



DETECTION DES EMISSIONS DES POLLUANTS NO ET CO DANS LES FLAMMES PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER (LIF)

Pierre Gautier[†], Benoît Barviau[†], Gilles Godard[†], Julien Apeloig[†],
Simone Hochgreb[‡], Frédéric Grisch^{†,*}

[†]CORIA-UMR 6614- Normandie Université, CNRS-Université et INSA de Rouen, Campus Universitaire du Madrillet, 76800, Saint-Etienne du Rouvray, France

[‡]Department of Engineering, University of Cambridge, Trumpington Street, CB2 1PZ Cambridge, UK

*Correspondant: frederic.grisch@coria.fr

Résumé : Un modèle de fluorescence à N niveaux pour NO et CO incorporant les phénomènes physiques responsables du processus de fluorescence induite par laser a été développé. Le modèle appliqué au cas de la molécule de NO permet de simuler les signaux de fluorescence en fonction de grandeurs physiques telles que la température, pression, composition chimique, transition d'excitation... Les résultats simulés indiquent que les signaux de fluorescence présentent sous certaines conditions expérimentales des sensibilités différentes avec la température. Ce résultat constitue une propriété attrayante pour mesurer la concentration de NO et la température. Plusieurs stratégies de mesure sont alors possibles : soit en excitant une transition à J élevée, soit en excitant deux transitions simultanément exhibant des fluorescences présentant des comportements différents avec la température. Il est observé également que le paramètre de quenching électronique sera une grandeur physique clé à considérer lors de la quantification de la fluorescence alors que les mécanismes de redistribution de population dans les états du niveau électronique supérieur pourront être négligés. Des mesures de NO par LIF dans un écoulement à pression élevée demanderont également un contrôle permanent de l'accord existant entre la fréquence de l'impulsion laser et la fréquence de la transition sélectionnée de manière à s'assurer de l'optimisation du mécanisme de fluorescence.

1 Introduction

Les prochaines années, les ventes d'avions ne se gagneront plus uniquement sur leurs performances techniques, mais sur leurs performances environnementales impactant directement la pollution atmosphérique. Ces contraintes imposent aux motoristes aéronautiques de produire d'ici 2020 des systèmes de propulsion adaptés aux nouvelles réglementations européennes ACARE (Advisory Council of Aeronautic Research). Pour exemple, Il est ainsi demandé de réduire de 50 % les émissions de CO₂ par passager-kilomètre (i.e. une réduction de 50% de consommation de carburant) par rapport à ce qui était requis en 2000. Ces réductions doivent également être accompagnées d'une réduction de 80 % des émissions de NO_x et d'un abaissement de 50 % des nuisances sonores. La lecture de cette nouvelle réglementation impose de nouvelles technologies reposant sur des concepts innovants d'injection de carburant liquide dans la chambre de combustion; citons comme exemple les systèmes d'injection LPP (Lean-Premixed-Prevaporized) ou LP (Lean-Premixed). Ces nouvelles technologies ont pour finalité de réduire significativement les émissions de polluants gazeux primaires (NO_x, CO) et particulaires tout en garantissant des performances énergétiques optimales. Cependant, ces concepts à rupture technologique sont à l'origine de processus physiques comme la stratification de distribution de

carburant dans la zone d'injection qui rendent encore imprécise la prévision en termes de rendement énergétique et d'émissions de polluants. En outre, la raréfaction des carburants fossiles dans le futur va inévitablement nécessiter l'usage de carburants de synthèse qui impacteront également sur les performances du moteur tant en rendement qu'en rejet de polluants. L'optimisation des procédés de combustion passe alors par une meilleure compréhension des processus physiques à l'origine de la formation des polluants dans la chambre de combustion. Le dosage des espèces chimiques doit nécessairement être réalisé par voie optique car les sondes « classiques » par prélèvement gazeux ne peuvent être introduits aisément dans la chambre de combustion. Une des solutions matures pour doser NO et CO est alors la fluorescence induite par laser (LIF). Cette technique est non-intrusive, sélective, résolue temporellement (~ 10 ns) et spatialement (~100 μm). Outre l'avantage d'offrir une détectivité suffisante pour doser des espèces chimiques en petite quantité (~ ppm), elle permet également de cartographier instantanément la distribution 2D des concentrations de l'espèce chimique sondée dans l'écoulement réactif.

De nombreux exemples d'utilisation de la LIF sur NO et CO peuvent être trouvés dans la littérature [1-5]. La plupart des travaux sont réalisés dans des régimes de pression atmosphérique ou sub-atmosphérique. Son utilisation dans un régime de pression élevée

pose alors des défis uniques en particulier, sur les interprétations quantitatives des signaux de fluorescence. Cette interprétation quantitative des signaux de fluorescence induite par laser nécessite alors une compréhension détaillée de la spectroscopie de l'espèce sondée. Cela implique non seulement une description de la mécanique quantique de sa structure électronique et de son interaction avec le rayonnement électromagnétique incident, mais également une description du processus de fluorescence induite par laser (population dynamique, transfert intra- et intermoléculaires énergie). En outre, l'effet des conditions expérimentales (pression, température, composition chimique du bain thermique, énergie laser, forme et largeur d'impulsion, caractéristiques du détecteur) doivent être considérées. Une simulation numérique des signaux de fluorescence est alors nécessaire pour permettre de réaliser des mesures quantitatives de concentration et de température.

