Nº d'ordre : 1109

50376

1983

321

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(Spectrochimie)

par

Guy BUNTINX



ANALYSE SPATIALE DES MELANGES GAZEUX PAR SPECTROMETRIE RAMAN LASER MULTICANALE EN IMPULSION

Soutenue le 30 Novembre 1983 devant la Commission d'Examen

MM. M. BRIDOUX M. DELHAYE L.R. SOCHET J. CORSET

Président et Rapporteur Examinateur Examinateur Examinateur



T TECHNIQUES DE LILLE

Septembre 1983

.../...

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES 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, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

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

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

М. М. М.	CONSTANT Eugène FOURET René GABILLARD Robert	Electronique Physique du Solide Electronique
м.	MONTREUIL Jean	Biochimie
М.	PARREAU Michel	Analyse
м.	TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
м.	VIVIER Emile	Biologie cellulaire
м.	WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

м.	BACCHUS Pierre	Astronomie
М.	BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
Μ.	BIAYS Pierre	Géographie
м.	BILLARD Jean	Physique du solide
м.	BOILLY Bénoni	Biologie

BOUGHON Pierre Μ. BOURIQUET Robert Μ. Μ. BREZINSKI Claude Μ. CELET Paul Μ. CHAMLEY Hervé COEURE Gérard Μ. CORDONNIER Vincent Μ. DEBOURSE Jean-Pierre Μ. DYMENT Arthur Μ. M. ESCAIG Bertrand FAURE Robert Μ. Μ. FOCT Jacques М. **GRANELLE Jean-Jacques** GRUSON Laurent м. GUILLAUME Jean Μ. Μ. HECTOR Joseph Μ. LABLACHE COMBIER Alain Μ. LACOSTE Louis Μ. LAVEINE Jean-Pierre Μ. LEHMANN Daniel Mme LENOBLE Jacqueline LHOMME Jean Μ. Μ. LOMBARD Jacques LOUCHEUX Claude Μ. Μ. LUCQUIN Michel MAILLET Pierre Μ. **PAQUET Jacques** Μ. POUZET Pierre Μ. м. PROUVOST Jean Μ. ROUSSEAU Jean-Paul Μ. SALMER Georges Μ. SEGUIER Guy м. STANKIEWICZ François Μ. TILLIEU Jacques VIDAL Pierre Μ. ZEYTOUNIAN Radyadour Μ.

Algèbre Biologie végétale Analyse numérique Géologie générale Géotechnique Analyse⁻ Informatique Gestion des entreprises Mécanique Physique du solide Mécanique Métallurgie Sciences économiques Algèbre Microbiologie Géométrie Chimie organique Biologie végétale Paléontologie Géométrie Physique atomique et moléculaire Chimie organique biologique Sociologie Chimie physique Chimie physique Sciences économiques Géologie générale Analyse numérique Minéralogie Physiologie animale Electronique Electrotechnique Sciences économiques Physique théorique Automatique Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

Μ. AL FAKIR Sabah м. ALLAMANDO Etienne Μ. ANCIAN Bernard ANTOINE Philippe м. м. BART André Mme BATTIAU Yvonne BEGUIN Paul Μ. Μ. BELLET Jean Μ. BERZIN Robert м. BKOUCHE Rudolphe М. BODARD Marcel BOIVIN Jean-Claude Μ. Μ. BONNELLE Jean-Pierre м. BOSCQ Denis Μ. BOUQUELET Stéphane Μ. BRASSELET Jean-Paul

Algèbre Electronique et électrotechnique Spectrochimie Analyse Biologie animale Géographie Mécanique Physique atomique et moléculaire Analyse Algèbre Biologie végétale Chimie minérale Catalyse Probabilités Biochimie structurale Géométrie et topologie

. . . / . . .

BRIDOUX Michel Μ. BRUYELLE Pierre Μ. M. CAPURON Alfred Μ. CARREZ Christian CHAPOTON Alain Μ. COQUERY Jean-Marie м. Mme CORSIN Paule Μ. CORTOIS Jean COUTURIER Daniel Μ. CRAMPON Norbert Μ. CROSNIER Yves Μ. MILE DACHARRY Monique M. DAUCHET Max DEBRABANT Pierre М. DEGAUQUE Pierre Μ. М. DELORME Pierre DE MASSON D'AUTUME Antoine М. Μ. DEMUNTER Paul DENEL JACQUES Μ. DE PARIS Jean-Claude Μ. Μ. DEPREZ Gilbert DERIEUX Jean-Claude Μ. MILE DESSAUX Odile M. DEVRAINNE Pierre DHAINAUT André Μ. Mme DHAINAUT Nicole DORMARD Serge Μ. м. DOUKHAN Jean-Claude М. DUBOIS Henri DUBRULLE Alain М. Μ. DUBUS Jean-Paul DUPONT Christophe Μ. Mme EVRARD Micheline Μ. FONTAINE Hubert М. FOUQUART Yves м. FOURNET Bernard FRONTIER Serge Μ. Μ. GAMBLIN André **GLORIEUX** Pierre Μ. GOBLOT Rémi Μ. GOSSELIN Gabriel Μ. М. GOUDMAND Pierre GREMY Jean-Paul м. Μ. GREVET Patrick GUILBAULT Pierre Μ. HENRY Jean-Pierre Μ. Μ. HERMAN Maurice М. HOUDART René Μ. JACOB Gérard JACOB Pierre Μ. Μ. JACQUILLAT Bertrand Μ. JEAN Raymond JOFFRE Patrick Μ. Μ. JOURNEL Gérard М. KREMBEL Jean Μ. LANGRAND Claude

Chimie physique Géographie Biologie animale Informatique Electronique Psychophysiologie Paléontologie Physique nucléaire et corpusculaire Chimie organique Hydrogéologie et environnement Electronique Géographie Informatique Géologie appliquée Electronique Physiologie animale Sciences économiques Sociologie Informatique Analyse Physique du solide et cristallographie Microbiologie Spectroscopie de la réactivité chimique Chimie minérale Biologie animale Biologie animale Sciences économiques Physique du solide Spectroscopie hertzienne Spectroscopie hertzienne Spectrométrie des solides Vie de la firme (I.P.A.) Chimie appliquée Dynamique des cristaux Optique atmosphérique Biochimie structurale Ecologie numérique Géographie urbaine, industrielle et démographie Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-Algèbre riques Sociologie Chimie Physique Sociologie Sciences économiques Physiologie animale Génie mécanique Physique spatiale Physique atomique et moléculaire Informatique Probabilités et statistiques Gestion Biologie des populations végétales Vie de la firme (I.P.A.) Spectroscopie hertzienne Biochimie Probabilités et statistiques

. . ./ . . .

Mme LECLERCQ Ginette M. LEFEVRE Christian Mile LEGRAND Denise Mile LEGRAND Solange Mme LEHMANN Josiane M. LEMAIRE Jean LE MAROIS Henri Μ. Μ. LEROY Jean Marie M. LEROY Yves Μ. LESENNE Jacques LHENAFF René М. LOCQUENEUX Robert Μ. Μ. LOSFELD Joseph M. LOUAGE Francis M. MACKE Bruno M. MAHIEU Jean-Marie M. MAIZIERES Christian M. MESMACQUE Gérard MESSELYN Jean м. Μ. MESSERLIN Patrick M. MIGNOT Fulbert M. MONTEL Marc M. MONTUELLE Bernard Mme MOUNIER Yvonne Mme N'GUYEN VAN CHI Régine M. NICOLE Jacques M. NOTELET Francis M. PARSY Fernand M. PASZKOWSKI Stéphan MILE PAUPARDIN Colette M. PECQUE Marcel M. PERROT Pierre M. PERTUZON Emile M. PETIT Francis M. PONSOLLE Louis PORCHET Maurice Μ. M. POVY Lucien M. RACZY Ladislas M. RAOULT Jean-François M. RICHARD Alain M. RIETSCH François ROGALSKI Marc Μ. ROY Jean-Claude м. м. SCHAMPS Joël Mme SCHWARZBACH Yvette M. SIMON Michel М. SLIWA Henri SOMME Jean Μ. MIIe SPIK Geneviève M. STERBOUL François M. TAILLIEZ Roger М. THERY Pierre Μ. TOULOTTE Jean-Marc Μ. TURREL Georges VANDORPE Bernard Μ. м. VAST Pierre М. VERBERT André м. VERNET Philippe VILETTE Michel Μ.

Catalyse Pétrologie Algèbre Algèbre Analyse Spectroscopie hertzienne Vie de la firme (I.P.A.) Chimie appliquée Electronique, électrotechnique, automatique Electrotechnique Géographie Physique théorique Informatique Electronique Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-Physique atomique et moléculaire riques Automatique Génie mécanique Physique atomique et moléculaire Sciences économiques Analyse numérique Physique du solide Biologie et biochimie appliquées Physiologie des structures contractiles Géographie Chimie analytique Electronique, électrotechnique, automatique Mécanique Analyse numérique Biologie physiologie végétales Chimie organique Chimie appliquée Physiologie animale Chimie organique, minérale et analytique Chimie physique Biologie animale Automatique Electronique Géologie structurale Biologie animale Physique des polymères Analyse Psychophysiologie Spectroscopie moléculaire Géométrie Sociologie Chimie organique Géographie Biochimie Informatique Génie alimentaire Electronique, électrotechnique, automatique Automatique Spectrochimie infrarouge et Raman Chimie minérale Chimie inorganique Biochimie Génétique Résistance des matériaux

••/••

M. WALLART Francis M. WARTEL Michel M. WATERLOT Michel M. WERNER Georges M. WOSNIAK Michel Mme ZINN Justin Nicole Spectrochimie infrarouge et Raman Chimie inorganique Géologie générale Informatique fondamentale appliquée Hydrométallurgie Algèbre Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (CNRS LP 002641), à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dirigé par Monsieur Michel DELHAYE, Directeur d'Institut au CNRS.

Je lui suis très reconnaissant de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'accepter aujourd'hui 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 et pour avoir accepté de présider ce jury.

Que Monsieur Louis- René SOCHET, Maître de Recherche au CNRS, soit vivement remercié pour m'avoir fait bénéficier de sa compétence dans le domaine de la combustion et pour sa participation active lors de notre collaboration. Je lui suis très reconnaissant d'examiner aujourd'hui ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Jacques CORSET, Maître de Recherche au CNRS, 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 des membres du laboratoire, en particulier de M.CRUNELLE - CRAS, F.GRASE, JM.BENY, A.CHAPPUT et A.DEFFONTAINE, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde gratitude.

J'adresse mes remerciements au personnel technique du laboratoire, C.DESCAMPS, G.PETIT, R.DEMOL, JP.LABAEYE, C.LIBAERT, P.MOUVEAUX, S.TIEBOIS pour avoir participé directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Que Monsieur C.DUPRET soit assuré de mon amitié et de ma profonde reconnaissance pour l'aide apportée lors de l'élaboration des différents circuits électroniques de synchronisation.

INTRODUCTION

Depuis de nombreuses années, une partie des activités de notre laboratoire est axée sur l'analyse rapide des spectres de diffusion Raman. Ces activités ont conduit au développement de la spectrométrie Raman multicanale en impulsion permettant d'obtenir l'enregistrement simultané de tous les éléments du spectre Raman en des temps s'échelonnant entre la milliseconde et la picoseconde.

Toutefois, si la spectrométrie Raman multicanale en impulsion est aujourd'hui couramment employée dans le laboratoire pour l'obtention de spectres en temps court, la possibilité qu'elle offre d'obtenir des mesures résolues dans l'espace n'est que très rarement exploitée.

L'objet de notre travail se situe dans le cadre du développement et des applications de la spectrométrie Raman multicanale en impulsion dans le but d'accéder aux mesures quantitatives spatiales <u>in situ</u> dans des systèmes gazeux présentant des hétérogénéités de distribution des espèces moléculaires ou des hétérogénéités de température.

Dans un premier chapitre, après avoir rappelé brièvement les principes de la spectrométrie Raman multicanale et justifié l'emploi de celle- ci avec un laser fonctionnant en impulsion pour l'étude de mélanges gazeux en combustion, nous présentons les différents éléments entrant dans la constitution d'une installation de spectrométrie Raman multicanale adaptée à l'analyse spatiale de systèmes gazeux et étudions en particulier les mérites respectifs des détecteurs multicanaux monodimensionnels et bidimensionnels.

Le deuxième chapitre est consacré aux mesures des principales caractéristiques des détecteurs utilisés en spectrométrie multicanale: tube intensificateur d'images, tube analyseur d'images et barrette de photodiodes. Cette étude nous conduit à évaluer la précision expérimentale des mesures photométriques que nous comparons avec la précision relative théorique.

- 1 -

Le troisième chapitre du mémoire a trait à l'analyse de la distribution spatiale des espèces moléculaires dans un écoulement gazeux et dans une flamme de diffusion. Cette étude tend à préciser les réelles aptitudes de la spectrométrie Raman multicanale à l'analyse spatiale. Nos mesures sont comparées à celles effectuées par d'autres auteurs par prélèvement et analyse chromatographique.

Dans le quatrième chapitre, nous faisons le point sur l'état actuel des travaux effectués par spectrométrie Raman pour l'étude de la combustion dans les moteurs et rendons compte de l'étude d'applicabilité de la spectrométrie Raman multicanale en impulsion que nous avons menée au laboratoire sur un petit moteur Bernard.

Les études sur les écoulements gazeux et la flamme de diffusion ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration entre le L.A.S.I.R. et le laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de Lille I

Les travaux sur le moteur font l'objet d'un contrat entre les deux laboratoires déjà cités et le groupement scientifique des moteurs.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

		page
I.	RAPPELS SUR LA SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE	3
	1.1. GENERALITES	3
	I.2. PRINCIPE D'UNE INSTALLATION DE SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE	5
	a) Détecteurs bidimensionnels	6
	b) Détecteurs monodimensionnels	7
II	. INSTALLATION DE SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE POUR L'ANALYSE DE	
	PHASES GAZEUSES	8
	11.1. AVANTAGES APPORTES PAR LA SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE POUR	
	L'ANALYSE DE PHASES GAZEUSES EN COURS DE COMBUSTION	8
	II.2. CHOIX DES DIFFERENTS COMPOSANTS EN VUE DE L'APPLICATION PROJETEE.	10
	a) Sources laser	11
	a) Laser à colorant	12
	β) Laser YAG déclenché	13
	b) Choix du spectrographe	14
	c) Tube intensificateur d'images	16
	d) Tube analyseur d'images	17

I. RAPPELS SUR LA SPECTROMÉTRIE RAMAN MULTICANALE

I.1. - GENERALITES

La technique de spectrométrie multicanale qui consiste à enregistrer simultanément un grand nombre d'éléments spectraux, fut pendant longtemps la plus employée par l'utilisation du spectrographe à plaque photographique. Toutefois celle-ci s'appliquait mal à la spectrométrie RAMAN du fait de la faible intensité des signaux diffusés avec changement de fréquence par les molécules et du faible rendement quantique des plaques photographiques. Les détecteurs quantiques tels que les photomultiplicateurs, beaucoup plus sensibles, contribuèrent au développement de la spectrométrie Raman monocanale à balayage. Le principe de cette technique est basé sur le défilement des raies spectrales devant la fente de sortie du spectromètre derrière laquelle est placé le photomultiplicateur du spectromètre monocanal . Le spectre à analyser est découpé en n éléments spectraux de largeur $\delta\lambda$, la durée nécessaire à l'enregistrement complet du spectre est alors égale à nt = T, si t est le temps nécessaire à l'analyse d'un élément spectral et n le nombre total d'éléments spectraux à analyser.

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans l'importante perte d'information. En effet, pendant le temps t d'analyse d'un élément spectral, (n - l) éléments spectraux ne sont pas analysés et il en résulte une perte d'information. Pendant le temps total d'analyse T = nt, c'est l'information contenue dans n (n - l) éléments spectraux qui est perdue.

De par son principe de fonctionnement, la spectrométrie multicanale permet l'enregistrement simultané des n éléments spectraux du spectre à l'aide d'un récepteur unique comportant n canaux d'information. Si T' est la durée d'enregistrement du spectre, en posant T' = t = $\frac{T}{n}$, le spectre enregistré par la technique multicanale présentera le même rapport signal sur bruit que celui enregistré par la technique monocanale. La résolution temporelle,quant à elle,se trouve multipliée par n. A résolution temporelle identique (T' = T) la technique multicanale permet l'enregistrement du spectre avec un rapport signal sur bruit \sqrt{n} fois plus élevé que l'enregistrement du spectre effectué avec la technique monocanale.

L'utilisation de la spectrométrie multicanale, plutôt que la spectrométrie monocanale, apporte donc un gain appréciable en information enregistrée et suivant les cas un gain en rapport signal sur bruit ou une meilleure résolution temporelle. Cette propriété est très importante surtout si l'on s'intéresse à des phénomènes en évolution ou dont la durée de vie est courte. Il est en effet souhaitable dans ces cas de minimiser le plus possible la perte d'information.

C'est pour ces raisons qu'au laboratoire les techniques de spectrométrie multicanale ont toujours été développées parallèlement aux techniques de spectrométrie monocanale à balayage.

Dès 1962, M. BRIDOUX et M. DELHAYE ont montré qu'il était possible de pallier à la faible sensibilité des plaques photographiques utilisées couramment pour l'analyse simultanée d'un grand nombre d'éléments spectraux en employant un tube intensificateur d'images qui donne d'une image photonique primaire une image photonique secondaire intensifiée ayant sensiblemement <u>les mêmes caractéristiques géométriques et photométriques</u> que l'image primaire. (I.1)(I.2)(I.3)(I.4)(I.5)(I.6) (I.7). Cela a donné naissance à l'époque, à un nouveau type de spectromètre appelé "Spectromètre électrono-optique".

Nous allons résumer ici les principaux avantages de cette technique par rapport aux techniques classiques photographique et photo-électrique (I.8).

- La spectrométrie multicanale permet l'enregistrement simultané des éléments spectraux du spectre Raman en un temps quelques centaines de fois plus court que par la technique de spectrographie photographique.
- La simultanéité d'analyse de tous les éléments spectraux entraîne qu'aucun évènement spectral détectable apparaissant dans le spectre n'est perdu alors qu'en spectrométrie monocanale à balayage, nous l'avons vu, la probabilité de détection d'un évènement spectral est très faible.

- 4 -

- Couplée à un laser en impulsion, la spectrométrie multicanale permet l'analyse de tous les éléments spectraux du spectre de diffusion Raman en un temps très court.
- La spectrométrie multicanale permet aussi, comme nous allons le voir plus loin, l'analyse spatiale de la composition de l'échantillon.

1.2. - PRINCIPE D'UNE INSTALLATION DE SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE

Le schéma de principe d'une installation de spectrométrie Raman multicanale est donné sur la figure n° I.l.

La lumière diffusée par l'échantillon, après dispersion par un spectrographe, est focalisée sur la photocathode d'un tube intensificateur d'images qui assure la conversion de l'image photonique en une image électronique avec un rendement quantique qui peut atteindre 20 % au maximum de sensibilité de la photocathode. Cette image est transférée par l'optique électronique du tube sur un écran phosphorescent où s'effectue une conversion électrons-photons. L'image photonique apparaissant sur l'écran de sortie du tube est alors beaucoup plus "intense" du fait que l'énergie des électrons a été considérablement augmentée par la tension d'accélération appliquée entre la photocathode et l'écran phosphorescent du tube intensificateur d'images. Le gain d'un tel tube est de l'ordre de 100. On peut grouper plusieurs de ces tubes en série en couplant la photocathode du second à l'écran phosphorescent du premier par l'intermédiaire de fibres optiques. Les tubes intensificateurs d'images les plus performants ont typiquement un gain photonique de 10⁶ au voisinage de la longueur d'onde ou ils présentent le maximum de sensibilité.

L'image disponible sur l'écran phosphorescent du tube intensificateur d'images est alors transférée par des objectifs à grande ouverture ou par fibres optiques sur un photodétecteur secondaire dont le rôle est de <u>mémoriser l'information contenue</u> <u>dans l'image spectrale</u>.

- 5 -





Ce photodétecteur secondaire peut être, soit un film photographique (I.2)(I.3) ou cinématographique (I.9)(I.10), soit un tube analyseur de télévision (caméra de télévision pour bas niveau lumineux), soit plus récemment une barrette monodimensionnelle de photodiodes au silicium et dans un proche avenir, nous l'espérons, une matrice de photodiodes.

Ces photodétecteurs secondaires peuvent être classés en deux catégories : les films photographiques et les tubes analyseurs d'images qui sont des détecteurs bidimensionnels et les barrettes de photodiodes qui sont des arrangements monodimensionnels.

Les premiers permettent d'analyser la totalité de l'image spectrale disponible en sortie du tube intensificateur d'images tandis que les seconds ne permettent d'analyser qu'une faible partie de celle-ci.

a) Détecteurs bidimensionnels

Les plus couramment utilisés actuellement sont les tubes analyseurs d'images de télévision pour bas niveau lumineux. Ceux-ci assurent la traduction des informations spectrales en signaux électriques (signaux vidéo).

Ces tubes possèdent les fonctions suivantes :

- Conversion au niveau d'une photocathode de l'image spectrale photonique en une image spectrale électronique.
- Transfert et mémorisation de l'image spectrale électronique 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 ms à la fréquence de 25 lectures par seconde.

Grâce à leur grand nombre de canaux de détection, ces tubes analyseurs d'images permettent l'analyse simultanée de tous les éléments spectraux et spatiaux comme le montre la figure I.2(a).

- 6 -



FIGURE I.2.: Principe de la spectrométrie Raman en trois dimensions (spectrométrie 3D)

(BUS)

En effet un signal présent dans l'image électronique et mémorisé sur la cible du tube analyseur d'images comporte trois sortes d'informations (Figure I.2(b)).

- Sa situation dans un élément spectral déterminé repérée sur l'axe OY permet de caractériser la nature de l'édifice chimique présent dans l'échantillon.
- Son intensité renseigne sur la concentration de l'édifice chimique dans l'échantillon.
- Sa situation repérée le long de l'axe OX renseigne sur la localisation de l'édifice chimique dans l'échantillon puisque le signal présent en A" sur la cible du tube analyseur d'images est corrélé à un élément bien déterminé A de l'échantillon.

Ces photodétecteurs conduisent donc à une spectrométrie en trois dimensions souvent notée "spectrométrie 3 D".

b) Détecteurs monodimensionnels

Ceux-ci sont constitués d'un arrangement monodimensionnel de photodiodes au silicium accolées les unes aux autres. Chaque photodiode mesure 2,5 mm de hauteur et 25 μ m de largeur et est donc particulièrement bien adaptée à l'analyse d'un élément spectral, mais nous allons voir que ces barrettes de photodiodes peuvent également servir pour l'analyse spatiale d'un seul édifice dans un échantillon caractérisé par une fréquence de vibration v (I.11).

Sur la figure I.3(a), la barrette de photodiodes est placée perpendiculairement aux raies spectrales et chaque diode intègre le signal diffusé à la fréquence v sur toute la hauteur de la raie. Le signal électrique issu de la barrette de photodiodes correspond alors bien au spectre Raman de l'échantillon analysé.

La figure I.3(b) montre, comment à l'aide du même détecteur, il est possible d'accéder à la localisation spatiale d'un édifice chimique dans l'échantillon. La barrette de photodiodes est cette fois ci placée parallèlement aux raies spectrales.

