

Titre : Diagnostic femtoseconde : des précurseurs aux polluants

Lieu : CORIA/UMR 6614/INSA-Rouen, 76801 Saint Etienne du Rouvray – France

Financement : Bourse ministérielle

Encadrants : MCF B. BARVIAU, Prof. F. GRISCH

Mots clés : *Fluorescence induite par laser en régime femtoseconde, température/concentration d'espèces minoritaires, mesures haute-cadence, spectroscopie*

Contact : Frédéric GRISCH, Professeur. Mail : frederic.grisch@coria.fr Tel : 02 32 95 97 84

Description du laboratoire CORIA :

Le CORIA est une Unité Mixte de Recherche (UMR) rattachée à l'Institut d'Ingénierie et des Systèmes (INSIS) du CNRS, à l'Université de Rouen et à l'Institut des Sciences Appliquées (INSA) de Rouen. Les domaines de recherche du CORIA couvrent des études fondamentales et appliquées sur les écoulements réactifs ou non réactifs: écoulements diphasiques, phénomènes de mélange turbulent, combustion, plasmas, etc. Les mécanismes physiques et les procédés menant à la réduction des émissions polluantes dans les systèmes réactifs constituent des axes prioritaires de recherche. L'étendue du spectre d'échelles à analyser, à la fois dans le temps et l'espace justifie le développement par le laboratoire de diagnostics de mesures et de moyens de simulation innovants qui permettent au CORIA d'être un laboratoire d'excellence à la réputation mondiale dans le domaine de la combustion.

Compétences requises :

Cette thèse s'adresse à des étudiants issus d'une école d'ingénieur ou d'un Master recherche en physique ou énergétique. Des connaissances en instrumentation laser ainsi que des bases de spectroscopie sont souhaitées. Des connaissances en physique, optique et en programmation en Matlab/Python seront appréciées.

Résumé :

Les lasers énergétiques délivrant des impulsions ultracourtes (~100fs) suscitent depuis une quinzaine d'années un grand intérêt pour le **diagnostic optique** en combustion. La mise en œuvre de ces **nouveaux lasers** permet d'augmenter les performances de nombreux diagnostics « classiques » fonctionnant en régime nanoseconde (Fluorescence induite par laser, Raman Cohérent et de manière plus générale l'étude de la matière...). En effet, les sources à impulsions ultracourtes permettent d'accéder à de nouvelles interactions laser/matière (i.e. nouveaux schémas d'excitation de diagramme d'énergie de molécules et atomes) et au suivi temporel de grandeurs physiques grâce aux cadences de répétition élevées de ces sources lasers (10 kHz). L'objectif de la thèse sera focalisé sur le développement du diagnostic de **fluorescence induite par laser** (LIF et PLIF) **femtoseconde** pour quantifier et cartographier la concentration des polluants gazeux (NO et CO) en flamme et également celles des atomes O et H connus pour gouverner les processus réactionnels ainsi que l'atome d'azote pour son rôle dans la formation des NOx.

Le doctorant s'appuiera sur l'**expertise de l'équipe de recherche** sur l'utilisation de diagnostics lasers en régime nanoseconde et femtoseconde. Outre la mise en place expérimentale des différentes configurations d'excitation et de collection des signaux de mesures, des modèles théoriques de la prédiction des signaux de fluorescence vis-à-vis des processus d'interaction d'absorption à un photon et deux photons en régime femtoseconde et des conditions thermodynamiques seront développés et codés en python.

Description détaillée du sujet :

L'amélioration des systèmes de production d'énergie est une nécessité, appuyée par des réglementations drastiques de réduction d'émissions de polluants, qui conduit à un cadre réglementaire de plus en plus contraint, dans lequel il est impératif pour les industriels d'obtenir des informations détaillées sur les processus de combustion afin de pouvoir homologuer les futurs systèmes de production d'énergie. Il convient donc de pouvoir réaliser des études expérimentales avec des diagnostics de mesures quantitatifs et précis afin de comprendre et analyser finement le couplage des mécanismes physico-chimiques qui gouverne l'efficacité et les rejets de polluants au sein de ces nouvelles architectures de foyers de combustion.

De nombreuses espèces chimiques sont impliquées dans les processus de combustion. Dans un premier temps le dosage des molécules polluantes NO et CO présentent dans les gaz brûlés par fluorescence induite avec une source femtoseconde sera étudié. Bien que de nombreuses études expérimentales aient été réalisées avec des sources

