

50376
1980
120

N° d'ordre : 846

50376
1980
120

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(Spectrochimie et méthodes d'analyse)

par

Mohamed BARJ

**ETUDE DES PHENOMENES DE COMBUSTION
PAR SPECTROMETRIE RAMAN LASER
RESOLUE DANS LE TEMPS ET DANS L'ESPACE**



Soutenue le 29 septembre 1980 devant la Commission d'Examen

MM. M. BRIDOUX	Président et Rapporteur
M. DELHAYE	Examineur
M. LUCQUIN	Examineur
J.P. SAWERYSYN	Examineur
G. LUCAZEAU	Membre invité

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysologie
Mme CORSIN Paule	Sciences de la Terre
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Sciences de la Terre
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale

M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Mathématiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEMAIRE Jean	Physique
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquée
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislav	Electronique
M. RICHARD Alain	Biologie

M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SCHAMPS Joël	Physique
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Chimie
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du C.N.R.S. (LP. 2641) à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur Michel DELHAYE, Directeur d'Institut au C.N.R.S., en collaboration avec le laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dirigé par Monsieur le Professeur Michel LUCQUIN.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Michel DELHAYE pour l'excellent accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire et pour la caution de sa haute autorité scientifique qu'il m'apporte en acceptant de juger ce travail.

Que Monsieur le Professeur Michel BRIDOUX, trouve ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude pour l'intérêt permanent qu'il a manifesté à l'égard de ce travail, pour l'aide précieuse qu'il m'a constamment apportée et pour avoir accepté de présider ce jury.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur le Professeur Michel LUCQUIN pour l'intérêt et les encouragements qu'il a toujours prodigués à notre collaboration et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime ma sincère et amicale gratitude à Monsieur Jean Pierre SAWERYSYN, Maître Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui m'a fait bénéficier de sa compétence en combustion et pour les marques de sympathie qu'il m'a montrées tout au long de notre fructueuse collaboration.

Je remercie vivement Monsieur Guy LUCAZEAU, Professeur à l'Université de Paris Nord, pour l'intérêt porté à nos travaux et pour l'honneur qu'il me fait de se joindre aux membres du jury.

Pendant la réalisation de cette thèse, j'ai bénéficié de l'aide amicale de tous les membres du laboratoire, en particulier M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, A. CHAPPUT, ce qui m'a permis de mener à bien ce travail dans une atmosphère de franche camaraderie, ainsi qu'à R. DEMOL qui a réalisé la majeure partie des pièces mécaniques et la chambre de combustion. Je leur adresse mes sincères remerciements.

La réalisation pratique de ce mémoire n'aurait pas été possible sans le concours de C. DESCAMPS qui, avec un soin immense et beaucoup de patience, a effectué la dactylographie et la mise en page de ce mémoire, et de J.P. LABAEYE pour la réalisation des figures. Qu'ils en soient vivement remerciés.

- SOMMAIRE -

	<i>Page</i>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : ASPECTS THEORIQUES</u>	3
1. <i>Spectroscopies des phénomènes de combustion</i>	3
1.1. <i>Introduction</i>	3
1.2. <i>Techniques de diagnostics</i>	4
1.3. <i>Le fond lumineux</i>	5
2. <i>Généralités sur l'effet Raman des gaz</i>	7
2.1. <i>Principe</i>	7
2.2. <i>Termes spectraux</i>	9
3. <i>Facteurs d'intensité</i>	12
3.1. <i>Puissance collectée</i>	12
3.2. <i>Distribution spectrale</i>	17
3.3. <i>Influence de la pression</i>	19
3.4. <i>Influence de la température</i>	21
4. <i>Mesure des températures</i>	22
4.1. <i>Température rotationnelle</i>	24
4.2. <i>Température vibrationnelle</i>	27
5. <i>Mesure des concentrations</i>	30
5.1. <i>Méthodes de détermination</i>	30
5.2. <i>Exemple de calcul du nombre de photons diffusés - Statistique</i>	32

<u>CHAPITRE II</u> : SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE.....	34
1. Spectrométrie Raman monocanale.....	35
2. Spectrométrie Raman multicanale.....	36
2.1. Principe.....	36
2.2. Platine de transfert.....	39
2.3. Le Polychromateur.....	39
2.4. Le tube intensificateur.....	41
2.5. Les tubes analyseurs d'images.....	41
2.6. Exploitation du signal vidéo.....	42
3. Analyse des flammes par spectrométrie Raman multicanale.....	46

<u>CHAPITRE III</u> : MESURE DES TEMPERATURES DANS DES FLAMMES LAMINAIRES PAR SPECTROMETRIE RAMAN MONOCANALE.....	48
1. Introduction.....	48
2. Réalisation de la flamme.....	49
2.1. Brûleur.....	49
2.2. Dispositif de mesure et de réglage des débits... ..	49
2.3. Flammes d'hydrogène $H_2/O_2/N_2$	51
2.4. Flammes d'hydrocarbures.....	51
3. Spectromètre Raman monocanal.....	53
3.1. La source laser.....	53
3.2. La platine de transfert.....	56
3.3. Le monochromateur.....	56
3.4. Le photomultiplicateur - L'enregistrement.....	56
4. Etude comparative des températures.....	57
4.1. Mesure des températures par thermocouple.....	57
4.2. Mesure des températures par spectrométrie Raman. ..	58

	<i>Page</i>
5. Profils de température.....	62
5.1. <i>Flammes d'hydrogène</i>	62
5.2. <i>Flammes de méthane</i>	67
6. Etude d'un gaz chaud : CO_2	71
6.1. <i>Principe</i>	71
6.2. <i>Éléments théoriques</i>	71
6.3. <i>Spectres</i>	73
6.4. <i>Mesure des températures</i>	73

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'AUTO-INFLAMMATION SPONTANEE D'UN MELANGE
PROPANE/OXYGENE PAR SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE..... 78

1. <i>Présentation de phénomènes étudiés</i>	79
1.1. <i>Brefs rappels</i>	79
1.2. <i>Diagramme isochoire C_3H_8/O_2</i>	79
2. <i>Dispositif expérimental</i>	81
2.1. <i>L'appareillage de combustion</i>	81
2.2. <i>Le spectromètre</i>	83
3. <i>Résultats expérimentaux</i>	86
3.1. <i>Flammes froides</i>	86
3.2. <i>Réaction lente à basse température</i>	93

	<i>Page</i>
<u>CHAPITRE V</u> : INFLAMMATION DECLENCHEE PAR ETINCELLE D'UN MELANGE H ₂ -AIR A HAUTE PRESSION.....	95
1. Montage expérimental.....	95
1.1. La chambre de combustion.....	95
1.2. Le spectromètre.....	98
1.3. La détection.....	104
2. Le phénomène de combustion.....	106
2.1. Conditions paramétriques.....	106
2.2. Caractéristiques du phénomène.....	106
2.3. Analyse temporelle par spectrométrie Raman.....	106
2.4. Cinématographie des phénomènes étudiés.....	114
2.5. Analyse spatiale.....	117
 <u>CONCLUSION</u>	 121
 <u>ANNEXES</u> : Annexe 1.....	 123
Annexe 2.....	129
Annexe 3.....	133
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	 134

- INTRODUCTION -

- INTRODUCTION -

Les phénomènes de combustion connaissent actuellement un intérêt grandissant et un intense effort de recherche du fait des problèmes énergétiques. La complexité et la diversité des phénomènes rencontrés nécessitent l'emploi de plusieurs techniques de diagnostics. Parmi les méthodes spectroscopiques bien adaptées aux études de la combustion, la spectrométrie Raman Laser, bénéficiant des développements des sources de lumière cohérente et monochromatique, se prête bien à l'identification in-situ des espèces moléculaires ainsi qu'aux mesures très localisées de température et de concentration dans les phases réactionnelles. Elle est en effet une méthode non destructive, sélective et rapide. Elle permet par ailleurs une analyse résolue dans le temps et dans l'espace en particulier grâce à l'utilisation des méthodes de la spectrométrie Raman laser multicanale développée dans ce mémoire.

Dans un premier chapitre, après avoir présenté les diverses spectroscopies des phénomènes de combustion et discuté des problèmes posés par l'émission lumineuse des mélanges gazeux en combustion, nous exposons les bases théoriques permettant les mesures de température et de concentration. Le deuxième chapitre traite des méthodes de la spectrométrie multicanale et de ses mérites pour l'étude des flammes. Une comparaison est faite entre les spectrométries Raman laser monocanale et multicanale.

Nos premières applications de la spectroscopie Raman laser aux processus de combustion portent sur l'étude des flammes laminaires de prémélange $H_2/O_2/N_2$ et $CH_4/O_2/N_2$, stabilisées sur un poreux, et l'établissement de leurs profils de température (chapitre 3). Certaines températures déterminées par spectrométrie Raman sont comparées à celles relevées au moyen d'un thermocouple Pt-Rh. Dans ce même chapitre, l'introduction du CO_2 dans une flamme H_2 /air nous permet de montrer l'effet de la température sur le spectre de celui-ci.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude de l'évolution simultanée des spectres Raman des composés moléculaires présents dans un mélange C_3H_8/O_2 , au cours d'une auto-inflammation se propageant dans un réacteur statique dans des conditions aérodynamiques non agitées. La troisième application (chapitre 5) concerne l'inflammation déclenchée par étincelle d'un mélange H_2 /air à haute pression dans une enceinte réalisée pour cette étude. Nous démontrons ainsi les possibilités offertes par la spectrométrie Raman multicanale résolue dans le temps et dans l'espace pour l'étude des phénomènes non stationnaires telle que la propagation d'un front de flamme dans une chambre de combustion et les perturbations que son passage engendre et qui sont matérialisées par des évolutions de température et de pression.

- CHAPITRE I -

- CHAPITRE I -

ASPECTS THEORIQUES

1. SPECTROSCOPIES DES PHENOMENES DE COMBUSTION

1.1. Introduction

L'étude des phénomènes de combustion connaît actuellement un intérêt grandissant, du fait des problèmes énergétiques, et fait l'objet d'un effort intense de recherche. La complexité et la diversité des phénomènes rencontrés nécessitent l'emploi de plusieurs techniques de diagnostic. Parmi elles, les méthodes spectroscopiques, bénéficiant des développements rapides des sources de lumière laser, semblent être les mieux adaptées aux études in-situ tant pour les mesures de température que pour les mesures des concentrations des espèces moléculaires.

Parmi les techniques de spectrométrie, la spectroscopie Raman a pour atout essentiel l'excellente résolution spatiale, le caractère non destructif et non perturbateur, et le diagnostic instantané si on utilise des sources d'excitation laser pulsées. Nous rappellerons brièvement les différentes techniques utilisées en nous limitant à celles qui mettent à profit les processus de diffusion moléculaire bien que des techniques d'absorption et d'émission soient abondamment utilisées.

1.2. Techniques de diagnostic

1.2.1 - Processus linéaires

- Diffusion Rayleigh

Il s'agit d'un processus de diffusion élastique sans changement de longueur d'onde. C'est une diffusion globale et non spécifique. Elle est toutefois utilisée pour des mesures de concentration globale (1, 2) et pour les mesures de température de translation basées sur la résolution de l'élargissement par effet Doppler de la raie Rayleigh (2). Elle ne permet pas l'étude individuelle des espèces moléculaires.

- Diffusion Raman

Bien que souffrant de certaines faiblesses, en particulier la faible intensité du processus par rapport à la diffusion Rayleigh (environ 10^{-3} à 10^{-6} pour des gaz) et les faibles sections efficaces de diffusion (de l'ordre de 10^{-30} cm²/Sr), la spectrométrie Raman laser paraît être aujourd'hui un outil appréciable pour les diagnostics des phénomènes de combustion.

Les spectres Raman caractérisent sans ambiguïté des molécules différentes. Cette sélectivité autorise les déterminations de concentration et de température pour chaque espèce moléculaire présente dans un mélange gazeux. L'absence, dans la plupart des cas, d'interférences entre les raies Raman rend cette technique particulièrement adaptée à l'étude des mélanges.

Le développement des lasers accordables (U.V.) permettra certainement le développement de l'effet Raman de résonance dans les flammes. En effet, l'excitation près d'une bande d'absorption électronique d'une molécule permet d'exalter considérablement les intensités de ses raies Raman. Ceci permettrait la détection d'espèces moléculaires à faible concentration ainsi que la mesure de leur concentration.

La plupart des travaux actuels se limitent à l'étude de flammes laminaires et peu lumineuses telles que les flammes d'hydrogène (2-6) et les flammes d'ammoniac (7) excitées par des sources laser continues. En effet, l'intensité de la diffusion Raman spontanée étant très faible, la détection des raies est difficile en présence d'un niveau important de lumière parasite (luminosité propre de la flamme, ...). L'étude des flammes lumineuses et turbulentes nécessite l'excitation des spectres par des lasers en impulsions (8-13) et souvent l'emploi d'une détection pulsée (10-12) ou de deux canaux de mesure (8-13) pour s'affranchir du fond lumineux.

1.2.2 - Processus non linéaires

Parmi les processus non linéaires, seule la diffusion Raman anti-stokes cohérente (C.A.R.S.) jouit d'un grand intérêt. Découvert dans les années 1960 par MAKER et TERHUNE (14) et observé expérimentalement par TARAN et coll (15), ce phénomène trouve aujourd'hui de nombreuses applications en combustion (8, 9, 15-19).

La spectrométrie C.A.R.S. fournit les mêmes informations que la spectrométrie de diffusion Raman spontanée (sélectivité, mesures de température et de concentration des espèces moléculaires) et présente l'avantage de fournir des signaux plus intenses. Malheureusement elle demeure difficile à mettre en oeuvre.

1.3. Le fond lumineux

La source majeure de bruit qui limite la précision des mesures en spectrométrie Raman est l'émission lumineuse propre de la flamme. Les flammes d'hydrocarbures par exemple engendrent un fond lumineux bleu dû aux émissions radicalaires de C_2 et CH. Ces émissions se manifestent par des bandes électroniques à structure vibrationnelle dont les têtes de bandes sont situées dans le domaine visible et proche U.V.. Nous donnerons quelques exemples dans un prochain chapitre.

Les autres sources de bruit peuvent être engendrées par les fluctuations et les turbulences du milieu étudié ou par des diffusions du faisceau excitateur par des particules restées imbrûlées. On peut citer :

- la présence dans la flamme de particules solides même de quelques angströms de diamètre qui donnent lieu soit à des émissions propres ou induites par le faisceau laser, soit à des fluorescences. Ces particules peuvent également diffuser la radiation excitatrice par effet Mie.
- Les turbulences du milieu gazeux causent, notamment lors d'une excitation continue, des fluctuations d'intensité.
- Les changements d'indice du milieu dus à la variation de la composition du mélange peuvent modifier les conjugaisons optiques tant au niveau de l'excitation qu'au niveau de la collection.
- Et, bien que rarement observées, des interférences entre bandes Raman et bandes de fluorescence peuvent exister surtout dans le domaine des raies anti-stokes. Le changement de la longueur d'onde excitatrice permet souvent de s'affranchir de ces interférences. Le tableau ci-dessous illustre les interférences possibles (9), dans le cas d'une excitation par la radiation 488 nm de l'argon ionisé :
s = stokes et a.s = anti-stokes.

Molécule	ω Raman cm^{-1}	λ stokes nm	λ a.s nm	Interférences Raman	Interférences Fluorescence
NO ₂	1319	521,6	458,5	CS, CO ₂	CN (s)
CO ₂	1388	523,6	457,0	C ₂ H ₄	CN
O ₂	1556	528,1	453,6	CH ₄	
CO	2145	545,0	441,8		CH(as), HCO(as)
N ₂	2330	550,6	438,2		C ₂
CH ₄	2916	569,0	427,2	CH	CH(s), CN(as)
C ₂ H ₆	2953	570,2	426,5	C ₂ H ₄	CH ₂ O (as)
H ₂ O	3657	594,0	414,1	OH	CH ₂ O (as)
H ₂	4169	6126	405,5		CH (as)

2. GENERALITES SUR L'EFFET RAMAN DES GAZ

2.1 Principe

L'effet Raman est un phénomène de changement de longueur d'onde qui accompagne la diffusion de la lumière par un milieu gazeux, liquide ou solide. Il est lié à la variation des composantes du tenseur de polarisabilité de la molécule. En effet, lorsqu'une molécule est soumise à l'action d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν_0 , elle acquiert un moment électrique induit en phase avec le champ électrique de l'onde incidente. L'effet Raman est alors considéré comme une modulation des éléments du tenseur de polarisabilité par la vibration de la molécule.

Cet effet, prédit théoriquement par SMEKAL en 1923, a été observé, dès 1928, par C.V. RAMAN qui a montré que la raie diffusée sans changement de fréquence (diffusion Rayleigh) est accompagnée de raies satellites de fréquences $\nu_0 \pm \nu_j$. Ces deux familles de raies constituent les raies Raman Stokes ($\nu_0 - \nu_j$) et antistokes ($\nu_0 + \nu_j$).

En utilisant une représentation quantique, on peut considérer (Fig. 1) l'effet Raman comme une collision inélastique entre un photon d'énergie $h\nu_0$ et une molécule qu'il porte à un niveau moléculaire excité virtuel (c'est à dire ne correspondant pas à un niveau excité "stable") d'énergie $h\nu_0$ au-dessus du niveau initial, accompagnée de l'émission d'un photon d'énergie $h\nu_0 \pm \Delta E$.

Lorsque ΔE correspond à une différence énergétique de deux niveaux vibrationnels, nous aurons un spectre Raman de vibration ($\Delta v = \pm 1$). Des raies de rotation pure sont obtenues, surtout en phase gazeuse, lorsque ΔE correspond à une variation de l'énergie de rotation de la molécule ;

avec : $\Delta E_{\text{vib}} > \Delta E_{\text{rot}}$

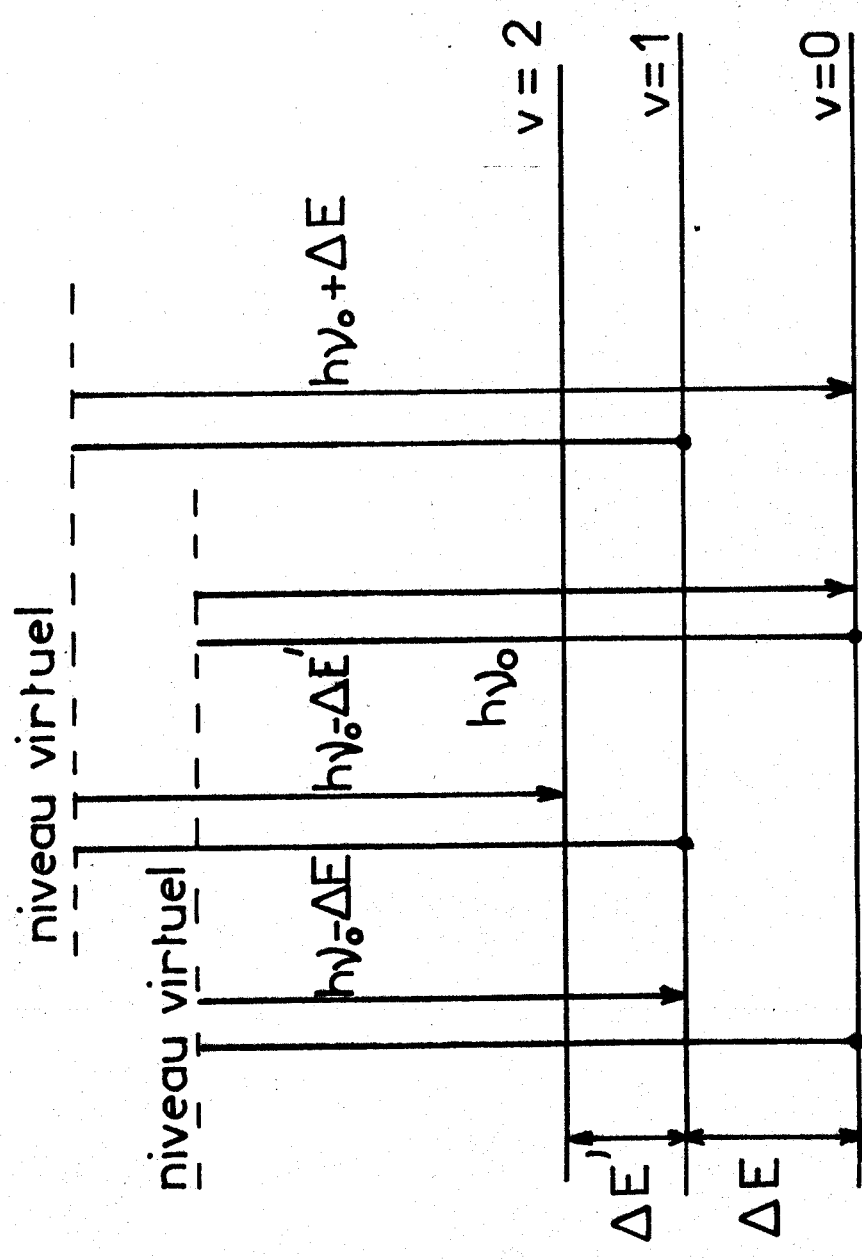


Fig:1 Transitions vibrationnelles



Dans le cas des gaz, les raies de vibration présentent une structure rotationnelle qui résulte de la variation simultanée des énergies de vibration et de rotation de la molécule. Diverses branches sont observées. Celle correspondant à une variation du nombre quantique de rotation $\Delta J = 0$ est appelée branche Q (Fig. 2). Elle est de loin la plus intense et constitue le plus souvent une sonde de température et de concentration. Les autres branches, O ($\Delta J = -2$) et S ($\Delta J = +2$), sont situées de part et d'autre de la branche Q. Leurs intensités sont de l'ordre de 1 % de l'intensité de la branche Q (3).

2.2 Termes spectraux

Dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, les niveaux d'énergie quantifiés d'une molécule peuvent être considérés comme résultant de la somme de termes indépendants représentant les énergies électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. Mais ceci, bien que conforme aux résultats de la spectroscopie, ne constitue qu'une première approximation. Une analyse spectrale fine révèle des interactions rotation-vibration (contours résolus ou non des branches O, S,...) et vibration-électronique (structure fine d'une bande d'émission, etc...). Ces interactions résultent d'une variation simultanée des énergies considérées.

Selon HERZBERG (20) et en utilisant le formalisme de la référence (21), on peut écrire le terme spectral (cm^{-1}) dans le cas d'une molécule diatomique, comme étant la somme du terme spectral vibrationnel $G(v)$ et du terme spectral de rotation $F_{(v)}(J)$. L'indice de $F_{(v)}(J)$ veut dire que l'on tient compte de l'interaction rotation-vibration

$$G(v, J) = \frac{E(v, J)}{hc} = G(v) + F_{(v)}(J) \quad (1.1)$$

Si nous considérons le cas de la vibration fondamentale, non dégénérée, ces termes s'écrivent :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \quad (1.2)$$

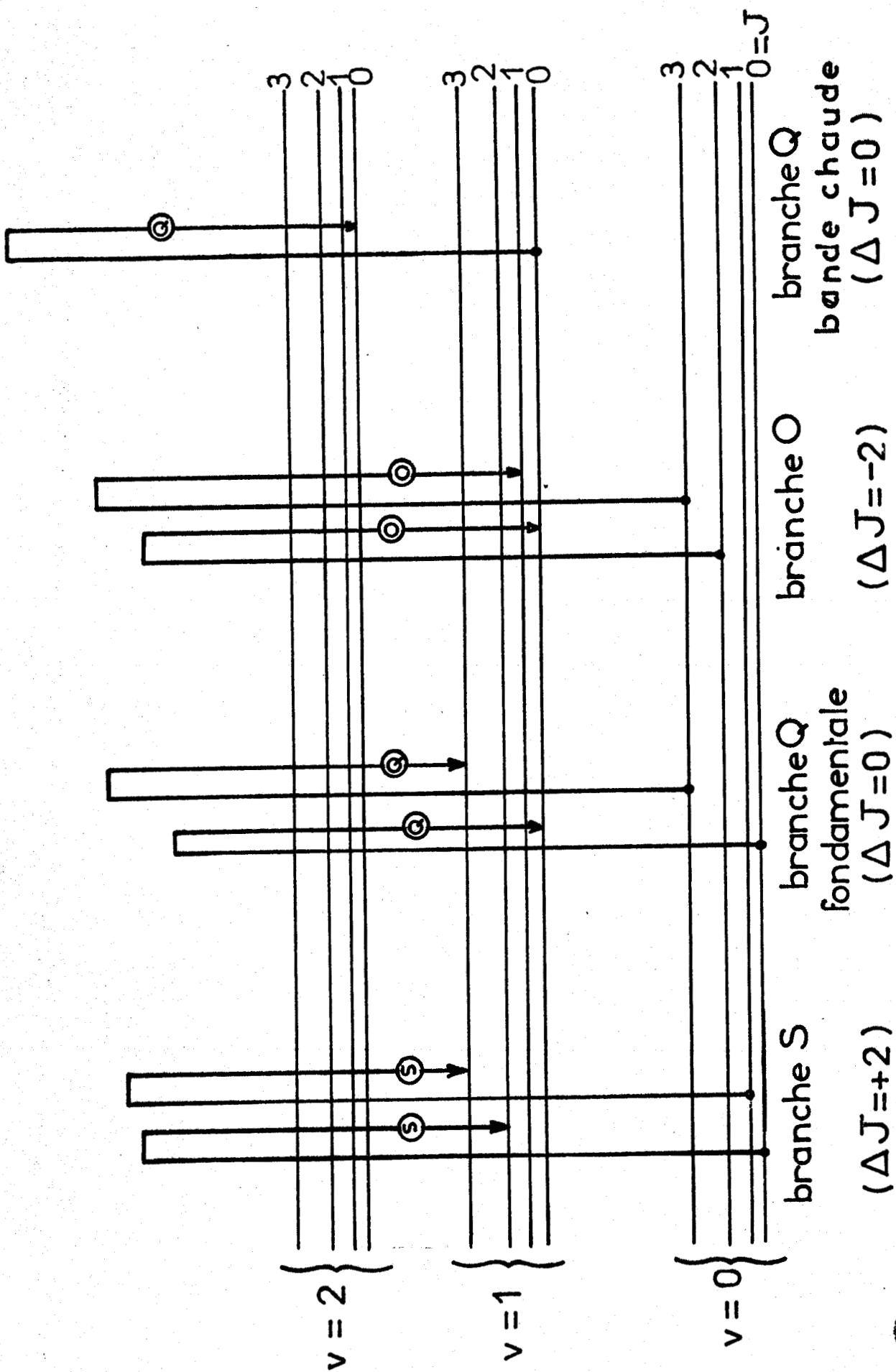


Fig:2 Structure rotationnelle



$$F_{(v)}(J) = B_{(v)} J (J + 1) - D_{(v)} J^2 (J + 1)^2 \quad (1.3)$$

avec :

$$B_{(v)} = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) = \text{constante rotationnelle}$$

$$D_{(v)} = D_e - \beta \left(v + \frac{1}{2} \right) = \text{distorsion centrifuge}$$

B_e = constante rotationnelle au voisinage de la position de l'équilibre internucléaire du rotateur considéré comme rigide (cas idéal de non-vibration)

D_e = distorsion centrifuge dans la même position que précédemment

α, β = facteurs d'interaction rotation-vibration tels que :

$$\alpha \ll B_e$$

$$\beta \ll D_e$$

$$\alpha = \alpha_{(\text{harmonique})} + \alpha_{(\text{anharmonique})} + \alpha_{(\text{Coriolis})}$$

ω_e = nombre d'onde de l'oscillateur considéré comme harmonique

x_e, y_e = constantes d'anharmonicité telles que :

$$\omega_e \gg \omega_e x_e \gg \omega_e y_e \dots$$

h = constante de Planck

c = vitesse de la lumière dans le vide.

Pour une transition fondamentale ($\Delta v = 0, \Delta J = 0$ pour la branche Q), le nombre d'onde de la raie Raman est donné par :

$$\Delta G(v+1, J+v, J) = \omega_e - 2 \omega_e x_e (v+1) + \omega_e y_e \left(3v^2 + 6v + \frac{13}{4} \right) - \alpha J(J+1) + \beta J^2 (J+1)^2 \quad (1.4)$$

Dans ces expressions on peut valablement négliger les termes relatifs à la distorsion centrifuge.

3. FACTEURS D'INTENSITE

3.1. Puissance collectée

La puissance collectée pour une raie Raman Stokes peut s'écrire (9, 13) :

$$P_s = P_{exc} N \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_s \Omega \epsilon L \quad (1.5)$$

Dans cette expression :

P_{exc} = puissance d'excitation exprimée en Watts

N = nombre de molécules par unité de volume

$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_s$ = section efficace différentielle de diffusion (pour une raie stokes), exprimée en $\text{cm}^2 \text{Sr}^{-1}$

Ω = angle solide de collection exprimé en stéradian (Sr)

ϵ = constante tenant compte de la transmission du système optique et de l'efficacité quantique du détecteur du spectromètre utilisé pour la mesure de l'intensité

L = longueur de la trace diffusante projetée sur la fente d'entrée du spectromètre.

Dans ces conditions, la puissance collectée P_s est exprimée en Watts, et si l'on tient compte de la surface éclairée de la fente, on peut parler de flux (Watts/cm^2). Lors d'une excitation en impulsions on parle plutôt d'énergie collectée (en Joule).

Nous allons examiner les facteurs influant sur cette puissance collectée et voir les moyens utilisés pour améliorer le rapport signal sur bruit notamment pour le cas de l'étude des flammes.

3.1.1. - Focalisation du faisceau laser

La relation (1.5) montre que la puissance collectée augmente linéairement avec la puissance d'excitation. Il est donc souhaitable de concentrer le maximum de puissance dans le volume diffusant.

Les grands progrès de la spectroscopie Raman sont dus, pour une grande part, aux développements des sources de lumière laser. Ces sources présentent l'avantage d'être très monochromatiques, très puissantes, de faible divergence, émettant des raies dans les zones spectrales où les détecteurs présentent leur maximum de sensibilité.

Les lasers continus à argon ionisé ou krypton ionisé sont les plus utilisés et peuvent délivrer plusieurs dizaines de Watts. Les lasers en impulsion, bien que difficiles à mettre en oeuvre, peuvent délivrer des énergies de l'ordre de quelques Joules pendant des temps de l'ordre de quelques nanosecondes.

La focalisation d'un faisceau laser, gaussien, dans le milieu diffusant permet la concentration de toute la puissance dans un petit volume, assimilable à un cylindre de diamètre D et de longueur L . Ce cylindre focal (Fig. 3.a) correspond au volume utile de l'échantillon qui sera analysé par spectrométrie Raman. Ses dimensions peuvent s'écrire en se basant sur la théorie de la diffraction développée dans les références 23-24 pour l'effet Raman et dans la référence 25 pour la diffusion Brillouin :

$$L = \frac{16 \lambda f^2}{\pi d^2} \quad (1.6)$$

$$D = \frac{4 \lambda f}{\pi d} \quad (1.7)$$

$$\text{Volume} = \frac{64 \lambda^3 f^4}{\pi^2 d^4} \quad (1.8)$$

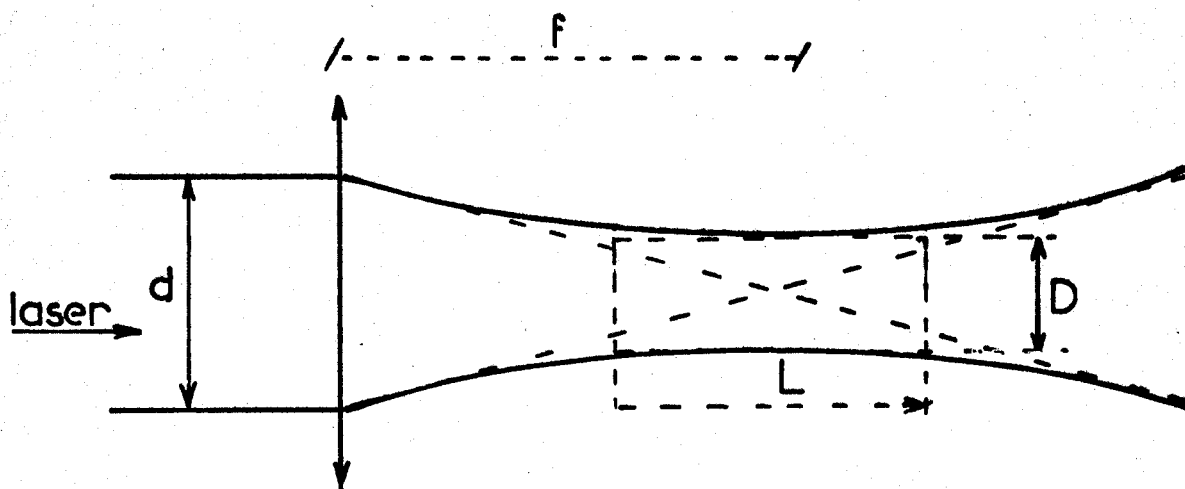


Fig: 3a Cylindre focal

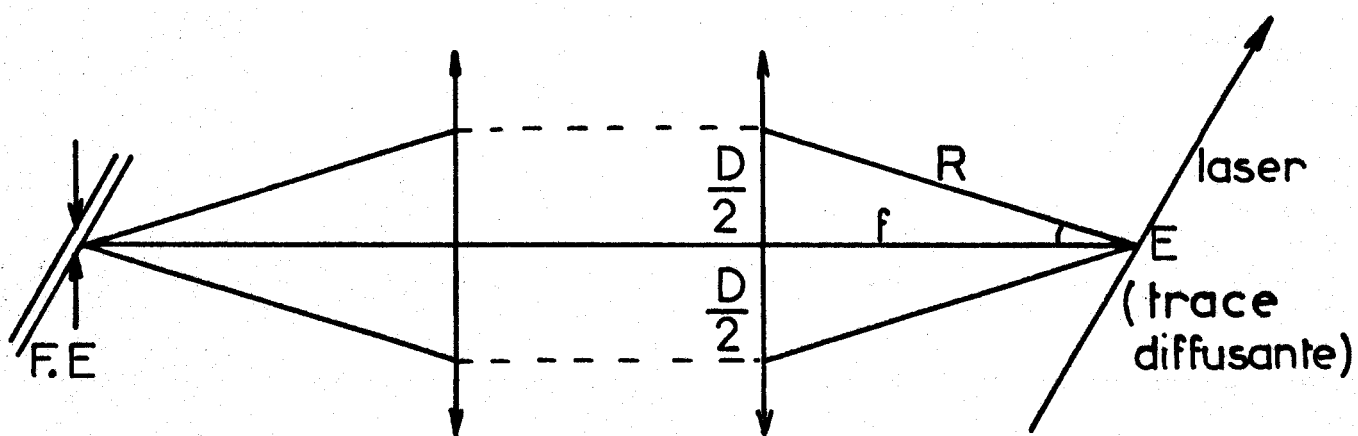


Fig: 3b Transfert du cylindre focal



avec :

λ = longueur d'onde

d = diamètre du faisceau laser au niveau de la lentille de focalisation

f = distance focale de la lentille utilisée pour focaliser le faisceau laser.

Il a été montré dans les références 23 et 24 que le flux collecté par le spectromètre est inversement proportionnel au diamètre du cylindre focal. L'intensité d'une raie Raman croît donc lorsque l'on concentre le faisceau excitateur. Nous verrons plus loin que cette diminution des dimensions du cylindre focal, conjointement à l'utilisation d'un objectif à grande ouverture pour le transfert optique du volume diffusant sur la fente d'entrée du spectromètre peut contribuer à l'amélioration de la précision des mesures des intensités des raies Raman, notamment dans le cas de l'étude des flammes lumineuses.

3.1.2 - Section efficace de diffusion

Le facteur $(\partial\sigma/\partial\Omega)$ représente la section efficace différentielle de la diffusion Raman stokes ou anti-stokes. Loin d'une bande d'absorption de la molécule, cette section efficace varie avec la longueur d'onde Raman suivant une loi en λ_r^{-4} .

Le tableau ci-après donne quelques valeurs de ces sections efficaces (9).

: Sections efficaces différentielles en $10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ Sr}^{-1}$				
Molécule	$\Delta G (1 \leftarrow 0)$ cm^{-1}	$(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}) (337,1 \text{ nm})$ (26)	$(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}) (488 \text{ nm})$ (26)	$(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}) (532,0 \text{ nm})$ (27)
H ₂	4160		1,32	
H ₂ O	3651	7,8	1,40	0,90
NH ₃	3334	11,0	2,75	1,3
N ₂	2330	3,5	0,68	0,46
CO	2145	3,6		0,48
NO	1877	1,5	0,15	0,2
O ₂	1556	4,6	0,72	0,65
CO ₂	ν_1 1388	4,2	0,77	0,6
	$2\nu_2$ 1285	3,1	0,49	0,45
NO ₂	ν_1 1320	51,0		7,37
	ν_2 754	24,0		3,63

Nous remarquons, dans le cas de la molécule de NO₂, que l'excitation par la radiation 337,1 nm permet d'exalter fortement les raies Raman, ce qui favorise la détection des faibles concentrations de ce composé.

3.1.3. - Facteur de collection de la lumière diffusée

Ce facteur se réfère principalement à l'angle solide Ω de collection de la lumière diffusée. Il dépend du choix de l'objectif chargé de transférer la trace diffusante vers le spectromètre (fente d'entrée). Considérons le transfert (Fig. 3.b.) d'un point focal E au moyen d'un objectif de focale f et de diamètre D. L'objet E est dans ce cas projeté sur la fente d'entrée (F.E.) du spectro-

mètre avec un grandissement 1. On peut écrire :

$$\Omega = 2\pi |1 - \cos \theta| = 2\pi \left| 1 - \left(1 + \frac{1}{(2n)^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \right| \quad (1.9)$$

Dans cette expression n représente l'ouverture numérique de l'objectif généralement exprimée sous la forme f/n . Nous constatons que plus n diminue, c'est à dire plus l'objectif est ouvert, plus l'angle de collection augmente et par conséquent le flux collecté. Nous donnons ci-dessous quelques valeurs de Ω pour les objectifs usuels :

Focale en mm	50	80	260	600
Ouverture numérique	0,95	2,1	3,5	5
Ω en stéradian	0,72	0,17	0,06	0,03

3.2. Distribution spectrale

La distribution de l'intensité dans le spectre est en rapport avec la distribution thermodynamique des molécules dans les différents états vibrationnels. Cette distribution dépend des facteurs de Boltzmann, de la dégénérescence des états et des spins nucléaires. Le profil d'une bande vibrationnelle est donné par la distribution des intensités dans les différents états rotationnels de chaque niveau vibrationnel. Ainsi, pour une transition vibrationnelle partant du niveau v , l'intensité individuelle, pour chaque valeur du nombre quantique de rotation J , peut s'écrire (13, 21) :

$$S(v, J) = \frac{g(2J+1)(v+1)}{Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}}} \omega_R^4 \exp \left| - \frac{hc}{KT} G(v, J) \right| \quad (1.10)$$

Dans cette expression :

v, J = nombres quantiques de vibration et de rotation

$G(v, J)$ = terme spectral défini par la relation (1.1), exprimé en cm^{-1}

g = poids statistique du spin nucléaire

$\omega_r = \omega_{\text{laser}} - \Delta G(v+1, J \leftarrow v, J)$ = nombre d'onde absolu

k = constante de Boltzmann

T = température absolue

Z_{vib} et Z_{rot} sont les fonctions de partition vibrationnelle et rotationnelle. Ces fonctions, pour des températures inférieures aux températures caractéristiques de la molécule considérée, peuvent s'écrire :

$$Z_{\text{vib}} \approx |1 - \exp(-\frac{hc}{kT} \omega_e)|^{-1} \quad (1.11)$$

$$Z_{\text{rot}} \approx \frac{kT}{2 hc B_e} \quad (1.12)$$

Dans l'expression (1.10) et à cause du facteur $(2J + 1)$ et du terme exponentiel, le contour de la bande passe par un maximum (22).