- 7 -



Une raie de vibration caractéristique du composé que l'on veut analyser est sélectionnée par une fente et focalisée sur le détecteur. Chaque photodiode intègre alors l'intensité diffusée par un point bien précis de l'échantillon. Il faut noter au passage que cela n'est vrai que pour un stigmatisme rigoureux des composants optiques utilisés et du spectrographe employé. Le signal électrique obtenu par lecture de la barrette représente la variation de la concentration de l'espèce analysée le long de la trace diffusante dans l'échantillon.

Ce type de détecteur conduit à une spectrométrie en deux dimensions souvent notée "spectrométrie 2 D".

Une analyse détaillée du principe de fonctionnement de ces barrettes de photodiodes sera faite dans la suite de ce chapitre.

Nous avons résumé ici brièvement le principe de la spectrométrie multicanale. Nous avons vu que cette méthode permettait une perte minimum d'information et conduisait selon le type de photodétecteur secondaire utilisé à une spectrométrie en trois dimensions (3 D) ou en deux dimensions (2 D).

Nous allons décrire dans la seconde partie de ce chapitre les caractéristiques d'une telle installation plus spécialement conçue pour l'analyse des phases gazeuses hétérogènes en cours ou non de combustion.

II. - INSTALLATION DE SPECTROMÉTRIE RAMAN MULTICANALE POUR L'ANALYSE DE PHASES GAZEUSES

11.1. - AVANTAGES APPORTES PAR LA SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE POUR L'ANALYSE DE PHASES GAZEUSES EN COURS DE COMBUSTION

Nous allons voir comment l'emploi d'une installation de spectrométrie Raman multicanale couplée à un laser fonctionnant en impulsion permet l'obtention de spectres de diffusion Raman dans les flammes avec un bon rapport signal sur bruit

- 8 -

et avec une excellente résolution temporelle.

La source majeure de bruit qui limite la précision des mesures en spectrométrie Raman de flammes est l'émission lumineuse liée à la réaction de combustion. Beaucour d'études par spectrométrie Baman ont été effectuées sur des flammes laminaires peu lumineuses telles que les flammes d'hydrogène (I.12)(I.13)(I.14) excitées par des sources laser continues.

L'étude de flammes lumineuses ou turbulentes nécessite quant à elle l'emploi de sources laser fonctionnant en impulsion couplées à une chaîne de détection obturable (I.15)(I.16).

Nous allons donner un exemple pratique tiré de la référence (I.12) qui démontre tout l'intérêt que peut offrir l'emploi de laser fonctionnant en impulsion en spectrométrie Raman multicanale.

M. BARJ a calculé le nombre de photons diffusés correspondant à la branche Q de l'azote arrivant sur son détecteur (photomultiplicateur) pour une flamme de propa à la pression atmosphérique contenant 60 % d'air. Pour une excitation continue (laser à argon ionisé émettant à 4880 Å) de 10 Joules (10 W pendant une seconde d'intégration), le nombre de photons Raman frappant la photocathode du détecteur est de l'ordre de 1,25 10^7 photons quand l'optique de collection de la lumière diffusée est ouverte à F/1.

La luminosité de la flamme de propane considérée est de l'ordre de 10^{-9} W/sr.cm³. À selon la référence (I.17). Tous calculs effectués, on trouve que le nombre de photons émis par la flamme de propane arrivant sur le détecteur pendant une seconde et à la longueur d'onde ou apparaît la raie de vibration de l'azote (20 Å de large) est de 3,7 10^7 photons, soit un chiffre environ trois fois supérieur au signal Raman. Ce fond lumineux apporte un bruit qui limite énormément la précision des mesures d'intensité des raies Raman.

Si on considère maintenant le cas où l'excitation du spectre Raman est assurée par un laser YAG délivrant une impulsion de l Joule pendant 15 ns, toutes conditions antérieures restant identiques, le nombre de photons arrivant sur le détecteur

- 9 -

est alors de l'ordre de 1,74 10⁶ photons Raman.

Si conjointement à l'utilisation de ce laser en impulsion nous employons un détecteur obturable qui ne s'ouvre que pendant la durée d'excitation, le nombre de photons provenant du fond lumineux vus par le détecteur est alors considérablement réduit.

Ainsi, pour la même flamme de propane, la luminosité vue par une détection ouverte pendant 100 ns est de l'ordre de quatre photons seulement. Cet exemple simple illustre parfaitement tout le gain que l'on peut tirer de l'emploi simultané d'un laser fonctionnant en impulsion et d'un détecteur obturable. Cela permet de s'affranchir d'une grande partie du fond lumineux engendré par une flamme lumineuse et d'observer la diffusion Raman dans de meilleures conditions.

Il faut noter que l'on peut, grâce à cette méthode, enregistrer l'ensemble des éléments spectraux et spatiaux à l'aide d'une seule impulsion laser avec une résolution temporelle de quelques nanosecondes (durée de l'impulsion laser).

11.2. - CHOIX DES DIFFERENTS COMPOSANTS EN VUE DE L'APPLICATION PROJETEE

Nous avons vu que l'emploi de la spectrométrie Raman multicanale en impulsion permet d'obtenir des spectres de diffusion Raman dans les flammes lumineuses.

Toutefois, la faiblesse des signaux diffusés par les gaz (section efficace de diffusion de l'ordre de 10^{-30} cm²/sr.molécule) et notamment par les gaz présents dans les flammes qui sont à très faibles concentrations impose un choix de composants optiques et de spectrographes très lumineux ainsi que de chaînes de détection très sensibles.

Le but de notre travail étant d'apporter une contribution à l'analyse quantitative spatiale des phases gazeuses en cours ou non de combustion, nous allons voir quels éléments nous avons été amenés à choisir pour réaliser une installation de spectrométrie Raman multicanale en impulsion adaptée à ces applications.

a) Sources laser

Le laboratoire dispose d'une source laser YAG doublée en fréquence délivrant des impulsions d'une énergie de l'ordre de l,4 J, en un temps de 15 ns. Ce type de laser s'adapte parfaitement à la spectrométrie Raman multicanale en impulsion. Toutefois les très grandes puissances lumineuses émises instantanément par ce type de laser peuvent parfois devenir un obstacle à l'observation de la diffusion Raman spontanée. En effet, au point de focalisation du faisceau laser, le champ électrique de l'onde lumineuse laser peut être tellement intense qu'un électron des couches périphériques de l'échantillon peut quitter le champ d'attraction du noyau : La molécule s'ionise et il s'ensuit une émission lumineuse très intense sur tout le spectre : c'est le "claquage".

Ces phénomènes de "claquage" se produisent d'autant mieux que le milieu est dense. Dans le cas de combustion, des particules solides imbrûlées peuvent favoriser grandement ces "claquages".

Une conséquence immédiate de ce phénomène est qu'il faut toujours prendre soin de ne pas trop concentrer le faisceau au niveau des fenêtres optiques d'entrée et de sortie du compartiment contenant le système gazeux à analyser car les "claquages" susceptibles de s'y produire ne manqueraient pas de provoquer une rupture des fenêtres optiques.

D'autres phénomènes liés à la puissance du faisceau laser peuvent empêcher ou gêner l'observation de l'effet Raman spontané tel l'effet Raman stimulé que nous avons observé dans certains cas (surtout sur CO_2).

Nous voyons donc que si un laser très "puissant" favorise la réjection de l'émission lumineuse parasite, il peut souvent aussi induire des phénomènes nuisibles pour l'observation de l'effet Raman spontané.

C'est pour ces raisons que nous avons été amenés à développer un laser à colorant délivrant une énergie de l'ordre du joule mais en un temps beaucoup plus long (quelques microsecondes). La densité de puissance contenue dans le faisceau est alors bien moindre et les phénomènes décrits précédemment ne peuvent plus se produir: D'autre part, il faut noter qu'une résolution temporelle de l'ordre de quelques microsecondes est suffisante en regard des phénomènes à étudier.

Nous avons déjà décrit ce laser dans un précédent mémoire (I.18). Nous en rappelerons ici simplement les principales caractéristiques.

a) Laser à colorant

Le laser à colorant réalisé est un laser pompé par six flashes linéaires. Sa structure est constituée de trois biellipses mises bout à bout, décalées les unes par rapport aux autres de l20 degrés.

Dans une structure bielliptique, les flashes sont disposés sur un des foyers de chacune des biellipses tandis que la cuve à colorant est placée sur leur foyer commun (voir figure I.4).

La cavité optique du laser est fermée à l'une de ses extrêmités par un miroir à couche multidiélectrique traité Très Haute Energie de coefficient de réflexion maximum (99,9 %) de 550 à 650 nm. Le miroir de sortie de la cavité possède un coefficient de réflexion de 45 % à 590 nm. Les lames à faces parallèles fermant la cuve à colorant sont traitées anti-reflet.

La sélection spectrale est assurée par un interféromètre de FABRY-PEROT intracavité constitué de deux lames séparées par une lame d'air de 15 µm d'épaisseur. Leur planéité est à $\lambda/20$ et le coefficient de réflexion de la couche multidiélectrique déposée est de 50 %. Un deuxième étalon de FABRY-PEROT plus épais (150 microns) peut être ajouté dans la cavité de manière à augmenter la finesse spectrale de la raie émise.

Notre but étant d'étudier des phases diluées telles que des gaz par spectrométrie Raman, il est donc nécessaire d'obtenir un maximum d'énergie en sortie du laser. Nous avons donc été amenés à utiliser la Rhodamine 6 G comme colorant car c'est celui qui présente actuellement le meilleur rendement. Ce colorant est utilisé en solution dans le méthanol à une concentration de 10⁻⁴ Mole/1.

- 12 -



FIGURE 1.4.: Réflecteur bielliptique



Les caractéristiques du laser réalisé sont récapitulées ci-dessous :

- Energie émise en bande fine : l J.

- Fréquence de répétition : 1 Hz.

- Largeur temporelle de l'impulsion à mi-hauteur : 3 µs.

- Longueur d'onde d'émission accordable par rotation de l'étalon de FABRY-PEROT sur une plage de 100 Å comprise entre 5900 et 6000 Å (une plage d'accord plus grande peut être obtenue en utilisant un étalon de FABRY-PEROT plus fin).

Le laser réalisé peut être comparé aux modèles commerciaux par ses performances. Il sera utilisé dans le cas d'analyse de phases gazeuses ou de flammes peu émissives.

B) Laser YAG déclenché QUANTEL

Le YAG (Y_3 Al₅ 0₁₂) est un cristal cubique dopé par des ions Néodyme Nd³⁺ qui se substituent aux ions Y^{3+} .

Le laboratoire dispose d'un laser YAG déclenché de marque QUANTEL type NG 24 qui a été modifié en 1982 de manière à stabiliser l'énergie lumineuse émise et à obtenir un faisceau beaucoup plus homogène. En effet, l'ancien système était équipé d'un amplificateur à double passage qui altérait grandement la qualité du faisceau.

Le schéma du nouveau système est donné sur la figure I.5.

L'oscillateur est constitué d'une cavité POLAREX (I.19) qui fonctionne en couplant la sortie de l'oscillateur (polarisée horizontalement) à un miroir divergent, de coefficient de réflexion maximum, à travers une lame 1/4 d'onde. Après réflexion, le faisceau divergent polarisé circulairement repasse dans la lame 1/4 d'onde et ressort polarisé verticalement. Celui-ci va alors être réamplifié en traversant le barreau de YAG. La cavité POLAREX permet donc à la tête constituant l'oscillateur de fonctionner aussi comme un étage d'amplification.



FIGURE I.5.: Configuration du Laser YAG QUANTEL

BUS

Le cheminement du faisceau en direction du second miroir (miroir plan à coefficient de réflexion maximum) est interrompu par un prisme de GLAND-TAYLOR transparent aux polarisations horizontales. Il dévie hors de la cavité les polarisations verticales. Ce prisme sert aussi de polariseur pour la cellule de Pockels, le nombre de pièces optiques est ainsi minimisé à l'intérieur de la cavité.

Le barreau de YAG constituant la tête oscillatrice possède un diamètre de 6 mm pour une longueur de 65 mm. La concentration en ion Nd³⁺ est de l %.

Le faisceau issu de la cavité est successivement amplifié par une tête comportant un barreau de YAG de 9 mm de diamètre et de 65 mm de long dopé à 1 %, et par une tête munie d'un barreau de verre au Néodyme de 16 mm de diamètre et de 235 mm de longueur.

L'énergie en sortie du dernier amplificateur est d'environ 3,4 J à 1,06 µm.

Un cristal doubleur de fréquence en KDP baignant dans du fréon assure la conversion de l'infrarouge en visible à 532 nm avec un rendement de 40 %.

L'énergie dans l'impulsion lumineuse est de 1,4 J à 532 nm. La durée de l'impulsion lumineuse est égale à 15 ns.

La fréquence de récurrence est de un coup toutes les deux secondes lorsque l'on n'utilise que les deux têtes munies de barreau de YAG et de un coup toutes les trente secondes lorsque l'amplificateur au verre Néodyme fonctionne.

L'énergie lumineuse émise est stable et ne varie que pendant la montée en température du cristal doubleur de fréquence. La variation pendant cette phase avoisine 5 %.

b) Choix du spectrographe

La faible intensité des signaux de diffusion Raman dans les gaz impose l'emploi de spectrographes très lumineux et possédant un taux de lumière parasite très faible.

- 14 -

En effet, l'absence de fente de sortie entraîne une élimination de la lumière diffusée par les pièces optiques beaucoup moins bonne que dans un spectromètre monocanal. Ce "voile de fond" contribue à détériorer le rapport signal sur bruit.

Une solution répondant à ces problèmes a été trouvée il y a quelques années au laboratoire (I.20) par l'emploi de réseaux holographiques concaves.

Les spectrographes à réseaux holographiques concaves ne comportent en général comme pièces optiques qu'un miroir aluminé et le réseau lui-même. Les propriétés propres des réseaux holographiques conduisent à des taux de lumière parasite très faibles.Ce type de spectrographe semble donc répondre tout à fait au problème posé par l'analyse de faibles signaux lumineux, malheureusement, les réseaux holographiques possèdent des aberrations de stigmatisme et ne conviennent donc pas pour les études nécessitant une résolution spatiale, ce qui est notre cas.

Les seuls spectrographes possédant peu d'aberrations de stigmatisme sont les spectrographes à optique à lentille.

Leur luminosité est moins bonne mais reste acceptable. Le choix d'objectifs de qualité et d'un réseau holographique plan permet de minimiser le taux de lumière parasite.

Nous avons été amenés à adapter un spectrographe existant au laboratoire à nos études. Il s'agit d'un polychromateur à un seul étage dispersif constitué d'un réseau plan comporant 1800 traits par millimètre et 2 objectifs disposés à l'entrée (collimateur) et à la sortie (objectif de chambre) permettant d'avoir une configuration stigmatique. Le choix du nombre de traits du réseau et de la longueur focale de l'objectif de chambre nous permet de définir la résolution et le champ spectral d'analyse le mieux adapté à nos études.

Le collimateur est constitué par un objectif astronomique CLAVE de 608 mm de longueur focale ouvert à F/5,5. En sortie, nous avons utilisé principalement soit un objectif photographique de longueur focale 600 mm, soit un objectif de longueur focale égale à 270 mm.

- 15 -

La combinaison (608 mm/600 mm) donne une dispersion linéaire de 10 Å/mm, soit une dispersion linéaire réciproque de 35 cm⁻¹/mm au voisinage de 532 nm. La combinaison (608 mm/270 mm) donne quant à elle respectivement des dispersions de 22 Å/mm et 78 cm⁻¹/mm à 532 nm.

Le schéma de ce spectrographe est donné sur la figure I.6.

Une grande partie de la lumière diffusée sans changement de longueur d'onde (diffusion Rayleigh) et des réflexions de la raie excitatrice est éliminée par un filtre SCHOTT référencé OG 550 pour l'emploi avec le laser YAG et référencé RG 630 pour l'emploi avec le laser à colorant.

Les courbes de transmission respectives de ces deux filtres sont données sur la figure 1.7.

c) Tube intensificateur d'images

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, son rôle est de transformer une image optique à densité photonique faible en une image optique à densité photonique plus élevée <u>tout en respectant les caractéristiques géométriques</u> <u>et photoniques de l'image initiale</u> et en générant le minimum de signaux parasites. Il faut d'autre part que le tube intensificateur d'images possède un gain photonique suffisant pour que chaque photoélectron émis par la photocathode donne lieu au niveau du dernier écran phosphorescent à l'émission d'un nombre suffisant de photons pour obtenir un signal détectable par le récepteur secondaire.

Le tube intensificateur d'images à employer doit aussi permettre le fonctionnement en mode obturable et donc posséder une grille de commande.

Nous avons utilisé un tube E.M.I. à quatre étages, type 9912 qui répond parfaitement à ces spécifications.

- 16 -



BUS



FIGURE 1.7.: Courbes de transmission des filtres SCHOTT OG 550 et RG 630



Ses principales caractéristiques sont :

- Une fenêtre d'entrée en saphir d'un diamètre utile de 47 mm permettant l'utilisation dans le domaine de l'ultra-violet.
- Une photocathode de type S 20 ayant sa réponse étendue dans le rouge présentant un maximum de sensibilité à 420 nm.
- Une focalisation magnétique.
- Un gain typique de 4 10⁶ à 45 kV.
- Une résolution de 35 paires de lignes par millimètre au centre de l'écran.
- Une distorsion de 2 % à 20 mm du centre de l'écran.
- Un bruit thermique de l'ordre de 200 e7/cm^2 .s.
- Une tension nécessaire au blocage du tube de 4 kV.

d) Tube analyseur d'images

L'emploi d'un photorécepteur secondaire très sensible permet de faire fonctionner à basse tension le tube intensificateur d'images auquel il est optiquement couplé et par conséquent de minimiser le bruit dû à l'ionisation des gaz résiduels à l'intérieur de celui-ci. En effet, pour des valeurs élevées de la tension appliquée au tube, le champ électrique dans chaque étage est suffisant pour que soit atteint le potentiel d'ionisation des molécules de gaz résiduels : les ions ainsi créés possèdent une énergie supérieure à celle des électrons et donnent lieu au niveau de la photocathode à une photoémission importante.

Il existe deux catégories essentielles de tubes analyseurs d'images adaptés à la détection de phénomènes lumineux très faibles : les tubes S.E.C. et les tubes S.I.T. Les seconds présentent une meilleure sensibilité (environ 10 fois plus sensible) et une meilleure résistance aux éclairements intenses que les premiers ; ils semblent donc mieux adaptés à nos problèmes.

Un tube S.I.T. (Silicon Intensified Target) possède un élément photosensible qui est une photocathode de type S_{20} . Les photons incidents donnent lieu à une

émission d'électrons qui, accélérés et focalisés frappent une cible où ils se multiplient et s'accumulent. Cette cible constituée d'un matériau semi-conducteur garde l'image électronique du spectre sous forme d'une répartition de charges électriques. La lecture des charges accumulées sur la cible est effectuée par l'intermédiaire d'un faisceau d'électrons lents qui balaie la cible séquentiellement (balayage standard de télévision), et transforme l'image électronique en signaux électriques (signaux vidéo).

Le schéma d'un tel tube est donné sur la figure I.8.

Les principales caractéristiques d'un tube S.I.T. peuvent être résumées ainsi (I.8) :

- Une grande sensibilité (200 µA/Lm).
- Un gain de cible important (2500).
- Une faible rémanence.
- Une bonne résistance aux éclairements intenses.

Toutefois, la faible dynamique des tubes analyseurs d'images (rapport du signal de saturation au plus petit signal détectable) est très gênante lorsque l'on veut analyser simultanément deux espèces moléculaires à des concentrations très différentes ou ayant des sections efficaces de diffusion très différentes.

L'emploi des tubes analyseurs d'images pour effectuer de l'analyse spatiale n'est pas idéal car ces tubes comportent toujours des instabilités dans le balayage de la cible. Ces instabilités introduisent par conséquent des erreurs quand on veut déterminer la localisation des différentes espèces chimiques dans l'échantillon.

C'est pour ces raisons que nous avons expérimenté au laboratoire des détecteurs possédant une meilleure dynamique et ne comportant pas de système de balayage par faisceau d'électrons. Ils présentent donc de ce fait une meilleure stabilité géométrique.



FIGURE I.8.: Schéma de principe d'un tube analyseur d'images S.I.T.

BUS

e) Détecteur à barrette de photodiodes

Les barrettes de photodiodes que nous avons utilisées sont de marque RETICON (série S) (I.21). Elles comportent 1024 photodiodes accolées d'une largeur de 25 µm chacune, ce qui correspond à une densité de 40 diodes par millimètre et une longueur hors tout de 25,6 mm. Chaque élément photosensible possède une hauteur de 2,5 mm ce qui lui donne une géométrie parfaitement adaptée au couplage avec un spectrographe.

Les photodiodes sont constituées d'une plaquette de type p dans un substrat de type n. Une couche de SiO₂ recouvre le tout de manière à protéger le photodétecteur (Figure I.9 (a)(b)).

Chaque photodiode est associée à une capacité de stockage de charges électriques (capacité de la jonction p-n) et à un commutateur de type MOS qui permet la "lecture" séquentielle du nombre de charges se trouvant dans cette capacité.

Le principe de fonctionnement est basé sur le fait que les charges stockées dans la capacité d'une photodiode polarisée en inverse diminuent proportionnellement au nombre de photons arrivant sur la photodiode. On conçoit alors tout l'intérêt que peut présenter ce type de détecteur pour les mesures photométriques.

Les photons arrivant sur les zones photosensibles créent des paires électrontrou dont la migration donne lieu à un courant qui décharge la capacité de jonction. Les charges électriques négatives sont collectées et mises en mémoire sur les plaquettes de type p pendant la période d'intégration. Les surfaces de type n et de type p sont photosensibles. La lumière arrivant sur les régions de type p y génère des charges qui sont mémorisées sur ces diodes. Sur les régions de type n situées entre deux régions de type p, les charges générées se divisent entre les deux diodes adjacentes et donnent la réponse qui est montrée sur la figure I.9(c).

La figure I.10(a) montre la courbe de réponse (rendement quantique) d'un tel détecteur en fonction de la longueur d'onde (d'après la référence (I.22)).


Répartition des charges en fonction de la position de la lumière incidente

c)



FIGURE I.10.a.: Rendement quantique de la barrette de photodiodes RETICON (d'après TALMI)



FIGURE 1.10.b.: Rendement quantique de la barrette de photodiodes comparé à celui de différentes photocathodes

Notons simplement que les rendements quantiques atteints (75 % entre 600 et 700 nm) ainsi que la plage de fréquence couverte (200 nm \rightarrow 1100 nm) dépassent largement les possibilités de n'importe quelle photocathode (I.23). (voir figure I.10(b)).

a) Circuit de lecture (voir figure I.11)

Chaque cellule est constituée d'une photodiode et d'une diode aveugle, toutes deux associées à une capacité de stockage de charges électriques. Ces diodes sont connectées par des commutateurs multiplexés MOS respectivement à la ligne vidéo et à la ligne "aveugle". Une paire de lignes est affectée aux diodes paires et une autre aux diodes impaires. Le rôle de ces lignes est de recharger les capacités qui ont été vidées par le processus décrit précédemment.