Les principaux objectifs reportés dans cet article concernent: (a) l'élaboration de modèles quantitatifs détaillés de fluorescence des molécules de NO et CO; (b) quelques exemples de définition de stratégies de mesure de NO adaptée à la réalisation de mesures expérimentales à pression élevée et température élevée.

2 Modèle de fluorescence

La fluorescence induite par laser est un processus d'interaction laser/matière reposant sur le principe suivant [6-7]. Lors d'une interaction entre un rayonnement lumineux (le plus souvent une impulsion laser) et une molécule, la lumière incidente peut subir deux effets; soit elle est diffusée, soit elle est absorbée. Dans le premier cas, si le photon conserve son énergie initiale, on parle de diffusion Rayleigh, en revanche lorsque l'interaction est inélastique, le photon cède alors de l'énergie à la molécule (sans que le photon soit entièrement absorbé) et le processus physique résultant est appelé diffusion Raman spontanée. Dans le second cas, lorsque l'onde incidente possède une énergie correspondante à une fréquence propre d'excitation de la molécule, la molécule absorbe l'énergie du photon. La molécule monte dans un état électronique supérieur pendant une durée maximale comprise entre la ns et la μ s, durée au-delà de laquelle elle retourne vers son état électronique inférieur via différents processus de désexcitation radiatifs et/ou non-radiatifs.

La Figure 1 montre cinq importants mécanismes physiques intervenant dans le processus de LIF. Premièrement, la molécule peut retourner sur son état électronique inférieur par émission stimulée induit par laser. Deuxièmement, l'absorption d'un second photon peut exciter la molécule sur des états électroniques supérieurs (incluant des états ionisés) à

l'état électronique supérieur considéré dans le mécanisme de fluorescence. Troisièmement, l'énergie interne du système moléculaire est perturbée par l'existence de collisions inélastiques avec les autres molécules présentes dans l'écoulement, ce qui produit des transferts d'énergie rotationnelle et vibrationnelle, mais également des transferts d'énergie par voie électronique (quenching électronique). Quatrièmement, les interactions entre les atomes constituant la molécule produisent des transferts internes d'énergie de nature favoriser la dissociation de la molécule. Dernièrement, l'état rotationnel de l'état électronique supérieur initialement peuplé par absorption et ses états voisins indirectement peuplés sous l'effet des collisions entre molécules émettent une émission de lumière spontanée (fluorescence) lors de la relaxation de la molécule sur son état électronique inférieur.

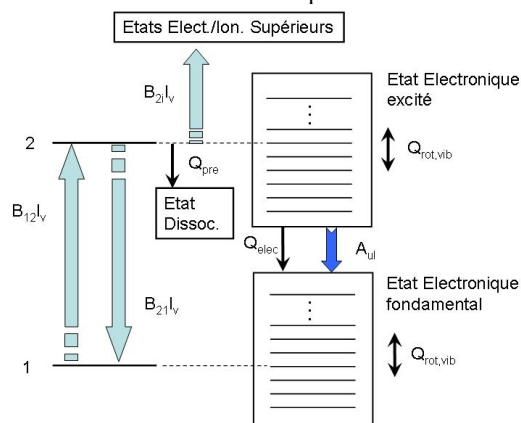


Figure 1 Diagramme d'énergie des principaux transferts d'énergie en fluorescence induite par laser

La fluorescence est alors reliée aux grandeurs scalaires d'intérêt (i.e. concentration et température) de la molécule absorbante par une modélisation mathématique des échanges d'énergie entre les différents états de la molécule. Comme la fluorescence est fonction de la distribution de population des états du niveau électronique supérieur, une résolution de l'évolution temporelle des populations des états de la molécule après son excitation par une impulsion laser s'avère nécessaire. Pour modéliser ces échanges d'énergie, un modèle basé sur l'analyse couplée de l'évolution temporelle des niveaux d'énergie de la molécule (*rate equations*), est utilisé. Dans ce modèle, l'évolution temporelle de la population n_k d'un niveau d'énergie d'indice k est calculée en réalisant un bilan d'énergie entre les différents échanges d'énergie suivants :

- 'pertes' : elles sont représentées par le terme $-\sum_i Z_{k-i} n_k$ représentant les processus de désexcitation agissant sur le niveau considéré de population n_k (dont la fluorescence).
- 'gains' : ils sont définis comme $\sum_{i>k} Z_{i-k} n_i$ et représentent les phénomènes physiques responsables du dépeuplement des niveaux i et du

peuplement du niveau k.