Pour chaque valeur de v et J , l'intensité à la fréquence ω est donnée par le produit de convolution du contour naturel de la bande $S(\omega)$ par la fonction de fente du spectromètre. Notons qu'en effectuant la somme de toutes les transitions rotationnelles associées à une transition vibrationnelle donnée $(v + 1 \leftarrow v)$, le terme $S(v, J)$ devient fonction du seul nombre quantique v . On a :

$$\sum_{J=0}^{\infty} S(v, J) = S(v) = \frac{v+1}{Z_{\text{vib}}} \omega_R^4 \exp\left[-\frac{hc}{kT} G_0(v)\right] \quad (1.13)$$

Dans cette expression $G_0(v) = G(v, 0) - G(0, 0)$ représente le terme spectral obtenu en prenant comme origine des énergies l'énergie du niveau vibrationnel $v = 0$, avec :

$$G_0(v) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 + \dots \quad (1.14)$$

où :

$$\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4} \omega_e y_e$$

$$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e - \frac{3}{2} \omega_e y_e$$

$$\omega_0 y_0 = \omega_e y_e + \dots$$

3.3. Influence de la pression

L'expression (1.5) montre que la puissance collectée est proportionnelle à la densité moléculaire du gaz étudié, c'est à dire au nombre de molécules par unité de volume. Par ailleurs, en considérant le milieu gazeux obéissant aux lois du cas idéal des gaz parfaits en équilibre thermodynamique, on peut admettre une relation linéaire entre la pression et le nombre de molécules du gaz.

Nous représentons dans la figure 4, la courbe obtenue en mesurant la variation de l'intensité intégrée de la raie de vibration de l'azote en fonction de la pression. Cette mesure expérimentale était réalisée en utilisant l'installation décrite dans le chapitre 5 relatif à l'inflammation haute pression. Tous les spectres étaient enregistrés dans les mêmes conditions. La puissance d'excitation du spectre était de 4 Watts pour la radiation 488 nm du laser à argon ionisé. La fente d'entrée du spectromètre était de 250μ ($6,7 \text{ cm}^{-1}$ à $550,6 \text{ nm}$).

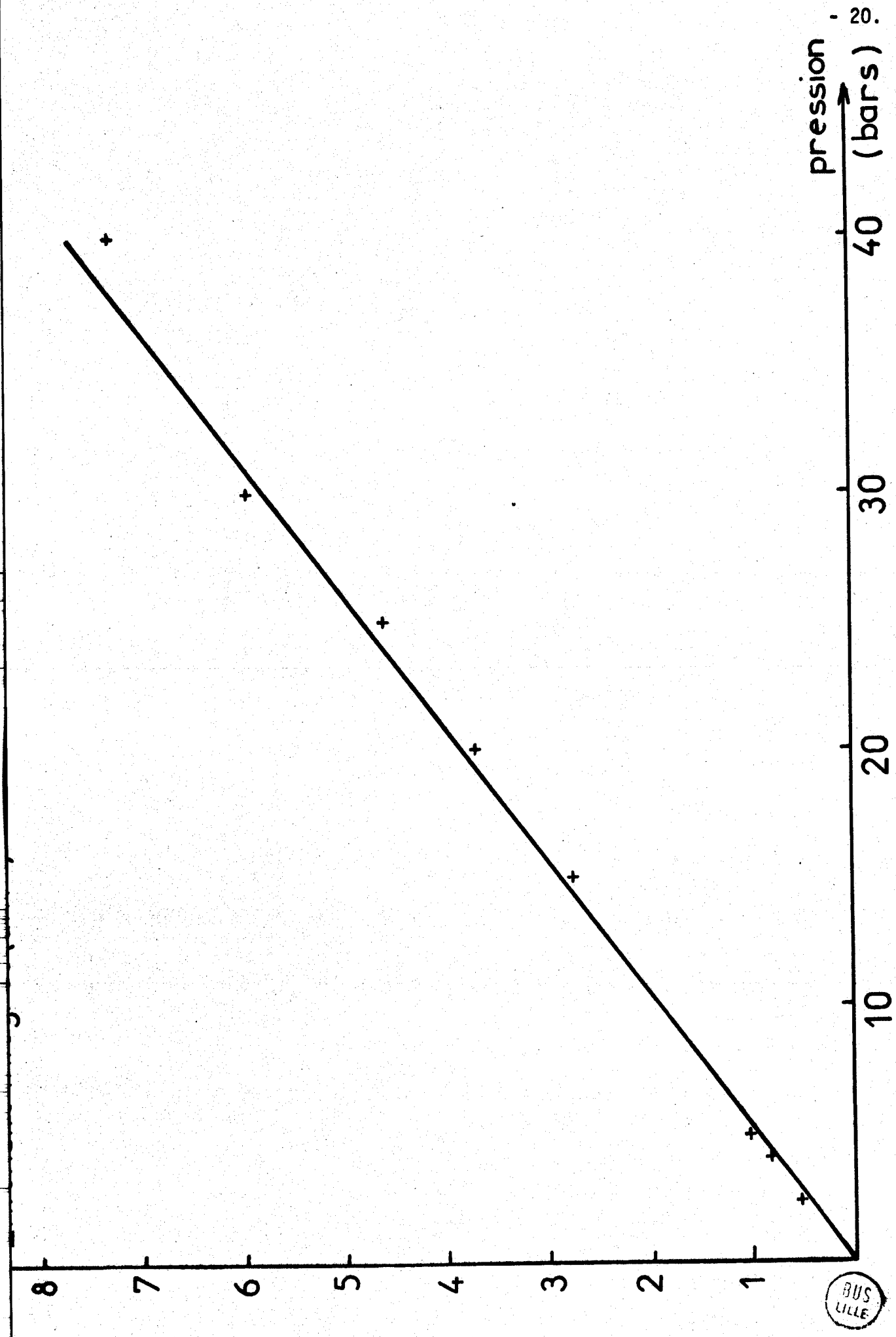


Fig:4 Intensité en fonction de la pression

BUS LILLE

3.4. Influence de la température

3.4.1. - Population des niveaux

L'intensité d'une raie Raman est fonction du peuplement du niveau à partir duquel s'effectue la transition ($I \propto N_v$ loin d'une bande d'absorption électronique de la molécule). Pour un système moléculaire en équilibre thermodynamique la population N_i d'un niveau "i" obéit à la loi de Boltzmann :

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (1.15)$$

avec

N = nombre total de molécules

Z = fonction de partition totale ou relative à un degré de liberté particulier de la molécule

g_i = dégénérescence du niveau énergétique i

k = constante de Boltzmann

T = température absolue

Ainsi, pour des niveaux vibrationnels v et $v + 1$, non dégénérés (transition fondamentale d'une molécule diatomique), le rapport des populations est donné par :

$$\frac{N_{v+1}}{N_v} = \exp \left| -\frac{hc}{kT} \Delta G (v + 1 \leftarrow v) \right| \quad (1.16)$$

Une élévation de la température peuple les niveaux vibrationnels supérieurs ou "excités" et rend plus probable les transitions à partir de ces niveaux excités. Les intensités des raies Raman sont donc fonctionnellement dépendantes de la température.

3.4.2. - Effet de la température

Nous avons vu que les molécules diatomiques présentent des branches Q très intenses (transition $\Sigma^+ \leftarrow \Sigma^+$). Ainsi, dans une flamme, la branche Q du composé le plus abondant servira de traceur de température. L'azote demeure, à nos yeux, la meilleure sonde de température.

La raie de vibration de l'azote présente même à température ordinaire une asymétrie vers les courtes longueurs d'onde. La figure 6 illustre l'effet de température sur le profil calculé de cette branche Q de l'azote qui, à des températures élevées, présente une structure en "dent de scie" (11). A côté de la bande fondamentale, dont l'intensité décroît quand la température augmente, les bandes "chaudes" ou bandes des états vibrationnels excités apparaissent progressivement. Ces bandes chaudes correspondent aux transitions $v = 2 \leftarrow v = 1$, $v = 3 \leftarrow v = 2$, etc... Elles présentent toutes une asymétrie vers les courtes longueurs d'onde ("blue asymmetry") (3) due au fait que toutes les transitions rotationnelles sans variation du nombre quantique de rotation ($\Delta J = 0$) correspondant à la branche Q ne se recouvrent pas exactement. Cette asymétrie conjuguée à un déplacement progressif vers le bleu est causée par l'interaction rotation-vibration. La figure 7 montre ce déplacement pour des profils calculés (1) de la branche Q de l'azote en normalisant toutes les intensités. M. LAPP et collaborateurs trouvent une relation linéaire pour ce déplacement, soit :

$$\Delta\omega = 0,348 \frac{\alpha}{B_e} \cdot T - \frac{\alpha}{4} \quad (1.17)$$

De plus, l'élargissement des raies est très visible.

4. MESURE DES TEMPERATURES

Pour des systèmes gazeux en équilibre thermodynamique, la température vibrationnelle est égale à la température rotationnelle. La mesure de l'une ou

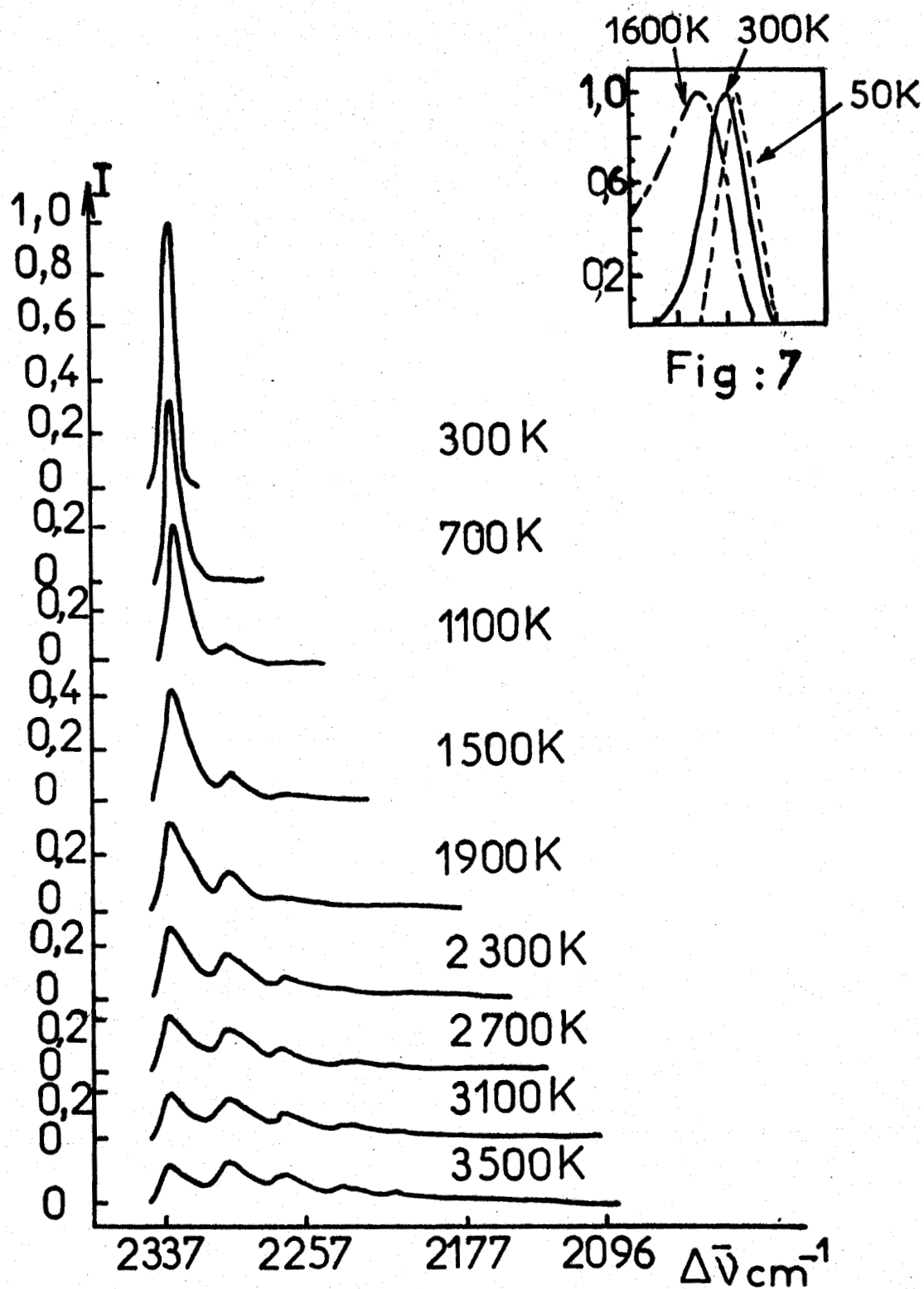


Fig:6 Profils calculés à différentes températures



de l'autre fournit donc la température du milieu. D'autre part, les modifications du spectre Raman avec la température sont suffisamment importantes pour en faire une excellente sonde de température. Le traceur de température est généralement la branche Q d'une molécule diatomique, présente en excès dans le mélange gazeux (1, 11).

4.1. Température rotationnelle

Lorsque la température est peu élevée (inférieure à 1200 K pour l'azote), le nombre de molécules dans les niveaux vibrationnels excités est faible. Il est alors préférable de déduire la température du spectre de rotation pure (ailes de la raie Rayleigh) ou de la structure rotationnelle de la branche Q.

Divers travaux ont porté sur la détermination de la température rotationnelle, dans un flux gazeux (13) ou dans une flamme laminaire de prémélange (14), à partir d'un spectre de rotation pure (azote). Néanmoins, l'inconvénient majeur de cette méthode demeure la non sélectivité des transitions rotationnelles. Dans le cas d'une flamme, où le comburant est l'air, nous verrons se superposer les spectres de rotation pure de l'oxygène et de l'azote. Plusieurs raies sont en effet commune aux deux rotateurs tel que l'illustre la figure 8.

4.1.1. - *Mesure de la température à partir du spectre de rotation pure*

Pour une molécule diatomique et dans l'hypothèse du rotateur rigide (cas idéal de non vibration), le terme spectral rotationnel peut s'écrire en négligeant la distorsion centrifuge :

$$F(J) = B_0 J(J+1) \quad (1.18)$$

En diffusion Raman, la règle de sélection pour une transition rotationnelle est $\Delta J = \pm 2$. L'intensité d'une raie peut s'écrire :

$$I(J) = K.N_J (\omega_0 \pm \Delta\omega)^4 . S_J \quad (1.19)$$

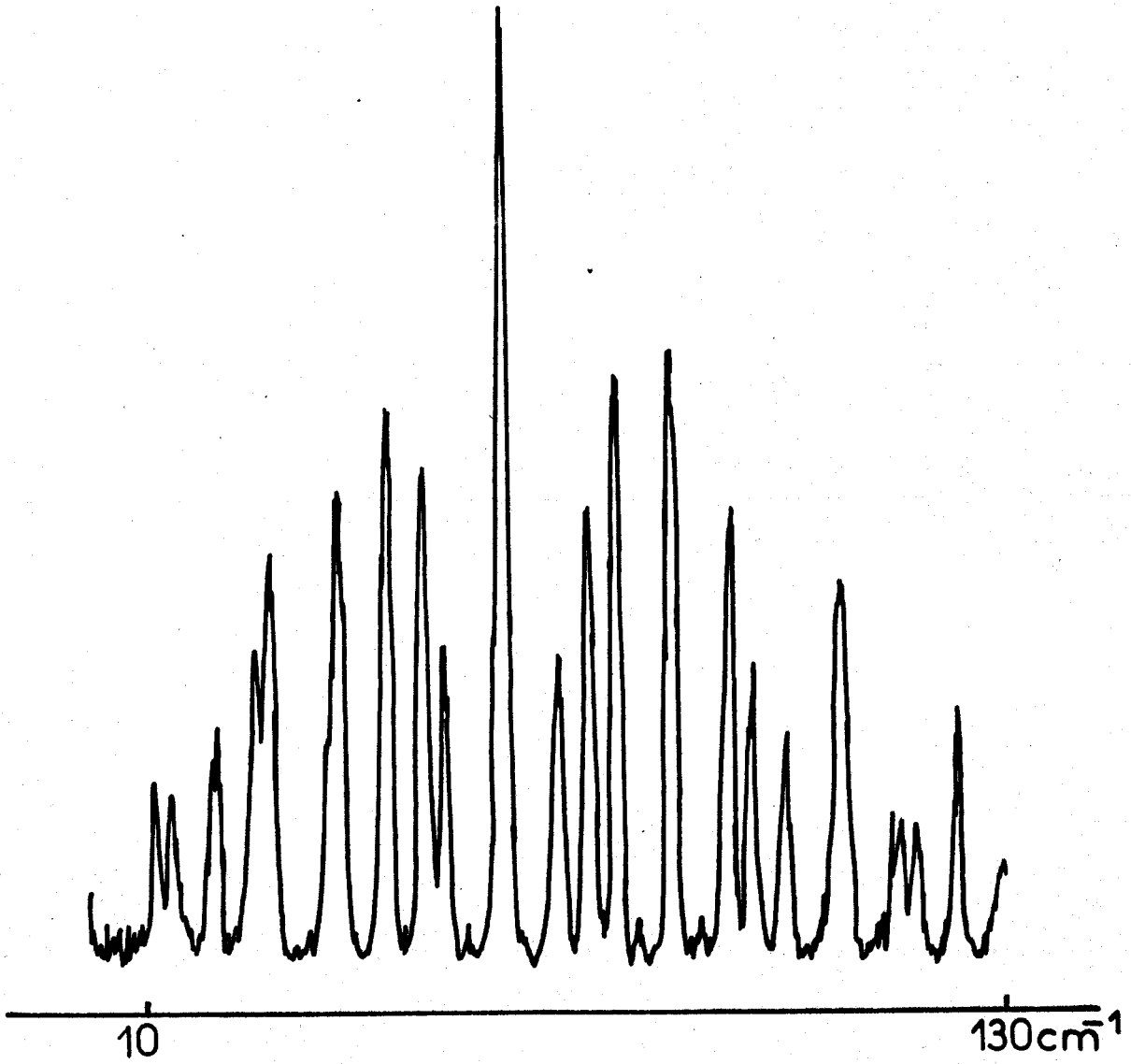


Fig: 8 Spectre de rotation de l'air

BUS
LILLE

Dans cette expression K est un facteur englobant tous les paramètres d'excitation, de collection et de transmission, ainsi que de la dégénérescence des spins des noyaux.

La population du niveau rotationnel J, (2 J + 1) fois dégénéré, s'écrit :

$$N_J = \frac{N_0}{Z_{\text{rot}}} (2 J + 1) \exp \left| - \frac{hc}{kT} B J (J + 1) \right| \quad (1.20)$$

La probabilité de transition est représentée par le terme (12) :

$$S_J = \frac{J (J+1)}{(2 J-1) (2 J+3)} \quad (1.21)$$

S_J tend vers $\frac{1}{4}$ lorsque J devient très grand.

De plus :

$$\Delta\omega = 4 B_0 \left(J + \frac{3}{2} \right) \quad (1.22)$$

Finalement :

$$I (J) \propto (2 J+1) \exp \left| - \frac{hc}{kT} B (J+1) J \right| \quad (1.23)$$

Nous remarquons que : $\frac{d}{dJ} I(J)$ s'annule pour :

$$\frac{kT}{2 Bhc} = \left(J_{\text{max}} + \frac{1}{2} \right)^2$$

ce qui permet de calculer la température à partir de la raie de rotation la plus intense correspondant à J_{max} .

Une deuxième méthode, plus précise, consiste à reporter dans un graphique $\ln I(J)$ en fonction de $J (J + 1)$. La pente de la droite obtenue donne la température.

$$\ln I(J) = \ln K (2 J+1) S_J (\omega_0 \pm \Delta\omega)^4 - \frac{hcB}{kT} \cdot J (J + 1) \quad (1.24)$$

Malheureusement, lorsque la température croît, le spectre de rotation pure devient de plus en plus étalé réduisant ainsi la précision de la méthode.

4.2.1. - Mesure de la température à partir du contour de la branche Q

Pour une transition vibrationnelle donnée ($v + 1 \leftarrow v$), le profil de la bande est donné par les variations du nombre quantique de rotation J. Les branches Q généralement observées sont non résolues et ne correspondent qu'à un contour. Le spectre observé (distribution apparente) est le produit de convolution de la distribution naturelle des intensités individuelles ($I(J)$) par la fonction de fente du spectromètre.

R. GAUFRES (29) a montré que la largeur à mi-hauteur d'une distribution naturelle est proportionnelle à la température rotationnelle.

$$T = \frac{B h c}{\alpha k \ln 2} \frac{\Delta\omega_1}{2} \quad (1.25)$$

La sensibilité de la méthode est déterminée par la valeur numérique de B/α qui peut varier dans une large gamme selon l'anharmonicité du vibreur.

4.2. Température vibrationnelle

La méthode la plus classique pour déterminer la température consiste à effectuer le rapport des flux intégrés sur l'ensemble des branches Q Stokes d'une part et anti-stokes d'autre part. Ce rapport est proportionnel au rapport des nombres d'onde absolus des raies Raman stokes et anti-stokes ainsi qu'à l'exponentielle : $\exp \left| -\frac{hc}{kT} \Delta G_0(0,1) \right|$. Toutefois, les deux branches se trouvant dans des domaines spectraux différents et fort éloignés, il est nécessaire d'introduire d'importantes corrections relatives à la réponse du détecteur, à la variation du fond continu et de l'absorption. Aussi, nous nous bornerons dans ce paragraphe à l'exposé des seules méthodes basées sur les modifications du profil de la branche Q.

4.2.1. - Rapport d'intensité bande chaude - bande fondamentale

Cette méthode met à profit la modification du profil de la branche Q par l'apparition des bandes "chaudes". Elle est basée sur l'utilisation du rapport des intensités de la première bande chaude et de la bande fondamentale. Les intensités intégrées sont représentées par les surfaces des bandes. La sensibilité de la méthode est de l'ordre de 5 % selon la référence (3).

Ces deux bandes, appartenant à la même branche, se situent dans un domaine spectral étroit où la réponse du spectromètre est supposée constante et où les variations du fond continu et de l'absorption peuvent être négligées.

La bande chaude et la bande fondamentale, bien que distantes d'environ 30 cm^{-1} , se recouvrent à cause de l'élargissement des bandes du côté des grands nombres d'onde dû à l'effet de température. La résolution des bandes peut s'effectuer soit par un choix judicieux de filtres interférentiels à bande étroite (28), soit au moyen d'une décomposition mathématique de profils asymétriques (31, 32).

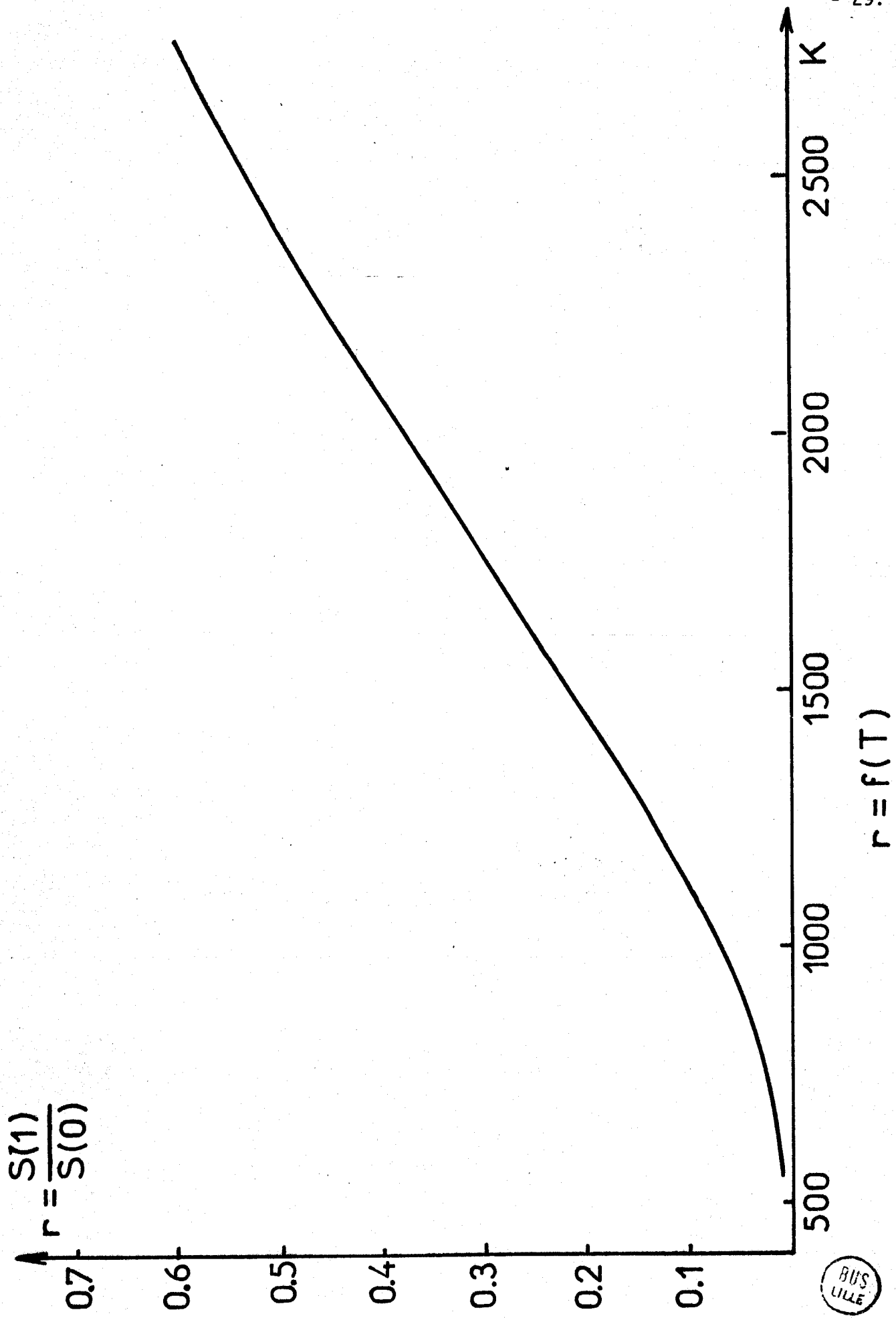
Le rapport des surfaces représentant les intensités intégrées peut s'écrire :

$$r = \frac{I(2 \rightarrow 1)}{I(1 \rightarrow 0)} = 2 \frac{\omega_r^4(2 \rightarrow 1)}{\omega_r^4(1 \rightarrow 0)} \exp \left| - \frac{hc}{kT} G_0(1) \right| \quad (1.26)$$

Ce qui conduit à l'expression de la température :

$$T_{\text{vib}} = T = \frac{\frac{hc}{k} G_0(1)}{\ln \frac{2}{r} \left| \frac{\omega_r^4(2 \rightarrow 1)}{\omega_r^4(1 \rightarrow 0)} \right|} \quad (1.27)$$

Dans la figure 9 nous avons représenté l'évolution du rapport "r" des intensités en fonction de la température dans le cas de la molécule d'azote.



$r = f(T)$

Fig: 9



4.2.2. - Comparaison des profils calculés et expérimentaux

Dans cette méthode, des profils de bande sont calculés pour différentes températures et différentes conditions expérimentales (28, 33, 13), puis stockés dans un ordinateur puissant. Lorsque l'on veut déterminer la température à partir d'un spectre expérimental, on injecte celui-ci dans le ordinateur qui le compare aux spectres théoriques les plus proches correspondant aux mêmes conditions d'obtention et indique, après itération, la température du milieu. Cette méthode est considérée (32) comme la plus précise et la mieux reproductible.

5. MESURE DES CONCENTRATIONS

La puissance diffusée pour une raie Raman est directement proportionnelle au nombre des molécules par unité de volume. La connaissance de la température est souhaitable pour une détermination précise de la concentration absolue de l'espèce étudiée. Toutefois, en première approximation, les concentrations peuvent être obtenues indépendamment de la température (33, 34) lorsque la fraction des molécules vibrationnellement excitées est faible. L'incertitude des mesures croissant avec la température, des corrections sont nécessaires notamment dans la variation des sections efficaces.

5.1. Méthodes de détermination

Les mesures de concentration peuvent être obtenues en comparant l'intensité intégrée d'une bande à une intensité standard mesurée par exemple dans les conditions normales de pression et de température.

Soit, pour une espèce moléculaire donnée, I° l'intensité standard et I l'intensité correspondant à la concentration inconnue de cette espèce ; on aura :

$$\frac{I}{I^\circ} = \frac{|A|}{|A|^\circ} \quad (1.28)$$

Le rapport des intensités intégrées, représentant le rapport des puissances collectées, est égal au rapport des concentrations.

Lorsque l'on veut connaître la concentration relative d'un composé A par rapport à un autre composé B qui peut être le diluant du mélange gazeux inflammable, on écrit :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)_A \cdot |A|}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)_B \cdot |B|} \quad (1.29)$$

Il est donc nécessaire de connaître les sections efficaces différentielles des molécules considérées.

Ainsi, dans une flamme d'hydrogène ou d'hydrocarbure où le comburant est l'air, la branche Q de l'azote peut servir à la fois à déterminer la température et les concentrations relatives des autres composés. On estime (34) généralement que l'intensité intégrée de la branche Q de l'azote demeure constante car l'azote, diluant de la flamme, ne participe pas au processus de combustion. C'est ainsi que D.A. STEPHENSON (34) a déterminé, dans une flamme stoechiométrique propane/air, que dans la zone des gaz brûlés, pour une température de l'ordre de 1200 K, la proportion de CO est de 50 %. Il a écrit que :

$$|CO| = \left(\frac{|N_2|}{\sigma_{rel}}\right) \left(\frac{I_{CO}}{I_{N_2}}\right) = 50 \% \quad (1.30)$$

et que : $|O_2| = 14,7 \%$

L'expression (1.30) est analogue à (1.29) si nous posons :

$$\sigma_{rel} = \frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)_{CO}}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)_{N_2}}$$

Dans les références (33, 38) et (37) des concentrations en H_2O et CO_2 ont été approximativement, déterminées. Toutefois, la complexité des spectres de ces molécules triatomiques pose encore des problèmes au niveau de l'interprétation et des calculs.

5.2. Exemple de calcul du nombre de photons diffusés. Statistique

L'intensité intégrée d'une bande représente, à un facteur de proportionnalité près, la puissance collectée. On peut écrire :

$$I = K. \epsilon. L. \Omega. \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right). P_{exc} \cdot N \quad (1.31)$$

La quantité $K. \epsilon. L. \Omega.$ est généralement déterminée par la mesure des intensités à des concentrations connues et peut être considérée comme une constante du système.

Donc, pour une valeur particulière de la puissance ou de l'énergie d'excitation P_{exc} , on obtient le nombre N de molécules à partir de la mesure du nombre n_p de photons diffusés par l'espèce moléculaire considérée. Ce résultat est entaché (9, 23) d'une erreur relative $(n_p)^{-1/2}$ qui est d'origine statistique (fluctuations quantiques).

Calculons, à titre d'exemple, le nombre de photons diffusés dans l'ensemble de la branche Q de l'azote présent dans une flamme de propane, à la pression atmosphérique, contenant 60 % d'air. Le nombre total de molécules d'azote par cm^3 est de l'ordre de 10^{19} . Prenons $L = 1$ mm, $\Omega = 0,66$ stéradian (ce qui correspond à une optique de collection ouverte à F/1) et $(\partial\sigma/\partial\Omega)_s = 6,8 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^2 \text{ Sr}^{-1}$ (section efficace différentielle de l'azote pour l'excitation à 488 nm).

On collecte environ $4,5 \cdot 10^{-12}$ Joules pour 10 J d'excitation (10 W durant une seconde d'intégration). Et, sachant qu'un photon diffusé par l'azote possède

une énergie de $3,6 \cdot 10^{-19}$ J ($\lambda = 550,6$ nm), on obtient :

$$n_p = 1,25 \cdot 10^7 \text{ photons}$$

Prenons une optique de collection de transmission égale à 20 % et un détecteur de 20 % d'efficacité quantique, on détecte alors $n_p = 5 \cdot 10^5$ photo-électrons. Ce résultat est entaché d'une erreur relative = $(n_p)^{-1/2} \approx 0,2$ %.

Malheureusement, ces performances sont difficiles à atteindre à cause des flux lumineux parasites notamment la luminosité propre de la flamme.

Cette luminosité, pour la flamme de propane considérée, est de l'ordre de 10^{-9} W/Sr cm³ Å selon la référence 9. Aussi sachant que la branche Q de l'azote s'étend sur 20 Å et que $\Omega = 0,66$ Sr, la luminosité est alors de $1,32 \cdot 10^{-11}$ W pour un volume de 1 mm³ ; ce qui correspond, pour une seconde d'intégration, à $1,32 \cdot 10^{-11}$ J soit $3,67 \cdot 10^7$ photons. Ce fond lumineux important masque entièrement le signal Raman.

L'atténuation du fond lumineux peut se faire en diminuant le volume d'analyse tout en y concentrant le maximum de puissance d'excitation délivrée par un laser très puissant. Il est aussi nécessaire de projeter sur la fente d'entrée uniquement le volume utile de l'échantillon (point focal) et de masquer les bords de la fente. Malheureusement, ces précautions sont insuffisantes dans le cas des flammes très lumineuses comme celle que nous avons pris comme exemple.

Considérons le cas où l'excitation du spectre Raman est assurée par un laser en impulsions Y.A.G. délivrant une énergie de 500 mJ pendant 20 ns. Dans les mêmes conditions qu'auparavant, on obtient $8,4 \cdot 10^5$ photons Raman. La luminosité, vue par une détection (43) débloquée pendant 200 ns, est de l'ordre 8 photons. L'emploi d'un laser en impulsions et d'une détection pulsée permet donc (42) de s'affranchir d'une grande partie du fond lumineux engendré par une flamme lumineuse et d'observer la diffusion Raman dans les meilleures conditions.

- CHAPITRE II -

- CHAPITRE II -

SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE

L'association d'un tube intensificateur d'image et d'un spectrographe lumineux, permettant l'observation simultanée de plusieurs éléments spectraux, a donné naissance dans les années 1960 à un nouveau type de spectrométrie appelée "spectrométrie électro-optique multicanale" conçue (40, 41) et développée (39, 43) au laboratoire par M. BRIDOUX et M. DELHAYE.

Cette nouvelle technique, contrairement à la spectrométrie Raman monocanale, ne comporte pas de dispositif d'exploration du spectre par "balayage" des éléments spectraux (44). M. BRIDOUX et M. DELHAYE ont montré que l'étude d'un spectre nécessitant l'enregistrement simultané des informations apportées par les éléments spectraux du spectre, était réalisable par spectrométrie électro-optique en un temps beaucoup plus court que par la spectrométrie monocanale conventionnelle (41-43). Dans ce chapitre, nous rappellerons tout d'abord les principes de la spectrométrie Raman monocanale, ses progrès et ses limites, avant d'exposer les principes de base de la spectrométrie Raman multicanale et passer en revue les divers éléments composant une installation de spectrométrie multicanale.

1. SPECTROMETRIE RAMAN MONOCANALE

Dans cette technique, le spectre Raman est dispersé par un monochromateur à réseaux puis analysé au moyen d'un tube photomultiplicateur placé derrière la fente de sortie de l'appareil. Les divers éléments spectraux défilent successivement devant cette fente de sortie. Ce "balayage spectral" est assuré par la rotation des réseaux mécaniquement couplés à une barre rigide rectiligne disposée perpendiculairement au plan des réseaux.

Les flux lumineux, contenus dans les n éléments spectraux à analyser, sont successivement reçus par un tube photomultiplicateur muni d'une photocathode à rendement quantique maximum pour le domaine observé (photocathode S 20 pour le vert, S 20 R pour le vert-rouge, S 1 pour le rouge...), qui les transforme en courant électrique. Ce courant est amplifié puis filtré avant d'être enregistré. Les constantes de temps des circuits électroniques de mesure pouvant être réduites jusqu'à la microseconde, les vitesses de balayage du spectre peuvent dépasser $1000 \text{ cm}^{-1}/\text{S}$ grâce à des mécanismes de balayage rapide mis au point au laboratoire (45-47). Le choix de la constante de temps est dicté par la nécessité de ne pas déformer les profils des raies. Une relation empirique donne :

$$\tau = RC = \frac{1}{5} \frac{d}{v} \quad (2.1)$$

où d représente la largeur des fentes en cm^{-1} et v la vitesse de balayage du spectre (en $\text{cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans une perte importante d'informations due au processus même du balayage (44). En effet, pendant la durée t de balayage d'un élément spectral, la perte d'information spectrale est de $(n - 1)$ éléments. Pendant le temps total d'analyse $T = nt$, les n éléments spectraux ayant défilés devant la fente de sortie, la perte est alors de $n(n - 1)$ éléments.

La résolution temporelle est, par ailleurs, limitée par le temps d'intégration et par la vitesse du mécanisme de balayage. Actuellement, le balayage rapide permet d'atteindre une résolution temporelle de l'ordre de la seconde correspondant à un balayage cyclique d'un domaine spectral réglable entre 0 et 1500 cm^{-1} . Les spectres ainsi obtenus sont soit enregistrés par un enregistreur galvanométrique rapide, soit transférés dans un système d'acquisition qui peut les accumuler pour être ensuite transcrits sur papier au moyen d'un enregistreur X-Y.

2. SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE

2.1. Principe

Cette technique ne comporte pas de système de balayage. Plusieurs éléments spectraux et spatiaux sont simultanément analysés grâce à un détecteur de rayonnement photoélectrique comportant (48) un grand nombre de canaux d'information: N éléments spectraux \times N' éléments spatiaux, indépendants et fonctionnant simultanément. Le nombre de ces canaux peut être de l'ordre de 10^5 (référence 48).

La figure 10 schématise le principe d'une analyse multicanale développée aussi bien en spectroscopie Raman (44, 48) qu'en spectroscopie d'émission (49, 50). L'image spectrale à analyser est projetée sur la photocathode d'un tube intensificateur d'image. L'image ainsi intensifiée, avec un gain photonique qui peut atteindre 10^6 , est transférée sur un détecteur secondaire qui peut être soit un film photographique ou cinématographique (49), soit un tube analyseur d'image (caméra de télévision à bas niveau). Une telle détection multicanale possède une sensibilité comparable à celle d'un bon photomultiplicateur et n'est limitée que par la qualité des photocathodes des tubes intensificateurs et analyseurs d'images.

Le résultat d'une analyse multicanale peut être représenté (figure 11) par un diagramme à trois dimensions : sur l'axe OY figure le nombre d'onde Raman, sur l'axe OZ l'intensité des raies, sur l'axe OX la coordonnée spatiale définissant la position d'un élément (petit volume) d'échantillon excité par le faisceau laser (cf. chapitre 5).