Un registre à décalage ferme et ouvre séquentiellement l'interrupteur MOS associé à chaque diode restituant ainsi la charge de saturation (Q_{sat}) , quand le commutateur MOS est fermé. Le nombre de charges nécessaire pour atteindre Q_{sat} dépend de l'état de décharge de la capacité et par conséquent de la quantité de lumière reçue par le détecteur. Le nombre de charges réintroduites constitue le signal vidéo. Ainsi, le signal de sortie obtenu après chaque balayage est constitué d'un train de l024 impulsions, chacune étant proportionnelle au nombre de photons reçus par chaque photodiode.

B) Bruit de commutation

Les interrupteurs MOS introduisent un bruit de commutation très important et le signal vidéo est alors constitué de la somme des signaux utiles et des signaux parasites. Le bruit de commutation peut être facilement éliminé grâce à la diode aveugle qui est associée à chaque photodiode.

Ces diodes aveugles sont commutées à la ligne aveugle en même temps que les photodiodes sont connectées à la ligne vidéo. La ligne aveugle ne donne alors que le signal dû aux commutations. Celui-ci est identique sur la ligne vidéo et sur la ligne aveugle. On peut alors éliminer ces signaux de commutations en amplifiant

- 20 -



FIGURE I.11.: Schéma équivalent de la barrette de photodiodes RETICON



de manière différentielle les lignes vidéo et aveugle. On obtient ainsi le signal vidéo purifié qui présente un bien meilleur rapport signal sur bruit.

 γ) Bruit thermique

Par effet thermique, il peut y avoir création d'une paire électron-trou qui va contribuer à décharger la capacité de jonction de la photodiode. A température ordinaire, le bruit thermique peut décharger complètement la capacité en moins de 10 s.

δ) Bruit de lecture

Le bruit de lecture est constitué de trois composantes :

- Le bruit de recharge qui est égal à (KTC)²/q où K est la constante de BOLTZMAN,
 T la température en Kelvin, C la capacité de la jonction et q la charge électrique.
- Le bruit de grenaille, défini comme la racine carrée du nombre d'électrons correspondant au courant noir.
- Le bruit d'amplification qui dépend de la qualité des circuits utilisés. On trouvera des détails sur les techniques d'amplification à très faible bruit dans les références (I.23)(I.24)(I.25).

L'abaissement de la température permet de réduire l'importance des deux premières composantes du bruit de lecture. Ceci conduit à des valeurs globales du bruit de lecture inférieures à 1000 e⁻.

 f) Avantages apportés par l'utilisation de barrette de photodiodes en spectrométrie Raman multicanale.

a) Grande dynamique

Les barrettes de photodiodes utilisées (RETICON série S) possèdent une exposition de saturation égale à 61 nJ/cm^2 et une réponse typique à 600 nm égale à 2,3 10^{-4} C/J.cm⁻² ce qui donne une charge de saturation de 14 pC soit approximativement 10^{8} e⁻.

Le bruit de lecture est quant à lui de l'ordre de 10^3 e⁻. Ceci conduit à une dynamique intrinsèque de la barrette de 10^5 .

Bien qu'il ait été démontré que l'on pouvait parfaitement utiliser des barrettes de photodiodes pour l'enregistrement direct du spectre de diffusion Raman spontanée de liquides ou de solides à l'aide d'un laser continu (I.26) (I.27) ou même avec un laser fonctionnant en impulsion (I.28) (I.29), il semble difficile d'utiliser celles-ci directement dans le cas de la diffusion Raman spontanée en impulsion dans les gaz. La grande dynamique de la barrette de photodiodes est alors limitée à celle du tube intensificateur d'images placé en amont.

B) <u>Insensibilité vis à vis des éclairements intenses</u>

Les photodiodes soumises à un éclairement intense voient leur capacité de jonction se décharger très rapidement et lorsqu'elles sont totalement vidées, les photodiodes correspondantes deviennent aveugles.

γ) <u>Stabilité</u> géométrique

Les barrettes de photodiodes ont des dimensions géométriques très bien définies et ne possèdent pas de zone aveugle à leur surface. Ces propriétés de stabilité géométrique garantissent une parfaite définition spectrale lorsque la barrette est placée perpendiculairement aux raies spectrales et une parfaite définition spatiale lorsque celle-ci est placée parallèlement aux raies spectrales.

δ) <u>Sensibilité</u>

La sensibilité de tels détecteurs a été testée au laboratoire et A. DEFFONTAINE a montré qu'elle était comparable à celle des tubes analyseurs d'images pour bas niveau lumineux du type S.E.C. lorsque la barrette est placée perpendiculairement aux raies spectrales, c'est à dire lorsque les raies spectrales ne sont vues que par un très faible nombre de photodiodes.

ε) Possibilité d'intégration

Lorsque le détecteur est refroidi, des durées d'intégration de plusieurs dizaines de secondes peuvent être facilement utilisées. Toutefois cette possibilité n'a pas été employée dans notre cas puisque nous avons utilisé des lasers fonctionnant en impulsion à faible taux de répétition.

Nous avons analysé dans ce paragraphe les éléments entrant dans la construction d'une installation de spectrométrie Raman multicanale appliquée à l'étude des phases gazeuses en cours ou non de combustion. Nous allons maintenant décrire l'installation qui est utilisée au laboratoire.

11.3 - INSTALLATION DE SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE EN IMPULSION UTILISEE AU LABORATOIRE

Le schéma de principe de cette installation est donné sur la figure I.12.

La partie détection utilisant le tube analyseur d'images (détection en trois dimensions) a été mise au point et perfectionnée au cours des années au laboratoire par F. GRASE (I.30). Notre contribution à l'amélioration de cette installation a été l'adaptation et la mise en place de détecteurs à barrette de photodiodes (détection en deux dimensions) dont nous avons vu les avantages au paragraphe précédent. Nous avons également adapté le laser à colorant à cette installation.

Nous allons rappeler ici succinctement son fonctionnement aussi bien en trois dimensions (3 D) qu'en deux dimensions (2 D).



RECURE T 12 . Installation de spectrométrie Raman multicanale en impulsion utilisée au laboratoire

a) Détection 3 D (I.30)

a) <u>Synchronisation laser - tube analyseur d'images - tube intensificateur</u> <u>d'images</u>

Pour pouvoir observer l'image spectrale Raman non dégradée, il faut respecter deux conditions :

- Il faut que l'image spectrale Raman au niveau du plan focal du spectrographe apparaisse au moment où le tube intensificateur d'images est débloqué.
- Il faut que l'image spectrale Raman intensifiée en sortie du tube intensificateur d'images apparaisse au moment où le faisceau d'électrons lentscommence le balayage de la cible du tube analyseur d'images, s'il n'en est pas ainsi, il y aura perte d'information (voir chapitre IV).

La deuxième condition est relativement facile à réaliser car le tir laser peut intervenir pendant le balayage des premières lignes TV car ces lignes ne sont que rarement utilisées. Nous avons donc plusieurs dizaines de microsecondes pour assurer la synchronisation entre le laser et la caméra.

Par contre, la première condition est beaucoup plus contraignante : il faut caler l'impulsion lumineuse laser de 15 ns dans une porte électronique de 40 ns de largeur à mi-hauteur. Le jitter ne peut alors excéder quelques nanosecondes. La synchronisation correspondante n'est possible que par l'emploi de ligne à retard à constante localisée permettant un réglage très précis des retards. Le réglage s'effectue en ajustant la longueur de la ligne à retard et la longueur des cables électriques de liaison. Le circuit électronique de synchronisation commande le générateur de créneaux de haute tension 4 kV \rightarrow 0, (réalisé au laboratoire par F. GRASE), destiné au déblocage du tube intensificateur d'images E.M.I. Ce système utilise une ligne à décharge qui met en forme l'impulsion haute tension. En ajustant la longueur de cette ligne, on peut facilement faire varier la durée du créneau de haute tension. Les meilleures performances obtenues sont actuellement un temps de montée et de descente de 10 ns et un créneau de 40 ns de largeur à mihauteur. Notons au passage qu'un deuxième générateur de créneauxde haute tension moins performant (créneaux de quelques microsecondes) est également disponible. Nous l'avons utilisé dans certaines de nos expériences comme nous le verrons par la suite.

B) Traitement du signal vidéo

La lecture de l'image spectrale mémorisée sur la cible d'un tube analyseur d'images peut se faire de deux manières différentes (I.8) :

 On place le "balayage ligne" de la cible perpendiculairement aux raies spectrales.
 Dans ce cas, à chaque ligne correspond le spectre Raman d'une région différente de l'échantillon, un oscilloscope à base de temps retardée permet l'exploitation de chacun des spectres.

Malheureusement cette méthode ne peut s'appliquer qu'à l'analyse de raies spectrales très intenses car la bande passante très large nécessaire entraîne un niveau de bruit élevé. De plus, les systèmes d'acquisition courants ne permettent pas la mise en mémoire d'une ligne de télévision (durée de lecture d'une ligne : 64 µs).

- On place le "balayage ligne" de la cible parallèlement aux raies spectrales. Ici tous les photons contenus dans un élément spectral sont intégrés sur toute la hauteur de fente. Il y a donc perte de l'information spatiale. La solution la plus pratique pour atteindre la résolution spatiale avec cette configuration est de découper artificiellement des bandes verticales perpendiculairement aux lignes de balayage : chaque bande correspond à un élément de volume donné de l'échantillon.

Ce découpage en bandes verticales est assuré par un "masque électronique" réalisé au laboratoire par F. GRASE et récemment amélioré par C. DUPRET. Il est essentiellement constitué d'une porte analogique. Dans la pratique, l'utilisateur règle un retard afin de déplacer la bande verticale d'analyse, laquelle possède une largeur également réglable. Une illustration du fonctionnement de ce masque est donnée sur la figure I.13. Sur ce schéma, nous avons représenté la bande verticale, habituellement visualisée en sombre sur le moniteur de télévision, qui





FIGURE I.13.: Principe du masque électronique



-...

permet de délimiter la zone examinée, tout le reste de l'image étant masqué. Par déplacement de cette bande sombre, on recueille les informations spectrales contenues dans chaque zone.

Un filtre passe bas incorporé au masque, de bande passante réglable de 3 KHz à 8 KHz, permet d'éliminer les hautes fréquences dues aux signaux de synchronisation du balayage ligne. Le signal filtré obtenu est alors envoyé sur un oscilloscope pour visualisation directe ou vers un système d'acquisition et de traitement de données.

L'unité de synchronisation caméra-laser commande la mise en mémoire de l'image contenant le signal Raman dans la mémoire magnétique d'un vidéodisque. L'appareil utilisé, de type MS 200, est fabriqué par la firme C.V.I. Un inverseur permet soit de visualiser l'état de la mémoire, soit de suivre le phénomène observé en temps réel. La bande passante de cet appareil n'excède pas 4 MHz. Il faut donc s'attendre à une résolution de l'ordre de 250 points par ligne. Ce vidéodisque ne permet de mémoriser qu'une seule image, c'est à dire deux trames, (paire et impaire) correspondant à la lecture de la cible du tube analyseur d'images.

Une fois l'image figée dans le vidéodisque, on peut lui faire subir toutes sortes de traitement car la lecture de celle-ci est permanente (traitement de l'image spectrale Raman par le masque électronique par exemple).

γ) Système d'acquisition de données

Nous avons utilisé un système PLURIMAT S fabriqué par INTERTECHNIQUE, cet appareil comprend :

- Un convertisseur analogique-digital.

- Une horloge.

- Une unité de visualisation.
- Un clavier spécialisé.

- Des unités périphériques (lecteur optique, télétype, perforateur, table traçante).

Le tout est géré par un petit ordinateur, le Multi 20. Sa capacité de mémoire est de 32 K octets dont 24 sont utilisés par le programme "PLURIMAT S".

Les acquisitions et les traitements se font sur 8 K octets soit 4096 canaux. Cette zone mémoire peut être fractionnée jusqu'à 64 blocs de 64 canaux.

Toutes les opérations de traitement sont préprogrammées et accessibles directement au clavier.

Pour entrer un signal dans le PLURIMAT S, il suffit de sélectionner une fréquence d'échantillonnage compatible avec la durée du signal à analyser et le nombre de canaux du bloc d'acquisition et d'envoyer un top de synchronisation correspondant au début du signal.

b) Détection 2 D

a) <u>Electronique de lecture de la barrette de photodiodes</u>

Le photorécepteur secondaire est constitué, comme nous l'avons vu, d'une barrette de photodiodes 1024 S de chez RETICON. L'intégration électronique de ce détecteur, sa sensibilité aux perturbations physiques extérieures exigent, pour une utilisation au maximum de ses possibilités, le couplage de celui-ci à une électronique spécifique particulièrement étudiée et soignée.

W. HUG et ses collaborateurs ont, après avoir étudié théoriquement et pratiquement ce détecteur, proposé une électronique qui permet d'utiliser les barrettes de photodiodes à très bas niveau lumineux (voir figure I.14).

Les tensions continues d'alimentation sont fournies par une batterie Cd-Ni pour éviter le bruit résiduel des alimentations stabilisées. Le premier étage des préamplificateurs est réalisé avec des transistors "J. FET". Le détecteur, les préamplificateurs, les circuits d'horloge de commande et une partie de l'électronique numérique sont montés dans un boitier scellé, rempli de gaz rare, isolé thermiquement à l'avant par une enceinte sous vide à fenêtres de quartz, et refroidi par effet Peltier à - 30°C.

FIGURE I.14.: photodiodes RETICON Schéma synoptique de l'électronique associée à la barrette de



Carl

Après amplification, les signaux issus de la barrette traversent des filtres de GAUSS avant d'attaquer un convertisseur rapide analogique-digital de 12 bits. (carte b.6.2). Pour les traitements de signaux, il est en effet nécessaire de faire la conversion rapidement, 9 μ s par diodes soit 9,2 ms pour les 1024 diodes. Ce signal est mémorisé dans une mémoire de l K octets, puis en l'absence de signal optique, on effectue une lecture du courant noir qui est aussi mémorisé dans une autre mémoire de 1 K octets (carte b.6.3). Une unité arithmétique assure la soustraction du courant noir du signal de manière à améliorer le rapport signal sur bruit. A la sortie de la carte b.6.3., les informations sont disponibles soit sous forme analogique pour rentrer sur un enregistreur, soit en TTL 12 bits linézi aires complémentés à 2. Cette carte comporte également un circuit d'adressage des mémoires "signal" et "noir" synchronisé avec la conversion analogique-digitale des informations issues de la lecture de la barrette de photodiodes. En outre, cette électronique déclenche la lecture suivant des temps d'intégration allant de 20 ms à 990 ms par bond de 10 ms ou de 1 s à 99 S par bond de 1 s. La carte b.6.1. comprend l'ensemble de la logique de contrôle.

Cette électronique, mise au point par W. HUG et ses collaborateurs, est maintenant commercialisée par la Société DILOR.

B) <u>Couplage de la barrette de photodiodes à l'installation de spectrométrie</u> Raman multicanale

L'électronique de commande de la barrette de photodiodes permet de déclencher le tir du laser pendant la période d'intégration du spectre Raman. Un signal de synchronisation déclenche l'acquisition du spectre soustrait du bruit noir dans le PLURIMAT S. Bien que possédant une sortie digitale, nous n'avons pas pu l'utiliser ici car le PLURIMAT S n'admet que les signaux analogiques. Le signal subit donc une dégradation due à deux conversions digitale-analogique et analogiquedigitale supplémentaires. Le système de synchronisation du laser avec le tube intensificateur d'images reste identique à celui décrit précédemment. La tête de détection à barrette de photodiodes tout comme le tube analyseur d'images sont couplés au tube intensificateur d'images par une combinaison de deux objectifs (135 mm/50 mm) montés tête-bêche et travaillant à l'infini. Cependant, le réglage de la position de la barrette de photodiodes par rapport au tube intensificateur d'images est beaucoup plus délicat du fait de l'aspect monodimensionnel de ce détecteur et de la non visualisation directe des signaux.

Il faut noter pour terminer cette description que cette installation de spectrométrie Raman multicanale n'est pas figée et doit s'adapter à chaque nouveau problème posé. Pour notre part, nous lui avons adjoint un spectrographe stigmatique, le système de détection par barrette de photodiodes, des processus de synchronisation particuliers (voir chapitre IV), ainsi qu'un système de couplage optique avec un échantillon se trouvant éloigné du spectrographe.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

- I.1. M. BRIDOUX, M. DELHAYE Bull. Soc. Chim. 1963, 10, 2013.
- I.2. M. BRIDOUX Thèse, Lille 1966.
- I.3. M. BRIDOUX Revue d'Optique, 8, 389-416, 1967.
- I.4. M. BRIDOUX, M. DELHAYE Nouv. Rev. d'Optique Appliquée, 1, 23-24, 1970.
- I.5. M. BRIDOUX, M. DELHAYE Advances in infrared and Raman Spectroscopy, vol. 2, p.140 Eds R.J.H. CLARK, R.E. HESTER, (HEYDEN).
- I.6. M. BRIDOUX, A. DEFFONTAINE, M. DELHAYE, F. GRASE Il Nuovo Cimento, série 11, vol. 63 B, 91-97, 1981.
- I.7. M. DELHAYE, M. BRIDOUX, F. WALLART
 J. of Molecular Structure, 79, 51-66, 1982.
- I.8. A. DEFFONTAINE
 Thèse 3ème Cycle, Lille 1975.

- 30 -

- I.9. H. TOURBEZ Thèse 3ème Cycle, Lille 1975.
- I.10 M. BRIDOUX, M. LUCQUIN, J.P. SAWERYSYN, H. TOURBEZ C.R. Acad. Sc. Paris, 277 (c), 1973, p.331.
- I.11 M. DELHAYE Proceedings of the VIIIth International Conference on Raman Spectroscopy 1982, p.223, Eds. J. LASCOMBE, P.V. HUONG (J. WILEY and Sons).
- I.12 M. BARJ Thèse 3ème Cycle, Lille 1980.
- I.13 R. GOULARD (ed.), F. ROBBEN
 Project SQUID Workshop proceedings, 1975.
- I.14 S.M. SHOENUNG, R.E. MITCHELL Comb. F1., 35, 1979, 207.
- I.15 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.
- I.16 L.R. SOCHET, M. LUCQUIN, M. BRIDOUX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, M. DELHAYE Comb. Flam., 36, 1979, p.109.
- I.17 A.C. ECKBRETH, P.A. BONCZYK, J.F. VERDIECK Appl. Spec. Reviews, 13 (1), 15, 1978.
- I.18 G. BUNTINX D.E.A., Lille 1981.
- I.19 Documentation technique QUANTEL

- 31 -

- I.20 M. LECLERCQ Thèse 3ème Cycle, Lille, 1975.
- I.21 Documentation technique RETICON.
- I.22 YAIR TALMI, R.W. SIMPSON Applied Optics, vol. 19, n° 9, p.1401, 1980.
- I.23 STEVEN S. VOGT, ROBERT G. TULL, PHILLIP KELTON Applied Optics, vol. 17, n° 4, p. 574, 1978.
- I.24 W.C. LIVINGSTONE, J. HARVEY, C. SLAUGHTER, D. TRUMBO Applied Optics, vol. 15, n° 1, p.40, 1976.
- I.25 ROBERT R. BUSS, SATORUC TANAKA, GENE P. WECKLER Solid State Imaging Noordhoff International Publishing, LEYDEN, The Netherlands, 1976.
- I.26 W. HUG, H. SURBECK Chem. Phys. Lett., 60, (1979), 186.
- I.27 H. SURBECK, W. HUG, M. GREMAUD, M. BRIDOUX, A. DEFFONTAINE, E. DA SILVA Optics Comm., vol. 38, n° 1, p. 57, 1981.
- I.28 M. DELHAYE, M. BRIDOUX, E. DA SILVA Spectra 2000, Juin 1982.
- I.29 A. DEFFONTAINE, A. CHAPPUT, G. BUNTINX, M. BRIDOUX Spectrosc. Int. J. 2, 69-78, 1983.
- I.30 F. GRASE Thèse à paraître.

- 32 -

CHAPITRE II

TESTS DE LA CHAÎNE DE DÉTECTION MULTICANALE

I. TESTS DE LINEARITE ET DE DYNAMIQUE DE REPONSE DE LA CHAINE	DE
DETECTION	33
1.1. CHAINE DE DETECTION CONSTITUEE PAR LE TUBE INTENSIFICA	TEUR
D'IMAGES, LE TUBE ANALYSEUR D'IMAGES ET LE VIDEODISQUE	33
1.2. CHAINE DE DETECTION CONSTITUEE PAR LE TUBE INTENSIFICA	TEUR
D'IMAGES ET LA BARRETTE DE PHOTODIODES	37
TT COURBE DE CAIN DU TUBE INTENSIEICATEUR D'IMAGES EN FONCTIO	N DF
II. COORDE DE CAIR DE TODE INTENSIFICATEUR D'IMAGES EN FONCTIO.	NDL
SA TENSION D'ALIMENTATION	38
III. DETERMINATION DE LA PRECISION DES MESURES ET COMPARAISON	AVEC
LA PRECISION RELATIVE THEORIQUE	40

La réalisation de mesures quantitatives par spectrométrie Raman multicanale impose une parfaite connaissance des caractéristiques des différents éléments constituant la chaîne de détection. C'est pour cette raison que nous avons entrepris toute une étude visant à mieux connaître la réponse générale de la chaîne de détection.

La première partie de l'étude vise à déterminer la linéarité et la dynamique de réponse de la chaîne de mesure.

La seconde rend compte de la courbe de gain du tube intensificateur d'images en fonction de sa tension d'alimentation.

Enfin une troisième partie concerne la reproductibilité des mesures quand l'excitation de la diffusion Raman est effectuée avec un laser fonctionnant en impulsion.

I. TESTS DE LINÉARITÉ ET DE DYNAMIQUE DE RÉPONSE DE LA CHAÎNE DE

Pour réaliser cette étude; nous avons utilisé un signal lumineux continu fourni par une lampe au néon alimentée par une alimentation stabilisée. Un jeu de filtres neutres atténuateurs permet de réduire à volonté le flux lumineux entrant dans le spectrographe et ainsi de pouvoir connaître d'une manière relative la valeur du flux. Pratiquement, on s'arrange pour saturer la chaîne de détection pour un filtre de densité nulle et on diminue progressivement le signal en augmentant la densité du filtre.

I.1. CHAINE DE DETECTION CONSTITUEE PAR LE TUBE INTENSIFICATEUR D'IMAGES, LE TUBE ANALYSEUR D'IMAGES ET LE VIDEODISQUE (Fig. II.1(a)).

Les différents éléments utilisés pour effectuer ces tests sont : - Un spectrographe décrit dans le chapitre I en configuration (608 mm/270 mm).



FIGURE II.1. : Montage expérimental utilisé pour tester la linéarité et la dynamique de la chaîne de détection constituée de :

- a) Tube intensificateur d'images + tube analyseur d'images
 + vidéodisque
- b) Tube intensificateur d'images + barrette de photodiodes RETICON

- Un tube intensificateur d'images E.M.I., 4 étages du type 9912.
- Un tube analyseur d'images S.I.T.

- Un vidéodisque C.V.I. du type MS 200.

Nous procédons de la même manière que si nous avions affaire à un signal lumineux en impulsion. Une raie spectrale détectée par le tube analyseur d'images est mémorisée dans la mémoire magnétique d'un vidéodisque par remise à zéro de l'entrée "mémorisation" ; le signal ainsi figé est analysé de deux manières différentes :

- Soit que l'on relève à l'oscilloscope la valeur de crête du signal vidéo filtré correspondant au sommet de la raie.
- Soit que l'on digitalise le signal et on le mémorise dans un mini-ordinateur de type PLURIMAT S. On calcule ensuite l'aire située sous la raie.

