



HAL
open science

Thermographie et mesures de concentrations multi-espèces par diffusion Raman spontanée pour la combustion turbulente

Hassan Ajrouche

► **To cite this version:**

Hassan Ajrouche. Thermographie et mesures de concentrations multi-espèces par diffusion Raman spontanée pour la combustion turbulente. Physique [physics]. INSA de Rouen, 2016. Français. NNT : 2016ISAM0010 . tel-01430911

HAL Id: tel-01430911

<https://theses.hal.science/tel-01430911>

Submitted on 10 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Énergétique

Préparée au sein de «l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen»

THERMOGRAPHIE ET MESURES DE CONCENTRATIONS MULTI-ESPÈCES PAR DIFFUSION RAMAN SPONTANÉE POUR LA COMBUSTION TURBULENTE

**Présentée et soutenue par
Hassan AJROUCHE**

**Thèse soutenue publiquement le 8 juillet 2016
devant le jury composé de**

| | | |
|------------------------|---|---------------------|
| Mme Pascale DESGROUX | Directrice de Recherche CNRS / PC2A / Université Lille 1 | Rapporteur |
| Mme Dany ESCUDIÉ | Directrice de Recherche CNRS / CETHIL / INSA de Lyon | Rapporteur |
| Mme Christine ROUSELLE | Professeur / PRISME / Université d'Orléans | Examineur |
| M. Mario DITARANTO | Directeur de Recherche / SINTEF / Trondheim, Norvège | Examineur |
| M. Pierre VERVISCH | Directeur de Recherche CNRS émérite/ CORIA / Université de Rouen | Examineur |
| Mme Armelle CESSOU | Directrice de Recherche CNRS / CORIA / Université de Rouen | Directrice de thèse |

Thèse dirigée par Armelle CESSOU, Directrice de Recherche CNRS, Laboratoire CORIA

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Mourad A. Boukhalfa, directeur du CORIA, pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant au sein de son laboratoire. Merci pour tous les moyens que vous avez mis à ma disposition pour que je puisse parvenir à mes fins.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de mon jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie plus particulièrement Mme Pascale Desgroux et Mme Dany Escudié d'avoir accepté d'en être les rapporteurs. Un grand merci également à Mme Christine Rouselle, M. Mario Ditaranto et M. Pierre VERVISCH d'avoir accepté d'examiner mes travaux.

J'exprimer toute ma reconnaissance et mes remerciements à ma directrice de thèse **Madame Armelle CESSOU** pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer cette thèse. Par son soutien au quotidien, sa disponibilité, ses précieux conseils, elle m'a permis de réaliser ce travail avec une grande liberté. Elle m'a constamment encouragé à prêter attention à des détails fins, aidé à trouver des erreurs et de ne pas les refaire. Elle a été pour moi une source d'inspiration pour devenir pédagogue en 180 s. Je me rends compte également qu'il n'aurait pas été possible pour moi de surmonter les différentes épreuves de mon doctorat sans l'attention et les conseils que j'ai reçu d'elle. Il n'est pas possible de décrire complètement ma gratitude à elle. *Pour utiliser une analogie, si j'étais la molécule qui irradie le travail de doctorat présenté dans ce manuscrit, alors c'est sûre que **Madame Armelle CESSOU** est le champ électrique incident suffisamment intense, pour créer le rayonnement de cette molécule et pouvoir extraire toute l'information noyé dans son fond profond plein de mystère.* Enfin, je tiens à la remercier pour ses qualités humaines d'écoute et sa gentillesse.

Merci David Honoré pour m'avoir offert la possibilité d'enseigner à l'INSA, m'avoir appris à gérer un cours collectif, à mieux le préparer et à gérer le temps pour finir un

programme. Je te remercie pour ce travail en binôme ces deux dernières années, pour tous les précieux conseils que tu m'as prodigués et pour ta disponibilité malgré ton calendrier souvent chargé. Encore merci pour tout David.

Merci à toutes les personnes qui, par le prêt ou la conception de matériel et le développement de logiciels ont contribué au bon déroulement de cette thèse: Amath Lo, Bertrand Lecordier, Corine Lacour, Pierre Vervisch, Jean-Charles Sautet, Gilles Godard, Eric Domingues, Franck Lefebvre, Carole Gobin, François-Xavier Demoulin, Arnaud Bultel, Pascal Boubert, Frédéric Grisch, Claude Rozé, Benoît Barviau, Ammar Hideur, Denis Lebrun, Sébastien Coëtmellec, ...

Je voudrais aussi remercier tout le personnel de l'atelier, pour la qualité et la rapidité de la fabrication des pièces, du service électronique et du service info. Je remercie tout le service administratif orchestré par Amandine Cyr sans oublier Valérie Thieury, Christine Périé, Nathalie Delahaye et Christophe Letailleur.

Merci à tous les doctorants (anciens ou nouveaux). Tout d'abord mes collègues successifs de bureau: Sébastien, Stéphane, Hassan, Antoni, Charbel et Petra (merci pour les discussions scientifiques), Abou Ba (désolé Abou, tu n'auras pas une page complète de remerciements, sinon cette thèse coûterait trop cher à éditer, pour tous les petits moments que nous avons passé ensemble à Orléans, à Budapest, ... et je te promets qu'un jour j'écrirais tes histoires dans un livre :p), Arezki (le métro de Rouen ne t'oubliera pas et dans quelques jours je te montre le visage sportif), Manu (J'espère que ça ira mieux pour...), Yi (le président de la mafia chinoise), Julien (RDV, lundi matin), Thành (le footballeur numéro 1 je ne peux pas prendre un café mais un coup sec, allez tire tire tire...), Khafier (les soirées libanaises et le falafel t attendent à Paris), Florestan (pour toutes nos discussions politiques j'espère que tu changeras pas de voie, eh Serge, je suis désolé mais je ne peux pas te faire un bisou à la fin de cette émission), Stanislas (J'oublierais pas tous les verres qu'on a pris ensemble), Jean Baptiste (Monsieur l'écolo... Le conseiller politique de M. Nicolas Hulot :p) Thomas, Edouard, Sarah, Louise, Alexandre, Irfan, Harsh, Saïd, Kamel, Antonio, Pierre, Yann, Nicolas, Erwan et Julien. Merci à mes compatriotes libanais qui ont fait un petit séjour au labo Mirvatte Francis, Patrick Chawah, Jean Mrad et merci à ceux avec qui j'ai pu passer des plus belles soirées à Rouen Léa, Grace, Sabine, Hadi, Bahaa, Kawthar, Fida, Yussef, Wassim, Neyif, Hussein, George et bien d'autres.

Je ne remercierai jamais assez ma mère et mon père pour tous les sacrifices qu'ils ont fait pour moi, pour l'amour qu'ils m'ont donné. Ma mère m'a appris à être perspicace et à me dépasser. Mon père m'a montré les chemins de la sérénité et du pardon. Cet homme, à partir de ses mains a permis à mon rêve de voir le jour. C'est lui qui m'a appris que le rêve c'est le pain de cette vie, pour moi il est la connaissance et le rêve même si je n'ai pas réussi à être le président de la république comme il le voulait mais je suis sûr que dans ses yeux aujourd'hui je suis beaucoup plus important que cela. Je me rappelle de son regard de

confiance en moi qui m'a rendu docteur aujourd'hui. C'est grâce à eux que j'ai pu atteindre mon but. J'espère pouvoir le leur rendre un jour.

Merci Marc Ajrouche, je repense aux nombreuses discussions que nous avons eues durant toutes ces années, et qui ont fait germer en moi l'ambition pour faire de très bonnes choses. J'ai compris qu'il ne fallait pas s'arrêter aux frontières qu'on tente de nous imposer ou qu'on s'impose parfois soi-même et qu'il fallait essayer de traverser l'univers. Tes principes resteront toujours un précieux guide, et j'espère pouvoir les enseigner à mon fils.

Merci Alexandre Ajrouche, tu m'as appris à comment savoir captiver par mon savoir et mon savoir-être les personnes que j'aime et les personnes qui m'aimeront. Tu avais le bon télescope qui t'a permis d'être le bon passeur générationnel.

Merci du fond du cœur à toute la famille Fortin (Olivier, Marie-France, Léo), qui, par leur confiance et leur affection, ont eu la lourde tâche de me supporter et de me soutenir durant ces longues années.

Je remercie du fond du cœur celle qui me supporte depuis plus de cinq ans et qui est toujours là pour me remonter le moral et me pousser à aller de l'avant, celle que j'aime et avec qui j'espère passer le reste d'une existence paisible et heureuse : Camille, la femme de ma vie. La femme qui était l'exemple idéale des femmes de ce monde, et son espoir en moi a créé un mur de protection entre moi-même et l'échec. Son sourire le jour des épreuves m'a fait comprendre la nécessité de la réussite. Elle m'a appris la patience, à sourire et à transformer le chagrin en force pour avancer dans cette vie. Merci à tout ceux qui ont allumé une bougie dans ma démarche scientifique dont je clos un chapitre avec ce mémoire.

Raphaël a et occupe une place très importante dans ce travail et m'a permis des instants d'évasion. Les joies, les inquiétudes, les responsabilités De nombreux choix, de nombreuses difficultés et de nombreuses joies n'auraient pas été présentes durant ma thèse s'il n'était venu au monde à ce moment-là.

Je pourrais vous remercier tous mille fois, ce ne serait jamais suffisant !

À mes parents
À ma sœur
À mon frère
À mes cousines et cousins
À Beyrouth

Rien ne s'apprend vraiment c'est en faisant et en étant qu'on apprend

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Table des matières | ii |
| Nomenclature | x |
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre 1 Diffusion Raman spontanée pour la combustion | 7 |
| 1.1 Introduction | 7 |
| 1.2 Modélisation des spectres Raman..... | 10 |
| 1.2.1 Calcul des spectres théoriques | 13 |
| 1.2.2 Fonction d'appareil | 19 |
| 1.2.3 Code de minimisation | 28 |
| 1.3 Application à la combustion turbulente, quelles difficultés ?..... | 29 |
| 1.3.1 Choix de la source d'excitation | 30 |
| 1.3.2 Interférences lumineuses | 33 |
| 1.3.2.1 Émission propre des flammes et obturation rapide | 34 |
| 1.3.2.2 Interférences induites par l'impulsion Laser..... | 40 |
| 1.3.3 Échelles caractéristiques dans la combustion turbulente | 44 |
| 1.4 Thermométrie et mesures de concentrations des espèces majoritaires..... | 45 |
| 1.4.1 Mesures de température par diffusion Raman spontanée | 45 |
| 1.4.2 Mesures de concentration | 46 |
| 1.5 Conclusion..... | 50 |
| Chapitre 2 Dispositif expérimental | 51 |
| 2.1 Brûleurs de flamme de prémélange et de diffusion..... | 52 |

| | | |
|-------------------|--|------------|
| 2.1.1 | Brûleur type bec Bunsen..... | 52 |
| 2.1.2 | Brûleur type Mckenna | 54 |
| 2.1.3 | Brûleur type Wolfhard-Parker | 55 |
| 2.2 | Réchauffeur | 56 |
| 2.3 | Chaîne de mesure de température par thermocouples à fil fin..... | 58 |
| 2.3.1 | Montage expérimental | 58 |
| 2.3.2 | Échanges thermiques entre le thermocouple et le milieu | 59 |
| 2.3.3 | Étalonnage du thermocouple | 61 |
| 2.4 | Source Laser..... | 62 |
| 2.5 | Instruments spectroscopiques de collection et de détection | 68 |
| 2.5.1 | Détecteurs..... | 70 |
| 2.5.2 | Spectrographes imageurs | 75 |
| 2.5.2.1 | Holospec (Kaiser Optical System)..... | 80 |
| 2.5.2.2 | SpectraPro 300i (Acton Research)..... | 82 |
| 2.6 | Système d'obturation électro-optique | 85 |
| Chapitre 3 | Développement d'un système d'obturation électro-optique | 89 |
| 3.1 | Introduction | 89 |
| 3.2 | Principe de fonctionnement | 91 |
| 3.3 | Homogénéité spatiale de la réponse de cellule de Pockels | 94 |
| 3.4 | Transmission de l'obturateur pour une mesure Raman ponctuelle | 97 |
| 3.5 | Tolérance angulaire pour une mesure 1D | 101 |
| 3.6 | Réduction des émissions d'une flamme bleue de luminosité modérée | 103 |
| 3.6.1 | Cas d'un fort signal Raman | 104 |
| 3.6.2 | Cas d'un faible signal Raman | 108 |
| 3.6.3 | Analyse du rapport signal-sur-bruit | 110 |
| 3.7 | Réduction des émissions de luminosité très élevée..... | 113 |
| 3.7.1 | Mesure dans une flamme fuligineuse..... | 114 |
| 3.8 | Conclusion..... | 118 |
| Chapitre 4 | Mesures de température | 121 |
| 4.1 | Rapport des signaux Anti-Stokes/Stokes..... | 122 |
| 4.2 | Précision de mesures de la température moyenne | 125 |
| 4.2.1 | Précision des mesures ponctuelles..... | 126 |

| | | |
|-------------------|--|------------|
| 4.2.2 | Influence du modèle de fonction d'appareil | 133 |
| 4.2.3 | Précision des mesures 1D | 136 |
| 4.2.4 | Précision de mesures pour différentes espèces | 138 |
| 4.3 | Mesures de température instantanée | 142 |
| 4.3.1 | Précision de mesure et analyse d'incertitudes pour différentes résolutions spectrales..... | 142 |
| 4.3.2 | Résolution spatiale et nivellement | 148 |
| 4.4 | Mesures en flammes riches et lumineuses et fuligineuses..... | 157 |
| 4.5 | Estimation de la précision des mesures à basse température..... | 166 |
| 4.6 | Conclusion..... | 171 |
| Chapitre 5 | Mesures des concentrations | 173 |
| 5.1 | Principe de mesure des concentrations | 174 |
| 5.2 | Précision de mesure des concentrations moyennes..... | 179 |
| 5.3 | Mesures des concentrations instantanées..... | 184 |
| 5.3.1 | Mesures en forte concentration..... | 184 |
| 5.3.2 | Mesures en faible concentration..... | 190 |
| 5.3.3 | Mesures des concentrations en présence d'interférences lumineuses... .. | 194 |
| 5.4 | Conclusions..... | 198 |
| Chapitre 6 | Comparaison de différents systèmes de détection pour les mesures Raman dans les flammes | 201 |
| 6.1 | Introduction..... | 201 |
| 6.2 | Analyse de la nature du bruit et du rapport S/B | 202 |
| 6.2.1 | Limites et caractéristiques des détecteurs | 202 |
| 6.2.2 | Rapport S/B..... | 205 |
| 6.3 | Impact du bruit sur la mesure de température..... | 207 |
| 6.4 | Impact du bruit sur la mesure de concentration..... | 212 |
| 6.4.1 | Cas d'une forte concentration | 212 |
| 6.4.2 | Cas d'une faible concentration | 215 |
| 6.5 | Conclusions..... | 220 |
| Chapitre 7 | Mesures dans une flamme turbulente..... | 221 |
| 7.1 | Flamme jet turbulente..... | 222 |
| 7.2 | Flamme jet accrochée..... | 225 |

| | |
|--|------------|
| 7.3 Flamme suspendue | 233 |
| Conclusion et perspectives | 239 |
| Bibliographie | 246 |
| Annexes A : Influence des incertitudes sur les débits sur les mesures de la richesse et de la température | 267 |
| Annexes B : Evolution des spectres de LIF de C₂ en fonction de la température de flamme 271 | |
| Annexes C : Impact du modèle de la fonction d'appareil | 273 |
| Annexes D : Impact du bruit de lecture sur l'incertitude de température | 277 |
| Annexes E : Mesures des concentrations de O₂ | 279 |
| Annexes F : Mesure Raman devant une lampe à Ruban de tungstène | 283 |
| Table des figures | 285 |
| Liste des Tableaux | 296 |

Nomenclature

Constantes

| | | |
|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|
| c | Célérité de lumière dans le vide | $2,9979. 10^8 m. s^{-1}$ |
| h | Constante de Planck | $6,626. 10^{-34} J. s$ |
| k | Constante de Boltzmann | $1,38065. 10^{-23} J. K^{-1}$ |
| ε_0 | Permittivité du vide | $8.854. 10^{-12} F. m^{-1}$ |

Lettres latines

| | | |
|--|--|--------------|
| a | Tenseur de polarisabilité isotrope | |
| a' | Valeur moyenne du tenseur de polarisabilité dérivé | Å^3 |
| $A_{\nu\nu+1}^{a,\gamma}, B_{\nu\nu+1}^{a,\gamma} \dots$ | Facteurs de correction d'Herman Wallis | |
| $b_{J,J+\Delta J}$ | Coefficients de Placzek-Teller | |
| B_e | Constante rotationnelle | cm^{-1} |
| B_ν | Constante rotationnelle du niveau vibrationnel ν | cm^{-1} |
| $c_0^{a,\gamma}, c_1^{a,\gamma}$ | Facteurs de correction du tenseur de polarisabilité | Å^3 |

| | | |
|-----------------------------|--|---------------|
| | purement vibrationnel | |
| d | Diamètre | mm |
| D_e | Constante rotationnelle | cm^{-1} |
| D_v | Constante de correction du couplage rotation-vibration | cm^{-1} |
| \vec{E} | Champs électrique | $V.m$ |
| E_{vib} | Energie vibrationnelle | cm^{-1} |
| E_{rot} | Energie rotationnelle | cm^{-1} |
| $E_{T_{vib}}$ | Energie stockée sur la vibration | J |
| $F_{vv'}^{a,\gamma}$ | Facteurs d'Herman Wallis | |
| f | Distance focale | mm |
| $f(v, J)$ | Fonction de distribution ro-vibrationnelle | |
| g_J | Dégénérescence du spin nucléaire | |
| I | Moment d'inertie | $kg.m^2$ |
| I_0 | Irradiance du rayonnement incident | $W.m^{-2}$ |
| $I_{v,J \rightarrow v',J'}$ | Intensité de la raie Raman | $W.sr^{-1}$ |
| J | Nombre quantique de rotation | |
| V | Volume de mesure | cm^3 |
| m | Masse | kg |
| N | Densité de molécules par unité de volume | cm^{-3} |
| O | Branche O | |
| P | Pression | Pa ou atm |
| Q | Branche Q | |
| Q_{vib} | Fonction de partition vibrationnelle | |
| Q_{rot} | Fonction de partition rotationnelle | |
| r | Rayon | mm |
| r_e | Distance à l'équilibre entre les noyaux d'une molécule | m |

| | | |
|-----------|--|------|
| | diatomique | |
| RMS | Ecart-type | |
| S_{SRS} | Signal de diffusion Raman spontanée | W |
| S/B | Rapport Signal sur bruit | |
| t | Temps | s |
| T | Température | K |
| T_v | Température de vibration | K |
| ν | Nombre quantique de vibration | |
| x | Distance par rapport à la pointe | mm |
| z | Distance au-dessus des lèvres du brûleur | mm |

Lettres grecques

| | | |
|---|--|---------------------|
| α | Polarisabilité | cm^3 |
| $\alpha_e, \beta_e, \gamma_e, \dots$ | Constantes d'interaction vibration-rotation | cm^{-1} |
| γ | Tenseur de polarisabilité anisotrope | |
| γ' | Invariant anisotrope | Å^3 |
| λ | Longueur d'onde | nm |
| ν | Fréquence | Hz |
| ρ | Taux de dépolarisation | |
| σ_0 | Nombre d'onde du rayonnement incident | cm^{-1} |
| $\Delta\sigma$ | Décalage Raman | cm^{-1} |
| $\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}$ | Section efficace différentielle de diffusion Raman | $m^2 \cdot sr^{-1}$ |

| | | |
|-------------------------------------|---|-----------|
| φ | Richesse du mélange combustible | |
| χ | Susceptibilité électronique de la molécule | |
| χ^2 | Somme des écarts au carrée pondérée | |
| ψ | Fonction d'onde totale | |
| ω_e | Energie d'oscillateur harmonique | cm^{-1} |
| $\omega_e x_e, \omega_e y_e, \dots$ | Corrections d'anharmonicité | cm^{-1} |
| Λ | Efficacité du système optique de collection | |
| Ω | Angle solide de collection | sr |

Introduction générale

Au cours des deux derniers siècles, les processus de combustion ont joué un rôle important dans l'industrialisation et ainsi, l'utilisation de procédés de combustion dans l'industrie a augmenté de façon exponentielle, en raison du développement de l'exploitation de combustibles fossiles. Actuellement, près de 87 % de l'énergie primaire mondiale repose toujours sur les combustibles fossiles [1]. Les travaux de recherche sur l'optimisation des systèmes de production d'énergie par combustion portent sur l'amélioration de l'efficacité énergétique afin de gérer au mieux l'énergie produite, et sur la réduction de l'impact environnemental de la combustion en caractérisant la production des polluants, comme les oxydes d'azote, les suies, le monoxyde de carbone... La réduction des émissions de dioxyde de carbone est associée à l'optimisation énergétique et à l'utilisation de combustibles alternatifs. Actuellement, nous cherchons d'une part à bien comprendre les mécanismes de formation de ces polluants afin de réduire leurs émissions, et d'autre part à développer des modèles physiques pour les intégrer dans les codes numériques permettant de prédire leur production et d'estimer l'efficacité énergétique des systèmes.

Afin d'aborder les divers problèmes qui existent et qui seront rencontrés lors du développement de nouveaux dispositifs de combustion, il est nécessaire d'effectuer des mesures expérimentales et de modéliser les processus impliqués. Celles-ci peuvent fournir une meilleure compréhension des phénomènes physiques et ainsi permettre de construire des nouveaux systèmes de production d'énergie plus efficaces avec de faibles niveaux d'émissions. Pour ce faire, plusieurs diagnostics multi-scalaires ont été développés afin de mieux comprendre les effets du mélange turbulent sur la chimie des flammes et de fournir des données quantitatives pour la validation des modèles de combustion turbulente [2–4].

La première catégorie de techniques de mesure repose sur les méthodes intrusives parmi lesquelles figurent les thermocouples utilisés pour mesurer la température, et les

sondes de prélèvement associées à une analyse chromatographique ou la spectrométrie de masse pour l'analyse des espèces moléculaires. Cependant, la présence de ces procédés dans le milieu est responsable de potentielles erreurs dues, par exemple, à des effets catalytiques sur le thermocouple et à des perturbations aérodynamiques ou thermiques de la flamme par la sonde [5]. De plus, la mesure réalisée par ces méthodes est locale et ne représente donc pas la mesure globale de la flamme en tous ses points. Afin de réaliser une cartographie détaillée, il suffit de multiplier le nombre d'intrusions, mais cela peut fortement modifier le comportement du système.

Pour éviter cet inconvénient, des techniques de mesure de diagnostics optiques non intrusives ont été développées ces 30 dernières années. Ces méthodes innovantes ont fait l'objet d'un intérêt croissant chez les expérimentateurs, et plus particulièrement, les diagnostics lasers en combustion turbulente. Ces derniers se sont imposés comme le moyen de caractérisation des écoulements réactifs, que ce soit pour des mesures de taille des particules, de la vitesse, de la concentration ou de la température [6,7]. Ces techniques non intrusives sont donc particulièrement importantes pour analyser les milieux facilement perturbés par l'introduction d'une sonde tels que les fronts de flamme, puisqu'ils permettent en particulier des mesures in situ en évitant les problèmes liés à la nature perturbatrice de sondes physiques. Elles fournissent également de bonnes résolutions spatiales et temporelles indispensables dans les flammes turbulentes.

Ces diagnostics sont généralement capables de fournir des mesures ponctuelles avec une bonne précision. Aujourd'hui, l'utilisation de ces diagnostics tend vers le développement des mesures 1D voire 2D ou 3D, pour une caractérisation plus complète des écoulements turbulents. Des mesures à deux dimensions d'une seule grandeur scalaire, telles que la concentration des espèces ou de la température, ont été faites en utilisant la diffusion de Lorentz Mie [8], Rayleigh [9] et la fluorescence induite par laser [4,10]. Les données de ces expériences ont contribué à la compréhension de l'interaction de la turbulence et de la combustion. Néanmoins, ces mesures n'ont permis d'accéder qu'à une seule grandeur. En raison de la complexité de la combustion, il est hautement souhaitable d'être capable de suivre l'évolution de plusieurs espèces dans l'écoulement en même temps, comme cela a été démontré dans les mesures ponctuelles [11].

Dans ce manuscrit, l'accent est mis sur l'application d'un diagnostic laser permettant de réaliser simultanément des mesures 1D de la température et des concentrations de plusieurs espèces majoritaires dans les flammes turbulentes. De telles mesures peuvent être obtenues dans une variété de flammes turbulentes en utilisant la diffusion Raman spontanée, et d'autres espèces minoritaires peuvent être sondées à leur tour en y associant une caractérisation bidimensionnelle avec la fluorescence induite par laser. Le spectre Raman est comme l'empreinte digitale des espèces diffusantes, car il peut être utilisé pour les identifier. Pour cela, il faut acquérir ces spectres avec une très bonne qualité, rendant ainsi souhaitable l'augmentation du rapport signal sur bruit. Les données de températures et

de concentrations obtenues à partir de ces spectres fournissent une caractérisation détaillée de l'état thermochimique instantané dans le volume de mesure du faisceau sondé. Des quantités scalaires supplémentaires décrivant l'état de mélange (fraction de mélange, pression ou richesse locale...) peuvent être déduites à partir des mesures d'espèces et de la température si une précision suffisante de ces paramètres est atteinte. La nécessité de générer des données expérimentales avec une grande précision dans les flammes afin de valider les modèles numériques a motivé le développement de la chaîne de mesure par diffusion Raman spontanée comme diagnostic multi-espèces pour les flammes.

Cependant, les grandes difficultés de mesure rencontrées par l'utilisation de la diffusion Raman spontanée dans les gaz résident dans la faible efficacité du signal Raman et la faiblesse de la densité. Ainsi, l'analyse des gaz par cette technique a longtemps été limitée à de grands volumes de mesure et à des temps d'exposition très longs. Cette difficulté est encore accrue dans les flammes en raison des températures élevées (réduisant encore la densité), des résolutions spatiales requises, et de la luminosité de la flamme. À cela s'ajoute, pour l'analyse des flammes turbulentes, la nécessité de mesures mono-coups avec de fortes résolutions temporelles et spatiales. De telles mesures instantanées nécessitent d'une part des sources laser puissantes avec une énergie supérieure à 1 J par impulsion [12], associée à une longue durée d'impulsion pour éviter les effets non-linéaires [13], et d'autre part, des capteurs très sensibles.

Grâce aux développements récents des nouvelles sources laser impulsionnelles de fortes énergies et aux progrès remarquables des systèmes de détection, la technique de diffusion Raman peut maintenant être utilisée pour effectuer des mesures instantanées de températures et de concentration dans les milieux gazeux à hautes températures. Depuis, les limites de la technique ont sans cesse été repoussées passant des mesures dans les flammes laminaires avec R. Dibble [14] à des mesures en flammes turbulentes [6,15–20]. Généralement, les mesures de température réalisées en simultané avec les mesures de concentrations ont été effectuées en utilisant principalement la diffusion de Rayleigh acquise sur un autre détecteur que celui employé pour les mesures Raman. Dans notre travail, nous avons décidé de réaliser l'ensemble des mesures de températures et de concentration via la technique de diffusion Raman. Comme pour chaque étape de déploiement de l'utilisation de la diffusion Raman spontanée, cette orientation est rendue possible par l'utilisation de nouveaux lasers et de nouveaux détecteurs, ici, les capteurs CCD rétro-éclairés qui offrent une haute efficacité quantique, une bonne résolution spatiale et un faible niveau de bruit.

Contrairement aux caméras intensifiées précédemment utilisées [21–23] en raison de leur très court temps d'exposition (~ 10 ns), propriété indispensable dans les flammes, les caméras CCD rétro-éclairées ne disposent pas de capacités d'obturation rapide permettant d'éliminer les lumières indésirables. Nous avons donc développé une stratégie originale d'obturation optoélectronique pour les caméras CCD rétro-éclairées lors de mesures Raman

1D dans les flammes grâce à la solution technologique apportée ces dernières années par de nouvelles cellules de Pockels. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans Measurement Science and Technology [24], sélectionnée comme fait marquant de ce journal pour l'année 2015 [25]. Ainsi, il est possible de réaliser des mesures 1D avec un rapport signal sur bruit plus élevé qu'avec un détecteur intensifié sur une large gamme de niveaux de signal.

Ce mémoire s'articule de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, après une brève introduction du principe et des propriétés de la diffusion Raman utiles dans la conception de la chaîne de mesure, les différents avantages et inconvénients de la technique Raman dans les flammes ainsi que les difficultés liées à son application pour l'étude des milieux réactifs généralement hostiles seront présentés. Ces difficultés découlent notamment des interférences lumineuses, telles que l'émission propre des flammes et celles induites par le laser susceptibles de noyer la diffusion Raman, qui vont motiver le développement de l'obturateur rapide pour les mesures Raman dans les flammes ainsi que le choix de la source d'excitation la plus adaptée pour induire l'effet Raman. Ensuite, une grande partie de ce chapitre sera consacrée à la modélisation où nous nous pencherons sur les différents termes qui interviennent dans le calcul de l'intensité des transitions de diffusion Raman des molécules diatomiques. Enfin, nous effectuerons un rappel bibliographique des différentes méthodes utilisées pour la mesure de température et de concentration par diffusion Raman dans les flammes.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons en détail l'équipement expérimental utilisé au cours du présent travail tels que les différents brûleurs, le système d'excitation et de collection et les différents détecteurs.

Dans le troisième chapitre, en nous appuyant sur les propriétés de la diffusion Raman énoncées dans le premier chapitre, nous évaluerons le développement d'un système d'obturation électro-optique pour les caméras CCD rétro-éclairées qui améliore le niveau de détectabilité de la chaîne de mesure. Ce chapitre détaillera également l'ensemble des éléments constitutifs de ce dispositif d'obturation, implanté pour la première fois pour l'application de diffusion Raman dans les flammes. Une attention toute particulière sera portée sur les problèmes rencontrés lorsque l'on utilise ce type d'obturation rapide de grande ouverture pour réaliser des mesures de diffusion Raman 1D dans les flammes. La capacité de ce dispositif à accroître le rapport signal-sur-bruit de la mesure dans différents milieux hostiles sera également évaluée.

La mesure des températures et des concentrations des molécules diatomiques feront l'objet des quatrième et cinquième chapitres. Tout d'abord, des mesures moyennes de températures et de concentrations dans des flammes laminaires seront réalisées pour différentes résolutions spectrales afin de déterminer la précision des mesures en les comparant aux grandeurs calculées par modélisation par le code de simulation COSILAB [26].

Puis, la capacité du dispositif à effectuer des mesures instantanées dans les configurations d'une flamme de prémélange et de diffusion sera analysée. L'accent sera mis sur les gains à apporter au dispositif afin d'améliorer sa capacité de réalisation de mesures instantanées dans le cas des flammes de diffusion. Les limites de la mesure en termes d'incertitudes et de résolution spatiale seront systématiquement analysées par rapport aux échelles physiques des configurations étudiées.

Le sixième chapitre sera quant à lui consacré à la comparaison des résultats instantanés de concentration et de températures 1D obtenus dans les flammes laminaires en utilisant différents détecteurs. Afin de mettre en évidence l'intérêt derrière l'utilisation des caméras CCD rétro-éclairées accompagnées de l'obturateur électro-optique pour les mesures Raman dans les flammes, les mesures 1D des concentrations instantanées obtenues avec les trois détecteurs seront comparées pour un fort signal Raman comme la molécule de N_2 lors de la traversée du front de flamme, et pour un faible signal Raman correspondant au signal près de la limite de détectabilité en sondant la molécule de CO dans une flamme de prémélange riche.

Le septième chapitre présentera une étude préliminaire dans une flamme de diffusion turbulente de méthane-air afin de démontrer la capacité du dispositif expérimental développé à construire une base de données de référence pour permettre la validation de modèles numériques de combustion de flammes fuligineuses, en régime turbulent.

Pour finir, les conclusions de cette étude et les perspectives qu'elle ouvre seront présentées.

Cette thèse s'est déroulée au laboratoire CORIA (Complexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie) à Rouen et a reçu le soutien de la région Haute-Normandie.

Chapitre 1 Diffusion Raman spontanée pour la combustion

1.1 Introduction

En 1871, la curiosité de Lord Rayleigh à propos de l'explication de la couleur bleue du ciel le conduit à formuler une théorie classique de la diffusion de la lumière, sans changement de fréquence. La fascination de C.V. Raman pour le bleu profond si caractéristique de la mer Méditerranée a poussé le scientifique indien à étudier la diffusion de la lumière par les liquides. Il a ainsi montré en 1928 avec son étudiant K. S. Krishnan que la lumière pouvait être diffusée par le milieu traversé à une longueur d'onde différente de la longueur d'onde incidente. On appelle depuis ce processus inélastique la diffusion Raman spontanée. Le prix Nobel de physique fut d'ailleurs remis à Raman en 1930 pour ses travaux sur ce phénomène [27].

Néanmoins, depuis sa découverte, le développement de la spectroscopie Raman a été relativement lent [28] pour une raison majeure : la faible efficacité du signal Raman, nécessitant un système d'excitation puissant et un système de détection sensible. Or les premières analyses Raman étaient effectuées à la lumière du soleil et à l'observation visuelle du couleur, limitant ainsi les mesures aux milieux denses, comme les liquides.

Malgré l'introduction d'un système d'excitation assez puissant avec l'invention du laser en 1960, l'efficacité de la diffusion Raman spontanée reste très faible dans les gaz en raison de leur faible densité. Ainsi, l'analyse des gaz par diffusion Raman spontanée a longtemps été limitée à de grands volumes de mesure et à des temps d'exposition très longs. Et, lors de l'utilisation d'une source lumineuse très intense, d'autres difficultés apparaissent telles que les phénomènes non-linéaires qui s'ajoutent au rayonnement de la diffusion Raman

spontanée, entraînant alors des effets nuisibles à la détection du signal Raman spontané. De plus, cette difficulté est encore accrue lors de l'étude d'un gaz luminescent à haute température comme la flamme, du fait de la réduction supplémentaire de la densité et de la présence de l'émission naturelle de la flamme et du rayonnement des suies qui s'ajoutent aux autres lumières parasites induites par le laser. À cela s'ajoute pour l'analyse des flammes turbulentes la nécessité d'effectuer des mesures mono-coups avec de fortes résolutions temporelles et spatiales.

Ces différentes raisons ont mis en exergue la nécessité, pour obtenir un dispositif de diffusion Raman spontanée puissant pour la combustion turbulente, de s'attacher à développer une excitation puissante, une détection ultra-sensible accompagnée des systèmes d'obturation ultra-rapides et une séparation des interférences.

Avantages de la diffusion Raman spontanée dans la combustion

La diffusion Raman spontanée présente de grands avantages par rapport à n'importe quel autre diagnostic laser employé en combustion. Cette méthode de diagnostic laser non intrusive possède, d'abord, l'avantage, par rapport à la spectroscopie infra-rouge, de travailler dans le domaine de longueur d'onde correspondant à l'ultraviolet-visible, ce qui impose moins de contraintes techniques, puisque la majorité des composants optiques présente une meilleure efficacité dans cette gamme de longueur d'onde que dans l'infra-rouge. De plus, l'utilisation de la spectroscopie infra-rouge pour l'étude de flamme présente un inconvénient à cause de la présence de rayonnements thermiques des gaz chauds et de l'environnement chaud de la flamme dans cette gamme de longueur d'onde.

Les rayonnements de la diffusion Raman ne sont pas affectés par les problèmes de Quenching collisionnels puisque la puissance du signal diffusé est indépendante de la composition du gaz environnant la molécule. Cette technique de mesure ne nécessite qu'un seul laser pour détecter simultanément toutes les espèces majoritaires contrairement à d'autres diagnostics laser qui exigent plusieurs lasers (par exemple, l'étude de chaque espèce par la fluorescence induite par laser nécessite un laser).

La réponse spectrale est décalée par rapport à la longueur d'onde du laser, et est intrinsèque à chaque espèce Raman active. Il est ainsi possible d'identifier, sur les spectres, les différentes molécules Raman actives, telles que les molécules les plus couramment rencontrées dans les flammes d'hydrocarbures: CO_2 , O_2 , CO , N_2 , CH_4 , H_2O et H_2 . En outre, les signaux Raman diffusés sont proportionnels à la densité des espèces. Grâce à cette proportionnalité, une comparaison avec le signal de diffusion d'une molécule connue en concentration permet une mesure absolue de concentration. La température peut elle aussi être estimée, que ce soit par l'analyse de la forme du spectre ou par le rapport des intensités des diffusions Stokes et Anti-Stokes, ou en utilisant la loi des gaz parfaits dès que le nombre de densités des espèces majoritaires est connu.

Cette méthode non-intrusive permet donc de récolter simultanément plusieurs informations quantitatives. Cette technique peut, en outre, être facilement combinable avec d'autres méthodes de caractérisation analytique, en particulier la fluorescence induite par laser pour mesurer les espèces minoritaires.

Inconvénients de la diffusion Raman spontanée dans la combustion

Cependant, en dépit de tous les avantages mentionnés ci-dessus, le plus grand inconvénient de la diffusion Raman, qui limite son applicabilité à certaines mesures, est la faiblesse de son signal. En effet, des sections efficaces de différentes espèces Raman sont typiquement de plusieurs ordres de grandeur plus faibles que celles de la fluorescence et de la diffusion Rayleigh [7,29]. Ainsi, cette faiblesse du signal pose un grand défi expérimental pour la collection efficace du signal de la diffusion Raman, surtout pour les mesures instantanées dans un milieu gazeux à haute température où d'autres interférences lumineuses peuvent être présentes (émission propre de flamme, rayonnement des suies, fluorescence et signal Rayleigh...). De surcroît, cette technique basée sur la structure interne des molécules devient très compliquée pour les molécules polyatomiques du fait de la modélisation et de l'identification des espèces.

Limites de la technique de la diffusion Raman spontanée

Comme n'importe quelle technique spectroscopique, la diffusion Raman spontanée présente plusieurs limites. Certains chercheurs ont signalé les difficultés en raison desquelles cette technique n'a pas été souvent utilisée [30,31]. La principale difficulté figure dans la capacité à collecter le rayonnement de diffusion Raman spontanée, et plus particulièrement celui des espèces de faible densité qui sont aisément en dessous du seuil de détectabilité du dispositif de collection. Outre le nombre de molécules présentes dans le volume de mesure, le seuil de détectabilité est aussi lié au bruit de la chaîne d'acquisition, et notamment au bruit du photon de la caméra intensifiée utilisée dans les mesures précédentes [32,33]. Afin de limiter cette source de bruit, les caméras CCD rétro-éclairées ont été utilisées car elles disposent d'une efficacité quantique élevée et émettent un faible niveau de bruit.

La liste des difficultés figurant dans la littérature sont les suivantes :

- 1) Les faibles niveaux de signal de diffusion Raman spontanée de certaines molécules limitent l'applicabilité de cette technique dans certaines conditions.
- 2) L'utilisation de lasers très énergétiques induit l'apparition de phénomènes non-linéaires comme le claquage optique et l'incandescence induite par laser [12,34,35], conduisant à une interférence avec le signal Raman (§ 1.3.2.2). De plus, le claquage

optique dans le volume de mesure pourrait également conduire à la saturation voire la destruction du capteur de la caméra CCD.

3) Afin de collecter suffisamment de signal, un grand angle solide de détection est nécessaire. Cependant, de grandes fenêtres dans le banc d'essai sont difficiles à combiner avec une haute température de combustion. Ainsi, l'accès optique du côté de la détection peut être limité dans certains cas par la taille de la fenêtre de la chambre de combustion, induisant ainsi une réduction de l'angle solide de collection [30]. L'autre difficulté est de conserver les accès optiques propres, surtout dans le cas des flammes fuligineuses, ce qui peut conduire à une efficacité de détection non-uniforme[31].

4) En raison de la nécessité de maintenir une haute énergie d'excitation laser dans le volume de mesure, les mesures Raman sont généralement limitées à des mesures 1D contrairement à la fluorescence induite par laser où le faisceau laser peut se propager à travers une nappe pour permettre une mesure simultanée bidimensionnelle.

1.2 Modélisation des spectres Raman

Principe

Lorsque l'on expose des molécules à une lumière intense, il peut se produire différentes interactions entre les photons de ce faisceau et les molécules. Si la fréquence des photons ne correspond pas à un changement d'état d'énergie de la molécule, la lumière est diffusée. La diffusion peut prendre différentes formes au niveau moléculaire comme le montre la Figure 1-1.

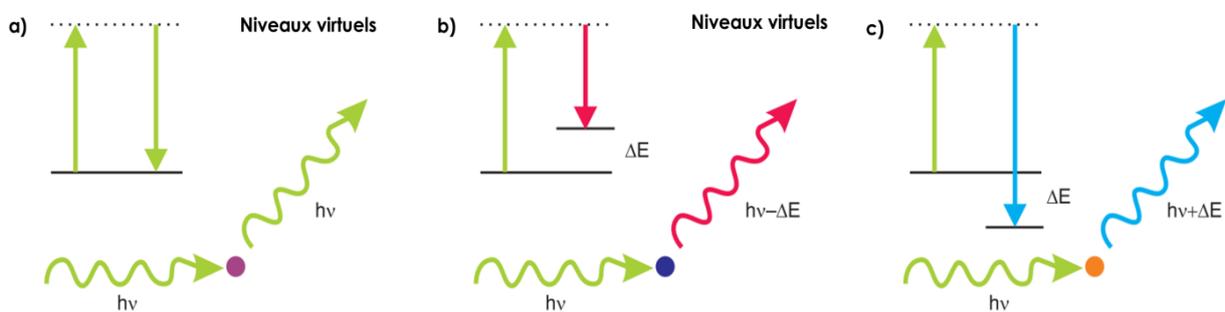


Figure 1-1 : Représentation graphique du principe de la diffusion, dans lequel un photon incident d'énergie $h\nu$ est détruit, et un nouveau photon avec la même ou une autre énergie est émis. (a) pas d'échange d'énergie (diffusion Rayleigh), (b) gain d'énergie de la molécule (diffusion Raman Stokes), (c) perte d'énergie de la molécule (diffusion Raman Anti-Stokes). Les lignes horizontales pleines indiquent les niveaux d'énergie moléculaire, les lignes en pointillé indiquent les niveaux d'énergie virtuels, qui se situent où un niveau d'énergie réelle devrait être pour créer un processus de résonance.

D'un point de vue quantique, lorsqu'une molécule est soumise à une onde électromagnétique, elle passe d'un état énergétique initial à un état énergétique virtuel. Du fait de l'instabilité de ce niveau énergétique, la molécule se désexcite vers un état associé à un niveau vibrationnel réel plus stable de trois manières différentes:

- 1) Soit en restituant la totalité de l'énergie, qui ramène la molécule à son état d'énergie avant excitation. Le photon réémis aura alors la même longueur d'onde que le rayonnement (Figure 1-1-a). Ce phénomène, appelé diffusion Rayleigh, représente plus de 99 % de la lumière diffusée, ce qui explique sa forte intensité par rapport à la diffusion Raman.
- 2) Soit en libérant une partie seulement de l'énergie tout en désexcitant la molécule dans un état énergétique vibrationnel différent de celui de départ :
 - A) Si le niveau vibrationnel est plus élevé que celui initial, le phénomène inélastique est appelé diffusion Raman Stokes. La molécule gagne de l'énergie pendant sa collision avec le photon, permettant ainsi de passer à ce niveau d'énergie vibrationnel supérieur. Il génère alors une transition Raman Stokes d'une fréquence moins élevée que celle de l'onde incidente (Figure 1-1-b).
 - B) Si le niveau vibrationnel est inférieur au niveau de départ, le phénomène inélastique est appelé diffusion Raman Anti-Stokes. La molécule perd de l'énergie pendant sa collision avec le photon, et descend à un état de moindre d'énergie. La transition de diffusion Raman Anti-Stokes générée est décalée cette fois d'une fréquence plus élevée que celle de l'onde incidente (Figure 1-1 -c).

Nous notons que la diffusion Raman fait apparaître des raies de part et d'autre de la longueur d'onde d'excitation. Pour la diffusion Raman vibrationnelle, l'intensité de la bande Raman Anti-Stokes est très faible comparée à celle de la bande Raman Stokes. Cette différence est liée à la population relative du niveau énergétique fondamental par rapport aux autres niveaux, la température devait être suffisamment élevée pour que la diffusion Raman Anti-Stokes soit observée.

La sensibilité Raman qui induit l'intensité finale de la diffusion Raman est reliée à la polarisabilité de la molécule qui traduit sa capacité à déformer son nuage électronique sous l'effet d'un champ électrique appliqué et qui varie en fonction de l'orientation du champ appliquée par rapport à l'axe de la molécule. Chaque molécule est identifiée par son propre décalage Raman, différence entre les niveaux de vibration et de rotation de départ et d'arrivée.

Ce décalage Raman est donné par :

$$\Delta\sigma_{v,J \rightarrow v',J} = [E_{vib}(v') + E_{rot}(v',J')] - [E_{vib}(v) + E_{rot}(v,J)] \quad (1-1)$$

Où la molécule diatomique est modélisée par le modèle d'oscillateur anharmonique et de rotateur rigide dont l'expression de l'énergie de vibration est:

$$E_{vib}(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 + \dots \quad (1-2)$$

avec $x_e \gg y_e$ l'anharmonicité et $\omega_e x_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e$ des constantes anharmoniques. La théorie d'oscillateur anharmonique et de rotateur rigide permet aussi d'exprimer l'énergie de rotation sous la forme :

$$E_{rot}(J) = B_e J(J + 1) \quad (1-3)$$

Cependant, le fait que la rotation et la vibration soient couplées, l'expression de cette énergie prend alors la forme de la formule suivante:

$$E_{rot}(v,J) = \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right] J(J + 1) - D_v J^2 (J + 1)^2 + \dots \quad (1-4)$$

Où :

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \delta_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (1-5)$$

avec $\alpha_e, \gamma_e, D_e, \beta_e$ et δ_e des constantes spectroscopiques et $B_e \gg \alpha_e \gg \gamma_e$ et $D_e \gg \beta_e \gg \delta_e$ les constantes spectroscopiques de molécules utilisées dans notre code de calcul.

Le décalage Raman pour la branche ro-vibrationnelle Stokes Q ($\Delta v = +1, \Delta J = 0$) est alors :

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_Q &= [E_{vib}(v + 1, J) + E_{rot}(v + 1, J)] - [E_{vib}(v, J) + E_{rot}(v, J)] \\ &= \omega_e - 2(v + 1)\omega_e x_e + (B_{v+1} - B_v)J + (B_{v+1} - B_v)J^2 \end{aligned} \quad (1-6)$$

Les décalages Raman pour la branche ro-vibrationnelle Stokes Q des espèces majoritaires observées dans les flammes d'hydrocarbures sont listés dans le Tableau 1-1. Les décalages Raman pour les branches ro-vibrationnelles Stokes ($\Delta v = +1$), S ($\Delta J = +2$) et O ($\Delta J = -2$) s'expriment respectivement :

$$\Delta\sigma_S = \omega_e - 2(v + 1)\omega_e x_e + 6B_{v+1} - (5B_{v+1} - B_v)J + (B_{v+1} - B_v)J^2 \quad (1-7)$$

$$\Delta\sigma_O = \omega_e - 2(v + 1)\omega_e x_e + 2B_{v+1} - (3B_{v+1} + B_v)J + (B_{v+1} - B_v)J^2 \quad (1-8)$$

Tableau 1-1 : Décalages Raman pour la branche ro-vibrationnelle Stokes Q et positions des pics des spectres correspondant aux espèces majoritaires observées dans les flammes d'hydrocarbures en utilisant un laser d'excitation à 532 nm [7].

| Molécule/Formule | $\Delta\sigma_Q$ (cm ⁻¹) | Position pour la raie Q (nm) ($\lambda_{\text{excitation}}=532\text{nm}$) |
|--|--------------------------------------|---|
| Dioxyde de carbone (2v ₂), CO ₂ | 1285.084 | 571.04 |
| Dioxyde de carbone (v ₁), CO ₂ | 1388.127 | 574.42 |
| Dioxygène, O ₂ | 1555.018 | 579.98 |
| Monoxyde de carbone, CO | 2143.093 | 600.46 |
| Diazote, N ₂ | 2330.937 | 607.31 |
| Méthane (v ₁), CH ₄ | 2914.144 | 629.61 |
| Méthane (v ₃), CH ₄ | 3016.903 | 633.71 |
| Eau, H ₂ O | 3651.902 | 660.28 |
| Hydrogène, H ₂ | 4155.275 | 682.98 |

1.2.1 Calcul des spectres théoriques

Rappelons tout d'abord que l'expression de l'intensité de la lumière diffusée d'une transition Raman d'une molécule de l'état (v, J) à l'état (v', J') est proportionnelle au carré du moment dipolaire induit de cette transition [7]:

$$I_{v, J \rightarrow v', J'}^{\Omega}(\theta) = \frac{\pi^2 c}{2\epsilon_0} (\sigma_0 - \Delta\sigma_{v, J \rightarrow v', J'})^4 |\overline{P}|^2 \sin^2 \theta \quad (1-9)$$

où ϵ_0 représente la permittivité du vide et θ représente l'angle de la direction de collection avec la direction de propagation de l'onde incidente dans le plan de diffusion. Afin de maximiser le signal de diffusion Raman collecté, le rayonnement est collecté à 90° par rapport à l'onde électromagnétique incidente. Ainsi, la valeur de θ est fixée à $\frac{\pi}{2}$ dans la suite de cet exposé. Tout au long de ce manuscrit, nous nous limitons à la modélisation des molécules diatomiques, en considérant les transitions ro-vibrationnelles qui obéissent aux règles de sélection suivantes : $\Delta v = 0, \pm 1$ et $\Delta J = 0, \pm 2$.

Pour la transition de diffusion Raman ro-vibrationnelle, $\Delta v = 0$ correspond aux raies Raman rotationnelles pures dont les transitions rotationnelles donnent lieu à l'étude des branches Stokes, Rayleigh et Anti-Stokes rotationnelles suivant les valeurs de ΔJ , respectivement +2, 0, -2. Pour les transitions ro-vibrationnelles $\Delta v = \pm 1$, nous pouvons distinguer différentes raies ro-vibrationnelles. La première correspond à la transition Stokes ($\Delta v = +1$), et la deuxième Anti-Stokes ($\Delta v = -1$). Chacune de ces raies ro-vibrationnelles dispose de trois branches rotationnelles avec $\Delta J = -2$ pour la branche O , $\Delta J = 0$ à la branche Q la plus intense et $\Delta J = +2$ à la branche S .

Les transitions de la diffusion Raman ro-vibrationnelle Anti-Stokes et rotationnelle pure sont détaillées dans la littérature [7,36–38]. Nous nous sommes concentrés uniquement sur l'étude de la diffusion Raman spontanée ro-vibrationnelle Stokes. Pour les molécules diatomiques, la théorie de l'intensité de la diffusion Raman ro-vibrationnelle est bien établie [39,40], une description de la méthode utilisée dans ce travail pour calculer l'intensité des spectres Raman ro-vibrationnels est donnée dans la suite, où l'intensité du signal Raman mesurée peut généralement être écrite sous la forme de :

$$I_{v,J \rightarrow v',J'}^{\Omega} = \Lambda V \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v,J \rightarrow v',J'} N_{v,J} I_0 \quad (1-10)$$

Où Λ représente l'efficacité du système de collection de tous les dispositifs optiques impliqués, V le volume de mesure (cm^3), $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v,J \rightarrow v',J'}$ la section efficace différentielle de diffusion Raman pour la transition entre deux états, $N_{v,J}$ la densité de molécules par unité de volume ($molécules.cm^{-3}$) sur le niveau (v,J) et $I_0 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c E_0^2$ l'irradiance de l'impulsion laser ($GW.cm^{-2}$).

D'après la théorie de la polarisabilité de Placzek de la diffusion Raman [41], la section efficace différentielle de la diffusion Raman $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)$, pour la transition $v,J \rightarrow v',J'$ entre deux états ro-vibrationnels décrite par les fonctions d'onde $|v,J\rangle$ et $|v',J'\rangle$ dans un milieu gazeux à l'équilibre thermique est donnée par [7,41–44] :

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v,J \rightarrow v',J'} = \pi^2 (\sigma_0 - \Delta \sigma_{v,J \rightarrow v',J'})^4 \langle v,J | \alpha | v',J' \rangle^2 \quad (1-11)$$

Comme nous le montre l'équation (1-11), la section efficace dépend de la fréquence du rayonnement. En général, les sections efficaces différentielles sont souvent déterminées de façon expérimentale [7,45,46] et sont fonction de la température. Elles peuvent aussi être exprimées en fonction de $\langle v,J | a, \gamma | v',J' \rangle$, les éléments de matrice du tenseur de polarisabilité isotrope a et anisotrope γ de la molécule étudiée. Généralement, l'intensité du signal Raman est la somme des parts polarisées parallèlement et perpendiculairement à la polarisation du rayonnement incident. Les sections efficaces différentielles des raies Raman

Stokes des branches Q , S et O polarisées parallèlement à la polarisation du rayonnement incident sont données par [7,41,44]:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v,J_{\parallel}}^Q = \pi^2(\sigma_0 - \Delta\sigma_Q)^4 (\langle v,J|a|(v+1),J\rangle^2 + \frac{4}{45}b_{J,J}\langle v,J|\gamma|(v+1),J\rangle^2) \quad (1-12)$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v,J_{\parallel}}^S = \pi^2(\sigma_0 - \Delta\sigma_S)^4 \left(\frac{4}{45}b_{J,J+2}\langle v,J|\gamma|(v+1),J+2\rangle^2\right) \quad (1-13)$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v,J_{\parallel}}^O = \pi^2(\sigma_0 - \Delta\sigma_O)^4 \left(\frac{4}{45}b_{J,J-2}\langle v,J|\gamma|(v+1),J-2\rangle^2\right) \quad (1-14)$$

$\Delta\sigma_Q$, $\Delta\sigma_S$ et $\Delta\sigma_O$ sont les décalages Raman pour les branches Q , S et O respectivement.

Où $\langle v,J|a|v',J'\rangle$ et $\langle v,J|\gamma|v',J'\rangle$ sont les parts isotrope et anisotrope respectivement de l'élément de matrice du tenseur de polarisabilité de la molécule. Les termes $b_{J,J'}$ représentent les coefficients de Placzek-Teller [7]:

$$b_{J,J} = \frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \quad (1-15)$$

$$b_{J,J+2} = \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+1)(2J+3)} \quad (1-16)$$

$$b_{J,J-2} = \frac{3J(J-1)}{2(2J+1)(2J-1)} \quad (1-17)$$

Les expressions de la section efficace en configuration perpendiculaire sont données par:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v,J_{\perp}}^Q = \pi^2(\sigma_0 - \Delta\sigma_{v,J\rightarrow v',J'})^4 \left(\frac{1}{15}b_{J,J}\langle v,J|\gamma|(v+1),J\rangle^2\right) \quad (1-18)$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v,J_{\perp}}^S = \pi^2(\sigma_0 - \Delta\sigma_{v,J\rightarrow v',J'})^4 \left(\frac{1}{15}b_{J,J+2}\langle v,J|\gamma|(v+1),J+2\rangle^2\right) \quad (1-19)$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v,J_{\perp}}^O = \pi^2(\sigma_0 - \Delta\sigma_{v,J\rightarrow v',J'})^4 \left(\frac{1}{15}b_{J,J-2}\langle v,J|\gamma|(v+1),J-2\rangle^2\right) \quad (1-20)$$

La part parallèle est beaucoup plus intense que la part perpendiculaire comme le montrent les équations (1-12), (1-13), (1-14), (1-18), (1-19), (1-20). Notre système expérimental exploite cette grande différence d'intensité pour le développement d'un obturateur électro-optique (§ Chapitre 3). Ainsi, seules les parts parallèles sont prises en compte dans notre modélisation des spectres de diffusion Raman spontanée.

L'élément de matrice des parts isotrope et anisotrope du tenseur de polarisabilité présent dans l'équation des sections efficaces différentielles peut s'écrire de la manière condensée suivante [41]:

$$\langle v, J | a, \gamma | v', J' \rangle^2 = F_{vv'}^{a, \gamma}(J, J') \langle v | a, \gamma | v' \rangle^2 \quad (1-21)$$

où $F_{vv'}^a(J, J')$ et $F_{vv'}^\gamma(J, J')$ sont les parts isotrope et anisotrope des facteurs d'Herman-Wallis [47–49], ces derniers représentant les effets des interactions rotation-vibration sur le tenseur de polarisabilité.

La prise en compte des facteurs d'Herman-Wallis dans la modélisation a un grand impact sur la qualité des ailes des raies, et donc de la forme du spectre, contribuant ainsi à augmenter la précision de la mesure de température. En cas d'absence de ces facteurs, l'intensité de la branche S est surestimée et celle de la branche O est sous-estimée dans la simulation des spectres Raman [50]. Le facteur d'Herman-Wallis donné par Tipping et al. [49] est considéré comme étant précis et est largement utilisé dans la littérature [51–54]. Nous trouvons également des comparaisons [44,55] entre la forme du facteur Herman-Wallis proposée par Tipping et Bouanich et celle donnée par Buldakov et al. [56]. Il s'avère que la formule de Tipping et Bouanich n'est qu'une forme approximative de l'expression donnée par Buldakov et al [57] qui est une fonction de v . Par conséquent, c'est le facteur Herman-Wallis le plus récent donné par Buldakov et al. qui a été utilisé dans ce travail.

Pour calculer les éléments de matrice purement vibrationnelle $\langle v | a, \gamma | v' \rangle$, les polarisabilités a et γ sont représentées sous la forme de séries de Taylor [56,58] :

$$a(\zeta) = a_e + a' \zeta + \frac{1}{2} a'' \zeta^2 + \frac{1}{6} a''' \zeta^3 + \dots \quad (1-22)$$

$$\gamma(\zeta) = \gamma_e + \gamma' \zeta + \frac{1}{2} \gamma'' \zeta^2 + \frac{1}{6} \gamma''' \zeta^3 + \dots \quad (1-23)$$

où $\zeta = (r - r_e)/r_e$ représente le déplacement relatif par rapport à la position d'équilibre r_e entre les deux noyaux de la molécule, a_e et γ_e sont la valeur moyenne du tenseur de polarisabilité et l'invariant anisotrope respectivement. Et où enfin a' et γ' sont les valeurs du tenseur de polarisabilité dérivé isotrope et anisotrope respectivement.