- 'pompage' : il est défini par le terme $\sum_{i \rightarrow k} W_{i \rightarrow k} n_i - W_{k \rightarrow i} n_k$ caractéristique des propriétés

d'absorption et d'émission stimulée produisant un transfert de population entre les niveaux i et k.

Dans le cas d'utilisation d'une impulsion laser spectralement fine (cas expérimental le plus souvent rencontré), l'excitation d'une transition électronique impose pour le bilan d'énergie la relation suivante :

$$\frac{dn_k}{dt} = - \sum_i (Z_{k \rightarrow i} n_k) + \sum_{i \rightarrow k} (Z_{i \rightarrow k} n_i) + \sum_{\substack{i \rightarrow k \text{ pompage} \\ i \neq k}} (W_{i \rightarrow k} n_i - W_{k \rightarrow i} n_k) \quad (1)$$

Appliquée à tous les niveaux d'énergie concernés dans le processus de fluorescence, l'ensemble des équations constitue un système d'équations à résoudre auquel il est nécessaire d'inclure la relation induite par la loi de conservation de la population totale.

$$\sum_i n_i = n_{Total} \quad (2)$$

Les coefficients Z représentent les coefficients de transfert d'énergie collisionnelles internes et intermoléculaires et les coefficients d'Einstein A_{ki} (s^{-1}) responsables de l'émission spontanée (fluorescence) alors que W représente les coefficients d'émission stimulée. Pour une absorption à un photon, $W_{ki} = B_{ki} I_v$ avec B_{ki} est le coefficient d'Einstein et I_v est l'intensité du rayonnement lumineux incident donnée au premier ordre par l'intensité intégrée divisée par sa largeur spectrale Δv . Une analyse rapide de ces équations d'évolution permet de vérifier que l'émission spontanée se produit uniquement lorsque le niveau d'énergie k est supérieur au niveau i (i.e. $A_{ki} = 0$ pour $E_i > E_k$) et que les coefficients d'émission stimulée se déduisent du principe de la balance détaillé avec $g_k B_{ki} = g_i B_{ik}$ et g_k et g_i représentant les dégénérescences des niveaux k et i.

Le système d'équations constitué est valable dans le cas stationnaire, c'est-à-dire lorsque l'excitation laser possède une durée très longue vis-à-vis des autres processus physiques impliqués. Cette restriction de stationnarité est cependant difficile à respecter expérimentalement compte tenu de la durée des impulsions lasers (quelques ns) et des constantes de temps relatives aux processus de désexcitation (ns). Une prise en compte de cette contrainte impose donc une intégration temporelle du système d'équations afin de conserver cette stationnarité. Le précédent système d'équations s'exprime alors comme :

$$\int \frac{dn_k}{dt} dt = 0 = - \sum_i (Q_{k \rightarrow i} \int n_k dt) + \sum_{i \rightarrow k} (Q_{i \rightarrow k} \int n_i dt) + (d_{k,i_A} - d_{k,i_X}) n_X \int W_{i_X \rightarrow i_A} dt \quad (3)$$

Le signal de fluorescence intégré temporellement est alors directement déduit de la résolution du nouveau système d'équations et de la connaissance des populations intégrées $\int n_k dt$. Ce système d'équations est résolu avec un formalisme matriciel utilisant une matrice de redistribution et deux vecteurs

colonnes représentant respectivement les populations intégrées \bar{N} et l'excitation laser \bar{W} :

$$\bar{Q} \times \bar{N} = \bar{W} \quad (4)$$

$$\begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \dots \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dots \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix}$$

La matrice et les vecteurs sont construits en utilisant les expressions $\bar{Q}(i,j) = Q_{i \rightarrow j}$, $\bar{N}(i) = \int n_i dt$ et $\bar{W}(i) = d_{i_A} n_{i_X} \int W_{i_X \rightarrow i_A} dt$. La solution du système d'équations est calculée en effectuant une inversion de la matrice \bar{Q} par l'expression suivante:

$$\bar{N} = \left(\bar{Q} \right)^{-1} \times \bar{W} \quad (5)$$

La matrice \bar{Q} , caractéristique des échanges d'énergie entre les différents états (fluorescence, dissociation, quenching électronique, RET et VET) s'exprime alors comme :

$$\bar{Q} = \left(\bar{A} + \bar{Q}_{préd.} \right) + \bar{Q}_e + \bar{Q}_{RET} + \bar{Q}_{VET} \quad (6)$$

