, la diffusion Raman anti-Stokes Cohérente (DRASC), qui présente de sérieux avantages pour le diagnostic en combustion.

Dans la seconde partie, un bref historique du diagnostic DRASC est présenté, ainsi que l'état de l'art actuel. En particulier, le dispositif expérimental élaboré avec des sources nanosecondes au milieu des années 1970, est décrit, ainsi que ses limitations. Les différentes améliorations apportées au diagnostic DRASC afin de surmonter ces limitations sont ensuite présentées, afin d'introduire les régimes de fonctionnement couramment utilisés à ce jour : femtoseconde, et hybride femto/picoseconde (fs/ps), que nous avons choisi d'utiliser dans le cadre de cette thèse.

1. Spectroscopie Raman appliquée au diagnostic en combustion

Cette partie traite de la dépendance du diagnostic Raman vis-à-vis de la température. Dans un premier temps, nous décrivons la dépendance de la distribution de population ro-vibrationnelle des molécules du milieu à la température. Dans un second temps, nous expliquons comment la spectroscopie Raman permet d'avoir accès à cette distribution. Enfin, dans un troisième temps, nous présentons les spécificités de la spectroscopie DRASC pour le diagnostic en combustion.

1.1. Population des niveaux d'énergie ro-vibrationnels

Les niveaux d'énergie d'une molécule sont déterminés par sa géométrie et ses symétries. L'énergie d'un niveau représenté par son nombre quantique de rotation J , et son nombre quantique de vibration v , peut être calculée, en utilisant les coefficients de Dunham Y_{ik} , par un développement limité en puissances de J et de v selon l'expression (1) [1] :

$$E(v, J) = \sum_i \sum_k Y_{ik} \left(v + \frac{1}{2} \right)^i [J(J + 1)]^k \quad (1)$$

En pratique, pour les espèces diatomiques que nous étudions, la dépendance de l'énergie au nombre quantique de rotation J est faible devant la dépendance au nombre quantique de vibration v . La structure énergétique est donc formée de bandes, chacune liée à un quantum de vibration donné, au sein desquelles de nombreux niveaux rotationnels se distinguent. Cette structure en échelle est illustrée sur la Figure 1-1 en schématisant huit niveaux énergétiques répartis sur 2 bandes vibrationnelles.

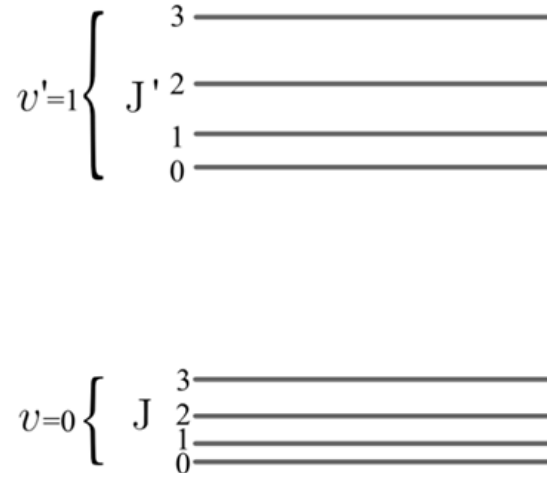


Figure 1-1 – Schéma de répartition de huit niveaux d'énergie rotationnels de nombre quantique J au sein de deux bandes de vibration de nombre quantique v .

Au sein d'une population de molécules, les niveaux d'énergies ne sont pas également peuplés. En effet, dans un gaz à l'équilibre, les populations $\rho(v, J)$ des niveaux d'énergie ro-vibrationnels se répartissent suivant une loi de Boltzmann qui dépend de la température T selon l'équation :

$$\rho(v, J, T) \propto e^{-\frac{hc}{k_B T} E(J, v)} \quad (2)$$

Où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, k la constante de Boltzmann.

Dans le cas de N_2 , à 300 K, les niveaux d'énergie de faibles nombres quantiques J de la première bande de vibration ($v = 0$) sont très majoritairement peuplés, comme illustré sur la Figure 1-2 (a). À mesure que la température augmente, les niveaux de nombres quantiques v et J plus élevés se peuplent. Ainsi, à partir de 1000 K, les populations des états rotationnels de la seconde bande de vibration ($v = 1$) deviennent non négligeables, comme illustré sur la Figure 1-2 (b).

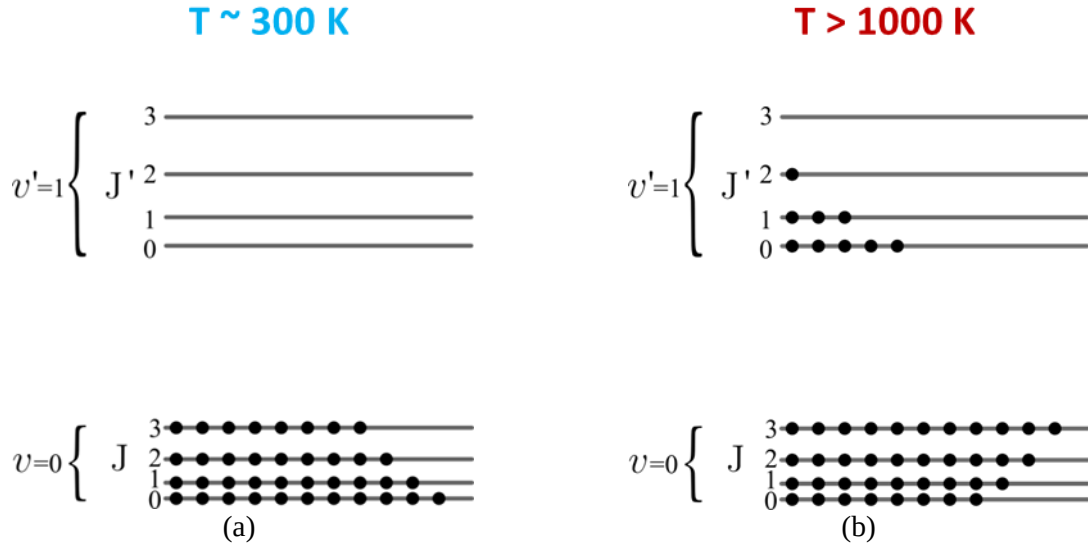


Figure 1-2 – Schéma de population des états ro-vibrationnels (a) à une température de 300 K ; (b) à une température supérieure à 1000 K.

Sur la Figure 1-3, les distributions de population sur les niveaux de rotation indexés par leurs nombres quantiques de rotation J , sont représentées pour $v = 0$ à différentes températures : 300 K (bleu), 1000 K (vert), et 2000 K (rouge). A température ambiante, seuls les nombres quantiques $J < 20$ sont peuplés. Plus la température augmente, plus les niveaux J élevés se peuplent, au détriment des niveaux de J faibles.

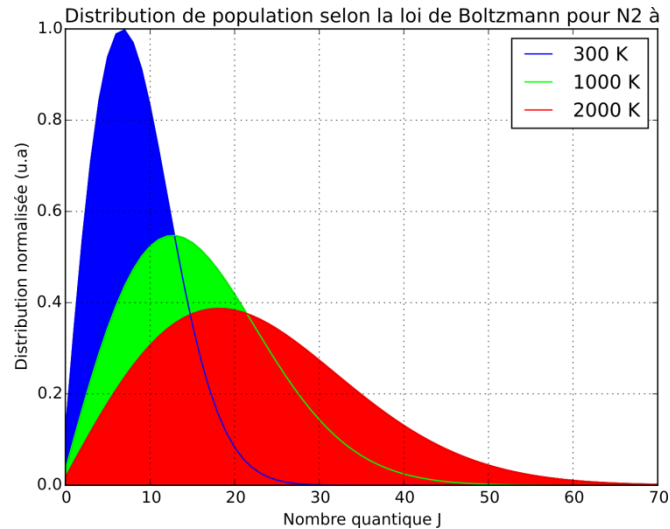


Figure 1-3 – Distribution de population au sein de la bande vibrationnelle $v = 0$ pour les températures de 300 (bleu) ; 1000 (vert) ; et 2000 K (rouge).

La spectroscopie Raman permet d'avoir accès à cette distribution de population, et par conséquent de remonter à la valeur de température du milieu.

1.2. Spectroscopie Raman

Cette section présente une brève description de la diffusion Raman, en prenant l'exemple de molécules de N_2 . Lorsque les molécules sont exposées à un rayonnement laser, que nous supposons monochromatique de pulsation ω_L et loin de toute résonance électronique, deux types de diffusions lumineuses apparaissent :

- une diffusion élastique, sans échange d'énergie entre la molécule et l'onde lumineuse, donc émise à la même longueur d'onde que la lumière incidente. Cette diffusion est également appelée Diffusion Rayleigh.
- Une diffusion inélastique, avec échange d'énergie entre la molécule et l'onde lumineuse, observée à une fréquence différente de l'onde initiale.

Parmi d'autres mécanismes, l'effet Raman contribue à la diffusion inélastique de la lumière. Dans ce cas, l'échange d'énergie n'est possible qu'autour de valeurs bien précises, correspondant à l'écart entre deux niveaux ro-vibrationnels. En effet, en considérant deux niveaux $|v, J\rangle$ et $|v', J'\rangle$, séparés par $\hbar\omega_{vJv'J'}$, l'interaction du laser avec la molécule induit une transition entre les deux niveaux, et s'accompagne nécessairement de l'émission d'un photon décalé en fréquence de $\omega_{vJv'J'}$, pour garantir la conservation de l'énergie.. Deux rayonnements sont issus d'un tel échange d'énergie :

- Un rayonnement « Stokes », de fréquence $\omega_L - \omega_{vJv'J'}$ inférieure à celle de l'onde initiale, donc « décalée dans le rouge » (« *redshifted* »). Il est issu de l'absorption par le milieu moléculaire de la quantité d'énergie $\hbar\omega_{vJv'J'}$ provenant de l'onde lumineuse incidente, pour passer d'un état initial bas en énergie vers un état final plus énergétique.
- Un rayonnement « anti-Stokes » de fréquence $\omega_L + \omega_{vJv'J'}$ supérieure à celle de l'onde initiale, donc « décalée dans le bleu » (« *blueshifted* »). Il est issu de l'émission par le milieu moléculaire de la quantité d'énergie $\hbar\omega_{vJv'J'}$, pour passer d'un état initial haut en énergie vers un état final moins énergétique.

Les mécanismes à l'origine des diffusions Stokes, Rayleigh et anti-Stokes sont rappelés sur la Figure 1-4.

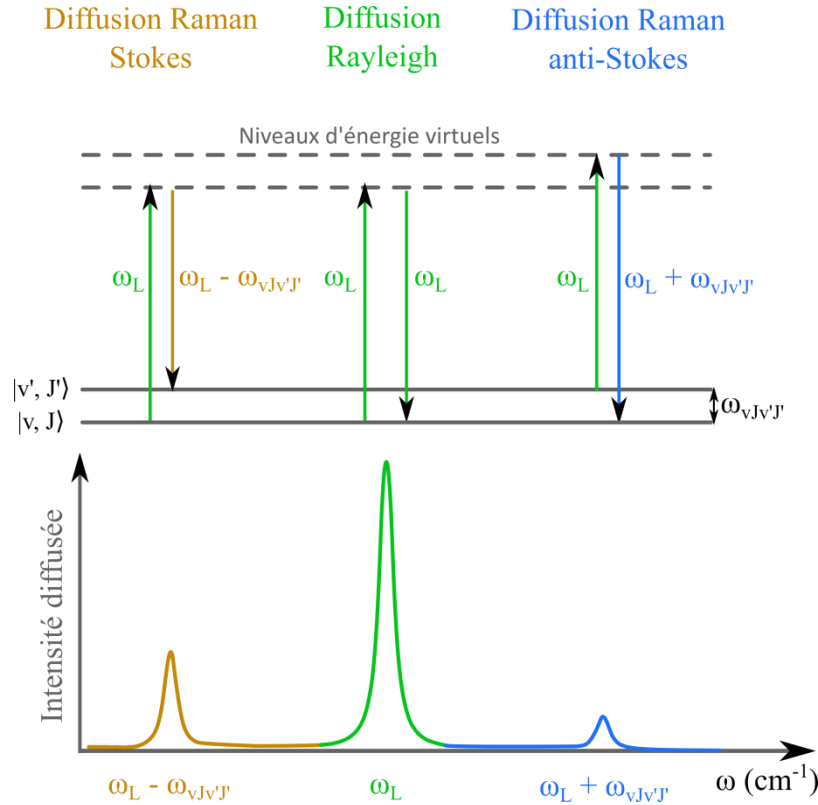


Figure 1-4 – Schéma de principe de la diffusion Raman par la molécule, où les contributions de diffusion inélastiques Stokes et anti-Stokes accompagnent la diffusion élastique Rayleigh.

Pour la diffusion Raman, la quantité de signal diffusée sur une raie relative à la transition $|v, J\rangle \rightarrow |v', J'\rangle$ dépend de la population du niveau initial $|v, J\rangle$. Or, on a vu que la distribution de population, suivant une loi de Boltzmann, favorise les niveaux de basse énergie. Ainsi, pour un même décalage Raman $\omega_{vJv'J'}$, c'est-à-dire une interaction impliquant le même couple de niveaux $|v, J\rangle$ et $|v', J'\rangle$, le signal Stokes est en général plus intense que son symétrique anti-Stokes, car son niveau de départ est plus peuplé.

Par ailleurs, toutes les transitions entre états ro-vibrationnels $|v, J\rangle$ et $|v', J'\rangle$ ne sont pas permises en Raman. La géométrie moléculaire impose en effet des règles de sélection qui limitent les transitions effectivement observables [1]. Dans le cas de la molécule d'azote, on identifie trois branches de transitions Raman permises :

- la branche Q, correspond aux transitions $\Delta v = v' - v = 1 ; \Delta J = J' - J = 0$;
- la branche O, correspond aux transitions $\Delta J = -2$;
- la branche S, correspond aux transitions $\Delta J = +2$.

Ces branches sont illustrées sur la Figure 1-5.

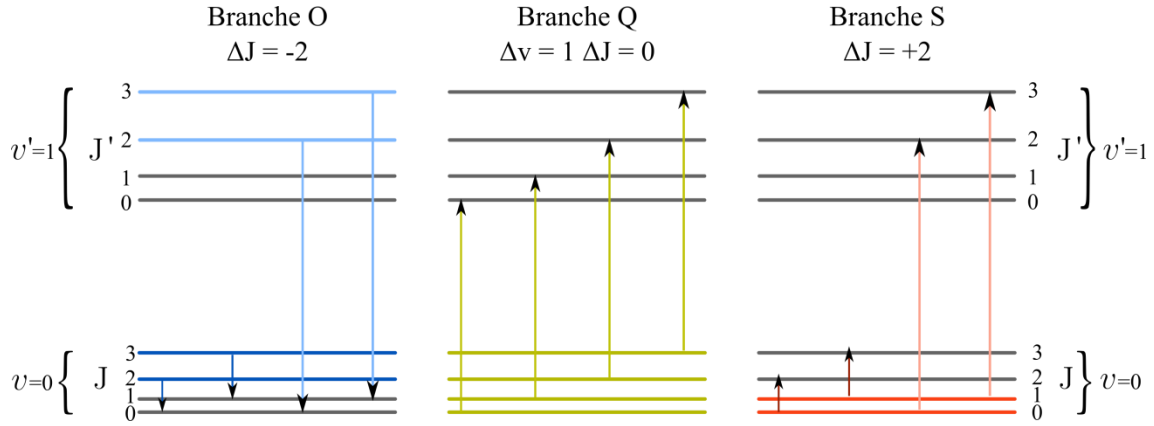


Figure 1-5 – Schéma des transitions vibrationnelles O, Q et S ro-vibrationnelles, et O et S rotationnelles pures.

La diffusion Raman spontanée, qui s'opère en réponse à un laser excitateur appliqué à un milieu moléculaire, est un phénomène incohérent. Les photons Raman sont donc émis dans un angle solide de 4π stéradians autour de la zone d'excitation, que l'expérimentateur s'emploie à collecter, isoler du laser excitateur, pour en analyser le contenu spectral. En pratique, le signal de rétrodiffusion peut être utilisé avantageusement pour caractériser un volume placé au point focal d'un laser.

A l'ONERA, des études par spectroscopie Raman spontanée de N_2 sont appliquées pour caractériser des écoulements. Nous présentons sur la Figure 1-6 (a) un exemple de spectre Raman obtenu dans un jet d'air chaud (bleu), où interfèrent des raies de l'azote (aire verte), et de l'oxygène (aire rouge). Les raies marquées d'un rond bleu sont identifiées comme suffisamment isolées pour isoler la contribution de l'azote seule. Le calcul des intensités de raies J permet de remonter à la loi de Boltzmann et d'estimer la température avec une méthode d'optimisation. Par exemple, la régression linéaire illustrée sur la Figure 1-6 (b) est menée à partir des amplitudes de ces raies, et donne une précision de l'ordre de 1 % dans la gamme [300, 800] K.

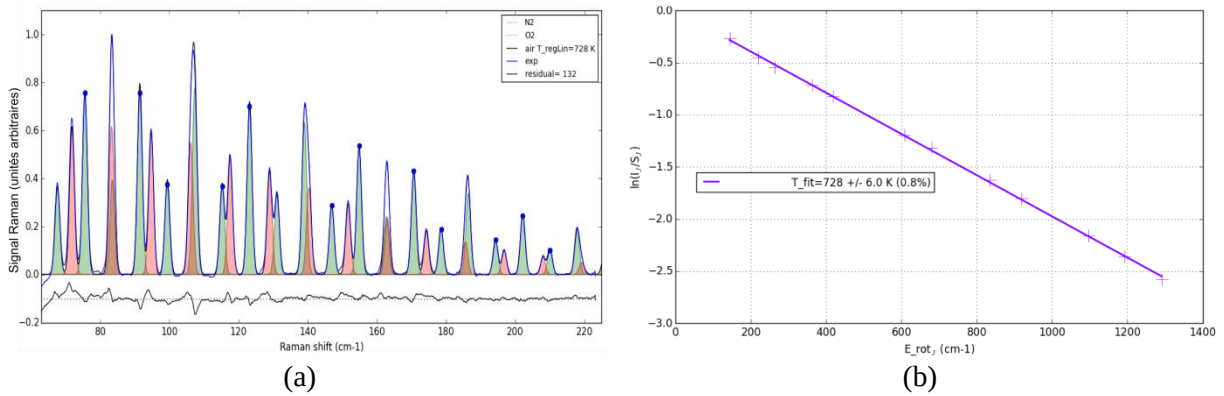


Figure 1-6 – (a) Spectre expérimental obtenu en Raman spontané (bleu) et spectre simulé (en noir) comprenant les contributions des branches S de N_2 (aire verte) et O_2 (aire rouge) ; (b) Régression linéaire effectuée à partir des raies Raman expérimentales marquées d'un point, pour estimer la température du milieu.

Toutefois, la technique est difficilement applicable à un milieu lumineux comme une flamme. En effet, la quantité de signal Stokes est faible vis-à-vis de celle de l'émission propre de la flamme (100 fois inférieure environ), qui émet sur une bande spectrale très large. Il est ainsi difficile d'isoler la

contribution Raman du signal parasite émis par le milieu, ce qui risque de fausser l'interprétation des spectres.

Pour le diagnostic en flamme, une variante de la méthode a très vite démontré sa supériorité : la spectroscopie par Diffusion Raman anti-Stokes Cohérente (DRASC) [2].

1.3. Présentation de la Diffusion Raman anti-Stokes Cohérente

La DRASC est un processus d'interaction lumière-matière non-linéaire observé pour la première fois en 1965 [2].

Il s'agit une technique de mélange à 4 ondes : trois faisceaux, pompe (ω_p), Stokes (ω_{st}) et sonde (ω_s), sont envoyés dans le milieu et un quatrième, l'anti-Stokes (ω_{AS}) est généré par le milieu en réponse. Le principe repose sur l'excitation à deux photons (pompe et Stokes), puis l'interrogation (sonde), des cohérences induites entre des niveaux ro-vibrationnels des molécules dont on souhaite étudier les propriétés. L'onde créée (ω_{AS}) s'amplifie lorsque $\omega_p - \omega_{st} = \omega_R$, où ω_R est la fréquence d'une transition ro-vibrationnelle active en Raman, et qui possède une force d'oscillateur spécifique à l'espèce sondée. Le signal dépend de la transition moléculaire sondée ainsi que des paramètres thermodynamiques (pression, température). La mesure de ce signal et l'analyse de son contenu spectral permettent ainsi de remonter aux valeurs de ces paramètres, si les constantes moléculaires sont connues au préalable. Ce processus est illustré sur la Figure 1-7 pour une branche Q, et un calcul de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(3)}(\omega)$, régissant l'interaction entre les impulsions pompe, Stokes et sonde est détaillé dans le chapitre 3.

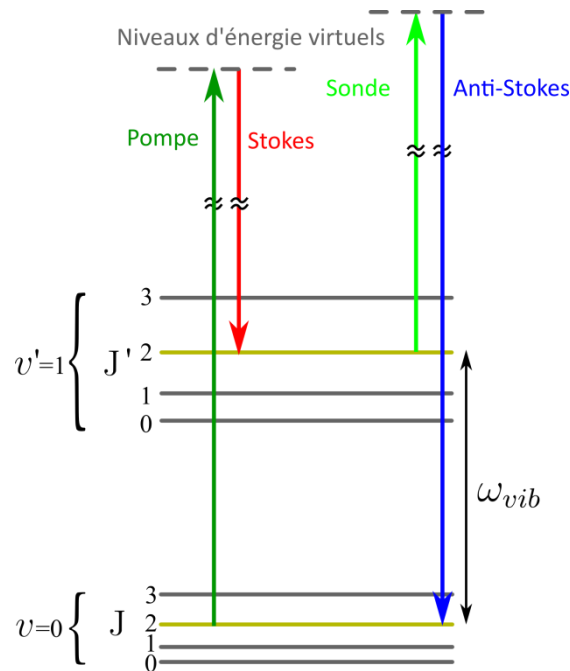


Figure 1-7 – Schéma de principe de l'interaction DRASC appliquée à la spectroscopie de branche Q d'une molécule.

Le signal anti-Stokes est ainsi créé et possède les propriétés suivantes :

- les intensités des raies sont directement dépendantes des populations des deux états ro-vibrationnels impliqués dans l'interaction, ce qui permet de remonter à la distribution de population, donc à la température.
- Il est généré dans un très petit angle solide car le processus est non-linéaire, donc intense dans une direction privilégiée imposée par la relation d'accord de phase. Par ailleurs, l'onde créée possède toutes les caractéristiques d'une onde laser (cohérence, mode de propagation, polarisation), qui permettent de l'isoler facilement des autres contributions lumineuses.
- L'intensité du signal est proportionnelle au carré de la concentration de la molécule sondée N^2 , au lieu de N en Raman spontanée : elle est donc particulièrement sensible aux espèces majoritaires. Elle est aussi proportionnelle au produit des intensités des faisceaux pompe, Stokes et sonde, ce qui pousse à l'emploi de lasers impulsionnels à hautes puissances crêtes, afin de maximiser ce produit.

Le signal est plus intense qu'en Raman spontané, et donc mesurable en un tir laser unique. C'est pour cette raison que le diagnostic DRASC a été très appliqué, ses avantages restant inégalés par ailleurs.

2. Etat de l'art du diagnostic par spectroscopie DRASC

2.1. Premiers montages en régime nanoseconde (ns)

La première application de la DRASC à l'étude de la combustion a été réalisée à l'ONERA, en 1973, par l'équipe de Jean-Pierre Taran [3]. La première molécule alors étudiée est H_2 , où les raies de la branche Q sont bien séparées à pression atmosphérique, car la molécule est très légère et possède donc une constante de rotation assez grande. Les impulsions pompe et sonde nanosecondes étaient générées un laser à rubis émettant à 694 nm. Le balayage de la fréquence Stokes permet d'enregistrer un spectre DRASC qui a permis de mesurer un profil de H_2 dans une flamme.

La première mesure de température DRASC est réalisée en 1975 par la même équipe [4], avec un dispositif expérimental semblable à une exception près : le laser à rubis ne pompe plus une cuve mais la cavité d'un laser à colorant. Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure 1-8. Il comprend des éléments classiques des bancs de spectroscopie DRASC que nous rappelons ici :

- un banc laser permettant la génération des trois faisceaux lumineux d'excitation, formé de deux blocs : une source laser de longueur d'onde fixe, à l'origine des faisceaux pompe et sonde, et un étage accordable en fréquence, permettant de générer une impulsion Stokes, dont on peut balayer la longueur d'onde sur la plage spectrale d'intérêt ;
- une mise en forme géométrique des faisceaux permettant leur croisement en un point qui définit le volume de mesure, et avec des directions de propagation qui respectent l'accord de phase nécessaire à la génération efficace du faisceau anti-Stokes ;
- un étage de détection permettant la collection du signal anti-Stokes, son filtrage et son analyse spectrale ;
- un dispositif de renormalisation, qui permet de corriger le signal anti-Stokes acquis des fluctuations spectrales et en amplitude des impulsions laser excitatrices.

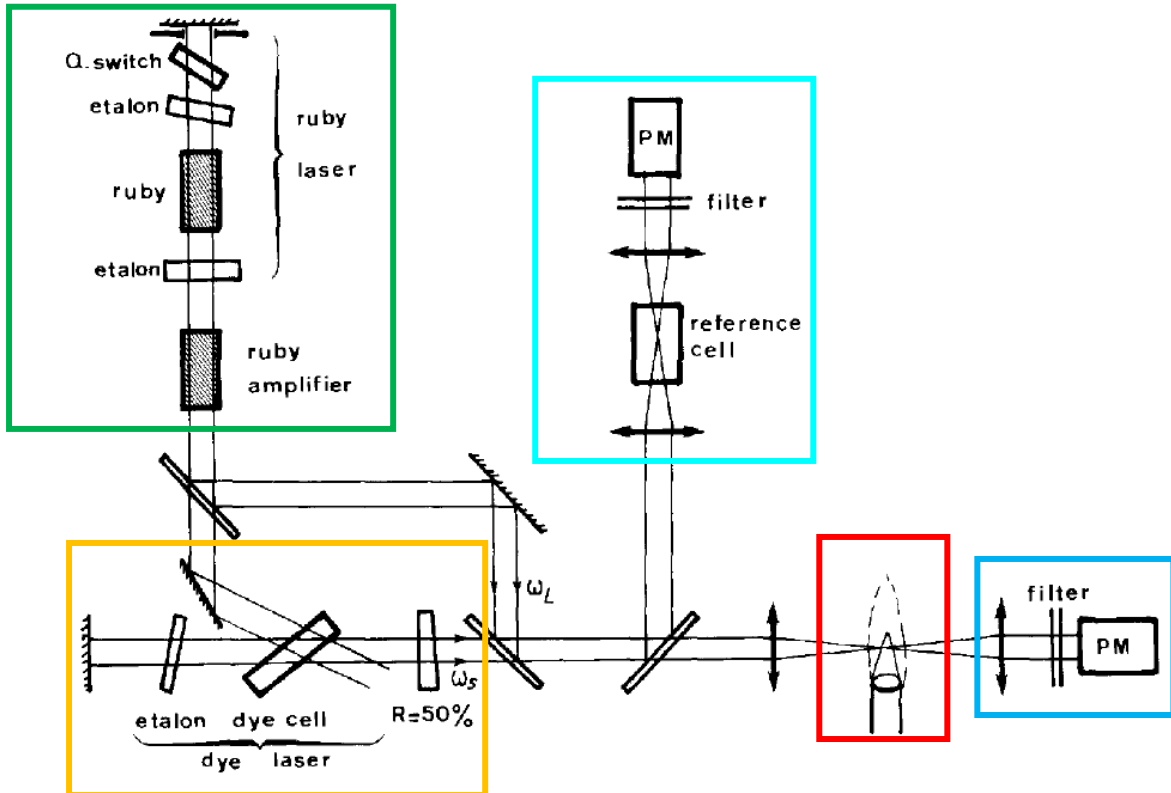


Figure 1-8 – Schéma expérimental permettant la spectroscopie DRASC vibrationnelle de H_2 par Moya et al. en 1974 [4]. Les encadrés de couleur ajoutés renvoient : à la génération des impulsions pompe et sonde (vert) ; à la génération de l'impulsion Stokes (orange) ; à l'étage de normalisation des spectres DRASC (turquoise) ; à l'étage d'acquisition du signal anti-Stokes (bleu).

Le spectre anti-Stokes de H_2 s'obtient par balayage de la fréquence Stokes. Pour obtenir des spectres fiables, le signal anti-Stokes, mesuré sur le détecteur de la voie d'étude, est normalisé tir à tir par celui acquis sur une voie de référence (variations de 20% tir à tir avec ces lasers). L'information spectrale contenue dans la branche Q de H_2 est donc obtenue avec une bonne résolution spectrale ($0,2 \text{ cm}^{-1}$), et une bonne résolution spatiale. La température est extraite en comparant le spectre expérimental aux spectres simulés à différentes températures (par incrément de 50K). Le meilleur accord est ensuite choisi par moindre carré.

La technique comportait alors quelques limitations que nous listons ici.

- La cadence d'acquisition est faible : plusieurs heures sont nécessaires pour l'acquisition d'un spectre, par balayage de la fréquence du laser émettant l'impulsion Stokes.
- Le signal anti-Stokes collecté n'est pas uniquement composé de la contribution résonante $\chi_R^{(3)}(\omega)$, c'est-à-dire du spectre de raies de H_2 . Il est aussi composé d'une forte contribution non-résonante $\chi_{NR}^{(3)}(\omega)$, qui interfère avec le spectre de H_2 , ce qui rend l'interprétation plus complexe.
- La quantité de signal anti-Stokes obtenue d'un tir à l'autre est très variable : même après renormalisation par le signal de référence, un léger biais subsiste malgré tout.

Les développements de la spectroscopie DRASC ont alors consisté à surmonter ces limitations, par l'exploitation :

- des progrès rencontrés dans le domaine du laser et des détecteurs ;
- de la connaissance approfondie des contributions résonantes $\chi_R^{(3)}(\omega)$ et non-résonantes $\chi_{NR}^{(3)}(\omega)$ de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3, $\chi^{(3)}(\omega)$, de sorte à favoriser la contribution résonante.

2.2. Améliorations des performances en régime ns et ps

Les premières études basées sur le diagnostic DRASC portaient donc sur H_2 , molécule au spectre simple et facile à résoudre. Les développements ont ensuite permis de sonder des molécules plus complexes, mais également mieux adaptées à l'étude de la combustion, en sondant N_2 [5], CO_2 [6], et en combustion solide en sondant HCl par exemple [7] (non traitée dans la suite de ce manuscrit). H_2 restera néanmoins le meilleur candidat pour la combustion cryogénique (H_2/LO_x) développée à l'ONERA pendant une vingtaine d'années.

- **DRASC multiplex**

La cadence d'acquisition a rapidement pu être augmentée dès 1976 par Roh, Schreiber et Taran [8], en utilisant sur la voie Stokes un laser à colorant à large bande (*broadband*). Avec une largeur spectrale de plusieurs dizaines de cm^{-1} , voire de la centaine de cm^{-1} , les spectres DRASC large bande (*broadband-CARS*) peuvent être enregistrés en un seul tir laser, à savoir en 20 ns, au lieu de plusieurs heures par balayage de la fréquence Stokes. Cependant, il aura également fallu, dans ces premières expériences de démonstration, remplacer les photomultiplicateurs par un analyseur de spectre optique multivoies, suivi d'une barrette de pixels CCD. Le spectre est donc obtenu en un seul tir, mais la quantité de signal en DRASC large bande est très inférieure à celle obtenue en bande fine. En effet, l'étalement de l'énergie Stokes sur une bande spectrale plus large, dont une fraction seulement vient exciter des raies moléculaires - et donc contribuer au signal mesuré -, diminue fortement l'intensité du spectre acquis.

- **Modélisation de $\chi^{(3)}(\omega)$ et optimisation de $\chi_R^{(3)}(\omega)/\chi_{NR}^{(3)}(\omega)$**

L'article de Robert Hall et Alan Eckbreth en 1981 traite de la mesure de température sur N_2 [5], et présente plusieurs évolutions importantes de la technique qui permettent d'améliorer le diagnostic:

- l'optimisation de la géométrie d'interaction des faisceaux est présentée, en décrivant la méthode de recombinaison BOXCARS, qui permet non seulement de faciliter la collection du signal, mais aussi d'optimiser l'accord de phase, et donc d'augmenter la quantité de signal anti-Stokes générée [9];
- l'influence du rétrécissement collisionnel des raies Raman est démontrée, qui doit être pris en compte lorsque la pression est supérieure à la pression atmosphérique [10]-[11] ;
- l'optimisation des polarisations des impulsions pompe, Stokes et sonde est étudiée afin de favoriser la contribution résonante par rapport à la contribution non-résonante [12]-[13]-[14].

- **Sondage retardé des cohérences Raman**

De plus, l'essor de la technologie laser a permis d'exploiter les nouvelles performances des sources impulsives, notamment en termes de stabilité et de durée ultra-courte des impulsions, pour introduire de nouveaux leviers de contrôle de l'interaction lumière-matière. Par exemple, la technologie laser à verrouillage de mode [15], a été utilisée pour produire des impulsions picosecondes

(5 ps), de très bonne stabilité tir à tir. Elle a également permis à Wolfgang Zinth de proposer, dès 1978, dans le cadre de ses travaux sur la diffusion Raman stimulée¹ appliquée à un milieu liquide, de tirer profit de la différence de durée de vie entre les contributions résonante (plusieurs centaines de ps) et non-résonante (une centaine de fs) à pression atmosphérique, pour fortement atténuer cette dernière [16]. En effet, disposer d'impulsions picosecondes permet de séparer l'excitation des cohérences (impulsions pompe et Stokes), de leur interrogation par l'impulsion de sonde, en retardant cette dernière d'un délai :

- supérieur à la durée de vie du signal non résonant ;
- très inférieur à la durée de relaxation des cohérences, c'est-à-dire à la durée de vie du signal résonant (plusieurs centaines de ps à pression atmosphérique).

Ce retard permet effectivement de réduire fortement la contribution non-résonante du signal DRASC, mais influe également sur le signal résonant, selon un processus que nous décrirons dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

La première application de la lecture retardée des cohérences ro-vibrationnelles en spectroscopie DRASC date de 1980, par Kamga et al., et concerne l'étude du disulfure de carbone (CS_2) [17]. Un laser argon à verrouillage de mode est utilisé pour pomper deux lasers à colorants: le premier sert à générer les impulsions pompe et sonde de durées comprises entre 3 et 5 ps, et le second une impulsion Stokes plus longue, de durée 30 ps. Cette dernière est ensuite séparée de l'impulsion de pompe par une lame séparatrice, et sa synchronisation avec les impulsions pompe et Stokes est assurée par une ligne à retard. Un sondage retardé de 25 ps permet d'annihiler presque complètement le fond non résonant du signal DRASC. Cette propriété est au cœur des études DRASC en régime d'impulsions courtes (fs, ps) qui est le sujet de ma thèse.

- **DRASC résonante (ERE-CARS)**

Alors que la DRASC ne permet normalement de ne sonder que les espèces majoritaires, la DRASC résonante (*Enhanced REsonant CARS*) permet depuis 1976 d'avoir accès aux espèces à l'état de traces [18]-[19]. Cette technique est plus complexe à mettre en œuvre, car elle nécessite trois impulsions laser et trois fréquences bien étalonnées de façon absolue, pour réaliser la résonance entre deux états électronique, comme en LIF. Elle est essentiellement appliquée sur des radicaux créés dans une flamme, ou un plasma tels que C_2 ou OH [20].

- **DRASC à deux longueurs d'onde (Dual broadband-CARS)**

La détection de plusieurs espèces à la fois en tir unique a été rendue possible par l'utilisation de deux impulsions Stokes de longueurs d'onde différentes, de sorte d'exciter simultanément deux gammes spectrales, centrées sur les transitions ro-vibrationnelles de deux espèces différentes [21].

Toutes ces innovations, introduites avec des lasers fonctionnant en régime ns et ps, ont fortement contribué à faire de la DRASC une technique de spectroscopie puissante et fiable. Elles ont permis d'appliquer la technique dans des milieux d'accès difficile, comme des chambres de combustion réelles, fonctionnant éventuellement à haute pression (plusieurs dizaines de bar), ou dans des milieux hors équilibres comme les plasmas [22]-[23].

¹ Qui répond à la même susceptibilité non linéaire d'ordre 3 $\chi^{(3)}(\omega)$ que la DRASC.

2.3. Augmentation de cadence

L'essor des lasers femtosecondes a permis de faire émerger une nouvelle méthode de spectroscopie, exploitant la DRASC résolue en temps [24]. Cette dernière utilise la largeur spectrale, intrinsèquement grande (de l'ordre de la centaine de cm^{-1}) de ces lasers pour exciter un large ensemble de cohérences ro-vibrationnelles en un seul tir. L'impulsion de sonde, spectralement large également, ne permet pas de discriminer les raies les unes des autres. Ainsi, les contributions des multiples raies se superposent et produisent un signal d'interférence qui dépend du retard de l'impulsion de sonde par rapport aux impulsions excitatrices pompe et Stokes. Pour acquérir toute la réponse moléculaire, il faut alors balayer le retard pompe/sonde à l'aide d'une ligne à retard, et enregistrer le motif temporel produit sur l'intensité anti-Stokes mesurée. Cette méthode a notamment permis d'affiner certaines constantes spectroscopiques [25], ainsi que de mesurer des largeurs de raies Raman mal connues [26].

Cependant, à l'image du balayage de la longueur d'onde Stokes dans le régime ns, la nécessité de balayer le retard pompe/sonde pour acquérir toute la réponse moléculaire rend la mesure assez lente, et ne permet pas de réaliser des mesures instantanées. Pour dépasser cette limitation, l'utilisation sur la voie de sonde d'un cristal dispersif, étirant les composantes spectrales de l'impulsion sonde sur quelques picosecondes, a permis de réaliser des mesures de températures en tir unique [27]. On parle alors de DRASC en régime femtoseconde à dérive de fréquence – *femtosecond Chirped-Probe-Pulse CARS (fs-CPP CARS)* – dont une illustration est proposée sur la Figure 1-9.

Dans cette configuration, les différentes fréquences de la sonde arrivent dans le milieu avec un décalage temporel, ce qui permet d'interpréter le spectre anti-Stokes comme un signal d'évolution temporel des cohérences, recueilli en un seul tir laser [28]. Cette technique est actuellement utilisée par plusieurs équipes, notamment en France (CORIA), et aux Etats-Unis (Spectral Energies, Purdue University) pour le diagnostic en combustion.

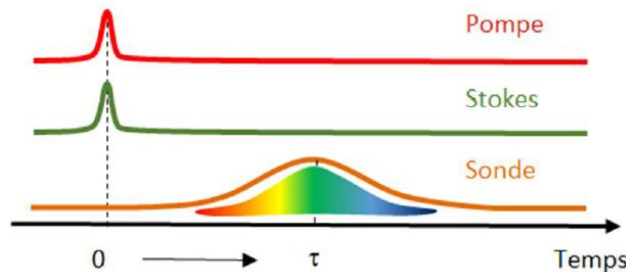


Figure 1-9 – Schéma expérimental la DRASC femtoseconde avec sonde à dérive de fréquence (*fs-Chirped Probe Pulse-CARS*), extraite de Berthillier et al.[29], où les composantes spectrales de l'impulsion de sonde interagissent avec les impulsions pompe et Stokes à des instants différents.

Par ailleurs, ces nouvelles techniques ont bénéficié des avancées technologiques produites dans le domaine des détecteurs. Par exemple, les caméras em-CCD (Electron Multiplied CCD), développées au cours des années 2000 [30], permettent d'augmenter fortement le taux d'acquisition des spectres, jusqu'à des cadences de plusieurs kHz sur des matrices longues d'un millier de pixels. Cela permet de tirer entièrement parti des cadences de tir des lasers femtoseconde de haute énergie (1-10 mJ, 1-10 kHz), dont les impulsions produites sont très répétables en spectre et énergie. On peut alors acquérir des spectres en tir unique à ces mêmes cadences [29]-[31]. Notons que la mesure de température en DRASC femtoseconde CPP est précise à 1,5% près à 2000 K [28]-[32].

Une autre propriété intéressante du signal issu de la DRASC femtoseconde est sa faible sensibilité aux collisions moléculaires, du fait de la possibilité de sonder le milieu à des instants très

courts après l'excitation pompe/Stokes, éventuellement plus courte que la durée moyenne entre deux collisions. C'est un avantage clair pour la simulation des signaux qui n'ont plus besoin de tenir compte de ces effets complexes [33], contrairement aux spectres DRASC des régimes nanoseconde et picoseconde, pour lesquels un formalisme important avait été développé autour de la simulation de ces effets.

Cependant, l'interprétation des signaux CPP reste complexe. En effet, il n'est pas possible à l'œil nu d'apprécier l'influence de telle transition Raman sur le spectre au sein duquel toutes les contributions interfèrent. De surcroît, une caractérisation très précise de la dispersion réelle de l'impulsion de sonde est nécessaire pour faire converger l'algorithme de mesure de température vers des valeurs fiables [32]. Cela peut rendre compliquée son utilisation dans certains cas expérimentaux, notamment dans des milieux instationnaires, ou en cas de forte pression appliquée sur les hublots en entrée de chambre.

Afin de tirer le meilleur de ce régime temporel, tout en disposant de spectres dont l'interprétation reste plus simple, nous avons choisi à l'ONERA de développer un montage fonctionnant dans un régime temporel différent, appelé hybride fs/ps. J'ai donc étudié durant ma thèse ses propriétés, et participé à la mise en œuvre du premier dispositif expérimental de ce type assemblé et testé à l'ONERA.

2.4. Diffusion Raman anti-Stokes cohérente en régime hybride fs/ps

Un « nouveau »² régime temporel a été proposé pour la DRASC en 2006 par Benjamin Prince et al., pour tirer profit des hautes puissances crêtes permises par le régime femtoseconde, et de la résolution spectrale permise par le régime picoseconde [35]-[36]. Ce régime a été choisi pour construire le banc de spectroscopie DRASC de l'ONERA car il permet d'acquérir des spectres :

- à haute cadence ;
- avec une très bonne répétabilité tir à tir ;
- avec une bonne résolution spectrale, contrairement aux régimes femtoseconde ou CPP.

Le fait de disposer *in fine* de spectres finement résolus nous a semblé primordial. En effet, on pourra profiter du savoir-faire accumulé à l'ONERA au cours des dernières décennies sur le diagnostic basé sur la spectroscopie (détection d'espèces, mesures de concentration relatives etc...), ainsi que sur la simulation des spectres résolus dans les régimes nanoseconde et picoseconde.

Le processus DRASC en régime temporel hybride fs/ps est schématisé sur la Figure 1-10. Il est très similaire à la description faite dans les paragraphes précédents, et illustré pour le cas de la branche Q de la molécule d'azote, comme présenté sur la Figure 1-10 (a). Dans un premier temps, l'excitation des résonances Raman se fait au moyen de deux impulsions ultracourtes (quelques 100 fs), pompe et Stokes, comme représenté sur la Figure 1-10 (b). Leurs largeurs spectrales importantes (quelques nm), imposées par transformée de Fourier, permettent d'exciter un grand nombre de résonances moléculaires sur une large bande spectrale (quelques 100 cm⁻¹), en un seul tir laser. Les cohérences sont ensuite interrogées avec une troisième impulsion, la sonde, qui est de plus longue

² L'approche hybride avait déjà été expérimentée en spectroscopie Raman cohérente. En effet, une démarche similaire d'excitation brève et d'interrogation avec une impulsion étirée temporellement a été proposée dès 1982 par l'équipe de Wolfgang Zinth - *Short Excitation Prolonged Interrogation, SEPI* - pour l'étude du cyclohexane en phase liquide en diffusion Raman stimulée [34].

durée (de quelques ps à quelques dizaines de ps), et permet de générer le signal anti-Stokes, comme illustré sur la Figure 1-10 (c). Les faisceaux respectent toujours la géométrie d'accord de phase qui est caractéristique des processus non-linéaires.

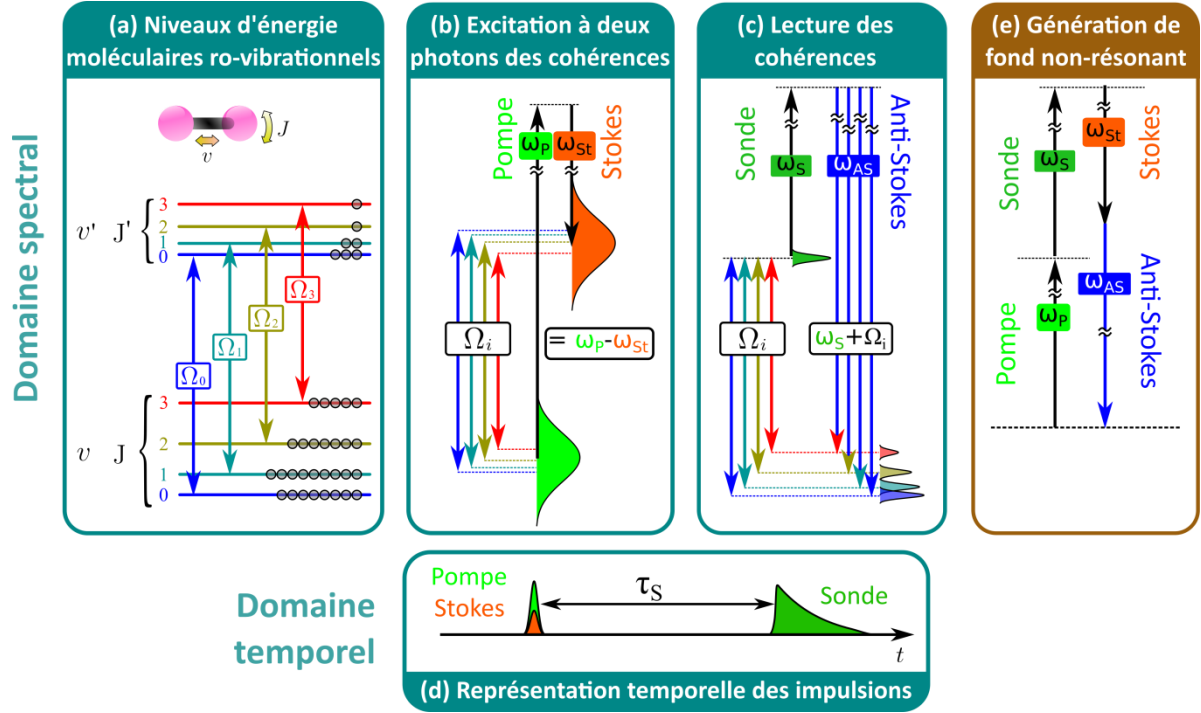


Figure 1-10 – Illustration de l'interaction DRASC en régime hybride fs/ps. (a) Structure ro-vibrationnelle des niveaux d'énergie d'une molécule. Les transitions Raman correspondant à la branche Q sont représentées par leur déplacement Raman Ω_i . (b) Excitation large bande des cohérences par les impulsions pompe et Stokes femtosecondes. (c) Interrogation du milieu à l'aide d'une impulsion de sonde picoseconde, dont l'étroite largeur spectrale fixe la résolution du spectre anti-Stokes généré. (d) Représentation temporelle des impulsions pompe, Stokes et sonde. (e) Schéma de la contribution majoritaire au fond non-résonant.

L'impulsion de sonde peut être envoyée avec un retard ajustable par rapport à l'excitation pompe/Stokes (Figure 1-10 (d)), afin de s'affranchir des contributions non-résonantes du spectre anti-Stokes, dont la principale contribution, l'absorption à deux photons (TPA), est représentée sur la Figure 1-10 (e). Un autre intérêt d'utiliser une sonde retardée, est d'exploiter les effets d'interférences complexes entre raies spectrales qui peuvent, dans certains cas, être favorables à la mesure [37]. Par ailleurs, la largeur temporelle de l'impulsion de sonde étant la durée d'interrogation des cohérences ro-vibrationnelles du milieu [36], elle détermine donc la résolution (en général voisine du cm^{-1} [38]) avec laquelle la spectroscopie est réalisée.

La spectroscopie DRASC hybride fs/ps permet donc bien d'obtenir un spectre de raies, avec une résolution limitée par la largeur spectrale de l'impulsion de sonde. Le signal obtenu est riche en terme de diagnostic, car il est à la fois résolu en fréquence et en temps via l'influence sur le spectre du retard pompe/sonde [36]. Par ailleurs, ce degré de liberté permet, comme en régime ps ou fs, la réjection des contributions non-résonantes du spectre DRASC. Notons que le façonnage temporel de l'impulsion de sonde picoseconde offre un nouveau niveau d'optimisation. Par exemple, un profil asymétrique permet d'optimiser la quantité de signal cohérent, tout en minimisant la contribution non-résonante [39]-[40].

Le diagnostic DRASC hybride fs/ps a été appliqué à la mesure de températures en tir unique à une cadence pouvant atteindre quelques kHz, sur la branche Q de N_2 [41], pour une plage de température allant de 300 à 2400 K [37]. Parce qu'elles sont très rapprochées, les raies individuelles ne

sont toujours pas complètement résolues dans la littérature en DRASC ro-vibrationnelle. En revanche, les raies des spectres de rotation pure de la branche S de N_2 et O_2 ont pu être observées avec une résolution suffisante, et ont fait l'objet de nombreuses publications consacrées à la mesure de température et de concentration - ratios O_2/N_2 -, avec une résolution spatiale ponctuelle [42]-[43]-[44].

La précision dans la mesure de température à pression atmosphérique est alors comparable (très légèrement meilleure) à celle obtenue en DRASC fs-CPP, tout en ayant un coût algorithmique et en calibration moindres [32]. Le fait que le spectre rotationnel de branche S de N_2 soit intense et parfaitement résolu en régime hybride fs/ps, a permis des mesures de températures en un tir laser unique sur une ligne (1D-CARS) [45], puis dans un plan (2D-CARS) en 2013 par Alexis Bohlin et Christopher Kliwer [46]. Ce dispositif permet d'obtenir une cartographie instantanée en température. Depuis, d'autres mesures en DRASC 2D ont été menées à bien, permettant de sonder des milieux jusqu'à une cadence de 1 kHz, mais pour des températures inférieures à 1000 K [47].

Par ailleurs, les spécificités du régime hybride ont pu être mises à profit pour sonder des milieux difficiles. Par exemple Sean Kearney a démontré en 2015 la mesure de température en DRASC hybride, dans une flamme se développant au-dessus de la surface de propergols aluminisés en combustion [48]. Cette mesure a été rendue possible par l'exploitation du délai pompe/sonde pour maximiser la rejection du fond non résonant. Enfin, les milieux hors équilibre comme les plasmas ont aussi pu être étudiés en régime hybride fs/ps [49], à l'instar de ce qui se faisait en régime nanoseconde et picoseconde, en usant de la résolution spectrale permise en régime hybride, pour comparer les distributions de population sur les niveaux de rotation et les bandes de vibration.

Ainsi, le régime hybride fs/ps permet de profiter à la fois des hautes cadences permises par l'excitation femtoseconde des cohérences (et des technologies de détection actuelles), et de la résolution spectrale du régime picoseconde, tout en étant potentiellement capable de lever bon nombre des limitations exposées dans la sous-partie 2.1.

La technique n'est toutefois pas dépourvue d'inconvénients. Ainsi, le façonnage spectro-temporel de l'impulsion de sonde diminue fortement son énergie, et rend les signaux plus faibles. D'autre part, contrairement aux autres régimes temporels, la sensibilité du spectre DRASC au rétrécissement collisionnel est encore peu documentée à ce jour [50]. La connaissance de cet effet est pourtant indispensable afin de pouvoir envisager du diagnostic DRASC à haute pression. C'est pourquoi cette question est abordée dans la partie 3 du chapitre 4 de ce manuscrit.

Avant cela, nous présentons dans le chapitre suivant le dispositif expérimental que nous avons développé. Son originalité est de résoudre les raies rotationnelles au sein des bandes vibrationnelles de la branche Q de N_2 . Cette caractéristique est intéressante, dans la mesure où elle permet de disposer sur un même spectre des informations rotationnelles et vibrationnelles de la molécule.

3. Bibliographie du chapitre

- [1] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand, 1950.
- [2] P. D. Maker and R. W. Terhune, "Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength," *Phys. Rev.*, vol. 137, no. 3A, p. 801, 1965.
- [3] P. R. Regnier, F. Moya, and J. P. E. Taran, "Gas Concentration Measurement by Coherent Raman Anti-Stokes Scattering," *AIAA J.*, vol. 12, no. 6, p. 826, 1974.
- [4] F. Moya, S. Druet, and J. P. E. Taran, "Gas Spectroscopy and temperature measurement by coherent Raman anti-Stokes scattering," *Opt. Commun.*, vol. 13, no. 2, p. 169, 1975.
- [5] R. J. Hall and A. C. Eckbreth, "Combustion diagnosis by coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS)," *Opt. Eng.*, vol. 20, no. 4, pp. 204494–204494, 1981.
- [6] N. Papineau and M. Péalat, "CARS spectrum of high temperature CO₂: analysis and simulation," *Appl. Opt.*, vol. 24, no. 18, pp. 3002–3009, Sep. 1985.
- [7] A. Furlan, S. Wülfert, and S. Leutwyler, "Cars spectra of the HCl dimer in supersonic jets," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 153, no. 4, pp. 291–295, Dec. 1988.
- [8] W. B. Roh, P. W. Schreiber, and J. P. E. Taran, "Single-pulse coherent anti-Stokes Raman scattering," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 29, no. 3, p. 174, 1976.
- [9] A. C. Eckbreth, "BOXCARS: Crossed-beam phase-matched CARS generation in gases," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 32, no. 7, pp. 421–423, Apr. 1978.
- [10] J. Bonamy, L. Bonamy, and D. Robert, "Overlapping effects and motional narrowing in molecular band shapes: Application to the Q branch of HDa)," *J. Chem. Phys.*, vol. 67, no. 10, pp. 4441–4453, Nov. 1977.
- [11] R. J. Hall, J. F. Verdick, and A. C. Eckbreth, "Pressure-induced narrowing of the CARS spectrum of N₂," *Opt. Commun.*, vol. 35, no. 1, pp. 69–75, 1980.
- [12] A. F. Bunkin, S. G. Ivanov, and N. I. Koroteev, "Gas analysis by coherent active Raman spectroscopy with polarization discrimination," *Pisma V Zhurnal Tekhnicheskoi Fiz.*, vol. 3, pp. 450–455, May 1977.
- [13] L. A. Rahn, L. J. Zych, and P. L. Mattern, "Background-free CARS studies of carbon monoxide in a flame," *Opt. Commun.*, vol. 30, no. 2, pp. 249–252, 1979.
- [14] S. A. J. Druet and J.-P. E. Taran, "Cars spectroscopy," *Prog. Quantum Electron.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–72, Jan. 1981.
- [15] C. V. Shank and E. P. Ippen, "Subpicosecond kilowatt pulses from a mode-locked cw dye laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 24, no. 8, pp. 373–375, Apr. 1974.
- [16] W. Zinth, A. Laubereau, and W. Kaiser, "Time resolved observation of resonant and non-resonant contributions to the nonlinear susceptibility $\chi(3)$," *Opt. Commun.*, vol. 26, no. 3, pp. 457–462, Sep. 1978.
- [17] F. M. Kamga and M. G. Sceats, "Pulse-sequenced coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy: a method for suppression of the nonresonant background," *Opt. Lett.*, vol. 5, no. 3, pp. 126–128, 1980.
- [18] I. Chabay, G. K. Klauminzer, and B. S. Hudson, "Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS): Improved experimental design and observation of new higher-order processes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 28, no. 1, pp. 27–29, Jan. 1976.
- [19] B. Attal, O. O. Schnepf, and J.-P. Taran, "Resonant CARS in I₂ vapor," *Opt. Commun.*, vol. 24, no. 1, pp. 77–82, 1978.
- [20] B. Attal-Trétout, S. C. Schmidt, E. Crété, P. Dumas, and J. P. Taran, "Resonance CARS of OH in high-pressure flames," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 43, no. 5, pp. 351–364, 1990.
- [21] A. C. Eckbreth and T. J. Anderson, "Dual broadband CARS for simultaneous, multiple species measurements," *Appl. Opt.*, vol. 24, no. 16, pp. 2731–2736, 1985.
- [22] D. Messina, B. Attal-Trétout, and F. Grisch, "Study of a non-equilibrium pulsed nanosecond discharge at atmospheric pressure using coherent anti-Stokes Raman scattering," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31, no. 1, pp. 825–832, Jan. 2007.

- [23] S. B. Leonov and D. A. Yarantsev, "Plasma-induced ignition and plasma-assisted combustion in high-speed flow," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 16, no. 1, pp. 132–138, Feb. 2007.
- [24] C. C. Hayden and D. W. Chandler, "Femtosecond time-resolved studies of coherent vibrational Raman scattering in large gas-phase molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 24, pp. 10465–10472, 1995.
- [25] T. Lang and M. Motzkus, "Determination of line shift coefficients with femtosecond time resolved CARS," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 31, no. 1–2, pp. 65–70, Jan. 2000.
- [26] B. Lavorel *et al.*, "Femtosecond Raman time-resolved molecular spectroscopy," *Comptes Rendus Phys.*, vol. 5, no. 2, pp. 215–229, Mar. 2004.
- [27] T. Lang and M. Motzkus, "Single-shot femtosecond coherent anti-Stokes Raman-scattering thermometry," *JOSA B*, vol. 19, no. 2, pp. 340–344, 2002.
- [28] D. R. Richardson, R. P. Lucht, S. Roy, W. D. Kulatilaka, and J. R. Gord, "Single-laser-shot femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry at 1000Hz in unsteady flames," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 1, pp. 839–845, 2011.
- [29] F. Berthillier, B. Barviau, and F. Grisch, "Développement de la spectroscopie DRASC femtoseconde à sonde à dérive de fréquence monocoup à la cadence de 1kHz," in *CFTL 2016*, 2016.
- [30] P. Jerram *et al.*, "The LLCCD: low-light imaging without the need for an intensifier," presented at the Sensors and Camera Systems for Scientific, Industrial, and Digital Photography Applications II, 2001, vol. 4306, pp. 178–187.
- [31] S. Roy, W. D. Kulatilaka, D. R. Richardson, R. P. Lucht, and J. R. Gord, "Gas-phase single-shot thermometry at 1 kHz using fs-CARS spectroscopy," *Opt. Lett.*, vol. 34, no. 24, pp. 3857–3859, 2009.
- [32] D. R. Richardson, H. U. Stauffer, S. Roy, and J. R. Gord, "Comparison of chirped-probe-pulse and hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering for combustion thermometry," *Appl. Opt.*, vol. 56, no. 11, p. E37, Apr. 2017.
- [33] P. J. Wrzesinski, H. U. Stauffer, W. D. Kulatilaka, J. R. Gord, and S. Roy, "Time-resolved femtosecond CARS from 10 to 50 Bar: collisional sensitivity: Time-resolved femtosecond CARS," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 44, no. 10, pp. 1344–1348, Oct. 2013.
- [34] W. Zinth, M. C. Nuss, and W. Kaiser, "A new Raman technique of superior spectral resolution," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 3, pp. 257–261, 1982.
- [35] B. D. Prince, A. Chakraborty, B. M. Prince, and H. U. Stauffer, "Development of simultaneous frequency- and time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering for ultrafast detection of molecular Raman spectra," *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 4, p. 044502, 2006.
- [36] H. U. Stauffer *et al.*, "Time- and frequency-dependent model of time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) with a picosecond-duration probe pulse," *J. Chem. Phys.*, vol. 140, Jan. 2014.
- [37] J. D. Miller, C. E. Dedic, and T. R. Meyer, "Vibrational femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering with enhanced temperature sensitivity for flame thermometry from 300 to 2400 K: Femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 46, no. 8, pp. 702–707, Aug. 2015.
- [38] S. P. Kearney and D. J. Scoglietti, "Hybrid femtosecond/picosecond rotational coherent anti-Stokes Raman scattering at flame temperatures using a second-harmonic bandwidth-compressed probe," *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 6, pp. 833–835, 2013.
- [39] S. O. Konorov, M. W. Blades, and R. F. Turner, "Lorentzian Amplitude and Phase Pulse Shaping for Nonresonant Background Suppression and Enhanced Spectral Resolution in Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Spectroscopy and Microscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 64, no. 7, 2010.
- [40] J. D. Miller, M. N. Slipchenko, and T. R. Meyer, "Probe-pulse optimization for nonresonant suppression in hybrid fs/ps coherent anti-Stokes Raman scattering at high temperature," *Opt. Express*, vol. 19, no. 14, p. 13326, 2011.
- [41] J. D. Miller, S. Roy, M. N. Slipchenko, J. R. Gord, and T. R. Meyer, "Single-shot gas-phase thermometry using pure-rotational hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering," *Opt. Express*, vol. 19, no. 16, pp. 15627–15640, 2011.

- [42] A. Bohlin, F. Vestin, J. Bonamy, P. Joubert, and P.-E. Bengtsson, "Rotational CARS N₂ thermometry: validation experiments for the influence of nitrogen spectral line broadening by hydrogen," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 8, pp. 875–881, Aug. 2010.
- [43] S. P. Kearney, "Hybrid fs/ps rotational CARS temperature and oxygen measurements in the product gases of canonical flat flames," *Combust. Flame*, vol. 162, no. 5, pp. 1748–1758, May 2015.
- [44] C. E. Dedic, J. D. Miller, and T. R. Meyer, "Dual-pump vibrational/rotational femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering temperature and species measurements," *Opt. Lett.*, vol. 39, no. 23, p. 6608, Dec. 2014.
- [45] A. Bohlin and C. J. Kliewer, "Two-beam ultrabroadband coherent anti-Stokes Raman spectroscopy for high resolution gas-phase multiplex imaging," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 3, p. 031107, Jan. 2014.
- [46] A. Bohlin and C. J. Kliewer, "Communication: Two-dimensional gas-phase coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (2D-CARS): Simultaneous planar imaging and multiplex spectroscopy in a single laser shot," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 22, p. 221101, 2013.
- [47] J. D. Miller, M. N. Slipchenko, J. G. Mance, S. Roy, and J. R. Gord, "1-kHz two-dimensional coherent anti-Stokes Raman scattering (2D-CARS) for gas-phase thermometry," *Opt. Express*, vol. 24, no. 22, p. 24971, Oct. 2016.
- [48] S. P. Kearney and D. R. Guildenbecher, "Temperature measurements in metalized propellant combustion using hybrid fs/ps coherent anti-Stokes Raman scattering," *Appl. Opt.*, vol. 55, no. 18, p. 4958, Jun. 2016.
- [49] C. E. Dedic, T. R. Meyer, and J. B. Michael, "Single-shot ultrafast coherent anti-Stokes Raman scattering of vibrational/rotational nonequilibrium," *Optica*, vol. 4, no. 5, p. 563, May 2017.
- [50] J. D. Miller, C. E. Dedic, S. Roy, J. R. Gord, and T. R. Meyer, "Interference-free gas-phase thermometry at elevated pressure using hybrid femtosecond/picosecond rotational coherent anti-Stokes Raman scattering," *Opt. Express*, vol. 20, no. 5, pp. 5003–5010, 2012.

Chapitre 2

Dispositif expérimental

Table des matières

1.	Génération des impulsions	34
1.1.	Source laser femtoseconde	34
1.1.1.	Caractéristiques générales du laser	34
1.1.2.	Gestion de l'humidité	35
1.2.	Génération des impulsions femtosecondes excitatrices	37
1.2.1.	Caractéristiques de l'oscillateur paramétrique (OPA) Orpheus.....	37
1.2.2.	Caractérisation des faisceaux générés.....	40
1.3.	Façonnage de l'impulsion de sonde picoseconde	42
1.3.1.	Utilisation d'un étalon FP.....	43
1.3.2.	Réseau de Bragg en volume (VBG)	47
1.3.3.	Association de l'étalon Fabry-Perot et du réseau de Bragg en volume	48
2.	Interaction des impulsions au volume d'examen.....	49
2.1.	Choix d'une géométrie de recombinaison des impulsions	49
2.2.	Synchronisation des impulsions	53
2.2.1.	Alignement grossier avec une ligne à retard fixe sur la voie Stokes.....	54
2.2.2.	Lignes à retard motorisées	54
2.2.3.	Voie sonde	55
2.2.4.	Voie pompe.....	56
2.2.5.	Etalonnage des retards $\tau_p = 0$ fs et $\tau_s = 0$ ps	56
2.3.	Alimentation en gaz.....	57
2.3.1.	Alimentation en gaz du volume d'examen	57
2.3.2.	Flamme de référence pour la thermométrie DRASC	58
3.	Système de détection.....	59
3.1.	Ensemble spectromètre & caméra CCD	60
3.2.	Filtrage des signaux parasites au signal anti-Stokes.....	62
3.2.1.	Filtrage du signal de pompe.....	62
3.2.2.	Filtrage de l'émission propre de la flamme CH ₄ /air	64
3.3.	Procédure de détection du signal.....	66
3.3.1.	Sensibilité du profil d'excitation à l'alignement	66
3.3.2.	Choix d'une ligne de base pour le spectre DRASC	68
3.3.3.	Protocole d'acquisition des spectres DRASC	69

4.	Exemples de spectres	70
4.1.	Accordabilité spectrale et sondage d'espèces variées	70
4.1.1.	Spectroscopie de O_2	70
4.1.2.	Spectroscopie de C_2H_2	73
4.2.	Influence de la polarisation	75
5.	Conclusion	77
6.	Bibliographie du chapitre	80

Le régime hybride fs/ps décrit dans le chapitre 1 permet d'obtenir un spectre anti-Stokes dont la résolution est déterminée par la largeur de l'impulsion de sonde, et dont la quantité de signal est exaltée par les hautes puissances crêtes permises par l'excitation femtoseconde des cohérences. Nous présenterons dans ce chapitre comment nous avons mis au point un dispositif compact permettant d'acquérir des spectres DRASC en régime hybride fs/ps. Ce dispositif expérimental est présenté sur la Figure 2-1 [1].

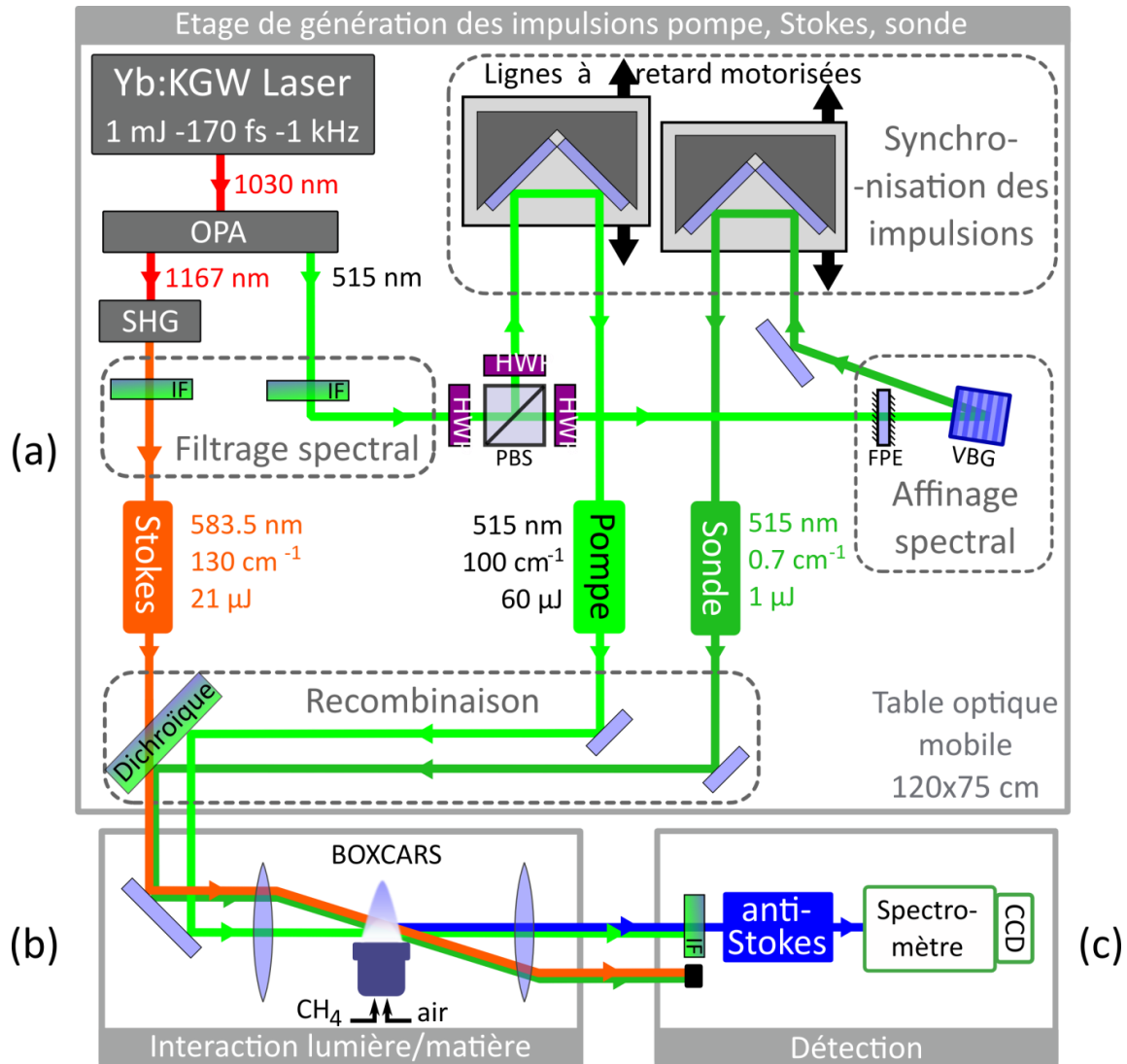


Figure 2-1 – Dispositif expérimental comportant les étages : (a) génération des impulsions pompe, Stokes et sonde ; (b) interaction des impulsions en configuration BOXCARS au sein d'une flamme CH₄/air ; (c) détection du signal anti-Stokes. OPA: Amplificateur paramétrique optique, SHG: génération de second harmonique, IF: filtre interférentiel, PBS: polariseur séparateur de faisceau, HWP: lame demi-onde, FPE : étalon Fabry-Perot, VBG : réseau de Bragg en volume.