Pour plus de précision, nous avons réalisé une série de dix mesures pour un éclairement déterminé au niveau du détecteur. Ceci nous donne une idée de la précision de la mesure et l'on peut ainsi tracer des segments d'incertitude sur les courbes : tension lue à l'oscilloscope en fonction de l'éclairement et aire sous la raie en fonction de l'éclairement.

Nous avons étudié simultanément deux raies d'émission de la lampe au néon : La première saturait le photorécepteur pour une atténuation nulle du flux lumineux tandis que la seconde se situait dans la plage de non saturation.

Les figures II.2 et II.3 (V = f(E)) représentent la tension crête du signal vidéo en fonction de l'éclairement exprimé en unités arbitraires respectivement pour la raie la plus intense et la raie la plus faible.

Les figures II.4 et II.5 (A = f(E)) représentent l'aire respectivement sous la raie intense et la raie de plus faible intensité en fonction de l'éclairement exprimé en unités arbitraires.

- 34 -



en fonction de l'éclairement reçu pour la raie la plus intense (tension d'alimentation du tube intensificateur d'images : 2**6** KV)



FIGURE II.3. : Tension de sortie délivrée par le tube analyseur d'images en fonction de l'éclairement reçu pour la raie de plus faible intensité (tension d'alimentation du tube intensificateur d'images : 26 KV)



FIGURE II.4. : Aire sous la raie en fonction de l'éclairement reçu pour la raie la plus intense (tension d'alimentation du tube intensificateur d'images : 26 KV)



Aire sous la raie en fonction de l'éclairement reçu pour la raie la plus faible (tension d'alimentation du tube intensificateur d'images : 26 KV) A la lumière de ces résultats, deux conclusions peuvent être tirées :

- Les courbes V = f(E) et A = f(E) montrent que la saturation intervient plus lentement sur la courbe A = f(E) alors qu'elle est plus brutale sur la courbe V = f(E) ; cela vient du fait que les charges contenues sur la cible du tube analyseur d'images migrent lorsque la densité de celles-ci est très forte. Toutefois la fin de la zone linéaire des courbes intervient pour la même valeur de l'éclairement : E = 0,25. On pourra donc à l'avenir, si les raies spectrales sont symétriques, exploiter les valeurs des tensions de crête plutôt que celles des aires, cela simplifiera les mesures et même améliorera la précision de celles-ci car les incertitudes relatives sont plus importantes sur les mesures d'aires que sur les tensions de crête. En effet, nous introduisons une erreur supplémentaire en effectuant le calcul des surfaces (problème du choix de la ligne de base).
- On ne pourra pas faire des mesures d'intensité au dessus de 0,44 V qui semble être le seuil au delà duquel la courbe V = f(E) n'est plus linéaire. Cela est anormal puisqu'une caméra équipée d'un tube vidicon S.I.T. est capable de donner environ l V crête de signal vidéo pour un signal lumineux saturant le tube. Le vidéodisque doit être en partie responsable de ce manque de signal, mais il faut noter que le tube de la caméra est très âgé et que ses caractéristiques se sont probablement modifiées au cours du temps.

La dynamique de la chaîne de détection est de ce fait considérablement réduite, ce qui est gênant en spectrométrie Raman des gaz car on a souvent à mesurer deux ou plusieurs espèces en concentrations très différentes. En effet, lors de l'étude de flammes d'hydrocarbure par exemple, nous devons analyser simultanément ...des espèces à concentration élevée telles que l'azote et des espèces à faible concentration telles que le monoxyde de carbone formé par la combustion.

La tension d'obscurité du tube S.I.T. utilisé a été mesurée égale à 20 mV. Le seuil de saturation étant de 0,44 V, ceci nous conduit à une dynamique de l'ordre de 20, ce qui est très faible. Il est évident qu'avec une si faible dynamique il ne sera pas possible de mesurer simultanément l'azote et le monoxyde de carbone : Soit que le signal correspondant à l'azote sera dans la plage de linéarité et le monoxyde de carbone ne sera pas mesurable ou, par augmentation de la tension d'alimentation du tube intensificateur d'images, on sortira le signal correspondant au CO du bruit de fond du tube analyseur d'images et à l'azote correspondra un signal saturé. Nous pouvons prédire dès maintenant qu'il ne sera pas possible d'analyser quantitativement ces deux constituants simultanément.

Une étude visant à préciser l'origine des fluctuations schématisées par les segments d'incertitude sur les courbes a été menée.

Si ces fluctuations sont dues au caractère aléatoire du processus d'émission photo-électrique au niveau de la photocathode du tube intensificateur d'images, elles doivent obéir à la statistique de Poisson :

Si N_e est le nombre de photoélectrons émis par la photocathode du tube intensificateur d'images au moment de la détection, N_e est mesuré avec le rapport signal sur bruit suivant :

$$S/B = \frac{N_e}{\sqrt{N_e}}$$

d'où une précision relative égale à :

$$B/S = \frac{1}{\sqrt{N_e}}$$

Pour chaque raie analysée, nous avons tracé la courbe signal sur bruit en fonction de la racine carrée du signal : $S/B = f(\sqrt{S})$. Les résultats n'ont pas permis de conclure que ces fluctuations sont dues au phénomène d'émission photoélectrique. Apparemment, il existe une autre source de bruit qui devra être précisée ultérieurement. Nous verrons que celle-ci se retrouve lors des mesures sur des signaux de diffusion Raman.

1.2. CHAINE DE DETECTION CONSTITUEE PAR LE TUBE INTENSIFICATEUR D'IMAGES ET LA BARRETTE DE PHOTODIODES (Figure II.1(b)).

Les différents éléments utilisés pour effectuer ces tests sont :

- Le spectrographe et le tube intensificateur d'images utilisés précédemment.

- Une barrette de photodiodes RETICON, série S et son électronique de lecture.

Les tests ont été effectués sur des signaux optiques continus délivrés par la lampe stabilisée au néon utilisée précédemment. Tout comme pour l'expérience précédente, nous avons étudié simultanément deux raies d'émission du néon en s'arrangeant pour que l'une sature au départ le détecteur. Par atténuation du signal lumineux à l'aide de filtres neutres, nous observons le signal donné par la barrette de photodiodes en fonction de l'éclairement.

Les mesures expérimentales ont été obtenues en utilisant la barrette de photodiodes refroidie à -25°C de manière à minimiser le bruit thermique. Le temps d'intégration était de l s. La tension de sortie délivrée par la barrette de photodiodes a été mesurée à l'oscilloscope. Nous avons ainsi tracé les courbes : tension de sortie en fonction de l'éclairement pour deux raies.

Les résultats sont consignés sur les figures II.6 et II.7.

On remarque sur les courbes que la saturation n'est plus ici progressive comme dans le cas du tube analyseur d'images, mais au contraire intervient très brutalement pour un seuil de 5 V, le reste de la courbe est parfaitement linéaire.

Le niveau de bruit de la barrette de photodiodes à -25°C est de 10 mV crête, ce qui correspond à une dynamique de l'ordre de 500. Dans la pratique, le bruit du tube intensificateur d'images limite un peu cette dynamique vers le bas et la dynamique de l'ensemble de la chaîne de détection est un peu plus faible.

Il semble donc que ce type de photorécepteur secondaire soit plus propice aux mesures photométriques de par leur grande dynamique et leurs signaux de sortie intenses (5 V à la saturation).

٦

- 37 -



FIGURE II.6. : Tension de sortie de la barrette de photodiodes en fonction de l'éclairement reçu pour la raie la plus intense (tension d'alimentation du tube intensificateur d'images : 29 KV)



FIGURE II.7. : Tension de sortie de la barrette de photodiodes en fonction de l'éclairement reçu pour la raie de plus faible intensité (tension d'alimentation du tube intensificateur d'images : 29 KV)

187

II. COURBE DE GAIN DU TUBE INTENSIFICATEUR D'IMAGES EN FONCTION

DE SA TENSION D'ALIMENTATION

Cette étude a été effectuée sur un signal lumineux continu délivré par une lampe au néon stabilisée. Le flux lumineux entrant dans le spectrographe est réglé en plaçant des filtres neutres de densité variable entre la lampe et la fente d'entrée du spectrographe (Figure II.1).

La détection est assurée par le tube analyseur d'images précédent en prenant bien soin de toujours se situer dans la zone de linéarité.

Nous avons commencé notre étude à une tension d'alimentation du tube intensificateur d'images de 15 kV et avons réglé la largeur de la fente d'entrée du spectrographe pour avoir un signal vidéo d'environ 0,35 V. Nous avons alors monté la tension du tube intensificateur d'images kilovolt par kilovolt et interposé les filtres neutres.

Le signal vidéo mesuré pour chaque tension d'alimentation est alors multiplié par le coefficient d'atténuation du filtre placé devant la fente du spectrographe pour tracer la courbe : Signal corrigé (signal mesuré x coefficient d'atténuation) en fonction de la tension d'alimentation. Dix mesures ont été faites par point de manière à affiner les résultats.

Cette courbe est donnée sur la figure II.8. La forme de celle-ci faisant penser à une courbe exponentielle, nous avons tracé la courbe : log (signal corrigé) en fonction de la tension d'alimentation (figure II.9). Nous avons aussi tracé la courbe : (signal corrigé)² en fonction de la tension d'alimentation (figure II.10). Nous ne pouvons conclure au caractère exponentiel qu'au début de la courbe pour une tension inférieure à 19 kV et au caractère parabolique que pour une tension supérieure à 23 kV. Pour des tensions de fonctionnement comprises entre les deux, la variation est quelconque et il sera difficile d'utiliser cette courbe de gain d'une manière quantitative.






Ces courbes ne sont que des courbes relatives puisque nous utilisons des variations relatives d'éclairement.

Le tableau suivant récapitule les résultats et donne le gain relatif calculé.

tension d'ali- mentation (kV)	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
densité du filtre neutre	0	0,6	1,2	1,5	2	2,6	2,9	3,0	3,3	3,6	3,8	3,9	3,9
facteur d'atténuation	1	4	16	32	100	398	794	1000	1995	5 398	1 6309	9 7943	7943
signal moyen (mV)	345	311	234	343	451	261	291	380	362	294	284	295	426
signal corrigé (V)	0,345	1,24	3,4	11	45	104	231	380	722	1170	1792	2343	3388
gain relatif du tube inten- sificateur d'images	1	3,6	11	31	131	301	670	1101	2094	3393	5194	6792	9808

Remarques

Au cours de ces expériences, nous avons remarqué une amplification différente des signaux selon la position de la raie sur la photocathode du tube intensificateur d'images. Il semble que le gain soit plus important sur les bords du tube qu'au centre de la photocathode. Les courbes des figures II.ll et II.l2 illustrent parfaitement cette constatation. Ces deux courbes ont été enregistrées lors de l'expérience précédemment décrite à 19 kV avec une atténuation de 100 et à 27 kV avec une atténuation de 3388. Nous remarquons que la raie située sur la droite a subi une plus forte intensification que celle du centre sur laquelle ont été faites les mesures précédentes.



sificateur d'images : 27 KV

- tension d'alimentation du tube inten-

FIGURE II.12.: Raies d'émission du néon : - coefficient d'atténuation : 3388

}

Il semble exister un rapport 1,25 entre le gain à la périphérie de la photocathode et celui au centre de la photocathode.

Nous avons aussi remarqué des fluctuations de la sensibilité générale de la chaîne de détection au cours du temps sans que ces fluctuations aient pu être reliées à un élément particulier de cette chaîne. Cependant, l'importance de ces variations fait plutôt penser à une fluctuation du gain du tube au cours du temps.

Les diverses constatations mises en évidence lors de cette étude : courbe de gain qui ne peut être décrite par une loi simple, amplification différente selon l'élément de photocathode utilisé, éventuelles fluctuations temporelles du gain, montrent la difficulté d'effectuer des mesures quantitatives avec une installation comportant un tube intensificateur d'images.

Dans la mesure du possible, on travaillera à tension du tube intensificateur d'images constante de manière à éviter l'emploi de la courbe d'étalonnage du gain relatif en fonction de la tension d'alimentation qui ne manquerait pas d'introduire des erreurs car cette courbe de gain n'est valable que pour un élément géométrique déterminé de la photocathode. De plus, si les variations temporelles remarquées sont dues au tube intensificateur d'images, l'emploi de cette courbe s'avérerait inutile.

Cependant, en fonctionnant à tension constante, la plage de mesure est très limitée dans le cas où on utilise le tube analyseur d'images comme photorécepteur secondaire (faible dynamique). On s'efforcera, dans la mesure du possible, de toujours faire des étalonnages à des concentrations proches de celles à mesurer.

III. DÉTERMINATION DE LA PRÉCISION DES MESURES ET COMPARAISON AVEC

LA PRÉCISION RELATIVE THÉORIQUE

Nous avons estimé utile de faire quelques essais de reproductibilité des mesures obtenues sur un système stable dans les conditions d'utilisation du spectromètre multicanal couplé à un laser fonctionnant en impulsion. Le système utilisé est le cylindre d'un moteur à combustion interne à l'intérieur duquel nous devons effectuer des mesures. Il est associé à un dispositif particulier de collection de la lumière diffusée. Cet ensemble est décrit dans le Chapitre IV.

La chambre de combustion est remplie avec de l'azote à différentes pressions. Le laser utilisé est le laser à colorant décrit dans le premier chapitre. Nous avons effectué des séries de 10 tirs de laser et avons observé la dispersion des résultats autour de la valeur moyenne. Nous pouvons ainsi estimer la précision expérimentale sur les mesures.

Les conditions expérimentales de test sont les suivantes :

- gaz : azote à différentes pressions.
- excitation : laser à colorant, longueur d'onde d'émission : 5950 Å, énergie par tir de laser : 500 mJ, durée de l'impulsion laser : 3 μs.

- photodétecteur : tube intensificateur d'images E.M.I., 4 étages + tube analyseur d'images S.I.T.

- longueur de la trace diffusante analysée dans l'échantillon : 10 mm.

Le signal est corrigé des légères fluctuations d'énergie du laser.

Les principaux résultats sont résumés dans le tableau suivant.

	10 x	1 tir	10 x 10 tirs			
Ecart maximum à la	l Atm	7,5 %	1 Atm	4 %		
valeur moyenne	2 Atm	12,5 %		•		
	3 Atm	7 %				
	4 Atm	8 %				
	5 Atm	10 %				
Ecart type autour	l Atm	5 %	1 Atm	2,5 %		
de la valeur moyenne	2 Atm	6,5 %				
	3 Atm	5 %				
	4 Atm	4,5 %				
	5 Atm	6 %				

Bien qu'obtenus sur un faible nombre de tirs (10), ces résultats donnent quand même une bonne idée de la précision que l'on peut atteindre sur les mesures de concentration par spectrométrie Raman multicanale en impulsion.

Nous pouvons tout de suite conclure à la vue de ces résultats que l'imprécision ne vient pas du caractère aléatoire des processus d'émission photonique ni du processus de conversion photons-électrons au niveau de la photocathode du tube intensificateur d'images puisque la précision des mesures n'augmente pas avec la pression (la précision devrait suivre une loi en \sqrt{P}). Toutefois, nous allons déterminer dans la suite de ce paragraphe, le nombre de photoélectrons émis par la photocathode du tube intensificateur d'images pendant chaque impulsion d'excitation laser.

Le nombre de photoélectrons produits par la photocathode peut être exprimé par la relation :

$$N_{e} = N_{P} \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \Omega \cdot L \cdot \tau_{1} \cdot \tau_{2} \cdot N \cdot \rho.$$

- N est le nombre total de photons d'excitation émis pendant chaque tir de p laser

$$N_p = \frac{E}{h v}$$

où E est l'énergie contenue dans un tir de laser expriméeen Joule h la constante de PLANCK

 ν la fréquence de la radiation émise

- $-\frac{d\sigma}{d\Omega}$: la section efficace différentielle de diffusion Raman de l'azote pour une excitation laser à la longueur d'onde du laser à colorant (5950 Å).
- Ω : l'angle solide de collection de la lumière diffusée.
- L : la longueur de la trace diffusante effectivement analysée dans l'échantillon.
- τ_1 : la transmission de l'optique de transfert.
- τ_2 : la transmission du spectrographe.
- N : la densité numérique moléculaire dans le gaz.
- ρ : le rendement quantique de la photocathode du tube intensificateur d'images à 6900 Å (longueur d'onde à laquelle apparaît la raie de l'azote).

Ces paramètres ont, dans notre cas, les valeurs suivantes :

$$N_{\rm p} = 1,5 \ 10^{18} \text{ photons (500 mJ)}$$
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 0,24 \ 10^{-30} \ \text{cm}^2. \ \text{sr}^{-1}. \ \text{molecule}^{-1}$$

Cette valeur a été recalculée à 5950 Å à partir des valeurs données par ECKBRETH (II.1). $\Omega = 7 \ 10^{-2} \text{ sr}$ (ce qui correspond à une collection sous un demiangle au sommet du cône de 8,5°).

L = 1 cm $\tau_1 = 40 \%$ $\tau_2 = 30 \%$ (mesurée à 6328 Å) N = 2,68 10¹⁹ molécules. cm⁻³ (1 atmosphère) $\rho = 1 \%$

Ce qui nous donne un nombre de 810 photoélectrons et par conséquent une précision relative théorique de 3,5 %.

Notons qu'il y a au niveau de ce calcul la valeur du rendement quantique de la photocathode qui ne correspond pas nécessairement au rendement quantique de la photocathode du tube utilisé (ce rendement quantique n'ayant pas été mesuré mais déterminé d'après des abaques.

La comparaison de cette estimation avec nos mesures montre que la limite physique est loin d'être atteinte.

La précision de nos mesures est actuellement limitée par la chaîne de mesure, le ou les éléments responsables n'ayant pas pu être identifiés.

Des mesures complémentaires semblent indispensables et devront être effectuées dans l'avenir de manière à préciser la source de ces imprécisions. CHAPITRE II

BIBLIOGRAPHIE

II.1. - ALAN C. ECKBRETH, PAUL A. BONCZYK, JAMES F. VERDIECK Progress in Energy and Combustion Science, vol. 5, pp.253-322, 1979 Pergamon Press.

CHAPITRE III

APPLICATION DE LA SPECTROMÉTRIE RAMAN MULTICANALE EN IMPULSION À L'ÉTUDE D'UN SYSTÈME GAZEUX HÉTÉROGÈNE

	page
I. MONTAGE EXPERIMENTAL	46
1.1. LE BRULEUR	46
1.2. SONDES CONVENTIONNELLES	47
1.3. SONDE OPTIQUE RAMAN	48
1.4. JUSTIFICATION DU CHOIX DU MODELE A ETUDIER	48
II. MESURES UTILISANT LA CHAINE DE DETECTION 3 D	50
III. MESURES UTILISANT LA CHAINE DE DETECTION 2 D	53
III.1. MONTAGE-OPTIQUE PARTICULIER	54
III.2. VERIFICATION DE LA LINEARITE DE LA CHAINE DE DETECTION 2 D.	55
III.3. REPARTITION SPATIALE DES ESPECES, MESUREE AVEC LA CHAINE	
DE DETECTION 2 D DANS LE CAS D'UN JET DE GAZ	56
CONCLUSION	57

Il nous a semblé important de cerner avec précision les possibilités réelles de la spectrométrie Raman multicanale en impulsion appliquée à l'analyse de phases gazeuses faisant l'objet ou non de réaction de combustion. Pour ce faire, nous avons entrepris de tester cette méthodologie sur un système réel, c'est à dire un brûleur. Nous justifierons dans ce chapitre le choix du système étudié et donnerons les résultats obtenus aussi bien en spectrométrie 3 D qu'en spectrométrie 2 D (III.1) (III.2).

I. MONTAGE EXPERIMENTAL

I.1. LE BRULEUR

Le brûleur utilisé est un brûleur en acier inoxydable du type PARKER-WOLFHARD. Il est constitué de quatre canaux de 50 mm de long et de section rectangulaire 30 x 5,2 mm (voir figure III.5). Chaque canal est séparé des autres par une paroi de 0,6 mm d'épaisseur. Les flux de gaz sortant des différents canaux sont homogénéisés par passage dans un lit de billes de verre localisées entre deux grilles en acier inoxydable. Le combustible et le comburant, éventuellement dilués par de l'azote, passent par les canaux centraux. La stabilité de la flamme est assurée par contrôle de l'expansion latérale des jets gazeux en admettant de l'azote par les deux canaux latéraux.

Le brûleur est situé dans une enceinte étanche et refroidie, équipée de quatre fenêtres permettant, d'une part, l'extraction des produits en vue de l'analyse chromatographique et l'utilisation d'un thermocouple pour la mesure des températures et d'autre part l'excitation laser du milieu et l'observation de la diffusion Raman. Dans le cas des mesures par diffusion Raman spontanée, les deux hublots permettant le passage du faisceau laser sont montés à incidence de BREWSTER sur des manchons d'une cinquantaine de centimètres de long destinés à les éloigner du centre du brûleur. La pression à l'intérieur de l'enceinte est mesurée par un manomètre métallique. Les expériences sont effectuées à la pression de 900 mbar. Le brûleur peut se déplacer suivant un axe vertical à l'intérieur de l'enceinte permettant ainsi un réglage rapide de la position d'analyse.

Le combustible employé lors de cette étude est l'oxyde de carbone dans lequel est introduit une très faible quantité de méthane (environ 1 %) afin d'obtenir une bonne stabilité de flamme. Le système suivant $N_2 |CO+N_2|O_2+N_2|N_2$ a fait plus spécialement l'objet d'une étude en jets de gaz d'une part et en régime de combustion d'autre part. Les débits des gaz sont mesurés par des cols soniques ou des débimètres. Ils sont fixés dans chaque canal à 100 1/h conduisant à des vitesses d'écoulement à la sortie du brûleur de l'ordre de 20 cm/s.

I.2. SONDES CONVENTIONNELLES

Les mesures de concentration et de température par sondes conventionnelles ont été effectuées par R. MICHAEL-SAADE au laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (III.3).

Les échantillons gazeux sont prélevés localement sous basse pression par une sonde d'extraction en quartz se déplaçant perpendiculairement à l'écoulement des gaz. Ils sont comprimés dans un piston, injectés dans deux chromatographes en phase gazeuse, et analysés selon le protocole décrit dans les références (III.4) et (III.5).

Pour chaque position dans le jet de gaz ou dans la flamme, le bilan en fraction molaire des différentes espèces, Σx_i , est égal à 1,00 ± 0,03. Les mesures avec la sonde sont estimées être faites avec une résolution spatiale de 100 μ m.

La mesure ponctuelle des températures est effectuée à l'aide d'un thermocouple Pt-Rh ($30 \ \% - 6 \ \%$). Les fils du thermocouple de 100 µm de diamètre sont rectilignes et placés perpendiculairement à l'écoulement gazeux dans un plan pratiquement isotherme parallèle aux plans des jets gazeux, ceci afin de minimiser les pertes par conduction. La température mesurée est corrigée pour tenir compte des pertes par radiation en employant la méthode de compensation électrique (III.6). La correction peut atteindre 400°K. La précision de ces corrections a été estimée à 30° K environ. Dans le cas des flammes CO/O₂ non diluées préalablement par de l'azote, les mesures de concentration des produits et les mesures de températures ne sont pas possibles car les températures trop élevées de la flamme détériorent les sondes.