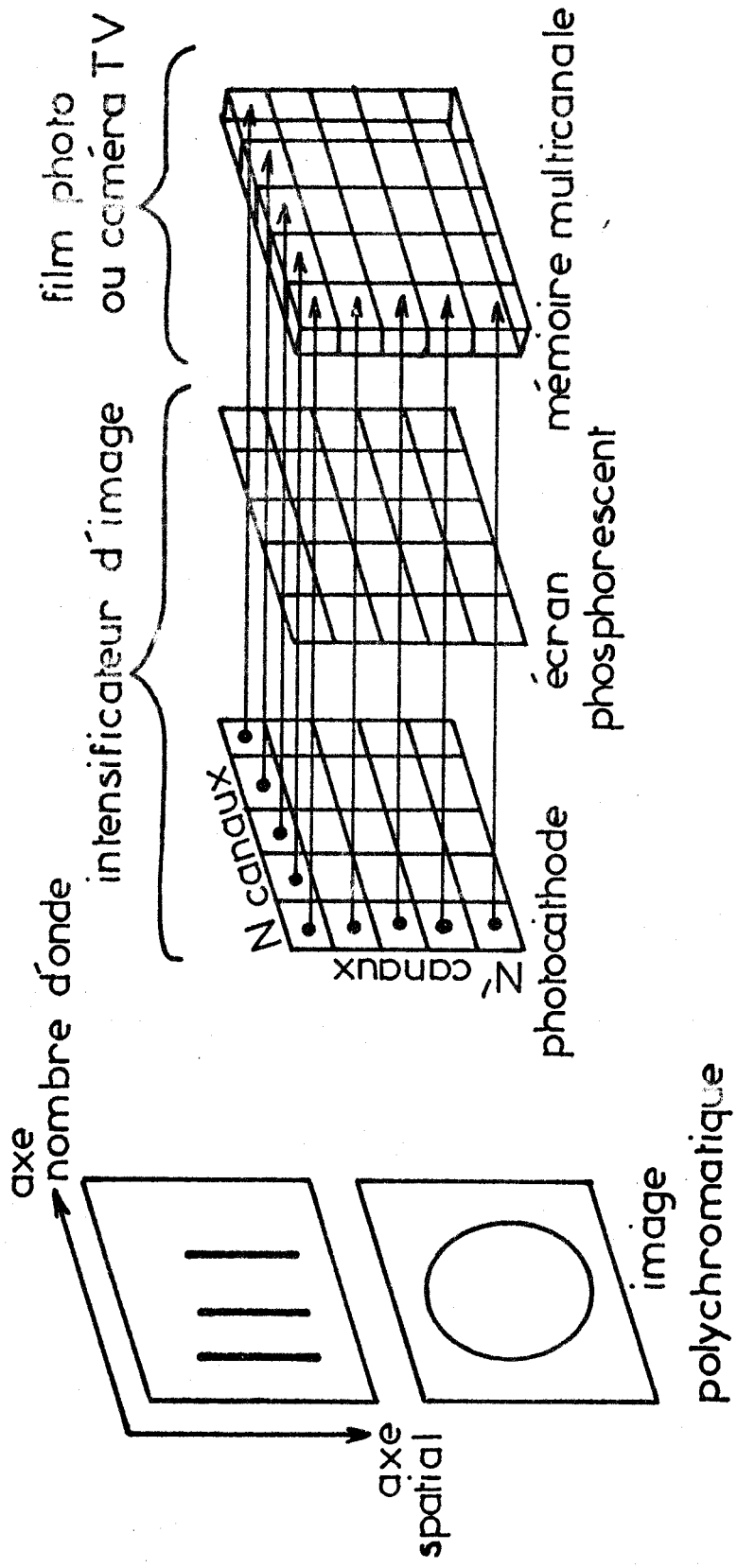


Fig: 10 Principe de l'analyse multicanale



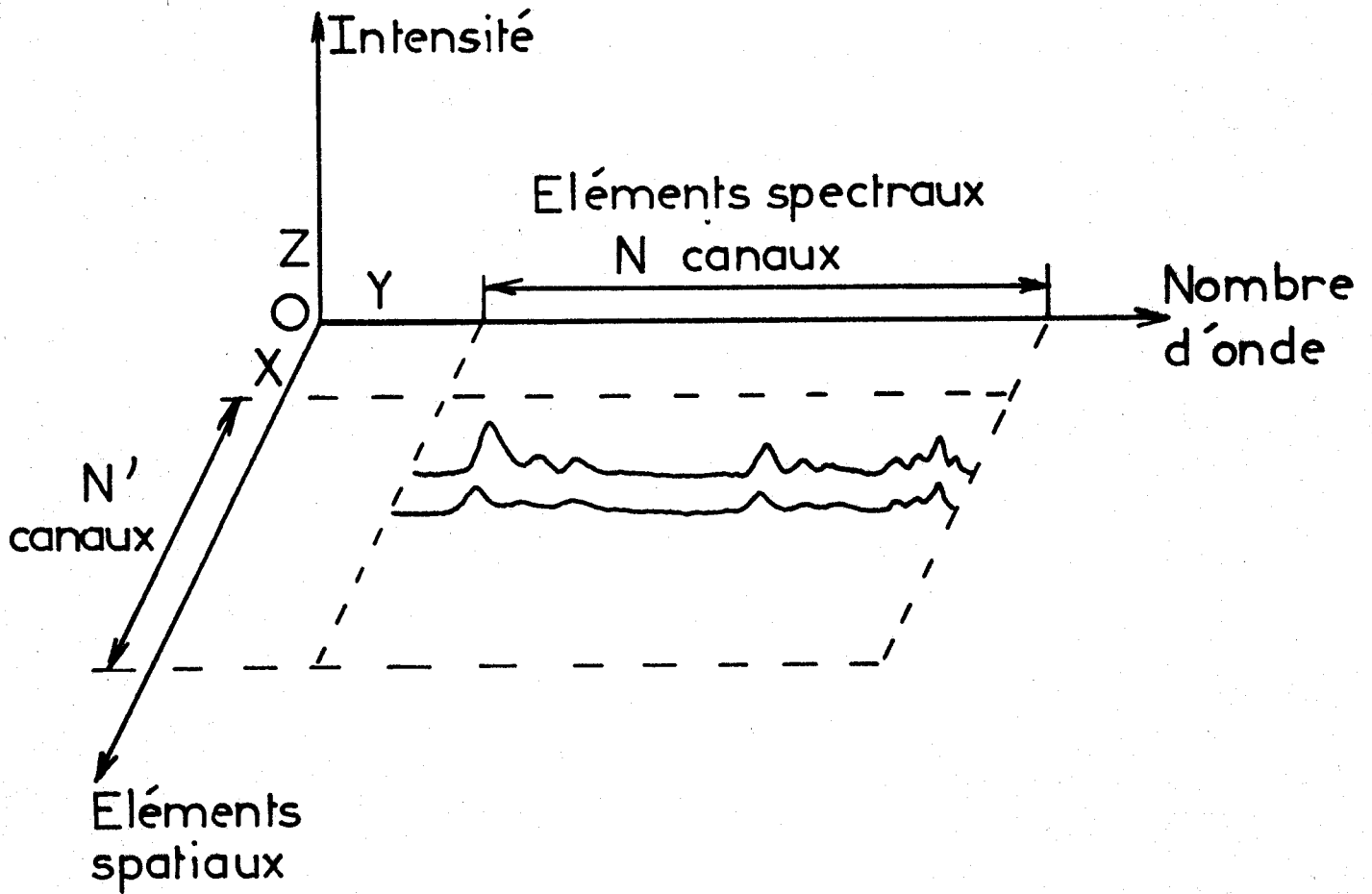


Fig:11



Comme l'illustre la figure 12, une installation de spectrométrie multi-canalé comporte les parties suivantes :

- L'excitation et la collection de l'effet Raman au niveau d'une platine de transfert
- Un spectrographe ou polychromateur
- Une chaîne de détection dont l'élément principal est constitué par un tube intensificateur d'image.

Nous allons décrire dans les paragraphes suivants ces divers éléments.

2.2. Platine de transfert

Comme en spectrométrie Raman monocanalé, cette platine doit maintenir optimale la focalisation du faisceau laser au centre de la flamme et transférer le maximum de lumière diffusée vers la fente d'entrée du spectromètre. Sa conception, ainsi que le choix des optiques de focalisation et de collection, dépendent de la nature et des dimensions du brûleur ou du réacteur utilisé. Nous détaillerons, dans les chapitres traitant des résultats expérimentaux, les éléments des diverses platines utilisées.

2.3. Le Polychromateur

Il s'agit généralement d'un spectrographe à réseaux plans ou concaves, à faible taux de lumière parasite et de grande luminosité. L'étude spatiale nécessite, en outre, un stigmatisme aussi parfait que possible. Le choix de l'élément dispersif, ici le réseau, dépend de la nature de l'étude envisagée. La mesure des température nécessite un spectrographe à haute dispersion. L'examen d'un large domaine spectral se fait au moyen de spectrographe à faible ou moyenne dispersion.

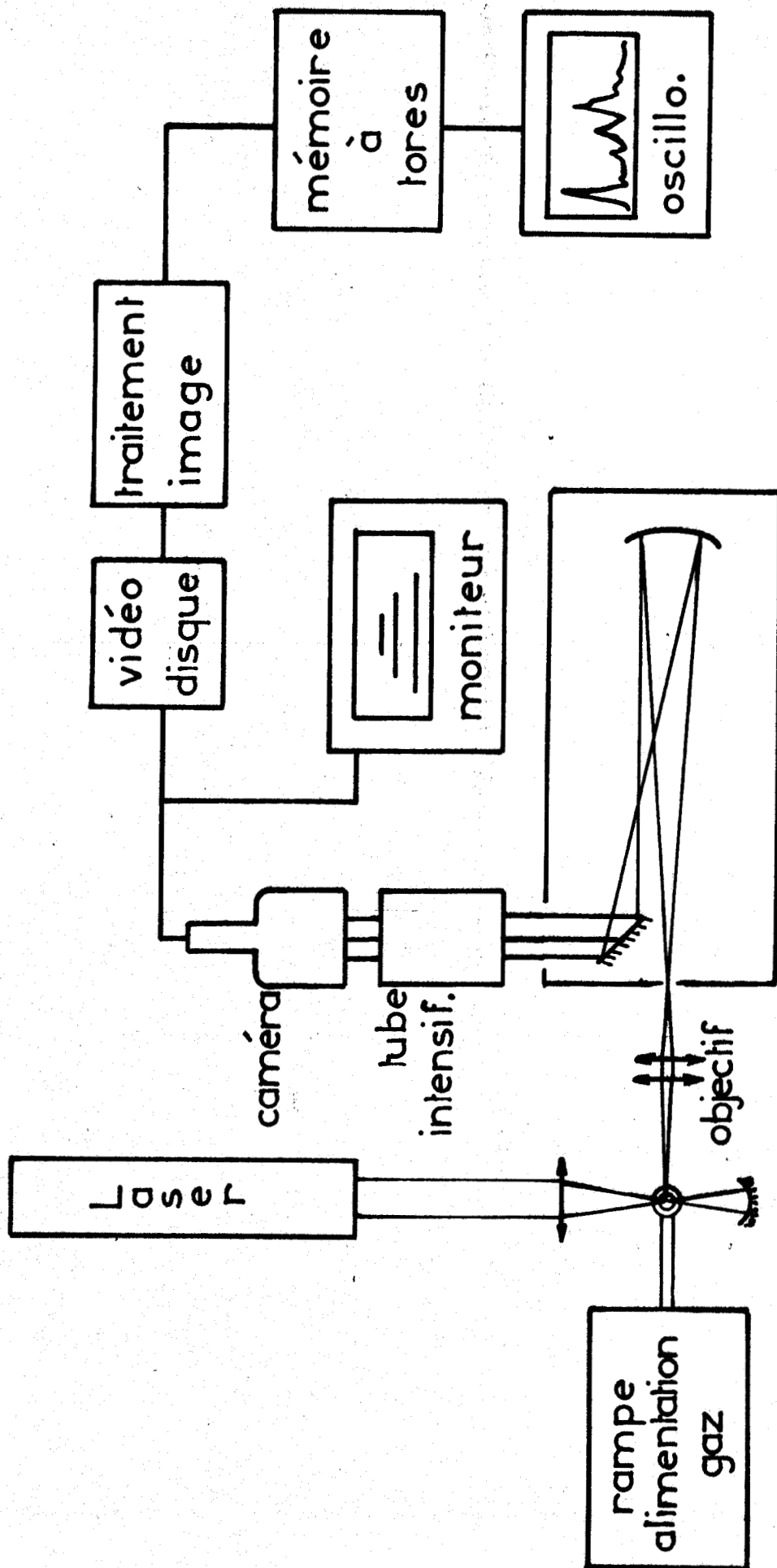


Fig:12 Installation de spectrométrie multicanale

RUS
LILLE

2.4. Le tube intensificateur

Il permet d'accroître considérablement la densité photonique de l'image optique focalisée sur sa photocathode tout en respectant les caractéristiques géométriques et photométriques de l'image initiale. En effet, l'intensification d'une image consiste en une amplification de la luminance de celle-ci par un processus que nous allons décrire brièvement. Une étude détaillée sur les tubes intensificateurs figure dans la référence 34.

L'image spectrale primaire, issue du polychromateur et focalisée sur la photocathode du tube, est convertie en photoélectrons avec des rendements quantiques qui dépendent de la nature de la photocathode. Actuellement, les photocathodes S 20 (SbNa_2K , ϵ Cs) et S 25 sont les plus couramment utilisées. Elles présentent des rendements maximum vers 400-500 nm ($\sim 20\%$) qui décroissent vers les grandes longueurs d'onde. La photocathode S 20 R a son maximum étalé vers le rouge.

Les électrons créés au niveau de la photocathode d'entrée sont accélérés par un champ électrique d'une dizaine de kV, puis focalisés soit électrostatiquement soit magnétiquement par un système de lentilles opto-électroniques sur l'écran fluorescent de sortie où ils émettent un grand nombre de photons. Cet écran fluorescent du premier étage peut être couplé à la photocathode de l'étage suivant par l'intermédiaire de fibres optiques, qui améliorent la qualité de l'image transmise en réduisant la diffusion des photons au sein de la matière constituant l'écran de sortie. Le processus d'intensification se répète ainsi dans les différents étages du tube intensificateur. Il en résulte un gain photonique de l'ordre de 10^4 (tubes R.C.A. et I.T.T. à trois étages) ou de 10^6 (tube E.M.I. à 4 étages).

2.5. Les tubes analyseurs d'images

L'image spectrale issue du tube intensificateur est projetée, au moyen de deux objectifs à grande ouverture montés tête-bêche, soit sur un film photographique ou cinématographique, soit sur la photocathode d'un tube analyseur de télévision (caméra à bas niveau). Ce dernier, utilisé comme récepteur

secondaire, augmente à nouveau la sensibilité de détection d'un facteur 10^2 et convertit les images spectrales en signaux électriques (VIDEO) directement exploitables.

Ces tubes possèdent les fonctions suivantes :

- Photodétection de l'image spectrale au moyen d'un photocathode.
- Transformation de l'image spectrale photonique en une image spectrale électronique mémorisée sur une cible isolante.
- Lecture de l'image électronique au moyen d'un balayage par un pinceau d'électrons lents. Une lecture complète de la cible est effectuée en 40 millisecondes à la fréquence de 25 lectures par seconde.

Notons que certaines caméras peuvent fonctionner en "mode intégration" c'est à dire permettent d'accumuler au niveau de la cible les charges électriques constituant l'image spectrale électronique. L'intégration des images spectrales permet l'amélioration du rapport signal sur bruit.

Toutefois, lors de l'étude d'un système évolutif (notre cas), seul le mode de lecture directe, toutes les 40 ms, permet d'avoir une bonne résolution temporelle.

Le balayage de la cible par le pinceau d'électrons peut se faire soit perpendiculairement, soit parallèlement aux raies spectrales. Au cours de nos diverses études, nous avons utilisé le mode de balayage parallèle aux raies spectrales. On intègre ainsi toutes les charges contenues le long de chaque élément spectral. La figure 13 schématise ce mode de balayage.

2.6. Exploitation du signal vidéo

Le signal vidéo issu de la caméra de télévision peut être, soit visualisé directement sur un moniteur de télévision (Figure 12) et sur un oscilloscope après passage dans un filtre passe-bas, soit mémorisé en vue d'un traitement ultérieur.

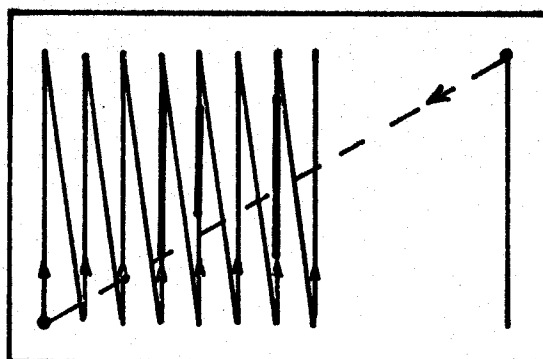


Fig: 13 Balayage ligne parallèle aux raies spectrales.

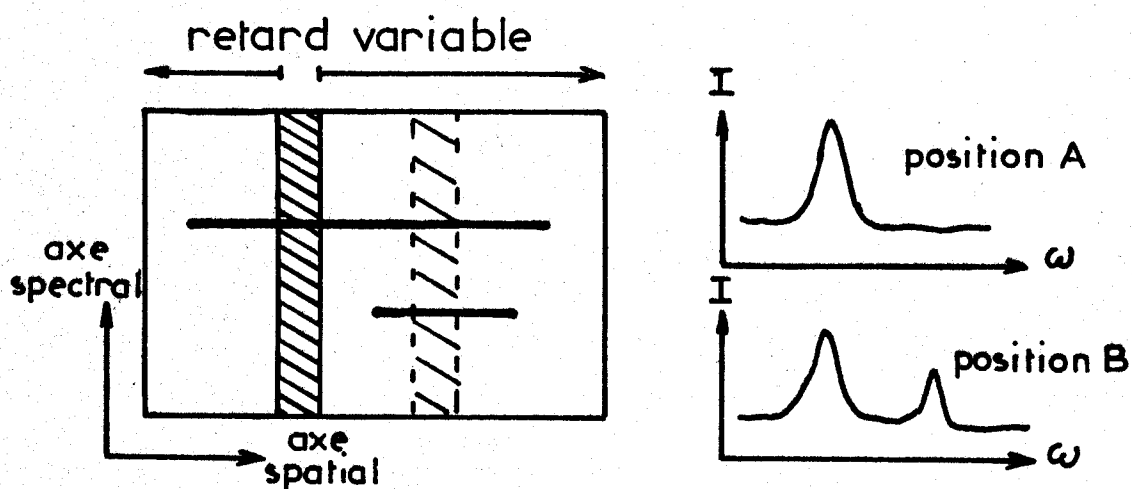


Fig: 14 Principe du "masque" électronique

2.6.1 - Systèmes de mémorisation

a) Le vidéodisque :

L'appareil dont nous disposons est un MS 200 (Société CVI) constitué d'une mémoire magnétique à lecture mécanique qui ne permet de mémoriser qu'une seule image spectrale à la fois. L'ordre de mise en mémoire peut être soit externe, en provenance de la caméra ou d'un dispositif de synchronisation (51, 54), soit interne (bouton poussoir). Un inverseur permet, soit de visualiser l'état de la mémoire, soit d'observer le spectre en temps réel (en continu).

b) Le magnétoscope :

Lors d'une évolution spectrale, il est nécessaire de pouvoir enregistrer la modification du spectre au cours du temps en vue d'une analyse ultérieure image par image.

Nous avons disposé d'un magnétoscope HITACHI à cassettes, type SV 630. Il possède une résolution très peu différente à celle du vidéodisque (environ 250 points par ligne), ce qui n'altère pratiquement pas la qualité des images. Toutefois, ce magnétoscope ne disposant pas d'un mécanisme d'arrêt sur image, nous lui avons préféré un magnétoscope à bande, Philips type EL 3402, pouvant fonctionner en arrêt sur image. Sa dynamique de réponse est cependant moins bonne.

2.6.2 - Systèmes de traitement

Le signal vidéo traverse soit un filtre passe-bas, soit un masque électronique avant d'être transféré dans un ordinateur et reproduit par un enregistreur X-Y.

a) Le "masque" électronique :

C'est un dispositif, mis au point au laboratoire par C. DUPRET et F. GRASE (43), qui permet l'analyse du spectre par "bandes" perpendiculairement aux raies spectrales grâce à une porte analogique. La fraction d'image analysée varie de 20^{-1} à 1 image. On obtient ainsi une bonne résolution spatiale en analysant l'image tranche par tranche comme l'illustre la figure 14. Dans cette figure nous avons représenté la bande verticale, habituellement visualisée en sombre sur le moniteur, qui permet de limiter la zone examinée (zone hachurée) tout en masquant le reste. Ensuite, par déplacement de cette bande sombre, on recueille les informations spectrales contenues dans chaque zone particulière.

L'observation des raies Raman est effectuée en plaçant le balayage ligne de la caméra de T.V. parallèle à ces mêmes raies. On obtient ainsi le maximum de signal. La longueur de raies correspond à la longueur de fente vue par le détecteur. On atteint la résolution spatiale en découpant artificiellement des bandes perpendiculairement aux lignes de balayage. Chaque bande correspond à un élément de volume donné de l'échantillon. Nous avons ainsi interrogé (chapitre 5) deux points différents d'un milieu gazeux perturbé par le passage d'un front de flamme. Cette technique a aussi permis l'analyse spatiale dans une cellule à flux stoppé (53).

Un filtre passe-bas incorporé au masque, de bande passante réglable de 3 KHz à 8 KHz, permet d'envoyer le signal filtré obtenu sur un oscilloscope et (ou) sur un système d'acquisition de données.

b) Systèmes d'acquisition :

Le signal Raman filtré est injecté à l'entrée du convertisseur analogique digital du système d'acquisition et de traitement constitué par un interzoom SEIN. L'ordre d'acquisition est donné par le top image de la caméra (signal carré de 5 volts).

L'interzoom est un analyseur utilisant la technologie du micro-processeur. Ce dernier assure la gestion des entrées-sorties, le dialogue avec l'opérateur et les traitements sur les données acquises et visualisées (44). Les données accèdent directement à la mémoire sans l'intervention du micro-processeur, celui-ci se chargeant uniquement de l'écriture du texte sur l'écran, de la modification des valeurs des paramètres et de l'exécution des différentes fonctions.

Les principales fonctions sont l'accumulation, le lissage, le transfert des données d'une zone de mémoire à une autre, l'effacement des contenus mémoires, le calcul de l'intégrale du contenu de la zone marquée sélectionnée par le curseur sans ou après déduction du bruit de fond sous le pic, et la sortie sur une télécopie ou sur un enregistreur graphique des résultats des opérations.

L'utilisation des microprocesseurs, hormis le gain considérable de place, permet d'augmenter les capacités mémoire (couplage de quelques boîtiers mémoire) qui sont portées à environ $8 \cdot 10^6$ coups/canal en version 1024 ou 4069 canaux, d'accroître les performances du codeur dont la fréquence de base de l'échelle de comptage est portée à 100 MHz permettant une vitesse d'analyse de l'ordre de 80 μ s/coup pour 8192 points de définition.

3. ANALYSE DES FLAMMES PAR SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE

Nous concluerons ce chapitre en résumant les propriétés spécifiques de la spectrométrie Raman multicanale que nous avons mises à profit pour l'étude des phénomènes en combustion. Cette méthodologie permet en effet une analyse in-situ simultanée d'un grand nombre d'éléments spectraux du spectre Raman. Elle permet également une analyse spectro-spatiale et une analyse spectro-temporelle.

* Analyse simultanée :

Plusieurs éléments spectraux sont en effet analysés au même instant. Ainsi, l'observation d'un large domaine spectral permet d'observer simultanément des raies Raman de molécules différentes et par conséquent de les caractériser.

* Analyse spectro-spatiale :

Pour des raies suffisamment intenses, toute hétérogénéité le long de la trace diffusante dans la phase analysée se matérialise sur le spectre par des différences d'intensité lumineuse le long des raies. Le découpage du spectre en bandes perpendiculaires aux raies spectrales et son analyse "tranche par tranche" grâce au masque électronique, permet de recueillir toutes les informations spectrales contenues dans chaque fraction d'image et de les corrélérer avec des éléments de volume dont la localisation dans la phase analysée est parfaitement définie.

* Analyse spectro-temporelle :

Lors de l'excitation du spectre Raman par un laser continu, la cadence de lecture de la caméra (25 images par seconde) permet d'avoir une résolution temporelle de 40 millisecondes. L'utilisation des lasers en impulsion conduit à l'obtention du spectre Raman complet en une unique impulsion. La résolution temporelle dans ce dernier cas correspond à la durée de l'impulsion.

En raison de ses propriétés spécifiques, la spectrométrie Raman multicanale nous paraît être une méthode de choix pour l'étude des processus de combustion en phase gazeuse (51, 52, 54, 67). Des travaux sont actuellement menés dans le laboratoire et visent à perfectionner la spectrométrie Raman multicanale en améliorant la qualité géométrique de l'image spectrale et son exploitation en vue d'une meilleure précision photométrique des mesures (Quantométrie). Dans ces conditions, des diagnostics complets pourront fournir simultanément avec précision une identification instantanée des espèces moléculaires présentes dans le milieu réactionnel, leur localisation, et la détermination des paramètres physiques (température, concentration, pression, ...) à un instant donné.

- CHAPITRE III -

- CHAPITRE III -

MESURE DES TEMPÉRATURES DANS DES FLAMMES
LAMINAIRES PAR SPECTROMÉTRIE RAMAN MONOCANALE

1. INTRODUCTION

Nos premières applications de la spectrométrie Raman laser à la mesure de température de flammes ont porté sur l'étude de flammes laminaires de prémélange hydrogène-air et méthane-air. Ces flammes se caractérisent par une faible émission lumineuse dans le domaine spectral d'observation de l'effet Raman. Par ailleurs, le régime laminaire mis en oeuvre offre l'avantage d'une vitesse homogène et constante du flux gazeux dans l'élément de volume réactionnel analysé, ce qui permet l'emploi de la spectrométrie Raman monocanale.

Dans ce chapitre, après une description des différentes techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de la flamme et son analyse par spectrométrie Raman Laser, nous présentons et discutons des principaux résultats obtenus. Une comparaison est effectuée entre les profils de température réalisés par spectrométrie Raman et ceux obtenus à l'aide d'un micro-couple thermoélectrique dont les indications sont corrigées des pertes par radiation.

2. REALISATION DE LA FLAMME

Les différentes flammes étudiées dans ce chapitre sont stabilisées sur un brûleur poreux alimenté par un mélange comburant-combustible de richesse " ϕ " donnée. Ce mélange provient d'une rampe à gaz permettant le mélange, la mesure et le réglage des débits des différents gaz utilisés. On appelle "richesse" d'un mélange le rapport de la concentration en combustible à celle du comburant divisé par le rapport de ces mêmes concentrations quand le mélange est de composition stoechiométrique. Ainsi, pour un mélange stoechiométrique, la richesse est égale à un ; les mélanges de richesse supérieure à l'unité sont riches en combustible et l'on parle de mélanges "riches" ; les mélanges de richesse inférieure à l'unité sont dits "pauvres".

2.1. Brûleur

Nous avons utilisé un brûleur poreux de l'I.F.P. (Figure 15). Son corps est en acier inoxydable. Il peut être translaté verticalement, le long de son axe, dans la direction de l'écoulement des gaz. La flamme est stabilisée sur un poreux en bronze fritté refroidi par une circulation interne d'eau. Ce poreux, de 25 mm de diamètre, est entouré d'un anneau de serrage également refroidi.

2.2. Dispositif de mesure et de réglage des débits

Le débit de chaque constituant du mélange est déterminé en réglant la pression appliquée en amont d'un "col sonique" au moyen d'un mano-détendeur, la lecture de la pression étant faite sur un manomètre à membrane métallique de précision. On appelle "col sonique" une tuyère convergente-divergente fonctionnant selon la théorie des écoulements isentropiques (57) (cf. appendice 1).

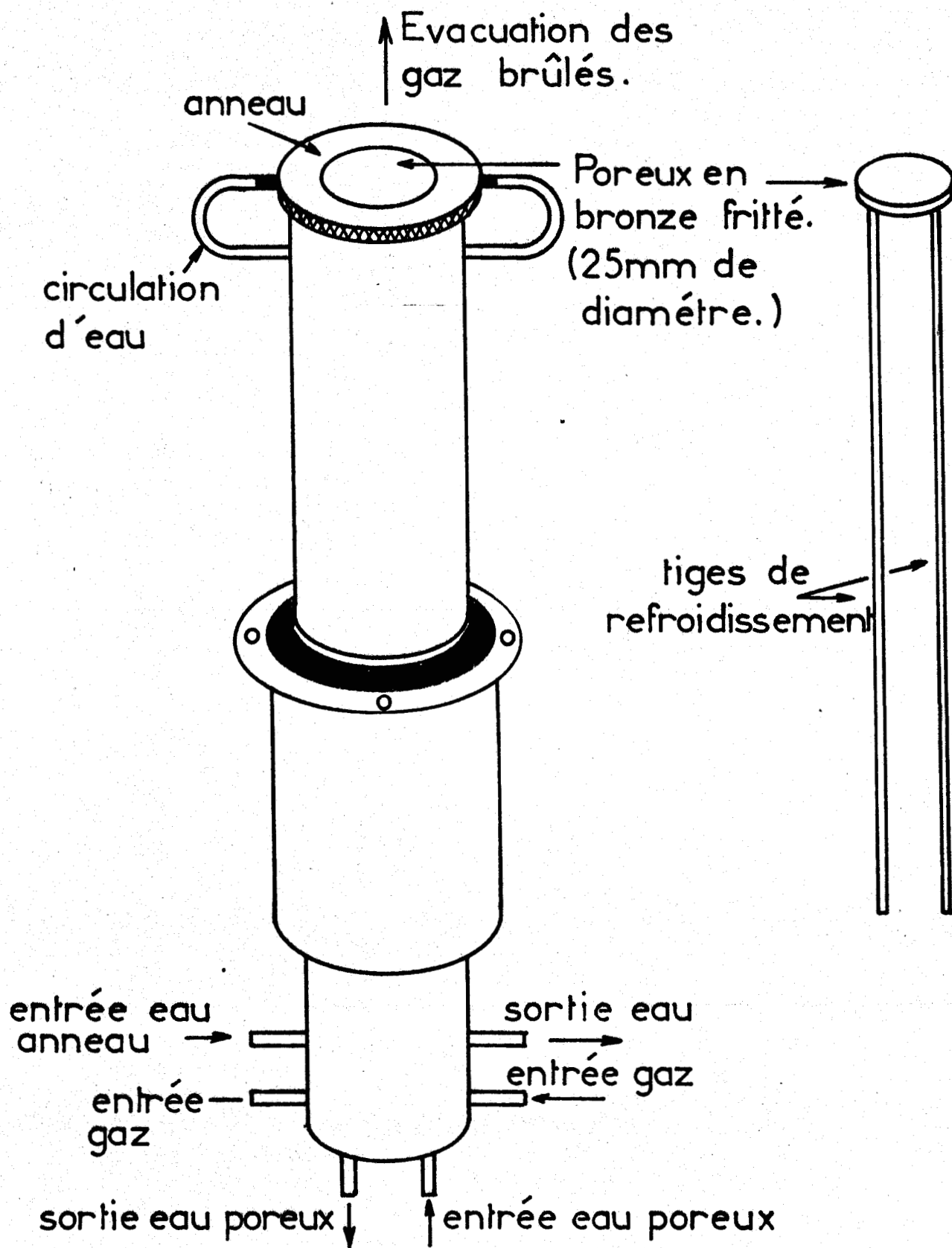


Fig:15 Brûleur



Ainsi, pour un écoulement à travers un orifice débouchant dans une atmosphère de pression P , le régime sonique ne pourra s'établir que pour un rapport P/P_0 voisin de 0,5. Dans ces conditions, le débit obtenu demeure indépendant des fluctuations en aval et ne dépend que des conditions amont (P_0, T_0). Il varie linéairement avec la pression P_0 . Ainsi, pour une température donnée (ambiante) et une section S de l'orifice, le débit est :

$$Q = k \cdot P_0 \quad (3.1)$$

Le coefficient de débit k est déterminé par étalonnage du col sonique au moyen d'un compteur volumétrique.

La figure 16 représente la variation du débit de l'azote à travers le col sonique 1 A ($\phi = 1$ mm) à la température ambiante (19°C). La pression absolue est exprimée en kgf/cm^2 et le débit en cm^3/s . Le schéma de principe du col sonique (tuyère convergente-divergente) est représenté sur la partie supérieure de la figure 16.

2.3. Flammes d'hydrogène $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$

Ces flammes sont pratiquement incolores. L'excitation thermique ou chimique (58) des bandes vibrationnelles du radical OH, dont les têtes de bandes les plus intenses apparaissent à 746,1 nm (transition $v = 4$ à $v = 0$), à 784,9 nm (transition $v = 5$ à $v = 1$) et à 827,8 nm (transition $v = 6$ à $v = 2$), n'engendrent qu'un faible fond continu (coloration légèrement orangée des flammes très riches) à l'intérieur de la zone spectrale d'observation de la branche Q de l'azote. Par ailleurs, le poreux étant en bronze fritté, une coloration verdâtre de la flamme peut apparaître lorsque la température est trop élevée.

2.4. Flammes d'hydrocarbures

Ces flammes sont généralement caractérisées par une coloration bleue verdâtre beaucoup plus prononcée dans le front de flamme et qui est due aux émissions

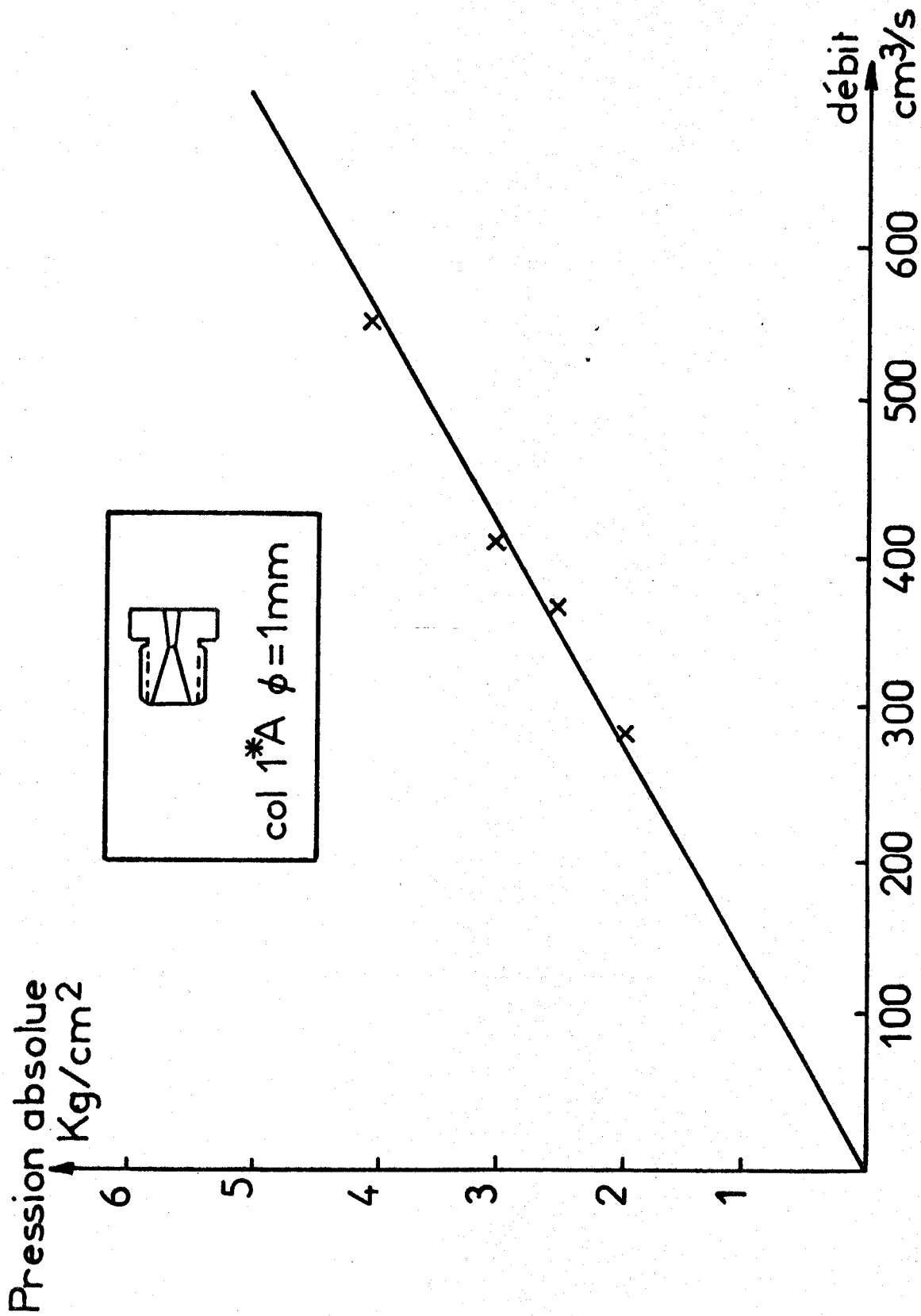


Fig:16 Débit d'azote à travers le col sonique 1*A
Température 19°C



radicalaires (C_2 , CH, ...) dont les plus intenses sont dues aux bandes de SWAN. La figure 17 représente une des bandes de Swan dont la tête de bande se situe à 558,5 nm au voisinage de la zone spectrale d'observation de la branche Q de l'azote (550,6 nm).

La coloration, les émissions et les fluctuations de ces flammes constituent une limite de la spectrométrie monocanale classique à cause du fond continu fluctuant engendré par ces flammes. En effet, alors que le signal Raman de l'azote est de l'ordre du volt, dans une flamme de propane $C_3H_8/O_2/N_2$ de richesse 1,15 à la pression atmosphérique, le fond continu atteint 8,2 volts ceci en opérant dans les conditions utilisées pour l'obtention d'un spectre Raman (N_2) dans une flamme d'hydrogène.