$\left(\bar{A} + \bar{Q}_{préd.} \right)$ est une matrice diagonale représentative de l'inverse des durées de vie caractérisant la fluorescence et la dissociation. \bar{Q}_e est la matrice diagonale décrivant le processus de désexcitation non-radiative. \bar{Q}_{VET} et \bar{Q}_{RET} sont les matrices d'échanges d'énergie par voie vibrationnelle (VET) et rotationnelle (RET). Ces deux matrices vérifient la relation de fermeture nécessaire au calcul de leurs termes diagonaux : $Q_{k \rightarrow k} = - \sum_{i \neq k} (Q_{k \rightarrow i})$. Le terme \bar{W} modélisant le couplage entre l'impulsion laser et les niveaux de l'état électronique sondé est donné par

$$\bar{W}(i) = d_{i_A} B_{i_X \rightarrow i_A} \frac{\int I dt}{c^2} \frac{\int f_{Boltz}(i_X)}{Q} n_{Total} \quad (7)$$

Dans le cas où plusieurs transitions sont excitées par l'impulsion laser, une addition des effets relatifs à ces excitations doit être prise en compte. L'émission de fluorescence intégrée temporellement est finalement calculée avec le même formalisme que pour l'absorption. Le rayonnement lumineux émis par la désexcitation par émission spontanée de la population d'un état indicé i_A de l'état électronique supérieur vers un niveau i_X de l'état électronique fondamental est alors donné par

$$\int S_{fluo.}(i_a \rightarrow i_x) dt = A_{i_A \rightarrow i_X} \int n_{i_A} dt \quad (8)$$

Appliqué à l'ensemble des états impliqués dans le processus, le spectre d'émission de fluorescence est alors déduit par :

$$\int S_{fluo-totale.}(\lambda) dt = \sum_{i,k} \int S_{fluo.}(i_a \rightarrow i_x) dt \quad (9)$$

3 Application aux molécules NO et CO

3.1 Propriétés spectroscopiques

Le modèle de fluorescence a été appliqué aux molécules de NO et CO. NO possède plusieurs transitions électroniques intenses dans le domaine UV qui peuvent être analysées par LIF, à savoir les

bandes Gamma ($A^2\Sigma^+-X^2\Pi$), les bandes Epsilon ($D^2\Sigma^+-X^2\Pi$) et les bandes Beta ($B^2\Pi-X^2\Pi$) [8-10]. Les trois principales transitions vibrationnelles qui sont le plus souvent utilisées lors d'expérience de fluorescence sur NO sont les bandes A-X (0,0), D-X (0,1) et B-X (7,0). Parmi ces différentes bandes d'excitation possibles, l'écart en fréquence entre les états électroniques X et A présente l'avantage d'utiliser une excitation laser à un photon proche 226 nm qui peut être aisément produite par une source laser à colorant doublée en fréquence alors que les bandes B-X et D-X nécessitent, pour être excitées le recours à une source laser excimère ArF émettant dans l'UV lointain, soit 193 nm. Chaque niveau rotationnel dans la bande A-X (0, 0) possède douze transitions rotationnelles permises. Quatre de ces branches se chevauchent spectralement avec quatre autres branches. Le spectre d'absorption de NO comprend alors huit transitions rotationnelles discrètes, c'est à dire les branches P_1 , R_{21} , R_2 et P_{12} et les couples de branches Q_1/P_{21} , R_1/Q_{21} , P_2/Q_{12} et Q_2/R_{12} . La simulation du signal de fluorescence de NO pour l'excitation des différentes branches nécessite alors le développement d'un modèle d'énergie à cinq niveaux alors que la fluorescence issue de l'excitation des transitions doubles nécessitera l'utilisation d'un modèle d'énergie à six niveaux incluant une excitation d'un niveau rotationnel de l'état électronique X vers deux niveaux de rotation différents situés dans l'état électronique A.

Pour CO, l'état électronique excité de CO accessible à partir de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+(v''=0)$ par un processus d'absorption à un photon est l'état $a^3\Pi$ [5]. Cependant, la transition étant de spin interdite, celle-ci est inappropriée au dosage de cette espèce de part un rendement de fluorescence faible [11]. Une alternative consiste à utiliser un processus d'absorption à deux photons correspondant à la fréquence de transition de la transition électronique $B^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ (longueur d'onde d'excitation ~ 230 nm), suivie d'une émission de fluorescence située dans le visible et correspondant aux transitions du système $B^1\Sigma^+-A^1\Pi$. Ce schéma de pompage est attrayant car la probabilité d'absorption à deux photons est dans ce cas non-négligeable et que l'émission de fluorescence se produit dans le visible, contrairement à NO où la fluorescence est émise dans le domaine UV. L'émission de fluorescence peut être collectée par une détection large bande ce qui simplifie son utilisation en mode imagerie.

3.2 Simulations numériques

Pour illustrer les fonctionnalités du modèle de fluorescence, seules les simulations réalisées sur NO seront présentées dans le présent article.