Dans le cas de la combustion, où l'excitation vibrationnelle reste modérée, il est fréquent de faire l'hypothèse d'un oscillateur harmonique pour la fonction d'onde dans l'expression des éléments de la matrice purement vibrationnelle $\langle v|a, \gamma|v' \rangle$ du tenseur de polarisabilité. Ces éléments sont alors exprimés pour les transitions Raman Stokes $\Delta v = +1$ [37,44] :

$$\langle v|a|v+1 \rangle_0 = \sqrt{(v+1) \left(\frac{B_e}{\omega_e} \right)} a' \quad (1-24)$$

$$\langle v|\gamma|v+1 \rangle_0 = \sqrt{(v+1) \left(\frac{B_e}{\omega_e} \right)} \gamma' \quad (1-25)$$

Les valeurs de a' et γ' de différentes molécules les plus souvent utilisées sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 1-2 : Les valeurs de a' et γ' usuellement utilisées pour la diffusion Raman spontanée. Les valeurs en gras sont les plus usuelles.

| Molécules | $a'(\text{\AA}^3)$ | $\gamma'(\text{\AA}^3)$ |
|-----------|---|--|
| N_2 | 1.89 [59], 1.74 [60], 1.88 [61], 1.86 [62] | 2.07 [59], 0.68 [60], 2.07[61], 2.23 [62] |
| O_2 | 1.76 [62] | 3.19 [62] |
| CO | 6.39 [63], 6.32 [64] | 1.72 [63][64] |

Notons que pour la plupart des molécules diatomiques, la valeur moyenne du tenseur de polarisabilité dérivé a' est souvent supérieure à l'invariant anisotrope γ' pondéré par le facteur $\frac{4}{45}$, rendant ainsi la dépolarisation faible dans de telles molécules (Tableau 1-2). Les intensités des transitions relatives à la branche Q sont donc souvent importantes par rapport aux branches O et S .

En combustion, le milieu étudié est à l'équilibre thermodynamique. La densité de chaque espèce peut être déduite de la mesure de $N_{v,J}$ obtenue par la mesure de diffusion Raman qui s'écrit sous la forme :

$$N_{v,J} = N \frac{(2J+1)g_J \exp\left(-\frac{hcE_{vib}(v)}{kT} - \frac{hcE_{rot}(v,J)}{kT}\right)}{Q_{vib}(T)Q_{rot}(v,T)} \quad (1-26)$$

Où g_J est la dégénérescence du spin nucléaire, k est la constante de Boltzmann, $(2J+1)$ est la dégénérescence de rotation, $E_{vib}(v)$ et $E_{rot}(v,J)$ sont l'énergie de vibration et de

rotation respectivement, et enfin $Q_{vib}(T)$ et $Q_{rot}(v, T)$ sont les fonctions de partition de vibration et de rotation:

$$Q_{vib}(T) = \sum_v \exp\left(-\frac{hcE_{vib}(v)}{kT}\right) \quad (1-27)$$

$$Q_{rot}(v, T) = \sum_J (2J + 1)g_J \exp\left(-\frac{hcE_{rot}(v, J)}{kT}\right) \quad (1-28)$$

Notons que cette fonction de distribution d'énergie ro-vibrationnelle varie dans les milieux hors-équilibre tels que le plasma [50,65].

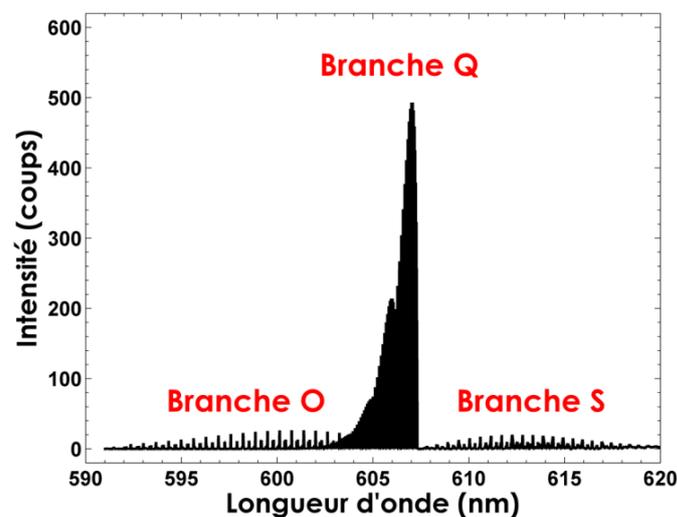


Figure 1-2 : Spectre Raman synthétique dont les intensités ro-vibrationnelles de N_2 sont calculées à température de 2000 K.

La Figure 1-2 illustre un exemple des spectres synthétiques de N_2 calculés à 2000 K pour une pression de 1 bar avec les branches Q, S et O. Elle montre que le spectre ro-vibrationnel de la diffusion Raman de N_2 est caractérisé par une forte et étroite branche Q, avec un maximum d'intensité à 607,3 nm. Expérimentalement, nous avons travaillé avec de faibles résolutions spectrales, empêchant ainsi les branches S et O d'être clairement observées car celles-ci étaient trop faibles pour être détectées. Il est important de noter que dans la modélisation de nos spectres Raman, nous avons toujours pris en compte les branches O et S même si elles sont négligeables devant la branche Q.

Nous avons observé que la modélisation de la diffusion Raman nous permet d'accéder à l'intensité et à la position des raies Raman. Néanmoins, la forme du spectre Raman est définie par les différents types d'élargissements qui peuvent intervenir lors de l'interaction matière-lumière, mais aussi du fait de la fonction d'appareil du système optique de collection. Une fois que l'on a les spectres discrets, il faut prendre en compte toutes les sources d'élargissements puis il faut convoluer les spectres synthétiques discrets avec le profil des raies et la fonction d'appareil du système de collection. Différents facteurs

peuvent contribuer à la largeur et à la forme des raies tels que l'élargissement naturel des raies, résultant du principe d'incertitude d'Heisenberg, l'élargissement de la raie par les collisions lors de l'interaction lumière-matière appelé élargissement de pression, l'élargissement Doppler résultant du fait que la fréquence du signal détecté dépende de la vitesse de la molécule par rapport au détecteur, et donc de la température du fait de l'agitation thermique.

Dans les conditions de pression atmosphérique et de température de flammes (2000 K), l'élargissement Doppler et l'élargissement de pression sont de l'ordre de 0.03 cm^{-1} pour les processus de diffusion Raman [7]. Tous ces effets d'élargissement sont quasiment négligeables par rapport à la largeur de la fonction d'appareil, ce qui nous a conduit, durant nos travaux, à ne pas les prendre en considération lors du calcul des spectres synthétiques de diffusion Raman spontanée.

1.2.2 Fonction d'appareil

La modélisation des spectres expérimentaux de diffusion Raman spontanée nécessite la connaissance précise de la fonction d'appareil. En effet, la forme des raies d'un spectre expérimental est le résultat d'une convolution entre la véritable forme des raies et la fonction d'appareil qui traduit la réponse du système de collection et de détection éclairé par un rayonnement monochromatique.

Dans notre configuration où les spectres ro-vibrationnels collectés sont de résolution spectrale modérée, une détermination précise de la fonction d'appareil est primordiale pour une mesure précise de température, cette précision étant fonction d'une bonne reproduction de la largeur des raies. Généralement, pour acquérir et caractériser parfaitement la fonction d'appareil, des rayonnements très fins sont utilisés tels que les raies d'une lampe étalon à Néon ou des diodes lasers.

Pour une mesure 1D, cette détermination fine de la fonction d'appareil est requise pour chaque spectre collecté tout le long du faisceau laser. En effet, la fonction d'appareil varie en fonction de la position de mesure dans le segment du faisceau observé (Figure 1-3, Figure 1-4). Cette sensibilité est encore accentuée par la grande ouverture optique requise en diffusion Raman spontanée.

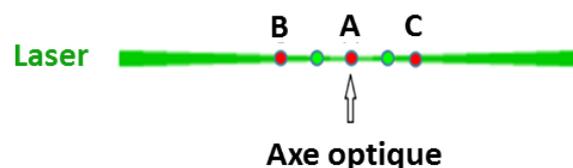


Figure 1-3 : Illustration des trois points de mesures A (situé sur l'axe optique de collection), B et C (situés sur les bords).

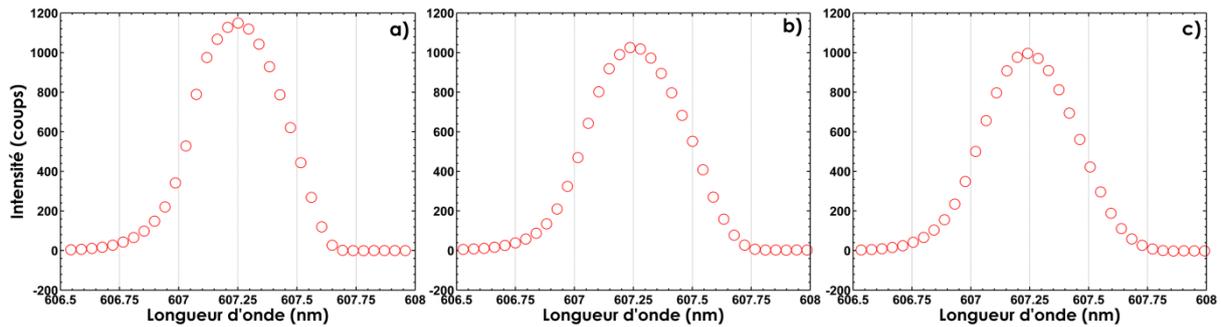


Figure 1-4 : Exemple des spectres expérimentaux de N_2 à froid obtenus (a) en A, (b) en B et (c) en C.

La Figure 1-4 illustre bien l'impact de la variation de la fonction d'appareil entre le centre (Figure 1-4-a) et les bords (Figure 1-4-b, Figure 1-4-c). Différents facteurs peuvent affecter la fonction d'appareil tels que la forme du faisceau laser focalisé au niveau de la fente d'entrée du spectrographe, le vignettage ainsi que les aberrations géométriques différentes du système optique. La réponse du système de collection est très sensible à la mise au point du système optique de grande ouverture utilisé qui varie le long du segment analysé. Un léger décalage dans le passage du faisceau peut erroner les mesures Raman. Ceci met en évidence la difficulté rencontrée pour déterminer la fonction d'appareil tout le long du faisceau laser lors des mesures 1D.

Pour contourner les problèmes d'extraction de la bonne fonction d'appareil et pour obtenir cette dernière en tout point du volume de mesure, il est nécessaire de la déterminer par une procédure expérimentale in-situ [50,66] à partir des spectres Raman expérimentaux de N_2 à froid. Pour chaque position, le meilleur modèle de la fonction d'appareil est déterminé via la minimisation aux moindres carrés de l'écart entre le spectre expérimental et le spectre théorique calculé à la température ambiante (300 K).

La fonction d'appareil est fonction du détecteur utilisé, comme le montre la Figure 1-5. La fonction d'appareil est très fréquemment modélisée par une fonction gaussienne qui prend la forme de :

$$G(\lambda) = \left[\frac{m_1}{\sqrt{2\pi} \omega_1} \right] \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\omega_1} \right)^2 \right\} \quad (1-29)$$

où λ_0 est la longueur d'onde centrale de la raie, m_1 , ω_1 et λ_1 sont les paramètres de la fonction liés au poids de la composante, de la largeur à mi-hauteur, de la position respectivement. Ces trois paramètres sont déterminés à l'aide d'un programme d'optimisation faisant appel à la minimisation aux moindres carrés.

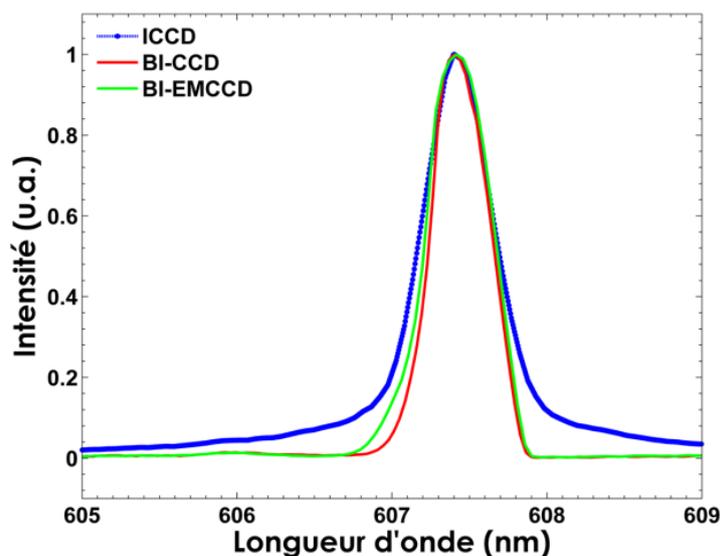


Figure 1-5 : Exemples des spectres de N_2 à froid, acquis avec le réseau de 1200 trait/mm avec une fente d'entrée réglée à $200 \mu m$ et une caméra ICCD (trait bleu), une CCD rétro-éclairée (trait rouge) et une CCD rétro-éclairée à multiplication d'électrons (trait vert), illustrant l'influence de la nature de la caméra utilisée sur la fonction d'appareil.

La comparaison entre la fonction d'appareil expérimentale acquise avec une caméra ICCD pour le laser He-Ne et le meilleur ajustement gaussien (Figure 1-6) montre que la dissymétrie de la raie résultant de l'astigmatisme du spectrographe et les ailes induites par la caméra ICCD de la raie ne sont pas correctement modélisées. Cet exemple révèle que la fonction d'appareil doit être modélisée précisément dans l'objectif d'une mesure de température à partir des spectres à résolution spectrale modérée. La Figure 1-5 montre quant à elle que cette modélisation doit être différente pour chaque type de caméra.

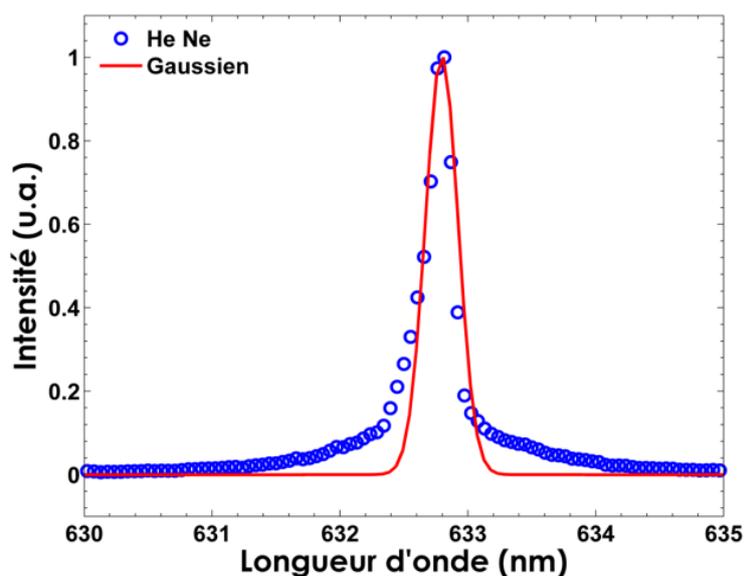


Figure 1-6 : Comparaison entre la fonction d'appareil expérimentale pour une caméra intensifiée et le meilleur ajustement gaussien.

A) Caméra ICCD :

A. Lo [50] a montré que pour une caméra ICCD, une fonction Voigt asymétrique (1-30) est le modèle adapté (Figure 1-7) :

$$VA(\lambda) = \begin{cases} \left[1 - \frac{\Delta\lambda_{l_g}}{\Delta\lambda_{v_g}} \right] \exp \left\{ -4 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_{v_g}} \right)^2 \right\} + \left(\frac{\Delta\lambda_{l_g}}{\Delta\lambda_{v_g}} \right) \frac{1}{1 + 10\omega i_g \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_{v_g}} \right)^2}, & \lambda < \lambda_0 \\ \left[1 - \frac{\Delta\lambda_{l_d}}{\Delta\lambda_{v_d}} \right] \exp \left\{ -4 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_{v_d}} \right)^2 \right\} + \left(\frac{\Delta\lambda_{l_d}}{\Delta\lambda_{v_d}} \right) \frac{1}{1 + 10\omega i_d \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_{v_d}} \right)^2}, & \lambda \geq \lambda_0 \end{cases} \quad (1-30)$$

où λ_0 est la longueur d'onde centrale de la raie, $\Delta\lambda_{l_g}$, $\Delta\lambda_{v_g}$, ωi_g , $\Delta\lambda_{l_d}$, $\Delta\lambda_{v_d}$ et ωi_d sont les paramètres de la fonction qu'il faudra donc déterminer, en ajustant par minimisation aux moindres carrés la fonction d'appareil extraite expérimentalement. Les indices font références à Lorentzien « l » et Voigt « v » et les sous-indices, à gauche « g » et droite « d » de la longueur d'onde de la raie centrale.

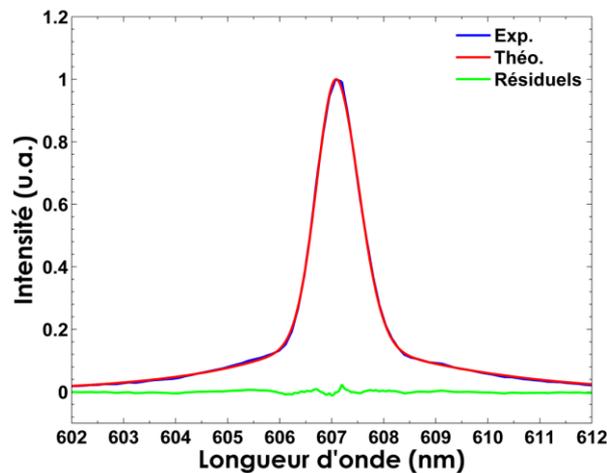


Figure 1-7 : Comparaison entre le spectre Raman de N_2 expérimental acquis à froid avec un réseau de 600 traits/mm (trait bleu), avec un spectre synthétique (trait rouge) calculé à 300 K à partir de la fonction d'appareil extraite avec le laser He-Ne et modélisée par une Voigt asymétrique.

B) Caméra CCD rétro-éclairée (BI-CCD):

Nous observons que le modèle Voigt asymétrique n'est pas valable pour la fonction d'appareil acquise avec un système de détection rétro-éclairé (Figure 1-5). Pour cette raison, différents modèles mathématiques ont été introduits dans le programme d'optimisation afin de mieux modéliser les fonctions d'appareil acquises avec ces détecteurs.

Modèle d'une fonction Lorentzienne

$$\frac{1}{\pi} \frac{\Delta\lambda_L}{(\Delta\lambda_L^2 + x^2)}$$

Où $x = \lambda - \lambda_0$, λ_0 est la longueur d'onde centrale de la raie et $\Delta\lambda_L$ est la largeur à mi-hauteur de la composante Lorentzienne en cm^{-1} .

Modèle d'une fonction composée de plusieurs gaussiennes

$$CG(\lambda) = \left[\frac{m_1}{\sqrt{2\pi} \omega_1} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\omega_1} \right)^2 \right\} \right] + \left[\frac{m_2}{\sqrt{2\pi} \omega_2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_2 - \lambda_0}{\omega_2} \right)^2 \right\} \right] + \left[\frac{m_3}{\sqrt{2\pi} \omega_3} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_3 - \lambda_0}{\omega_3} \right)^2 \right\} \right] \quad (1-31)$$

où λ_0 est la longueur d'onde centrale de la raie $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, m_1, m_2, m_3 , $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, sont les paramètres de la fonction qu'il faudra donc déterminer, en inversant par minimisation aux moindres carrés la fonction d'appareil extraite expérimentalement.

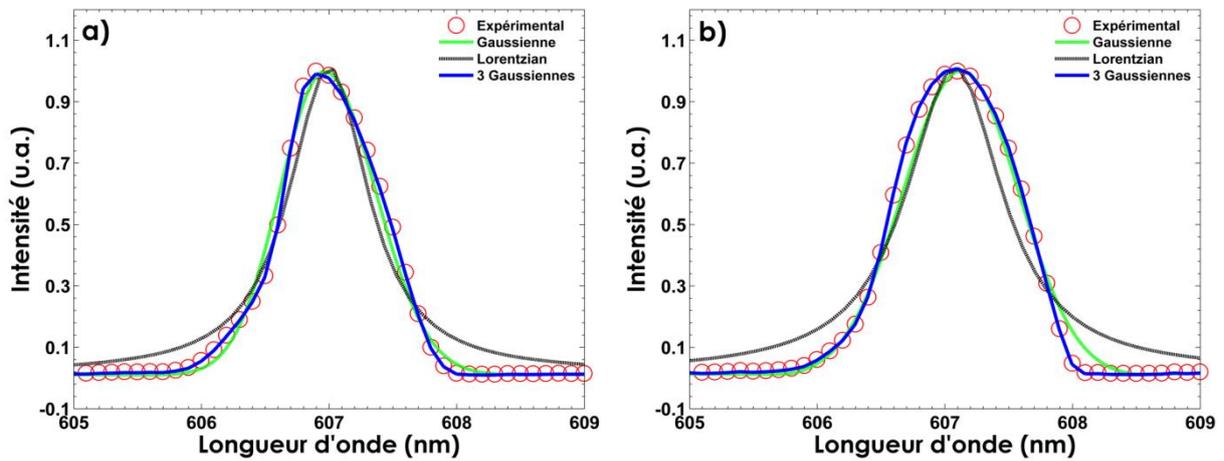


Figure 1-8 : Comparaison d'un spectre expérimental de N_2 à froid acquis à partir d'une caméra CCD rétro-éclairée avec le spectre synthétique obtenu avec différents modèles de fonction d'appareil (a) au centre et (b) au niveau de la périphérie.

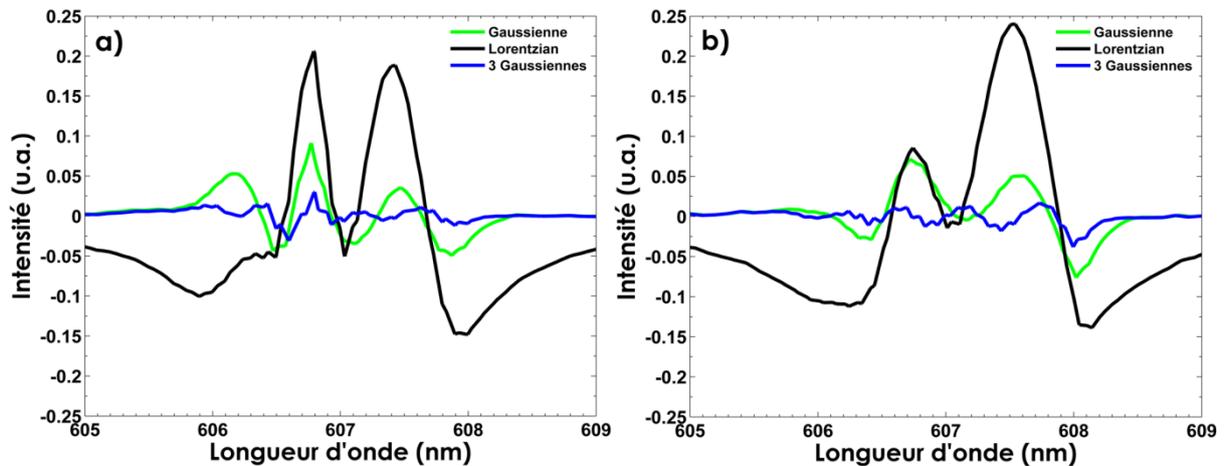


Figure 1-9 : Les résiduels respectifs entre le spectre expérimental et synthétique présenté dans la Figure 1-8 (a) au centre et (b) au niveau de la périphérie.

La Figure 1-8 illustre l'impact des différents modèles mathématiques utilisés pour les fonctions d'appareil sur la modélisation des spectres théoriques de N_2 dans l'air. Pour chaque volume de mesure le long de la ligne laser sondée, une fonction d'appareil est choisie. La largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil (FWMH) est égale à 17 cm^{-1} au centre et à 23 cm^{-1} à la périphérie.

La largeur et les longues ailes de la fonction Lorentzienne sont clairement visibles. Nous observons ainsi la principale différence entre le spectre expérimental obtenu à partir d'une fonction gaussienne et celui d'une fonction Lorentzienne (Figure 1-8). Nous pouvons remarquer que le spectre de N_2 acquis avec une CCD rétro-éclairée a des ailes négligeables, et pour cette raison, la fonction d'appareil gaussienne a donné un meilleur ajustement au spectre Raman que celui obtenu avec la fonction d'appareil Lorentzienne. Il est donc préférable d'utiliser la fonction d'appareil décrite par une gaussienne afin de garder plus d'informations sur les spectres Raman et de maintenir des mesures de bonne qualité.

Cette fonction gaussienne ne permet pas, par contre, de reproduire l'astigmatisme de la chaîne de mesure qui varie le long de la mesure. Une meilleure prise en compte est obtenue par la convolution de trois gaussiennes: deux pour les ailes et une pour le pic afin de prendre en considération l'astigmatisme de ce réseau. Nous appelons ce modèle la fonction d'appareil (3G). En effet, le modèle 3G a donné un meilleur ajustement au spectre N_2 acquis dans l'air à froid que le modèle d'une seule gaussienne. Les résultats obtenus montrent clairement un gain en qualité d'ajustement, surtout au niveau de la périphérie (Figure 1-8, Figure 1-9).

La qualité de l'ajustement des spectres N_2 était bonne autant avec l'utilisation d'une fonction d'appareil composée de la somme de quatre gaussiennes (4G) que de la fonction composée de la somme de cinq gaussiennes (5G). Bien que 3G, 4G et 5G présentent de bons ajustements au spectre, le premier modèle a été choisi en raison du plus faible nombre de paramètres à optimiser (10).

C) Caméra CCD rétro-éclairée à multiplication d'électrons (BI-EMCCD):

Par ailleurs, d'autres modèles ont été utilisés pour réduire le nombre de paramètres à optimiser et pour minimiser davantage l'écart entre le spectre expérimental et le spectre théorique, et surtout cette fois pour satisfaire à la fonction d'appareil acquis avec la caméra CCD rétro-éclairée à multiplication d'électrons qui était légèrement plus large que celle de la CCD rétro-éclairée (Figure 1-5). Les deux modèles utilisés pour ce type de détecteur sont présentés ci-dessous :

Modèle Trapèze Lorentzienne

La forme fonctionnelle du modèle Trapèze Lorentzienne (TL) est donnée dans l'équation 1-32. La fonction de Trapèze normalisée est :

$$T(x, b, t) = \begin{cases} 0, & -\infty < x < -b \\ \frac{x+b}{(b+t)(b-t)}, & -b < x < -t \\ \frac{1}{(b+t)}, & -t < x < t \\ \frac{x-b}{(b+t)(b-t)}, & t < x < b \\ 0, & b < x < \infty \end{cases} \quad (1-33)$$

La convolution de la fonction Trapèze avec la Lorentzienne donne :

$$T(x, b, \Delta\lambda_L, t) = \frac{1}{2\pi(b^2 - t^2)} \times \left\{ \begin{array}{l} (x-b)\tan^{-1}\left(\frac{x-b}{\Delta\lambda_L}\right) \\ + (x+b)\tan^{-1}\left(\frac{x+b}{\Delta\lambda_L}\right) \\ - (x-t)\tan^{-1}\left(\frac{x-t}{\Delta\lambda_L}\right) \\ + (x+t)\tan^{-1}\left(\frac{x+t}{\Delta\lambda_L}\right) \\ + \left[\frac{\Delta\lambda_L}{2}\right] \ln \left(\frac{[\Delta\lambda_L^2 + (x-t)^2][\Delta\lambda_L^2 + (x+t)^2]}{[\Delta\lambda_L^2 + (x-b)^2][\Delta\lambda_L^2 + (x+b)^2]} \right)^2 \end{array} \right\} \quad (1-34)$$

Où $x = \lambda - \lambda_0$, λ_0 est la longueur d'onde centrale de la raie, b est la demi-largeur de la base du trapèze, et $t (< b)$ la demi-largeur de la pointe du trapèze.

Modèle Polygone Lorentzienne

L'asymétrie dans le modèle de fonction d'appareil de la molécule de N_2 nous a poussé à développer un nouveau modèle mathématique qui prend en compte cette asymétrie. C'est ainsi que le modèle résultant de la convolution d'un polygone avec une Lorentzienne a été utilisé. La forme fonctionnelle du modèle Polygone Lorentzienne (PL) est donnée dans l'équation (1-36). La fonction de Polygone normalisée est :

$$P(x, b, r, t) = \begin{cases} 0, & -\infty < x < -b \\ \frac{x+b}{(b+r)(b-r)}, & -b < x < -r \\ \frac{x+b+r+t}{(b+r)(b+t)}, & -r < x < -t \\ \frac{1}{(b+t)}, & -t < x < t \\ -\frac{x-b}{(b+t)(b-t)}, & t < x < b \\ 0, & b < x < \infty \end{cases} \quad (1-35)$$

La convolution de la fonction Polygone avec la Lorentzienne donne :

$$PL(x, b, r, \Delta\lambda_L, t) = \frac{1}{\pi(b^2 - r^2)(b^2 - t^2)} x \left\{ \begin{array}{l} (b^2 - r^2)(x - b) \tan^{-1} \left(\frac{x - b}{\Delta\lambda_L} \right) \\ + (b^2 - t^2)(x + b) \tan^{-1} \left(\frac{x + b}{\Delta\lambda_L} \right) \\ - (b^2 - r^2)(x - t) \tan^{-1} \left(\frac{x - t}{\Delta\lambda_L} \right) \\ - (b - r)(b - t)(x + t) \tan^{-1} \left(\frac{x + t}{\Delta\lambda_L} \right) \\ - (b - t)(r + t)(x + r) \tan^{-1} \left(\frac{x + r}{\Delta\lambda_L} \right) \end{array} \right\} + \left[\frac{\Delta\lambda_L}{2} \right] \left\{ \begin{array}{l} (b^2 - r^2) \ln \left(\frac{\Delta\lambda_L^2 + (t - x)^2}{\Delta\lambda_L^2 + (b - x)^2} \right) \\ - (b - t)(r + t) \ln [\Delta\lambda_L^2 + (r + x)^2] \\ - (b^2 - t^2) \ln (\Delta\lambda_L^2 + (b + x)^2) \\ + (b - r)(b - t) \ln [\Delta\lambda_L^2 + (t + x)^2] \end{array} \right\} \quad (1-36)$$

Où $x = \lambda - \lambda_0$, λ_0 est la longueur d'onde centrale de la raie, b est la demi-largeur de la base du polygone, $t (< b)$ est la demi-largeur de la pointe du polygone, et r est la demi-largeur de l'inclinaison du polygone entre 606.5 et 607 nm.

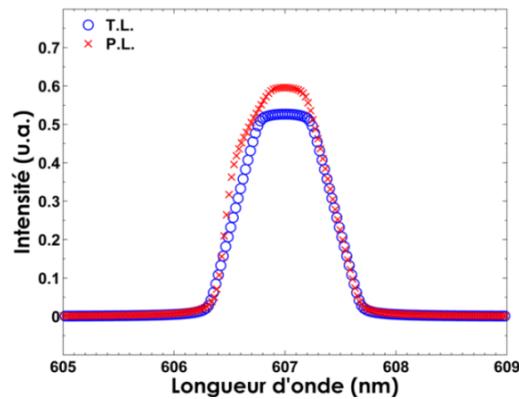


Figure 1-10 : Fonction d'appareil de la convolution Trapèze Lorentzienne extraite en minimisant le spectre Raman de N_2 à froid (cercle bleu), comparée à la fonction d'appareil de la convolution Polygone Lorentzienne (croix rouge).

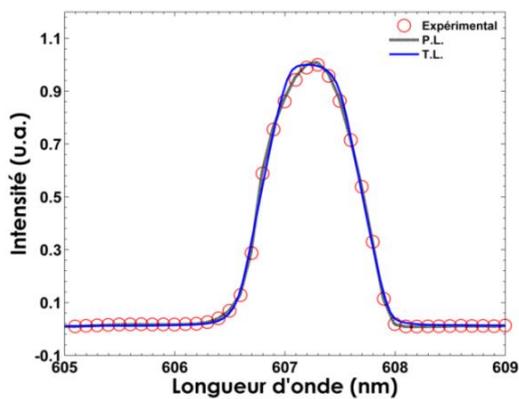


Figure 1-11 : Comparaison d'un spectre expérimental de N_2 acquis à froid (cercle rouge) avec les spectres synthétiques calculés à 300 K avec la fonction d'appareil de la convolution Trapèze Lorentzienne (trait bleu) et la fonction d'appareil de la convolution Polygone Lorentzienne (trait noir).

La fonction d'appareil de la convolution Trapèze Lorentzienne obtenue in-situ est comparée à la fonction d'appareil de la convolution Polygone Lorentzienne (Figure 1-10). Nous observons clairement l'apparition d'une petite inclinaison entre 606.5 et 607 nm sur la fonction d'appareil de la convolution Polygone Lorentzienne, qui a été ajoutée dans le modèle précédent afin de mieux prendre en compte l'asymétrie et l'astigmatisme du réseau de 600 traits/mm. Ensuite, la Figure 1-11 présente une comparaison du spectre expérimental de N_2 acquis à froid aux spectres synthétiques calculés à 300 K avec la fonction d'appareil de la convolution Trapèze Lorentzienne et avec la fonction d'appareil de la convolution Polygone Lorentzienne. Un bon accord est souligné entre les spectres synthétiques calculés à partir de ces derniers modèles de fonction d'appareil et le spectre expérimental.

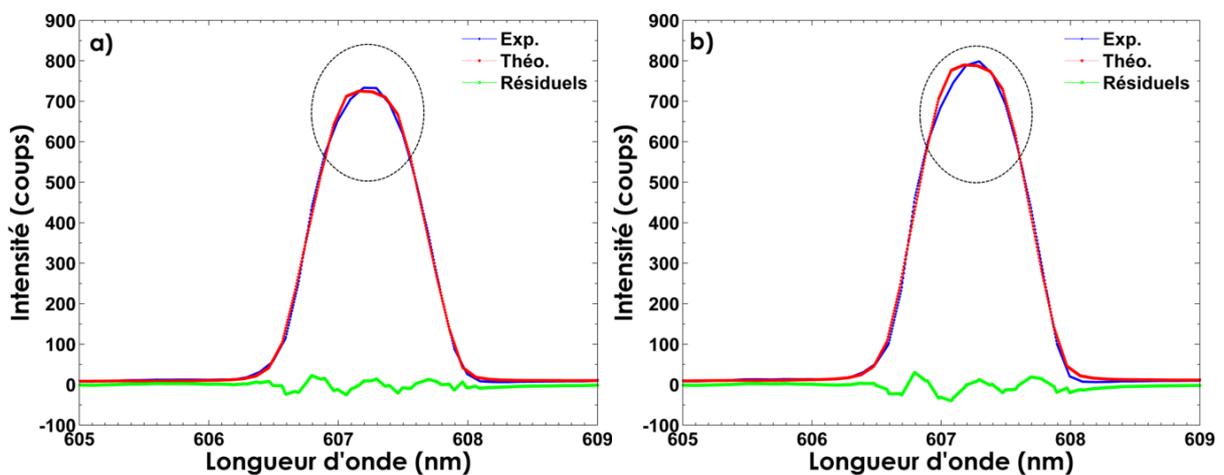


Figure 1-12 : Exemples des comparaisons entre un spectre expérimental de N_2 à froid et le spectre synthétique calculé à 300 K obtenu avec une fonction d'appareil modélisée par la convolution Trapèze Lorentzienne (a) au centre et (b) au niveau de la périphérie.

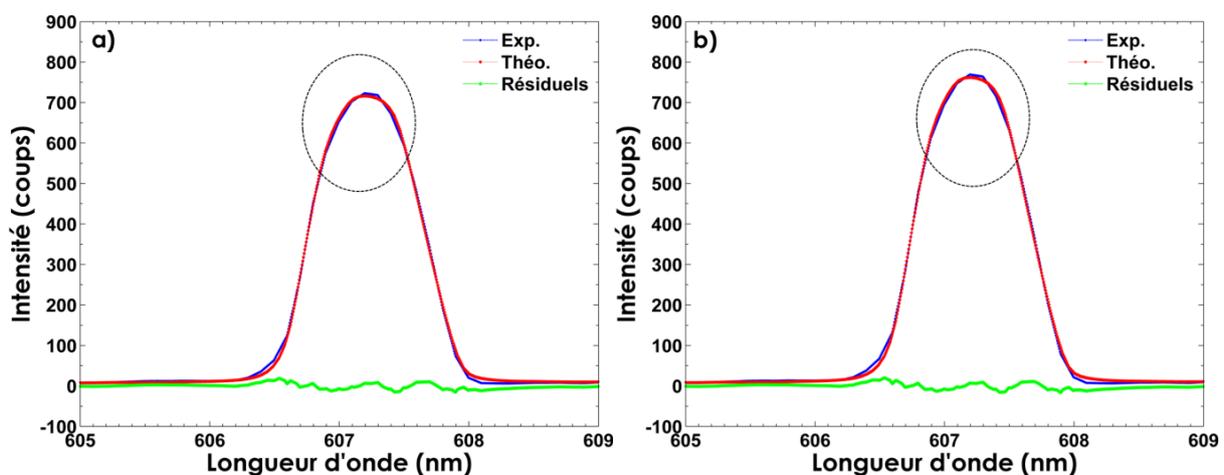


Figure 1-13 : Exemples des comparaisons entre un spectre expérimental de N_2 à froid et le spectre synthétique calculé à 300 K obtenu avec une fonction d'appareil modélisée par la convolution Polygone Lorentzienne (a) au centre et (b) au niveau de la périphérie.

Les figures (Figure 1-12, Figure 1-13) montrent des exemples de spectres expérimentaux Raman de N_2 à froid acquis au centre et sur un point de mesure situé sur la périphérie du plan focal de notre système de collection, comparés aux spectres calculés avec une fonction d'appareil TL (Figure 1-12) et PL (Figure 1-13). Les résultats prouvent que la fonction d'appareil modélisée par un PL est le meilleur modèle pour une caméra BI-EMCCD. Et comme le montre la Figure 1-13, les résiduels sont considérablement minimisés lorsque la fonction de PL est utilisée.

1.2.3 Code de minimisation

Le code de minimisation utilisé est un élément principal dans l'obtention des mesures de températures et de concentrations assez précises. Dans cette section, nous présenterons la démarche suivie pour minimiser les spectres expérimentaux et obtenir les valeurs de température. Nous pouvons parfois penser qu'un ensemble de points de données observées est mieux modélisé avec une courbe Gaussienne, par exemple. Cette courbe de Gauss est paramétrée par sa moyenne, son écart-type et sa norme. Le code développé ici nous permettra de trouver pour un modèle donné l'ensemble des paramètres qui correspond le mieux aux données expérimentales. L'ajustement est optimal lorsque la somme des carrés des différences pondérées (χ^2) entre le modèle théorique et les données expérimentales est minimale.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i - f(x_i|p_j)}{\delta_i} \right)^2 \quad (1-37)$$

Où n représente le nombre de données expérimentales, y_i , $f(x_i|p_j)$ est la fonction mathématique représentant le modèle théorique à x_i pour les paramètres p_j , et δ_i les écarts à la moyenne des données expérimentales.

Dans ce travail, le code a été utilisé pour adapter les spectres synthétiques calculés $f(x_i|p_j)$, dont les x_i sont les longueurs d'onde et les p_j représentent les paramètres à trouver comme le maximum d'intensité, la température et le décalage en longueur d'onde, aux spectres expérimentaux fournis par l'utilisateur ($x_1, x_2, \dots, x_n, y_1, y_2, \dots, y_n$) en ajustant l'ensemble de m paramètres (p_1, p_2, \dots, p_m) de la fonction $f(x_i|p_j)$, de façon que χ^2 soit le plus petit possible. Le code cherche donc à minimiser la somme des écarts entre le spectre expérimental $(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, I_{exp_1}, I_{exp_2}, \dots, I_{exp_n})$ et le spectre synthétique $f(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n|T, I_{max}, \Delta\lambda)$. Pour ce faire, l'algorithme procède par itération. Il démarre d'abord d'une solution initiale p_{j0} , que l'on suppose proche de la solution recherchée, par exemple 2000 K pour le paramètre de température lors des calculs dans les spectres à la température de la flamme. À chaque itération, il remplace les paramètres p_j par $p_j + q_j$

jusqu'à obtenir une solution optimisée des paramètres p_{jmin} . Cette solution va donner un χ^2_{min} tel que la dérivée de χ^2 par rapport aux paramètres p_j au point p_{jmin} est nulle:

$$\left. \frac{\partial \chi^2}{\partial p_j} \right)_{p_{jmin}} = 0 \quad (1-38)$$

Ainsi, en calculant pour chaque itération et pour chaque paramètre recherché la dérivée $\left. \frac{\partial \chi^2}{\partial p_j} \right)$, il est possible de savoir s'il faut ajouter ou retrancher sur les paramètres pour converger vers la solution recherchée.

Le code employé est basé sur la technique Levenberg-Marquardt pour résoudre le problème de minimisation des moindres carrés [67,68]. Cette technique est une stratégie particulière pour la recherche itérative du meilleur ajustement. L'intérêt de cet algorithme résulte dans sa rapidité à converger vers la solution optimale en évitant les minimums locaux qui peuvent conduire à de fausses solutions. Cette mise en œuvre particulière est tirée d'une routine solide appelée MINPACK-1 [68]. Cette version permet également de placer des contraintes de limites supérieures et inférieures sur chaque paramètre.

1.3 Application à la combustion turbulente, quelles difficultés ?

Actuellement, la faiblesse du signal Raman ne permet de réaliser des mesures instantanées 2D que pour une seule espèce. On perd donc l'information multi-espèce, ce qui réduit l'intérêt de la mesure, car aucune corrélation entre les différentes propriétés du processus de combustion n'est alors possible. Ainsi, dans les flammes turbulentes, l'utilisation de la diffusion Raman spontanée tend vers le développement de mesures 1D multi-espèces avec une forte résolution spatiale ($\sim 100 \mu\text{m}$) pour résoudre les échelles de la turbulence et permettre la mesure de gradient suivant une ligne. De plus, des fortes résolutions temporelles avec des durées d'impulsion courte (inférieures à $10 \mu\text{s}$) doivent être utilisées pour figer la turbulence dans le système d'écoulement à étudier.

En examinant la lumière Raman induite par l'interaction d'un faisceau laser avec la flamme dans des nombreuses situations et conditions, l'information reçue peut être noyée dans des signaux parasites indésirables. Dans les milieux réactifs fortement émissifs, le signal de diffusion Raman spontanée est susceptible d'être parasité par l'émission propre du milieu étudié et des signaux provenant de l'apparition d'effets non linéaires induits par le laser. La

quantification des spectres de diffusion Raman spontanée nécessite donc de les acquérir avec un dispositif expérimental adapté permettant de limiter ces effets indésirables.

La mise en œuvre de ce dispositif de diffusion Raman est limitée par des contraintes technologiques, associées à la faiblesse du signal à collecter, en particulier dans les flammes. C'est pour cette raison que ce diagnostic n'est développé que dans quelques laboratoires dans le monde pour l'étude de la combustion turbulente. Au cours des dix dernières années, la technologie des éléments principaux pour cette technique de mesure a profondément évolué grâce à :

- 1) Le développement des systèmes laser de fortes énergies et à durée d'impulsion ajustable.
- 2) Le développement des filtres Notch qui a permis de supprimer intensivement les diffusions élastiques sans diminution de la qualité de transmission du signal grâce à sa transmission supérieure à 90 %.
- 3) Les performances des détecteurs CCD bidimensionnels qui ont également été améliorées, en rendant ces derniers plus sensibles aux faibles signaux via l'introduction des caméras CCD rétro-éclairées et des CCD rétro-éclairées à multiplication d'électrons. Ces derniers ne disposant pas de moyens d'obturation directement intégrés, rendent nécessaire le développement d'un système d'obturation rapide dans le cadre de diagnostic optique de combustion.

1.3.1 Choix de la source d'excitation

Afin d'augmenter l'intensité du rayonnement Raman dans la combustion et de limiter l'effet de la faible densité des espèces sondées dans ces conditions par rapport à d'autres milieux, le choix de la longueur d'onde du laser employé ainsi que l'énergie utilisée pour induire la diffusion Raman spontanée sont des critères importants. De plus, d'autres critères participent à la détermination du choix de la source d'excitation dans l'application de la diffusion Raman dans les flammes, tels que la haute résolution temporelle permettant d'obtenir des durées d'impulsion suffisamment courtes (inférieures à quelques microsecondes) pour étudier les écoulements turbulents, et les fortes intensités. Ceci impose d'utiliser des lasers impulsifs de fortes énergies et de limiter la durée de l'impulsion à cause de l'émission des flammes (§ 1.3.2.1). En combustion, d'autres sources d'interférences telles que la fluorescence des hydrocarbures, du carbone, de l'OH et d'autres espèces encore ou l'incandescence induite par laser peuvent rendre la détection Raman très difficile dans certaines gammes spectrales (§ 1.3.2.2). Ces interférences peuvent souvent être évitées par un choix approprié de la longueur d'onde d'excitation et par un système de détection adapté.

Parmi les nombreux lasers disponibles, seuls trois sont utilisés pour l'application de la diffusion Raman dans les flammes: les lasers à colorant, les lasers à excimère, et enfin les lasers Nd :YAG à largeur de pulsation variable. Les lasers à colorant sont les plus anciens. Ils ont surtout été utilisés en spectroscopie Raman à partir des années 70. La difficulté était de disposer d'un laser impulsif à forte énergie. Ceci n'était pas si simple dans les années 70. Les lasers à excimère leur ont donc succédé approximativement en 1990, mais d'autres interférences lumineuses ont été observées et depuis le développement des lasers n'a pas cessé d'évoluer. Ainsi, les lasers Nd:YAG à allongement intra ou extra-cavité ont été développés pour réduire les effets de ces interférences lumineuses présentes dans les flammes d'hydrocarbures.

Étant donné que la section efficace de la diffusion Raman, et donc l'énergie de la lumière diffusée, est inversement proportionnelle à la puissance quatrième de la longueur d'excitation du laser, il est avantageux d'utiliser des lasers à courte longueur d'onde. Pour cette raison, des sources laser ultraviolettes, généralement sous la forme de laser excimère, présentent un certain potentiel par rapport aux sources laser dans le visible. Elles sont souvent utilisées pour la diffusion Raman dans les flammes afin de maximiser le signal Raman diffusé [69–71]. Les lasers à excimère fonctionnant à 248 nm (KrF) [69,72] et 308 nm (XeCl) [73] ont été utilisés pour les mesures Raman dans des flammes de dihydrogène et de méthane. En raison de la forte diffusion des sections efficaces dans l'ultraviolet (UV) pour la même énergie, le signal Raman ro-vibrationnel de N_2 obtenu avec une excitation à 248 nm est à peu près 12 fois plus important que celui obtenu avec une excitation à 532 nm [74]. Par exemple, une énergie de 200 mJ à 248 nm dispersera le même nombre de photons Raman qu'une énergie de 2.4 J à 532 nm.

Malgré le fort signal Raman que les lasers à excimère peuvent induire, plusieurs inconvénients ont pu être relevés lors de leur utilisation: le degré de polarisation limité du faisceau laser, d'environ 80 % et le risque toxique et corrosif de ses composants. Le principal inconvénient pour les lasers à excimère concerne les interférences à large bande générées à partir de fragments d'hydrocarbures et la fluorescence de diverses espèces (H_2O , O_2 et OH) qui interfère avec les signaux Raman. Ces dernières vont contribuer à une réduction importante du rapport S/B. En outre, le décalage spectral entre les raies Raman de diverses espèces se réduit dans la région d'excitation ultra-violette. Ce faible décalage en longueur d'onde entre les pics Raman augmente la probabilité de chevauchement des raies entre elles, limitant la précision de la quantification et réduit le décalage avec l'intense diffusion Rayleigh. Ce faible décalage Raman impose donc des filtres passe-bande avec une coupure raide peu disponible dans l'UV. Pour la suppression des rayonnements à 248 nm, des filtres au butyle acétate sont utilisés [69], mais ils n'offrent pas l'efficacité de coupure et de transmission des filtres « Notch » ou « edge » disponibles à 532 nm [75].

Meier et al [12] ont ainsi réalisé une étude sur le potentiel et la limite des différents systèmes d'excitation pour l'application de la diffusion Raman dans les milieux réactifs. Ils

1.3 Application à la combustion turbulente, quelles difficultés ?

ont démontré que la longueur d'onde de 532 nm est le choix le plus adapté pour l'application de la diffusion Raman dans les flammes d'hydrocarbures, en dépit de la présence de faibles chevauchements des lumières parasites provenant des molécules de C_2 susceptibles d'absorber à la longueur d'onde de 532 nm [35]. La perte en signal Raman lors de l'utilisation de cette longueur d'onde au lieu de celle de 248 nm peut en partie être compensée par le degré de polarisation à 99 % des lasers Nd :YAG et de son énergie par impulsion assez élevée (supérieure à 700 mJ). Meier et al ont également montré que l'utilisation des sources lasers UV n'est pas adaptée dans les flammes riches en hydrocarbure du fait de la présence importante de la fluorescence induite par laser de PAH et de C_2 noyant le signal de la diffusion Raman[12]. En outre, un plus grand choix de lentilles achromates, miroirs hautement réfléchissants, et de systèmes de détection optiques est disponible dans le visible rendant ainsi plus aisée la construction des systèmes de collection de grande ouverture à des coûts plus faibles.

En tenant compte de tous les paramètres importants des composants disponibles du dispositif expérimental qui ont une influence sur l'intensité du signal, le Tableau 1-3 montre un calcul comparatif entre la performance d'un signal attendu avec une source d'excitation UV et le signal d'une source d'excitation dans le visible. L'ensemble des inconvénients des sources disponibles dans l'UV a poussé les chercheurs à utiliser les lasers Nd :YAG à 532 nm pour l'application de la diffusion Raman dans les flammes.

Tableau 1-3 : Comparaison entre la performance d'un signal attendu avec une source d'excitation UV et le signal d'une source d'excitation dans le visible [75].

| Paramètre | Laser à eximère KrF (248 nm) | Laser Nd :YAG (532 nm) |
|--|------------------------------|------------------------|
| Énergie par impulsion (J) | 0.4 | 1.2 |
| Degré de polarisation | 0.8 | 0.99 |
| Transmission du filtre à bande étroite | 0.05 | 0.8 |
| Section efficace de diffusion relative | 21 | 1 |
| Index de performance | 0.34 | 0.95 |

Le développement de laser impulsionnel Nd :YAG (532 nm) pour les mesures Raman dans les flammes a commencé à avoir lieu à partir des années 90. Mais les applications de ces lasers pour les mesures Raman dans les flammes ont été freinées par le fait d'avoir un faisceau très énergétique durant une courte durée d'impulsion, ce qui augmente la densité de la puissance instantanée. Cette augmentation dans l'irradiance du rayonnement peut générer de phénomènes non-linéaires tels que le claquage optique et la diffusion Raman stimulé (§ 1.3.2.2) noyant les signaux Raman et empêchant de réaliser toute mesure. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre l'énergie du laser et la durée de l'impulsion afin de ne pas dépasser le seuil d'irradiance, estimé à 34 GW/cm^2 dans l'air [13]. Ce

problème a pu être surmonté en gardant un maximum d'énergie d'excitation, mais avec une durée d'impulsion maximale tout en restant dans l'ordre de grandeur de la centaine de nanosecondes, et ce pour que la mesure dans des écoulements turbulents soit considérée comme instantanée.

Les solutions envisageables afin d'éviter l'apparition de ces phénomènes non linéaires à ces niveaux d'énergie sont : l'augmentation de la taille du volume de mesure en agrandissant la taille du faisceau laser [76] ou en variant l'aspect temporel de l'impulsion, soit en utilisant plusieurs impulsions laser décalées dans le temps [12], soit en allongeant l'impulsion laser par étirement [77,78]. Plusieurs méthodes sont proposées pour étirer optiquement l'impulsion laser dans le temps, soit de manière intra-cavité par l'utilisation de la cellule de White placée dans la cavité oscillatrice permettant au faisceau de faire un nombre connu d'aller-retours à l'intérieur de la cavité [13,79] ou soit de manière extra-cavité en utilisant un stretcher constitué de séparateurs de faisceaux et d'arrangements de miroir [22,30,34,36,80,81]. Toutefois, le coût (dans le cas de plusieurs lasers) peut être problématique, sans oublier que le dispositif d'allongement extra-cavité nécessite fréquemment un alignement dû à une instabilité mécanique et à sa sensibilité aux variations de température. L'asymétrie temporelle de l'impulsion et l'élargissement du faisceau sont autant de points critiques qui ne permettent pas de garantir une bonne qualité du faisceau laser en extra-cavité. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'utiliser des lasers permettant un allongement de l'impulsion laser en intra-cavité avec une conservation des propriétés de cohérence spatiale et temporelle du laser, contrairement aux solutions adoptées dans la littérature [50]. Toutefois, même si l'emploi de ce laser permet de respecter le seuil d'irradiance, l'injection d'une énergie importante pendant une courte durée d'impulsion peut parfois créer, dans certaines conditions comme les flammes d'hydrocarbure riches, des interférences lumineuses avec la diffusion Raman qui seront détaillées dans la suite de cette partie.

1.3.2 Interférences lumineuses

Dans de nombreuses situations et conditions dans des flammes de diffusion ou de prémélange, certains rayonnements parasites sont plus intenses que le signal Raman lui-même, rendant quasi-impossible la réalisation des mesures quantitatives. Il est donc très important de comprendre ces processus afin que leurs contributions puissent être corrigées. Si le signal Raman n'émerge pas nettement au-dessus du signal de ces interférences, il est difficile de réaliser les mesures sans faire appel à la technique de polarisation qui nécessite la collection des deux composantes de polarisation du rayonnement.

Ces sources d'interférences peuvent être classées en deux catégories : La première est due aux émissions propres des flammes présentes sur une gamme spectrale étendue de l'ultra-violet à l'infra-rouge, et la deuxième provient du signal parasite induit par le laser, en

particulier à fortes énergies telles que la fluorescence induite par laser, l'incandescence des suies, le claquage optique et la diffusion Raman stimulée.

1.3.2.1 Émission propre des flammes et obturation rapide

Lors des mesures de diffusion Raman en combustion, la présence du rayonnement intense produit par la chimiluminescence ou l'excitation thermique de plusieurs molécules ou radicaux rend inaccessible toutes les informations instantanées sur les espèces Raman. Ces émissions parasites sont propres au type de flamme utilisé. Par exemple, pour les flammes d'hydrogène, la présence d'impuretés dans l'hydrogène est responsable de l'émission des radicaux tels que le sodium ou le calcium [82]. Les émissions du sodium à 589 et 589.6 nm se chevauchent avec le spectre ro-vibrationnel de l'oxygène [83]. À cela s'ajoute l'émission intense du radical OH* dans l'ultra-violet [244.4 nm-400 nm] [84,85].

De plus, à l'intérieur du cône des flammes éthylène-air, l'émission des bandes moins intenses du HCO a été détectée à faible température dans la gamme spectrale 250 nm-400 nm [86,87]. Cependant, dans les flammes à haute température, ces bandes sont masquées par les émissions des espèces intermédiaires. Tous les pics ou bandes associés aux émissions des différentes espèces se superposent à un rayonnement de large bande composé par le fond continu de chimiluminescence du CO₂* [88,89]. L'intensité d'émission du CO₂* décroît pour les longueurs d'onde vers l'infra-rouge, et ces émissions sont d'une intensité relativement faible par rapport aux autres espèces. Dans le cas des flammes de diffusion hydrocarbures-air, le rayonnement des suies va également se chevaucher avec les espèces Raman dans toute la gamme [450 nm-600 nm] en fonction de la température.

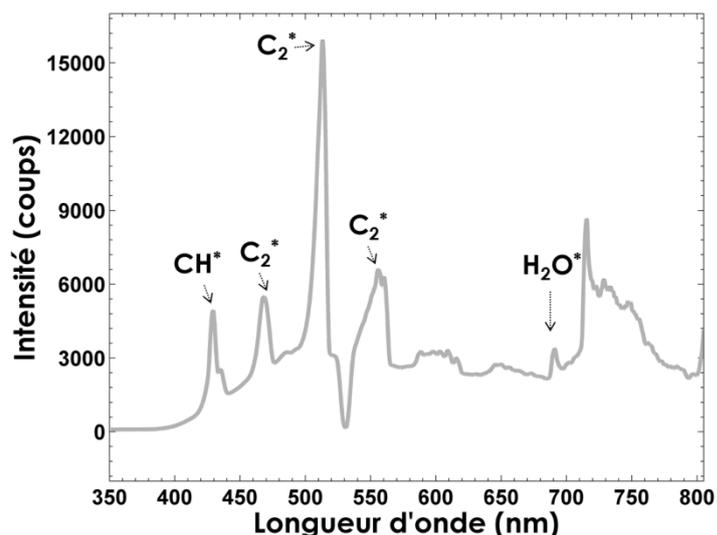


Figure 1-14 : Spectre d'émission de flamme acquis dans les gaz frais d'une flamme de pré-mélange CH₄-Air de richesse 1.2.

Parmi les flammes hydrocarbures-air, nous notons les flammes de méthane utilisées principalement dans cette thèse, les spectres d'émission de flamme sont marqués par la présence des émissions du radical OH* et de H₂O*. L'exemple d'un spectre de l'émission

propre d'une flamme de prémélange laminaire CH₄-Air de richesse 1.2 stabilisée sur un brûleur bec Bunsen (Figure 1-14) permet d'analyser les émissions dans la gamme de longueur d'onde de la diffusion Raman excitée à 532 nm [500 nm-700 nm], longueur d'onde la plus fréquemment utilisée pour les flammes d'hydrocarbure. On distingue clairement dans la gamme spectrale de la diffusion Raman spontanée l'apparition des émissions de chimiluminescence de différentes espèces intermédiaires telles que CH^{*}, C₂^{*} et CO₂^{*}. La couleur bleue des flammes d'hydrocarbures provient de l'émission du radical CH^{*} dont le pic le plus intense à 431.5 nm correspond à la transition A²Δ → X²Π [82]. Puis vient une série d'émissions de bandes du C₂^{*} émettant principalement dans le vert. Celles-ci s'atténuent dans le violet. Parmi ces émissions, il est à noter que les pics les plus énergétiques et qui peuvent se chevaucher avec le signal Raman sont émis à 516.52 nm (A³Π → X³Π) et 563.55 nm [90]. Ces émissions intenses de C₂^{*} sont surtout présentes pour les flammes riches. Afin d'éliminer l'effet de ces émissions parasites sur la lumière des mesures de diffusion Raman spontanée, il est indispensable d'employer un obturateur rapide dans le système de collection.

Les mesures unidimensionnelles de diffusion Raman spontanée dans les flammes lors d'un temps très court et avec de fortes résolutions spatiales compatibles avec l'analyse de la combustion turbulente sont réalisées usuellement avec le détecteur ICCD qui présente l'avantage d'une obturation rapide indispensable pour les mesures de diffusion Raman dans un milieu fortement émissif. Cependant, malgré le fort gain de l'intensificateur et la réduction des émissions parasites collectées par la capacité d'obturation rapide du détecteur intensifié, l'utilisation de ce type de caméras, en présence de fortes émissions, ne suffit pas à différencier le signal Raman des autres émissions parasites. Ainsi, plusieurs avantages, revêtant une certaine importance, sont liés à l'élimination de l'intensificateur du système de détection et à l'augmentation du rapport S/B:

- 1) Le détecteur CCD non intensifié a une plage dynamique plus grande pour une seule impulsion, donc un plus grand nombre de photons peut être détecté par le pixel du capteur CCD non intensifié avant l'étape de numérisation [91].
- 2) La résolution spatiale du système est également améliorée par l'élimination de l'intensificateur.
- 3) Le coût est un autre facteur qui incite au choix des capteurs CCD non-intensifiés.
- 4) Le facteur de bruit de l'intensificateur, associé avec le processus de gain de l'amplificateur, est éliminé pour un capteur CCD non-intensifié [92].
- 5) L'efficacité quantique de la surface du photo-détecteur dans le visible va considérablement augmenter lors de l'utilisation d'un capteur non-intensifié, passant de 40 % pour une caméra intensifiée à 90 % pour la CCD rétro-éclairée.