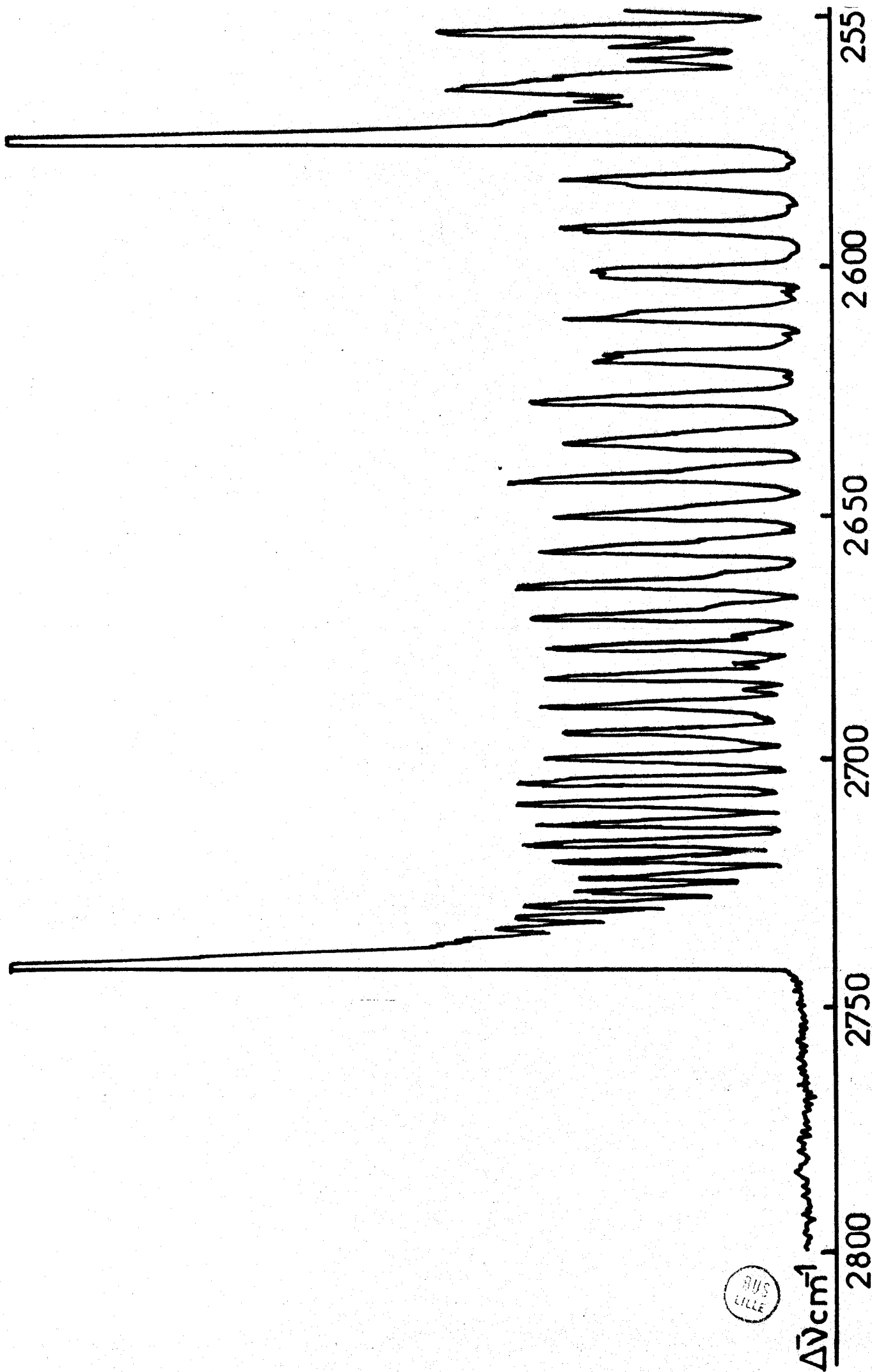
3. SPECTROMETRE RAMAN MONOCANAL

En spectrométrie Raman monocanale, le spectre est obtenu par un balayage successif des différents éléments spectraux issus du monochromateur. Cette méthode de spectrométrie permet l'établissement d'un diagramme à deux dimensions donnant la distribution de l'intensité lumineuse en fonction du nombre d'onde.

Nous avons utilisé un spectromètre Coderg PH.12. La figure 18 représente cette installation classique d'enregistrement photoélectrique de l'effet Raman excité par un laser continu et dont nous allons décrire brièvement les divers composants.

3.1. La source laser

Nous utilisons un laser à argon ionisé de marque "Spectra Physics" délivrant une puissance de l'ordre de 2 Watts pour la raie bleue verte (488 nm).



$\Delta\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$

2800

2750

2700

2650

2600

2550

RUS
LILLE

Fig:17 Bande de Swan

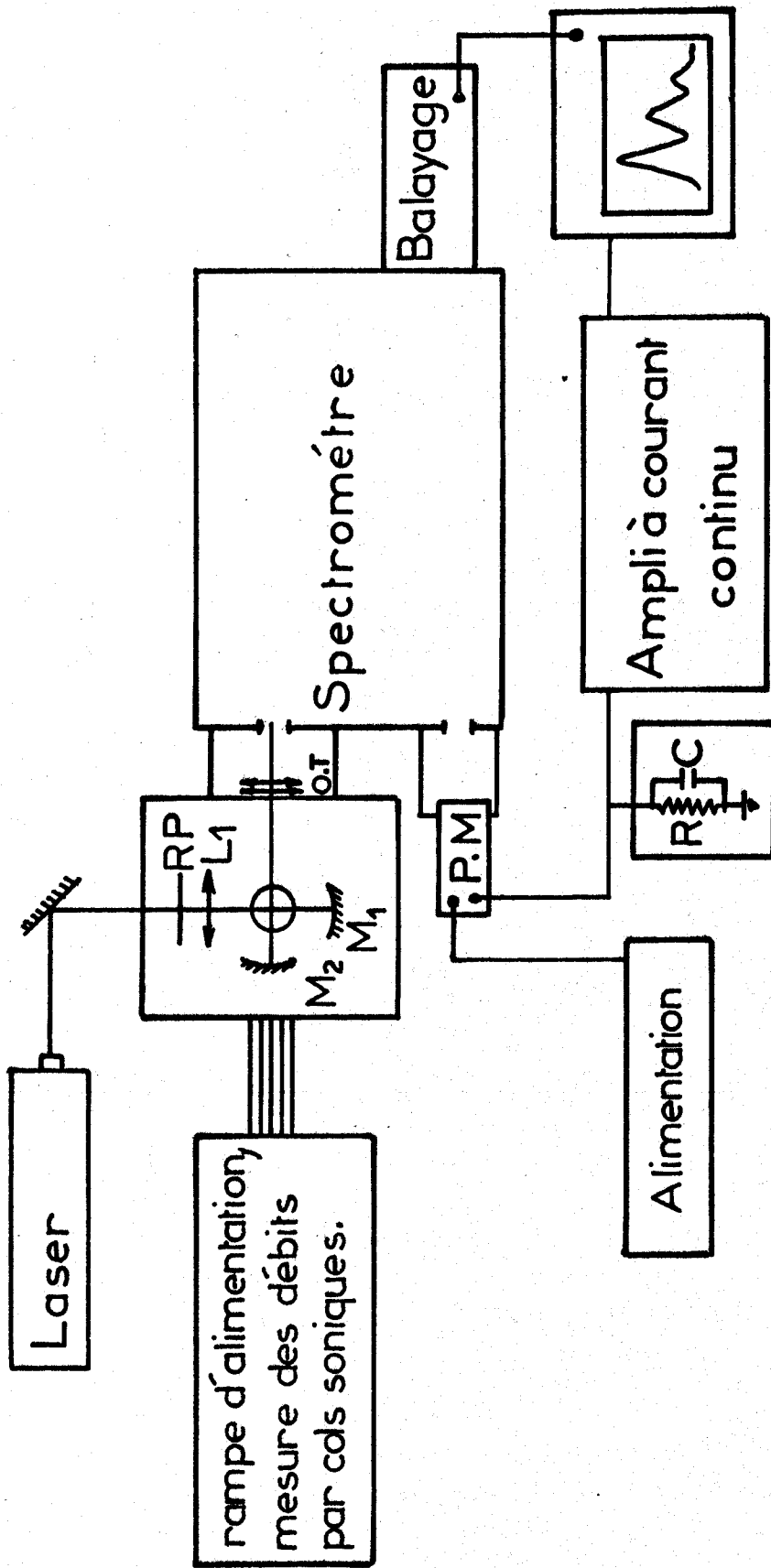


Fig:18 Spectromètre Raman monocanal



3.2. La platine de transfert

Elle doit permettre la concentration du faisceau laser dans la flamme et le transfert de la lumière diffusée vers la fente d'entrée du spectromètre. En effet, le faisceau laser est focalisé au centre de la flamme et la trace diffusante (cylindre focal) est optiquement conjuguée avec la fente d'entrée à l'aide d'un objectif (80 mm, f/2.1).

Cette platine comporte en outre un rotateur de polarisation (RP : lame $\lambda/2$) de vecteur champ électrique du faisceau excitateur, une lentille de focalisation (L 1) du faisceau laser et deux miroirs concaves (M 1, M 2). L'un des miroirs permet de réaliser un double passage du faisceau laser dans la flamme et l'autre collecte une partie de la lumière diffusée et la renvoie vers la fente d'entrée du spectromètre.

3.3. Le monochromateur

C'est un monochromateur double (600 mm de focale) dont les réseaux plans gravés (1200 traits/mm) ont été remplacés par des réseaux holographiques plans (1800 traits/mm). Ces derniers présentent l'avantage, par rapport aux réseaux gravés mécaniquement, d'avoir (59) un très faible taux de lumière parasite, une bonne résolution et un taux de "ghosts" pratiquement nul (absence des images parasites des raies diffractées).

3.4. Le photomultiplicateur - L'enregistrement

La rotation des réseaux permet de faire défiler le spectre devant la fente de sortie du monochromateur. L'intensité des différents éléments spectraux est mesurée par un photomultiplicateur EMI (type 9558 A) équipé d'une photocathode trialkaline S.20.

Le flux lumineux sortant du monochromateur est focalisé sur la photocathode du photomultiplicateur. Le courant anodique résultant est repris par un amplificateur à courant continu dont l'entrée est munie de filtres RC. Ces derniers peuvent être commutés afin d'obtenir les conditions optimales d'enregistrement imposées par la vitesse de balayage du spectre et par l'ouverture de fentes (cf. Chapitre II). Le signal amplifié sortant sous faible impédance peut être transmis directement à un enregistreur potentiométrique. Un mécanisme de synchronisation permet de coupler le balayage du spectre avec le déroulement du papier de l'enregistreur.

4. ETUDE COMPARATIVE DES TEMPERATURES

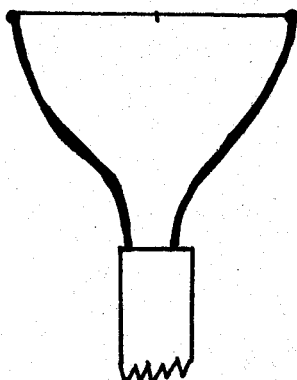
Dans ce chapitre, nous allons comparer les températures déterminées par spectrométrie Raman à celles relevées au micro-couple thermoélectrique.

4.1. Mesure des températures par thermocouple

Nous utilisons un thermocouple Pt-Rh 18 (Platine-rhodié 30 % - Platine rhodié 6 %) permettant de mesurer des températures pouvant atteindre 1800°C (car les températures de fusion du Platine et du Rhodium sont respectivement 1769°C et 1966°C). Ce micro-couple thermoélectrique est constitué de fils de 50 μ de diamètre, isolés dans une gaine d'alumine. La jonction de mesure est réalisée par fusion à l'aide d'une micro-torche. Toute la partie terminale du couple est recouverte d'une fine pellicule de céramique constituée d'un mélange d'oxyde de beryllium et d'oxyde d'yttrium contenant 6 à 8 % d'oxyde de beryllium (produit toxique). Ce recouvrement préconisé par KENT (60) pour éviter les effets catalytiques engendrés par le platine en présence d'hydrogène, est obtenu en déposant sur le couple une centaine de couches d'un mélange de BeO-YCl₃ dissous dans l'acide chlorhydrique. Le tout est introduit rapidement dans la flamme d'un bec Bunsen et ceci, après avoir déposé chaque couche. Le chlorure d'yttrium, plus soluble que l'oxyde, se transforme alors en oxyde.

Ce thermocouple, préparé dans le laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion par J.P. SAWERYSYN, est monté dans un module de déplacements (X, Y, Z) micrométriques, puis introduit dans la flamme juste avant l'enregistrement du spectre Raman. Les températures étant déterminées par défaut en raison des pertes par conduction et radiation, nous avons utilisé une méthode de correction des pertes par radiation qui sont les plus importantes que nous décrirons en annexe.

Les pertes par conduction sont d'autant plus importantes que le gradient de température le long des fils situés de part et d'autre de la jonction de mesure est élevé. Elles peuvent être réduites en positionnant les fils supportant la jonction de mesure dans un plan isotherme. Cela suppose que la tête du thermocouple soit réalisée selon le schéma suivant :



La conjonction de ces corrections permet l'établissement de profils de température aussi proches que possible de la réalité.

4.2. Mesure des températures par spectrométrie Raman

Dans ce paragraphe, nous allons comparer la température déterminée par spectrométrie Raman à celle relevée au microcouple pour une flamme $H_2/O_2/N_2$ de richesse 0,6 à pression atmosphérique dont la température adiabatique est de 1846 K.

La détermination spectroscopique de la température est faite grâce aux rapports des surfaces de la première bande chaude et de la bande fondamentale de la branche Q de l'azote. La résolution du recouvrement des bandes est réalisée en utilisant une méthode de décomposition mathématique (31).

Ainsi, dans le cas de bandes symétriques de forme gaussienne, le contour de la bande est donné par :

$$Y = Y(\omega) = Y_0 \left\{ \exp \left\{ - \ln 2 \left| 2 (\omega - \omega_0) / \Delta\omega_{\frac{1}{2}} \right|^2 \right\} \right\} \quad (3.2)$$

Le passage à une équation donnant une forme asymétrique du contour se fait en remplaçant, dans l'équation (3.2), le terme $2 (\omega - \omega_0) / \Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ par :

$$\ln \left| 1 + \frac{2 B}{\Delta\omega_{\frac{1}{2}}} (\omega - \omega_0) \right| / B$$

D'où :

$$Y(\omega) = Y_0 \exp \left\{ - \frac{\ln^2}{B^2} \left| \ln \left(1 + \frac{2 B}{\Delta\omega_{\frac{1}{2}}} (\omega - \omega_0) \right) \right|^2 \right\} \quad (3.3)$$

Dans ces expressions, l'abscisse ω représente dans notre cas le nombre d'onde Raman. Une bande donnée est caractérisée par son centre à ω_0 (d'intensité Y_0), sa largeur à mi-hauteur $\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ délimitée par l'abscisse inférieure ω_1 et l'abscisse supérieure ω_v ($\omega_v > \omega_1$). Le facteur d'asymétrie "B", nombre réel positif ou négatif, peut s'écrire :

$$B = \text{Arg sh} \left\{ - \frac{\frac{1}{2} \left| (\omega_v - \omega_0)^2 - (\omega_1 - \omega_0)^2 \right|}{(\omega_v - \omega_0) (\omega_1 - \omega_0)} \right\} \quad (3.4)$$

Connaissant B, on peut recalculer la largeur à mi-hauteur, la courbe Y (ω) et l'aire de la bande A :

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \frac{(\omega_V - \omega_1) B}{\text{sh}(B)} \quad (3.5)$$

$$A = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right)^{\frac{1}{2}} Y_0 \Delta\omega_{\frac{1}{2}} \exp |B^2/(4 \ln 2)| \quad (3.6)$$

L'application à la branche Q de l'azote, caractérisée par une bande fondamentale (Y₀(0), B(0), Δω_{1/2}(0), ω₀(0) et une bande chaude (Y₀(1), B(1), Δω_{1/2}(1), ω₀(1), permet de représenter séparément chaque bande. Le rapport des intensités intégrées de la bande chaude et de la fondamentale s'écrit :

$$r = \frac{I(1)}{I(0)} = \frac{Y_0(1)}{Y_0(0)} \cdot \frac{\Delta\omega_{\frac{1}{2}}(1)}{\Delta\omega_{\frac{1}{2}}(0)} \exp \frac{B^2(1) - B^2(0)}{4 \ln 2} \quad (3.7)$$

La figure 19 représente les profils calculés (Fig. 19. b) à partir des caractéristiques du profil expérimental (Fig. 19.a). Le tableau ci-dessous reproduit les paramètres utilisés :

	ω ₀ : en cm ⁻¹	Δω _{1/2} : en cm ⁻¹	B
Bande fondamentale	: 18167	: 10,7	: 0,392
Bande chaude (1ère)	: 18195	: 13,6	: 0,337

Les valeurs des constantes moléculaires de l'azote, tirées de Tables Internationales des Constantes Sélectionnées (61) permettent de calculer les termes spectraux :

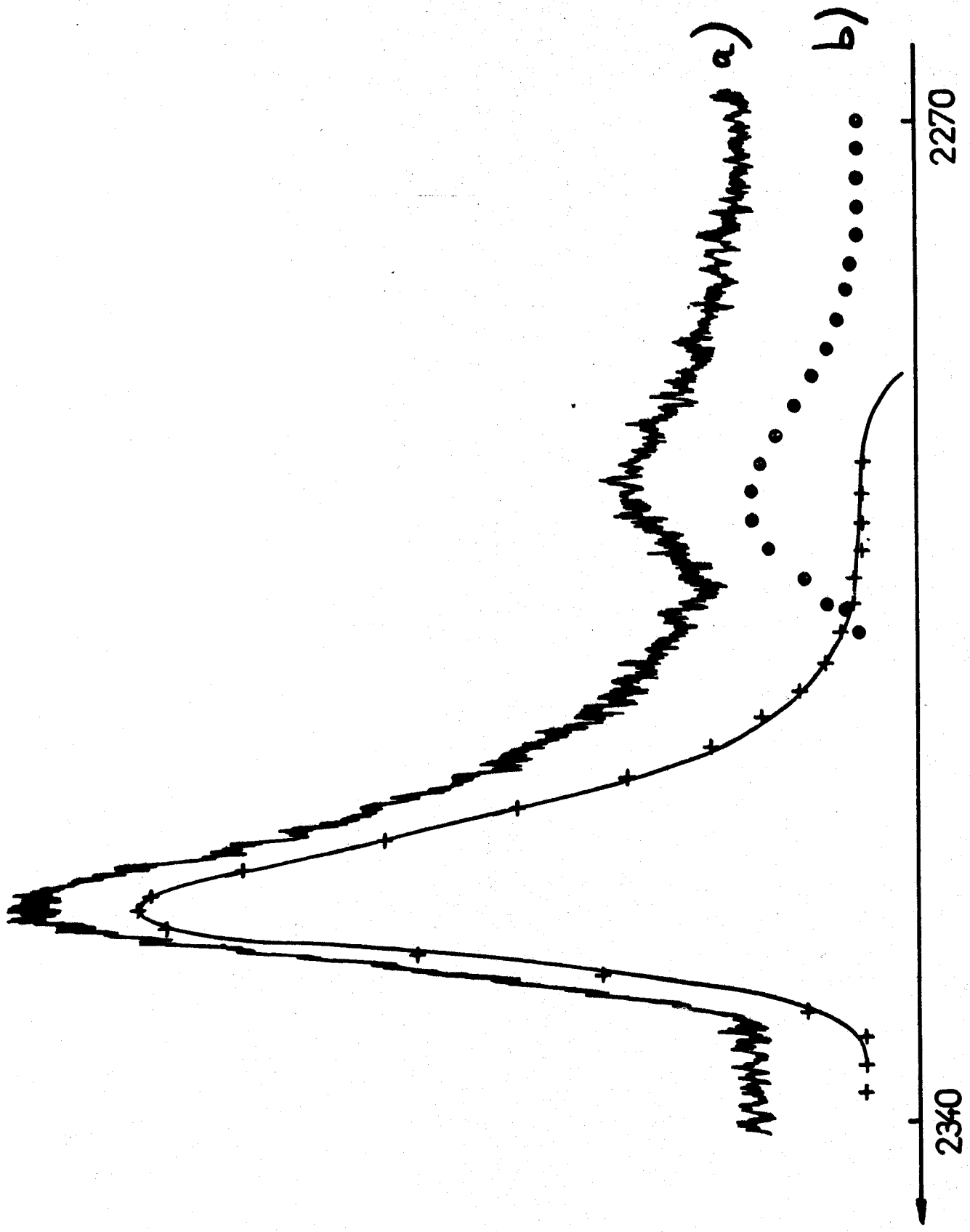


Fig: 19 Spectre expérimental et déconvolué de N₂ dans une flamme H₂ / O₂ / N₂

BUS LILLE

$$\Delta G_0(1) = G_0(1) = 2330 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_r(1,2) = 18192 \text{ cm}^{-1} \text{ pour la bande chaude}$$

$$\omega_r(0,1) = 18164 \text{ cm}^{-1} \text{ pour la bande fondamentale.}$$

Ces valeurs sont calculées à partir des relations (1.4), (1.10) et (1.14), et ceci pour une excitation du spectre Raman par la radiation 488 nm du laser à argon ionisé. Dans ces conditions, la relation (1.24) devient :

$$T \approx \frac{1,439 G_0(1)}{\ln \frac{2,013}{r}} \text{ K} \quad (3.8)$$

Ainsi, pour la flamme considérée, la température corrigée relevée au microcouple est de l'ordre de 1375 K. A partir de cinq spectres Raman, nous avons évalué la température moyenne à 1460 K avec une erreur relative de l'ordre de 2 % calculée à partir de la relation (3.8) (5). Nous remarquons que les températures expérimentales sont éloignées de la température adiabatique en raison des échanges de chaleur s'effectuant avec le brûleur et le milieu extérieur.

Les cinq spectres Raman sont enregistrés dans les mêmes conditions : des fentes de 6 cm^{-1} (largeur géométrique 400μ), une vitesse de balayage de $10 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$, une constante de temps de 0,65 seconde, une tension du P.M. de 1250 volts et une puissance du laser de l'ordre de 1,9 Watts pour la raie bleue verte de l'argon (488 nm).

5. PROFILS DE TEMPERATURE

5.1. Flammes d'hydrogène

Dans ce paragraphe, nous comparons les profils de température déterminés par spectrométrie Raman à ceux relevés par microcouple thermoélectrique notamment

pour les flammes pauvres en hydrogène. Nous représentons dans le tableau ci-dessous les caractéristiques des flammes étudiées :

Richesse ϕ	Débits en cm^3/S			Dilution %	Température Adiabatique
	H_2	O_2	N_2		
0,6	163,6	136,4	505	62,7	1846 K
0,8	218,2	136,4	400	53	2365 K
1,5	409	136,8	400	42,3	2430 K
2	400	100	500	50	1855 K

La figure 20 montre les profils verticaux de température obtenus pour les flammes $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ de richesses 0,6 et 0,8. Les températures déterminées par spectrométrie Raman sont légèrement supérieures aux températures mesurées par le thermocouple et corrigées des pertes par radiation. Cette différence serait due au fait que les températures déterminées par spectrométrie Raman correspondent à des volumes analysés beaucoup plus petits que ceux analysés par le thermocouple. La figure 21 montre d'ailleurs, grâce à un profil horizontal, la variation de la température (mesurée par thermocouple) de part et d'autre du centre du brûleur. Les fluctuations seraient dues au circuit interne de refroidissement du poreux. La brusque chute de la température aux bords correspond au contour de la flamme.

Pour des flammes riches en hydrogène ($\phi = 1,5$ et 2), les températures étant supérieures aux températures de fusion du Pt et du Rh composant le thermocouple, seuls les profils obtenus par spectrométrie Raman sont représentés dans la figure 22.

Nous remarquons que dans l'ensemble, les températures sont inférieures aux températures adiabatiques en raison des échanges de chaleur s'effectuant avec le brûleur et le milieu extérieur.

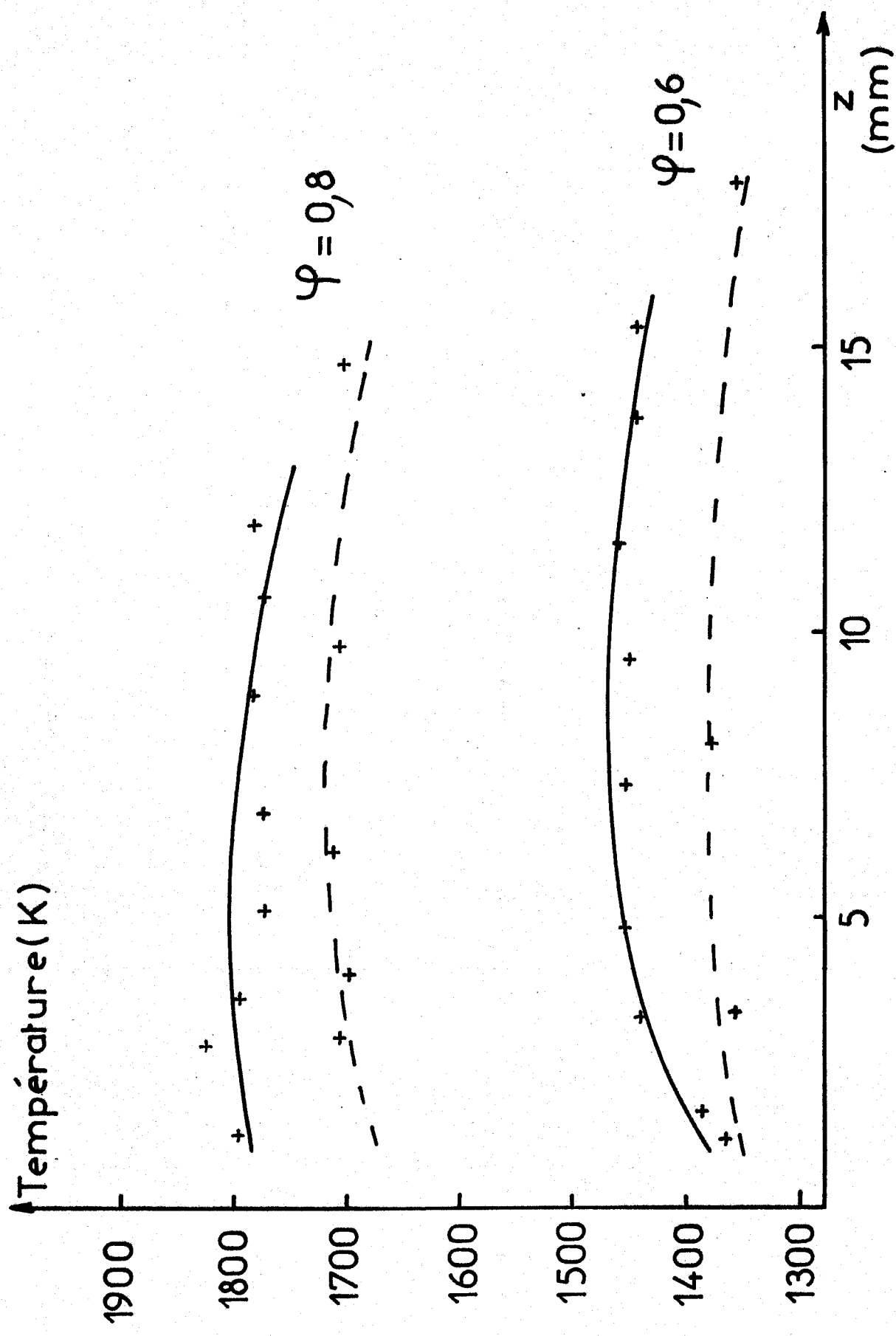


Fig: 20 Profils de température $H_2/O_2/N_2$
— Raman
-- thermocouple (corrigée)



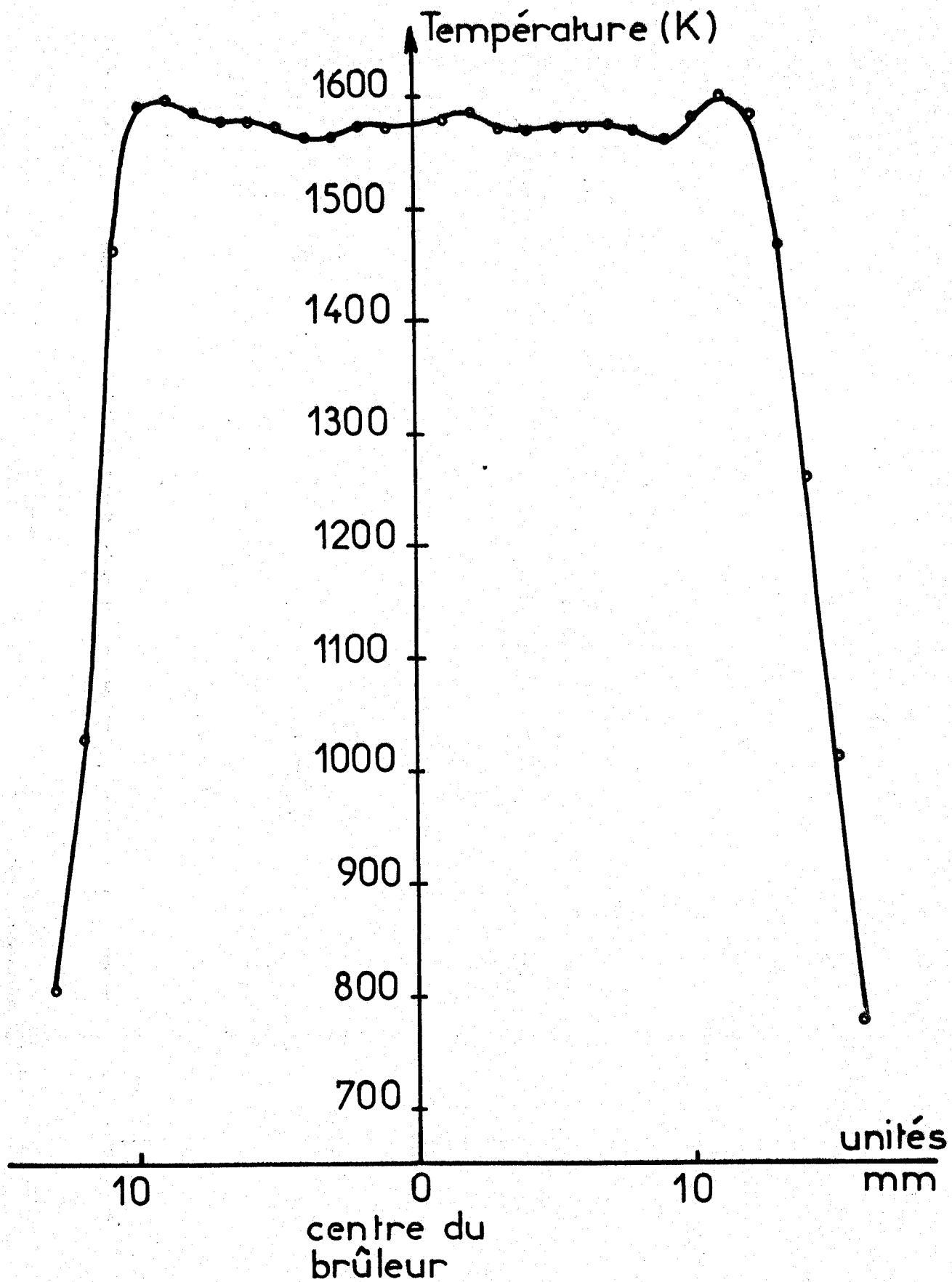


Fig:21 Profil horizontal à $z = 3\text{mm}$
 $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2 \quad \Psi = 0,8$



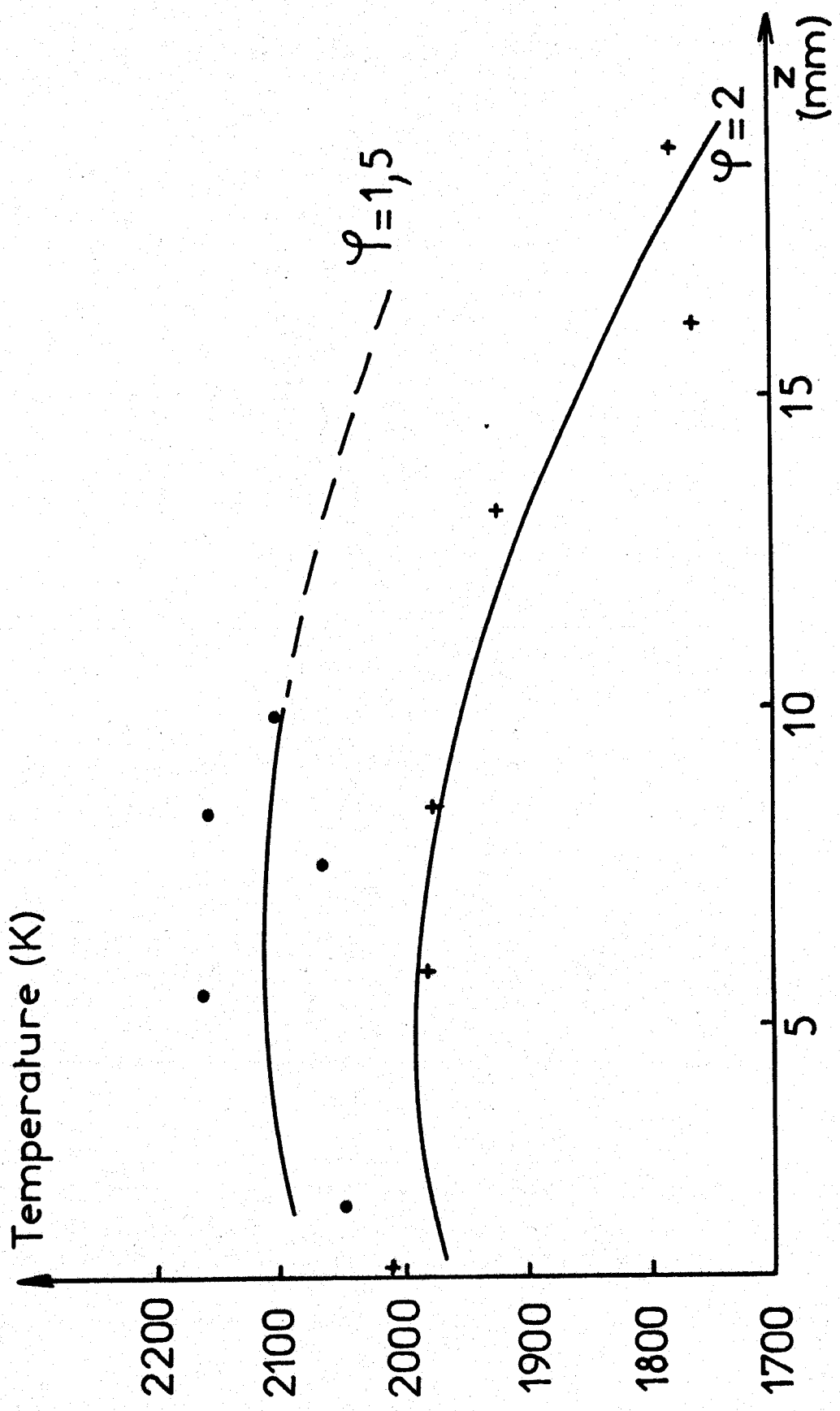


Fig: 22 Profils verticaux de température $H_2/O_2/N_2$



5.2. Flammes de méthane

Le spectromètre monocanal que nous avons utilisé n'est pas adapté à cette étude. En effet, la configuration du double monochromateur, utilisant un montage additif Czerny-Turner, impose des fentes courbes. La trace diffusante (cylindre focal), projetée sur la fente courbe, n'occupe que le centre de la fente. Les deux extrémités de la fente ne sont que faiblement éclairées par la lumière diffusée. Par contre, elles collectent l'émission lumineuse de la flamme gênante pour l'observation de l'effet Raman.

En se basant sur les expressions des facteurs d'intensité, déjà développées dans un chapitre précédent, nous pouvons envisager une amélioration du rapport signal sur bruit grâce aux conditions suivantes :

- Emploi de fentes rectilignes au lieu de fentes courbes.
- Réduction du volume du cylindre focal tout en concentrant le maximum de puissance laser dans ce volume (utilisation d'une focale courte de la lentille).
- Transfert du volume diffusant au moyen d'un objectif à très grande ouverture et avec un grandissement suffisant.

Les deux dernières conditions ne peuvent être réalisées que partiellement. En effet, les pièces optiques d'usage courant (lentilles, objectifs, miroirs...) ne peuvent être rapprochées d'un brûleur ou d'un réacteur sans souffrir des températures élevées engendrées par les flammes. Des systèmes optiques à haute performance (grande ouverture et grande distance frontale) peuvent être mis en oeuvre mais seraient coûteux.

Les flammes de méthane, pauvres en carburant, ont l'avantage d'être peu lumineuses et de présenter des intensités d'émission très faibles. Nous avons pu ainsi étudier des flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à des richesses $\phi = 0,6$ et $\phi = 0,8$ et établir des profils verticaux des températures déterminées uniquement par spectrométrie Raman. Nous représentons ces profils dans la figure 23.

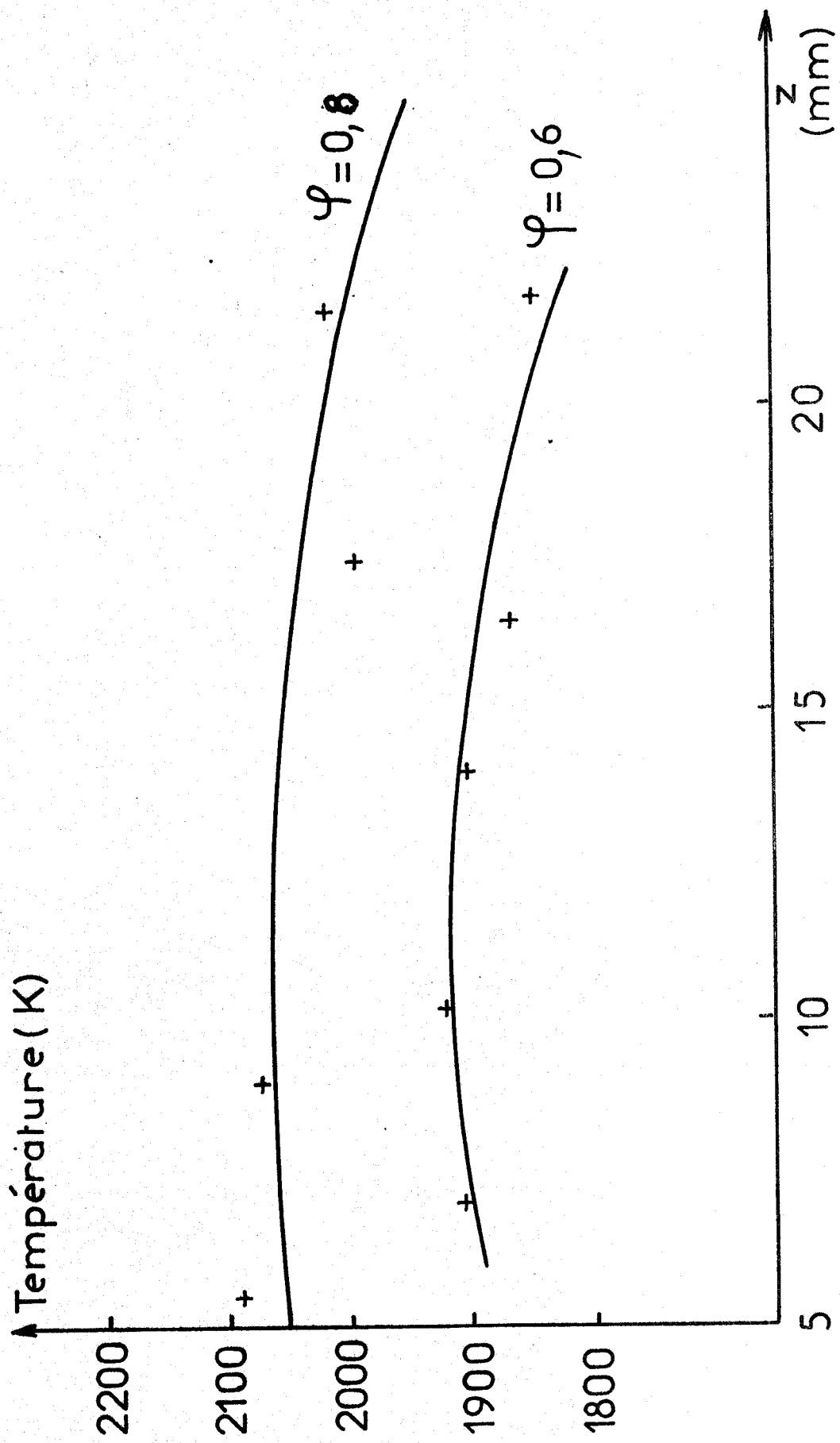


Fig: 23 Profils de température
CH₄/O₂/N₂



La figure 24 représente l'un des spectres de l'azote obtenu dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ de richesse $\phi = 0,8$. Sa température est de 1900 K.