Cette architecture repose sur une source laser unique Yb:KGW (Pharos, LightConversion), délivrant un train d'impulsions femtoseconde à 1030 nm, de durée 150 fs, à une cadence variable entre 1 et 5 kHz. À partir de cette source, un amplificateur paramétrique optique (OPA), commercial (Orpheus, LightConversion), permet de générer une impulsion Stokes de longueur d'onde accordable. À 583 nm (longueur d'onde utilisée pour sonder la branche Q de N₂), son énergie est égale à 21 μJ, sa durée, 150 fs, et sa largeur spectrale, 114 cm⁻¹. Le faisceau résiduel de pompage de l'OPA à 515 nm

est utilisé pour générer les faisceaux de pompe et de sonde. La pompe a une énergie par impulsion de 60 μJ , et sa largeur est égale à 126 cm^{-1} . Le faisceau de sonde est obtenu par filtrage à l'aide d'un réseau de Bragg en volume (VBG, Optigrate), qui permet de générer une impulsion d'énergie 0.9 μJ , de largeur spectrale 0.7 cm^{-1} , et de durée 30 ps. Les chemins optiques de ces trois impulsions sont ensuite synchronisés, puis ajustés spatialement pour optimiser l'interaction DRASC. Enfin, le signal anti-Stokes ainsi généré est collimaté, puis collecté au sein du dispositif de détection composé d'un spectromètre et d'une caméra em-CCD.

Dans ce chapitre, nous décrirons dans un premier temps la génération des impulsions pompe, Stokes femtosecondes, et le façonnage spectro-temporel de l'impulsion de sonde picoseconde. Dans un second temps, nous décrirons leur interaction au volume d'examen, ainsi que l'alimentation en gaz de celui-ci. Nous décrirons dans un troisième temps le système de détection des spectres DRASC, et présenterons notre protocole d'acquisition de ces spectres. Enfin, nous démontrerons dans un dernier temps les capacités du dispositif expérimental à détecter d'autres espèces que N_2 , en l'occurrence O_2 et C_2H_2 ; et à réduire le fond non résonant en optimisant les polarisations des impulsions pompe, sonde et Stokes.

1. Génération des impulsions

Les impulsions pompe, Stokes et sonde sont générées à partir d'une même source laser femtoseconde à 1030 nm. Nous allons d'abord présenter cette source laser ; puis comment à partir du signal infrarouge nous générons les impulsions visibles pompe et Stokes ; et enfin comment nous obtenons notre impulsion de sonde.

1.1. Source laser femtoseconde

Nous décrivons dans cette sous-partie les caractéristiques générales du laser, ainsi que la gestion de l'humidité nécessaire au bon fonctionnement du laser à ses performances nominales.

1.1.1. Caractéristiques générales du laser

Nous présentons sur la Figure 2-2 les photographies de notre source laser femtoseconde à 1030 nm (Pharos, LightConversion). Sur la Figure 2-2 (a) nous présentons le laser avec son capot anti-poussière. Sur la Figure 2-2 (b) nous présentons le laser sans capot où on peut distinguer les deux boîtiers essentiels à la génération d'impulsion femtoseconde. Le premier renferme l'oscillateur, constitué d'une fibre dopée Yb:KGW, et qui oscille à 1030 nm. Le train d'impulsion est émis avec une fréquence de répétition de 76 MHz. Le second renferme un étage d'amplification régénérative en espace libre via un système de dispersion/compression de l'impulsion. Il permet de générer des impulsions très énergétiques (jusqu'à 1 mJ) à des fréquences de répétitions variables (impulsion unique – 5 kHz) et des durées continûment ajustables (200 fs – 10 ps). Enfin, sur la Figure 2-2 (c) nous présentons les systèmes de contrôle électronique, de refroidissement hydraulique, et de pilotage informatique du laser.

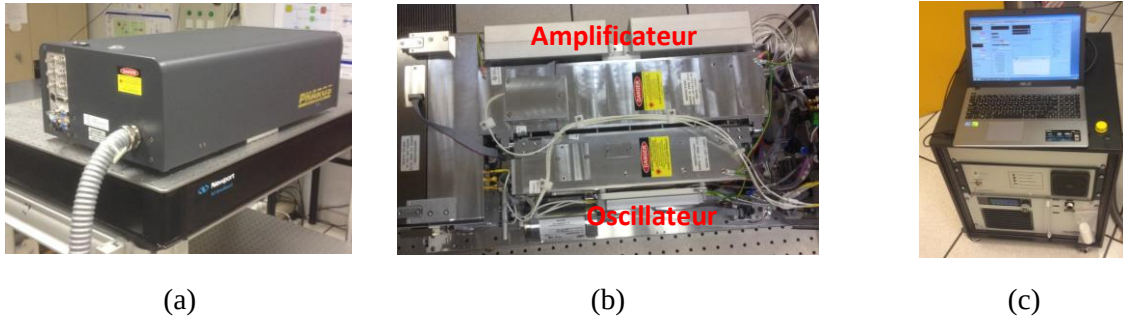


Figure 2-2. Photographie du laser Pharos : (a) avec capot, (b) sans capot, et photographie (c) du système de contrôle électronique, de refroidissement, et de pilotage informatique.

Les deux étages d'oscillation et d'amplification sont pompés optiquement par des diodes laser. Pour une utilisation du laser à sa puissance nominale (1 mJ par impulsion) et à une cadence de l'ordre du kHz, le courant d'alimentation des diodes de pompe nécessaire à l'étage d'oscillation est constante et modérée (18,5 A). En revanche, le courant nécessaire au pompage de l'étage d'amplification est variable autour de 35 A. Sa valeur dépend de la cadence de tir laser choisie, comme illustré sur la Figure 2-3 par la caractéristique fournie par le constructeur.

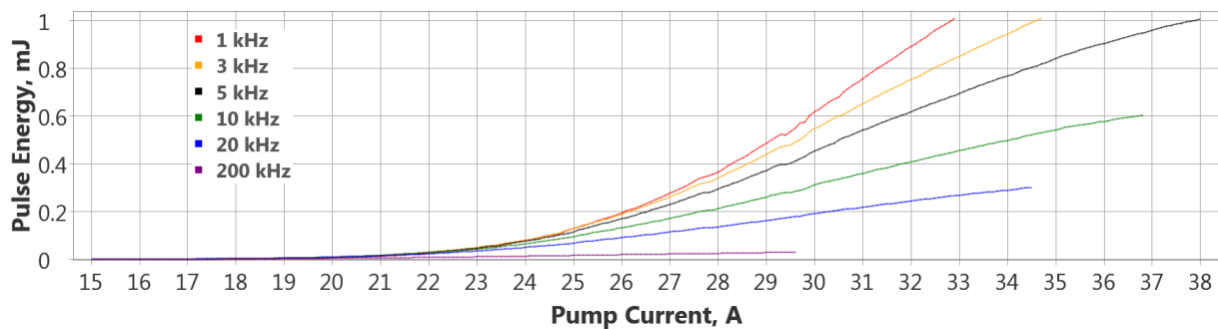


Figure 2-3. Énergie par impulsion en fonction du courant de diode de pompe (amplificateur) pour différentes cadences du laser (données constructeur).

Ainsi, plus la cadence du laser est élevée, plus l'intensité requise afin d'atteindre l'énergie nominale de 1 mJ par impulsion est élevée. Nous avons donc décidé de faire tirer notre laser à une cadence 3 kHz afin d'avoir une intensité de pompage du milieu amplificateur, tout en gardant une marge sur les diodes de pompe pour compenser d'éventuelles pertes de puissance.

1.1.2. Gestion de l'humidité

Nous avons identifié une forte dépendance de l'intensité de pompage avec l'humidité dans l'étage d'amplification. Dès que l'humidité ambiante excède 50-55%³, l'intensité de pompage requise à 3 kHz avoisine les 40 A au lieu des 34 A attendus d'après les données constructeur, déclenchant

³ Taux d'humidité classique en région parisienne durant l'été.

ainsi l'extinction automatique du laser car l'intensité de pompe est excessive. C'est pourquoi nous avons mis au point un dispositif, permettant de diminuer l'humidité. Pour cela, l'air est prélevé dans la salle laser à l'aide d'une pompe à aquarium (AirFlow4, Superfish) puis est asséché en traversant du gel de silice (SiO_2). L'air sec est ensuite injecté dans le boîtier laser, d'où l'humidité est chassée en régime continu et en circuit ouvert. Une photographie de ce dispositif est présentée sur la Figure 2-4 (a). Son efficacité au cours du temps a été testée grâce aux trois capteurs d'humidité nativement intégrés au laser Pharos :

- sous le boîtier laser (humidité ambiante) ;
- dans le boîtier oscillateur ;
- dans le boîtier amplificateur régénératif (RA).

Ces évolutions temporelles de l'humidité sont présentées sur la Figure 2-4 (b).

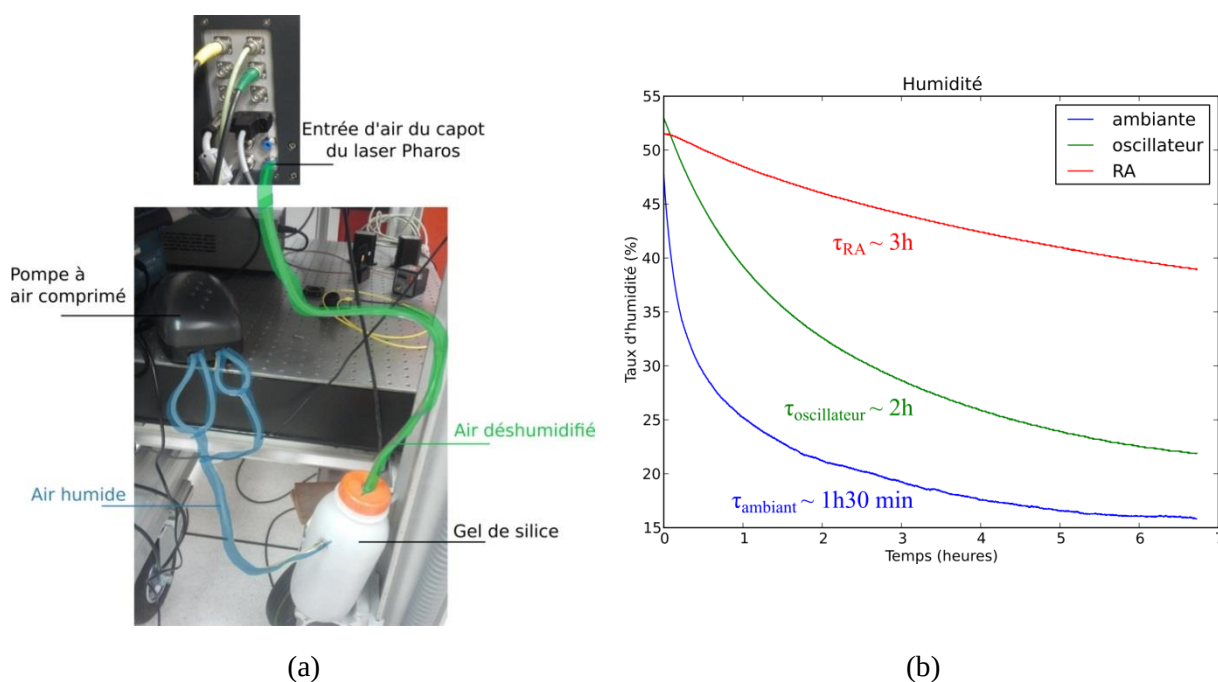


Figure 2-4. Injection d'air déshumidifié : (a) principe opératoire, (b) conséquence sur l'humidité dans le laser Pharos

On observe que si l'humidité ambiante chute drastiquement dès insertion d'air déshumidifié (plus de 22 points la première heure), cette diminution est plus lente dans l'oscillateur (15 points la première heure), et plus encore dans le RA (4 points la première heure). En effet, ces éléments sont protégés des poussières par des boîtiers indépendants qui filtrent les particules dangereuses pour les optiques et rendent le débit d'air plus lent. Cependant, sur le long terme, ce système s'est avéré très satisfaisant.

Au cours de ces essais, la puissance de sortie, avec la même intensité de pompe, a été mesurée au cours du temps. On observe qu'elle est très corrélée à l'humidité présente dans le RA : une augmentation de la puissance de sortie accompagne la baisse du taux d'humidité dans le RA. Leurs évolutions respectives sont présentées sur la Figure 2-5.

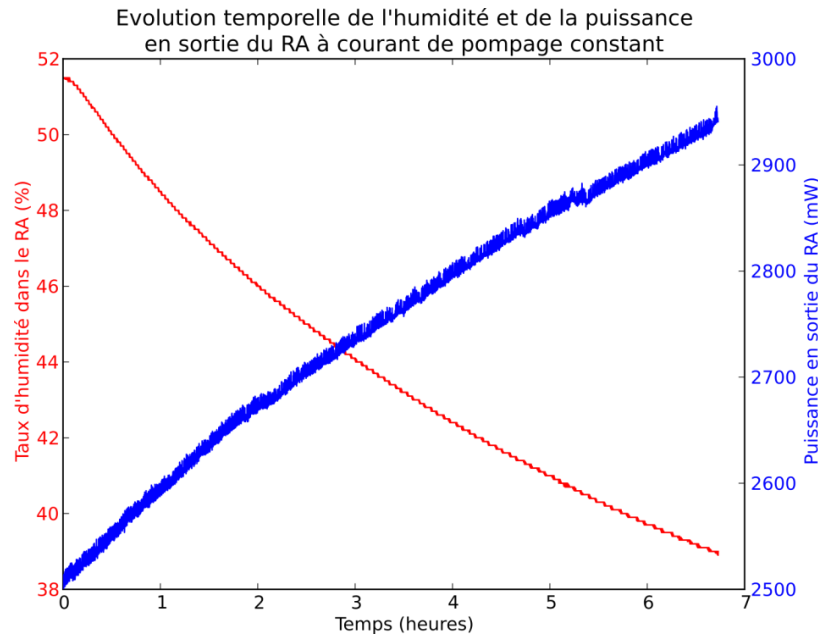


Figure 2-5. Evolutions temporelles sur 6 heures de l'humidité au sein du RA, (rouge) ; et de la puissance de sortie du laser à intensité de pompe constante (bleu), pour une cadence de sortie de 3 kHz.

L'humidité de l'étage d'amplification est donc critique pour le rendement du laser Pharos : lorsque le taux d'humidité dans le RA est supérieur à 50%, le dispositif de déshumidification par injection d'air sec est désormais utilisé systématiquement pour retrouver les performances nominales du laser.

Ainsi, nous sommes en mesure de délivrer l'impulsion nominale de 1 mJ/impulsion, quelle que soit l'humidité ambiante, ce qui est indispensable pour un dispositif expérimental ayant vocation à être utilisé en dehors du laboratoire. Cela nous permet donc de pomper en toutes circonstances l'oscillateur paramétrique optique, et *in fine* la génération des impulsions femtosecondes.

1.2. Génération des impulsions femtosecondes excitatrices

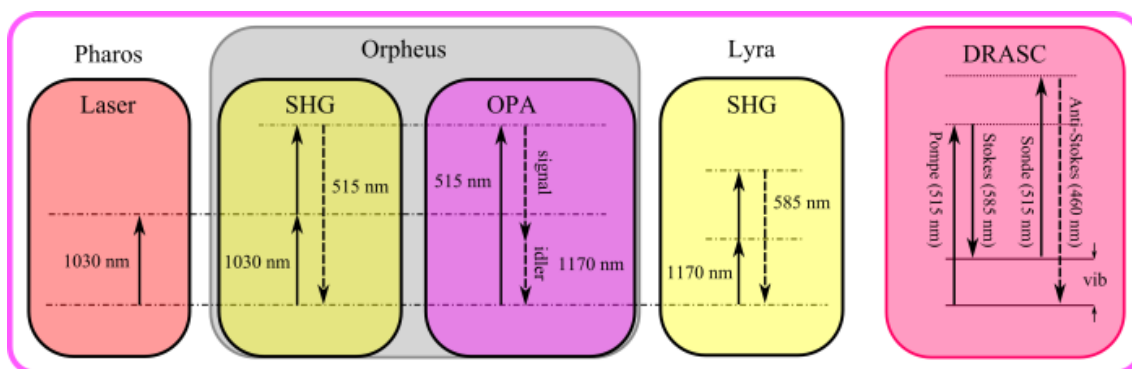
Les impulsions excitatrices femtosecondes pompe et Stokes sont obtenues à partir de l'impulsion infrarouge décrite précédemment. Pour cela, nous utilisons un oscillateur paramétrique optique en espace libre commercial (Orpheus, LightConversion). Nous décrivons dans cette sous-partie le fonctionnement de l'oscillateur paramétrique, puis les faisceaux pompe et Stokes obtenus.

1.2.1. Caractéristiques de l'oscillateur paramétrique (OPA) Orpheus

L'OPA Orpheus est doté d'une entrée de pompage infrarouge à 1030 nm, et de trois sorties optiques. Le faisceau infrarouge passe tout d'abord dans un étage de génération de seconde harmonique (SHG), qui le convertit en un faisceau vert à 515 nm. La première sortie de l'Orpheus sert à récupérer le signal infrarouge résiduel, Le faisceau à 515 nm est ensuite utilisé pour pomper les deux étages d'amplification de l'OPA. Le résidu de pompe du 2^e étage fuit vers une sortie de l'Orpheus, et permet de récupérer un faisceau à 515 nm qui alimente les voies pompe et sonde. La 3^e sortie

correspond au signal issu de l'interaction paramétrique dans les deux étages de l'Orpheus. Elle contient deux types de photons : « signal » et « complémentaire » (idler), dont les longueurs d'ondes sont déterminées par la relation d'accord de phase. L'accord de phase étant essentiellement sensible à l'angle d'incidence du faisceau de pompage avec les cristaux, le fait de modifier cet angle permet d'obtenir un signal en sortie sur une gamme de longueur d'onde allant de 630 à 2600 nm. Toutefois, l'obtention d'un signal DRASC de la branche Q de N₂ requiert, pour des longueurs d'onde pompe et sonde de 515 nm, une longueur Stokes de 583 nm. C'est la raison pour laquelle un module SHG commercial (Lyra, LightConversion), a été ajouté en aval de l'Orpheus. Il permet, de créer la seconde harmonique du signal « complémentaire », qui constitue le faisceau Stokes, accordable sur la fenêtre [520, 680] nm.

Ces étapes de conversion de fréquence au travers de l'Orpheus et du Lyra sont schématisées sur la Figure 2-6 (a). Sur la photographie de la Figure 2-6 (b), ils sont au premier plan devant le laser Pharos.



(a)



(b)

Figure 2-6.(a) Schéma de génération des faisceaux pompe (515 nm) et Stokes (520-630 nm) au sein de l'oscillateur paramétrique Orpheus-Lyra, qui est présenté sur la (b) photographie de la table du banc DRASC (dimensions : 120x75 cm²), devant le laser Pharos.

En aval de l'ensemble Orpheus et Lyra, nous disposons donc :

- d'un faisceau d'impulsions Stokes femtosecondes à 583 nm, de 20 μ J d'énergie par impulsion;

- d'un faisceau d'impulsions femtosecondes à 515 nm, de 120 μJ d'énergie par impulsion, dont nous extrayons 60 μJ afin de constituer l'impulsion pompe femtoseconde, et 60 μJ pour le façonnage de l'impulsion de sonde picoseconde.

Afin de nous assurer de l'absence de fréquence parasite sur les différents faisceaux, nous avons placé des filtres dichroïques (Semrock) en transmission :

- sur la voie pompe, les filtres passe bande FF01-514-30 et FF01-512-25 permettent de rejeter les longueurs d'onde extérieures à la fenêtre [490, 530] nm ;
- sur la voie Stokes, le filtre passe haut LP03-532RE permet de rejeter les fréquences associées aux longueurs d'onde inférieures à 530 nm, et donc les résidus de pompe sur le trajet du Stokes.

Les courbes de transmission de ces filtres sont représentées sur la Figure 2-6.

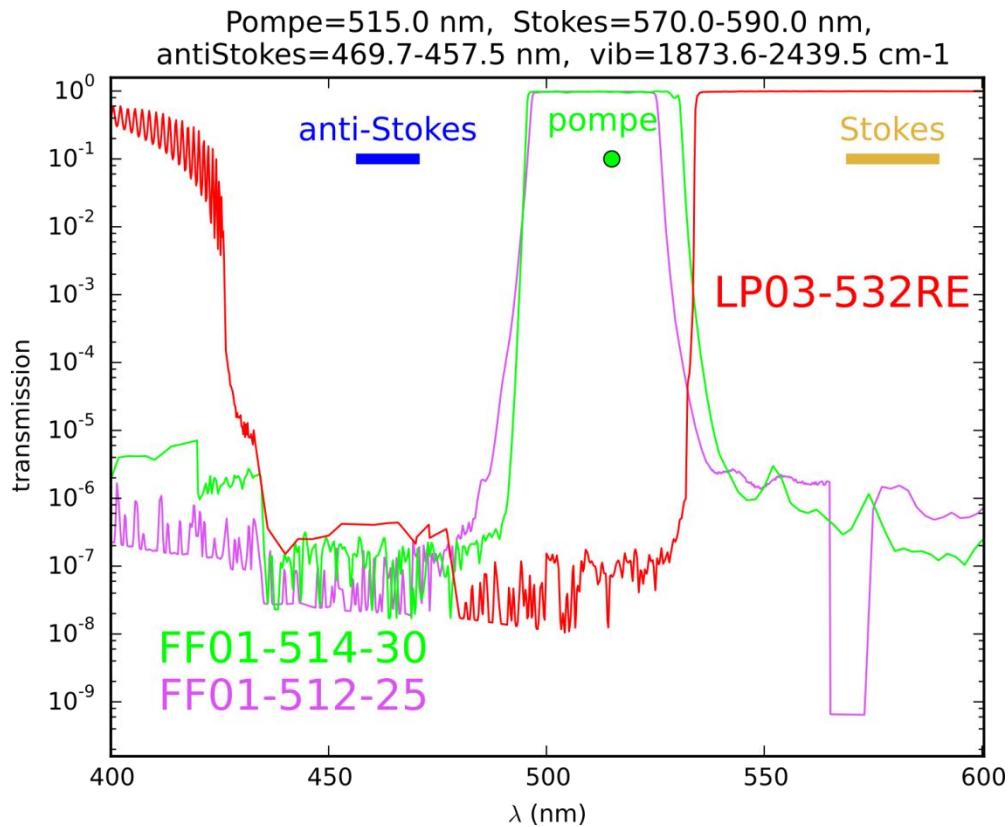


Figure 2-7. Courbes de transmission des filtres commerciaux Semrock utilisés pour l'épuration spectrale des faisceaux de pompe et Stokes.

Dans les sous-sections suivantes, nous présentons les profils temporels et fréquentiels des impulsions pompe et Stokes ainsi produites.

1.2.2. Caractérisation des faisceaux générés

1.2.2.1. Caractérisations spectrales

Nous avons enregistré à l'aide d'un spectromètre, muni d'un réseau gravé de 1800 traits/mm, les profils spectraux des impulsions pompe et Stokes. Ils sont représentés sur les Figure 2-8 (a) et Figure 2-8 (b) respectivement.

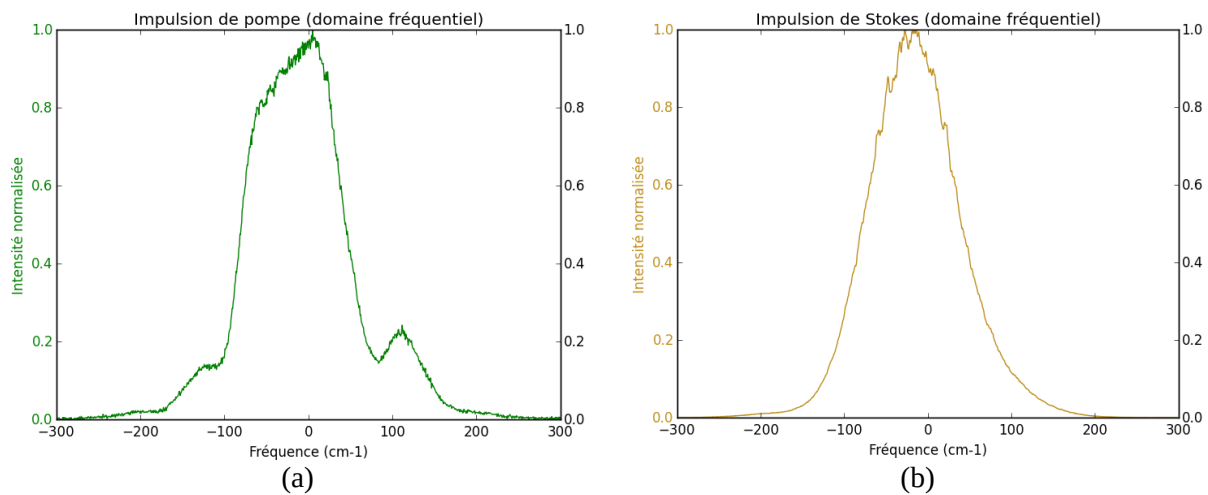


Figure 2-8. Intensités laser enregistrées avec un spectromètre (réseau 1800 traits/mm) : (a) pompe (largeur de 126 cm^{-1} (FWHM) à 515 nm) ; (b) Stokes (largeur de 114 cm^{-1} (FWHM) à 583 nm).

Le profil spectral de la pompe est une cloche, centrée à 515 nm , de largeur à mi-hauteur 126 cm^{-1} (FWHM), qui comporte plusieurs lobes secondaires, certainement dûs à la présence d'un étalon Fabry-Perot parasite sur le trajet du faisceau. L'impulsion Stokes, pour sa part, est de forme gaussienne, centrée sur 583 nm pour la spectroscopie de N_2 , de largeur à mi-hauteur 114 cm^{-1} .

1.2.2.2. Caractérisations temporelles

Nous avons mesuré les durées de ces impulsions à l'aide d'un autocorrélateur (Geco, LightConversion). Ces mesures sont représentées sur la Figure 2-9, ainsi que des profils gaussiens ajustés sur l'expérience.

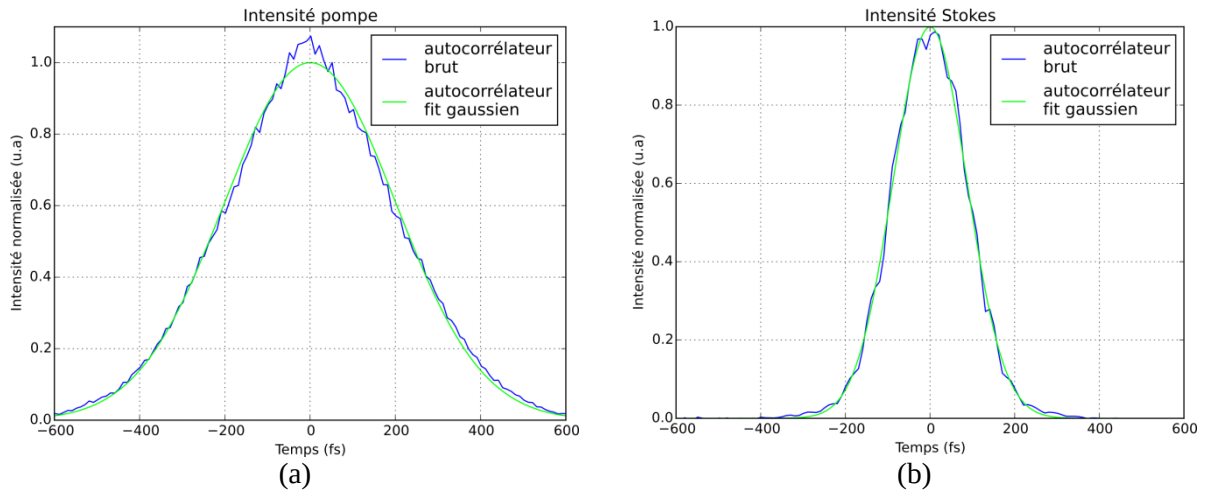


Figure 2-9. Signaux mesurés à l'autocorrélateur (bleus) et leurs courbes gaussiennes ajustées (verts) pour les impulsions (a) pompe, et (b) Stokes.

Les largeurs des signaux temporels d'autocorrélation valent :

- 470 fs pour l'impulsion de pompe ;
- 205 fs pour l'impulsion de Stokes.

En nous basant sur ces mesures d'autocorrélation, et en supposant nos impulsions pompe et Stokes gaussiennes, il est possible de déterminer les profils temporels pompe et Stokes. En effet, dans ce cas, la largeur de l'impulsion temporelle est 1,41 fois inférieure à celle de son signal d'autocorrélation [2]. Ainsi, nous calculons que :

- l'impulsion pompe a une largeur FWHM de 335 fs.
- l'impulsion Stokes a une largeur FWHM de 145 fs.

Nous confronterons dans le chapitre 3 les mesures temporelles et spectrales des impulsions pour les caractériser plus finement, en analysant leurs effets sur un signal particulier lors de l'interaction DRASC.

1.2.2.3. Profils spatiaux

A l'aide d'une caméra Beamage, dotée d'un capteur CMOS, nous avons acquis les profils spatiaux des impulsions pompe et Stokes, respectivement en sortie des modules Orpheus et Lyra. Ils sont représentés sur les Figure 2-10 (a) et (b).

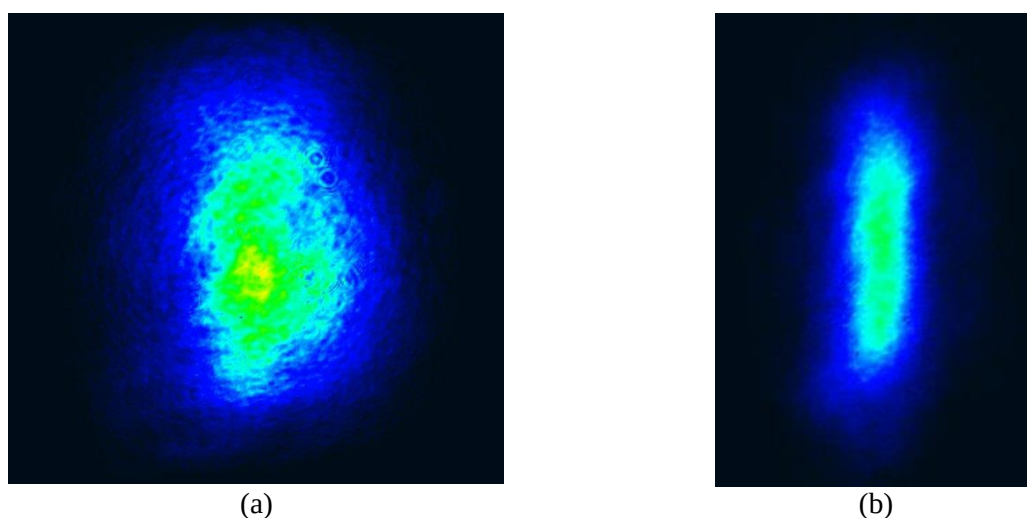


Figure 2-10. Profils spatiaux des impulsions de : (a) pompe ; et (b) Stokes.

1.2.2.4. Récapitulatif des propriétés spectro-temporelles et spatiales

Nous récapitulons sur le Tableau 2-1 la longueur d'onde, les largeurs à mi-hauteur spectrale et temporelle, et les énergies par impulsion mesurées pour les impulsions pompe et Stokes.

Impulsion	Longueur d'onde (nm)	Largeur à mi-hauteur FWHM				Energie par impulsion (μJ)
		Fréquentielle (cm^{-1})	Temporelle (fs)	Horizontale (mm)	Verticale (mm)	
Pompe	515	126	335	1,62	2,77	60
Stokes	583	114	145	0,46	1,80	20

Tableau 2-1. Récapitulatif des longueurs d'onde ; largeurs à mi-hauteurs : fréquentielles, temporelles, spatiales (horizontale et verticale) ; et énergie par impulsion pour les impulsions pompe et Stokes.

1.3. Façonnage de l'impulsion de sonde picoseconde

Le façonnage de l'impulsion de sonde répond à un double objectif :

- Générer un profil spectral suffisamment étroit qui permettra de résoudre les raies rotationnelles du spectre de branche Q de N_2 ($< 1 \text{ cm}^{-1}$) ;
- Adapter le profil temporel pour optimiser la lecture temporelle des cohérences.

Plusieurs techniques ont déjà été mises en œuvre à ces fins par la communauté DRASC. Par exemple, des modulateurs spatiaux de phase [3]-[4], des filtres commerciaux [5], et des modules de compression spectrale par génération de seconde harmonique (SHBC) [6], ont permis d'optimiser la lecture temporelle des cohérences, en générant une impulsion de sonde de largeur spectrale à mi-hauteur de quelques cm^{-1} . Cependant, aucune de ces techniques n'a à ce jour permis l'obtention d'une largeur de sonde inférieure à 1 cm^{-1} . Ainsi, parmi les techniques de rétrécissement spectral répertoriées

dans la littérature, nous avons opté dans un premier temps pour un rétrécissement spectral par étalon Fabry-Perot ; puis dans un second temps pour un réseau de Bragg en volume (VBG) ; avant d'implémenter une solution de filtrage combinant les effets des deux filtres.

1.3.1. Utilisation d'un étalon FP

La première solution de rétrécissement spectral que nous avons mis en œuvre a consisté à utiliser un étalon Fabry-Perot. Lagutchev a montré l'intérêt d'un tel filtre pour générer un profil asymétrique afin d'optimiser la quantité de signal résonant par rapport au signal non résonant [7]. Cette méthode a notamment été mise en application en DRASC par Kearney [8]. Dans notre cas, nous avons placé un étalon Fabry Perot d'indice de réfraction $n = 1,5$, d'épaisseur $e = 100 \mu m$, de coefficient de réflexion $R = 0,90$ à 515 nm. Le profil spectral de la sonde est enregistré par un spectromètre à réseau et d'une caméra CCD. Il est illustré sur la Figure 2-11 (a). Il s'agit d'un peigne de fréquences présentant les caractéristiques suivantes :

- l'intervalle spectral libre séparant chaque dent du peigne vaut $ISL = 33 \text{ cm}^{-1}$;
- les pics ont une largeur à mi-hauteur $FWHM = 1.8 \text{ cm}^{-1}$;
- la finesse peut donc être estimée à $F = \frac{ISL}{FWHM} = 18$.

La transmission en intensité attendue en sortie d'un étalon d'indice de réfraction $n = 1,5$, et d'épaisseur $e = 100 \mu m$, et de coefficient de réflexion $R = 0,90$, en incidence normale est exprimée dans l'équation (1).

$$T = \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2(\pi ne)} \quad (1)$$

Le profil temporel de la Figure 2-11 (b) de la sonde correspond au spectre DRASC acquis dans l'argon en balayant le retard pompe/sonde. La description de cette procédure expérimentale fera l'objet d'une sous-partie dans le chapitre 3.

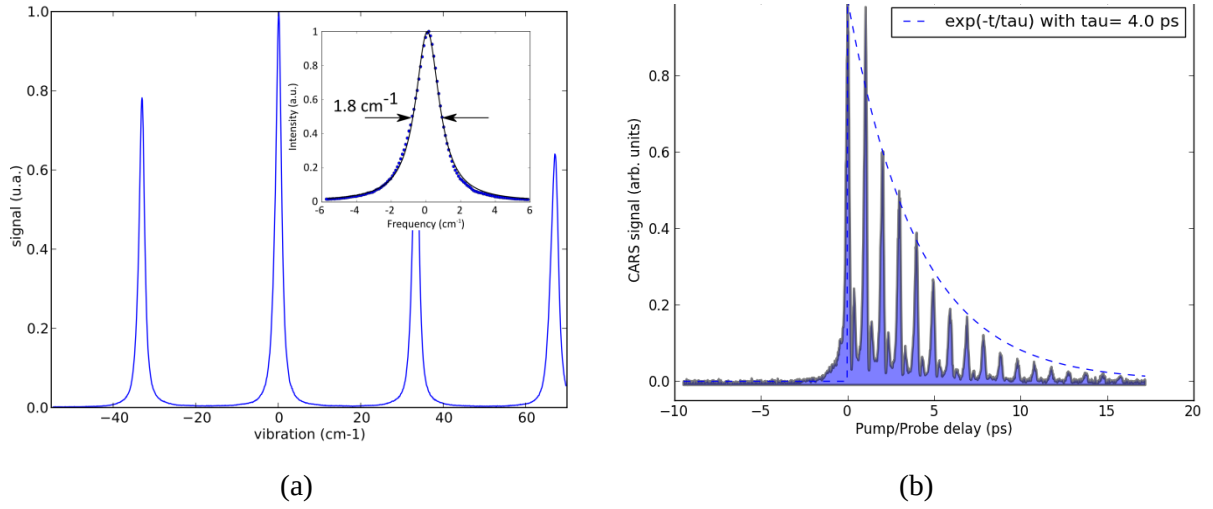


Figure 2-11. Caractérisation (a) spectrale et (b) temporelle de l'impulsion de sonde générée après transmission dans l'étalon Fabry-Perot

Nous constatons sur la Figure 2-11 (b) que le signal temporel de sonde, est formé d'un train d'impulsions dont l'enveloppe décroît exponentiellement avec une durée caractéristique de 4 ps.

Les multiples pics régulièrement espacés correspondent aux allers-retours de la lumière dans la cavité. Ils sont en effet séparés de 1 ps les uns des autres, ce qui correspond au temps requis pour que la lumière parcoure deux fois la distance optique dans l'étalon, c'est-à-dire $2ne$. Par ailleurs, la décroissance exponentielle est caractéristique de la fuite des photons au travers d'une cavité optique. Cette allure permet effectivement de sonder de façon optimale les cohérences ro-vibrationnelles, car le signal résonant décroît également exponentiellement avec le retard pompe/sonde τ_s [3]-[9]-[10].

L'asymétrie du profil temporel de la Figure 2-11 (b) ne s'explique pas par la structure en pics lorentziens de la Figure 2-11 (a). En effet, nous pouvons voir sur la Figure 2-12 que l'intensité temporelle calculée par transformée de Fourier pour le peigne calculé en ne considérant que le profil spectral de transmission en intensité selon l'équation (1), avec $n = 1,5$, $e = 100 \mu m$, et $R = 0,90$, est symétrique.

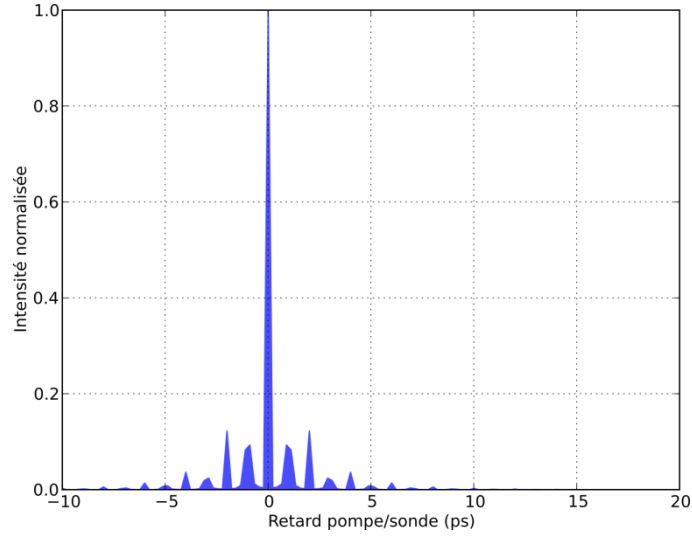


Figure 2-12. Signal temporel issu du calcul de transformée de Fourier du motif en intensité calculé d'après l'équation (1), avec $n = 1,5$, $e = 100 \mu\text{m}$, et $R = 0,90$.

L'asymétrie s'explique par le profil de la courbe de transmission en amplitude complexe A_{FP} , d'un étalon Fabry-Perot. Elle se calcule à partir de l'équation (2) :

$$A_{FP} = \frac{1}{1 - R \exp(-j \frac{2\pi}{\lambda} ne)} \quad (2)$$

Nous calculons le peigne de fréquences en amplitude complexe, dont un des pics est représenté sur la Figure 2-13 (a) une dent de ce peigne en amplitude et phase, ainsi que la transformée de Fourier de ce peigne sur la Figure 2-13 (b).

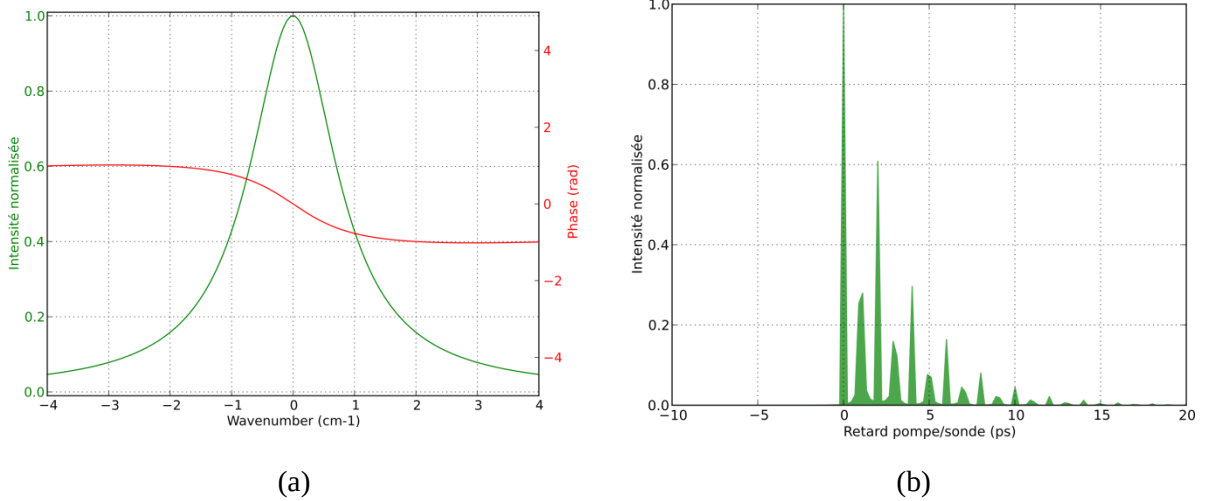


Figure 2-13. (a) Profil d'intensité et de phase de transmission Fabry-Perot calculé à partir de l'équation (2) pour $n = 1,5$, $e = 100 \mu\text{m}$, $R = 0,90$; et (b) sa transformée de Fourier inverse temporelle.

Nous remarquons que le profil calculé en prenant en compte la phase spectrale, illustré Figure 2-13 (b) et le profil réel illustré Figure 2-11 (b) sont très similaires, ce qui met en évidence le rôle fondamental du façonnage de la phase spectrale pour engendrer un signal de sonde asymétrique.

On a vu que le fait de disposer dans le domaine temporel d'une sonde d'allure asymétrique est bénéfique. En revanche, toujours dans l'optique d'optimisation du diagnostic DRASC, le fait de disposer dans le domaine fréquentiel de dents d'allures lorentziennes est désavantageux. En effet, les pieds de chaque pic lorentzien se prolongent bien au-delà de quelques FWHM. Ainsi, la lecture de chaque transition ro-vibrationnelle est parasitée par l'examen de transitions voisines par les ailes du profil de sonde. De plus, l'intervalle spectral libre limite la fenêtre spectrale à 33 cm^{-1} . Ceci est particulièrement problématique dans le cadre de la spectroscopie ro-vibrationnelle de la branche Q de N_2 . En effet, les bandes vibrationnelles de la branche Q de l'azote étant séparées d'environ 30 cm^{-1} , leurs signaux risquent de se mélanger les uns aux autres.

Pour lever la limitation de la bande spectrale d'examen, il est possible de mettre en série plusieurs étalons Fabry-Perot d'intervalle spectral libre différent. Cependant, ce n'est pas une solution optimale, du fait de la faible réjection du signal dans les ailes. Nous avons testé cette approche en juxtaposant deux autres étalons Fabry-Perot (FP_158 et FP_150) en aval de l'étalon déjà présenté (FP_157). Ce dernier correspond au profil de la Figure 2-14 (a). L'étalon FP_158 est d'épaisseur $= 10 \mu\text{m}$ ($ISL = 333 \text{ cm}^{-1}$), et de coefficient de réflexion à 515 nm $R = 0,6$. Sa courbe de transmission en intensité est représentée en vert sur la Figure 2-14 (b), et la courbe en transmission des étalons FP_157 et FP_158 placés en série y est représentée en bleu. La courbe de transmission en intensité de l'étalon FP_150, d'épaisseur $= 150 \mu\text{m}$ ($ISL = 22 \text{ cm}^{-1}$), et de coefficient de réflexion $R = 0,6$, est représentée sur la Figure 2-14 (c). Enfin, la courbe de transmission en intensité des trois étalons mis en série est représentée sur la Figure 2-14 (d).

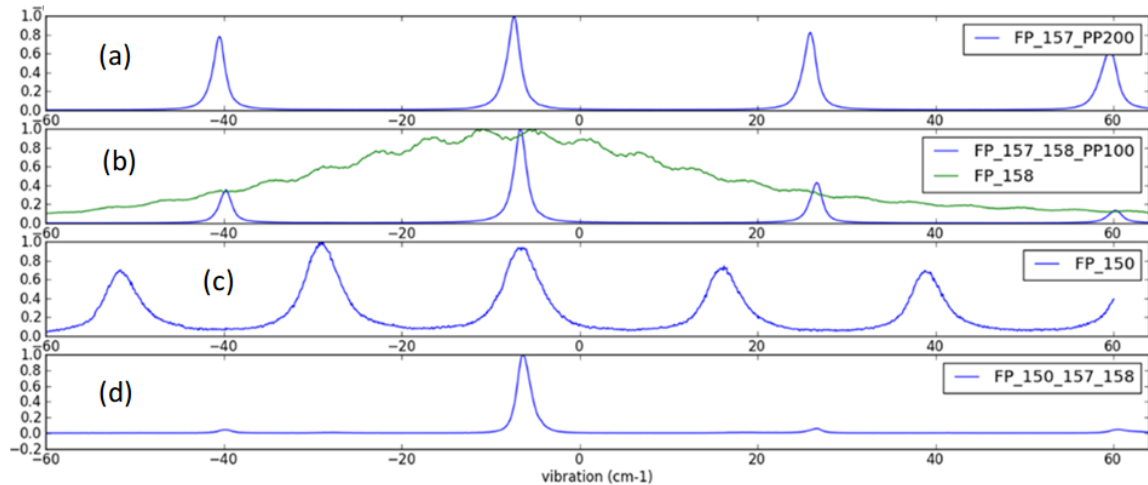


Figure 2-14. Caractérisation de la transmission spectrale d'une impulsion à 515 nm en sortie : (a) de l'étalon FP_157 ; (b) de l'étalon FP_158 (vert) et des étalons FP_157 et FP_158 en série (bleu) ; (c) de l'étalon FP_150 ; (d) des étalons FP_158, FP_150 et FP_157 en série.

En plus de réduire l'énergie par impulsion d'un facteur 2000, l'introduction de deux étalons supplémentaires n'a pas permis d'éliminer totalement les pics secondaires, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 2-14 (d). Cet effet est notamment visible sur les signaux présentés par l'équipe de Kearney [8].

C'est la raison pour laquelle nous avons cherché et trouvé un filtre interférentiel permettant d'obtenir une sonde de largeur spectrale étroite (voisine de 1 cm^{-1}), et qui ne présente pas de structure périodique. Il s'agit du réseau de Bragg en volume (Volume Bragg Grating, VBG) que nous avons implémenté dans notre montage comme présenté ci-après.

1.3.2. Réseau de Bragg en volume (VBG)

Un réseau de Bragg en volume est un élément monolithique épais au sein duquel a été gravé un réseau d'indice. Le faisceau qui traverse le filtre subit des réflexions multiples qui interfèrent constructivement pour une gamme de longueur d'onde étroite fixée par le pas du réseau d'indice, comme illustré sur la Figure 2-15.

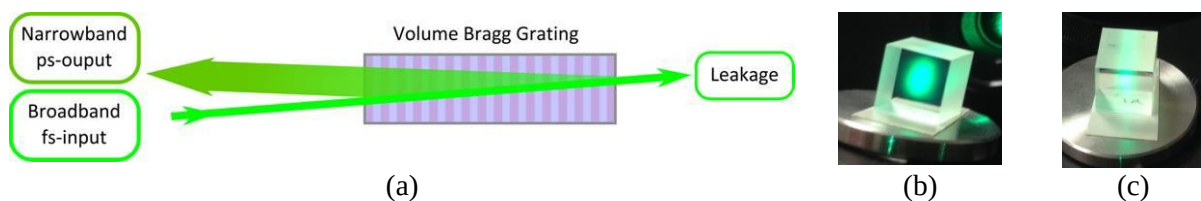


Figure 2-15. (a) Filtrage spectral utilisant un réseau de Bragg en volume. (b) et (c) Photographies du filtre de Bragg épais de 10 mm utilisé sur l'expérience.

Deux paramètres sont à prendre en compte dans la conception du filtre :

- l'amplitude de la modulation d'indice,
- l'épaisseur du filtre.

L'efficacité de diffraction par le réseau, et la largeur du spectre réfléchi sont fonctions de ces deux paramètres, et un optimum doit être trouvé en fonction des spécifications souhaitées.

Un réseau de Bragg en volume commercial approvisionné chez Optigrate, d'épaisseur $e = 10 \text{ mm}$, permet d'obtenir le profil spectral de la Figure 2-16.

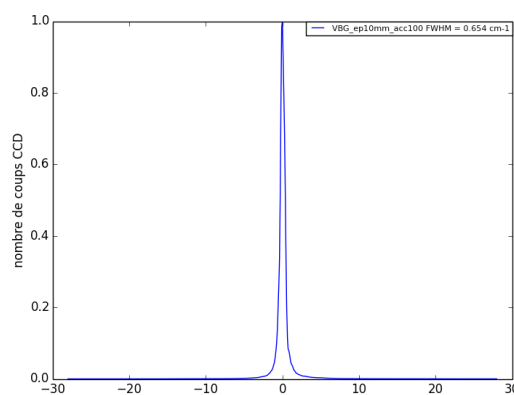


Figure 2-16. Caractérisation spectrale de l'impulsion de sonde après réflexion sur le réseau de Bragg en volume.

Nous remarquons sur la Figure 2-16 que le filtrage spectral à l'aide d'un VBG donne en sortie un signal apériodique : la bande spectrale d'acquisition du spectre DRASC n'est donc plus limitée par le filtre interférentiel de façonnage de l'impulsion sonde. Par ailleurs, nous observons que le faisceau issu du VBG a une largeur à mi-hauteur ($0,7 \text{ cm}^{-1}$) à même de résoudre les raies rotationnelles au sein de bandes de vibration.

En conclusion, comme l'étalon Fabry-Perot possède des propriétés intéressantes pour le sondage temporel des cohérences ro-vibrationnelles, et que le réseau de Bragg en volume possède des propriétés intéressantes pour la résolution spectrale du spectre anti-Stokes, nous avons choisi de les associer.

1.3.3. Association de l'étalon Fabry-Perot et du réseau de Bragg en volume

Nous avons étudié l'association de notre étalon Fabry-Perot (FP), suivi du réseau de Bragg en volume (VBG). Dans cette configuration, le VBG permet de filtrer le profil de transmission en intensité de l'étalon FP, afin de disposer à la fois d'un profil spectral adéquat pour la résolution du spectre anti-Stokes, tout en disposant de la distribution de phase du Fabry-Perot, grâce auquel le profil temporel asymétrique de la Figure 2-11 (b) a pu être obtenu. Le principe de ce filtrage est représenté sur la Figure 2-17.

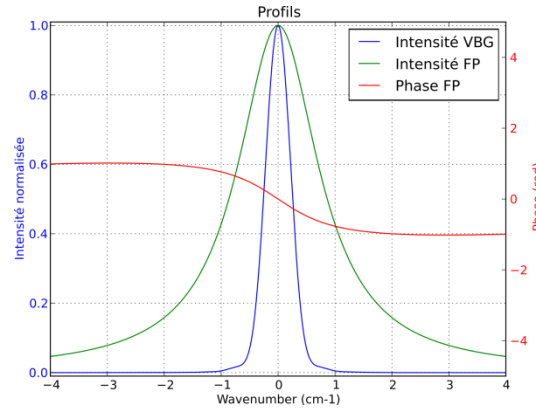


Figure 2-17. Profil d'intensité et de phase de transmission Fabry-Perot (FP) calculé à partir de l'équation (2) pour $n = 1,5$, $e = 100 \mu\text{m}$, $R = 0,90$, avec le profil d'intensité VBG.

Nous représentons sur la Figure 2-18 (a) le profil temporel de sonde mesuré à partir du signal DRASC enregistré dans l'argon, ainsi que sa transformée de Fourier dans le domaine des fréquences sur la Figure 2-18 (b).

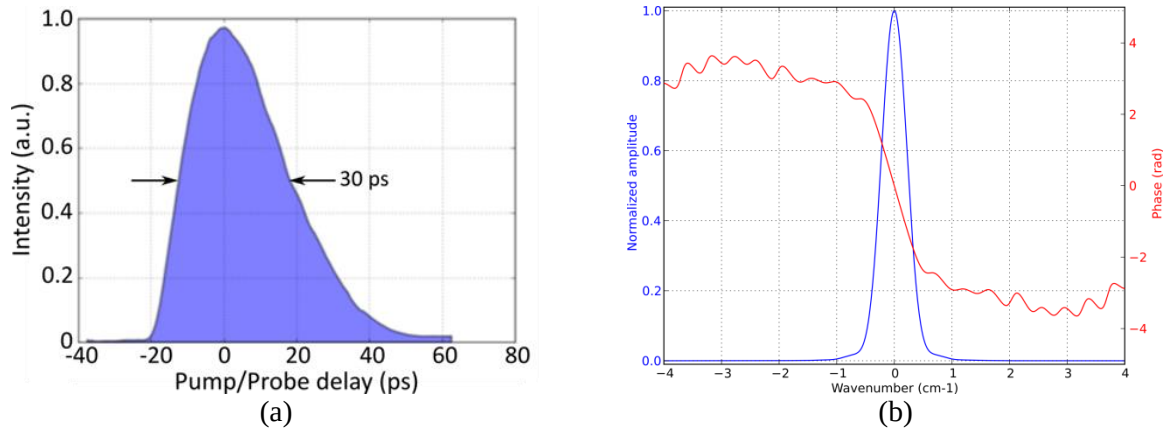


Figure 2-18. Profils de l'impulsion de sonde en aval des filtres interférentiels Fabry-Perot ($ISL = 33 \text{ cm}^{-1}$, Finesse = 18) et VBG : (a) temporel et (b) fréquentiel complexe, composé d'un module (bleu) et d'une phase (rouge).

Nous observons que nous disposons à présent à la fois d'un profil temporel asymétrique propice à une meilleure lecture des cohérences ro-vibrationnelles dans le temps ; et d'un profil spectral étroit, mesuré par transformée de Fourier du signal temporel, à même de résoudre les raies rotationnelles au sein des bandes de vibration de N_2 . Ce profil spectral d'intensité calculé est similaire au profil spectral mesuré en réflexion du VBG. Il s'accompagne cependant d'un terme de phase, qui est semblable à celui calculé pour l'étalon Fabry-Perot. L'association des deux filtres a donc permis de cumuler la bonne finesse spectrale obtenue du réseau de Bragg en volume, adapté à la résolution des raies de la branche Q de N_2 ; et la distribution de phase issue de l'étalon Fabry-Perot, qui permet d'optimiser la lecture des cohérences ro-vibrationnelles, grâce à un profil temporel adéquat. L'influence de ce terme de phase dans la spectroscopie DRASC fera l'objet d'une section du chapitre 4.

En conclusion, nous avons décrit dans cette sous-partie comment nous générons nos impulsions excitatrices pompe et Stokes femtoseconde, ainsi que notre impulsion de sonde picoseconde. Nous allons étudier dans la sous-partie suivante les conditions géométriques et temporelles de leur interaction.

2. Interaction des impulsions au volume d'examen

Le signal DRASC est un signal de nature non-linéaire, à ce titre il est particulièrement sensible à la relation d'accord de phase entre les impulsions. Par conséquent, les conditions géométriques et temporelles d'interaction entre les impulsions pompe, Stokes et sonde sont capitales pour obtenir un signal suffisant. Nous présenterons dans cette sous-partie comment nous recombinaisons nos impulsions, puis comment nous les synchronisons. Enfin, nous présenterons le dispositif d'alimentation en gaz, qui permet d'examiner différentes espèces au volume de mesure.

2.1. Choix d'une géométrie de recombinaison des impulsions

La relation d'accord de phase pour l'interaction DRASC peut être satisfaite au travers de plusieurs géométries. La manière la plus intuitive de satisfaire à la relation d'accord de phase est de

recombinaison des vecteurs d'onde dans la configuration dite colinéaire que nous représentons sur la Figure 2-19.

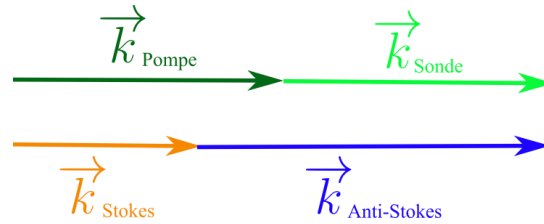


Figure 2-19 – Recombinaison colinéaire des impulsions pompe, Stokes et sonde.

Dans cette configuration, les faisceaux sont superposés, et l'interaction DRASC présentée dans le chapitre 1 s'effectue tout au long de la propagation du faisceau. Le signal anti-Stokes collecté correspond donc à un signal intégré sur l'ensemble du trajet des faisceaux. Cette configuration géométrique ne permet donc pas d'obtenir une émission de signal DRASC résolue spatialement, mais est utilisée dans le cadre de la procédure d'alignement des faisceaux optiques.

Afin de maximiser la résolution spatiale de la mesure, nous avons opté pour une autre technique de recombinaison géométrique des faisceaux : la configuration BOXCARS plan⁴. La recombinaison des vecteurs d'onde dans cette configuration est présentée sur la Figure 2-20.

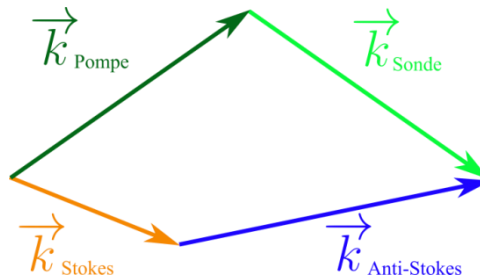
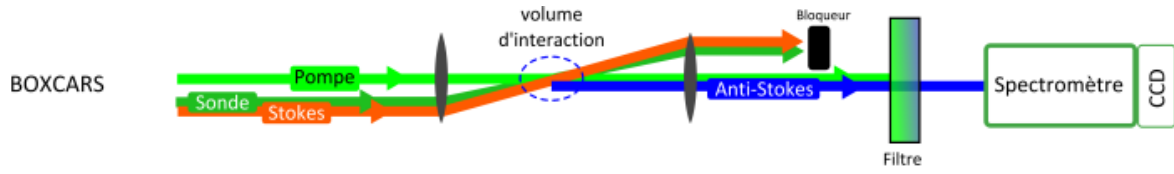


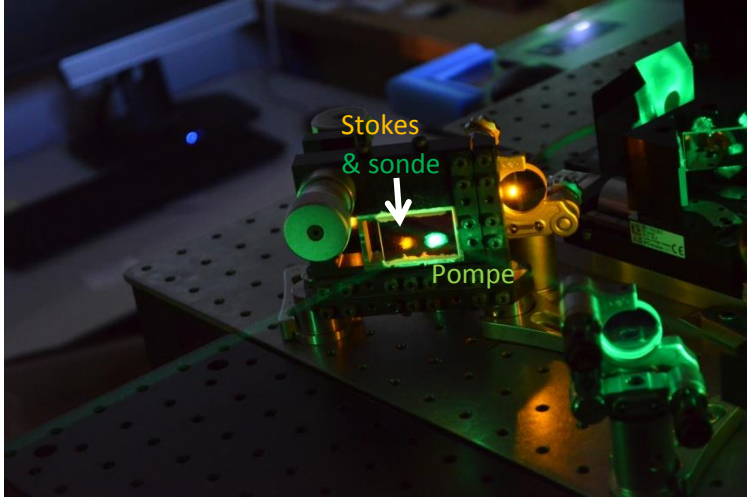
Figure 2-20 – Recombinaison BOXCARS des faisceaux pompe, Stokes et sonde.

Dans cette configuration, les faisceaux pompe, Stokes et sonde se croisent au volume de mesure, où l'accord de phase est respecté. Pour se placer dans cette configuration BOXCARS, on superpose les faisceaux Stokes et sonde, le long d'un trajet parallèle mais non superposé au faisceau pompe, comme illustré sur la Figure 2-21 (a), au moyen d'une lame dichroïque (Semrock LaserMux, LP01-552). Elle transmet le faisceau Stokes et réfléchit les faisceaux pompe et sonde, comme nous pouvons l'observer sur la vue de la Figure 2-21 (b). On place ensuite une lentille convergente achromatique de focale $f = 300 \text{ mm}$, de sorte que les faisceaux pompe, Stokes et sonde se croisent au point focal, comme illustré sur la Figure 2-21 (c). Le recouvrement de ces faisceaux délimite alors le volume où le signal anti-Stokes est créé. Sa direction de propagation, gouvernée par l'accord de phase, est quasiment confondue avec celle de la pompe. Ainsi, lorsque l'on place une seconde lentille convergente pour réaliser une conjugaison foyer- infini (focale $f = 300 \text{ mm}$ à nouveau), comme illustré sur la Figure 2-21 (a), on peut isoler les deux faisceaux à l'aide d'un diaphragme.

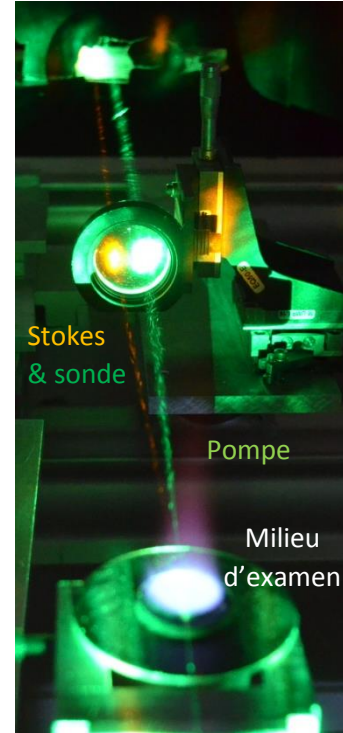
⁴ Cette configuration sera simplement nommée configuration BOXCARS dans la suite du manuscrit.



(a)



(b)



(c)

Figure 2-21. Configuration BOXCARS expérimentale. (a) Schéma illustratif de l'interaction géométrique des faisceaux. (b) Mise en œuvre de la recombinaison des faisceaux sur la lame dichroïque, en fin d'étape de génération des impulsions, en amont du volume d'examen. (c) Interaction des faisceaux en géométrie BOXCARS dans une flamme CH_4/air .

Le réglage de la colinéarité des faisceaux, consiste tout d'abord à superposer les faisceaux Stokes et sonde en jouant sur divers miroirs de renvois le long de leurs trajets optiques. Par la suite, on place une lame à face parallèles sur le faisceau pompe afin de le superposer au faisceau Stokes. On ajuste alors les miroirs de renvois du trajet de la pompe pour effectuer ce réglage. Enfin, on enlève la lame à faces parallèles pour obtenir le faisceau de pompe parallèle mais à présent décalé par rapport aux deux autres.

En supposant nos faisceaux limités par diffraction et focalisés par une lentille de focale f , les équations (3) et (4) permettent de calculer son waist w_0 , et sa distance de Rayleigh z_R , donnant l'ordre de grandeur de la longueur du volume de mesure. Les calculs sont réalisés à partir du faisceau le plus large spatialement avant focalisation, caractérisé par son diamètre ϕ_l , sa longueur d'onde λ_l .

$$w_0 = \frac{\lambda_l f}{\pi \phi_l} \quad (3)$$

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} = \frac{\lambda_l f^2}{\pi \phi_l^2} \quad (4)$$

Dans notre cas, le faisceau le plus large avant focalisation est le faisceau de pompe. Or, il est elliptique et non pas circulaire. Par conséquent, nous avons utilisé l'équation (3) avec les valeurs de grand axe et de petit axe du faisceau pompe pour estimer les dimensions de l'ellipse décrit par le volume d'examen. Nous trouvons une ellipse de grand axe d'environ 30 μm et de petit axe d'environ 20 μm . Pour la longueur nous n'avons considéré que le grand axe transverse du faisceau elliptique de pompe. D'après l'équation (4), la longueur d'interaction est de l'ordre du mm.

Comme les faisceaux de pompe et de Stokes ont des formes et des tailles différentes, leurs focalisations dans le plan focal ne donnent donc pas lieu à un recouvrement optimal, comme illustré sur la Figure 2-22 (a). L'augmentation de la surface de recouvrement entre les faisceaux pompe et Stokes permet d'augmenter l'énergie placée au volume de mesure, et donc de maximiser le signal DRASC.

Pour améliorer la superposition, nous avons introduit sur la voie Stokes un télescope constitué de deux lentilles de focales -75 et +150 mm. Son effet sur le faisceau Stokes est représenté sur la Figure 2-22 (b) : cette réduction des dimensions du faisceau Stokes au plan focal de la lentille augmente sa densité d'énergie au foyer.



Figure 2-22. Faisceaux Stokes et Pompe au plan focal de la lentille : (a) sans insertion de télescope, (b) avec insertion d'un télescope en voie Stokes.

L'introduction du télescope a permis une augmentation de la densité d'énergie au volume de mesure, qui a entraîné une augmentation de 13% du signal DRASC de N_2 à 300 K. Cependant, nous avons observé l'émergence d'un pic autour de 2300 cm^{-1} , c'est à dire sur la tête de la seconde bande de vibration, sur les 10 premiers niveaux rotationnels. Les Figure 2-23 (a) et Figure 2-23 (b) présentent le spectre DRASC respectivement obtenus sans et avec télescope.