Etant donné l'ensemble des avantages des caméras non-intensifiées, les caméras CCD rétro-éclairées ont été préférées pour les mesures Raman dans les flammes pour leur haute efficacité quantique, leur bonne résolution spatiale, leur faible niveau de bruit et l'absence de bruit des photons. Elles permettent ainsi d'obtenir des spectres instantanés faiblement bruités et très reproductibles d'un tir à l'autre. Par contre, sans obturateur, de par leur structure pleine trame (en anglais « Full-frame »), les photorécepteurs, qui servent aussi au transfert des charges pendant la lecture, continuent à recevoir du rayonnement si la matrice est exposée à la lumière pendant la lecture des pixels. Les images finales peuvent alors être biaisées par un effet de traînée (en anglais « smearing »).

Ainsi, sans obturateur, les pixels peuvent être exposés au cours de la lecture par l'émission continue de la flamme. Pour envisager des mesures dans des flammes très lumineuses, la réduction au minimum de la durée d'exposition du capteur CCD à l'exposition des émissions propres de la flamme par un obturateur ultra-rapide est indispensable. Selon le temps d'ouverture de l'obturateur, nous serons plus ou moins capables d'identifier les raies, leur largeur et de mesurer leur aire, conduisant ainsi à une meilleure précision dans la détermination de la concentration et de la température. Pour réaliser des mesures avec les CCD rétro-éclairées, différents types d'obturateur ont été proposés dans la littérature. Rappelons qu'une obturation est optimale si elle permet de limiter le temps d'exposition à une durée proche de celle de l'impulsion laser, qui elle-même doit rester brève par rapport aux échelles de temps de la combustion turbulente.

L'utilisation des caméras non-intensifiées a été limitée avant les années 90 à celles équipées de simples obturateurs mécaniques. Muirhead et al. [93] ont proposé un obturateur mécanique ayant une ouverture de 1.5 pouces où le contrôle d'ouverture et de fermeture de l'obturateur se fait électroniquement, permettant de fournir un temps d'exposition de l'ordre de 600 μ s. Le développement de cette famille d'obturateurs a été poursuivi par Lyons et al. [94] qui ont proposé en 1984 un obturateur électromécanique pour les spectrographes qui présente un temps plus intéressant de l'ordre de 15 μ s, mais pour des faibles largeurs (50 μ m). Ensuite, une autre technologie d'obturation apparut en 1995 pour la première fois pour les mesures Raman dans les flammes : les cristaux liquides ferroélectriques [91]. Ces obturateurs offrent une largeur de portes entre 40-80 μ s [91].

Wehrmeyer et al. ont présenté l'intérêt de l'introduction de ce type d'obturation pour les mesures Raman dans une flamme stœchiométrique H₂-Air en comparant différents types d'obturateur pour les capteurs CCD non-intensifiés (Figure 1-15) [91]. Comme on le voit dans le cas (a), où aucun obturateur n'est utilisé, aucune raie n'est détectée. Les cas (b) et (c) présentent une meilleure configuration grâce à l'introduction d'un chopper, mais les pics des raies Raman ne sont toujours pas clairement identifiés. Le cas (d) s'appuie sur la configuration précédente, mais en y ajoutant un obturateur supplémentaire de type cristaux liquides ferroélectriques. L'ajout de ce type d'obturation induit une considérable réduction du niveau du bruit parasite, permettant alors une meilleure identification des raies et ainsi

des mesures Raman avec une meilleure précision. Mais la transmission de ces obturateurs optiques est de l'ordre de 40 %. Cette faible transmission et la durée d'ouverture trop longue de ces cristaux ne sont pas encore adaptées pour l'utilisation dans des flammes turbulentes.

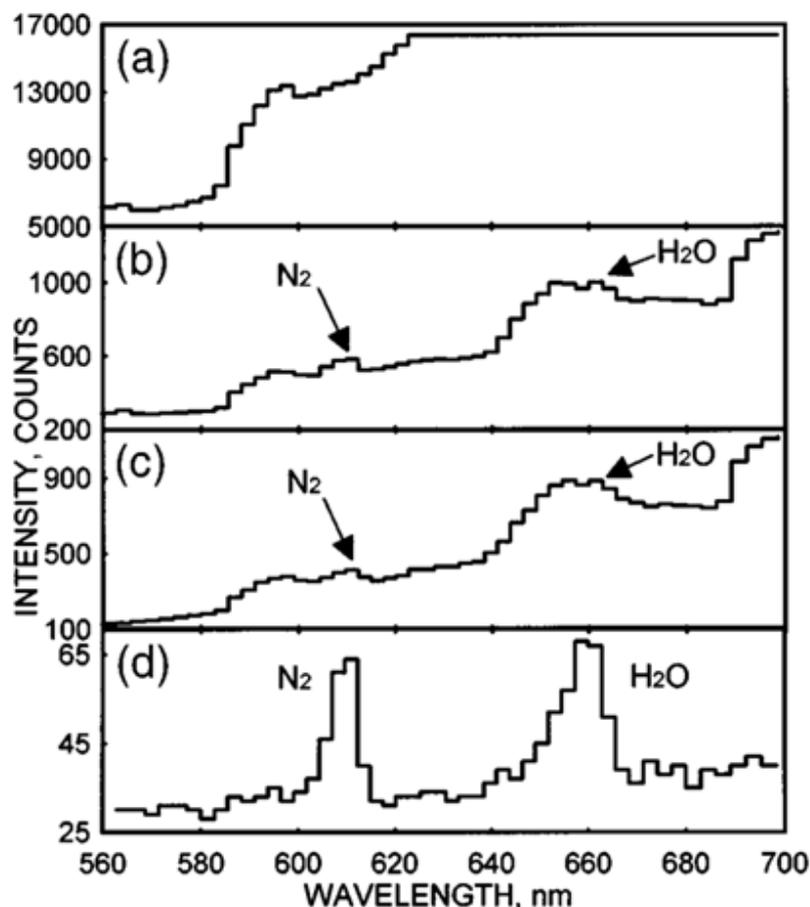


Figure 1-15 : Effets du choix du système d'obturation sur la mesure Raman mono-coup acquise à l'aide d'une caméra CCD non-intensifiée dans une flamme stœchiométrique H_2 -Air (a) sans aucun obturateur, (b) avec un obturateur mécanique de type chopper, (c) avec un chopper et un filtre infra-rouge, (d) avec un chopper, un filtre infra-rouge et un obturateur de type cristaux liquides ferroélectriques [91].

À partir des années 2000, la poursuite du développement des obturateurs mécaniques a connu l'apparition de nouveaux appareils adaptés à la spectroscopie Raman permettant une obturation plus rapide de l'ordre de quelques microsecondes [95]. Ces obturateurs sont constitués de plusieurs disques rotatifs percés de fentes fournissant une durée de déclenchement dont la plus courte obtenue est de 9 microsecondes avec une fente $800\ \mu\text{m}$ [95](Figure 1-16-b). Nguyen et al. ont également proposé un autre obturateur ultra-rapide fonctionnant à 30 Hz avec un temps d'obturation de l'ordre d'une dizaine de microsecondes [96] (Figure 1-16-a). Son atout est qu'il contient deux lentilles permettant d'insérer un autre type d'obturateur, comme les obturateurs à rideaux qui sont couramment utilisés en photographie. Ces obturateurs sont très lents et sont utiles pour un fonctionnement à basse fréquence par rapport à la rotation des disques.

1.3 Application à la combustion turbulente, quelles difficultés ?

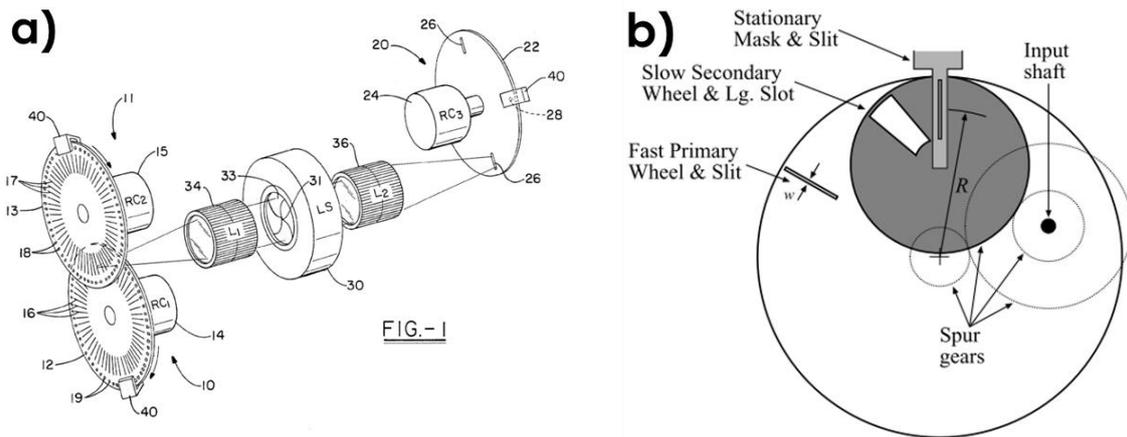


Figure 1-16 : Obturateur mécanique ultra-rapide utilisé par (a) Nguyen et al. [96] et (b) Barlow et al. [95].

Plus récemment, Kojima et al. ont décrit une nouvelle architecture de détection basée sur une méthode de transfert d'image d'un détecteur CCD unique fournissant une durée d'exposition de $5 \mu\text{s}$ [97], mais limitée aux mesures ponctuelles. Les délais d'ouverture de tous les obturateurs précédemment présentés sont intéressants par rapport aux échelles de temps de la turbulence et permettent de supprimer une grande partie des lumières de la flamme. À contrario, leurs temps d'ouverture (quelques μs) sont beaucoup plus longs que la durée des impulsions lasers utilisées et pourraient être davantage réduits pour étudier les flammes lumineuses. Afin d'exploiter au mieux le spectre Raman et d'identifier les espèces majoritaires dans les conditions les plus délicates, l'objectif est d'obtenir une obturation beaucoup plus rapide (inférieure à $1 \mu\text{s}$).

En s'appuyant sur l'intérêt de la polarisation de la diffusion Raman, une nouvelle famille d'obturateur est envisageable : les obturateurs électro-optiques. Citons par exemple deux modèles assez importants, l'obturateur à base de cellule de Pockels placée entre deux polariseurs croisés et celui à base d'une cellule de Kerr. Le fait que la diffusion Raman soit majoritairement polarisée fait naître un grand intérêt pour ce type d'obturation, dont l'ouverture se fait par rotation de la polarisation de la lumière qui traverse l'obturateur et permet de diminuer le temps d'exposition à 100 ns . Néanmoins, l'utilisation des obturateurs à base de cellule de Pockels n'a jamais été effectuée pour l'application de la diffusion Raman spontanée dans les flammes. L'utilisation d'un tel obturateur électro-optique n'a été mentionnée que pour l'application dans la vidéographie infra-rouge [98] et pour la caractérisation par diffusion Raman spontanée des céramiques chauffées à haute température [99]. Dans cette configuration, un temps d'ouverture et de fermeture de l'ordre de 40 ns est obtenu, bien que la performance de l'obturateur ait présenté une sensibilité au parallélisme des rayons collimatés avec l'axe optique du cristal de Pockels et au rapport d'extinction des polariseurs [99].

La limitation de l'utilisation d'une cellule de Pockels comme obturateur rapide pour la vidéographie a été notée dans la première étude [98], et ce en raison de la sensibilité du cristal au parallélisme. De plus, l'utilisation de l'obturateur à base de cellule de Pockels a été

limitée ces dix dernières années en raison de la petite ouverture des cellules de Pockels (inférieure à 10 mm). Bien que la seconde étude [99] ait montré la pertinence de ce type d'obturateur pour des mesures ponctuelles, aucune utilisation d'un tel système pour des mesures de diffusion Raman mono-coups 1D en flammes turbulentes n'existe à notre connaissance.

Un obturateur électro-optique construit avec une cellule de Kerr comme celui utilisé dans la PTRR (picosecond time-resolved resonance Raman) pourrait également être envisagé pour la rejection temporelle de la fluorescence à partir des spectres Raman [100,101]. Cependant, l'utilisation d'un tel obturateur est soumise à plusieurs inconvénients, parmi lesquels figurent :

- 1) L'exigence de la haute tension de la commande électronique nécessaire pour induire l'effet électro-optique. A titre d'exemple, la tension nécessaire pour la cellule de Pockels est entre 4 à 6 kV. Toutefois, les cellules de Kerr nécessitent une tension 4 à 10 fois supérieures à celles requises par la cellule de Pockels (10 à 30 kV) [102,103]).
- 2) La dépendance au carré du champ électrique peut conduire à une non homogénéité spatiale pour l'imagerie et ainsi à une réduction de la transmission de l'obturateur.
- 3) Les liquides utilisés dans les cellules de Kerr comme le nitrotoluène ($C_5H_7NO_2$), le nitrobenzène ($C_6H_5NO_2$) ou le CS_2 sont à la fois toxiques et explosifs. La plupart du matériel disponible pour la cellule de Kerr est toxique [104], tandis que l'application des cellules de Pockels ne l'est pas. De plus, la présence de certaines impuretés dans le nitrobenzène peut provoquer un ralentissement de la vitesse de fermeture de l'obturateur [105].
- 4) Un allongement de la durée de la porte en fonction de la longueur d'onde est obtenu avec les cellules de Kerr, à cause de la dépendance en fréquence de l'indice de réfraction [106]. En effet, la biréfringence n'est pas la même pour les cellules de Kerr que pour la cellule de Pockels. Raison pour laquelle l'efficacité d'une cellule de Pockels est meilleure que celle de Kerr à l'échelle de la centaine de nanosecondes.

Bien que les cellules de Kerr présentent un avantage important de par leur temps d'obturation très court pour étudier des phénomènes extrêmement rapides de l'ordre de la picoseconde [100], leur nécessité d'une haute tension importante, la faiblesse et la non-homogénéité de leur transmission les rendent peu adaptées aux mesures de diffusion Raman spontanée 1D et font du dispositif d'obturation à base de cellules de Pockels le système d'obturation le plus adapté pour notre application. En résumé, l'usage d'un obturateur électro-optique à base de cellule de Pockels de large ouverture rend possible l'utilisation des caméras CCD rétro-éclairées dans les milieux fortement émissifs. Le

développement ainsi que l'évaluation d'un tel dispositif d'obturation seront présentés dans le Chapitre 3.

Si le développement de tels obturateurs est intéressant pour réduire les effets des émissions propres de la flamme sur les spectres de diffusion Raman, les émissions induites par le laser sont aussi susceptibles d'interférer avec ce signal et elles seront émises sur les mêmes échelles de temps que l'impulsion laser.

1.3.2.2 Interférences induites par l'impulsion Laser

Afin d'obtenir un rapport S/B suffisant pour réaliser des mesures mono-coups dans les flammes, l'emploi de lasers très puissants avec une énergie supérieure à 1 J est indispensable [107]. Néanmoins, l'injection d'une telle énergie dans la flamme a une conséquence très importante de par l'apparition des émissions induites par le laser telles que le claquage optique, la fluorescence induite par laser, l'incandescence des suies et la diffusion Raman stimulée ainsi que d'autres phénomènes optiques non-linéaires. Cette section a pour but d'analyser les émissions induites par laser et leurs interférences avec le signal de la diffusion Raman des espèces majoritaires dans les flammes.

Fluorescence induite par laser

La source d'interférence induite par laser la plus fréquemment rencontrée est la fluorescence induite par laser. On rappelle que la fluorescence est un phénomène par lequel des molécules, créées ou portées à un état excité par l'absorption d'un rayonnement laser accordé sur une transition de l'espèce sondée, reviennent à leur état fondamental en émettant spontanément de la lumière. La contribution de cette émission sur les spectres Raman présente de nombreux inconvénients, d'une part en raison de sa forte intensité qui inonde les pics Raman (elle est 10^{12} fois plus intense que la diffusion Raman spontanée) et de l'existence de nombreuses raies d'absorption dans l'ultra-violet d'autre part. Ainsi, les interférences dues à la fluorescence sont beaucoup plus importantes dans ce domaine que dans le visible. Cette autre difficulté a appuyé l'utilisation des sources laser dans le visible comme mentionné précédemment (§ 1.3).

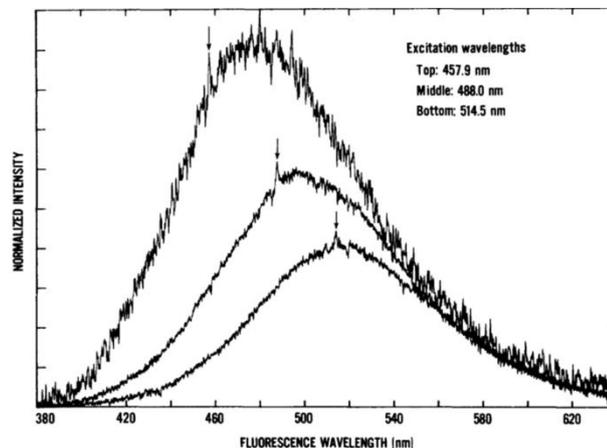


Figure 1-17 : Spectres de fluorescence de HAP obtenus pour trois longueurs d'onde d'excitation. Les spectres de fluorescence sont normalisés par l'intensité laser [108].

Dans les flammes d'hydrocarbure, l'une des principales sources de fluorescence est celle des précurseurs de suie ou d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [109,110]. L'intensité de la fluorescence des HAP est très importante dans les flammes riches ou dans les flammes de diffusion, ce qui limite les mesures de diffusion Raman dans ce type de flamme. Néanmoins, les travaux de Miller et al. [108] nous montrent que l'intensité de cette fluorescence diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde du laser utilisée pour exciter le milieu (Figure 1-17). Les auteurs s'accordent à dire que par excitation avec des lasers dans le visible, la forme du spectre de fluorescence est indépendante du carburant utilisé [111] et que la fluorescence dans le visible est principalement attribuée aux HAP [111,112]. Coe et al. [109] ont constaté que certaines espèces HAP possèdent une transition cachée présentant un décalage vers le rouge dans leur spectre de fluorescence lorsque la température augmente. Ils ont également constaté que l'acénaphthylène, ayant exactement le même comportement, est l'espèce dominante responsable de la fluorescence dans le visible. Ces résultats sont en accord avec ceux de Beretta et al [113], qui ont mesuré la fluorescence visible et ultra-violette dans les flammes de diffusion, et identifié les HAP en fonction de leur abondance relative et de leurs propriétés spectroscopiques. Ils ont noté aussi que le pyrène et le fluoranthène sont deux contributeurs mineurs possibles à la fluorescence dans le visible [113].

L'excitation d'espèces minoritaires telles que le formaldéhyde (CH_2O), C_2 ou CN contribue aussi à une fluorescence visible non négligeable dans les flammes riches [114,115]. Le formaldéhyde absorbe dans le proche ultra-violet selon deux transitions [$\sigma^3A'' \leftarrow X^1A_1$] (360–400 nm) et [$A^1A'' \leftarrow X^1A_1$] (230–350 nm) [116,117]. Le formaldéhyde est généralement produit dans la zone de réaction froide. Ainsi, son apparition sur les spectres Raman est un indicateur du début de la réaction [118].

Dans les flammes riches ou a fortiori de diffusion, les interférences avec la fluorescence de différentes espèces carbonées peuvent devenir importantes. Masri et al. [111] ont montré que l'intensité de la fluorescence dans les régions bleues d'une flamme de diffusion de méthane est fortement dépendante de la longueur d'onde d'excitation du laser et de l'énergie, et qu'elle est du même ordre de grandeur que les signaux Raman. On soupçonne cette fluorescence d'être en partie due à la fluorescence du carbone diatomique, C_2 , mais d'autres molécules d'hydrocarbures ainsi que l'incandescence des petites particules de suie (= 1 nm) sont également susceptibles d'être impliquées.

La fluorescence émise par C_2 excité devient un handicap pour la quantification des mesures sur différentes espèces Raman actives, en particulier N_2 et CO (Figure 1-18). Dans cette situation, l'effet néfaste de C_2 est important puisqu'il génère la fluorescence parasite, qui va d'une part augmenter le fond parasite lumineux et d'autre part se chevaucher avec les pics des espèces Raman.

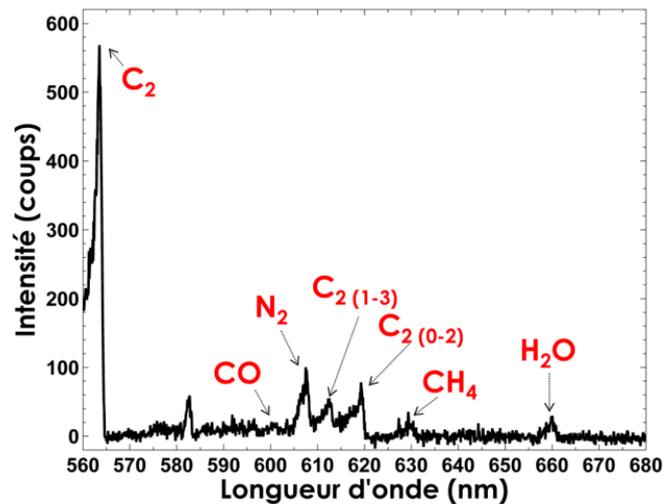


Figure 1-18 : Spectre de diffusion Raman mono-coup acquis dans une flamme de diffusion CH₄-Air stabilisée sur un brûleur Wolfhard-Parker.

L'interférence de la fluorescence de C₂ avec les mesures de la diffusion Raman des espèces stables peut être corrigée en utilisant des facteurs de correction de fluorescence générés par les mesures en flammes laminaires [111]. Les contributions des fluorescences de ces espèces, limitant les applications de la diffusion Raman spontanée, ont poussé différentes équipes de recherche à réaliser des travaux afin de réduire leurs effets sur les mesures Raman quantitatives [100,111,119,120]. Néanmoins, des travaux supplémentaires sont nécessaires pour identifier les sources de cette fluorescence et pour comprendre d'autres aspects comme la contribution relative du C₂ provenant de l'émission de flamme et du C₂ généré par le laser. Cela conduira à l'amélioration des corrections de fluorescence et donc à une extension plus fiable de la diffusion Raman pour les mesures dans les flammes hydrocarbonées. Dans ce type de flamme en configuration de diffusion, les suies présentes absorbent également une partie de l'énergie laser entraînant un autre type d'interférence représenté par l'émission de l'incandescence induite par le laser.

L'incandescence des suies

Dans les flammes de diffusion hydrocarbonées, l'exposition des suies à un faisceau laser intense conduit à une absorption d'une partie de l'énergie laser par les suies entraînant l'émission de l'incandescence induite par le laser. Ce mécanisme d'émission, assimilable à celle de corps gris pour une température entre 3500 K et 5000K [121], s'étend sur une large gamme spectrale et représente ainsi une source d'interférence importante pour le faible signal Raman dans ces flammes. Des nombreuses études ont été compilées dans la littérature sur le problème posé par l'interaction du rayonnement de l'incandescence induite par le laser avec le signal Raman [7,35,122].

Claquage optique

Dans les expériences de diffusion Raman spontanée, les lasers à haute énergie (supérieure à 1 J) et impulsion courte (inférieure à 10 μs) sont généralement utilisés pour

figer la turbulence dans le système d'écoulement à étudier. Ces deux paramètres sont en totale relation avec la densité de puissance instantanée. En effet, la focalisation, sur un petit volume de gaz, d'un faisceau laser très intense et de courte durée (quelques centaines de nanosecondes) augmente la densité de puissance instantanée. Cette irradianance peut être telle que l'effet Raman stimulé ait lieu, ou qu'une avalanche électronique se produise conduisant ainsi au claquage optique. Ce processus est toujours accompagné d'un éclair lumineux et d'un bruit sonore important (Figure 1-19). La production de plasma modifie le milieu étudié et sature la caméra, ce qui rend impossible l'exploitation des résultats. Sans entrer dans les détails de la physique, le seuil du claquage de l'air propre dans le visible à la pression atmosphérique se situe aux alentours de 34 GW/cm^2 [13].

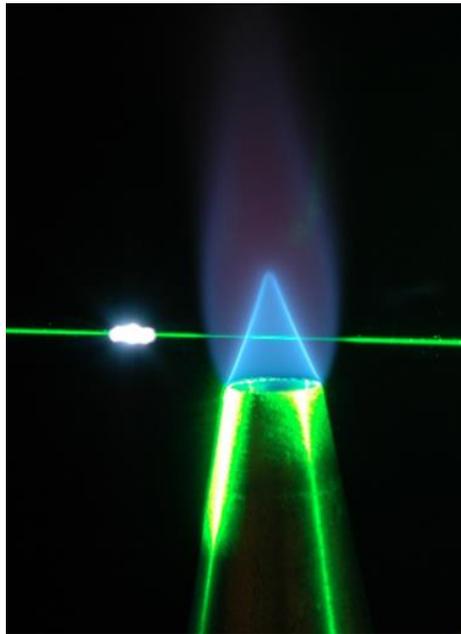


Figure 1-19 : Photographie du claquage optique dans une flamme prémélangée $\text{CH}_4\text{-Air}$ [34].

Afin d'estimer les seuils de claquage pour un dispositif de combustion, les effets de la densité des molécules, la présence des particules et la composition doivent être pris en compte. Notons que le seuil du claquage est inversement proportionnel à la densité et ainsi à la pression [123]. Il ne devrait alors y avoir aucune dépendance directe de la température. Cependant, dans les études de flamme, les seuils de claquage ont été trouvés à un facteur de deux à trois fois plus faible que prévu, ce qui peut être expliqué par des niveaux plus élevés d'ionisation dans les flammes que dans l'air [124]. Dans la pratique, à pression atmosphérique, le seuil de claquage diminue jusqu'à 10^{10} W/cm^2 . Pour l'étude des flammes turbulentes, le claquage optique est une grande difficulté à éviter pour pouvoir extraire des spectres de diffusion Raman exploitables.

A ces claquages dans le gaz, il faut ajouter l'endommagement des hublots dû aux irradiances très élevées, pouvant rendre difficile les mesures par diffusion Raman monocoup dans les chambres de combustion.

Diffusion Raman stimulée

La diffusion Raman stimulée est un processus non linéaire de la diffusion de lumière [125–127]. Elle a été mise en évidence dans divers milieux, aussi bien dans des gaz [128], des liquides [129] ou des solides [130]. Notons que la densité des espèces sondées joue un rôle important dans l'apparition de la diffusion Raman stimulée [131]. Par exemple, dans une flamme de prémélange CH_4 -air, la probabilité de présence de la diffusion Raman stimulée la plus importante se trouve dans les gaz frais, où la densité des molécules est élevée. L'irradiance de l'impulsion laser est aussi fortement responsable de l'apparition de la diffusion Raman stimulée. Différentes études ont été réalisées sur la limite d'irradiance à employer tout en gardant une impulsion suffisamment énergétique pour induire la diffusion Raman spontanée [126,132]. L'induction de cette diffusion lors des mesures Raman dans les flammes rend par conséquent la quantification des données impossible, nous obligeant alors constamment à nous s'assurer de l'absence d'un tel effet lors des mesures quantitatives par diffusion Raman spontanée.

1.3.3 Échelles caractéristiques dans la combustion turbulente

La résolution spatiale est un paramètre très important lors de l'utilisation des diagnostics optiques pour analyser un écoulement réactif comme la flamme. Pour les mesures réalisées par fluorescence induite par laser, des mesures 2D peuvent être effectuées grâce à la forte intensité du signal de fluorescence. Ainsi, les signaux de plusieurs points de la nappe laser peuvent être enregistrés simultanément avec une résolution spatiale de l'ordre d'une centaine de microns. Cette résolution est de plusieurs centaines de microns pour les mesures réalisées avec la diffusion Raman Anti-Stokes cohérente en ponctuelles ou 1D [133–136].

En raison de la faiblesse du signal Raman, l'analyse des gaz à haute température comme les flammes par diffusion Raman spontanée a longtemps été limitée à de grands volumes de mesure. Cette contrainte n'est cependant guère adaptée pour l'analyse des flammes turbulentes qui nécessite des mesures mono-coups avec de fortes résolutions spatiales et temporelles. Ainsi, les mesures Raman réalisées dans les années 80 [14,137] ont été faites avec une taille de volume de mesure plus grande que les plus petites échelles de la turbulence. Cette faible résolution spatiale a des conséquences sur les mesures dans les flammes où d'importants gradients de températures et de concentrations d'espèces peuvent être rencontrés. Dans ces conditions, la température et les densités peuvent varier au sein du volume de mesure, conduisant ainsi à des erreurs dans les mesures de température et de densité. Par conséquent, des efforts pour développer les mesures instantanées avec de fortes résolutions spatiales ont été réalisés au cours de ces dernières années [138].

Le développement technologique actuel et l'introduction des lasers très énergétiques dans les années 2000 ont permis de surmonter la faiblesse du signal Raman. Ainsi, il est actuellement possible de réduire la taille du volume de mesure à 100 μm [119], permettant d'obtenir une mesure instantanée tout le long de la ligne du faisceau laser sondé avec une très forte résolution spatiale (de l'ordre de 100 μm). Cependant la combinaison de lasers à fortes énergies en un petit point de focalisation va induire de fortes irradiances conduisant à des effets d'optique non-linéaires tels que les claquages optiques ou la diffusion Raman stimulée (§ 1.3.2.2). Ces phénomènes non désirés peuvent rendre problématiques les mesures par diffusion Raman spontanée obtenues à partir d'une chaîne de mesure « classique ».

1.4 Thermométrie et mesures de concentrations des espèces majoritaires

1.4.1 Mesures de température par diffusion Raman spontanée

Les températures élevées générées par le processus de combustion ont une influence directe sur l'efficacité des systèmes de combustion, les niveaux de polluants et la qualité des produits. Il est donc d'une grande importance que la température soit déterminée avec la meilleure précision possible. De plus, pour évaluer la concentration des espèces par diffusion Raman spontanée, la connaissance de la température est indispensable. Dans l'introduction de ce chapitre (§ 1.1), nous avons présenté l'intérêt de la diffusion Raman comme moyen de mesure dans les flammes. Par l'analyse du signal Raman acquis, différentes méthodes permettent de mesurer la température. Les températures de rotation et de vibration peuvent ainsi être obtenues.

À des niveaux de températures assez élevées (supérieures à 1000 K), Laurendeau a montré que dans la plupart des cas, nous ne pouvons pas séparer les raies Raman rotationnelles pures (à cause de la faiblesse du rayonnement Raman et de la nécessité des mesures instantanées, les spectres de diffusion Raman sont peu résolus pour garder un meilleur rapport S/B). En combustion, les températures de rotation et de vibration sont égales, compte tenu du fait que l'hypothèse d'équilibre thermodynamique γ est généralement vérifiée, la mesure de température va donc le plus fréquemment reposer sur une analyse des spectres ro-vibrationnels.

Dans de précédentes études, des méthodes simplifiées ont été proposées pour déduire la température [139]. L'information sur la température est généralement contenue dans la forme du spectre. La méthode la plus sensible pour la mesure de température est basée sur l'inversion des spectres expérimentaux par modélisation de spectres synthétiques.

Les autres méthodes utilisées pour déduire ce paramètre essentiel dans la combustion sont basées :

- 1) Sur la mesure des aires relatives de chaque bande vibrationnelle. Cette méthode peut être aussi lourde que l'inversion du spectre par modélisation de spectres théoriques pour une bonne précision, compte tenu de la résolution spectrale modérée des spectres qui induit un chevauchement des bandes.
- 2) Sur la mesure du simple rapport des maxima d'intensité pour deux bandes vibrationnelles, l'une centrée sur la bande $v=0$, l'autre centrée sur la bande $v=1$.
- 3) Sur l'acquisition simultanée de la diffusion Stokes et Anti-Stokes, et le calcul du rapport de ces deux bandes [38].

Généralement, en combustion à l'air, la mesure de température est réalisée à partir des spectres de N_2 , pour lesquels les données spectroscopiques sont fiables pour tous les domaines de température, et compte tenu de l'abondance de cette molécule aussi bien dans le mélange de gaz frais que dans les gaz brûlés.

1.4.2 Mesures de concentration

La mesure de concentration d'une espèce donnée peut être facilement déterminée si les rapports des sections efficaces Raman des différents gaz par rapport à celui de N_2 sont connus. Une fois le rapport des sections Raman efficaces précisément connu, alors la concentration d'une espèce est égale à la concentration de N_2 à l'échelle multipliée par le rapport de l'intensité Raman de l'espèce mesurée à celle du diazote. Donc, afin de pouvoir accéder à une information quantitative à l'aide de la diffusion Raman, il est nécessaire de connaître la section efficace de chaque molécule sondée. Par contre, l'obtention de cette section efficace absolue (σ_{Raman}) est très difficile et $d\sigma/d\Omega_i$ montre une variation importante en fonction de la température, en particulier pour les molécules caractérisées par des faibles températures vibrationnelles [140] (§ 1.2.1). Le principe des mesures ainsi que les avantages et les inconvénients des différentes méthodes pour la mesure de concentration seront exposés dans la suite.

Méthode par inversion de matrice

Pour obtenir des mesures mono-coups avec assez de sensibilité, Dibble et al. [141] ont proposé un dispositif expérimental reposant sur l'usage d'un spectrographe et d'une série de photomultiplicateurs placés pour collecter la diffusion Raman des bandes vibrationnelles de différentes molécules. Avec ce dispositif, le signal de chaque molécule est intégré sur la fenêtre spectrale dont la largeur dépend de la taille du photomultiplicateur : aucune information spectrale sur les bandes vibrationnelles n'est donc disponible. C'est une méthode basée sur un ensemble d'étalonnages.

Le principe de cette méthode, connue sous le nom de méthode d'inversion de matrice, repose sur la construction d'une matrice regroupant les signaux Raman, la fluorescence induite par laser et les signaux de fond, intégrés sur des régions spectrales fixées. Des vecteurs de signal sont formés par des mesures dans un ensemble de flamme permettant de couvrir une large gamme de températures et de compositions. Une matrice est ainsi construite, reliant les signaux Raman aux densités des espèces à chaque valeur de température. Le système prend en compte les différents chevauchements et peut être résolu en une équation linéaire nécessitant une inversion de matrice qui fournit le nombre des densités des différentes espèces dans le volume de mesure [142]. Tous les termes de la matrice sont déterminés par des étalonnages. Ces derniers doivent couvrir de larges gammes de températures et de mélanges. Ils sont réalisés en chauffant des gaz, en faisant des mélanges de gaz et à partir de flammes laminares à différentes richesses. Et ces étalonnages doivent être réalisés avec soin et répétés très fréquemment. Généralement, le fait d'effectuer toutes ces expériences permet de pouvoir traiter les cas rencontrés dans les flammes turbulentes. La température dans cette méthode est généralement déterminée par diffusion Rayleigh, dont la section efficace est mesurée à l'aide de la diffusion Raman par un processus itératif. Elle pourrait être aussi calculée par la détermination de la densité totale par la somme des densités de toutes les espèces majoritaires mesurées

Le principal avantage de cette méthode est l'efficacité du système de collection pour des mesures mono-coups, grâce à l'utilisation de photomultiplicateurs et à l'intégration spectrale associée.

Les inconvénients de cette méthode sont :

- 1) La nécessité d'un étalonnage étendu pour de larges gammes de températures et de mélanges.
- 2) Un étalonnage qui prend beaucoup de temps et à répéter souvent.
- 3) Un rapport S/B qui doit être élevé.
- 4) La nécessité de faire des corrections bien définies pour les fortes émissions de flamme et la fluorescence induite par laser.
- 5) Des incertitudes dans l'étalonnage des espèces réactives et des termes de chevauchement aux températures de flamme qui peuvent être importantes.

Le bilan des inconvénients montre que cette méthode est très sensible aux étalonnages à reproduire fréquemment, et que les mesures peuvent être fortement biaisées par les chevauchements des bandes.

Méthode par ajustement des spectres

La deuxième méthode permettant de calculer les concentrations à partir de la diffusion Raman est la méthode utilisant l'ajustement des spectres. Elle est basée sur la théorie de la mécanique quantique, et en particulier sur la théorie de la polarisabilité de Placzek, dans laquelle les transitions Raman ro-vibrationnelles individuelles sont calculées pour chaque espèce.

Chaque spectre obtenu pour chaque molécule est alors comparé à un spectre expérimental mesuré dans un échantillon de gaz avec une fraction molaire et une température connue. Dans cette approche, la procédure d'étalonnage est simplifiée par la détermination de la fonction d'appareil et la réponse globale du système de détection, qui peut être réalisée par une seule mesure quotidienne du signal Raman dans un milieu ayant une composition et une température connue, comme dans l'air à température ambiante dans notre cas. De plus, cette procédure utilise toutes les informations spectrales, ce qui peut potentiellement augmenter la précision de mesure. Les chevauchements des spectres Raman sont pris en compte de façon inhérente, et le fond est représenté en l'ajustant simultanément avec les spectres Raman et en utilisant une interpolation linéaire. Elle présente donc l'intérêt de permettre d'évaluer et de corriger les chevauchements entre les spectres Raman et d'éliminer les signaux parasites dans le spectre.

Pour les expériences menées dans ce travail, c'est la méthode par ajustement des spectres qui a été préférée pour l'évaluation 1D des données de spectroscopie Raman.

Les avantages de cette méthode sont:

- 1) La contribution du bruit est rejetée lors du traitement.
- 2) Elle est basée sur la théorie de la mécanique quantique. Cela réduit le nombre d'étalonnages à un seul par espèce et réduit l'incertitude dans des plages de température qui sont difficiles à étalonner.
- 3) Pour les flammes lumineuses, le rayonnement du fond peut être évalué et corrigé plus rigoureusement.
- 4) L'étalonnage est rapide.
- 5) Conservation de l'information spectrale.
- 6) Elle permet aussi la mesure de température, déduite de l'ajustement avec le spectre théorique.
- 7) Les interférences par des fluorescences induites par le laser ou par les émissions naturelles de la flamme peuvent être identifiées et aussi corrigées par leur prise en compte dans le fond soustrait aux spectres.

Les inconvénients de cette méthode sont:

- 1) Elle nécessite de disposer de données quantiques fiables sur la structure énergétique des molécules et sur les polarisabilités.
- 2) Elle nécessite un dispositif de détection bien défini et stable.
- 3) Elle requiert un long temps de post-traitement.
- 4) Elle nécessite un rapport S/B suffisant pour une mesure mono-coup.
- 5) L'incertitude est fonction d'un compromis entre le rapport S/B et la résolution spectrale.

Méthode hybride

La méthode hybride est une association de la méthode par inversion de matrice et par ajustement de spectres. Elle est basée sur l'utilisation d'un code de calcul de spectre synthétique de diffusion Raman, qui permet la prédiction du comportement spectral Raman des espèces principales vues en flammes hydrocarbures [143], pour générer les bibliothèques de spectres au lieu d'effectuer l'ensemble des mesures d'étalonnage requis pour chaque espèce sur la gamme de température et de conditions de flamme. La clé de cette méthode hybride est donc d'utiliser les bibliothèques des spectres calculées pour déterminer la dépendance en température des éléments de la matrice utilisés dans la méthode d'inversion de matrice. Du fait du manque de description détaillée de la spectroscopie Raman pour des molécules ayant plus de trois atomes à des températures élevées, des nouveaux coefficients nécessitent des mesures d'étalonnage sur toute la plage de température. Certains coefficients de chevauchement ont aussi besoin de nouveaux ajustements. Davantage de détails sur cette méthode peuvent être trouvés dans la littérature [143].

L'avantage de cette méthode est une combinaison de ceux des deux méthodes précédentes:

- 1) Une simplification de l'étalonnage.
- 2) Un code de traitement simple.
- 3) Une acquisition rapide des données.

Les inconvénients de cette méthode sont :

- 1) La nécessité d'un dispositif de détection bien défini et stable.

- 2) La nécessité de corrections bien définies pour les fortes émissions de flamme et de la fluorescence induite par laser.
- 3) Un rapport S/B élevé indispensable.

1.5 Conclusion

En se penchant sur les différents termes qui interviennent dans le calcul de l'intensité des transitions de diffusion Raman des molécules diatomiques de l'air, nous avons expliqué les principales étapes de la modélisation des spectres Raman. Pour automatiser tous les traitements, une procédure de minimisation par la méthode des moindres carrés est utilisée pour comparer les spectres expérimentaux avec les spectres théoriques après convolution des profils de raies avec la fonction d'appareil du système de collection. Nous avons également proposé une procédure d'extraction in-situ de la fonction d'appareil et plusieurs modèles mathématiques adaptés pour les différents types de détecteurs utilisés.

Nous avons montré que le choix de la source d'excitation à 532 nm est le mieux adapté aux mesures par diffusion Raman spontanée dans les flammes d'hydrocarbures. Nous avons expliqué les efforts d'optimisation de la chaîne de mesure qui seront portés sur le dispositif d'obturation et de détection du rayonnement de diffusion Raman. En s'appuyant sur les propriétés de polarisation de la diffusion Raman spontanée qui le distinguent des autres interférences lumineuses, nous avons expliqué notre motivation à développer un nouveau dispositif expérimental.

L'étude bibliographique menée a montré que la mesure de température instantanée dans les flammes est rarement envisagée par ajustement de spectres théoriques du fait de la faiblesse du signal et du rapport signal sur bruit (S/B). Par contre, grâce à l'amélioration du rapport S/B que pourrait apporter notre nouveau montage expérimental, de par l'utilisation de sources lasers de forte énergie (§ 1.3) et l'introduction d'un nouveau système d'obturation électro-optique (§ 1.3.2.1) pour la caméra CCD permettant de bénéficier de la meilleure efficacité quantique du capteur, la mesure de température par ajustement des spectres théoriques devient envisageable. À travers les mesures de températures effectuées durant cette thèse, nous montrerons la possibilité de réaliser la mesure de température instantanée par inversion de spectres Raman ro-vibrationnels.

Dans les chapitres suivants, nous allons donc voir comment le dispositif expérimental original développé durant cette thèse peut nous permettre, avec sa porte optique extrêmement réduite, de contourner certaines difficultés de l'application de la diffusion Raman spontanée à la combustion turbulente, et ainsi d'accéder à des informations quantitatives spatialement et temporellement résolues de manière assez précise.

Chapitre 2 Dispositif expérimental

Les milieux réactifs lumineux comme les flammes sont souvent étudiés avec des techniques non-intrusives telles que les diagnostics laser. Ces derniers exigent généralement des configurations avancées et complexes bien caractérisées pour accéder à des données temporellement et spatialement bien résolues. Néanmoins, lorsque l'on utilise la diffusion Raman spontanée pour les mesures dans les flammes, certaines difficultés peuvent être rencontrées parmi lesquelles figurent le chevauchement du faible signal Raman avec des signaux parasites indésirables, provenant de l'émission propre de flamme et de l'apparition d'effets induits par le laser. Dans le but de pouvoir distinguer ces deux contributions au signal reçu, l'acquisition des spectres Raman mono-coups nécessite un dispositif expérimental performant et adapté.

Dans le Chapitre 1, nous avons pu nous rendre compte de l'importance du dispositif expérimental Raman d'une part par le choix de la source d'excitation en terme d'énergie (supérieure à 1 J) et de longueur d'excitation (532 nm) pour limiter les sources d'interférences, et d'autre part, par le système de détection très sensible accompagné d'une obturation rapide permettant de détecter le signal Raman uniquement pendant l'impulsion laser nécessairement brève pour considérer l'écoulement turbulent comme figé.

Cependant, pour valider la capacité de cette chaîne de mesure à fournir des informations quantitatives précises, des milieux simplifiés tels que de l'air préchauffé et des flammes laminaires standards bien caractérisées sont sondés. En effet, dans ces cas non-complexes, les grandeurs de températures et de concentrations sont stationnaires et facilement contrôlables, permettant ainsi l'étalonnage et la vérification de la pertinence de la technique de mesure par diffusion Raman spontanée (mais également d'autres moyens de mesures spécifiques telles que la diffusion Raman Anti-Stokes cohérente [144], la fluorescence induite par laser [145] ou les thermocouples à fil fin).

Tout d'abord, les brûleurs utilisés dans ces études pour stabiliser les flammes de diffusion et de prémélange seront introduits dans ce chapitre. Puis le réchauffeur et la chaîne de mesure par thermocouple à fil fin seront décrits. Enfin, la chaîne de mesure de diffusion Raman spontanée sera présentée dans une partie dédiée au système d'excitation (laser, système de focalisation, ...) et une seconde au système de détection.

2.1 Brûleurs de flamme de prémélange et de diffusion

Le dispositif expérimental et les procédures de post-traitement sont évalués par des mesures dans des flammes de référence : flamme de prémélange et de diffusion à pression atmosphérique de différentes géométries. L'utilisation des brûleurs d'étalonnage donne la possibilité d'avoir une température stationnaire, prévisible et contrôlée. Trois brûleurs de référence ont été utilisés dans cette étude (brûleur de type bec Bunsen, brûleur de type McKenna, brûleur de type Wolfhard-Parker) qui offrent la possibilité d'avoir trois situations très importantes dans l'évaluation de notre chaîne de mesure :

- 1) Une première situation permet de valider la capacité de la chaîne de mesure à réduire les effets des émissions de flamme sur les spectres Raman.
- 2) La deuxième consiste à donner des flammes stables et reproductibles permettant ainsi de valider la capacité de la chaîne de mesure à fournir des mesures de température précises.
- 3) La dernière livre des flammes unidimensionnelles stables pour une plus large gamme de richesse permettant de fournir différentes gammes de températures et de concentrations de CO.

2.1.1 Brûleur type bec Bunsen

Le brûleur bec Bunsen peut être utilisé sous différents modes (mode de prémélange, mode de diffusion). Lors des expériences que nous avons effectuées, le bec Bunsen a été utilisé pour produire des flammes de prémélange. Pour ce faire, le combustible et le comburant sont mélangés avant l'entrée au brûleur. Une flamme conique laminaire se stabilise alors sur le bec du brûleur.

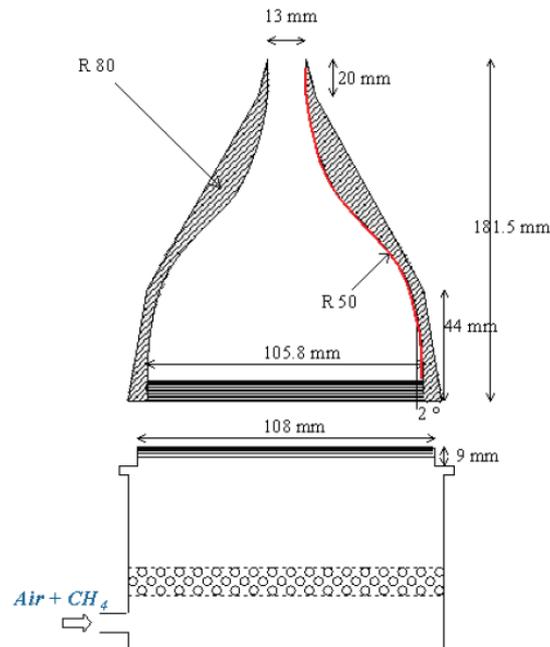


Figure 2-1 : Schéma de conception du brûleur de référence de type Bunsen.

Le brûleur a été dimensionné et fabriqué au laboratoire [146], et est composé de deux compartiments en Dural. Après son introduction via l'orifice de la partie basse du brûleur, le prémélange CH_4 -air passe par la chambre de tranquillisation de 108 mm de diamètre, constituée d'un tapis de billes de verre permettant de répartir le prémélange d'une façon homogène dans le brûleur. Le prémélange passe ensuite par le profil convergent, établi à partir d'un polynôme de degré 6, avant de sortir par le diamètre 13 mm. Ce diamètre de sortie a été optimisé pour obtenir une plage de stabilité assez large sans rencontrer le retour de flamme ou son décollement sur une large gamme de richesse [146]. Ce type de flammes a été utilisé pour fournir une information instantanée unidimensionnelle de températures et de concentrations de certaines espèces majoritaires pour évaluer la chaîne de mesure en terme de précision, incertitude et résolution spatiale.



Figure 2-2 : Photographie d'une flamme de prémélange laminaire de méthane-air stabilisée sur un brûleur de référence de type Bunsen.

2.1.2 Brûleur type Mckenna

Le brûleur Mckenna produit une flamme plane stabilisée sur un poreux métallique. Il est généralement utilisé pour la combustion des hydrocarbures afin d'étudier les réactions chimiques de combustion et de la cinétique en environnement basse pression ainsi que pour étudier la structure des flammes laminaires de prémélange [147–150]. Ce type de brûleur a aussi été utilisé pour l'étalonnage des techniques optiques, puisque le mélange en sortie du brûleur est réparti de façon uniforme sur toute la surface et que l'écoulement est laminaire, stable, unidimensionnel et par conséquent, il est facile de comparer les résultats expérimentaux à la modélisation [12,32,35,70,75,81,134–136,142,144,151–167]. En contrepartie, il existe des pertes thermiques au brûleur. La Figure 2-3 montre une flamme de prémélange stabilisée sur le brûleur McKenna utilisé dans cette thèse. La flamme est stabilisée à moins d'un millimètre de la matrice poreuse, ici en bronze. Ce brûleur, fabriqué à l'atelier du laboratoire, est formé de deux ensembles poreux circulaires concentriques. Le diamètre du premier ensemble est de 32.5 mm, celui de l'anneau extérieur est de 70 mm. Dans la matrice, des tubes permettent le refroidissement du poreux par un fluide (eau). Le mélange carburant/comburant est introduit de telle façon qu'il soit uniformément réparti dans la matrice centrale. Autour de cette matrice, l'anneau de bronze poreux monté permet de fournir une garde, soit de gaz inerte, soit d'air afin d'isoler la zone de réaction de l'environnement extérieur, en particulier dans une flamme de prémélange riche où une deuxième flamme de diffusion se développe. La hauteur de stabilisation de la flamme est de l'ordre du dixième de millimètre. Le refroidissement du brûleur assuré par le système de recirculation d'eau permet une meilleure stabilité à la flamme et ainsi d'éviter la surchauffe de la surface du brûleur. Cependant, du fait des échanges de chaleur, la flamme n'est plus adiabatique. La cinétique d'une réaction chimique étant très sensible à la température, il est alors nécessaire de prendre en compte les pertes de chaleur au niveau du brûleur.



Figure 2-3 : Photographie d'une flamme de prémélange laminaire de méthane air stabilisée sur un brûleur Mckenna [148].

Une des caractéristiques principales de la flamme du brûleur McKenna est son unidimensionnalité à une certaine hauteur au-dessus du brûleur, tant que l'on n'est pas trop près des bords de la flamme [168]. L'intérêt d'utiliser ce brûleur est que les limites de stabilité sont beaucoup plus larges que celles offertes par le brûleur Bunsen. Dans cette

étude, l'utilisation de ce brûleur a permis d'avoir une zone homogène en température en ayant des flammes très riches et stables pour mesurer par diffusion Raman spontanée les produits d'oxydation partielle tels que CO et H₂.

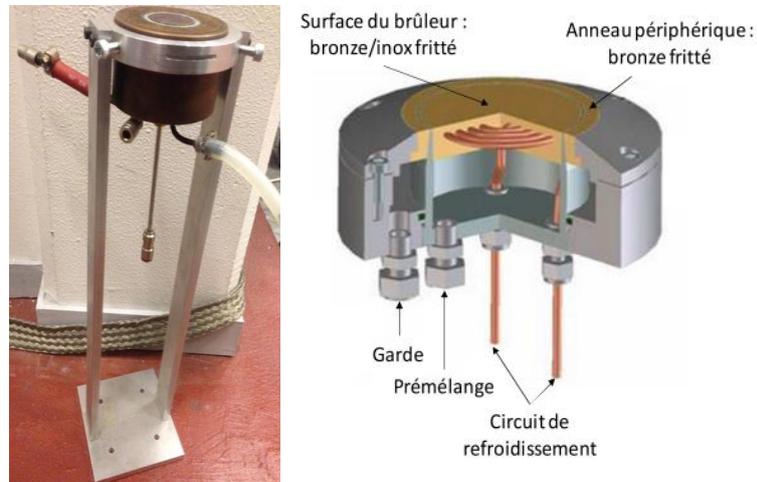


Figure 2-4 : Photographie et schéma du principe d'un brûleur McKenna.

2.1.3 Brûleur type Wolfhard-Parker

Introduit par Wolfhard et Parker en 1949 [169], le brûleur Wolfhard-Parker est un brûleur à fente rectangulaire formant une flamme bidimensionnelle. Il est le plus fréquemment utilisé pour l'étude des flammes de diffusion laminaires et des suies. Cette flamme, en raison de son apparence stable et bidimensionnelle, est attrayante dans le cas où un diagnostic optique, notamment la diffusion Raman, est utilisé pour réaliser des mesures unidimensionnelles approfondies dans une flamme très rayonnante avec une forte densité de suies. Nous avons ici utilisé un brûleur Wolfhard-Parker, conçu et dimensionné au laboratoire antérieurement à ce travail [148].

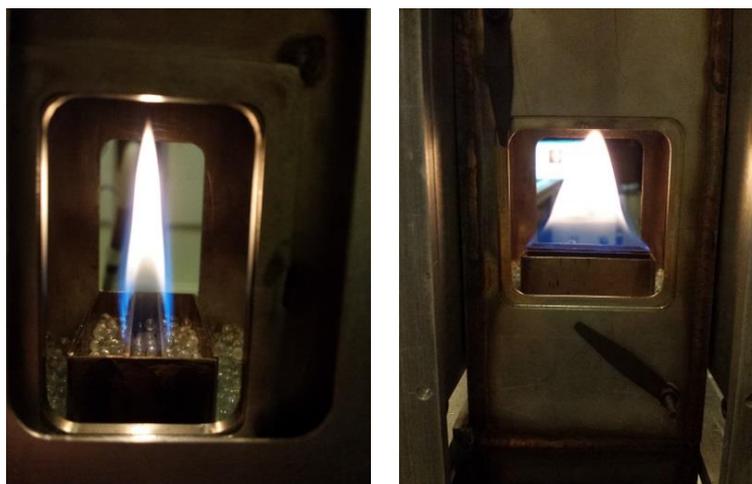


Figure 2-5 : Photographie de flamme de diffusion laminaire de méthane air stabilisée sur un brûleur de référence de type Wolfhard-Parker.

Le brûleur est composé de trois fentes. Le combustible circule à travers la fente centrale de 6 mm de largeur et de 48 mm de longueur, et l'air à travers les deux fentes latérales, de 9 mm de largeur et de 48 mm de longueur, créant ainsi deux zones de réaction. Afin d'obtenir des conditions uniformes, d'homogénéiser les flux de gaz en sortie et d'avoir ainsi un écoulement laminaire, la chambre du brûleur et les fentes sont remplies de billes de verre de 2 mm. Une grille métallique à fin maillage rectangulaire placée 40 mm au-dessus du brûleur est utilisée pour stabiliser la flamme. Le brûleur est entouré par un co-flow d'air dans une enceinte de 68 mm de longueur et de 68 mm de largeur pour une meilleure stabilisation de la flamme, tout en évitant l'expansion latérale des écoulements gazeux des réactifs. Il permet en outre d'empêcher la formation de flammes aux extrémités de la fente du carburant. Ainsi, nous obtenons une flamme de diffusion à chaque interface combustible/comburant. La Figure 2-5 montre clairement que les deux flammes se réunissent à une certaine hauteur en fonction des conditions expérimentales.

Le brûleur Wolfhard-Parker présente donc l'intérêt de fournir des flammes de diffusion stables et planes, d'où son intérêt pour des mesures optiques initialement dédiées à l'étude des suies [170–174] et des espèces gazeuses dans une flamme de diffusion [108,172,175–177]. Des mesures de température ont été réalisées via la technique de DRASC par Beyrau et Vestin [133,136], et par fluorescence induite par laser à deux raies atomiques par David Maligne [148]. Dans ce travail, l'utilisation de ce brûleur a permis d'obtenir une flamme de diffusion laminaire et stable présentant suffisamment de rayonnement parasite des suies pour tester notre dispositif de mesure, et en particulier le système d'obturation électro-optique, dans des conditions difficiles : émissions lumineuses intenses et présence de zones riches où les interférences par LIF de C_2 peuvent se produire.

Nous avons stabilisé et étudié différentes flammes. La configuration présentée dans ce travail consiste à utiliser un débit total des gaz dans les fentes latérales de 4,62 L/min (Azote et Oxygène) et de 0,48 L/min dans la fente centrale (CH_4). On obtient ainsi des flammes symétriques par rapport à l'axe central du brûleur permettant de comparer la reproductibilité des mesures de température des deux parts de la fente. Les hauteurs des flammes sont comprises entre 1 et 3 cm.

2.2 Réchauffeur

Pour valider la mesure de température dans une gamme de plus faibles températures que celles obtenues dans les flammes (températures inférieures à 800K (§4.5)), nous avons réalisé des mesures dans l'air chaud. Nous utilisons un réchauffeur d'air LEISTER 3000 d'une puissance de 3 kW (Figure 2-6).

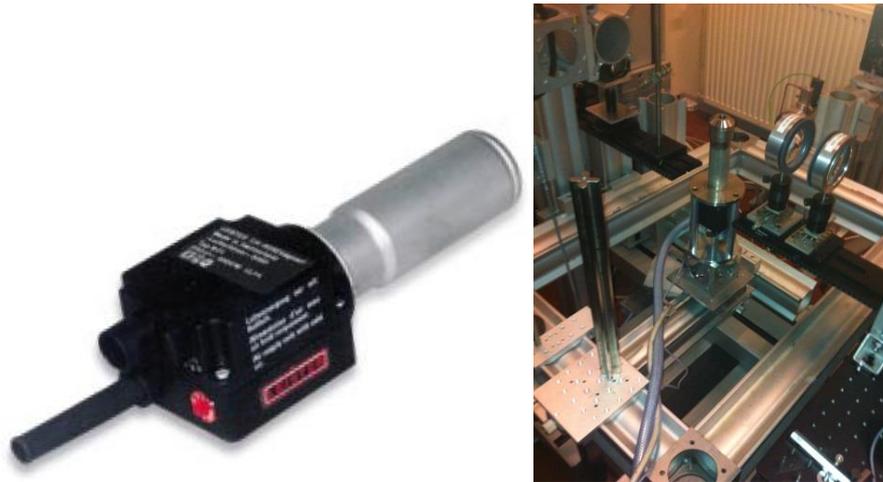


Figure 2-6 : Photographie du réchauffeur d'air Leister 300 installé à droite pour les mesures Raman.