Nous considérerons ces mesures comme des mesures de référence que nous comparerons à celles obtenues par spectrométrie Raman. Cependant, il ne faut pas oublier que des perturbations d'ordre aérodynamique, thermique, voire catalytique ne sont pas tout à fait à exclure avec ce type de sonde.

1.3. SONDE OPTIQUE RAMAN

L'installation de spectrométrie Raman multicanale utilisée est celle qui a été décrite dans le premier chapitre. Deux types de générateurs de créneaux de haute tension destinés à commander l'ouverture du tube intensificateur d'images E.M.I. ont été utilisés. Le premier permettant une durée d'ouverture de 40 ns a été utilisé lors de l'étude de flammes avec le tube analyseur d'images comme photorécepteur secondaire. Le second ayant une durée d'ouverture réglable de quelques microsecondes a été employé pour l'étude des jets de gaz (absence de combustion) avec la barrette de photodiodes comme photorécepteur secondaire.

Le spectrographe a été utilisé dans les deux configurations de dispersion linéaire réciproque suivantes : 35 cm⁻¹/mm et 78 cm⁻¹/mm.

L'énergie délivrée par chaque tir de laser a été mesurée au moyen d'un mesureur d'énergie SCIENTECH type 362, ceci afin de normaliser le signal Raman obtenu à une énergie constante.

I.4. JUSTIFICATION DU CHOIX DU MODELE A ETUDIER

Le système décrit présente l'avantage d'être parfaitement stable et reproductible. En effet, l'écoulement des gaz se fait de manière laminaire et la flamme de diffusion produite est stable si l'on introduit dans le combustible (CO) l % de

- 48 -

méthane. Les études par sondes conventionnelles sont alors rendues possibles et l'on peut, dans le cas d'une analyse par Raman, accumuler le signal diffusé sur plusieurs tirs de laser lorsqu'un seul tir de laser ne permet pas d'obtenir un spectre avec un rapport signal sur bruit satisfaisant.

Le choix du combustible a été imposé par la nécessité d'obtenir une flamme peu lumineuse dans la région spectrale où apparait la diffusion Raman. Des essais sur une flamme de diffusion de méthane ont montré qu'il n'était pas possible d'obtenir des spectres avec un bon rapport signal sur bruit. Nous avons donc choisi comme combustible le CO qui présente une émission lumineuse faible dans la région spectrale à analyser.

Le modèle choisi possède une distribution spatiale des différentes espèces présentant de très forts gradients de concentration, aussi bien en régime de jets de gaz qu'en régime de combustion. Les mesures chromatographiques présentées pour deux altitudes au dessus du brûleur Z = 5 mm et Z = 25,8 mm, dans le cas de jets de gaz et dans le cas de la flamme dilués à 50 % (figures III.l et III.2), illustrent parfaitement l'importance de ces différents gradients. Nous pouvons remarquer que l'interpénétration des jets est d'autant plus importante que Z est grand. La distribution des espèces, de type parabolique, que l'on peut observer dans le cas des jets de gaz est notablement perturbée par la réaction chimique de combustion. Cet effet, beaucoup plus apparent sur la distribution spatiale de CO que sur celle de 0_2 est lié à la composition chimique globale de départ qui ne correspond pas à la stoechiométrie de la réaction CO + 1/2 0_2 = C0₂.

Lorsque la flamme est allumée, le système est caractérisé par un champ de température particulièrement hétérogène. Les profils de température sont représentés sur la figure III.3(a) d'où sont tirés les isothermes de la figure III.3(b).

La zone de température maximale correspond sensiblement au front lumineux de la flamme.

- 49 -



FIGURE III.1.: Distribution spatiale de N_2 ,CO, O_2 et CO₂ obtenue par analyse chromatographique pour Z= 5 mm dans le cas du système N_2 / CO+ N_2 / O_2 + N_2 / N_2 étudié en jets de gaz ou en combustion



FIGURE III.2.: Distribution spatiale de N₂, CO, O₂ et CO₂ obtenue par analyse chromatographique pour Z= 25,8 mm dans le cas du système N₂/ CO+ N₂/ O₂+ N₂/ N₂ étudié en jets de gaz ou en combustion



<u>FIGURE III.3</u>.: Profils de température (a) pour différentes altitudes au dessus du brûleur et isothermes correspondantes, (b) dans le cas du système $N_2^{/}$ CO+ $N_2^{/}$ O_2^{+} $N_2^{/}$ N₂ en combustion

II, MESURES UTILISANT LA CHAÎNE DE DÉTECTION 3 D

Des mesures antérieures effectuées sur ce même brûleur par spectrométrie Raman multicanale en impulsion ont déjà été publiées. On trouvera les principaux résultats obtenus dans les références (III.7)(III.8)(I.7) et (III.9).

Nous avons repris une partie de ces études en apportant quelques modifications quant à l'étendue de la zone analysée dans la flamme et quant à la dispersion du spectrographe utilisé.

La figure III.4 montre les images spectrales Raman obtenues par une seule impulsion laser d'excitation de 950 mJ d'énergie et de 15 ns de durée, photographiées sur le moniteur de télévision. Ces images résultent de l'analyse d'une portion de trace diffusante de l'ordre de 35 mm de longueur dans l'échantillon à 5 mm au dessus du brûleur. La dispersion linéaire réciproque du spectrographe utilisé est de 78 cm⁻¹/mm.

La localisation spatiale des différents constituants est nettement définie et l'interpénétration des jets est apparente. De cette image, nous pouvons extraire à l'aide du masque électronique (voir chapitre I § I.3.a. β) et pour une dizaine d'éléments spatiaux, l'intensité des diverses raies qui est en relation directe avec les concentrations moléculaires. La résolution spatiale est d'environ 3,5 mm. Si une meilleure résolution est nécessaire, il faut alors réduire le champ spatial d'analyse.

Quand le système est en cours de combustion (Figure III.4(b)), les images spectrales Raman indiquent la formation de CO_2 , caractérisé par ses deux bandes de vibration à 1285 et 1388 cm⁻¹ et la disparition du CO et de O_2 dans la partie chaude de la flamme. La raie de l'azote est intense sauf dans la région lumineuse de la flamme où la température est suffisamment élevée pour diminuer la concentration en azote. Celle-ci peut être divisée par un facteur 10.



FIGURE III.4.: Images spectrales Raman obtenues par une seule impulsion Laser de 950 mJ, pour $\frac{30}{2}$ = 5 mm dans le cas du système N₂/ CO + N₂/ O₂ + N₂/ N₂ étudié en jets de gaz (a) et en combustion (b)

Sur ces deux images spectrales, les raies de vibration correspondant au CO, O₂ et CO₂, se présentent sous forme de raies discontinues. Ceci est dû au manque de sensibilité de la méthode, qui se traduit par l'impossibilité de détecter des espèces dans les régions où les concentrations sont faibles. Le seuil de sensibilité peut être abaissé en augmentant le gain du tube intensificateur d'images E.M.I., mais dans ce cas, la faible dynamique du tube analyseur d'images S.I.T. provoque la saturation des signaux correspondant aux espèces présentes en grande concentration.

Une étude plus détaillée de la zone de combustion a été effectuée en analysant une longueur de 15 mm de trace diffusante au dessus du brûleur : Les résultats sont reportés sur la figure III.5. Pour cette étude, nous avons utilisé le spectrographe avec une dispersion linéaire réciproque de 35 cm⁻¹/mm.

Deux expériences ont été effectuées dans les conditions suivantes :

- Excitation laser perpendiculaire au front de flamme suivant la direction AB.
- Excitation laser parallèle au front de flamme suivant l'axe A'B'. Dans ce dernier cas, l'excitation se fait dans un plan quasi- isotherme.

Nous pouvons remarquer sur la figure III.5(a) une répartition spatiale non uniforme de la raie spectrale de l'azote et par conséquent de la température. La dissymétrie de la raie spectrale de l'azote par rapport au centre du brûleur vient du fait que le front de flamme se situe dans la région spatiale du jet de CO. Il est impossible à partir d'une telle image spectrale obtenue en une seule impulsion laser, de déterminer simultanément la température en différents points de la flamme.

L'excitation du milieu par le laser suivant la direction A'B', c'est à dire dans un plan quasi-isotherme (Figure III.5(b) et III.5(c)) permet d'intégrer la totalité de l'intensité du signal diffusé dans la direction A'B'. L'accumulation

- 51 -



<u>FIGURE III.5.</u>: Images spectrales Raman obtenues pour Z= 6,5 mm dans le cas du système N₂/CO+N₂/O₂+N₂/N₂ étudié en combustion a) Excitation perpendiculaire au front de flamme b) Excitation parallèle au front de flamme

BI

ULL:

de plusieurs tirs laser (10) a permis l'enregistrement du spectre présenté sur la figure III.5(d). La résolution spectrale n'est pas suffisante pour pouvoir déterminer avec une bonne précision la température à partir de ce spectre. Nous l'avons cependant estimée à 2000°K ± 150°K.

Les différentes images spectrales présentées sur la figure III.5 ont été obtenues à l'aide d'une seule impulsion laser de 15 ns et de 950 mJ et d'un système multipassage mis au point au laboratoire par F. GRASE (I.30). Ce système est représenté sur la figure III.6.

Il est constitué essentiellement de trois miroirs, d'une lentille et du cristal doubleur de fréquence du laser YAG déclenché.

- Le miroir M₁ est un miroir diélectrique plan de coefficient de réflexion maximum à 532 nm.
- M_2 est un miroir dichroïque qui laisse passer la radiation infrarouge à 1,06 μ m et réfléchit la radiation à 532 nm.
- M₃ est un miroir diélectrique sphérique de rayon de courbure égal à 1 m, présentant un coefficient de réflexion maximum à 532 nm.

Ces différents miroirs ont été fabriqués par MATRA-optique et sont traités T.H.E. (Très Haute Energie).

- La lentille de l m de focale assure la concentration du faisceau dans le milieu à analyser, ici le flux gazeux provenant du brûleur.

Ce système multipassage assure une augmentation du signal Raman diffusé d'un facteur 5 environ. Toutefois, il faut noter qu'il ne peut être utilisé que dans le cas de flammes peu lumineuses car pour bénéficier du gain de ce système, nous sommes obligés d'augmenter la durée d'ouverture du tube intensificateur d'images

- 52 -



Chacune des images spectrales obtenues à partir d'une seule impulsion laser de 15 ns et 950 mJ montre la possibilité théorique d'accéder instantanément et simultanément en différents points du milieu à une estimation de la température et de la concentration des espèces majoritaires. Toutefois, dans la pratique, la faiblesse des signaux détectés limite sérieusement cette possibilité. Il n'est actuellement pas possible d'obtenir des mesures quantitatives avec une bonne précision à partir de telles images spectrales. Une meilleure précision pourrait être obtenue par accumulation et traitement de plusieurs images spectrales. La faible dynamique de la chaîne de détection essentiellement limitée par le tube analyseur d'images S.I.T. constitue un facteur très limitatif pour la mesure spatiale des concentrations. L'utilisation de barrette de photodiodes ayant une plus grande dynamique devrait permettre d'améliorer la précision des mesures.

III, MESURES UTILISANT LA CHAÎNE DE DÉTECTION 2 D

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'exemples d'utilisation de détecteurs à barrette de photodiodes pour la mesure spatiale des concentrations par diffusion Raman spontanée en impulsion. Toutefois des mesures de concentration par fluorescence induite par laser sur OH et C₂ dans une flamme C₂H₂/O₂ ont été effectuées par M. ALDEN et ses collaborateurs (III.10)(III.11).

Le principe de la mesure de la répartition spatiale des espèces moléculaires par diffusion Raman spontanée à l'aide d'un détecteur linéaire a été exposé dans le premier chapitre (figure I.3). Il faut utiliser un spectromètre, éventuellement un spectrographe transformé en spectromètre par l'adjonction d'une fente de sortie, et sélectionner une raie spectrale caractéristique de l'édifice chimique que l'on veut analyser. Le détecteur est alors placé parallèlement à la raie spectrale à analyser. L'intensité du signal Raman diffusé à plusieurs fréquences correspondant aux différentes espèces présentes dans la partie de la trace diffusante analysée s'obtient par rotation du réseau.

111.1. MONTAGE OPTIQUE PARTICULIER

Nous avons vu dans le premier chapitre que la sensibilité d'une barrette de photodiodes pouvait être comparée à celle d'un tube analyseur d'images S.E.C. lorsque la barrette est placée perpendiculairement aux raies spectrales, c'est à dire lorsque la raie spectrale analysée n'est vue que par un très faible nombre de photodiodes. Si on place maintenant la barrette de photodiodes parallèlement à la raie spectrale analysée, l'énergie lumineuse contenue dans la raie spectrale est alors diluée sur plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines de photodiodes selon la hauteur de la raie spectrale disponible dans le plan focal du spectrographe. Si cet étalement est en faveur d'une très bonne résolution spatiale, l'intensité photonique reçue par chaque diode est insuffisante pour obtenir des profils de concentration avec un bon rapport signal sur bruit.

Nous avons été amenés à calculer et à réaliser une combinaison optique permettant de réduire la taille des raies spectrales sélectionnées par la fente de sortie placée dans la plan focal du spectrographe. Cette combinaison doit offrir un coefficient de réduction élevé et ne doit pas entraîner de perte de signal notable.

Le schéma de cette combinaison optique à l'échelle 1/2 est donné sur la figure III.7. Elle est constituée d'une lentille L de 100 mm de distance focale, d'un objectif 0_2 de 50 mm de distance focale ayant une ouverture égale à 0,95 et d'une fente intermédiaire placée dans le plan focal du spectrographe. L'objectif 0_1 représenté sur le schéma est l'objectif de chambre du spectrographe.

Une raie spectrale particulière, caractéristique d'un édifice chimique que l'on veut analyser, est sélectionnée par la fente de sortie F du spectrographe. La raie spectrale ainsi isolée est reportée par l'objectif O_2 sur la photocathode du tube intensificateur d'images avec un grandissement égal à 0,385. Le rôle de la lentille de champ L est de ramener tous les faisceaux sortant par la fente F sur la lentille frontale de l'objectif O_2 afin de ne perdre aucun flux lumineux.



FIGURE III.7.: Combinaison optique utilisée pour réduire la taille de l'image spectrale

Nous pouvons calculer facilement la taille de la raie spectrale qui sera obtenue sur la barrette de photodiodes et ainsi le nombre de photodiodes qui seront éclairées.

Nous utilisons une hauteur de fente de 25 mm à l'entrée du spectrographe, la taille de la raie spectrale apparaissant dans le plan de sortie est réduite par rapport à la hauteur de la fente d'entrée dans le rapport des focales de l'objectif de chambre et du collimateur, soit 270/600. Notre système optique, monté en aval, introduit un grandissement de 0,385. L'optique électronique du tube intensificateur d'images possède un grandissement de 0,95. Enfin, la combinaison optique utilisée pour coupler le tube intensificateur d'images à la barrette de photodiodes introduit encore une réduction d'un facteur 50/135.

La taille de la raie focalisée sur la barrette de photodiodes peut donc s'exprimer par :

h = 25 x
$$\frac{270}{600}$$
 x 0,385 x 0,95 x $\frac{50}{135}$

d'où : h \simeq 1,5 mm ce qui correspond à 60 photodiodes couvertes. Cela nous conduit, si on étudie une portion de trace diffusante au dessus du brûleur d'environ 35 mm de longueur, à une résolution spatiale théorique d'environ 0,6 mm.

Le système optique réalisé permet d'augmenter la densité photonique sur chaque photodiode au détriment de la résolution spatiale. Toutefois, celle-ci reste très suffisante (0,6 mm) pour les applications envisagées.

III.2. VERIFICATION DE LA LINEARITE DE LA REPONSE DE LA DETECTION 2 D

Nous avons effectué un test de linéarité de la réponse de la chaîne de détection sur un signal de diffusion Raman délivré par l'oxygène à différentes pressions dans l'enceinte du brûleur précédemment décrit. Le signal a été accumulé sur 10 tirs de laser de 950 mJ chacun. La figure III.8 montre les résultats



obtenus pour une pression variant de 100 mbar à 3000 mbar. Il existe aux précisions de mesure près une parfaite linéarité entre le signal délivré par la barrette de photodiodes et la pression d'oxygène, c'est à dire la concentration en oxygène pour une température donnée. Cette courbe peut être utilisée éventuellement comme courbe d'étalonnage.

111.3. REPARTITION SPATIALE DES ESPECES MESUREE AVEC LA CHAINE DE DETECTION 2 D DANS LE CAS D'UN JET DE GAZ

Nous avons plus particulièrement étudié le système $N_2 |CO + N_2| O_2 + N_2| N_2$ sous une pression de 900 mbar. Chacune des trois espèces est analysée successivement. Les mesures ont été effectuées en accumulant le résultat de 20 tirs de laser de 950 mJ chacun. L'énergie de l'impulsion laser d'excitation a été mesurée à chaque tir de manière à normaliser le signal obtenu à énergie constante. Un étalonnage à deux pressions différentes dans un milieu homogène permet d'accéder à la mesure quantitative. Les fractions molaires sont obtenues en divisant point par point le signal obtenu dans le cas des jets de gaz par le signal qui sert d'étalonnage normalisé à 900 mbar. Cette méthode permet en outre de s'affranchir des éventuelles différences de sensibilité des diodes et de la légère perte de signal sur les bords du champ due au vignettage introduit par les différentes combinaisons optiques utilisées dans le montage.

La répartition spatiale des différentes espèces obtenue par diffusion Raman spontanée est présentée sur les figures III.9 et III.10, dans le cas du jet dilué à 50 % par de l'azote et pour deux altitudes au dessus du brûleur. La somme des fractions molaires Σx_i est reportée dans la partie supérieure des courbes. Ceci nous donne une bonne idée de la précision des mesures, en l'occurence $\Sigma x_i = 1,00 \pm 0,08$.

La comparaison entre les courbes obtenues par diffusion Raman spontanée et par sondage et analyse chromatographique pour une altitude de 5 mm au dessus du brûleur permet de conclure à un relativement bon accord. Nous avons reporté à la même échelle ces deux courbes sur la figure III.ll. ((l) analyse chromatographique, (2) analyse par diffusion Raman spontanée).

- 56 -



<u>FIGURE III.9</u>.: Distribution spatiale de N_2 , CO et O_2 obtenue par diffusi Raman spontanée avec la barrette de photodiodes pour Z= 5 mm dans le cas du système $N_2/CO+N_2/O_2+N_2/N_2$ étudié en jets de gaz



<u>FIGURE III.10</u>.: Distribution spatiale de N_2 , CO et O_2 obtenue par diffusion Raman spontanée avec la barrette de photodiodes pour Z= 25,8 mm dans le cas du système $N_2/CO+N_2/O_2+N_2/N_2$ étudié en jets de gaz



<u>FIGURE III.11.</u>: Comparaison entre les résultats obtenus par analyse chromatographique (1) et par diffusion Raman spontanée (2) pour Z= 5 mm, dans le cas du système $N_2/CO+N_2/O_2+N_2/N_2$ étudié en jets de gaz

Pour les mesures effectuées à 25,8 mm au dessus du brûleur, les courbes sont relativement différentes, (faiblesse de l'oxygène, inversion de l'intensité de l'oxygène et de l'oxyde de carbone), alors que dans les deux cas, analyse chromatographique et diffusion Raman spontanée, la somme des fractions molaires reste correcte. Nous pensons que ces différences peuvent provenir de problèmes d'écoulement des gaz rencontrés au cours des différentes expériences. En effet, nous avons été amenés à changer plusieurs fois les billes et les grilles du brûleur et ceci est probablement à l'origine des différences constatées.

Des difficultés d'ordre technologique ne nous ont pas permis à ce jour d'essayer cette détection sur un système en combustion. En effet, le générateur de créneaux de haute tension fonctionnant en temps court (quelques dizaines de nanosecondes) permettant de discriminer la diffusion Raman de l'émission propre de la flamme, perturbe le système électronique de lecture de la barrette de photodiodes.L'utilisation d'une cage de FARADAY devrait permettre de résoudre ce problème.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons démontré qu'il n'était actuellement pas possible d'exploiter directement, d'une manière quantitative, le signal Raman provenant d'un seul tir laser d'une énergie de l'ordre du joule, aussi bien en détection 3 D dans le cas d'une flamme qu'en détection 2 D dans le cas de jets de gaz. L'accumulation de 20 tirs de laser a conduit à enregistrer les courbes de répartition spatiale de trois espèces différentes dans un jet de gaz avec une précision de l'ordre de 8 %. La faiblesse des signaux issus de la barrette de photodiodes pour un seul tir de laser, dans le cas des jets de gaz, rendra difficile l'extension de cette méthodologie aux flammes dans lesquelles les gaz sont très dilués et par là même à des concentrations très faibles.

- 57 -

CHAPITRE III

BIBLIOGRAPHIE

III.1. - R. MICHAEL-SAADE, J.P. SAWERYSYN, L.R. SOCHET, G. BUNTINX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, M. BRIDOUX 9ème Colloque International sur la dynamique des explosions et des systèmes réactifs, 3-8 Juillet 1983, recueil des résumés, p. 180.

- III.2. R. MICHAEL-SAADE, J.P. SAWERYSYN, L.R. SOCHET, G. BUNTINX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, M. BRIDOUX Publication en cours dans : Progress in Astronautics and Aeronautics.
- III.3. R. MICHAEL-SAADE Thèse à paraître.
- III.4. J.F. PAUWELS, M. CARLIER, L.R. SOCHET J. of Chromato., 211 (2), 247, 1981.
- III.5. J.F. PAUWELS, M. CARLIER, L.R. SOCHET J. Phys. Chem., 86, 4330, 1982.
- III.6. H.G. WAGNER, U. BONNE, T. GREWER Z. Phys. Chem., 26, 93-110, 1960.

- III.7. M. BRIDOUX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, J.P. SAWERYSYN, L.R. SOCHET Rapport interne, Juin 1980.
- III.8. M. BRIDOUX, L.R. SOCHET Rapport final de l'A.T.P. n° 3959 "Turbulence et milieux réactifs", Juin 19;
- III.9. M. BRIDOUX, G. BUNTINX, A. CHAPPUT, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, J.P. SAWERY: L.R. SOCHET Proceedings of the VIIIth International Conference on Raman Spectroscopy, 1982, p. 233, Eds J. LASCOMBE, P.V. HUONG (J. WILEY and Sons).
- III.10 M. ALDEN, H. EDNER, G. HOLMSTEDT, S. SVANBERG, T. HÖGBERG Applied Optics, vol. 21, n° 7, 1236, 1982.
- III.11 M. ALDEN, H. EDNER, S. SVANBERG Appl. Phys., B 29, 93-97, 1982.