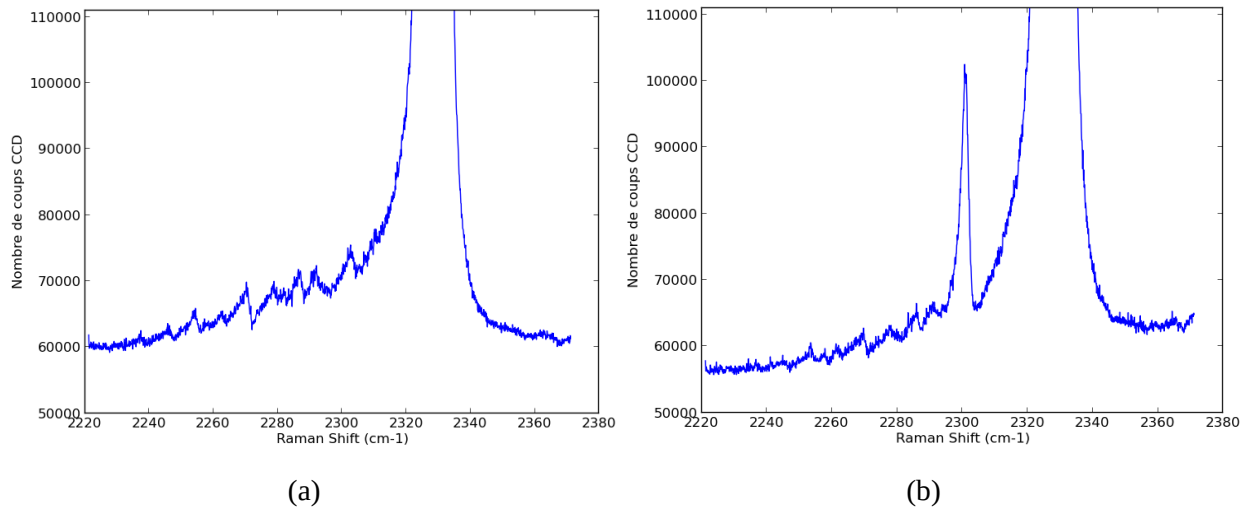


Figure 2-23. Signal DRASC de N_2 à 300 K autour de la tête de bande de la seconde bande de vibration (2300 cm^{-1}) : (a) sans télescope inséré, (b) avec télescope inséré sur la voie Stokes

Ce pic est caractéristique d'un peuplement de la seconde bande de vibration à température ambiante. Or, à l'équilibre thermodynamique, la seconde bande de vibration n'est peuplée qu'à partir de 1000 K environ. Cela témoigne donc d'un déséquilibre que nous avons induit entre les températures de rotation et de vibration du milieu. Dès lors, à cette densité d'énergie, la spectroscopie DRASC induit des perturbations des populations des niveaux sondés (pompage, claquage). Par conséquent, le télescope a été retiré, et a permis de montrer la proximité des énergies mises en jeu par rapport au seuil de claquage du milieu : pour cette taille du volume d'examen, nous disposons d'énergies par impulsion pompe et Stokes quasi-optimales.

Toutefois, il est possible d'améliorer le recouvrement pompe/Stokes, sans augmenter la densité d'énergie au volume de mesure. Il faut pour cela agrandir le volume de mesure, en augmentant le diamètre au foyer de la pompe, et donc consentir à perdre en résolution spatiale. Cette optimisation du recouvrement Pompe/Stokes peut se réaliser par introduction d'un télescope sur la voie pompe pour augmenter son diamètre au foyer. En effet, cela rendrait la dimension du faisceau pompe, voisine de celle du faisceau Stokes, tout en réduisant la densité d'énergie. La quantité de signal DRASC serait donc augmentée, sans induire de claquage, au prix d'une résolution spatiale amoindrie. Cette optimisation est à tester.

Si cette optimisation des conditions géométriques de recombinaison des faisceaux pompe, Stokes et sonde est certes nécessaire, cela n'est pas suffisant pour générer une impulsion anti-Stokes au volume d'examen. En effet, pour générer un signal anti-Stokes à partir de ces impulsions femtosecondes (pompe et Stokes) et picoseconde (sonde), il faut qu'elles se croisent simultanément au volume de mesure. Le défi de la synchronisation revient à faire arriver ces impulsions au même instant au même endroit, au μm près, malgré des chemins optiques respectifs de plusieurs mètres.

2.2. Synchronisation des impulsions

La synchronisation des impulsions pompe, Stokes et sonde, est présentée sur la Figure 2-24, avec une photographie du dispositif expérimental après synchronisation, où les trajets des faisceaux pompe, Stokes et sonde ont été tracés.

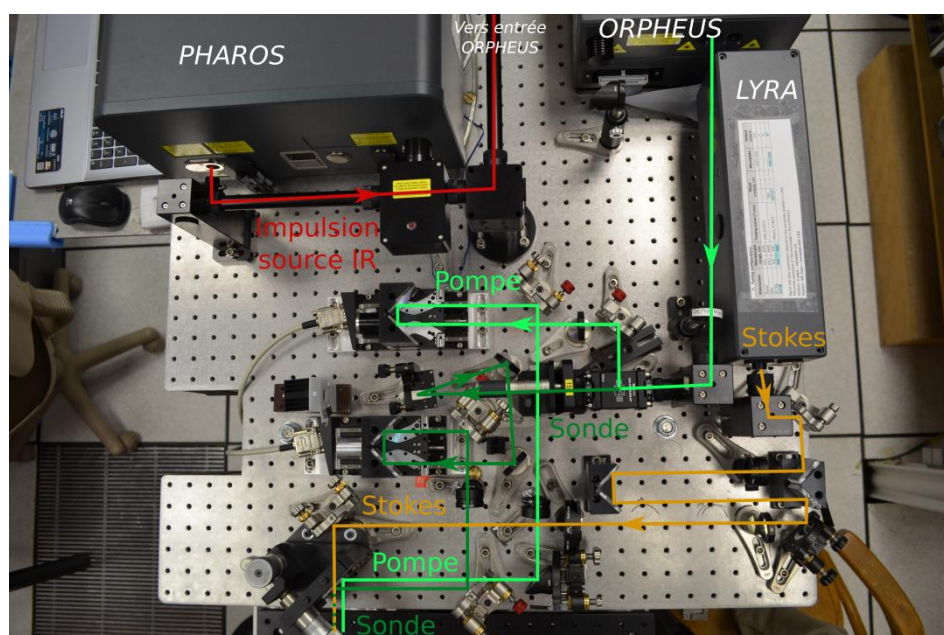


Figure 2-24. Etage de génération et de synchronisation des impulsions pompe, Stokes et sonde.

2.2.1. Alignement grossier avec une ligne à retard fixe sur la voie Stokes

Nous disposons pour la synchronisation d'une ligne à retard fixe sur la voie Stokes, et de deux lignes à retard motorisées (PI) placées sur les voies pompe et sonde. La synchronisation des impulsions a été réalisée en plusieurs étapes.

La première étape consiste à réaliser une première synchronisation des impulsions à 100 ps, c'est-à-dire à ajuster les chemins optiques à 3 cm près. Pour cela, nous plaçons nos trois lignes à retard dans une disposition similaire à celle de la Figure 2-24⁵, afin d'obtenir les faisceaux Stokes et sonde confondus, et le faisceau pompe décalé horizontalement d'un centimètre environ. Ces faisceaux sont ensuite focalisés, couplés dans une fibre, et envoyés sur une photodiode rapide 25 GHz (NewFocus modèle 1414). Les impulsions contenues dans ces faisceaux sont ensuite visualisées sur un oscilloscope 12 GHz (Lecroy modèle SDA13000). Ce premier réglage grossier s'effectue alors en translatant manuellement la ligne à retard Stokes afin jusqu'à obtenir cette synchronisation à 100 ps près.

2.2.2. Lignes à retard motorisées

Avant de décrire les étapes suivantes de la synchronisation des impulsions, nous allons décrire dans les paragraphes suivants les lignes à retard motorisées placées sur les voies pompe et sonde.

En effet, les platines de translation utilisées (PI, modèle MTS65 2" ZSS25 HLS) permettent une synchronisation des impulsions à 30 fs près sur 330 ps de course (50 mm d'abscisses disponibles),

⁵ Avec les lignes à retard motorisées à mi-course.

avec des vitesses de balayage allant de 0,1 mm/s à 13 mm/s. Ces caractéristiques seront précieuses pour acquérir des spectres DRASC. Cependant, ces platines n'ont pas de mémoire de leur localisation autre que leurs mémoires vives. Cela signifie que dès que leur alimentation électrique est coupée, l'information sur la synchronisation des impulsions est perdue.

Afin de doter les lignes à retard d'une mémoire « pérenne », nous avons développé un programme de pilotage de ces platines. Pour cela, leurs abscisses sont retranscrites après chaque déplacement dans un fichier texte de l'ordinateur de pilotage. Cela permet à chaque démarrage du programme, d'initialiser correctement les valeurs des abscisses, et de rendre ainsi notre dispositif de synchronisation plus robuste. Par ailleurs, nous avons de plus introduit la fonctionnalité supplémentaire de pouvoir stopper leur déplacement à tout moment en cas d'erreur de manipulation expérimentale.

Nous présentons sur la Figure 2-25 l'interface graphique du programme de pilotage que nous avons développé.

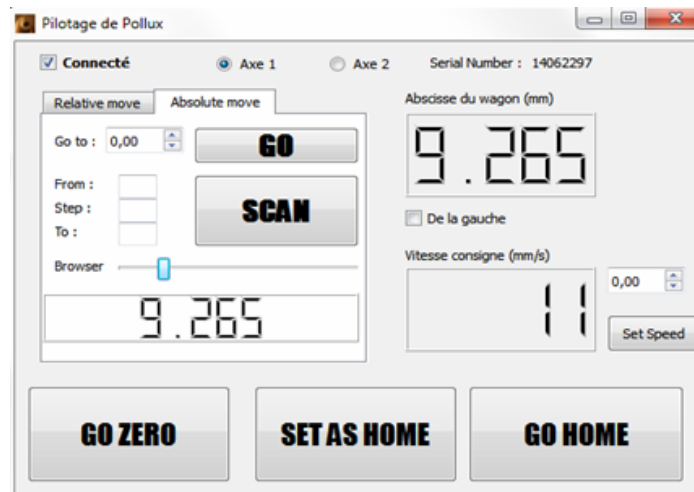


Figure 2-25. Interface graphique du logiciel de pilotage des platines PI réalisé en interne. L'axe 1 désigne la ligne à retard sonde, l'axe 2 la ligne à retard de pompe.

Chaque ligne à retard est accessible en cochant un bouton. Dès lors, sa localisation et sa vitesse s'inscrivent en temps réel à l'écran. Il est possible de régler la vitesse de déplacement, et de lui donner une instruction de mouvement relatif (*Relative move*), ou bien d'abscisse de destination (*Absolute move*). Enfin, la ligne à retard peut être renvoyée à son abscisse minimale (*GO ZERO*), une abscisse peut être définie comme abscisse de référence (*SET AS HOME*), qui peut ainsi préférentiellement être atteinte (*GO HOME*). Ces deux dernières options peuvent être particulièrement utiles pour l'interaction DRASC, une fois les impulsions synchronisées et les retards pompe/Stokes τ_p et pompe/sonde τ_s étalonnés.

2.2.3. Voie sonde

Les fonctionnalités des lignes à retard motorisées permettent d'effectuer la synchronisation des impulsions Stokes et sonde. Elle s'obtient en maximisant le signal DRASC colinéaire généré tout au long du faisceau Stokes/sonde. Pour cela, nous obstruons la voie pompe, et nous plaçons une lame

à face parallèles en aval du volume de mesure. Cela permet de rediriger les signaux Stokes, sonde et anti-Stokes vers le spectromètre, normalement aligné sur le signal BOXCARS. Afin de n'acquérir que le signal anti-Stokes, nous plaçons des filtres interférentiels rejetant les longueurs d'onde sonde et Stokes avant le spectromètre. Ce dispositif d'acquisition du signal DRASC colinéaire est illustré sur la Figure 2-26.



Figure 2-26 – Configuration DRASC colinéaire utilisée pour la synchronisation des impulsions Stokes et sonde.

Le retard Stokes/sonde est ensuite balayé à l'aide de la ligne à retard motorisée de sonde, et sa position est fixée à l'abscisse maximisant le signal DRASC colinéaire de N_2 de l'air. Les impulsions Stokes et sonde sont alors synchronisées.

2.2.4. Voie pompe

La troisième étape de la synchronisation consiste à synchroniser les impulsions pompe et Stokes, de largeurs 300 et 150 fs (FWHM) environ. Pour cela, nous nous replaçons en configuration BOXCARS (Figure 2-21 (a)), en retirant du montage de la Figure 2-26 en configuration linéaire l'obturateur de la voie pompe, ainsi que la lame à faces parallèles placée en aval du volume de mesure. De manière similaire, on balaye l'ensemble des retards pompe/Stokes et on retient l'abscisse pour laquelle le signal est maximal. Le signal est ensuite optimisé par itération de légers réglages sur les miroirs d'alignements pompe, Stokes et sonde ; et sur les retards pompe/Stokes τ_P et pompe/sonde τ_S .

2.2.5. Etalonnage des retards $\tau_P = 0$ fs et $\tau_S = 0$ ps

Enfin, les retards pompe/Stokes τ_P et pompe/sonde τ_S sont précisément étalonnés sur un signal DRASC acquis dans un milieu exclusivement non-résonant. Typiquement, étalonner le retard pompe/sonde τ_S à partir d'un signal non-résonant de référence, ou à partir d'un spectre DRASC résonant à 300 K, ne donne pas les mêmes valeurs τ_S de référence, comme nous l'illustrons sur les Figure 2-27 (a) et Figure 2-27 (b). En effet, la quantité de signal non-résonant est à la fois faible à température ambiante par rapport au signal résonant, mais surtout très sensible à la synchronisation des impulsions pompe et Stokes.

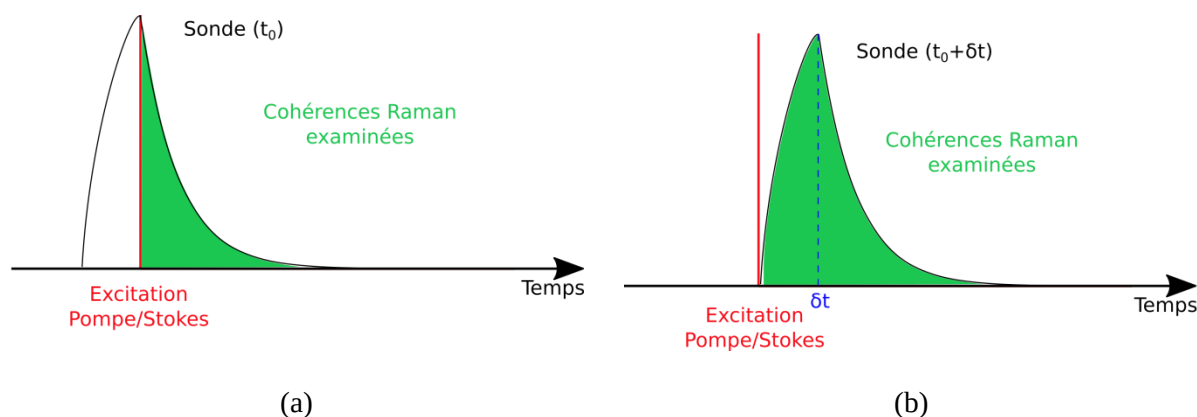


Figure 2-27. Illustration d'un profil temporel de sonde à deux moments différents t_0 et $t_0 + \delta t$, maximisant respectivement (a) le signal non-résonant concomitant à l'excitation pompe/Stokes ; (b) le signal résonant des cohérences Raman examinées.

Ainsi, si on étalonne selon la méthode de la Figure 2-27 (b) en maximisant le signal résonant, comme les durées de vie des cohérences évoluent avec la température et la pression, cela ferait évoluer de concert la valeur de référence de τ_S . En revanche, tirer profit de la courte durée de vie du signal non-résonant après l'excitation pompe/Stokes, devant la largeur temporelle de l'impulsion de sonde (centaines de femtosecondes contre trentaine de ps), permet un étalonnage plus robuste de τ_S . Cet étalonnage sur le signal non-résonant est fait après le pré-étalonnage décrit sur la Figure 2-27 (b) car le signal non-résonant est bien plus faible que la somme des signaux résonant et non-résonant. Nous maximisons ce signal non-résonant grâce aux lignes à retard pompe et sonde. Les abscisses ainsi trouvées nous permettent d'étalonner les valeurs $\tau_P = 0 \text{ fs}$ et $\tau_S = 0 \text{ ps}$.

La synchronisation des impulsions permet d'optimiser l'interaction des impulsions pompe, Stokes et sonde avec les molécules de N_2 , aboutissant au volume de mesure à la génération d'un signal anti-Stokes. Nous décrivons dans la section suivante comment les milieux gazeux sondés sont préparés.

2.3. Alimentation en gaz

Le volume de mesure correspond, en configuration BOXCARS, au recouvrement des faisceaux pompe, Stokes et sonde. Il est le siège de la génération du signal anti-Stokes, dont l'intensité est proportionnelle au produit des intensités des trois faisceaux, et au carré de la densité moléculaire de l'espèce chimique étudiée. Nous présenterons au cours de cette sous-partie l'alimentation en gaz du volume d'examen, puis la flamme de référence utilisée pour la spectroscopie DRASC de N_2 .

2.3.1. Alimentation en gaz du volume d'examen

Dans notre étude, les molécules suivantes ont été utilisées:

- Air (mélange N_2/O_2 principalement)
- C_2H_2 ;
- CH_4 ;
- Ar.

Les différentes espèces gazeuses sont injectées grâce à un système de détente et débitmétrie de précision (1%, Tableau 2-2).

Nature du gaz	Détendeur (bars)	Débitmètre (l/min)
Ar	12	10
C_2H_2	2.5	1
CH_4	12	1
Air de servitude	12	10

Tableau 2-2. Détendeurs et débitmètres utilisés pour l'alimentation en gaz du volume d'examen DRASC.

Un schéma du dispositif d'alimentation en gaz est présenté sur la Figure 2-28 (a). Cette architecture permet de changer facilement le gaz injecté dans le poreux (Figure 2-28 (b)), par exemple pour passer d'un jet l'argon (mesure de fond non-résonant), à un mélange CH_4 /air (mesure standard de combustion).

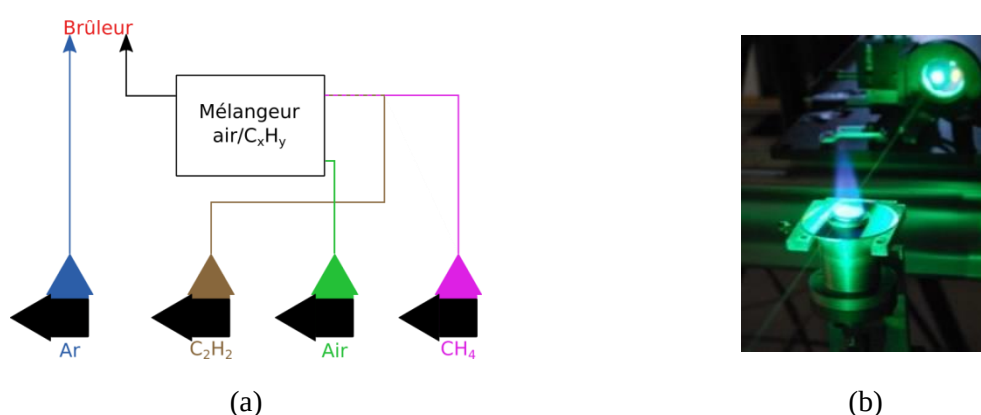


Figure 2-28. Installation en gaz : (a) schéma, (b) utilisation de CH_4 et de l'air de servitude pour une mesure DRASC

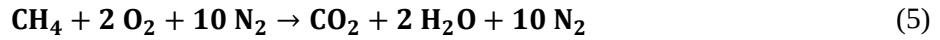
Bénéficier d'une voie Argon simple d'utilisation est un élément important pour la spectroscopie DRASC. En effet, le signal obtenu dans l'argon est exclusivement non-résonant et donne ainsi accès à la distribution spectrale d'excitation pompe/Stokes sur les cohérences Raman du gaz. Comme pour les expériences menées en régime nanoseconde, la connaissance de cette distribution est primordiale pour la simulation du signal DRASC et donc pour la mesure de température.

2.3.2. Flamme de référence pour la thermométrie DRASC

Pour l'étude de la combustion, notre flamme de référence est une flamme CH_4 /air pré-mélangée dans des proportions stœchiométriques. Au niveau du volume d'examen, le mélange gazeux

méthane-air issu du poreux est homogène. La flamme résultante, et la température du milieu, sont donc très stables.

L'équation de la réaction de combustion étudiée est :



Pour une combustion stœchiométrique, il faut donc deux fois plus d'oxygène que de méthane. L'air étant composé pour 1/5^e de d'oxygène, un débit d'air 10 fois supérieur à celui du méthane est donc nécessaire. Les débits retenus pour la flamme stœchiométrique CH₄/air de référence sont donc :

- 0.50 l/min pour CH₄,
- 5.0 l/min pour l'air.

Ainsi, nous avons vu au cours de cette sous partie comment l'interaction spatio-temporelle des impulsions pompe, Stokes et sonde est optimisée au volume d'examen, au niveau duquel différentes espèces gazeuses peuvent être sondées, et en particulier une flamme de prémélange CH₄/air. Le spectre anti-Stokes qui y est généré est ensuite collimaté et dirigé vers le système de détection.

3. Système de détection

Le signal anti-Stokes généré au volume d'examen est collimaté, puis envoyé vers les deux étages suivants :

- Un étage de filtrage qui permet d'isoler l'impulsion anti-Stokes ;
- Un étage de détection du spectre à l'aide d'un système de spectromètre (SOPRA) et d'une caméra haute cadence em-CCD (Princeton Instruments).

Ce dispositif de détection permet, par exemple, d'obtenir les spectres DRASC illustrés sur la Figure 2-29 de N₂ dans l'air ambiant, et au sein d'une flamme de pré-mélange stœchiométrique de référence CH₄/air.

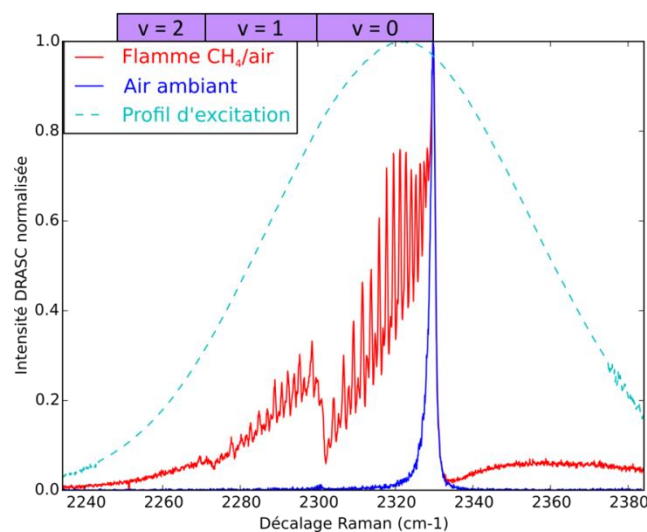


Figure 2-29. Spectres DRASC de la branche Q de N₂ générés au volume d'examen composé : d'air ambiant (bleu), d'une flamme CH₄/air de prémélange stœchiométrique (rouge). Les spectres sont représentés avec leur profil d'excitation pompe/Stokes (cyan)

Nous observons que le nombre de raies visibles ainsi que leurs amplitudes varient en fonction de la température. À chaud, davantage de niveaux sont peuplés qu'à température ambiante. Nous constatons alors que les raies sont bien résolues, et comprises au sein de trois bandes vibrationnelles :

- la bande fondamentale $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$, de 2330 cm^{-1} à 2300 cm^{-1} ;
- la première bande chaude $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$, de 2300 cm^{-1} à 2270 cm^{-1} ;
- la deuxième bande chaude $\nu = 2 \rightarrow \nu = 3$, en deçà de 2270 cm^{-1} .

Nous allons tout d'abord décrire dans cette sous-partie le dispositif de détection composé du spectromètre et de la caméra CCD ; puis nous détaillerons l'ensemble des optimisations du spectre DRASC apportées par filtrage sur le trajet anti-Stokes.

3.1. Ensemble spectromètre & caméra CCD

Le système de spectromètre et de caméra em-CCD utilisé est illustré sur la Figure 2-30.



Figure 2-30. Spectromètre SOPRA 1800 traits/mm et la caméra em-CCD.

Le spectre anti-Stokes est obtenu par diffraction du signal d'entrée sur le réseau du spectromètre. Le signal diffracté selon un angle correspondant à la longueur d'onde $\lambda = 460 \text{ nm}$ est ensuite imagé avec une lentille convergente sur la matrice CCD 1600×400 pixels de la caméra. Ceci permet d'acquérir le signal anti-Stokes à 460 nm sur 160 cm^{-1} . La détection est synchronisée avec les impulsions laser en déclenchant la caméra par un signal issu de l'électronique du laser Pharos calé sur le sélecteur d'impulsion de l'amplificateur.

En utilisant l'intégralité des 1600×400 pixels, la cadence d'acquisition maximale est limitée à 375 Hz . En effet, la principale entrave à la haute cadence est le temps de transfert des charges de chaque pixel vers le convertisseur analogique/numérique, qui limite la vitesse de transfert d'une image vers l'ordinateur. Par conséquent, réduire le nombre de pixels utilisés pour la détection permet d'augmenter la cadence d'acquisition. Ainsi, pour permettre une mesure à 1 kHz , nous avons limité l'acquisition sur une zone de 1600×100 pixels en bord de capteur. Cette opération s'effectue sans perte de signal car, avec le grandissement actuel du spectromètre, le signal anti-Stokes est bien confiné sur une zone étendue sur 100 pixels. Cependant, pour augmenter la cadence jusqu'aux 5 kHz permis par le laser, il faudrait diminuer la zone d'acquisition jusqu'à une ligne unique, ce qui diaphragmerait fortement le signal anti-Stokes et se traduirait par une importante perte de signal.

En utilisant cette configuration de 1600x100 pixels pour la caméra, nous sommes parvenus à réaliser des acquisitions à 1 kHz en tir unique dans N_2 à 300 K avec :

- 40 000 coups sur la CCD au maximum du spectre avec une atténuation de 4 (filtres neutres), soit un signal théorique de 160 000 coups à chaque tir laser limité par la dynamique de la CCD bridée à 65 536 (codage 16 bits),
- un rapport signal à bruit de 1000,
- un écart type de 3 % sur l'intensité mesurée au maximum du spectre sur 1000 spectres successifs.

Cependant, en flamme, le signal DRASC est plus faible, et nous oblige à accumuler sur 500 tirs lasers, soit une mesure toute les 500 ms (2 Hz) avec :

- 50 000 coups sur la CCD au maximum du spectre, soit un signal théorique de 100 coups à chaque tir laser,
- un rapport signal à bruit de 200,
- un écart type de 3 % sur l'intensité mesurée au maximum du spectre sur 100 spectres successifs.

Les Figure 2-31 (a) et (b) présentent les moyennes et écarts-types de ces acquisitions menées dans l'air ambiant et en flamme. La valeur de 3 % d'écart type mesurée sur le signal est très encourageante pour garantir la reproductibilité des spectres en régime hybride.

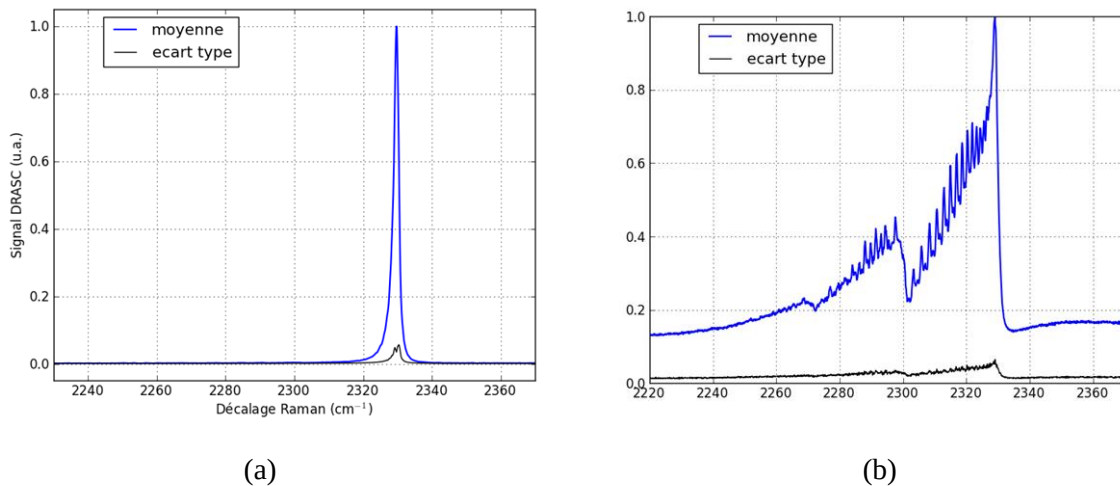


Figure 2-31. Moyenne et écart-type des spectres obtenus sur N_2 (a) sur 1000 spectres successifs acquis dans l'air ambiant en tir laser unique (mesure à 1 kHz); (b) sur 100 spectres successifs acquis dans une flamme CH_4 /air accumulés sur 500 tirs lasers (mesure à 2 Hz).

Le ratio entre les intensités des signaux obtenus à froid (300 K) et à chaud (~ 2100 K) a été estimé à partir de ces mesures à 1300. Cet écart important s'explique :

- par la dépendance quadratique du signal mesuré dans la concentration d'azote, qui varie d'un facteur 7 entre 300 K et 2100 K (Loi des Gaz Parfaits), et compte donc pour un facteur 49 dans le ratio froid/chaud,
- par la distribution de population des états ro-vibrationnels, régie par une loi de Boltzmann, qui concentre le signal sur une étroite zone spectrale à basse température. Les simulations

spectrales à 300 et 2100 K selon l'algorithme décrit dans le chapitre 3 donnent un ratio froid/chaud dû aux seules différences de population d'environ 26.

Cet écart est à l'origine d'une limitation intrinsèque de la DRASC ro-vibrationnelle, déjà bien connue en régime nanoseconde. Il s'agit de l'impossibilité de suivre d'importantes fluctuations de température dans un milieu turbulent en raison des trop grandes variations qu'elles introduisent sur le signal. En effet, la dynamique du capteur CCD utilisé pour la détection étant limitée (maximum 1000), il n'est pas possible de détecter des signaux avec un bon rapport signal à bruit à froid et à chaud dans les mêmes configurations d'énergie laser et de détection. Il est donc nécessaire d'adapter l'atténuation, en sortie de laser ou en entrée de spectromètre, à la gamme de température mesurée.

Cependant, dans le cadre du régime hybride fs/ps, il est possible d'étendre considérablement la gamme de température mesurable. En effet le retard de lecture des cohérences, permet de tirer profit de l'évolution des cohérences ro-vibrationnelles et diminuer le ratio d'intensité froid/chaud [11]. Le sondage retardé des cohérences afin de décrire leur évolution temporelle fera l'objet d'une sous-partie dédiée dans le chapitre 3 (sous-partie 1.2).

3.2. Filtrage des signaux parasites au signal anti-Stokes

Nous pouvons identifier deux contributions parasites majeures qui peuvent déformer le spectre anti-Stokes mesuré sur le spectromètre :

- la contribution du signal de pompe diffracté à 515 nm ;
- la contribution de l'émission propre de la flamme au volume d'examen autour de 460 nm.

3.2.1. Filtrage du signal de pompe

Dans la configuration BOXCARS, le faisceau anti-Stokes est généré colinéairement au faisceau de pompe, avec une énergie par impulsion inférieure de plusieurs ordres de grandeurs. Ainsi, sans filtrage préalable, une partie du signal de pompe issue de la diffraction sur le réseau du spectromètre peut être rétrodiffusée et imagée sur une caméra. Nous avons donc inséré deux filtres interférentiels commerciaux (Semrock) en amont du spectromètre (Figure 2-32 (b)), dont nous avons représenté les profils de transmission constructeur sur la Figure 2-32 (a).

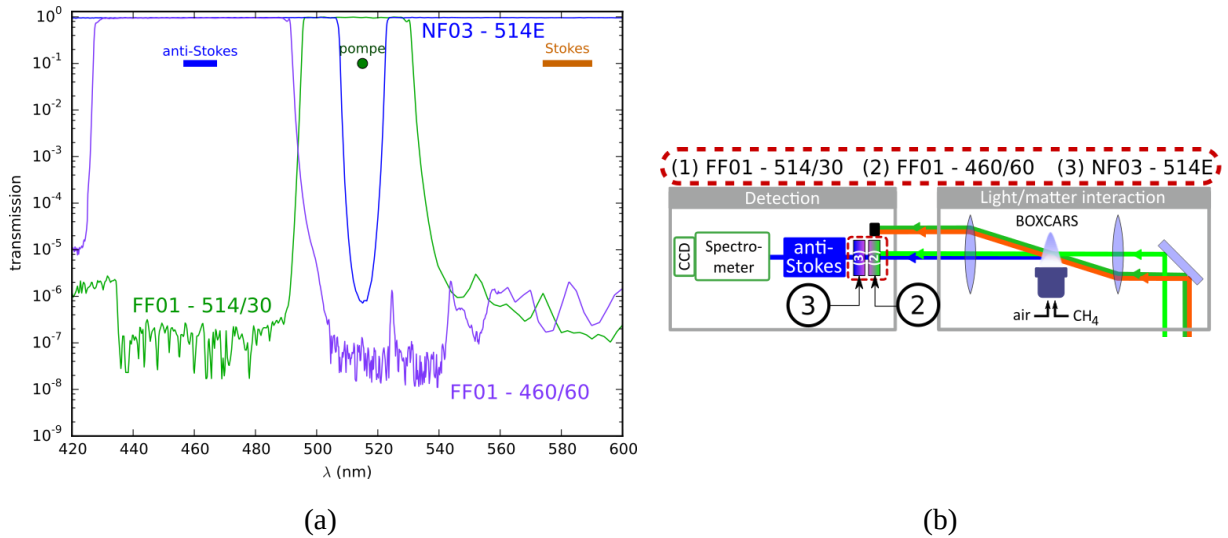


Figure 2-32. Filtres interférentiels : (a) réponses spectrales en transmission, (b) schéma d'insertion dans le dispositif expérimental.

Nous observons que l'association des filtres NF03 - 514E et FF01 - 460/60 permet de filtrer le signal de pompe de 13 ordres de grandeurs, sans altérer la quantité de signal anti-Stokes autour de 460 nm.

Sur la Figure 2-33, nous avons testé l'efficacité de réjection du signal de pompe sur la caméra CCD par insertion des filtres ci-dessus.

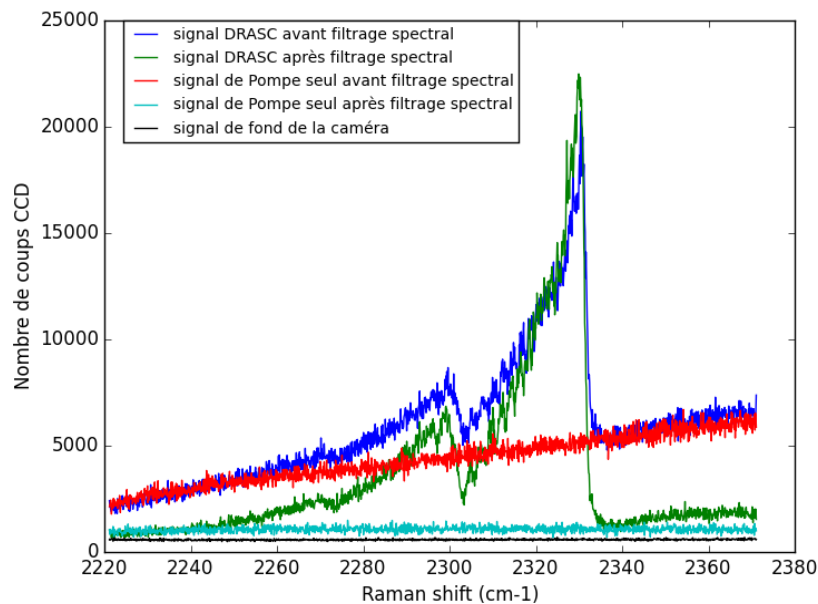


Figure 2-33. Signaux DRASC, de pompe résiduelle, et du fond de la caméra mesurés dans une flamme CH₄/air, avant et après filtrage spectral.

Nous observons que le filtrage spectral en amont du spectromètre a permis de couper une grande partie du signal de fond du spectre DRASC de la flamme CH₄/air. Toutefois, nous remarquons qu'il reste un signal de fond supérieur au bruit de fond de la caméra. En effet, la flamme CH₄/air,

représentée notamment sur la Figure 2-21 (c), a une température voisine de 2000 K : elle rayonne donc entre autres aux longueurs d'onde voisines de 460 nm.

3.2.2. Filtrage de l'émission propre de la flamme CH_4/air

Afin de filtrer l'émission propre de la flamme CH_4/air , nous avons superposé deux filtrages :

- Un filtrage spatial ;
- Un filtrage en polarisation.

3.2.2.1. Sélection spatiale (angle solide)

Le premier est un filtrage spatial de l'émission de la flamme. En effet, au sein du volume d'examen, il y a une multiplicité d'angles solides depuis lesquels la lumière diffusée par la flamme peut parvenir à l'ensemble {spectromètre + caméra CCD}. Nous avons donc inséré un iris en aval de la lentille de collimation du signal anti-Stokes, afin de ne laisser passer que le signal anti-Stokes. Le schéma d'insertion de l'iris est présenté sur la Figure 2-34 (a). Les quantités de signal issues de la seule émission propre de la flamme CH_4/air avec et sans iris sont présentées sur la Figure 2-34 (b).

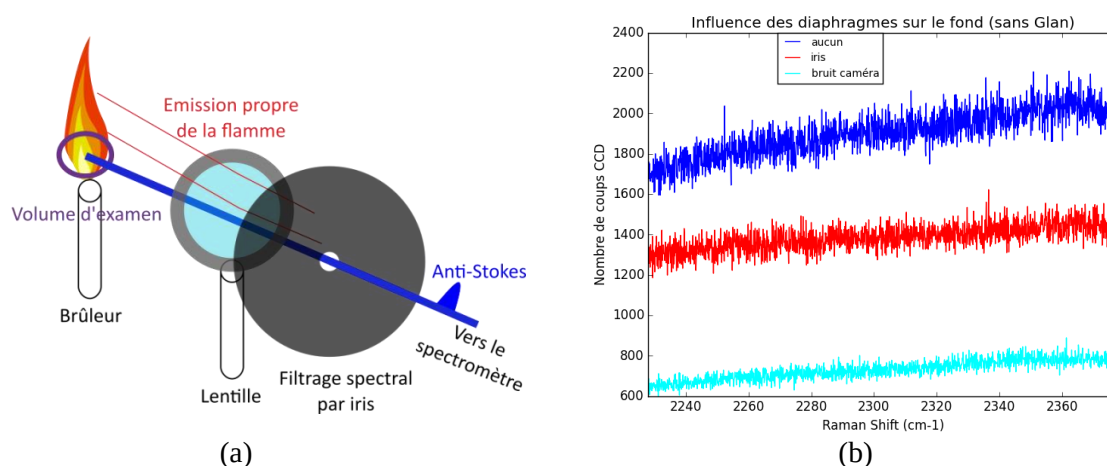


Figure 2-34 – (a) Schéma du filtrage spatial de l'émission propre de la flamme par insertion d'un iris en aval de la lentille de collimation du faisceau anti-Stokes ; (b) émissions propres de flamme CH_4/air acquises avec (rouge) et sans (bleu) iris.

Nous observons que l'iris permet de rejeter un tiers de l'émission propre, ce qui est satisfaisant. Le résidu s'explique par le fait que le signal d'émission propre de la flamme suit le même trajet optique que le faisceau anti-Stokes, comme illustré sur la Figure 2-35.

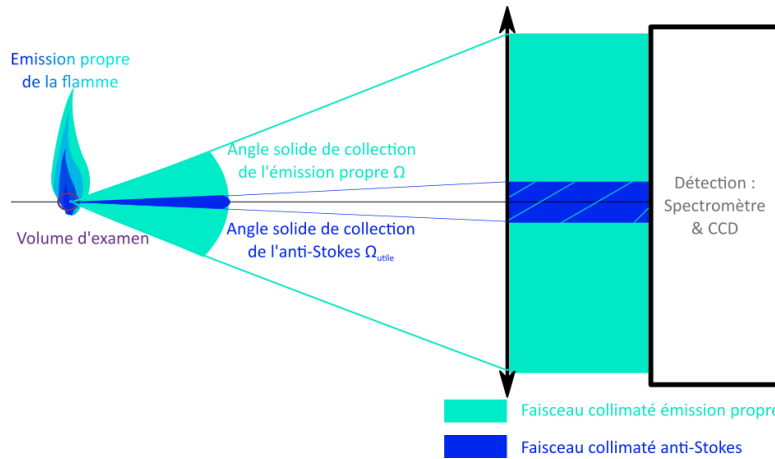


Figure 2-35 – Schéma de collection du signal anti-Stokes et de l'émission propre de la flamme sans filtrage spatial.

Le faisceau anti-Stokes généré au volume d'examen et l'émission propre de la flamme présentent toutefois une différence fondamentale : le signal anti-Stokes est polarisé linéairement, alors que le signal d'émission propre de la flamme n'est pas polarisé.

Par conséquent, nous sommes parvenus à diminuer encore la contribution due à l'émission propre en tirant profit de la polarisation linéaire du signal anti-Stokes.

3.2.2.2. Sélection en polarisation

Pour cela, nous avons ajouté en amont du spectromètre un polariseur de Glan, jouant le rôle d'analyseur de polarisation. La Figure 2-36 (a) présente le fond dû à l'émission propre avant (en vert) et après (en bleu) l'insertion du polariseur de Glan, et la Figure 2-36 (b) présente les spectres DRASC acquis en flamme CH_4/air dans ces mêmes conditions.

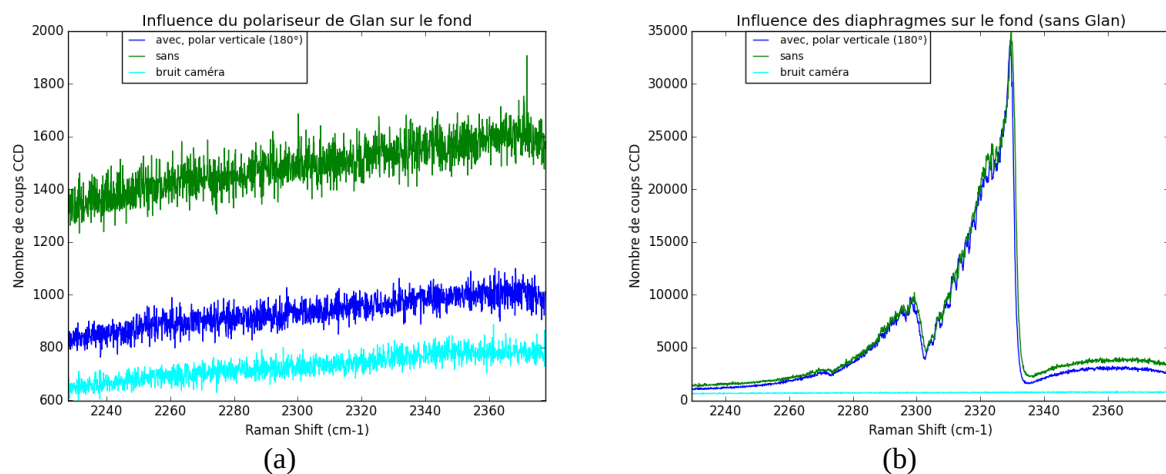


Figure 2-36. (a) Spectre d'émission propre, et (b) spectres DRASC de N_2 en flamme, acquis en présence d'une flamme au foyer de mesure, avec (courbe bleue) et sans (courbe verte) analyseur de Glan, et comparés au signal d'obscurité (courbe cyan).

L'insertion du polariseur de Glan a donc permis de diminuer encore le fond lumineux résiduel qui représente désormais environ 0,5% du signal maximal collecté en flamme. Ainsi, l'ensemble des dispositifs de filtrage spectraux, spatiaux et en polarisation nous permettent de détecter le signal anti-Stokes uniquement, et donc de réaliser la spectroscopie DRASC de N_2 , non entachée de bruits parasites.

Dans la section suivante, nous traiterons de la procédure à adopter afin d'acquérir un signal DRASC dont on peut en retirer l'information en température.

3.3. Procédure de détection du signal

L'obtention de l'information de température s'obtient par comparaison d'un spectre expérimental avec des spectres simulés. Pour cela, une connaissance précise des paramètres expérimentaux est requise. Au cours de cette sous-partie, nous discuterons du rôle du profil d'excitation sur le spectre DRASC et sa sensibilité à l'alignement des faisceaux, et de la détermination de la ligne de base. Tout cela nous permettra de définir un protocole d'acquisition des spectres DRASC en vue de la mesure de température.

3.3.1. Sensibilité du profil d'excitation à l'alignement

Nous rappelons que le profil d'excitation pompe/Stokes correspond au spectre DRASC acquis dans l'argon (Ar), gaz atomique donc dépourvu de bande vibrationnelle. Son signal est donc exclusivement non-résonant sur la zone spectrale de la branche Q de N_2 . La spectroscopie DRASC dans ce gaz est simple à réaliser avec notre dispositif: il suffit d'injecter de l'argon au volume d'examen tel que schématisé sur la Figure 2-28 (a).

Le rôle de ce profil d'excitation sur le spectre DRASC expérimental est montré sur la Figure 2-37. Le spectre DRASC en flamme CH_4 /air est représenté en bleu sur les Figure 2-37 (a) et Figure 2-37 (b), accompagné respectivement de profils d'excitation (turquoise) centrés sur des décalages Raman (différence de fréquence pompe/Stokes) de 2320 cm^{-1} et 2280 cm^{-1} . La Figure 2-37 (c) montre les deux spectres des Figure 2-37 (a) et (b), renormalisés par leurs profils d'excitation.

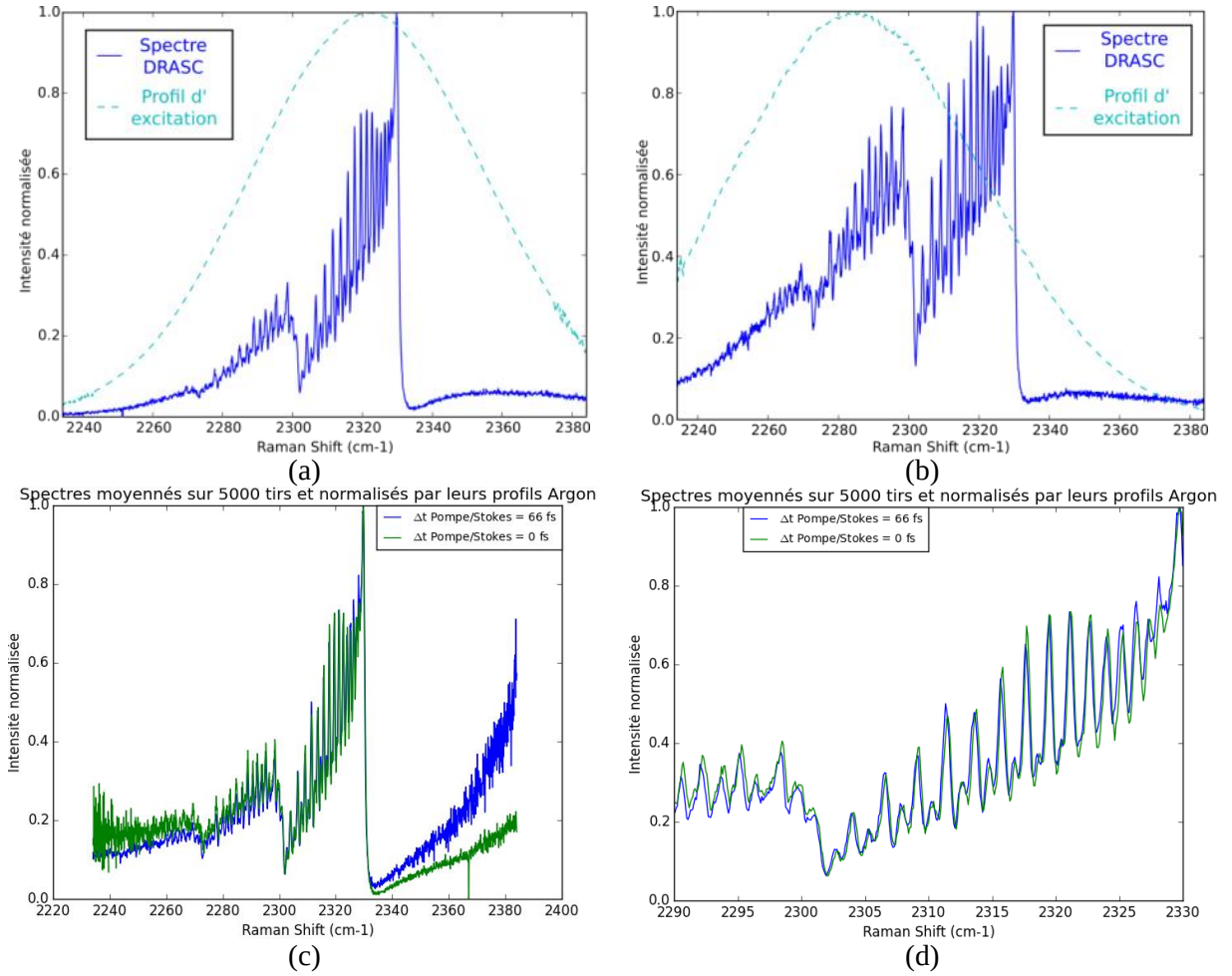


Figure 2-37. Spectres DRASC expérimentaux (bleu) moyennés sur 5000 tirs dans une flamme de prémélange CH_4/air . Les profils d'excitation $|H(\omega)|^2$ sont représentés en pointillés cyan, et centrés sur (a) 2320 cm^{-1} ; (b) 2280 cm^{-1} . (c) Superposition des deux spectres normalisés par leurs profils d'excitation, avec (d) zoom sur la fenêtre spectrale de 2290 à 2330 cm^{-1} .

Nous observons sur les Figure 2-37 (a) et (b) que le profil d'excitation a une largeur à mi-hauteur de 80 cm^{-1} , qui exalte respectivement la réponse spectrale au sein de la bande $\nu = 0$, et au sein de la bande $\nu = 1$. Par ailleurs, au sein de la Figure 2-37 (b), on résout même certaines raies rotationnelles de la bande $\nu = 2$. La superposition des parties résonnantes des deux spectres normalisés par leur profil d'excitation sur la Figure 2-37 (c) (de 2240 à 2330 cm^{-1}), prouve que les différences entre les spectres DRASC des Figure 2-37 (a) et Figure 2-37 (b) (en bleu) sont bien dues au seul profil d'excitation. Plus précisément, on observe sur la Figure 2-37 (d), que le signal de la première bande de vibration est très similaire sur les deux spectres normalisés, ce qui montre la robustesse du signal acquis dans cette zone spectrale. En revanche, un léger décalage est observé sur les bandes de vibrations plus élevées, ainsi que sur la partie non résonante du signal ($\omega > 2330 \text{ cm}^{-1}$), ce qui montre la forte sensibilité des zones de faible signal à la renormalisation, et l'importance de bien connaître le niveau du signal d'obscurité, dont le protocole d'acquisition sera discuté par la suite.

Par conséquent, en vue de l'application des spectres DRASC de N_2 en thermométrie, il est indispensable de connaître pour chaque spectre DRASC, le profil d'excitation qui lui est associé. Ce dernier peut être positionné sur une zone spectrale judicieuse selon le besoin de la situation expérimentale. Par exemple, le profil d'excitation utilisé sur la Figure 2-37 (b) sera particulièrement adapté pour limiter le ratio froid/chaud évoqué dans la sous-partie 3.1.

Par ailleurs, nous avons observé une sensibilité du signal d'excitation pompe/Stokes aux désalignements optiques. Pour l'illustrer, nous avons acquis trois profils anti-Stokes dans l'Argon avec à chaque fois le désalignement de l'un des faisceaux pompe, Stokes ou sonde par rapport à un même cas témoin « aligné ». Les spectres sont respectivement représentés sur les Figure 2-38 (a), (b) et (c) après avoir renormalisé leur amplitude à 1.

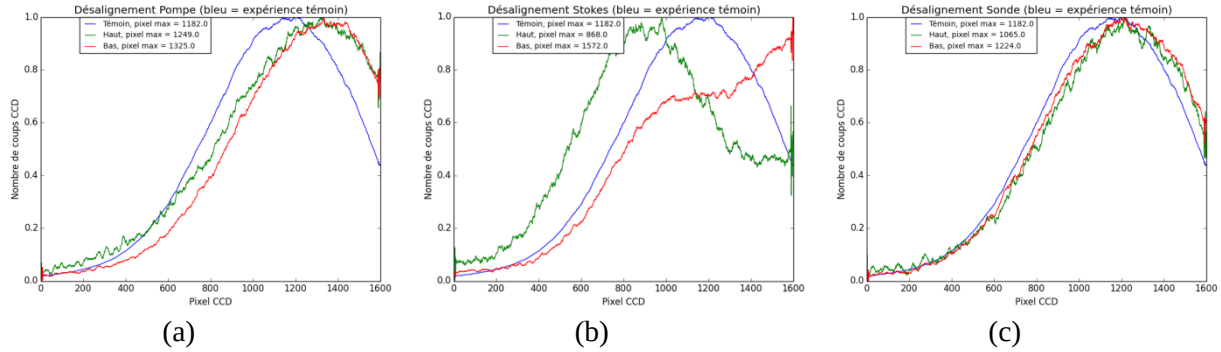


Figure 2-38 - Signal anti-Stokes obtenu dans l'Argon avec les trois faisceaux alignés (courbe bleue), ou avec un faisceau désaligné vers le haut (courbe verte) ou vers le bas (courbe rouge). Le faisceau en question est (a) de pompe, (b) de Stokes, (c) de sonde.

Ainsi, un léger décalage couplé à une légère déformation du spectre est observé. Une dispersion spatiale des fréquences au sein du spot laser pourrait en être la cause. Par ailleurs, la géométrie au point focal n'est pas identique pour les trois spots, dont les tailles de waist et les profils spatiaux diffèrent, ce qui explique certaines allures spectrales déformées, notamment sur la Figure 2-38 (b). En pratique, cette observation permet de mettre l'accent sur la criticité du maintien de l'alignement des faisceaux en cours d'expérience, car une légère dérive de l'un d'entre eux peut modifier la distribution spectrale d'excitation pompe/Stokes. Notamment, la dérive du faisceau Stokes apparaît ici la plus critique concernant l'estimation du profil d'excitation du spectre DRASC.

3.3.2. Choix d'une ligne de base pour le spectre DRASC

La soustraction du fond à partir de mesures fiables est un élément fondamental pour la comparaison simulation/expérience. En effet, il est impossible en DRASC d'ajuster une ligne de base polynomiale que l'on viendrait soustraire du fait de la présence de contributions DRASC non-résonantes qui interfèrent de manière complexe avec le signal résonant, et qu'il est nécessaire de prendre en compte dans la simulation. Plusieurs méthodes ont été testées pour mesurer le fond résiduel à soustraire en post-processing :

- acquisition du fond lumineux ambiant, tous lasers éteints ;
- acquisition du fond mesuré en présence des faisceaux de pompe et Stokes, mais avec le faisceau de sonde coupé ;
- acquisition du signal DRASC en présence des trois faisceaux, mais avec une sonde très en avance par rapport à l'excitation ($\tau_s = -65 \text{ ps}$).

Les signaux ainsi mesurés sont représentés sur la Figure 2-39 (a), et sont soustraits au même spectre DRASC expérimental sur la Figure 2-39 (b).

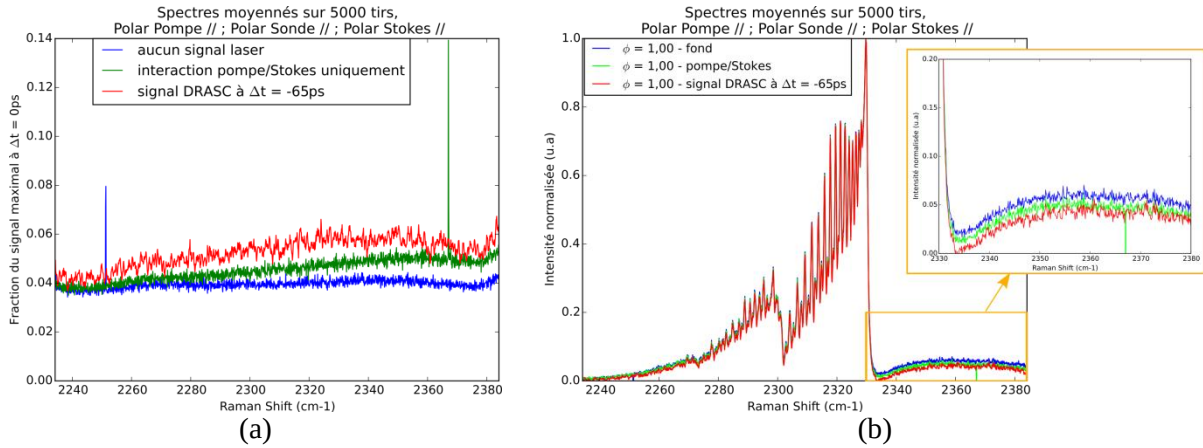


Figure 2-39 - (a) Test de trois lignes de base différentes, (b) soustraites au même signal DRASC acquis dans une flamme CH₄/air.

Nous observons que le retranchement de la troisième ligne de base donne un creux à 2330 cm⁻¹ entre la partie résonante (décalages Raman < 2330 cm⁻¹), et exclusivement non-résonante (décalages Raman > 2330 cm⁻¹), où le signal est nul, alors que pour les autres lignes de base le signal y est de l'ordre de 2% du signal maximum. Or, sur la modélisation des spectres DRASC, qui fera l'objet du chapitre 3, le signal est aussi nul dans le creux à 2330 cm⁻¹. Par conséquent, la meilleure ligne de base à retrancher au spectre DRASC expérimental correspond au spectre acquis avec une impulsion de sonde très en avance par rapport à l'excitation pompe/Stokes, typiquement pour un retard pompe/sonde $\tau_s = -65$ ps.

3.3.3. Protocole d'acquisition des spectres DRASC

Nous présentons ci-dessous succinctement l'ensemble des étapes à suivre pour acquérir le signal DRASC en régime hybride fs/ps, en vue d'un diagnostic en thermométrie. Lors d'une première recherche de signal DRASC, ou en cas de perte complète du signal, il est nécessaire de repartir de l'étape 0. Lorsque le dispositif expérimental est utilisé ne serait-ce qu'hebdomadairement, il est possible de repartir seulement depuis l'étape 1.

0. En cas de désalignement complet : maximiser l'intensité DRASC en configuration colinéaire (section 2.2.3) dans l'air ambiant en optimisant :
 - a. le retard pompe/sonde τ_s ;
 - b. l'alignement du faisceau sonde.
1. En configuration BOXCARS, on maximise l'intensité DRASC à 300 K en optimisant :
 - a. le retard pompe/Stokes τ_p ;
 - b. les alignements des trois faisceaux pompe, Stokes et sonde.
2. Acquisition du signal DRASC dans l'argon :
 - a. on trouve le retard pompe/sonde maximisant le signal pour étalonner le retard pompe/sonde expérimental $\tau_s = 0$ ps (sous-partie 2.2.5) ;
 - b. on acquiert le spectre de la distribution spectrale d'excitation, qui servira pour la normalisation des spectres calculés (sous-partie 3.3.1).
3. Acquisition du signal DRASC en flamme (CH₄/air) :
 - a. on prend garde à ne pas réaligner les faisceaux pour conserver la validité du spectre mesuré dans l'argon (sous-partie 3.3.1) ;

- b. on acquiert le spectre DRASC à un retard $\tau_s = -65 \text{ ps}$, qui servira de ligne de base à retrancher au spectre DRASC expérimental (sous-partie 3.3.2) ;
- c. on lance l'acquisition du spectre DRASC souhaité.

Lorsque toutes ces étapes sont réalisées, nous avons observé que le système restait stable sur une durée de 2 à 3 heures, pendant laquelle il est possible d'acquérir des spectres DRASC.

Dans la partie suivante, nous allons montrer quelques exemples de spectres de différentes molécules, ainsi que l'influence des polarisations des impulsions pompe, Stokes et sonde sur le spectre DRASC de N_2 en régime hybride fs/ps.

4. Exemples de spectres

4.1. Accordabilité spectrale et sondage d'espèces variées

La spectroscopie DRASC de la molécule d'azote a été présentée dans les sections précédentes. Il s'agit en effet du traceur principal dans les expériences de thermométrie appliquées à l'étude de la combustion. Néanmoins, le diagnostic d'autres espèces présente un fort intérêt pour le diagnostic des écoulements réactifs, en combustion ou dans d'autres milieux étudiés à l'ONERA, comme les plasmas.

Le fait de disposer d'un OPA commercial pour la génération d'une impulsion Stokes suffisamment énergétique et accordable en fréquence permet de modifier facilement le domaine spectral sondé en DRASC, et donc de l'adapter à différentes espèces que l'on souhaite diagnostiquer. Pour éprouver cette adaptabilité multi-espèce du banc DRASC, la spectroscopie de deux espèces d'intérêt pour la combustion, O_2 et C_2H_2 , a été réalisée. Les paragraphes qui suivent décrivent les résultats des expériences menées sur les différentes espèces dans des milieux variés et les méthodes expérimentales mises en œuvre.

Le Tableau 2-3 suivant résume les différents domaines spectraux sondés en fonction de la molécule.

Molécule	Vibration (cm^{-1})	Pompe/Sonde (nm)	Stokes (nm)	Anti-Stokes (nm)
N_2	2240-2330	515	583	460
O_2	1480-1600	515	559	477
C_2H_2	1919-2030	515	573	467

Tableau 2-3. Longueurs d'ondes pompe, Stokes, sonde et anti-Stokes pour la spectroscopie DRASC des molécules de N_2 , O_2 et C_2H_2 sur différentes plages fréquentielles.

4.1.1. Spectroscopie de O_2

La spectroscopie de la molécule de O_2 a été menée dans l'air ambiant ainsi que dans une flamme CH_4/air . Néanmoins, il n'est pas facile d'avoir accès au spectre de O_2 à haute température car ce dernier est un réactif de la réaction de combustion : il est donc rapidement consommé au cours de cette dernière. Pour mesurer un signal de O_2 chaud, il faut se placer en bord de flamme, où l'air ambiant à proximité est réchauffé. Le résultat de cette spectroscopie est présenté sur la Figure 2-40.

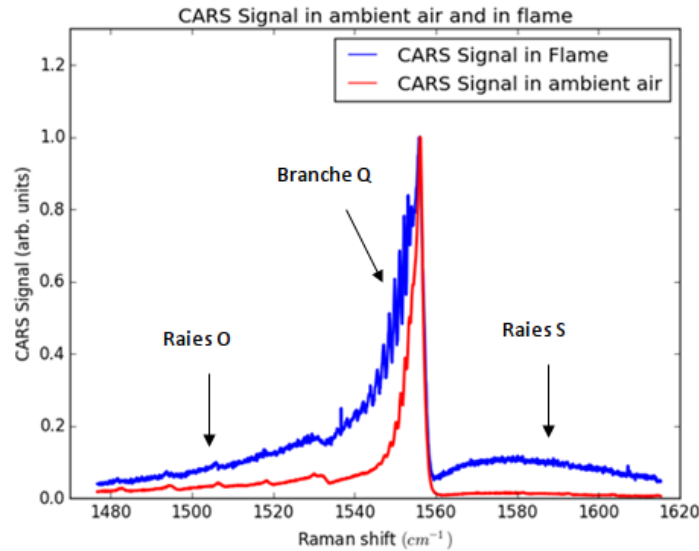


Figure 2-40. Spectre de O_2 dans l'air ambiant et sur bord d'une flamme CH_4 /air

Les raies du spectre ro-vibrationnel de la branche Q sont visibles, tout comme celles des spectres rotationnels purs des branches O ($\Delta J = -2$) et S ($\Delta J = +2$). Par ailleurs, la structure de la distribution rotationnelle au sein de la branche Q est mieux résolue dans O_2 que dans N_2 , étant donné que l'amplitude d'une raie Raman sur deux est nulle (J pairs) dans le cas de O_2 [12].

L'influence du retard pompe/sonde τ_s sur le spectre DRASC de O_2 a été étudiée dans l'air ambiant sur les raies issues des branches O et Q.

Au sein du spectre de la branche O, les raies sont séparées les unes des autres de $= 4 Be = 5,8 \text{ cm}^{-1}$, où Be est la constante de rotation de la molécule de O_2 . De plus, comme les spins nucléaires des raies dont le nombre quantique J est pair sont nuls, les intensités de ces raies sont nulles. Ainsi, l'écart inter-raies est finalement ramené à $11,6 \text{ cm}^{-1}$. Pour résoudre une raie, il faut que l'intervalle spectral avec ses raies voisines soit supérieur à la largeur de la sonde, c'est à dire $0,7 \text{ cm}^{-1}$. Ainsi, les raies au sein de cette branche peuvent donc raisonnablement être considérées comme étant isolées. Leur évolution temporelle n'est donc pas perturbée par des effets d'interférences avec les raies adjacentes, et on retrouve donc une évolution en exponentielle décroissante qui renseigne sur le temps de vie de la cohérence ro-vibrationnelle.

La Figure 2-41 (a) présente par exemple l'évolution de la raie $J = 7$ de la branche O à 1518 cm^{-1} . L'amplitude au centre de la raie est tracée en échelle logarithmique en fonction du délai de sonde. Un ajustement donne une valeur de 51 ps pour le temps de vie de la cohérence, à confirmer par comparaison avec des mesures réalisées en DRASC rotationnelles dans la littérature.

Au sein de la branche Q, les raies sont beaucoup plus resserrées et ne peuvent pas être considérées comme isolées. Par ailleurs, l'écart inter-raies dans la branche Q varie linéairement avec le nombre quantique J selon l'expression $\Delta\Omega = 2\alpha_e(J+1)$. Dans le cas de O_2 , où seules les raies de nombre quantique J impair sont présentes, l'écart vaut $\Delta\Omega = 0,064 * (J+1) \text{ cm}^{-1}$. L'intervalle spectral avec les raies voisines est supérieur à la largeur de la sonde ($0,7 \text{ cm}^{-1}$) pour $J > 10$. La Figure 2-41 (b) montre l'évolution du spectre DRASC en fonction du retard. Comme attendu, la structure rotationnelle est bien résolue pour les raies de nombre quantique supérieur à 10, et un phénomène d'interférence, qui sera détaillé dans le chapitre 3, entre les raies voisines est tout de même observé en fonction du retard de sonde. En effet, cet effet provient des déphasages et rephasages successifs des cohérences ro-vibrationnelles entre elles en fonction du retard de sonde. Cet effet est mis en valeur sur la Figure 2-41 (c) qui montre les oscillations temporelles du signal, dont la période dépend du nombre quantique de

la raie. En réalisant la transformée de Fourier de ce signal temporel, présentée sur la Figure 2-41 (d), on retrouve que la fréquence d'oscillation correspond à l'écart spectral entre la raie considérée et ses plus proches voisines. Cette démarche est détaillée dans la sous-partie 1.2 du chapitre 3.