Ce chauffe-air se distingue par ses dimensions extrêmement compactes, avec une largeur de seulement 60 mm. Il est adapté pour une utilisation continue. Par contre, il ne permet pas de préchauffer de faibles débits d'air. Le débit minimal requis pour ne pas l'endommager est de 300 l/min. Pour régler la puissance de chauffage, le réchauffeur est piloté par un potentiomètre permettant de régler la température électroniquement à partir de la température ambiante à 650 °C en continu. Dans notre situation, le potentiomètre a été placé à 5 m du réchauffeur afin de ne pas perturber le milieu lors de la variation de la tension. Une vanne de régulation d'air se situe à l'entrée de la ligne d'alimentation en air comprimé du laboratoire de telle sorte que l'on puisse ajuster le volume d'air. Pour obtenir des températures plus élevées, un tube en acier a été fabriqué pour adapter des buses de différents diamètres : le débit en sortie peut ainsi être modifié et la température de 750°C a pu être atteinte avec une buse de 16 mm de diamètre. Cette température maximale obtenue est ainsi supérieure à celle donnée par le fabricant (Figure 2-7) pour les différentes puissances. Le caractère homogène des écoulements est obtenu grâce à un tapis de billes de verre homogénéisant l'air sortant du canal central placé 10 mm au-dessus de la résistance.

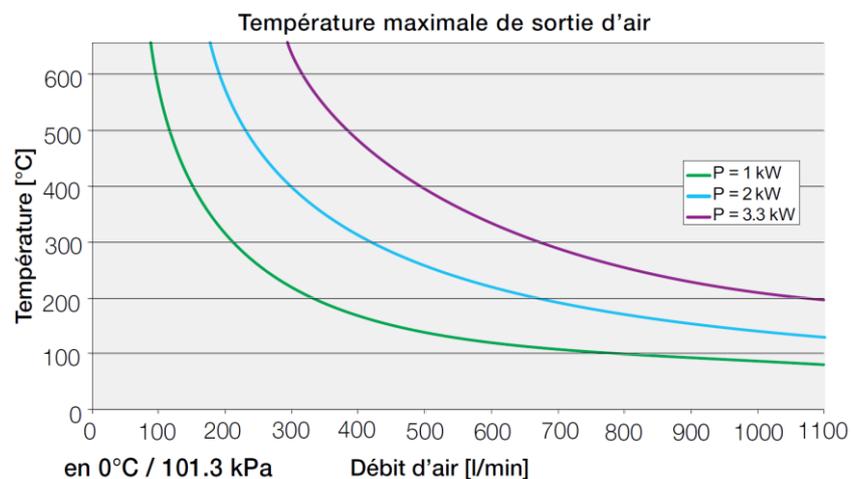


Figure 2-7 : Evolution de la température en fonction du débit d'air pour différentes puissances.

Ce type de réchauffeur ne possède aucune sécurité sur le débit en entrée. Pour cette raison, le débit volumique de l'air est contrôlé à l'aide de l'ensemble détenteur-manomètre-col sonique (4 mm de diamètre).

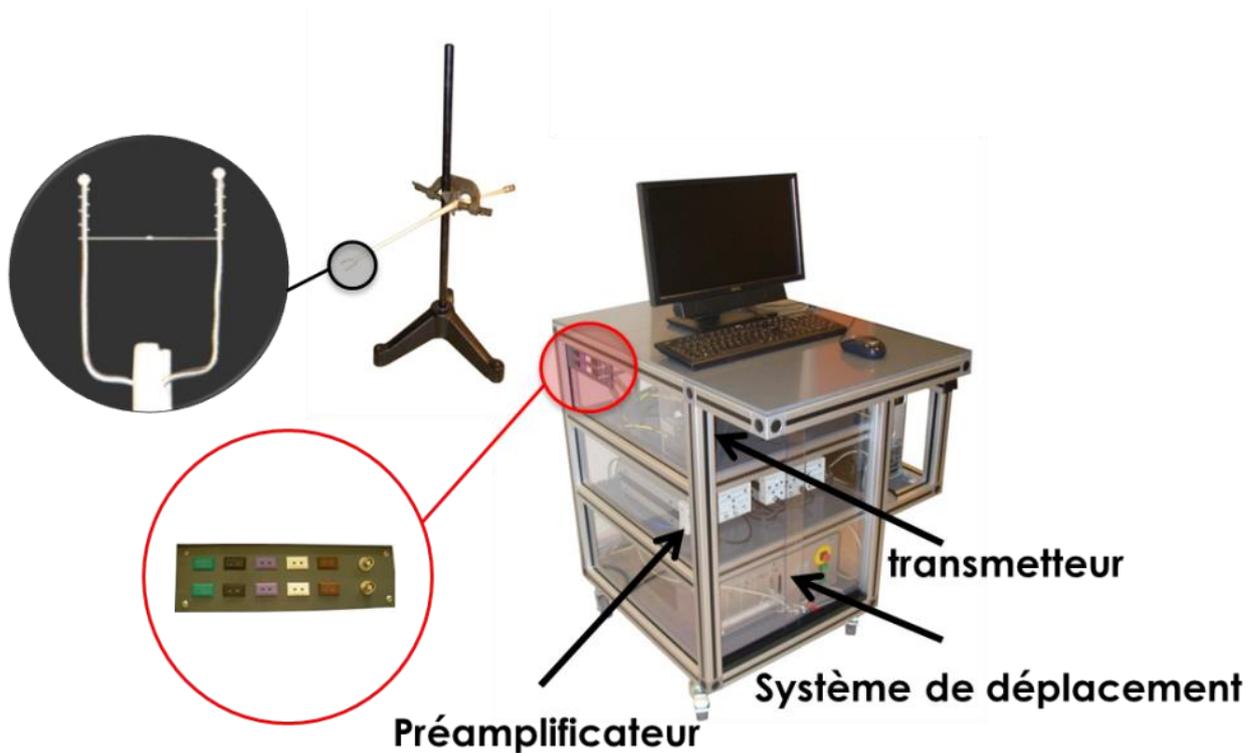
2.3 Chaîne de mesure de température par thermocouples à fil fin

Dans ce travail, le thermocouple à fil fin est choisi de type B de manière à pouvoir mesurer des températures jusqu'à 2100 K tout en gardant une très bonne précision. Cependant, le thermocouple B ne permet pas de mesurer des températures inférieures à 400 K. Ici, l'utilisation de ce banc de mesures a servi à recueillir des données de température sur un jet d'air préchauffé, permettant ainsi de comparer les mesures obtenues par le thermocouple à celles obtenues par la diffusion Raman spontanée. Cette étude sera intéressante pour pouvoir estimer par la suite la précision des mesures Raman pour des basses températures (550 K – 1050 K).

2.3.1 Montage expérimental

Le dispositif de mesure utilisé durant les essais est constitué d'un thermocouple à fil fin relié à un préamplificateur Stanford SR 560, pour permettre l'amplification de très faibles tensions (quelques mV) en générant un niveau de bruit très faible. La soudure chaude du thermocouple est réalisée en soudant deux fils de 50 μm de diamètre, l'un en platine et 30 % de rhodium, l'autre en platine et 6 % de rhodium. Le fil obtenu est fixé et tendu sur des broches de plus grand diamètre (500 μm) afin d'être plus résistant à l'écoulement [178].

La Figure 2-8 présente le dispositif expérimental de mesure des températures. Ce banc est constitué d'un ordinateur muni d'une carte d'acquisition DAQ 6024 E, National Instruments relié à un transmetteur TDMTC qui convertit le signal délivré par le thermocouple en une tension. L'ordinateur gère l'acquisition de la température ainsi que le positionnement du thermocouple à l'aide d'un « Charly-Robot ». Grâce à ce système de déplacements motorisés, la précision sur la position du filament est estimée à 0.1 mm. Pour l'acquisition des valeurs de température, nous avons attendu la stabilisation en température du jet d'air, les données ne pouvant être collectées qu'après la période de stabilisation. L'acquisition des données brutes de température est déduite des prises d'échantillons à une fréquence de l'ordre de 1 kHz. La reproductibilité de la mesure est bonne, et l'écart d'une mesure à une autre est inférieur à 1 %. Le logiciel délivre une information sur les grandeurs statistiques utiles telles que la valeur moyenne, l'écart type, le minimum et le maximum.



2.3.2 Échanges thermiques entre le thermocouple et le milieu

Cette technique de mesure étant intrusive, l'introduction de la sonde de thermocouple peut impliquer des perturbations thermiques, chimiques et aérodynamiques qui peuvent localement ou globalement influencer l'écoulement. Les perturbations aérodynamiques peuvent être minimisées via l'utilisation de la plus petite sonde possible, que l'on va insérer dans la direction principale d'écoulement. Les thermocouples avec un diamètre maximal de $80 \mu\text{m}$ ne causeront pas d'effets sur les champs de vitesse [179]. Des mesures réalisées par Shannon et al. montrent que des erreurs significatives peuvent se produire lors de la mesure des températures avec des thermocouples de plus de $130 \mu\text{m}$ [180]. Pour éviter d'être confrontés à ces difficultés, le diamètre du fil choisi dans ce travail est de $50 \mu\text{m}$.

Afin de réaliser des mesures précises par thermocouple dans l'air préchauffé pour une gamme de température comprise entre 550 K et 1000 K , l'interaction complexe entre le thermocouple et son environnement doit être bien modélisée, parce que lors d'un écoulement à haute température, les processus d'échange thermique, surtout les pertes par rayonnement, deviennent importantes, causant un décalage entre la température de la soudure et celle du milieu. Ainsi, la seule solution possible pour obtenir la température réelle du milieu est de tenir compte des différents paramètres liés aux échanges

thermiques entre le thermocouple et l'écoulement, et entre les dimensions géométriques et les caractéristiques physiques de la sonde.

Les facteurs qui méritent d'être considérés sont énumérés ci-dessous:

- 1) Le transfert de chaleur par convection au thermocouple, qui dépend de nombreux facteurs, notamment de la vitesse du gaz.
- 2) Le transfert de chaleur par rayonnement entre le thermocouple et le gaz.
- 3) Le transfert de chaleur par conduction le long du thermocouple lorsqu'il traverse un gradient de température important.
- 4) L'apport en énergie calorifique exercé par le fluide sur le fil.
- 5) Les perturbations chimiques et l'activation de la réaction et l'augmentation de la température par l'apport de chaleur par effet catalytique.

Les apports en énergie de chaleur par effet catalytique sont considérés comme négligeables par rapport aux autres phénomènes dans un écoulement turbulent comme l'air avec des vitesses élevées [181]. Les échanges par conduction sont minimisés en favorisant les échanges entre le gaz et le fil fin, et donc en maximisant la surface d'échange tout en gardant la section du petit fil. Généralement, Bradley et al. proposent l'utilisation d'un thermocouple avec une longueur 200 fois plus large que son diamètre [182]. Pour respecter les influences induites par les pertes par conduction, la longueur du fil était suffisamment allongée pour que l'échange conductif n'ait pas d'effet sur la mesure. Le terme le plus sensible est celui des échanges radiatifs. Cette fraction non négligeable fait intervenir l'émissivité ε du thermocouple et la température du thermocouple.

La correction de pertes radiatives dans cette étude a été estimée entre 10 K et 30 K pour des températures aux alentours de 1000 K. Différentes études sur la correction de ces pertes ont été mentionnées dans la littérature [183]. Rocha et al. [179] ont calculé la correction des pertes radiatives dans une flamme turbulente et ont mentionné un écart maximal de 6 %. Pour sa part, Korusoy et al. [184] affirme que la température mesurée par thermocouple sous-estime la température de moins de 3 % et que cette sous-estimation n'affecte pas les tendances. Les auteurs s'accordent à dire que cette correction sur les mesures de température est inférieure à 6 % quel que soient les conditions de mesures. Dans notre situation, les pertes estimées sont très faibles (inférieures à 3 %) puisque la mesure est réalisée dans l'air chaud à plus faible température qu'une flamme.

2.3.3 Étalonnage du thermocouple

Pour réaliser l'étalonnage du thermocouple de type B, une comparaison des mesures de températures obtenues par ce dernier avec celles fournies par un thermocouple étalon est réalisée dans une plage de température entre 550 K et 1050 K. Pour ce faire, nous avons utilisé une pièce isotherme chauffée par un four dans la gamme de température demandée. Utiliser ce protocole présente deux avantages: il fournit une température quasi-homogène sur toute la hauteur de la sonde de référence (10 cm), et il est adapté à l'utilisation de thermocouples très fragiles.

Les mesures de températures ont été effectuées de 560 à 1060 K avec un pas de 100 K. Pour chaque température mesurée, la stabilisation de la température du four est attendue en vérifiant la mesure obtenue à l'aide du thermocouple étalon. Le régime quasi-établi est atteint au bout d'une demi-heure. Nous avons sélectionné pour chaque palier une plage comptant entre 5 et 10 points où la température est suffisamment stable pour faire l'étalonnage, puis nous avons réalisé la moyenne de ces points.

Tableau 2-1 : Comparaison entre les températures moyennes mesurées à partir du thermocouple étalon et les températures moyennes mesurées par le thermocouple de type B.

| Température du thermocouple étalon (K) | Température du thermocouple type B (K) | Ecart relatif (%) |
|--|--|-------------------|
| 567.2 | 569.384 | 0.385049 |
| 670.6 | 672.588 | 0.296451 |
| 769 | 771.3 | 0.29909 |
| 868.4 | 871.954 | 0.409258 |
| 869 | 872.912 | 0.450173 |
| 964.4 | 967.72 | 0.344255 |
| 965.3 | 968.51 | 0.332539 |
| 1058.88 | 1063.098 | 0.398345 |

Le Tableau 2-1 montre une comparaison entre les valeurs moyennes de température mesurées par un thermocouple étalon et celles fournies par le thermocouple de type B dans un four pour des températures comprises entre 560 à 1060 K. Les températures mesurées ont un écart relatif de moins de 0.5 %. Ce résultat nous permet d'envisager la mesure par le thermocouple de type B comme mesure de référence pour les mesures réalisées à basses températures et ainsi de la comparer à la température fournie par la chaîne de mesure par diffusion Raman.

2.4 Source Laser

En milieu réactif, les mesures Raman mono-coups instantanées de bonne précision nécessitent une énergie par impulsion supérieure à 1 J [12]. A ces niveaux d'énergie, la puissance instantanée dans l'impulsion doit rester inférieure à 34 GW/cm^2 pour éviter les claquages optiques [13], et l'augmentation de l'énergie du laser doit s'accompagner d'un allongement de l'impulsion laser pour éviter la génération de phénomènes non-linéaires (§ 1.3.2.2).

Pour toutes ces raisons, nous avons utilisé durant nos campagnes de mesures le laser impulsionnel Agilete développé par Continuum (Figure 2-10). Les impulsions sont produites avec une fréquence déterminée de 10 Hz et une durée d'impulsion ajustable de 200 ns jusqu' à 1 μs . Ce laser offre 1.2 J par impulsion dans la version custom dont nous disposons. Ce système d'excitation peut être décomposé en quatre parties: la partie de l'injection laser continu, celle du découpage de l'impulsion, celle d'amplification où l'injection d'un faisceau à 1064 nm permet un meilleur rendement et une meilleure qualité de faisceau en sortie de l'amplificateur, et enfin la partie doublage de fréquence où l'on obtient un faisceau à 532 nm par passage de ce dernier dans le cristal doubleur (Figure 2-9).

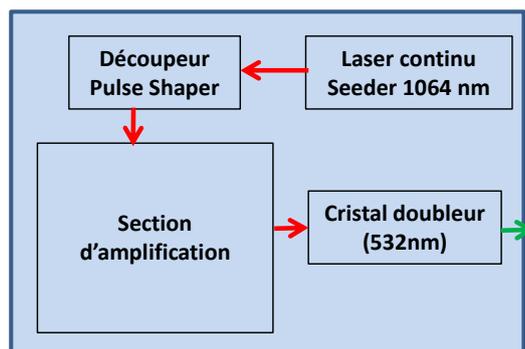


Figure 2-9 : Schéma de principe du laser long pulse Agilete.

Le schéma du laser est présenté dans la Figure 2-11. Le laser débute par un faisceau continu (SLM Lightwave Seeder) pompé par une diode permettant d'obtenir 500 mW de radiation continue à 1064 nm. L'impulsion laser est ensuite construite par découpage par deux cellules de Pockels. Le contrôleur des cellules de Pockels est un générateur de forme arbitraire (AWG), et la forme de l'impulsion peut être contrôlée via l'ordinateur. Les réflexions parasites aux faces d'entrées des différents composants optiques sont éliminées par des isolateurs optiques de Faraday. Ensuite, le faisceau découpé passe à travers une paire d'amplificateurs de 5 mm, puis 6 mm, puis 9 mm et pour finir 12 mm. Un système de relais d'images composé de deux lentilles et d'un tube à vide est placé entre les deux derniers amplificateurs. Le faisceau infra-rouge de 2.2 J est ensuite converti dans un doubleur de fréquence en KD*P dont la position angulaire est optimisée, permettant de produire plus de 1.2 J à 532 nm pour une durée de 310 ns. L'efficacité de doublage obtenue est une preuve de la qualité du faisceau en termes de cohérence temporelle et spatiale, d'efficacité de verrouillage, de polarisation linéaire, et de profil de faisceau.



Figure 2-10 : Photographie du laser Agilite installé au CORIA.

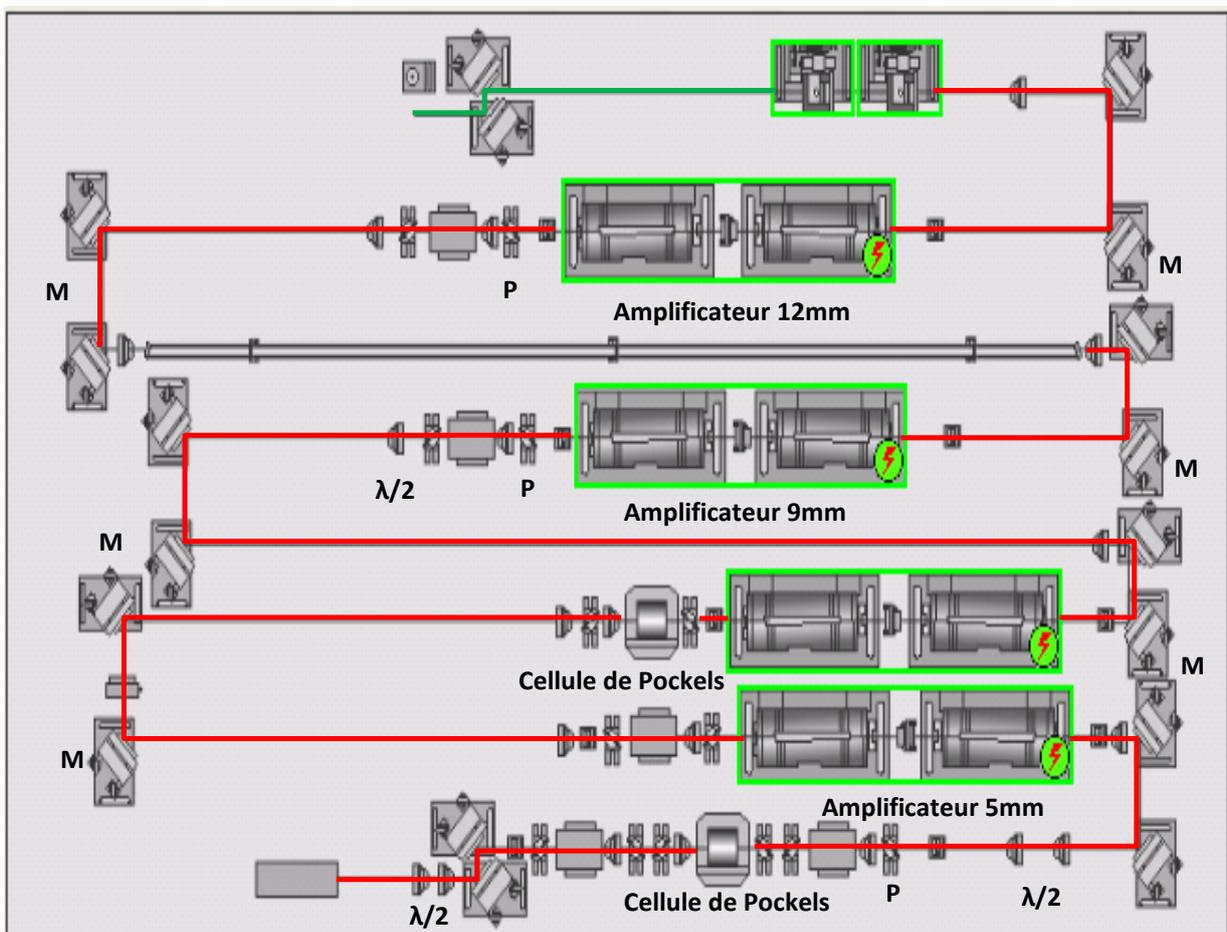


Figure 2-11 : Schéma du laser Agilite de continuum. M : miroir, P : polariseur.

Le profil du faisceau laser est très homogène (Figure 2-12). Le profil spatial est quasi-gaussien avec $M^2 < 1.7$, la divergence est de 0.5 mrad et sa stabilité tir-à-tir fluctue faiblement, de l'ordre 2.5 %. Cette qualité de faisceau est importante pour éviter les «points chauds» après focalisation pouvant provoquer le claquage optique, et engendrer l'endommagement des composants optiques, par exemple les fenêtres d'entrée et de sortie des chambres de combustion.

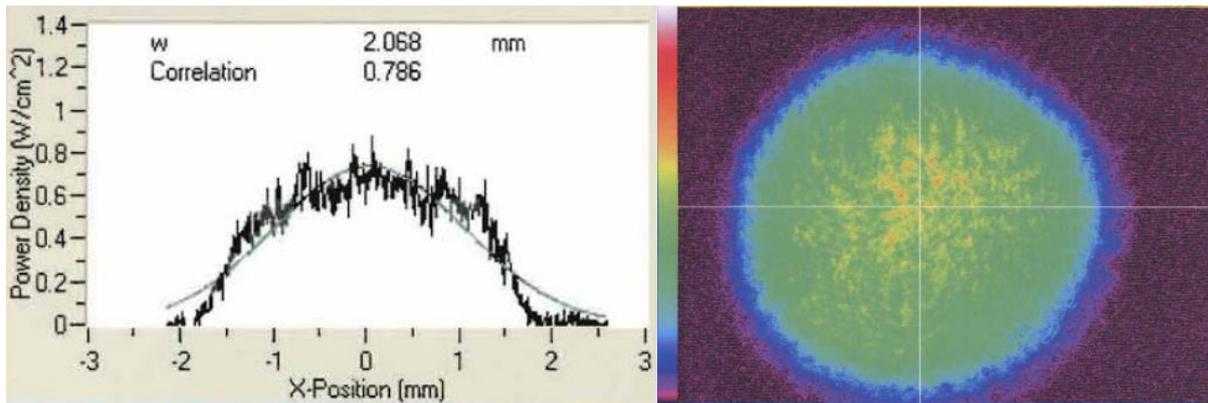


Figure 2-12 : Vue d'ensemble du profil spatial du laser.

La qualité du faisceau laser peut aussi être vérifiée en observant la qualité de focalisation du faisceau. Des mesures du diamètre du faisceau ont été effectuées avec l'analyseur de faisceau (WincamD, Dataray). Elles sont aussi utiles pour voir l'irradiance maximale au beam-waist et vérifier que le seuil de claquage optique n'est pas atteint. La caméra utilisée dispose d'un capteur CCD très sensible dans le domaine spectral 350–1150 nm ainsi que d'une taille de pixel suffisamment petite (4.65 μm de côté) pour voir l'irradiance au waist, sachant que le diamètre du faisceau est d'environ 160 μm à 532 nm pour une lentille de distance focale 1 m (Figure 2-13). Une irradiance aux alentours de 23 GW/cm^2 est obtenue au point focal pour un diamètre de faisceau de 160 μm

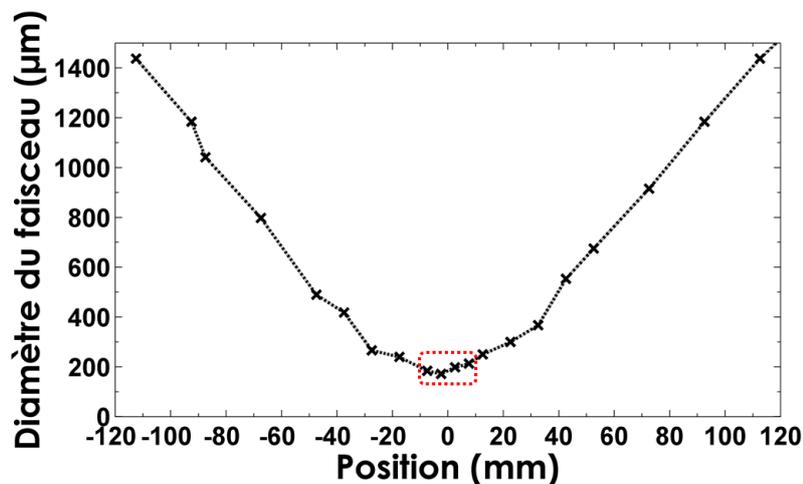


Figure 2-13 : Évolution du diamètre du faisceau le long de l'axe de propagation du faisceau laser. Le point 0 correspond au point focal de la lentille ($f=1000$ mm).

Mesure de l'énergie du faisceau laser

La forme temporelle des impulsions est vérifiée par une photodiode (DET10A (/M) Si, Thorlabs) ayant un temps de montée de 1 ns et une surface active de 0.8 mm^2 . Un exemple de la forme temporelle d'impulsion enregistrée sur un oscilloscope est illustré dans la Figure 2-14. Le profil temporel a montré une relative bonne régularité au cours de chaque journée de mesures, et ce, sur le long terme.

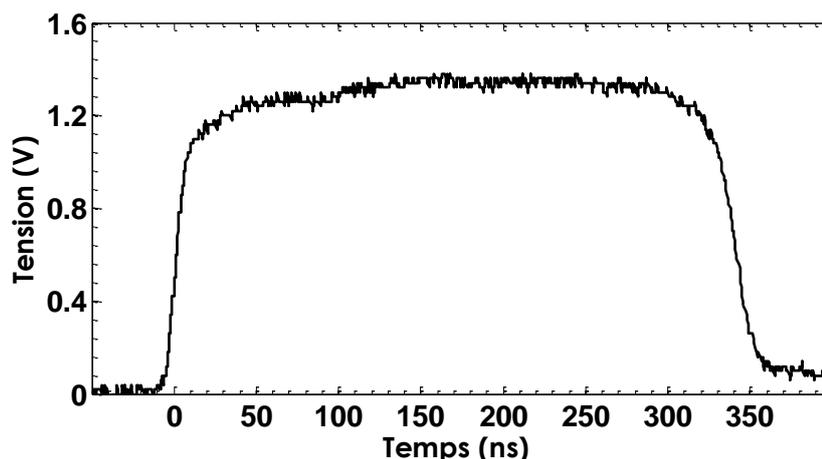


Figure 2-14 : Exemples de profil temporel de l'impulsion laser.

Un joulemètre Gentec EO (modèle SOLO 2 QE25LP-S-MB) est utilisé pour une mesure tir à tir de l'énergie du laser. Ce système mesure la fraction de 1 % de l'énergie laser déviée à 10° par l'optique Holographique HBS-532-100-1C-10, qui est spécifique à la longueur d'onde 532 nm et traitée anti-reflet. À noter que cette optique ne change ni la polarisation ni la répartition de l'énergie. Le tableau ci-dessous présente les valeurs d'énergie mesurées à travers les différents amplificateurs.

Tableau 2-2 : Valeurs d'énergie en fonction de la position à travers les amplificateurs.

| Position | Énergie mesurée (mJ) |
|---|----------------------|
| Sortie de l'amplificateur de 5 mm à 1064 nm | <1 (19 μ J) |
| Sortie de l'amplificateur de 6 mm à 1064 nm | 11.6 |
| Sortie de l'amplificateur de 9 mm à 1064 nm | 530 |
| Sortie de l'amplificateur de 12 mm à 1064 nm | 2480 |
| Sortie du cristal doubleur (deuxième harmonique) à 532 nm | 1140 |

Les fluctuations (calculées sur 500 impulsions) restent toujours dans la plage de 0.7 à 0.9 % de l'énergie laser moyenne. Ces fluctuations tir-à-tir sont donc très faibles et ne seront pas prises en compte dans la suite des travaux. L'orientation de la polarisation du faisceau laser est ajustée par une lame polarisatrice demi-onde.

Système de focalisation et de double passage

Le dispositif de focalisation est composé d'un périscope, d'un atténuateur, d'une lame demi-onde et d'une lentille convergente de longue focale ($f=1000$ mm) traitée antireflet à 532 nm. Le périscope permet l'ajustement du faisceau dans la flamme, il est composé de deux miroirs de haute réflectivité (supérieur à 99.5 % à 532 nm) et de haute tenue au flux (20 J/cm^2 à 20 Hz et à 1064 nm). Le faisceau est ensuite bloqué par un « beam stop ».

Le choix des lentilles convergentes de longue focale permet d'obtenir une faible variation du diamètre du faisceau sur la longueur explorée lors des mesures 1D. Le diamètre du faisceau reste inférieur à 200 μm sur les 3 mm mesurés autour du point focal pour une lentille de distance focale 1 m (Figure 2-13).

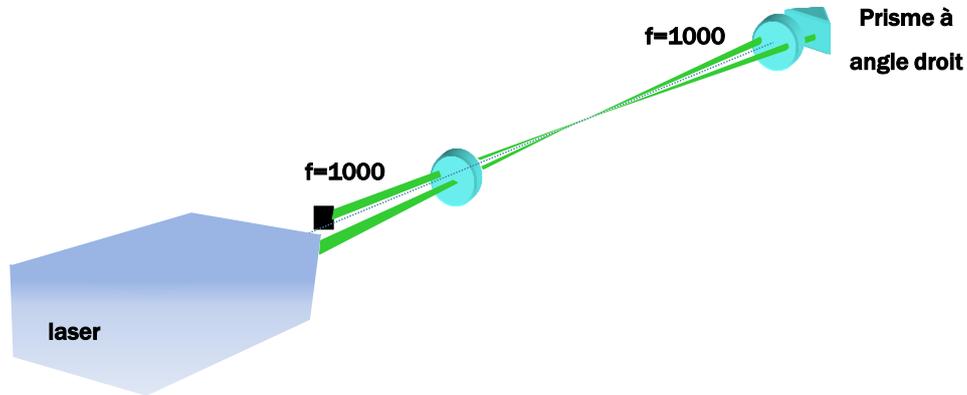


Figure 2-15 : Schéma du système à double passage.

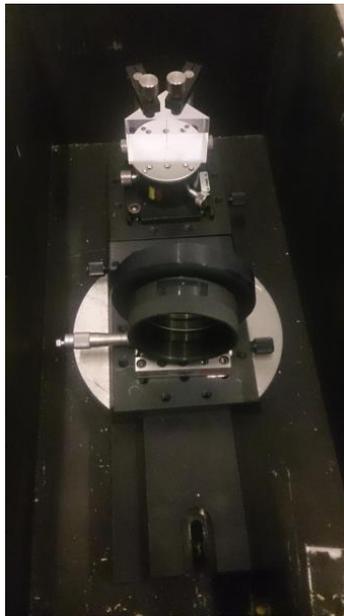


Figure 2-16 : Photographie du système à double passage.

Pour doubler l'énergie déposée dans le milieu quand cela est nécessaire, un dispositif de réflexion permet un double passage du faisceau (Figure 2-15, Figure 2-16). Il est constitué d'une lentille convergente de longue focale, identique à la première lentille de focalisation, et d'un prisme à réflexion totale dont la première face est traitée anti-reflet à 532 nm. L'ajustement du prisme assure une position du faisceau retour du laser très légèrement décalée par rapport au faisceau direct pour éviter les claquages optiques. Les deux faisceaux se chevauchent, donnant une épaisseur de volume de mesure estimée à 250 μm , et ce croisement des deux faisceaux a pour conséquence la multiplication de l'énergie déposée dans le volume de mesure d'un facteur 1.8. Ensuite, le faisceau de retour est bloqué sans couper celui incident.

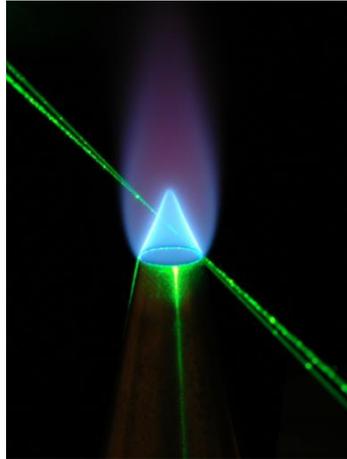


Figure 2-17 : Image du double passage de l'impulsion laser sur une flamme prémélangée.

Toutefois, la méthode du double passage connaît ses limites dans les milieux à gradient d'indice, puisque la trajectoire du faisceau laser est modifiée à la traversée des interfaces représentatives des sauts d'indice. Dans ce cas, il est difficile de faire coïncider les deux faisceaux au niveau du volume de mesure surtout si la flamme est turbulente [185,186].

Le système de commande et de synchronisation

Le laser fonctionnant à 10 Hz est maître dans la synchronisation (t_0) et permet la commande de l'ouverture de la caméra et de l'obturateur opto-électronique en phase avec l'impulsion laser, grâce à un générateur de délai multi-voies (DG 535, Stanford Research Systems). La gigue temporelle (« jitter » en anglais) entre le signal pris dans le laser et le tir effectif du laser est de 1 ns. Le générateur de délai DG 535 est déclenché en mode externe à l'aide d'un signal provenant du générateur d'impulsion du laser, émis 152 μs avant le tir laser. Le chronogramme de synchronisation laser/caméra/obturateur est présenté dans la Figure 2-18.

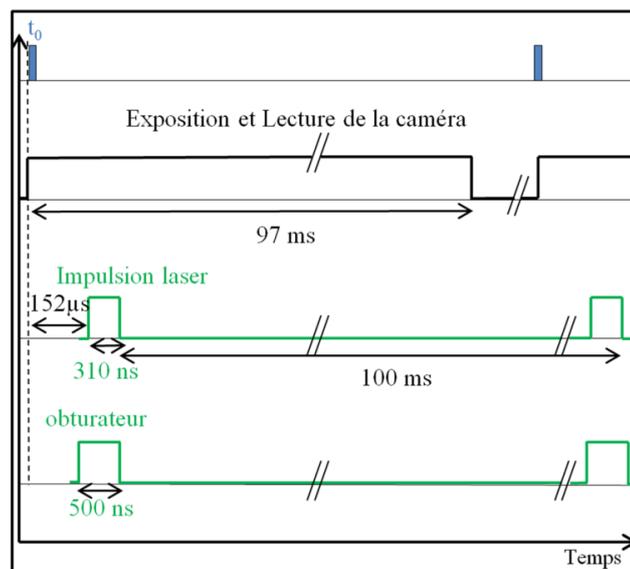


Figure 2-18 : Chronogramme de synchronisation entre le laser, la caméra et l'obturateur opto-électronique.

2.5 Instruments spectroscopiques de collection et de détection

Les signaux Raman sont détectés perpendiculairement au faisceau laser. Les systèmes de collection et de détection de la lumière sont choisis pour optimiser l'efficacité de collection, ce qui est primordial compte tenu de la faible efficacité de la diffusion Raman.

L'image du faisceau laser est formée sur la fente d'entrée du spectrographe après son passage par deux systèmes confocaux, constitués chacun d'une paire de lentilles de collection (Figure 2-19). Entre ces deux systèmes confocaux, une fente ajustable est insérée au point focal entre la deuxième et la troisième lentille afin d'éliminer un maximum de lumières parasites émises hors du point objet (émission de la flamme ou réflexion parasite). Un filtre Notch (Notch-Plus, Kaiser Optical Systems Inc, centré à 532 nm, DO = 6, FWHM=20 nm) est utilisé pour éliminer les diffusions élastiques intenses, et en particulier la forte diffusion Rayleigh. Le filtre Notch a une forte sensibilité à l'angle d'incidence et nécessite de le traverser à une incidence donnée pour obtenir son efficacité maximale à 532 nm. L'ajustement angulaire du filtre est optimisé pour une meilleure atténuation du signal Rayleigh sans modifier la transmission du rayonnement de diffusion Raman sur les spectres. Il est donc placé dans le deuxième télescope où la lumière est la plus correctement collimatée, ou dans le spectrographe Kaiser (§ 2.5.2.1). Pour éliminer les signaux parasites dus à l'émission de la flamme, un obturateur opto-électronique a été développé (§ Chapitre 3). Nécessitant aussi une lumière collimatée, il est donc placé également dans le deuxième télescope.

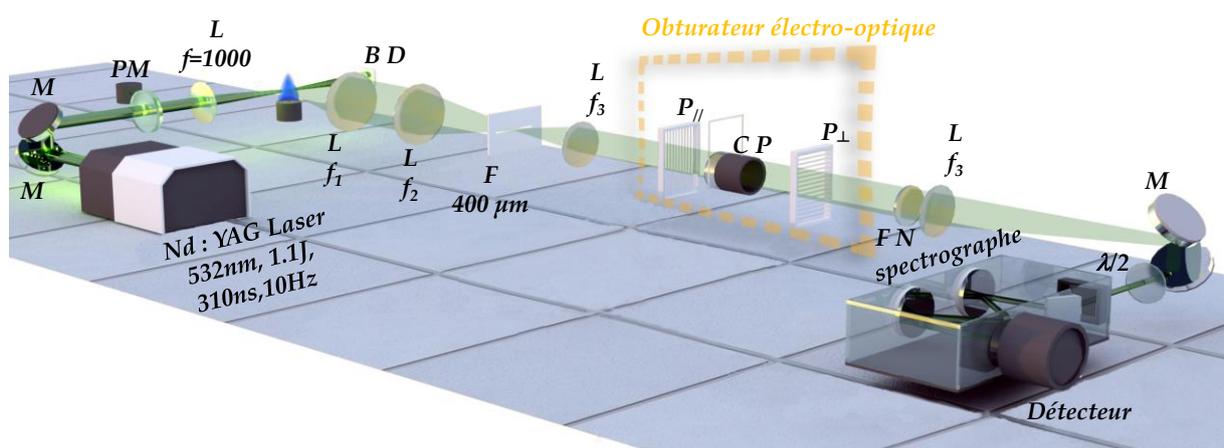


Figure 2-19 : Schéma général du dispositif expérimental adapté pour les mesures par diffusion Raman spontanée. F, fente; L, lentille (traitée AR à 400- 700nm); CP, cellule de Pockels; P, polariseur; BD, beam dump (piège de lumière); PM, puissance mètre; FN, filtre NOTCH (532 nm, FWHM 20 nm); $\lambda/2$ (traitée AR à 400-700nm).

Les lentilles de collection

Le signal Raman diffusé par la flamme est collecté par un ensemble de deux télescopes composés de quatre lentilles achromates, qui focalisent la lumière sur la fente d'entrée ajustable du spectrographe (Figure 2-20). L'utilisation de lentilles achromates permet de limiter les effets des aberrations chromatiques et sphériques [187].

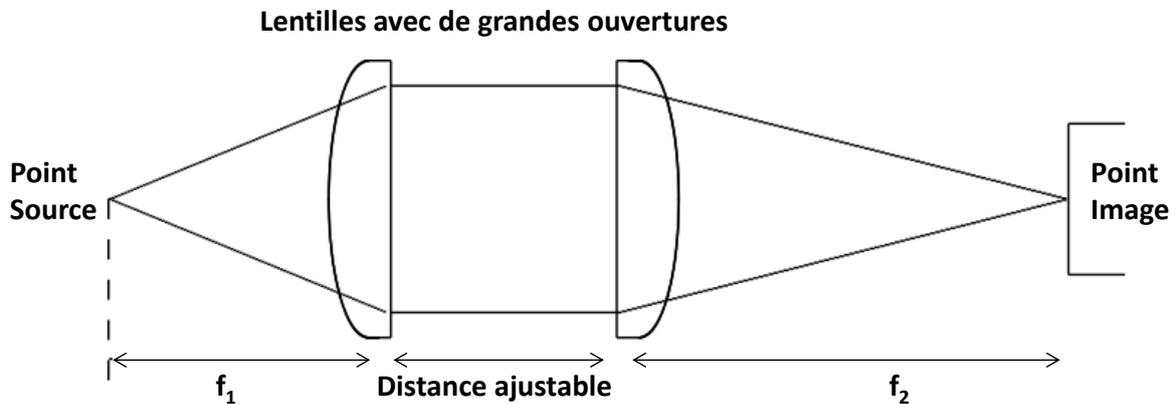


Figure 2-20 : Montage pour collecter le rayonnement de diffusion Raman spontanée, f : distance focale de la lentille.

La faiblesse du rayonnement Raman impose l'utilisation d'un ensemble de lentilles de grande ouverture. Pour cette raison, le premier élément de ce système de collection offre une ouverture de $f\#2$ (lentille de distance focale 150 mm et de diamètre 75 mm). De telles ouvertures entraînent des aberrations spatiales non négligeables, en particulier pour les mesures 1D et les points situés hors de l'axe optique. Lors de mesures 1D, ces aberrations modifient la réponse du système de collection le long du faisceau et nécessitent donc d'être prises en compte par la détermination in-situ de la fonction d'appareil (§ 1.2.2).

Les distances focales sont choisies pour ajuster le grandissement adapté à la bonne résolution spatiale souhaitée, et aussi de façon à respecter les critères de la tolérance angulaire de différents éléments du système de détection (obturateur opto-électronique et spectrographe). Le fonctionnement de l'obturateur opto-électronique est influencé par les propriétés de la troisième lentille de l'ensemble composant les télescopes : les critères sont déterminés dans le Chapitre 3. Pour limiter les pertes à la traversée du spectrographe et les lumières parasites, l'ouverture de la quatrième lentille doit être adaptée, avec une ouverture inférieure à $f\#4$ pour le spectrographe Acton (§ 2.5.2.2) et $f\#1.8$ pour le spectrographe Kaiser (§ 2.5.2.1). Pour réduire toutes les sortes de lumières parasites, tout le système de collection est capoté et les détecteurs CCD rétro-éclairés sont accompagnés de l'obturateur mécanique (Figure 2-21) dans certaines configurations.

L'obturateur mécanique

La Figure 2-21 est une photographie de l'obturateur mécanique d'un diamètre de 22 mm, fonctionnant à 2 Hz, et dont la réponse temporelle est de 8 ms. Cet obturateur est

contrôlé par le logiciel WinSpec. Il est utilisé dans certaines études telles que les mesures réalisées dans une flamme de diffusion accompagné de l'obturateur électro-optique (§ 3.7), et est placé juste après la fente ajustable. L'importance de l'addition de la fente et de l'obturateur mécanique en simultanément avec la cellule de Pockels est discutée dans la suite.

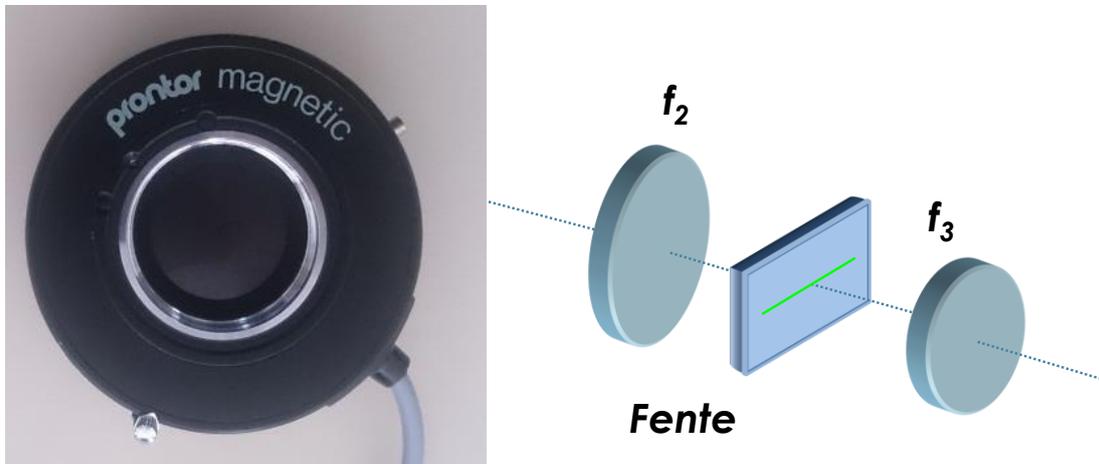


Figure 2-21 : Photographie de l'obturateur mécanique utilisé et schéma de la fente ajustable insérée entre la deuxième et la troisième lentille.

2.5.1 Détecteurs

Pour acquérir des spectres de diffusion Raman spontanée dans les flammes, nous avons utilisé trois technologies de caméras : une CCD (Charge Coupled Device) intensifiée (ICCD), une CCD rétro-éclairée (BI-CCD), et la dernière technologie est la CCD rétro-éclairée à multiplication d'électrons.

La caméra CCD intensifiée (ICCD)

La caméra intensifiée présente trois avantages importants comparés à un capteur CCD ordinaire. Elle peut tout d'abord amplifier le signal collecté par l'intermédiaire d'un intensificateur et surmonter ainsi la limite du bruit de lecture, ce qui permet de détecter une très faible quantité de signal. L'intensificateur permet d'étendre la sensibilité des capteurs CCD vers de basses longueurs d'onde dans la région de l'ultra-violet (180 nm). Enfin, sa capacité à obtenir des temps d'exposition très courts constitue sa caractéristique principale, en particulier pour la combustion, où un temps d'exposition très bref est essentiel en raison des émissions intenses de la flamme. C'est d'ailleurs pour cette raison que plusieurs chercheurs ont beaucoup utilisé ce type de détection pour la diffusion Raman spontanée dans les flammes [10,12,21,158,188–190].

Le détecteur ICCD utilisé pour les mesures Raman réalisées dans cette étude est un capteur CCD 16 bit équipé d'un intensificateur Gen III (PI-Max Unigen, Princeton Instruments, 512 x 512 pixels dont la taille de pixel est de 23x23 μm). L'intensificateur contrôle l'ouverture de la porte et l'amplification. Cette dernière est à l'origine d'une source de bruit, le bruit des photons, qui provient d'arrachements aléatoires d'électrons au niveau de la photocathode

et de la galette de microcanaux de l'intensificateur. Le bruit des photons est d'autant plus important que le gain de l'intensificateur l'est aussi, pouvant limiter le rapport S/B. Les effets du bruit de photons sur les spectres de diffusion Raman spontanée ont été évalués lors de mesures antérieures réalisées au sein de notre groupe de recherche [47]. Au-delà du fait que l'intensificateur offre une obturation ultra-rapide, la sensibilité des caméras intensifiées restent limitée par l'efficacité quantique de la photocathode. Le type III de la caméra a été choisi pour disposer d'un rendement quantique correct de 40 % dans le domaine spectral de diffusion Raman spontanée (400-700 nm), comme le montre la Figure 2-22.

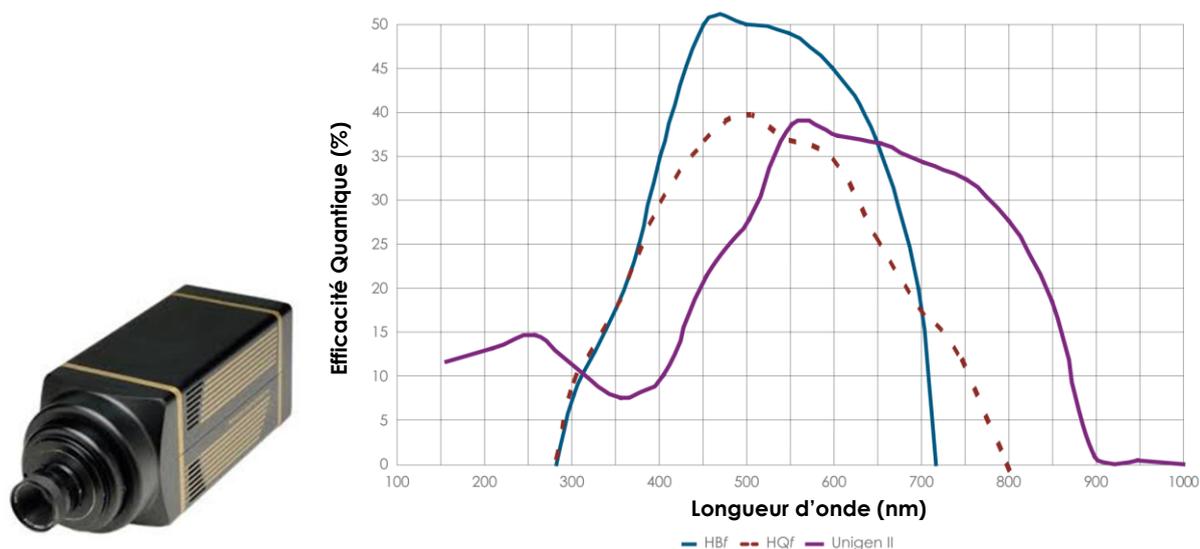


Figure 2-22 : Photographie de la caméra ICCD utilisée dans cette étude. Efficacité quantique de différents intensificateurs (RoperScientific).

La caméra CCD rétro-éclairée

La caméra CCD rétro-éclairée est utilisée quasi-systématiquement en spectroscopie Raman. Elle présente un avantage par rapport aux ICCD, de part tout d'abord son rendement quantique très élevé (supérieur à 90 %) dans le domaine spectral (475–700 nm) contenant les rayonnements de diffusion Raman, et d'autre part par un faible niveau de bruit. De ce fait, le rapport S/B des caméras CCD rétro-éclairée est en général 2 à 4 fois plus élevé que celui des caméras ICCD. Néanmoins, ce type de caméra présente un inconvénient majeur pour les mesures dans un milieu radiatif, à savoir la longueur de la durée minimale d'obturation du capteur CCD est de l'ordre de la milliseconde. Dans le cas où la présence du rayonnement de la diffusion Raman spontanée est unique dans le volume de mesure, par exemple dans le cas de mesure dans l'air à froid, le long temps d'exposition dû au temps d'obturation conséquent ne gêne pas la mesure, et l'introduction d'un simple obturateur mécanique suffit pour effectuer les mesures. Par contre, dans un milieu radiatif, le capteur pleine trame reste exposé durant un temps beaucoup plus long que la durée d'excitation (quelques centaines de nanosecondes dans notre cas) lors de la lecture, d'où un phénomène de smearing qui se produit à cause du décalage des charges dans le CCD.

Notons qu'en spectroscopie, lorsque l'effet de traînée se produit dans la direction de la fente du spectrographe, il n'affecte pas la résolution spectrale et seul le niveau d'intensité du spectre sera affecté, ce qui peut rendre la détection de ce phénomène difficile. Dans les expériences où le temps d'exposition est beaucoup plus grand que le temps de lecture, l'effet de traînée a une contribution négligeable. Par contre, pour les milieux radiatifs et un temps d'exposition court devant le temps de lecture, l'effet de traînée devient très important. Il est, dans ce cas, indispensable d'utiliser le détecteur accompagné d'un autre dispositif, un obturateur rapide, pour éliminer la lumière parasite.

Dans les flammes turbulentes, les courtes échelles de temps imposent une obturation très rapide. Cependant, le développement d'obturateur rapide représente une difficulté technologique, ce qui a pu amener des solutions variées [91,96,191,192]. Nous proposons le développement d'un nouveau dispositif d'obturation dans le Chapitre 3 permettant finalement l'usage de caméra CCD. Malgré cette nécessité d'obturation, ce type de détecteur est de plus en plus fréquemment employé en combustion compte tenu de leur forte sensibilité [45,66,78,91,95,135,136,167,191,193–203].

Durant ce travail, nous avons utilisé la caméra CCD rétro-éclairée (Pixis-400B, Princeton Instruments, 1340x400 pixels, dont la taille de pixel est 20 x 20 μm). Une dynamique de 16 bit permettant de détecter des flux très faibles avec un codage du signal sur 65536 niveaux, un pic d'efficacité quantique aux alentours des 96 % dans le domaine spectral de la diffusion Raman et un faible niveau de bruit de lecture (inférieur à 13 e-) font de cette caméra un détecteur performant pour les mesures Raman dans les flammes. La photographie suivante (Figure 2-23) représente la caméra et illustre l'efficacité quantique de son capteur.

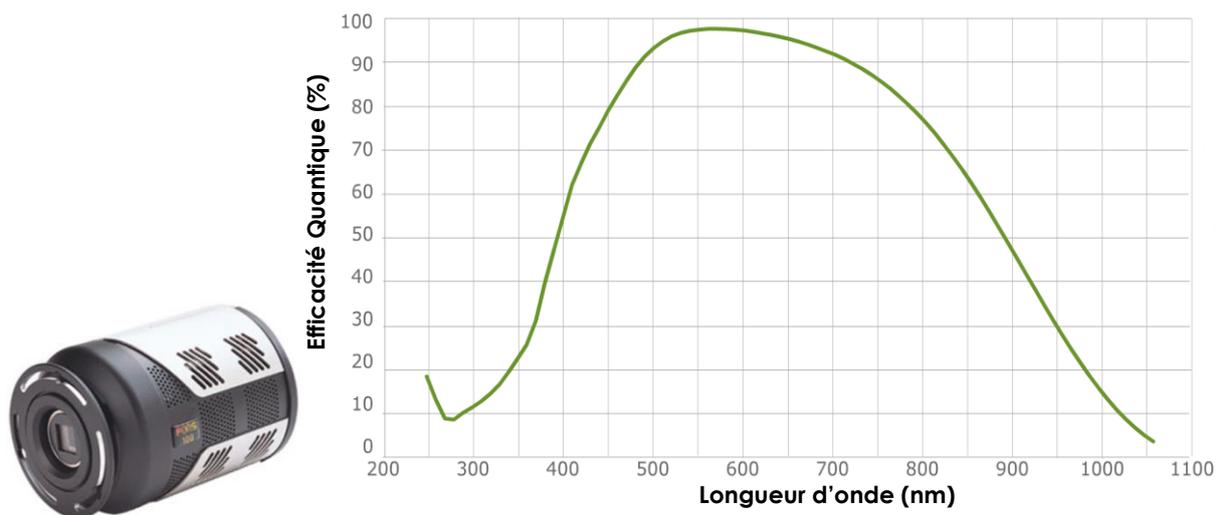


Figure 2-23 : Photographie de la caméra CCD rétro-éclairée (Pixis 400B) utilisée dans cette étude. Efficacité quantique de la caméra CCD rétro-éclairé Pixis 400B (RoperScientific).

Pour les acquisitions réalisées dans ce travail, le gain de la caméra CCD rétro-éclairée était fixé à trois. Étant donné que nous avons travaillé en mono-coups, le nombre d'accumulations est fixé à 0, et le temps d'exposition à 1 μ s. Le but est de recueillir le maximum de signal possible sans saturer le capteur et d'améliorer le rapport S/B. Lors de l'utilisation de ces détecteurs, un compromis doit aussi être trouvé entre le temps d'intégration du capteur, le temps de lecture et le convertisseur analogique numérique que nous utilisons qui est piloté par le temps de lecture et de nettoyage du capteur. La caméra CCD rétro-éclairée employée nous permet d'utiliser deux types de convertisseur analogique numérique (100 kHz/2 MHz). Parce que le bruit de lecture augmente avec la vitesse de lecture, il est parfois nécessaire de faire des compromis sur la vitesse de lecture pour une plage dynamique élevée. La vitesse de conversion de 2 MHz est utilisée pour collecter les données le plus rapidement possible. Quant à la vitesse de conversion de 100 kHz, elle est utilisée lorsque le niveau de bruit est la principale préoccupation. Nous avons donc mené une étude comparative des rapports S/B pour les deux convertisseurs.

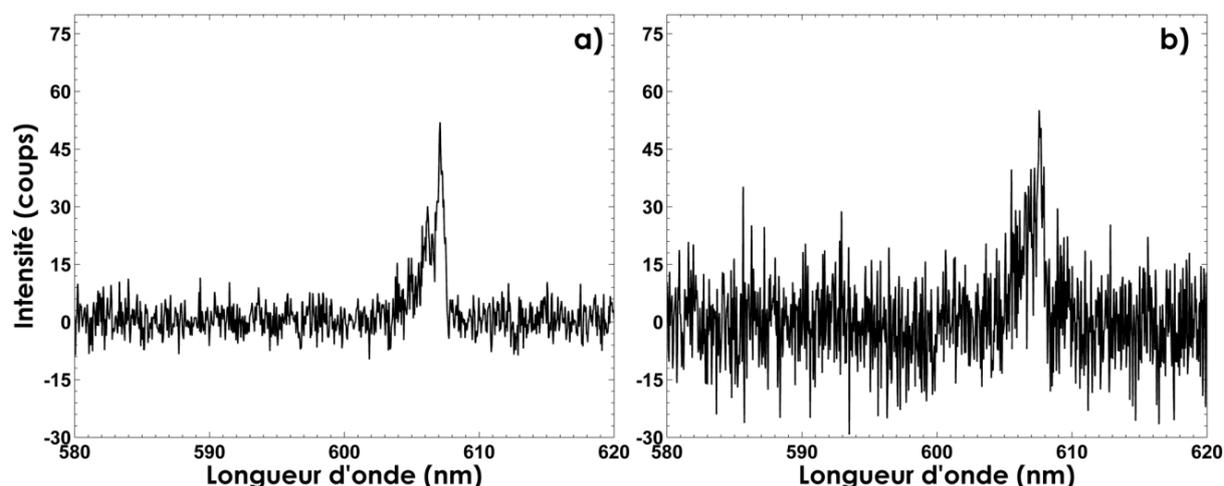


Figure 2-24 : Exemples de spectres instantanés expérimentaux obtenus dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane-air avec une résolution spatiale de 160 μ m ($T= 2030$ K) en utilisant le convertisseur (a) 100 kHz (b) 2 MHz.

La Figure 2-24 est un exemple des spectres Raman mono-coups obtenus dans les gaz brûlés d'une flamme méthane-air avec une résolution spatiale de 160 μ m pour deux vitesses de lecture. Ces deux spectres montrent l'importance du bruit de lecture en fonction du convertisseur utilisé. Nous remarquons que l'intensité du pic du signal de diffusion Raman des bandes ro-vibrationnelles de N_2 est conservée (aux alentours de 55 coups) tandis que les fluctuations au niveau du fond de bruit obtenues avec le convertisseur de 2 MHz (Figure 2-24, b) sont deux fois plus importantes que celles de 100 kHz (Figure 2-24, a). Pour quantifier l'amélioration observée dans la détection des espèces Raman actives avec le convertisseur de 100 kHz, l'analyse du rapport S/B a été effectuée sur les spectres Raman mono-coups acquis le long des profils de gaz brûlés.