Les caractéristiques des flammes étudiées sont reportées dans le tableau suivant :

ϕ	CH_4 cm^3/s	O_2 cm^3/s	N_2 cm^3/s	Dilution	T. adiabatique
0,6	26	87	196	63,4 %	2085 K
0,8	26	65	190	67,6 %	2220 K

Les fluctuations, dues aux faibles débits utilisés, et la luminosité, créent un "fond continu" fluctuant qui a rendu plus difficile l'étude des flammes de méthane plus riches. Ce bruit constitue donc une limite de la spectrométrie Raman classique, excitée par un laser continu. La modulation du faisceau excitateur*, conjointement à l'utilisation d'une détection synchrone à deux canaux (4) a permis de repousser cette limite et d'étudier quelques flammes pauvres de propane. Toutefois pour des flammes plus riches le problème demeure.

Dans notre laboratoire, l'utilisation conjointe de la spectrométrie Raman multicanale pulsée et d'un laser en impulsions nanosecondes (YAG) a permis l'étude de flammes lumineuses telle que la flamme éther/air à deux stades (12). Le spectre Raman est obtenu en une impulsion unique de 20 nanosecondes. La discrimination du fond continu et de l'effet Raman est obtenue en pulsant le tube intensificateur d'images (créneau de 200 ns) et le tube analyseur d'images (créneau de 1 ms) en synchronisme avec l'impulsion laser (55).

*Voir références 69 et 70.

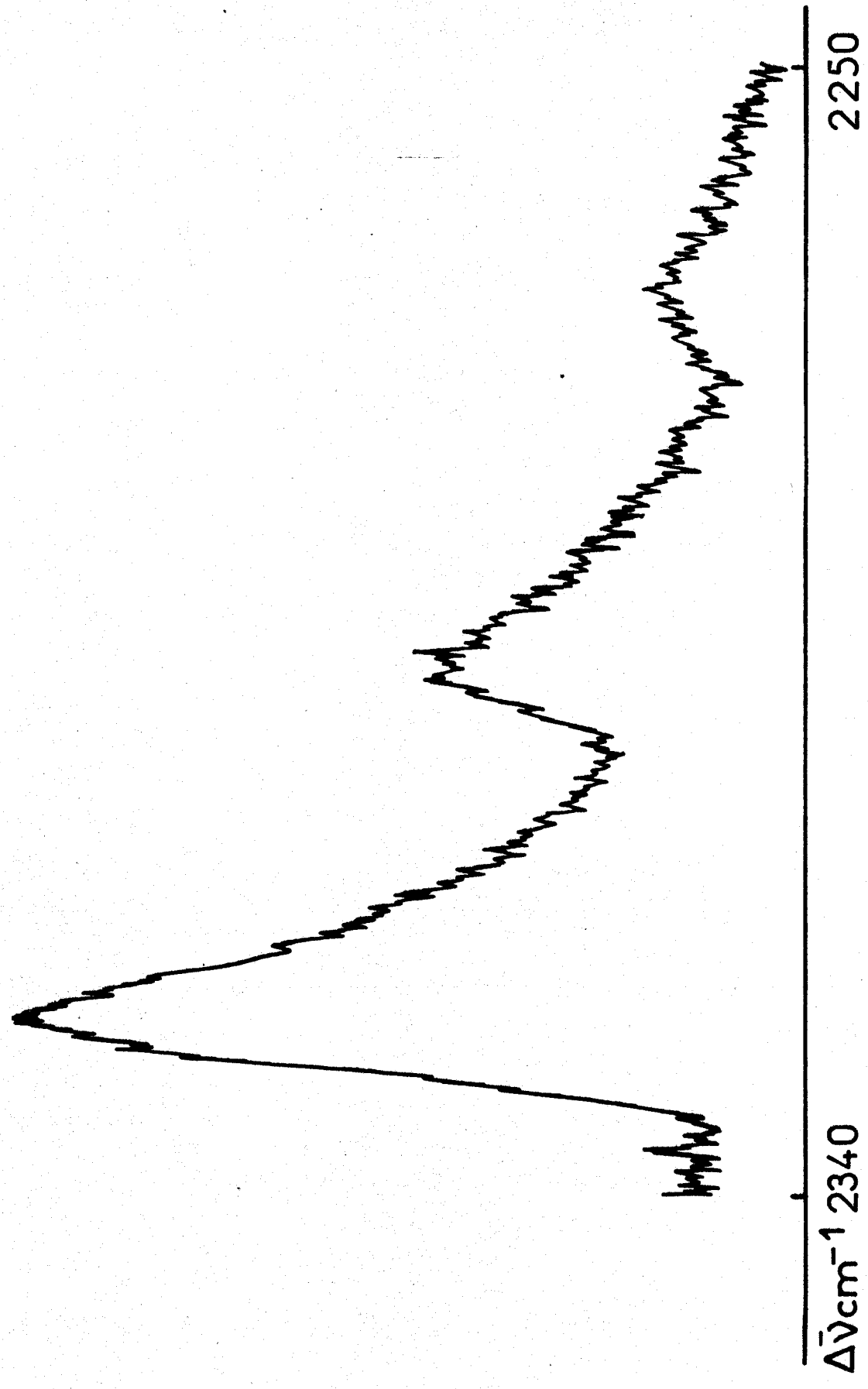


Fig:24 N_2 dans $\text{CH}_4 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ 1900 K
 $\varphi = 0,8$



6. ETUDE D'UN GAZ CHAUD : CO₂

6.1. Principe

Les flammes d'hydrogène, stables et peu lumineuses, constituent un excellent moyen d'étude d'un gaz porté à température élevée. Ce gaz, ajouté au prémélange gazeux, ne doit pas participer directement au processus de combustion et doit se comporter en diluant. Ainsi, pour observer les effets de température sur la molécule du dioxyde de carbone, nous avons réalisé la flamme H₂/Air/CO₂ à la richesse $\phi = 0,8$. Sa température adiabatique est de 1674 K.

6.2. Eléments théoriques

Le spectre de vibration de CO₂ présente un doublet à 520,6 nm (1285 cm⁻¹) et 523,5 nm (1388 cm⁻¹) dû à une résonance de Fermi perturbant les niveaux vibrationnels (1, 0°, 0) et (0, 2°, 0). L'attribution des modes diffèrent suivant les auteurs. STOICHEFF (62) situe le mode totalement symétrique (ν_1) à 1388 cm⁻¹ et le mode de déformation angulaire (bending) à 1285 cm⁻¹ (2 ν_2). Il existe également des bandes chaudes de chaque côté des ν_1 et 2 ν_2 et cela à 1265 cm⁻¹ et 1409 cm⁻¹. La figure 25 représente le spectre de vibration de CO₂ à la température ambiante et à pression atmosphérique.

Un niveau vibrationnel est caractérisé par trois nombres quantiques de vibration ν_1 , ν_2 et ν_3 , et par le moment angulaire vibrationnel l associé à ν_2 . On l'écrit (ν_1, ν_2^l, ν_3). Un traitement théorique complet peut être trouvé dans les références 36 et 63.

La transition fondamentale peut s'écrire (1,0°,0) + (0,2°,0) + (0,0°,0). Le doublet "première bande chaude" correspond à la transition vibrationnelle : (1,1¹,0) + (0, 3¹,0) + (0,1¹,0) ; la deuxième bande chaude à la transition (1,2²,0) + (0, 4²,0) + (0,2²,0)... Cette représentation est suggérée par le diagramme énergétique établi par TOURIN et HENRY (63) et COURTOY (64) que nous présentons en annexe.

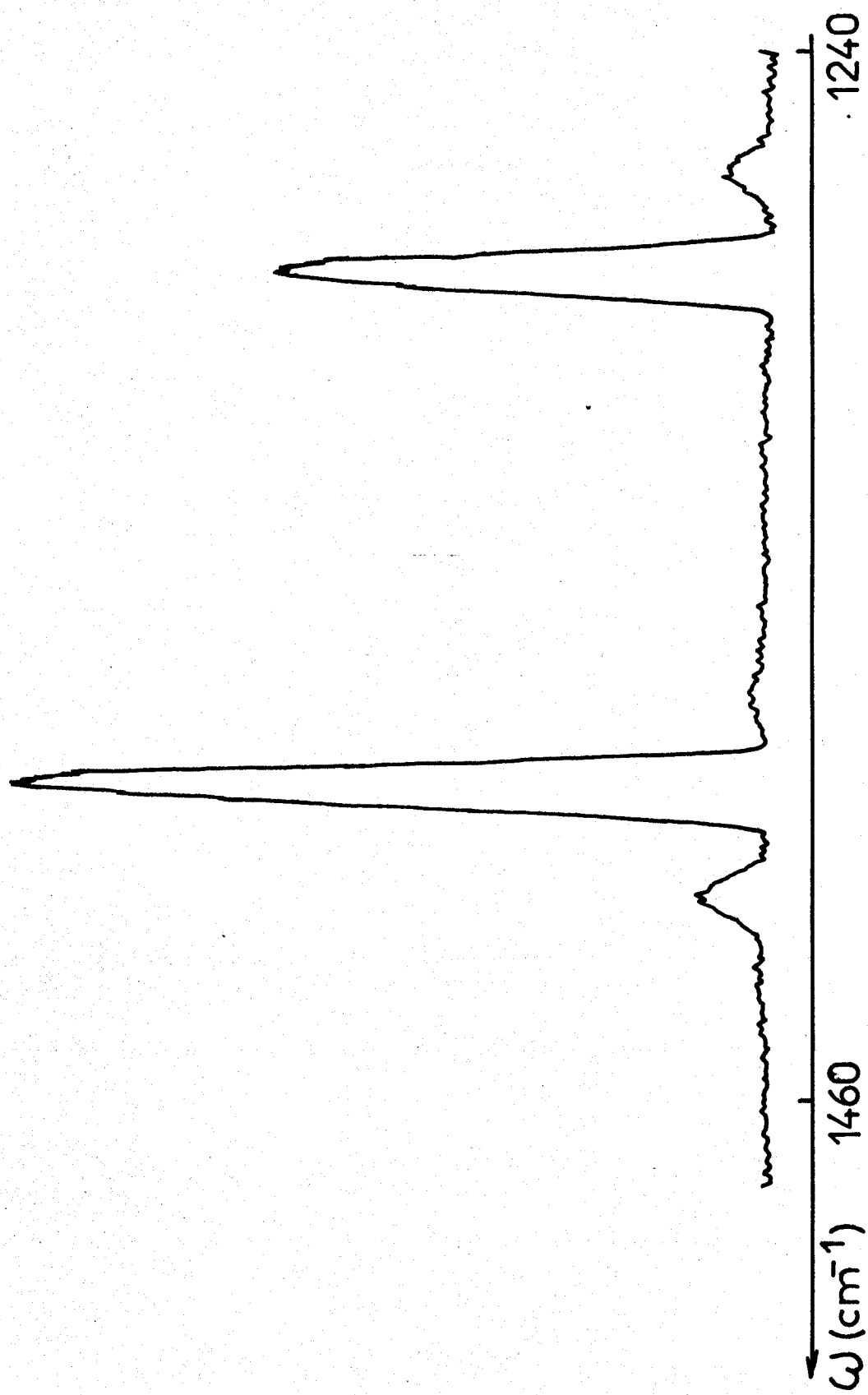


Fig:25 Spectre du CO₂ à température ambiante



6.3. Spectres

La figure 25 bis représente le spectre de CO_2 dans une flamme $\text{H}_2/\text{Air}/\text{CO}_2$ de richesse $\phi = 0,8$ obtenu avec une puissance d'excitation de 1,5 W pour la raie 488 nm du laser à argon ionisé, une tension au PM de 1375 volts, des fentes de 6 cm^{-1} , une vitesse de balayage du spectre de $25 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ et une constante de temps de 1,7 seconde .

Le spectre se compose de plusieurs raies. Le niveau vibrationnel "excité" $(0,1^1,0)$ est devenu le plus peuplé. La population du niveau fondamental a baissé. Les intensités en rendent compte. La figure 26 représente le même spectre que dans la figure 25 mais traité par le programme de déconvolution des bandes "RESØL" adapté à nos études par B. DE BETTIGNIES.

6.4. Mesure des températures

La température non corrigée mesurée par le thermocouple s'élève à 1465 K. La correction des pertes par radiation est estimée à une centaine de K.

La température déterminée à partir du spectre de l'azote, enregistré dans les mêmes conditions expérimentales que le spectre du CO_2 , est de l'ordre de 1580 K. La figure 27 représente le spectre expérimental et le spectre décomposé (équation 3.3.) de l'azote.

La température peut aussi être déterminée à partir du spectre du CO_2 . Le rapport des intensités intégrées de la première bande chaude (1409 cm^{-1}) et de la bande fondamentale (1388 cm^{-1}) du CO_2 peut en effet s'écrire (32, 35, 37) :

$$r = g(v_2) \exp \left| - \frac{hc}{kT} G(0,1^1,0) \right| \quad (3.9)$$

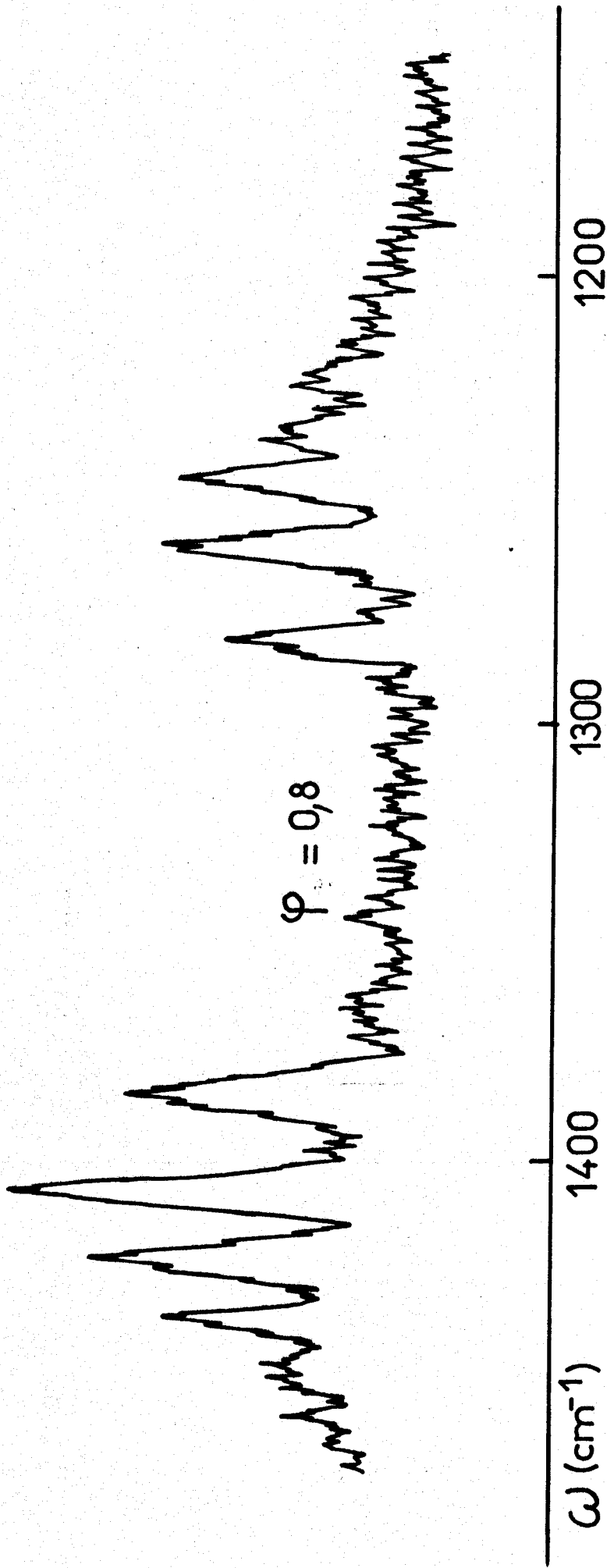


Fig:2 5bis Spectres de vibration de CO₂
flamme H₂/Air /CO₂

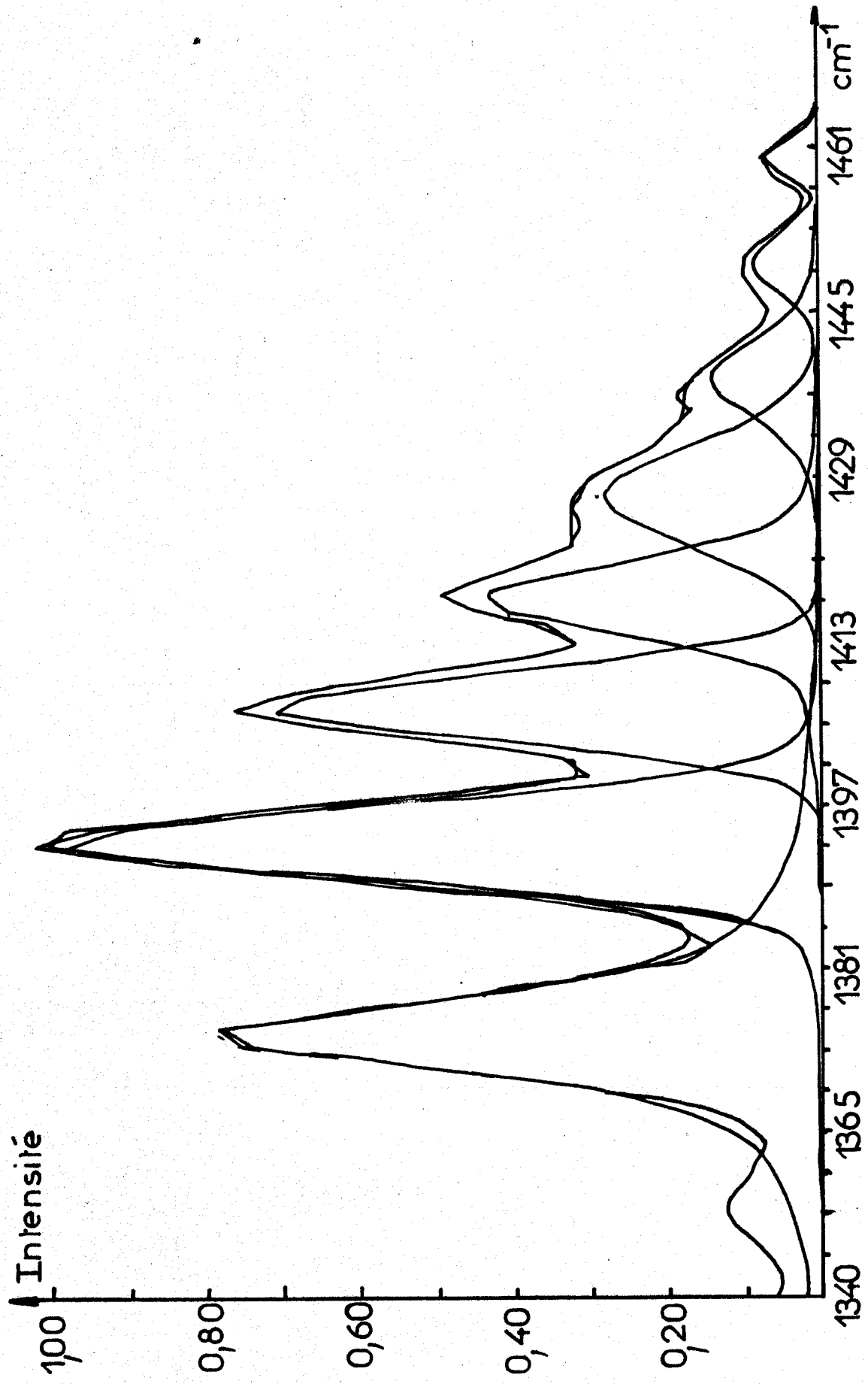


Fig: 26 Spectre Raman déconvolué (CO₂ dans une flamme $\varphi = 0,8$)



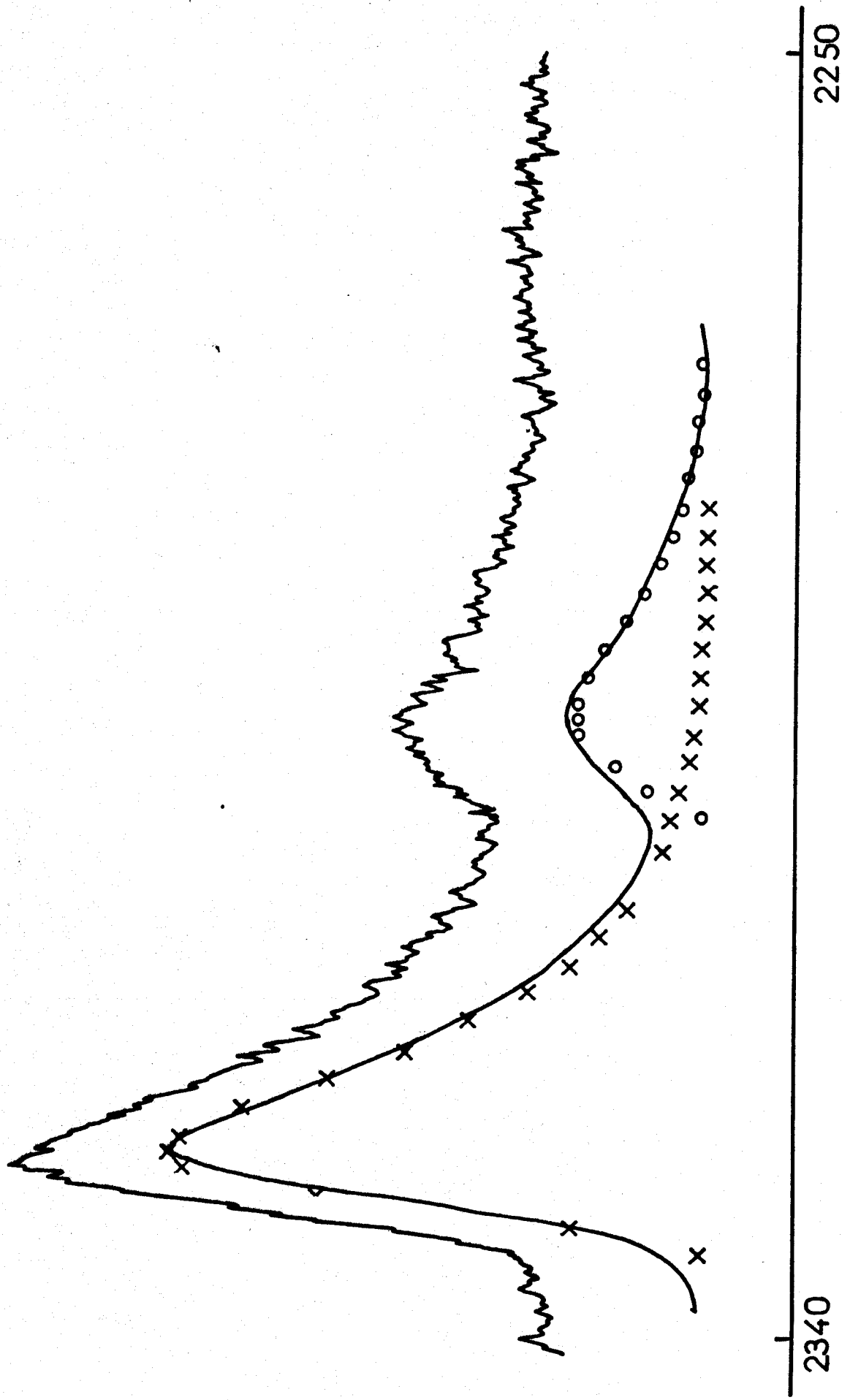


Fig: 27 Spectre de N₂ dans une flamme
H₂ /Air/CO₂ $\varphi=0,8$



Dans cette expression $g(v_2)$ représente le poids statistique vibrationnel du mode de déformation angulaire pour des valeurs non nulles du moment angulaire vibrationnel (35), il est égal à 2 dans notre cas.

$G(0,1^1,0)$ représente le terme spectral du premier niveau vibrationnel excité en prenant comme origine des énergies l'énergie du niveau $(0,0^0,0)$. Il est évalué à 620 cm^{-1} à partir du diagramme énergétique. Ainsi, l'application de l'équation (3.9) conduit à une température de 1730 K pour la flamme considérée.

Nous remarquons que seules les températures déterminées à partir du spectre de l'azote et par thermocouple s'avèrent proches de la réalité. La complexité du spectre du CO_2 et de son profil introduit une grande incertitude dans la détermination de la température.

- CHAPITRE IV -

- CHAPITRE IV -

ETUDE DE L'AUTO-INFLAMMATION SPONTANEE

D'UN MELANGE PROPANE/OXYGENE PAR SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE

De nombreux travaux consacrés aux phénomènes d'oxydation et de combustion des hydrocarbures ont été réalisés par la méthode statique dans des conditions aérodynamiques non agitées. Cette méthode consiste à introduire le mélange gazeux comburant-combustible à étudier dans un réacteur chauffé et préalablement évacué. Une très grande variété de comportements de la réaction peut être observée en fonction de la température, de la pression et de la composition initiale du mélange : réaction lente, flammes froides périodiques, flammes normales de stades multiples ou non. Généralement, la réaction est considérée comme un milieu homogène uniformément réparti dans le réacteur. S'accompagnant d'une variation du nombre de moles, d'une élévation de la température et d'une émission lumineuse au cours de son développement en chaînes ramifiées, la réaction est donc globalement suivie par l'un ou plusieurs de ses effets physiques ainsi que par l'analyse de ses produits.

En fait, il a été montré (50) que des processus de transfert de chaleur par convection libre pouvaient intervenir et modifier la répartition spatiale du milieu réactionnel au cours de son évolution temporelle. C'est pourquoi, il nous a paru intéressant de compléter les études spatiales réalisées par thermométrie et par cinématographie de l'émission lumineuse (65) et de son spectre d'émission (66) par une autre technique spectroscopique in-situ permettant de suivre l'évolution simultanée de certaines espèces majoritaires dans le milieu de réaction. La spectrométrie Raman multicanale nous a paru être une technique de choix.

1. PRESENTATION DES PHENOMENES ETUDIES

1.1. Brefs rappels

Lorsqu'on élève la température d'un mélange comburant-combustible de façon homogène, il arrive un moment où des réactions d'oxydation lente démarrent. Ces réactions étant exothermiques, la température augmente dans le mélange et les réactions lentes vont en s'accéléralant. L'épuisement progressif des réactifs causera une diminution de la vitesse réactionnelle. Les réactions lentes s'arrêtent souvent à des produits partiellement oxydés (alcools, aldéhydes, CO, ...). Si on porte le mélange initial à des températures de plus en plus élevées, on atteint une température où la réaction d'oxydation s'emballe et se transforme en combustion vive ; c'est l'auto-inflammation. Cette température minimale est la température d'auto-inflammation.

1.2. Diagramme isochore $C_3H_8-O_2$

Le diagramme isochore d'un mélange propane-oxygène dans les proportions 1-1 est représenté dans la figure 28. Nous relevons sept domaines caractérisant chacun un type de comportement réactionnel :

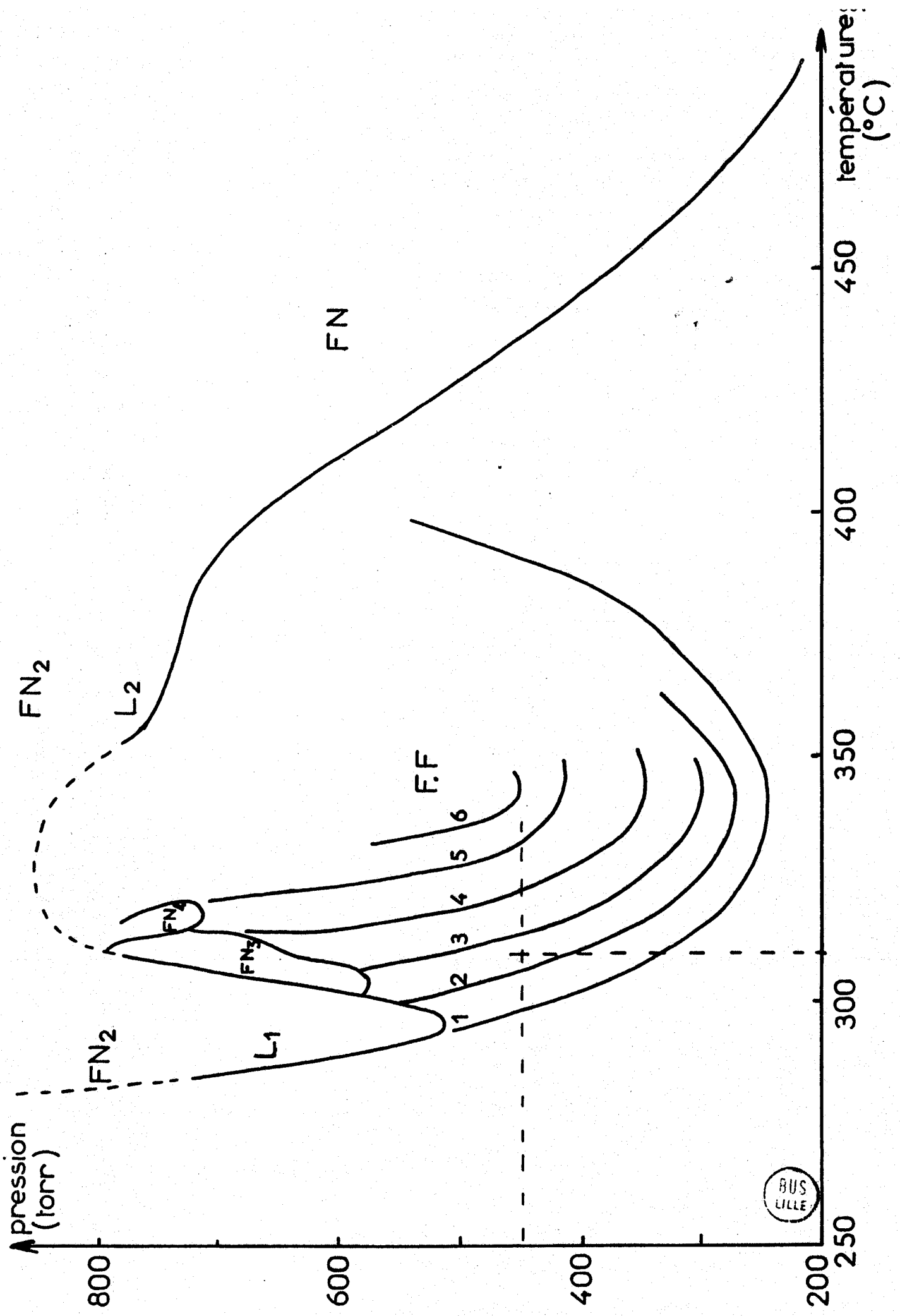


Fig:28 Diagramme isochores C_3H_8 / O_2

- Le domaine de réaction lente de basse température avec pic d'arrêt (R.L.B.T. + P.A.B.T.).
- Le domaine des flammes froides périodiques dont la multiplicité peut aller jusqu'à six ($F.F_1$, $F.F_2$, ... $F.F_6$).
- Le domaine de l'inflammation normale de second stade (FN_2) qui présente deux "lobes" L1 et L2 bien séparés.
- Le domaine (fermé) de l'inflammation normale de 3ème stade (FN_3).
- Le domaine de l'inflammation normale de 4ème stade (FN_4).
- Le domaine de l'inflammation normale (F.N).
- Le domaine de réaction lente de haute température avec pic d'arrêt (R.L.H.T. + P.A.H.T.).

Nous nous sommes limités à l'étude des oxydations de basse température en évitant les flammes normales qui peuvent éblouir la détection multicanale réglée pour la détection des raies Raman dont l'intensité est beaucoup plus faible que l'émission lumineuse de la flamme.

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

2.1. L'appareillage de combustion

L'appareillage nécessaire à la mise en oeuvre des phénomènes de combustion comprend (Fig. 29) :

- Un réacteur pseudo-cruciforme en "Pyrex" placé au centre d'un four spécialement conçu pour cette manipulation. Le réacteur est pourvu de quatre faces

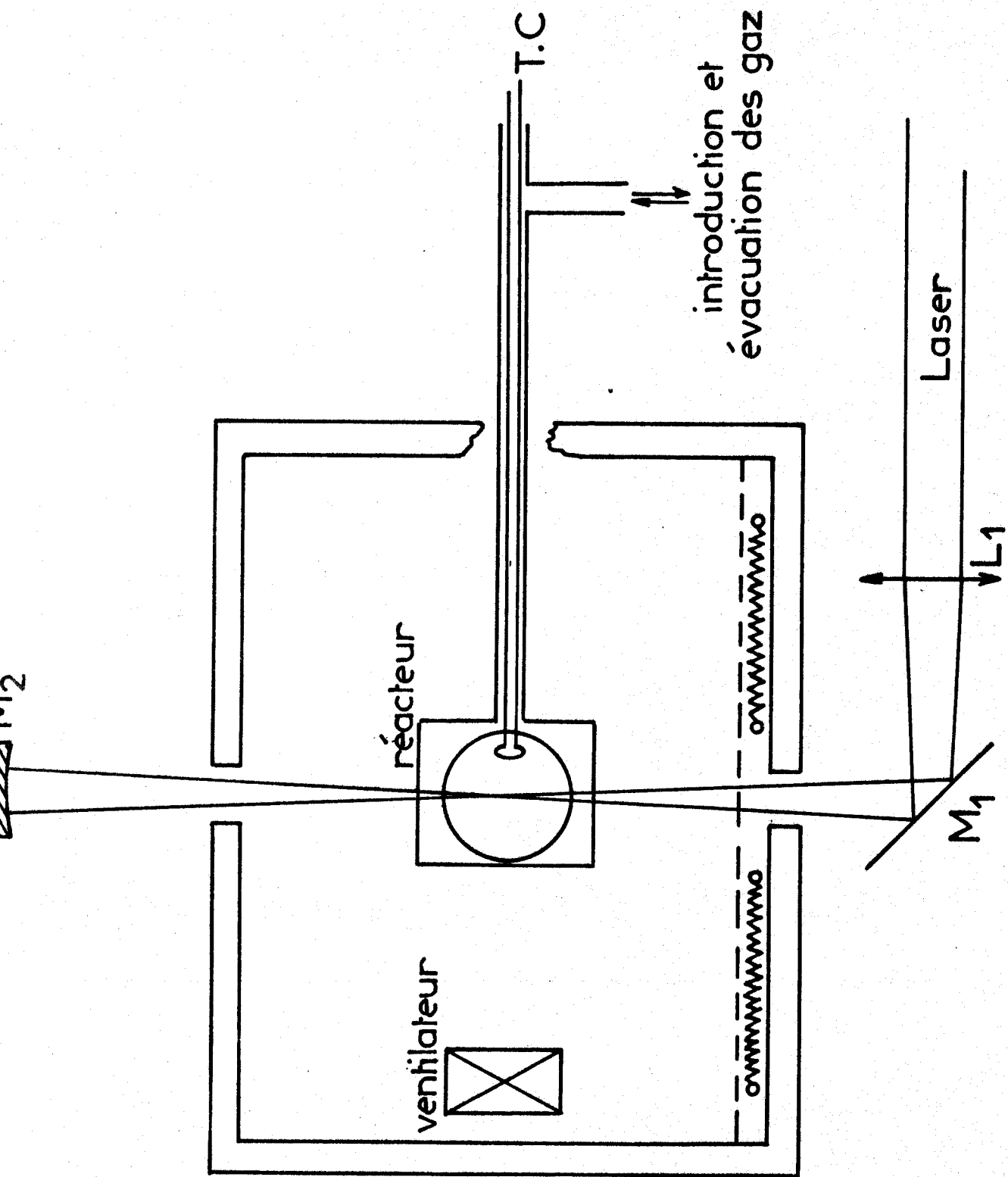


Fig: 29 Réacteur statique non agité



optiques de 40 mm de diamètre permettant l'excitation et l'observation de l'effet Raman. Il présente un volume interne de 100 cm^3 environ. Sa surface externe, excepté les faces optiques, ainsi que la surface interne du four ont été noircies au carbone de manière à réduire les réflexions parasites du faisceau laser excitateur. Quant au four, il a été réalisé selon la conception d'un four de chromatographe avec une double paroi isolante en "Caposil" et une agitation forcée par ventilateur assurant une meilleure homogénéisation de la température réglée en proportionnel. Il est également muni de quatre faces permettant l'accès au réacteur (non représenté sur la figure 29).

La réaction est en permanence suivie par son effet thermique au moyen d'un couple thermo-électrique en chromel-alumel de 80μ de diamètre. Le couple est relié soit à un pyromètre-potentiomètre MECI pour la lecture de la température initiale de l'expérience soit à un enregistreur potentiométrique pour suivre l'évolution de la température de la réaction.

- Une installation de mélange et de stockage des gaz comportant des ballons et un manomètre à mercure reliés à une pompe à vide.

2.2. Le spectromètre

2.2.1. *Choix du spectrographe*

Afin d'observer un domaine spectral assez large avec une moyenne résolution, nous avons utilisé un polychromateur dont l'élément dispersif est constitué d'un réseau holographique concave de 1500 traits/mm travaillant entre 570 nm et 480 nm. Les focales d'entrée et de sortie sont respectivement de 658 mm et de 351 mm (mesurées à 488 nm). La dispersion réciproque est de $82 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ à 500 nm. Dans ces conditions, le champ plan du réseau holographique concave s'étend sur 50 mm, ce qui correspond à un domaine spectral de 3000 cm^{-1} .

Le schéma de principe de ce polychromateur, construit au laboratoire, est représenté dans la figure 30.

2.2.2. *L'excitation et la collection du spectre Raman*

Nous avons utilisé pour l'excitation du spectre Raman la radiation bleue verte à 488 nm d'un laser à argon ionisé "Spectra Physics" model 171, avec une puissance moyenne de l'ordre de 6 Watts.

Le faisceau laser arrive verticalement sur le réacteur dans une direction parallèle à la propagation du front de flamme (cf. Figure 29). Il est focalisé par une lentille (L_1) de 500 mm de focale donnant pour le cylindre focal un diamètre de 0,06 mm, une longueur de 25 mm et un volume de $0,08 \text{ mm}^3$ (diamètre du faisceau laser de l'ordre de 5 mm). Un miroir concave (M_2) de 250 mm de focale permet de réaliser un double passage du faisceau laser. Un objectif de 75 mm de focale, ouvert à $f/1.8$, permet de conjuguer la trace diffusante et la fente d'entrée du spectromètre.