3.2.1 Spectre d'absorption

NO est une molécule présentant des transitions rotationnelles possédant la faculté de se chevaucher

mutuellement. Une simulation du spectre d'absorption de NO est alors la première étape à considérer pour sélectionner des transitions isolées adaptées à l'excitation de NO. A titre d'exemple, la Fig. 2 présente le spectre d'absorption simulé pour une température de 1000 K et une pression égale à 1 bar. Le spectre d'absorption de NO est calculé avec une impulsion laser de largeur spectrale égale à $0,15 \text{ cm}^{-1}$. De nombreuses transitions sont observées sur les 4 nm du domaine spectral simulé ce qui provoque d'inévitables recouvrements entre les transitions. Un examen approfondi de cette région indique qu'il est cependant possible d'obtenir des zones spectrales où les transitions sont considérées être isolées (Fig. 3). On observe ainsi un domaine de longueur d'onde compris entre 225 et 226 nm où les transitions des branches Q_1/P_{21} et R_1/Q_{21} (avec $J>11$) sont suffisamment isolées pour être utilisées dans le processus de fluorescence.

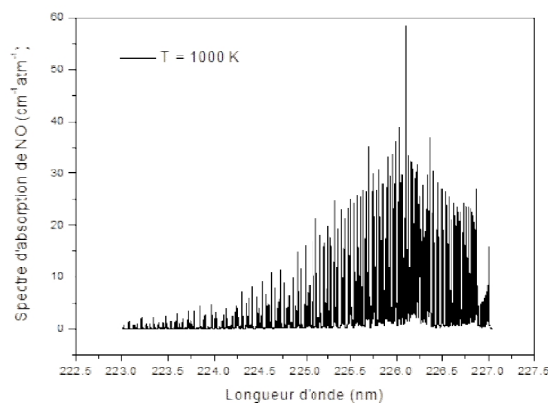


Figure 2 Spectre d'absorption de la bande A-X (0, 0) de NO à $T=1000 \text{ K}$ et $P=1 \text{ bar}$

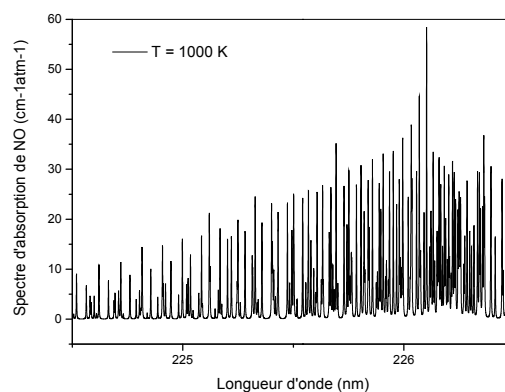


Figure 3 Spectre d'absorption de la bande A-X (0, 0) de NO à $T=1000 \text{ K}$ et $P=1 \text{ bar}$

3.2.2 Spectre d'émission de fluorescence

Une fois la transition rotationnelle d'absorption sélectionnée, le spectre d'émission de fluorescence de NO est simulé avec le code de simulation détaillé dans la section 3. La composition de mélange pris dans l'exemple présenté en Fig. 4 est la suivante : $[N_2] = 0,7$, $[CO_2] = 0,1$, $[H_2O] = 0,20$. Le spectre de fluorescence par molécule de NO après excitation du couple de transitions $Q_1/P_{21}(28,5)$ se présente comme

une association de sept bandes de vibration (0, 0) à (0, 7) réparties uniformément entre 220 et 320 nm (Fig. 4).

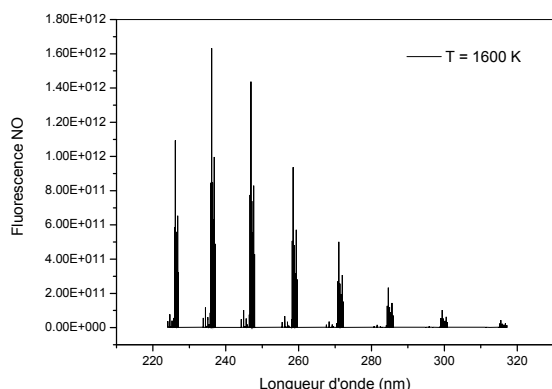


Figure 4 Spectre de fluorescence de NO ; T=1600 K, P=1 bar, domaine de longueur d'onde : 220 - 320 nm.

3.2.3 Stratégie de mesure

Une analyse du spectre présenté en Fig. 4 permet alors de proposer des stratégies expérimentales de détection du signal de fluorescence dans les flammes. Par exemple, une observation du spectre de NO indique que la première bande de fluorescence (0,0) se situe dans la zone de recouvrement avec la position spectrale du faisceau laser. Pour éviter de possibles interférences avec l'impulsion laser incidente et de signaux de diffusion de Mie sur de possibles particules et/ou gouttes, un filtrage spectral sur le spectre de fluorescence doit être appliqué de manière à supprimer totalement la zone de recouvrement fluorescence/impulsion laser lors de sa détection sur le détecteur. Une convolution du spectre de fluorescence avec la courbe de transmission de filtres optiques (ou association de plusieurs filtres optiques) permet alors de simuler et d'optimiser le signal de mesure qui sera collecté par le détecteur. Un exemple de spectre de fluorescence transmis par des filtres optiques Schott UG5 et BG24 est présenté sur la Fig. 5. On observe alors sur le spectre de fluorescence une disparition de la bande (0,0) de NO mais également la proportion du signal de fluorescence restante sur les autres bandes de vibration.