lasers nanosecondes sur ces molécules [1], et notamment au CORIA (figure 1), des expériences préliminaires de fluorescence induite par laser réalisées au laboratoire en régime femtoseconde ont mis en évidence des propriétés très attractives en termes de détectivité et de processus d'excitation ainsi que des comportements spectraux inattendus et qu'il convient maintenant de quantifier. D'ores et déjà, ces résultats préliminaires sont probants et montrent une richesse importante d'effets physiques en présence, au-delà des interactions accessibles avec les lasers nanoseconde et non encore relatés dans la littérature scientifique. Outre l'analyse de ces deux espèces chimiques, cette thèse consistera à étendre ce diagnostic de mesure à des espèces intermédiaires présentes à de très petites échelles spatiales et temporelles et pourtant primordiales lors de la quantification des mécanismes réactionnels. Par exemple, l'atome d'hydrogène (H) présente un grand intérêt puisqu'il est présent en tant qu'espèce intermédiaire très réactive dans la combustion des carburants d'hydrocarbures et d'hydrogène [2]. L'hydrogène est un élément chimique réactif et diffusif, qui intervient dans les processus d'allumage ou d'extinction de flamme, ainsi que sur le dégagement de chaleur. Il en est de même pour les atomes d'oxygène (O) [3] et d'azote (N) qui ont un rôle important dans les mécanismes de formation de NO (mécanisme de Zeldovich). En effet, le NO produit, dit "NO thermique" est produit à haute température par un mécanisme réactionnel dans lequel la liaison triple de la molécule d'azote ($N \equiv N$) de l'air peut être brisée par O pour former NO et N. Ces espèces chimiques sont des clés de voute importantes dans la validation des schémas réactionnels implantés au sein des codes de simulation numériques de type LES. Toutefois il est difficile actuellement d'apporter des données expérimentales sur la localisation précise et la quantité d'espèces atomiques présents dans les flammes. Afin de doser ces espèces chimiques, il est possible de sonder leurs diagrammes d'énergie, c'est-à-dire la distribution de leurs niveaux d'énergie quantiques pour absorber et émettre un rayonnement. Toutefois, ces niveaux d'énergie sont le plus souvent uniquement accessibles dans le domaine ultraviolet sous vide (VUV), en deçà de 200 nm lors d'un processus d'absorption à un photon. Cela rend les expérimentations complexes avec les sources lasers actuelles, tant en termes de disponibilité d'énergie que d'accès à ces domaines de longueur d'onde. Pour lever ce verrou technologique, des processus d'absorption multi-photoniques sont proposés afin d'atteindre la différence d'énergie nécessaire à permettre un transfert d'énergie efficace entre deux niveaux de l'espèce chimique. Nous proposons d'exploiter cette voie au cours de la thèse. Par exemple, la combinaison de deux photons UV à 205 nm (ou de trois photons à 307 nm) permet d'obtenir l'énergie nécessaire au passage du niveau énergétique ($n=1$) à l'état excité ($n=3$) de H (cf figure 1a). La redescende par fluorescence ($n=3 \rightarrow n=2$) correspond à une émission à 656 nm. La représentation sous forme de schéma énergétique illustre la diversité des arrangements lasers qu'il est possible d'envisager. En fonction des conditions opératoires, notamment en termes de pression et de température, il conviendra d'optimiser le schéma d'excitation et de collection de signal le plus avantageux. En plus des mesures 1D le long du trajet du faisceau laser, qui sont indispensables afin de tester les stratégies évoquées ci-dessus, les performances de la source laser femtoseconde disponible au laboratoire permettent d'étendre les mesures ponctuelles à des mesures bidimensionnelles (2D) nous permettant de cartographier et de quantifier la distribution spatiale de l'espèce dosée.

Le développement de ces différentes approches de fluorescence multi-photoniques en régime femtoseconde présentera alors les avantages suivants :

- Acquérir des données à haute cadence (sources lasers fonctionnant jusqu'à 10 kHz). Cette résolution temporelle permettra alors d'accéder à l'**étude dynamique** de phénomènes physiques transitoires, comme par exemple les phénomènes turbulents, pour lesquels se forment localement des zones d'extinction et d'allumage. De plus, l'analyse théorique des mesures acquises en régime femtoseconde sera **moins** entachée des effets de processus photochimiques parasites (tel que la photodissociation) comme cela peut l'être en régime nanoseconde. En effet, le processus multi-photonique est efficace grâce à la puissance crête importante des impulsions lasers mais également à la largeur spectrale importante que présente les impulsions femtoseconde. La durée temporelle courte assure une largeur spectrale étendue (en considérant les impulsions limitées par transformée de Fourier) qui permet d'associer des photons d'énergie différentes (i.e. longueurs d'onde différentes) mais dont la somme énergétique correspond exactement à l'énergie d'absorption entre les niveaux, comme le souligne la figure 1b.
- L'énergie par impulsion est bien moins élevée qu'en régime nanoseconde, limitant ainsi les effets de photodissociation. Pour exemple, en régime nanoseconde, la photodissociation de H_2 en 2 atomes d'hydrogène, biaisera la mesure de la quantité d'hydrogène atomique obtenue lors de l'analyse du signal de fluorescence.
- La quantification des signaux de fluorescence sera **moins impactée par le quenching** électronique. En effet, il est bien connu que celui-ci a une importance significative lorsqu'on excite les molécules avec des impulsions nanosecondes. Dans le cas d'impulsions femtosecondes, le temps de résidence des molécules dans leur état excité devrait être logiquement réduit ce qui devrait entraîner une réduction des pertes d'énergie par voie collisionnelle, pertes intervenant sur des temps plus longs. La conséquence attendue sera de rendre insensible le signal de mesure à la composition chimique du milieu sondé.