2.2.3. *La chaîne de détection multicanale*

Elle comprend (Fig. 12) :

- Un tube intensificateur d'images.
- Un tube analyseur d'images (caméra T.V. à bas niveau).
- Un système de visualisation et d'enregistrement du spectre.

Nous avons utilisé un tube intensificateur d'images EMI type 9912 à quatre étages d'intensification équipé d'une photocathode S.20 très sensible dans le domaine spectral analysé. La haute tension nécessaire à l'intensification est fournie par une alimentation T.H.T. stabilisée donnant des tensions comprises entre 0 et 40 kV. Un réglage fin permet d'ajuster le champ électrique de manière

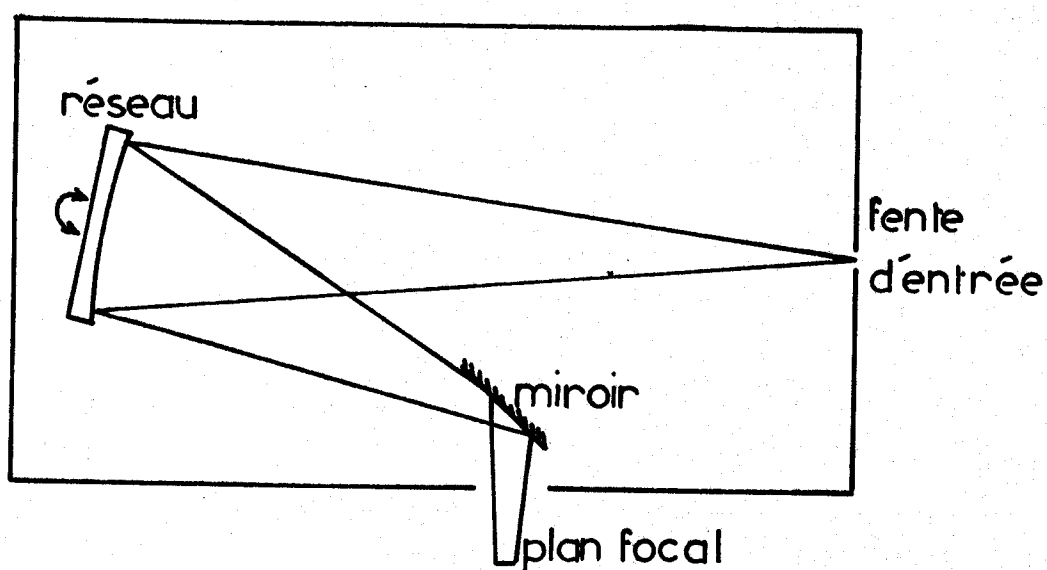


Fig:30 Spectrographe à réseau
holographique concave
(1500 traits/mm)

à avoir une meilleure focalisation électrostatique des photoélectrons dans les étages. Le gain photonique maximum de ce tube est de 10^6 à 37 kV.

L'image optique issue du tube intensificateur est projetée au moyen de deux objectifs à grande ouverture montés tête-bêche, sur la photocathode d'une caméra de télévision type S.I.T. très sensible. L'image vidéo issue de la caméra est soit visualisée directement sur un moniteur T.V., soit filtrée puis visualisée sur l'écran d'un oscilloscope ou transférée sur un vidéodisque ou un magnétoscope. Un système d'acquisition Interzoom SEIN permet d'accumuler les spectres et de les reproduire au moyen d'un enregistreur graphique X-Y.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1. Flammes froides

Un mélange équimolaire propane-oxygène, à une pression de 447 torr, est envoyé dans le réacteur préalablement sous vide et maintenu à une température de 310°C. L'auto-inflammation se produit au bout de 15 à 30 mn après l'introduction du mélange. Nous présentons dans les paragraphes suivants les enregistrements thermométriques et spectroscopiques effectués avant, pendant et après l'auto-inflammation.

3.1.1. *Enregistrements thermométriques*

Dans les conditions de pression et de température utilisées les enregistrements thermométriques (Fig. 31) révèlent l'existence de quatre flammes froides. Nous remarquons que l'introduction des gaz, produisant un déséquilibre thermique dans le milieu, se traduit par un pic initial (négatif dans notre cas) permettant de définir le temps zéro. Par ailleurs, en fin de réaction lente, il apparaît un pic d'arrêt qui se traduit du point de vue thermométrique par une brusque chute de la température.

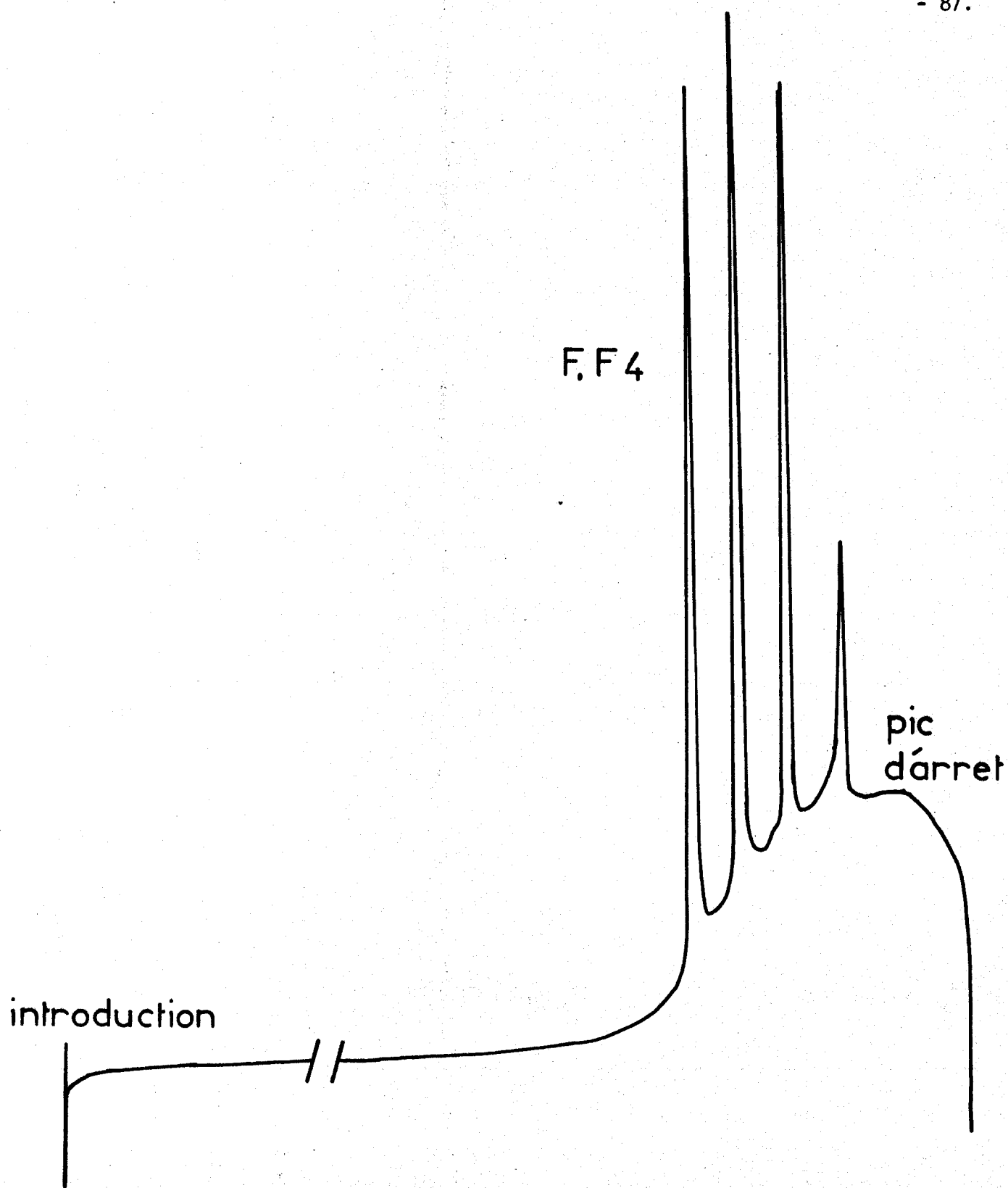


Fig: 31 Enregistrement thermométrique au cours d'une auto inflammation d'un mélange C_3H_8/O_2 à $310^{\circ}C$ et sous 447 torr

3.1.2. Spectres Raman

Nous avons observé les spectres Raman de vibration traduisant soit la consommation des réactifs (O_2 , C_3H_8) soit l'apparition des produits (CO , H_2O). Le tableau suivant donne les nombres d'onde relatifs et les longueurs d'onde Raman de ces composés moléculaires :

Composés	$\Delta\omega$ en cm^{-1}	λ stokes en nm
O_2	1556	528,1
CO	2145	545,0
C_3H_8	une bande autour de 3000 (ν_{CH})	571,7
H_2O	3657	594,0

Les longueurs d'onde sont calculées par rapport à la radiation excitatrice 488 nm du laser à argon ionisé.

Les figures 32 et 33 représentent les spectres des composés étudiés visualisés soit sur l'écran du moniteur T.V. (Fig. 32) soit sur l'écran d'un oscilloscope (Fig. 33). La figure 34 donne un exemple des spectres enregistrés sur une table traçante (X, Y) après passage dans le système d'acquisition INTERZOOM. Dans chaque figure, nous avons présenté les spectres des composés à l'état initial (O_2 ou C_3H_8), à un état intermédiaire (O_2 et CO , C_3H_8 et H_2O) et à l'état final (CO ou H_2O et C_3H_8).

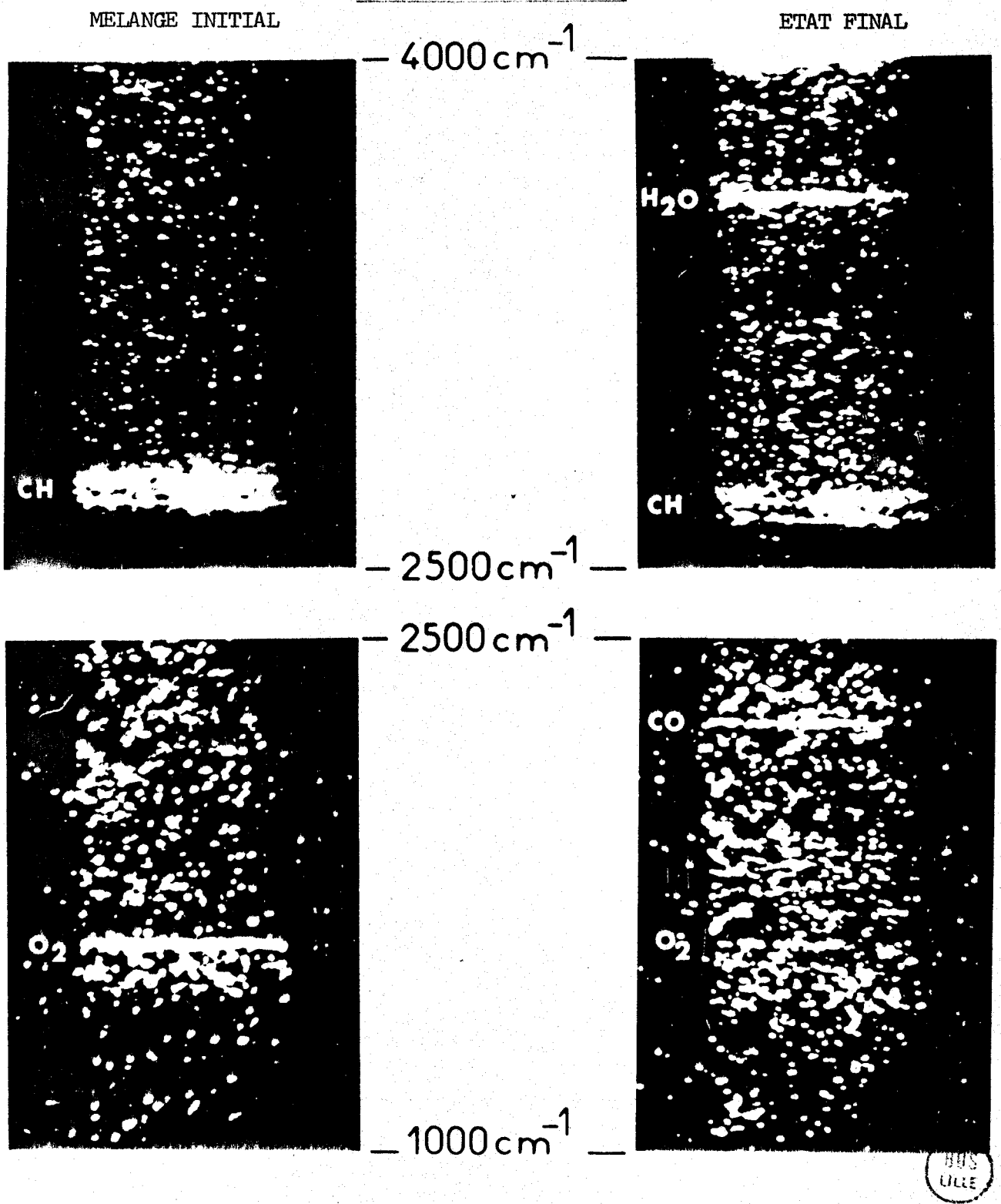


Fig. 32 - Images spectrales visualisées sur le moniteur de télévision lors d'une auto-inflammation d'un mélange (I/I) C₃H₈-O₂ (FF₄)

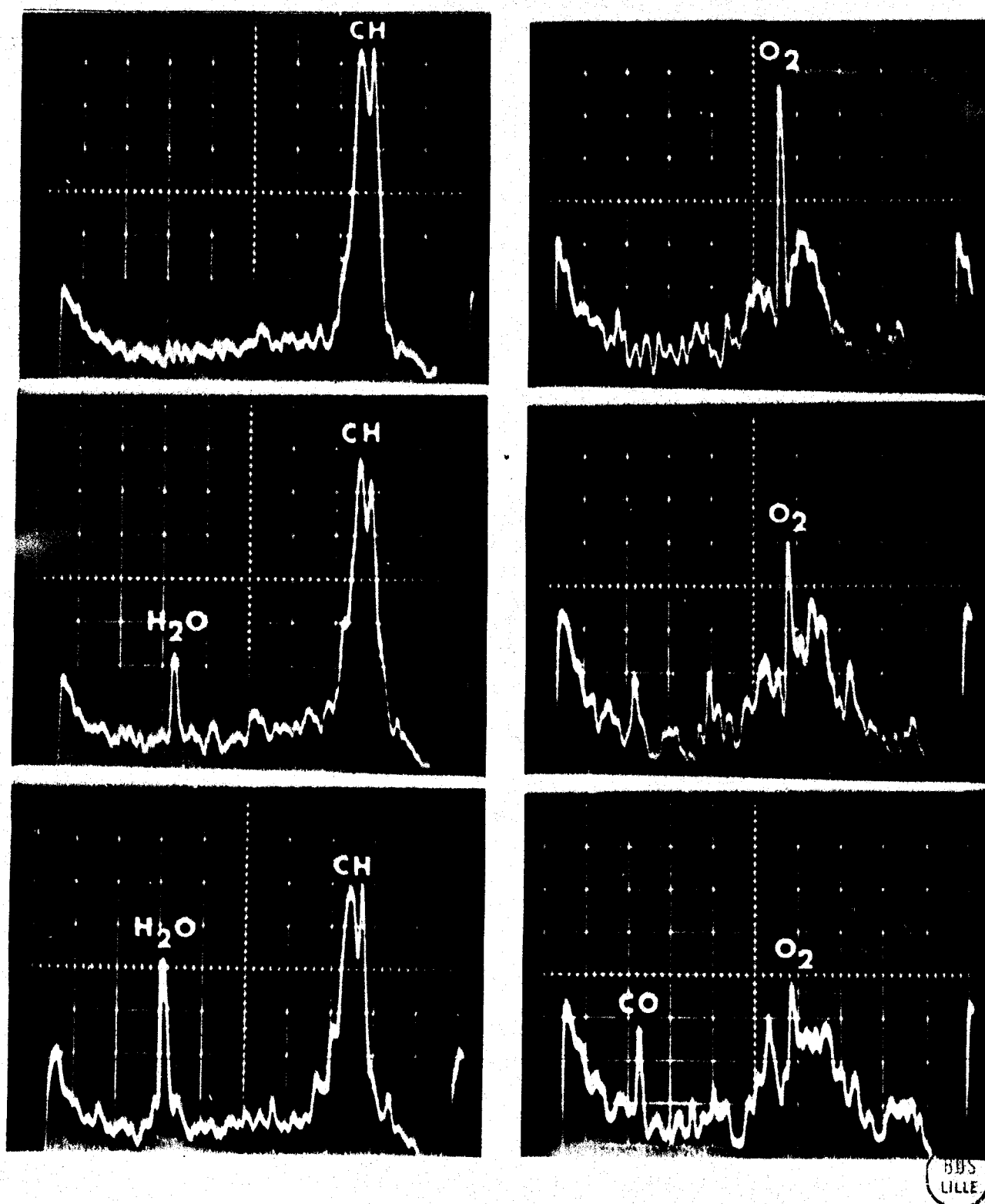


Fig. 33 - Visualisation sur oscilloscope des mêmes spectres Raman que ceux de la fig.32

Dans l'état initial, seuls les spectres de l'oxygène ou du propane (bande de vibration symétrique des CH) sont observés. Dans les états intermédiaires, les intensités de la raie de l'O₂ et de la $\nu_1(\text{CH})$ diminuent et traduisent ainsi une consommation des réactifs. Par ailleurs, les raies des produits apparaissent et atteignent leurs maximum d'intensité à l'état final. La fin de la réaction se produit très rapidement (moins d'une seconde).

D'autre part, comme l'illustre la figure 34, on observe une diminution, dans la bande des CH, de l'intensité de la raie correspondant à la vibration de valence du CH tertiaire du propane (vers 2890). Les raies correspondantes à la vibration du CH secondaire (vers 2870 et 2960 cm^{-1}) voient leurs intensités augmenter.

3.1.3. Analyse spatiale

L'analyse de l'émission lumineuse a permis (65, 66) de suivre l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et de combustion accompagnant la propagation du front de flamme dans le réacteur. Dans notre étude, les faibles intensités des raies Raman et le mauvais rapport signal sur bruit (cf. Figure 32) n'ont pas permis l'étude spatiale.

Les pressions partielles des constituants étant fixées par le diagramme isochoire, l'augmentation des intensités des raies Raman ne peut se faire qu'en améliorant les facteurs d'excitation et de collection respectivement par l'accroissement de la puissance du laser et par l'utilisation d'une optique de collection plus ouverte. La diminution du bruit (fond lumineux propre de la flamme, réflexions de l'excitatrice ...) peut être réalisée en noircissant les parois du réacteur et l'intérieur du four, et en plaçant devant la fente d'entrée du spectromètre un ou plusieurs filtres optiques permettant d'éliminer les raies d'émission du laser.

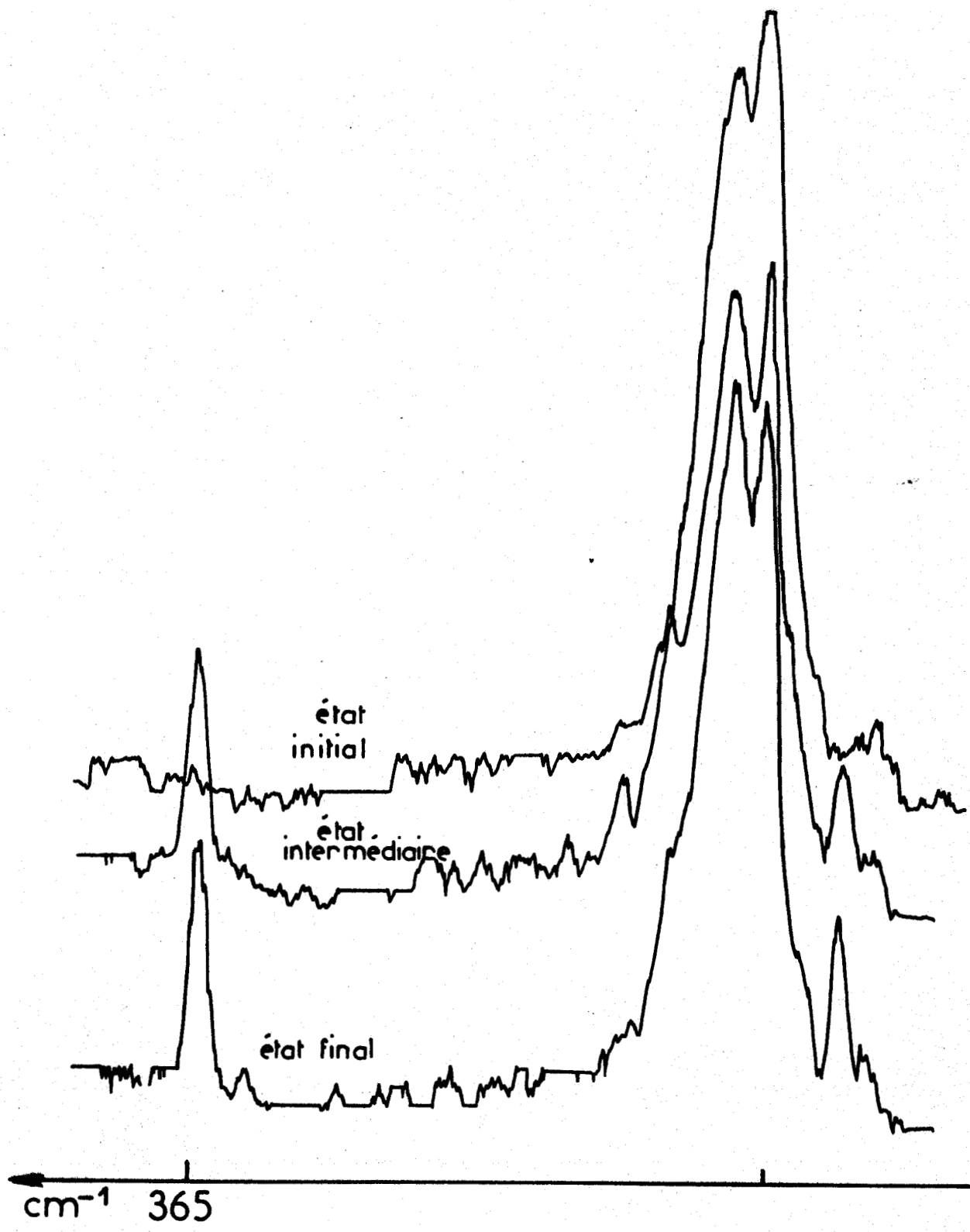


Fig:34 Bandes du CH (Propane) et d'Eau



3.2. Réaction lente à basse température

Lorsqu'un mélange comburant-combustible est introduit dans une enceinte maintenue à température constante inférieure à la température d'auto-inflammation, seule une réaction lente a lieu. Sur les enregistrements thermométriques, elle se manifeste par un pic large et peu intense correspondant à une évolution relativement lente de la température.

Sur la figure 35, nous comparons le spectre obtenu à la fin de la réaction lente à un spectre étalon comportant les raies Raman de N_2 , CO , O_2 et CO_2 . Nous observons que la raie de CO a subi un déplacement et que deux raies apparaissent vers 1700 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} . Ces deux raies pourraient être attribuées à un groupement carbonyle pour la première, et à une déformation de la liaison CH correspondant à un aldéhyde ou (et) à un acide carboxylique présents dans les produits de fin de réaction. Une analyse plus fine des fréquences est envisagée pour l'attribution des raies et l'identification des composés.

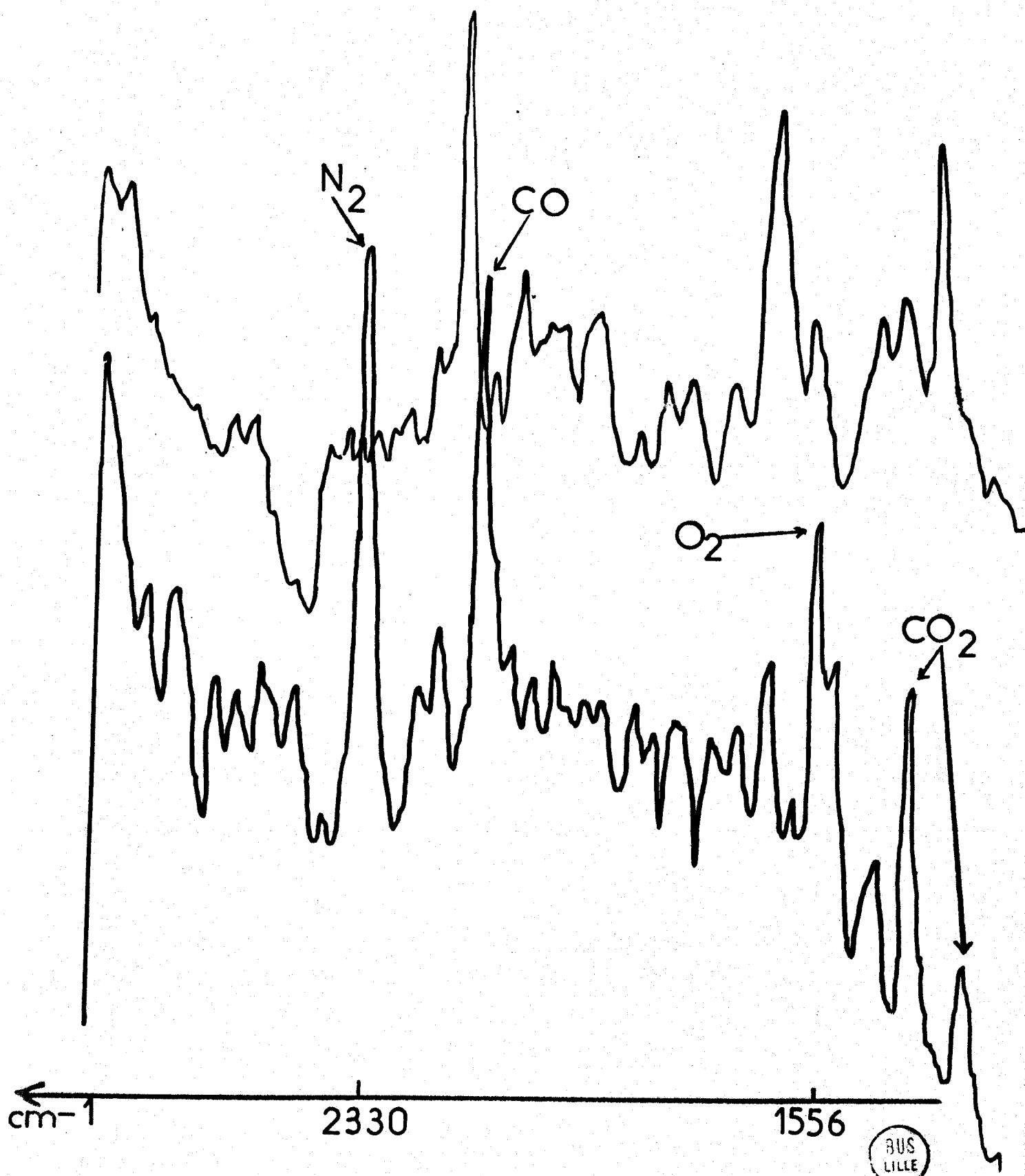


Figure 35 - R. L. B. T

- CHAPITRE V -

- CHAPITRE V -

INFLAMMATION DECLENCHEE PAR ETINCELLE
D'UN MELANGE H₂-AIR A HAUTE PRESSION

L'objectif de cette étude est de montrer les possibilités de la spectrométrie Raman multicanale pour l'étude d'un phénomène non stationnaire tel que la propagation d'une flamme dans une chambre de combustion. L'utilisation d'une excitation laser continue a limité cette étude à des évolutions temporelles de l'ordre de la dizaine de millisecondes (52, 74, 75).

1. MONTAGE EXPERIMENTAL

1.1. La chambre de combustion

La chambre de combustion a été réalisée dans nos ateliers par R. DEMOL. Pour des raisons de sécurité, elle a été construite à partir d'un bloc unique

d'acier inoxydable. Sa forme et la taille de ses hublots ont été déterminées de manière à avoir une grande résistance aux élévations de pression (jusqu'à 100 bars).

Dans sa forme finale, cette chambre de combustion (Fig. 36) présente un volume interne de 800 ml. Elle est pourvue de quatre hublots optiques (W) en silice fondue de 60 mm de diamètre et 30 mm d'épaisseur. L'étanchéité est assurée par serrage de joints toriques.

Deux vannes à pointeaux disposées sur la tête de l'enceinte (non représentées sur la figure 36) permettent l'introduction successive du combustible et de l'air de la manière suivante :

- La chambre, initialement sous vide, est d'abord remplie du combustible (ici H_2) à la pression correspondante au mélange étudié.
- Enfin, on introduit l'air jusqu'à atteindre la pression totale désirée.

La visualisation du spectre Raman de l'azote ou de l'oxygène pendant le remplissage a montré que la turbulence provoquée par l'introduction de l'air était suffisante pour assurer une bonne homogénéisation du mélange.

Les pressions partielles de ces deux gaz sont déterminées par des manomètres absolus à membrane métallique. L'allumage du mélange gazeux à étudier est provoqué par une décharge de condensateur entre les électrodes d'une bougie située dans la partie inférieure de l'enceinte. Les variations de pression engendrées par l'inflammation sont mesurées par un capteur piézoélectrique de pression (CP) fixé sur la partie supérieure de l'enceinte et relié à un amplificateur calibré de charge et à un oscilloscope à mémoire.

Afin d'éviter toute condensation de vapeur d'eau sur les hublots, la chambre est maintenue à une température de 100°C à l'aide de "cordons" chauffants.

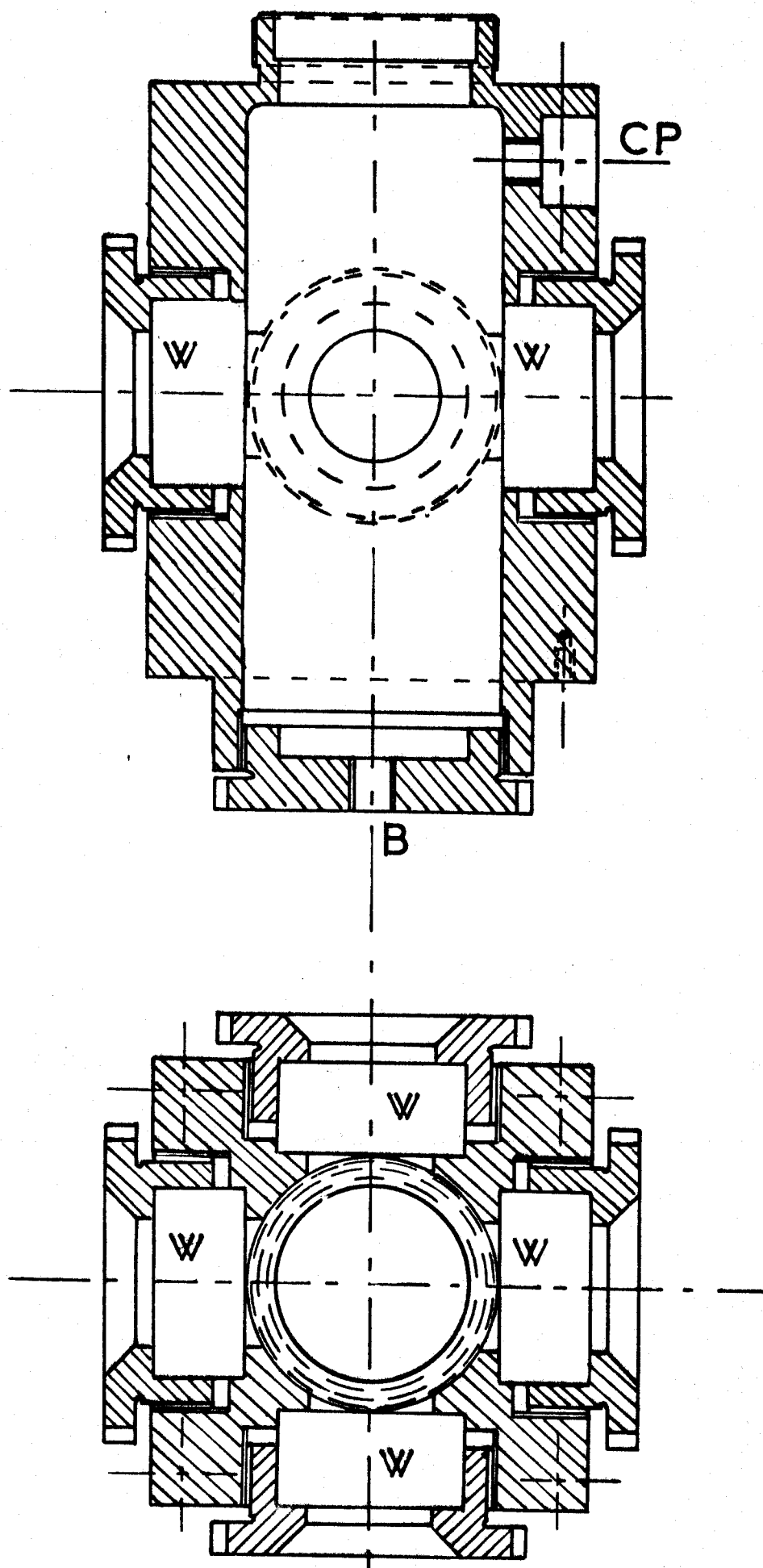


Fig: 36 Enceinte haute pression

1.2. Le spectromètre

L'installation utilisée est schématisée sur la figure 37. Nous décrirons ses divers éléments dans les paragraphes suivants.

1.2.1. - *Le Laser :*

Le laser (L) est un laser continu "Spectra Physics", modèle 171, à argon ionisé, pouvant délivrer une puissance moyenne de 6 Watts pour chacune des deux raies : verte (514,5 nm) et bleue verte (488 nm). Il peut aussi émettre en U.V.

1.2.2. - *La platine de transfert :*

Le faisceau laser est focalisé au centre de la chambre de combustion grâce à un système de multipassage (Fig. 38) déjà utilisé au laboratoire pour des études en microcellules de solutés en solutions très diluées (71).

La lentille convergente est de 380 mm de focale permettant de concentrer la radiation 488 nm dans un cylindre focal de 50 μ de diamètre et de 5 mm de longueur. Les calculs ont été faits pour un diamètre du faisceau de 5 mm.

Les deux demi-miroirs concaves sont de 150 mm de focale et sont placés à 2 f pour faire converger tous les rayons au centre.

L'inconvénient de ce montage de multipassage réside dans l'existence de deux foyers F 1 et F 2. Toutefois, en resserrant au maximum les tâches T_1, T_2, \dots, T_i et T'_1, T'_2, \dots, T'_i , les deux foyers deviennent suffisamment rapprochés pour que l'objectif de transfert, compte tenu de sa profondeur de champ, les conjugue au mieux avec la fente d'entrée du spectromètre. Le gain en signal Raman engendré par le multipassage est de l'ordre de 3 par rapport à un simple passage. Les couplages optiques sont imparfaits du fait de l'épaisseur des hublots de l'enceinte réactionnelle.

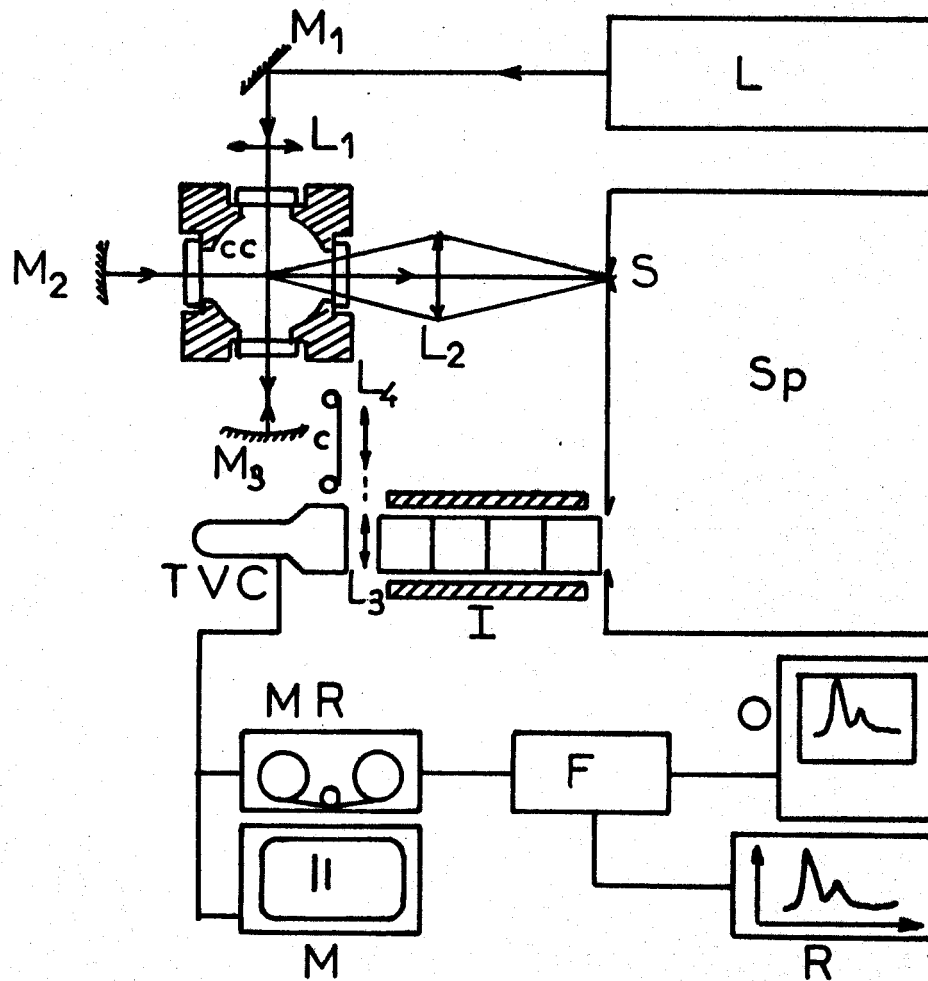


Fig:37 Spectromètre multicanal

La conjugaison de la trace diffusante et de la fente d'entrée du spectromètre (F.E) est réalisée au moyen d'un objectif de 150 mm de focale ouvert à $f/2,5$. Un filtre Schott OG 515 permet d'éliminer une grande partie de la lumière diffusée sans changement de longueur d'onde (raie Rayleigh et réflexions de la raie excitatrice). Sa courbe de transmission est reproduite dans la figure 39.

Un système de miroirs assure le retournement à 90° de la trace diffusante pour la rendre colinéaire avec la fente d'entrée.

1.2.3. - Le spectrographe 608/600 :

Nous avons été amenés à adapter un spectrographe existant à nos études. Il s'agit d'un polychromateur à un seul étage dispersif comportant un réseau holographique plan de 1800 traits/mm, et deux objectifs disposés à l'entrée (collimateur) et à la sortie permettant d'avoir une configuration stigmatique. Le choix des longueurs focales de ces deux objectifs nous permet de définir la résolution et le champ spectral d'analyse adapté à notre étude. La figure 40 schématise les trajets optiques à l'intérieur du spectrographe.