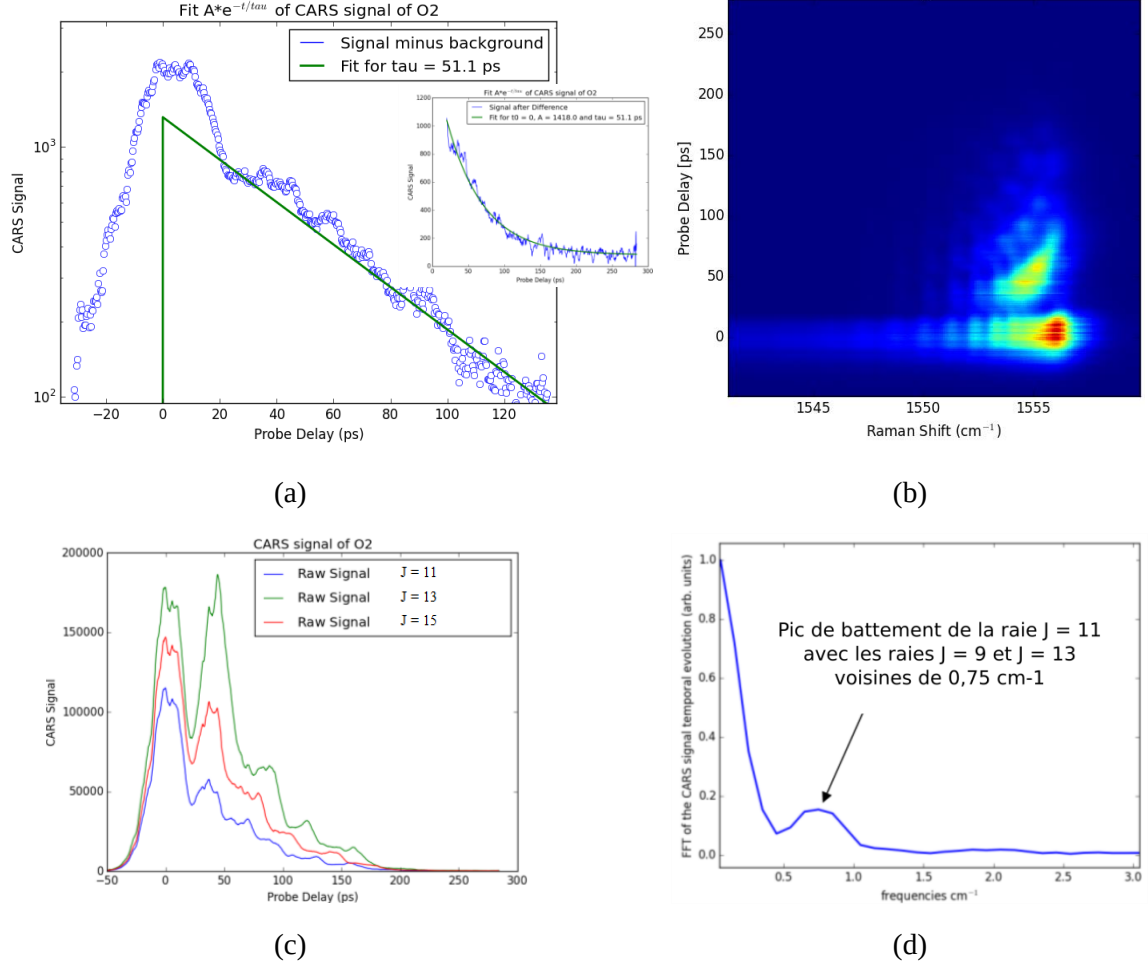


Figure 2-41. (a) Signal mesuré au centre de la raie S $J=7$ (1554.3 cm^{-1}) en échelle log en fonction du délai pompe/sonde, et ajustement de la zone d'évolution linéaire. En insert, ce signal est tracé en échelle linéaire. (b) Spectre de O₂ à température ambiante, mesuré en fonction du délai pompe/sonde, agrandi sur la première bande de vibration de la branche Q. (c) Signal mesuré au centre des raies Q $J=9$ (1554.9 cm^{-1}), $J=11$ (1554.3 cm^{-1}) et $J=13$ (1553.5 cm^{-1}) en fonction du délai pompe/sonde. (d) Transformée de Fourier du signal mesuré au centre de la raie Q $J=11$.

Cette caractérisation fine de la signature spectro-temporelle de O₂ a permis de tester notre banc de mesure DRASC, tant sur la bonne gestion de la synchronisation des impulsions au travers des platines de translation pilotées, qu'au niveau des optiques et détecteurs qui permettent bien de réaliser un diagnostic multi-espèces à différentes longueurs d'onde de Stokes et d'anti-Stokes.

4.1.2. Spectroscopie de C_2H_2

Le dispositif expérimental a également permis de réaliser des acquisitions de spectres au sein du mode vibration ν_2 de l'acétylène C_2H_2 (relatif à l'élongation de la liaison triple C-C). Cette spectroscopie a été réalisée dans un jet d'acétylène à un débit de 0.6 l/min, à 300 K. La cadence du laser utilisée a été de moins de 50 Hz. En effet, pour des cadences supérieures, un claquage sonore des molécules d'acétylène était audible. Les branches Q, O et S ont pu être sondées.

4.1.2.1. Branche Q

La branche Q est centrée sur 1974 cm^{-1} . On observe, conformément à la bibliographie [13], la présence de plusieurs maxima au sein de la branche Q. De manière similaire à N_2 , la structure rotationnelle ne peut être résolue à 300 K.

Un exemple de spectre DRASC de la branche Q de C_2H_2 , acquis à retard pompe/sonde τ_S nul est présenté sur la Figure 2-42 (a). Le délai de Sonde a été balayé entre -50 et +280 ps, et la concaténation des spectres acquis est exposée sur la Figure 2-42 (b). Les structures sont similaires à celles observées sur les spectres DRASC de N_2 à 300 K : l'évolution du profil spectral est marquée par une décroissance rapide liée à l'interférence entre les multiples raies de la tête de bande, puis un unique rebond avant la disparition du signal à cause du temps de vie restreint des cohérences.

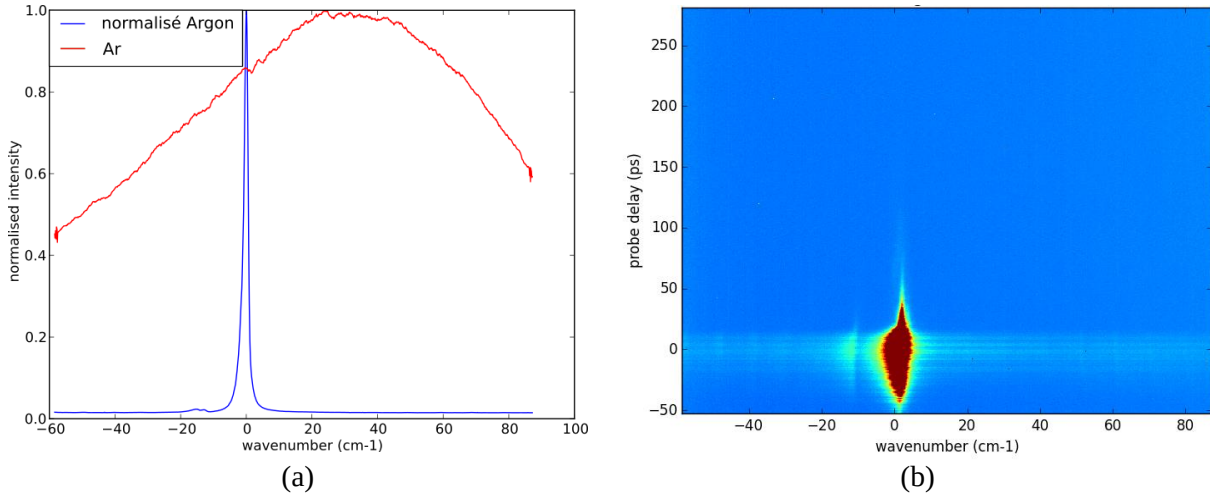


Figure 2-42. Spectre DRASC de la branche Q de C_2H_2 à 300 K dans un jet de 0.6 l/min à retard Pompe-Sonde (a) nul, (b) balayé entre -50 et +280 ps.

4.1.2.2. Branche S

La branche S a été observée pour $\omega > 1981\text{ cm}^{-1}$. Elle n'a pas été étudiée en détails car son amplitude est faible devant celle de la branche Q, et son profil apparaît donc très déformé par l'aile de la branche Q et la présence de fond non-résonant. L'échelle des abscisses absolue n'a pas été recalée pour cette branche, mais il présente une échelle relative correcte. La Figure 2-43 montre un exemple de spectre DRASC, ainsi que le profil d'excitation des cohérences de cette étude obtenu à partir du spectre DRASC de l'argon.

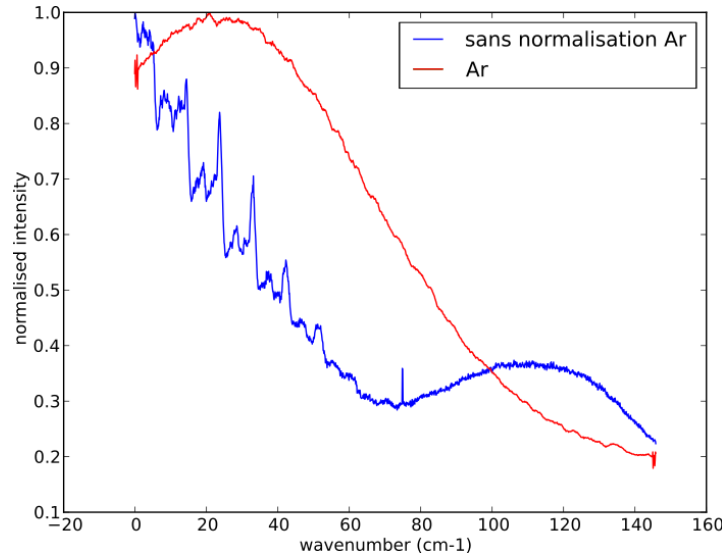


Figure 2-43. Spectre DRASC de la branche S de C_2H_2 à 300 K dans un jet de 0.6 l/min (bleu) et son profil d'excitation pompe/Stokes (rouge)

4.1.2.3. Branche O

La branche O de l'acétylène a été observée pour $\omega < 1960 \text{ cm}^{-1}$. Celle-ci est présentée sur la Figure 2-44 (a). Les raies y sont séparées les unes des autres de $\Delta\Omega = 4 \text{ Be} = 4,68 \text{ cm}^{-1}$ d'après la théorie, et de $4,8 \text{ cm}^{-1}$ d'après l'acquisition expérimentale. Le recalage de l'abscisse a été effectué sur un des pics secondaire de la branche Q présenté sur la Figure 2-42. Des acquisitions à divers retards pompe/sonde ont également été menées. Elles ont été concaténées et sont présentées sur la Figure 2-44 (b).

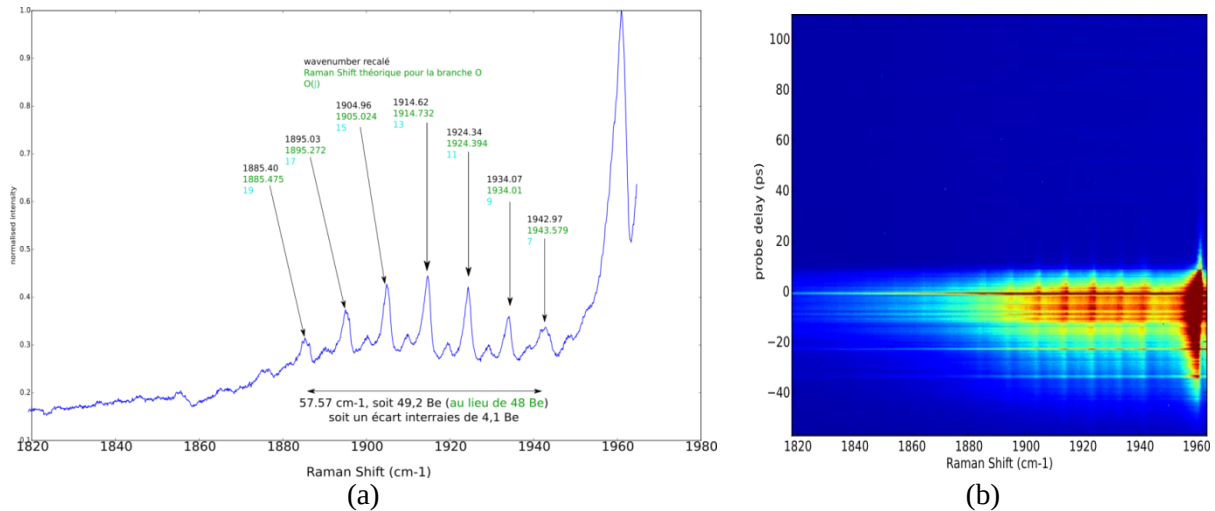


Figure 2-44. Spectre DRASC de la branche O de C_2H_2 à 300 K dans un jet de 0.6l/min à retard Pompe-Sonde (a) nul, (b) variable

Sur la Figure 2-44 (a), l'alternance en amplitude des raies paires et impaires est visible, indiquant la résolution suffisante du banc hybride fs/ps pour la spectroscopie de cette espèce sur ce type de branche ro-vibrationnelle. Sur la Figure 2-44 (b), on observe une très rapide décroissance du signal de chaque raie avec le retard. Cependant, la faible amplitude du rapport signal à bruit durant

cette expérience ne nous permet pas de réaliser une étude approfondie de l'influence du retard sur le profil spectral mesuré, qui permettrait par exemple de mesurer les temps de vie des cohérences impliquées dans les différentes raies visualisées.

4.2. Influence de la polarisation

La présence de fond non-résonant représente un biais dans la mesure duquel il est souhaitable de s'affranchir. En régime hybride fs/ps, l'utilisation d'un retard pompe/sonde τ_S non nul permet de réduire ce fond non-résonant [14]. La réduction du fond non-résonant est drastique, de l'ordre de 2 à 3 ordres de grandeurs selon le retard τ_S , mais elle se fait au prix d'une baisse du signal résonant, et d'une déformation du signal dont nous expliquerons l'origine dans le chapitre 3. Dans cette sous-partie, nous présentons une méthode permettant de réduire de plus de deux ordres de grandeur cette contribution au retard $\tau_S = 0$ ps en régime hybride fs/ps, en optimisant la polarisation des faisceaux.

Cette étude a consisté à tester trois configurations de polarisation pompe, Stokes et sonde. Pour chacune des configurations, la direction de polarisation de la pompe a été maintenue verticale (0°). Nous avons utilisé l'analyseur du faisceau anti-Stokes, un polariseur de Glan placé en amont du spectromètre (cf sous-section 3.2.2, filtrage en polarisation), pour sonder des spectres DRASC de N_2 en flamme.

Dans la première configuration, les faisceaux sont tous polarisés verticalement. Dans la seconde configuration, seule la polarisation Stokes est tournée de 60° . Dans la troisième configuration, seule la polarisation de sonde est tournée de 90° (horizontale).

Pour chaque configuration, nous avons acquis les spectres en tournant l'analyseur anti-Stokes par pas de 10° . Les Figure 2-45 (a)-(b)-(c) représentent deux spectres qui correspondent aux orientations de l'analyseur qui maximise (courbe bleue), et minimise le signal DRASC (courbe jaune) sans toutefois l'annuler. En outre, pour chaque orientation de l'analyseur, nous avons estimé les contributions résonantes (R) et non-résonantes (NR) du signal, par lecture des intensités DRASC respectivement à 2330 cm^{-1} et 2360 cm^{-1} , comme illustré sur les Figure 2-45 (d)-(e)-(f).

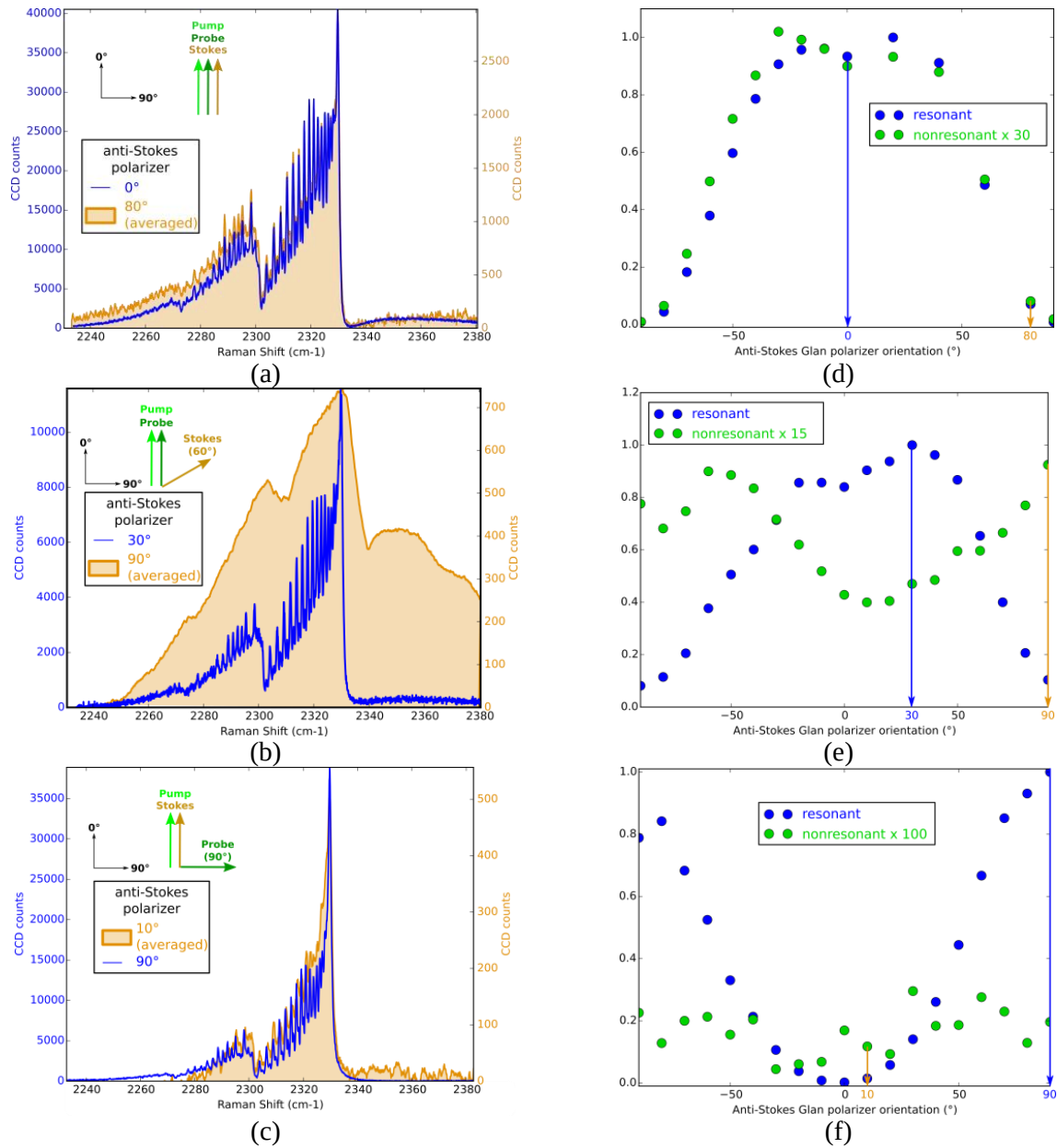


Figure 2-45 - Spectres DRASC d'intensités maximale et minimale, obtenues par variations de l'orientation de l'analyseur anti-Stokes, dans les configurations de direction de polarisation Stokes/sonde : (a) (0°, 0°) ; (b) (60°, 0°) ; (c) (0°, 90°). Leurs contributions résonantes (ronds bleus) et non-résonantes (ronds verts) selon l'orientation de l'analyseur sont représentées respectivement en (d), (e), et (f).

Dans la 1^{ère} configuration, dite « parallèle », les spectres normalisés sont similaires pour toute orientation de l'analyseur, et le ratio de signal résonant sur non-résonant R/NR est constant ~ 30 . Les contributions R et NR sont donc polarisées parallèlement dans ce cas.

En revanche, pour la configuration « Stokes à 60° », les contributions résonantes et non-résonantes évoluent en quadrature de phase en fonction de l'orientation de l'analyseur. Le ratio R/NR oscille alors entre 1 et 45, correspondant respectivement aux positions 30° et 90° de l'analyseur (spectres jaune et bleu de la Figure 2-45 (b)).

Enfin, en configuration « sonde orthogonale », on observe que la contribution non-résonante est très faible, en dessous du seuil de détection, pour toute orientation de l'analyseur. Des mesures complémentaires dans l'Argon nous ont montré qu'elle évolue comme la contribution résonante. Les contributions R et NR sont donc polarisées parallèlement dans ce cas, mais avec un fond non-résonant 8 fois inférieur à la configuration « parallèle ». Le ratio de signal résonant sur non-résonant R/NR est d'environ 250 dans cette configuration. Nous supposons que le choix de direction de polarisations orthogonales pour les impulsions pompe et sonde, a fortement atténué l'absorption à deux photons (TPA), selon le mécanisme illustré dans le chapitre 1 sur la Figure 1-10 (e). Au vu de l'importante perte de signal non-résonant entre les deux configurations, nous pouvons également supposer que la TPA est la principale source de fond non-résonant en régime hybride fs/ps.

En conclusion, cette étude expérimentale a permis d'identifier la configuration « sonde orthogonale » comme étant optimale, car elle permet de réduire fortement la contribution non-résonante, sans altérer l'amplitude ni le profil de la contribution résonante.

5. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le montage expérimental développé au cours de ce travail de thèse, qui génère les impulsions laser, organise leur interaction, et produit le signal anti-Stokes. A partir d'une source laser unique femtoseconde qui pompe un OPA, nous avons généré les impulsions excitatrices femtoseconde pompe et Stokes, dont la longueur d'onde est accordable. L'impulsion de sonde est affinée à partir de l'impulsion de pompe à partir d'un étalon Fabry-Perot et d'un réseau de Bragg en volume (VBG).

L'interaction d'impulsions synchronisées en configuration BOXCARS a permis la génération du signal anti-Stokes de la branche Q de N_2 , enregistré à l'aide d'un spectromètre et d'une caméra em-CCD sur une fenêtre de 150 cm^{-1} , avec une résolution de $0,7\text{ cm}^{-1}$. En régime hybride, cette résolution spectrale représente l'état de l'art⁶, et donne accès à une spectroscopie qui résout la structure rotationnelle des branches ro-vibrationnelles des principales espèces moléculaires d'intérêt pour la combustion. Les spectres des branches O, Q et S de O_2 et C_2H_2 ont pu être acquis grâce à l'accordabilité de la longueur d'onde Stokes.

Par ailleurs, le dispositif expérimental permet de rejeter efficacement le fond non résonant d'un facteur 250 sans altérer le spectre par optimisation des polarisations des impulsions laser excitatrices.

Enfin, la cadence d'acquisition de ces spectres est de 1 kHz à température ambiante et, à l'heure actuelle, de 10 Hz dans une flamme de prémélange stœchiométrique CH_4 /air. Cette baisse de cadence en flamme s'explique par le fait que le signal est 1000 à 1500 fois plus faible en flamme, et par le fait que la solution de filtrage spectral étroit choisie pour générer l'impulsion picoseconde de Sonde, s'opère au prix d'une perte importante d'énergie. Afin de retrouver une énergie suffisante permettant la montée en cadence de la mesure, il est nécessaire d'amplifier l'impulsion générée. Pour cela, un amplificateur Ytterbium a été approvisionné afin d'être installé sur la voie sonde.

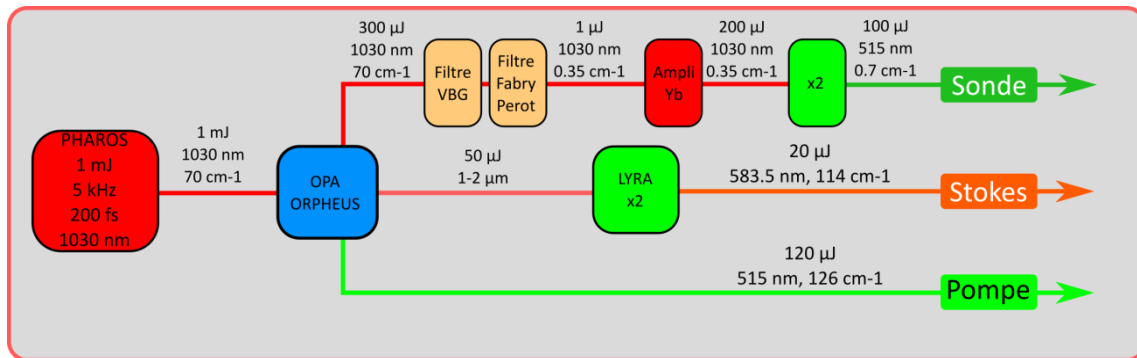
Le processus de génération de l'impulsion sonde est alors modifié, et est illustré sur la Figure 2-46 (a), et une photographie sa mise en œuvre est proposée sur la Figure 2-46 (b). La stratégie de génération de l'impulsion de sonde consiste à :

- utiliser un reliquat de faisceau à 1030 nm issue de la première sortie de l'OPA (cf 1.2.1) ;

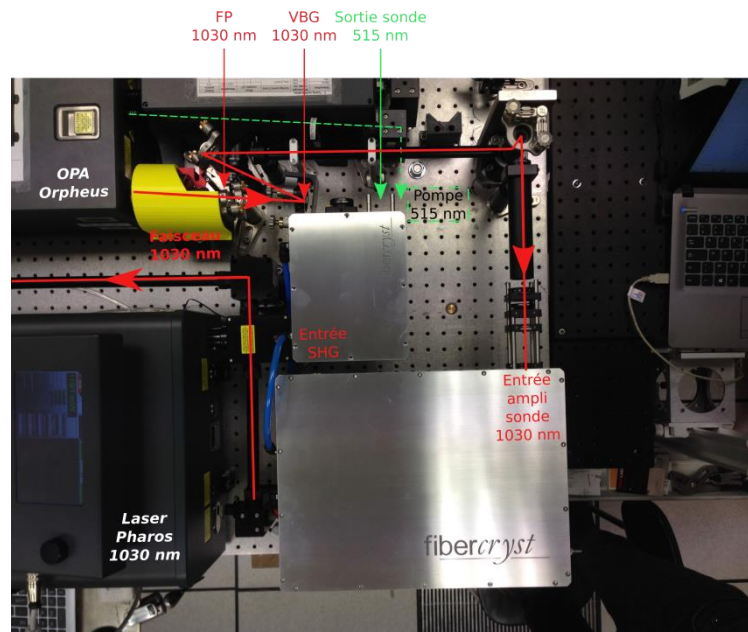
⁶ Dans le cadre d'un dispositif se basant sur une unique source laser.

- de le façonner spectralement à l'aide de l'association des filtres Fabry-Perot et VBG décrite précédemment ;
- de l'amplifier à 1030 nm dans un cristal Yb ;
- puis de faire passer ce faisceau dans un générateur de seconde harmonique (SHG), pour obtenir le faisceau de sonde à 515 nm, avec une énergie par impulsion voisine de 100 μ J.

Par ailleurs, l'intégralité du signal issu de la seconde sortie de l'OPA Orpheus à 515 nm (cf section 1.2.1), est utilisée pour générer le faisceau de pompe, tandis que le processus de génération de l'impulsion Stokes ainsi que les étapes suivantes d'interaction des impulsions restent inchangées. Cette nouvelle configuration du dispositif expérimental est actuellement en cours de développement à l'ONERA.



(a)



(b)

Figure 2-46. (a) Schéma de génération des faisceaux pompe, Stokes, et en particulier du faisceau sonde, rétrécit spectralement (Fabry-Perot et VBG), puis notamment amplifié par un cristal Ytterbium (Yb). (b) Photographie de l'intégration de l'amplificateur Taranis (FiberCryst) et du module de SHG sur la table du banc DRASC.

Nous rappelons enfin que les spectres acquis au cours de ce chapitre ne donnent pas directement l'information en température. Celle-ci s'obtient par comparaison des spectres acquis en régime hybride fs/ps, avec des spectres simulés dans ce même régime temporel. C'est la raison pour laquelle le chapitre suivant porte sur la modélisation des spectres DRASC en régime hybride fs/ps.

6. Bibliographie du chapitre

- [1] M. Nafa *et al.*, “Ro-vibrational spectroscopy in hybrid fs/ps-CARS for N₂ thermometry,” *Aerosp. Lab J.*, vol. 12, no. 10, 2017.
- [2] D. Kabeya, *Mesure d’impulsions femtosecondes par autocorrélateur à séparation de polarisation*. IUT du Limousin, 2010.
- [3] D. Oron, N. Dudovich, D. Yelin, and Y. Silberberg, “Narrow-Band Coherent Anti-Stokes Raman Signals from Broad-Band Pulses,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 6, 2002.
- [4] S. Roy, P. Wrzesinski, D. Pestov, T. Gunaratne, M. Dantus, and J. R. Gord, “Single-beam coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy of N₂ using a shaped 7 fs laser pulse,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 7, p. 074102, 2009.
- [5] O. Katz, J. M. Levitt, E. Grinvald, and Y. Silberberg, “Single-beam coherent Raman spectroscopy and microscopy via spectral notch shaping,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 22, pp. 22693–22701, Oct. 2010.
- [6] S. P. Kearney and D. J. Scoglietti, “Hybrid femtosecond/picosecond rotational coherent anti-Stokes Raman scattering at flame temperatures using a second-harmonic bandwidth-compressed probe,” *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 6, pp. 833–835, 2013.
- [7] A. Lagutchev, S. A. Hambir, and D. D. Dlott, “Nonresonant Background Suppression in Broadband Vibrational Sum-Frequency Generation Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 37, pp. 13645–13647, 2007.
- [8] S. P. Kearney, D. J. Scoglietti, and C. J. Klierer, “Hybrid femtosecond/picosecond rotational coherent anti-Stokes Raman scattering temperature and concentration measurements using two different picosecond-duration probes,” *Opt. Express*, vol. 21, no. 10, pp. 12327–12339, mai 2013.
- [9] S. O. Konorov, M. W. Blades, and R. F. Turner, “Lorentzian Amplitude and Phase Pulse Shaping for Nonresonant Background Suppression and Enhanced Spectral Resolution in Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Spectroscopy and Microscopy,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 64, no. 7, 2010.
- [10] J. D. Miller, M. N. Slipchenko, and T. R. Meyer, “Probe-pulse optimization for nonresonant suppression in hybrid fs/ps coherent anti-Stokes Raman scattering at high temperature,” *Opt. Express*, vol. 19, no. 14, p. 13326, 2011.
- [11] J. D. Miller, C. E. Dedic, and T. R. Meyer, “Vibrational femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering with enhanced temperature sensitivity for flame thermometry from 300 to 2400 K: Femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 46, no. 8, pp. 702–707, Aug. 2015.
- [12] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand, 1950.
- [13] H. G. M. Edwards, “Vibration—rotational Raman spectra of acetylene, 12C₂H₂,” *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, vol. 46, no. 1, pp. 97–106, Jan. 1990.
- [14] H. U. Stauffer *et al.*, “Time- and frequency-dependent model of time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) with a picosecond-duration probe pulse,” *J. Chem. Phys.*, vol. 140, Jan. 2014.

Chapitre 3

Interaction DRASC en régime hybride fs/ps

Table des matières

1.	Modélisation de l'interaction	83
1.1.	Présentation générale	83
1.1.1.	Cas d'impulsions quasi-monochromatiques	83
1.1.2.	Cas d'impulsions à spectre large	88
1.2.	Evolution des cohérences : de leur excitation à leur lecture.....	91
1.3.	Architecture globale de simulation du spectre DRASC.....	97
2.	Influence des profils des impulsions pompe, Stokes et sonde.....	98
2.1.	Prise en compte expérimentale de l'excitation des cohérences	98
2.2.	Influence des profils pompe et Stokes femtosecondes sur l'excitation des cohérences	101
2.2.1.	Mise en évidence de la dispersion de retard de groupe.....	101
2.2.2.	Simulation de la dispersion de retard de groupe.....	102
2.3.	Profil de sonde picoseconde pour la lecture des cohérences	108
3.	Simulation des collisions entre molécules	109
3.1.	Temps moyen entre deux collisions	110
3.2.	Influence des collisions sur le signal	111
3.2.1.	Cas du régime nanoseconde	111
3.2.2.	Cas du régime femtoseconde	113
3.2.3.	Cas du régime femto/picoseconde	113
3.3.	Modélisation matricielle des collisions moléculaires	113
3.3.1.	Matrice de relaxation.....	113
3.3.2.	Matrice de Gordon.....	115
3.4.	Calcul des coefficients de la matrice de relaxation	116
3.4.1.	Lois d'échelles	117
3.4.2.	Matrices de relaxation des espèces en présence	118
3.4.3.	Matrice du mélange moléculaire étudié.....	120
3.5.	Modélisation du rétrécissement collisionnel	121
3.5.1.	Prise en compte du rétrécissement collisionnel	121
3.5.2.	Validation des positions, largeurs et amplitudes de raies obtenues	124
4.	Bibliographie du chapitre	126

Le dispositif expérimental décrit dans le chapitre précédent nous a permis d'acquérir des spectres par Diffusion Raman anti-Stokes Cohérente (DRASC) en régime hybride fs/ps. Afin de déterminer la température à partir de ces spectres, il est nécessaire de comparer ces spectres expérimentaux à des spectres simulés. Ce chapitre décrit comment nous modélisons les spectres DRASC en régime hybride fs/ps. Nous introduirons tout d'abord la physique et les équations qui nous servent à modéliser ces spectres. Nous décrivons dans un second temps comment nos impulsions expérimentales pompe, Stokes et sonde impactent la simulation des spectres. Enfin, nous décrivons l'influence des collisions moléculaires sur le spectre DRASC, et comment nous avons décidé de les prendre en compte en régime hybride fs/ps.

1. Modélisation de l'interaction

Dans cette première partie, nous allons présenter la démarche générale qui conduit à la modélisation de l'interaction DRASC. Pour cela, l'évolution des cohérences ro-vibrationnelles au cours du temps sera étudiée. La structure de l'algorithme de simulation des spectres DRASC en régime hybride fs/ps est ensuite présentée.

1.1. Présentation générale

Nous allons tout d'abord présenter la démarche permettant de modéliser l'interaction DRASC dans le cadre d'impulsions monochromatiques. Nous étendrons ensuite notre modèle à l'interaction DRASC pour nos impulsions pompe, Stokes et sonde à spectres larges.

1.1.1. Cas d'impulsions quasi-monochromatiques

La Diffusion Raman anti-Stokes cohérente est un processus non linéaire d'ordre 3, qui repose sur l'interaction des champs électromagnétiques pompe, Stokes et sonde au volume de mesure. En supposant ces champs monochromatiques, ils peuvent s'écrire dans le domaine temporel par une onde plane se propageant dans la direction z selon l'expression :

$$E_{impulsion}(z, t) = A_{impulsion} e^{i(k_{impulsion}z - \omega_{impulsion}t)} \quad (1)$$

Où :

- A est l'amplitude de l'impulsion pompe, Stokes ou sonde ;
- k est la norme du vecteur d'onde orienté selon la direction z ;
- ω est la fréquence d'oscillation de l'onde ;
- *impulsion* désigne l'impulsion pompe, Stokes ou sonde.

Ces champs peuvent aussi s'écrire dans le domaine fréquentiel :

$$E_{impulsion}(z, \omega) = \int E_{impulsion}(z, t) e^{i\omega t} dt \quad (2)$$

L'interaction de ces trois champs induit une polarisabilité de troisième ordre $P^{(3)}(\omega)$ qui correspond à la création d'une quatrième onde, appelée anti-Stokes. Le champ créé obéit à l'équation de propagation, dans la direction z [1] :

$$\frac{\partial^2 E(\omega)}{\partial z^2} + kE(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2 \epsilon_0} P^{(3)}(\omega) \quad (3)$$

où :

- c est la célérité de la lumière dans le vide;
- ϵ_0 est la permittivité du vide.

La polarisabilité induite $P^{(3)}(\omega)$ s'exprime en fonction de la densité moléculaire N , et de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3, $\chi^{(3)}(\omega)$, comme [1] :

$$P^{(3)}(\omega) = N \chi^{(3)}(\omega) E_{pompe}(\omega) E_{Stokes}^*(\omega) E_{sonde}(\omega) \quad (4)$$

L'intensité $I_{DRASC}(L)$, générée le long d'un segment d'interaction de longueur L , s'exprime comme [1]-[2]:

$$I_{DRASC}(L) \propto N^2 |\chi^{(3)}(\omega)|^2 I_{pompe} I_{Stokes} I_{sonde} \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \quad (5)$$

Où Δk est la relation d'accord de phase [1] :

$$\Delta k = k_{anti-Stokes} - (k_{sonde} + k_{pompe} - k_{Stokes}) \quad (6)$$

Lorsque la géométrie d'interaction des trois impulsions est réalisée, par exemple, dans la configuration BOXCARS décrite dans le chapitre précédent, on obtient :

$$\Delta k = 0 \quad (7)$$

Alors, l'équation (5) se simplifie:

$$I_{DRASC} \propto N^2 |\chi^{(3)}(\omega)|^2 I_{pompe} I_{Stokes} I_{sonde} \quad (8)$$

Ainsi, l'intensité DRASC est directement proportionnelle au module carré de la susceptibilité non-linéaire $\chi^{(3)}(\omega)$. Cette susceptibilité peut se décomposer en termes résonant $\chi_R^{(3)}(\omega)$, et non résonant $\chi_{NR}^{(3)}(\omega)$ [1]-[3]:

$$\chi^{(3)}(\omega) = \chi_R^{(3)}(\omega) + \chi_{NR}^{(3)}(\omega) \quad (9)$$

La susceptibilité résonante $\chi_R^{(3)}(\omega)$ correspond à l'interaction Raman cohérente schématisée sur la Figure 1-8 du chapitre 1. Lorsque l'excitation, induite par la pompe et le Stokes, satisfait aux règles de sélection Raman, des cohérences sont créées entre les états $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ correspondants à une transition Raman $\alpha \rightarrow \beta$ ⁷. La susceptibilité résonante $\chi_R^{(3)}(\omega)$, s'écrit alors comme une somme

⁷ Les règles de sélection Raman ont été introduites dans le chapitre 1.

discrète de profils de raie, représentés par des profils de Voigt complexes décrits par la fonction d'erreur complexe normalisée $W(a + ib) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{a - t + ib} dt$ comme [1] :

$$\chi_R^{(3)}(\omega) = \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{d\sigma_{\alpha\beta}}{d\Omega} \right) \cdot \Delta\rho_{\alpha\beta} \cdot \frac{i\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}\sigma_{Doppler}} \cdot W\left(\frac{\omega_{\alpha\beta} - \omega - i\Gamma_{\alpha\beta}}{\sqrt{2} \cdot \sigma_{Doppler}} \right) \quad (10)$$

où les paramètres suivants interviennent :

- l'écart en fréquence $\omega_{\alpha\beta}$, entre les niveaux $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ est appelé le déplacement Raman ;
- la largeur collisionnelle $\Gamma_{\alpha\beta}$ de la transition, due aux interactions lors des collisions moléculaires;
- la largeur Doppler $\sigma_{Doppler}$, due à l'étalement des vitesses des molécules de gaz ;
- la section efficace $\left(\frac{d\sigma_{\alpha\beta}}{d\Omega} \right)$ de la transition Raman;
- la différence de population, représentée par le facteur $\Delta\rho_{\alpha\beta}$. Ce facteur s'exprime à partir de la matrice de densité ρ décrivant l'état du système, plus précisément à partir des éléments diagonaux $\rho_{\beta\beta}$ et $\rho_{\alpha\alpha}$ représentant les populations des états $|\beta\rangle$ et $|\alpha\rangle$.

La dépendance de la susceptibilité résonante $\chi_R^{(3)}(\omega)$ vis-à-vis de la température provient des populations des états moléculaires qui influent sur les amplitudes des raies anti-Stokes. En effet, l'expression de la population d'un état $|\alpha\rangle$, $\rho_{\alpha\alpha}$, fait intervenir la température T par la loi de Boltzmann :

$$\rho_{\alpha\alpha} = Q_{int} * d_{\alpha} * (2J + 1) * \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{k_B T}\right) \quad (11)$$

où :

- $\hbar$ est la constante de Planck réduite ;
- ω_{α} est la fréquence de l'état $|\alpha\rangle$;
- k_B est la constante de Boltzmann ;
- Q_{int} est un facteur de normalisation ;
- J est le nombre quantique associé à l'état $|\alpha\rangle$;
- d_{α} est le facteur de dégénérescence rotationnel nucléaire.

Ce facteur de dégénérescence dépend de la symétrie de la molécule sondée et de la parité du nombre quantique J . Cette dépendance s'exprime pour une molécule diatomique et homonucléaire telle que N_2 en fonction du spin nucléaire m_n et du nombre quantique J :

$$d_{\alpha pair} = \frac{(2m_n + 2) * (2m_n + 1)}{2} \quad (12)$$

$$d_{\alpha impair} = \frac{2m_n * (2m_n + 1)}{2} \quad (13)$$

Dans le cas de N_2 , $m_n = 1$, ce qui donne $d_{\alpha pair} = 6$ et $d_{\alpha impair} = 3$. Les raies paires sont donc d'après l'équation (11) deux fois plus intenses que leurs voisines impaires.

Par ailleurs, comme nous nous intéresserons essentiellement aux raies de la branche Q, qui vérifient la règle de sélection $\Delta v = 1, \Delta J = 0$, les nombres quantiques J associés aux états $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ sont identiques. On peut donc écrire que pour chaque transition :

$$d_\alpha = d_\beta = d \quad (14)$$

La différence de population $\Delta\rho_{\alpha\beta}$ s'écrit donc :

$$\Delta\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\beta\beta} - \rho_{\alpha\alpha} = Q_{int} * d * (2J + 1) * \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{\alpha\beta}}{k_B T}\right) \quad (15)$$

Or, l'amplitude $A_{\alpha\beta}$ de chaque raie s'exprime sous la forme :

$$A_{\alpha\beta} = \left(\frac{d\sigma_{\alpha\beta}}{d\Omega}\right) \cdot \Delta\rho_{\alpha\beta} \quad (16)$$

L'amplitude des raies dépend donc de la température au travers de la loi de Boltzmann qui régit la population des niveaux d'énergie des molécules du gaz à l'équilibre thermodynamique. Par ailleurs, les collisions moléculaires influent sur leurs largeurs. En effet, les collisions affectent les durées de vie des états ro-vibrationnels, et donc les largeurs des raies représentées par le paramètre de largeur collisionnelle $\Gamma_{\alpha\beta}$. Nous verrons à la partie 3 qu'à densité moléculaire élevée, ces collisions influent également sur les amplitudes des raies au travers du mécanisme de rétrécissement collisionnel.

Afin de calculer l'influence de la température, nous avons calculé la norme de la susceptibilité résonante pour la branche Q de N_2 , à une pression de 1 bar, aux températures de 300 K (Figure 3-1 (a)) et de 2000 K (Figure 3-1 (b)), température typiquement rencontrée dans une chambre de combustion.

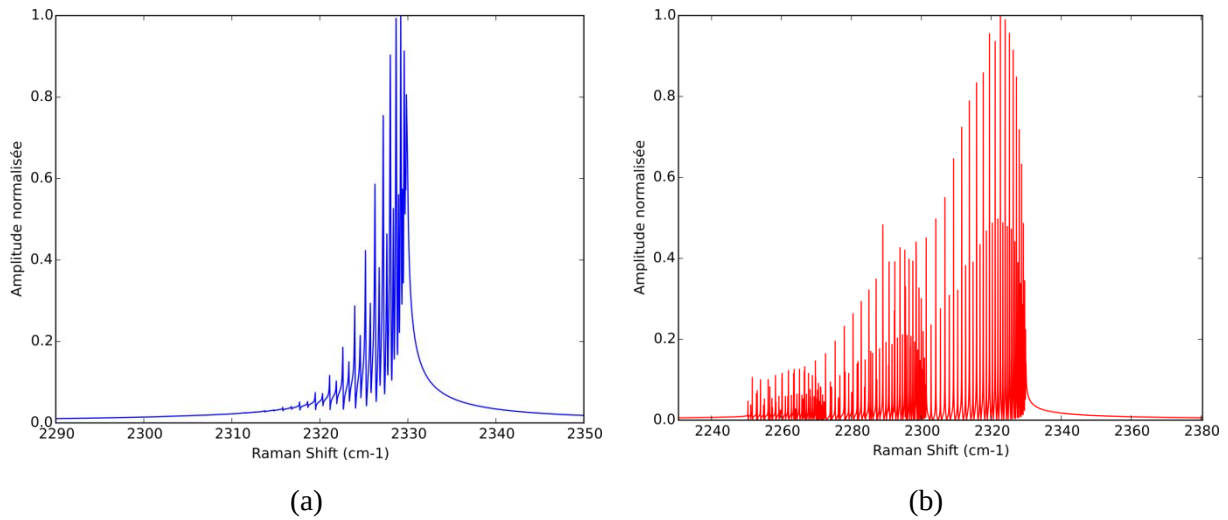


Figure 3-1 – Normes de la susceptibilité résonante de la branche Q de N_2 , calculées d'après l'équation (10) sous Python à une pression de 1 bar, et aux températures de (a) 300 K ; (b) 2000 K

Nous observons que le nombre de raies visibles ainsi que leurs amplitudes $A_{\alpha\beta}$ varient en fonction de la température (en fonction de $\Delta\rho_{\alpha\beta}$) comme décrit sur les équations (15) et (16). À 2000 K, davantage de niveaux sont peuplés qu'à 300 K. Nous constatons alors que les raies sont comprises au sein de trois bandes vibrationnelles :

- la bande fondamentale $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$, de 2330 cm^{-1} à 2300 cm^{-1} ;
- la première bande chaude $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$, de 2300 cm^{-1} à 2270 cm^{-1} ;
- la deuxième bande chaude $\nu = 2 \rightarrow \nu = 3$, en deçà de 2270 cm^{-1} .

Au sein de chaque bande de vibration, nous retrouvons bien l'alternance attendue entre les amplitudes des raies de rotation paires et impaires (facteur 2 lié au facteur de dégénérescence, équations (12) et (13)).

Par ailleurs, nous rappelons que la susceptibilité non-linéaire ne se limite pas à cette seule contribution résonante. En effet l'ensemble des processus concurrents du processus DRASC décrit sur la Figure 1-8, notamment l'absorption à deux photons décrite sur la Figure 1-10 (e) [4], sont à l'origine de la composante non-résonante de la susceptibilité non-linéaire. Elle s'écrit sous la forme d'un scalaire, et est indépendante de la fréquence ω [5].

$$\chi_{NR}^{(3)}(\omega) = \chi_{NR} \quad (17)$$

Nous représentons sur la Figure 3-2 la susceptibilité de la branche Q de N_2 , en prenant pour valeur de la susceptibilité non-résonante χ_{NR} un quarantième de l'amplitude maximale de $\chi_R^{(3)}(\omega)$, valeur justifiée car représentative du ratio expérimental entre signal résonant et non-résonant dans une flamme CH_4/air .

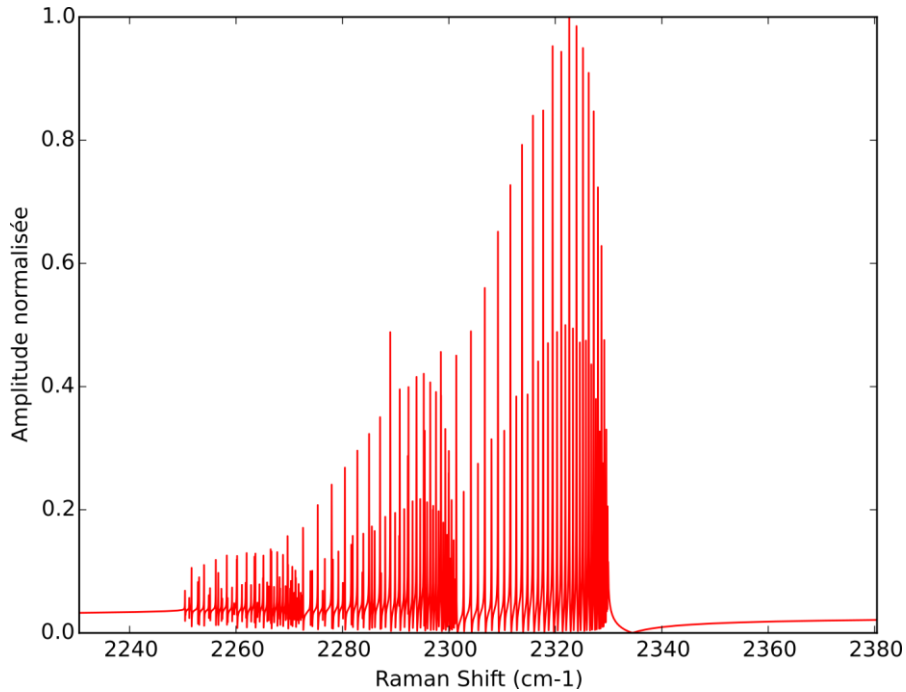


Figure 3-2 –Amplitude de la susceptibilité totale, prenant en compte les contributions résonantes et non-résonantes de la branche Q de N_2 , calculée d'après les équations (10) et (17) sous Python

Nous observons que l'ajout d'un signal non-résonant a provoqué l'apparition d'un creux à 2330 cm^{-1} . Par ailleurs, le signal aux alentours de 2240 cm^{-1} et 2360 cm^{-1} n'est plus nul : la moyenne des amplitudes de ces deux valeurs permet même de retrouver le ratio du signal résonant sur le signal non-résonant.

1.1.2. Cas d'impulsions à spectre large

Les équations précédentes sont valides pour des impulsions pompe, Stokes et sonde monochromatiques. Dans notre cas, les impulsions pompe et Stokes sont femtosecondes, et l'impulsion de sonde est picoseconde ; c'est-à-dire à spectres larges. Il est nécessaire de mettre ces expressions en adéquation avec notre régime d'interaction hybride femto/picoseconde.

Sur la base du calcul de la polarisation d'ordre 3 dans le domaine des temps utilisé par Joseph Miller [6], pour décrire la DRASC hybride fs/ps, on décrit la réponse moléculaire $R(t)$, comme une transformée de Fourier inverse de la susceptibilité $\chi(\omega)$:

$$R(t) = \int \chi(\omega) e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} \quad (18)$$

Lorsque les impulsions pompe, Stokes et sonde sont synchrones, la polarisabilité induite au troisième ordre dans le domaine temporel, $P^{(3)}(t)$, s'exprime en fonction de :

- $\Delta\omega$, le décalage Raman, qui à la résonance est égal à l'écart entre les fréquences centrales des impulsions pompe et Stokes ;
- les temps de vie représentés sur la Figure 1-8 du chapitre 1 :
 - t_1 , de l'état virtuel « pointé » par la pompe;
 - t_2 , de l'état réel $|v', J'\rangle$;
 - t_3 , de l'état virtuel « pointé » par la sonde.

selon l'équation suivante :

$$P^{(3)}(t) \propto \int_0^\infty dt_3 A_{sonde}(t-t_3) e^{i(\omega_{sonde} + \Delta\omega)t_3} \quad (19)$$

$$* \int_0^\infty dt_2 R(t_2) * A_{Stokes}^*(t-t_2) * e^{i\Delta\omega t_2} * \int_0^\infty dt_1 A_{pompe}(t-t_2-t_1) * e^{i\omega_{pompe}t_1}$$

Or, comme $t_2 \gg t_1$ et $t_2 \gg t_3$ [6], les évolutions selon t_3 et t_1 sont négligées ($t_1 = t_3 = 0$). $P^{(3)}(t)$ peut alors se réécrire [6]:

$$P^{(3)}(t) \propto A_{sonde}(t) \int_0^\infty dt_2 [R(t_2) * [A_{Stokes}^*(t-t_2) * A_{pompe}(t-t_2)] * e^{i\Delta\omega t_2}] \quad (20)$$

Dès lors, nous posons :

$$f(t) = R(t) e^{i\Delta\omega t} \quad (21)$$

où la notation $\otimes$ indique le produit de convolution. Cela nous permet de réécrire l'équation (20) sous la forme :

$$P^{(3)}(t) \propto A_{sonde}(t) * [f(t) \otimes (A_{Stokes}^*(t) * A_{pompe}(t))] \quad (22)$$

Nous introduisons la notion d'excitation pompe/Stokes, $H(t)$, dans le domaine temporel :

$$H(t) = A_{Stokes}^*(t) * A_{pompe}(t) \quad (23)$$

L'équation (22) se réécrit alors :

$$P^{(3)}(t) \propto A_{sonde}(t) * [f(t) \otimes H(t)] \quad (24)$$

ce qui donne par transformation de Fourier :

$$P^{(3)}(\omega) = A_{sonde}(\omega) \otimes [f(\omega) * H(\omega)] \quad (25)$$

avec $H(\omega)$ transformée de Fourier de $H(t)$ qui s'écrit :

$$H(\omega) = [A_{Stokes}^*(-\omega) \otimes A_{pompe}(\omega)] \quad (26)$$

Nous pouvons alors exprimer l'intensité DRASC en fonction du décalage Raman ω sous la forme :

$$I_{DRASC}(\omega) \propto |A_{sonde}(\omega) \otimes [\chi^{(3)}(\omega) * H(\omega)]|^2 \quad (27)$$

Par conséquent, en régime hybride fs/ps, le profil de raies, décrit par $\chi_R^{(3)}(\omega)$, est donc fenêtré par $H(\omega)$. Cela permet de définir $A_{excitation}(\omega)$, l'amplitude de la susceptibilité non-résonante pondérée par le profil d'excitation $H(\omega)$, comme :

$$A_{excitation}(\omega) = \chi^{(3)}(\omega) * H(\omega) = [\chi_R^{(3)}(\omega) + \chi_{NR}] * H(\omega) \quad (28)$$

Nous présentons l'allure de cette amplitude $A_{excitation}(\omega)$ sur la Figure 3-3 en utilisant un profil d'excitation $H(\omega)$ typique centré sur la première bande de vibration de l'azote. Il a été acquis expérimentalement pour des impulsions pompe et Stokes centrées respectivement à 515 nm et 583,5 nm.

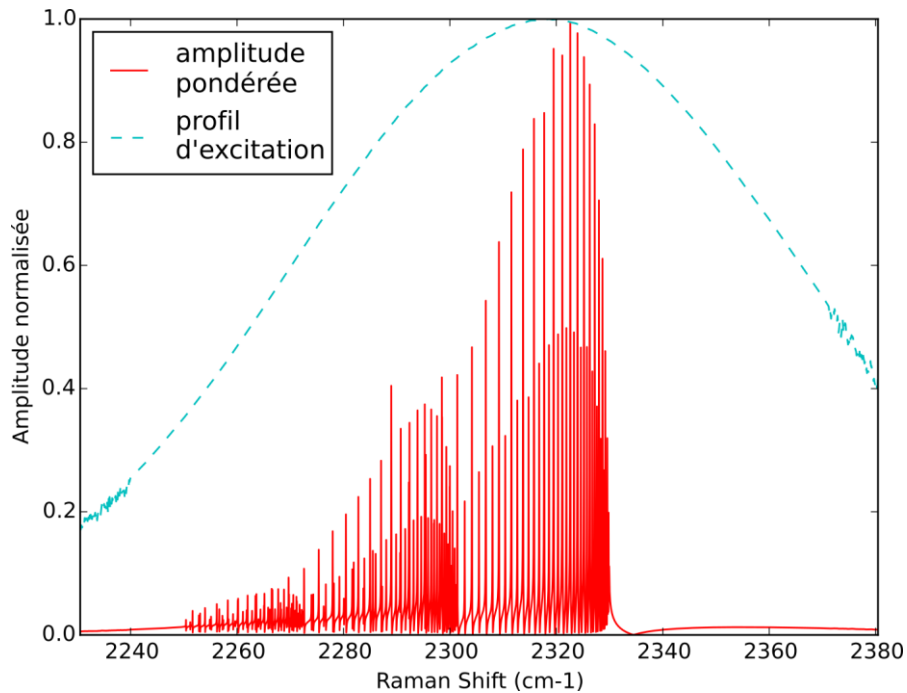


Figure 3-3 – Pondération de la susceptibilité non-résonante de la Figure 3-2 par le profil d'excitation pompe/Stokes $H(\omega)$

Enfin, l'équation (29) fait apparaître la convolution de cette amplitude $A_{excitation}(\omega)$ par le profil de sonde $A_{sonde}(\omega)$, qui représente la lecture des cohérences excitées par une impulsion sonde dont le spectre est large. L'intensité DRASC $I_{DRASC}(\omega)$ s'exprime alors sous la forme :

$$I_{DRASC}(\omega) \propto |A_{sonde}(\omega) \otimes A_{excitation}(\omega)|^2 \quad (29)$$

Ainsi, les détails spectraux qui seront observés sur le spectre DRASC sont assujettis à la largeur spectrale de la sonde. Nous présentons sur la Figure 3-4, l'intensité DRASC $I_{DRASC}(\omega)$ ainsi calculée en régime hybride fs/ps.

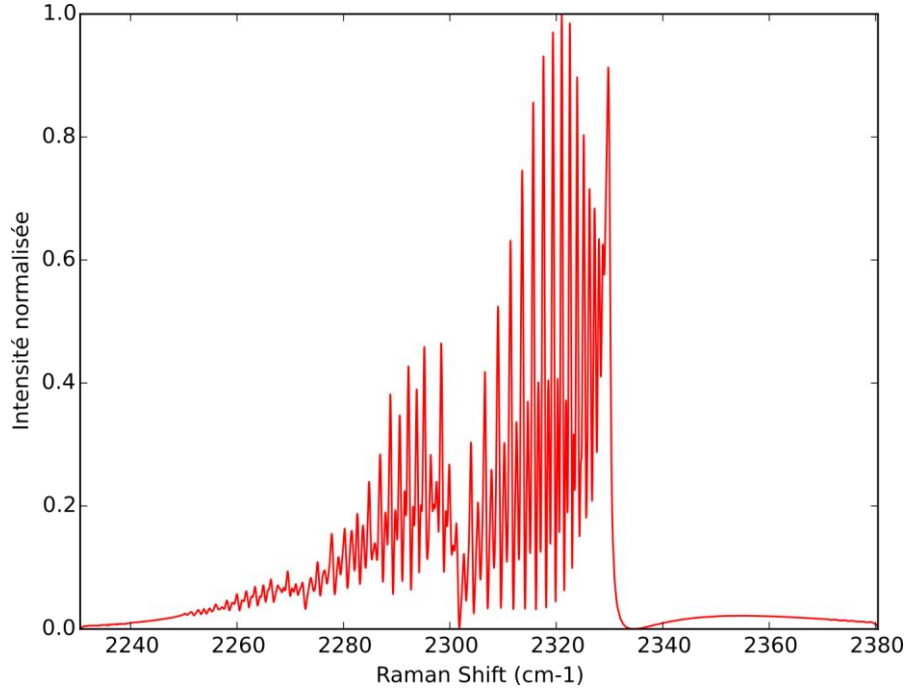


Figure 3-4 – Intensité simulée de la branche Q de N_2 , calculée d'après l'équation (29) sous Python

Nous pouvons effectivement observer que les raies sont bien élargies au cours de l'étape de convolution par le profil de sonde, et que le profil spectral final est modifié. En effet la convolution a pour effet de sommer entre elles des composantes spectrales trop proches les unes des autres, dont les amplitudes complexes interfèrent alors.

Toutefois, cela ne simule pas encore les spectres DRASC que nous observons expérimentalement. En effet, ces spectres sont enregistrés sur un spectromètre, ils subissent donc l'effet de la fonction d'appareil du spectromètre (gaussienne de largeur à mi-hauteur de 0.55 cm^{-1} à 460 nm). La Figure 3-5 représente l'intensité de la Figure 3-4, convoluée par cette fonction d'appareil, permettant ainsi de simuler le spectre enregistré.

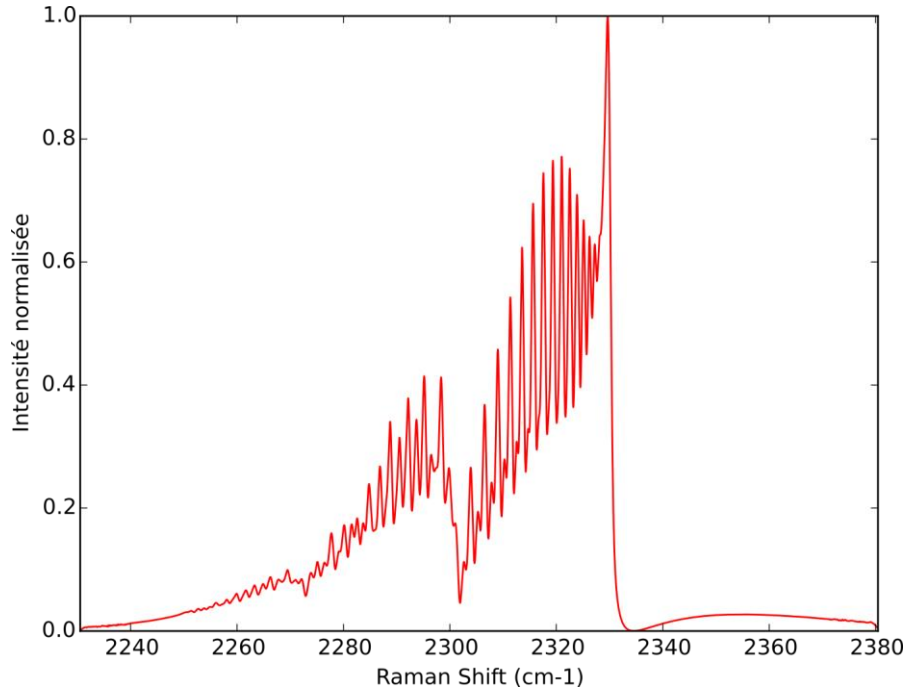


Figure 3-5 – Convolution de l'intensité de la Figure 3-4 avec la fonction d'appareil du spectromètre ($0,55 \text{ cm}^{-1}$)

Nous observons dans ce spectre simulé, que les raies y sont plus larges encore, ce qui modifie l'allure générale du spectre. Entre autres, nous observons que la tête de bande devient la structure la plus intense du spectre, et que l'alternance entre raies paires et impaires ne se distingue désormais qu'à l'extrémité de la bande vibrationnelle fondamentale, vers 2310 cm^{-1} . Cela s'explique par le fait que pour un spectre ro-vibrationnel, l'espace inter-raies au sein d'une bande vibrationnelle augmente avec J . Ici, pour les décalages Raman de la bande fondamentale en deçà de 2310 cm^{-1} , les raies sont suffisamment écartées les unes des autres pour être résolues.

Nous vérifions cette justification en exprimant l'évolution de l'espace inter-raies $\Delta\omega$ en fonction du nombre quantique J , et du coefficient de couplage ro-vibrationnel $\alpha_e = 0.0172 \text{ cm}^{-1}$ du spectre ro-vibrationnel de N_2 [1].

$$\Delta\omega = 2\alpha_e(J + 1) \quad (30)$$

Disposant d'une sonde de largeur à mi-hauteur de $0,7 \text{ cm}^{-1}$ et d'une fonction d'appareil de $0,55 \text{ cm}^{-1}$, nous considérons qu'il est possible de discerner les raies voisines si $\Delta\omega \geq 1.25 \text{ cm}^{-1}$, soit pour $J \geq 35$. Notre justification se trouve ainsi validée puisque la raie Raman de nombre quantique $J = 35$ a un décalage Raman égal à 2308 cm^{-1} .

1.2. Evolution des cohérences : de leur excitation à leur lecture

Nous avons jusqu'à présent considéré une interaction simultanée entre les impulsions pompe, Stokes et sonde. Dans les régimes ps [7], fs [8], et hybride fs/ps [6]-[9], une des propriétés les plus spécifiques est de pouvoir retarder la lecture par rapport à l'excitation sans pour autant trop dégrader le signal DRASC engendré. La lecture des cohérences ro-vibrationnelles par une impulsion de sonde retardée offre un avantage important à ce type de spectroscopie qui permet de s'affranchir de la contribution non-résonante.

L'amplitude d'excitation évoluant au cours de cette durée, subissant un déphasage, nous introduisons la notation $A_{excitation}(\omega, \tau_s)$, telle que :

$$A_{excitation}(\omega, \tau_s) = A_{excitation}(\omega) * e^{i\omega\tau_s} \quad (31)$$

L'intensité DRASC, est dès lors désignée par $I_{DRASC}(\omega, \tau_s)$, et s'exprime donc sous la forme :

$$I_{DRASC}(\omega, \tau_s) \propto |A_{sonde}(\omega) \otimes A_{excitation}(\omega, \tau_s)|^2 \quad (32)$$

Nous avons par conséquent conçu le dispositif expérimental pour permettre l'évolution libre des cohérences pendant une durée τ_s , à l'issue de laquelle elles sont lues par l'impulsion de sonde. Cette évolution est échantillonnée expérimentalement en déplaçant la ligne à retard motorisée implantée sur la voie de la sonde, comme schématisé sur la Figure 3-6.

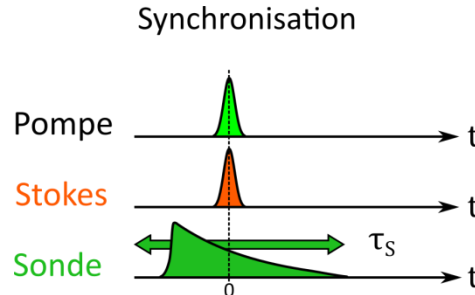


Figure 3-6. Synchronisation des impulsions et balayage du retard de l'impulsion de sonde τ_s par rapport à l'excitation pompe/Stokes ($t = 0$ ps).

Nous avons enregistré les spectres DRASC à mille retards pompe/sonde différents τ_s de -64 à +260 ps. Les spectres DRASC ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 3-7, (a) dans l'air ambiant (~ 300 K) ; (b) dans une flamme CH_4/air (~ 2000 K).

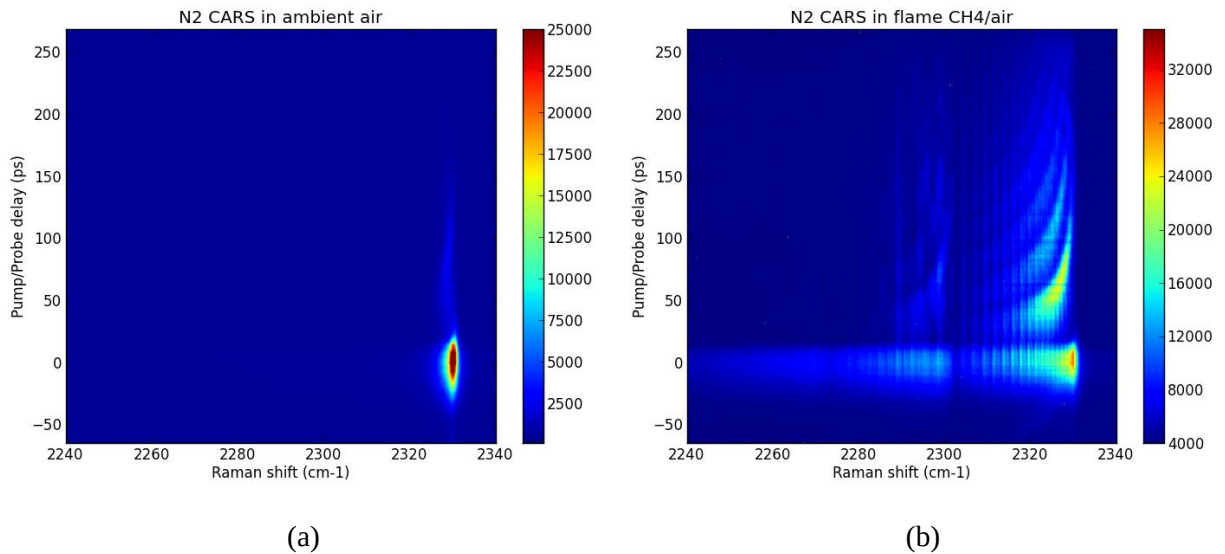


Figure 3-7 – Investigation expérimentale du spectre DRASC de N_2 (abscisse) ; évolution en fonction du retard pompe/sonde (ordonnées) (a) dans l'air ambiant, et (b) dans une flamme CH_4/air .

De manière générale, nous observons une évolution similaire du signal DRASC à 300 K (Figure 3-7 (a)) comme à 2000 K (Figure 3-7 (b)):

- Pour $\tau_S < -20 \text{ ps}$, nous n'observons aucun signal : le signal de sonde arrive avant l'excitation des cohérences ro-vibrationnelles, celles-ci ne sont pas sondées ;
- Autour de $\tau_S = 0 \text{ ps}$, le signal DRASC est maximal : les contributions résonantes et non-résonantes sont sondées lorsque l'intensité de sonde est maximale.
- Pour $\tau_S > 0 \text{ ps}$, l'intensité DRASC oscille tout en diminuant au cours du temps.

Cependant, nous observons que dans l'air ambiant (« à froid »), l'essentiel du signal DRASC est concentré sur la tête de bande, pour des nombres quantiques $J < 20$; et que dans la flamme, les niveaux $J < 60$ sont peuplés sur trois bandes de vibrations. Ce signal à « chaud » permet d'avoir un spectre plus « riche », dont la signature est un bon moyen d'étudier l'évolution des cohérences vis-à-vis du retard τ_S .

Nous observons à 2000 K des motifs en branche d'hyperboles à partir de 2330 cm^{-1} , qui se répètent périodiquement, à l'instar de ce qui est répertorié dans la littérature [9] [10], [11], [12]. Ils traduisent les effets d'interférences entre les raies qui se déphasent tout au long du retard τ_S . Ces effets d'interférences sont par exemple illustrés en comparant les spectres DRASC obtenus aux retards $\tau_S = 0 \text{ ps}$, et $\tau_S = 25 \text{ ps}$ représentés sur la Figure 3-8.