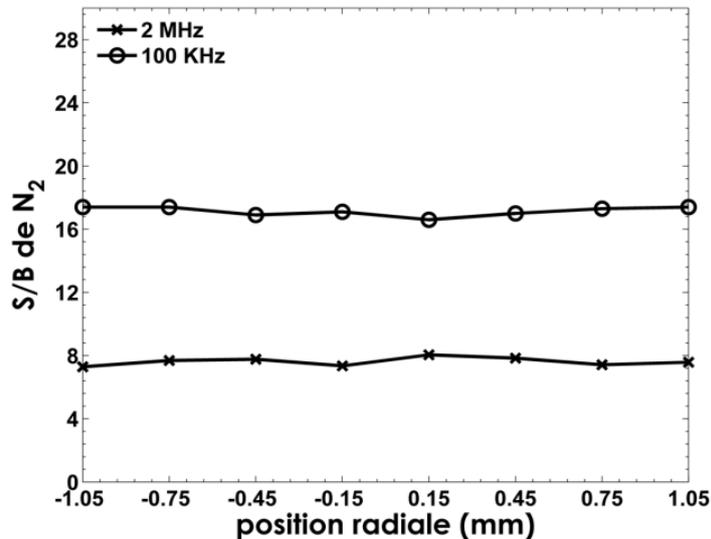


Figure 2-25 : Comparaison des rapports S/B pour différents convertisseurs analogiques numériques.

La Figure 2-25 montre les valeurs des S/B à 100 KHz et à 2 MHz obtenus tout le long du faisceau laser qui traverse les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH₄-air ($\Phi=0.8$). Les valeurs des S/B obtenues à 100 KHz sont meilleures que celles à 2 MHz. Un facteur deux est obtenu lors du passage à une vitesse de conversion lente, ce qui montre l'intérêt d'effectuer des mesures avec cette valeur de convertisseur tant que tout le fond lumineux parasite de la flamme est coupé. Sachant que la vitesse de lecture lente (100 KHz) va imposer une lecture moins rapide, la durée totale de lecture va ainsi être prolongée, obtenant ainsi une collection importante de lumières parasites. L'utilisation d'un obturateur rapide est alors essentielle pour supprimer les émissions parasites. Au cours de cette étude, le convertisseur analogique numérique de 100 KHz est utilisé pour améliorer le S/B pour les espèces Raman actives.

La caméra CCD rétro-éclairée à multiplication d'électrons

La dernière technologie de détecteur utilisée dans cette étude est la caméra CCD rétro-éclairée à multiplication d'électrons (BI-EMCCD). Cette caméra présente l'avantage de sa bonne efficacité quantique dans le domaine spectral de la DRS. Son principal avantage réside dans le fait que l'amplification électronique du signal a lieu avant la lecture, ce qui signifie que le signal n'est pas limité par le bruit de lecture de la caméra. Cette amplification est produite par la multiplication des électrons dans le registre de multiplication prolongé (extended multiplication register) par le processus d'ionisation par impact avant la conversion analogique numérique (Figure 2-26). En ajustant la tension, la quantité de multiplication peut être contrôlée avec précision. Néanmoins, il faut mentionner que cette multiplication des électrons introduit un facteur de bruit supplémentaire, qui est un inconvénient par rapport au capteur CCD standard. Cette contribution de bruit est très dépendante de la température et peut être réduite par le refroidissement de la matrice du détecteur [204].

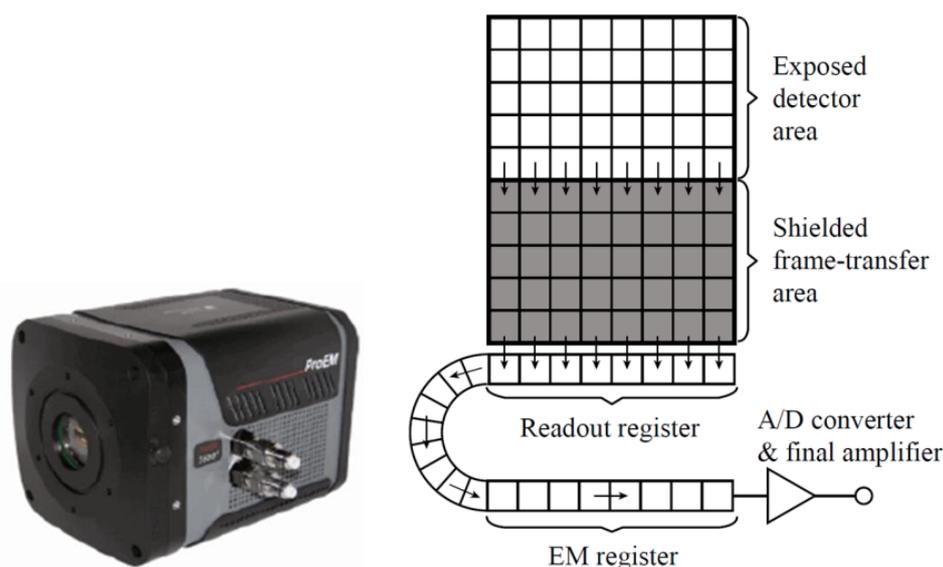


Figure 2-26 : Schéma d'un réseau CCD équipé d'un système de transfert d'image et d'un registre d'amplification à multiplication d'électrons prolongée (RoperScientific).

Le détecteur (ProEM, Princeton Instruments, 1600 x 200 pixels) est utilisé dans ce travail. La petite taille des pixels (16 μm) comparée à celle produite par les autres détecteurs permet d'avoir une haute résolution spatiale et spectrale. La caméra CCD rétro-éclairée à multiplication d'électrons présente l'intérêt d'offrir deux modes de fonctionnement : le mode CCD normal sans multiplication d'électrons comme la Pixis 400B, ou en mode de multiplication d'électrons pour capturer une cinétique rapide. Ce capteur, déjà employé dans différentes études [205–209], a été utilisé dans notre cas pour une détection plus précise des espèces Raman actives à faible densité telles que CO. Une analyse plus approfondie des différents détecteurs, de leurs bruits et de leurs rapports S/B est contenue dans une autre section (Chapitre 6).

2.5.2 Spectrographes imageurs

Lors de la collection du rayonnement de diffusion Raman spontanée, deux types d'acquisition peuvent être envisagées : l'imagerie ou la spectroscopie. En imagerie, le rayonnement de diffusion Raman spontanée collecté correspond à la contribution d'une seule espèce à la fois sélectionnée par un filtre. L'acquisition spectrale du rayonnement de diffusion Raman spontanée permet d'obtenir une information instantanée de participation des différentes molécules sondées en simultané. Cette séparation des rayonnements Raman de chacune des espèces est réalisée par l'intermédiaire du réseau d'un spectrographe imageur en sortie duquel est placé dans le plan focal un détecteur CCD pour imager dans une direction la longueur d'onde et dans une autre direction perpendiculaire à cette dernière, l'espace.

Des exemples d'image spectrale enregistrée dans différents cas tels que l'air, les gaz frais et les gaz brûlés d'une flamme de prémélange sont présentés ci-dessous (Figure 2-27, Figure 2-28, Figure 2-29). Dans cette configuration, on obtient une image spectrale présentant en abscisse la dimension spectrale correspondant à la longueur d'onde après étalonnage, et en ordonnée la dimension spatiale correspondant à la ligne traversée par le laser au-dessus du brûleur. L'intensité est indiquée avec une échelle de couleur. La Figure 2-27 est l'exemple d'une de ces images acquises dans l'air à température ambiante, où les bandes Raman de O_2 , N_2 et H_2O peuvent être vues à des longueurs d'onde ~ 580 nm, 607 nm et 660 nm, respectivement. Comme dans l'air ambiant la distribution spatiale d' O_2 , N_2 et H_2O est constante, les bandes Raman pour ces molécules dans l'image sont uniformes le long de la direction spatiale.

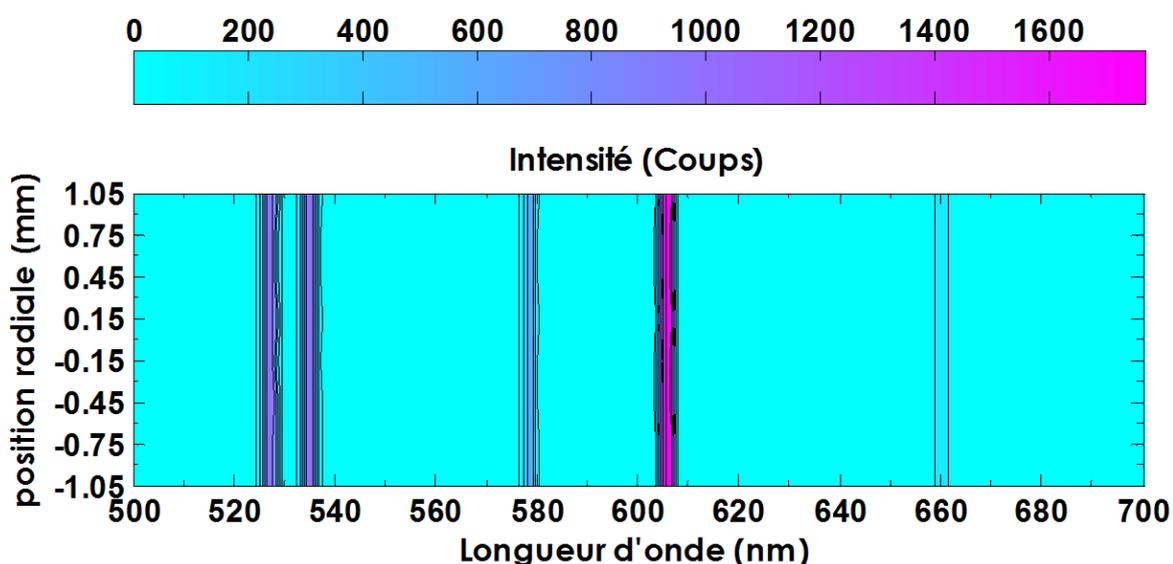


Figure 2-27 : Exemple d'image spectrale, moyennée sur 400 images instantanées, formée sur le capteur CCD rétro-éclairé (BI-CCD) dans l'air à température ambiante. Les signaux ro-vibrationnels de N_2 , O_2 et H_2O ainsi que le signal Raman rotationnel de N_2 et O_2 sont observés.

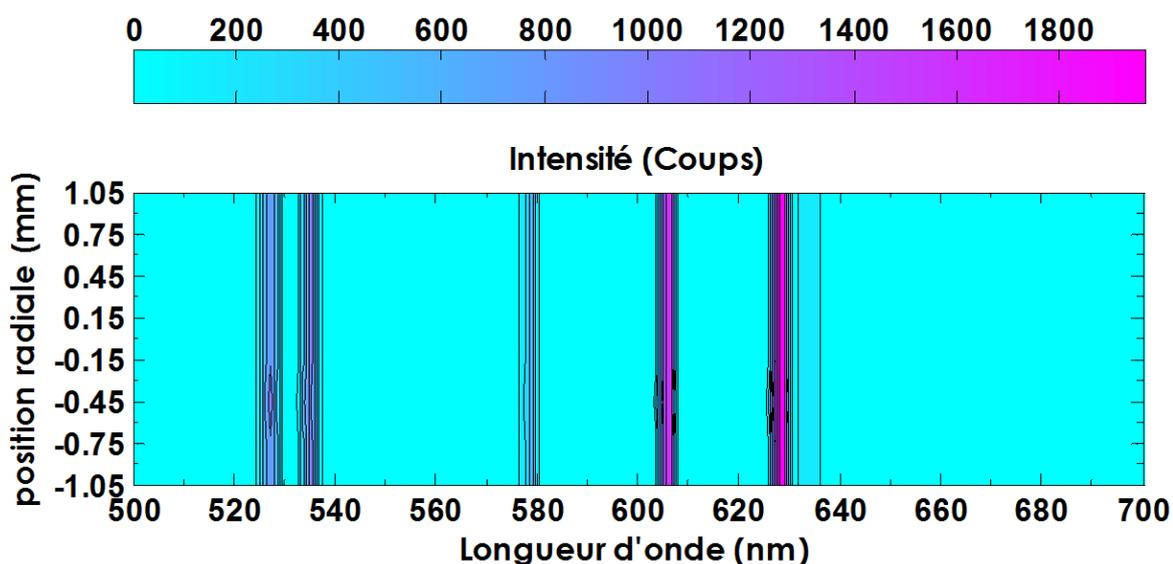


Figure 2-28 : Exemple d'image spectrale, moyennée sur 400 images instantanées, formée sur le capteur CCD rétro-éclairé (BI-CCD) dans les gaz frais d'une flamme de prémélange CH_4 -Air. Les signaux ro-vibrationnels de N_2 , O_2 et CH_4 ainsi que le signal Raman rotationnel de N_2 et O_2 sont observés.

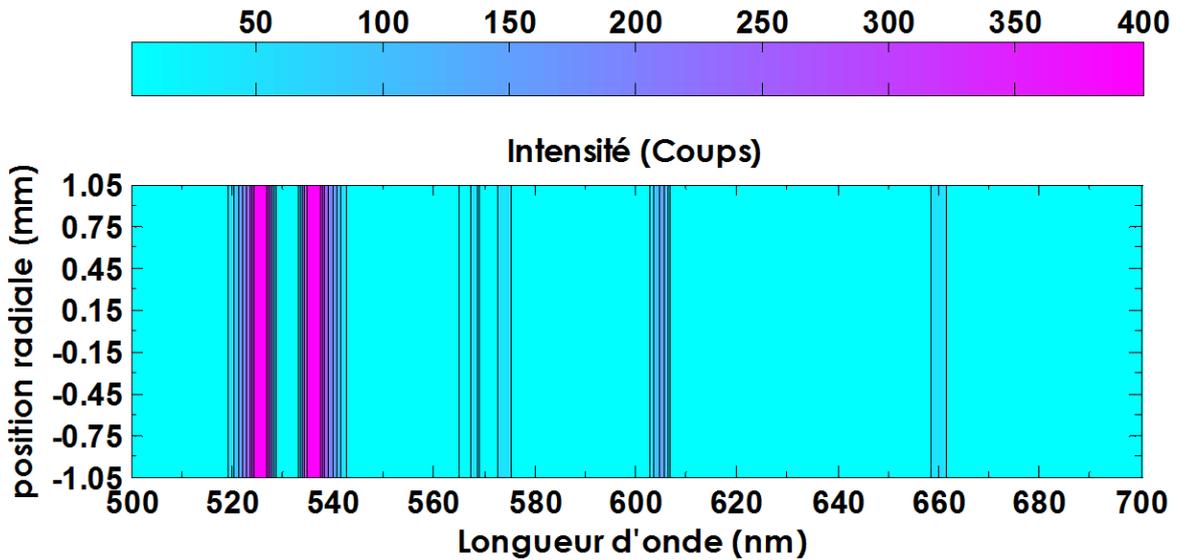


Figure 2-29 : Exemple d'image spectrale, moyennée sur 400 images instantanées, formée sur le capteur CCD rétro-éclairé (BI-CCD) dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH_4 -Air. Les signaux ro-vibrationnels de N_2 , CO_2 et H_2O ainsi que le signal Raman rotationnel de N_2 et O_2 sont observés.

La Figure 2-28 montre l'image Raman dans les gaz frais d'une flamme de prémélange laminaire CH_4 -air ($\Phi=1.2$) placée 12 mm au-dessus de brûleur. Dans cette image, nous observons clairement la signature des espèces majoritaires O_2 , N_2 et CH_4 à des longueurs d'onde ~ 580 nm, 607 nm et 630 nm, respectivement, tandis que dans la Figure 2-29 acquise dans les gaz brûlés, nous notons l'absence d' O_2 et CH_4 et l'apparition de deux autres espèces telles que CO_2 et H_2O .

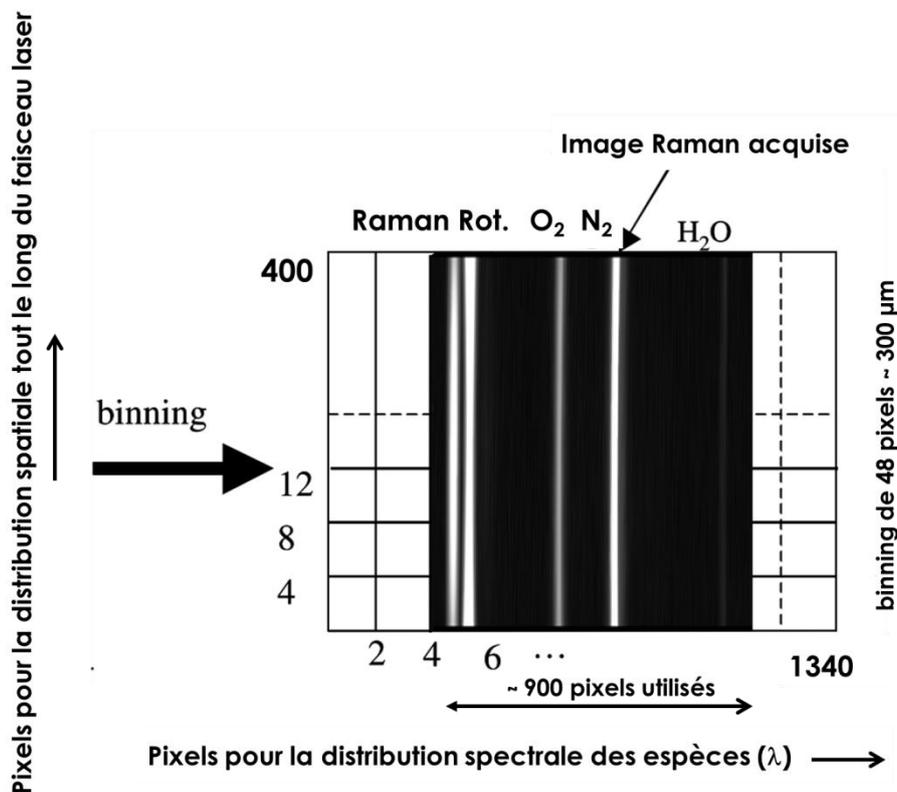


Figure 2-30 : Procédure de binning sur le capteur CCD mis en œuvre lors de la collection d'une image Raman dans l'air à température ambiante.

À partir de ces images, on extrait les spectres et les profils radiaux qui vont être par la suite post-traités pour obtenir des mesures quantitatives. Pour ce faire, une procédure de binning est réalisée, qui consiste à regrouper plusieurs pixels du capteur de la caméra sur la direction spatiale (Figure 2-30) ou sur la direction spectrale ou encore sur les deux en simultanées. Les charges contenues dans les pixels sont généralement cumulées dans le capteur CCD avant toute numérisation. Cette procédure permet d'augmenter la sensibilité au détriment de la résolution et dans certains cas de réduire le temps de lecture du capteur.

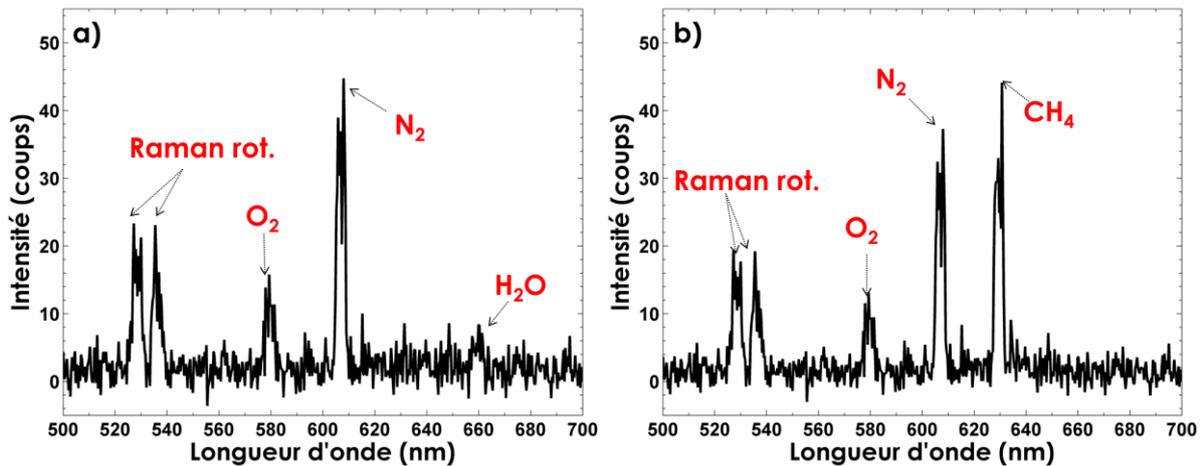


Figure 2-31 : Exemples des spectres de diffusion Raman moyennés sur 400 spectres instantanés obtenus sur l'axe du système de collection (binning de 10 pixels) à partir des images précédentes (Figure 2-27 et Figure 2-28) (a) dans l'air, (b) dans les gaz frais d'une flamme de prémélange CH_4 -Air.

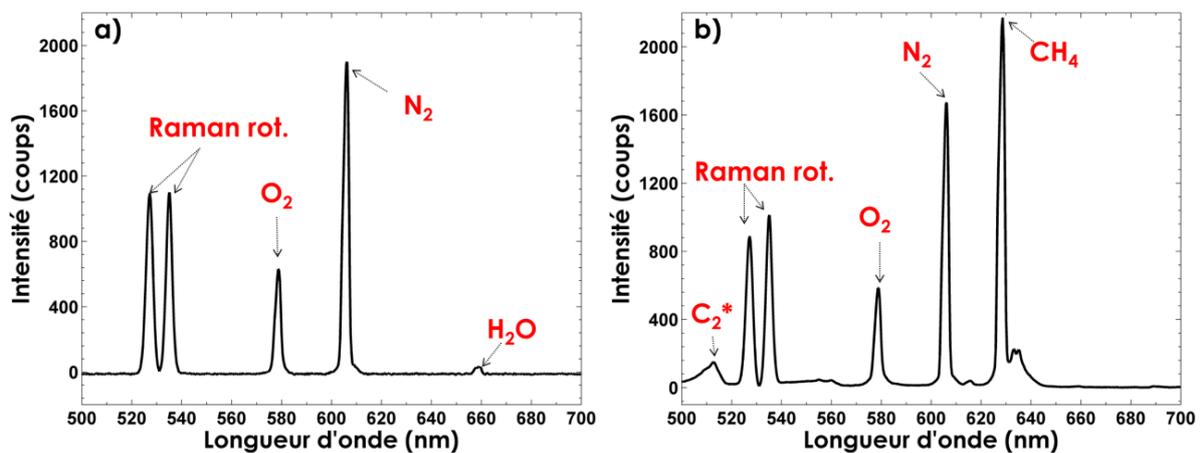


Figure 2-32 : Exemples de spectres de diffusion Raman moyennés sur 400 spectres instantanés obtenus sur l'axe du système de collection (binning de 48 pixels) à partir des images précédentes (Figure 2-27 et Figure 2-28) (a) dans l'air, (b) dans les gaz frais d'une flamme de prémélange CH_4 -Air.

Un exemple des profils moyens obtenus avec un binning dans la direction verticale de 10 pixels dans l'air et dans les gaz frais d'une flamme de prémélange CH_4 -Air est illustré dans la Figure 2-31. En augmentant le binning sur 48 pixels, la résolution spatiale est affectée, mais nous remarquons une considérable augmentation du signal Raman conduisant ainsi à obtenir une augmentation du rapport S/B (Figure 2-32) par rapport aux mesures présentées

sur la Figure 2-31. Étant donnée la faiblesse du signal de diffusion Raman spontanée, la mesure mono-coup nécessite donc de trouver un compromis entre résolution spatiale et rapport S/B.

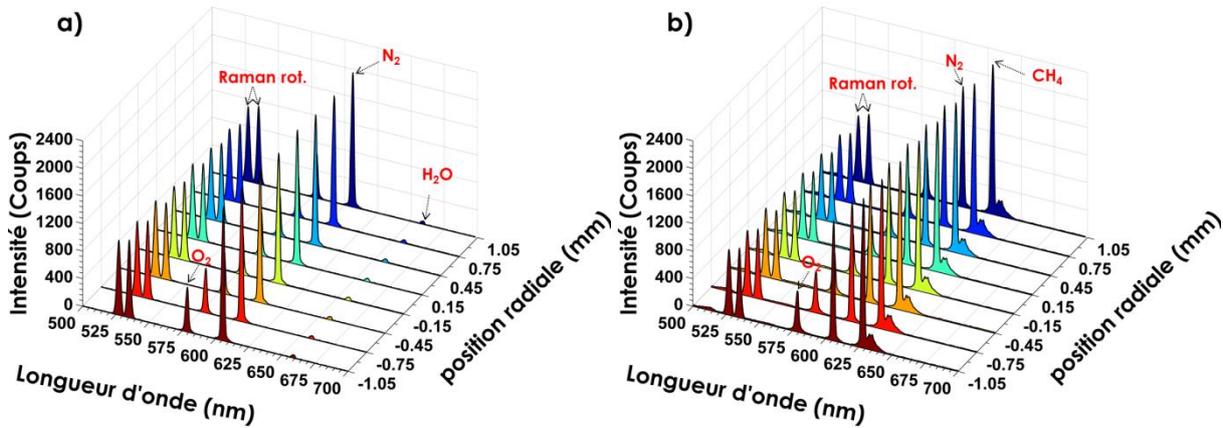


Figure 2-33 : Exemples des huit spectres de diffusion Raman moyennés sur 400 spectres instantanés obtenus avec une résolution spatiale de 300 μm (a) dans l'air, (b) dans les gaz frais d'une flamme de prémélange CH_4 -Air.

Cependant, pour augmenter le rapport S/B tout en maintenant des résolutions spatiales et spectrales acceptables, les pixels dans la direction spatiale ont été regroupés pour former huit zones de mesures de 300 μm de longueur (binning de 48 pixels), alors qu'aucun binning n'est réalisé dans la direction spectrale (Figure 2-33). Il en résulte ainsi une distance sondée de l'ordre de 2.4 mm (384 pixels x 20 μm (taille d'un pixel) / 3.16 (le grandissement)). La Figure 2-33 montre un exemple de huit spectres simultanés de diffusion Raman moyens obtenus respectivement dans l'air (Figure 2-33, a), dans les gaz frais d'une flamme de prémélange CH_4 -Air (Figure 2-33, b).

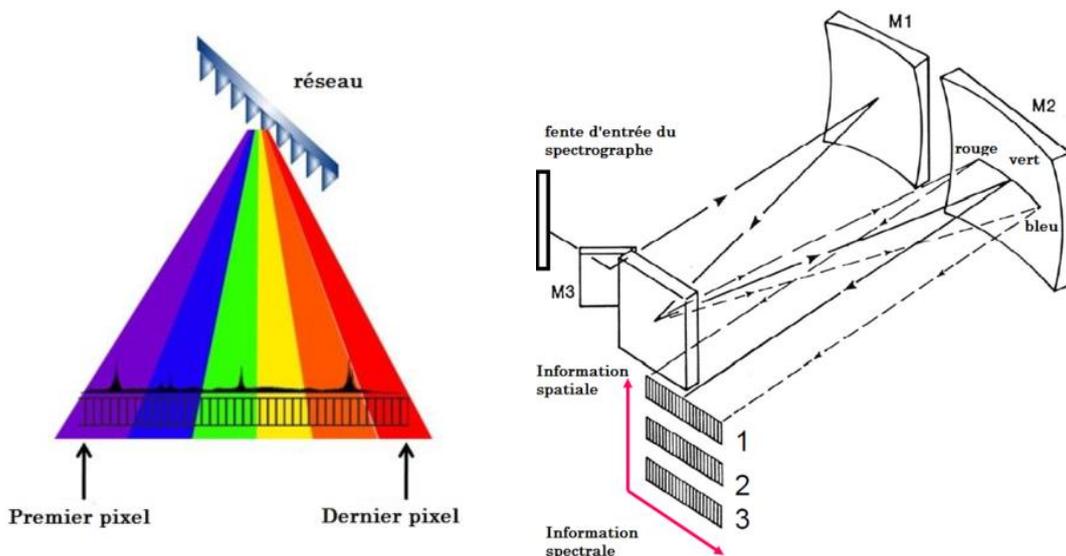


Figure 2-34 : Dispersion de la lumière à travers le réseau et répartition de l'information spatiale et spectrale sur le détecteur.

Le critère de performance du spectrographe est sa capacité à discriminer les images spectrales de la source. Ce critère, la résolution spectrale, est généralement indiqué en terme d'unités de longueur d'onde telles que les nanomètres. La résolution est une fonction de la dispersion du spectrographe (Figure 2-34), et de la qualité de l'optique d'imagerie utilisée. La dispersion d'un spectrographe est fonction de la densité des traits de ses réseaux et de sa distance focale. Pour une même distance focale, le fait de doubler la densité de traits du réseau entraînera le doublement de la dispersion, et théoriquement celui de la résolution. Inversement pour deux réseaux de même densité de traits, le doublement de la distance focale, conduit à doubler la dispersion et la résolution.

Deux spectrographes ont été utilisés lors de nos travaux. L'un propose une grande ouverture et une forte transmission, mais transmet facilement les lumières parasites, l'autre, d'ouverture et transmission plus faible, s'est montré intéressant en terme du rapport S/B et permet aisément de changer de réseaux et ainsi d'étudier l'impact de la résolution spectrale sur la mesure quantitative Raman.

2.5.2.1 *Holospec (Kaiser Optical System)*

Le spectromètre Holospec ($f=85$ mm, $f/1.8i$ -VIS, Kaiser Optical Systems) est employé comme système de dispersion (Figure 2-35). La capacité d'imagerie de haute qualité et la conception de transmission axiale le rendent idéal pour la spectroscopie Raman [210], en offrant un grand angle d'acceptation. Son ouverture $f\#1.8$ augmente son efficacité de collection de lumière de près de cinq fois plus que celle obtenue à l'aide de l'autre spectrographe utilisé ($f\#4$).

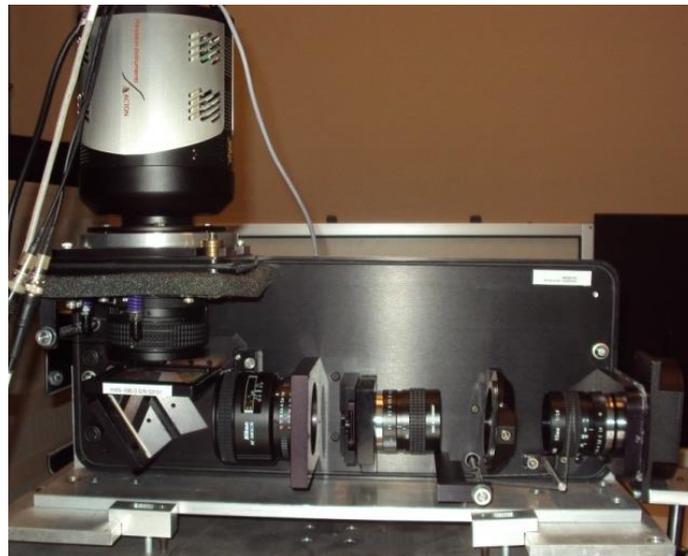


Figure 2-35 : Spectrographe HoloSpec avec la section de pré-filtrage.

Le spectromètre est en fait composé de deux compartiments, l'un de pré-filtrage et l'autre composant le spectrographe proprement dit (Figure 2-36). Le compartiment de pré-filtrage se compose de deux objectifs Nikon de 50 mm de largeur $f/2$ et est équipé d'un filtre

holographique Notch (SuperNotch-Plus, Kaiser Optical Systems), centré à 532 nm et de largeur à mi-hauteur de 10 nm, permettant la réjection de la lumière de diffusion élastique. Le premier objectif collimate la lumière pour permettre un fonctionnement optimal du filtre Notch, le deuxième objectif focalise la lumière filtrée sur la fente d'entrée du compartiment spectrographe. L'efficacité maximale du filtre Notch est assurée par un ajustement angulaire. Ce filtre Notch atténue la longueur d'onde du laser de plus de six ordres de grandeur (OD 6), mais permet de collecter des bandes Raman de décalage de Stokes aussi bas que 100 cm^{-1} . Il présente également une transmission de l'ordre de 90 % dans sa bande passante.

La lumière filtrée est ensuite focalisée sur la fente d'entrée de $250 \mu\text{m}$ du compartiment spectrographe. Cette largeur de fente est choisie par compromis entre la quantité de signal et la résolution spectrale. La lumière diffusée est de nouveau collimatée et dispersée en traversant un réseau de volume de phase Holographique (VPH), puis focalisée sur le plan image du spectrographe par deux lentilles de caméra Nikon de 85 mm de largeur f1.8. Le réseau (HVG-590) [385-795 nm] a été choisi pour permettre la détection de toutes les espèces Raman majoritaires pour une excitation à 532 nm. Il offre une résolution spectrale de 0.42 nm/pixel .

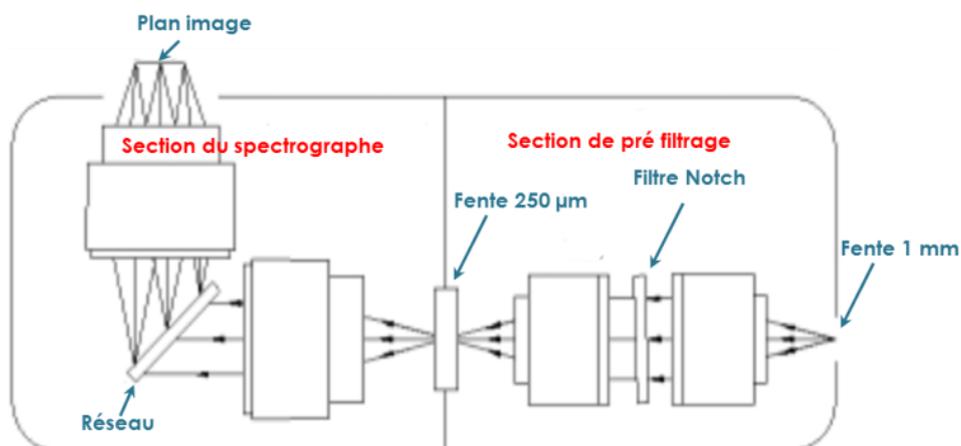


Figure 2-36 : Schéma descriptif du spectrographe Holospec (f/1.8) utilisé dans l'étude. La trajectoire de la lumière à travers le spectromètre est tracée.

Pour limiter les lumières parasites, une fente d'entrée peut être placée à l'entrée du compartiment de pré-filtrage, des études expérimentales préliminaires montrent que placer une fente de 1 mm à l'entrée du spectromètre et une deuxième de $250 \mu\text{m}$ dans le spectromètre nous donne de bons résultats pour réaliser des mesures de spectroscopie Raman dans la flamme. Si nous plaçons des fentes plus petites, nous risquons en effet de ne plus avoir assez de signal pour observer l'efficacité de notre système. Des petites fentes de taille de $50 \mu\text{m}$ et de $25 \mu\text{m}$ sont utilisées lors de la mise au point des caméras pour pouvoir observer toutes les raies d'une façon fine. À l'inverse, si nous choisissons des fentes plus larges, nous obtenons des raies plus larges, plus difficilement exploitables. L'optimisation du choix des fentes sera faite en fonction de l'expérimentation effectuée.

L'utilisation des spectrographes par transmission de larges ouvertures impose la nécessité de réduire fortement les sources de lumières pouvant pénétrer dans le spectrographe afin d'éviter une réduction du rapport S/B. Face à ce défaut, l'idée principale de l'utilisation de ce type de spectrographe dans notre dispositif expérimental est de fournir des spectres plus parasités par l'émission de flamme que ceux obtenus avec le spectrographe-imageur (Acton Spectrapro-300i) en vue d'évaluer le système d'obturation électro-optique.

2.5.2.2 SpectraPro 300i (Acton Research)

Le deuxième spectrographe que nous avons employé est de marque Princeton Acton Spectrapro-300i (f/4), d'une distance focale de 300 mm et utilisant la configuration Czerny-Turner. Les réseaux dont est équipé ce spectrographe fournissent une meilleure résolution spectrale que le spectrographe précédent ce qui nous permet ainsi d'effectuer des mesures de température tout en gardant la possibilité de faire des mesures multi-espèces. Ce spectrographe imageur possède trois réseaux interchangeables fixés sur une tourelle. Ce montage a permis d'étudier différents domaines de longueur d'onde ou de travailler avec plusieurs résolutions. Un schéma descriptif du spectrographe est proposé dans la figure ci-dessous (Figure 2-37).

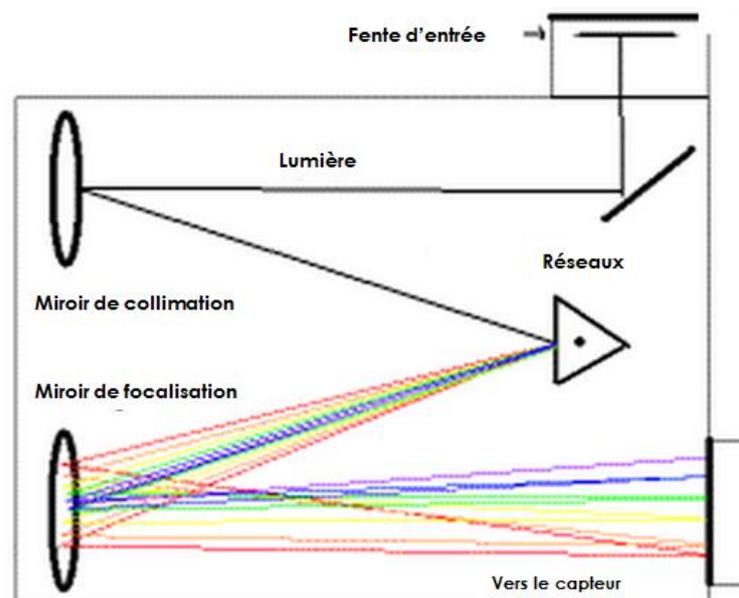


Figure 2-37 : Schéma descriptif du spectrographe-imageur SpectraPro300i Acton utilisé dans l'étude. La trajectoire de la lumière à travers le spectromètre est tracée.

Deux réseaux dans le visible (blazés à 500 nm) ont été utilisés. Le premier, de 1200 traits/mm avec une dispersion de 2.7 nm/mm, permet d'obtenir des spectres avec une résolution spectrale de l'ordre de 9 cm^{-1} . Le deuxième, de 600 traits/mm, a une dispersion de 5 nm/mm avec une résolution spectrale de l'ordre de 22 cm^{-1} . Il est dédié aux mesures multi-espèces grâce à sa grande couverture spectrale (pouvant aller de 550 à 683 nm avec une caméra de 1340 pixels) qui couvre presque la totalité de la zone spectrale de diffusion

Raman spontanée Stokes des espèces majoritaires en milieu réactif. La fente d'entrée, d'ouverture variable, est ajustée dans cette étude à 200 μm .

Lors des précédentes mesures effectuées par le groupe, différents réseaux ont été utilisés : le moins dispersif de 150 traits/mm, un plus dispersif de 600 traits/mm et le plus dispersif de 1200 traits/mm [34,50]. L'utilisation de réseaux peu dispersifs, comme par exemple le réseau de 150 traits/mm, permet d'effectuer une mesure simultanée de la concentration des espèces majoritaires présentes dans le volume de mesure, et ainsi de couvrir la totalité de la zone spectrale de diffusion Raman spontanée Stokes et Anti-Stokes. Cependant, ce type de réseau ne permet pas l'analyse quantitative dans certaines conditions. En effet, les pics de chacune des espèces Raman obtenus avec cette faible dispersion se chevauchent, ce qui entraîne une source de fluctuation de la mesure [34]. L'utilisation de réseaux blazés dans le visible à 500 nm est plus adaptée aux mesures par diffusion Raman spontanée à 532 nm. La réflectivité du réseau à 1200 traits/mm, qui permet une étude plus précise de la structure d'une raie ro-vibrationnelle grâce à une résolution de 2.7 nm/mm, évolue très peu en fonction de l'angle de blaze. L'étalonnage en longueur d'onde se fait à l'aide d'une lampe néon.

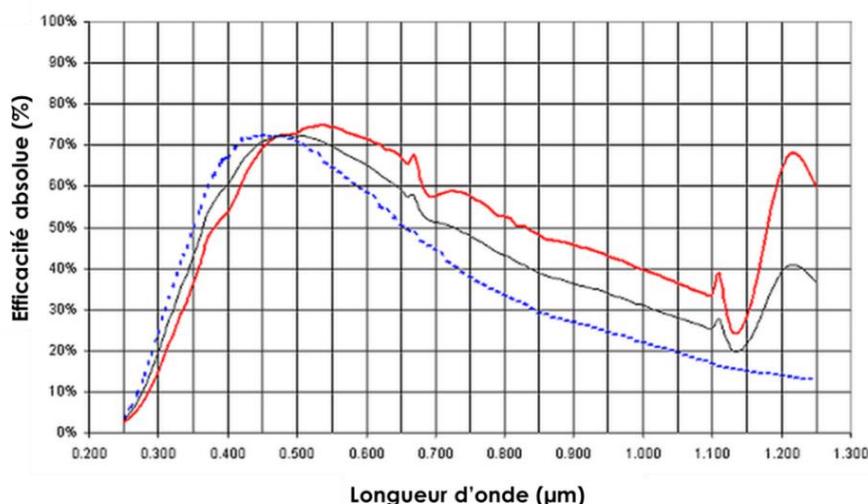


Figure 2-38 : Efficacité des réseaux utilisés en fonction de la longueur d'onde.

Il faut également noter que par l'orientation fixée des traits du réseau, la transmittance du spectrographe est fonction de la direction de polarisation du faisceau incident par rapport à la direction de la fente d'entrée, et que l'efficacité des réseaux dépend de la polarisation du signal (Figure 2-38). Ainsi, une lame $\lambda/2$ est placée en amont de la fente d'entrée du spectrographe, et ce afin d'ajuster la polarisation de façon à optimiser la transmission du signal Raman à la sortie du capteur.

Importance de la résolution spectrale dans les mesures Raman

Le réseau de 1200 traits/mm a été utilisé pour des mesures de température tandis que le réseau de plus faible résolution (600 traits/mm) a été nécessaire pour réaliser à la fois

des mesures multi-espèces en simultané et des mesures de température. Ainsi, différents spectres Raman pour différentes résolutions spectrales sont acquis dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air de richesse 1.3. La plus faible efficacité et la faible dispersion du réseau du spectrographe HoloSpec par rapport aux réseaux (600 traits/mm et 1200 traits/mm) du spectrographe Acton sont bien illustrées dans la Figure 2-39. Comme le montre la Figure 2-39-a, il est difficile de séparer les contributions des raies vibrationnelles $v=1$ et $v=2$ du diazote à l'aide du spectrographe HoloSpec. On remarque également qu'un chevauchement de ces bandes débute pour le dioxyde de carbone. De plus, il n'est pas évident d'identifier le pic du monoxyde de carbone confondu avec le piédestal du pic de diazote. Bien que l'identification de la raie du monoxyde de carbone soit plus aisée avec le réseau de 600 traits/mm (Figure 2-39-b), la quantification du monoxyde de carbone reste légèrement difficile de par la proximité de l'intensité du pic de diazote. Les pics des bandes vibrationnelles de N_2 situées à proximité sont fusionnés pour cette résolution spectrale. Ces bandes vibrationnelles $v=0$ et $v=1$ apparaissent clairement avec le réseau de 1200 traits/mm (Figure 2-39-c), ce dernier fournit une meilleure qualité du signal pour réaliser des mesures quantitatives Raman.

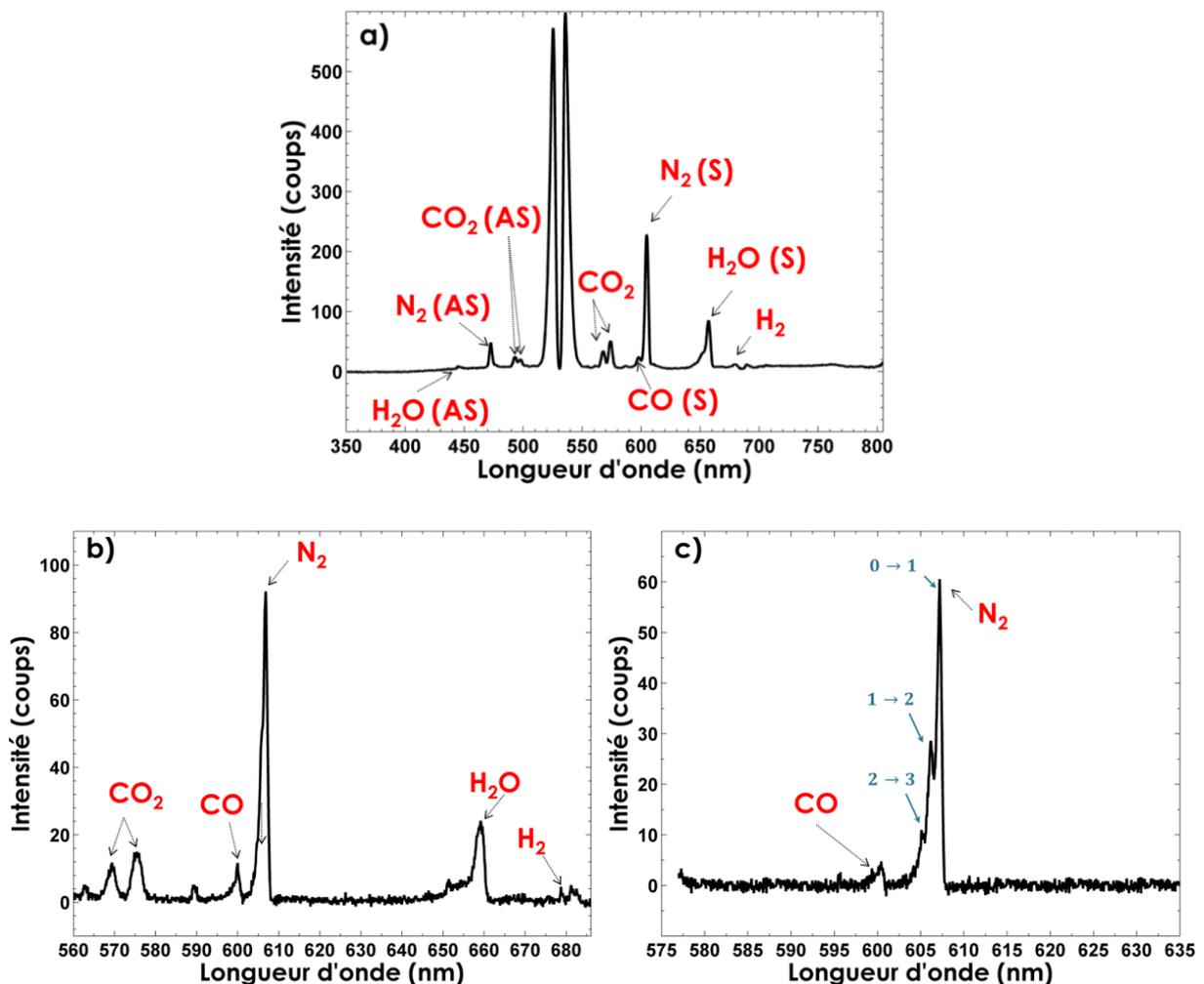


Figure 2-39 : Exemples des spectres de diffusion Raman moyennés sur 400 spectres instantanés obtenus sur l'axe du système de collection pour différentes résolutions spectrales dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH_4 -Air de richesse 1.3 (a) pour le spectrographe HoloSpec, (b) réseau 600 traits/mm, (c) réseau 1200 traits/mm, (S) Stokes, (AS) Anti-Stokes.

2.6 Système d'obturation électro-optique

Lors de mesures dans les flammes, le signal Raman peut être masqué par d'autres signaux parasites constitués des émissions propres de la flamme et d'émissions parasites induites par le laser comme la LIF. La somme de toutes ces contributions rend complexe toute mesure quantitative par diffusion Raman, cette dernière étant très faible comparée aux autres. Néanmoins, contrairement au signal de diffusion Raman, la plupart de ces émissions parasites est non polarisée. Ainsi, pour distinguer les émissions parasites du rayonnement Raman, la propriété de conservation de la polarisation de l'onde incidente par la diffusion Raman est utilisée. Un système d'obturation électro-optique basé sur cette propriété de la diffusion Raman spontanée a été développé. Ce système repose sur l'utilisation d'une cellule de Pockels offrant ainsi un temps de réponse extrêmement rapide. Le système d'obturation électro-optique est composé d'une cellule de Pockels placée entre deux polariseurs croisés (Figure 2-40). La propriété d'ouverture et de fermeture de cet obturateur se fait par rotation de la polarisation de la lumière qui le traverse. Ce dernier n'a jamais été utilisé pour l'application de la diffusion Raman spontanée dans les flammes. Son utilisation n'a été mentionnée que pour l'analyse par diffusion Raman de céramiques chauffées à hautes températures [99] et pour le système d'imagerie infra-rouge [98], mais jamais pour des mesures 1D dans des gaz à hautes températures.

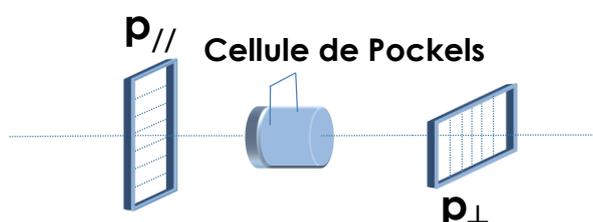


Figure 2-40 : Schéma descriptif du système d'obturation électro-optique utilisé dans cette étude.

Les éléments composants cet obturateur sont brièvement décrits avant de donner une description plus détaillée des propriétés de l'obturateur et de son potentiel pour la mesure de diffusion Raman spontanée.

Cellule de Pockels

L'élément essentiel dans cet obturateur rapide est la large cellule de Pockels, adaptée pour une mesure 1D. Une cellule de Pockels est un dispositif optique composé d'un matériau électro-optique (EO) dont les caractéristiques optiques (indices de réfraction) dépendent du champ électrique appliqué. Elle est constituée d'un cristal (généralement KDP, KD * P ou niobate de lithium LiNbO_3) pris en sandwich entre deux électrodes latérales. Dans cette étude, le cristal électro-optique utilisé est un KDP du fait de sa bonne tenue mécanique, sa transparence dans le visible et sa disponibilité en grande dimension qui est indispensable pour les mesures unidimensionnelles.

2.6 Système d'obturation électro-optique

L'application d'une haute tension aux bornes des électrodes crée le champ électrique dans le cristal et provoque l'apparition de la biréfringence. Cette dernière est proportionnelle au champ électrique appliqué. L'ensemble se comporte comme une lame de retard contrôlée grâce au champ électrique (généré par une haute tension) appliqué au cristal. Cette lame de retard permet de contrôler l'état de polarisation en sortie du cristal.

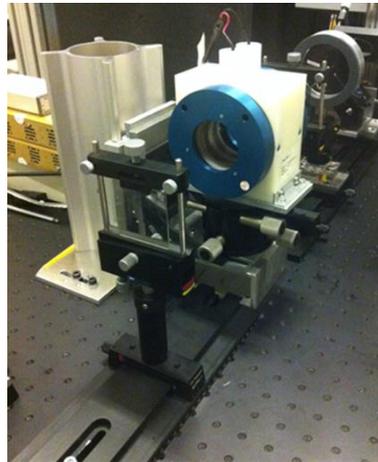


Figure 2-41 : Photographie de la cellule de Pockels placée entre deux polariseurs croisés.

La cellule de Pockels (LAP-50, KD*P, 50 mm d'ouverture, Quantum Technology) utilisée dans notre système d'obturation est illustrée dans la Figure 2-41. Cette cellule présente une originalité de par sa grande ouverture (diamètre 50 mm). Ainsi, elle permet de réaliser des mesures unidimensionnelles sur un plus grand angle solide de lumière diffusée et donc de récolter une plus grande quantité de signal Raman. La cellule de Pockels est placée dans le système confocal après la fente d'ouverture de 400 μm pour maximiser le parallélisme de la lumière qui la traverse et pour éliminer un maximum de lumière parasite des émissions de flamme provenant des points hors focal. En raison de la dépendance de la performance de la cellule de Pockels à l'alignement optique, le cristal est inséré sur une monture optique qui permet de régler les paramètres (tangage, lacet et roulis (pitch, yaw and roll)).

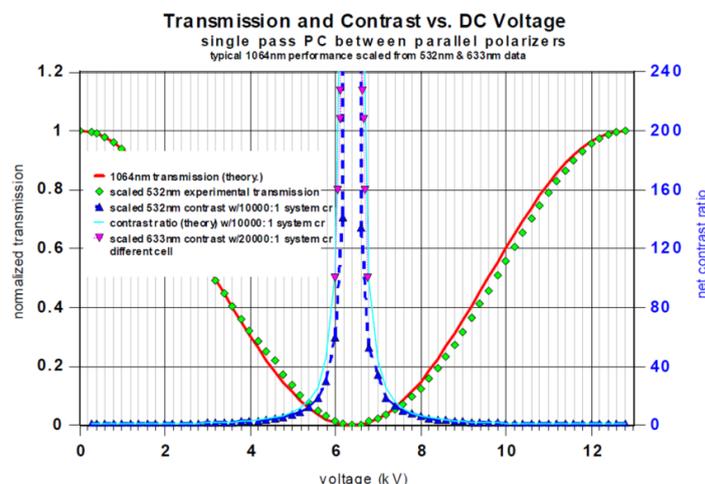


Figure 2-42 : Transmission et rapport d'extinction en fonction de la tension appliquée (Quantum technology).

La Figure 2-42 illustre les performances théoriques et expérimentales de la cellule de Pockels entre deux polariseurs parallèles. La transmission théorique (courbe rouge solide) entre deux polariseurs parallèles est proportionnelle à $\cos^2(\theta)$, où θ est l'angle que l'axe principal de polarisation fait par rapport au plan du deuxième polariseur. La transmission de la cellule de Pockels ainsi que celle du système d'obturation sont détaillées dans le chapitre suivant (Chapitre 3).

Contrôleur de haute tension

Un générateur de haute tension (HVP-5LP, Quantum Technology) satisfaisant les critères de la cellule de Pockels (haute tension comprise entre 3 et 10 kV) est utilisé. Ce dispositif de commande reçoit une impulsion TTL à partir du générateur d'impulsion retardée (DG 535, Stanford Research Systems), permettant sa synchronisation avec la caméra et le laser, puis fournit la tension de déclenchement nécessaire à la cellule de Pockels. Ce générateur entraîne le cristal de la cellule de Pockels avec des ondes carrées à haute tension avec une amplitude réglable de 0 à 8 kV. La durée de l'impulsion de haute tension est réglable de 100 ns à 1 ms.

Polariseurs

L'utilisation des polariseurs dans le système d'obturation électro-optique est généralement un compromis entre rapport d'extinction et transmission, et est ainsi très dépendante du milieu à étudier. De plus, ces derniers jouent un rôle très important puisque la transmission du système d'obturation global est limitée par celle des polariseurs. Différents types de polariseurs ont été utilisés durant cette étude. Ceux en grille métallique (19WG-50, Quantum Technology) ont été utilisés dans la majorité des expériences réalisées. Ces polariseurs présentent un bon compromis entre le rapport d'extinction supérieur à 800 :1 dans le domaine spectral (550–700 nm) contenant les rayonnements de diffusion Raman avec 85 % de transmission de la lumière incidente polarisée. La mesure du rapport d'extinction des polariseurs a été vérifiée expérimentalement à l'aide d'une lampe à ruban de tungstène (WI 17/G 9V/16A E 27) dont la capacité importante à émettre suffisamment de lumière parasite (Figure 2-43) a été prouvée.

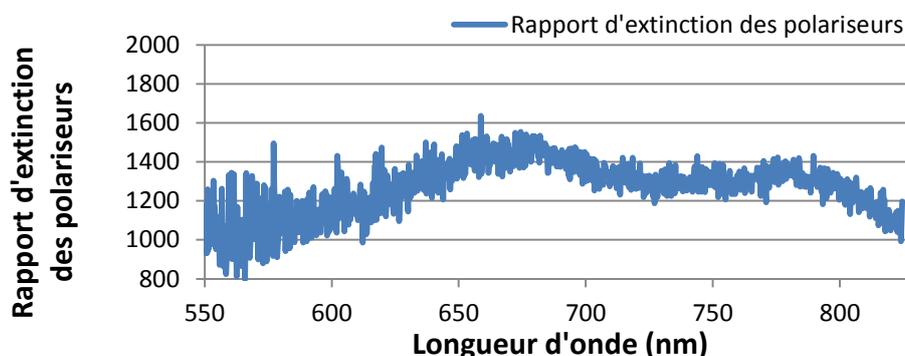


Figure 2-43 : Rapport d'extinction des polariseurs de Quantum technology.

2.6 Système d'obturation électro-optique

Lors de l'étude des flammes très lumineuses (flammes de diffusion émettant trop des suies), nous avons utilisé des polariseurs (colorPol® VIS 600 BC4 CW01, Codixx) dont le rapport d'extinction est assez élevé (supérieur à 10 000 :1) dans le domaine spectral de la diffusion Raman (Figure 2-44). Le problème créé avec l'utilisation de ce type de polariseur est que la transmission du signal polarisé diminue (inférieure à 90 %). Pour les mesures réalisées dans des milieux émettant une très faible quantité de signal lumineux, comme dans l'air préchauffé, on utilise des polariseurs traités anti-reflet dans le visible (Tiffen Digital HT High Transmission, Titanium, 77 mm,) dont le rapport d'extinction est très faible (inférieur à 100 :1) mais avec une transmission supérieure à 98 %.

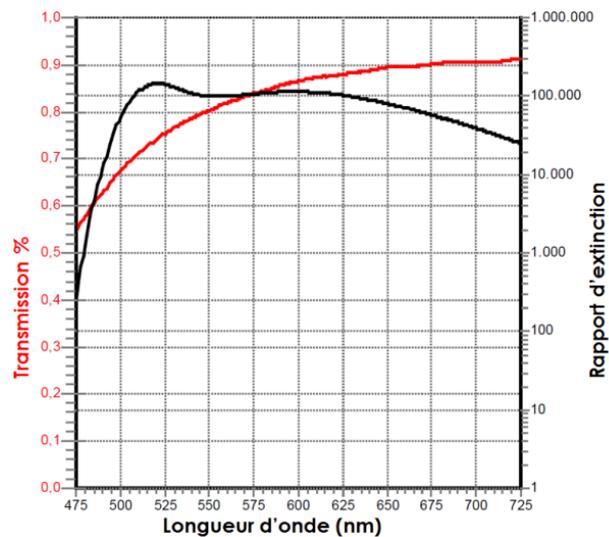


Figure 2-44 : Transmission et rapport d'extinction des polariseurs de Codixx.