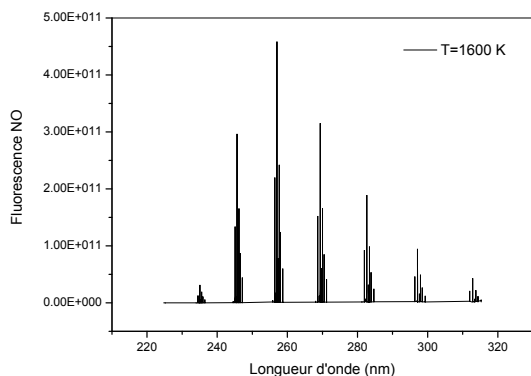


Figure 5 Spectre de fluorescence de NO à T=1600 K et P=1 bar après filtrage optique

Pour chaque condition de température, pression, composition de mélange et transition excitée, les spectres de fluorescence ainsi simulés permettent de prédire les dépendances des signaux de fluorescence vis-à-vis de ces grandeurs physiques et par voie de conséquence, permettent de proposer des stratégies de mesure aptes à mesurer la température et/ou la concentration de NO dans les écoulements réactifs.

La Fig. 6 présente un exemple de simulation des dépendances en température du signal de fluorescence intégré sur le domaine 220 - 320 nm pour des transitions d'excitation de la branche Q₁/P₂₁ possédant des nombres quantiques de rotation compris entre J = 11.5 et J = 28.5. Une excitation de la transition Q₁/P₂₁(13.5) permet d'obtenir une décroissance significative de la fluorescence avec la température alors que la fluorescence produite par l'excitation de la transition Q₁/P₂₁(28.5) donne une faible dépendance avec la température. Une excitation couplée des deux transitions Q₁/P₂₁(13.5) et Q₁/P₂₁(28.5) sera alors une solution adaptée pour avoir un rapport des deux signaux de fluorescence ayant une dépendance en température significative. Une mesure de ce rapport de fluorescence permettra alors d'accéder à la température du milieu. Des résultats similaires sont également obtenus avec la branche R₁/Q₂₁. De même, une utilisation conjointe de deux transitions de même J mais appartenant à des branches différentes donnera également un rapport de fluorescence présentant une dépendance avec la température ce qui permettra de les utiliser également.

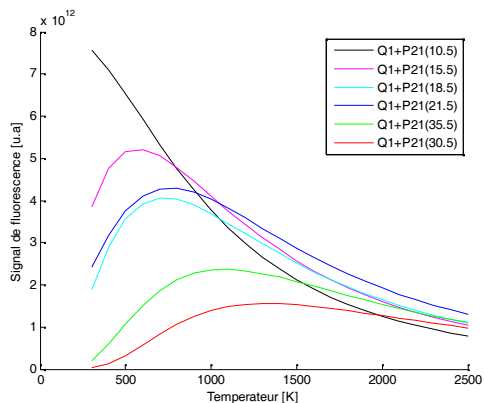


Figure 6 Evolution du signal de fluorescence intégré en fonction de la température et pour différentes transitions d'excitation

L'effet de la pression sur le signal de fluorescence de NO peut également être analysé avec ce code de simulation. On observe par exemple qu'une augmentation de la pression provoque une diminution globale du signal de fluorescence quelque-soit la température dans l'écoulement (Fig. 7). Une des raisons de cette diminution de signal provient de l'augmentation des largeurs de transitions rotationnelles avec la pression [12-14]. Le processus d'absorption provenant du couplage de

l'impulsion laser avec la transition devient alors moins efficace ce qui provoque une baisse du transfert de population vers l'état électronique excité. D'autre part, le déplacement en longueur d'onde de la position spectrale des transitions, lui-même sensible à la pression va produire un écart de fréquence entre la longueur d'onde de l'impulsion laser et la longueur d'onde de la transition sélectionnée, ce qui aura pour conséquence de réduire l'efficacité du processus d'absorption et donc l'intensité de fluorescence.

De même, l'effet du processus de désexcitation électronique (quenching électronique) sur la fluorescence émise par NO peut être étudié avec le modèle de fluorescence. Les évolutions des fluorescences intégrées pour des compositions d'espèces chimiques représentatives des conditions de richesse méthane/air 0,5 et 1 sont présentées sur la Fig. 8.

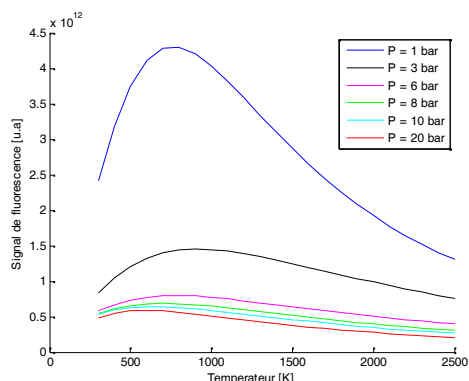


Figure 7 Evolution du signal de fluorescence de NO en fonction de la température et de la pression.