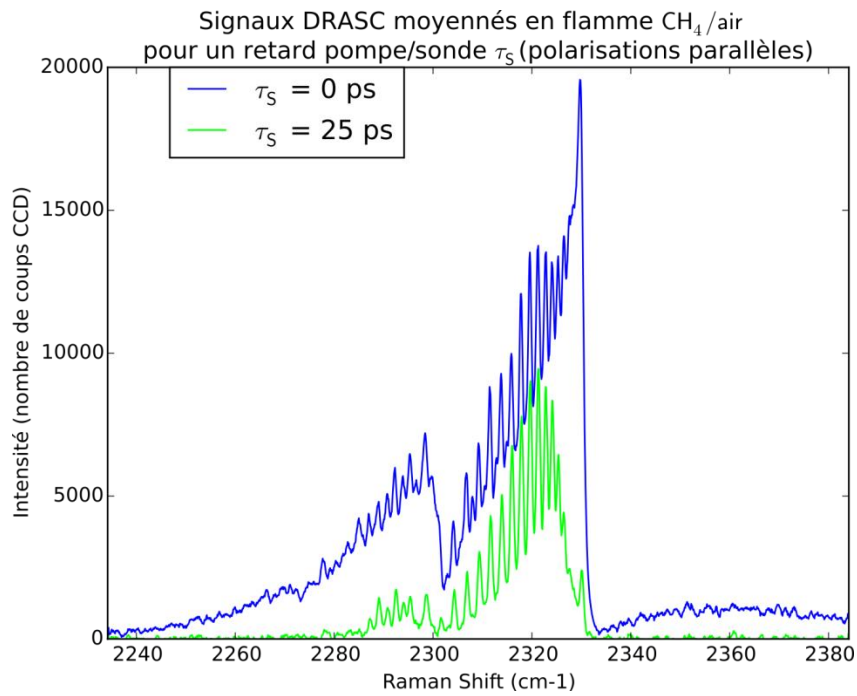


Figure 3-8 – Signaux DRASC expérimentaux à (2000 K, 1 bar), issus de coupes transversales de la Figure 3-7(b) aux retards pompe/sonde $\tau_S = 0 \text{ ps}$, (bleu) et $\tau_S = 25 \text{ ps}$ (vert).

Nous observons sur le spectre DRASC au retard $\tau_S = 25 \text{ ps}$ par rapport au spectre à $\tau_S = 0 \text{ ps}$ que :

- le profil général du spectre a été modifié ;

- les raies autour de 2330 cm^{-1} sont fortement atténuées, alors que les raies autour de 2320 cm^{-1} sont particulièrement mises en exergue ;
- la quantité totale de signal a baissé de moitié ;
- la quantité de signal pour les décalages Raman de 2330 à 2380 cm^{-1} est négligeable.

Concrètement, ce dernier constat signifie que la contribution du signal non-résonant est devenue marginale devant celle du signal résonant : nous retrouvons donc que la baisse du signal non-résonant est bien plus rapide que celle du signal résonant. Les deux premiers constats quant à eux montrent la manifestation concrète des interférences respectivement destructives et constructives selon les décalages Raman.

Ce processus d'oscillation des cohérences est décrit sur la Figure 3-9 : les impulsions excitatrices pompe et Stokes (a) excitent à $\tau_S = 0 \text{ ps}$ les cohérences ro-vibrationnelles. Celles-ci oscillent ensuite à leurs fréquences propres (leurs décalages Raman) (b), pendant une durée τ_S , et accumulent une phase proportionnelle à ω et τ_S . La lecture de ces cohérences par la sonde consiste ensuite à convoluer les raies déphasées, décrivant l'état des cohérences à chaque instant, avec le profil de sonde. S'agissant d'un processus cohérent, lorsque deux raies voisines ont un écart inter-raies inférieur à la largeur de la sonde, les raies interfèrent entre elles. Cela donne lieu pour cette région du spectre anti-Stokes, à des oscillations au cours du retard τ_S de période $\frac{1}{\Delta\omega}$, entre maxima et minima locaux, comme illustré sur les Figure 3-9 (b) et Figure 3-9 (c).

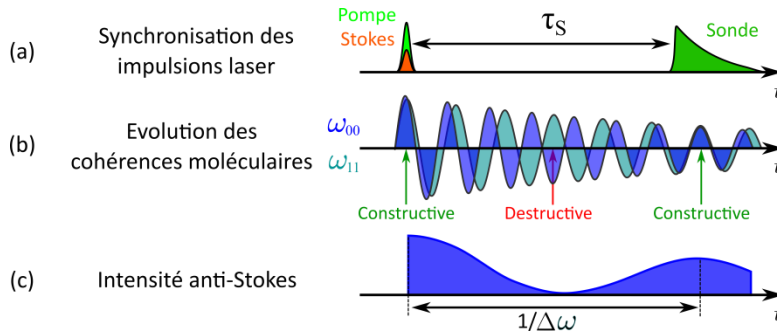


Figure 3-9 – (a) Représentation temporelle des impulsions pompe, Stokes et sonde retardée de τ_S lors de l'interaction DRASC hybride fs/ps. (b) Illustration de l'évolution en fonction de τ_S de deux cohérences ro-vibrationnelles de pulsations ω_{00} et ω_{11} . (c) La conséquence du déphasage croissant avec τ_S de la cohérence de pulsation ω_{11} par rapport à celle de pulsation ω_{00} est la modulation de l'intensité anti-Stokes, de période $\frac{1}{\Delta\omega}$, où $\Delta\omega = |\omega_{00} - \omega_{11}|$.

Afin d'illustrer ce phénomène d'interférences, nous avons sélectionné 14 raies (paires) de la bande vibrationnelle fondamentale à 2000 K. Pour chacune de ces raies, représentées par leur nombre quantique J , de $J = 10$ à $J = 30$, nous avons suivi l'évolution de l'intensité DRASC tout au long du retard τ_S sur la Figure 3-10 (a). Il apparaît clairement que l'amplitude de modulation du signal DRASC décroît avec J , de même que la période temporelle qui sépare deux minima locaux. Ces observations sont en accord avec l'augmentation de l'écart inter-raies pour J croissant, diminuant le recouvrement des raies lors de l'étape de convolution, et diminuant la période d'oscillation du signal.

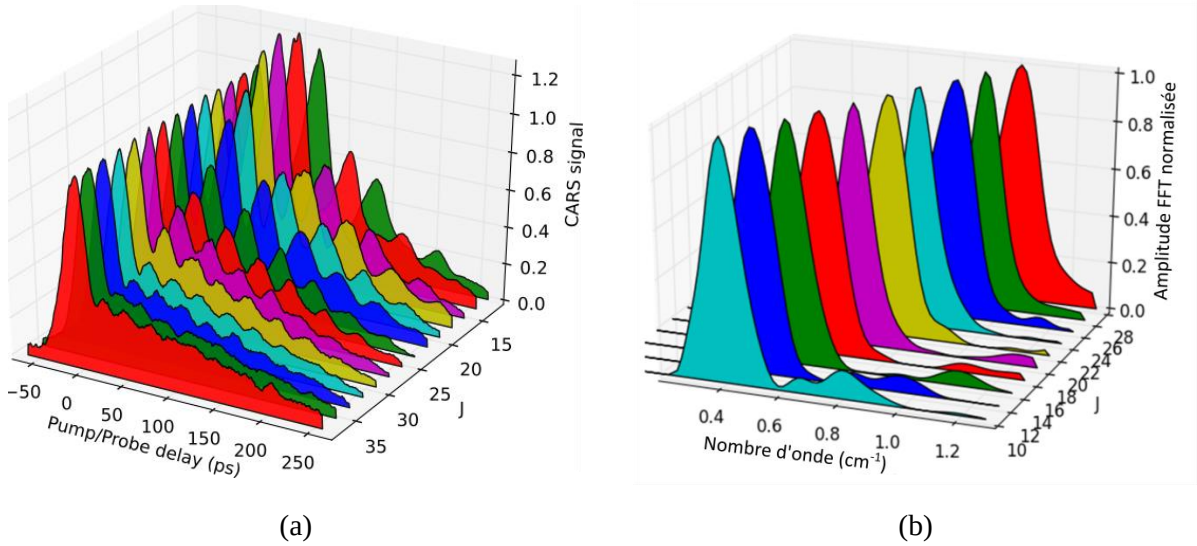


Figure 3-10 - (a) Evolution de l'intensité DRASC de raies de la bande vibrationnelle fondamentale, indexés par leurs nombres quantiques J en fonction du retard pompe/sonde ; et (b) leur transformées de Fourier en fonction de τ_s .

Nous avons également calculé la transformée de Fourier de ces signaux en fonction du retard τ_s , et les avons représentés sur la Figure 3-10 (b). La décomposition spectrale des signaux de la Figure 3-10 (a) sur la Figure 3-10 (b), montre les fréquences de battement des raies pour les nombres quantiques $10 < J < 30$. En particulier, on note que le battement des raies séparées d'une fraction de cm^{-1} ($0,4 \text{ cm}^{-1}$ pour $J = 10$), soit d'un intervalle inférieur à la largeur de la sonde ($0,7 \text{ cm}^{-1}$) peut malgré tout être résolu.

En balayant le retard τ_s de lecture des cohérences, on peut donc accéder à des informations spectroscopiques avec une résolution inférieure à la largeur de la sonde. Afin de vérifier les valeurs de battement mesurées, ces battements entre raies voisines (triangles verts), sont comparés à la distance théorique entre deux raies voisines du spectre ro-vibrationnel (ronds bleus) sur la Figure 3-11.

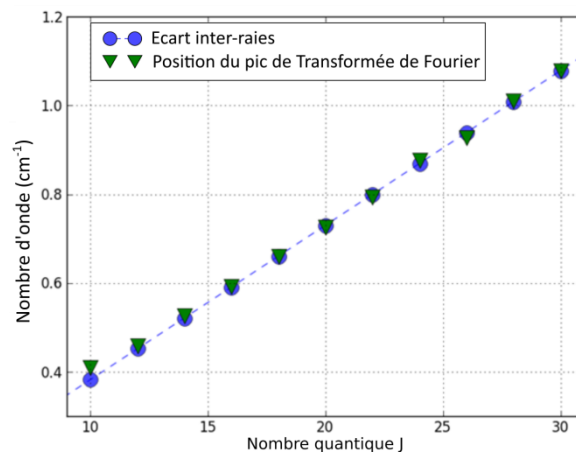


Figure 3-11 – Comparaison pour chaque raie indexée par son nombre quantique J de sa fréquence d'oscillation (amplitude maximale de chaque signal de la Figure 3-10 (b) triangle vert), avec l'écart inter-raies calculé à partir des constantes spectroscopiques (rond bleu).

Cela démontre la richesse de l'information qui peut être extraite du spectre DRASC en régime hybride fs/ps :

- un contenu spectral large bande, limité en résolution par la largeur de la sonde ;
- l'intérêt du paramètre nouveau que représente le retard pompe/sonde τ_S : qui joue en faveur d'une atténuation de la contribution non-résonante et permet d'aller au-delà de cette résolution en analysant l'évolution temporelle du signal DRASC.

Par ailleurs, l'atténuation du fond non-résonant provoquée par un retard pompe/sonde τ_S non nul peut être cumulée avec celle engendrée par le croisement de la polarisation de l'impulsion sonde de 90° (facteur 250, cf 4.2 du chapitre 2). La Figure 3-12 représente les spectres DRASC enregistrés aux retards $\tau_S = 0 \text{ ps}$, et $\tau_S = 25 \text{ ps}$, en configuration « sonde orthogonale ». Nous observons que l'allure du spectre est modifiée à $\tau_S = 25 \text{ ps}$, par rapport au spectre enregistré à $\tau_S = 0 \text{ ps}$, mais que l'atténuation de la contribution non-résonante n'est pas visible du fait de sa valeur déjà trop faible au retard pompe/sonde nul. Néanmoins, le cumul des deux effets a pu être observé à partir de mesures complémentaires réalisées dans l'argon qui produit un signal purement non résonant. Elles ont permis de quantifier à 2000 l'amélioration du ratio de signal résonant sur non-résonant, entre le spectre mesuré en polarisation de sonde parallèle et à retard pompe/sonde nul (en bleu sur la Figure 3-8), et le spectre mesuré en polarisation de sonde orthogonale et à sonde retardée (en vert sur la Figure 3-12).

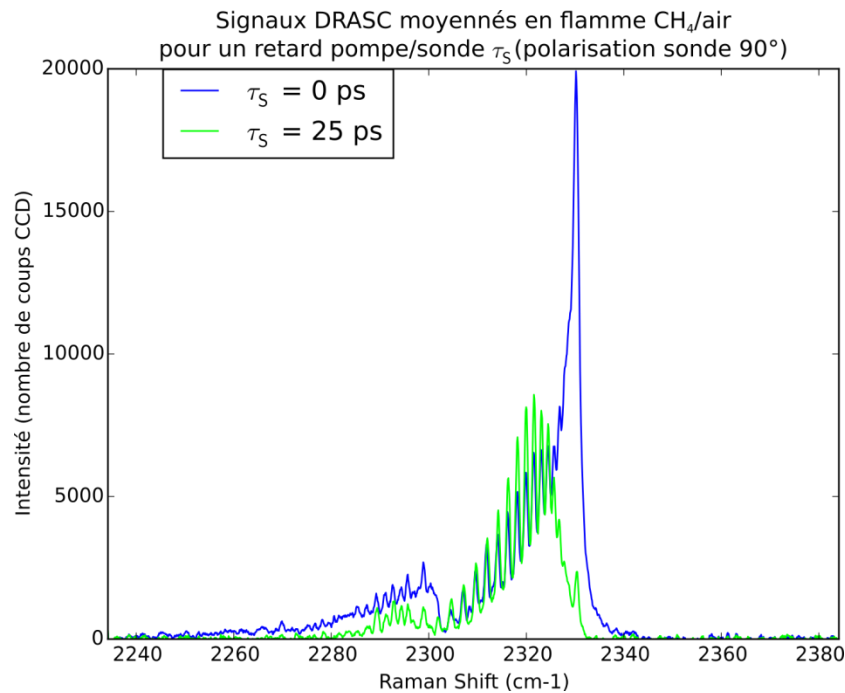


Figure 3-12 – Signaux DRASC expérimentaux à (2000 K, 1 bar), enregistrés en configuration « sonde orthogonale », aux retards pompe/sonde $\tau_S = 0 \text{ ps}$ (bleu), et $\tau_S = 25 \text{ ps}$ (vert).

De surcroît, la bonne rejection de la contribution non-résonante pour $\tau_S = 25 \text{ ps}$ nous a permis de comparer les signaux obtenus en configuration de sonde parallèle et orthogonale, en ne considérant que la contribution résonante. La Figure 3-13 montre la superposition des deux signaux et leur différence point à point. La similitude des réponses DRASC à $\tau_S = 25 \text{ ps}$ dans les deux configurations est clairement visible. Cela semble donc confirmer que la polarisation « sonde orthogonale » a bien diminué la contribution non-résonante sans affecter le profil ni l'amplitude de la contribution résonante. La simulation des spectres DRASC dans cette configuration devrait donc

pouvoir s'effectuer comme en polarisation parallèle, avec notamment un calcul des sections efficaces Raman identique.

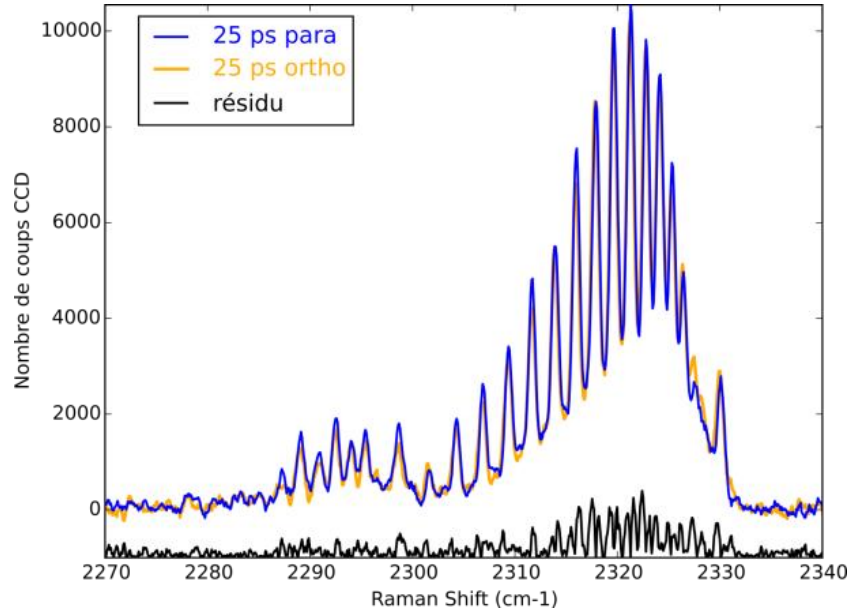


Figure 3-13 – Signaux DRASC expérimentaux à (2000 K, 1 bar), enregistrés à $\tau_s = 25$ ps avec une polarisation de sonde orientée (bleu) parallèlement ; (jaune) perpendiculairement à celles de pompe et de Stokes.

1.3. Architecture globale de simulation du spectre DRASC

Après avoir modélisé le signal DRASC et discuté de l'évolution des cohérences, nous présentons dans cette sous-section l'algorithme de simulation du spectre DRASC en régime hybride fs/ps. La Figure 3-14 représente l'intensité DRASC obtenue à partir de l'ensemble des équations précédentes, en explicitant l'ensemble des facteurs qui servent à la modéliser dans un régime hybride, où les cohérences excitées sont lues avec un retard de sonde τ_s .

$$I_{DRASC}(\omega, \tau_s) = |H(\omega)|^2 \cdot \left[\sum_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta} \cdot \frac{i\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}\sigma_{Doppler}} \cdot W\left(\frac{\omega_{\alpha\beta} - \omega - i\Gamma_{\alpha\beta}}{\sqrt{2} \cdot \sigma_{Doppler}}\right) + \chi_{NR}^{(3)} \right] \cdot e^{i\omega\tau_s} \otimes A_{Sonde}(\omega)^2$$

Figure 3-14 -Expression analytique du signal DRASC en fonction du décalage Raman ω , et du retard pompe/sonde τ_s .

Ces facteurs soulignés sont :

- La position $\omega_{\alpha\beta}$, la largeur $\Gamma_{\alpha\beta}$, l'amplitude $A_{\alpha\beta}$ de chaque raie de transition Raman $\alpha \rightarrow \beta$;
- L'amplitude non-résonante $\chi_{NR}^{(3)}$;
- Le déphasage des cohérences accumulé pendant une durée τ_s , décrit par l'expression $e^{i\omega\tau_s}$, selon l'équation (31) ;
- La convolution par le profil de sonde en amplitude, défini ultérieurement (section 2.3) ;
- La normalisation du spectre par le profil d'excitation $H(\omega)$ expérimental, acquis dans l'argon.

L'algorithme permettant de calculer cette équation et donc le spectre a été développé sous Python 2.7. Il s'agit d'un algorithme séquentiel, dont le schéma d'organisation est illustré sur la Figure 3-15 et récapitule les étapes successives.

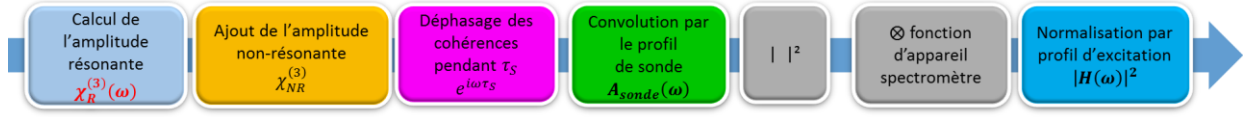


Figure 3-15 - Mise en œuvre du calcul dans notre programme de simulation DRASC en régime fs/ps

L'analyse du calcul de la Figure 3-14, et du schéma d'organisation de la Figure 3-15, met en évidence les trois éléments clés de la modélisation de l'interaction DRASC :

- La nature du profil d'excitation pompe/Stokes $H(\omega)$;
- La nature du profil de sonde picoseconde $A_{sonde}(\omega)$;
- La détermination des positions, largeurs et amplitudes de raies pour chaque transition Raman de $\chi^{(3)}(\omega)$.

L'objectif de la suite de ce chapitre est donc d'explicitier dans un premier temps la prise en compte des termes $H(\omega)$ et $A_{sonde}(\omega)$ dans la simulation de sorte à représenter au mieux l'expérience. Dans un second temps, nous présenterons le modèle de calcul utilisé pour les positions, largeurs et amplitudes de raies, en fonction de la densité moléculaire, en insistant sur l'effet des collisions sur le spectre DRASC.

2. Influence des profils des impulsions pompe, Stokes et sonde

L'objet de cette partie est de caractériser nos impulsions qui déterminent l'allure du spectre DRASC en régime hybride fs/ps. Dans un premier temps, nous allons justifier notre prise en compte expérimentale du profil d'excitation des cohérences. Cette étude nous amènera à caractériser nos impulsions pompe et Stokes excitatrices, et étudier le rôle de leur nature dispersive sur le profil d'excitation Raman. Enfin, nous présenterons la modélisation de notre impulsion de sonde picoseconde qui vient lire les cohérences ro-vibrationnelles.

2.1. Prise en compte expérimentale de l'excitation des cohérences

Expérimentalement, le profil d'excitation pompe/Stokes peut être visualisé par acquisition du signal DRASC dans l'argon. En effet, l'argon est un gaz atomique donc sans vibration. Par conséquent, l'interaction non linéaire n'agit que sur le nuage électronique. La susceptibilité d'ordre 3 de l'argon est donnée par:

$$\chi_{argon}^{(3)}(\omega) = \chi_{NR}^{(3)}(\omega) = \chi_{NR} \quad (33)$$

Nous pouvons exprimer l'intensité $I_{argon}(\omega)$ à partir de l'équation (27) :

$$I_{argon}(\omega) \propto |A_{sonde}(\omega) \otimes [H(\omega)]|^2 \quad (34)$$

Or, la largeur spectrale de l'impulsion de sonde étant négligeable (deux ordres de grandeurs inférieure à celles de pompe et Stokes), nous pouvons simplifier l'expression précédente :

$$I_{argon}(\omega) \propto |H(\omega)|^2 \quad (35)$$

Et avec l'équation (26), on obtient :

$$I_{argon}(\omega) \propto [A_{Stokes}^*(-\omega) \otimes A_{pompe}(\omega)] \quad (36)$$

Le signal de l'argon représente l'amplitude de la distribution des cohérences engendrées par l'interaction des impulsions excitatrices pompe et Stokes avec les atomes d'argon.

La ligne à retard de la voie pompe permet de balayer le retard τ_P entre les impulsions pompe et Stokes comme indiqué sur la Figure 3-16, et donc de centrer temporellement l'impulsion Stokes sur l'impulsion pompe. Nous enregistrons le signal argon donné par l'équation (36) pour chaque retard τ_P et supposons que le signal $I_{argon}(\tau_P, \omega)$ est tel que :

$$I_{argon}(\tau_P, \omega) = |A_{excitation}(\tau_P, \omega)|^2 \quad (37)$$

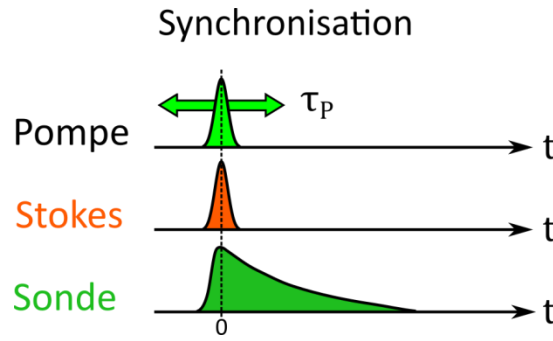


Figure 3-16. Synchronisation des impulsions, pour la mesure du profil temporel de l'impulsion de sonde. Elle s'effectue par balayage de son retard par rapport à l'impulsion Stokes ($t = 0$ ps).

L'acquisition de ces spectres anti-Stokes a nécessité une adaptation de notre dispositif de collection du signal par le spectromètre. En effet, en configuration « classique », telle que décrite dans le chapitre 2, nous sommes en mesure d'acquérir le signal anti-Stokes sur une plage de 160 cm^{-1} . En remplaçant la lentille convergente entre le spectromètre et la caméra CCD par une lentille de focale deux fois inférieure, nous passons d'une configuration de grandissement 4, à une configuration de grandissement de 2 qui permet de collecter le spectre anti-Stokes sur 332 cm^{-1} . Toutefois, cette étendue spectrale s'avère encore insuffisante pour retranscrire l'intégralité de l'évolution du spectre du signal d'excitation pompe/Stokes en fonction du retard τ_P . Nous avons donc dû, pour chaque retard τ_P , acquérir deux spectres aux deux longueurs d'onde $\lambda_{spectromètre}$ de 455,7 nm et de 458,5 nm puis les recombinaison. Le principe de cette recombinaison est décrit sur la Figure 3-17.

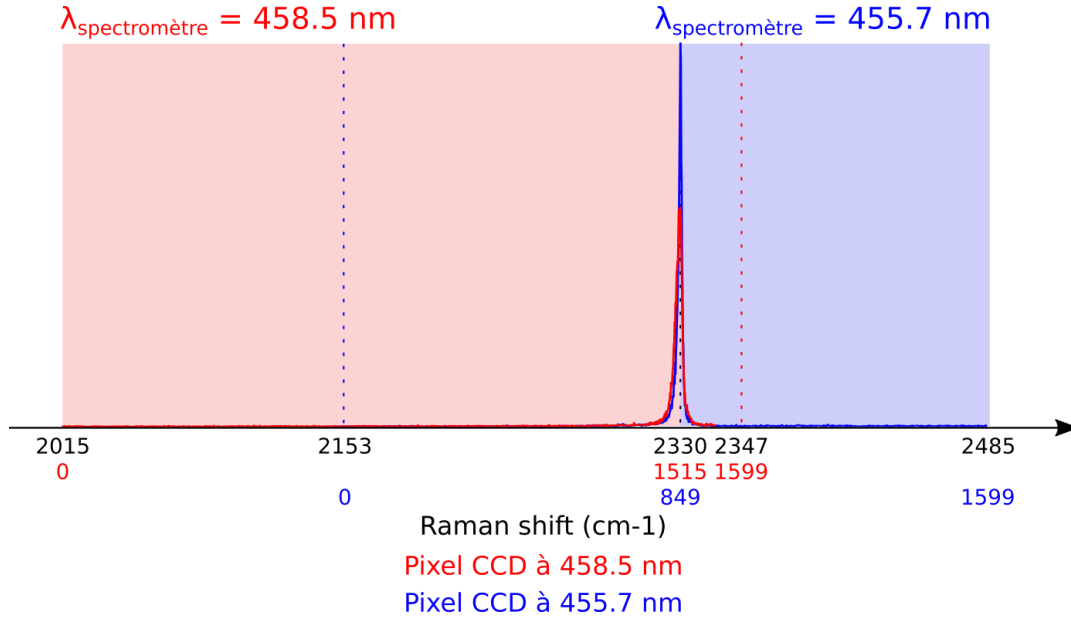


Figure 3-17 – Schéma de principe pour la recombinaison des informations spectrales étalonné à partir de deux spectres DRASC acquis à 300 K en grandissement 2 pour $\lambda_{\text{spectromètre}} = 458,5 \text{ nm}$ (rouge) et de $\lambda_{\text{spectromètre}} = 455,7 \text{ nm}$ (bleu). Le signal étalon à 2330 cm^{-1} permet de recaler les zones d'informations spectrale : un exemple consiste à représenter pour $\lambda_{\text{spectromètre}} = 458,5 \text{ nm}$ la plage de décalages Raman de 2015 à 2270 cm^{-1} (surface rouge) ; et celle de 2270 à 2485 cm^{-1} pour $\lambda_{\text{spectromètre}} = 455,7 \text{ nm}$ (surface bleue).

A partir du signal de l'azote à 300 K, maximal à 2330 cm^{-1} (tête de bande), nous identifions les pixels CCD concernés pour les deux acquisitions : ici les pixels 1515 et 849. La résolution entre deux pixels étant connue, il est dès lors possible de définir les plages d'acquisitions de chaque mesure, et surtout d'associer autour de ces pixels les informations spectrales acquises pour ces deux réglages de $\lambda_{\text{spectromètre}}$.

Ainsi, pour ces deux réglages de $\lambda_{\text{spectromètre}}$, nous avons tracé à chaque fois un spectrogramme expérimental par concaténation de spectres anti-Stokes acquis à 980 retards τ_p sur une plage de 3,3 ps (soit une résolution de 3,4 fs). Le spectrogramme expérimental recombinaison qui est décrit sur la Figure 3-17 est représenté sur la Figure 3-18 ; il est centré sur la plage de retards pompe/Stokes $[-400, +500] \text{ fs}$.

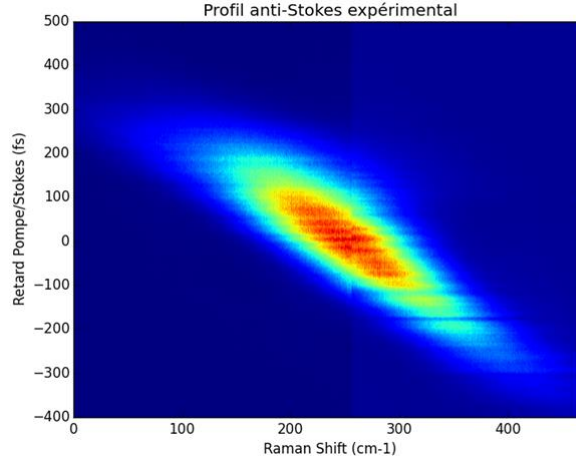


Figure 3-18 - Spectrogramme du signal anti-Stokes acquis dans l'Argon (horizontal), en fonction du retard pompe/Stokes (vertical). Il est obtenu par concaténation de deux fois 265 spectres anti-Stokes pour des longueurs d'onde de spectromètre $\lambda_{\text{spectromètre}} = 458,5 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{spectromètre}} = 455,7 \text{ nm}$, acquis sur une plage de retard pompe/Stokes allant de -400 à +500 fs. Pour une plus grande clarté de lecture, le décalage Raman a été translaté de -2015 cm^{-1}

Nous observons que le profil d'excitation acquis dans l'argon est maximal autour du retard pompe/Stokes $\tau_p = 0 \text{ fs}$, ce qui est prévisible car ce retard maximise le recouvrement temporel entre ces deux impulsions. Par ailleurs, ce profil se translate en fréquence lorsque τ_p est non nul. Il apparaît que cette dérive en fréquence évolue linéairement avec τ_p , ce qui témoigne d'un phénomène de dispersion de vitesse de groupe sur les impulsions laser pompe et Stokes, que nous avons cherché à caractériser en conséquence. Dans la partie suivante, nous présentons donc les spectres et profils temporels des impulsions pompe et Stokes, ainsi que leurs influences sur le profil d'excitation Raman.

2.2. Influence des profils pompe et Stokes femtosecondes sur l'excitation des cohérences

Cette partie est dédiée à l'étude des profils spectraux et temporels des impulsions pompe et Stokes, ainsi que leur influence sur le profil d'excitation Raman. Pour cela, à partir des profils expérimentaux, nous allons estimer la dispersion de vitesse de groupe sur chaque impulsion, et rendre compte de son effet sur le profil d'excitation Raman.

2.2.1. Mise en évidence de la dispersion de retard de groupe

Afin de mettre en évidence la dispersion de retard de groupe, nous avons ajusté des profils gaussiens sur les spectres pompe et Stokes acquis au spectromètre, présentés dans le chapitre 2 (Figure 3-8 (a) et Figure 3-8 (b)). Nous avons comparé sur la Figure 3-19, leurs transformées de Fourier, avec les impulsions temporelles gaussiennes (bleu) calculées à partir des mesures effectuées à l'autocorrélateur.

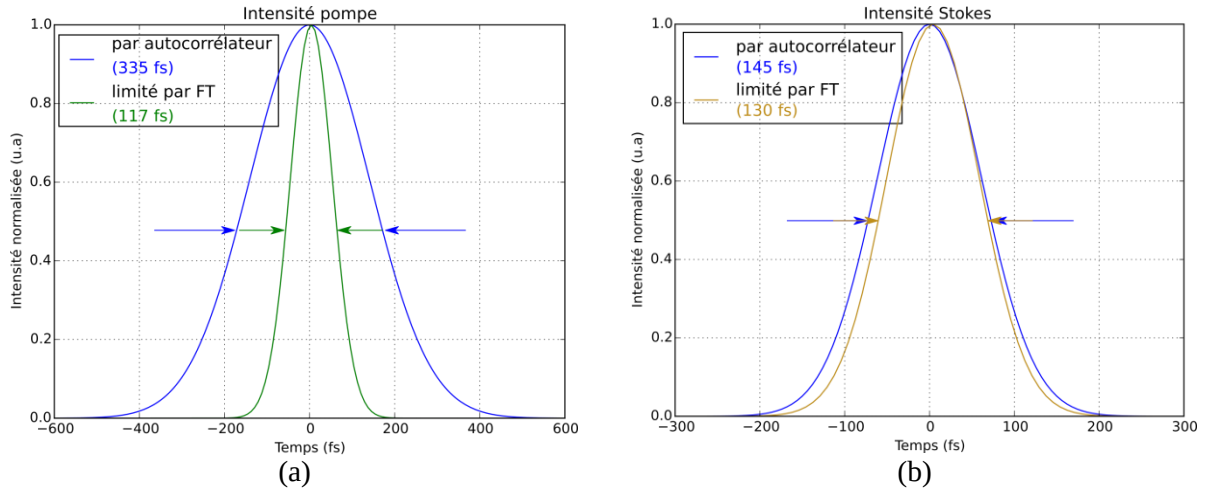


Figure 3-19. Comparaison entre les profils gaussiens calculés à partir des mesures à l'autocorrélateur (bleu), et les profils temporels (a) pompe (vert) ; et (b) Stokes (jaune), calculés par transformée de Fourier des spectres respectivement de la Figure 2-8 (a) et de la Figure 2-8 (b).

Nous observons sur la Figure 3-19 (a) que la largeur temporelle de l'impulsion de pompe extraite des mesures par l'autocorrélateur (bleu) est presque trois fois supérieure à celle obtenue par transformée de Fourier de la mesure spectrale. Cela signifie donc que l'impulsion de pompe a subi une dispersion au cours du temps, autrement dit, les fréquences qui constituent le spectre de la pompe n'ont pas la même vitesse de groupe, et arrivent donc de manière étalée. Les fréquences d'une impulsion, et la manière dont celles-ci s'étalent au cours de la propagation de l'impulsion, se décrivent par un profil complexe où :

- le module renvoie à la composition fréquentielle ;
- la phase renvoie au retard temporel de chaque fréquence, il renseigne donc sur la dispersion des vitesses de groupe.

C'est cette dispersion des vitesses de groupe pour chaque fréquence que nous modélisons, puis estimons dans la partie suivante.

2.2.2. Simulation de la dispersion de retard de groupe

Après avoir montré la nécessité de prendre en compte les profils de phase des impulsions pompe et Stokes afin de retranscrire leurs dispersions de vitesse de groupe, nous allons montrer comment ces phases sont modélisées. Ensuite nous montrerons comment elles ont été estimées à partir de signaux expérimentaux. Enfin nous discuterons de leurs influences sur le profil d'excitation des cohérences Raman.

2.2.2.1. Modélisation des phases des impulsions pompe et Stokes

Nous définissons pour chaque impulsion pompe et Stokes, une phase $\phi_{impulsion}(\omega)$:

$$\phi_{impulsion}(\omega) = \frac{k''_{0 impulsion}}{2} * \omega^2 \quad (38)$$

Ce profil de phase quadratique correspond au premier terme non nul du développement limité du vecteur d'onde $k(\omega)$. En effet, le terme d'ordre 1 correspond au retard τ_p de l'impulsion pompe par rapport à l'impulsion Stokes, or ce paramètre peut être compensé expérimentalement à l'aide de la ligne à retard implantée sur la voie pompe. Quant au terme d'ordre 0, il peut arbitrairement être pris nul. Nous avons inséré ce terme de phase dans les profils expérimentaux des impulsions présentés dans le chapitre 2 sur les Figure 2-8 (a) et Figure 2-8 (b), en décrivant les impulsions pompe et Stokes sous la forme :

$$I_{impulsion}(\omega) = |A_{impulsion}(\omega) * e^{\frac{ik_0''_{impulsion}}{2} * \omega^2}|^2 \quad (39)$$

Où $A_{impulsion}(\omega)$ est la racine carrée du spectre expérimental.

Les profils spectraux des impulsions pompe et Stokes simulés en intensité et en phase sont présentés sur la Figure 3-20.

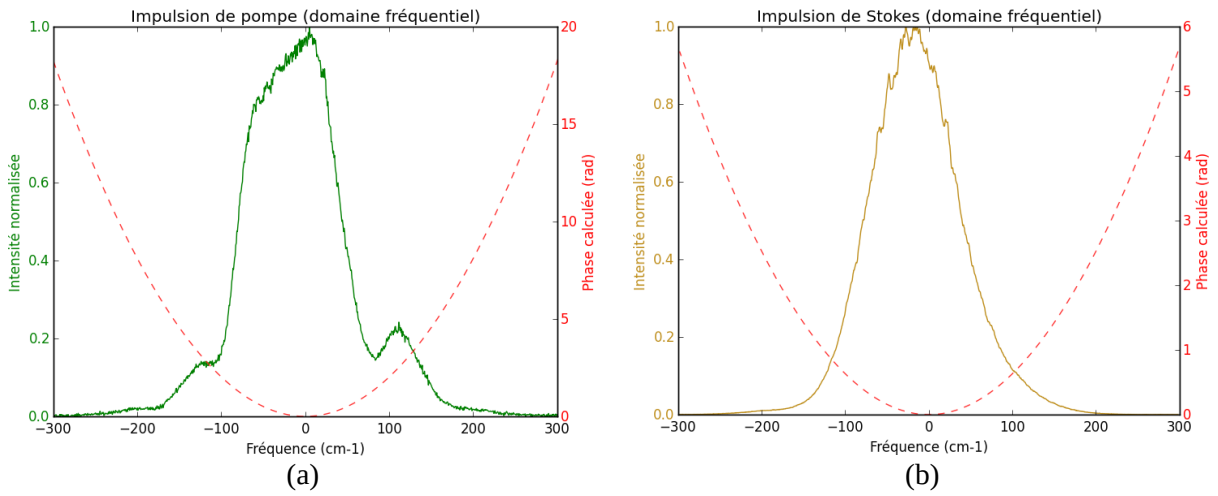


Figure 3-20. Intensités gaussiennes (traits pleins), et phase (rouge) : (a) de la pompe, et (b) du Stokes, en fonction de la fréquence.

La description complète des impulsions pompe et Stokes passe donc par une estimation de leurs dispersion de vitesse de groupe respectives $k_0''_{pompe}$ et $k_0''_{Stokes}$.

2.2.2.2. Estimation des dispersions de vitesse de groupe

Nous avons calculé les profils temporels des impulsions pompe et Stokes, en effectuant la transformée de Fourier des profils spectraux complexes reconstitués avec cette procédure, pour les valeurs de $k_0''_{pompe}$ et $k_0''_{Stokes}$ données dans le Tableau 3-1 :

Impulsion	Dispersion k_0'' (fs/cm ⁻¹)	Dispersion k_0'' (fs ²)
Pompe	2.15	72000
Stokes	0.67	22500

Tableau 3-1. Valeurs de dispersion de vitesse de groupe k_0'' calculées pour nos impulsions pompe et Stokes.

Comme sur les Figure 3-19 (a) et Figure 3-19 (b), nous avons comparé sur les Figure 3-21 (a) et Figure 3-21 (b), les « nouveaux » profils temporels, avec les impulsions gaussiennes extraites des mesures faites à l'autocorrélateur.

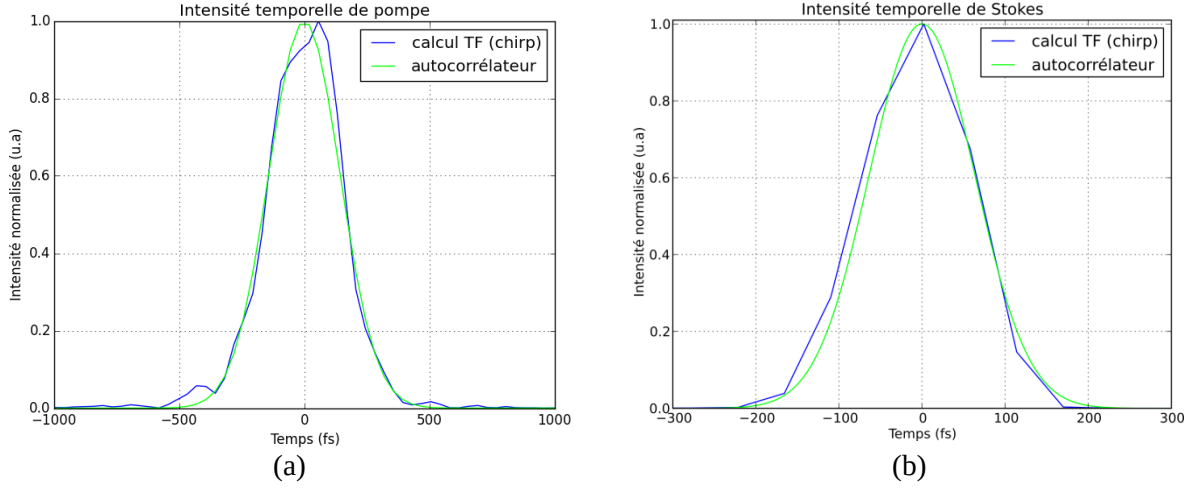


Figure 3-21. Comparaison pour chaque impulsion (a) pompe et (b) Stokes de leurs intensités temporelles à l'autocorrélateur avec celles obtenues par transformée de Fourier de leurs spectres complexes illustrés respectivement sur les Figure 3-20 (a) et Figure 3-20 (b).

Les allures et largeurs des impulsions temporelles calculées avec ces valeurs de dispersion concordent avec celles mesurées à l'autocorrélateur, ce qui valide la fidélité de la description du profil de phase spectral à partir du seul terme quadratique (à savoir une dispersion de retard de groupe, ou plus communément, un *chirp* en anglais).

2.2.2.3. Rôle de la dispersion sur l'évolution temporelle du profil d'excitation

Outre la représentation sous forme d'amplitude et de phase de la Figure 3-20, il est possible de représenter les impulsions pompe et Stokes, en temps et en fréquence, à l'aide de la distribution de Wigner-Ville [13], en fonction de $A_{impulsion}(\omega)$, où $A_{impulsion}(\omega)$ correspond à :

$$E_{impulsion}(\omega) = A_{impulsion}(\omega) * e^{\frac{ik''_{0 impulsion}}{2} \omega^2} \quad (40)$$

Nous représentons les impulsions en temps et en fréquence à l'aide de la distribution autocentrée en temps et en fréquence, $W_{impulsion}(t, \omega)$ [13] :

$$\begin{aligned} W_{impulsion}(t, \omega) &= \int A_{impulsion}^* \left(\omega - \frac{\omega'}{2} \right) A_{impulsion} \left(\omega + \frac{\omega'}{2} \right) \exp(-i\omega t) \frac{d\omega'}{2\pi} \\ &= \int A_{impulsion}^* \left(t - \frac{t'}{2} \right) A_{impulsion} \left(t + \frac{t'}{2} \right) \exp(i\omega t) dt' \end{aligned} \quad (41)$$

Lorsque l'impulsion présente un terme de phase quadratique, l'étalement des fréquences suit une pente sur la représentation de cette distribution. Nous présentons sur les Figure 3-22 (a) et Figure

3-22 (b), les distributions de Wigner-Ville $W_{pompe}(t, \omega)$ et $W_{Stokes}(t, \omega)$ relatives respectivement aux impulsions pompe et Stokes, en considérant des profils d'amplitudes gaussiens et les valeurs de $k''_{0\text{ pompe}}$ et $k''_{0\text{ Stokes}}$ du Tableau 3-1 insérés dans l'équation (39).

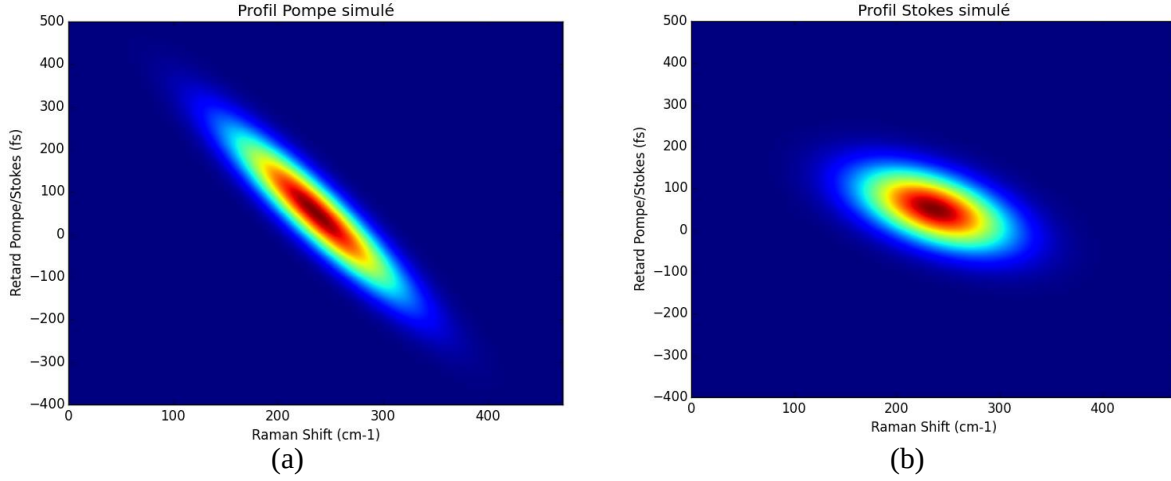


Figure 3-22. Représentation des distributions spectro-temporelles de Wigner-Ville des impulsions (a) pompe et (b) Stokes.

Nous observons sur les Figure 3-22 (a) et Figure 3-22 (b) deux signaux simulés en formes d'ellipses inclinées, analogues au signal expérimental de la Figure 3-18. En effet, les profils fréquentiels de pompe et Stokes se translatent en fréquence, linéairement avec τ_p . Nous remarquons de plus que l'ellipse la plus inclinée est celle correspondant à l'impulsion de pompe sur la Figure 3-22 (a), car la dispersion de vitesse de groupe est la plus importante.

Par ailleurs, nous avons vérifié que les distributions marginales en temps et en fréquence pour les impulsions pompe et Stokes des Figure 3-22 (a) et Figure 3-22 (b) redonnent bien :

- les profils temporels d'intensité des Figure 3-21 (a) et Figure 3-21 (b) ;
- des profils spectraux d'intensité gaussiens large de 126 cm^{-1} et 114 cm^{-1} (FWHM).

L'intérêt de ces distributions de Wigner-Ville est de permettre de simuler facilement l'excitation pompe/Stokes en temps et en fréquence. En effet, d'après l'équation (23), cette excitation correspond au produit temporel des impulsions pompe et Stokes. En balayant le retard τ_p de la pompe par rapport au Stokes, nous considérons que l'impulsion de pompe se superpose temporellement à l'impulsion Stokes.

Le spectrogramme obtenu en concaténant l'ensemble des profils spectraux d'excitation pompe/Stokes en fonction du retard pompe/Stokes τ_p est le résultat de la convolution bi-dimensionnelle des distributions pompe $W_{pompe}(-\tau_p, \omega)$ et Stokes $W_{Stokes}(\tau_p, \omega)$ [13].

$$\begin{aligned} S_{excitation}(\tau_p, \omega) &= \left| \int A_{Stokes}^*(t) A_{pompe}(t - \tau_p) \exp(i\omega t') dt' \right|^2 \\ &= W_{pompe}(-\tau_p, \omega) \otimes W_{Stokes}(\tau_p, \omega) \end{aligned} \quad (42)$$

La Figure 3-23 (a) illustre deux cas de figure d'interaction pompe/Stokes en temps et en fréquence, en l'absence (Figure 3-23 (a)) et en présence (Figure 3-23 (b)) de dispersion sur l'impulsion pompe. Nous observons que la convolution en deux dimensions des distributions pompe et Stokes donnent un spectrogramme prenant la forme d'une ellipse :

- d'azimut nul en l'absence de dispersion de retard de groupe pour les impulsions pompe et Stokes. Cette simulation est représentée sur la Figure 3-23 (c).
- d'azimut non-nul en présence de dispersion de retard de groupe du Tableau 3-1 pour les impulsions pompe et Stokes. Cette simulation est représentée sur la Figure 3-23 (d).

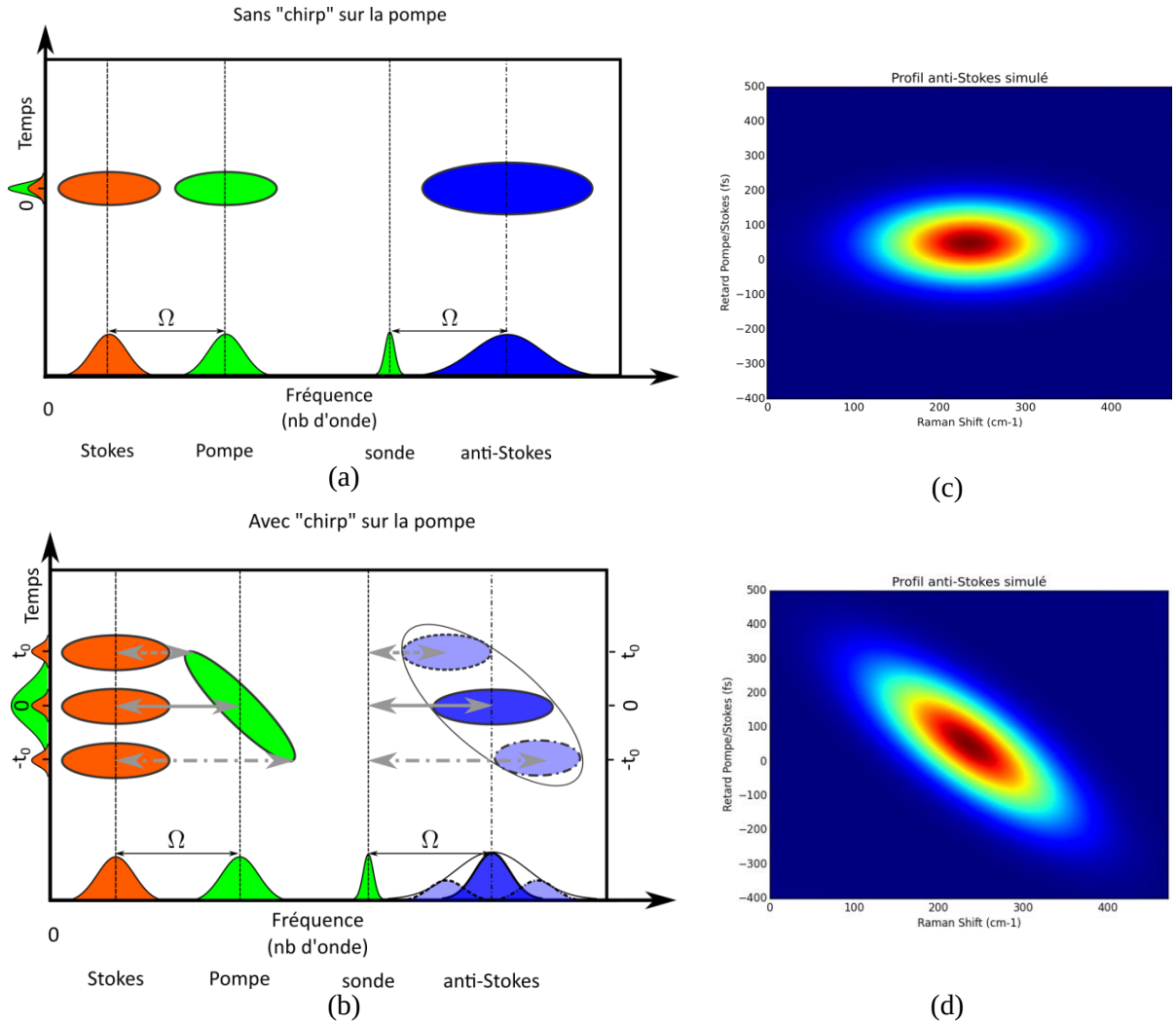


Figure 3-23. Illustrations de l'obtention de spectrogrammes de réponse DRASC non-résonante en régime fs/ps (a) sans, et (b) avec dispersion de vitesse de groupe (chirp) sur l'impulsion de pompe ; accompagnées des réponses DRASC ainsi calculées (c) en l'absence, et (d) en présence de chirp sur les impulsions pompe et Stokes – convolution 2D des Figure 3-22 (a) et Figure 3-22(b) -.

Nous avons comparé les deux spectrogrammes expérimentaux (Figure 3-18) et calculé (Figure 3-23 (c)). Nous obtenons la même orientation de l'ellipse à 1° près. Nous avons donc validé, a posteriori et à partir du signal DRASC dans l'argon, nos estimations de dispersion de vitesse de groupe des impulsions pompe et Stokes.

Pour conclure cette étude, nous comparons sur la Figure 3-24, les profils calculés pour $\tau_P = 0\text{ fs}$ avec dispersion (bleu), et sans dispersion (rouge), au profil d'excitation expérimental (vert).

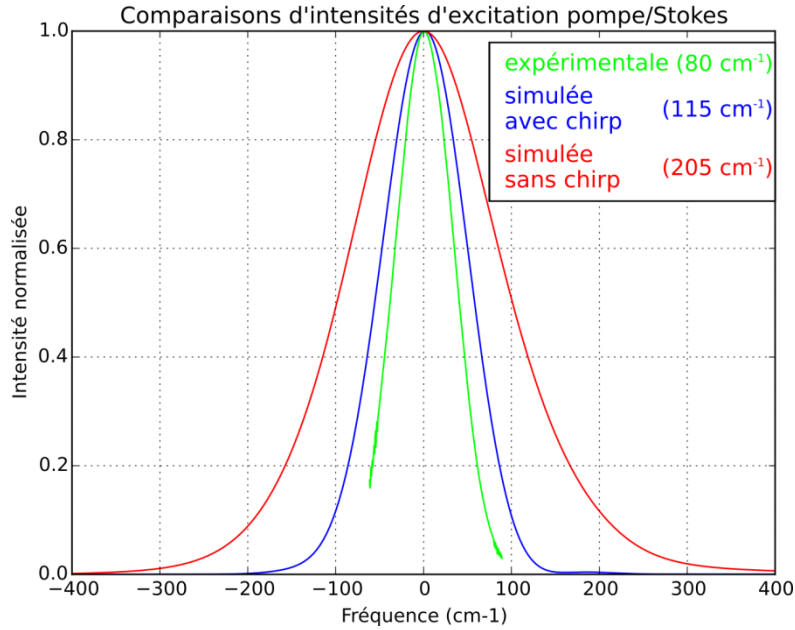


Figure 3-24. Profils d'excitation pompe/Stokes expérimental (vert) et calculé par convolution des amplitudes réelles pompe et Stokes (bleu).

Nous observons que la dispersion des retards de groupe accumulés sur les impulsions pompe et Stokes conduisent effectivement à un amincissement du profil d'excitation pompe/Stokes : il passe de 205 cm⁻¹, à 115 cm⁻¹ pour le calcul avec les retards de groupe du Tableau 3-1, ce qui est proche de la valeur de 80 cm⁻¹ mesurée expérimentalement.

Pour conclure, notons que les valeurs de dispersion évaluées à partir des mesures spectrales et d'autocorrélation des impulsions pompe et Stokes permettent de décrire avec une assez bonne précision la distribution d'excitation des cohérences du milieu, qui est le paramètre qui nous intéresse dans le cadre de la simulation fidèle des spectres DRASC. Par ailleurs, la présence de dispersion de vitesse de groupe a été notamment observée sur l'impulsion de pompe. Elle est responsable de la réduction de la plage spectrale excitée.

Pour élargir le profil d'excitation pompe/Stokes, des techniques de compensation de dispersion pourraient être employées. Une largeur spectrale voisine de 200 cm⁻¹ pourrait ainsi être obtenue, cela permettrait d'exciter avec une amplitude comparable les raies des trois premières bandes de vibration du spectre DRASC de N₂. Ceci permettrait d'améliorer la précision de mesure, car un plus grand nombre de composantes spectrales seraient comparées (2000 K – 3000 K), ce qui donnerait un meilleur rapport signal à bruit d'une part, et d'autre part une plus faible sensibilité aux désalignements optiques, dont les conséquences sur le profil d'excitation ont été détaillées dans le chapitre 2.

Par ailleurs, notons que ce diagnostic sera à refaire dans le cadre d'applications en chambre de combustion. Les impulsions traversant d'épais hublots, la dispersion sera plus importante, et donc une largeur spectrale du profil d'excitation pompe/Stokes plus faible. La compensation de ces effets de dispersion pourrait néanmoins permettre d'augmenter la bande spectrale d'excitation de la branche Q de N₂ en tir unique, afin d'obtenir une meilleure précision de mesure.

2.3. Profil de sonde picoseconde pour la lecture des cohérences

Après avoir caractérisé nos impulsions excitatrices femtosecondes pompe et Stokes, ainsi que leur effet sur l'interaction avec le milieu ; nous allons à présent caractériser notre impulsion sonde picoseconde, ainsi que la criticité de ce paramètre pour la simulation.

Afin de la caractériser temporellement, nous utilisons le signal d'excitation acquis dans l'argon avec un retard de sonde τ_S . En effet, dans ce cas, l'amplitude d'excitation $A_{excitation\ argon}(\omega, \tau_S)$ s'écrit à partir des équations (28) et (31) :

$$A_{excitation\ argon}(\omega, \tau_S) = \chi_{NR} * H(\omega) * e^{i\omega\tau_S} \quad (43)$$

Le signal acquis dans l'argon (NR) s'écrit alors :

$$I_{argon}(\omega, \tau_S) \propto |H(\omega)|^2 * |e^{i\omega\tau_S} \otimes A_{sonde}(\omega)|^2 \quad (44)$$

La transformée de Fourier inverse $I_{argon}(t, \tau_S)$ du signal $I_{argon}(\omega, \tau_S)$ s'écrit :

$$I_{argon}(t, \tau_S) \propto |A_{sonde}(t - \tau_S) \otimes [A_{Stokes}^*(t) * A_{pompe}(t)]|^2 \quad (45)$$

Or les durées des impulsions pompe et Stokes sont 100 fois inférieures à celle de l'impulsion de sonde. Cela permet de simplifier l'équation (45) en :

$$I_{argon}(\tau_S) \propto |A_{sonde}(-\tau_S)|^2 \quad (46)$$

Nous avons expérimentalement pu acquérir ces signaux dans l'argon en balayant différents retards pompe/sonde τ_S , en décalant temporellement l'impulsion de sonde par rapport aux impulsions excitatrices. Le schéma de ce processus a déjà été présenté sur la Figure 3-6. C'est ainsi que nous avons acquis le profil de sonde temporel de la Figure 3-25 (a). Nous avons ensuite calculé la transformée de Fourier de ce signal (après zero-padding), dont nous représentons l'intensité sur la Figure 3-25 (b) (bleu). Elle est comparée au spectre acquis expérimentalement (vert).

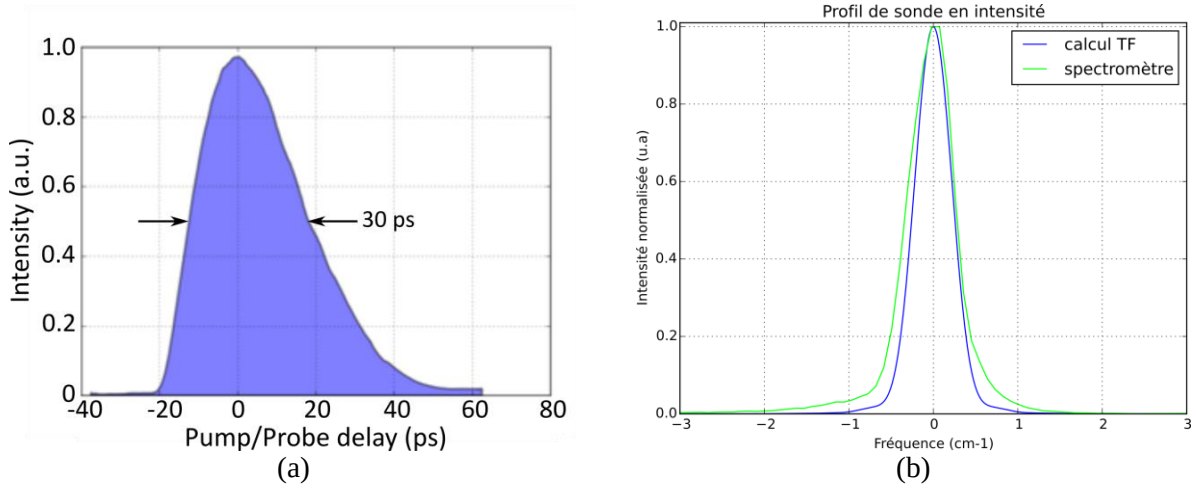


Figure 3-25. Profil de sonde expérimental (a) temporel ; (b) fréquentiel - obtenu par transformée de Fourier (bleu), obtenu sur un spectromètre dont la dispersion est de $0.1 \text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$ à 515 nm (vert).

Nous remarquons sur la Figure 3-25 (a) que la largeur à mi-hauteur de la sonde est de 30 ps, ce qui valide l'hypothèse d'une sonde picoseconde de largeur temporelle longue par rapport aux impulsions excitatrices femtosecondes. La forme de l'intensité calculée est similaire à celle acquise au spectromètre, cette dernière étant légèrement plus large, à cause de la fonction d'appareil du système de détection {spectromètre ; caméra CCD}, qui rajoute une contribution d'élargissement au signal réel.

Enfin, le champ électrique $A_{\text{sonde}}(\omega)$ peut être obtenu en prenant la racine carrée du profil $I_{\text{sonde}}(\omega)$ représenté sur la Figure 3-25 (a). En prenant sa transformée de Fourier, on peut avoir accès à l'amplitude et à la phase spectrale de l'impulsion complexe $A_{\text{sonde}}(\omega)$, déjà introduit sur la Figure 3-18 (b) du chapitre 2. Ce profil, d'amplitude complexe, est intégré à l'algorithme de simulation, afin de simuler le plus précisément possible le signal DRASC, comme nous le montrerons dans le chapitre 4.

En conclusion, nous avons explicité les facteurs $|H(\omega)|^2$ et $A_{\text{sonde}}(\omega)$ de la Figure 3-14. Il reste à présent à expliciter la dépendance vis-à-vis des collisions moléculaires des positions, largeurs et amplitudes des composantes spectrales de $\chi^{(3)}(\omega)$ suivant l'algorithme de simulation proposé (cf Figure 3-15).

3. Simulation des collisions entre molécules

Nous avons montré dans la section 1.1.1 que la susceptibilité résonante $\chi_R^{(3)}(\omega)$ se représente comme un spectre de raies avec une position $\omega_{\alpha\beta}$, une largeur collisionnelle $\gamma_{\alpha\beta}$, et une amplitude $A_{\alpha\beta}$. La largeur collisionnelle $\gamma_{\alpha\beta}$ est proportionnelle à la densité moléculaire, elle correspond à l'élargissement collisionnel des raies. L'augmentation de la densité provoque une augmentation du nombre de collisions moléculaires, et de leur efficacité par les transferts énergétiques induits, qui donne finalement l'élargissement. Plus précisément, ce sont les collisions inélastiques qui redistribuent la population sur les niveaux ro-vibrationnels de la molécule [14]. Pour une densité moléculaire suffisamment élevée, les collisions inélastiques provoquent un élargissement collisionnel si important que les raies voisines se chevauchent et coalescent [15]. Cette coalescence des raies voisines se traduit par des phénomènes d'interférences très fortes: c'est le phénomène dit de rétrécissement collisionnel [14] [15], qui agit sur l'ensemble du profil spectral de $\chi_R^{(3)}(\omega)$.

Les éléments de théorie de cinétique des gaz sont rappelés, afin de déterminer le temps moyen entre deux collisions de molécules de N_2 . Suivant les résultats obtenus avec cette approche simple, on prend en compte ces collisions moléculaires dans notre régime hybride fs/ps à partir du temps moyen entre deux collisions, afin d'établir une classification de l'influence de ces collisions moléculaires selon le régime d'interaction DRASC.

3.1. Temps moyen entre deux collisions

À partir de l'approche classique utilisée en théorie cinétique des gaz, nous avons calculé la durée caractéristique entre deux collisions. Cette approche nous permet d'estimer les ordres de grandeurs des différents temps caractéristiques. Le temps moyen entre deux collisions $\Delta\tau$ s'exprime en fonction du libre parcours moyen l et de la vitesse moléculaire v : $\Delta\tau = \frac{l}{v}$.

$$\Delta\tau = \frac{l}{v} \quad (47)$$

Le libre parcours moyen l entre deux collisions se calcule en modèle de collisions dures à partir du nombre $\tilde{n}$ de molécules par unité de volume, et de la section efficace σ :

$$l = \frac{1}{\tilde{n}\sigma} \quad (48)$$

Ainsi, le calcul du temps $\Delta\tau$ entre deux collisions consiste donc à calculer pour N_2 :

- la section efficace de collision σ ,
- le nombre de molécules par unité de volume $\tilde{n}$.

Nous calculons cette section efficace de collision σ dans le cadre du modèle de sphères dures. Dans ce cadre, chaque molécule de N_2 est assimilée à une sphère dont le diamètre d correspond à la longueur de la liaison covalente $N \equiv N$. Lors de la collision entre deux sphères (molécules de N_2), la section efficace de collision σ s'écrit :

$$\sigma = \pi d^2 \quad (49)$$

Dans la loi des gaz parfaits et la théorie cinétique des gaz, la constante de Boltzmann k_B relie la pression P , la température T , et $\tilde{n}$ par :

$$P = \tilde{n} k_B T \quad (50)$$

On exprime le nombre de molécules par unité de volume $\tilde{n}$ en fonction de la température T et de la pression P :

$$\tilde{n} = \frac{P}{k_B T} \quad (51)$$

On décrit l'augmentation de la densité $\tilde{n}$ comme une augmentation de la pression P à température T constante. D'après les équations (48), (49) et (51), le libre parcours moyen s'exprime par :

$$l = \frac{k_B T}{P \sigma} = \frac{k_B T}{P \pi d^2} \quad (52)$$

En injectant l'équation (52) dans (47), nous obtenons la durée entre deux collisions $\Delta\tau$:

$$\Delta\tau = \frac{k_B T}{v P \pi d^2} \quad (53)$$

Le Tableau 3-2 donne le temps moyen entre deux collisions de N_2 à l'équilibre thermodynamique à 300 K et 2000 K, pour un diamètre moléculaire $d = 0,315 \text{ nm}$, et une vitesse moyenne des molécules $v = 450 \text{ m.s}^{-1}$ à 300 K, et $v = 1160 \text{ m.s}^{-1}$ à 2000 K :

Temps entre 2 collisions	P = 1 bar	P = 10 bar	P = 70 bar
T = 300 K	300 ps	30 ps	5 ps
T = 2000 K	770 ps	77 ps	11 ps

Tableau 3-2. Ordre de grandeur des durées entre deux collisions de molécules de N_2 à 300 K et 2000 K, aux pressions de 1 bar, 10 bar et 70 bar.

Nous observons que le temps caractéristique entre deux collisions à température ambiante (300 K), et à « chaud » (2000 K) est de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes à 10 bar, et d'une dizaine de picoseconde à 70 bar. Ces durées sont très supérieures à celle d'une collision (100 fs) : cela permet de se placer dans le cadre de l'approximation d'impact, et de considérer un régime de collisions binaires, où les collisions s'effectuent successivement entre deux partenaires de collision. De plus, il est très important de noter que ces durées sont du même ordre de grandeur que notre largeur de sonde (30 ps). Nous sommes donc dans un régime d'influence des collisions moléculaires intermédiaire entre les régimes nanoseconde et femtoseconde. Le résultat implique que les collisions moléculaires pourront avoir une influence notable sur le signal DRASC.

3.2. Influence des collisions sur le signal

Nous traitons dans cette sous-section de l'influence des collisions moléculaires sur le signal DRASC répertoriées dans la littérature, pour des impulsions :

- pompe, Stokes, et sonde nanosecondes ;
- pompe, Stokes, et sonde femtosecondes ;
- pompe et Stokes femtosecondes, et sonde picoseconde.