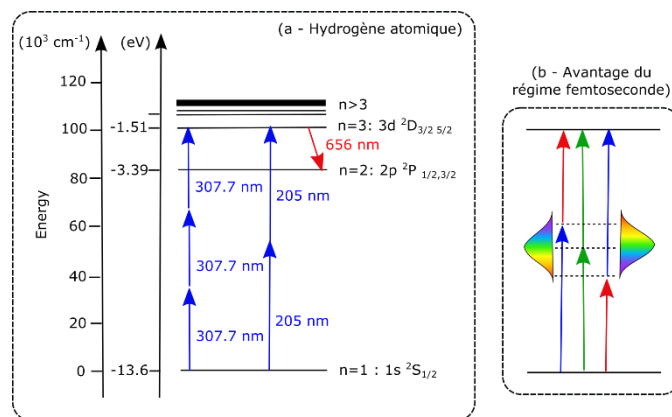


Figure 1: Diagrammes énergétiques de Jablonski sur lesquels sont présentés des chemins d'absorption et d'émission de fluorescence pour l'atome d'hydrogène (a). (b) Avantage de la largeur spectrale en régime femtoseconde pour l'excitation multi-photonique

Programme de la thèse (36 mois):

- Mois 0 à 6 : prise en main des installations laser et des enceintes de combustion (bruleurs méthane/air, hydrogène/air, laminaire ou produisant des structures tourbillonnaires cohérentes...). Un recouvrement temporel avec la thèse de Sylvain Legros sera privilégié pour transférer les connaissances expérimentales, ainsi que les méthodes de travail mises en place afin d'assurer le fonctionnement du laser et son utilisation en sécurité. En parallèle, une bibliographie et une prise en main des codes de simulation de fluorescence fonctionnant en régime nanoseconde seront réalisés.
- Mois 6 à 12 : Des mesures sur les molécules NO et CO seront réalisées. Des premiers tests sur les atomes seront également entrepris afin d'entreprendre un travail théorique sur la base de l'analyse de ces premières mesures. Une étude bibliographique sera menée sur la fluorescence des atomes. Le codage sous le logiciel python de la modélisation du mécanisme de fluorescence en régime femtoseconde sera réalisé et comparé aux codes existants en régime nanoseconde.
- Mois 12-22 : Mesures de fluorescence sur les espèces atomiques dans différentes configurations expérimentales. Continuité de la simulation sous python de la fluorescence de ces espèces chimiques et mise en place de comparaisons spectres expérimentaux/théoriques.
- Mois 22-30 : Campagnes de mesure et d'exploitation dans diverses flammes.
- Mois 30 à 36 : Rédaction du manuscrit.

La réalisation d'articles à comité de lecture et la participation à des congrès internationaux tels que ECONOS 2020, Gordon Conference « Laser diagnostics in combustion » 2021, International symposium on Combustion ainsi que des congrès français (CFTL, Optique ...) permettront de diffuser les travaux réalisés.

Renseignements complémentaires :

L'équipe encadrante possède des codes de simulations très complets pour la reproduction des signaux en régime nanoseconde. Le travail d'analyse consistera donc à recalculer le poids de chaque effet impliqué en régime d'interaction nanoseconde. En effet, après l'excitation rapide, les effets de redistribution dans les niveaux excités après le passage de l'impulsion excitatrice sont à quantifier. Des méthodes similaires à celles usuellement utilisées pour les études en régime nanoseconde, qui consiste à comparer spectres expérimentaux/théoriques dans des enceintes à température/concentration connues, permettront de donner des informations de première importance sur ces aspects.

Programme de recherche associé: Coopération scientifique avec le Professeur W. Kulatilaka (Université du Texas – USA)

Références bibliographiques :

- [1] F. Grisch, M. Orain, "Role of Planar Laser-Induced Fluorescence in Combustion Research" *Aerospace Lab n°1* (2009)
- [2] W.D.Kulatilaka, J.R.Gord, V.R. Katta and S.Roy, "Photolytic-interference-free, femtosecond two-photon fluorescence imaging of atomic hydrogen", *Optics Lett.* 37, 15, 3051-3053 (2012)
- [3] J.B. Schmidt, B. Sands, J. Scofield, J.R. Gord and S. Roy, "Comparison of femtosecond- and nanosecond-two-photon-absorption laser-induced fluorescence (TALIF) of atomic oxygen in atmospheric-pressure plasmas", [Plasma Sources Science and Technology, Volume 26, Number 5](#)