CHAPITRE IV

APPLICATION DE LA SPECTROMÉTRIE RAMAN MULTICANALE EN IMPULSION À L'ÉTUDE DE LA COMBUSTION DANS LES MOTEURS

P^{*}	age	
INTRODUCTION	60	
I. ETAT ACTUEL DES TRAVAUX DE RECHERCHE EFFECTUES SUR LES MOTEURS		
AU MOYEN DE METHODES OPTIQUES	61	
1.1. METHODES OPTIQUES CLASSIQUES	61	
1.2. ETUDES PAR DIFFUSION RAMAN SPONTANEE	62	
1.3. ETUDES PAR DIFFUSION RAMAN ANTI-STOKES COHERENTE (DRASC ou CARS)	68	
a) Brefs rappels sur la DRASC	68	
b) Application aux moteurs	70	
I.4. APPORT DE LA SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE EN IMPULSION POUR		
L'ETUDE DE LA COMBUSTION DANS LES MOTEURS	72	
II. ETUDE D'APPLICABILITE DE LA SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE AUX		
MOTEURS A COMBUSTION INTERNE	74	
II.1. LE MOTEUR ET SON ENVIRONNEMENT	74	
a) Moteur	74	
b) Alimentation en gaz	76	
c) Analyse des gaz d'échappement	77	
d) Capteur de pression et amplificateur de charges	77	
II.2. COUPLAGE	MOTEUR - SPECTROMETRE MULTICANAL	78
---	---	----------
a) Couple b) Couple	age optique age électronique	78 80
α) Pr tui β) Réd	incipe de la prise d'information à l'aide d'un be analyseur d'images et d'un vidéodisque alisation de la synchronisation moteur-laser	80
à	colorant	81
γ) Réa	alisation de la synchronisation moteur-laser YAG	83
II.3. MESURES	EFFECTUEES DANS UN MOTEUR A COMBUSTION INTERNE	84
a) Obtention des premiers spectres b) Mesure de la densité numérique moléculaire dans un		84
mote	ur entraîné et alimenté en azote	86
c) Prem	ières mesures dans un moteur en fonctionnement	87

INTRODUCTION

La crise pétrolière ainsi que les réglementations relatives aux rejets de polluants dans l'atmosphère ont fait apparaître, depuis très peu de temps, la nécessité de développer les recherches sur le fonctionnement des moteurs à combustion interne jusqu'àlors considérées comme superflues.

Des progrès ont été apportés dans des domaines aussi divers que : l'allumage, le taux de compression, le mélange combustible-comburant, le recyclage des gaz d'échappement, l'emploi de nouveaux matériaux, etc., alors que le concept de base du moteur à combustion interne n'a pas changé durant de nombreuses années. Ceci a conduit à une amélioration du rendement des moteurs, mais ces progrès ont le plus souvent été faits de manière empirique en faisant appel à un minimum de théorie (IV.1). Toutefois, de nouveaux types de moteurs à combustion interne ont fait leur apparition ces dernières années, basés sur la stratification du mélange combustible-air et l'emploi de chambre de combustion double.

Le faible emploi de concepts théoriques dans le développement des moteurs résulte de la complexité des processus de combustion qui apparaissent à l'intérieur de la chambre de combustion. Une analyse complète du système devrait tenir compte de schémas de réactions complexes, des phénomènes de transport, de la turbulence, des phénomènes de transfert de chaleur aux parois, etc. Une telle étude "à priori" n'est pas possible du fait même de la non connaissance de tous ces processus.

Par exemple, on sait que la formation d'oxydes d'azote est contrôlée par des réactions dont la cinétique est très dépendante de la température locale. Il est alors nécessaire de connaître la répartition spatiale de la température dans la chambre de combustion pendant la propagation de la flamme si l'on veut analyser la formation de ces oxydes d'azote. La connaissance des gradients de concentration et de pression à la surface du cylindre serait d'une grande utilité pour comprendre la présence de gaz imbrûlés aux parois.

L'importance des variations temporelles et spatiales dans les propriétés des gaz, associée à l'incapacité des modèles mathématiques à rendre compte de ces variations, impose la nécessité d'études expérimentales pour préciser ou révéler l'influence de ces divers paramètres. L'outil de recherche idéal dans ce domaine serait une méthode permettant de mesurer spatialement et temporellement l'évolution des températures et des concentrations à l'intérieur de la chambre de combustion sans amener de perturbations au système (IV.2).

Nous allons voir dans la première partie de ce chapitre quelles ont été les techniques employées jusqu'ici pour étudier les phénomènes de combustion à l'intérieur de la chambre de combustion d'un moteur.

I. ÉTAT ACTUEL DES TRAVAUX DE RECHERCHE EFFECTUÉS SUR LES MOTEURS AU MOYEN DE MÉTHODES OPTIQUES

1.1. METHODES OPTIQUES CLASSIQUES

Les méthodes expérimentales classiques permettant d'obtenir les températures et les concentrations des espèces moléculaires en des points discrets dans des flammes stationnaires ne sont pas applicables pour faire des mesures à l'intérieur de la chambre de combustion d'un moteur. Les thermocouples ne possèdent pas un temps de réponse suffisamment court et les techniques d'échantillonnage sont d'application limitée du fait de la difficulté de prélever très rapidement un échantillon à haute température et à haute pression. Une mesure de la concentration de NO a cependant été décrite par L.S. CARETTO (IV.3).

- 61 -

La majorité des études antérieures effectuées dans la chambre de combustion d'un moteur a fait appel à des méthodes optiques telles que la spectrométrie d'émission ou d'absorption et la pyrométrie optique (IV.4)(IV.5)(IV.6) (IV.7)(IV.8).

Notons que d'autres méthodes ne reposant pas sur des phénomènes optiques mais sur la variation de la vitesse du son ont été utilisées très tôt pour mesurer la température des gaz à l'intérieur de la chambre de combustion d'un moteur à explosion (IV.9).

Э

Ces différentes méthodes ont eu peu de succès car elles ne permettent que l'obtention de valeurs moyennées tout au long du trajet lumineux. La spectrométrie d'émission et d'absorption ne donnent des renseignements que sur un seul constituant. De plus, les bandes d'absorption ou d'émission sont souvent perturbées par les autres espèces présentes dans le milieu. Ceci impose d'introduire des corrections si l'on veut obtenir des mesures quantitatives valables.

La difficulté de mise en oeuvre de ces méthodes ainsi que leur manque de résolution spatiale ont conduit à développer depuis peu des méthodes optiques de diffusion Raman spontanée ou cohérente permettant l'analyse dans les moteurs à combustion interne.

Il nous a paru important de rappeler ici les quelques travaux qui ont été faits à ce jour sur ce sujet et de décrire les différentes méthodologies employées lors de ces études. Nous verrons ensuite quelle contribution peut apporter la spectrométrie Raman multicanale en impulsion dans ce domaine.

1.2. ETUDES PAR DIFFUSION RAMAN SPONTANEE

La spectrométrie de diffusion Raman spontanée est une technique non perturbatrice qui permet en principe la mesure locale des températures et des concentrations des espèces moléculaires majoritaires. Elle semble donc bien répondre aux besoins des spécialistes des moteurs. ★ La première étude utilisant la spectrométrie Raman spontanée fut menée par R.E. SETCHELL (IV.2) en 1978, sur un moteur monocylindre à quatre temps dont la culasse avait été modifiée de façon à permettre le passage du faisceau laser à travers deux fenêtres en quartz et la collection de la lumière diffusée à 90 degrés à travers une fenêtre en saphir. Deux carburants gazeux, le propane et le méthane et un carburant liquide, l'indolène, ont été utilisés pour ces études.

La méthodologie employée était la spectrométrie monocanale à balayage avec, comme source lumineuse, un laser à argon ionisé continu de 5 W. La détection était assurée par un photomultiplicateur couplé à un compteur de photons à porte électronique permettant de ne faire le comptage que pendant quelques millisecondes et ainsi d'obtenir une mesure résolue dans le temps. La porte électronique était ouverte pour un angle déterminé du vilebrequin et pendant un nombre de degrés de rotation choisi. Le nombre de photons prélevés à chaque cycle moteur étant faible, il a été nécessaire d'accumuler ceux-ci sur un grand nombre de cycles.

Par cette technique, les enregistrements de spectres Raman spontanés du mélange pendant la phase de compression ont été effectués avec un bon rapport signal sur bruit pour les carburants gazeux. Par contre, le rapport signal sur bruit diminue avec le combustible liquide (indolène). L'auteur attribue cela à la diffusion MIE par les gouttelettes en suspension et à la fluorescence induite de l'indolène.

Des mesures après le passage du front de flamme ont aussi été effectuées mais avec de mauvais rapports signal sur bruit.

Une étude complète du bruit de fond avec et sans illumination laser a été présentée par l'auteur mettant ainsi en évidence les interférences entre le spectre Raman et la fluorescence des espèces introduites, ou produites par la combustion.

L'auteur conclut que cette méthode est bien adaptée aux mesures de concentration dans la phase de compression avec une résolution temporelle moyenne (~ 1 ms).

- 63 -

Par contre, si des mesures après le passage du front de flamme sont nécessaires, la fluorescence de certaines espèces produites peut complètement masquer le spectre de diffusion Raman. Les mesures au moment de l'inflammation sont impossibles à obtenir avec ce type de méthodologie du fait de l'émission lumineuse trop importante lors du passage du front de flamme. Toutefois, l'utilisation de lasers plus puissants, de temps d'accumulation plus courts et d'une électronique permettant de soustraire le bruit de fond, pourrait permettre des mesures dans cette partie du cycle.

✗ Une étude utilisant la même méthodologie, mais avec une meilleure résolution temporelle a été effectuée par S.C. JOHNSTON (IV.10) en 1980 sur un moteur à charge stratifiée à injection directe. Dans ce type de moteur, les gradients de concentration en carburant sont très importants pendant la phase d'admission.

Les résultats obtenus se présentent sous forme de concentration relative carburant/air en divers points discrets alignés dans la chambre de combustion en fonction de l'angle du vilebrequin. Une étude ombroscopique menée en parallèle corrobore parfaitement les résultats obtenus par spectrométrie Raman spontanée.

Cette étude met parfaitement en évidence la bonne résolution spatiale qui peut être obtenue par la spectrométrie Raman spontanée.

L'auteur s'est limité à l'analyse de la phase d'injection car c'est celle qui présente le maximum d'hétérogénéités. Les mesures de concentration ont été effectuées en mesurant l'intensité intégrée de la branche Q de l'azote et de la branche Q du propane. Un seul photomultiplicateur a été utilisé et les mesures n'ont pas été faites simultanément. La concentration en azote a d'abord été déterminée en accumulant des mesures faites sur 100 cycles d'injection puis ensuite la concentration du propane. Ces résultats constituent les premières mesures de concentration locale par spectrométrie de diffusion Raman spontanée dans un moteur à combustion interne. Bien que présentant une relative simplicité et malgré les bons résultats obtenus, la méthode utilisée lors de ces deux premières expériences s'avère être assez limitée :

- Il est impossible d'effectuer des mesures pendant la phase de combustion.

- La résolution temporelle n'est pas très bonne (l ms), ce qui correspond à une dizaine de degrés d'angle de vilebrequin.

L'étape ultérieure semblait donc être l'emploi d'un laser fonctionnant en impulsion qui, couplé à un système de mesure rapide, permet de pallier ces deux défauts.

C'est J.R. SMITH qui, dans le même laboratoire, a couplé pour la première fois un laser fonctionnant en impulsion à un moteur à combustion interne (IV.11) (IV.12)(IV.13)(IV.14)(IV.15).

Le faisceau d'un laser YAG doublé en fréquence de durée 10 ns est focalisé à l'intérieur de la chambre de combustion du moteur et la lumière diffusée est dispersée par un spectromètre comportant deux photomultiplicateurs, l'un situé à la longueur d'onde de la radiation Stokes de l'azote et le second à la longueur d'onde de la radiation Anti-Stokes de l'azote. Les deux photomultiplicateurs sont couplés à un système électronique rapide permettant la lecture des signaux pendant 100 ns.

En choisissant correctement la largeur des fentes de sortie et en les centrant sur les longueurs d'onde adéquates, l'intensité de la raie Stokes devient indépendante de la température et est donc directement proportionnelle à la concentration, et le rapport de l'intensité des raies Anti-Stokes et Stokes est une fonction linéaire de la température au dessus de 1500°K.

Grâce à cette installation, des mesures simultanées de température et de concentration en azote ont été effectuées. L'énergie du laser étant faible (50 mJ), une accumulation sur plusieurs cycles du moteur a été nécessaire.

- 65 -

Les résultats montrent la possibilité de mesurer la température au centre de la chambre de combustion en fonction de l'angle de vilebrequin, du début de la compression à la fin de la détente. Des histogrammes de températures et de concentrations en azote, pris à des angles proches de l'allumage, montrent les fluctuations temporelles du passage du front de flamme.

La précision des mesures de températures est estimée à 125°K sur un seul tir de laser et à 10°K en moyennant plusieurs dizaines de tirs. Toutefois, il faut noter que la courbe rapport de l'intensité des raies Anti-Stokes et Stokes en fonction de la température a été tracée à partir des mesures effectuées dans une flamme stabilisée propane/air dont la température a été mesurée au thermocouple.

✗ Une étude de la combustion à l'intérieur d'un moteur à auto-inflammation (Diesel) a été effectuée par spectrométrie Raman spontanée par W.D. WILLIAMS et ses collaborateurs (IV.16). Le but de ces expériences visait, tout comme pour J.R. SMITH, à mesurer la température et la concentration en azote.

La méthode employée a été la spectrométrie Raman spontanée en impulsion utilisant un laser à rubis émettant à 6943 Å ou doublé en fréquence. La détection était assurée par un ou deux photomultiplicateurs (selon que l'on mesure la concentration en azote ou la température), couplés à une électronique permettant de mesurer le signal fourni par chaque photomultiplicateur pendant la durée de l'excitation laser et pendant un temps identique juste après l'excitation laser donnant ainsi une voie "signal" et une voie "bruit de fond", la différence des deux signaux constituant le signal utile.

Les températures vibrationnelles ou rotationnelles ont été mesurées selon le type de combustible employé (fuel ou n heptane). L'étude a d'abord été faite avec un laser émettant à 6943 Å. Le principal inconvénient de ce type de moteur réside en la formation de suies qui absorbent le faisceau laser provoquant une incandescence et donnant un bruit d'émission très important. Pour cette raison.

- 66 -

l'auteur a poursuivi ses études à 3471,5 Å car l'émission du corps noir est 1000 fois plus faible à cette longueur d'onde ; par contre le signal Raman est lui 10 fois plus important.

La détermination des températures vibrationnelles était faite en calculant le rapport entre les intensités de la première bande chaude et de la bande fondamentale de la branche Q de l'azote, tandis que la détermination des concentrations était faite par mesure de l'intensité intégrée de la branche Q. Des mesures simultanées de température et de concentration ne pouvaient donc pas être effectuées. La précision sur ces mesures a été estimée respectivement à 5 % et 4 %.

Cette étude a démontré la possibilité d'utiliser la diffusion Raman spontanée dans un moteur à auto-inflammation dans lequel existent beaucoup de particules solides à condition d'utiliser une source d'excitation dans le proche ultra-violet.

 Une étude de faisabilité utilisant un laser YAG triplé en fréquence a été menée et a démontré la possibilité d'utiliser une excitation U.V. dans un moteur à charge stratifiée pour l'obtention de spectres Raman spontanés (IV.17).

★ Enfin pour terminer ce tour d'horizon des études effectuées sur les moteurs par spectrométrie Raman spontanée, nous citerons des travaux de S.C. JOHNSTON visant à mesurer par spectrométrie Raman en continu la concentration en carburant aux électrodes de la bougie d'un moteur à charge stratifiée à injection directe (IV.18)(IV.19).

1.3. ETUDES PAR DIFFUSION RAMAN ANTI-STOKES COHERENTE (D.R.A.S.C. ou C.A.R.S.)

a) Brefs rappels sur la D.R.A.S.C.

Les fondements théoriques de la D.R.A.S.C. peuvent être trouvés dans les références (IV.20) et (IV.21).

Le signal D.R.A.S.C. est créé au cours d'une interaction non linéaire entre les rayonnements excitateurs et la matière faisant intervenir la susceptibilité du troisième ordre. Le faisceau "diffusé" est cohérent et présente toutes les caractéristiques d'un faisceau laser : grande intensité lumineuse émise dans un petit angle solide. Cette propriété est très favorable à la réjection de la lumière parasite telle que la fluorescence ou l'émission lumineuse propre du système qui elles, se propagent dans un angle solide de 4 π sr. Pour effectuer les mesures, il suffit alors de placer le détecteur loin du milieu où est produit le signal.

On observe un signal D.R.A.S.C. lorsque deux ondes planes et colinéaires de fréquence ω_p et ω_s sont envoyées sur des molécules possédant des vibrations actives en diffusion Raman et de fréquence ω_r telle que $\omega_r = \omega_p - \omega_s$. Une onde à la fréquence anti-Stokes $\omega_a = 2 \omega_p - \omega_s$ est alors diffusée dans la même direction que les ondes excitatrices (figure IV.l(a)). Elle est cohérente, et son intensité est proportionnelle au carré de la concentration des molécules diffusantes.

Une deuxième condition doit cependant être observée pour qu'il y ait génération d'un signal de D.R.A.S.C. Il faut que l'angle sous lequel les faisceaux laser se croisent satisfasse à l'accord de phase.

Les figures IV.1(a), IV.1(b) et IV.1(c) représentent les différentes configurations permettant d'obtenir l'accord de phase. K_p, K_s et K_{as} sont les vecteurs d'onde des faisceaux excitateurs et du faisceau diffusé. Il faut noter que seules les configurations "BOXCARS" (configurations à trois faisceaux) permettent les mesures résolues dans l'espace (IV.22).

- 68 -















FIGURE IV.1.: a) Diagramme des niveaux d'énergie mis en œuvre dans le phénomène DRASC

Dans la pratique, l'onde ω_p est produite par un laser à solide déclenché dont une partie de l'énergie lumineuse émise pompe un laser à colorant. Les deux ou trois faisceaux nécessaires sont alors recombinés dans l'une des configurations décrites précédemment.

L'obtention du spectre D.R.A.S.C. peut se faire de deux manières :

- Le laser à colorant accordable émet en bande fine et le balayage de celle-ci permet de tracer l'intensité du signal diffusé en fonction de $\omega_{D} \omega_{s}$.
- Le laser à colorant émet en bande large et la totalité du spectre D.R.A.S.C. couvert par cette bande peut être enregistrée par un détecteur multicanal.

Cette deuxième manière de procéder, bien qu'ayant une sensibilité moindre, est la plus souvent utilisée dans l'analyse des phénomènes de combustion car elle permet l'enregistrement simultané de la bande fondamentale et des bandes chaudes de l'azote et par la même, la mesure de la température en une seule impulsion laser de quelques nanosecondes.

La spectrométrie de D.R.A.S.C. semble donc présenter beaucoup d'intérêt pour l'analyse des phénomènes de combustion. Ceux-ci peuvent se résumer ainsi :

- Une sensibilité supérieure à celle de la diffusion Raman spontanée.
- Une insensibilité vis à vis de la lumière parasite.
- Une bonne résolution spatiale dans le cas d'une configuration BOXCARS.
- Une bonne résolution temporelle.

Toutefois, il faut remarquer que sa mise en oeuvre est beaucoup plus délicate que la diffusion Raman spontanée et de nombreux traitements mathématiques sont nécessaires pour l'obtention de données quantitatives.

- 69 -

b) Application aux moteurs

La D.R.A.S.C. avait déjà été utilisée pour mesurer la température et la concentration dans des flammes stabilisées (IV.23)(IV.24)(IV.25), il restait à faire une étude d'applicabilité aux moteurs à combustion interne.

* La première étude fut menée par I.A. STENHOUSE et ses collaborateurs en 1979 (IV.26).

Il s'agissait d'une expérience de D.R.A.S.C. en bande fine, le spectre étant obtenu par balayage de la bande d'émission du laser à colorant. La configuration colinéaire adoptée ne permettait pas une très bonne résolution spatiale.

Le moteur utilisé était un monocylindre à 4 temps à allumage classique. Il fonctionnait au propane ou à l'essence. Deux fenêtres de quartz permettaient le passage des faisceaux laser à travers la chambre de combustion. Un système de synchronisation commandé par ordinateur permettait le tir du laser à un angle de vilebrequin déterminé et assurait le balayage en fréquence du laser à colorant. En fait, pour chaque fréquence analysée v, le signal D.R.A.S.C. était accumulé sur plusieurs cycles du moteur, ensuite la longueur d'onde d'émission du laser à colorant était déplacée et un nouveau cycle d'intégration pouvait recommencer. Le temps d'obtention d'un spectre couvrant la bande fondamentale et les bandes chaudes de la brance Q de l'azote était de quelques minutes.

L'auteur présente des spectres D.R.A.S.C. de la branche Q de l'azote avant et après allumage avec le moteur alimenté en propane et en essence. La température est calculée par comparaison avec des spectres théoriques fournis par un calculateur.

La méthode employée lors de cette étude nécessitait l'intégration du signal sur plusieurs cycles du moteur et les mesures effectuées représentaient donc une moyenne des phénomènes se produisant dans la chambre de combustion. Ainsi, des variations de densité et de température des gaz durant chaque cycle ne peuvent pas être décelées par cette méthode.

- 70 -

L'emploi de la D.R.A.S.C. large bande permettrait l'enregistrement de la température sur un seul cycle moteur et pourrait mettre en évidence les fluctuations de celle-ci au cours du temps.

***** C'est D. KLICK et ses collaborateurs qui utilisèrent pour la première fois la D.R.A.S.C. large bande pour mesurer la température et les concentrations dans la chambre de combustion d'un moteur (IV.27)(IV.28).

Le spectre D.R.A.S.C. était obtenu à l'aide d'une seule impulsion laser. La configuration adoptée pour l'accord de phase était une solution intermédiaire entre la configuration colinéaire et la configuration BOXCARS donnant une bonne résolution spatiale. La description de cette configuration peut être trouvée dans les références (IV.29)(IV.30)(IV.31).

Pour éviter les pertes de signal dues aux dépôts d'huile sur les hublots, le moteur fonctionnait à sec. Le piston était monté avec des segments de graphite de façon à éviter tout serrage. Le moteur était alimenté au propane ou au méthanol.

Le signal D.R.A.S.C. comportait une voie "mesure" et une voie "référence". Les signaux issus de ces deux voies étaient ramenés chacun sur une moitié de la fente d'entrée d'un spectrographe. L'analyse des signaux était assurée par un tube Vidicon S.I.T. et ils étaient mémorisés dans un système O.M.A. Deux types de spectrographes étaient utilisés, d'abord un à moyenne dispersion puis un à haute dispersion de manière à pouvoir résoudre la structure rotationnelle de la branche Q de l'azote et de CO, cela permet une augmentation de la précision des mesures de température.

Des spectres D.R.A.S.C. d'azote sont présentés à différents angles de vilebrequin . Les températures sont déterminées par comparaison avec des spectres théoriques. La précision est estimée à 50°K avec une seule impulsion laser. Des spectres de CO sont aussi présentés, une concentration en CO est proposée avec une précision de 50 %.

- 71 -

Les progrès par rapport à la première utilisation de la D.R.A.S.C. dans les moteurs sont substantiels car des mesures de température peuvent maintenant être effectuées sur un cycle.

₭ Enfin, pour terminer cette revue des études faites par D.R.A.S.C., il faut signaler que parallèlement à nos travaux sur les moteurs par Raman spontané, une étude a été menée à l'O.N.E.R.A. sur le même moteur par D.R.A.S.C.