3.2.1. Cas du régime nanoseconde

C'est en régime nanoseconde que le nombre de collisions à considérer est le plus important, et c'est dans le cadre de ce régime qu'ont été menées les premières études relatives au rétrécissement collisionnel. Cet effet de rétrécissement collisionnel a été à l'origine découvert à la fin des années

1940 par Bloembergen [16], initialement pour la spectroscopie RMN. Ce sont Alekseyev et Sobelman qui ont mis en évidence les transferts d'énergie RET (Rotational Energy Transfer) lors de la coalescence des raies rotationnelles [15]. La dépendance en pression de cet effet sur le spectre Raman (spontané) a été relatée pour la première fois par Mikhailov [14]. Ce rétrécissement collisionnel a été observé expérimentalement sur des spectres DRASC en régime nanoseconde à 100 bar [14] puis à 2500 bar dans le début des années 1990 [17].

Afin d'illustrer l'influence du rétrécissement collisionnel en régime nanoseconde, nous avons calculé avec le code « historique » FORTRAN nanoseconde de l'ONERA, les susceptibilités DRASC sur la Figure 3-26 sans fond non-résonant, à 300 K, et à 1 bar (bleu), 5 bar (vert), et 20 bar (rouge) :

- en ne prenant en compte que l'élargissement collisionnel sur la Figure 3-26 (a) ;
- en prenant en compte à la fois l'élargissement collisionnel et le rétrécissement collisionnel sur la Figure 3-26 (b).

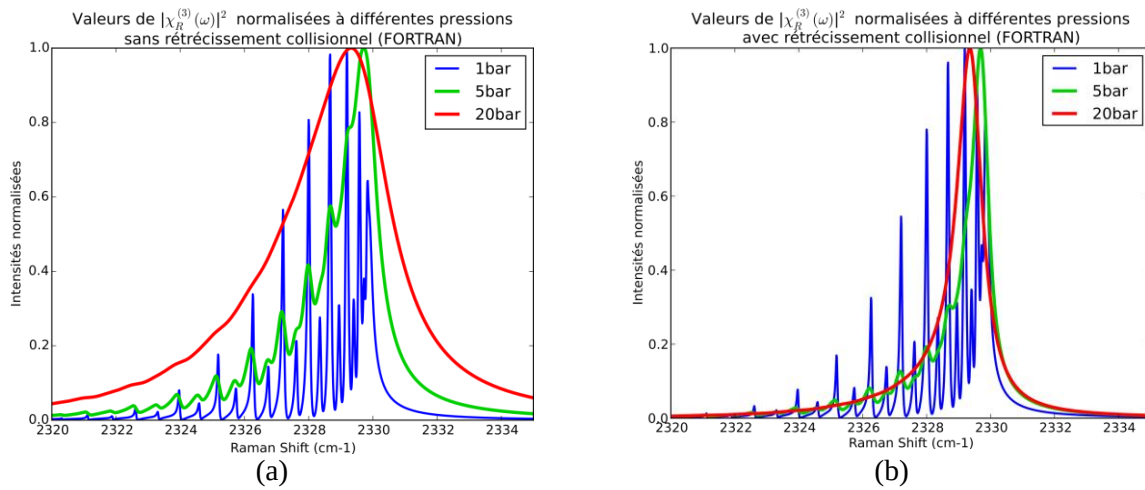


Figure 3-26. Spectres DRASC de N₂ calculés avec le code nanoseconde FORTRAN historique de l'ONERA, à 300 K et 1 bar (bleu), 5 bar (vert) et 20 bar (rouge), (a) sans, et (b) avec prise en compte du rétrécissement collisionnel.

Dans le cadre de l'hypothèse d'impact, l'élargissement des raies varie linéairement avec la pression, c'est pourquoi on peut observer sur la Figure 3-26 (a) une vingtaine de raies à 1 bar, une douzaine à 5 bar, et enfin une seule à 20 bar. De fait, les largeurs de raies étant très grandes, les raies se superposent les unes aux autres. Elles se recouvrent de façons non-additives du fait de transferts d'intensité entre raies qui sont à l'origine du phénomène de rétrécissement dynamique induisant une coalescence du spectre. Les spectres de la Figure 3-26 (a) ne prennent pas en compte cette coalescence, contrairement à ceux de la Figure 3-26 (b), où la largeur totale du spectre de la branche Q diminue à mesure que la pression augmente. Par ailleurs, nous observons que la coalescence de l'ensemble des raies Raman est centrée sur 2329 cm⁻¹. Théoriquement, la raie la plus proche de cette valeur est celle correspondant au nombre quantique $J = 7$, or cette valeur correspond au niveau le plus peuplé à 300 K selon la distribution de Boltzmann.

3.2.2. Cas du régime femtoseconde

En régime femtoseconde, les durées des impulsions sont de l'ordre de la centaine de femtosecondes, bien inférieures au temps moyen entre deux collisions. Paul Wrzesinski notamment a montré que pour un retard de sonde τ_s compris entre 1 et 3 ps, le signal DRASC de la branche Q de N_2 à 300 K est insensible aux collisions moléculaires pour des pressions allant jusqu'à 50 bar [18]. En revanche, cette influence se manifeste pour des retards pompe/sonde τ_s supérieurs. En conclusion, en régime femtoseconde, une utilisation judicieuse du retard pompe/sonde τ_s permet de négliger toute influence des collisions moléculaires lors du diagnostic en combustion.

3.2.3. Cas du régime femto/picoseconde

La question de l'influence des collisions sur mesure de température en régime hybride fs/ps a déjà été évoquée par Joseph Miller pour des spectroscopies rotationnelles de branche S de N_2 et de O_2 [19]. Pour une sonde de largeur à mi-hauteur de 4 ps et à un retard $\tau_s = 6$ ps, il observe, à température du milieu constante et à mesure que la pression augmente, que son algorithme de thermométrie converge vers des valeurs de températures croissantes. Il en déduit une loi empirique de prise en compte des collisions moléculaires, étalonnée sur ses expériences DRASC. Toutefois, cette approche n'est pas transposable dans notre cas pour plusieurs raisons :

- cette loi empirique est obtenue pour des raies de branche S toutes isolées, or nous réalisons la spectroscopie de la branche Q de N_2 , où les raies de la tête de bande sont bien plus rapprochées, donc plus couplées ;
- notre impulsion de sonde a une durée 7 et 8 fois supérieure à celle utilisée par Joseph Miller (30 ps contre 4 ps).

Il semble donc nécessaire d'étudier plus précisément comment prendre en compte les collisions moléculaires avec notre durée d'impulsion de sonde. Le choix adopté porte sur une description matricielle des collisions moléculaires.

3.3. Modélisation matricielle des collisions moléculaires

Dans le cadre de l'approximation des collisions binaires (domaine de densité « modéré »), il est possible de définir la probabilité de transfert énergétique RET depuis un état rotationnel initial vers un niveau rotationnel final, sous la forme d'une matrice de relaxation permettant de prendre en compte l'influence sur la réponse spectrale du rétrécissement collisionnel observé à haute pression.

3.3.1. Matrice de relaxation

La matrice de relaxation est décrite à partir du formalisme de l'opérateur de couplage matière-rayonnement, et des éléments de matrice de diffusion calculés dans les états couplés par la transition spectroscopique. Pour une molécule linéaire comme N_2 , l'opérateur décrivant le spectre se note $\tilde{\Phi}^K(\omega)$ [20], et est directement relié à la susceptibilité $\chi(\omega)$. Le profil spectral s'écrit à partir de la transformée de Fourier-Laplace de la fonction d'autocorrélation de l'opérateur caractérisant le couplage matière-rayonnement. Pour une molécule linéaire, on obtient :

$$\tilde{\phi}^K(\omega) = \frac{n_A}{\pi} \text{Re} \left(\sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} \rho_\alpha \theta_{\alpha\beta}^K [i(\omega I - L_S) + n_B W^K(T)]_{\alpha\beta\alpha'\beta'}^{-1} \theta_{\alpha'\beta'}^K \right) \quad (54)$$

où :

- n_A , la densité de molécules excitées ;
- n_B , la densité de molécules perturbatrices ;
- K , l'ordre du tenseur d'interaction matière-rayonnement ($K = 0$ en diffusion Raman isotrope, $K = 2$ en diffusion Raman anisotrope) ;
- $|\alpha\rangle$ et $|\alpha'\rangle$, deux états de la bande ν ;
- $|\beta\rangle$ et $|\beta'\rangle$, deux états de la bande $\nu' \neq \nu$;
- ρ_α la population de l'état $|\alpha\rangle$;
- L_S , l'opérateur de Liouville, dont les valeurs propres sont les décalages Raman non perturbés par les collisions ;
- $\theta_{\alpha\beta}^K$, les composantes du tenseur de couplage pour la transition $\alpha \rightarrow \beta$;
- $W^K(T)$, la supermatrice de relaxation à 4 indices $(\alpha, \alpha', \beta, \beta')$:

Le profil $\tilde{\phi}^0(\omega)$ pour $K = 0$ correspond à la diffusion Raman isotrope s'écrit donc :

$$\tilde{\phi}^0(\omega) = \frac{n_A}{\pi} \text{Re} \left(\sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} \frac{\rho_\alpha \theta_{\alpha\beta}^0 \theta_{\alpha'\beta'}^0}{[i(\omega I - L_S) + n_B W^0(T)]_{\alpha\beta\alpha'\beta'}} \right) \quad (55)$$

Il a en effet été observé que les contributions des raies Raman anisotropes ($K = 2$) ont peu d'influence sur les largeurs de raie de la branche Q de N_2 [20]. En négligeant les collisions inélastiques vibrationnelles et ro-vibrationnelles pour la spectroscopie Raman de branche Q de N_2 [14], la supermatrice de relaxation $W^0(T)$ à 4 indices se réduit à la matrice de relaxation entre états de même bande de vibration $|\alpha\rangle$ et $|\alpha'\rangle$ [20]. Cette matrice, à coefficients complexes, décrit les transferts d'énergie collisionnels (partie réelle), et les perturbations sur les décalages Raman par les collisions moléculaires (partie imaginaire). Nous supposons par la suite que les perturbations des décalages Raman sont négligeables pour la spectroscopie de la branche Q de N_2 , car les déphasages vibrationnels sont faibles. Nous notons la probabilité de transition par unité de temps et de pression d'un état $|\alpha\rangle$ vers un autre état $|\alpha'\rangle$ $\gamma_{\alpha\alpha'}$. L'ensemble de ces transitions doit respecter la règle de somme [21]:

$$\sum_{\alpha'} \gamma_{\alpha\alpha'} = 0 \quad (56)$$

Le coefficient diagonal de cette matrice, noté $\gamma_{\alpha\alpha}$, est la demi-largeur à mi-hauteur collisionnelle de la raie (*Half Width Half Maximum*, HWHM). Par suite de l'équation (56), elle s'écrit :

$$\gamma_{\alpha\alpha} = - \sum_{\alpha \neq \alpha'} \gamma_{\alpha\alpha'} \quad (57)$$

Par ailleurs, il est important de noter qu'à l'équilibre thermodynamique, les raies sont soumises à la relation dite de balance détaillée [20], qui relie les probabilités de transfert entre les états $|\alpha\rangle$ et $|\alpha'\rangle$ avec leurs populations :

$$\rho_{\alpha}\gamma_{\alpha\alpha'} = \rho_{\alpha'}\gamma_{\alpha'\alpha} \quad (58)$$

L'élargissement collisionnel a donc une incidence sur les populations des états.

Lorsque cette matrice $W^0(T)$ est diagonale, $\tilde{\phi}^0(\omega)$ correspond à une somme sur l'ensemble des transitions Raman, modélisées par des profils lorentziens. Cette somme de lorentziennes isolées s'identifie avec la somme de profils de Voigt isolés dans l'expression la susceptibilité résonante $\chi_R^{(3)}(\omega)$, de l'équation (10), lorsque l'élargissement Doppler est négligeable. Nous choisissons de représenter ces positions et largeurs de ces lorentziennes isolées par le formalisme de la matrice de Gordon.

3.3.2. Matrice de Gordon

Le formalisme de la matrice de Gordon $G(\omega, T, P)$ décrit, à un facteur imaginaire pur i près, le dénominateur de $\tilde{\phi}^0(\omega)$. La matrice $G(\omega, T, P)$ est une matrice complexe comprenant:

- une partie réelle diagonale sur laquelle est énuméré l'ensemble des transitions Raman $\omega_{\alpha\beta}$ entre les niveaux $|\alpha = J, v\rangle$ et $|\beta = J, v'\rangle$, chacune étant indexée par son nombre quantique J . On nomme cette matrice extraite diagonale Ω (on rappelle que l'on a négligé les perturbations des décalages Raman dans ce terme) ;
- une partie imaginaire, égale au produit de la pression P avec la matrice de relaxation $W^0(T)$. Les largeurs collisionnelles sont donc contenues dans la partie imaginaire de la diagonale.

Cette matrice s'exprime selon l'équation suivante

$$G(\omega, T, P) = -\omega I + \Omega + iP * W^0(T) = -\omega I + K(T, P) \quad (59)$$

Où I est la matrice identité, et $K(T, P)$ désigne la matrice qui regroupe les seules dépendances en transitions Raman et les facteurs liés au transfert RET, décrits par la matrice de relaxation $W^0(T)$. Elle s'exprime comme :

$$K(T, P) = \Omega + iP * W^0(T) \quad (60)$$

Une illustration sur trois transitions Raman, des dépendances de $K(T, P)$ est donnée sur la Figure 3-27 (a). Une illustration du remplissage de la matrice $K(T, P)$ à partir de ces trois transitions est décrite sur la Figure 3-27 (b).

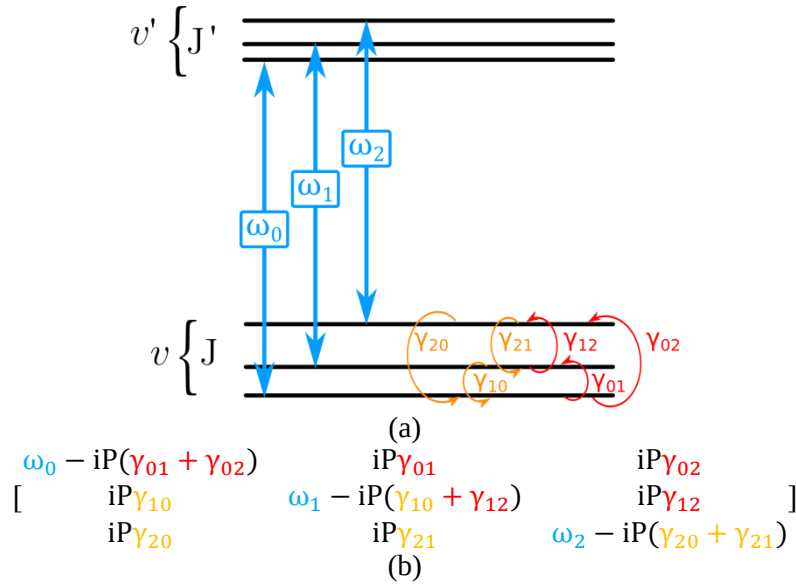


Figure 3-27 - (a) Schéma des décalages Raman et des transferts collisionnels au sein d'une branche Q ; et leur représentation matricielle en cm^{-1} (b) sous la forme d'une matrice de collision.

À basse densité moléculaire, nous vérifions que les coefficients non-diagonaux de la matrice de collision représentée sur la Figure 3-27 (b) sont négligeables. La matrice $K(T, P)$ étant alors diagonale, les parties réelles et imaginaires donnent immédiatement les positions et largeurs collisionnelles des raies non perturbées. En effet, les raies n'étant pas assez larges, elles ne coalescent pas, et n'interfèrent pas avec leurs plus proches voisines.

À haute densité en revanche, les raies s'élargissent du fait de l'élargissement collisionnel et coalescent : il y a des transferts d'énergie entre les niveaux rotationnels, impactant significativement les largeurs de raies. La matrice $K(T, P)$ n'étant plus diagonale, les niveaux sont couplés, il faut désormais calculer les nouvelles positions et amplitudes des raies Raman perturbées. Cette problématique fera l'objet de la section 3.5. Pour pouvoir estimer les éléments hors diagonaux de la matrice de relaxation, il faut connaître les éléments diagonaux qui peuvent être soit mesurés expérimentalement, soit calculés par différentes méthodes.

3.4. Calcul des coefficients de la matrice de relaxation

Cette section traite du calcul des coefficients $\gamma_{\alpha\alpha'}$ de la matrice de relaxation $W^0(T)$.

Ces coefficients peuvent se calculer *ab initio*, par calcul complet des taux de transitions. Cela requiert de connaître la surface de potentiel intermoléculaire [20], de sorte de pouvoir complètement résoudre l'équation de Liouville [1], [20]. Cette tâche est très « lourde », aussi bien en coût de mémoire que de calcul, ce qui disqualifie à nos yeux le calcul *ab initio* pour nos applications en thermométrie DRASC.

C'est pourquoi nous avons choisi de calculer ces coefficients à partir de lois empiriques, basées sur la physique des collisions moléculaires: les lois d'échelle. Ces dernières permettent d'approximer les coefficients de la matrice de relaxation à température et pression données, à partir d'une expression analytique simple. Cette expression est ajustée sur des acquisitions DRASC expérimentales témoins tests, pour modéliser l'évolution des transitions rotationnelles en fonction de la température et de la pression sur une gamme donnée.

3.4.1. Lois d'échelles

Au cours de cette sous-section, nous allons brièvement parcourir l'histoire des lois d'échelles, dans le but de mettre en valeur les concepts clés dans l'estimation précise des taux de transferts RET.

3.4.1.1. Loi IOS

Le principe même de déterminer les coefficients de la matrice de relaxation à l'aide d'une loi d'échelle remonte à 1977 avec l'article de Goldflam et al. [22] sur la loi IOS (Infinite Order Sudden). Les coefficients obtenus approximent la probabilité de transition d'un état $|\alpha\rangle$ vers un état $|\alpha'\rangle$ [20].

Cette loi IOS fait notamment intervenir le taux de transfert de base pour chaque état $|\alpha\rangle$, $Q_\alpha(T)$, peut être calculé à partir de la température T ; et des paramètres A , ζ , et n [23]:

$$Q_\alpha(T) = - \frac{A}{\alpha(\alpha + 1)^\zeta} * \left(\frac{295}{T}\right)^n \quad (61)$$

Cependant, cette loi suppose qu'au cours de la collision, la rotation de la molécule percutée est négligeable [20], ce qui est justifié pour des molécules lourdes, moins pour N_2 .

De plus, la relation de balance détaillée de l'équation (58) n'est plus vérifiée : les largeurs de raies pour les nombres quantiques élevés ont tendance à être surévalués. C'est pourquoi une approche complémentaire a été introduite, en prenant en compte cette relation de balance détaillée, ainsi que la prise en compte du temps de collision.

3.4.1.2. Loi ECS

Le modèle ECS (Energy Corrected Sudden) complète l'approche IOS en introduisant la dépendance à l'écart en fréquence $\omega_{\alpha\alpha'}$ et un facteur d'adiabaticité $\Omega_{\alpha\alpha'}$. Ce facteur d'adiabaticité, est détaillé notamment dans la thèse de Xavier Bruet [20] : Il relie l'écart en fréquence entre une raie et sa plus proche voisine (de même parité), avec la durée d'une collision.

$$\gamma_{\alpha\alpha'}^{ECS} = \gamma_{\alpha\alpha'}^{IOS} * e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha\alpha'}}{k_B T}} * \Omega_{\alpha\alpha'} \quad (62)$$

Parallèlement à la loi ECS et ses multiples variantes (ECS-P [24], ECS – EP [25]), le modèle MEG (pour Modified Exponential Gap) s'est développé, reprenant les principes de transferts de base, d'adiabaticité, et dépendance à l'écart en fréquence. Ce modèle, très simple à implémenter, donne des largeurs collisionnelles qui ont été validées par de nombreuses expériences, notamment à l'ONERA [21]. C'est à partir de ce modèle qu'a été établi le code de simulation FORTRAN utilisé pour les profils de raies des spectres calculés sur la Figure 3-26 (b). Nous avons décidé de remplir la matrice de relaxation à partir d'une loi MEG également : la simulation FORTRAN dont nous disposons permet de valider notre implémentation de la matrice de collision.

3.4.1.3. Loi MEG

Dans le cadre de la loi MEG, le taux de transfert d'un niveau l vers un niveau m avec $l > m$, $\gamma_{l>m}^{MEG}(T)$ s'écrit dans l'équation (63) comme le produit du facteur de transfert d'état, avec celui d'adiabaticité, et enfin avec celui de dépendance à l'écart en fréquence :

$$\gamma_{l>m}^{MEG}(T) = -A \left(\frac{295}{T} \right)^n * \left(\frac{1 + \frac{a}{b} \frac{\hbar \omega_l}{k_B T}}{1 + a \frac{\hbar \omega_l}{k_B T}} \right)^2 * e^{-\beta \frac{\hbar(\omega_l - \omega_m)}{k_B T}} \quad (63)$$

où A , n , a , b , β sont 5 paramètres ajustés sur l'expérience, ω_l et ω_m sont les fréquences associées aux niveaux l et m . Cette relation (63) permet de remplir la partie triangulaire inférieure de la matrice de relaxation, hors coefficients diagonaux. Le respect de la relation de la balance détaillée (58) détermine le remplissage des coefficients de la partie triangulaire supérieure $\gamma_{l<m}^{MEG}(T)$ à partir des coefficients $\gamma_{l>m}^{MEG}(T)$ [26], et ce selon la relation [27]-[28]-[29] :

$$\gamma_{l<m}^{MEG}(T) = \gamma_{l>m}^{MEG}(T) * \frac{2J_l + 1}{2J_m + 1} * e^{\frac{\hbar(\omega_m - \omega_l)}{k_B T}} \quad (64)$$

Les coefficients diagonaux $\gamma_{ll}^{MEG}(T)$ sont obtenus de la même manière que pour l'équation (57) par somme des coefficients non diagonaux.

3.4.2. Matrices de relaxation des espèces en présence

Les coefficients A , n , a , b , β permettent de modéliser sur une double gamme de température et de pression, les transferts RET entre niveaux rotationnels. Ces coefficients sont différents selon la nature de la collision moléculaire. Nous avons décidé de nous restreindre à la composition moléculaire d'un milieu gazeux après combustion stœchiométrique d'un hydrocarbure, à savoir un milieu comprenant des molécules :

- d'azote N_2 ;
- d'eau (H_2O) ;
- de dioxyde de carbone (CO_2).

C'est pourquoi nous présentons dans le Tableau 3-3 ci-dessous les coefficients de loi MEG retenus pour les collisions :

- entre molécules d'azote : les collisions N_2 - N_2 ;
- entre molécules d'azote et d'eau : les collisions N_2 - H_2O ;
- entre molécules d'azote et de dioxyde de carbone, les collisions N_2 - CO_2 .

Collisions\Coefficients	A	n	a	b	β
N_2-N_2	0.0264	1.365	1.5	1.17	1.89
N_2-H_2O	0.0412	1.42	1.5	0.78	1.9
N_2-CO_2	0.0363	1.36	1.5	1.47	1.75

Tableau 3-3. Valeurs des coefficients A , n , a , b , β de la loi MEG, pour des collisions N_2-N_2 ; N_2-H_2O ; N_2-CO_2 .

D'autres ensembles de paramètres existent dans la littérature. Notre choix s'est porté sur cet ensemble de paramètres d'optimisation parce qu'ils sont utilisés sur la simulation FORTRAN du rétrécissement collisionnel, préexistante à l'ONERA, qui a montré une bonne concordance avec l'expérience en régime ns.

Ces paramètres nous ont permis de calculer les matrices de relaxations pour les collisions N_2-N_2 , N_2-H_2O , N_2-CO_2 , à partir des équations (63), (64). Ces matrices sont représentées à 300 K respectivement sur les Figure 3-28 (a), (b) et (c) ; et à 2000 K respectivement sur les Figure 3-28 (d), (e) et (f).

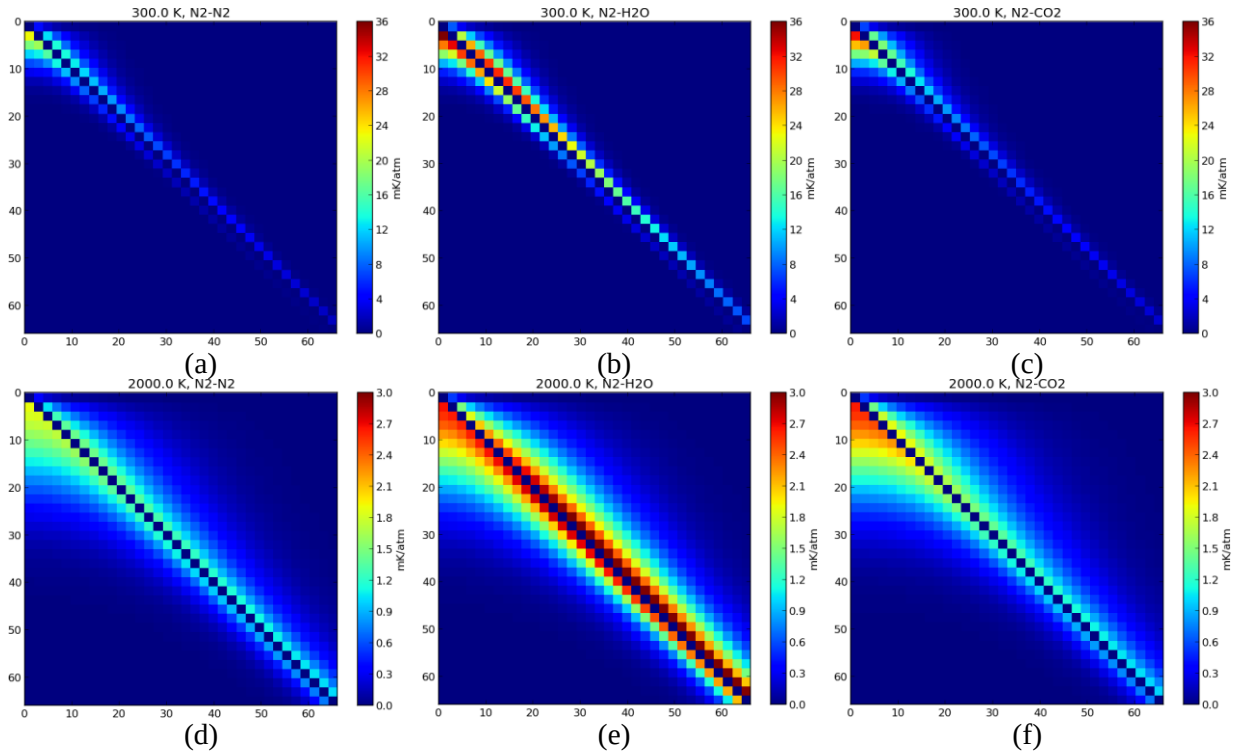


Figure 3-28 - Matrices de relaxation calculées avec la loi MEG pour les transitions Raman paires ($v=0 \rightarrow v=1$) de la branche Q de N_2 : à 300 K pour les collisions (a) N_2-N_2 , (b) N_2-H_2O , (c) N_2-CO_2 ; à 2000 K pour les collisions (d) N_2-N_2 , (e) N_2-H_2O , (f) N_2-CO_2 . Afin de discerner plus facilement les transferts RET, les coefficients diagonaux ont été tous mis à $0 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$. Nous précisons que $1 \text{ millikaiser (mK)} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

Nous observons sur l'ensemble de ces matrices :

- que les transferts RET les plus intenses s'effectuent d'un niveau vers ses plus proches voisins ;
- qu'à « chaud », les transferts rotationnels deviennent moins intenses qu'à température ambiante : $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ contre $36 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$, tout en impliquant davantage de niveaux rotationnels. Cet effet s'explique par la répartition de la population sur davantage de niveaux rotationnels à mesure que la température augmente (Boltzmann), et la diminution de la densité.

Par ailleurs, nous observons que la probabilité des transferts rotationnels par collision varie selon les partenaires de collision considérés. Parmi nos trois types de collisions, cette probabilité est supérieure lors de collisions N_2 - H_2O , que lors de collisions N_2 - CO_2 , et cette probabilité est la plus faible dans le cadre de collisions N_2 - N_2 . Ces différences se répercutent sur les largeurs collisionnelles selon la nature de la collision, calculées d'après l'équation (57). Nous avons représenté leurs valeurs à température ambiante sur la Figure 3-29 (a), et à « chaud » sur la Figure 3-29 (b).

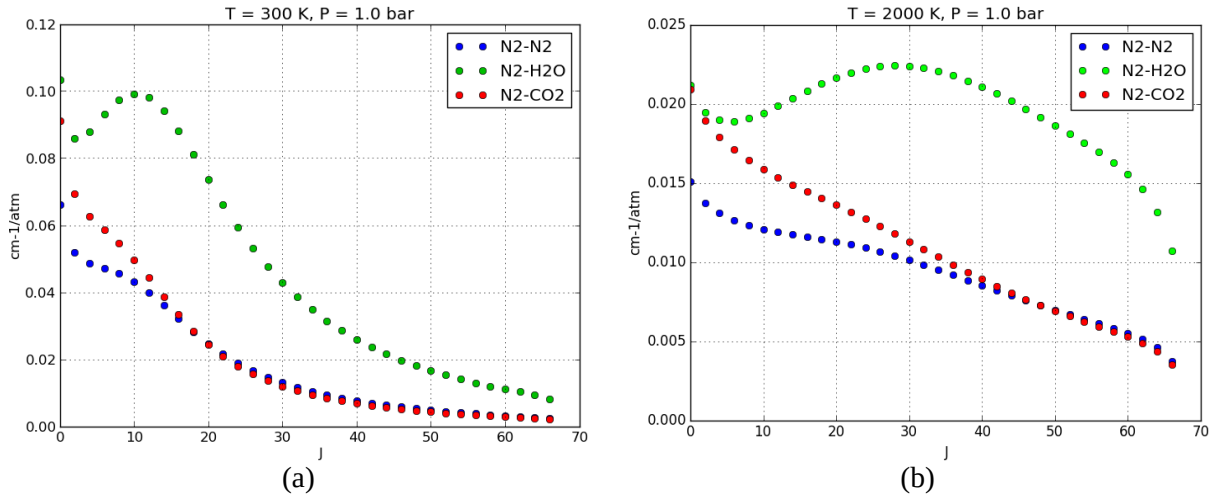


Figure 3-29. Largeurs collisionnelles en cm^{-1}/atm à (a) 300 K et (b) 2000 K, pour les transitions Raman paires ($v=0 \rightarrow v=1$) de la branche Q de N_2 en prenant en compte les collisions : N_2 - N_2 (bleu) ; N_2 - H_2O (vert) ; N_2 - CO_2 (rouge).

L'efficacité des transferts énergétiques est plus importante lorsque le partenaire de collision est H_2O .

3.4.3. Matrice du mélange moléculaire étudié

Par conséquent, la largeur collisionnelle peut varier du simple jusqu'au double selon la nature de la collision. Afin de prendre en compte les transferts RET dus à l'ensemble de ces molécules, la matrice de relaxation est calculée comme étant la somme des matrices de relaxation calculées pour les collisions N_2 -espèce ($W_{N_2-espèce}^0(T)$) suivantes : N_2 - N_2 ($W_{N_2-N_2}^0(T)$), N_2 - H_2O ($W_{N_2-H_2O}^0(T)$), N_2 - CO_2 ($W_{N_2-CO_2}^0(T)$), pondérée par leurs concentrations molaires $C_{espèce}$ [26] :

$$W^0(T) = \sum_{espèce} C_{espèce} * W_{espèce}^0(T) \quad (65)$$

Cette matrice de relaxation permet d'exprimer la largeur collisionnelle qui prend en compte la multiplicité des partenaires de collision existants au sein du volume de mesure. Nous comparons sur la Figure 3-30 les largeurs collisionnelles ainsi obtenues avec les largeurs collisionnelles N_2 - N_2 , calculées à (a) 300 K, et (b) 2000 K.

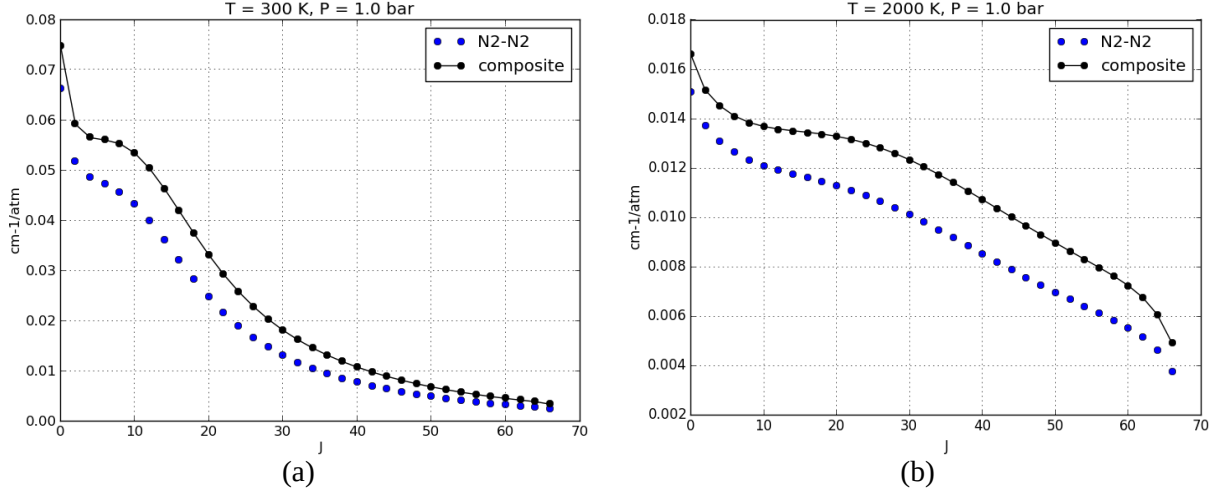


Figure 3-30. Largeurs collisionnelles en $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ pour les transitions Raman paires ($v=0 \rightarrow v=1$) de la branche Q de N_2 à (a) 300 K et (b) 2000 K, en prenant en compte les collisions : $\text{N}_2\text{-N}_2$ (bleu) ; du mélange ternaire à 74% de N_2 , 17 % de H_2O et 9% de CO_2 (noir, traits pleins).

La matrice de relaxation ainsi calculée constitue la partie imaginaire de notre matrice de collision $K(\omega)$, la partie réelle (diagonale) étant décrite par les décalages Raman. Les coefficients diagonaux de $K(\omega)$, contenant les positions et largeurs des raies, permettent de modéliser le dénominateur de la susceptibilité résonante d'ordre 3 selon l'équation (10). La prise en compte des coefficients non diagonaux de cette matrice permet de rendre compte du phénomène de rétrécissement collisionnel comme nous le décrivons dans la section suivante.

3.5. Modélisation du rétrécissement collisionnel

Cette dernière section consiste à utiliser la matrice de Gordon déterminée au fil des 4 sections précédentes, afin de simuler l'influence du rétrécissement collisionnel sur les positions, largeurs, et amplitudes des raies.

3.5.1. Prise en compte du rétrécissement collisionnel

Pour prendre en compte l'influence complète des collisions moléculaires il faut considérer les coefficients non diagonaux de la matrice de Gordon $G(\omega, T, P)$. Pour ce faire, nous suivons la méthode proposée pour la première fois en 1985 par Koszykowski [30], qui rend $G(\omega, T, P)$ diagonale, en diagonalisant uniquement la matrice $K(T, P)$. En effet, $G(\omega, T, P)$ s'obtenant par translation de $K(T, P)$ (équation (59)), ils partagent les mêmes vecteurs propres et les mêmes valeurs propres à ω près. Cela induit un changement de base pour cette matrice : nous passons de la base des états rotationnels, à une base d'états couplés. Il existe alors une matrice M de vecteurs propres permettant de passer de la matrice non diagonale $K(T, P)$ à la matrice diagonale $K_D(T, P)$:

$$K_D(T, P) = M(T, P) K(T, P) M^{-1}(T, P) \quad (66)$$

Les étapes de calcul des valeurs propres et vecteurs propres sont peu coûteuses en temps de calcul pour le calcul d'un spectre, puisqu'il suffit d'une seule diagonalisation pour l'ensemble des décalages Raman ω . Les coefficients diagonaux de $K_D(T, P)$ permettent alors de définir :

- les positions des raies couplées en partie réelle ;
- les largeurs des raies couplées en partie imaginaire.

Le vecteur $A_D(T, P)$, contenant les amplitudes des raies couplées s'obtient pour sa part à partir du vecteur amplitude $A(T)$ des raies non perturbées dans la base des J obtenues à partir de l'équation (16), et de la matrice de passage M depuis la base des J vers les états couplés selon l'équation :

$$A_D(T, P) = M(T, P) A(T) M^{-1}(T, P) \quad (67)$$

Nous présentons sur la Figure 3-31, les matrices de passage $M(T, P)$ de la base des états rotationnels vers les états couplés à $T = 300 \text{ K}$, aux pressions P de (a) 1 bar, (b) 10 bar.

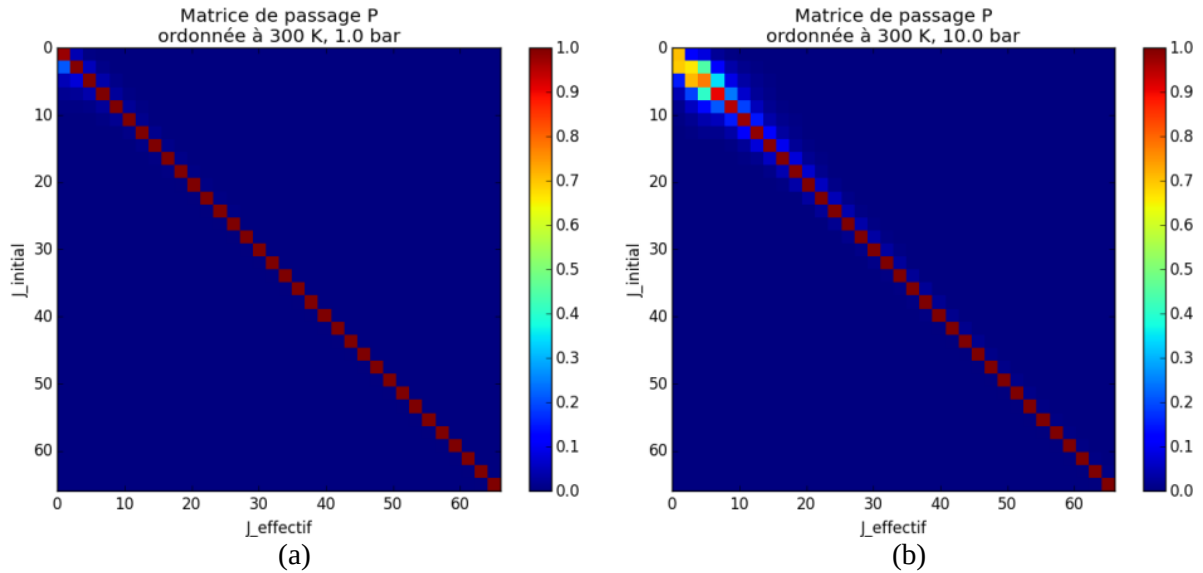


Figure 3-31 - Matrices de passage $M(T, P)$ issues des diagonalisations des matrices de collision $K(T, P)$, préalablement déterminées à partir de la loi MEG sur les transitions Raman paires ($v=0 \rightarrow v=1$) de la branche Q de N_2 , pour les collisions N_2-N_2 à 300 K (a) 1 bar et (b) 10 bar.

Nous observons que cette matrice est (quasiment) diagonale à 1 bar, et qu'elle est tridiagonale à 10 bar. Le troisième vecteur propre (troisième colonne) de $M_P(T = 300 \text{ K}, P = 10 \text{ bar})$ de la Figure 3-31 (b) est intéressant à analyser. Il comprend trois composantes principales, de même ordre de grandeur. Par conséquent, la raie qui sera calculée dans cette nouvelle base après diagonalisation ne correspondra non plus à la raie de nombre quantique $J = 6$; mais à une combinaison de raies, dont les contributions de chacune sont décrites par ce vecteur propre. Dans ce cas, la contribution majoritaire provient de la raie $J = 6$.

Nous avons donc calculé ces matrices $M(T, P)$ cette fois-ci à une température de flamme CH_4/air , $T = 2000 \text{ K}$, et aux pressions de 1 et 10 bar. Ces matrices sont représentées respectivement sur la Figure 3-32 (a), et sur la Figure 3-32 (b).

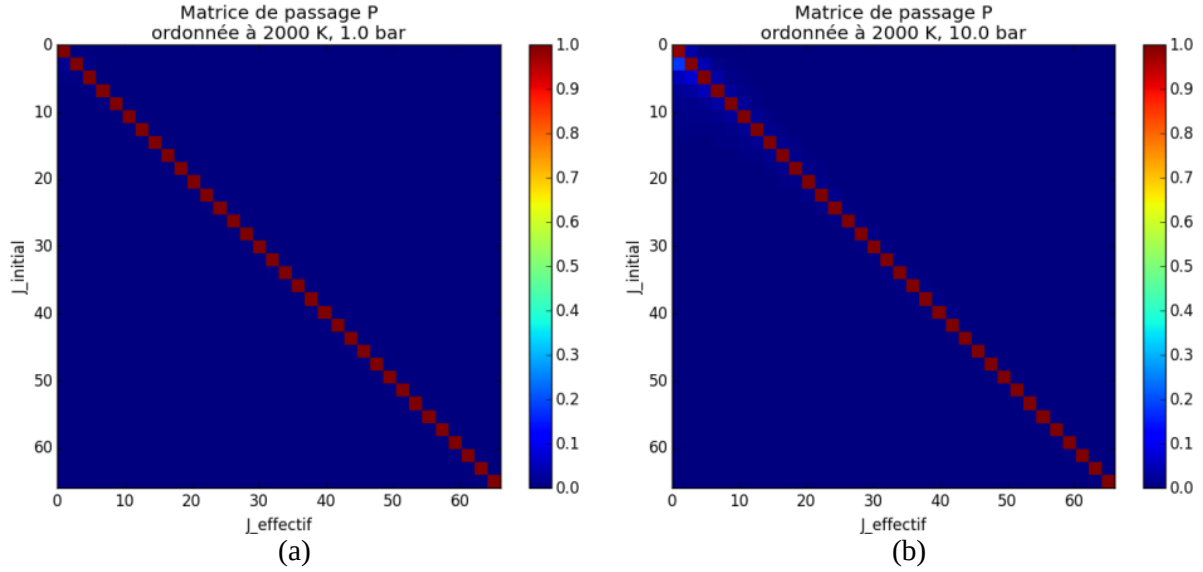


Figure 3-32 - Matrices de passage $M(T, P)$ issues des diagonalisations des matrices de collision $K(T, P)$, préalablement déterminées à partir de la loi MEG sur les transitions Raman paires ($v=0 \rightarrow v=1$) de la branche Q de N_2 , pour les collisions N_2-N_2 à 2000 K (a) 1 bar et (b) 10 bar.

Nous observons que lorsque la densité moléculaire est, à pression constante, trois fois inférieure par rapport au cas précédent, la matrice à « chaud » à 1 bar (Figure 3-32 (a)) est diagonale, et que celle à 10 bar (Figure 3-32 (b)) est quasiment diagonale également. Cela témoigne donc d'un faible couplage entre les raies à ces couples de température et de pression.

Afin de vérifier la sensibilité de la matrice de passage $M(T, P)$ à la densité moléculaire, nous avons comparé deux matrices de passage à ratio pression sur température constant : les couples ($T_0 = 300 \text{ K}, P_0 = 50 \text{ bar}$) et ($T_1 = 2000 \text{ K}, P_1 = 333 \text{ bar}$) :

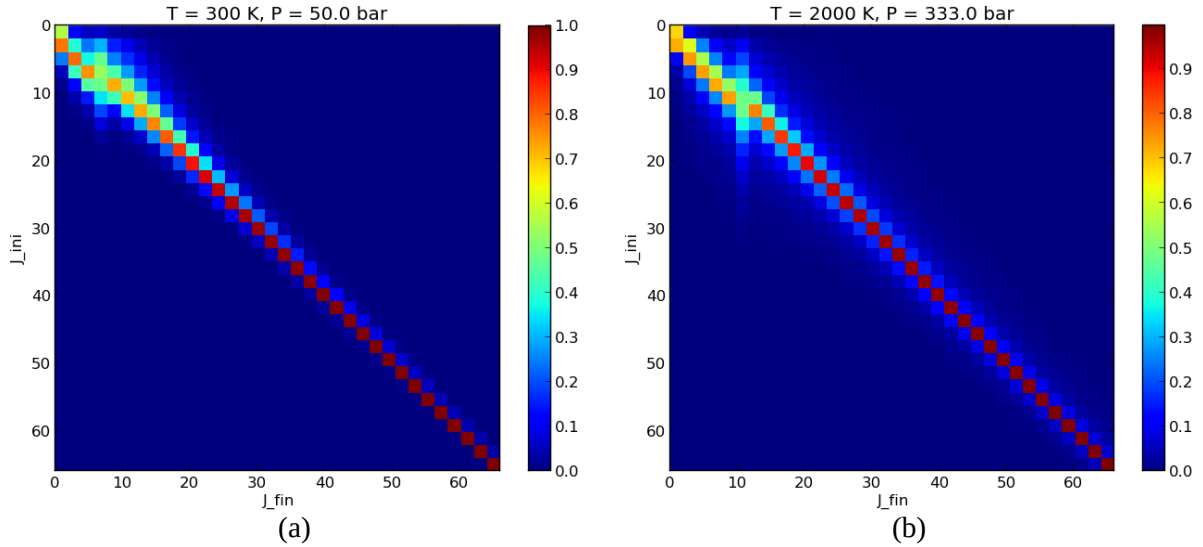


Figure 3-33 - Matrices de passage $M(T, P)$ issues des diagonalisations des matrices de collision $K(T, P)$, préalablement déterminées à partir de la loi MEG sur les transitions Raman paires ($v=0 \rightarrow v=1$) de la branche Q de N_2 , pour les collisions N_2-N_2 à (a) (300 K, 50 bar) et (b) (2000 K, 333 bar).

Nous observons qu'à cette densité moléculaire, chaque état couplé correspond à une combinaison linéaire entre plusieurs états rotationnels. Cela illustre un phénomène d'interférences

entre raies qui est d'autant plus important que la densité moléculaire est élevée. De plus, nous remarquons qu'à densité moléculaire constante, lorsque la température s'élève, davantage de raies sont couplées. Cela peut s'expliquer par un plus grand nombre de niveaux rotationnels peuplés à 2000 K sur la Figure 3-33 (b) par rapport à 300 K sur la Figure 3-33 (a).

La conséquence du fort couplage entre les raies sur la matrice de passage est que, par suite des équations (66) et (67), le rétrécissement collisionnel impacte fortement à haute densité moléculaire les positions, largeurs et amplitudes des raies. Nous présentons sur la Figure 3-34 le schéma complet de notre algorithme qui permet de calculer, en prenant en compte le rétrécissement collisionnel, les positions, largeurs et amplitudes de raies des états couplés.

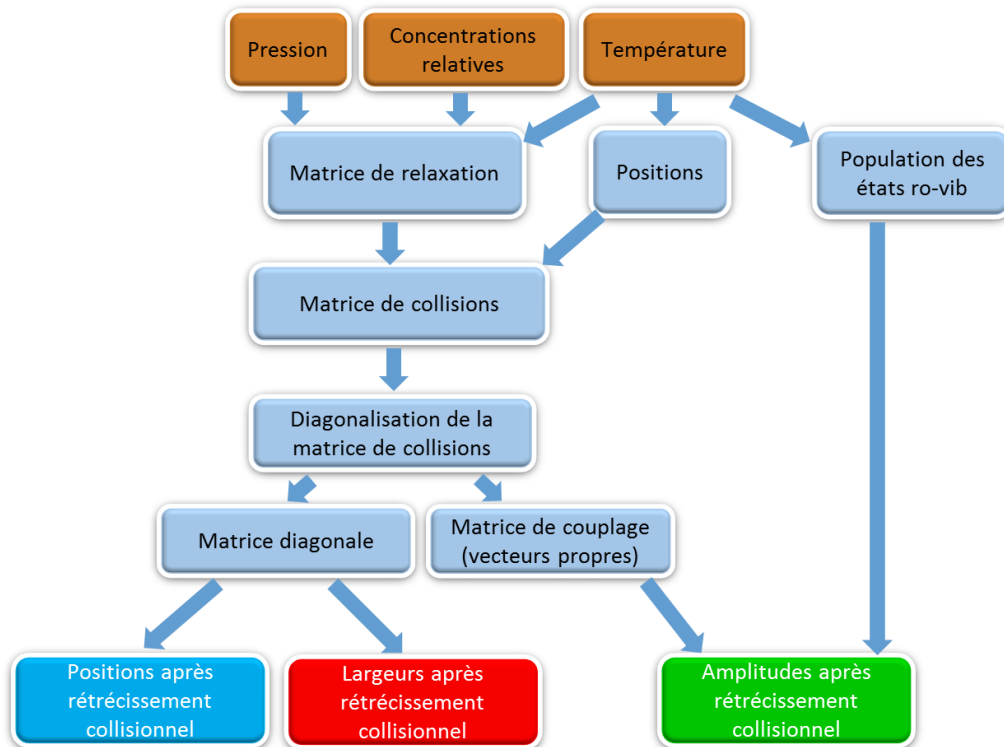


Figure 3-34 - Schéma de l'algorithme de rétrécissement collisionnel, qui à partir d'une densité moléculaire (orange), retourne les positions, les largeurs collisionnelles et les amplitudes après rétrécissement collisionnel.

3.5.2. Validation des positions, largeurs et amplitudes de raies obtenues

Les positions, largeurs, et amplitudes de raies couplées ainsi obtenues sont injectées au sein de l'équation (10). Nous avons pris soin de les valider sur les valeurs retournées par l'algorithme FORTRAN utilisé « historiquement » à l'ONERA. Nous avons choisi de faire cette comparaison aux couples (température, pression) suivants :

- $(T_0 = 300 \text{ K}, P_0 = 1 \text{ bar})$: où l'influence du rétrécissement collisionnel est négligeable (cf Figure 3-26 (a) et Figure 3-26 (b)) ;
- $(T_1 = 300 \text{ K}, P_1 = 20 \text{ bar})$: où l'influence du rétrécissement collisionnel est considérable (cf Figure 3-26 (a) et Figure 3-26 (b)).

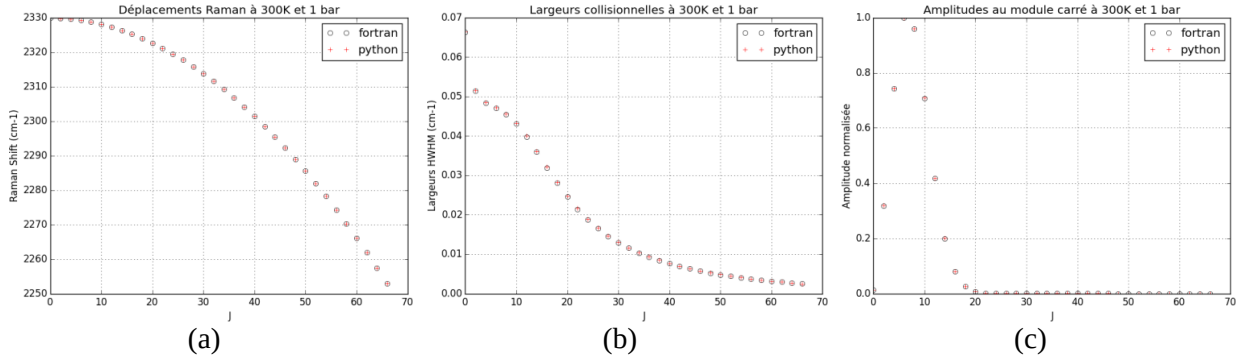


Figure 3-35 - Calculs FORTRAN préexistant (rond blanc), et Python (croix rouge) à (300 K, 1 bar) des : (a) positions ; (b) largeurs collisionnelles ; (c) amplitudes, des transitions Raman paires ($v=0 \rightarrow v=1$) de la branche Q de N_2 .

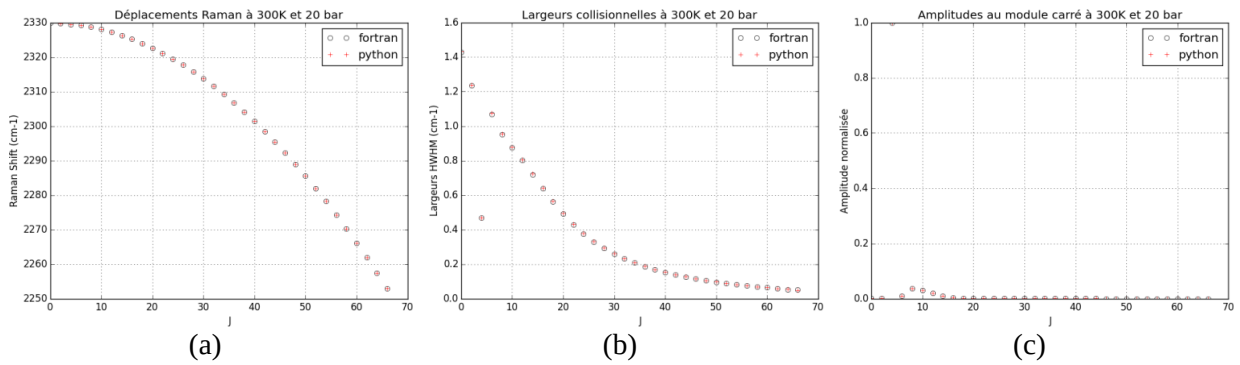


Figure 3-36 - Calculs FORTRAN préexistant (rond blanc), et Python (croix rouge) à (300 K, 20 bar) des : (a) positions ; (b) largeurs collisionnelles ; (c) amplitudes, des transitions Raman paires ($v=0 \rightarrow v=1$) de la branche Q de N_2 .

Nous observons un parfait accord entre les positions, largeurs et amplitudes de raies calculées avec notre programme qu'avec le programme « historique » FORTRAN de l'ONERA. Fort de ce résultat, nous sommes donc en mesure de calculer les paramètres de raies qui servent à calculer la susceptibilité non-linéaire résonante. Le chapitre suivant portera d'abord sur la validation de ce programme de simulation des spectres DRASC à pression atmosphérique, par comparaison avec des spectres acquis à partir du dispositif décrit dans le chapitre 2, à température ambiante et dans la flamme CH_4 /air. Le modèle de simulation que nous avons décrit dans ce chapitre sera alors utilisé pour mesurer la température à pression atmosphérique, puis pour mener une étude prédictive sur l'influence du rétrécissement collisionnel à haute pression.

4. Bibliographie du chapitre

- [1] F. El-Diasty, “Coherent anti-Stokes Raman scattering: Spectroscopy and microscopy,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 55, no. 1, pp. 1–37, Jan. 2011.
- [2] A. Bohlin, *Development and application of pure rotational CARS for reactive flows*. Lund: Division of Combustion Physics, Department of Physics, Lund University, 2012.
- [3] P. D. Maker and R. W. Terhune, “Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength,” *Phys. Rev.*, vol. 137, no. 3A, p. 801, 1965.
- [4] M. Nafa *et al.*, “Ro-vibrational spectroscopy in hybrid ps/fs-CARS for N₂ thermometry,” *Aerosp. Lab J.*, vol. 12, no. 10, 2017.
- [5] S. A. J. Druet, J.-P. Taran, and C. J. Bordé, “Line shape and Doppler broadening in resonant CARS and related nonlinear processes through a diagrammatic approach,” *J. Phys.*, vol. 40, no. 9, pp. 819–840, 1979.
- [6] J. D. Miller, M. N. Slipchenko, T. R. Meyer, H. U. Stauffer, and J. R. Gord, “Hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering for high-speed gas-phase thermometry,” *Opt. Lett.*, vol. 35, no. 14, p. 2430, Jan. 2010.
- [7] F. M. Kamga and M. G. Sceats, “Pulse-sequenced coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy: a method for suppression of the nonresonant background,” *Opt. Lett.*, vol. 5, no. 3, pp. 126–128, 1980.
- [8] S. Roy, W. D. Kulatilaka, D. R. Richardson, R. P. Lucht, and J. R. Gord, “Gas-phase single-shot thermometry at 1 kHz using fs-CARS spectroscopy,” *Opt. Lett.*, vol. 34, no. 24, pp. 3857–3859, 2009.
- [9] B. D. Prince, A. Chakraborty, B. M. Prince, and H. U. Stauffer, “Development of simultaneous frequency- and time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering for ultrafast detection of molecular Raman spectra,” *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 4, p. 044502, 2006.
- [10] H. U. Stauffer *et al.*, “Time- and frequency-dependent model of time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) with a picosecond-duration probe pulse,” *J. Chem. Phys.*, vol. 140, Jan. 2014.
- [11] J. D. Miller, C. E. Dedic, and T. R. Meyer, “Vibrational femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering with enhanced temperature sensitivity for flame thermometry from 300 to 2400 K: Femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 46, no. 8, pp. 702–707, Aug. 2015.
- [12] S. P. Kearney, D. J. Scoglietti, and C. J. Kliewer, “Hybrid femtosecond/picosecond rotational coherent anti-Stokes Raman scattering temperature and concentration measurements using two different picosecond-duration probes,” *Opt. Express*, vol. 21, no. 10, pp. 12327–12339, mai 2013.
- [13] M. Joffré, “Optique non-linéaire en régimes continu et femtoseconde,” Ecole Polytechnique, 2014.
- [14] R. J. Hall, J. F. Verdieck, and A. C. Eckbreth, “Pressure-induced narrowing of the CARS spectrum of N₂,” *Opt. Commun.*, vol. 35, no. 1, pp. 69–75, 1980.
- [15] J. Bonamy, L. Bonamy, and D. Robert, “Overlapping effects and motional narrowing in molecular band shapes: Application to the Q branch of HDa),” *J. Chem. Phys.*, vol. 67, no. 10, pp. 4441–4453, Nov. 1977.
- [16] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and M. V. Pound, “Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption,” *Phys. Rev.*, vol. 73, no. 7, pp. 679–716, 1948.
- [17] T. Bouché, T. Dreier, B. Lange, J. Wolfrum, E. U. Franck, and W. Schilling, “Collisional narrowing and spectral shift in coherent anti-Stokes Raman spectra of molecular nitrogen up to 2500 bar and 700 K,” *Appl. Phys. B*, vol. 50, no. 6, pp. 527–533, 1990.
- [18] P. J. Wrzesinski, H. U. Stauffer, W. D. Kulatilaka, J. R. Gord, and S. Roy, “Time-resolved femtosecond CARS from 10 to 50 Bar: collisional sensitivity: Time-resolved femtosecond CARS,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 44, no. 10, pp. 1344–1348, Oct. 2013.
- [19] J. D. Miller, C. E. Dedic, S. Roy, J. R. Gord, and T. R. Meyer, “Interference-free gas-phase thermometry at elevated pressure using hybrid femtosecond/picosecond rotational coherent anti-Stokes Raman scattering,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 5, pp. 5003–5010, 2012.

- [20]X. Bruet, “Mécanismes de relaxation collisionnelle dans l’hydrogène et l’azote en mélange gazeux : application à la thermométrie optique dans les moteurs cryogéniques et les moteurs à combustion interne,” Université de Franche-Comté, Besançon, 2000.
- [21]A. Roblin, “Effets des collisions intermoléculaires sur les profils de diffusion Raman cohérente : application au diagnostic D.R.A.S.C. des milieux en réaction,” Université de Rouen, Rouen, 1990.
- [22]R. Goldflam, S. Green, and D. J. Kouri, “Infinite order sudden approximation for rotational energy transfer in gaseous mixtures,” *J. Chem. Phys.*, vol. 67, p. 4149, 1977.
- [23]J. Bonamy, D. Robert, J.-M. Hartmann, M. L. Gonze, R. Saint-Loup, and H. Berger, “Line broadening, line shifting, and line coupling effects on N₂–H₂O stimulated Raman spectra,” *J. Chem. Phys.*, vol. 91, no. 10, pp. 5916–5925, 1989.
- [24]L. Bonamy *et al.*, “Rotationally inelastic rates for N₂–N₂ system from a scaling theoretical analysis of the stimulated Raman Q branch,” *J. Chem. Phys.*, vol. 89, no. 9, pp. 5568–5577, 1988.
- [25]G. Millot, “Rotationally inelastic rates over a wide temperature range based on an energy corrected sudden–exponential-power theoretical analysis of Raman line broadening coefficients and Q branch collapse,” *J. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 11, p. 8001, 1990.
- [26]J. Bonamy *et al.*, “Rotational relaxation of nitrogen in ternary mixtures N₂–CO₂–H₂O: Consequences in coherent anti-Stokes Raman spectroscopy thermometry,” *J. Chem. Phys.*, vol. 94, no. 10, pp. 6584–6589, 1991.
- [27]L. A. Rahn and R. E. Palmer, “Studies of nitrogen self-broadening at high temperature with inverse Raman spectroscopy,” *JOSA B*, vol. 3, no. 9, pp. 1164–1169, 1986.
- [28]M. L. Koszykowski, L. A. Rahn, and R. E. Palmer, “Theoretical and Experimental Studies of High-Resolution Inverse Raman Spectra of N₂ at 1-10 atm,” *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 1, pp. 41–46, 1987.
- [29]B. Lavorel, G. Millot, J. Bonamy, and D. Robert, “Study of rotational relaxation fitting laws from calculation of SRS N₂ Q-branch,” *Chem. Phys.*, vol. 115, pp. 69–78, 1987.
- [30]M. L. Koszykowski, R. L. Farrow, and R. E. Palmer, “Calculation of collisionally narrowed coherent anti-Stokes Raman spectroscopy spectra,” *Opt. Lett.*, vol. 10, no. 10, pp. 478–480, 1985.

Chapitre 4

Mesure de la température

Table des matières

1.	Validation de la simulation DRASC à pression atmosphérique	131
1.1.	Paramètres d'entrée de l'algorithme de simulation DRASC.....	131
1.2.	Influence du profil de sonde sur la simulation DRASC.....	132
1.2.1.	Modélisation du profil de sonde à partir d'un signal temporel	132
1.2.2.	Convolution par le profil de sonde	133
1.2.3.	Déphasage des cohérences ro-vibrationnelles	136
1.3.	Influence des collisions	138
1.3.1.	A température ambiante (300 K)	138
1.3.2.	Pour une flamme de prémélange CH ₄ /air (~2000 K)	141
1.3.3.	Conclusion sur l'influence des collisions moléculaires à pression atmosphérique.....	143
2.	Mesure de la température à pression atmosphérique	143
2.1.	Thermométrie par procédure d'ajustement des profils spectraux sur un spectre de référence	144
2.1.1.	Méthode de thermométrie.....	144
2.1.2.	Thermométrie haute cadence à température ambiante.....	145
2.1.3.	Thermométrie basse cadence dans une flamme de prémélange stœchiométrique.....	146
2.2.	Etude de l'influence des paramètres ajustables sur la précision des mesures	148
2.2.1.	Fond non-résonant χ_{NR}	148
2.2.2.	Retard pompe/sonde τ_s	151
2.3.	Conclusion	153
3.	Simulation du spectre DRASC haute pression en régime hybride fs/ps.....	154
3.1.	Influence des collisions sur le spectre DRASC à 10 bar.....	154
3.1.1.	A température ambiante (300 K)	155
3.1.2.	Pour une flamme de prémélange stœchiométrique CH ₄ /air	156
3.2.	Evolution du signal avec la pression	159
3.2.1.	Prise en compte des concentrations à 2000 K	159
3.2.2.	Evolution du signal résonant.....	160
3.2.3.	Conclusion.....	164
4.	Bibliographie du chapitre	166

La mesure de température par spectroscopie DRASC s'obtient en trois étapes. La première étape consiste à acquérir un spectre DRASC expérimental, en utilisant le montage décrit dans le chapitre 2. La seconde étape consiste à simuler ces spectres, pour différentes valeurs de température et de pression : la présentation de cet algorithme fut l'objet du chapitre précédent. La troisième étape consiste à comparer un spectre expérimental avec des spectres simulés à différentes températures : la température du spectre simulé présentant le meilleur accord avec le spectre expérimental sera retenu comme résultat de la mesure. La comparaison simulation/expérience, et l'estimation de la température à partir d'un algorithme d'ajustement, sont les objets de ce chapitre.

Dans un premier temps, nous présenterons les influences, dans la modélisation d'un spectre DRASC froid ou chaud acquis à pression atmosphérique, des originalités de notre simulation en régime hybride fs/ps : la convolution par le profil de sonde, le déphasage des raies en fonction du retard pompe/sonde, et enfin notre modélisation des collisions moléculaires en régime hybride fs/ps. Cela nous permettra de disposer de l'algorithme de simulation le plus efficace en temps de calcul, en vue de la comparaison avec des spectres expérimentaux acquis dans des conditions similaires. Dans un deuxième temps, nous utiliserons cet algorithme pour estimer la température de spectres acquis dans l'air ambiant et dans une flamme CH_4/air . Enfin, dans un troisième temps, nous utiliserons notre algorithme de simulation dans un but prédictif : estimer l'influence des collisions moléculaires sur le spectre DRASC lorsque la pression du milieu augmente afin d'en déduire les conditions d'acquisitions optimales dans la perspective d'une thermométrie haute pression (plusieurs dizaines de bar).

1. Validation de la simulation DRASC à pression atmosphérique

Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord les paramètres d'entrée de notre algorithme de simulation des spectres DRASC en régime hybride fs/ps. Ensuite, nous étudierons les influences respectives sur l'intensité DRASC des étapes qui sont singulières au régime hybride fs/ps, à savoir :

- la convolution par le profil de sonde picoseconde ;
- le déphasage des cohérences ro-vibrationnelles.

La pertinence de ces étapes sera évaluée en comparant les spectres ainsi simulés avec des spectres expérimentaux. Enfin, dans la première étape de l'algorithme, dédiée au calcul de l'amplitude résonante, une attention particulière sera accordée au rôle du rétrécissement collisionnel. L'importance de son effet sur l'intensité du spectre DRASC à pression atmosphérique sera discutée :

- à 300 K (température ambiante) ;
- à 2000 K (température typique d'une flamme de prémélange stœchiométrique CH_4/air).

1.1. Paramètres d'entrée de l'algorithme de simulation DRASC

L'algorithme de simulation DRASC en régime hybride fs/ps comporte, en plus de la variable température T (K), les paramètres d'entrée suivants :

- la pression P (bar) ;
- le paramètre de fond non résonant χ_{NR} (u.a.);
- un désaccord en fréquence $\delta\omega$ (cm^{-1});
- le retard pompe/sonde expérimental τ_S (ps) ;
- le profil de sonde $A_{\text{sonde}}(\omega)$;

- la fonction d'appareil, du spectromètre $F_{\text{appareil}}(\omega)$, modélisé par une gaussienne normalisée, dont la largeur à mi-hauteur est exprimée en cm^{-1} ;
- le profil d'excitation acquis dans l'argon $|H(\omega)|^2$.

Nous rappelons que la pression et la température conditionnent en grande partie l'amplitude des raies de la susceptibilité résonante. Le retard pompe/sonde τ_S détermine pour sa part la durée d'oscillation libre des cohérences, avant qu'elles ne soient lues par le profil de sonde $A_{\text{sonde}}(\omega)$ et donc l'état des interférences des raies entre elles. La dépendance de l'intensité du signal DRASC vis-à-vis des variables d'entrées de l'algorithme est énoncée ci-dessous dans l'équation (1).

$$I_{\text{DRASC}}(\omega, \tau_S, T, P) = |H(\omega)|^2 \cdot \left| \left[\chi_R^{(3)}(\omega, T, P) + \chi_{NR} \right] \cdot e^{i\omega\tau_S} \otimes A_{\text{sonde}}(\omega) \right|^2 \otimes F_{\text{appareil}}(\omega) \quad (1)$$

C'est à partir de cette équation que l'ensemble des spectres de ce chapitre seront calculés.