Chapitre 3 Développement d'un système d'obturation électro-optique

3.1 Introduction

Bien que l'on dispose maintenant de sources laser énergétiques, l'augmentation du rapport S/B est encore soumise à la sensibilité du système de détection. Nous avons discuté dans le chapitre précédent (§ 2.5.1) de la nécessité d'utiliser des caméras CCD rétro-éclairées pour les mesures Raman dans les flammes, et avons constaté que le principal inconvénient de ce type de détecteur est l'absence d'obturation rapide. En raison du principe de lecture de ces caméras, les pixels peuvent être exposés à d'autres lumières au cours de la lecture du signal, en particulier lorsque le détecteur est disposé en permanence en face d'une source lumineuse comme une flamme. Sans obturateur, l'émission de la flamme est intégrée sur le temps d'exposition imposé par la longue durée de lecture de la caméra (par exemple 97 ms est le temps de lecture de 8 régions de 50 pixels chacune). La caméra n'étant pas protégée au cours de cette période, le signal ainsi collecté est dominé par l'émission de flamme, dont le signal devient très important par rapport aux faibles signaux Raman présents pendant 310 ns en simultané de l'exposition. On obtient ainsi un effet de traînée qui est dû au déplacement de la charge au cours de la lecture (§ 2.5.1). Pour pouvoir utiliser ce type de détecteur, il faut donc employer un autre dispositif, un obturateur rapide, afin d'éliminer l'effet des émissions parasites sur le rayonnement Raman.

L'obturateur doit posséder un certain nombre de qualités pour être efficace en spectroscopie Raman. Il ne doit laisser passer la lumière que pendant la durée d'émission de la diffusion Raman. Pour cela, il doit pouvoir être synchronisé avec le laser et donc avoir un temps de réaction rapide et aussi un rapport d'extinction (rapport OFF/ON) important. Si un de ces points n'est pas respecté, alors soit le signal Raman ne sera pas collecté dans son

intégralité, soit l'extinction des lumières parasites sera incomplète. À ce jour, il n'existe pas d'obturateurs mécaniques offrant des performances suffisantes. Nous avons noté précédemment (§ 1.3.2.1) qu'un obturateur, dont le temps d'exposition est de l'ordre de la nanoseconde, ne peut être qu'optique. Pour construire un tel obturateur, l'effet Pockels permet de concevoir une porte optique de durée ultra-courte, utilisable pour isoler la lumière parasite, composée de l'émission de flamme et des émissions induites par le laser, de la lumière provenant de la diffusion Raman spontanée. Néanmoins, l'utilisation de l'obturateur à base de la cellule de Pockels a été limitée ces dix dernières années en raison de la petite ouverture des cellules de Pockels, ce qui explique pourquoi elle n'a jamais été utilisée pour des mesures de diffusion Raman spontanée dans les flammes. En outre, dans les flammes turbulentes, l'utilisation de la diffusion Raman tend vers le développement de mesures unidimensionnelles avec une forte résolution spatiale ($\sim 100 \mu\text{m}$) pour résoudre les échelles de la turbulence et permettre la mesure de gradients suivant une ligne. Cela entraîne des difficultés supplémentaires pour l'utilisation de ce type d'obturateur, à savoir disposer d'une grande ouverture et maintenir une lumière collimatée sur tout le diamètre de la cellule.

Dans ce chapitre, l'obturateur électro-optique à base de cellule de Pockels de grande ouverture est évalué en tant que porte optique rapide pour les caméras CCD rétro-éclairées, dans le but de réaliser des mesures de diffusion Raman 1D dans les flammes. Rappelons que les éléments composants de l'obturateur électro-optique ont été décrits en détail dans le chapitre précédent (§ 2.6). La cellule de Pockels de diamètre 50 mm est placée entre deux polariseurs croisés à l'intérieur d'un système de collection confocal, où la lumière provenant du volume de mesure est collimatée. La cellule de Pockels étant un obturateur optique, la transmission du système est une propriété qui peut être rapidement limitante comme cela a été constaté pour les obturateurs à cristaux liquides ferroélectriques expliqués dans le paragraphe (§ 1.3.2.1). La transmission de chaque élément de ce système d'obturation est donc mesurée.

Pour des mesures ponctuelles, le signal transmis à travers l'obturateur peut être limité par la transmission des polariseurs, mais aussi par la qualité de collimation et de l'inhomogénéité spatiale du champ électrique appliqué à travers la cellule de Pockels de grande ouverture. Ainsi, l'homogénéité spatiale de la réponse de la cellule et l'influence de la tension appliquée sont analysées. La tolérance angulaire du système est analysée pour les mesures de diffusion Raman 1D, puisque des difficultés supplémentaires liées au non-parallélisme des rayons hors axe peuvent affecter l'efficacité de la transmission radiale de l'obturateur. Ensuite, l'aptitude du système pour des mesures de diffusion Raman spontanée est d'abord évaluée dans l'air ambiant pour la détection unidimensionnelle. Enfin, la capacité de l'obturateur à réduire les lumières parasites d'émissions d'une flamme méthane-air (à faible et forte luminosité) et à améliorer le rapport signal-sur-bruit (S/B) est démontrée.

3.2 Principe de fonctionnement

Lorsqu'un champ électromagnétique est appliqué à un milieu, il en perturbe les propriétés diélectriques. Dans un milieu anisotrope, la biréfringence est modifiée, alors que dans un milieu isotrope, une biréfringence est induite. Si la variation d'indice de réfraction est proportionnelle au champ appliqué, on parle d'effet électro-optique linéaire ou d'effet Pockels. Si la variation est proportionnelle au carré du champ, il s'agit alors de l'effet électro-optique quadratique, encore appelé effet Kerr.

L'idée principale de l'utilisation du système d'obturation à base de cellule de Pockels pour la diffusion Raman spontanée repose sur la conservation de la polarisation par le signal Raman, et le fait que cette diffusion est induite pendant la durée de l'impulsion laser (310 ns). De plus, l'émission propre de flamme est pour sa part un signal continu non polarisé. Elle est par conséquent émise sur un temps beaucoup plus long, ce qui fait que seule une petite partie sera collectée lorsque le temps d'exposition du capteur est réduit. L'obturateur à base de cellule de Pockels utilise l'effet électro-optique induit par l'application d'une haute tension (HV) pour modifier le retard d'un cristal biréfringent, ce qui conduit à la commutation rapide de la polarisation.

Lorsqu'une haute tension est appliquée au niveau des électrodes de la cellule, les indices de réfraction du cristal changent, faisant tourner la polarisation de la lumière de 90° pendant un temps très court lorsque la tension est bien choisie. Étant donné que la lumière de la diffusion Raman est polarisée et que les lumières parasites ne le sont pas, il est possible d'atténuer fortement le rayonnement reçu par le détecteur tout en conservant une bonne partie de la lumière issue de la diffusion Raman en utilisant deux polariseurs croisés de part et d'autre de la cellule de Pockels. La présence du premier polariseur permet de sélectionner une direction de polarisation pour le rayon lumineux qui traverse ensuite la cellule de Pockels. Les axes de polarisation des deux polariseurs sont croisés, afin qu'aucun signal ne passe lorsque la cellule de Pockels n'est pas alimentée.

Lorsque nous appliquons une haute tension, nous tournons la polarisation afin qu'elle soit parallèle au deuxième polariseur. Le temps d'ouverture de la cellule de Pockels varie entre 20 nanosecondes et quelques centaines de nanosecondes en fonction du type de cellule de Pockels. Dans cette étude, la haute tension appliquée est de 4.85 kV et sa durée est ajustée à 500 ns. Le signal envoyé au générateur de haute tension de la cellule de Pockels se fait à travers une fibre optique pour éviter que les parasites engendrés par les forts bruits électromagnétiques générés par la haute tension du contrôleur ne remontent au générateur de délai multi-voies.

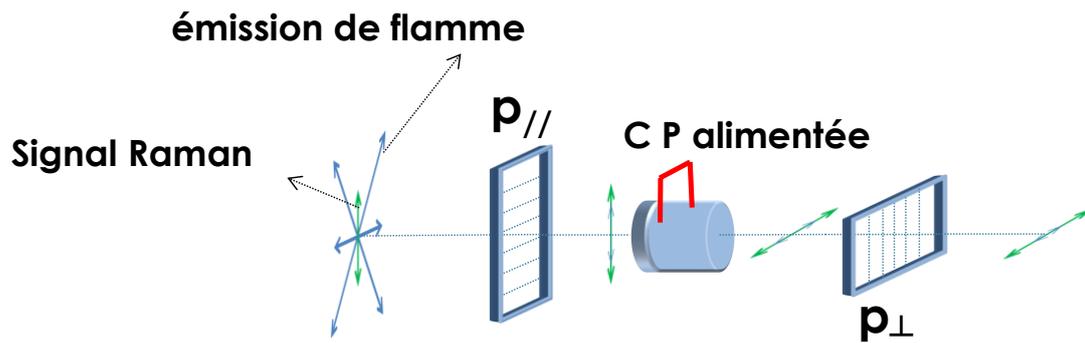


Figure 3-1 : Évolution de la transmission du rayonnement collecté à travers le système d'obturation électro-optique alimenté (Le signal Raman représenté en flèche vert, l'émission de flamme est représentée en bleu).

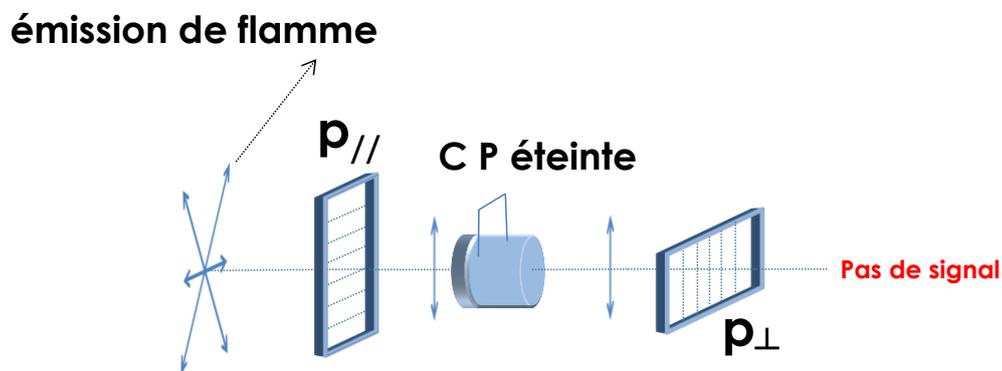


Figure 3-2 : Évolution de la transmission du rayonnement collecté à travers le système d'obturation électro-optique éteint (Le signal Raman représenté en flèche vert, l'émission de flamme est représentée en bleu).

Pour résumer, les principales étapes du principe de l'obturateur électro-optique pour les mesures Raman 1D dans les flammes sont décrites ci-dessous :

- 1) Le rayonnement provenant du volume de mesure, contenant les lumières des émissions de flamme et de la diffusion Raman, est collimaté par la lentille f_3 puis il est polarisé par le premier polariseur avant d'entrer dans le cristal de la cellule de Pockels.
- 2) Avec une haute tension appliquée au cristal, l'obturateur s'ouvre par rotation de la polarisation de la lumière collimatée de 90° . Ainsi, la lumière peut passer à travers le second polariseur, et ensuite être focalisée à la fente d'entrée du spectrographe. La tension est appliquée pendant une courte durée encadrant l'impulsion laser. Le système agit alors comme un obturateur ouvert avec une largeur de porte optique fixée à 500 ns (Figure 3-1).
- 3) Sans application de haute tension, le signal est bloqué par le second polariseur orienté orthogonalement, et le système agit comme un obturateur fermé pendant le reste du temps (100 ms-500ns). Cet effet est utilisé pour bloquer les émissions permanentes de la flamme (Figure 3-2).

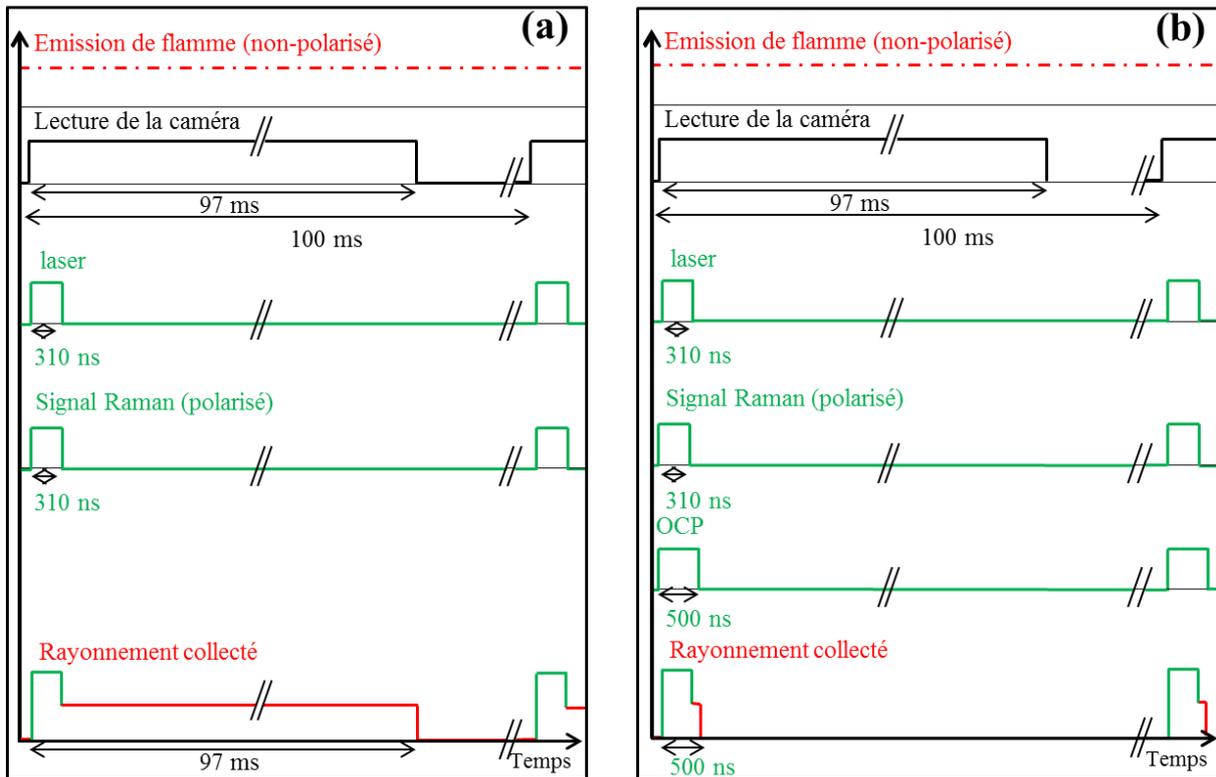


Figure 3-3 : Importance de l'effet de l'émission propre de flamme sur le signal collecté (a). Importance temporelle du système d'obturation électro-optique à réduire les émissions propres de flamme (b). L'émission de la flamme en rouge et le signal Raman collecté en vert (droite).

Les chronogrammes de la Figure 3-3 montrent le principe de l'obturation. Théoriquement, deux paramètres principaux pourraient affecter le ratio OFF/ON (contraste de la cellule de Pockels) et ainsi le bon fonctionnement de la cellule de Pockels [211]:

- 1) Le premier paramètre est la collimation du faisceau. Sans une bonne collimation sur toute l'ouverture du cristal, une non-uniformité de la transmission peut être observée lorsque le champ électrique est appliqué. Ces cellules sont légèrement difficiles à aligner en raison de leur anisotropie intrinsèque qui représente un désavantage et qui résulte d'une faible tolérance angulaire [212]. Pour cette raison, il est indispensable de placer le système d'obturation à l'intérieur d'un système de collection confocale.
- 2) Le deuxième paramètre est la non-uniformité du champ électrique à travers le cristal, problème tout à fait commun pour les modulateurs électro-optiques à grande ouverture. Cette uniformité est liée à la longueur des électrodes métalliques à l'extérieur du cristal le long de l'axe des Z.

La fente ajustable insérée au point focal entre la deuxième et la troisième lentille du système de collection permet non seulement d'éliminer un maximum de lumière indésirable liée à l'émission propre de la flamme, mais aussi de s'assurer que la lumière Raman diffusée

arrivant sur le spectrographe ne provient que du point focal de la première lentille, améliorant la collimation de la lumière traversant la cellule de Pockels.

3.3 Homogénéité spatiale de la réponse de cellule de Pockels

Lors des mesures 1D de diffusion Raman, l'uniformité du signal collecté hors axe, résulte d'un compromis entre la nécessité d'avoir un angle solide de collection assez large et l'efficacité du système de collection pour collimater la lumière provenant hors axe. Ce compromis donne des limitations à l'utilisation des cellules de Pockels avec de grands diamètres. Pour cela, les performances de l'obturateur reposent sur la qualité de la cellule de Pockels de grand diamètre (homogénéité radiale du cristal et du champ électrique appliqué) et sur la capacité du système optique à collimater la lumière sur toute la section transversale de la cellule de Pockels, en particulier dans le cas de mesures 1D. Dans cette section, nous nous penchons sur la mesure de l'homogénéité spatiale de la réponse du cristal de la cellule de Pockels.

Pour analyser la performance intrinsèque de la cellule de Pockels, il est important de réaliser l'étude à l'aide d'un faisceau de lumière collimatée, comme un faisceau laser. La mesure de l'homogénéité spatiale du rapport d'extinction est effectuée en balayant toute la section transversale de la cellule de Pockels, placée entre les deux polariseurs croisés avec un faisceau laser fourni par une diode laser (0.2 mrad de divergence) fonctionnant à 650 nm. L'intensité transmise à travers le système d'obturation est mesurée à l'aide d'une photodiode couplée avec un amplificateur électronique qui donne une réponse linéaire et une gamme de tension dynamique de 0-15000 mV (Figure 3-4).

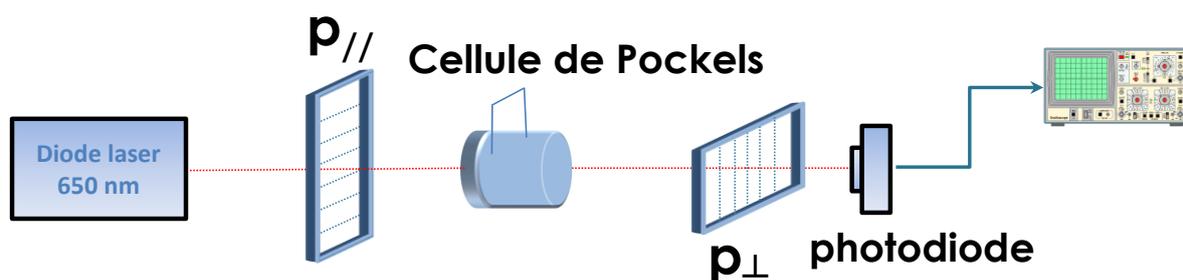


Figure 3-4 : Dispositif expérimental pour la mesure de l'homogénéité spatiale de la réponse de la cellule de Pockels.

D'abord polarisé par le premier polariseur, le faisceau de diode laser passe à travers la cellule de Pockels, puis est bloqué par le second polariseur. Dans ce cas, la lumière transmise représente un résiduel appelé signal Off, qui doit être minimisé en réglant l'alignement de la cellule de Pockels. La cellule de Pockels est installée sur une monture optique permettant de changer la position de la cellule de Pockels, en accédant à trois

degrés de liberté. Le centrage de la cellule de Pockels par rapport au signal laser est quant à lui réglé à l'aide des translations verticales et horizontales. L'orientation de la cellule est réglée de façon à obtenir le rapport d'extinction le plus élevé, qui est déterminé par le minimum de transmission à travers les polariseurs croisés.

Les manipulations effectuées se déroulent dans l'ordre suivant : Pour commencer, une acquisition du signal est faite sans le système d'obturation, ce qui constitue notre point référence, puis nous plaçons la cellule de Pockels sans l'alimenter. Elle est orientée de façon à minimiser les pertes de signal. Normalement, à ce stade, la perte du signal ne doit pas dépasser les 2 %. Nous plaçons ensuite le premier polariseur avec un axe de polarisation laissant passer la lumière polarisée. Puis, nous installons le deuxième polariseur et vérifions qu'aucun signal ne passe lorsqu'aucune tension n'est appliquée aux bornes de la cellule de Pockels, en ajustant l'orientation de ce polariseur. Enfin, la cellule de Pockels est alimentée, et nous observons sa capacité à transmettre le signal polarisé.

Lorsque la haute tension de 4.85 kV est appliquée au cristal, l'intensité lumineuse mesurée représente le signal du faisceau polarisé transmis. Ce signal, capté par la photodiode, est appelé signal On. Les signaux On et Off obtenus par le pointage du faisceau laser à différentes positions sur la section transversale de cristal sont tracés ci-dessous (Figure 3-5, Figure 3-6).

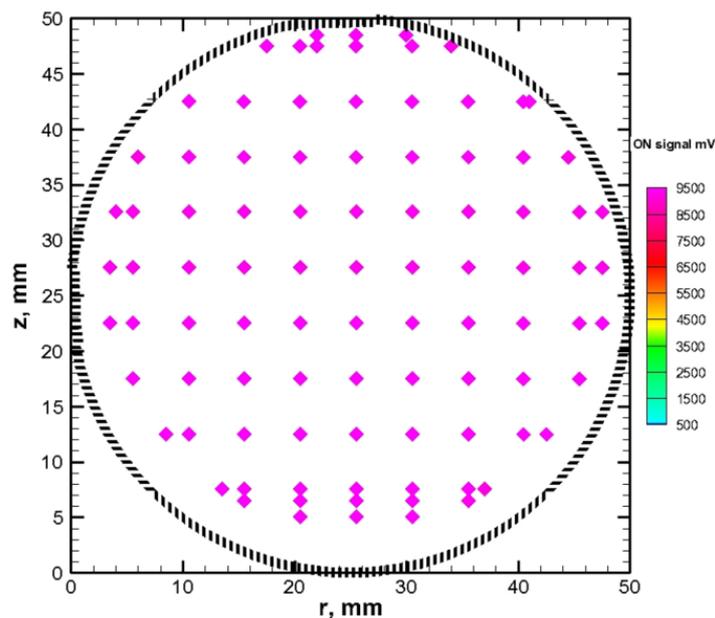


Figure 3-5 : Signal transmis à travers le système d'obturation (la cellule de Pockels est alimentée).

La Figure 3-5 (où la cellule de Pockels est alimentée) montre le signal transmis On, qui est très élevé, à peu près d'une dizaine de volt (supérieur à 9500 mV). Ce dernier vérifie le fait d'avoir une transmission supérieure à 70 % de la lumière incidente polarisée, prouvant ainsi l'homogénéité spatiale des champs électriques appliqués au cristal obtenu grâce à la forme cylindrique des électrodes [213]. Il révèle ainsi l'homogénéité spatiale de la réponse

3.3 Homogénéité spatiale de la réponse de cellule de Pockels

active de l'obturateur électro-optique et sa capacité à transmettre le rayonnement désiré tel que le signal Raman polarisé. Ce résultat est important puisqu'il montre que la transmission de la cellule de Pockels mesurée est très bonne ($\sim 98\%$), et que la transmission obtenue du système complet correspond à celle de la combinaison des deux polariseurs.

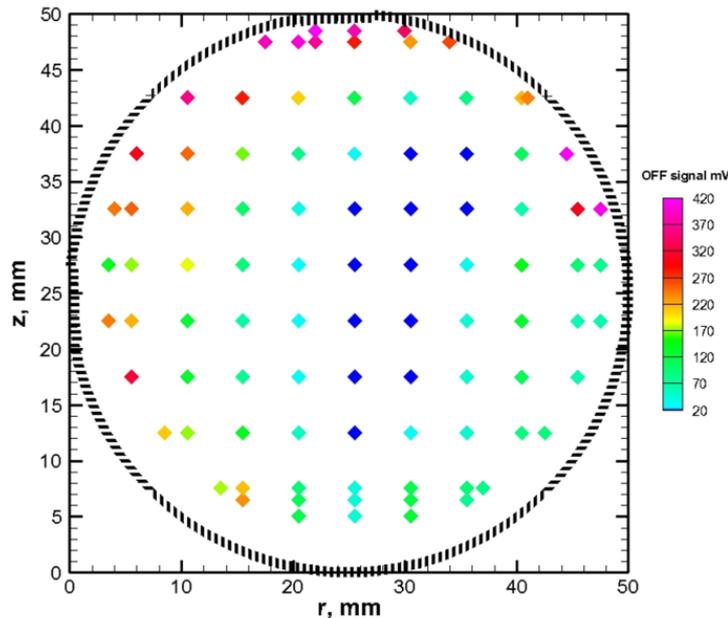


Figure 3-6 : Signal transmis à travers le système d'obturation (la cellule de Pockels est éteinte).

Comme l'on pouvait s'y attendre, le signal Off mesuré est faible (inférieur à 100 mV) (Figure 3-6). La faiblesse du signal Off est équivalente à une transmission inférieure à 1 % dans près de 80 % de l'ouverture. Par contre, ce signal n'est pas uniforme spatialement, puisque la valeur la plus faible (~ 20 mV) est mesurée près de l'axe de la cellule de Pockels et la plus élevée (420 mV) à la périphérie. En interprétant les résultats, on remarque que des contrastes supérieurs à 100:1 ont été obtenus dans près de 80 % de l'ouverture de la cellule de Pockels (5 mm à 45 mm). La valeur la plus élevée est mesurée sur l'axe 500:1 et correspond à la plus faible transmission lorsque la cellule de Pockels n'est pas alimentée ($\sim 0.2\%$), tandis que le plus faible contraste est obtenu à la périphérie 20:1, ce qui correspond à la transmission la plus élevée lorsque la cellule de Pockels n'est pas alimentée ($\sim 4\%$). Cet effet peut être attribué à la valeur du résiduel induit par le stress biréfringence du cristal et à des légers désalignements du faisceau laser menant à la dépolarisation du faisceau au moment où aucun champ électrique n'est appliqué [214].

En conclusion, l'efficacité de la cellule de Pockels présente un très bon contraste dans plus de 80 % de la surface de la cellule. Elle est effectivement bien meilleure en son centre que sur ses bords. Avec l'ensemble de ces résultats, on peut prédire pour les mesures Raman 1D, que plus de 70 % de la lumière incidente polarisée peut passer à travers notre système d'obturation, et que moins de 50 % des lumières non polarisées sont présentes pendant la courte durée de l'application de la haute tension. Sachant que la lumière acquise à partir des émissions de la flamme devient importante quand elle est intégrée sur un temps

d'exposition long, notre système d'obturation peut théoriquement atténuer considérablement le rayonnement de fond.

3.4 Transmission de l'obturateur pour une mesure Raman ponctuelle

Après l'évaluation de l'homogénéité spatiale de la réponse de la cellule de Pockels, l'efficacité du système d'obturation à transmettre le signal de diffusion Raman dans l'air est analysée. Cette transmission a été déterminée par des acquisitions dans l'air à la température ambiante. Deux systèmes optiques avec différents grandissements optiques sont utilisés dans cette étude (Figure 3-7, Figure 3-8). Pour les deux configurations, le premier télescope (f_1, f_2) est composé d'une première lentille de distance focale $f_1 = 150$ mm et d'ouverture $f/2$ et d'une deuxième lentille de distance focale $f_2 = 300$ mm et d'ouverture $f/4$. La première est placée à une distance $d = f_1$ à partir du faisceau laser, alors que la deuxième focalise la lumière dans le plan de la fente ajustable de $400 \mu\text{m}$.

Pour la première configuration (A), le deuxième télescope (f_3, f_4) est composé de deux lentilles, $f_3 = 200$ mm ($f/4$) et $f_4 = 300$ mm ($f/4$), et est utilisé avec le spectrographe d'imagerie $f/4$ (Acton Research SpectraPro-300i, $f300$, réseau 600 traits/mm et 1200 traits blazé à 500 nm, 0.1 nm/pixel et 0.045 nm/pixel respectivement) [215,216,24,217]. Dans cette configuration, le grandissement est égal à 3 et le champ de vision le long du faisceau laser mesure près de 2.1 mm de longueur et de $150 \mu\text{m}$ de largeur. Il est limité par la largeur de la fente d'entrée du spectrographe de $200 \mu\text{m}$, choisi pour fournir un bon compromis entre le signal et la résolution spectrale. Les spectres sont acquis sur huit zones de mesures simultanées avec une résolution spatiale de $300 \mu\text{m}$ (binning de 48 pixels).

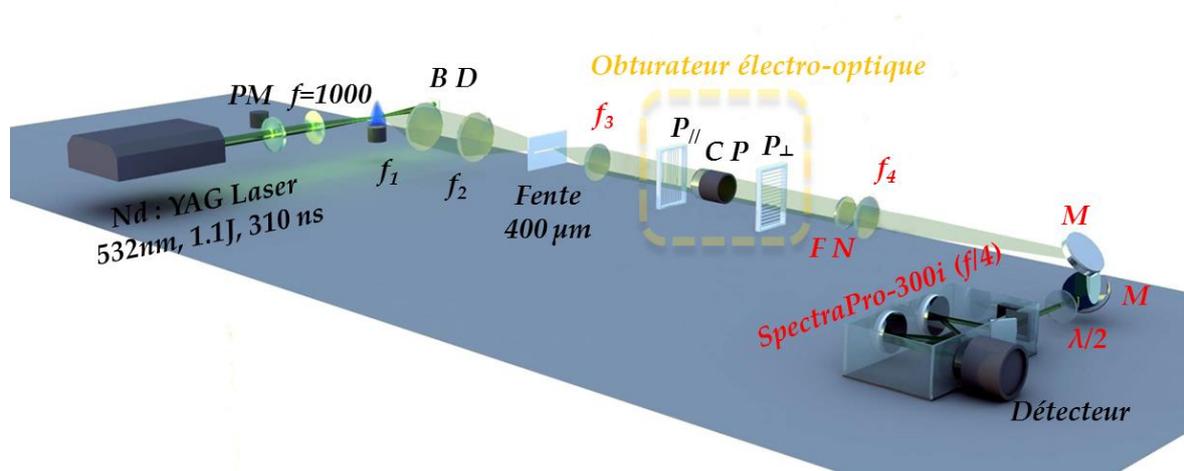


Figure 3-7 : Configuration A du dispositif expérimental utilisé pour l'évaluation du système d'obturation; f , lentille de distance focale (mm); CP, cellule de Pockels; P, polariseur; BD, beam dump (piège de lumière); PM, puissance mètre; FN, filtre Notch (532 nm, FWHM 20 nm); $\lambda/2$ (traitée AR à 400-700nm).

3.4 Transmission de l'obturateur pour une mesure Raman ponctuelle

Pour la seconde configuration (B), le deuxième télescope (f_3, f_4) est composé de deux lentilles, $f_3 = 100 \text{ mm}$ ($f/2$) et $f_4 = 100 \text{ mm}$ ($f/2$). Dans cette configuration, le grandissement est égal à 2, ce qui permet de fournir 11 zones de mesures simultanées avec une résolution spatiale de $300 \mu\text{m}$. Le spectrographe de la configuration B est un spectrographe d'imagerie équipé avec un réseau de transmission (Holospec, réseau HVG-590, $f = 85 \text{ mm}$, $f/1.8i$, Kaiser Optical Systems, 0.34 nm / pixel) et une fente interne de $250 \mu\text{m}$ de largeur [218]. En raison des différentes dispersions obtenues par l'utilisation des spectrographes dans les configurations A et B, les gammes de longueurs d'onde des spectres sont différents: $[557 \text{ nm}; 690 \text{ nm}]$ pour la configuration A et $[350 \text{ nm}; 805 \text{ nm}]$ pour la configuration B.

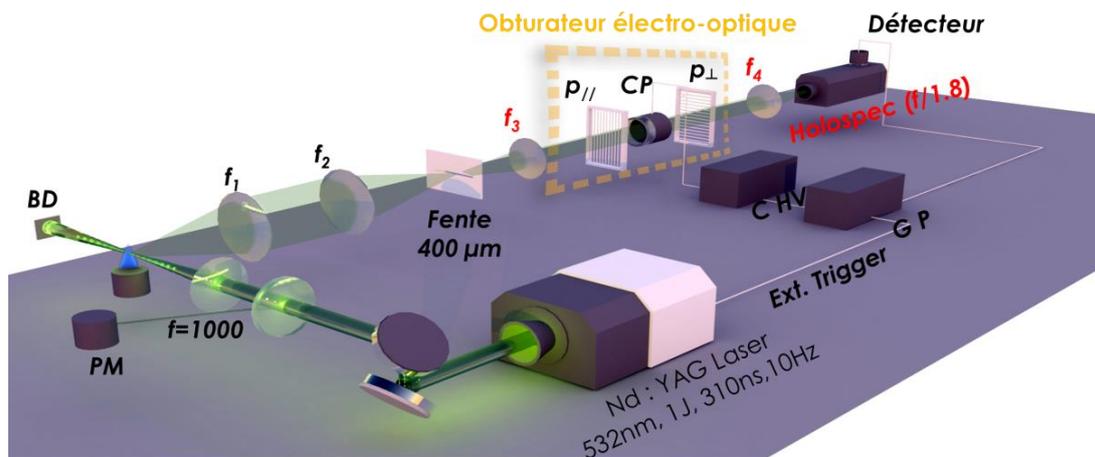


Figure 3-8 : Configuration B du dispositif expérimental utilisé pour l'évaluation du système d'obturation, en particulier pour la mesure de la tolérance angulaire. f , lentille de distance focale (mm); CP, cellule de Pockels; P, polariseur; BD, beam dump (piège de lumière); PM, puissance mètre; GP, générateur de pulse, C HV, commande de haute tension.

La Figure 3-9 montre un exemple des spectres de diffusion Raman mono-coup obtenus sur l'axe du système de collection dans l'air ambiant, sans obturateur et avec l'obturateur alimenté.

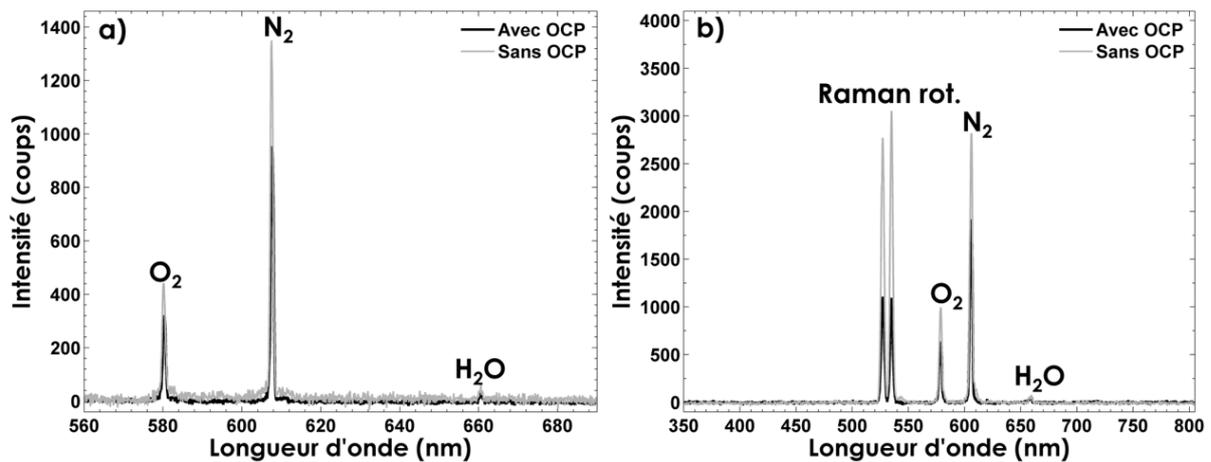


Figure 3-9 : Spectres de diffusion Raman mono-coup obtenus dans l'air ambiant sur l'axe du système de collection avec le système d'obturation alimenté (ligne noire) et sans le système d'obturation (ligne grise). (a) avec la configuration A ; (b) avec la configuration B.

Les spectres obtenus avec la configuration A montrent clairement le signal de diffusion Raman des bandes ro-vibrationnelles de O₂, N₂ et H₂O (Figure 3-9-a). Les intensités maximales ont été réduites de 440, 1380 et 55 coups sans obturateur à 315, 990 et 40 coups avec le système d'obturation allumé pour les bandes ro-vibrationnelles d'O₂, N₂ et H₂O, respectivement, montrant une transmission de 72 % pour la lumière polarisée. L'écart-type du bruit du fond est de quatre coups, conduisant ainsi à des bonnes valeurs du rapport S/B. La valeur de la transmission du système d'obturation d'environ 72 % est proche de celle des polariseurs à grille métallique et est très similaire pour tous les pics de diffusion Raman, ce qui révèle une dépendance négligeable à la longueur d'onde du système d'obturation dans la plage spectrale des mesures Raman.

Les spectres obtenus avec la configuration B montrent en plus du signal de diffusion Raman des bandes ro-vibrationnelles d'O₂, N₂ et H₂O, le signal correspondant aux bandes rotationnelles grâce à la plus large couverture spectrale de ce spectrographe (Figure 3-9-b). Une transmission aux alentours de 70 % pour la lumière polarisée a été aussi notée. Par contre, nous avons noté une perte supérieure à 30 % pour le signal de la bande rotationnelle pure (rayonnement non polarisé), en raison de la réduction d'un facteur deux de la lumière non polarisée par le premier polariseur du système d'obturation.

Les résultats obtenus démontrent la pertinence du système d'obturation électro-optique pour les mesures mono-coups ponctuelles avec une transmission limitée uniquement par celle des deux polariseurs. La perte de 28 % du signal Raman correspond au taux de transmission de ces dispositifs optiques. Le tableau ci-dessous montre le taux de transmission des dispositifs optiques utilisés dans le système d'obturation (Tableau 3-1). La modification de ces polariseurs devrait être considérée comme un moyen d'améliorer la transmission du système. Ainsi, l'utilisation des polariseurs tels que Tiffen Digital HT ayant une transmission de 98 % peut améliorer considérablement la transmission du système d'obturation (§ 2.6).

Tableau 3-1 : Taux de transmission de la lumière polarisée des dispositifs optiques utilisés pour le système d'obturation électro-optique

| Dispositif optique | Taux de transmission |
|---|----------------------|
| Un polariseur seul en grille métallique | 86 % |
| Cellule de Pockels | 98 % |
| Système d'obturation | 72 % |

Effet de la tension appliquée

L'efficacité de l'obturateur dépend surtout de celle de la cellule à tourner la polarisation de la lumière qu'elle induit sur le rayonnement qui le traverse. Ainsi, elle va dépendre fortement du champ électrique appliqué au niveau de la cellule de Pockels. Une simple mesure permet de mettre en évidence ce phénomène : il suffit pour différentes

3.4 Transmission de l'obturateur pour une mesure Raman ponctuelle

hautes tensions de mesurer le signal Raman transmis à travers le système d'obturation. La Figure 3-10 présente des spectres Raman acquis avec le réseau de 1200 traits/mm dans l'air à la température ambiante pour différentes hautes tensions.

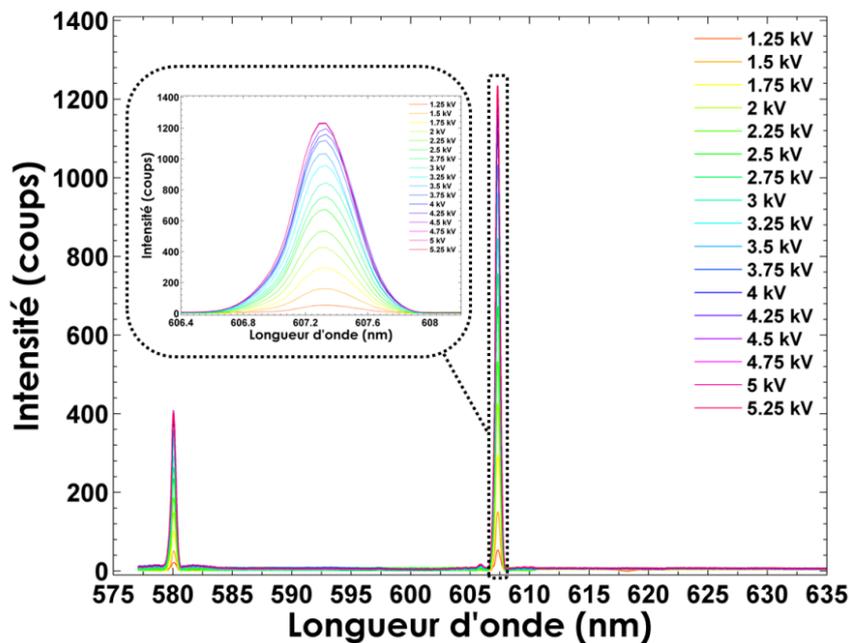


Figure 3-10 : Spectres de diffusion Raman acquis dans l'air ambiant sur l'axe du système de collection avec le système d'obturation allumé pour différentes valeurs de haute tension avec une résolution spatiale de 300 µm.

On voit qu'à partir d'une haute tension de 1.25 kV, les pics Raman de N_2 et O_2 d'une dizaine de coups commencent à apparaître. Le signal transmis va croître en augmentant la tension jusqu'à 4.5 kV où il atteint son maximum. Ensuite, une stabilité du signal transmis est obtenue pour des tensions supérieures à 4.5 kV. La Figure 3-11 montre l'évolution de la transmission normalisée du signal Raman de N_2 en fonction de la haute tension appliquée. Ainsi, nous avons vu que l'efficacité du système d'obturation à transmettre le signal Raman est proportionnelle à la haute tension appliquée aux bornes des électrodes de la cellule de Pockels.

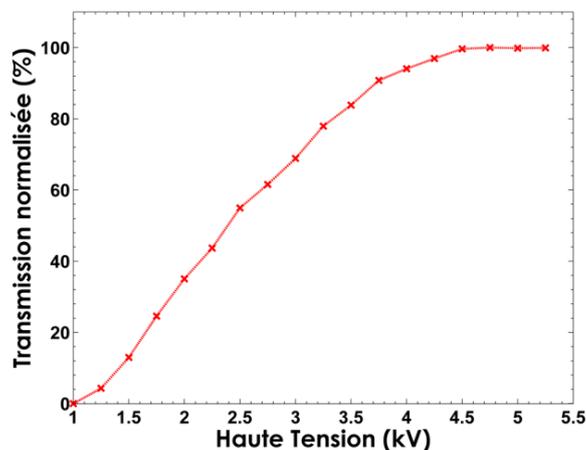


Figure 3-11 : Transmission de la porte optique en fonction de la haute tension appliquée.

Pour les mesures de spectres de diffusion Raman spontanée, la durée d'exposition du signal collecté du volume de mesure (durée d'application du champ électrique) est habituellement fixée de telle manière que l'on puisse recueillir la diffusion Raman induite par l'énergie de l'impulsion laser. Dès lors, pour une durée d'impulsion de 310 ns, la durée de porte optique est fixée à 500 ns, pour nous permettre de collecter la totalité du rayonnement Raman tout en limitant l'accumulation de lumière parasite. Elle peut être réglée à 310 ns, mais une porte optique de 500 ns était suffisante dans notre application pour supprimer les effets des émissions de flammes sur les spectres Raman.

3.5 Tolérance angulaire pour une mesure 1D

Ayant démontré la pertinence du système à réaliser des mesures ponctuelles, l'étape suivante consiste à présenter la quantification de l'efficacité radiale du système d'obturation. Pour ce faire, on analyse la capacité du dispositif à réaliser des mesures unidimensionnelles en investiguant l'homogénéité spatiale du profil de la diffusion Raman obtenu dans l'air. Les deux systèmes optiques avec différents grandissements optiques sont aussi utilisés dans cette étude pour analyser la tolérance angulaire du système d'obturation. L'accent est mis sur la seconde configuration permettant d'obtenir beaucoup plus de lumière parasite atteignant le détecteur, afin d'évaluer le rapport d'extinction du système d'obturation.

La Figure 3-12 montre les spectres mono-coups obtenus, avec le système d'obturation allumé, sur toute la longueur du volume de mesure pour les configurations A et B. Dans la première configuration, la longueur du volume de mesure est de 2.1 mm et la Figure 3-12-a montre que l'efficacité radiale est pratiquement plate le long du volume de mesure. Une légère diminution de 10 % de l'efficacité radiale peut être observée à la périphérie (Figure 3-13) en raison de la distance focale très courte et de la grande ouverture du système de collection. Le vignettage de la combinaison des lentilles (f_3 , f_4) contribue à cette diminution à hauteur de 9 %, tandis que 1 % est dû aux faibles rapports d'extinction du système d'obturation obtenus à la périphérie. Ainsi, la combinaison des lentilles (f_1 , f_2 , f_3 , f_4) de la configuration A collimate bien la lumière à travers la cellule de Pockels, et a pu préserver le parallélisme de la lumière collectée à l'axe optique de la cellule de Pockels. La qualité de la collimation est reliée à la taille du volume de la mesure imagée par la première paire de lentilles (f_1 , f_2) et à la longueur focale de la troisième lentille f_3 . À savoir que le grandissement de (f_1 , f_2) et la distance focale f_3 contrôlent la façon dont la lumière hors axe est collectée de l'extrémité de la longueur de volume sondée. Dans la configuration A, la collimation est obtenue sur la longueur de l'image du volume de mesure : sur toute la longueur du volume de mesure, la lumière est maintenue à l'intérieur de l'angle d'acceptation de la cellule de Pockels.

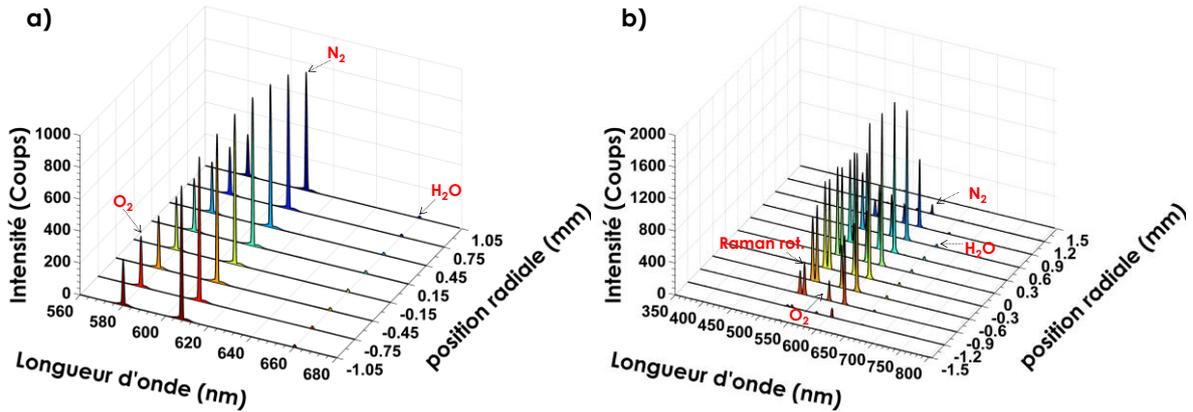


Figure 3-12 : Spectres de diffusion Raman mono-coup acquis dans l'air ambiant avec le système d'obturation allumé avec une résolution spatiale de 300 μm . (a) avec la configuration A ; (b) avec la configuration B.

La configuration B permet d'estimer la tolérance angulaire maximale. La Figure 3-12-b montre un exemple de 11 spectres de diffusion Raman mono-coups obtenus avec la configuration B. On remarque que le rayonnement de l'extrémité de la longueur sondée est mal transmis par le système d'obturation, où l'image par (f_1, f_2) est de 6 mm de long. Le rayonnement de diffusion Raman spontanée est centré sur une zone étroite d'environ 2.4 mm de large ($1/e^2$) (Figure 3-13), et le signal est à peu près constant (supérieur à 90 %) sur 1.2 mm. Au-delà de 1.2 mm, une diminution du signal est notée. Celle-ci illustre la perte du parallélisme des rayons et elle permet de déterminer l'angle limite de déviation tolérée par la cellule de Pockels. Les rayons optiques en provenance du centre de volume de mesure (ceux provenant des positions entre -0.6 mm et 0.6 mm) sont collimatés par la troisième lentille convergente de focal (100 mm) et vont entrer dans la cellule de Pockels parallèlement à son axe optique.

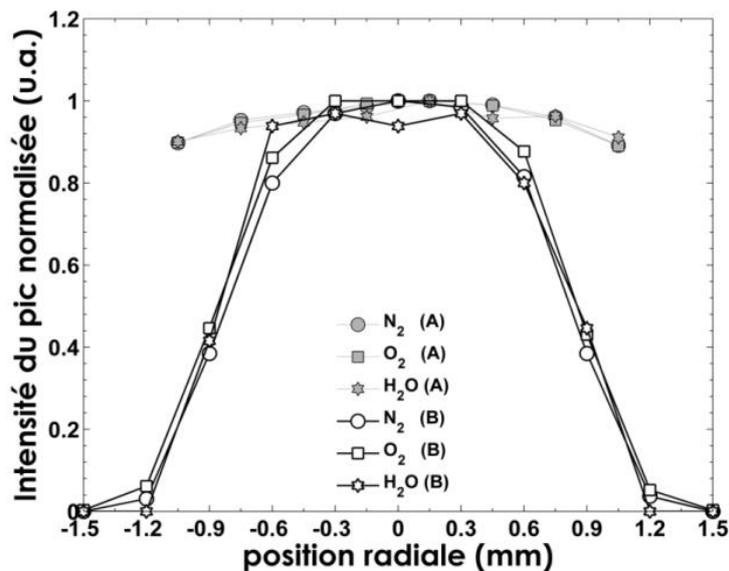


Figure 3-13 : Profil radial des pics de diffusion Raman spontanée dans l'air normalisé par leur maximum pour les deux configurations, A et B, avec le système d'obturation allumé.

Selon le grandissement du système de collection, $M_{12} = 2$, la longueur de 1.2 mm présentant une meilleure transmission correspond à 2,4 mm pour l'image transmise à travers (f_1, f_2). Compte tenu de cette longueur et de la longueur focale f_3 , l'angle d'acceptation maximal auquel la lumière entrante peut être transmise de façon homogène par le système d'obturation a été estimé à 0.69° avec l'hypothèse d'une lentille mince. Ainsi, pour les mesures Raman 1D, le grandissement de la paire de lentilles (f_1, f_2), M_{12} , et la longueur f_3 focale doivent être adaptés selon L (la longueur du volume sondé) afin de se conformer à cette tolérance angulaire, α_{max} :

$$L = \frac{2f_3 \times \tan \alpha_{max}}{M_{12}} \quad (3-1)$$

En conclusion, les intensités des pics normalisés obtenues à partir des signaux Raman de O_2 , N_2 et H_2O étaient très similaires, montrant la dépendance négligeable de l'obturateur électro-optique à la longueur d'onde sur la gamme spectrale collectée. Les trois lentilles (f_1, f_2, f_3) doivent être choisies pour obtenir une grande ouverture, un long volume de mesure, et de la lumière collimatée à travers les deux télescopes. L'angle d'acceptation maximal a été déterminé à partir de la configuration B et les résultats ont montré que la configuration A, présentant une efficacité radiale presque plate, était adaptée aux mesures multi-espèces 1D. Dans les chapitres suivants, c'est la configuration A qui a été donc choisie pour réaliser des mesures 1D Raman dans les flammes. Après avoir vérifié que le système d'obturation électro-optique est convenable pour des mesures instantanées 1D de diffusion Raman dans l'air ambiant avec une transmission acceptable et une bonne homogénéité radiale, les propriétés de l'obturation rapide du dispositif ont été évaluées pour les mesures de diffusion Raman dans les flammes, où l'émission de flamme lumineuse est présente et le signal Raman est beaucoup plus faible que dans l'air, en raison des hautes températures présentes dans cette zone.

3.6 Réduction des émissions d'une flamme bleue de luminosité modérée

Les mesures de diffusion Raman sont effectuées tout d'abord dans une flamme laminaire stabilisée sur un bec Bunsen alimenté par un mélange de méthane-air de richesse 1,2. Les deux hauteurs choisies au-dessus du brûleur (16 et 24 mm) sont illustrées dans la Figure 3-14.

Afin de faire les mesures en présence de lumières parasites, les deux positions sont choisies de façon à collecter une partie de l'émission de la flamme avec le signal de diffusion Raman. En outre, ces deux endroits fournissent deux conditions de rapport S/B différents. La

première position de mesure notée GF (gaz frais) est située à 16 mm du brûleur. À cette hauteur, les gaz frais peuvent être sondés en présence de lumières parasites (la flamme présente dans l'angle solide de collection), et le faisceau laser traverse le front de flamme et la zone de préchauffage, ce qui permet d'analyser l'impact de la résolution spatiale sur les mesures aux gradients de température pour les mesures de températures effectuées dans le chapitre suivant (§ Chapitre 4). Cette position s'avère être un bon choix pour montrer la capacité du système d'obturation à réduire les émissions de flamme. Mais, à cette hauteur, le milieu reste suffisamment dense pour détecter un signal Raman. Ainsi, l'intérêt de la deuxième position, notée GB (gaz brûlés) et située à 24 mm du brûleur, est de sonder les gaz brûlés de la flamme où le signal Raman devient très faible en raison de la température élevée dans celui-ci, donc de la faible densité du milieu. La mesure à cette hauteur présente une région de température homogène maximale voisine de la température d'équilibre adiabatique, permettant ainsi de faire une comparaison avec le code de simulation COSILAB.

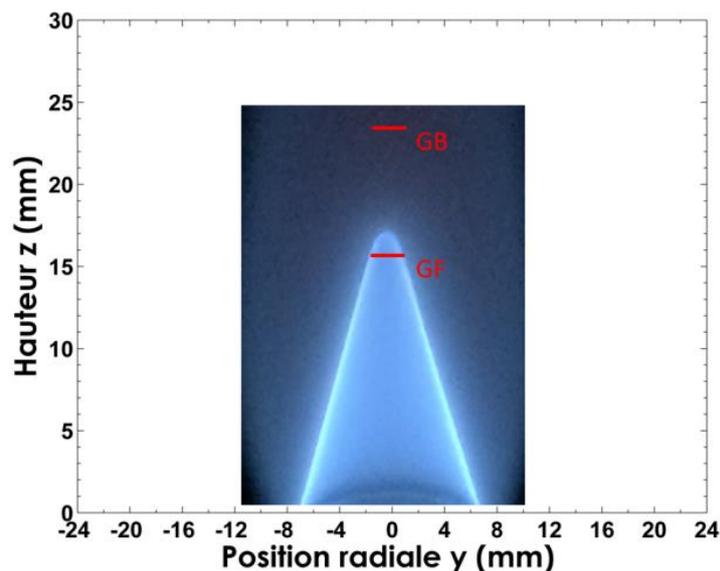


Figure 3-14 : Positions des points de mesure superposées à une photographie d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air ($\Phi=1.2$).

3.6.1 Cas d'un fort signal Raman

La capacité de l'OCP à transmettre le signal Raman d'une flamme de prémélange, ainsi que sa capacité à réduire les effets des lumières non polarisées du fond de la flamme de prémélange sont analysées dans un milieu de luminosité modérée et suffisamment dense telle qu'une flamme de prémélange CH_4 -air ($\Phi=1.2$).

Tout d'abord, la Figure 3-15 montre l'intérêt de l'addition de la fente en sortie du premier télescope sur les mesures Raman comme mentionné précédemment (§ 3.2). Nous remarquons une réduction de plus de 1500 coups du fond lumineux proche des pics Raman de N_2 et O_2 , et une réduction de l'émission de la bande de C_2^* située à 513.1-516.5 nm de quasiment sa moitié grâce à l'introduction de la fente (Figure 3-15-b). Cette diminution de

lumières parasites est obtenue tout en conservant le même niveau du signal Raman (Figure 3-15-b).

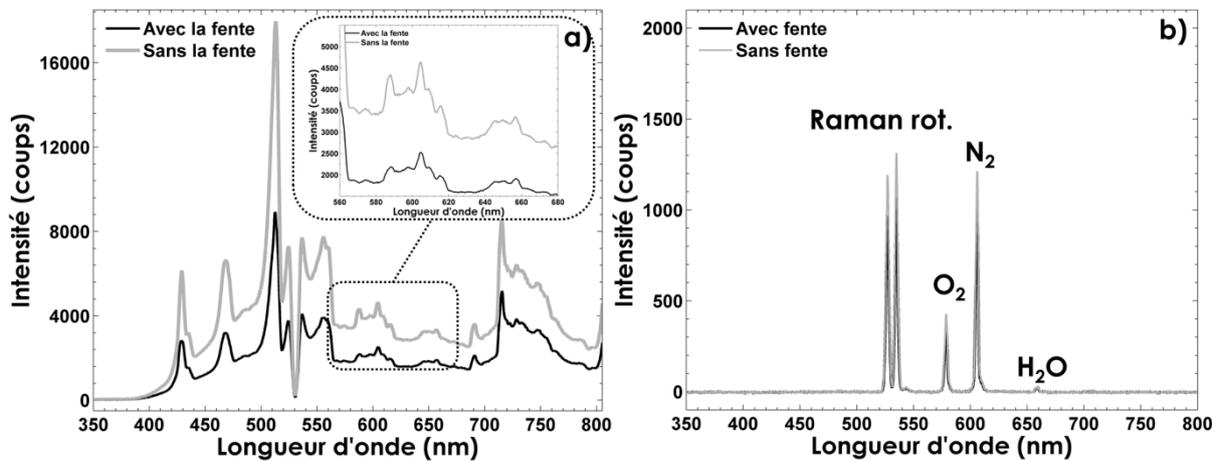


Figure 3-15 : Spectre de diffusion Raman mono-coup acquis avec une résolution spatiale de $100\ \mu\text{m}$ sur l'axe du système de collection sans le système d'obturation avec la fente (ligne noire) et sans la fente (ligne grise) (a) dans les GF d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air de richesse 1.2 (b) dans l'air à la température ambiante.

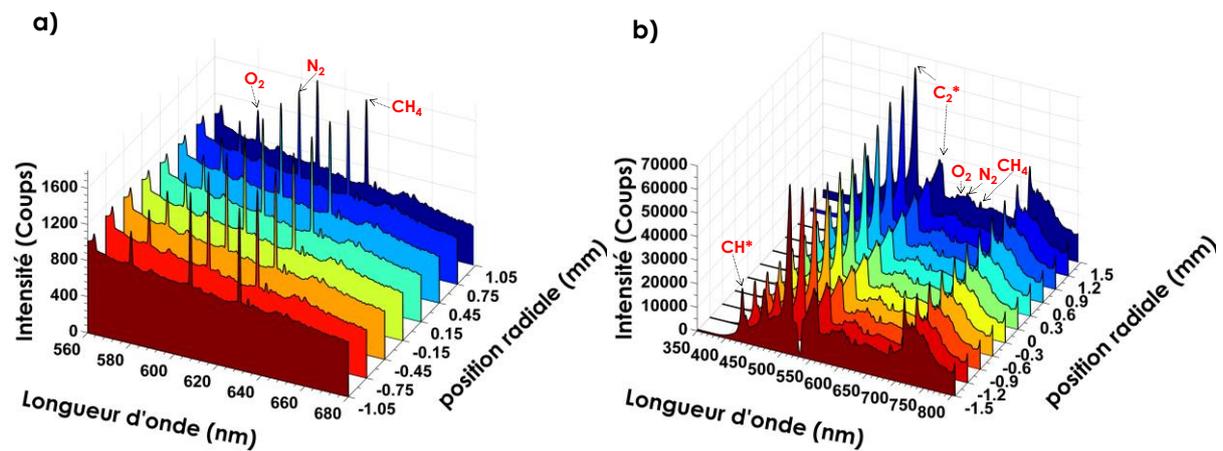


Figure 3-16 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de $300\ \mu\text{m}$ dans les gaz frais d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air ($\Phi=1.2$) sans le système d'obturation (a) avec la configuration A (b) avec la configuration B.