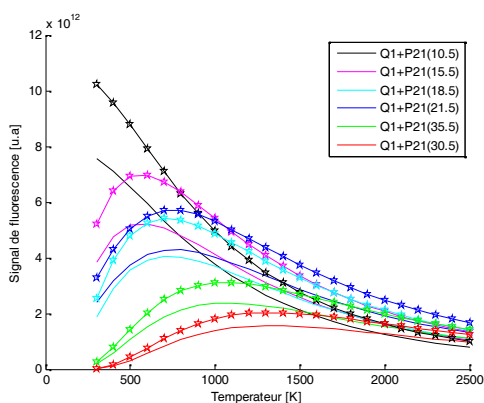


Figure 8 Evolution de signal de fluorescence de NO en fonction de la température dans le cas simulant la composition chimique des gaz chauds dans une flamme méthane/air : $\Phi=0,5$ (trait continu), $\Phi=1$ (étoile).

La composition de mélange utilisé dans la simulation des spectres de fluorescence est obtenue avec un calcul de combustion réalisé avec le code de simulation CHEMKIN 3.0 associé au mécanisme réactionnel détaillé GRIMECH 3.0. Quelque-soit le nombre J de la transition excitée, la fluorescence par molécule de NO sera plus élevée dans le cas d'une flamme pauvre que dans une flamme

fonctionnant à la stœchiométrie. Notons cependant que cet écart observé diminuera lorsque la raie d'excitation aura un nombre quantique rotationnel J plus élevé. Une excitation des transitions de NO à J élevé pourra être une solution à privilégier afin de minimiser l'impact du quenching électronique sur l'intensité de fluorescence.

L'effet de la redistribution d'énergie sur les états rotationnels de l'état électronique supérieur peut modifier la fluorescence de NO. Deux situations limites ont été étudiées. La première situation correspond au cas où aucune redistribution de population sur les niveaux rotationnels de l'état électronique supérieur ne se produit. On se trouve alors dans le cas où la population transférée par absorption au niveau rotationnel ou aux quelques niveaux supérieur, va retourner instantanément sur les niveaux rovibrationnels de l'état électronique fondamental (cas du spectre de fluorescence présenté sur la Fig. 4). Le deuxième cas représenté sur la Fig. 9 considère que la population transférée au niveau supérieur par absorption sera thermalisée sur l'ensemble des niveaux constituant l'état électronique excité moyennant l'hypothèse d'obtenir au final une distribution de population en équilibre de Boltzmann. Les populations de ces niveaux excités redescendent ensuite sur l'ensemble des niveaux rovibrationnels de l'état électronique fondamental. Une comparaison entre les deux spectres de fluorescence observés indique alors une différence de répartition de population très différente entre les deux cas. Cependant, une comparaison des fluorescences intégrées sur le même domaine spectral révèle que les évolutions des fluorescences intégrées sont similaires et cela quelque-soit la température considérée (Fig. 20). Ce dernier résultat est très important lors de la mesure de concentration de NO par LIF car la redistribution réelle d'énergie dans l'état électronique excité qui se produit dans un cas intermédiaire à ces deux situations extrêmes n'aura que peu d'influence sur les évolutions théoriques.

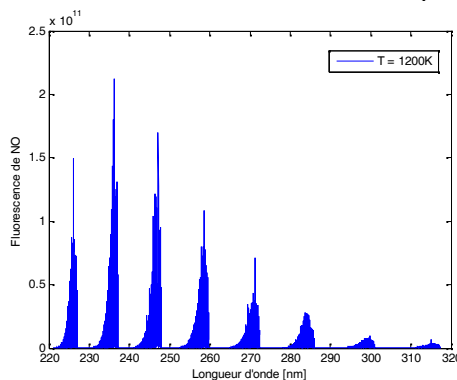


Figure 9 Spectre de fluorescence de NO à $T=1200K$ et $P=1bar$: cas d'une thermalisation des niveaux rotationnels de l'état électronique supérieur.

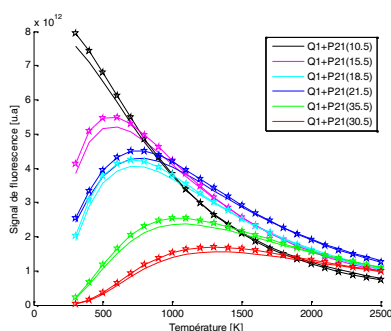


Figure 10 Evolution de la fluorescence de NO en fonction de la température dans les cas d'absence ou de thermalisation des niveaux de l'état électronique supérieur pour différentes transitions d'excitation.

4 Conclusions et remerciements

Un modèle de fluorescence à N niveaux pour NO et CO incorporant les phénomènes physiques gouvernant le processus de fluorescence induite par laser a été développé.