1.2. Influence du profil de sonde sur la simulation DRASC

Nous avons décrit dans la partie 2 du chapitre 3 la modélisation de $A_{\text{sonde}}(\omega)$ à partir de son signal temporel acquis dans l'argon. L'objet de cette section est de montrer les implications sur le spectre DRASC :

- de la modélisation du profil $A_{\text{sonde}}(\omega)$ à partir d'un signal temporel expérimental ;
- de l'étape de convolution par $A_{\text{sonde}}(\omega)$.
- de l'intégration du retard pompe/sonde τ_S dans un facteur de déphasage des cohérences $e^{i\omega\tau_S}$.

1.2.1. Modélisation du profil de sonde à partir d'un signal temporel

Nous rappelons ici que le signal de sonde temporel présenté dans le chapitre 3, et qui sera utilisé dans ce chapitre a été acquis sur 100 retards pompe/sonde τ_S : de $\tau_{S \min} = -36,5 \text{ ps}$ à $\tau_{S \max} = 63,5 \text{ ps}$ ⁸. Etant donné le caractère asymétrique du profil de sonde, ces valeurs de retards ne sont pas symétriques autour de la valeur $\tau_S = 0 \text{ ps}$ ⁹, mais autour de la valeur $\tau_S = 13,5 \text{ ps}$. Dans la mesure où nous calculons la transformée de Fourier de ce signal temporel pour calculer le spectre DRASC dans le domaine fréquentiel, certaines corrections doivent être apportées du fait de cette asymétrie.

En effet, les méthodes numériques de transformation de Fourier usuelles, telles celles que nous utilisons dans *scipy.fftpack*, supposent des échelles en abscisse symétriques autour d'une valeur moyenne. Dès lors, ces méthodes sont conçues pour être utilisées entre un instant minimal $T_{\min}$ et un instant maximal $T_{\max}$.

Concrètement, le fait que notre valeur moyenne soit $\tau_S = 13,5 \text{ ps}$ signifie que nous avons un offset constant de $13,5 \text{ ps}$ sur notre retard pompe/sonde τ_S . Le retard pompe/sonde expérimental $\tau_{S \exp} = 0 \text{ ps}$, correspond donc à un retard pompe/sonde simulé brut $\tau_{S \text{ simulé brut}} = 13,5 \text{ ps}$. Dans la suite de ce chapitre, le retard pompe/sonde simulé $\tau_S = \tau_{S \text{ simulé}}$ sera corrigé systématiquement de cet offset :

⁸ La procédure de définition du retard pompe/sonde nul est expliquée dans le chapitre 2.

⁹ Rappel du chapitre 2 : abscisse de la ligne à retard pour laquelle le signal dans l'argon est maximal.

$$\tau_S = \tau_{S \text{ simulé}} = \tau_{S \text{ simulé brut}} - 13,5 \text{ ps} \quad (2)$$

A présent, nous sommes en mesure d'étudier l'influence sur le spectre DRASC en régime hybride fs/ps de l'étape de convolution par le profil de sonde $A_{\text{sonde}}(\omega)$.

Pour mettre en valeur l'importance de la prise en compte du profil de phase spectrale de la sonde dans la simulation, nous comparons au profil temporel expérimental les signaux obtenus par transformée de Fourier inverse :

- du profil de sonde complexe, contenant l'information d'amplitude et de phase spectrale sur la Figure 4-1 (a) ;
- du profil de sonde en amplitude, qui omet l'information de phase spectrale sur la Figure 4-1 (b).

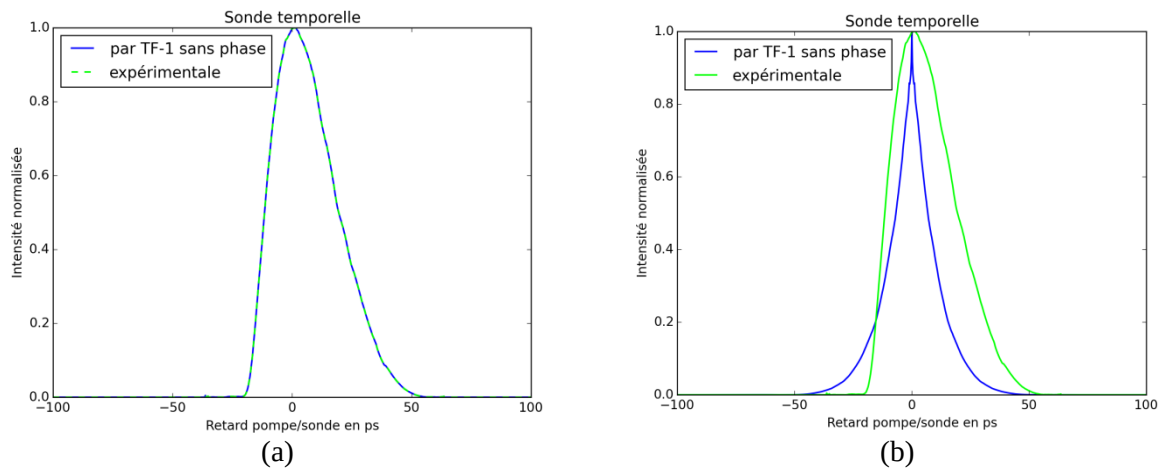


Figure 4-1. Profils temporels de sonde expérimental (vert), et obtenu par transformée de Fourier inverse du signal fréquentiel de sonde (bleu) : (a) avec phase; et (b) sans phase.

Les Figure 4-1 (a) et Figure 4-1 (b) montrent la nécessité de prendre en compte le profil complexe du spectre pour rendre compte fidèlement du profil temporel de la sonde. Ce dernier est primordial afin de simuler proprement l'interaction DRASC du fait de l'évolution des cohérences dans le temps, dont les effets sont intégrés durant toute la durée de l'impulsion de sonde. Cette conclusion sera étayée dans les deux sections suivantes, qui évaluent les influences des étapes de convolution par le profil de sonde, et de déphasage des cohérences ro-vibrationnelles.

1.2.2. Convolution par le profil de sonde

Nous avons rappelé sur la Figure 4-2 le schéma séquentiel de l'algorithme de simulation DRASC, où la quatrième étape de convolution par le profil de sonde est mise en relief.

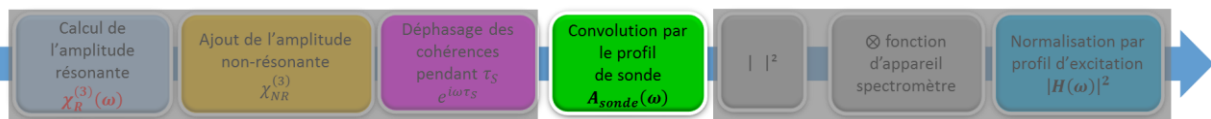


Figure 4-2 – Etape de convolution par le profil de sonde au sein du programme de simulation DRASC fs/ps

Afin de tester l'influence de cette étape, nous avons choisi de comparer des spectres calculés sans et avec cette étape de convolution, avec un même spectre DRASC expérimental acquis à pression atmosphérique dans une flamme stœchiométrique CH_4/air . Par ailleurs, pour ne pas avoir à traiter ici le phénomène d'interférence inter-raies lié au déphasage des cohérences, nous avons choisi d'étudier dans cette section un spectre expérimental acquis pour un retard pompe/sonde $\tau_{S \text{ exp}} = 0 \text{ ps}$.

Nous présentons sur la Figure 4-3 un couple de spectres normalisés par rapport à leurs valeurs maximales : le spectre expérimental (bleu), et le spectre calculé sans l'étape de convolution par le profil de sonde (vert). Ce spectre simulé a été calculé à partir des paramètres optimisés récapitulés sur le Tableau 4-1 et Tableau 4-2.

$P \text{ (bar)}$	$F_{\text{appareil}}(\omega) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Profil $ H(\omega) ^2$
1	0,55	Acquis juste avant l'expérience

Tableau 4-1. Valeurs préfixées des paramètres d'entrées de l'algorithme de simulation DRASC

$T \text{ (K)}$	$\chi_{NR} \text{ (u. a.)}$	$\tau_S \text{ (ps)}$
1865	132	1,2

Tableau 4-2. Valeurs optimisées des paramètres d'entrées de l'algorithme de simulation DRASC

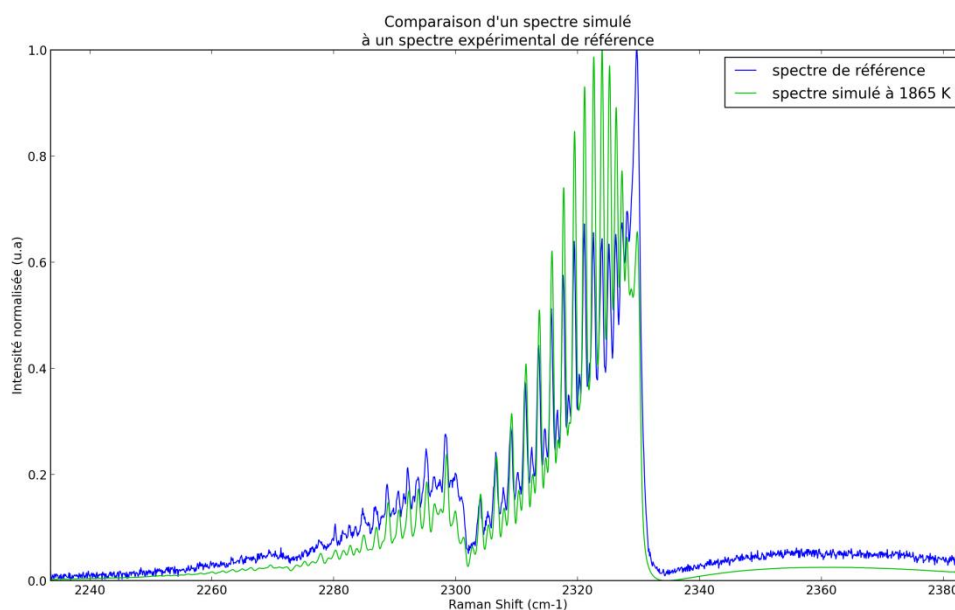


Figure 4-3. Comparaison du spectre simulé au retard pompe/sonde $\tau_S = 1,2 \text{ ps}$ sans convolution par le profil de sonde, avec le spectre expérimental acquis au retard pompe/sonde expérimental $\tau_{S \text{ exp}} = 0 \text{ ps}$.

Le spectre simulé sans convolution ressemble au spectre calculé en régime nanoseconde. Il est donc intéressant de constater les écarts qui existent entre ce dernier et le spectre expérimental en régime hybride fs/ps. Nous observons notamment que le signal maximal expérimental est obtenu autour de 2330 cm^{-1} , tandis que pour le signal nanoseconde simulé, il se trouve sur la raie rotationnelle $J = 18$ à 2324 cm^{-1} . Le caractère prépondérant pris par la tête de bande s'explique par la forte densité des raies Raman autour de 2330 cm^{-1} , dont l'étape de convolution par le profil de sonde vient sommer les contributions en amplitude, or la largeur de ce profil est supérieure en régime hybride de

trois ordres de grandeur. La prépondérance en amplitude dans le cas hybride fs/ps par rapport au cas ns est renforcée par le passage au module carré pour obtenir l'intensité DRASC, qui est ensuite convoluée dans les deux régimes par la fonction d'appareil du dispositif d'acquisition. Par ailleurs, le spectre expérimental présente une modulation singulière de la distribution des populations des états ro-vibrationnels (Boltzmann) autour de 2325 cm^{-1} .

Les deux écarts mentionnés ci-dessus disparaissent lorsque l'étape de convolution en amplitude par le profil de sonde est prise en compte, comme illustré sur la Figure 4-4.

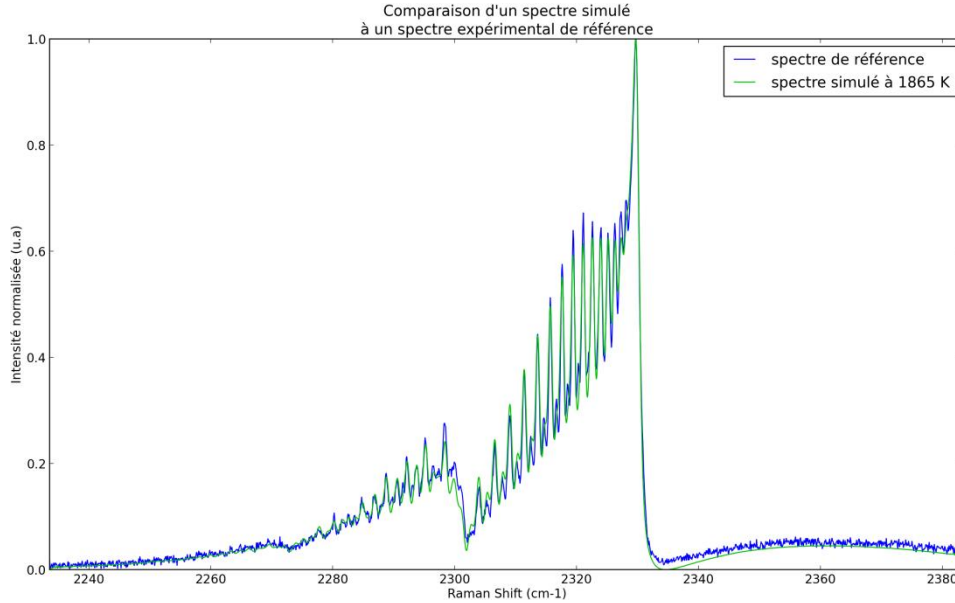


Figure 4-4. Comparaison du spectre simulé au retard pompe/sonde $\tau_S = 1,2\text{ ps}$, ayant subi l'étape de convolution par le profil de sonde, avec le spectre expérimental acquis au retard pompe/sonde expérimental $\tau_{S\text{ exp}} = 0\text{ ps}$.

Nous observons cette fois un bon accord entre les deux spectres expérimental et simulé dans la région correspondant au signal résonant, sensible à la température, de 2240 à 2330 cm^{-1} , notamment sur les ratios entre bandes vibrationnelles $v = 0 \rightarrow v = 1$, $v = 1 \rightarrow v = 2$, $v = 2 \rightarrow v = 3$. Nous remarquons aussi que la simulation reproduit aussi bien la modulation de la distribution des populations des états ro-vibrationnels, que celle déjà observée expérimentalement, à 2325 cm^{-1} notamment.

Ce bon accord simulation/expérience est à mettre au crédit de la prise en compte du profil de phase sur la sonde. En effet, nous représentons sur la Figure 4-5 la même comparaison simulation/expérience, sans profil de phase sur la sonde.

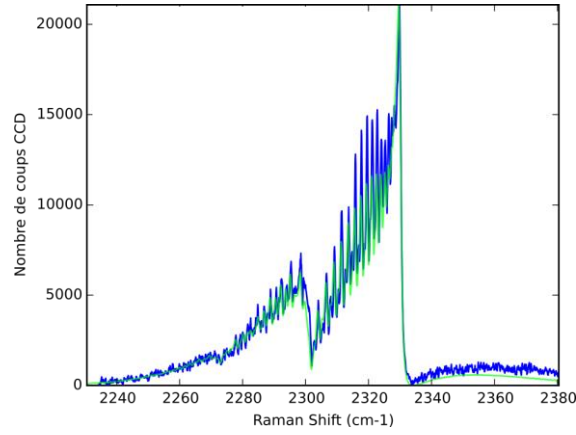


Figure 4-5. Comparaison du spectre simulé au retard pompe/sonde $\tau_S = 1,2 \text{ ps}$, ayant subi l'étape de convolution par le profil de sonde - sans son facteur de phase spectrale - avec le spectre expérimental acquis au retard pompe/sonde expérimental $\tau_{S \text{ exp}} = 0 \text{ ps}$.

Nous observons que la modulation d'amplitude des raies autour de 2320 cm^{-1} , observée expérimentalement, n'est plus reproduite sur le spectre simulé. En effet, comme exposé dans la section 1.2.1, cela revient à imposer un profil temporel incorrect de l'impulsion de sonde (symétrique et décalé), pendant l'évolution temporelle des cohérences. On valide ainsi l'étape de convolution de l'amplitude DRASC par un profil $A_{\text{sonde}}(\omega)$ complexe - amplitude **et** phase -.

Enfin, les jeux d'interférences inter-raies, que nous pris soin de neutraliser expérimentalement dans cette section, modifient l'allure générale du spectre. Il est donc important de simuler ces jeux d'interférence, pour pouvoir rendre compte fidèlement du spectre DRASC à un retard pompe/sonde non nul. En effet, de légers décalages temporels de la sonde peuvent fortement influencer le motif spectral, comme nous allons le présenter dans la section suivante.

1.2.3. Déphasage des cohérences ro-vibrationnelles

Nous présentons dans cette partie la validation de l'étape de déphasage des cohérences ro-vibrationnelles. Il s'agit de la troisième étape de l'algorithme de simulation illustré sur la Figure 4-6.

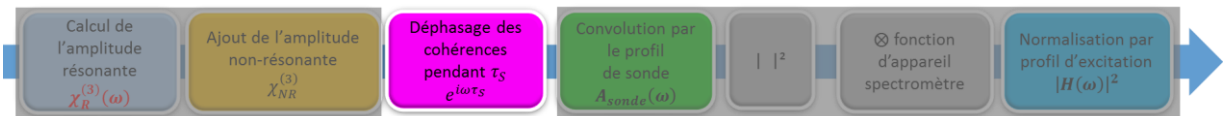


Figure 4-6 - Etape de déphasage des cohérences au sein du programme de simulation DRASC fs/ps

Nous avons comparé sur la Figure 4-7 un spectre expérimental et un spectre simulé, respectivement acquis à un retard de sonde $\tau_{S \text{ exp}} = 25 \text{ ps}$, et simulé à un retard de sonde $\tau_S = 26,2 \text{ ps}$ ¹⁰, tous paramètres constants par ailleurs (Tableau 4-1).

¹⁰ Valeur optimisée de $1,2 \text{ ps}$ obtenue dans la section précédente, à laquelle on a ajouté 25 ps .

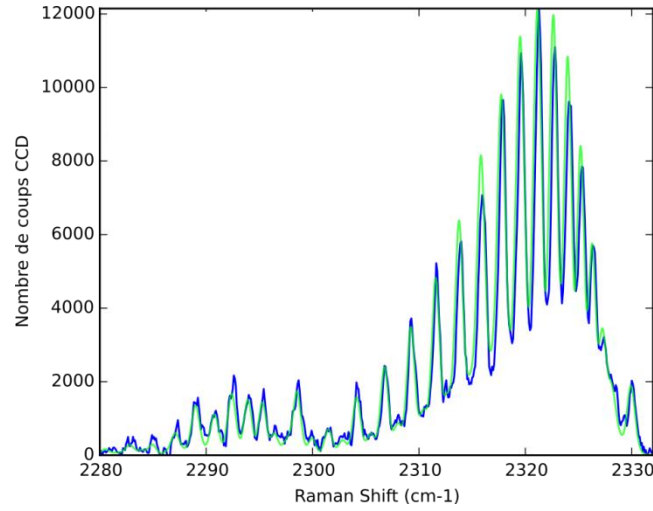


Figure 4-7. Intensités de signaux DRASC simulée **avec** phase de sonde calculée par transformée de Fourier (vert), et expérimentale (bleu) pour des retards pompe/sonde $\tau_{S\text{exp}} = 25\text{ ps}$ et $\tau_S = 26,2\text{ ps}$.

On obtient un bon accord entre le spectre expérimental et le spectre simulé. Notamment, nous constatons que les intensités relatives entre raies ro-vibrationnelles, issues des interférences décrites dans la sous-partie 1.2 du chapitre 3, sont fidèlement reproduites, en particulier l'atténuation de la tête de bande observée expérimentalement. Ceci valide notre modélisation du déphasage des cohérences ro-vibrationnelles au retard pompe/sonde particulier $\tau_{S\text{exp}} = 25\text{ ps}$, qui correspond à l'atténuation maximale de la tête de bande, tel que décrit dans [1]-[2].

Nous avons par ailleurs vérifié que le déphasage des cohérences ro-vibrationnelles était aussi bien représenté sur la plage $[-65, +260]\text{ ps}$. Pour cela nous avons calculé des spectres simulés sur 2000 retards de cette plage à pas constant. Pour chaque retard pompe/sonde, ces spectres ont été renormalisés par rapport à l'intensité maximale du spectre expérimental à ce retard. Nous représentons :

- les spectres expérimentaux sur la Figure 4-8 (a) ;
- les spectres simulés sur la Figure 4-8 (b).

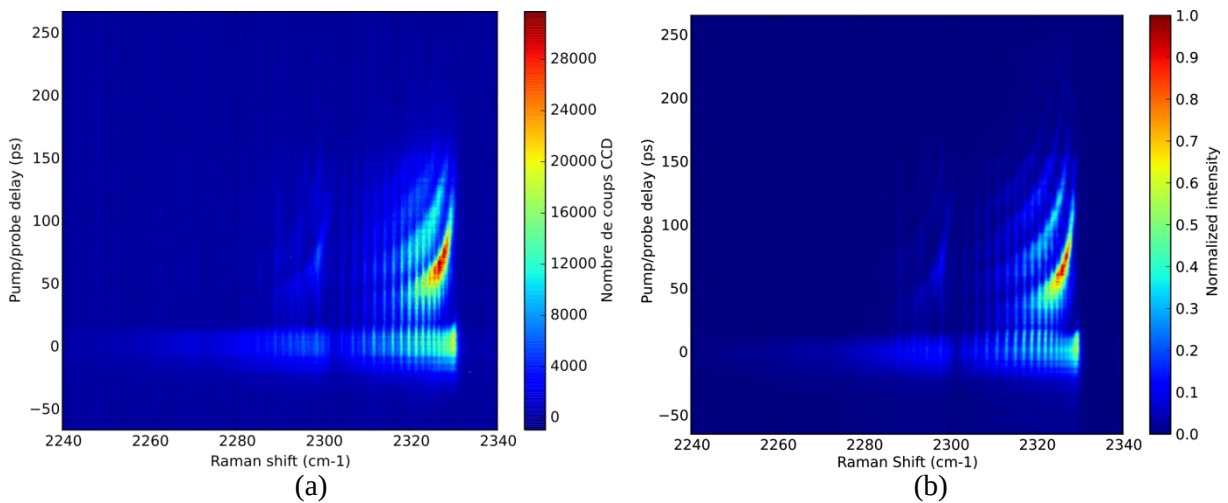


Figure 4-8. Investigation (a) expérimentale, et (b) simulée du spectre DRASC de N_2 dans une flamme CH_4/air (abscisse), en fonction du retard pompe/sonde τ_S (ordonnées)

On retrouve le motif décrit dans la sous-partie 1.2 en branches d'hyperboles, caractéristique des interférences inter-raies dont les écarts augmentent avec le nombre quantique J sur les bandes de vibration visibles sur ces spectres.

En conclusion, cette étude nous a permis de trouver la méthode de modélisation correcte de notre profil de sonde à partir de son expression temporelle, de son utilisation dans le domaine spectral par convolution de l'amplitude Raman, et de la prise en compte de son éventuel retard par rapport à l'impulsion de pompe, grâce au facteur de déphasage des cohérences. La dernière originalité de notre programme de simulation à explorer concerne à présent l'influence des collisions moléculaires en régime hybride fs/ps sur le spectre DRASC à pression atmosphérique.

1.3. Influence des collisions

Nous étudions dans cette section l'influence des collisions moléculaires à pression atmosphérique sur le spectre DRASC en régime hybride fs/ps. Pour cela, nous comparons des spectres simulés avec et sans rétrécissement collisionnel : tout d'abord à température ambiante, puis à la température caractéristique d'une flamme de prémélange CH_4/air (~ 2000 K).

Nous allons dans cette section traiter les cas typiques d'intérêt $T = 300$ K et $T = 2000$ K correspondant à la température ambiante et en flamme CH_4/air , pour les retards $\tau_S = 0$ ps et $\tau_S = 25$ ps.

1.3.1. A température ambiante (300 K)

À température ambiante, l'air est composé de :

- 75% d'azote (N_2) ;
- 20% d'oxygène (O_2) ;
- 4% d'eau (H_2O) ;
- 1% d'autres gaz.

Nous considérons uniquement dans ce paragraphe les collisions $\text{N}_2\text{-N}_2$ et $\text{N}_2\text{-O}_2$. Nous avons présenté dans le chapitre 3 que nous simulons les largeurs collisionnelles à partir des coefficients empiriques de loi MEG propres à chaque type de collision. La similitude des coefficients collisionnels $\text{N}_2\text{-N}_2$ et $\text{N}_2\text{-O}_2$ (pris identiques dans notre base de données ONERA), nous conduit à simuler les spectres DRASC à température ambiante à partir du seul jeu de coefficients de loi MEG relatif aux collisions $\text{N}_2\text{-N}_2$ (Tableau 3-3 du chapitre 3).

Nous allons vérifier la sensibilité à l'effet du rétrécissement collisionnel de nos spectres DRASC simulés à $T = 300$ K et à $P = 1$ bar. Pour cela, nous avons calculé sur la Figure 4-9 des spectres DRASC non normalisés, sans (bleu) et en prenant en compte (vert) le rétrécissement collisionnel avec les paramètres d'entrée récapitulés ci-dessous dans le Tableau 4-3. La différence entre ces deux signaux est calculée, et est représentée en kaki.

P (bar)	χ_{NR} (u. a.)	τ_S (ps)	$F_{\text{appareil}}(\omega)$ (cm^{-1})	Profil $ H(\omega) ^2$
1	3	0	0,55	Identique à celui Tableau 4-1
Tableau 4-3. Valeurs optimisées des paramètres d'entrées de l'algorithme de simulation DRASC				

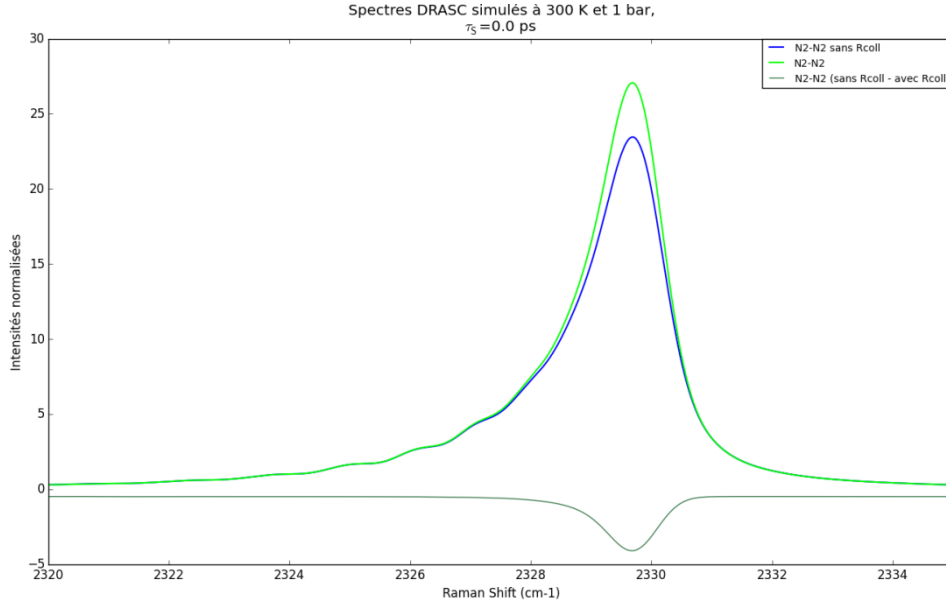


Figure 4-9. Spectres DRASC calculés à 300 K et 1 bar en régime fs/ps au retard pompe/sonde $\tau_s = 0$ ps, et non normalisés, sans (bleu) et avec (vert) rétrécissement collisionnel, dont la différence est également représentée (kaki).

Lorsque le rétrécissement collisionnel est pris en compte, l'intensité du signal en tête de bande ($2328\text{-}2330\text{ cm}^{-1}$) augmente. En effet, nous avons vu dans le chapitre 3 que le rétrécissement collisionnel consiste en une coalescence des raies voisines, or ici les raies associées aux faibles nombres quantiques J (< 10) sont les plus larges et plus proches : elles sont donc les plus susceptibles d'interférer (de coalescer). De plus, en régime hybride fs/ps la convolution en amplitude par le profil de sonde ($0,7\text{ cm}^{-1}$), accentue ce phénomène autour de 2330 cm^{-1} .

Nous vérifions sur la Figure 4-10 que, lorsque l'on compare les spectres normalisés, la coalescence se traduit effectivement par un rétrécissement de la branche Q. Par ailleurs, elle se traduit également par une légère diminution du signal autour des J les plus élevés à 300 K ($2324\text{-}2329\text{ cm}^{-1}$).

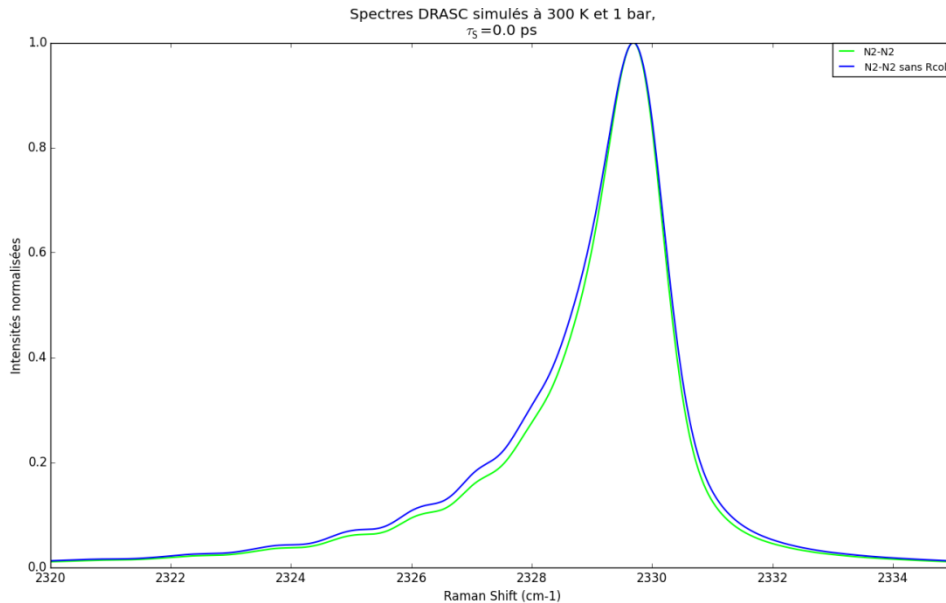


Figure 4-10. Spectres DRASC calculés à 300 K et 1 bar en régime fs/ps au retard pompe/sonde $\tau_s = 0$ ps, et normalisés par rapport à leur valeur maximale, sans (bleu) et avec (vert) rétrécissement collisionnel.

Ces différences, bien que faibles, sont susceptibles d'être mesurées sur un spectre expérimental. Nous avons donc comparé sur la Figure 4-11 les spectres simulés et normalisés de la Figure 4-10 avec un spectre expérimental acquis à température ambiante.

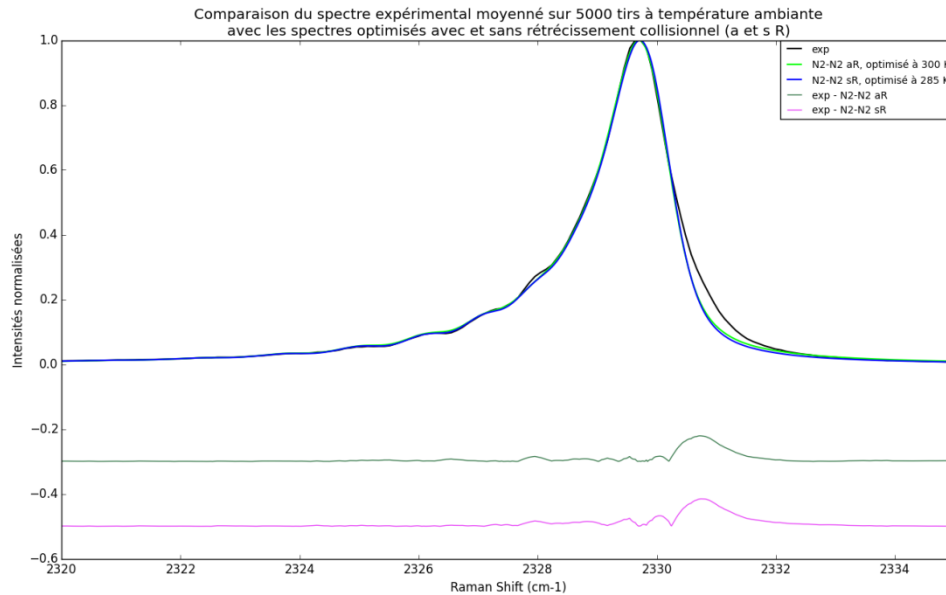


Figure 4-11. Comparaison du spectre simulé ayant subi l'étape de diagonalisation de la matrice de relaxation (aR) ou non (sR), avec le spectre expérimental acquis dans l'air ambiant à retard nul. Les valeurs de χ_{NR} , τ_S , T sont laissées variables durant l'ajustement des spectres sur l'expérience.

Nous remarquons que les deux spectres simulés qui correspondent le mieux au spectre expérimental à température ambiante (295-300 K) sont calculés à des températures de :

- 300 K avec prise en compte du rétrécissement collisionnel ;
- 285 K sans prise en compte du rétrécissement collisionnel.

La prise en compte du rétrécissement collisionnel permet donc dans ce cas de se rapprocher de la température normale. Notons que les deux simulations représentent fidèlement l'expérience sur la fenêtre spectrale résonante [2320-2330] cm⁻¹, mais présentent un léger écart sur la région [2330-2332] cm⁻¹, c'est-à-dire au niveau du pied de la tête de bande, sans doute à cause d'effets de signaux colinéaires mal rejetés. Par conséquent, pour la mesure de la température ambiante, la comparaison simulation/expérience ne portera que sur la région 2320-2330 cm⁻¹.

Par ailleurs, nous avons souhaité vérifier si l'influence du rétrécissement collisionnel était sensible au retard pompe/sonde τ_S . Ainsi, nous avons également comparé sur la Figure 4-12 des spectres calculés avec et sans rétrécissement collisionnel au retard pompe/sonde $\tau_S = 25$ ps.

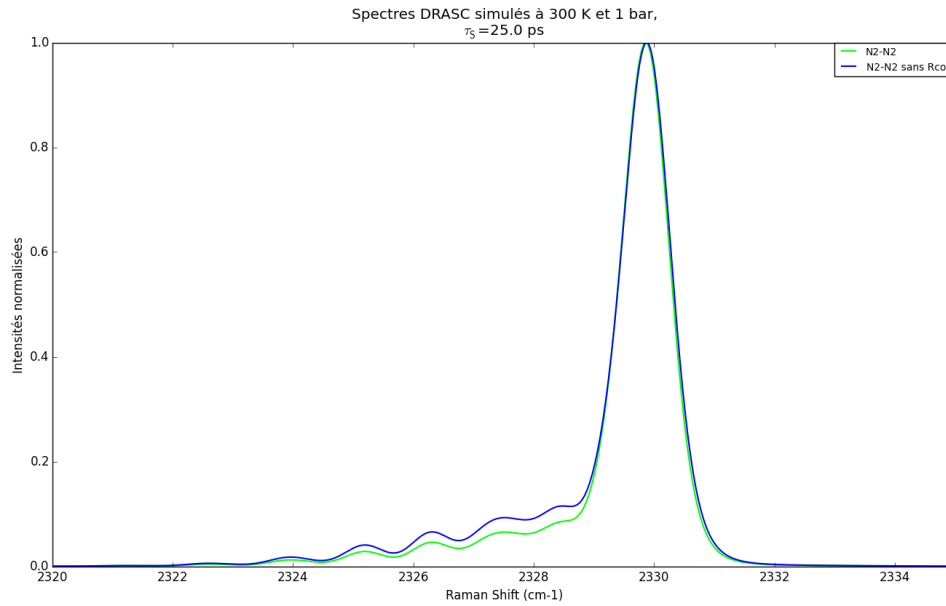


Figure 4-12. Spectres DRASC simulés à 300 K et 1 bar en régime fs/ps au retard pompe/sonde $\tau_s = 25$ ps, sans (bleu) et avec (vert) rétrécissement collisionnel.

Comme précédemment, la prise en compte du rétrécissement collisionnel s'observe principalement sur le segment $[2324-2329] \text{ cm}^{-1}$, qui traduit le renforcement de la tête de bande et la diminution du poids des raies des J les plus élevés. L'effet du rétrécissement collisionnel est encore plus marqué à $\tau_s = 25$ ps qu'à $\tau_s = 0$ ps. Le fait de se placer à un retard pompe/sonde $\tau_s = 25$ ps à 300 K exacerbe donc les différences entre les spectres calculés avec et sans rétrécissement collisionnel, car le ratio entre les intensités de la tête de bande et des grands J est plus faible.

L'enregistrement du spectre à ce retard pompe/sonde n'a pas été réalisée selon la procédure d'acquisition des spectres décrite dans le chapitre 2. Le spectre enregistré n'est donc pas comparable aux spectres simulés. Leur comparaison devrait permettre de conclure sur la pertinence de l'algorithme.

1.3.2. Pour une flamme de prémélange CH_4/air (~ 2000 K)

Nous étudions dans cette sous-section l'influence du rétrécissement collisionnel, et de la composition du milieu sur le spectre DRASC à 2000 K, 1 bar. Nous avons représenté sur la Figure 4-13 trois spectres DRASC calculés à 2000 K (normalisés) dans les cas suivants :

- dans N_2 pur, en prenant en compte le rétrécissement collisionnel (vert) ;
- dans un milieu composé des molécules de N_2 , H_2O et CO_2 respectivement à 74%, 17% et 9%, et avec prise en compte (rouge) ou non (bleu) du rétrécissement collisionnel.

De plus, nous y avons tracé en-dessous de ces trois spectres :

- l'écart du spectre N_2 mixte avec rétrécissement collisionnel au spectre N_2 mixte sans rétrécissement collisionnel (kaki) ;
- l'écart du spectre N_2 mixte avec rétrécissement collisionnel au spectre N_2 pur avec rétrécissement collisionnel (rose).

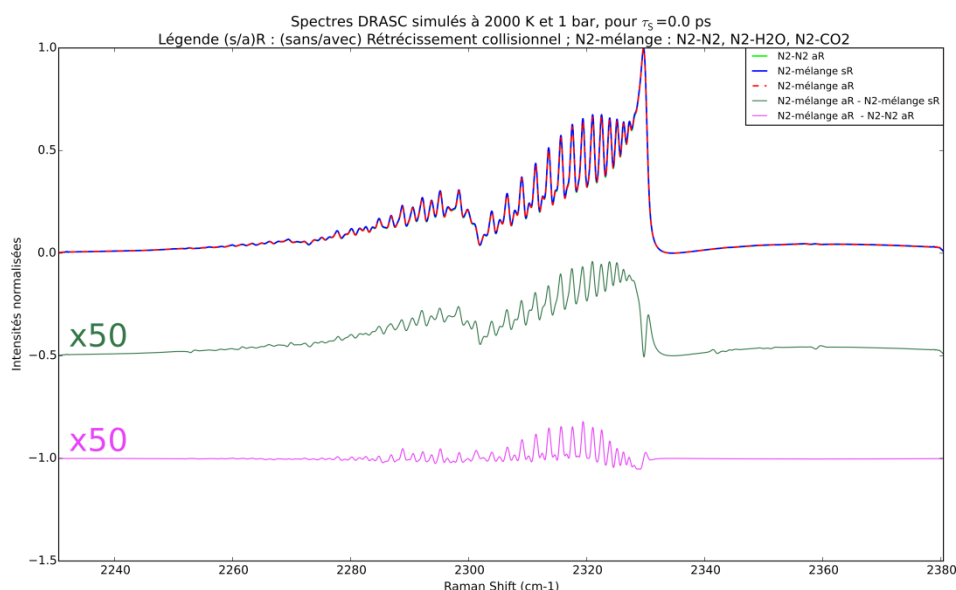


Figure 4-13. Spectres DRASC simulés à 2000 K et 1 bar, en régime fs/ps à $\tau_S = 0$ ps : pour les collisions entre molécules de N_2 seulement prenant en compte le rétrécissement collisionnel (aR, vert), en prenant en compte les collisions N_2 - H_2O - CO_2 et : le rétrécissement collisionnel (mélange aR, rouge), ou non (mélange sR, bleu). Les différences entre les spectres prenant en compte ou non le rétrécissement collisionnel (kaki), et entre les spectres prenant en compte ou non la composition moléculaire du milieu (rose) sont également représentées.

Nous n'observons que de très légères différences sur l'ensemble des trois spectres de la Figure 4-13. Ces différences sont inférieures à 2%, or il s'agit à peu près du bruit en amplitude observé sur les spectres acquis. La prise en compte du rétrécissement collisionnel n'est donc pas essentielle à ces conditions de température et de pression. Cela permettra de gagner un temps de calcul précieux lors des procédures d'ajustement.

Nous avons de même exploré la sensibilité aux collisions moléculaires des spectres calculés, pour un retard pompe/sonde $\tau_S = 25$ ps. Nous avons représenté sur la Figure 4-14 les spectres calculés dans des conditions identiques à l'étude précédente.

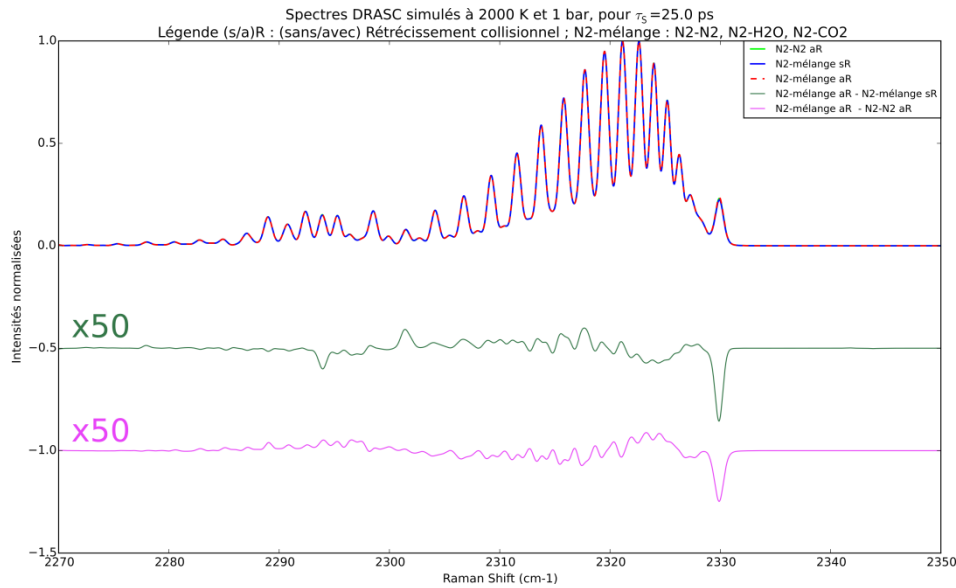


Figure 4-14. Spectres DRASC simulés à 2000 K et 1 bar, en régime fs/ps à $\tau_s = 25$ ps : pour les collisions entre molécules de N_2 seulement prenant en compte le rétrécissement collisionnel (aR, vert), en prenant en compte les collisions N_2 - H_2O - CO_2 et : le rétrécissement collisionnel (mélange aR, rouge), ou non (mélange sR, bleu). Les différences entre les spectres prenant en compte ou non le rétrécissement collisionnel (kaki), et entre les spectres prenant en compte ou non la composition moléculaire du milieu (rose) sont également représentées.

Nous observons que, les différences entre les spectres sont négligeables : moins de 2 %, sauf sur la tête de bande où l'écart maximal culmine à 6%. La prise en compte du rétrécissement collisionnel ou de la composition moléculaire du milieu n'est donc pas nécessaire dans ces conditions.

1.3.3. Conclusion sur l'influence des collisions moléculaires à pression atmosphérique

En conclusion, nous pouvons considérer que le rétrécissement collisionnel :

- est à prendre en compte à température ambiante, pour un retard pompe/sonde $\tau_s = 0$ ps, et à $\tau_s = 25$ ps : la cause de cet effet à 25 ps de retard sera à étudier plus en détail ;
- agit peu sur un spectre acquis en flamme de prémélange stœchiométrique CH_4 /air pour $\tau_s = 0$ ps, et à $\tau_s = 25$ ps.

De plus, nous considérons qu'à environ 2000 K à pression atmosphérique, du fait des différences marginales observées, il n'est pas nécessaire de détailler la composition exacte du milieu.

C'est à partir de ces conclusions que, dans la partie suivante, nous mesurons la température à partir de spectres DRASC expérimentaux acquis en régime hybride fs/ps.

2. Mesure de la température à pression atmosphérique

La thermométrie DRASC nécessite d'acquérir des spectres DRASC expérimentaux, qui sont ensuite comparés à des spectres calculés pour différentes températures. Nous présenterons notre démarche de mesure de température par spectroscopie DRASC comportant deux étapes : l'étalonnage

des paramètres fixes de l'algorithme, puis l'ajustement de la variable de température. Nous appliquerons cette procédure sur des spectres acquis à pression atmosphérique, à température ambiante, et au sein d'une flamme CH₄/air. Enfin, nous discuterons de la pertinence pour la mesure de température de faire varier les paramètres de fond non résonant et de retard pompe/sonde τ_S .

2.1. Thermométrie par procédure d'ajustement des profils spectraux sur un spectre de référence

Nous décrivons dans cette sous-partie la méthode de traitement des spectres expérimentaux afin d'obtenir l'information en température souhaitée, et son application à deux ensembles de données obtenues à l'aide du dispositif expérimental décrit dans le chapitre 2 à température ambiante et dans une flamme de prémélange stœchiométrique CH₄/air.

2.1.1. Méthode de thermométrie

L'extraction de la température à partir du spectre DRASC en régime hybride fs/ps a fait l'objet de plusieurs publications depuis 2010 [3]-[4]-[5]. Dans chacune d'entre-elles nous retrouvons une même démarche :

- ajuster les paramètres d'entrée de la simulation sur un spectre de référence dont la température est connue ;
- fixer ces paramètres et ajuster la valeur de la température d'un spectre de température inconnue.

2.1.1.1. Recours à un spectre de référence

Dans notre cas, ne disposant pas d'étalon en température, nous n'avons pas de connaissance a priori de la température. Nous utilisons cependant un spectre de référence qui correspond à un spectre accumulé sur un grand nombre de tirs laser, traduisant une réponse spectrale moyenne, avec un bon rapport signal à bruit. Ce spectre est acquis en amont des spectres dont nous souhaitons connaître la température. Il permet de fixer la valeur de certains des paramètres d'entrée de la simulation. De plus, dans le cadre d'un milieu non turbulent sur la durée d'acquisition, l'ajustement sur ce spectre moyen permet en outre de disposer d'un ordre de grandeur T_{ref} de la variable de température.

L'ajustement est réalisé sous Python 2.7, à partir de la fonction *curve_fit* de la bibliothèque *scipy.optimize* du module *Scipy* (version 0.15.1) [6]. Cette fonction permet de faire converger l'ensemble des paramètres flottants qui permettent l'ajustement optimal du spectre simulé (*best fit* dans la littérature anglophone) sur le spectre expérimental, par descente de gradient selon la méthode de Levenberg-Marquardt [7]. La fonction retourne de plus la matrice de covariance de l'optimisation, dont les racines carrées des coefficients diagonaux permettent d'avoir accès à l'écart type de confiance de chaque estimation.

Les paramètres d'entrée de l'algorithme de simulation DRASC ainsi fixés à l'aide du spectre de référence sont :

- le fond non résonant $\chi_{NR ref}$;

- le retard pompe/sonde τ_{Sref} ;
- l'offset en fréquence $\delta\omega$.

En effet, les autres paramètres d'entrée de l'algorithme, sont soit déjà déterminés expérimentalement, soit connus. Nous les rappelons ci-dessous :

- la pression P ;
- la fonction d'appareil du spectromètre $F_{appareil}(\omega)$;
- la fonction d'excitation pompe/Stokes $|H(\omega)|^2$;
- le profil de sonde complexe $A_{sonde}(\omega)$.

L'ensemble de ces paramètres sont fixés afin d'ajuster la température.

2.1.1.2. Ajustement de la température

Pour obtenir la température, nous fixons dans l'algorithme de simulation DRASC les paramètres d'entrée, et initialisons la valeur de la température à T_{ref} . Nous lançons ensuite cette même fonction *curve_fit* afin de comparer nos spectres simulés à nos spectres expérimentaux, en ne laissant variable que la température T . La fonction converge pour chaque spectre expérimental vers la valeur de température T qui minimise l'écart du spectre simulé au spectre expérimental.

Nous menons par la suite une étude statistique sur l'ensemble des températures retournées afin de caractériser notre précision. Nous déterminons notamment :

- la température moyenne T_{moy} ;
- l'écart-type σ_T à la température moyenne.

A partir de ces deux paramètres, nous définissons la précision¹¹ à l'instar de ce qui se fait dans l'état de l'art [3]-[4]-[5] par $\frac{\sigma_T}{T_{moy}}$, en pourcentage de la température moyenne.

Dans la sous-partie suivante, nous allons appliquer ce protocole de mesure de température dans l'air ambiant, et dans une flamme de prémélange stœchiométrique CH₄/air.

2.1.2. Thermométrie haute cadence à température ambiante

Nous présentons dans cette section la mesure de température que nous avons menée à partir de spectres acquis à température ambiante, en tirs uniques, à une cadence de 1 kHz. Nous rappelons que pour l'ensemble des spectres calculés autour de la température ambiante :

- le rétrécissement collisionnel est pris en compte ;
- la plage de comparaison simulation/expérience correspond à la région de décalage Raman comprise entre 2320 et 2330 cm⁻¹.

Comme décrit précédemment dans la section 2.1.1, nous étalonnons nos paramètres d'entrée, afin de fournir les paramètres fixes pour la 2^e étape de la procédure d'ajustement de la température, sur

¹¹ Dans son acception anglo-saxonne, communément utilisée. Dans ce manuscrit, ce terme est un synonyme du terme de dispersion statistique.

un spectre de référence moyenné sur 5000 tirs lasers. L'étape d'étalonnage sur un spectre de référence nous a permis d'obtenir les valeurs du Tableau 4-4.

T_{ref}	$\chi_{NR ref}$	$\tau_{S ref}$	$\delta\omega_{ref}$
$299\text{ K} \pm 3,5\text{ K}$	$2,8\text{ u. a} \pm 0,6\text{ u. a}$	$3,0\text{ ps} \pm 0,15\text{ ps}$	$0,061\text{ cm}^{-1} \pm 0,001\text{ cm}^{-1}$

Tableau 4-4. Valeurs des paramètres d'optimisation à partir du spectre DRASC de référence acquis à température ambiante.

Nous avons ensuite fixé $\chi_{NR ref}$ ainsi que $\tau_{S ref}$ dans notre algorithme de simulation et nous avons, pour chaque spectre expérimental, optimisé la valeur de la variable température T . Nous avons obtenu les résultats de température au cours du temps représentés sur la Figure 4-15 (a). Nous avons tracé l'histogramme de distribution de ces températures sur la Figure 4-15 (b).

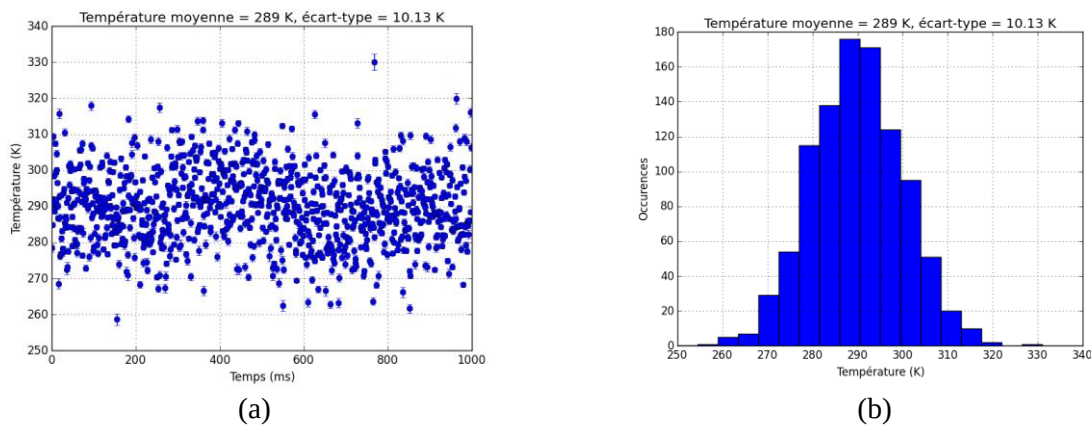


Figure 4-15. (a) Résultats de 1000 mesures de température DRASC au cours du temps, accompagné de (b) l'histogramme de la distribution de ces mesures. La barre d'erreur indiquée en (a) correspond à l'écart-type de confiance fourni par la routine d'optimisation.

Nous observons que les résultats de mesure sont compris entre 260 K et 330 K, avec une température moyenne $T_{moy} = 289\text{ K}$ et un écart-type $\sigma_T = 10\text{ K}$. La valeur moyenne est compatible avec un milieu ambiant sondé entre 20 et 25°C. La précision $\frac{\sigma_T}{T_{moy}}$ est ici de 3,5 %, ce qui est compatible avec ce qui se fait dans la littérature en régime hybride fs/ps [4], et nanoseconde [8]. Dans la section suivante, nous appliquerons cette procédure pour des spectres acquis dans une flamme.

2.1.3. Thermométrie basse cadence dans une flamme de prémélange stœchiométrique CH₄/air

Nous avons appliqué cette même procédure de mesure de température à des spectres moyennés sur 500 tirs, enregistrés à une cadence de 2 Hz dans une flamme de prémélange stœchiométrique CH₄/air.

Nous allons dans cette section mesurer la température sur 100 spectres, chacun étant acquis par accumulation sur 500 tirs laser, dans une flamme de prémélange stœchiométrique CH_4/air . En effet, nous avons vu dans le chapitre 2 que pour nos énergies pompe, Stokes et sonde, l'intensité du signal acquis dans la flamme CH_4/air est environ 1500 fois plus petite que dans l'air ambiant. Ainsi, pour disposer d'un rapport signal à bruit suffisant pour mesurer la température [9], chaque spectre a dû être accumulé sur un grand nombre de tirs laser.

Par conséquent, le spectre de référence utilisé pour cette étude a dû être intégré sur un nombre de tirs supérieur à celui de l'air ambiant. Un spectre de référence moyenné sur 50000 tirs nous a permis de regrouper dans le Tableau 4-5 ci-dessous les valeurs des paramètres fixes obtenus, ainsi qu'un ordre de grandeur de la température T .

T_{ref}	NRB_{ref}	$\delta\omega_{ref}$	$\tau_{S ref}$
$1863\text{ K} \pm 3,5\text{ K}$	$128,82\text{ u. a} \pm 0,17\text{ u. a}$	$0,061\text{ cm}^{-1} \pm 0,001\text{ cm}^{-1}$	$1,2\text{ ps} \pm 0,09\text{ ps}$
Tableau 4-5. Valeurs des paramètres d'optimisation à partir du spectre DRASC de référence acquis en flamme CH_4/air .			

Comme dans la section précédente, nous avons ensuite fixé dans notre algorithme de simulation $\chi_{NR ref}$ ainsi que $\tau_{S ref}$, et avons pour chaque spectre expérimental optimisé la valeur de la variable température T . Les résultats de mesure de température au cours du temps sont représentés sur la Figure 4-16 (a), et l'histogramme de la distribution est tracé sur la Figure 4-16 (b).

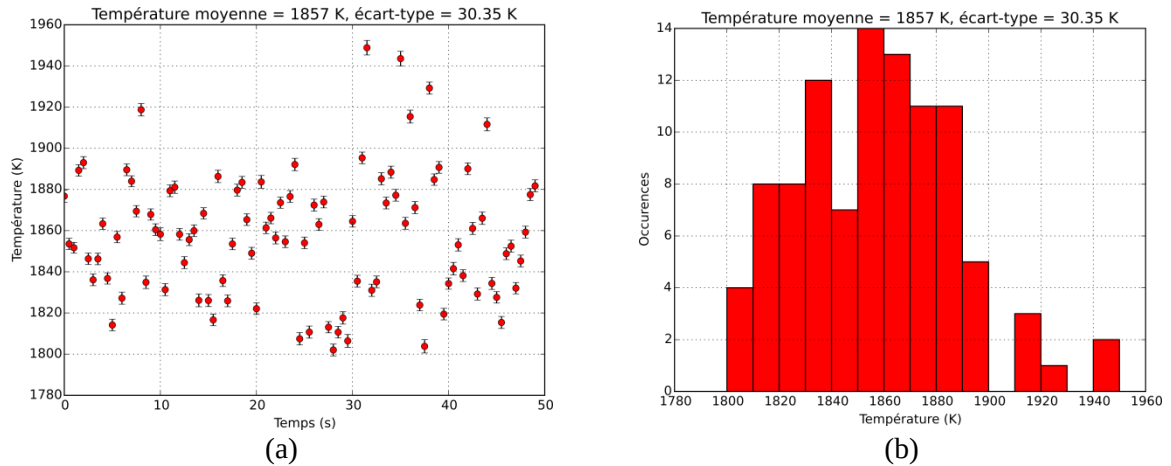


Figure 4-16. (a) Résultats de 100 mesures de température DRASC au cours du temps, accompagné de (b) l'histogramme de la distribution de ces mesures.

Nous observons que les résultats de mesure sont compris entre 1800 K et 1960 K, avec une température moyenne $T_{moy} = 1857\text{ K}$ et un écart-type $\sigma_T = 31\text{ K}$. En quantifiant la précision comme dans l'état de l'art [3]-[4]-[5] par $\frac{\sigma_T}{T_{moy}}$, on obtient 1,7 %, ce qui est comparable à de ce qui se fait dans la littérature en régime hybride fs/ps [9]-[5], fs-CPP (Chirped Probe Pulse) [5]-[10], et nanoseconde [8].

Nous remarquons toutefois que la mesure est entachée d'une erreur systématique (reliée à la notion *accuracy* en anglais) non nulle. En effet, la température moyenne que nous obtenons est

différente de la température adiabatique $T_{adiabatique}$ (~ 2200 K) d'environ 300 K. Plusieurs facteurs permettent néanmoins de nuancer cette affirmation car :

- les pertes liées au brûleur n'ont pas été mesurées précisément (système de refroidissement) ;
- le spot laser était mal centré sur le front de flamme, il était probablement légèrement en dessous.

Une source de température mieux calibrée ou un profil vertical réalisé sur la flamme devrait permettre de lever cette indétermination et d'évaluer plus proprement l'erreur systématique réelle de la mesure. Dans la sous-partie suivante, nous allons étudier l'effet des paramètres de fond non-résonant χ_{NR} , et de retard pompe/sonde τ_S sur la mesure de température.

2.2. Etude de l'influence des paramètres ajustables sur la précision des mesures

Dans cette sous-partie, nous allons étudier l'influence sur la précision de la mesure de température, à température ambiante (à « froid »), et dans la flamme CH_4/air (à « chaud »), des deux paramètres ajustables intrinsèques à l'expérience, à savoir :

- le fond non résonant χ_{NR} ;
- le retard pompe/sonde τ_S .

Pour cela, on part d'une approche statistique, que nous avons menée sur les 1000 spectres acquis en tir unique à 1 kHz à température ambiante, ainsi que sur les spectres moyennés sur 500 tirs, acquis à 2 Hz dans la flamme. Cette approche a consisté à utiliser sur chaque spectre la fonction *curve_fit*, où non seulement la variable température T est ajustable, mais aussi les deux paramètres sus-nommés. Dans cette sous-partie cette méthode sera nommée « méthode B »

Nous comparerons les valeurs de χ_{NR} et de τ_S obtenues, à « chaud » et à « froid », avec la méthode B, avec celles obtenues par ajustement sur leurs spectres moyens de référence (« méthode A »), afin d'introduire une discussion sur la procédure d'étalonnage des paramètres fixes.

Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence du paramètre de fond non résonant χ_{NR} sur la thermométrie, puis celle du retard pompe/sonde τ_S .

2.2.1. Fond non-résonant χ_{NR}

Lorsque l'on considère T , τ_S , et χ_{NR} comme variables de l'algorithme d'ajustement, appliqué aux deux ensembles de données expérimentales étudiés précédemment (froid et chaud), on obtient les distributions suivantes pour χ_{NR} :

- A « froid » sur la Figure 4-17 (a) ;
- A « chaud » sur la Figure 4-17 (b).

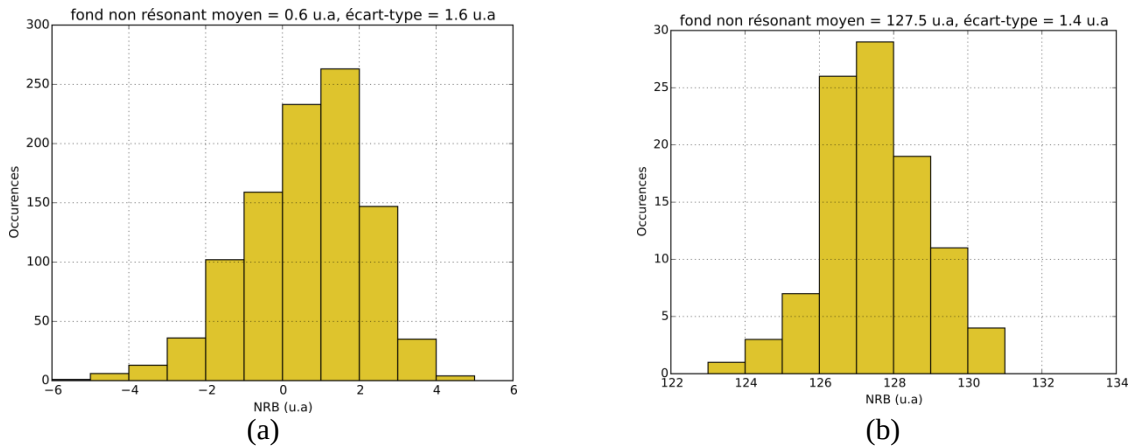


Figure 4-17. (a) Distribution des valeurs retournées pour le fond non-résonant χ_{NR} par l'algorithme d'ajustement de la température, lorsque les paramètres χ_{NR} et τ_s sont tous deux considérés comme variables flottantes : (a) à température ambiante ; (b) dans la flamme CH_4/air .

Nous observons que le fond non résonant χ_{NR} moyen est :

- quasiment nul dans l'air ambiant (0,6 u.a) ;
- substantiel dans la flamme (127,5 u.a).

De plus, nous observons que l'écart type au fond non résonant χ_{NR} moyen représente :

- 250 % de la valeur moyenne à froid ;
- 1,6 % de la valeur moyenne à chaud.

Par ailleurs, en vue de l'interprétation à apporter à ces résultats, nous les plaçons dans le Tableau 4-6 en vis-à-vis des valeurs de références obtenues par ajustement sur un spectre moyen.

	Air ambiant	Flamme CH_4/air
Valeurs de référence obtenues à partir d'un spectre moyen (méthode A)	$2,8 \text{ u.a} \pm 0,6 \text{ u.a}$	$128,8 \text{ u.a.} \pm 0,2 \text{ u.a.}$
Valeurs obtenues par moyenne des ajustements sur l'ensemble des spectres (méthode B)	$0,6 \text{ u.a} \pm 1,5 \text{ u.a}$ (1000 spectres)	$127,5 \text{ u.a.} \pm 1,4 \text{ u.a.}$ (100 spectres)
Temps de calcul nécessaire (A/B) ¹²	20 s / 7 h	20 s / 50 min

Tableau 4-6. Valeurs des paramètres optimisés de χ_{NR} à l'air ambiant comme en flamme, obtenus à partir d'un ajustement : (1^{ère} ligne) sur un spectre moyen de référence ; (2^{ème} ligne) sur l'ensemble des spectres. Les ordres de grandeur du temps de calcul pour les méthodes A et B sont précisés (3^{ème} ligne).

Dans les deux cas expérimentaux, nous observons que les données obtenues à partir des deux méthodes concordent. Néanmoins, dans l'air ambiant, l'écart entre les valeurs moyennes est supérieur à un écart type représentant 250 % de la valeur moyenne du fond non résonant montre que laisser ce paramètre flottant n'a pas de sens physique, et que cela introduit un biais de mesure de température – température mesurée à 279 K, avec un écart type deux fois supérieur à 21 K -. Cela justifie par

¹² Pour un ordinateur sous Windows 7 64 bits avec un processeur Intel Xeon E5-1620 cadencé à 3,20 GHz.

conséquent a posteriori d'avoir fixé la valeur du paramètre χ_{NR} pour la mesure de température dans la section 2.1.3.

En revanche, les valeurs obtenues à partir du spectre moyen et sur l'ensemble des spectres concordent dans la flamme CH_4/air .

Par conséquent, nous avons décidé de répéter l'étape de mesure de température dans la flamme, avec tous les paramètres d'entrée fixés aux valeurs référencées dans le Figure 4-18, à l'exception du paramètre χ_{NR} que nous avons laissé ajustable avec la variable de température T . Nous représentons sur la Figure 4-18 (a) les mesures de températures ainsi obtenues au cours du temps, et leur distribution sous forme d'histogramme sur la Figure 4-18 (b).

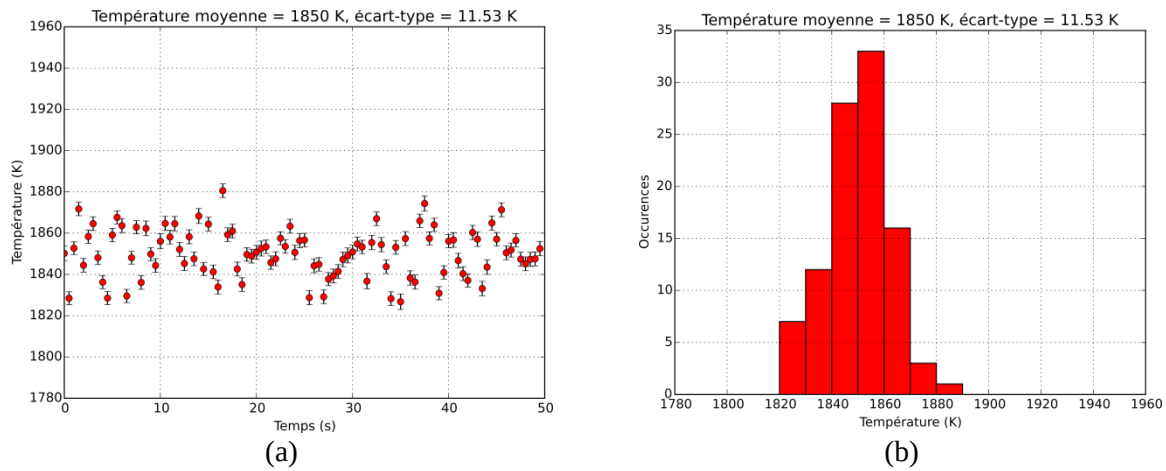


Figure 4-18. (a) Résultats de 100 mesures de température DRASC au cours du temps, accompagné de (b) l'histogramme de la distribution de ces mesures.

Nous obtenons donc une température moyenne $T_{moy} = 1850 \text{ K}$, comparable à la valeur 1857 K , obtenue avec la méthode A (χ_{NR} fixé). Cependant, la valeur de l'écart type a fortement diminuée, à $\sigma_T = 12 \text{ K}$ seulement, soit une précision **a priori** de 0,6 %, contre 1,7% avec la méthode A où χ_{NR} est fixé. Cela représente un gain de 3 sur la précision. Nous en concluons donc que la majorité de la dispersion des valeurs de température obtenues par la méthode A provient de la compensation des fluctuations du fond non résonant par l'algorithme. En effet, d'un spectre sur l'autre, les concentrations des gaz au volume d'examen peuvent légèrement varier, faisant varier le fond non résonant de l'ordre du pourcent comme nous le constatons. Ainsi, en laissant χ_{NR} variable, on enlève une source de biais à la mesure et σ_T diminue. Toutefois, nous restons prudents sur cette précision, car, même si l'interprétation physique d'une légère variation du fond non résonant exprimée précédemment nous semble justifiée, nous n'avons pour autant trouvé aucune référence bibliographique dans laquelle l'optimisation en température s'effectue en conservant le fond non résonant en variable flottante¹³. Une étude plus approfondie de la corrélation entre χ_{NR} et T permettrait d'affiner encore les résultats obtenus.

Nous concluons donc que parmi les paramètres susceptibles de varier dans une flamme, le fond non-résonant peut représenter une source d'erreur importante. C'est pourquoi la perspective d'une thermométrie au retard pompe/sonde $\tau_S = 25 \text{ ps}$, pour lequel le fond non résonant est

¹³ La distribution des valeurs optimales de χ_{NR} est comparable à celle de la Figure 4-17 (b).

négligeable, est d'autant plus prometteuse. Avant de nous intéresser à cette étude, il nous a paru judicieux d'évaluer tout d'abord l'influence du paramètre de retard pompe/sonde τ_s sur la statistique des mesures.