1.4. APPORT DE LA SPECTROMETRIE RAMAN SPONTANEE MULTICANALE EN IMPULSION POUR L'ETUDE DE LA COMBUSTION DANS LES MOTEURS

Les études que nous venons de détailler ont permis dans un premier temps d'effectuer des mesures par diffusion Raman spontanée avec une bonne résolution spatiale mais une mauvaise résolution temporelle, puis ensuite avec une bonne résolution spatiale et temporelle par l'emploi de lasers fonctionnant en impulsion. Cependant, l'emploi de chaîne de détection monocanale, ou à la limite comportant deux détecteurs ne permet pas d'analyser l'ensemble du spectre, c'est à dire l'ensemble des espèces présentes dans le milieu à un instant déterminé du cycle de rotation du moteur. Les spectres complets, pour un angle de vilebrequin donné, présentés dans les expériences précédentes ont été obtenus à l'aide de spectromètre à balayage et en accumulant plusieurs tirs de laser pour chaque élément spectral analysé par le photomultiplicateur. Cette méthode est donc incapable de rendre compte des fluctuations cycle à cycle pouvant apparaître dans la chambre de combustion du moteur. De plus, si la résolution spatiale est bonne, le détecteur étant monodimensionnel, il ne permet d'analyser qu'un seul point à la fois dans la chambre de combustion. Si l'on veut observer plusieurs points dans cette chambre, il faudra alors faire l'analyse sur plusieurs cycles du moteur et cette fois-ci encore, les éventuelles fluctuations ne pourront pas être perçues et le résultat final ne sera qu'une moyenne des phénomènes s'étant produits dans la chambre de combustion.

- 72 -

La D.R.A.S.C. permet une bonne résolution spatiale en configuration BOXCARS et l'utilisation d'un laser à colorant large bande permet l'enregistrement d'une portion de spectre de l'ordre de 100 cm⁻¹ en un seul tir de laser. L'enregistrement simultané du spectre de plusieurs espèces gazeuses présentes dans un milieu en combustion ne peut pas être effectué car leurs fréquences de vibration sont espacées de plus de 100 cm⁻¹. Si l'on veut accéder à toutes les espèces, il sera nécessaire de faire les mesures sur des cycles différents du moteur.

La spectrométrie Raman multicanale en impulsion permet théoriquement l'enregistrement <u>simultané</u> de tous les éléments spectraux du spectre et par la même de toutes les espèces présentes dans le milieu à analyser (voir Chapitre I).

La résolution spatiale est bonne et l'emploi de détecteur 3 D permet l'analyse <u>simultanée</u> de plusieurs points et de plusieurs espèces à l'intérieur de la chambre de combustion. Ce type de spectrométrie permet donc théoriquement de donner une représentation complète du mélange gazeux présent à un instant donné dans la chambre de combustion d'un moteur : composition, concentration, et localisation sur un axe défini par le parcours du faisceau laser. Un suivi de l'évolution de ce mélange cycle à cycle peut être envisagé à condition d'avoir un laser à fréquence de récurrence suffisante.

La spectrométrie Raman multicanale en impulsion est la méthode qui procure le plus d'informations simultanément sur un seul tir de laser et bien que souffrant de la faiblesse des signaux diffusés par les gaz, il y a tout lieu de penser qu'elle peut apporter des informations qu'aucune autre méthode n'apporterait. Nous avons donc entrepris une étude d'applicabilité de cette méthodologie aux moteurs à combustion interne.

- 73 -

II. ÉTUDE D'APPLICABILITÉ DE LA SPECTROMÉTRIE RAMAN MULTICANALE

AUX MOTEURS À COMBUSTION INTERNE

II.1. MOTEUR ET ENVIRONNEMENT

a) Moteur

Le moteur utilisé lors de nos études est un monocylindre 4 temps de marque "Bernard" modèle 617. Il possède un alésage de 70 mm et une course de 60 mm pour une cylindrée de 231 cm³. L'avance à l'allumage est réglée à 25° avant le point mort haut.

La culasse a été modifiée de manière à permettre l'accès optique du faisceau laser et la collection de la lumière diffusée. Deux culasses ont été utilisées, la première comportait deux hublots de quartz rectangulaires de dimensions 26 mm x 17 mm x 10 mm, et un hublot de diamètre 50 mm disposé sur le dessus de la culasse pour permettre la collection de la lumière diffusée. Les trois hublots étaient collés au "Texyl" et le nettoyage de ceux-ci nécessitait décollage et recollage, ce qui entraînait une perte de temps importante et une souplesse d'emploi très relative.

Dans la deuxième version, nous avons désiré pouvoir effectuer le démontage et le remontage des hublots instantanément. Nous avons alors utilisé des hublots cylindriques de dimension 12 mm x 10 mm montés dans des porte-hublots permettant l'extraction de ceux-ci facilement. L'étanchéité est assurée par compression de joints de Klingérite. Le grand hublot supérieur, permettant la collection de la lumière diffusée, a lui aussi été monté de la même manière. Le schéma de cette culasse est présenté sur la figure IV.2. La culasse réalisée en aluminium a été oxydée anodiquement puis colorée en noir de manière à minimiser la lumière parasite engendrée par les réflexions sur les pièces métalliques brillantes. Un deuxième trou, identique à celui de la bougie a été ajouté par la suite, juste à côté du premier de manière à pouvoir positionner un capteur de pression piézoélectrique. Le refroidissement de la culasse est assuré par un volant à ailettes

- 74 -





FIGURE IV.2.: Schéma de la culasse

soufflant de l'air sur celle-ci. Le serrage de la culasse est effectué par huit boulons et doit être fait avec un couple de 2 m.kg. Dans ces conditions, le joint de culasse à inserts métalliques peut servir plusieurs fois.

Une poulie à deux gorges a été montée sur l'axe de sortie du moteur de manière à coupler celui-ci à un moteur électrique par l'intermédiaire d'une courroie. Sa fonction est triple :

- Assurer l'entraînement du moteur à combustion interne lorsque l'on n'utilise pas de carburant (fonctionnement en moteur entraîné).
- Assurer la mise en marche de celui-ci.
- Servir de charge régulatrice pour le moteur à combustion interne lorsque celuici fonctionne avec du carburant.

La vitesse de rotation est selon la gorge utilisée de 1580 tours par minute ou 2950 tours par minute approximativement.

Un disque à fentes monté sur l'axe du vilebrequin permet de repérer la position angulaire de celui-ci pour la synchronisation avec le tir du laser.

Le système d'alimentation a été modifié pour permettre l'emploi de gaz comme carburant. Le système d'échappement a été relié à une hotte aspirante.

Le principal problème rencontré au début de notre étude a été de réduire les amplitudes de vibration du moteur. Avec de telles amplitudes (plusieurs millimètres), le volume interrogé par le faisceau laser n'aurait jamais été le même et la résolution spatiale aurait été mauvaise.

Une étude stroboscopique a mis en évidence que la vibration prépondérante s'exerçait verticalement et que la fréquence de vibration était sensiblement égale à la vitesse de rotation du moteur. Le seul moyen de réduire les amplitudes de vibration (inversement proportionnelles à la masse) est d'augmenter la masse suspendue. Le moteur a été fixé sur une dalle de fonte de 600 Kg, elle-même posée sur 4 supports anti-vibratoires. Ceux-ci ont été choisis d'après l'abaque, de la figure IV.3, fourni par la référence (IV.32). Ce sont des supports "BECA" pouvant recevoir une charge de 180 Kg. chacun et ayant une flèche de 3 mm. Dans ces conditions, ces supports absorbent la presque totalité des vibrations et l'amplitude de celles-ci est désormais acceptable.

La dalle de fonte a été montée à plat sur une table conçue pour que les hublots d'accès à la culasse soient juste à la hauteur du faisceau laser (Figure IV.4). Des fentes faites dans la plaque intermédiaire supportant les deux moteurs permettent le réglage de ceux-ci en translation dans une direction perpendiculaire à l'axe du faisceau laser.

b) Alimentation en gaz

Une rampe d'alimentation en gaz (combustible et air) a été installée de façon à pouvoir contrôler facilement la richesse du mélange. Elle est pourvue de manomètres de pression et de cols soniques pour la mesure des débits gazeux. Elle permet la réalisation d'éventuels prémélanges.

L'air est directement tiré de la canalisation d'air comprimé du laboratoire. Il est filtré et débarrassé de l'huile qu'il contient par un filtre à bronze fritté. Un filtre WHATMAN en papier assure le dépoussiérage final. Nous avons remarqué une nette diminution des claquages dans la chambre de combustion du moteur grâce à l'adjonction de ce dernier filtre, prouvant ainsi que les poussières, même très petites, jouent un grand rôle dans ces claquages.

Un volume tampon de deux litres environ a été installé entre la rampe d'alimentation et le carburateur du moteur de façon à réduire les pertes de charge dues aux canalisations.



FIGURE IV.3.: Abaque pour le choix des supports antivibratoires (d'après documentation technique PAULSTRA)

Э

З



FIGURE IV.4.: Montage du moteur sur son support

(805)

.

c) Analyse des gaz d'échappement

La richesse du mélange air-hydrocarbure utilisé est contrôlée au moyen de la détermination des pourcentages en CO et CO₂ contenus dans les gaz brûlés. Une partie des gaz brûlés est prélevée directement en sortie du moteur, refroidie puis desséchée avant d'être analysée par deux analyseurs infrarouges de type ONERA (l'un pour l'analyse de CO, l'autre pour l'analyse de CO₂). La richesse du mélange est déterminée à partir d'un abaque approprié.

d) Capteur de pression et amplificateur de charges

Il peut être intéressant d'étudier la courbe de pression au cours d'un ou plusieurs cycles de fonctionnement du moteur pour mettre en évidence d'éventuelles instabilités du phénomène de combustion. Les capteurs de pression classiques ne possèdent pas une réponse en fréquence suffisante pour donner la valeur instantanée de la pression à l'intérieur de la chambre de combustion.

Les capteurs capables d'effectuer de telles mesures sont les capteurs de pression piézo-électriques à quartz. Nous avons utilisé un capteur fabriqué par VIBRO-METER de type 12 QP 250 C pouvant mesurer des variations relatives de pression allant jusqu'à 150 kg/cm². Sa sensibilité est de 67,83 10⁻¹² C/kg.cm⁻². Une circu-lation d'eau distillée assure le refroidissement du capteur de façon à éviter toute dégradation par un trop grand échauffement du quartz. N'oublions pas que monté sur la culasse d'un moteur à combustion interne, le capteur doit être capable de fonctionner en permanence.

Le capteur de pression piézo-électrique à quartz est utilisé en liaison avec un amplificateur de charges de type TA - 3/D VIBRO-METER. Celui-ci assure deux fonctions :

- La conversion des charges électrostatiques en tension.

- L'amplification des tensions ainsi produites.

- 77 -

Il possède un facteur d'amplification et une impédance d'entrée très élevés, respectivement 100 000 et 10¹⁴ ohms, ainsi qu'une contre-réaction capacitive. Ce genre d'amplificateur a la propriété de créer une capacité d'entrée apparente dont l'importance correspond à peu près au produit du facteur d'amplification et de la capacité de contre-réaction. Le facteur d'amplification étant au moins de 100 000, les capacités d'entrée apparentes sont très grandes, ce qui se traduit par une insensibilité aux capacités des cables de liaison.

La formule suivante s'applique à l'amplificateur de charges : Q = U.C où Q est la charge à l'entrée, U la tension à la sortie de l'amplificateur à contreréaction capacitive et C la capacité de contre-réaction.

L'amplificateur est étalonné, ce qui signifie que sans étalonnage préalable de la chaîne de mesure, on a la possibilité de faire des réglages de l'amplificateur en établissant, à partir des spécifications données du capteur, un rapport direct entre la valeur mécanique à mesurer (variation de pression) et la tension de sortie.

Par exemple, si l'on veut mesurer des variations relatives de pression de 5 kg/cm^2 avec le capteur piézo-électrique précédent (67,83 pC/kg.cm⁻²), la charge maximale produite sera de 5 x 67,83 = 339,15 pC. On réglera l'amplificateur de charges sur cette valeur et il donnera typiquement l0 V pour 339 pC soit l0 V pour 5 kg/cm².

La linéarité d'un tel montage est d'environ 0,01 %.

11.2. COUPLAGE MOTEUR - SPECTROMETRE MULTICANAL

a) Couplage optique

Pour des questions de pollution, nous avons décidé de placer le laser et le spectromètre Raman multicanal dans une pièce et le moteur et ses éléments périphériques dans une seconde, cette solution garantissant la longévité des différentes pièces optiques (optiques du laser en particulier).

- 78 -

Cette solution, si elle semble bonne pour la durée de vie du matériel, impose la mise en oeuvre d'une détection à distance. Cette détection doit assurer la collection de la lumière diffusée et le transfert de celle-ci vers la fente d'entrée du spectrographe avec une efficience qui doit être comparable à celle des collections de lumière classiquement utilisées. Il faut de plus que l'ouverture des faisceaux à l'entrée du spectrographe soit compatible avec l'ouverture utile de l'optique de transfert. Les signaux diffusés par les gaz étant très faibles, on ne peut se permettre de perdre qu'un minimum de lumière lors du transfert de celle-ci, de la chambre de combustion vers le spectromètre Raman multicanal.

Nous avons été amenés à réaliser un système de collection et de transfert de la lumière à l'aide de deux objectifs, d'une lentille faisant office de lentille de champ et de deux miroirs.

Le schéma général de ce montage est représenté sur la figure IV.5 tandis qu'un schéma linéaire à l'échelle l/8^{ème} est donné sur la figure lV.6. Les caractéristiques des différents éléments utilisés sont données ci-dessous :

O1: objectif de longueur focale égale à 75 mm et d'ouverture égale à F/2,5.
O2: objectif de longueur focale égale à 225 mm et d'ouverture égale à F/2,8.
L: lentille de longueur focale égale à 400 mm et d'ouverture égale à F/2.
Ml, M2: miroirs aluminés face avant.

Le couplage optique effectué possède un grandissement de 3 c'est à dire que 10 mm de trace diffusante dans la chambre de combustion du moteur sont conjugués aux 30 mm de la fente du spectrographe.

La coïncidence entre la fente et le faisceau laser ne peut pas se faire par visée à l'aide d'une lunette du fait de la configuration du moteur. Pour réaliser cette coïncidence, il est nécessaire d'effectuer un éclairage à l'envers du spectrographe et de faire coïncider l'image formée dans le moteur avec le faisceau laser par réglage des miroirs montés sur point-trait-plan. Il faut noter que ce réglage nécessite le démontage de la chaîne de détection (tube intensificateur



Couplage optique moteur - spectrographe



FIGURE IV.6.: Schéma linéaire du couplage optique à l'échelle 1/8^{ème}

ето стр. 1927 г. 1927 г.

d'images) ce qui n'est guère commode. Une solution devra être trouvée dans l'avenir de manière à faciliter ces réglages fréquents.

Des mesures comparatives ont montré que le couplage, bien que légèrement moins efficient que ceux utilisés habituellement, est cependant très bon. Le grand nombre de pièces optiques est sans doute à l'origine de cette perte de lumière.

b) Couplage électronique moteur - spectromètre multicanal

a) <u>Principe de la prise d'information à l'aide d'un tube analyseur d'images</u> et d'un vidéodisque

La technique utilisée au laboratoire repose sur l'utilisation de tube analyseur d'images pour bas niveau lumineux. L'information vidéo issue de la caméra est stockée dans une mémoire magnétique (vidéodisque) pour être ensuite analysée et traitée. Le vidéodisque utilisé ne permet de mémoriser qu'une seule image (voir Chapitre I).

Les caméras utilisées sont à balayage séquentiel entrelacé, c'est-à-dire que l'on lit les lignes impaires et ensuite les lignes paires (trame impaire puis trame paire). Pour que l'on puisse recueillir la totalité de l'information contenue dans le spectre Raman, il faut que l'image spectrale soit mémorisée sur la cible du tube analyseur d'images avant le début de son balayage par le faisceau d'électrons lents. Si le signal Raman arrive après le passage du faisceau d'électrons, il y aura perte d'information puisque l'on n'aura alors qu'une seule trame sur les deux possédant l'information (voir figure IV.7). Il est impératif de déclencher le laser au début du balayage de la cible du tube analyseur d'images (pendant le top image).

Le stockage dans le vidéodisque se fait par une remise à zéro de l'entrée "mémorisation". Cette remise à zéro doit se faire en même temps que le top image précédant l'image que l'on désire stocker dans la mémoire magnétique.

- 80 -

Position du faisceau de lecture au moment de l'apparition du signal Raman (balayage 1^{ère} trame)



La figure IV.8 représente le chronogramme du déclenchement du laser YAG et de la prise d'information réalisés par F. GRASE (I.30). On peut remarquer que c'est la caméra qui "pilote" le laser. Les différents retards ajustables permettent de "caler" l'impulsion laser dans le top image suivant (2) celui qui a donné l'ordre de déclenchement (1). La condition mise en évidence plus haut est ainsi remplie. Notons au passage le principe de la synchronisation de l'ouverture du tube E.M.I. avec l'impulsion laser. Le réglage fin est assuré par une ligne à constante localisée (t_A).

Ce type de synchronisation ne peut pas s'appliquer directement au moteur puisqu'il faut tenir compte de la rotation de celui-ci si l'on veut interroger le milieu à un état de combustion donné, c'est à dire à un angle de vilebrequin donné.

Deux lasers ont été utilisés pour cette expérience, le laser à colorant et le laser YAG déclenché. Pour le premier, le temps d'apparition de l'impulsion laser par rapport à l'ordre de déclenchement est court (\simeq 50 µs) avec un jitter de 2 µs. On peut donc considérer la réponse comme instantanée puisque 50 µs représentent 30' de rotation du vilebrequin à 1580 tours par minute.

On pourra donc à partir d'un ordre de déclenchement généré par le moteur, analyser le phénomène de combustion qui se produira 50 μ s après cet ordre.

L'utilisation du laser YAG est plus délicate car le temps entre l'ordre de déclenchement et l'apparition de l'impulsion lumineuse est beaucoup plus grand (quelques millisecondes). Il faudra tenir compte de ce décalage et de la vitesse de rotation du moteur pour recalculer l'angle de vilebrequin auquel a eu lieu l'analyse.

β) <u>Réalisation de la synchronisation moteur-laser à colorant</u>

Le premier problème qui s'est posé a été celui du repérage de l'angle. En effet il n'y a pas moyen de différencier la position 0° de 360° qui sont pourtant différentes pour un moteur à 4 temps. Electroniquement, il n'est pas difficile de diviser un signal par deux, par contre il n'y a aucun moyen de différencier la compression de l'échappement par exemple. Aussi avons-nous décidé de diviser méca-

- 81 -



niquement la rotation du disque par deux au moyen de deux pignons et d'une courroie crantée. Le système ainsi réalisé est parfaitement stable. 720° de rotation du moteur sont donc représentés par 360° de rotation du disque.

A noter que lorsque nous utilisons le capteur de pression celui-ci peut servir à différencier la compression de l'échappement, mais comme il n'est pas toujours en service, nous avons préféré la solution décrite précédemment.

Le repérage de la position du disque est assuré par un photocoupleur CNY 37 TELEFUNKEN (IV.33). Il s'agit d'une diode émettrice couplée à un phototransistor.

Le déclenchement du laser doit être commandé par le moteur. Comme le dispositif de balayage de la cible est "libre" par rapport à la rotation du moteur, il peut se passer les trois cas représentés sur la figure IV.7. Il faut que le déclenchement du laser n'ait lieu que lorsque commence le cycle de balayage de la cible du tube analyseur d'images. Il faut donc obtenir un signal de coïncidence entre les tops image et les tops de synchronisation fournis par la rotation du disque. C'est ce signal de coïncidence qui permettra de déclencher le laser.

La largeur des tops image est réduite de 200 μ s à 50 μ s de manière à minimiser l'imprécision à 50 μ s soit environ 1/2 degré de rotation du vilebrequin. Il reste alors 150 μ s pour déclencher le laser avant le début du balayage de la cible du tube analyseur d'images.



Le schéma synoptique de la figure IV.9 représente la synchronisation qui a été adoptée.

Le vidéodisque est utilisé ici d'une manière inhabituelle puisqu'il fige toutes les images successivement (une toutes les 40 ms et c'est le top de coïncidence qui arrête la prise des images et ainsi permet au vidéodisque de garder en mémoire l'image désirée. La commande "validation" ne permet au top de coïncidence de déclencher lelaser que lorsqu'on le désire, elle rebascule immédiatement derrière celui-ci interdisant ainsi le passage des tops suivants.

Le chronogramme de la synchronisation est représenté sur la figure IV.10. Il faut noter que ce mode de fonctionnement n'est pas celui qui convient le mieux au vidéodisque et que des images sont souvent perdues par cette méthode.

Y) Réalisation de la synchronisation moteur - laser YAG

Comme nous l'avons déjà vu, ce type de laser impose l'introduction d'un retard puisque son temps de réponse (temps entre l'ordre de déclenchement et l'apparition de l'impulsion lumineuse) est très long devant les phénomènes à étudier.

Nous avons utilisé le même montage que précédemment pour obtenir un top de coïncidence entre la caméra et le moteur, ainsi que pour la sélection d'un seul de ces tops (bloc validation). Après recalibration à 200 μ s, ce top de coïncidence attaque le système de synchronisation, décrit précédemment (figure IV.8). Ce top fait office de top image et le reste de la synchronisation reste inchangé.

Le schéma synoptique de cette synchronisation est donné sur la figure IV.ll. Un potentiomètre multi-tours pmert de régler le retard entre le top de coïncidence et l'arrivée de l'impulsion lumineuse laser exactement à 20,000 ms, (c'est à dire le décalage d'une trame de balayage). Ce temps est contrôlé à l'aide d'un fréquen-



de la synchronisation du laser à colorant avec le moteur Schéma synoptique FIGURE IV.9.:



FIGURE IV.10.: Chronogramme de la synchronisation laser à colorant - moteur et de la prise d'information






cemètre, périodemètre numérique PHILIPS 6670. Une photodiode PIN HEWLETT PACKARD de type 5082-4420 assure la détection de l'impulsion lumineuse. Le fréquencemètre sert aussi à mesurer la vitesse de rotation instantanée du moteur. Nous avons alors tous les éléments pour recalculer l'angle effectif auquel a eu lieu l'interrogation du milieu par le faisceau laser. Il faut noter que cette méthode est moins bonne que la précédente car pendant les 20 ms de retard, rien ne garantit que la vitesse de rotation soit uniforme. C'est un des gros défauts de cette synchronisation.

Tout comme pour le laser à colorant, la cadence d'acquisition est très faible car il faut attendre qu'il y ait coïncidence entre les tops image et les tops moteur.

L'emploi d'un vidéodisque permettant de mémoriser plusieurs images pourrait pallier ce défaut très facilement.

11.3. MESURES EFFECTUEES DANS UN MOTEUR A COMBUSTION INTERNE

a) Obtention des premiers spectres

La première partie des travaux a été accomplie avec le laser à colorant. Le premier problème que nous avons eu à résoudre a été de réduire le taux de lumière parasite. Une étude dans les conditions expérimentales suivantes, a été réalisée.

Conditions expérimentales de test :

- gaz : air atmosphérique à la pression de une atmosphère.

- une impulsion laser d'excitation, laser à colorant, longueur d'onde d'émission 5950 Å, énergie 500 mJ, durée de l'impulsion 3 μ s.

- 84 -

- moteur à l'arrêt piston haut

- longueur de la trace diffusante analysée 10 mm.

Les réflexions lumineuses sur les pièces métalliques et à l'intérieur de la culasse étaient telles que les spectres obtenus étaient à peine discernables du bruit de fond. Le noircissement au noir de carbone de la tête du piston et de l'intérieur de la culasse et ultérieurement l'utilisation d'une culasse oxydée anodiquement et colorée en noir, ont conduit à l'enregistrement du spectre représenté sur la figure IV.12. Le rapport signal sur bruit est d'environ 5 pour la raie caractéristique de l'oxygène.