Le modèle appliqué au cas de la molécule de NO permet de simuler les signaux de fluorescence en fonction de grandeurs physiques telles que la température, pression, composition chimique, transition d'excitation... Les résultats simulés indiquent que les signaux de fluorescence présentent sous certaines conditions expérimentales des sensibilités différentes avec la température. Ce résultat constitue une propriété attrayante pour mesurer la concentration de NO et la température. Plusieurs stratégies de mesure sont alors possibles : soit en excitant une transition à J élevée, soit en excitant deux transitions simultanément exhibant des fluorescences présentant des comportements différents avec la température. Il est observé également que le paramètre de quenching électronique sera une grandeur physique clé à considérer lors de la quantification de la fluorescence alors que les mécanismes de redistribution de population dans les états du niveau électronique supérieur pourront être négligés. Des mesures de NO par LIF dans un écoulement à pression élevée demanderont également un contrôle permanent de l'accord existant entre la fréquence de l'impulsion laser et la fréquence de la transition sélectionnée de manière à s'assurer de l'optimisation du mécanisme de fluorescence.

Les perspectives de poursuite de cette étude sont nombreuses. Au niveau de la simulation des spectres de fluorescence, il sera nécessaire d'étendre les performances du modèle de fluorescence en incorporant l'effet de molécules telles que CO₂ et O₂ sur l'émission de fluorescence de NO. Pour cela, la simulation de la fluorescence de O₂ et CO₂ sera intégrée dans le code de simulation de manière à modéliser de possibles interférences sur les spectres de fluorescence de NO lors d'expériences en flamme pauvre. Une poursuite de cette étude consistera à

étendre ce programme de simulation au cas de CO qui est la seconde espèce polluante à considérer dans les chambres de combustion aéronautiques. Coté expérimental, le développement de la technique de mesure et sa validation sur des écoulements contrôlés en pression et température seront réalisées afin de valider le modèle de fluorescence. A partir de ces résultats, la technique LIF sera appliquée sur des systèmes d'injection aéronautiques fonctionnant à haute pression. Les résultats obtenus serviront à qualifier la production des émissions de polluants dans la chambre de combustion.

5 References

- [1] W.G. Bessler, C. Schulz, T. Lee, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, *Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. A-X(0,0) excitation.*, Applied Optics Vol. 41, No. 18 (2002)
- [2] W.G. Bessler, C. Schulz, T. Lee, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, *Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. A-X(0,1) excitation.*, Applied Optics Vol. 42, No. 12 (2003)
- [3] W.G. Bessler, C. Schulz, T. Lee, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, *Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. Comparison of A-X excitation schemes.*, Applied Optics Vol. 42, No. 24 (2003)
- [4] A. Singh, M. Mann T. Kissel, J. Brübach, A. Dreizler *Simultaneous measurements of temperature and CO concentration in stagnation stabilized flames*, Flow Turbulence Combust. 90:723-739 (2013)
- [5] J. Rosell, J. Sjöholm, M. Richter, m; Alden *Comparison of three schemes of two-photon laser-induced fluorescence of CO detection in flames*, Applied Spectroscopy, 67 314-320 (2013)
- [6] W. Demtroder, *Laser Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin (1982)
- [7] G. Herzberg, *Molecular spectra and structure: I. Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, Princeton, New Jersey (1950)
- [8] R. Engleman, Jr., P.E. Rouse, M.H. Peek, V.D. Baiamonte, *Beta and Gamma Band Systems of Nitric Oxide.*, Los Alamos Report LA-4364 (1970)
- [9] R. Engleman, Jr., P.E. Rouse, *The β and γ Bands of Nitric Oxide Observed During the Flash Photolysis of Nitrosyl Chloride*, J. Mol. Spec. 37, pp. 240-251 (1971)
- [10] R. Freedman, R.W. Nicholls, *Molecular Constants for the $v''=0$ ($X^2\Pi$) and $v''=0,1$ ($A^2\Sigma^+$) Levels of the NO Molecule and its isotope*, J. Mol. Spec 83, pp. 223-227 (1980)
- [11] L.T. Earls, *Intensities in $^2\Pi-^2\Sigma$ Transitions in Diatomic Molecules.*, Phys. Rev. Vol. 48, pp. 423-424 (1935).
- [12] A.Y. Chang, M.D. DiRosa, R.K. Hanson, *Temperature dependence of collision broadening and shift in the NO A-X(0,0) band in the presence of argon and nitrogen*, JQSRT Vol. 41, No. 5, pp. 375-390 (1992)
- [13] S.R. Drayson, *Rapid computation of the Voigt profile.*, JQSRT, Vol. 16, pp. 611-614 (1976)
- [14] M.D. DiRosa, R.K. Hanson, *Collision broadening and shift of NO γ (0,0) absorption lines by O₂ and H₂O at high temperatures.*, JQSRT Vol. 52, No. 5, pp. 515-529 (1994)