La Figure 3-16 montre des exemples de spectres mono-coups acquis dans la position GF pour les deux configurations, A et B. Dans le cas de la deuxième configuration, le rayonnement parasite recueilli est beaucoup plus important que celui dans la configuration A, en raison d'une plus grande ouverture et d'un spectrographe par transmission moins résolu. L'absence du signal aux alentours de 532 nm est causée par le filtre Notch, qui supprime les rayonnements de diffusion élastique. Dans la configuration A, les pics de diffusion Raman de O_2 , N_2 , CH_4 restent encore noyés dans un fond de moins de 1000 coups. Le niveau de fond est très élevé avec la configuration B, et principalement est composé de la chimiluminescence continue de CO_2^* et d'un pic de chimiluminescence dû à la transition ($d^3\Pi - a^3\Pi$) de C_2^* au voisinage de 515 nm, proche de la saturation de la caméra (65535 coups).

3.6 Réduction des émissions d'une flamme bleue de luminosité modérée

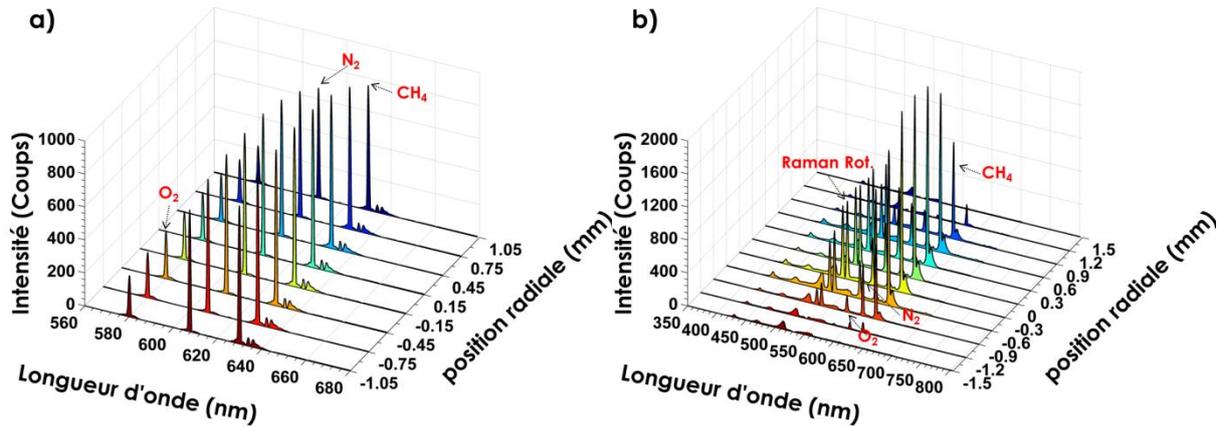


Figure 3-17 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de 300 µm dans les gaz frais d'une flamme de prémélange laminaire de CH₄-air ($\Phi=1.2$) avec le système d'obturation allumé (a) avec la configuration A, (b) avec la configuration B.

Avec l'OCP allumé (Figure 3-17), la luminescence de la flamme acquise à la position GF est considérablement réduite, en particulier la forte émission de la bande de C₂* située à 513,1-516,5 nm et qui passe de 65000 à moins de 100 coups dans la zone centrale. Le niveau d'intensité du fond près du signal Raman de N₂ et O₂ sans l'OCP est de l'ordre de 10000 coups, et est réduit à moins de 70 coups grâce à l'introduction de l'OCP.

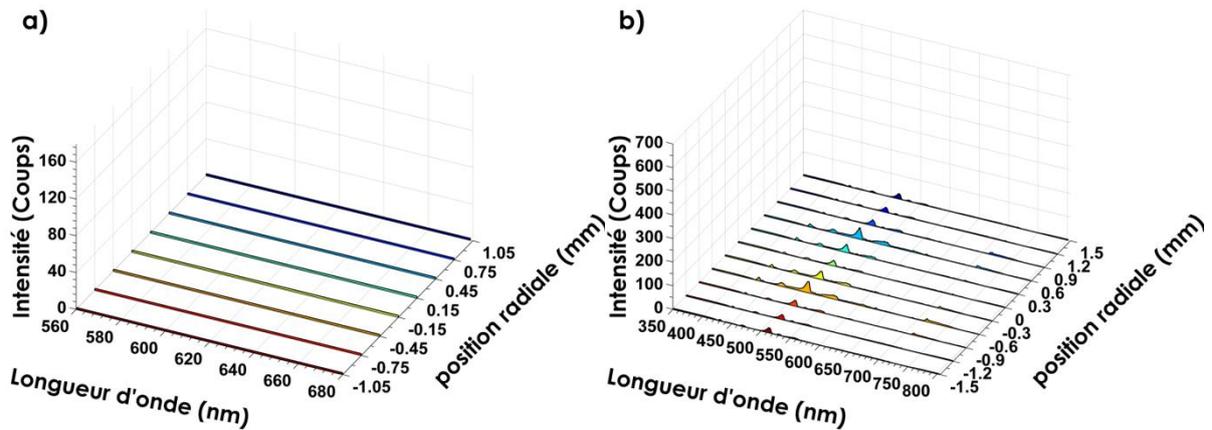


Figure 3-18 : Exemples des spectres Raman obtenus avec le système d'obturation éteint pour les deux configurations qui présentent des valeurs négligeables (quelques coups) dans la gamme spectrale du rayonnement Raman [560 nm, 680 nm].

La Figure 3-18 montre les spectres Raman obtenus avec le système d'obturation éteint pour les deux configurations qui présentent des valeurs négligeables (quelques coups) dans la gamme spectrale du rayonnement Raman [560 nm, 680 nm]. Ce résultat est très important puisqu'il met en évidence la possibilité de réaliser des mesures de densité des espèces majoritaires dans les gaz frais d'une flamme de prémélange avec une très bonne qualité du signal dans cette gamme de longueur d'onde puisqu'aucun chevauchement avec les pics Raman n'est attendu. Un léger résiduel de C₂* (quelques dizaines de coups) apparaît dans la configuration B. Il est cependant limité par le rapport d'extinction des polariseurs

utilisés et peut être minimisé en utilisant les polariseurs Codix cités dans le chapitre précédent (§ 2.6).

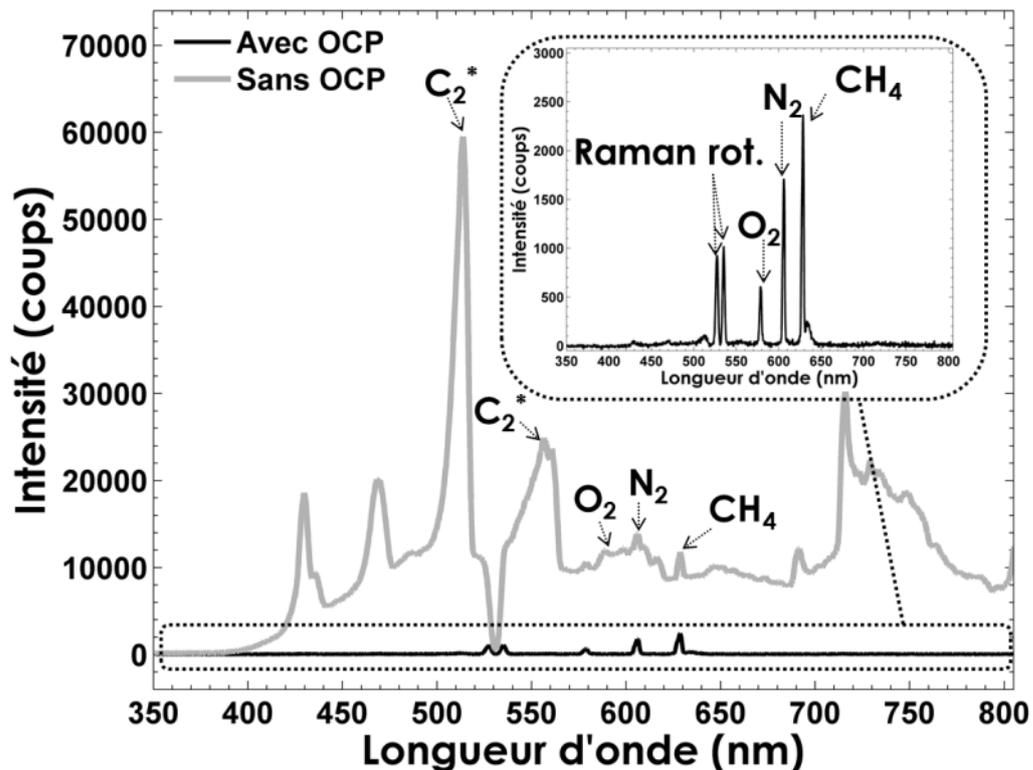


Figure 3-19 : Spectre de diffusion Raman mon-coup acquis sur l'axe du système de collection dans les GF d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air ($\Phi=1.2$) avec le système d'obturation alimenté (ligne noire) et sans le système d'obturation (ligne grise).

En résumé, la capacité de l'OCP à éliminer les lumières non polarisées dans le GF de fond de flamme a été illustrée dans la Figure 3-19 en montrant un spectre Raman mono-coup de la région d'intérêt (ROI) centrale des GF ($y = 0$ mm, résolution spatiale = 300 μm) acquis avec et sans système d'obturation. Sans le système d'obturation, la luminosité de la flamme est très intense et très proche d'atteindre la saturation de la caméra, en raison de l'exposition du capteur CCD rétro-éclairé pendant le temps entre deux acquisitions successives (100 ms). Dans de telles conditions, les signaux de diffusion Raman de O_2 , N_2 , CH_4 n'émergent pas de la luminescence visible de la flamme. Ces interférences intenses limitent la mesure et la détectabilité du signal Raman.

Lorsque le système d'obturation est introduit, la luminescence de la flamme acquise au GF a été considérablement réduite. La porte optique de 500 ns améliore clairement la détection du signal de diffusion Raman ro-vibrationnelle de N_2 , O_2 , CH_4 ainsi que le signal Raman rotationnel de N_2 et O_2 . Les pics d' O_2 , N_2 , CH_4 et de rotation de N_2 et O_2 ont ainsi été bien définis avec 650, 1800, 2500 et 1000 coups, respectivement. Ces valeurs serviront par la suite pour calculer le rapport S/B.

3.6.2 Cas d'un faible signal Raman

Dans les gaz brûlés, les rayonnements de diffusion Raman sont de faible qualité, du fait de la faiblesse de la densité des gaz à haute température (~ 2000 K) et de la présence de l'émission de flamme, rendant quasi-impossible la détection de la diffusion Raman du CO_2 et CO .

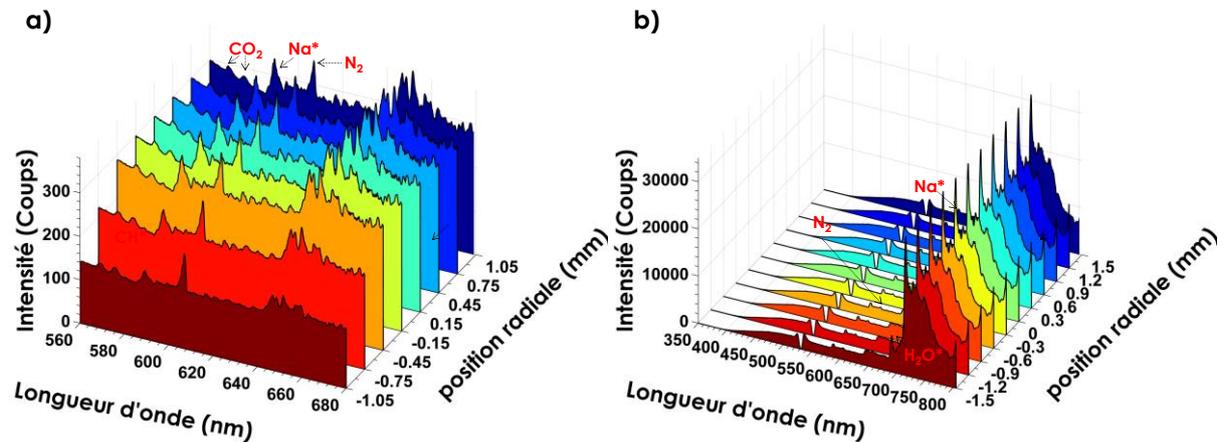


Figure 3-20 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de $300 \mu\text{m}$ dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air ($\Phi=1.2$) sans le système d'obturation (a) avec la configuration A, (b) avec la configuration B.

La Figure 3-20 montre des spectres mono-coups acquis sans la présence du système d'obturation dans les GB d'une flamme laminaire prémélangée de CH_4 -air ($\Phi=1.2$) avec les deux configurations. Dans les deux cas, les rayonnements Raman acquis de N_2 et H_2O ne sont pas bien définis, ils interfèrent avec les émissions propres des flammes de méthane.

La Figure 3-21 montre un spectre mono-coup de la ROI centrale acquis dans les GB avec et sans obturateur avec la configuration B. À cette position plus en aval dans les GB, la lumière du front de flamme n'est pas collectée et les sources d'émissions parasites sont modifiées. À cette hauteur au-dessus du brûleur, la chimiluminescence C_2^* n'a plus été obtenue et le spectre a été principalement affecté par l'émission de CO_2^* et H_2O^* . Sans l'introduction de l'obturateur, les pics de diffusion Raman attendus de CO_2 , N_2 et H_2O ne sortent pas du fond de flamme. Il est impossible de réaliser des mesures quantitatives dans cette condition.

Sans système d'obturation, le rayonnement de la diffusion Raman de N_2 et H_2O est noyé dans un fond lumineux quasi-uniforme sur toute la longueur du volume de mesure. Le niveau d'intensité du fond est de l'ordre de 200 coups et 2000 coups pour la configuration A et B respectivement. Un pic de chimiluminescence de H_2O^* de 30000 coups apparaît dans la configuration B pour toutes les positions. Encore une fois, la configuration B montre sa grande capacité à fournir des émissions parasites assez intenses comparées à celle de la configuration A. Ce facteur 10 de différence au niveau du bruit entre les deux configurations est très important dans l'évaluation du rapport S/B par la suite.

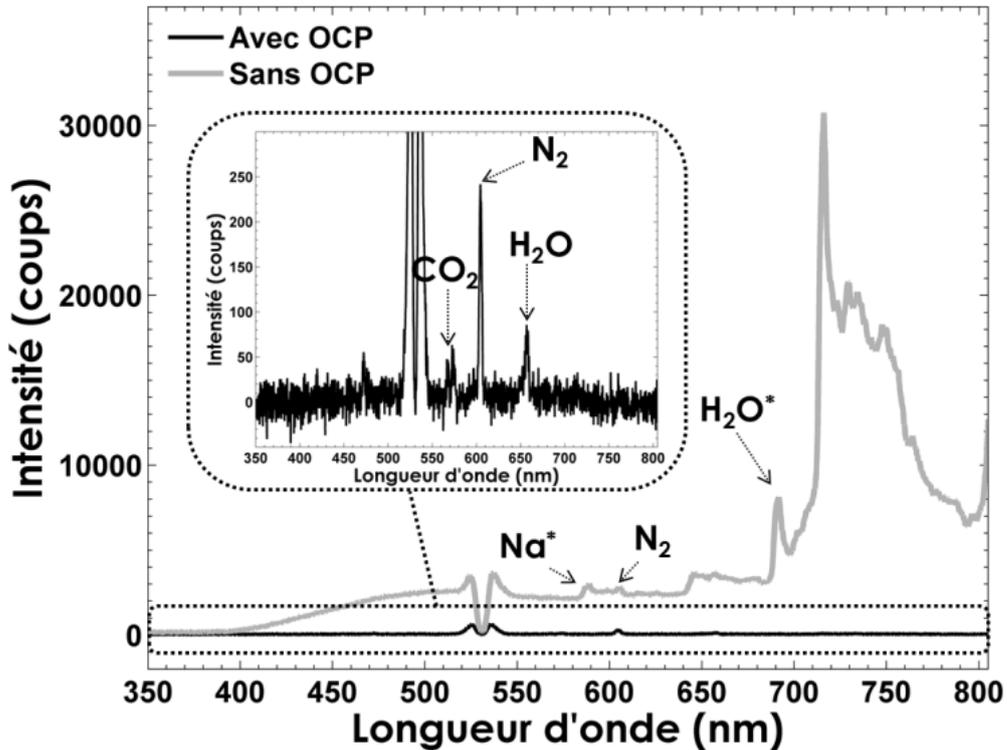


Figure 3-21 : Spectre de diffusion Raman mono-coup acquis sur l'axe du système de collection dans les GB d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air ($\Phi=1.2$) avec le système d'obturation alimenté (ligne noire) et sans le système d'obturation (ligne grise).

Avec l'OCP allumé (Figure 3-22), la détection des espèces Raman actives est nettement améliorée. Les spectres Raman rotationnels et ro-vibrationnels des espèces principales telles que N_2 et H_2O sont clairement observés. Les spectres présentés montrent clairement la disparition presque totale de toutes les émissions propres de flamme et la Figure 3-21 montre que les raies Raman sont détectables. Dans les GB, les intensités des pics de diffusion Raman étaient beaucoup plus faibles que celles dans les gaz frais en raison de la diminution de la densité, mais ils apparaissent encore clairement malgré le fond parasite. Les intensités des pics de CO_2 , N_2 et H_2O sont ainsi 60, 250 et 92 coups, respectivement.

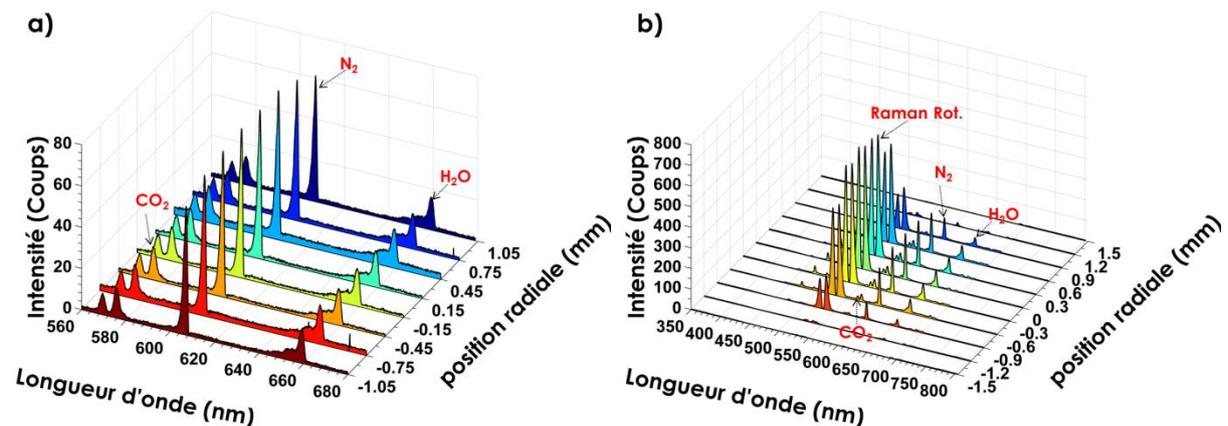


Figure 3-22 : Exemples de spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de $300 \mu m$ dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air ($\Phi=1.2$) avec le système d'obturation allumé (a) avec la configuration A et (b) avec la configuration B.

3.6 Réduction des émissions d'une flamme bleue de luminosité modérée

Nous avons ensuite réalisé des mesures dans une flamme de prémélange CH_4 -air stabilisée sur un brûleur Mckenna. La richesse importante choisie ($\Phi=1.8$) très éloignée de la stœchiométrie, ne donne lieu qu'à une combustion partielle. Ainsi des espèces à faible densité tel que le CO et le H_2 se retrouvent dans les gaz brûlés et sont susceptibles d'être détectés. Seulement, la composition du prémélange donne naissance à une flamme caractérisée par une forte émission. On peut voir grâce à la Figure 3-23-b,d, que l'obturateur a permis de retirer le fond caractéristique à l'émission de la flamme, mettant en évidence la bonne détectabilité de nouvelles espèces.

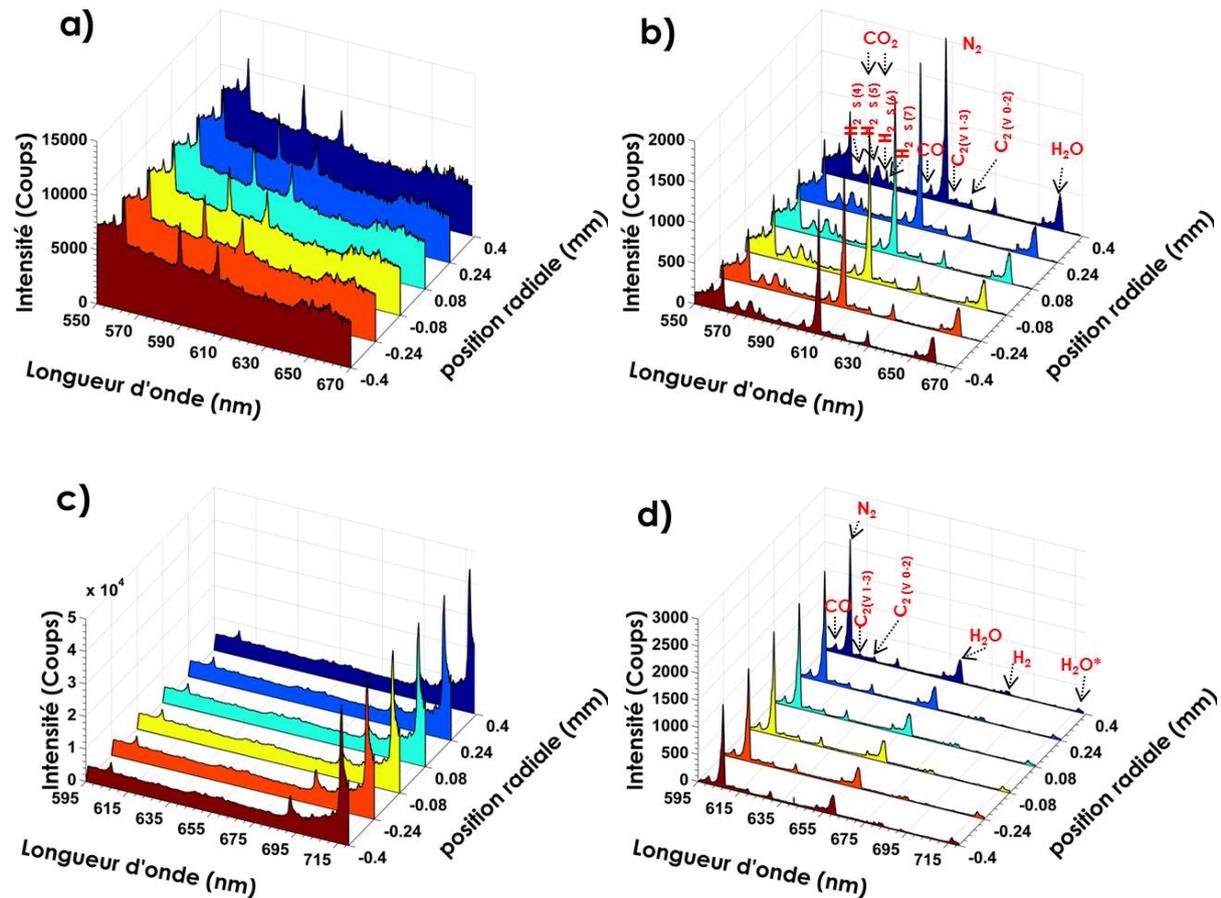


Figure 3-23 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de $300\ \mu\text{m}$ dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air de richesse 1.8 (a) et (c) avec le système d'obturation éteint (b) et (d) avec le système d'obturation allumé.

3.6.3 Analyse du rapport signal-sur-bruit

Les spectres de diffusion Raman obtenus dans les GF et GB ont clairement illustré la capacité du système d'obturation à effectuer une ouverture rapide et à supprimer efficacement des niveaux de fond aussi élevés que le niveau de saturation des CCD. Pour quantifier cette amélioration observée dans la détection des espèces Raman actives dans la flamme laminaire de prémélange, l'analyse du S/B a été effectuée sur les spectres Raman mono-coups acquis le long des profils des GF et GB.

Pour évaluer la détectabilité des pics de diffusion Raman, la valeur de S/B a été définie par:

$$S/B = \frac{I - Moyenne_{fond}}{\sigma_{fond}} \quad (3-2)$$

Où I est l'intensité du pic Raman de l'espèce désirée, et $Moyenne_{fond}$ est le niveau moyen du fond dans la gamme de longueur d'onde proche du signal de diffusion Raman des espèces considérées. Par exemple, pour N_2 , le fond choisi est de 590 à 595 nm et σ_{fond} représente l'écart type des fluctuations du niveau de fond de bruit sur un spectre instantané. Dans ces mesures, les variations d'énergie laser tir-à-tir inférieures à 1 % ne sont pas prises en compte.

Après le traitement de 400 spectres mono-coups acquis à partir des pics Raman présentés dans les figures (Figure 3-19, Figure 3-21), les valeurs moyennes de S/B obtenues avec le système d'obturation allumé pour O_2 , N_2 , CH_4 sur l'axe des GF sont respectivement 60, 162 et 202. Ces valeurs sont plus élevées que celles obtenues à la même position mais sans l'OCP 12, 13 et 46, respectivement, pour O_2 , N_2 et CH_4 . Ainsi la détectabilité des pics Raman a été renforcée avec l'introduction de l'obturateur dans les GF, où la densité des espèces était élevée, et la suppression du fond de flamme a permis l'analyse quantitative plus facilement, en particulier pour les mesures mono-coups où le fond peut changer d'un tir à un autre.

Dans les gaz brûlés, les molécules de CO_2 , N_2 et H_2O étaient présentes à une densité modérée en raison de la température élevée. Ainsi, les valeurs de S/B des espèces actives Raman obtenues dans cette position sont beaucoup plus faibles. Sans l'OCP, nous avons noté 2 pour le CO_2 , 9 pour N_2 et 4 pour H_2O . Ces valeurs deviennent plus élevées lorsque l'OCP est allumé, passant à 6 pour CO_2 , 26 pour N_2 et 10 pour H_2O . Pour les espèces à faible densité à cette hauteur, le S/B a été limité par le bruit de lecture en raison du faible niveau de signal. Cependant, malgré ce faible niveau de signal, la détectabilité des pics des espèces Raman a été clairement améliorée.

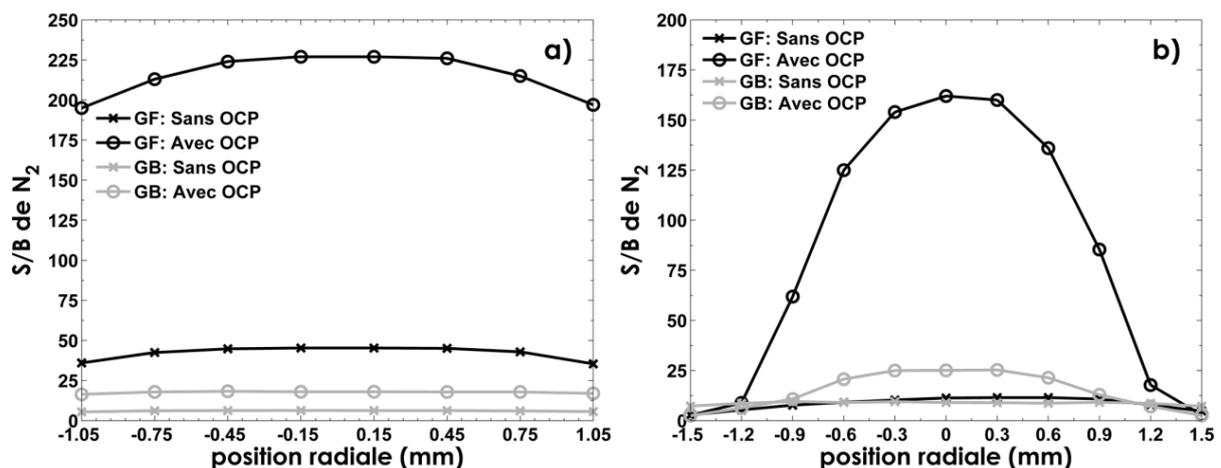


Figure 3-24 : Profils radiaux des valeurs du rapport S/B pour N_2 mesurés avec l'OCP (cercle) et sans OCP (croix) dans les GF (en ligne noire) et les GB (en gris), (a) avec la configuration A et (b) avec la configuration B.

L'objectif étant d'effectuer des mesures de diffusion Raman unidimensionnelles, l'efficacité radiale du système d'obturation a été analysée à partir des profils radiaux de S/B obtenus avec la configuration A et B. Dans la Figure 3-24, les profils radiaux des valeurs moyennes des S/B de N₂ obtenues à partir de 400 spectres mono-coups avec l'OCP sont comparés aux valeurs correspondantes acquises sans OCP. Avec la configuration A, le fond d'émission était beaucoup plus petit que celui de la configuration B, conduisant à des valeurs de S/B élevées.

Dans les GF, une amélioration des valeurs de S/B d'environ 5 peut être réalisée lors de l'introduction de l'OCP en passant de 45 sans OCP à 225 avec l'OCP (Figure 3-24-a). Une faible diminution radiale des valeurs S/B dans les GF ($|r| > 0,75$ mm) est notée. Cette décroissance est due en premier lieu à une réduction du signal Raman due à une élévation de température à ces positions radiales à proximité des zones de réaction de la flamme, et en deuxième lieu au vignettage du système optique déjà mentionné (3.5), conduisant ainsi à une faible diminution de la transmission sur les bords.

Dans les GB, la valeur relative du S/B obtenue avec l'OCP allumé est trois fois plus élevée que celle obtenue sans obturateur, passant ainsi de 6 à 19. Du fait de la température élevée (1900 K) dans le domaine des GB de la flamme, le signal Raman acquis, n'est que légèrement supérieur au bruit de lecture de la caméra CCD (faible densité des molécules dans les GB). Dans ces régions où l'émission de flamme est faible, le S/B des bas niveaux de signaux est limité par le bruit de lecture conduisant à une plus faible amélioration du S/B dans les GB par rapport aux GF, une amélioration de 3 dans les GB contre 5 dans les GF.

Avec la configuration B (Figure 3-24-b), une nette amélioration des S/B est obtenue par rapport à ceux dans la configuration A lors de l'introduction de l'OCP, puisque le fond d'émission était beaucoup plus important dans cette configuration que la B. Dans les GF, une amélioration de la valeur du S/B de N₂ d'environ un facteur 12 peut être réalisée dans l'étroite région centrale de 1.2 mm de largeur lors de l'introduction de l'obturateur électro-optique. On peut noter également que le profil radial du S/B de N₂ n'est pas plat. Une diminution radiale des valeurs du S/B, obtenues avec le système d'obturation, est notée dans les GF ($|r| > 0.9$ mm). Cette décroissance du S/B est liée à la tolérance angulaire de la cellule de Pockels et la réduction du signal de Raman en s'approchant de la région des gaz brûlés de la flamme (zone à haute température).

Dans les GB, la valeur relative du S/B de N₂ obtenue avec le système d'obturation allumé devient trois fois plus élevée que celle obtenue sans système d'obturation à l'axe. Cette faible amélioration de la détection des espèces Raman actives dans les GB comparée à celle obtenue dans les GF s'explique par la faiblesse de signal Raman acquis dans ces régions du fait de la température élevée. Les profils radiaux du S/B des autres molécules ont été analysés dans les GF et GB, et un comportement similaire à celui de N₂ est obtenu (Figure 3-25).

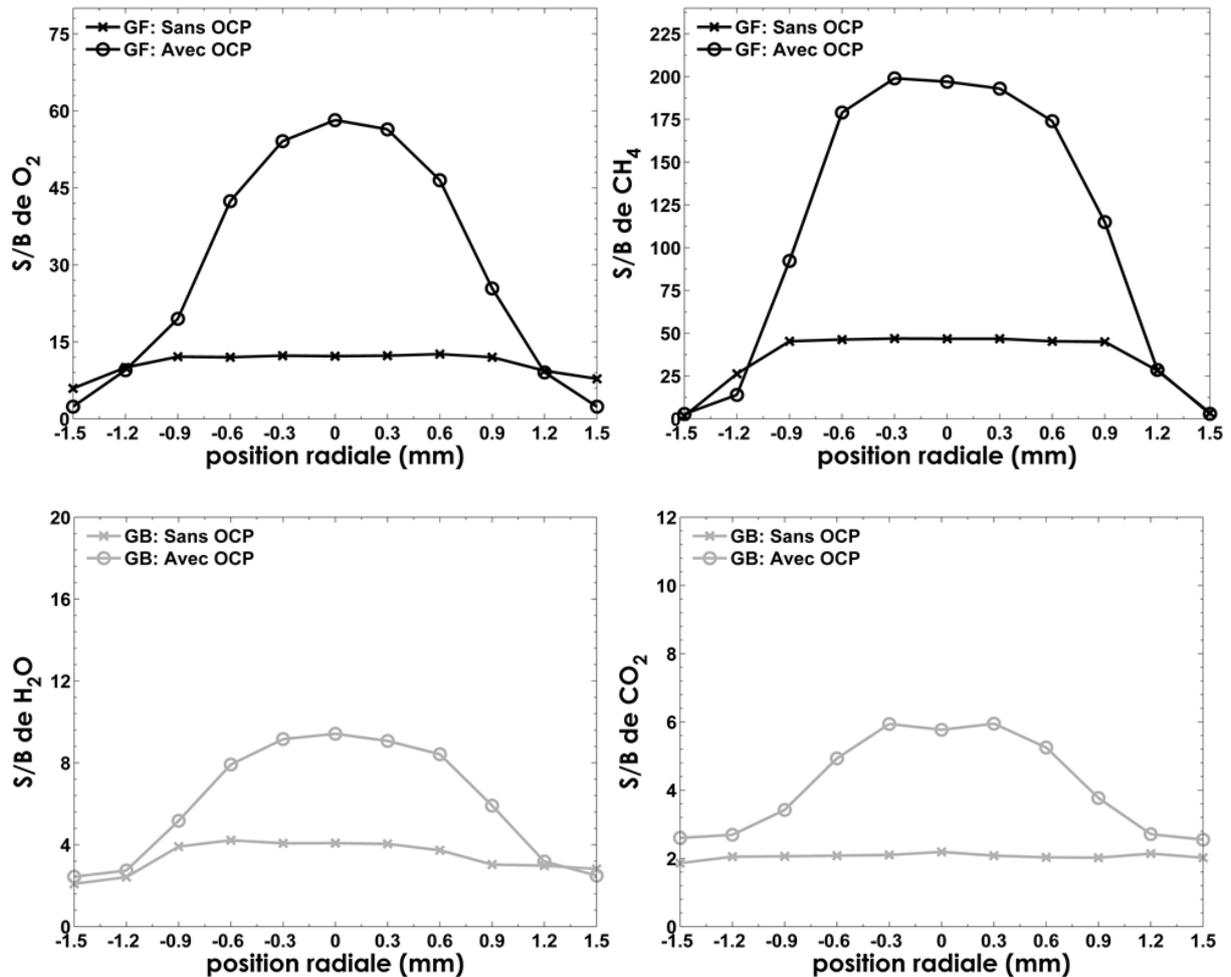


Figure 3-25 : Profils radiaux des valeurs du rapport S/B mesurés avec l'OCP (cercle) et sans OCP (croix) dans les GF (en ligne noire) et les GB (en gris) avec la configuration B.

Pour conclure, l'ensemble des résultats obtenus dans les flammes de prémélange, nous montre que toutes les émissions de flammes sont supprimées grâce à l'introduction de l'obturateur conduisant ainsi à une augmentation remarquable du rapport S/B. Notons que dans ce type de flammes, la contribution de l'émission de flamme au spectre recueilli reste assez modeste. Ainsi, il a été décidé de réaliser de nouvelles mesures dans des flammes de diffusion cette fois, ces dernières étant caractérisées par des luminosités beaucoup plus importantes.

3.7 Réduction des émissions de luminosité très élevée

Rappelons que l'objectif de ce chapitre est de montrer la capacité de la chaîne de mesure à accéder à une information Raman dans des milieux très lumineux. Ayant validé la possibilité d'acquérir des mesures de spectres Raman instantanées de bonne qualité dans des flammes de prémélange à faible luminosité (§ 3.6) comme usuellement fait dans la

littérature [2,156,219,220], nous allons maintenant présenter la capacité du dispositif à réduire les effets des émissions de luminosité très élevée telle qu'une flamme de diffusion laminaire méthane-air stabilisée sur un brûleur Wolfhard-Parker.

3.7.1 Mesure dans une flamme fuligineuse

Dans ce paragraphe, nous allons présenter la capacité du système d'obturation à réduire les effets des émissions d'une flamme de diffusion laminaire méthane-air. Ce type de flamme présente un point très sensible lors de la réalisation des mesures de diffusion Raman spontanée, du fait de la présence des suies d'une part, et de la fluorescence de C_2 d'autre part, donc ainsi du chevauchement d'une forte quantité de lumière parasite avec le signal Raman. Il est généralement très rare de réaliser des mesures Raman dans ces conditions du fait de la forte luminosité de ces flammes.

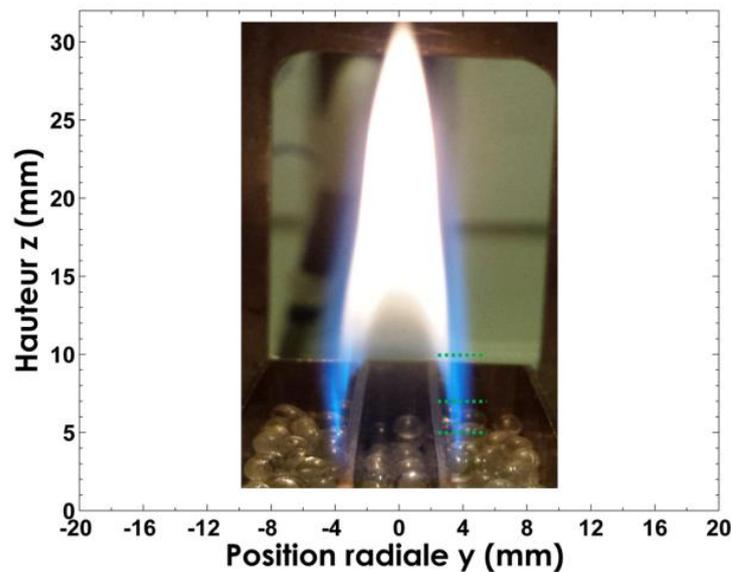


Figure 3-26 : Positions des points de mesure superposées à une photographie d'une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air.

Dans cette partie, nous allons montrer l'importance de l'obturation et le temps d'exposition court sur la réduction des émissions intenses de flammes. Ainsi, nous avons analysé l'influence de l'addition de l'obturateur mécanique en simultanée avec le système d'obturation électro-optique dans des flammes très lumineuses. Tout d'abord, des mesures ont été effectuées sans aucun obturateur 5 mm au-dessus du brûleur Wolfhard-Parker (Figure 3-26). Ensuite, des mesures ont été réalisées avec une exposition de la caméra de quelques millisecondes assurée via l'utilisation de l'obturateur mécanique tout seul (Figure 3-27). Enfin, des mesures avec une exposition de 500 ns ont été réalisées par l'intermédiaire de la cellule de Pockels.

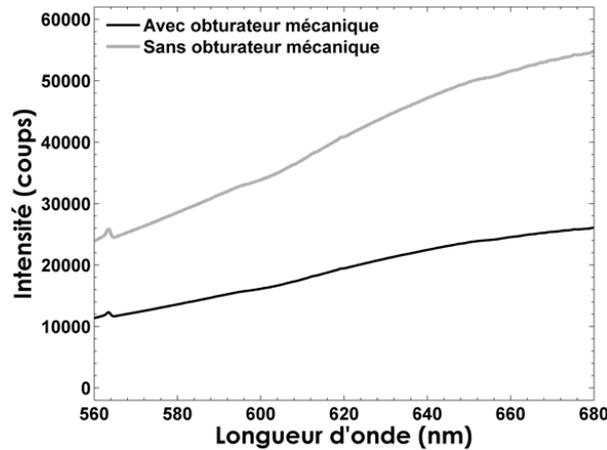


Figure 3-27 : Spectre de diffusion Raman mon-coup acquis sur l'axe du système de collection d'une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air sans le système d'obturation électro-optique avec l'obturateur mécanique (ligne noire) et sans obturateur (ligne grise).

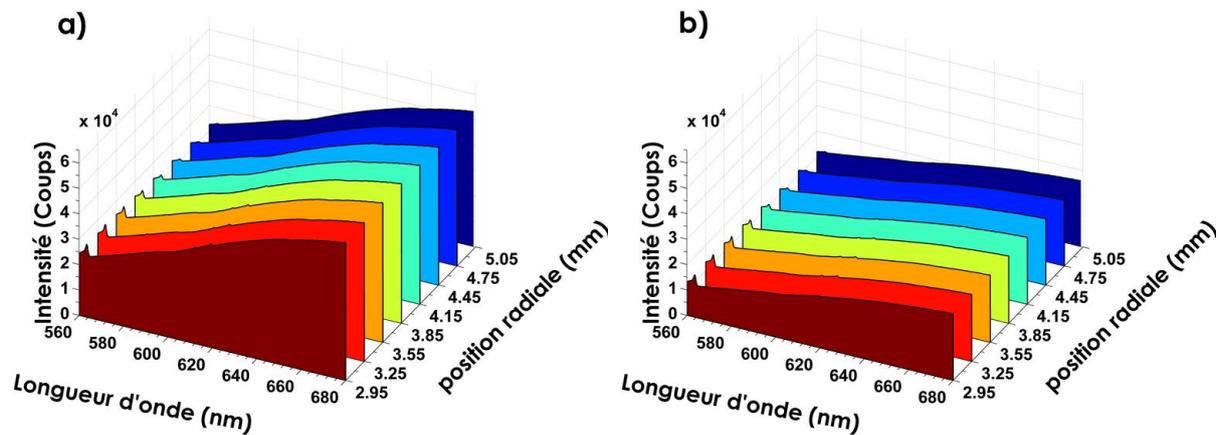


Figure 3-28 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de $300\ \mu\text{m}$ dans une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air avec la configuration A sans le système d'obturation électro-optique (a) sans l'obturateur mécanique, (b) avec l'obturateur mécanique.

Des spectres de diffusion Raman acquis dans une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air 5 mm au-dessus de brûleur, sans aucun système d'obturation, sont présentés dans la Figure 3-28-a, où aucune espèce majoritaire n'a été détectée. À cette position, les pics de diffusion Raman spontanée de CO_2 , N_2 , H_2O sont complètement noyés dans le fond de l'émission de flamme (aux alentours de 50000 coups). Lors de l'introduction de l'obturateur mécanique, on note une réduction de ce fond lumineux d'un facteur 2 (Figure 3-28-b). Malgré sa capacité d'obturation, cet obturateur n'a pas permis la détection des espèces Raman, et une grande partie de l'émission de flamme est acquise durant la durée d'ouverture de l'obturateur qui est de l'ordre de 8 ms (niveau de fond aux alentours de 20000 coups) illustrant ainsi la nécessité d'utiliser des obturateurs plus rapides pour pouvoir effectuer des mesures Raman dans ce type de flamme. En outre, l'un des problèmes rencontrés avec l'obturateur mécanique actuel est sa fréquence de fonctionnement qui ne peut dépasser les 2 Hz. Afin de pouvoir réaliser des mesures dans ce type de flammes

lumineuses, nous avons introduit le système d'obturation électro-optique permettant ainsi une exposition beaucoup plus courte.

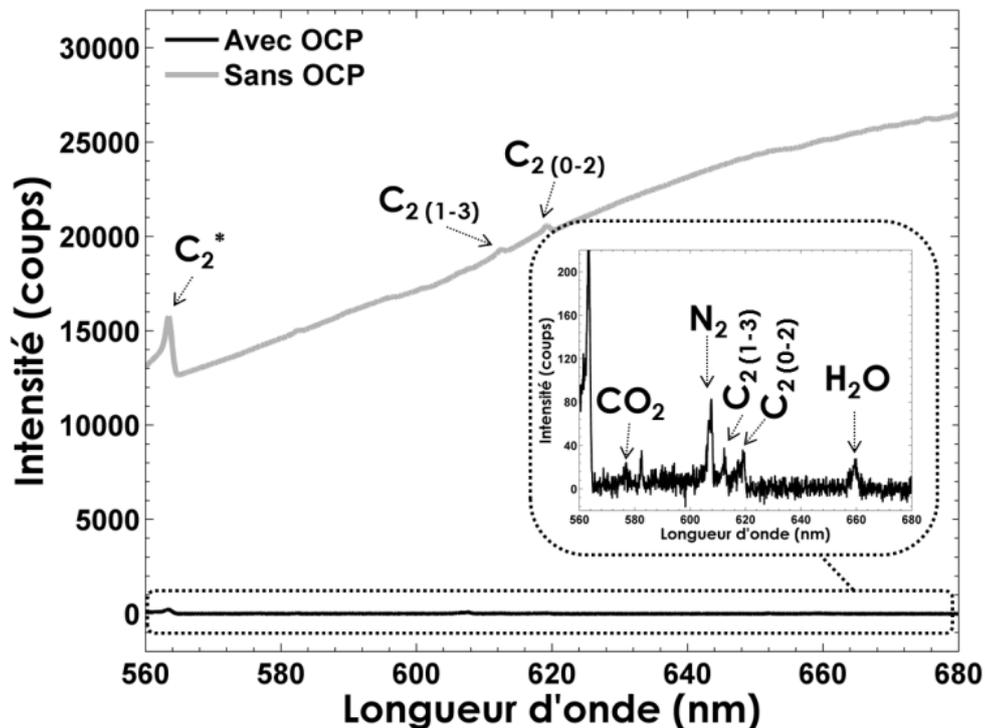


Figure 3-29 : Spectre de diffusion Raman mono-coup acquis dans une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air, 7 mm au-dessus du brûleur Wolfhard-Parker ($r=4$ mm) avec le système d'obturation alimenté (ligne noire) et sans le système d'obturation (ligne grise).

La Figure 3-29 montre des spectres mono-coups acquis 7 mm au-dessus du brûleur avec et sans le système d'obturation électro-optique mais avec l'obturateur mécanique. À cette position, au-dessus du brûleur, le spectre sans obturateur a été principalement affecté par l'émission de CO_2^* et H_2O^* et par la fluorescence induite par laser des précurseurs de suie qui se forment sur le côté riche en carburant de la zone de réaction. Les fortes bandes d'émission infra-rouge au-dessus de 900 nm sont les principaux contributeurs à la lumière parasite dans cette configuration. Sans obturateur, les pics de diffusion Raman attendus de CO_2 , N_2 et H_2O sont complètement masqués. Nous notons aussi une faible apparition des pics de fluorescences de C_2 à 563 nm, 612 nm et 619 nm. Il est clair qu'aucune analyse quantitative ne pourrait être réalisée en utilisant un tel spectre.

Lors de l'insertion du système d'obturation dans le système de collection, nous avons obtenu une réduction de plus de 25000 coups dans l'émission de la flamme. Ainsi, une amélioration sensible dans la détection des espèces actives en Raman a été atteinte. Par contre, un faible résiduel des pics de C_2 , qui sont induits par le laser, marque toujours sa présence. Cette bande d'interférence de signal parasite de quelques dizaines de coups ne peut davantage être réduite en diminuant encore la porte optique (en optimisant le système d'obturation), puisque sa présence est induite par celle du laser. Le fait que cette

interférence des pics de C_2 soit induite par le laser a été démontrée par l'acquisition d'un spectre sans le faisceau laser, où la présence de ces pics a complètement été supprimée. Ce chevauchement peut induire des mesures erronées sur la densité de N_2 , conduisant ainsi à une fausse mesure de température. L'influence de ces chevauchements sur les formes de spectres ainsi que sur les mesures quantitatives sera étudiée en détail dans le chapitre suivant (§ 4.4) et la question de la suppression de ces lumières parasites sera également abordée.

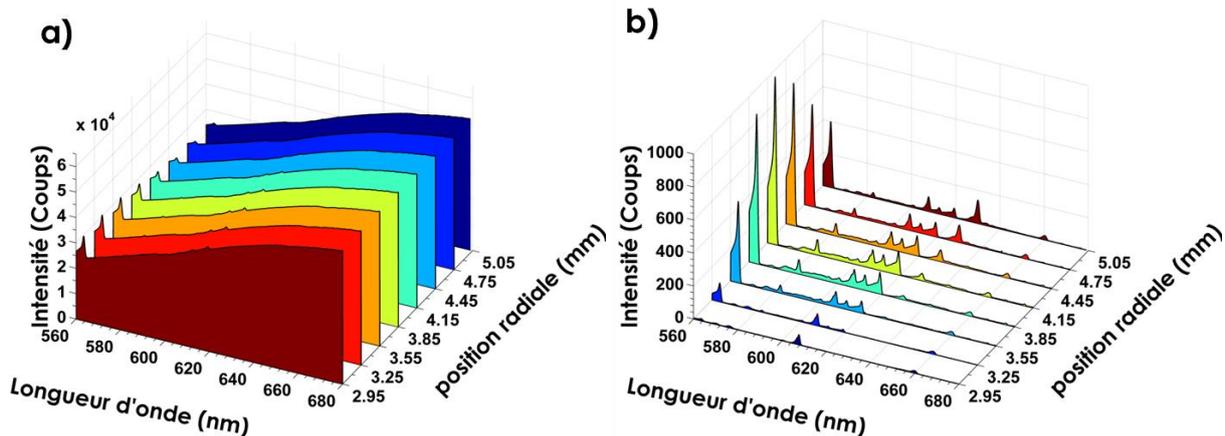


Figure 3-30 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de $300 \mu\text{m}$ dans une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air 10 mm au-dessus du brûleur Wolfhard-Parker (a) sans le système d'obturation électro-optique, (b) avec le système d'obturation électro-optique.

La Figure 3-30-a montre des spectres Raman mono-coups acquis dans des positions plus hautes (10 mm au-dessus du brûleur) sans le système d'obturation électro-optique mais avec l'obturateur mécanique. L'intérêt de cette zone de mesure est de sonder une région de flamme où l'émission de flamme est plus forte (limite de saturation de la caméra) et de montrer la limite du système d'obturation. Les spectres acquis tout le long des positions radiales sont complètement pollués par la luminosité intense de la flamme ainsi que par un fond continu des émissions thermiques des suies, ce qui fait qu'aucun signal Raman ne peut être évident à détecter. Nous remarquons une nette augmentation de l'émission de flamme en sondant ces régions plus élevées (fond de l'émission de flamme aux alentours de 50000 coups). L'introduction du système d'obturation électro-optique permet aux signaux Raman mono-coups de CO_2 , N_2 , CH_4 et H_2O d'être maintenant clairement observés (Figure 3-30-b), et la luminosité de la flamme détectée varie seulement de quelques coups. Différents exemples de spectres mono-coups obtenus dans une flamme de diffusion avec le système d'obturation pour différentes positions radiales sont représentés dans la Figure 3-31. Une disparition complète de la fluorescence induite par laser de C_2 est notée tout le long de l'axe centrale (de -3 mm à 3 mm). Le chevauchement de cette fluorescence avec le signal Raman à 612 nm et 619 nm commence à apparaître à partir de la position radiale de 3.55 mm, zone riche où la température augmente. Cette fluorescence devient beaucoup plus intense par rapport au signal de fluorescence de C_2 mesuré 7 mm au-dessus de brûleur et démontre de nouveau la nécessité d'éliminer la contribution de ces interférences sur les mesures Raman.

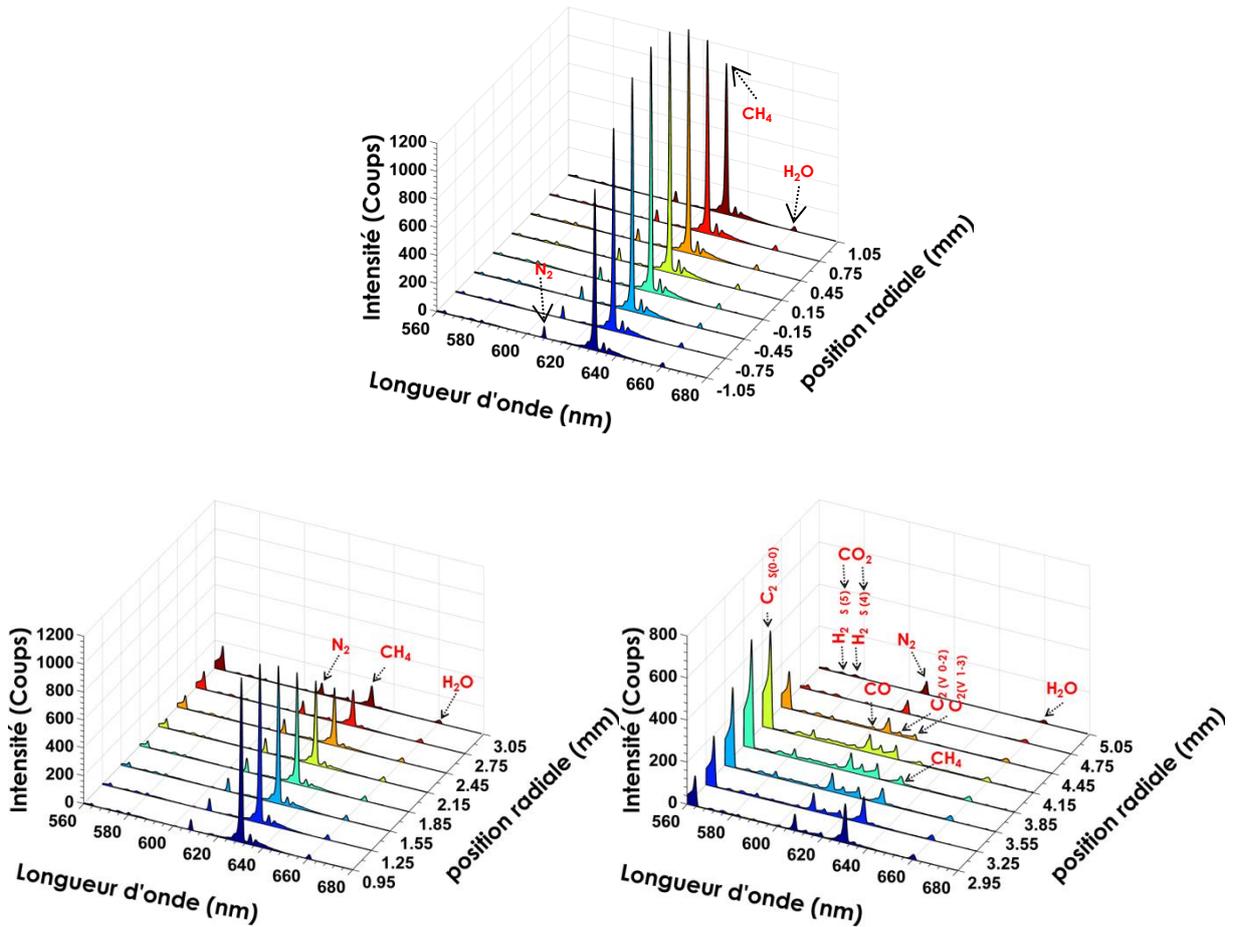


Figure 3-31 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de 300 μm dans une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air 10 mm au-dessus du brûleur Wolfhard-Parker avec le système d'obturation électro-optique pour différentes positions radiales.

L'étude d'une flamme de diffusion laminaire assez stable nous a permis d'obtenir des spectres Raman de très bonne qualité grâce à l'introduction du système d'obturation. L'émission de flamme qui était assez élevée dans ces régions (aux alentours de 50000 coups sans l'obturateur électro-optique) a été réduite à une dizaine de coups avec l'obturateur tout en gardant une bonne détectabilité des signaux Raman. Ces résultats montrent la capacité du dispositif actuel à accéder à une information instantanée de la température et des concentrations même dans des flammes très lumineuses.

3.8 Conclusion

Pour la mesure de diffusion Raman spontanée dans les écoulements gazeux lumineux à haute température, l'utilisation de la caméra CCD rétro-éclairée est essentielle pour améliorer la détectabilité du signal. Cependant, le rayonnement de diffusion Raman est noyé dans un fond continu et les mesures dans la flamme avec ce type de caméra ne peuvent être

réalisées que si le détecteur est utilisé en combinaison avec un dispositif d'obturation rapide. Ainsi, le présent chapitre a fourni une description détaillée d'un nouveau système d'obturation, basé sur des propriétés de polarisation de la lumière de diffusion Raman spontanée mis en place pour des mesures 1D mono-coup de DRS dans les flammes. L'obturateur est composé d'une cellule de Pockels de grande ouverture, placée entre deux polariseurs croisés. Bien que l'intérêt de l'utilisation des cellules de Pockels ait déjà été démontré pour les mesures ponctuelles de diffusion Raman dans des céramiques chauffées à haute température [99], son application pour une mesure mono-coup de diffusion Raman dans les flammes n'a jamais été réalisée auparavant en 1D. Notre étude paramétrique a montré le potentiel d'un tel obturateur dans les flammes et même celles très lumineuses.

Peu de données techniques sont disponibles dans la littérature sur les nouvelles cellules de Pockels de grand diamètre, dont l'homogénéité spatiale de la réponse active de la cellule de Pockels de cristal a été vérifiée par un laser à diode. Les mesures ponctuelles ont montré une transmission de la lumière polarisée supérieure à 70 % lorsque la cellule est alimentée. Cette transmission de 70 % du signal correspond à la transmission de la paire de polariseurs utilisés. La modification de ces polariseurs a été considérée comme un moyen d'améliorer le système. Cependant, en l'état actuel, le système d'obturation laisse passer suffisamment de signal pour effectuer des mesures mono-coup à forte résolution spatiale. Aucune dépendance à la longueur d'onde de la cellule de Pockels n'a été observée dans la plage spectrale des mesures Raman. En raison de la sensibilité de la cellule de Pockels au parallélisme, les mesures 1D ont abouti à un compromis entre la longueur du volume de mesure, le grandissement de la première paire de lentilles (f_1 , f_2), et la longueur focale f_3 de la troisième lentille de se conformer à l'angle de tolérance maximale, déterminée à 0.69° . Il faut noter que dans les chapitres suivants, c'est la configuration A qui a été retenue et utilisée puisque le système optique usité dans cette dernière a permis de mieux collimater la lumière et de respecter la tolérance angulaire de la cellule de Pockels. Ensuite, Le développement original du système d'obturation électro-optique à base de cellule de Pockels a été testé sur des flammes laminaires stabilisées sur des brûleurs de référence afin de pouvoir par la suite réaliser une mesure quantitative avec la même chaîne de mesure, et dans les mêmes conditions. L'évaluation de ce système d'obturation a donc été faite sur différentes manipulations, aussi bien sur des milieux à luminosité modérée et élevée.