2.2.2. Retard pompe/sonde τ_s

Nous représentons sur la Figure 4-19 les distributions de retard pompe/sonde τ_s lorsque sa valeur est laissée variable dans l'algorithme d'ajustement, appliqué aux deux ensembles de données expérimentales :

- A « froid » sur la Figure 4-19 (a) ;
- A « chaud » sur la Figure 4-19 (b).

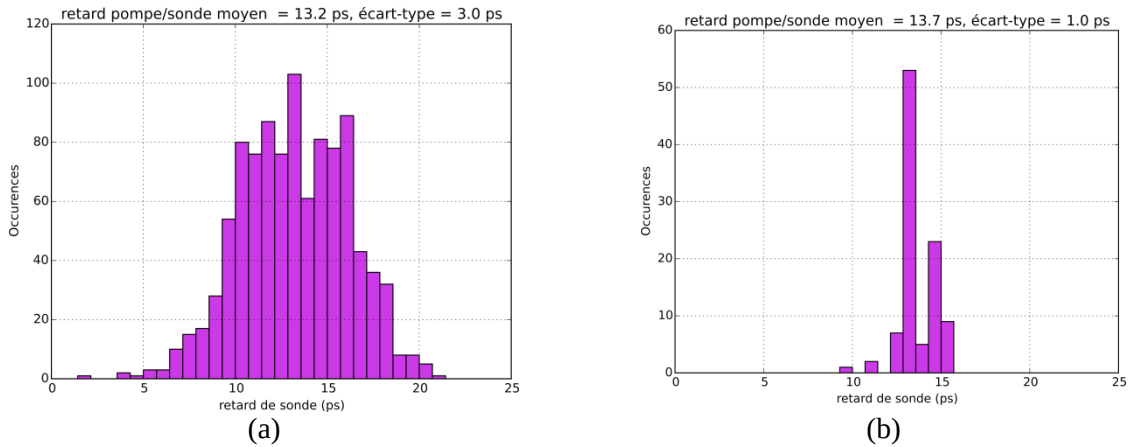


Figure 4-19. Distribution des valeurs retournées pour le retard pompe/sonde τ_s par l'algorithme d'ajustement de la température, lorsque les paramètres χ_{NR} et τ_s sont tous deux considérés comme variables flottantes : (a) à température ambiante ; (b) dans la flamme CH_4/air .

Nous avons regroupé les valeurs moyennes et écarts-types issus de ces histogrammes. Nous avons comparé ces valeurs corrigées de l'offset de 13,5 ps (cf section 1.2.1), aux valeurs de retard pompe/sonde obtenues à partir des spectres moyens de référence sur le Tableau 4-7.

	Air ambiant	Flamme CH_4/air
Valeurs de référence obtenues à partir d'un spectre moyen (méthode A)	$3,0 \text{ ps} \pm 0,15 \text{ ps}$	$1,2 \text{ ps} \pm 0,1 \text{ ps}$
Valeurs obtenues par moyenne des ajustements sur l'ensemble des spectres (méthode B)	$-0,3 \text{ ps} \pm 3,0 \text{ ps}$ (1000 spectres)	$0,2 \text{ ps} \pm 1,0 \text{ ps}$ (100 spectres)
Temps de calcul nécessaire (A/B)	20 s / 7 h	20 s / 50 min
Tableau 4-7. Valeurs des paramètres optimisés de τ_s à l'air ambiant comme en flamme, obtenus à partir d'un ajustement : (1 ^{ère} ligne, méthode A) sur un spectre moyen de référence ; (2 ^{ème} ligne, méthode B) sur l'ensemble des spectres. Les ordres de grandeur du temps de calcul pour les méthodes A et B sont précisés (3 ^{ème} ligne).		

Nous observons que les valeurs de retard pompe/sonde τ_s obtenues par la méthode B sont semblables quelle que soit la température, contrairement aux valeurs obtenues issues des spectres moyens (méthode A, écart de 2 ps).

Dans la mesure où les spectres dans l'air ambiant et dans la flamme CH_4/air ont été acquis dans la même demi-heure, sans que la ligne à retard de sonde (décrite dans le chapitre 2) n'ait été déplacée, il paraît cohérent d'avoir pour toute température des valeurs de retards pompe/sonde similaires. De plus, les valeurs de ces retards pompe/sonde autour de 0 ps nous semblent pertinentes. En effet, les spectres expérimentaux ont été acquis à un retard pompe/sonde expérimental nul.

En revanche, en ce qui concerne la précision des estimations de la méthode B, nous observons qu'elle varie grandement avec la température : elle est ainsi trois fois plus précise dans la flamme qu'à température ambiante. De plus, nous observons la valeur estimée à partir de la méthode A en flamme est comprise dans l'écart-type de la valeur obtenue par la méthode B, ce qui n'est pas le cas à température ambiante. Par conséquent, pour la mesure de température dans l'air ambiant ou dans la flamme, il nous semble préférable de ne considérer que le paramètre fixe de retard pompe/sonde issu de l'étalonnage dans la flamme. En particulier, si on souhaite réaliser rapidement l'étape d'étalonnage de ce paramètre, il est possible d'utiliser la méthode A sur un spectre acquis dans une flamme.

Par ailleurs, contrairement au cas du fond non résonant étudié, nous estimons que ce paramètre doit rester fixe afin de minimiser le biais de mesure de température. Ainsi, contrairement à la section précédente traitant de χ_{NR} , l'étude de l'influence de τ_s a consisté à comparer les résultats de mesure de température lorsque la valeur retenue est la valeur de référence (1,2 ps, cf Figure 4-18), ou bien la valeur moyenne (0,2 ps).

Pour cela, nous avons réitéré l'étude de la section 2.2.1, en substituant à la valeur de référence de 1,2 ps, la valeur moyenne de 0,2 ps - différence de 1 ps correspondant à l'écart type. Les résultats de mesure de température au cours du temps sont représentés sur la Figure 4-20 (a), et l'histogramme de distribution de ces résultats de mesure sur la Figure 4-20 (b).

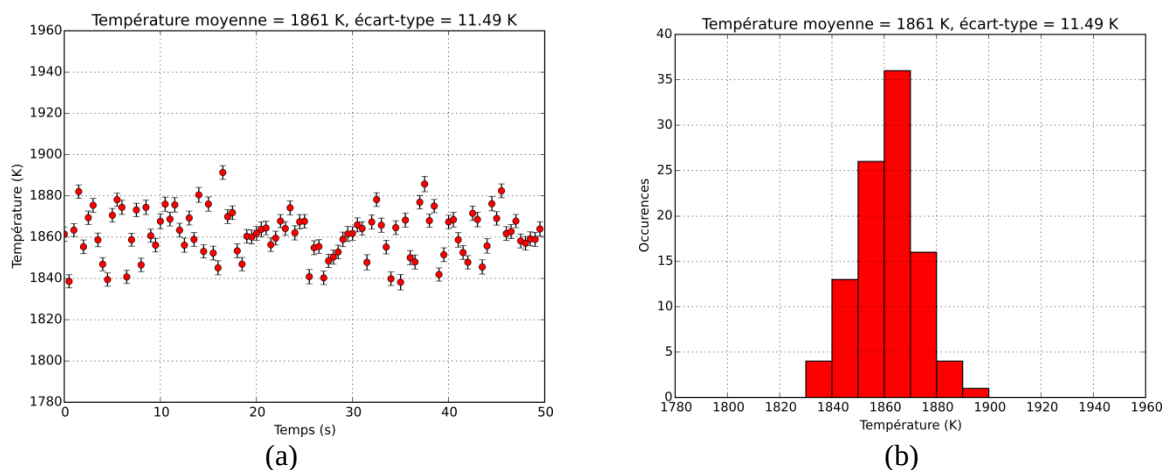


Figure 4-20. (a) Résultats de 100 mesures de température DRASC au cours du temps, accompagné de (b) l'histogramme de la distribution de ces mesures.

Nous observons que nous obtenons exactement la même précision, avec un écart de température moyen de + 10 K. Par conséquent, le choix de la valeur de référence ou moyenne ne change que la valeur absolue de la mesure de température, sans altérer la précision de celle-ci. Cela justifie donc le fait de fixer le paramètre τ_s à partir des méthodes A (20 s) ou B (50 min).

Nous concluons de cette étude que la valeur affectée au retard pompe/sonde ne perturbe pas significativement la mesure de température, et que l'estimation du fond non résonant constitue bien sa principale source d'erreur. C'est pourquoi nous avons souhaité tester la mesure de température pour un retard pompe/sonde $\tau_S = 25 \text{ ps}$.

Dans la mesure où nous ne disposons pas d'acquisitions multiples, nous avons fait fonctionner l'algorithme d'ajustement sur un spectre expérimental unique. Nous représentons ce spectre expérimental accompagné de son spectre simulé optimal sur la Figure 4-21.

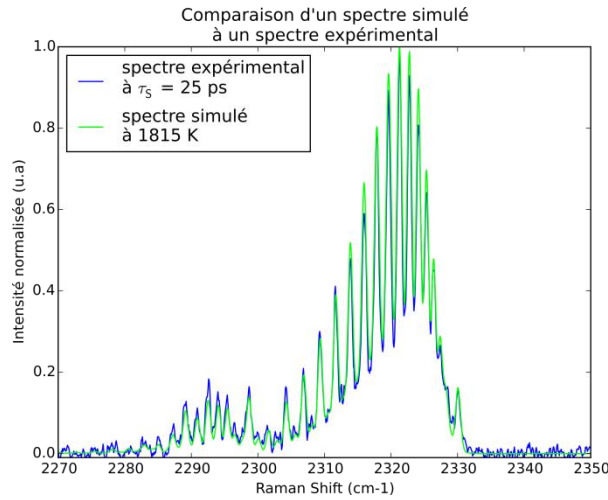


Figure 4-21. Comparaison d'un spectre acquis en flamme CH_4/air à $\tau_{S \text{ exp}} = 25 \text{ ps}$ (bleu), à un spectre optimisé à 1815 K (vert).

Nous observons que l'algorithme converge vers la température de 1815 K. L'écart aux valeurs moyennes observées précédemment (entre 1850 et 1860 K) est donc de l'ordre - 40 K. Nous remarquons que cet écart est du même ordre de grandeur que celui trouvé par Richardson et al. en régime hybride fs/ps, pour un retard pompe/sonde de plusieurs dizaines de picosecondes ($\tau_S = 30 \text{ ps}$) [5]. Nous pouvons supposer qu'à $\tau_S = 25 \text{ ps}$, les raies rotationnelles de nombres quantiques J élevés de la 1^{ère} bande de vibration sont exaltées par le phénomène d'interférence constructive sur cette zone spectrale. En revanche, les raies de la 2^{ème} bande de vibration sont moins intenses, et celles de la 3^{ème} bande de vibration ne sont même plus visibles. Il est donc possible que notre algorithme en vienne donc à sous-estimer la valeur de la température vibrationnelle T_{vib} , compte tenu de la qualité du spectre enregistré. En décorrélant les mesures de T_{rot} et T_{vib} dans notre algorithme, nous pourrions peut être obtenir une valeur de T_{rot} plus proche de celle qui est mesurée à $\tau_S = 0 \text{ ps}$, puisque le RSB sur la distribution rotationnelle est préservée à $\tau_S = 25 \text{ ps}$.

2.3. Conclusion

Nous avons validé dans ce chapitre notre algorithme de simulation DRASC à pression atmosphérique, ce qui nous a permis de mener des études de mesure de température dans l'air ambiant et dans une flamme CH_4/air . Notre procédure de température qui consiste à étalonner les paramètres fixes de l'algorithme puis d'optimiser la valeur de la mesure de température a été présentée. Nous avons illustré la pertinence pour la mesure de température en flamme de considérer le paramètre de fond non résonant flottant, initialisé à sa valeur d'étalonnage, plutôt qu'en paramètre fixe. Cela permet

d'obtenir une précision de mesure de température sur des spectres moyennés de 0,6% (10 K), contre celle trois fois moindre conforme à l'état de l'art en régime fs/ps de 1,7% (33 K). Notre technique de mesure de la température semble donc prometteuse pour le diagnostic en température dans des écoulements à faible pression (1 bar), et pour des températures supérieures à 1500 K. Ces conditions de température et de pression se rencontrent par exemple dans un moteur supersonique, dont un banc d'essai est en cours de développement à l'ONERA (LAPCAT, au sein du département DMPE), où de l'air chaud à 1100 K vient faire brûler un combustible (hydrocarbure ou H_2).

Toutefois, avant d'envisager ce genre de mesures, il faudra réduire l'erreur systématique, en améliorant l'étalonnage de la flamme. Pour cela, il est prévu d'implémenter au sein de notre dispositif expérimental un brûleur McKenna CH_4 /air mieux calibré bâti en 2016 à la faveur d'un stage d'Alexandre Aubin. Ce brûleur permet d'obtenir une flamme CH_4 /air plus large et plus stable que celle que j'ai utilisée. De plus cette implémentation sera accompagnée de celle de platines de translation motorisées, qui permettront de réaliser des profils verticaux de flamme, et de bien localiser la zone de flamme. La partie suivante est dédiée à la simulation des spectres DRASC à haute pression (> 10 bar), pour poser les premiers jalons de la mesure de température dans des moteurs où règnent des pressions de plusieurs dizaines de bar.

3. Simulation du spectre DRASC haute pression en régime hybride fs/ps

Dans le cadre de mesures de température dans des moteurs subsoniques, comme par exemple le banc d'essai MICADO de l'ONERA, il est nécessaire de connaître l'allure des spectres DRASC pour des températures voisines de 2000 K, à plusieurs dizaines de bar. Les écoulements y régnant pouvant être de nature turbulente, du signal issu des zones froides peut interférer localement. Par conséquent, il est important de connaître l'influence du rétrécissement collisionnel sur le spectre DRASC à 300 K, et celle du rétrécissement collisionnel et de la composition du milieu à 2000 K. Dans un premier temps, nous mènerons cette étude à une pression de 10 bar, puis nous étudierons dans un second temps l'évolution du signal à 2000 K avec la pression.

3.1. Influence des collisions sur le spectre DRASC à 10 bar

A l'instar de l'étude que nous avons menée dans la sous-partie 1.3, nous allons ici traiter de l'influence des collisions moléculaires, et plus particulièrement du rétrécissement collisionnel à une pression de 10 bar sur le spectre DRASC simulé pour deux conditions de température :

- à température ambiante (300 K) ;
- au front de flamme d'une flamme stœchiométrique prémélangée CH_4 /air.

3.1.1. A température ambiante (300 K)

Nous représentons sur la Figure 4-22 les spectres à 300 K et 10 bar, en prenant en compte ou non l'effet du rétrécissement collisionnel. Les spectres sont non normalisés, et la différence entre ces deux signaux est représentée en dessous.

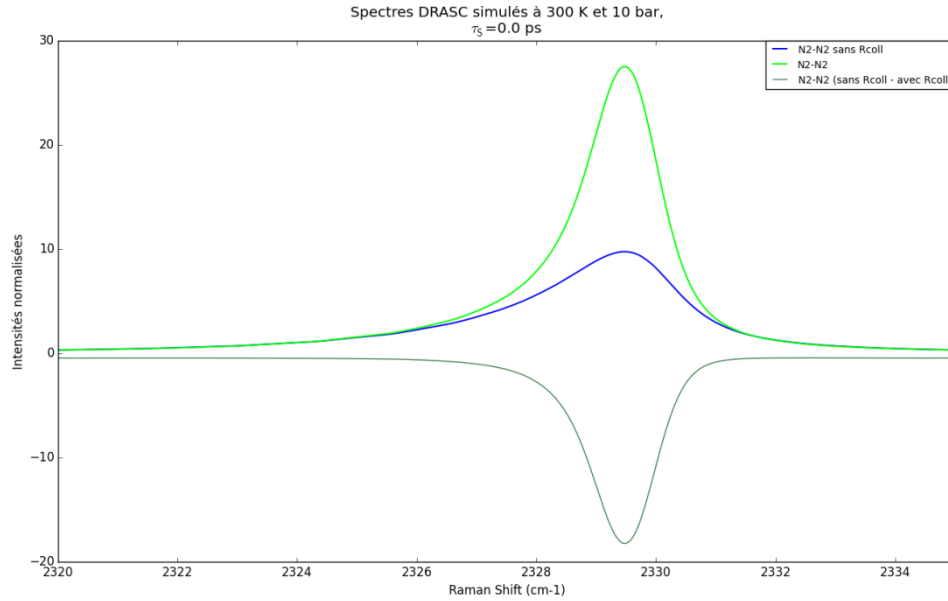


Figure 4-22. Spectres DRASC simulés à 300 K 10 bar en régime fs/ps au retard pompe/sonde $\tau_s = 0$ ps, sans (bleu) et avec (vert) rétrécissement collisionnel. Ces spectres sont non normalisés, et leur différence est représentée en-dessous (kaki).

Nous observons que lorsque le rétrécissement collisionnel est pris en compte, l'intensité de la tête de bande est supérieure d'un facteur 3 environ. Nous représentons sur la Figure 4-23 l'influence de ces différences d'intensité, normalisées cette fois par rapport à leurs valeurs maximales (autour de 2330 cm^{-1}).

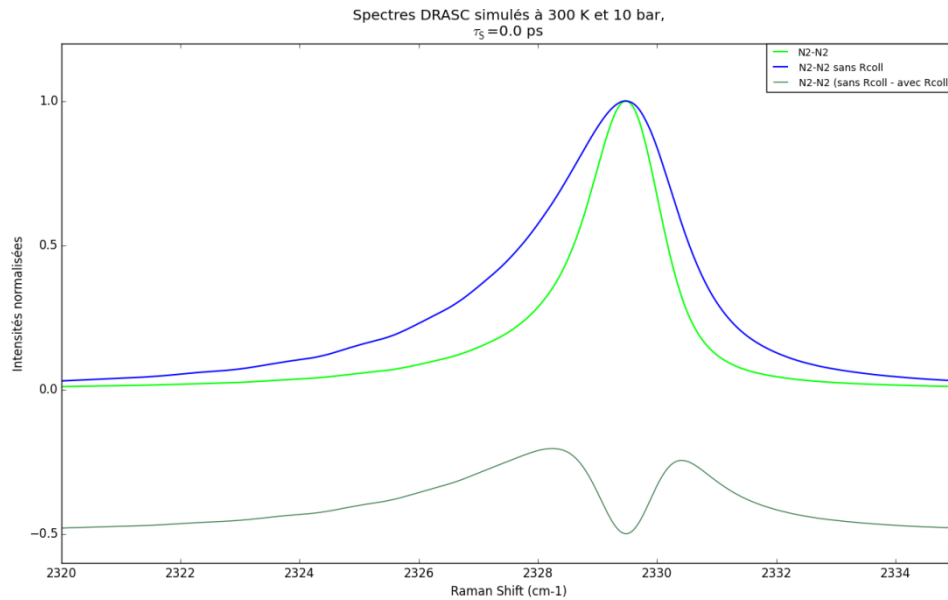


Figure 4-23. Spectres DRASC simulés à 300 K 10 bar en régime fs/ps au retard pompe/sonde $\tau_s = 0$ ps, sans (bleu) et avec (vert) rétrécissement collisionnel, dont la différence est également représentée (kaki).

Nous observons que la largeur à mi-hauteur du spectre de branche Q prenant en compte le rétrécissement collisionnel est 2 fois plus faible que celle obtenue sans rétrécissement collisionnel. Le rétrécissement de la branche Q à 300 K est donc plus marqué à 10 bar qu'à pression atmosphérique (cf Figure 4-10) car, à température constante, la densité moléculaire y est 10 fois supérieure qu'à 1 bar. Le rétrécissement observé est donc similaire aux observations en régime ns (cf Figure 3-28 du chapitre 3).

Dans la mesure où nous envisageons d'utiliser le retard pompe/sonde $\tau_S = 25 \text{ ps}$ pour certaines mesures, nous avons souhaité visualiser l'influence du rétrécissement collisionnel sur le spectre DRASC simulé à ce retard pompe/sonde. Nous avons donc représenté sur la Figure 4-24 les spectres à 300 K et 10 bar. Là encore, la différence entre les deux signaux est représentée.

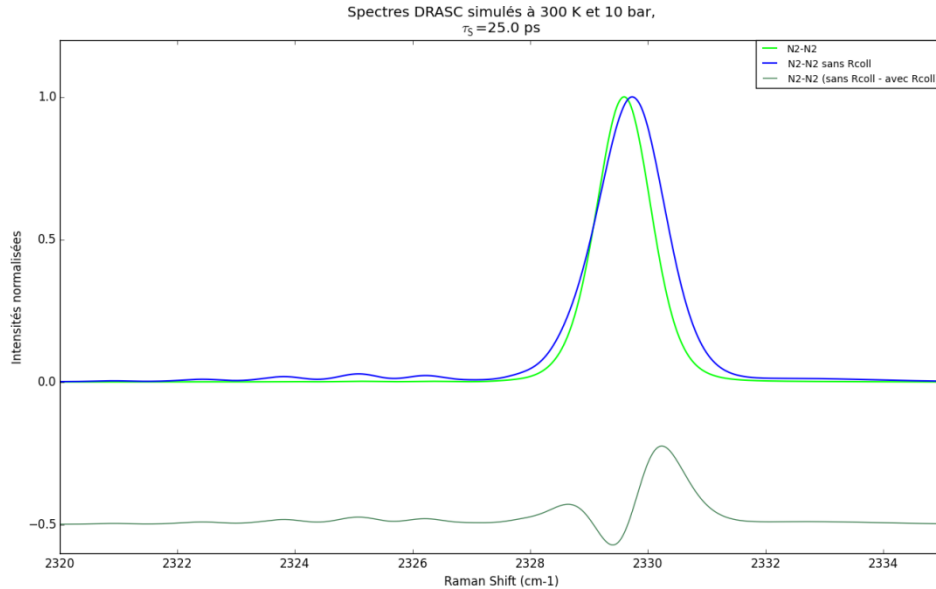


Figure 4-24. Spectres DRASC simulés à 300 K 10 bar en régime fs/ps au retard pompe/sonde $\tau_S = 25 \text{ ps}$, sans (bleu) et avec (vert) rétrécissement collisionnel, dont la différence est également représentée (kaki).

Nous observons également un rétrécissement de la branche Q lorsque le rétrécissement collisionnel est pris en compte, même s'il est moindre que pour le retard pompe/sonde $\tau_S = 0 \text{ ps}$. De plus, nous observons à ce retard pompe/sonde, un net déplacement de la branche Q. Ce déplacement global provient du déplacement de chacune des raies Raman, sous l'effet des collisions moléculaires et des transferts d'énergie rotationnels. Dans la mesure où avec nos paramètres de sonde et de fonction d'appareil aucune raie n'est résolue dans la simulation à 300 K 10 bar, seul le déplacement global de la branche s'observe. En pratique ce déplacement risque de ne pas être observé, puisque nous disposons dans notre algorithme d'optimisation du paramètre d'entrée d'offset en fréquence $\delta\omega$, permettant d'optimiser également le recalage du spectre calculé sur le spectre expérimental. Ainsi, la prise en compte du rétrécissement collisionnel dans l'algorithme de simulation est moins importante à $\tau_S = 25 \text{ ps}$ qu'à $\tau_S = 0 \text{ ps}$, car son influence sur le spectre acquis est moindre. Elle n'en reste pas moins nécessaire pour reproduire le rétrécissement de la branche Q.

3.1.2. Pour une flamme de prémélange stoechiométrique CH_4/air

Nous étudions dans cette section, comme dans la section 1.3.2 l'influence du rétrécissement collisionnel et de la composition moléculaire sur le spectre DRASC à 2000 K, à une pression de 10 bar. Nous avons représenté sur la Figure 4-25 trois spectres DRASC non normalisés (normalisés à 2320 cm^{-1}) calculés à 2000 K pour $\tau_S = 0 \text{ ps}$, dans les conditions suivantes :

- milieu N_2 pur avec rétrécissement collisionnel (en vert) ;
- milieu mixte composé des molécules de N_2 , H_2O et CO_2 dans les proportions décrites précédemment :

- sans rétrécissement collisionnel (en bleu)
- avec rétrécissement collisionnel (en rouge).

De plus, nous y avons tracé en-dessous de ces trois spectres :

- la différence des spectres N_2 mixte avec et sans rétrécissement collisionnel (kaki) ;
- la différence du spectre N_2 mixte avec rétrécissement collisionnel au spectre N_2 pur avec rétrécissement collisionnel (rose).

Nous signalons de plus que pour ces spectres, comme nous ignorons l'évolution du fond non résonant en régime hybride fs/ps avec la pression, nous avons choisi de considérer le paramètre χ_{NR} comme étant nul. Nous nous intéressons donc uniquement à l'évolution de la partie résonante de la susceptibilité.

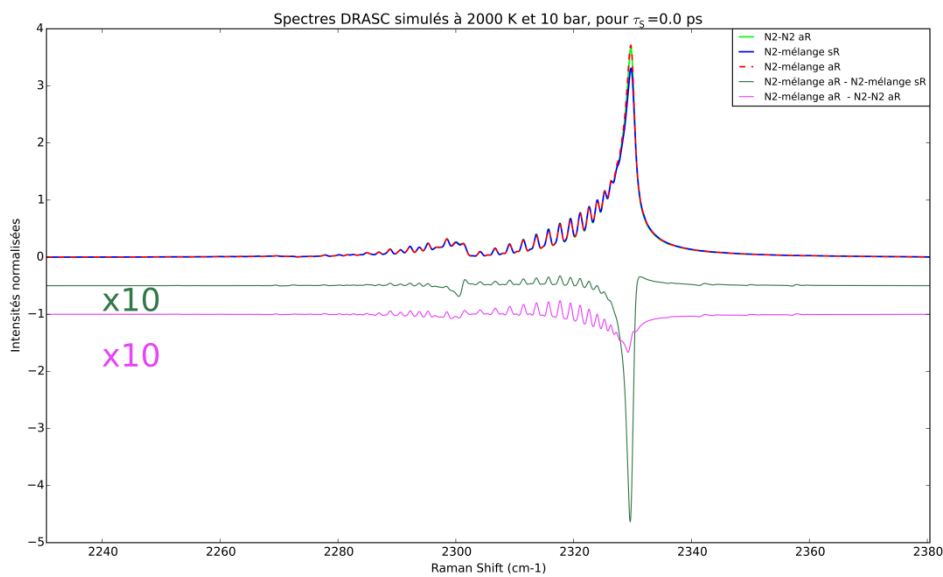


Figure 4-25. Spectres DRASC non normalisés simulés à 2000 K et 10 bar, en régime fs/ps à $\tau_s = 0$ ps : pour les collisions entre molécules de N_2 seulement prenant en compte le rétrécissement collisionnel (aR, vert), en prenant en compte les collisions N_2 - H_2O - CO_2 et : le rétrécissement collisionnel (mélange aR, rouge), ou non (mélange sR, bleu). Les différences entre les spectres prenant en compte ou non le rétrécissement collisionnel (kaki), et entre les spectres prenant en compte ou non la composition moléculaire du milieu (rose) sont également représentées.

Nous observons que la prise en compte du rétrécissement collisionnel sur le spectre mixte influence surtout les têtes de bande des deux premières bandes de vibrations à 2330 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} . En revanche, la composition moléculaire semble influencer sur le spectre avec une amplitude moindre, mais de manière plus uniforme sur l'ensemble des raies du spectre. Dans l'optique de la mesure de température, nous avons calculé et représenté sur la Figure 4-26 ci-dessous ces mêmes spectres normalisés par rapport à leurs valeurs maximales (autour de 2330 cm^{-1}).

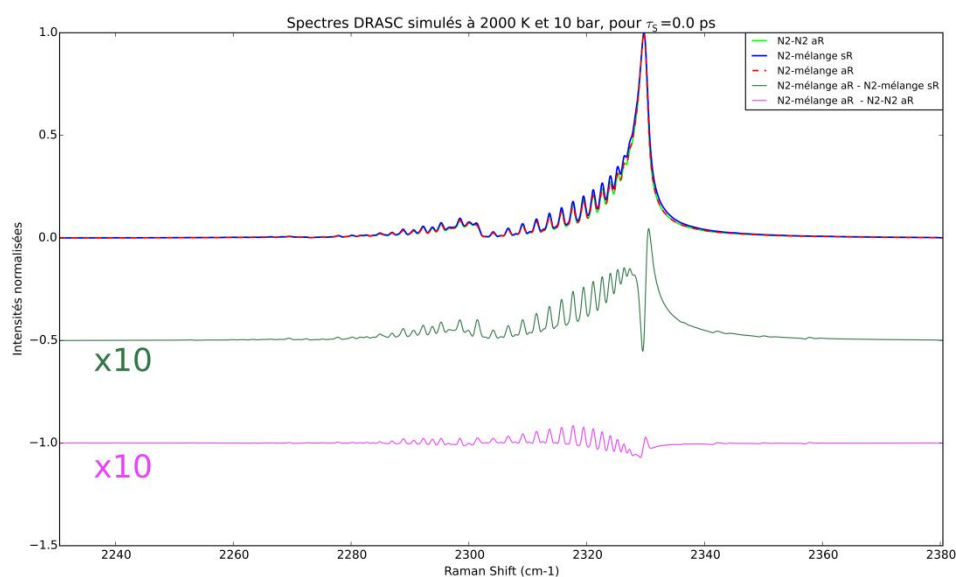


Figure 4-26. Spectres DRASC simulés à 2000 K et 10 bar, en régime fs/ps à $\tau_S = 0$ ps : pour les collisions entre molécules de N_2 seulement prenant en compte le rétrécissement collisionnel (aR, vert), en prenant en compte les collisions N_2 - H_2O - CO_2 et : le rétrécissement collisionnel (mélange aR, rouge), ou non (mélange sR, bleu). Les différences entre les spectres prenant en compte ou non le rétrécissement collisionnel (kaki), et entre les spectres prenant en compte ou non la composition moléculaire du milieu (rose) sont également représentées.

Nous observons des différences allant jusque 5% entre le signal normalisé sans rétrécissement et avec rétrécissement collisionnel à 2320 cm^{-1} . Cela est dû à la surintensité à 2330 cm^{-1} provoquée par le rétrécissement collisionnel observée sur le spectre non normalisé, qui induit, après normalisation, une baisse du signal normalisé sur le reste du spectre. Par conséquent, du fait de cette différence de signal normalisé de 5%, soit deux fois le signal de bruit d'acquisition expérimental (2-3%), il est donc nécessaire de prendre en compte le rétrécissement collisionnel à 2000 K et 10 bar pour un retard pompe/sonde $\tau_S = 0$ ps.

L'indétermination sur le niveau de fond non-résonant à 10 bar peut être levée en opérant à $\tau_S = 25$ ps. Nous avons donc calculé à 2000 K et 10 bar des spectres DRASC normalisés pour un retard pompe/sonde $\tau_S = 25$ ps. Ils sont représentés sur la Figure 4-27.

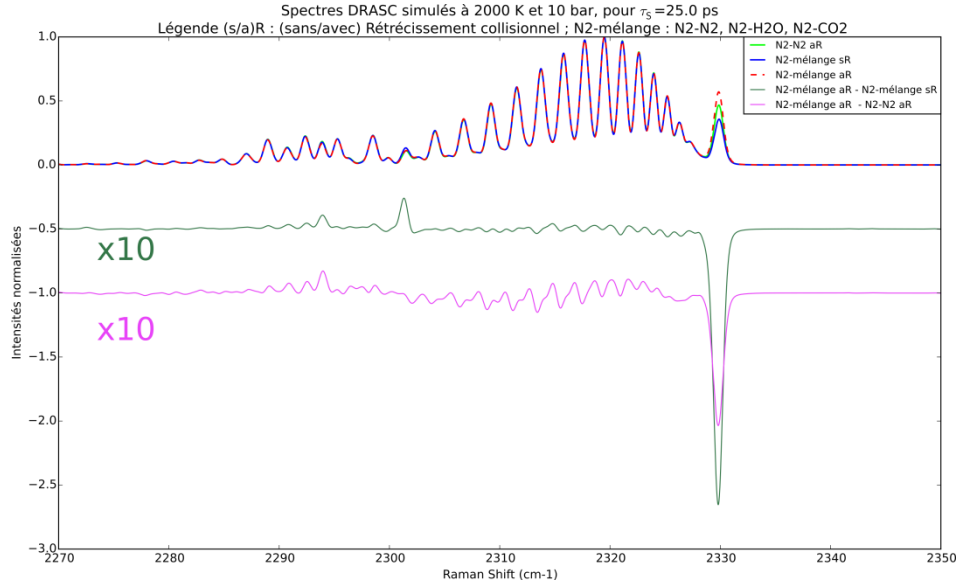


Figure 4-27. Spectres DRASC simulés à 2000 K et 10 bar en régime fs/ps au retard pompe/sonde $\tau_s = 25$ ps, sans (bleu) et avec (vert) rétrécissement collisionnel.

Comme précédemment, nous observons que pour un retard pompe/sonde $\tau_s = 25$ ps, l'influence du rétrécissement collisionnel se concentre sur les têtes des deux premières bandes vibrationnelles (autour de 2330 et 2300 cm^{-1}). En dehors de ces deux zones spectrales, la différence de signal due au rétrécissement collisionnel est plus faible que celle liée à la composition du milieu. En effet entre ces deux spectres, et à l'exclusion des deux têtes de bandes à 2330 et 2300 cm^{-1} , la variation du signal atteint 1,5%. Cette variation est toutefois toujours comprise dans notre bruit expérimental, et porte donc peu à conséquence sur l'exploitation des signaux. En conclusion, la nécessité de prendre en compte à 2000 K et 10 bar, le rétrécissement collisionnel et la composition moléculaire, dépend de l'impact de la quantité de signal en tête de bande à 2330 cm^{-1} sur le reste du spectre DRASC. Les interférences entre raies avec le retard pompe/sonde agissent sur la tête de bande, et la nécessité de la prise en compte du rétrécissement collisionnel dépend de ce retard. Elle est :

- nécessaire pour le retard pompe/sonde $\tau_s = 0$ ps ;
- facultative pour le retard pompe/sonde $\tau_s = 25$ ps.

3.2. Evolution du signal avec la pression

Nous allons étudier dans cette sous-partie l'évolution du spectre DRASC avec la pression. Nous allons dans un premier temps étudier la sensibilité du spectre DRASC à 2000 K au rétrécissement collisionnel et à la connaissance des concentrations relatives que l'on a du milieu. Dans un second temps, nous allons étudier l'évolution du signal DRASC résonant en régime hybride fs/ps à 300 K et à 2000 K.

3.2.1. Prise en compte des concentrations à 2000 K

Nous étudions dans cette section la différence du signal à « chaud » lorsqu'il est normalisé hors de la tête de bande selon que l'on prenne en compte ou non le rétrécissement collisionnel, et la

concentration des espèces du milieu. Pour cela, nous avons calculé tous les 1 bar, les résidus tels qu'introduits dans la section 3.1.2. Nous représentons sur la Figure 4-28, pour chaque pression, le pourcentage d'écart maximal excluant les régions singulières à 2330 et 2300 cm^{-1} : il est effectivement possible de faire converger l'algorithme de mesure de température sans prendre en considération ces régions singulières.

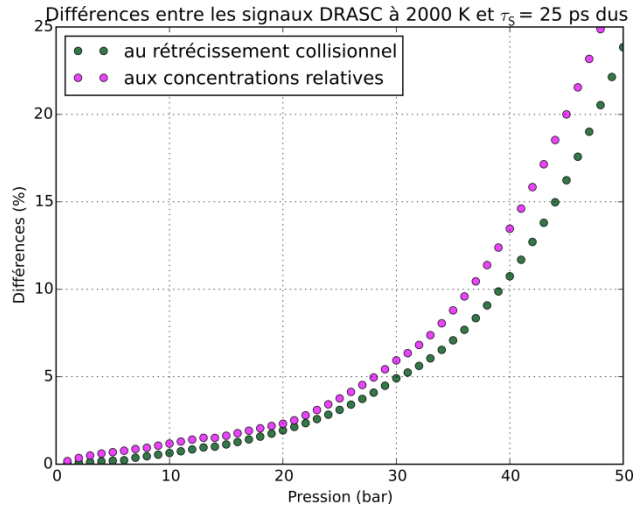


Figure 4-28. Différences entre les signaux DRASC calculés : (kaki) avec et sans rétrécissement collisionnel ; (rose) en supposant le milieu composé uniquement de molécules de N_2 , et en supposant le milieu composé de 74% de molécules de N_2 , 17% de H_2O , 9% de CO_2 .

Nous fixons arbitrairement à 5% le niveau de bruit expérimental, et on cherche à quantifier la pression seuil pour laquelle l'influence du rétrécissement collisionnel ou de la composition du milieu dépasse cette valeur. Nous observons que nous franchissons les 5% d'erreur :

- à 30 bar pour le rétrécissement collisionnel ;
- à 27 bar pour la composition du milieu.

Cette observation est logique puisque la coalescence entre raies dues aux collisions moléculaires croît avec la pression. La différence de pression seuil s'explique par l'écart entre les valeurs de largeurs de raie pour chaque partenaire de collision, qui est exacerbé par la pression et la température. Cela confirme que l'erreur induite par méconnaissance des concentrations relatives semble supérieure à celle concernant la prise en compte ou non du rétrécissement collisionnel. Toutefois, d'après ces résultats, il paraît possible de simuler des spectres DRASC en régime hybride fs/ps sans se préoccuper ni du rétrécissement collisionnel, ni de la composition moléculaire du milieu jusqu'à 20 bar à 2000 K. Pour les pressions supérieures, la prise en compte du rétrécissement collisionnel et la connaissance (même approximative) des concentrations relatives paraissent requises. Dans la section suivante, nous menons une étude prédictive de l'évolution du signal DRASC résonant avec la pression en prenant en compte le rétrécissement collisionnel.

3.2.2. Evolution du signal résonant

Nous étudions dans cette section l'évolution du signal résonant avec la pression en régime hybride fs/ps. Pour cela, nous avons comparé sur la Figure 4-29 l'évolution des intensités maximales en régime hybride fs/ps avec les intensités maximales en régime ns, en prenant comme référence une intensité de 1 ou l'intensité maximale obtenue à 1 bar.

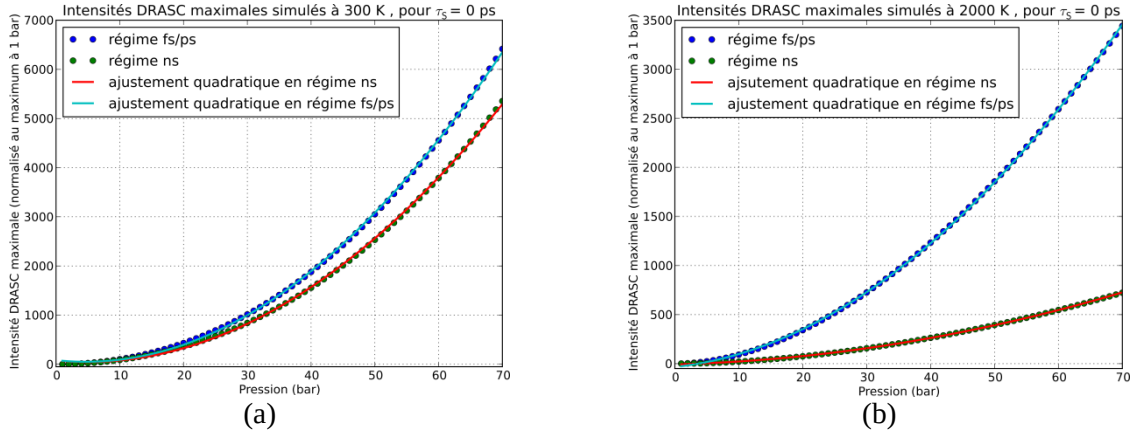


Figure 4-29 - Intensités maximales relatives de spectres DRASC **résonants** simulés en régime fs/ps (ronds bleus) à $\tau_s = 0$ ps et en régime ns (ronds verts), avec rétrécissement collisionnel, aux températures de : (a) 300 K ; (b) 2000 K. La valeur 1 renvoie à l'intensité maximale à 1 bar.

Nous observons qu'en régime fs/ps et ns, le signal résonant augmente avec la pression en suivant une loi quadratique, qui est donnée par la variation de l'intensité DRASC avec la densité moléculaire. En particulier, nous remarquons que cette dépendance est bien plus importante en régime fs/ps qu'en régime ns.

Par ailleurs, nous avons représenté sur la Figure 4-30 (a) l'évolution du spectre DRASC normalisé en régime hybride fs/ps à 2000 K pour $\tau_s = 0$ ps. Nous représentons en particulier les spectres calculés aux pressions de 1, 15, et 40 bar sur la Figure 4-30 (b).

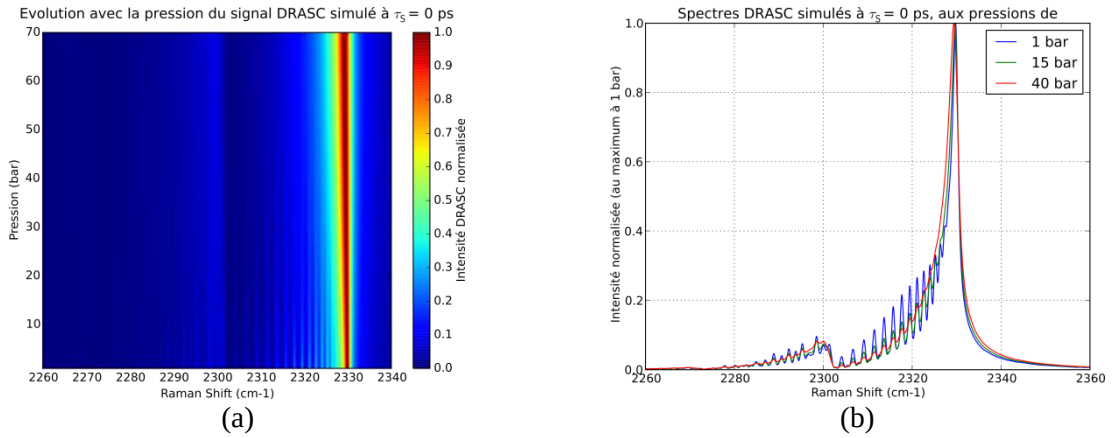


Figure 4-30 – Spectres DRASC calculés à 2000 K et $\tau_s = 0$ ps : (a) aux pressions de 1 à 70 bar par pas de 1 bar ; (b) aux pressions de 1 (bleu), 15 (vert), et 40 bar (rouge).

Nous observons que l'allure générale vibrationnelle du spectre résonant est conservée quelle que soit la pression, et cependant, la montée en pression s'accompagne d'une coalescence des raies ro-vibrationnelles à 40 bar, l'ensemble de la bande se confondant avec la tête de bande comme attendu.

Précisons que, faute de pouvoir quantifier l'évolution de χ_{NR} avec la pression en régime hybride, nous n'avons pas traité le cas du signal DRASC complet, comportant les contributions résonantes (R) et non-résonantes (NR). On peut cependant contourner ce problème en menant l'étude à $\tau_s = 25$ ps, où la contribution NR est réduite à zéro.

Nous avons donc étudié l'évolution du signal résonant pour un retard $\tau_s = 25 \text{ ps}$. A l'instar de l'étude précédente, nous représentons sur la Figure 4-31 l'évolution du signal maximal à 2000 K avec la pression, de 1 à 70 bar.

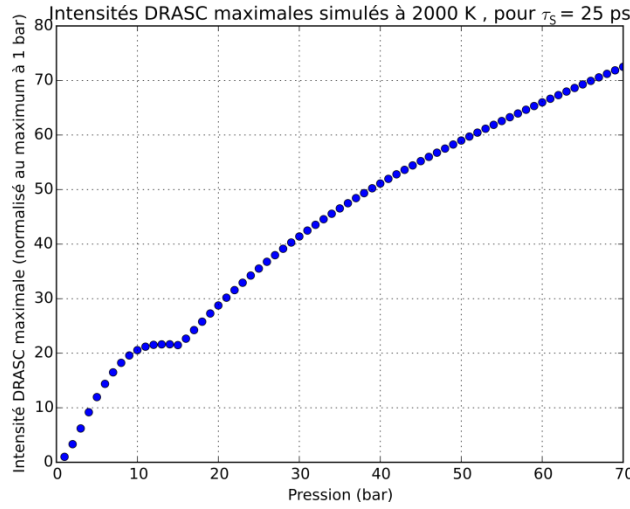


Figure 4-31. Intensités maximales relatives de spectres DRASC **résonants** simulés en régime fs/ps (ronds bleus) à $\tau_s = 25 \text{ ps}$, avec rétrécissement collisionnel. La valeur 1 renvoie à l'intensité maximale à 1 bar.

Nous remarquons une augmentation globale de l'intensité maximale avec la pression, non quadratique, contrairement à l'évolution observée pour $\tau_s = 0 \text{ ps}$.

En effet, cet écart au caractère quadratique peut s'expliquer par le fait que le temps de vie caractéristique de chaque cohérence est lié à la pression selon une loi en $\frac{1}{P}$. Ainsi, à température constante, lorsque la lecture des cohérence est retardée, cette baisse du signal cohérent en $\frac{1}{P}$ contrebalance le gain de signal de nature non-linéaire en P^2 .

Nous observons également une autre différence par rapport au cas $\tau_s = 0 \text{ ps}$: l'évolution de l'intensité maximale n'est pas continue, passant par un palier autour de 15 bar. Afin d'étudier la cause de ce palier, nous avons calculé les spectres normalisés en régime hybride à 2000 K pour $\tau_s = 25 \text{ ps}$, de 1 à 70 bar, par pas de 1 bar. L'ensemble de ces spectres est représenté sur la Figure 4-32 (a). Nous représentons en particulier les spectres calculés aux pressions de 1, 15, et 40 bar sur la Figure 4-32 (b).

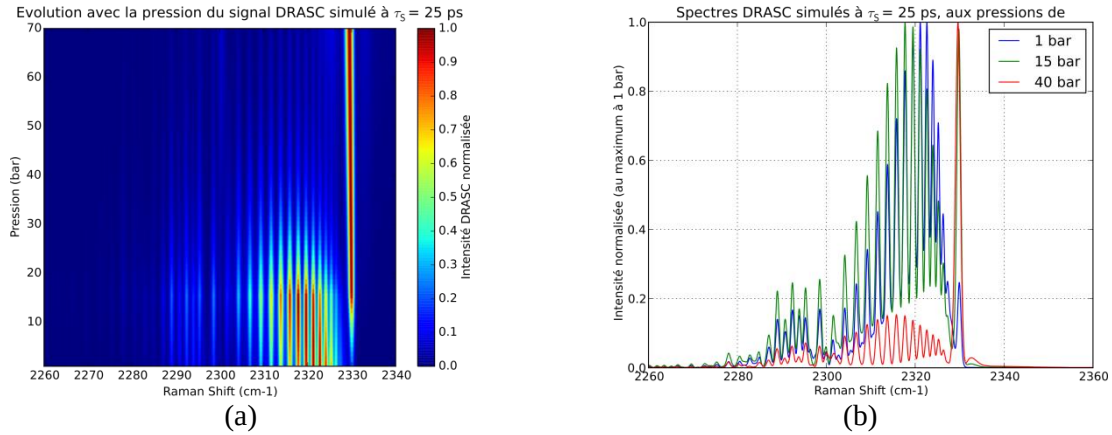


Figure 4-32 – Spectres DRASC normalisés calculés à 2000 K et $\tau_s = 25$ ps : (a) aux pressions de 1 à 70 bar par pas de 1 bar ; (b) aux pressions de 1 (bleu), 15 (vert), et 40 bar (rouge).

Nous remarquons sur la Figure 4-32 (a) que la fenêtre spectrale où l'intensité est maximale varie selon la pression :

- lorsque la pression est inférieure à 15 bar, elle est localisée autour de 2320 cm^{-1} ;
- lorsque la pression est supérieure à 15 bar, elle est localisée en tête de bande autour de 2330 cm^{-1} .

Nous observons de plus sur la Figure 4-32 (b) que l'importance du signal en tête de bande croît de façon continue avec la pression, cette importance devenant prépondérante sur le spectre résonant à partir de 15 bar. Par ailleurs, nous observons que contrairement au cas du retard $\tau_s = 0$ ps, les raies sont toujours bien résolues pour un retard pompe/sonde $\tau_s = 25$ ps, y compris à 70 bar. En effet, en diminuant significativement l'amplitude en tête de bande du fait des interférences inter-raies, les détails redeviennent visibles.

Enfin, nous avons étudié la sensibilité à la température des signaux simulés à une pression de 70 bar aux retards $\tau_s = 0$ ps et $\tau_s = 25$ ps. Pour cela, nous avons calculé pour chaque retard pompe/sonde τ_s trois spectres aux températures de 1900, 2000 et 2100 K. Ces spectres sont représentés :

- sur la Figure 4-33 (a) pour $\tau_s = 0$ ps ;
- sur la Figure 4-33 (b) pour $\tau_s = 25$ ps.

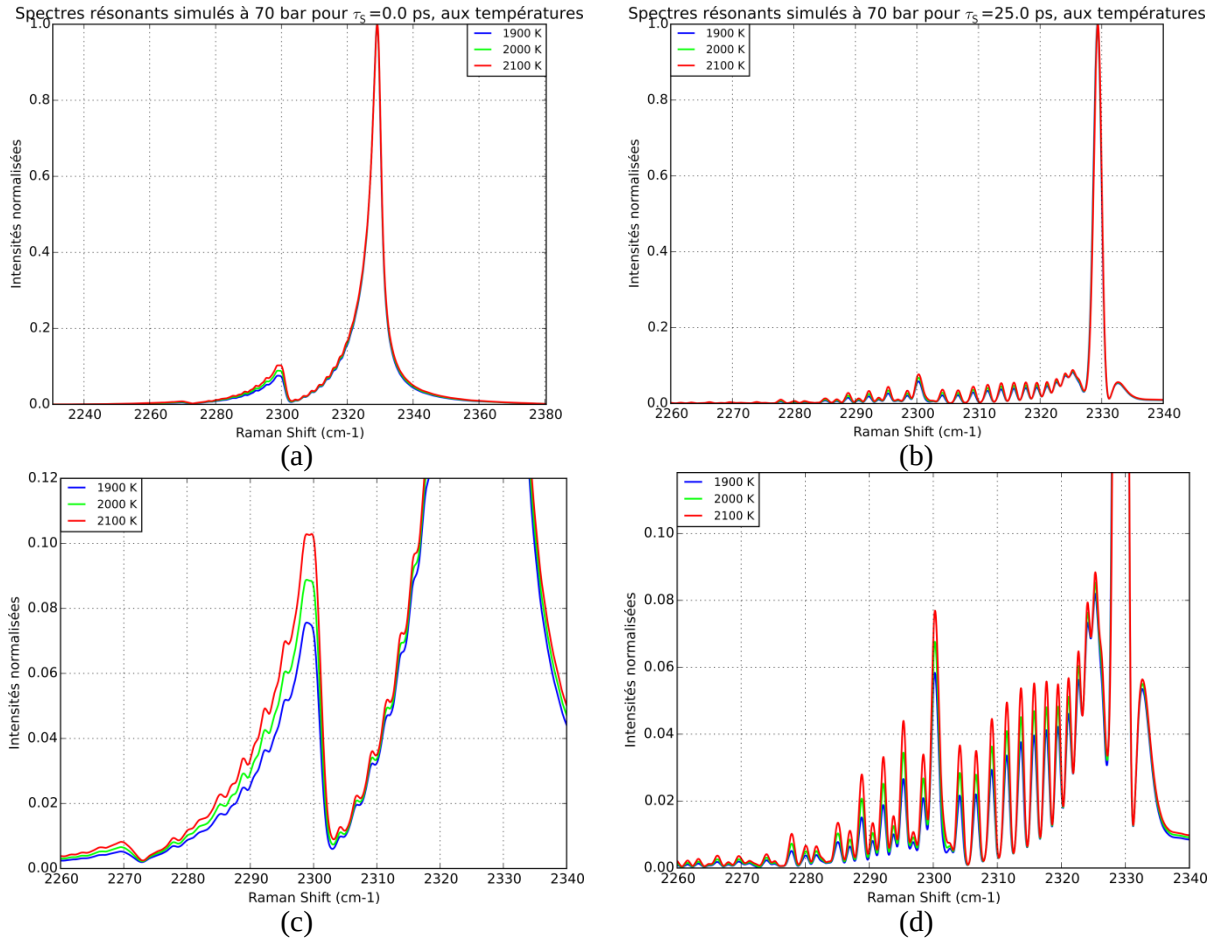


Figure 4-33 – Spectres DRASC calculés à 70 bar pour des températures de : 1900 K (bleu), 2000 K (vert), 2100 K (rouge), aux retards pompe/sonde (a) $\tau_s = 0$ ps ; (b) $\tau_s = 25$ ps ; dont les zooms sur la fenêtre spectrale de 2260 à 2340 cm^{-1} sont représentés pour (c) $\tau_s = 0$ ps et (d) $\tau_s = 25$ ps.

Nous observons sur les spectres de la Figure 4-33 (a) pour $\tau_s = 0$ ps, le ratio de signal contenu dans la première bande chaude sur celui de la bande fondamentale croît avec la température. Ainsi, bien que la structure rotationnelle ne soit plus vraiment visible, le spectre demeure sensible à la température vibrationnelle.

Par ailleurs, nous observons sur la Figure 4-33 (b) à 70 bar et $\tau_s = 25$ ps, une bonne sensibilité des raies ro-vibrationnelles à la température. Les raies de la fin de la bande fondamentale (2300-2320 cm^{-1}), ainsi que celles des bandes chaudes, présentent des intensités normalisées croissantes avec la température. Ainsi, le spectre à $\tau_s = 25$ ps montre une sensibilité à la température rotationnelle. En choisissant l'un ou l'autre des retards pompe/sonde, on peut ainsi choisir une sensibilité maximale sur l'une ou l'autre des distributions, rotationnelle ou vibrationnelle et ainsi récupérer préférentiellement l'information sur l'une ou l'autre des températures rotationnelle T_{rot} , et vibrationnelle T_{vib} décrivant le milieu.

En conclusion de cette section, nous estimons sur la base de notre programme de simulation qu'à pression croissante :

- pour $\tau_s = 0$ ps, le signal résonant augmente considérablement, conserve une sensibilité substantielle à la température, bien que les raies soient de moins en moins résolues ;
- pour $\tau_s = 25$ ps, le signal résonant augmente peu, conserve une sensibilité substantielle à la température, avec des raies qui restent bien résolues.

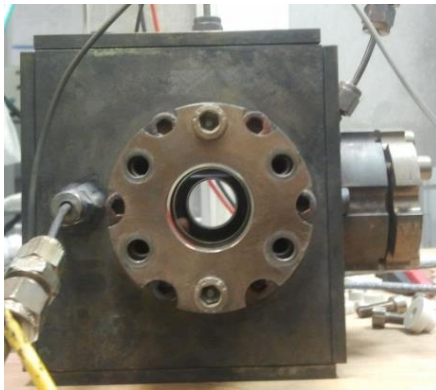
Ainsi, selon le retard choisi, il semble possible de mener selon le retard pompe/sonde des études en vibration, ou bien en ro-vibration, pour la mesure de température notamment.

3.2.3. Conclusion

Nous avons pu à l'aide de l'algorithme de simulation appréhender les modifications induites par le rétrécissement collisionnel et les concentrations relatives des espèces sur le spectre DRASC en régime hybride fs/ps. Nous concluons de cette étude théorique que pour la mesure de température en flamme, la prise en compte du rétrécissement collisionnel n'est pas nécessaire en dessous d'une pression de 20 bar. Par ailleurs, à température constante, la quantité de signal résonant calculée augmente quadratiquement avec la pression pour $\tau_S = 0 \text{ ps}$ en régime hybride fs/ps, dans des proportions plus grandes qu'en régime ns. Pour un retard pompe/sonde $\tau_S = 25 \text{ ps}$ cette évolution est en revanche modifiée. L'acquisition à haute pression de spectres à ces deux retards pompe/sonde ouvrent des perspectives d'étude vibrationnelle pour $\tau_S = 0 \text{ ps}$, ro-vibrationnelle $\tau_S = 25 \text{ ps}$. Ces perspectives feront l'objet d'une validation expérimentale qui se décline sur les deux dispositifs suivants :

- une cuve chauffante permet de fixer des températures de 300 à 700 K, et des pressions de 1 à 10 bar ;
- un brûleur haute pression, remis en état par Sébastien Manglano (étudiant en alternance), qui permettra de valider les résultats théoriques en flamme jusque 20 bar.

Nous présentons les photographies de ces dispositifs expérimentaux sur la Figure 4-34 (a) et sur la Figure 4-34 (b).



(a)



(b)

Figure 4-34 – Photographies : (a) de la cuve chauffante ; (b) du brûleur haute pression.

4. Bibliographie du chapitre

- [1] M. Scherman *et al.*, “Rovibrational hybrid fs/ps CARS using a volume Bragg grating for N₂ thermometry,” *Opt. Lett.*, vol. 41, no. 3, p. 488, Feb. 2016.
- [2] M. Nafa *et al.*, “Ro-vibrational spectroscopy in hybrid fs/ps-CARS for N₂ thermometry,” *Aerosp. Lab J.*, vol. 12, no. 10, 2017.
- [3] J. D. Miller, M. N. Slipchenko, T. R. Meyer, H. U. Stauffer, and J. R. Gord, “Hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering for high-speed gas-phase thermometry,” *Opt. Lett.*, vol. 35, no. 14, p. 2430, Jan. 2010.
- [4] J. D. Miller, C. E. Dedic, and T. R. Meyer, “Vibrational femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering with enhanced temperature sensitivity for flame thermometry from 300 to 2400 K: Femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 46, no. 8, pp. 702–707, Aug. 2015.
- [5] D. R. Richardson, H. U. Stauffer, S. Roy, and J. R. Gord, “Comparison of chirped-probe-pulse and hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering for combustion thermometry,” *Appl. Opt.*, vol. 56, no. 11, p. E37, Apr. 2017.
- [6] The Scipy community, “scipy.optimize.curve_fit — SciPy v0.15.1 Reference Guide,” 2015. [Online]. Available: https://docs.scipy.org/doc/scipy-0.15.1/reference/generated/scipy.optimize.curve_fit.html. [Accessed: 20-Jun-2017].
- [7] “Levenberg–Marquardt algorithm,” *Wikipedia*. 19-Jun-2017.
- [8] T. Seeger and A. Leipertz, “Experimental comparison of single-shot broadband vibrational and dual-broadband pure rotational coherent anti-Stokes Raman scattering in hot air,” *Appl. Opt.*, vol. 35, no. 15, p. 2665, 1996.
- [9] S. P. Kearney, “Hybrid fs/ps rotational CARS temperature and oxygen measurements in the product gases of canonical flat flames,” *Combust. Flame*, vol. 162, no. 5, pp. 1748–1758, May 2015.
- [10] D. R. Richardson, R. P. Lucht, S. Roy, W. D. Kulatilaka, and J. R. Gord, “Single-laser-shot femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry at 1000Hz in unsteady flames,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 1, pp. 839–845, 2011.

Conclusion

Ce travail de thèse a été consacré au développement d'un nouveau dispositif de diagnostic par Diffusion Raman anti-Stokes Cohérente (DRASC). Il a permis d'améliorer le diagnostic par DRASC, préexistant à l'ONERA en régime nanoseconde, en l'enrichissant d'un dispositif expérimental fonctionnant en régime hybride fs/ps, et d'un modèle numérique adapté aux impulsions ultra-brèves. Pour cela, plusieurs axes de développement ont été menés : le premier a concerné la mise au point du dispositif expérimental, le deuxième plus théorique a porté sur l'implémentation d'un code de simulation le plus complet possible. La validation par comparaison entre réponse spectrale expérimentale et simulations a permis l'ajustement de la température à pression atmosphérique.

Le montage expérimental génère les impulsions laser, organise leur interaction et produit le signal anti-Stokes. Celui-ci est ensuite détecté et analysé. La génération des impulsions excitatrices se fait à partir d'une source laser unique femtoseconde qui pompe un OPA produisant la source laser accordable Stokes. La sonde est affinée à partir d'un Fabry-Perot et d'un réseau de Bragg en volume (VBG). Les choix technologiques ont permis d'enregistrer des spectres de la branche Q de N_2 sur une fenêtre de 150 cm^{-1} , avec une résolution de $0,7\text{ cm}^{-1}$. La réjection de fond non résonant est très efficace : l'atténuation atteint un facteur 2000 lorsque les polarisations des impulsions laser excitatrices et le retard pompe/sonde sont correctement optimisés. En régime hybride, cette résolution spectrale représente l'état de l'art, et donne accès à une spectroscopie qui résout la structure rotationnelle des branches ro-vibrationnelles des principales espèces moléculaires d'intérêt pour la combustion. De plus, l'utilisation d'une caméra rapide (em-CCD) offrant la très bonne sensibilité des détecteurs CCD, sans pour autant permettre le filtrage temporel déjà utilisé en DRASC ns, s'est avérée suffisante. Ce montage permet finalement d'acquérir des spectres de la branche Q de N_2 à une cadence de 1 kHz à température ambiante et, à l'heure actuelle, de 10 Hz dans une flamme de prémélange stœchiométrique CH_4 /air. Par ailleurs, l'accordabilité spectrale du banc laser permet de sonder les branches O, Q et S d'autres espèces d'intérêt telles que O_2 et C_2H_2 , dont les spectres sont également enregistrés.

L'interaction des impulsions pompe, Stokes et sonde avec la molécule d'azote est modélisée à partir du calcul de susceptibilité non linéaire conventionnel déjà décrit en régime nanoseconde. Le code de simulation des spectres DRASC régime hybride fs/ps développé permet de décrire l'influence de l'utilisation d'impulsions ultra-brèves sur le spectre. En particulier, les rôles importants de la phase spectrale de la sonde, des retards pompe/sonde et pompe/Stokes sont mis en évidence. Par ailleurs, les effets Doppler et collisionnels sont également pris en considération. Une étude est menée pour restituer correctement l'effet des collisions moléculaires sur le spectre DRASC à haute pression.

Ce code est ensuite validé par comparaison des spectres calculés avec des spectres expérimentaux acquis à partir du dispositif expérimental mis au point. Cette procédure d'ajustement entre expérience et simulation permet une évaluation précise de la température ro-vibrationnelle. Plusieurs conditions thermodynamiques sont étudiées, permettant d'évaluer la précision de cette technique de thermométrie. A température ambiante, le signal acquis en tir unique à 1 kHz donne une précision sur la mesure de température de 3,5%. En vue des applications en combustion, le cas d'une flamme de pré-mélange stœchiométrique CH_4 /air est étudié. Dans ce cas, les spectres sont moyennés sur 500 tirs afin d'obtenir un niveau de signal suffisant, et la précision de la mesure de température est de 1,7%. Cela correspond à l'état de l'art en régime hybride.

Enfin, une étude théorique de l'évolution du signal DRASC hybride vis-à-vis de la pression fournit les évolutions du signal permettant de prédire la sensibilité et la précision de la DRASC hybride attendues à haute pression. La perspective de mesures de température dans des foyers de combustion réels de l'ONERA est donc l'objectif direct de ces extrapolations. Dans un avenir proche, les mesures seront poursuivies sur une cuve d'étalonnage chauffée (entre 300-700 K) à haute pression

(1-10 bar), afin de poursuivre la validation déjà effectuée. De surcroît, l'utilisation d'un brûleur haute pression, fonctionnant jusqu'à 2000 K et 20 bar, servira à finaliser cette validation en conditions réelles.

Une autre perspective imminente de ce travail est l'augmentation de la cadence d'acquisition des spectres en flamme. Pour cela, un dispositif d'amplification de l'énergie de sonde picoseconde a déjà été approvisionné à l'ONERA. Le gain escompté devrait permettre d'atteindre des cadences d'acquisition en combustion de 1 kHz à pression atmosphérique.

Ces travaux permettront d'appliquer la technique DRASC hybride fs/ps à la mesure de température dans des chambres de combustions réelles, et ainsi de tester la robustesse des procédures d'acquisition et d'ajustement développées lors de ce travail de thèse.

Enfin une dernière perspective consiste à tirer profit de la richesse de la spectroscopie développée, qui, par sa résolution et son étendue spectrale, donne simultanément accès aux distributions de population rotationnelles et vibrationnelles des molécules. Il s'agira de caractériser des milieux éventuellement hors équilibre, dont les températures de rotation et vibration peuvent différer, comme les plasmas, dans le cadre d'une étude sur l'allumage. Ce travail, plus prospectif, s'effectue à l'ONERA dans le cadre de collaborations avec l'équipe Foudre, Plasma & Applications (FPA).

Titre : Spectroscopie DRASC en régime hybride fs/ps à haute cadence (kHz) appliquée à la thermométrie des gaz.

Mots clés : Diffusion Raman anti-Stokes Cohérente ; Thermométrie ; Laser Femtoseconde ; Hybride fs/ps ; Diagnostic Optique ; Spectroscopie

Résumé : L'utilisation de techniques de spectroscopie cohérente comme la diffusion Raman anti-Stokes cohérente (DRASC) sont communément utilisées pour l'analyse quantitative de milieux réactifs. Dans le cadre des progrès récents des sources lasers et des détecteurs, ce travail de thèse propose une adaptation de la technique de mesure de température au régime des impulsions ultra-courtes (femtoseconde, picoseconde) à haute cadence.

Le développement d'un dispositif expérimental de DRASC en régime hybride fs/ps utilisant un laser femtoseconde et un réseau de Bragg en volume a permis de générer une impulsion de sonde de 30 ps. Dans la configuration choisie pour ce travail, la résolution spectrale est de 0,7 cm⁻¹, ce qui représente l'état de l'art. Ce dispositif est appliqué à la spectroscopie ro-vibrationnelle de plusieurs espèces moléculaires. Pour décrire l'interaction dans ce régime temporel, un modèle de simulation des spectres DRASC est implémenté.

Cette modélisation prend notamment en compte le profil en amplitude et phase de la sonde ainsi que son retard par rapport à l'excitation femtoseconde. L'influence des collisions moléculaires est discutée dans le cadre du régime hybride.

Les ajustements des spectres calculés sur des spectres expérimentaux enregistrés dans l'air ambiant et dans une flamme de prémélange CH₄/air, permettent de valider la modélisation proposée dans ce travail. En particulier, la température est mesurée à froid et à chaud à pression atmosphérique, avec une précision comparable à l'état de l'art dans le régime hybride fs/ps.

Ce travail permet d'obtenir des résultats probants, et de valider la pertinence du montage développé pour la thermométrie. Fort de ces résultats, des applications en chambre de combustion réelles sont envisagées à court terme à l'ONERA, notamment par l'extrapolation du modèle à haute pression.

Title : Hybrid fs/ps CARS spectroscopy at high repetition rate (kHz) for gas thermometry.

Keywords : Coherent anti-Stokes Raman Scattering ; Thermometry ; Femtosecond Lasers ; Hybrid fs/ps ; Laser based Diagnostics ; Spectroscopy

Abstract : Coherent spectroscopy such as Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) is commonly used for the study of reactive media. Following the recent progress encountered in laser sources and detectors, this thesis work proposes an adaptation of the technique for temperature measurements that exploits the ultra-short pulse regime (femtosecond, picosecond) to operate at high repetition-rate.

The developed hybrid fs/ps-CARS setup delivers a 30-ps probe pulse using a femtosecond laser source and a Volume Bragg Grating. The obtained spectral resolution is 0,7 cm⁻¹, which represents, within this pulse generation framework, the state of the art. This setup is applied to ro-vibrational spectroscopy of several molecular species. The interaction in the hybrid regime is described through a CARS simulation model that has been implemented.

The modelling takes into account both the amplitude and the phase profiles of the probe pulse, and its delay to the femtosecond excitation. Influence of molecular collisions in the hybrid regime is also discussed.

This modelling has been validated by fitting calculated spectra on experimental spectra recorded in ambient air, and in a premixed CH₄/air flame. Temperature has been then measured at atmospheric pressure in these media. The precision is similar to the hybrid fs/ps-CARS thermometry state of the art. This work validates our N₂ thermometry approach based on both the developed CARS setup and simulation model. Short term perspectives of this work are measurements on real combustion chambers at ONERA, by extrapolating our simulation model at high pressure.