Pour les mesures de températures, le choix des objectifs est imposé par la nécessité de résoudre les bandes chaudes de l'azote distantes d'environ 30 cm^{-1} . Nous avons disposé à l'entrée du polychromateur un objectif de 608 mm de longueur focale (ouvert à $F/55$), et à la sortie un objectif de 600 mm de longueur focale et d'ouverture maximale $F/5,5$. L'image spectrale de sortie est alors conjuguée de la fente d'entrée avec un grandissement voisin de l'unité.

Avec cette configuration, la dispersion linéaire réciproque mesurée dans le plan des raies spectrales est de l'ordre de $30 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ au voisinage de 550,6 nm, longueur d'onde de la raie de vibration de l'azote excitée par la radiation 488 nm. La dispersion linéaire vaut $8,6 \text{ \AA}/\text{mm}$.

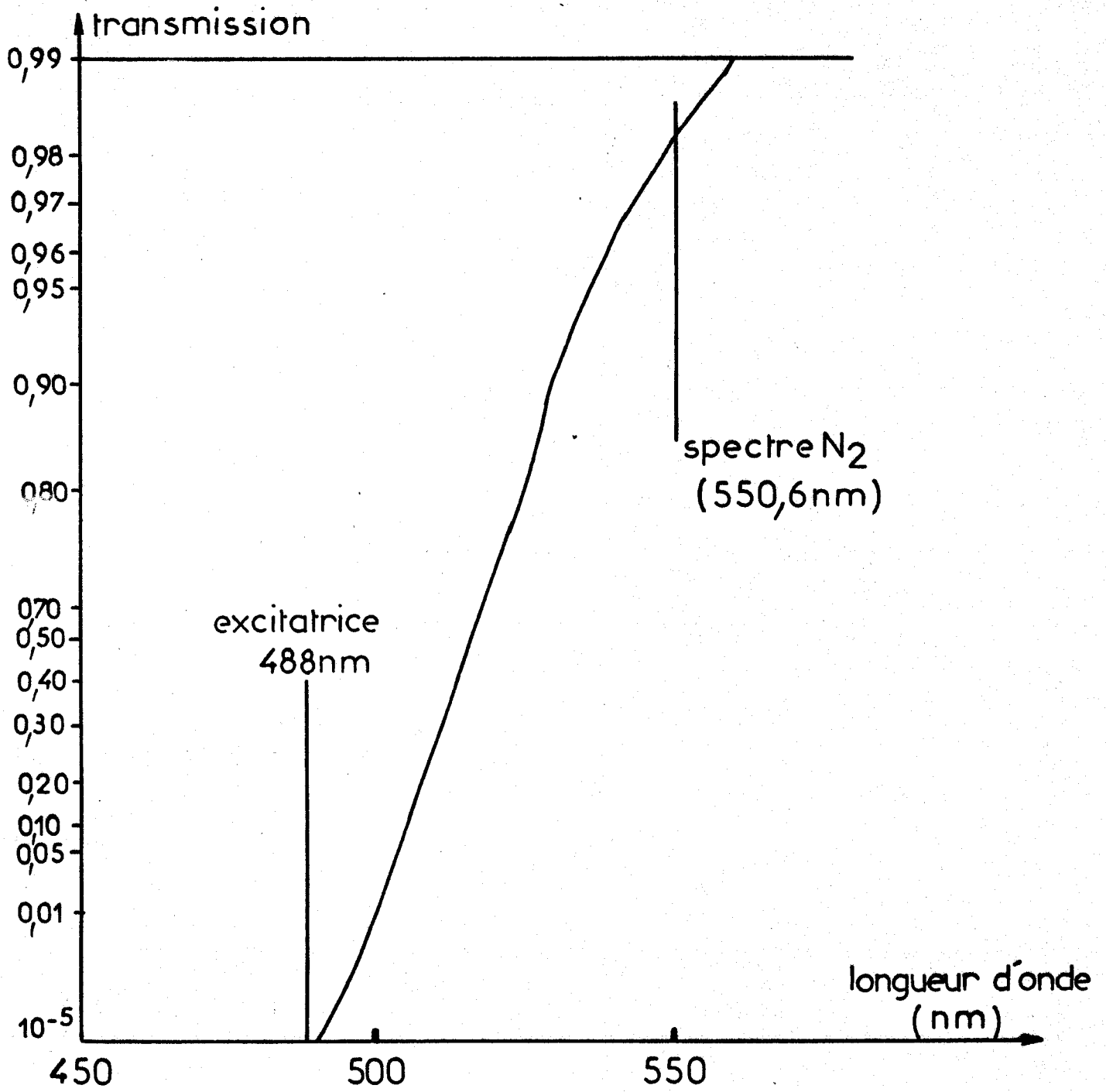


Fig: 39 Transmission du filtre Schott OG 515



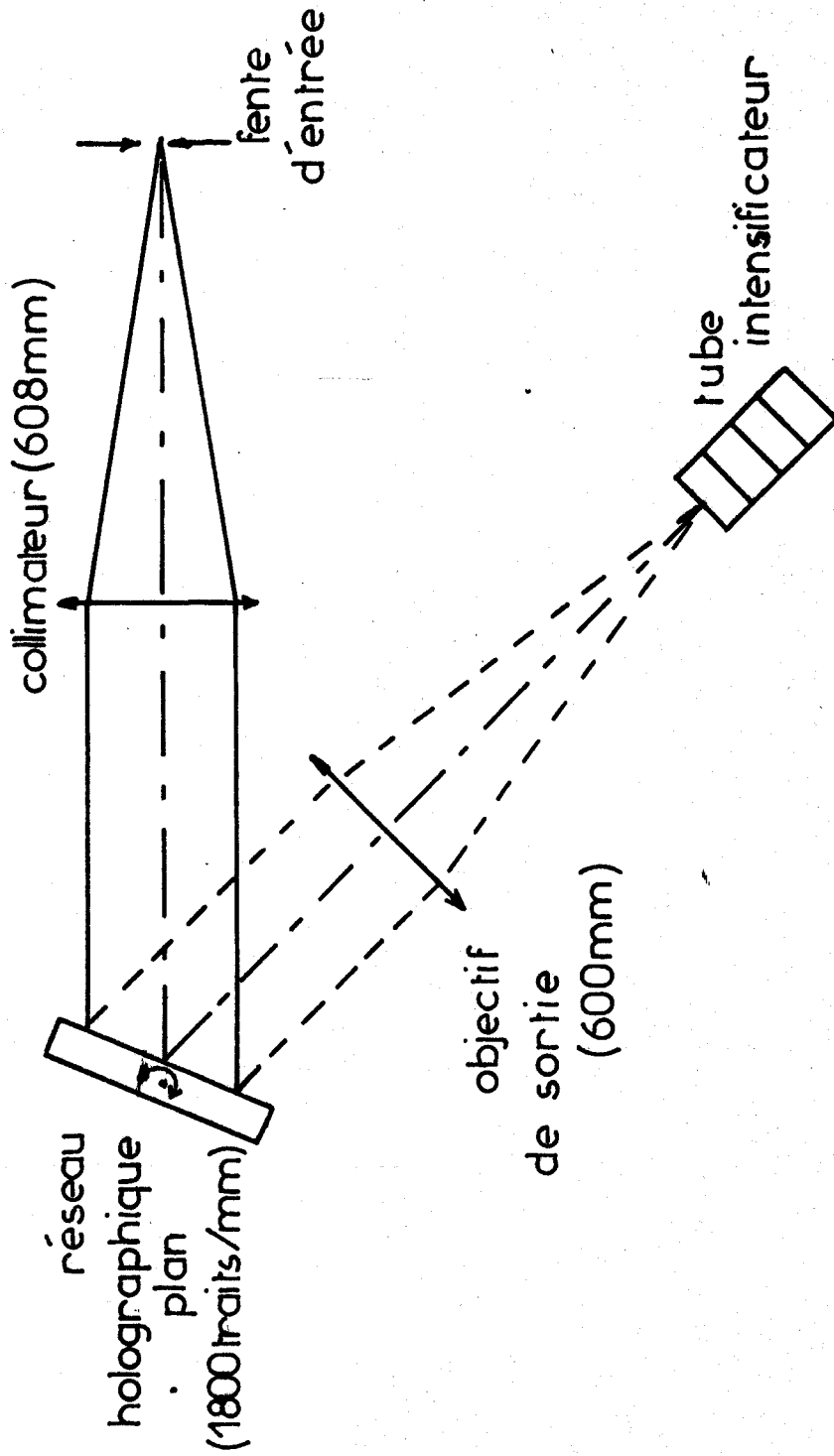


Fig:40 : Montage du spectrographe 608/600



1.3. La détection

La chaîne de détection a déjà été décrite au chapitre 2.

1.3.1. - *Tube intensificateur :*

Le plan focal de l'objectif de sortie du polychromateur est confondu avec le plan de la photocathode du tube intensificateur. Nous avons utilisé deux tubes différents : I.T.T. à 3 étages de type F 4742, E.M.I. à 4 étages type 9912. Ce dernier, beaucoup plus sensible, a été utilisé dans la cinématographie des phénomènes étudiés.

- Le tube I.T.T.

Il s'agit d'un tube intensificateur comportant 3 étages en cascade. Sa photocathode est une couche multicalcine du type S.20 R avec une réponse étalée de 320 à 900 nm présentant un maximum de sensibilité vers 500 nm. La haute tension nécessaire à l'amplification est obtenue à partir d'un oscillateur à circuits intégrés alimenté par une tension continue allant jusqu'à 6,75 volts. Le gain photonique est de l'ordre de 10^4 dans la région verte. L'écran fluorescent équipant ce tube est du type P.20 et présente un maximum d'émission vers $\lambda = 560$ nm. La focalisation des photoélectrons est réalisée par des lentilles électrostatiques. L'ensemble, enrobé d'un élastomère aux silicones, est isolé sous un cylindre en plastique.

La résolution est de 28 paires de ligne/mm au centre du tube. La distorsion atteint 4 % à 7 mm du centre et 20 % à 18 mm du centre.

- Le tube E.M.I.

Ce tube comporte quatre étages d'intensification. Sa photocathode est du type S.20 dont le maximum de sensibilité se situe aux environs de 500 nm.

L'écran fluorescent est du type P.11 et présente un maximum d'émission dans le bleu. Une alimentation THT assure l'alimentation des 4 étages et permet d'ajuster le champ nécessaire à la focalisation électrostatique. Les tensions varient jusqu'à 40 kV. Le gain photonique est de $4 \cdot 10^6$ à 35 kV, pour la photocathode S.20. La résolution est de 30 paires de lignes par mm au centre de l'écran. La distorsion est de 2 % à 20 mm du centre.

1.3.2. - *Analyseurs d'images :*

Pour l'analyse des spectres, nous avons utilisé une caméra de T.V. du type S.E.C. se composant :

- d'une tête comportant le tube analyseur de télévision et ses circuits d'amplification annexes. Elle est couplée optiquement au tube intensificateur par deux objectifs de 50 mm de distance focale ouverts à F/0,95 ;
- un boîtier de commande comportant les entrées, les sorties et les circuits de commande de la fonction d'intégration. Le gain de la caméra peut être ajusté.

En cinématographie, nous avons utilisé une caméra BEAULIEU pour film 16 mm.

1.3.3. - *Visualisation :*

Le signal vidéo issu de la caméra est soit visualisé directement sur le moniteur de télévision, soit filtré puis visualisé sur l'écran d'un oscilloscope.

Ce signal vidéo peut aussi être envoyé vers des systèmes de mémorisation et de traitement décrits dans le chapitre 2.

2. LE PHENOMENE DE COMBUSTION

2.1. Conditions paramétriques

L'emploi d'une excitation continue limite l'étude des phénomènes de combustion à ceux pour lesquels l'émission propre du phénomène est faible dans les conditions paramétriques utilisées. Cette contrainte nous a donc conduits à nouveau à examiner l'inflammation de mélanges hydrogène-air. Une étude systématique de l'influence de la pression et de la composition initiales montre que dans les conditions opératoires, l'émission lumineuse accompagnant l'inflammation d'un mélange H₂-air était trop importante pour des mélanges portés initialement à une pression supérieure à 7 kg/cm² et une composition initiale de 13,8 %. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris la plupart de nos expériences avec un mélange hydrogène-air ayant une pression initiale de 5 kg/cm² et une richesse de 0,37, conditions paramétriques que nous avons jugées optimales.

2.2. Caractéristiques du phénomène

L'allumage par étincelles d'un tel mélange inflammable provoque l'apparition, le développement et la propagation très rapide d'un front de flamme de bas en haut de la chambre de combustion. La courbe de pression obtenue dans ces conditions par une jauge de pression située sur la partie latérale supérieure de la chambre est représentée sur la figure 41. L'examen de cette courbe montre une variation de pression maximale de 20 kg/cm², par rapport à la pression initiale, atteinte en 0,1 seconde. Nous supposons que le front de flamme met le même temps pour parcourir toute la hauteur de l'enceinte. Sa vitesse de propagation peut être estimée à une valeur de 150 cm/s. Dans ces conditions, et compte tenu du diamètre du cylindre focal qui est de 50 μ, le front de flamme ne subit l'excitation laser que pendant 34 μs, ce qui ne peut être détecté par notre chaîne de mesure dont la résolution temporelle est limitée à 40 ms. L'évolution de ces perturbations au cours du temps est présentée dans le paragraphe suivant. Nous verrons aussi que cette évolution temporelle de la pression présente une similitude avec l'évolution de la température.

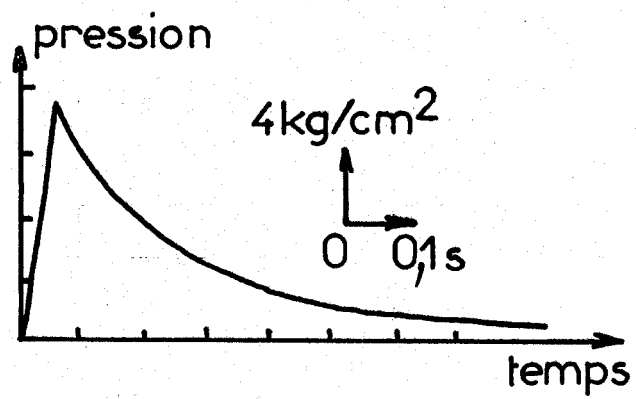


Fig:41 Courbe de pression



2.3. Analyse temporelle par spectrométrie Raman

Nous présentons dans ce paragraphe uniquement les perturbations thermiques engendrées par le passage du front de flamme dans le volume réactionnel analysé et leur évolution au cours du temps. Cette analyse est faite en examinant les modifications du profil de la branche Q de l'azote au cours du passage du front de flamme. Nous nous intéresserons également à l'apparition de la bande de l'eau dont le profil subit aussi une modification.

2.3.1. - Spectre de l'azote :

Le passage du front de flamme causant une élévation momentanée de la température dans le volume réactionnel analysé, la modification du profil de la branche Q de l'azote se traduit par l'apparition de la première bande chaude, dont l'intensité croît avec la température. Cette perturbation thermique est illustrée par la figure 42 qui présente une sélection sur environ 80 spectres obtenus au cours de l'inflammation.

La figure 43 montre le résultat d'une déconvolution du spectre correspondant au maximum de température. Le rapport des surfaces de la première bande chaude et de la bande fondamentale conduit à une température de l'ordre de 1800 K très largement supérieure à la température adiabatique du mélange étudié et qui est de l'ordre de 1400 K. Cette différence est due au processus de déconvolution adopté (Program Resol) qui ne convient pas au profil de nos bandes. L'application du processus de décomposition des bandes asymétriques développé dans le chapitre 3 (relations 3.3. à 3.7) n'est pas possible à cause d'un décalage de la ligne de base engendré par le système de mémorisation utilisé (magnétoscope à bande décrit dans le chapitre 2).

Toutefois, en traçant l'évolution temporelle des rapports des hauteurs corrigées (Fig. 44) nous aboutissons à une évolution comparable à celle de la pression. La température maximale, calculée en mesurant le rapport des hauteurs au maximum de la courbe, est de l'ordre de 1600 K, toujours supérieure à la température adiabatique.

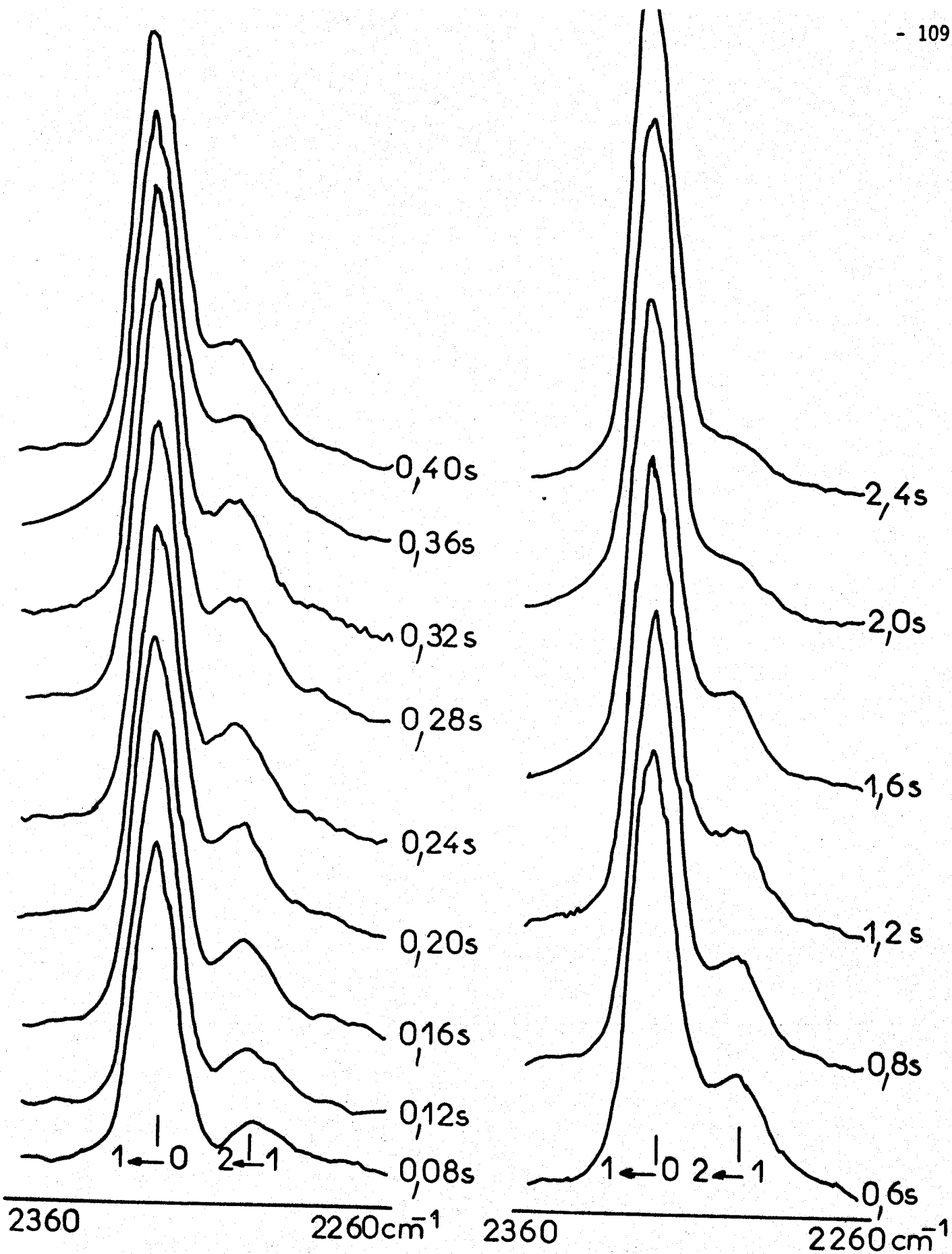


Fig:42 Modification du profil de la branche Q de l'azote au cours de l'inflammation.



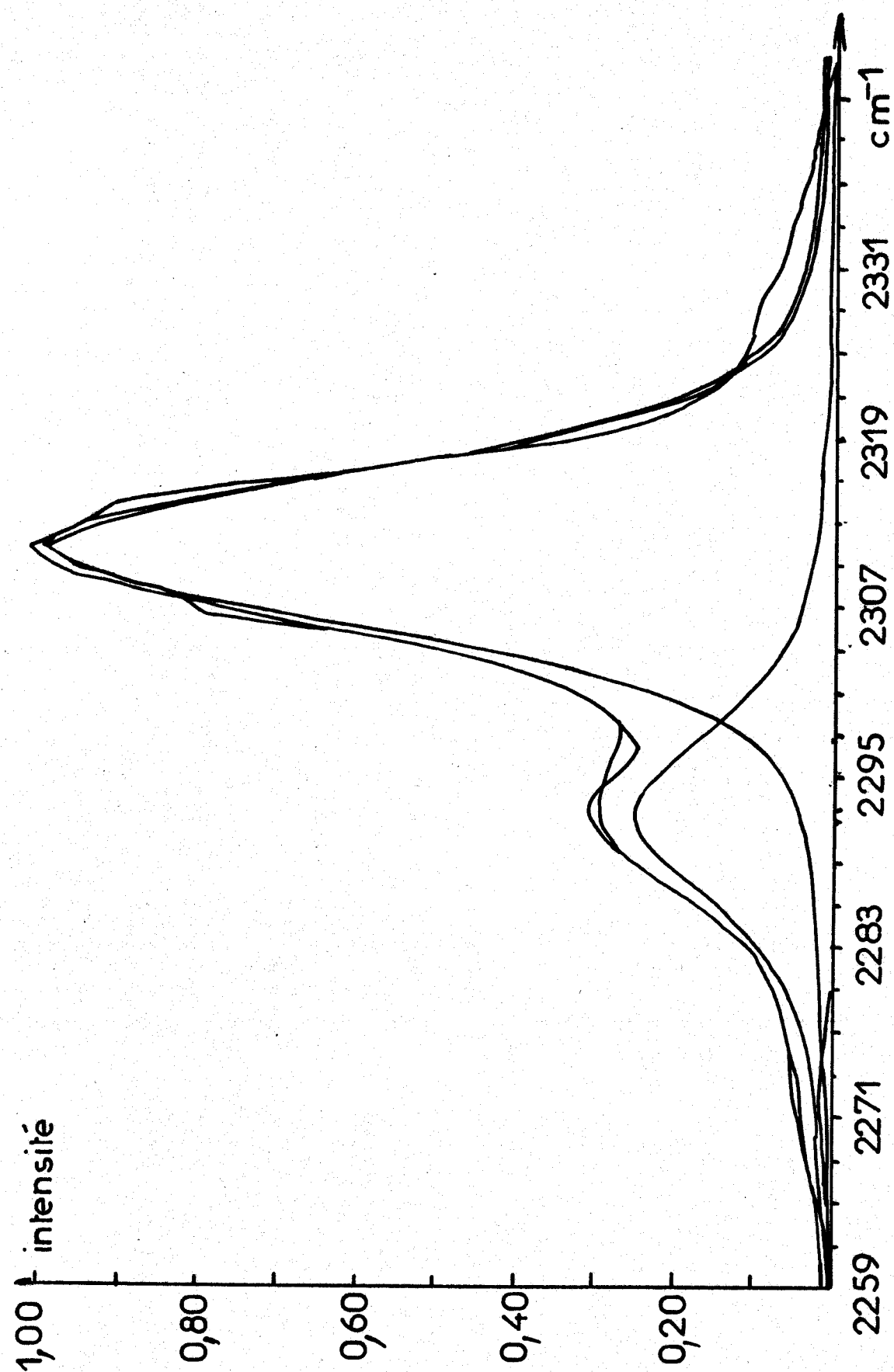


Fig: 43 Spectre expérimental et déconvolué de l'azote dans H₂-air, P_T = 5 bars



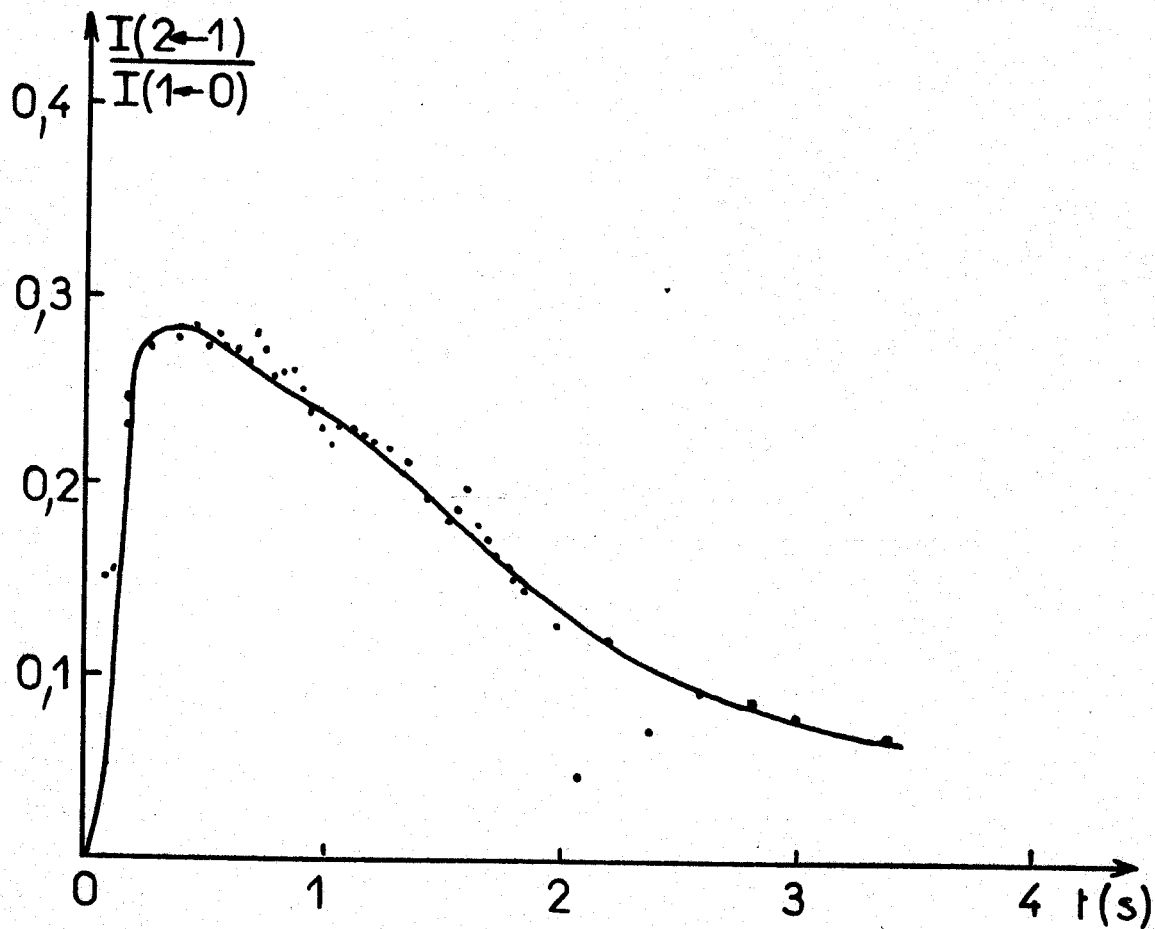


Fig:44 Evolution du rapport des intensités en fonction du temps

L'analyse Raman du phénomène permet de confirmer l'écart temporel existant entre le maximum de pression et le maximum de température. Cet écart serait dû au fait que l'onde de pression créée par l'inflammation du mélange gazeux devrait précéder le front de flamme dans les gaz frais. Le maximum de température est alors atteint dès que le front de flamme traverse la zone analysée (cylindre focal) environ 300 ms après l'allumage.

2.3.2. - Spectre de la molécule d'eau :

La molécule d'eau est une toupie asymétrique. Le calcul des termes spectraux et des facteurs d'intensité est assez complexe. Toutefois quelques études ont été faites sur la vapeur d'eau (22, 72) et dans une flamme stoechiométrique (3, 38) hydrogène-oxygène. Il s'en dégage que, du fait de la forte interaction vibration-rotation, la branche Q est très étalée et présente une forte asymétrie même à 100°C. La branche est centrée sur 3654 cm^{-1} , nombre d'onde Raman relatif de la vibration totalement symétrique (ν_1) de section efficace deux fois supérieures à celle de l'azote (72) pour les radiations excitatrices 488 nm et 514,5 nm.

L'eau est le produit principal de la réaction d'inflammation de l'hydrogène dans l'air, des composés oxygénés d'azote se formant à l'état de traces. Sa concentration avant l'allumage est très négligeable. L'apparition de la bande commence dès le passage du front de flamme dans la zone analysée. A ce moment là, la bande est très étalée car la température est maximale. Il ne nous a pas été possible d'obtenir un bon spectre dans les premières images suivant l'allumage. Ceci est illustré par la figure 45 qui représente une sélection de spectres obtenus à partir de l'instant $t = 400 \text{ ms}$. Cette succession de spectres illustre parfaitement le refroidissement progressif du milieu réactionnel après le passage du front de flamme et la consommation des réactifs. Ce refroidissement, comme dans le cas de la branche Q de l'azote, s'accompagne d'une diminution de l'intensité de la (ou des) bande chaude et une augmentation de l'intensité de la bande fondamentale.

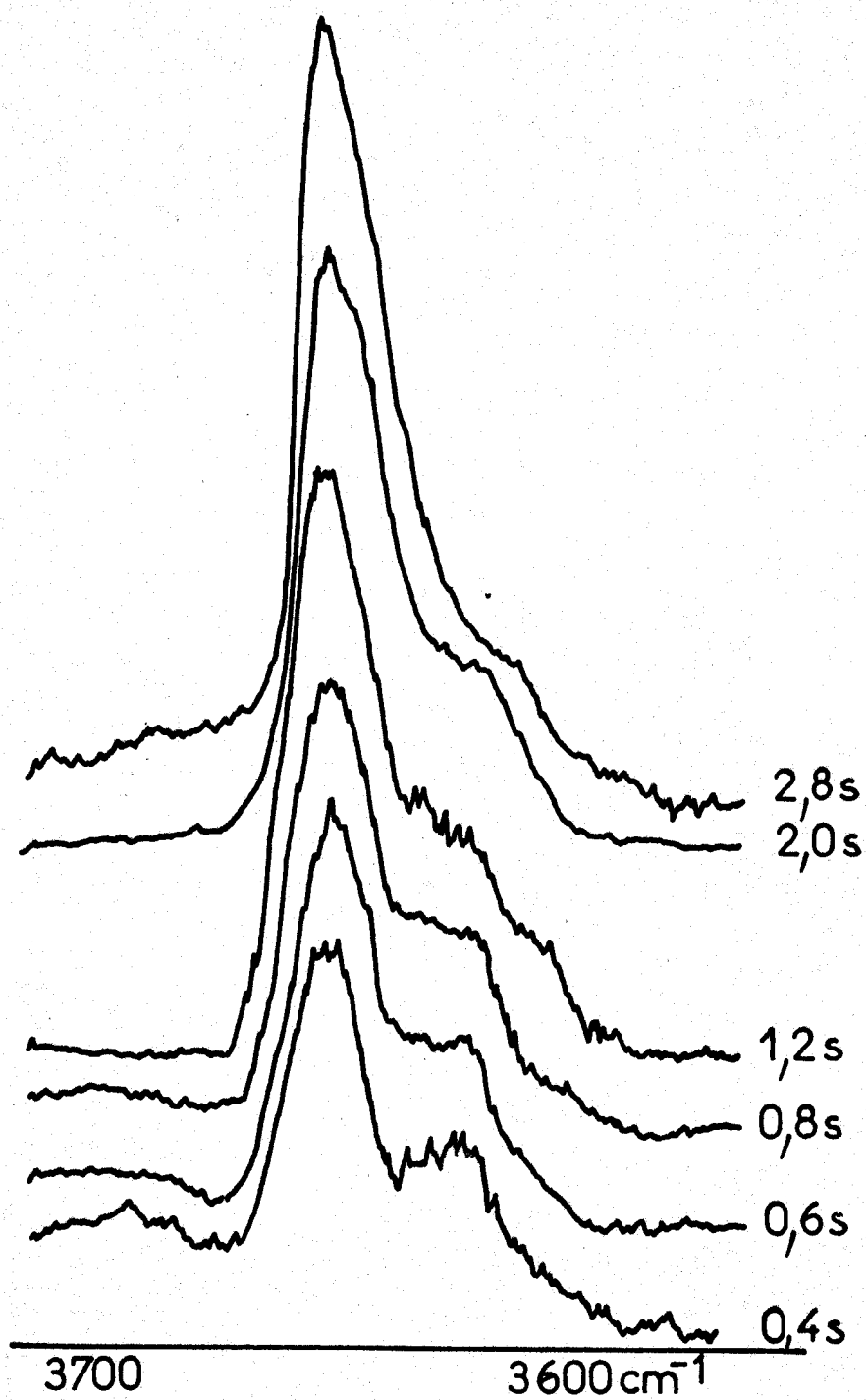


Fig:45 Spectre de l'eau

La visualisation du domaine spectral au voisinage de la raie de l'hydrogène vers 4169 cm^{-1} , après l'inflammation montre la disparition totale du réactif. L'oxygène, légèrement en excès, ne disparaît pas totalement.

2.4. Cinématographie des phénomènes étudiés

2.4.1. - *Montage expérimental :*

Comme l'illustre une partie de la figure 37, nous avons placé à la sortie du spectrographe un tube intensificateur d'image E.M.I. 9912 à quatre étages, beaucoup plus sensible que le tube I.T.T. à 3 étages. Les images spectrales issues du tube intensificateur sont envoyées sur un film 16 mm très sensible (400 ASA, développé à 3000 ASA) disposé dans une caméra "BEAULIEU". Le transfert des images est réalisé par deux objectifs montés tête-bêche. Sur le tube intensificateur nous avons monté un objectif de 120 mm de distance focale ouvert à $f/2,1$ et sur la caméra Beaulieu un objectif de 50 mm de focale ouvert à $f/0,95$. Nous réalisons ainsi un accroissement de l'éclairement sur le film cinématographique car les phénomènes étudiés sont très peu lumineux. Malheureusement, cette configuration réduit la résolution spectrale.

2.4.2. - *Spectres obtenus :*

Les figures 46 et 47 montrent les enregistrements microdensitométriques obtenus à partir du film. Malheureusement les meilleurs résultats (reportés ici) ont été obtenus avec une vitesse de déroulement du film de 8 images par seconde, ce qui correspond à une résolution temporelle de 125 ms. En effet, à cette vitesse le film est mieux exposé. Toutefois, malgré cette mauvaise résolution temporelle parallèlement à une résolution spectrale médiocre, les figures 46 et 47 confirment l'évolution spectrale décrite dans le paragraphe précédent. Ces figures illustrent les modifications des branches Q de l'azote (Fig. 46) et de l'eau (Fig. 47) dues au passage du front de flamme dans le volume analysé.

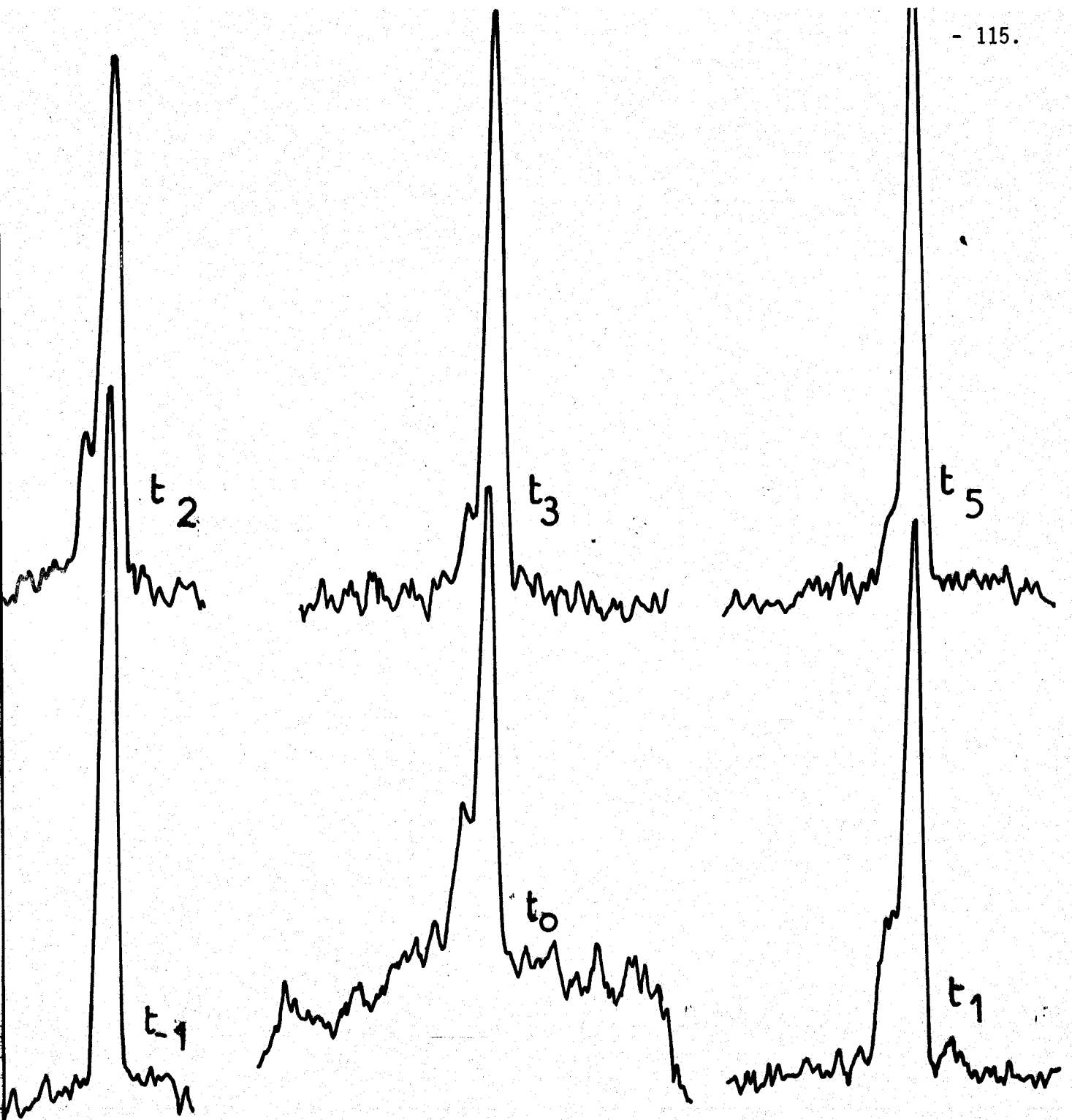


Fig: 46 Enregistrements microdensitométriques de l'azote

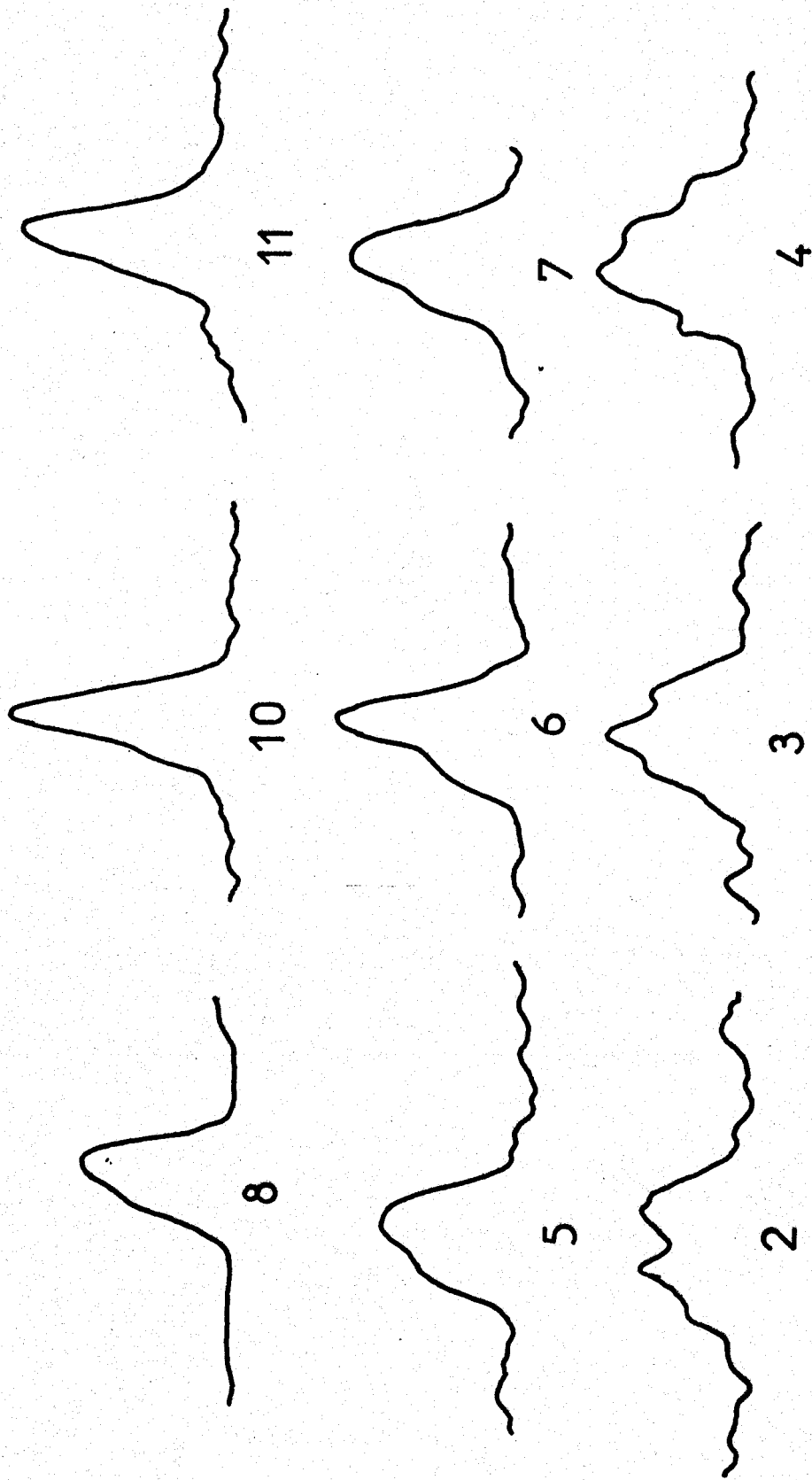


Fig: 47 Spectres microdensitométriques de l'eau



La figure 46 laisse suggérer que le maximum de température puisse se situer dans la troisième image, ce qui correspond à un temps de l'ordre de 375 ms après l'inflammation. Ce temps est à peu près confirmé par les spectres de l'eau. Toutefois, ce temps n'est pas significatif car la vitesse de déroulement du film (8 images par seconde) est trop lente par rapport à la vitesse du phénomène étudié.