La source principale du bruit est la réflexion du faisceau excitateur sur le piston. Le piston étant placé en position basse, les spectres présentent un bien meilleur rapport signal sur bruit comme le montrent les spectres Raman de CO_2 et de l'azote à la pression atmosphérique (figures IV.13 et IV.14).

Tous les spectres présentés ont été enregistrés sans aucun traitement informatique préalable (lissage, soustraction de bruit, etc..).

Les conditions d'enregistrement des spectres de diffusion Raman dans le moteur à l'arrêt étant obtenues, nous sommes passés à l'étape ultérieure c'est à dire au fonctionnement en moteur entraîné.

Nous nous sommes très vite aperçus que des dépôts d'huile sur les hublots permettant le passage du faisceau laser ainsi que sur le hublot supérieur dégradaient le rapport signal sur bruit.

Nous avons effectué une étude de l'influence de ce dépôt d'huile sur la dégradation des spectres avec deux types d'huile ; huile n° l : ELF anti-usure . 15 W 40, huile n° 2 : huile beaucoup plus lourde fournie par l'I.F.P.

Les spectres correspondants sont représentés sur les figures IV.15 et IV.16.

- 85 -



FIGURE IV.12.: Spectre de diffusion Raman de l'air à la pression atmosphérique dans la culasse, moteur à l'arrêt, piston haut, obtenu par une seule impulsion Laser d'excitation de 500 mJ (Laser à colorant)



FIGURE IV.13.: Spectre de diffusion Raman de CO₂ à la pression atmosphérique dans la culasse, moteur à l'arrêt, piston bas, obtenu par une seule impulsion Laser d'excitation de 500 mJ (Laser à colorant)



FIGURE IV.14.: Spectre de diffusion Raman de N₂ à la pression atmosphérique dans la culasse, moteur à l'arrêt, piston bas, obtenu par une seule impulsion Laser d'excitation de 500 mJ (Laser à colorant) La comparaison des spectres obtenus montre l'apparition rapide d'un fond continu parasite dans le cas de l'huile n° l, alors que l'on observe surtout un affaiblissement de l'intensité du signal dans le cas de l'huile n° 2.

L'examen des hublots a montré que l'huile n° l se déposait en couches épaisses créant ainsi une diffusion importante du faisceau laser tandis que l'huile n° 2 se déposait sous forme de fines gouttelettes et créait ainsi une baisse de la transmission des hublots.

Il faut noter qu'avec le moteur alimenté en gaz, ces dépôts d'huile sont moins rapides du fait qu'une grosse partie de celle-ci est brûlée. Toutefois, certains produits de combustion ont tendance à obscurcir les hublots par des dépôts brunâtres très difficiles à nettoyer.

b) Mesure de la densité numérique moléculaire dans un moteur entraîné et alimenté en azote.

Nous avons débuté nos études par une mesure de la densité numérique en molécules d'azote dans la chambre de combustion, le moteur étant alimenté par de l'azote et entraîné à 1580 tours par minute par le moteur électrique. La courbe de variation de pression en fonction du temps montre une parfaite reproductibilité de celle-ci au cours des cycles de rotation (figure IV.17). Nous avons donc décidé de moyenner nos résultats sur 10 tirs de laser afin d'augmenter la précision de nos mesures. Les étalonnages ont aussi été effectués sur 10 tirs et pour quatre densités numériques en molécules d'azote différentes situées autour de la valeur à mesurer, de manière à avoir le maximum de précision.

Dans le cas précis de mesures dans un moteur entraîné alimenté en azote, nous n'avons décelé aucune hétérogénéité le long des 10 mm de trace diffusante analysée, aussi avons nous intégré la totalité de l'information contenue dans la raie de vibration de l'azote.

- 86 -



FIGURE IV.15.: Influence de la durée de fonctionnement du moteur entrainé sur la qualité des spectres Raman, cas du spectre de CO₂ obtenu pour différents temps. Angle de vilebrequin : 360°, huile ELF, laser à colorant



FIGURE IV.15.: Influence de la durée de fonctionnement du moteur entrainé sur la qualité des spectres Raman, cas du spectre de CO₂ obtenu pour différents temps. Angle de vilebrequin : 360°, huile ELF, laser à colorant



FIGURE IV.16.:

Influence de la durée de fonctionnement du moteur entrainé sur la qualité des spectres Raman, cas du spectre de l'air obtenu pour différents temps. Angle de vilebrequin 360°, huile IFP, Laser à colorant



FIGURE IV.16.:

: Influence de la durée de fonctionnement du moteur entrainé sur la qualité des spectres Raman, cas du spectre de l'air obtenu pour différents temps. Angle de vilebrequin 360°, huile IFP, Laser à colorant



Les résultats sont consignés dans le tableau suivant, ils ont été obtenus dans les conditions expérimentales suivantes :

- Gaz : azote.

- 10 impulsions laser, longueur d'onde d'émission 5950 Å, énergie par impulsion 500 mJ, durée de l'impulsion 3 µs.
- Longueur d'analyse 10 mm.

- Moteur entraîné à 1580 tours par minute.

angle de vilebrequin	0	90	180	: 360	540
Densité numérique moléculaire (molécules/cm ³)	2,89.10 ¹⁹	2,43.10 ¹⁹	2,36.10 ¹⁹	9,06.10 ¹⁹	2,55.10 ¹⁹

L'angle 0° correspond au début de l'admission.

La précision sur ces mesures a été estimée à 4 % (voir chapitre II).

Il faut toutefois noter que ces mesures ne sont pas faciles à effectuer pour deux raisons :

- Le processus de synchronisation utilisé entraîne beaucoup de pertes d'images.

- Les instabilités temporelles de la chaîne de détection et les remontées d'huile dans la culasse imposent que l'on effectue les mesures très rapidement.

c) Premières mesures dans un moteur en fonctionnement

La méthodologie utilisée précédemment (laser à colorant + chaîne de détection non obturée) ne permet pas de faire des études dans un moteur en fonctionnement normal, c'est à dire en régime de combustion. A ce stade de l'étude, nous avons préféré utiliser le laser YAG avec la chaîne de détection obturable. L'intérêt de l'utilisation du laser YAG par rapport au laser à colorant est de deux ordres :

- La diminution temporelle de l'impulsion laser favorise la réjection de la lumière émise par la combustion.
- Le nombre de photoélectrons émis par la photocathode et par la même le signal détecté augmente. En effet, la section efficace différentielle passe de $0,24.10^{-30}$ cm²/sr à $0,46.10^{-30}$ cm²/sr, le rendement quantique de la photocathode de l % à 3,3 % et l'angle solide de collection de 7 10^{-2} sr à 10^{-1} sr, ce qui conduit à augmenter le nombre de photoélectrons détectés d'un facteur 8 environ pour la même énergie d'excitation. Nous devrions donc avoir une meilleure précision sur les mesures et surtout un meilleur rapport signal sur bruit. Ceci a été confirmé par nos premières expériences.

Pour ces premières mesures, nous avons étudié la phase de combustion au moment du passage du front de flamme, c'est à dire à l'instant où le milieu présente le plus d'hétérogénéités et où l'émission lumineuse du phénomène est présente. Nous allons voir si la spectrométrie Raman multicanale permet, et dans quelles mesures, de révéler ces hétérogénéités.

L'installation de spectrométrie Raman multicanale diffère de la précédente par le laser qui est le YAG et le fait que le tube intensificateur d'images fonctionne en mode obturé (durée d'ouverture 40 ns).

Le principal problème posé par l'utilisation du laser YAG est dû à la grande puissance lumineuse émise qui risque d'endommager les hublots et de créer des claquages au point de focalisation. Une solution a été trouvée en utilisant une lentille de courte focale (80 mm) positionnée en biais par rapport à l'axe de propagation du faisceau laser. Ceci introduit suffisamment d'astigmatisme au point de focalisation pour que le champ électrique ne puisse plus ioniser les gaz. Il faut cependant remarquer que c'est au détriment de l'intensité du signal Raman diffusé car la focalisation est moins bonne et au détriment du rapport signal sur bruit car la fente d'entrée du spectrographe doit être plus large.

Les premiers résultats obtenus sont présentés sur les figures IV.18, IV.19, et IV.20.

Sur ces figures, nous avons reporté dans la partie supérieure les images spectrales Raman obtenues à l'aide d'une seule impulsion d'excitation laser, photographiées sur un moniteur de télévision. Ces images ont été reproduites ici dans un but didactique et ne présentent aucune qualité du point de vue photométrique.

Les photographies présentées dans la partie inférieure représentent les spectrogrammes correspondant aux images spectrales analysées perpendiculairement aux raies spectrales au moyen du masque électronique.

Les résultats illustrent une analyse à deux angles de vilebrequin 382 degrés et 383 degrés qui correspondent au moment du passage du front de flamme.

A la vue de ces différentes images et de ces différents spectrogrammes, deux remarques peuvent être faites :

Pour un même angle de vilebrequin, le stade où se trouve le processus de combustion peut être différent. Sur la figure IV.18, le front de flamme a déjà balayé la zone d'analyse (présence de CO₂ et CO et absence d'oxygène) tandis que sur la figure IV.19, le front de flamme est seulement en train de balayer la zone d'analyse. En effet, sur la partie gauche de la figure IV.19, la combustion a déjà consommé l'oxygène tandis que sur la partie droite nous notons la présence d'oxygène et l'absence de produits de combustion.

Cette instabilité du phénomène de combustion a été confirmée par les courbes de pression relevées au capteur de pression piézo-électrique à quartz.

La figure IV.21 représente les fluctuations de la pression instantanée dans la chambre de combustion du moteur enregistrées sur 7 cycles consécutifs.

- 89 -



3

FIGURE IV.18.:

- a) Image spectrale Raman résultant de l'analyse d'une trace diffusante située au centre de la chambre de combustion du moteur
 Excitation: une seule impulsion de 600 mJ et 15 ns
- b) Spectrogramme correspondant à l'image spectrale (a) analysée perpendiculairement aux raies spectrales à l'aide du masque électronique
 - . combustible : propane



FIGURE IV.19.:

- a) Image spectrale Raman résultant de l'analyse d'une trace diffusante située au centre de la chambre de combustion du moteur Excitation: une seule impulsion de 600 mJ et 15 ns
- b) Spectrogrammes correspondant à l'image spectrale (a) analysée perpendiculairement aux raies spectrales à l'aide du masque électronique combustible : propano
 - . combustible : propane



ANGLE = 383°

FIGURE IV.20.:

- a) Image spectrale Raman résultant de l'analyse d'une trace diffusante située au centre de la chambre de combustion du moteur Excitation : une seule impulsion de 600 mJ et 15 ns
- b) Spectrogrammes correspondant à l'image spectrale (a) analysée perpendiculairement aux raies spectrales à l'aide du masque électronique
 - . Combustible : propane

Sur la figure IV.20, on peut remarquer une hétérogénéité locale dans la répartition des espèces moléculaires (~ 1,5 mm de long). Celle-ci correspond à une zone de gaz imbrûlés. En l'analysant à l'aide du masque électronique, nous voyons qu'elle est caractérisée par la présence d'oxygène et d'azote froid (pic symétrique) et par une absence de CO₂. Il semble donc que la combustion ait "épargné" certaines zones dans la chambre de combustion.

III. DISCUSSION ET CONCLUSION DE NOTRE ÉTUDE D'APPLICABILITÉ DE

L'EFFET RAMAN SPONTANÉ AUX MOTEURS À COMBUSTION INTERNE

Les différents spectrogrammes et photographies donnés précédemment démontrent parfaitement la possibilité d'obtenir des spectres de diffusion Raman spontanée par une méthode multicanale dans un moteur à combustion interne pendant la phase de combustion et même à travers le front de flamme. Ces premiers résultats sont plutôt encourageants quant à la possibilité d'analyse d'un état de combustion déterminé avec un seul tir de laser dans la chambre de combustion d'un moteur.

Toutefois, il faut remarquer que si l'analyse spatiale qualitative des phénomènes de combustion est parfaitement maîtrisée, l'analyse spatiale quantitative demeure beaucoup plus difficile du fait même de la faiblesse des signaux à détecter dans les gaz chauds et de la difficulté d'effectuer des étalonnages à basse pression et à haute température dans la chambre de combustion du moteur. Dès que la raie d'une espèce à analyser commence à se présenter sous la forme d'une succession de points, c'est à dire dès que l'on peut compter le nombre de photoélectrons émis par la photocathode, l'analyse spatiale quantitative devient impossible. Les espèces minoritaires telles que le CO par exemple ne peuvent pas être analysées quantitativement.

- 90 -

Une moyenne de plusieurs tirs de laser sur plusieurs cycles du moteur permettrait d'augmenter la précision des mesures. Cependant, les instabilités de fonctionnement du moteur limitent cette méthode. Il faudrait tracer les histogrammes de concentration pour un angle de vilebrequin donné et pour une zone donnée de la chambre de combustion. Ceux-ci permettraient alors de retracer "l'histoire" des phénomènes de combustion dans le moteur.

Il semble en fait que le moteur choisi ne soit pas le moteur idéal pour ce genre d'étude. Nous pouvons lui reprocher de présenter plusieurs défauts :

- La distance inter-hublots est trop faible (50 mm environ). En effet, il est très difficile de réussir à passer le faisceau laser à travers ceux-ci sans les endommager. En fait, le moindre dépôt entraîne la création d'un point chaud par absorption du faisceau et la dégradation immédiate des hublots.
- Le moteur est très instable dans son processus de combustion comme le montre la figure IV.21 et il est alors impossible de moyenner simplement le signal Raman obtenu par plusieurs tirs de laser.
- Le système de lubrification du moteur est tel qu'il assure une remontée d'huile très importante dans la chambre de combustion, ce qui entraîne deux effets néfastes : Les gouttelettes d'huile imbrûlées peuvent provoquer des claquages au point de focalisation du laser et lorsque ce n'est pas le cas, elles donnent lieu à une fluorescence induite par le laser. Cette lumière parasite devient rapidement importante et dégrade fortement le rapport signal sur bruit des spectres obtenus. L'utilisation d'un piston muni de racleurs plus efficaces devrait permettre de réduire les remontées d'huile dans la chambre de combustion.
- Une vitesse de rotation trop grande : plus faible, elle permettrait d'accroître la précision du système de synchronisation.

- 91 -



aus Juus Nous pensons qu'un progrès important pourrait être fait dans le domaine de la rapidité d'acquisition par l'utilisation d'un vidéodisque permettant de mémoriser plusieurs images successives. La fréquence d'acquisition serait alors égale à celle du laser, c'est à dire un spectre toutes les 30 secondes, mais il n'est pas impossible d'envisager le couplage avec un laser à plus grande fréquence de récurrence. Nous pensons que la fréquence d'acquisition pourrait alors avoisiner l Hz.

A l'avenir, il serait intéressant de coupler cette expérience à un miniordinateur comportant plusieurs voies d'acquisition ; on pourrait alors enregistrer simultanément, le spectre Raman, la courbe de pression relevée au capteur piézo-électrique, l'angle de vilebrequin auquel a eu lieu le tir du laser ainsi que l'énergie de chaque tir. Les exploitations seraient alors beaucoup plus aisées...

CHAPITRE IV

BIBLIOGRAPHIE

- IV.1. G.T. BORMAN, P.S. MYERS, O.A. UYEHARA T.R.-11398, U.S. Army Tank Automotive Command, WARREN, Michigan, March 1972.
- IV.2. R.E. SETCHELL Sandia Laboratories, SAND 78-1220 Albuquerque, New Mexico, August 1978.
- IV.3. L.S. CARETTO, L.J. MUZIO, R.F. SAWYER, E.S. STARKMAN Comb. Sci. and Tech., 3, 53, 1971.
- IV.4. G.M. RASSWEILER, L. WITHROW Trans. SAE 36, 125 (1935).
- IV.5. H.K. NEWHALL, E.S. STARKMAN Paper 670122, SAE Automaotive Engineering Conference, 1967.
- IV.7. G.A. LAVOIE, J.B. HEYWOOD, J.C. KECK Comb. Sci. and Tech., 1, 313, 1970.

- IV.8. L.J. MUZIO, D.S. SMITH, E.S. STARKMAN Comb. and Flame, 18, 315, (1972).
- IV.9. J.C. LIVENGOOD, C.F. TAYLOR, P.C. WU SAE Transactions, vol. 66, 1958, pp. 683-699.
- IV.10 S.C. JOHNSTON SAE paper,Society of Automotive Engineers, 1980, n° 790433.
- IV.12 J.RAY SMITH
 A.C.S. Symposium series, n° 134
 Laser probes for combustion chemistry, p.259-68.
- IV.13 J.RAY SMITH Sandia Combustion research program, Annual Report, 1980, p.82.
- IV.14 J.RAY SMITH
 A.I.A.A. 80 1359
 Fluid and Plasma dynamics conference, 14-16 Juillet 1980, Swowmass, Colorady
- IV.15 J.RAY SMITH SAE Paper,Society of Automotive Engineers, 1981, n° 800137.
- IV.16 W.D. WILLIAMS, J.W. LEWIS, J.H. JONES Arnold Engineering Development Center, Rapport AEDC-TR-80-55.
- IV.17 J.RAY SMITH Sandia Combustion Research Program, Annual report, 1980, p.86.
- IV.18 S.C. JOHNSTON SAE paper,Society of Automotive Engineers, 1981, n° 800136.

- 94 -

- IV.19. S.C. JOHNSTON Sandia Combustion Research program, Annual report, 1980, p.77.
- IV.20. N. BLOEMBERGER Non linear optics (Benjamin, New York, 1965).
- IV.21. P.D. MAKER, R.W. TERHUN
 Phys. Rev. A, 137, 801, 1965.
- IV.23. P.R. REGNIER, J.P.E. TARAN Project squid workshop, New York, May 1973. Laser Raman Gaz diagnostics, M. LAPP, C.M. PENNEY, Eds, Plenum, New York, 1974.
- IV.25. A.C. ECKBRETH, R.J. HALL, J.A. SHIRLEY Proceedings, Seventeenth Aerospace Sciences Meeting, New Orleans, January 1979, paper 79-0083.
- IV.26. I.A. STENHOUSE, D.R. WILLIAMS, J.B. COLE, M.D. SWORDS Applied Optics, vol. 18, n° 22, 1979.
- IV.27. D. KLICK, K.A. MARKO, L. RIMAI SAE paper, Society of Automotive Engineers, 1981, n° 810227.
- IV.28. D. KLICK, K.A. MARKO, L. RIMAI
 Applied Optics, vol. 20, n° 7, Avril 1981.

- IV.29. K.A. MARKO, L. RIMAI
 Optics Letters, vol. 4, p. 221, Juillet 1979.
- IV.30. K.A. MARKO, L. RIMAI SAE Paper, Society of Automotive Engineers, 1980, n° 800138.
- IV.31. L.C. DAVIS, K.A. MARKO, L. RIMAI
 Applied Optics, vol. 20, 1981, p. 1685.
- IV.32. Documentation technique PAULSTRA.
- IV.33. Documentation technique TELEFUNKEN.

CONCLUSION

Nous avons montré au cours de ce travail les possibilités offertes par la spectrométrie Raman multicanale en impulsion pour l'analyse spatiale tant qualitative que quantitative de phases gazeuses hétérogènes.

Les instabilités importantes décelées lors de l'analyse du fonctionnement de la chaîne de détection multicanale et la non reproductibilité des mesures rendent difficiles une exploitation quantitative précise. Nous pensons que ces fluctuations sont en partie dues à une mauvaise exploitation du signal vidéo : En effet, le système de mémorisation fait appel à un vidéodisque qui ne permet d'analyser qu'une seule image. Les barrettes de photodiodes au silicium, de par leur grande dynamique et leur stabilité géométrique, ont contribué à l'amélioration des mesures quantitatives.

Les expériences effectuées sur une flamme de diffusion de CO avec la chaîne de détection 3 D (tube intensificateur d'images et tube analyseur d'images) ont montré qu'avec une seule impulsion laser d'excitation il n'était pas possible d'accéder actuellement aux mesures quantitatives spatiales des concentrations et des températures.

Dans le cas de jets de gaz, l'utilisation de la chaîne de détection en configuration 2 D (tube intensificateur d'images et barrette de photodiodes) et l'accumulation du signal Raman résultant de 20 tirs de laser ont permis l'enregistrement des courbes de répartition spatiale de 3 espèces moléculaires différentes avec une précision de 8 %. L'extension de cette méthodologie à l'analyse de flammes dans lesquelles les gaz sont chauds, et par là même dilués, sera difficile.

L'étude d'applicabilité de la spectrométrie Raman multicanale en impulsion aux moteurs à explosion a permis de mettre en évidence des hétérogénéités dans la répartition spatiale des espèces moléculaires présentes dans la chambre de combustion. Toutefois les analyses effectuées sont restées purement qualitatives du fait de la difficulté de faire des étalonnages à basse pression et à haute température. Les mesures réalisées sur les systèmes gazeux en cours de combustion (flamme de diffusion, moteur à combustion interne) ont montré combien les signaux optiques à détecter sont faibles. C'est pourquoi nous envisageons, dans un proche avenir, d'orienter nos efforts vers l'accroissement de ces signaux :

- Par la mise au point de systèmes optiques de collection de la lumière diffusée et de spectrographes à grandes ouvertures.
- Par le choix d'une excitation dans le proche ultraviolet. Nous pensons en effet que l'utilisation de la radiation émise par le laser YAG triplé en fréquence présentera quelques avantages. Outre que nous tirerons bénéfice de l'augmentation de la section efficace de diffusion, le tube intensificateur d'images fonctionnera dans de meilleures conditions de détectivité puisque le rendement quantique de la photocathode est meilleur dans de domaine spectral.

Nous pensons également qu'il serait souhaitable d'améliorer la chaîne de détection 3 D par l'emploi, soit d'un vidéodisque permettant de mémoriser plusieurs images spectrales successives, soit d'une mémoire digitale couplée à un système de traitement d'images.



RESUME

La spectrométrie Raman Laser multicanale en impulsion est devenue récemment une méthodologie bien adaptée à l'analyse spatiale des systèmes gazeux présentant des hétérogénéités de distribution des espèces moléculaires les constituant.

Le travail a pour objet d'évaluer les mérites des détecteurs multicanaux monodimensionnels et bidimensionnels actuellement couplés aux spectromètres Raman utilisés à des fins d'analyse spatiale et de préciser leurs aptitudes tant qualitative que quantitative à l'établissement de cartes de distribution spatiale des espèces moléculaires dans un mélange.

Deux applications nouvelles très spécifiques des possibilités de la spectrométrie Raman multicanale sont présentées : l'analyse de la distribution spatiale des espèces moléculaires dans un écoulement gazeux et la caractérisation et la localisation simultanées des espèces moléculaires présentes dans la chambre de combustion d'un moteur pendant son fonctionnement.

Les résultats obtenus par cette méthodologie ont été comparés à ceux obtenus par d'autres auteurs utilisant des méthodes de diagnostic plus conventionnelles. Les investigations effectuées par spectrométrie Raman multicanale sur l'écoulement gazeux sont en bon accord avec celles effectuées par prélèvement et analyse au moyen de la chromatographie en phase gazeuse.

MOTS CLES

Spectroscopie Raman multicanale en impulsion, gaz, analyse spatiale.