Les premières images de la figure 47 illustrent la complexité du spectre de l'eau à haute température ; spectre superposé à un important fond continu mais qui suggère une population des niveaux vibrationnels excités très supérieure à la population du niveau "fondamental" illustrée par les intensités des bandes chaudes. Au cours du refroidissement, l'intensité de la bande fondamentale croît et traduit ainsi un accroissement de la population du niveau fondamental. En fin de refroidissement, la bande demeure asymétrique à cause de la forte interaction rotation-vibration dans la molécule d'eau.

La résolution temporelle des enregistrements cinématographiques ne pourrait être améliorée que dans la mesure où la puissance de l'excitation laser serait augmentée, l'augmentation de la vitesse des prises de vues ne posant pas de problèmes particuliers (utilisation de caméras rapides). Quant à la sensibilité de l'émulsion, nous avons déjà utilisé les conditions maximales de son développement actuellement autorisées en laboratoire spécialisé.

2.5. Analyse spatiale

2.5.1. - *Excitation :*

Comme le montre la figure 48, deux points A et B du milieu gazeux sont interrogés simultanément. Le point A correspond au point focal de la lentille L_1 et le point B au point focal de la lentille L_2 . Les deux points sont distants d'environ 10 mm le long de l'axe X'X de propagation du front de flamme. Les points A' et B' sont les spectres Raman diffusés dans les volumes A et B. Ils

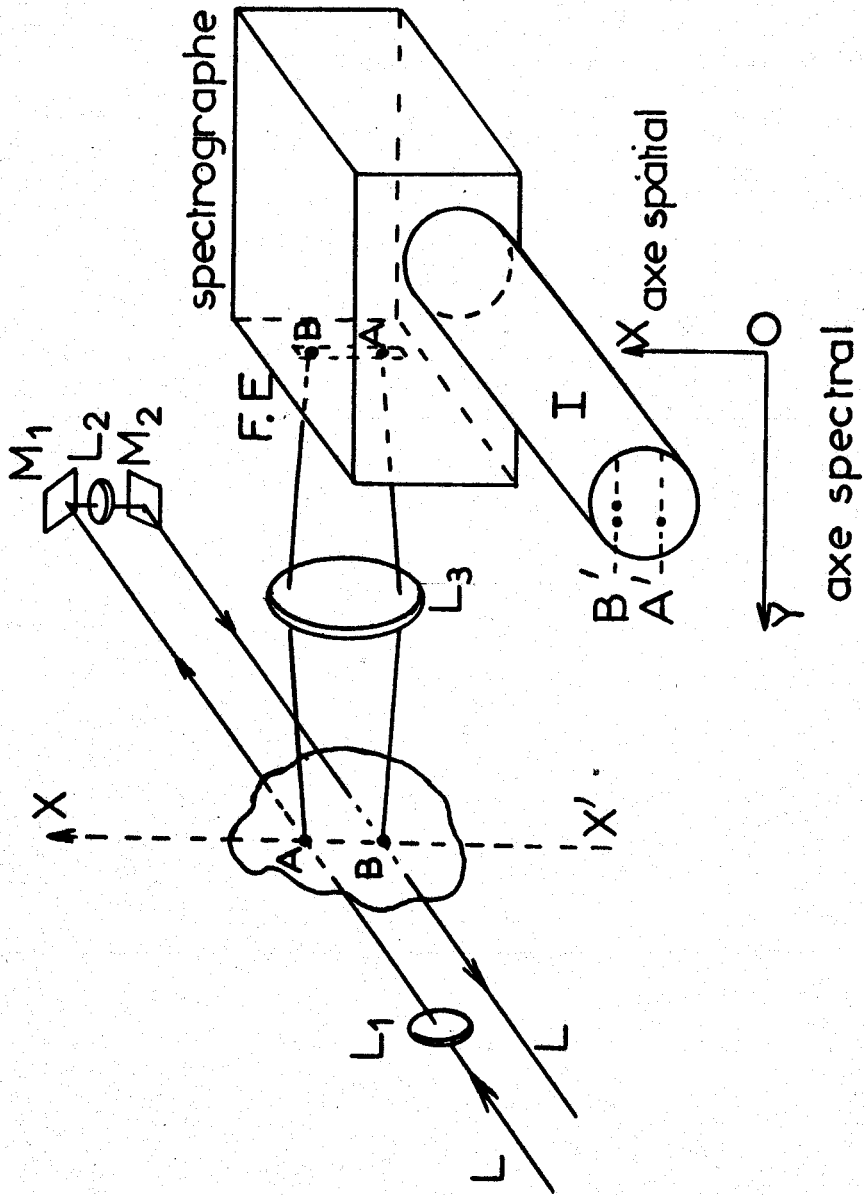


Fig:48 Analyse spatiale



sont représentés dans la figure sur l'écran phosphorescent de sortie du tube intensificateur (I) d'images (75).

2.5.2. - *Traitement* :

Nous avons utilisé la même détection décrite dans le paragraphe 1.3 de ce chapitre. Le mode de traitement des images est toutefois différent dans ce cas. En effet nous avons utilisé le masque électronique décrit dans le chapitre 2.

Le balayage ligne de la caméra de télévision S.E.C. est placé parallèlement aux raies spectrales. Ensuite, pour une image vidéo donnée, figée par le vidéodisque ou le magnétoscope en arrêt sur image, le dispositif "masque électronique" isole successivement chaque volume diffusant A et B grâce à sa porte analogique réglable. Dans ces conditions, seuls les spectres relatifs aux volumes A et B sont successivement mémorisés et reproduits.

Un exemple de spectres obtenus à un même instant est reporté sur la figure 49. L'allumage étant effectué dans la partie inférieure du réacteur, le front de flamme atteint d'abord le point B. La figure 49 montre d'ailleurs que la température est plus élevée en B qu'en A. Il est possible de suivre ainsi la propagation du front de flamme. Un montage est en cours de réalisation et permettra l'observation simultanée de trois points.

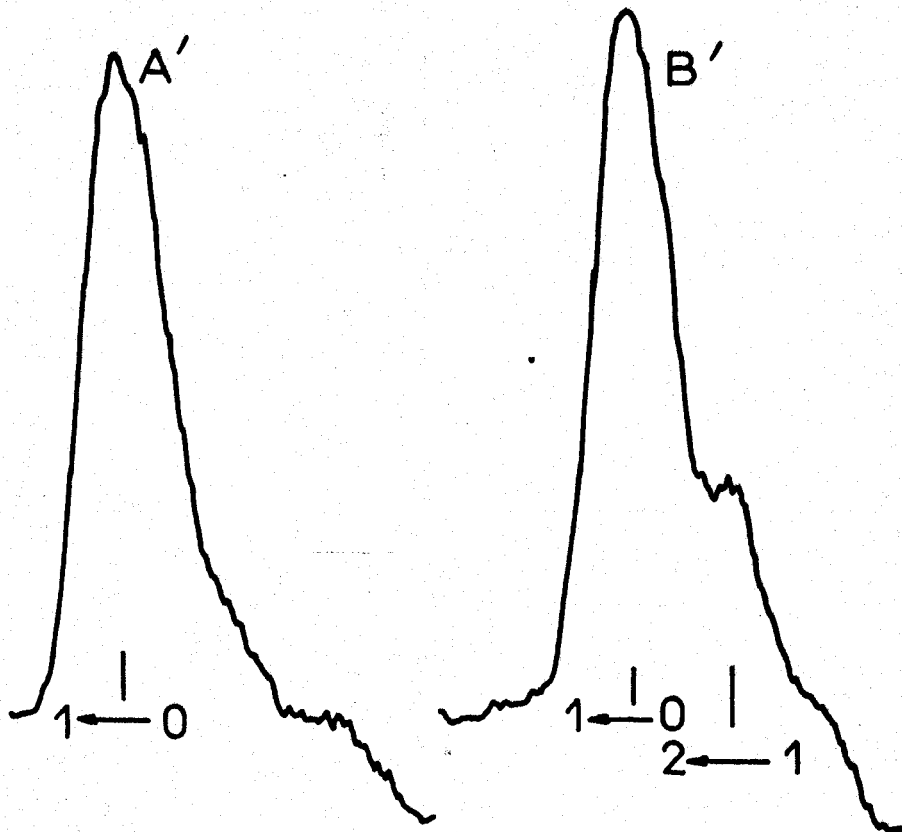


Fig:49 Spectre de l'azote dans chacun des points A et B

- CONCLUSION -

- CONCLUSION -

Nous avons montré au cours de ce travail quelques potentialités de la spectrométrie Raman laser appliquée à l'étude des phénomènes de combustion, notamment pour les mesures localisées de température et pour les analyses spatio-temporelles dans le milieu réactionnel.

Les mesures de température ont été surtout effectuées par spectrométrie Raman monocanale qui ne peut être appliquée que dans le cas des flammes laminaires peu lumineuses. La méthode utilisée consiste à mesurer le rapport des intensités intégrées de la première bande chaude et de la bande fondamentale. Les températures ainsi déterminées sont en général proches des températures réelles. Elles sont pour la plupart inférieures aux températures adiabatiques du fait des échanges entre la flamme et le milieu extérieur (y compris les parois du brûleur). Nous envisageons d'améliorer la précision des mesures de température par l'utilisation de la méthode qui consiste à comparer les profils expérimentaux des branches Q (N_2 , O_2 ...) à des profils calculés pour différentes températures et différentes conditions expérimentales. Un programme de calcul est en cours d'élaboration.

Par ailleurs, mettant à profit les possibilités d'analyse simultanée spatio-temporelle offertes par la spectrométrie Raman laser multicanale, nous avons étudié l'évolution des spectres Raman des réactifs et des produits,

d'abord au cours d'une auto-inflammation d'un mélange C_3H_8/O_2 s'effectuant dans un réacteur statique et dans des conditions aérodynamiques non agitées, puis au cours d'une inflammation déclenchée par étincelle d'un mélange H_2 -air à une pression de 5 kg/cm^2 . Dans le premier cas, les pressions partielles des constituants étant fixées par le diagramme isochoire à quelques centaines de torr, l'analyse spatiale n'était pas possible à cause des faibles intensités Raman mises en jeu et du mauvais rapport signal sur bruit causé par des diffusions de lumière parasite. L'amélioration des paramètres d'excitation laser et de collection rendra possible l'étude de l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et de combustion accompagnant la propagation du front de flamme dans le réacteur.

En ce qui concerne l'inflammation déclenchée par étincelle du mélange H_2 /air à la pression de 5 kg/cm^2 , l'utilisation d'une excitation laser continue a limité cette étude à des évolutions temporelles de l'ordre de la dizaine de ms. Seules les informations résultant de la perturbation du milieu gazeux par le front de flamme sont recueillies toutes les 40 ms. Toutefois, nous pensons que les évolutions de température mises en évidence dans ce travail constituent un résultat appréciable. L'utilisation d'une caméra à balayage de fente, actuellement en cours de montage, permettrait d'augmenter la résolution temporelle et de suivre la propagation du front de flamme. Un projet de mise au point de lasers à colorant délivrant des impulsions de grande énergie devra permettre l'interrogation des milieux en combustion avec la résolution temporelle de l'ordre de la milliseconde compatible avec la vitesse d'évolution des systèmes gazeux en combustion. L'étude de flammes lumineuses et turbulentes peut être envisagée grâce à l'utilisation de la spectrométrie Raman multicanale en impulsion.

Des travaux sont menés actuellement dans le laboratoire et visent à perfectionner la spectrométrie Raman multicanale en améliorant la qualité géométrique des images spectrales et son exploitation en vue d'une meilleure précision photométrique des mesures (Quantométrie). Dans ces conditions, les diagnostics spatio-temporels des processus d'oxydation et de combustion en phase gaz pourront fournir simultanément avec précision une identification instantanée des espèces moléculaires présentes ou formées dans le milieu réactionnel, leur localisation, ainsi que la détermination des paramètres physico-chimiques (température, concentration, pression) à un instant donné ou au cours de l'évolution du phénomène.

- ANNEXES -

- - ANNEXE 1 -

ÉCOULEMENTS ISENTROPIQUES - MESURES DES DÉBITS

1. NOTATIONS

Nous poserons (57) :

S = aire d'une section droite

P = pression absolue

T = température absolue

ρ = masse spécifique

C_p = chaleur spécifique à pression constante

C_v = chaleur spécifique à volume constant

γ = C_p/C_v

R = constante universelle des gaz parfaits

r = constante du gaz = $\frac{R}{m}$ où m = masse moléculaire

C = vitesse du son = $(\gamma r t)^{\frac{1}{2}}$

V = vitesse du gaz

M = nombre de Mach = $\frac{V}{C}$

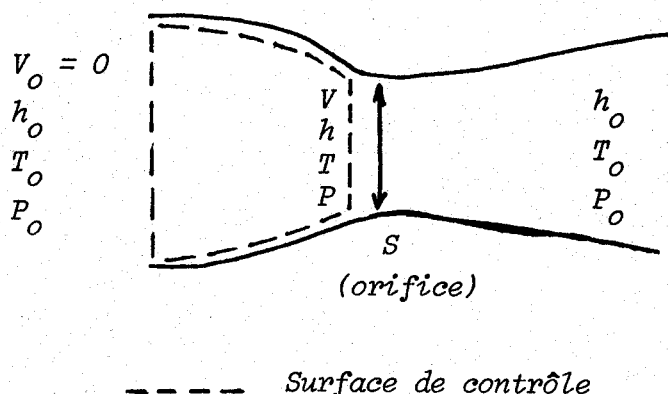
h = enthalpie par unité de masse

L'indice zéro ()₀ = conditions d'arrêt (v = 0)

L'indice critique ()_{cr} = état pour lequel M = 1 (état critique)

2. QUELQUES NOTIONS SUR LES ECOULEMENTS ISENTROPIQUES

Considérons l'écoulement isentropique (à entropie constante) d'un gaz parfait à travers un orifice de section variable. Pour des raisons simplificatrices, l'écoulement est supposé unidimensionnel, c'est à dire que les variations des propriétés du gaz dans le plan d'une section normale au flux peuvent être négligées par rapport à celles ayant lieu dans la direction de l'écoulement.



2.1. Equations fondamentales

Le gaz est supposé parfait. Dans ces conditions l'équation d'état s'écrit :

$$P = \rho r t \quad (A. 1.1)$$

Les chaleurs spécifiques sont alors constantes et leur variation est indépendante de la température. On a :

$$C_p - C_v = R \quad (A. 1.2)$$

En outre, d'après le premier principe de la thermodynamique, l'enthalpie n'est fonction que de la température. Ce qui implique :

$$h_0 - h = C_p (T_0 - T) \quad (\text{A. 1.3})$$

L'écoulement est considéré comme adiabatique. La conservation de l'enthalpie se traduit donc par la relation :

$$h_0 = h + \frac{1}{2} V^2 \quad (\text{A. 1.4})$$

Et par suite :

$$h_0 - h = \frac{1}{2} V^2 = C_p (T_0 - T)$$

La vitesse du gaz peut alors s'exprimer par :

$$V = \left[2 C_p (T_0 - T) \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{2 \gamma r}{\gamma - 1} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A. 1.5})$$

D'où l'on tire :

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2 \gamma r T} V^2$$

Et puisque

$$C_p = \frac{\gamma r}{\gamma - 1}$$

on déduit

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2} \frac{V^2}{C^2} \quad (\text{A. 1.6})$$

car :

$$C = (\gamma r T)^{\frac{1}{2}}$$

Et comme :

$$M = \frac{V}{C}$$

On obtient enfin :

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \quad (\text{A. 1.7})$$

Le processus, ayant lieu en outre à entropie constante, on a également :

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (\text{A. 1.8})$$

Et, à partir de la relation (A. 1.7), on peut exprimer le rapport des pressions en fonction du nombre de Mach, ce qui donne :

$$\frac{P}{P_0} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (\text{A. 1.9})$$

2.2. Relation débit-nombre de Mach

L'emploi combiné des équations des écoulements isentropiques, de l'équation de continuité $Q = \rho S V$ et de l'équation d'état $P = \rho r T$ conduit à l'expression du débit massique Q en fonction notamment du nombre de Mach. On a alors :

$$Q = \frac{P \cdot S}{(T_0)^{\frac{1}{2}}} \cdot \left(\frac{\gamma}{r}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot M \cdot \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{1}{2}}$$

ou encore :

$$Q = \frac{P_0 S}{(T_0)^{\frac{1}{2}}} \cdot \left(\frac{\gamma}{r}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{M}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} + 1} \quad (\text{A. 1.10})$$

3. DEBIT A TRAVERS UN ORIFICE SONIQUE

En dérivant l'équation (A. 1.10) en fonction du nombre de Mach M, on a :

$$\frac{\partial Q}{\partial M} = \frac{P_0 S}{(T_0)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\gamma}{r}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(1 - M^2)}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} + 1} \quad (\text{A. 1.11})$$

Cette dérivée s'annule pour $M = 1$. Le débit est alors maximal.

D'où :

$$Q_{\max} = \frac{P_0 \cdot S_{cr}}{(T_0)^{\frac{1}{2}}} \cdot \left(\frac{\gamma}{r}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2}\right)^{\frac{\gamma+1}{2}} (\gamma-1)} \quad (\text{A. 1.12})$$

Dans ces conditions, d'après (A. 1.9), on obtient pour $M = 1$:

$$\frac{P_{cr}}{P_0} = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (\text{A. 1.13})$$

Ce rapport P_{cr}/P_0 est du même ordre de grandeur pour tous les gaz. Pour les gaz diatomiques, $\gamma \approx 1,4$ et $P_{cr}/P_0 \approx 0,528$.

En résumé, pour un écoulement à travers un orifice débouchant dans une atmosphère de pression P , le régime sonique ne pourra s'établir que pour un rapport P/P_0 voisin de 0,5. Dans ces conditions, le débit obtenu demeure in-

dépendant des fluctuations aval et ne dépend que des conditions amont (P_0 , T_0). Il varie linéairement avec la pression P_0 . Ainsi, pour une température donnée et une section S de l'orifice, le débit maximal est :

$$Q = k \cdot P_0 \quad (\text{A. 1.14})$$

Le coefficient de débit k est déterminé par étalonnage du col sonique au moyen d'un compteur volumétrique.

- ANNEXE 2 -

METHODES DE CORRECTION DES TEMPERATURES
DETERMINEES PAR THERMOCOUPLE

Les températures de flammes relevées au thermocouple sont déterminées par défaut en raison des pertes par conduction et par radiation. Les pertes par conduction peuvent être réduites en positionnant les fils supportant la jonction de mesure dans un plan isotherme (cf. Ch. 3). Nous exposons dans cette annexe les méthodes de correction des pertes par radiation qui sont les plus importantes.

A partir de 1000 K environ, la jonction de mesure commence à rougir. Des pertes par radiation ont donc lieu et entraînent une mesure de température des gaz par défaut. La correction de ces pertes est possible grâce à une méthode de compensation électrique (73) que nous allons décrire.

Ecrivons l'équation du bilan énergétique entre la chaleur cédée par les gaz au thermocouple et celle perdue par radiation :

$$B (T_g - T_c) = A (T_c^4 - T_0^4) \quad (\text{A. 2.1})$$

où l'on a :

$$B = \alpha \pi d$$

et :

$$A = \sigma \epsilon \pi d$$

avec :

α = coefficient d'échange de chaleur

d = diamètre du fil

ϵ = coefficient d'émissivité du couple thermoélectrique

σ = constante de Stephan-Boltzmann

T_g = température des gaz

T_c = température du thermocouple

T_0 = température de la paroi qui absorbe l'énergie rayonnée

Le but de la correction est donc d'évaluer l'écart de température

$\Delta T = T_g - T_c$. On procède de la façon suivante :

* On chauffe tout d'abord le thermocouple dans le vide ($P \approx 10^{-3}$ torr) en faisant passer un courant alternatif de haute fréquence (8000 Hz par exemple) et on enregistre (Fig. A. 2.1) pour différentes valeurs de celui-ci la force électromotrice produite par le couple thermoélectrique au moyen d'un pyromètre-potentiomètre. Un générateur de courant alternatif couplé à des filtres passe-bas permet de mesurer de faibles f.e.m (quelques mV continus) sans avoir d'interférence avec le courant alternatif (quelques volts).

L'énergie Ri^2 fournie par unité de longueur au thermocouple sera alors égale à la perte de chaleur par radiation de celui-ci.

$$(Ri^2)_{\text{vide}} = A (T_c^4 - T_0^4) \quad (\text{A. 2.2})$$

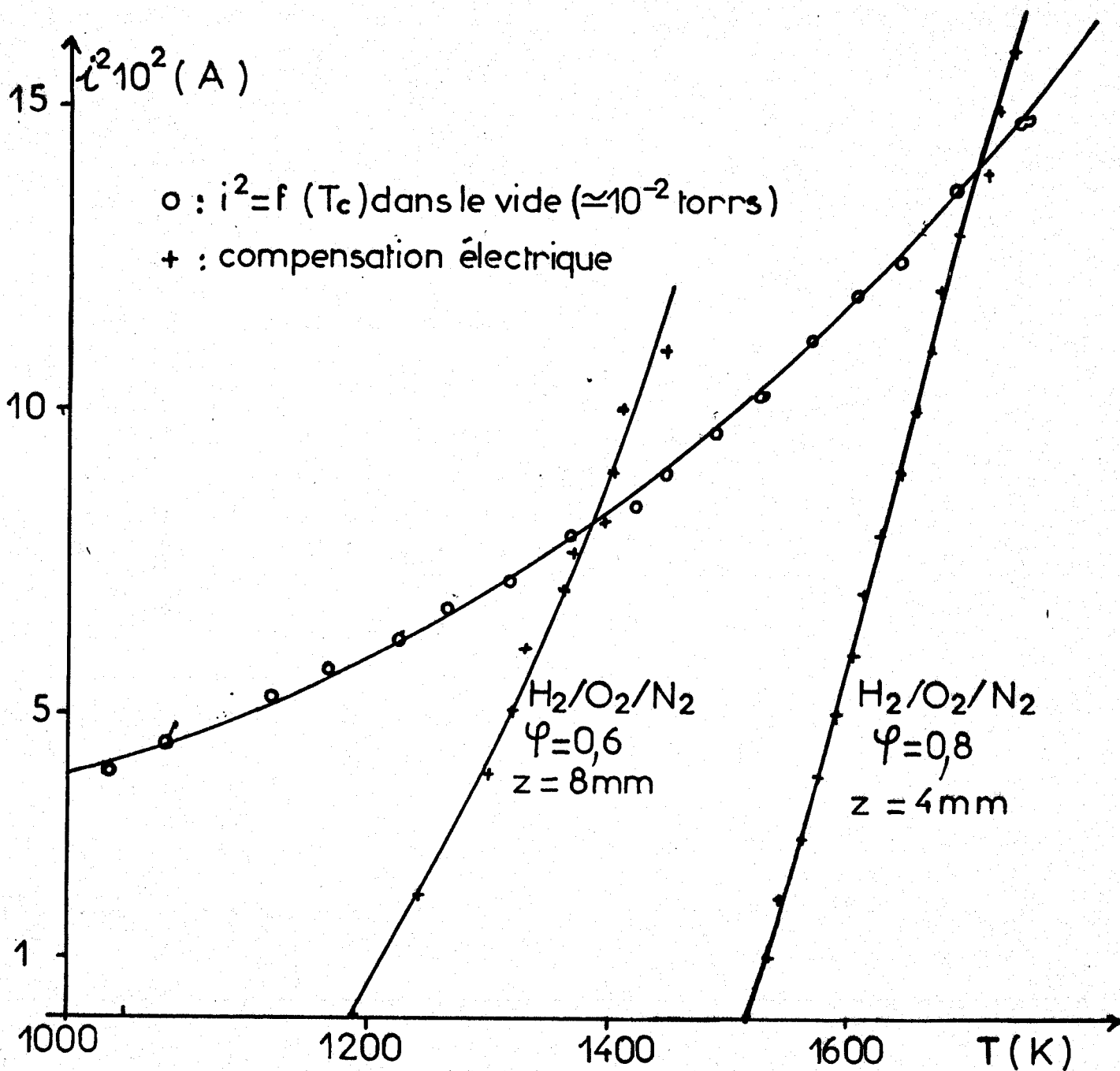


Fig.A.2.1 Courbe expérimentale de compensation électrique des pertes par radiation

L'énergie fournie au thermocouple par le milieu extérieur étant nulle, R représente la résistance par unité de longueur du couple. Sa valeur varie avec la température.

✱ On réalise la même manipulation en différents points de la flamme. A une distance z donnée, on a :

$$(Ri^2)_{\text{flamme}} + B (T_g - T_c) = A (T_c^4 - T_0^4) \quad (\text{A. 2.3})$$

A l'intersection de la courbe $i^2 = f(T_c)$ obtenue dans la flamme avec celle réalisée dans le vide (Fig. A. 2.1), la température du thermocouple est identique et de ce fait, la résistance R par unité de longueur l'est également. Par conséquent, en ce point, on a :

$$(Ri^2)_{\text{flamme}} = (Ri^2)_{\text{vide}} \quad (\text{A. 2.4})$$

et par suite :

$$(Ri^2)_{\text{flamme}} = A (T_c^4 - T_0^4)$$

d'où, d'après (A. 2.3) :

$$B (t_g - T_c) = 0$$

Comme B est différent de zéro, on a alors : $T_g - T_c = 0$, ce qui donne :

$$T_g = T_c \quad (\text{A. 2.5})$$

Dans les conditions d'application, cette méthode permet l'établissement de profils de température aussi proche que possible de la réalité. La courbe A. 2.1 correspond à nos mesures expérimentales.

- BIBLIOGRAPHIE -

- BIBLIOGRAPHIE -

1. - R.W. PITZ, R. CATTOLICA, F. ROBBEN, L. TALBOT
Comb. Fl. 27, 1976, p. 313.
2. - R. GOULARD (ed.), F. ROBBEN
Project SQUID Workshop Proceedings, 1975.
3. - M. LAPP
General Electric, Report 71-C-267, Sept. 1971.
4. - M.C. DRAKE, C.M. ROSENBLAT
. *Chem. Phys. Letters*, 44, 313 (1976).
. *Comb. Fl.*, 33, 1978, 179.
5. - M. BARJ
D.E.A., Lille, Sept. 1978.
6. - S.M. SHOENUNG, R.E. MITCHELL
Comb. fl., 35, 1979, 207.
7. - R.E. SETCHELL, J.A. MILLER
Comb. fl., 33, 1978, 23.

8. - J.P. TARAN, P. PEALAT, R. BAILLY
 - . *Optics Comm.*, 22, 91, (1977).
 - . *Optics Comm.*, 17, 68, (1976).
9. - A.C. ECKBRETH, P.A. BONCZYK, J.F. VERDIECK
 - Appl. Spect. Reviews*, 13 (1), 15 (1978).
10. - M. BRIDOUX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, L.R. SOCHET
 - . *C.R. Acad. Sc. Paris*, 286 (C), 1978, p. 573.
 - . *Proceedings of the VIth International Conference on Raman Spectroscopy Bangalore (Inde)*, Heyden and Son Eds, 2, 1978, p. 256.
11. - A.A. BOIARSKI, R.H. BARNES, J.F. KIRCHER
 - Comb. fl.*, 32, 1978, p. 111.
12. - M. BRIDOUX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, M. DELHAYE, L.R. SOCHET, M. LUCQUIN
 - Comb. fl.*, 36, 1979, p. 109.
13. - D.A. STEPHENSON, R.J. BLINT
 - Appl. Spect.*, 33, 1, 1979, p. 41.
14. - P.D. MAKER, R.W. TERHUNE
 - Phys. Rev.*, 137 A, 801, (1965).
15. - M. PEALAT, J.P. TARAN
 - Appl. Phys. Letters*, 23, 240, (1973).
16. - F. MOYA, S.A.J. DRUET, J.P.E. TARAN
 - Opt. Comm.*, 13, 169, (1975).
17. - A.C. ECKBRETH
 - Appl. Phys. Letters*, 32, 421 (1978).
18. - A.B. HARVEY, W.M. TOLLES, J.W. NIBLER, J.R. Mc DONALD
 - Appl. Spect.*, 31, 253 (1977).

19. - J.J. BARRETT
Appl. Phys. Letters, 29, 722 (1976).
20. - G. HERZBERG
"Spectra of diatomic molecules" dans "Molecular Spectra and
molecular structure" (Van Nostrand, Princeton, NJ, 1950) 2^e ed., Vol. 1.
21. - M. LAPP, L.M. GOLDMAN, C.M. PENNEY
Science 175, 1112, (1972).
22. - R. GAUFRES, S. SPORTOUCH
Advances in Raman Spect. Vol. 1, 478, (1973).
Heyden and Son Ltd, London, 1973.
23. - M. MIGEON, M. DELHAYE
C.R.Acad. Sc. France, 262, 702, 1513 (1966)
et M. MIGEON, Thèse Lille (1968).
24. - J.J. BARRETT, N.I. ADAMS
J. Opt. Soc. Am., 58, 3, 311 (1968).
25. - G.B. BENEDEK, K. FRITSCH
Phys. Rev., 149, 647 (1966)
26. - H. INABA, T. KOBAYASI
Opto-electronics, 4, 101, (1972).
27. - C.M. PENNEY, R.L. ST PETERS, M. LAPP
J. Opt. Soc. Am., 64, 712, (1974).
28. - M. LAPP eds.
Laser Raman Gas diagnostics (Plenum Press, N.Y., 1973).
29. - R. GAUFRES
Laser Raman Gas diagnostics, p. 15.

30. - J.R. SMITH, W.H. GIEDT
Int. J. Heat Mass Transfer, vol. 20, 899, (1977).
31. - R.D.B. FRASER, E. SUZUKI
Anal. Chem. Vol. 41, n° 1, 39 (1969).
32. - M. LAPP, C.M. PENNEY, R.L. ST. PETERS
General Electric, Report GE-1-PU (1973).
33. - M. LAPP, C.M. PENNEY
Advances in Infrarouge and Raman Spectroscopy, vol. 3 (1977)
Heyden and Son Ltd, London
34. - D.A. STEPHENSON, W.R. AIMAN
Comb. fl., 31, 85, (1978).
35. - M. LAPP, L.M. GOLDMAN, C.M. PENNEY
Opt. Comm. 9, 195, (1973).
36. - L.A. WOODWARD
In Raman Spectry, ed. H.A. Szymanski, Plenum Press,
N.Y., 1967, p. 35.
37. - R.J. BLINT, J.H. BECHTEL, D.A. STEPHENSON
J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer, vol. 23, 89, (1980).
38. - J.L. BRIBES, R. GAUFRES, M. MONAN, M. LAPP, C.M. PENNEY
Appl. Phys. Letters, 28, 6, 1976.
39. - M. BRIDOUX
Thèse Lille (1966).
40. - M. BRIDOUX, M. DELHAYE
Bull. Soc. Chim., 1963, 10, p. 2013.

41. - M. BRIDOUX, M. DELHAYE, F. WALLART
XXVème Congrès du GAMS, Public. Gams, 1963, 4, p. 309.
42. - M. BRIDOUX, M. DELHAYE
C.R.Acad. Sc., 1965, 261, p. 2079.
43. - M. BRIDOUX
Rev. Opt. théorique et instrum., 1967, 8, p. 389.
44. - M. BRIDOUX, M. DELHAYE
Nouv. Rev. Opt. Appl., 1970, 1, p. 23.
45. - M. DELHAYE
Thèse Lille (1960).
46. - F. WALLART
Thèse Lille (1970).
47. - J.M. BENY
Thèse 3ème Cycle, Lille (1978).
48. - M. BRIDOUX, M. DELHAYE
Time resolved and space resolved I.R. and Raman Spect.
Vol. 2, R.J.H. Clark, Ed. Heyden and Son Ltd, London (1976).
49. - H. TOURBEZ
Thèse 3ème Cycle, Lille (1975).
50. - M. BRIDOUX, M. LUCQUIN, J.P. SAWERYSYN, H. TOURBEZ
C.R. Acad. Sc., Paris, 277 (C), 1973, p. 331.
51. - M. BRIDOUX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, L.R. SOCHET
C.R.Acad. Sc. Paris, t. 286, (1978), p. 573.
52. - M. BARJ, M. BRIDOUX, A. CHAPPUT, M. CRUNELLE-CRAS, J.P. SAWERYSYN
C.R.Acad. Sc. Paris, t. 290, 1980, 16, p. 313.

53. - J.L. LORRIAUX
Thèse 3ème Cycle, Lille (1979).
54. - M. BRIDOUX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, M. DELHAYE, L.R. SOCHET, M. LUCQUIN
Comb. fl., 36, 109, (1979).
55. - F. GRASE
Thèse (à paraître).
56. - Documentation SEIN
57. - SHAPIRO
The dynamics and thermodynamics of compressible fluid flow, ch.4, vol. 1.
58. - A.G. GAYDON
The spectroscopy of flames, Chapman and Hall, London (1974).
59. - A. LABEYRIE, J.F. LAMAND
Opt. Comm., 1, 1 (1969).
60. - J.H. KENT
Comb. fl., 297, 14 (1970).
61. Tables Internationales des constantes sélectionnées. Données spectroscopiques relatives aux molécules diatomiques.
Ed. Pergamon Press, 1970.
62. - H.E. HOWARD-LOCK, B.P. STOICHEFF
J. Mol. Spect., 37, 321, (1971).
63. - R.H. TOURIN, P.M. HENRY
I.R. Spectral emissivities and internal energy distribution. Part I. Air Force Cambridge Research Center, Report AFCRC-TN-59-262 (1958).
64. - G.P. COURTOY
Can. J. Phys., 35, 608 (1957).

65. - J.P. SAWERYSYN, H. TOURBEZ, M. BRIDOUX, M. LUCQUIN
. *C.R. Acad. Sc. Paris, série C*, 277, 1973, p. 331.
. *Proceedings of the Comb. Inst. European Symp.* Ed. J.F. Weinberg
Academic Press, London, 1973, p. 729.
66. - H. TOURBEZ, L.R. SOCHET
. *C.R. Acad. Sc., Paris 281 (C)*, 1975, p. 342.
. *Proceedings of the Comb. Inst. European Symp.*, 1975, p. 72.
67. - M. BARJ, M. BRIDOUX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, J.P. SAWERYSYN, L.R. SOCHET
H. TOURBEZ
. *7th International Colloquium in Gasdynamic of explosion and reactive
Systems, Göttingen*, 1979.
. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, AIAA, 1980 (in press)
68. - L.R. SOCHET, M. LUCQUIN
J. Chim. Phys. 62, 796, 1965.
M. LEFEBVRE, M. LUCQUIN
J. Chim. Phys. 62, 775, 1965.
62, 784, 1965.
69. - F.L. GALEENER
Chem. Phys. Lett., 48, 1, 1977, p. 7.
70. - W. MUELLER, S.M. KLAINER, J. MILLER
Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers
Vol. 49, p. 120 - Meeting August 19-20, 1974, San Diego, California.
71. - A. CHAPPUT, B. ROUSSEL, J. MONTASTIER
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 289, 283, (1979).
72. - C.M. PENNEY, M. LAPP
J. Opt. Soc. Am., 66, 5, 422 (1976).
73. - H.G. WAGNER, U. BONNE
Z. Phys. Chem. 93, 26, (1960)
G. MAHNEN
Thèse de Doctorat, Louvain 1973.

74. - M. BARJ, M. BRIDOUX, A. CHAPPUT, M. CRUNELLE-CRAS, J.P. SAWERYSYN
Proceedings of the VIIth International Conference on Raman Spectroscopy,
Ottawa, 1980, p. 234.
75. - M. BARJ, M. BRIDOUX, A. CHAPPUT, M. CRUNELLE-CRAS, J.P. SAWERYSYN
dans : 18^{ème} Symposium on Combustion
Watterloo (Canada), Aug. 17-22, 1980 (in press).



- ERRATA -

Analyseur(s) d'images

Intensificateur(s) d'images

Nombre(s) d'ondes

Longueur(s) d'ondes