Dans le cas des flammes laminaires de prémélange CH_4 -Air peu lumineuses mais correspond au niveau de luminosité où la diffusion Raman spontanée est utilisée dans la littérature, le dispositif d'obturation électro-optique a montré qu'il est l'obturateur le plus adapté pour protéger les caméras CCD rétro-éclairées lors des mesures Raman dans les flammes. Une réduction des émissions parasites lumineuses permettant de bien identifier les espèces Raman a été notée. De plus, cet effet a permis une augmentation du rapport S/B d'un facteur 10 dans les GF. Malgré la simplicité de mise au point de l'obturateur rapide, ce dispositif reste légèrement plus coûteux par rapport à l'utilisation d'une caméra intensifiée, mais permet de ne pas ajouter des nouvelles sources de bruit.

Puis, l'évaluation du système d'obturation pour les flammes laminaires de diffusion a montré l'intérêt d'utiliser ce système d'obturation afin d'augmenter la qualité du signal et à extraire des mesures mono-coups à forte résolution spatiale où aucune mesure n'était possible sans l'obturateur. Malgré une efficacité limitée par la transmission des polariseurs, l'OCP, avec une porte de durée de quelques centaines de nanosecondes, a montré sa capacité à réduire significativement les effets de ces émissions de luminosité très élevée. Par contre, des limitations dans l'application de ce système dans ce type de flamme sont apparues. La principale limitation qui a pu être observée sur les flammes laminaires de diffusion est la présence de la LIF de C_2 . Situées en partie dans la bande spectrale de la diffusion Raman de N_2 et CO , les interférences lumineuses de la fluorescence de C_2 avec les espèces Raman doivent être prises en considération dans la zone riche des flammes de diffusion.

Chapitre 4 Mesures de température

La température est une grandeur essentielle pour décrire les phénomènes liés à la combustion. La concentration des espèces gazeuses produites dans une combustion dépend aussi fortement de la température. Ainsi, la connaissance et la maîtrise du profil de température et de concentration instantanée permettront de suivre l'évolution temporelle de la composition des espèces produites, de l'avancement de la combustion, de son rendement et ainsi d'améliorer la compréhension de ce processus.

Le but de ce chapitre est de démontrer la faisabilité des mesures de températures par diffusion Raman en mono-coup pour la combustion. Pour la mesure simultanée de concentrations et température en mono-coup, la mesure de température par diffusion Raman spontanée présente l'intérêt de ne pas nécessiter une température de référence et d'envisager la mesure en présence de gouttes (combustion diphasique), de particules pour des mesures simultanées de vitesses, ou à la proximité de hublots. Pour analyser la qualité de la mesure et son potentiel, les mesures de températures dans ce chapitre ont été consacrées aux flammes laminaires menées pour deux régimes de combustion. Le premier en flamme de prémélange, et le deuxième en flamme de diffusion. L'application de la méthode aux flammes turbulentes sera présentée dans le Chapitre 7.

Notre mesure de température repose sur la modélisation des spectres de diffusion Raman des molécules diatomiques pour lesquelles les données spectroscopiques sont fiables. La méthode doit être évaluée à haute et basse température. Nous commencerons par effectuer des mesures moyennes de température sur des flammes laminaires et sur des écoulements homogènes en température obtenues à la sortie d'un réchauffeur. Ces mesures seront utilisées pour valider la capacité du protocole expérimental à réaliser une mesure de température à partir de la molécule de N_2 pour une large gamme de température. Afin de déterminer la précision de mesure, les mesures de température moyenne dans les gaz brûlés

seront comparées avec celles données par le code de simulation COSILAB [26]. Celles réalisées dans l'air préchauffé à température modérée seront quant à elles comparées aux mesures de thermocouple. La précision de mesures pour différentes espèces sera ensuite discutée.

La possibilité de réaliser la mesure de température instantanée dans des flammes de prémélange à différentes richesses sera explorée pour différents réseaux à de fortes résolutions spatiales. Les incertitudes sur les mesures et les rapports S/B seront également discutées. Le compromis entre incertitude et résolution spatiale sera lui aussi analysé. Cette étude permettra ainsi de caractériser les effets de nivellement sur les mesures engendrées par une faible résolution spatiale par rapport aux gradients de température ou par des mouvements de la flamme lors de mesures moyennes.

Des mesures Raman ayant été réalisées dans des flammes de diffusion, l'impact des interférences de fluorescence sur les spectres sera analysé et une méthode intermédiaire pour pallier ce problème sera proposée. Ensuite, des mesures de température instantanée dans ce type de flamme après correction de ces interférences seront discutées. Enfin, une étude de la sensibilité des mesures de températures sera proposée dans les milieux à basses températures et les zones de forts gradients.

4.1 Rapport des signaux Anti-Stokes/Stokes

Nous avons présenté dans le Chapitre 1 les différentes méthodes pour déduire la température à partir des mesures de diffusion Raman spontanée (§ 1.4) parmi lesquelles figurent une technique basée sur l'acquisition simultanée du signal de diffusion Raman vibrationnel Stokes et Anti-Stokes, et le calcul du rapport entre les intensités de ces deux raies. Cette méthode est une des rares proposées permettant de réaliser des mesures instantanées de température. Son inconvénient est que la précision de mesure de température est grandement liée à la qualité de l'étalonnage du spectre et à l'élimination des lumières parasites, ce qui peut parfois limiter son utilisation (cas de flamme fuligineuse par exemple). De plus, cette méthode n'est généralement possible qu'à partir de températures élevées (T supérieure à 800 K) dans les processus de combustion. En effet, à faible température, la raie Raman Anti-Stokes est très faible comparativement à la raie Raman Stokes (Figure 4-1). Ceci est dû au fait que dans les conditions standards de pression et de température, le niveau fondamental vibrationnel égal à 0 est beaucoup plus peuplé que les autres. Il est donc plus probable d'observer le processus Stokes ($\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$) que le processus Anti-Stokes ($\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$). Nous notons également, pour le signal Raman Stokes à haute température, l'élargissement et la réduction de l'intensité contre une augmentation de l'intensité du signal Raman Anti-Stokes pour une augmentation de la température.

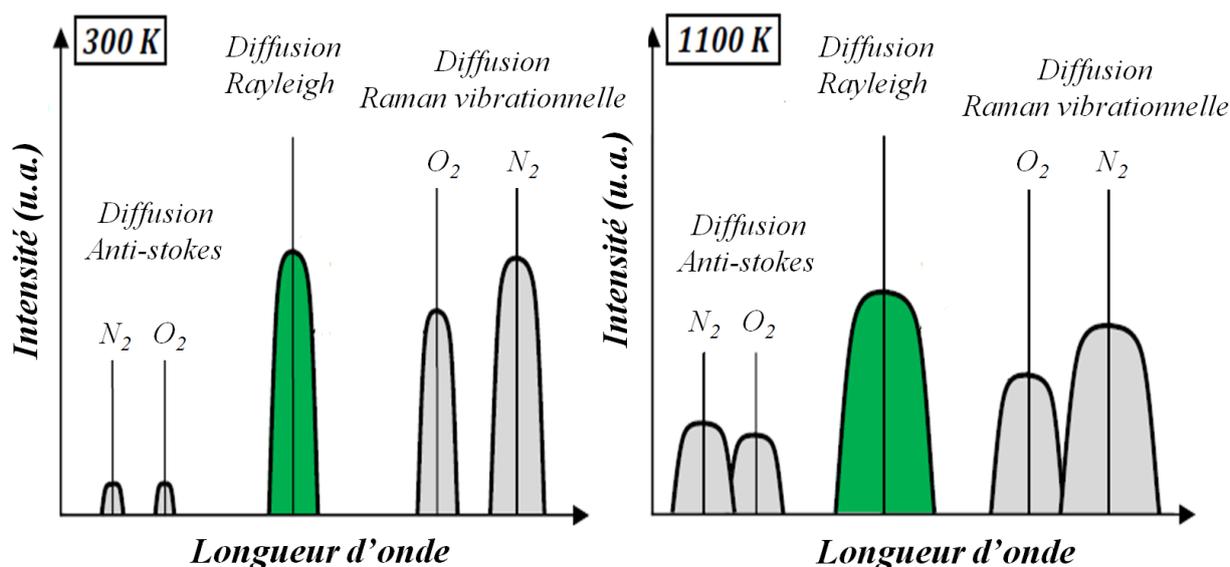


Figure 4-1 : Schéma des signaux Stokes, Anti-Stokes et Rayleigh dans l'air mesurés à deux différentes températures (à gauche: 300 K, à droite: 1100 K) [221].

À partir des équations de l'intensité vibrationnelle Stokes et Anti-Stokes, la température est donnée par l'expression :

$$T = \frac{hc\sigma_{N_2}}{k} \frac{1}{\ln\left(\frac{I_S}{I_{AS}}\right) + 4 \ln\left[\frac{(\sigma_0 + \sigma_{N_2})}{(\sigma_0 - \sigma_{N_2})}\right]} \quad (4-1)$$

où I_S et I_{AS} représentent l'intensité des raies Stokes et Anti-Stokes respectivement, σ_0 est le nombre d'onde de l'onde incidente (18797 cm^{-1}) et σ_{N_2} représente le nombre d'onde de la transition Raman vibrationnelle de l'azote (2330.7 cm^{-1}).

Pour effectuer cette mesure, les niveaux vibrationnels de la molécule supérieurs à $v = 0$ doivent être suffisamment peuplés pour qu'apparaissent une transition Raman Anti-Stokes. Cette condition est généralement satisfaite quand la température est d'au moins 800 K [7,14] ce qui limite l'analyse de température de la flamme aux gaz brûlés. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à tester cette méthode dans le cas laminaire. Ainsi, les mesures Stokes et Anti-Stokes pouvaient être réalisées séparément, dépassant ainsi la contrainte liée au réseau (trop étroit pour disperser à la fois le rayonnement Stokes et celui Anti-Stokes).

Avant de commencer une série de mesures, nous nous sommes assurés que les variations des énergies des impulsions laser étaient inférieures à 1 %. L'exigence la plus importante à respecter est l'élimination efficace de toutes les émissions du fond parasite telles que l'émission de flamme, la fluorescence induite par laser, la diffusion de Rayleigh, l'incandescence des particules, ou encore la diffusion de Mie. Ici, les mesures de diffusion Raman Stokes et Anti-Stokes ne sont pas réalisées simultanément, puisque la gamme

4.1 Rapport des signaux Anti-Stokes/Stokes

spectrale du réseau de 600 traits/mm ne couvre pas la gamme de présence des signaux Stokes et Anti-Stokes.

Des spectres Raman Stokes et Anti-Stokes sont acquis dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air à la stœchiométrie. La faible intensité des signaux Anti-Stokes par rapport aux signaux Stokes est bien illustrée dans la Figure 4-2. Les mesures de température sont réalisées à partir de la diffusion Raman de N_2 car les données spectroscopiques de ce dernier sont très bien établies. En outre, N_2 est la molécule la plus abondante dans les expériences de combustion menées dans ce travail. La sensibilité spectrale du dispositif est obtenue par acquisition de spectre d'une lampe de Tungstène.

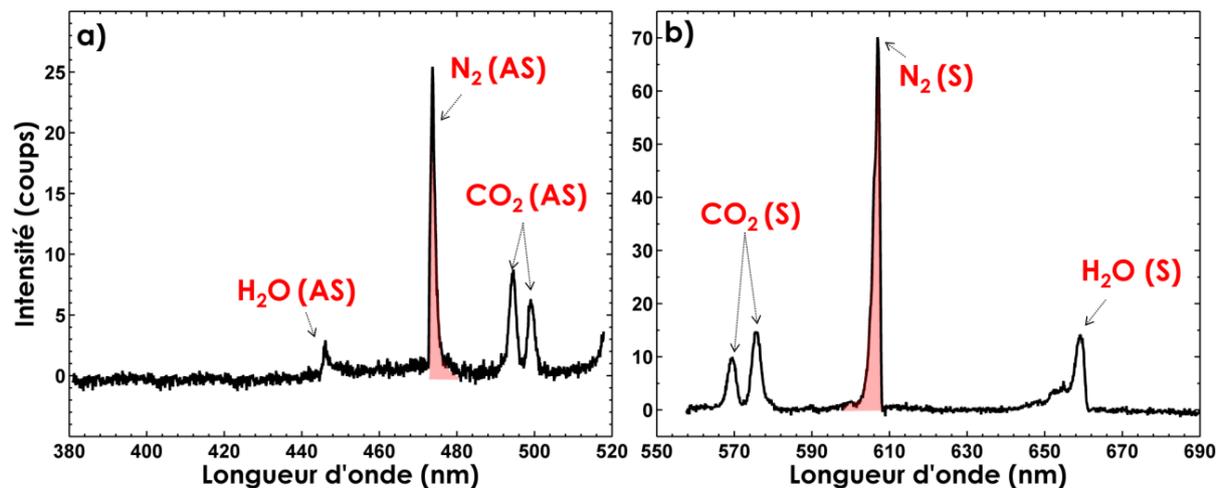


Figure 4-2 : Exemples des spectres de diffusion Raman obtenus dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH_4 -Air stœchiométrique avec le réseau de 600 traits/mm (a) Anti-Stokes (AS), (b) Stokes (S).

Les mesures de température réalisées dans les gaz brûlés des flammes de prémélange stabilisées sur un brûleur bec Bunsen pour deux richesses $\Phi=1$ et $\Phi=1.2$, à partir du rapport des intensités des bandes Raman vibrationnelles Anti-Stokes et Stokes de l'azote, sont respectivement 2102 K, et 2054 K. Ces températures expérimentales mesurées sont plus faibles que les valeurs de températures adiabatiques (respectivement 2136 K, et 2093 K). Cette légère sous-estimation de la température ($\sim 2\%$) peut être attribuée à la surestimation de l'intensité Stokes de la raie Raman de l'azote, due à la présence de la raie Raman du monoxyde de carbone qui est confondu avec les ailes du pic d'azote. Le fait de supprimer la contribution de la raie Stokes de CO a induit une légère surestimation de la mesure de températures. Il semble donc que la précision de l'étalonnage spectral de la chaîne de mesure ou l'hypothèse d'adiabaticité de la flamme puisse aussi être influencé la mesure. La principale limite de cette méthode basée sur le rapport des intensités Raman Anti-Stokes et Stokes est la nécessité d'avoir des températures supérieures à 800 K. Pour élargir la gamme de température explorée et améliorer la précision de mesure, l'évaluation des mesures de température instantanées par inversion de spectres ro-vibrationnels de N_2 a été réalisée dans la suite de ce manuscrit.

4.2 Précision de mesures de la température moyenne

Avant de réaliser des mesures instantanées, il est nécessaire de quantifier la précision des mesures par modélisation des spectres Raman. Cette précision est donc évaluée en modélisant des spectres expérimentaux moyens, ainsi dépourvus de bruit. Les spectres instantanés sont moyennés sur 400 tirs laser.

Pour analyser la précision des mesures par diffusion Raman, des mesures moyennes de température sont d'abord réalisées dans différentes configurations, permettant de couvrir une large gamme de température de 500 K (air préchauffé) à 2100 K (gaz brûlés des flammes laminares de prémélange CH₄-Air). Dans un premier temps, le diazote est utilisé comme indicateur de température de la flamme, puisque cette molécule est une espèce dominante dans la plupart des processus de combustion à l'air, aussi bien dans les gaz frais et les gaz brûlés, et que ses constantes moléculaires sont bien connues. Les mesures ponctuelles sont d'abord validées dans les gaz brûlés en les comparant aux simulations numériques puis dans l'air préchauffé en les comparant aux mesures fournies par le thermocouple pour estimer la précision de mesure à basse température en regardant simultanément l'impact de la résolution spectrale sur la mesure. Ensuite, l'influence du modèle de fonction d'appareil sur la précision de mesure et la possibilité de réaliser des mesures 1D sont analysées. Enfin, une comparaison de la précision de température d'O₂ et CO à celle de N₂ est réalisée.

Simulations numériques

Pour le calcul des profils d'espèces chimiques et de température le long d'une flamme, plusieurs codes de calculs sont actuellement utilisés, parmi lesquels CHEMKIN [222], CANTERA [223], COSILAB [26].

Dans ce travail de thèse, le code de calcul COSILAB a été utilisé pour comparer les résultats expérimentaux obtenus aux simulations numériques. Il permet la simulation d'une propagation laminaire libre d'une flamme de prémélange en 1D adiabatique en utilisant comme paramètres d'entrée le débit massique, les fractions molaires des espèces, la température et la pression des gaz en entrée. Ce code de calcul utilise des bases de données cinétiques, thermodynamiques et de transport. Les mécanismes cinétiques employés peuvent être plus ou moins détaillés en fonction des besoins et des moyens requis.

En combustion du méthane, un grand nombre de mécanismes cinétiques sont disponibles dans la littérature. On peut citer, à titre d'exemple, Konnov [224], Le Cong [225] les mécanismes GRI-Mech 3.0 [224,226–231]. Dans ce travail, la simulation des profils de température et de concentration des espèces a été effectuée à l'aide du mécanisme cinétique détaillé GRI-Mech 3.0 comportant 52 espèces chimiques et 350 réactions réversibles.

La configuration de flamme plate se propageant librement est utilisée pour la modélisation. Elle est caractérisée par une absence de contraintes thermique et aérodynamique (étirement, courbure...). Les grandeurs ainsi simulées correspondent aux grandeurs fondamentales laminaires, non-étirées que l'on prend généralement comme référence. Ainsi, cette géométrie simplifiée permet de réaliser un calcul monodimensionnel dont l'hypothèse suivante est prise en compte la propagation du front de flamme stationnaire en conditions adiabatiques et isobares.

4.2.1 Précision des mesures ponctuelles

Pour des flammes laminaires de bec Bunsen de CH_4 -air avec des richesses comprises entre 0.75 et 1.4, les spectres expérimentaux moyens obtenus dans les gaz brûlés sont modélisés par comparaison aux spectres théoriques par la méthode des moindres carrés (§ 1.2.3). La Figure 4-3 montre la position de la mesure ($z=24\text{mm}$, $y=0\text{ mm}$), qui est choisie dans une région où la température est pratiquement homogène le long de la longueur sondée. Les mesures réalisées à cette position vérifient les conditions d'adiabaticité, c'est-à-dire que l'énergie produite par les réactions chimiques est intégralement transmise aux gaz brûlés. De plus, les effets d'étirement sur la flamme de bec Bunsen, les gradients tangentiels de température et les pertes radiatives ont peu d'influence dans cette région sondée, loin de la pointe de la flamme et des lèvres du brûleur, et sont supposées être négligeables. Notons que dans ce chapitre, les spectres de diffusion Raman sont acquis avec la caméra CCD rétro-éclairée (BI-CCD).

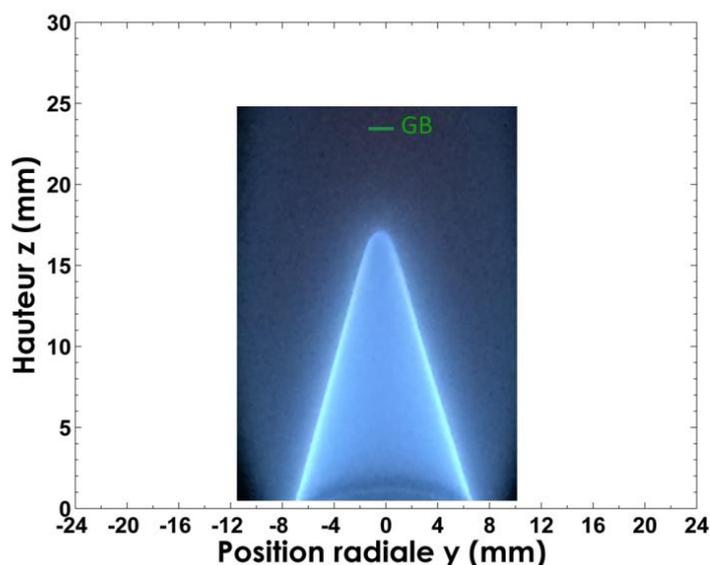


Figure 4-3 : Position du point de mesure superposée à une photographie d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air.

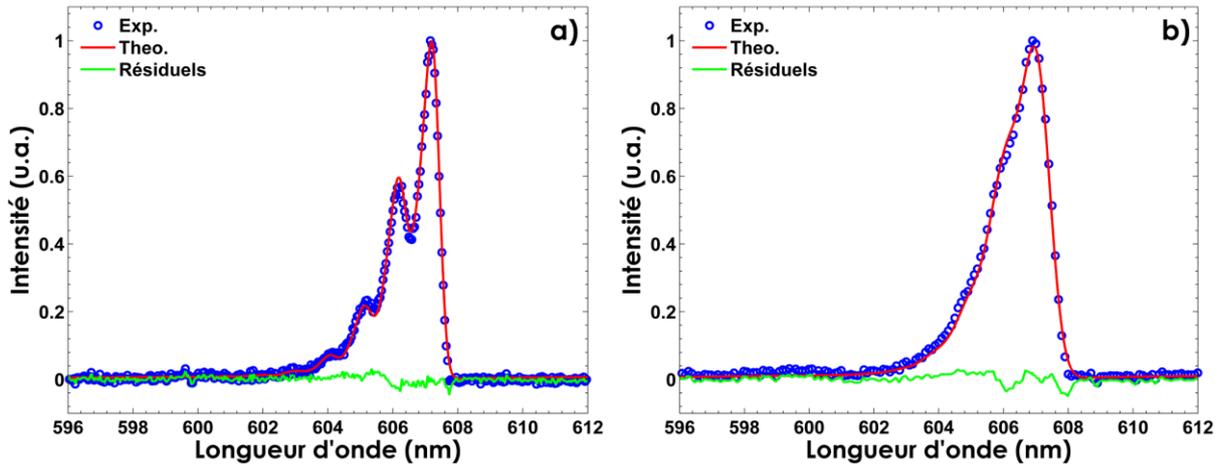


Figure 4-4 : Exemple de comparaison entre un spectre moyen expérimental de N_2 (points bleus) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (a) pour le réseau de 1200 traits/mm, (b) pour le réseau de 600 traits/mm.

Un exemple de comparaison entre un spectre moyen expérimental (160 μm) et un spectre synthétique de meilleur ajustement pour une flamme stœchiométrique est illustré dans la Figure 4-4. Cette comparaison est réalisée pour les deux réseaux 600 et 1200 traits/mm du spectrographe Acton (§ 2.5.2.2). Les spectres synthétiques sont calculés en utilisant la fonction d'appareil (de type combinaison de plusieurs gaussiennes) la mieux adaptée à la caméra BI-CCD, obtenue en inversant le spectre expérimental de N_2 à froid (§1.2.2). Les mesures moyennes avec les deux réseaux dans les gaz brûlés sont comparées aux températures d'équilibre calculées par COSILAB pour différentes richesses (Figure 4-5). Les valeurs de température sont obtenues dans la gamme de 1880 K-2190 K. Pour le réseau de 1200 traits/mm, la comparaison avec les températures de simulation montre un bon accord (écart relatif maximal inférieur à 1.5 % ou 25 K), ce qui confirme l'hypothèse d'adiabaticité.

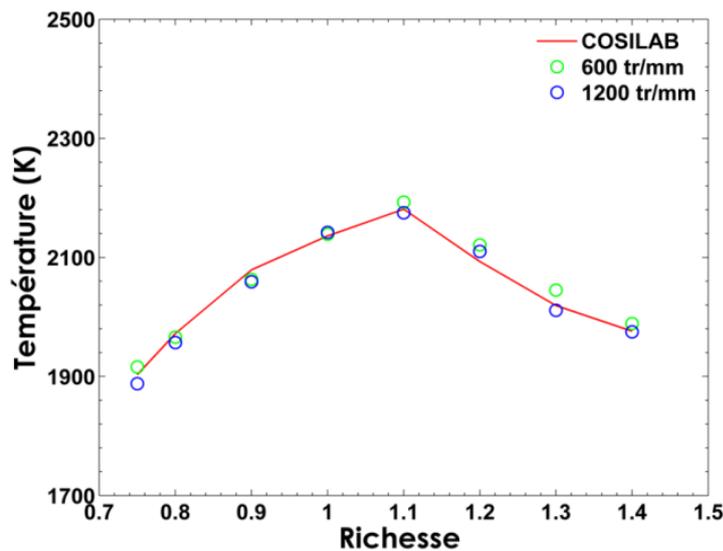


Figure 4-5 : Températures moyennes obtenues dans les gaz brûlés en fonction de la richesse des flammes de méthane-air comparées avec celles données par COSILAB.

4.2 Précision de mesures de la température moyenne

Le réseau moins résolu de 600 traits/mm est utilisé pour évaluer la possibilité d'effectuer simultanément des mesures de concentration multi-espèces et des mesures de températures (Figure 4-4-b). Ici aussi, malgré la plus faible résolution des spectres, les températures mesurées avec ce réseau s'écartent au maximum de 30 K des températures calculées et sont toujours inférieures à 2 % dans les plages de température de la flamme (Figure 4-5). Cependant, contrairement aux résultats obtenus avec le réseau de 1200 traits/mm, les températures mesurées avec le réseau de 600 traits/mm sont systématiquement au-dessus des valeurs des températures calculées. Ce résultat peut être dû à la faible résolution des bandes vibrationnelles et à la difficulté d'estimer la fonction d'appareil avec ce réseau. Les mesures de température avec les deux résolutions spectrales sont très proches de la température calculée par COSILAB et permettent de constater que la combustion est pratiquement adiabatique dans cette région. De plus, l'ensemble des résultats obtenus montrent la capacité de la chaîne de mesure à fournir des mesures de températures moyennes avec une très bonne précision pour des hautes températures, et ce sans aucune mesure de référence.

Afin de valider la précision de la chaîne de mesure sur une plus large gamme de température, il était intéressant de vérifier la mesure de température sur une gamme de température intermédiaire comprise entre les hautes de températures et les basses. La Figure 4-6 montre le très bon accord entre les spectres expérimentaux et théoriques pour toute la plage de température sondée. Nous observons clairement la forte dépendance de la structure du spectre à la température du milieu étudié.

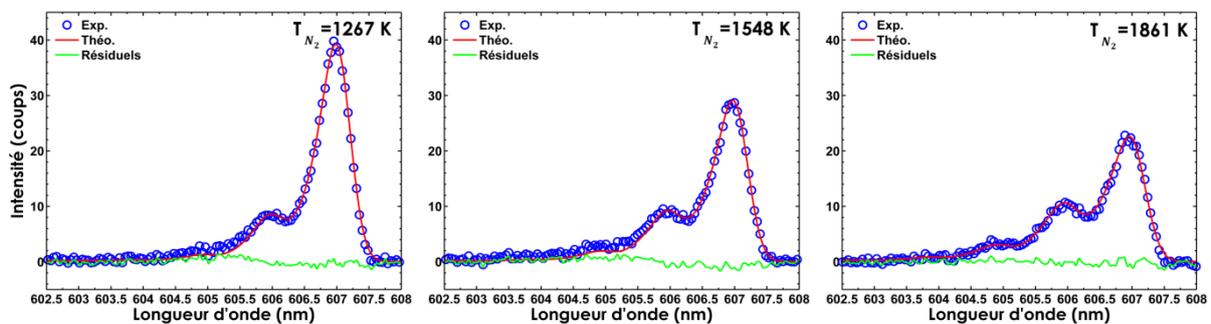


Figure 4-6 : Évolution des spectres moyens de diffusion Raman de N_2 acquis à la traversée du front d'une flamme de prémélange CH_4 -Air (points bleus) et des spectres synthétiques (trait rouge) en fonction de la température.

Ensuite, des profils de températures moyennes à la traversée du front d'une flamme pour une forte résolution spatiale (100 μm) ont été comparés au profil théorique (Figure 4-8). Étant donné que le laser ne croise pas le front de flamme perpendiculairement, les profils expérimentaux sont corrigés de l'angle entre la flamme et le faisceau laser. Ainsi, pour pouvoir comparer les résultats expérimentaux aux numériques, les coordonnées radiales sont multipliées par $\cos(\alpha)$ et translatées de 3.75 mm horizontalement (Figure 4-7).

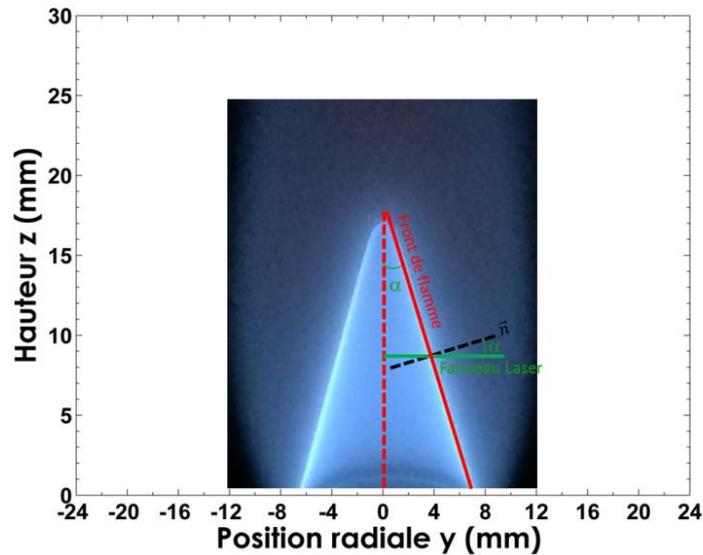


Figure 4-7 : Illustration de la correction d'angle entre la flamme et le faisceau laser superposée à une photographie d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air.

Les profils expérimentaux obtenus avec les deux réseaux présentent un très bon accord avec la modélisation. Ces mesures de température sur le front de flamme donnent globalement des écarts, qui, par rapport à la théorie, sont très faibles (inférieurs à 2.5 %) et dont le décalage maximal de 29 K est obtenu au point d'inflexion. Ce qui est remarquablement faible compte tenu des hypothèses d'adiabaticité, de correction de l'angle de flamme et d'éventuelles petites oscillations de la flamme. Il est en particulier étonnant que les profils expérimentaux d'une flamme étirée soient en accord avec un calcul de flamme plane adiabatique, qui ne peut pas être reproduite expérimentalement car les zones réactives sont toujours soumises à des contraintes extérieures locales (pertes de chaleur, profil de vitesse dans les gaz frais non plat, ...).

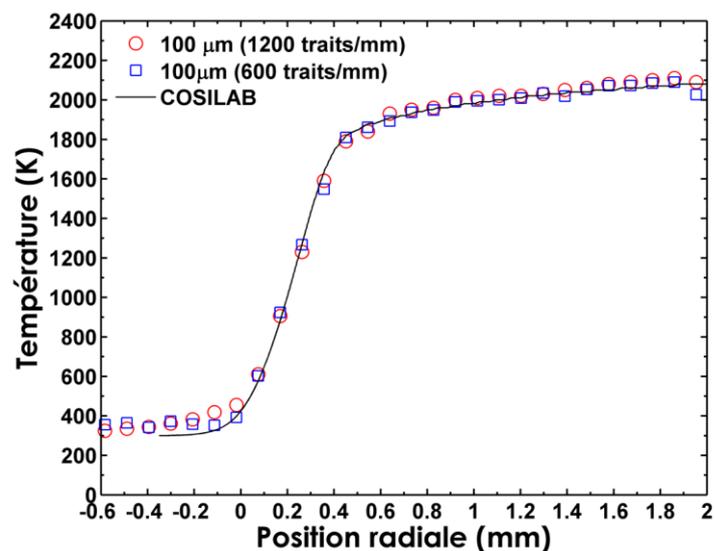


Figure 4-8 : Profils de températures moyennes obtenus à la traversée du front d'une flamme laminaire de méthane-air stœchiométrique pour une résolution spatiale de $100 \mu\text{m}$, comparés au profil théorique.

4.2 Précision de mesures de la température moyenne

À partir des mesures radiales, la cartographie de températures moyennes pour une flamme laminaire stœchiométrique CH_4 -Air est obtenue par symétrie et présentée dans la Figure 4-9. Nous remarquons que la valeur de température selon l'axe du brûleur augmente avec la hauteur jusqu'à atteindre une valeur à peu près constante (2145 K) à partir de $z=24$ mm. On observe ainsi qu'à partir de cette position, les températures d'équilibre mesurées dans les gaz brûlés sont environ de 2100 K pour toute la région au-dessus de 24 mm, tout le long de l'axe du brûleur. Ces valeurs de température d'équilibre sont très proches de celles données par le code de simulation numérique (écart inférieur à 1.5 %).

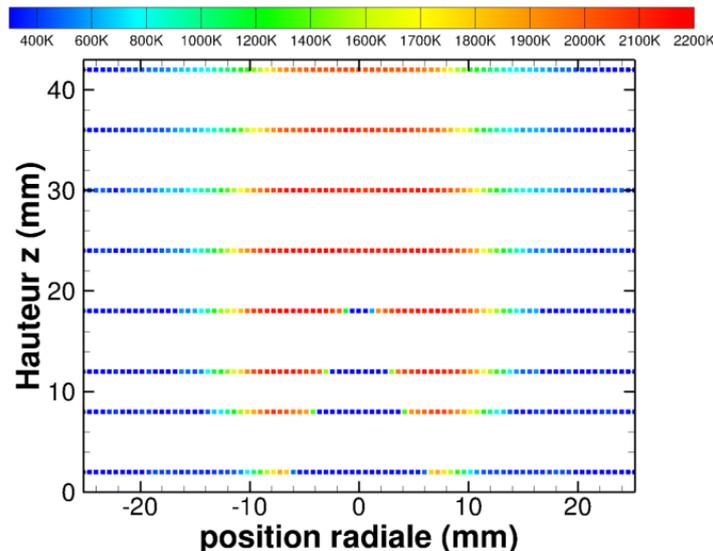


Figure 4-9 : Cartographie de températures moyennes pour une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique stabilisée sur un brûleur de bec Bunsen.

Après avoir validé la bonne précision de notre chaîne de mesure pour les températures intermédiaires et élevées, il est nécessaire d'étudier cette précision pour des basses températures afin de déterminer la limite de cette technique. Ce point est particulièrement important pour des mesures Raman ro-vibrationnelles de faible résolution spectrale. Les mesures sont fortement influencées par la fonction de distribution vibrationnelle comme nous l'avons vu pour la mesure par le rapport Anti-Stokes/Stokes. Les mesures basées uniquement sur la distribution vibrationnelle ne permettent pas de réaliser des mesures pour des températures inférieures à 800 K. A. Lo [66] a montré qu'avec la procédure expérimentale de la détermination de la fonction d'appareil in-situ, la température de rotation pourrait être mesurée malgré la résolution spectrale modérée. Il s'agit donc ici d'analyser la précision de la mesure à faible température.

Des mesures ont été réalisées dans de l'air chauffé par le réchauffeur Leister 3000 (§ 2.2). Des exemples de spectres de diffusion Raman ro-vibrationnels de N_2 obtenus dans l'air préchauffé pour différentes températures sont représentés dans la Figure 4-10. Nous y observons le changement progressif de l'intensité et de la forme du signal Raman sur la plage de températures allant de 550 K à 1050 K. Il est particulièrement intéressant de noter l'élargissement dans le spectre Raman à des températures élevées supérieures à 850 K.

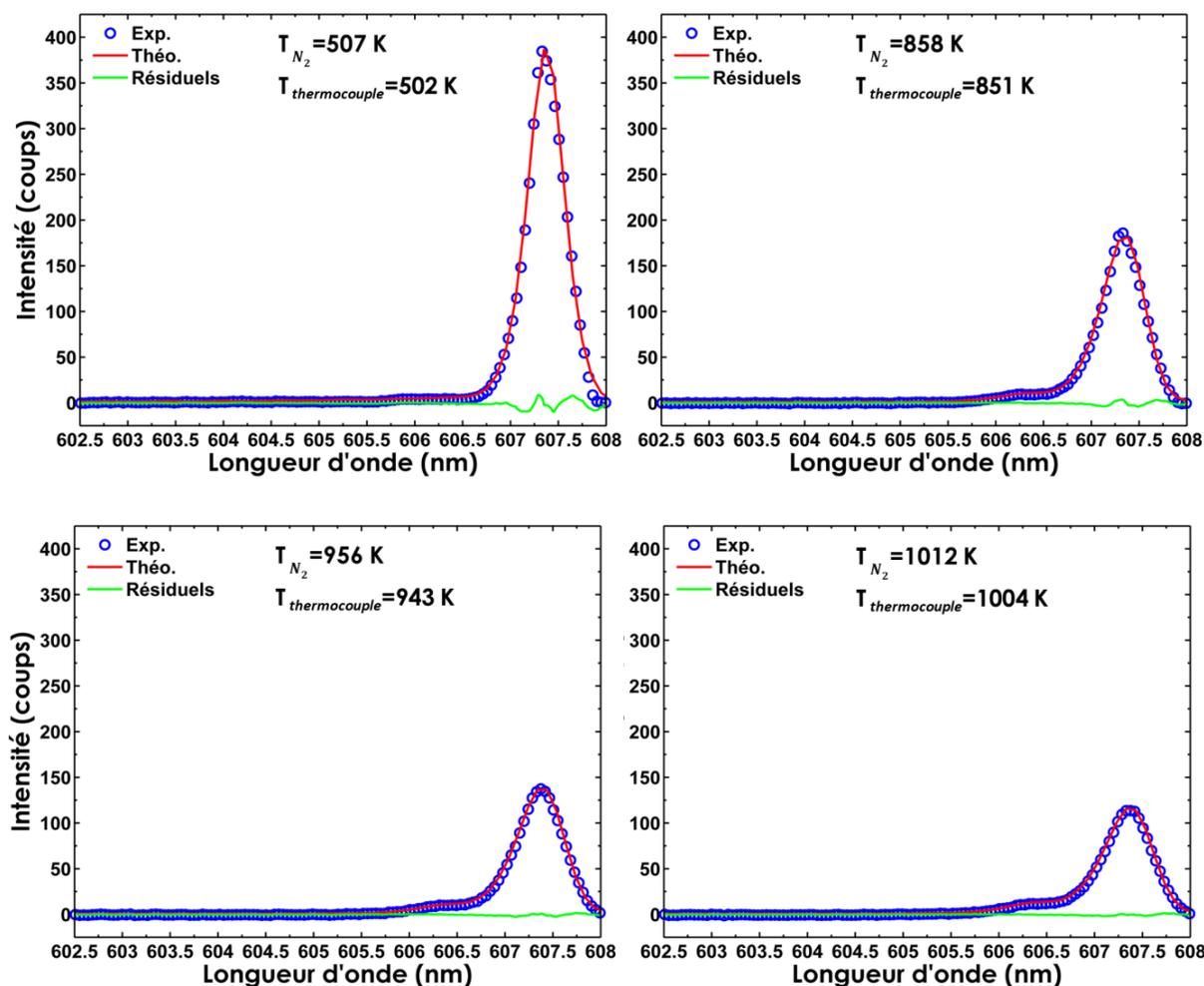


Figure 4-10 : Évolution des spectres moyens de diffusion Raman de N_2 acquis dans l'air préchauffé (points bleus) et des spectres synthétiques (trait rouge) en fonction de la température.

Le Tableau 4-1 montre une comparaison entre les valeurs moyennes de température mesurées avec les deux réseaux et celles fournies par le thermocouple dans l'air préchauffé pour différentes tensions au niveau du réchauffeur. Nous notons ainsi un très bon accord entre les températures obtenues à partir des spectres Raman des deux réseaux étudiés et celles mesurées par le thermocouple (écart relatif inférieur à 2.5 %) pour des températures supérieures à 800 K. Notons que l'étalonnage du thermocouple a été réalisé et qu'une précision supérieure à 99.5 % a été obtenue (§ 2.3).

Tableau 4-1 : Comparaison entre les températures moyennes mesurées par le thermocouple au centre du réchauffeur pour différentes tensions et les températures moyennes mesurées par diffusion Raman spontanée avec les deux réseaux.

| Tension de réglage du réchauffeur (V) | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|-----|-----|-----|------|
| Température fournie par le thermocouple (K) | 502 | 851 | 943 | 1004 |
| Température par DRS avec le réseau de 1200 traits/mm (K) | 507 | 858 | 950 | 1012 |
| Température par DRS avec le réseau de 600 traits/mm (K) | 510 | 860 | 956 | 1009 |

4.2 Précision de mesures de la température moyenne

La Figure 4-11 montre des profils radiaux de température moyenne à 3 mm au-dessus du réchauffeur à air. Les températures mesurées par diffusion Raman spontanée de N_2 sont très proches de celles mesurées avec le thermocouple à fil fin. Un écart d'une dizaine de Kelvin est obtenu dans la plage de température allant de 800 K à 1050 K. Celui-ci augmente légèrement pour les températures inférieures à 800 K pour atteindre une valeur maximale de 5 %. Nous observons aussi que les mesures fournies par le thermocouple sont plus faibles que la température de gaz mesurée par la diffusion Raman spontanée. Cette sous-estimation de température de moins de 2.5 % pour les températures allant de 800 K à 1050 K peut être attribuée d'une part aux échanges thermiques entre le thermocouple et le milieu qui atteint 1 % pour cette plage de température (§ 2.3), et d'autre part à la précision du thermocouple (écart inférieur à 1 %). La présence de cette différence de précision pour les deux gammes de température peut être attribuée à la disparition de la bande vibrationnelle chaude ($\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$) pour les températures en dessous de 800 K. Le spectre étant moins large, il y a moins des points expérimentaux permettant d'ajuster le spectre correctement en fonction de la température (en quelque sorte, notre modèle théorique est moins contraint dans le processus d'ajustement).

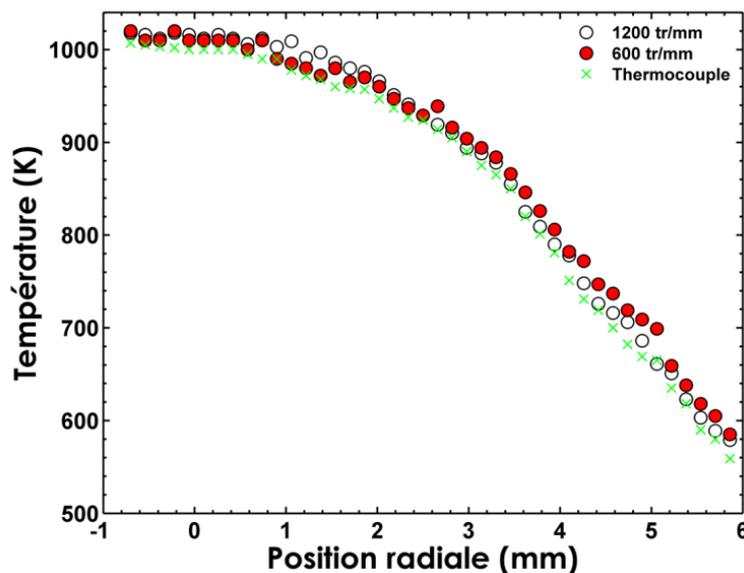


Figure 4-11 : Profils de températures moyennes obtenues à partir de la mesure des spectres Raman de N_2 3 mm au-dessus du réchauffeur à air.

Ces résultats montrent que la température moyenne minimale mesurable avec la diffusion Raman spontanée peut atteindre 550 K avec une précision acceptable (supérieure à 95 %) pour des fortes résolutions spatiales avec les deux réseaux. Pour conclure, la mesure de température par les spectres de N_2 a été validée dans toutes les gammes de températures (entre 550 et 2150 K) et la molécule de N_2 peut être considérée comme le principal indicateur de la température de la flamme, elle sera d'ailleurs pris comme mesure de référence pour évaluer la précision de mesure pour d'autres molécules (§ 4.2.4).

4.2.2 Influence du modèle de fonction d'appareil

Jusqu'à présent, les mesures de températures sont évaluées avec la fonction d'appareil optimisée. Nous avons vu dans le Chapitre 1 (§ 1.2.2) que chaque détecteur impliquait une fonction d'appareil différente. Pour étudier l'influence du modèle mathématique de la fonction d'appareil et ainsi quantifier le gain en précision obtenu grâce au bon choix de la fonction d'appareil, nous avons réalisé une étude comparative de la sensibilité des mesures de température au modèle de la fonction d'appareil utilisé. Ainsi, nous avons utilisé dans un premier temps une fonction d'appareil optimisée pour la caméra BI-CCD, composée d'une combinaison de trois gaussiennes (Figure 4-12-a): deux pour les ailes et un pour le pic, afin de prendre en compte le fort astigmatisme du réseau. Le défaut de cette fonction d'appareil est l'augmentation du nombre de paramètres de minimisation, ce qui nous a poussé à comparer les résultats obtenus à ceux effectués avec une fonction gaussienne classique plus usuelle (Figure 4-12-b). Nous avons ainsi analysé la sensibilité de la température sur les différentes parties de la forme du spectre.

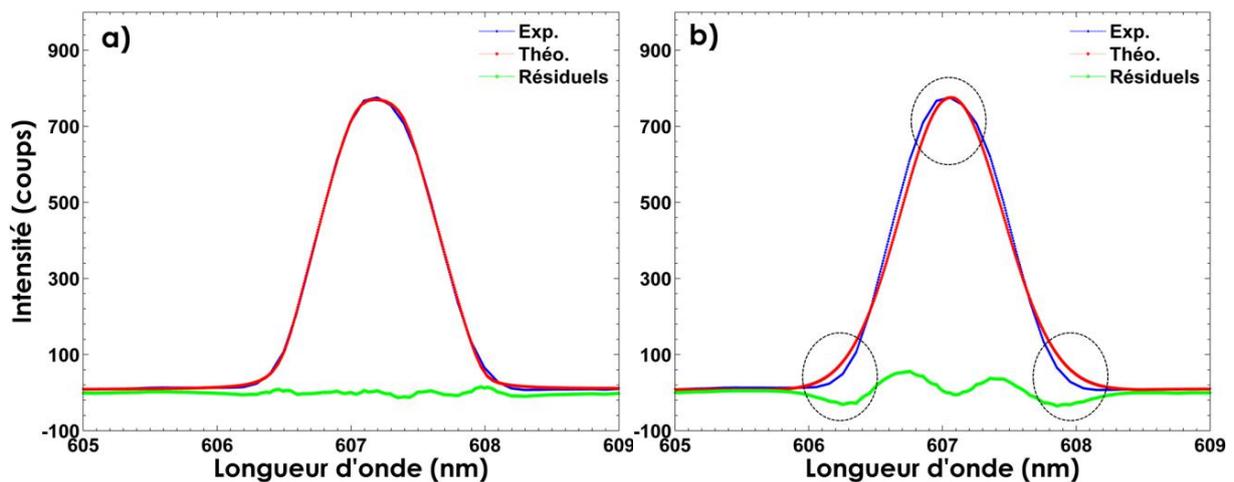


Figure 4-12 : Comparaison entre un spectre expérimental de N_2 à froid acquis avec la caméra BI-CCD et un spectre synthétique à 300 K obtenu (a) avec la fonction de trois gaussiennes (b) avec une gaussienne classique.

Les spectres expérimentaux de N_2 à froid et les spectres synthétiques à 300 K obtenus avec une fonction d'appareil composée d'une seule gaussienne et de trois gaussiennes optimisées par rapport aux ailes et au pic du spectre sont illustrés dans la (Figure 4-12). Lors de l'utilisation de la fonction la plus simple à minimiser, composée d'une seule gaussienne, un écart significatif entre la théorie et l'expérience est noté sur les ailes du spectre et la largeur à mi-hauteur (Figure 4-12-b).

Les valeurs de température obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$), pour une fonction d'appareil extraite in-situ à partir de la combinaison de trois gaussiennes, et les écarts de ces valeurs par rapport à la simulation sont illustrés dans le Tableau 4-2. Ces valeurs présentent un bon accord par rapport à la théorie ($T = 2136$ K) et permettent d'obtenir un écart relatif inférieur à 0.3 % pour toutes les

4.2 Précision de mesures de la température moyenne

positions radiales. Ces valeurs de températures seront prises comme référence pour être comparées avec celles calculées à partir de la fonction d'appareil d'une gaussienne classique usuellement utilisée en spectroscopie.

Tableau 4-2 : Comparaison de températures moyennes calculées à partir de la meilleure fonction d'appareil (trois gaussiennes) obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) pour différentes positions (160 μm) à la température théorique calculée par COSILAB.

| Position | T_3 Gaussiennes (K) | ΔT Théorie (K) | écart Théorie (%) |
|----------|-----------------------|------------------------|-------------------|
| Gauche | 2141 | 5 | 0.23 |
| Centre | 2139 | 3 | 0.14 |
| Droite | 2142 | 6 | 0.28 |

Étant donné la différence de largeur et de forme de la fonction d'appareil de trois gaussiennes et celle d'une gaussienne classique (Figure 4-12), les valeurs de température obtenues avec la fonction d'appareil d'une gaussienne s'écartent des valeurs de référence pour toutes les positions radiales en suivant une réduction de 1.3 % pour les positions situées aux périphéries et de 1.6 % pour celles au centre (Tableau 4-3). Nous avons noté également qu'avec la fonction d'appareil d'une gaussienne, une augmentation de l'écart relatif par rapport à la théorie est obtenue pour atteindre 1.5 % au lieu des 0.3 % acquis avec la fonction d'appareil de trois gaussiennes. Ce résultat montre clairement la sensibilité de la mesure de température au niveau de la partie haute du spectre et de ses ailes et par conséquent, à la globalité de l'aire du spectre. Cela démontre la nécessité d'utiliser le bon modèle mathématique malgré l'augmentation du nombre de paramètres à minimiser.

Tableau 4-3 : Comparaison des températures moyennes calculées à partir de la fonction d'appareil (1 gaussienne) de meilleur ajustement sur les ailes, obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) pour différentes positions (160 μm), à la température théorique calculée par COSILAB et à la température mesurée avec trois gaussiennes.

| Position | T_1 Gaussienne (K) | ΔT Théorie (K) | ΔT_3 Gaussiennes (K) |
|----------|----------------------|------------------------|------------------------------|
| Gauche | 2117 | -19 | -24 |
| Centre | 2104 | -32 | -35 |
| Droite | 2115 | -21 | -27 |

Dans le premier chapitre, nous avons démontré que le modèle mathématique de la fonction d'appareil est aussi lié au type de détecteur (§ 1.2.2). Ainsi, pour le détecteur BI-EMCCD, nous avons vu que le modèle d'une combinaison de plusieurs gaussiennes n'était pas vraiment le bon choix. Quant au modèle PL, il s'est révélé être un bon candidat pour ce type de détection (Figure 4-13). Afin d'évaluer l'influence du nouveau modèle sur les mesures de températures réalisées, un profil radial de température moyenne d'une flamme

stœchiométrique CH_4 -air obtenu à la traversée du front de flamme ($z=8$ mm) via le détecteur BI-EMCCD, en utilisant ces deux modèles (3G et PL), est tracé sur la Figure 4-14.

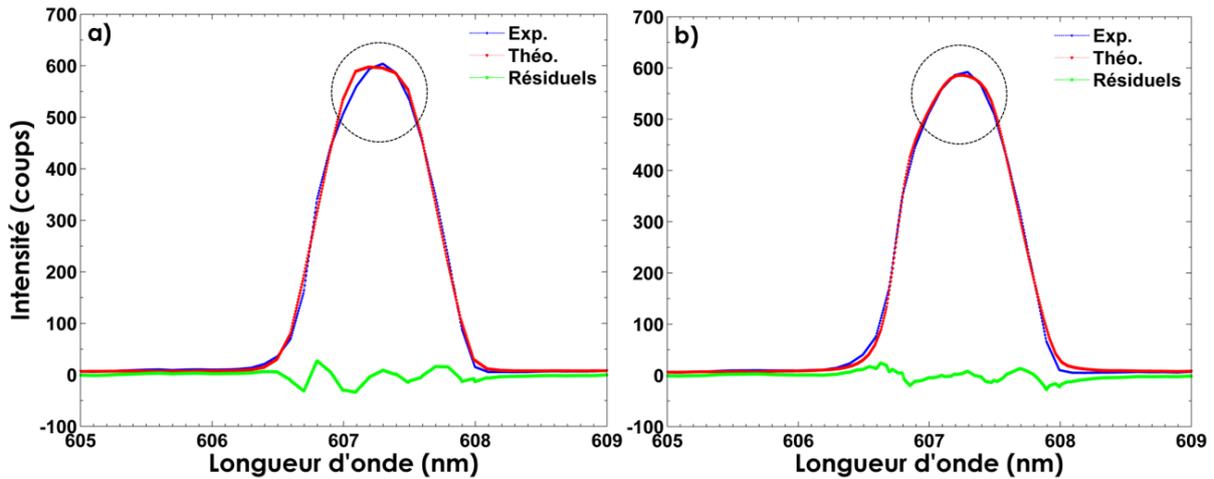


Figure 4-13 : Comparaison entre un spectre expérimental de N_2 à froid acquis avec la caméra BI-EMCCD et un spectre synthétique à 300 K obtenu (a) avec la fonction 3G (b) avec la fonction PL.

Les mesures de températures moyennes sur le front de flamme obtenues avec les deux modèles donnent globalement des écarts qui, par rapport à la simulation numérique, sont très faibles (inférieures à 1.5 %). Les températures évaluées à partir d'une fonction d'appareil 3G sont systématiquement en dessous de la température de référence, surtout dans la région du plateau de température élevée (Figure 4-14), tandis que les valeurs des températures évaluées à partir d'une fonction d'appareil PL sont très proches des valeurs théoriques, et la différence est presque toujours inférieure à 8 K. Les écarts de 1.5 % par rapport à la théorie obtenus avec le modèle 3G valide la nécessité d'utiliser le bon modèle mathématique pour le calcul de la fonction d'appareil afin de réaliser des mesures de températures précises. A noter que cette bonne précision est aussi due à la détermination in-situ de la fonction appareil.

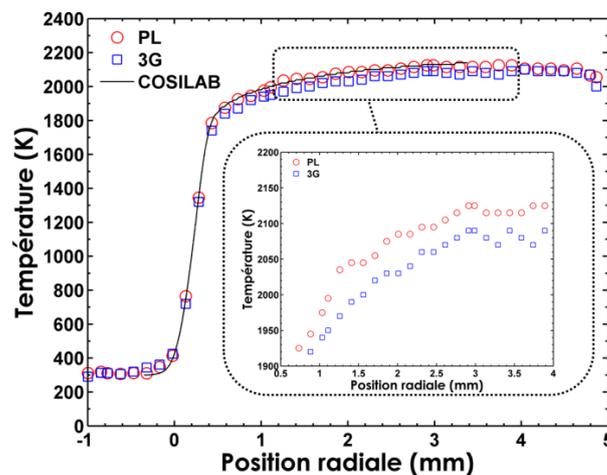


Figure 4-14 : Profil radial de température moyenne d'une flamme stœchiométrique CH_4 -air obtenu à la traversée du front de flamme ($z=8$ mm) via le détecteur BI-EMCCD en utilisant deux modèles de fonctions d'appareil différents (Polygone Lorentzienne et trois gaussiennes).

4.2.3 Précision des mesures 1D

Nous avons présenté dans le Chapitre 1 (§ 1.2.2) une méthode pour obtenir la fonction d'appareil du système de collection à partir du spectre Raman de N_2 à froid acquis in-situ. Cette procédure d'obtention de la fonction d'appareil permet de contourner les difficultés liées à l'acquisition de la fonction d'appareil sur les points périphériques du plan focal du système de collection, et fournit une bonne estimation de la fonction d'appareil. Les spectres synthétiques ainsi obtenus sont en accord avec les spectres expérimentaux (Figure 4-15). Dans cette figure, nous illustrons le faible écart entre les intensités des spectres théoriques et expérimentaux, qui ne dépasse pas 4 %, et nous observons la déformation des spectres obtenus aux périphéries par rapport à celui au centre, ainsi qu'un léger décalage de la position du pic. Dans cette section, nous allons montrer la contribution de ce protocole de détermination de la fonction d'appareil in-situ à la précision de la mesure de température.

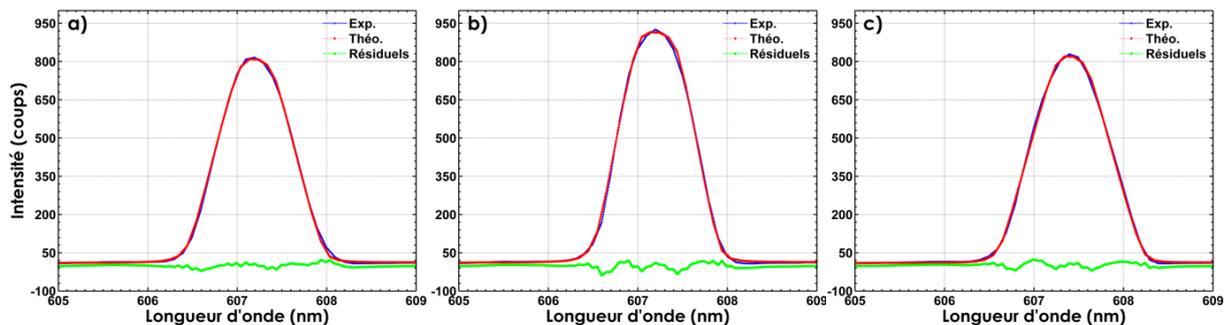


Figure 4-15 : Comparaison entre un spectre expérimental de N_2 à froid et un spectre synthétique à 300 K obtenu avec la fonction d'appareil d'une combinaison de trois gaussiennes (a), (c) aux périphéries et (b) au centre.

Dans le cas où nous n'utilisons pas la procédure précédente pour extraire la fonction d'appareil, nous avons analysé la perte en précision des mesures de températures si la fonction d'appareil du point situé sur l'axe optique est utilisée pour les autres positions radiales (les périphériques). Le Tableau 4-4 montre les valeurs de températures moyennes calculées à partir de la fonction d'appareil obtenue au centre de l'axe optique pour les positions radiales situées aux périphéries de la longueur de mesure (ROI 0 et 14) et au milieu (ROI 6) avec une résolution spatiale de $160 \mu\text{m}$ pour les deux réseaux. On observe ainsi une perte en précision des mesures de température pour les valeurs sur les périphériques pour atteindre 98 %, tandis que cette précision est supérieure à 99.8 % pour les valeurs obtenues au centre. Cette tendance est logique étant donné la différence de la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil entre les points situés au centre et les périphériques (Figure 4-16).

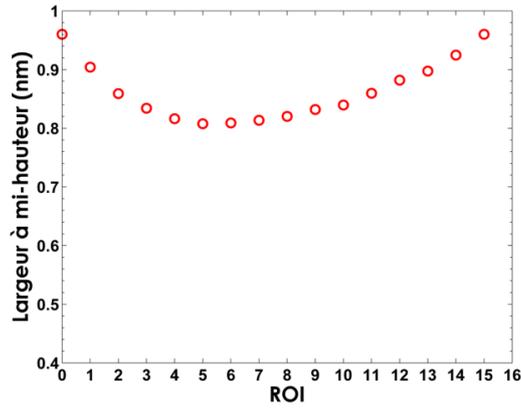


Figure 4-16 : Largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil en fonction des différentes ROI.

Tableau 4-4 : Comparaison de températures moyennes calculées à partir de la fonction d'appareil obtenue au centre de l'axe optique dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) pour différentes ROI (160 μm).

| Réseau | Cas (160 μm) | $\Phi=1$ | | |
|----------------|--------------------------|----------|------|-------|
| | COSILAB (K) | 2136 | | |
| | ROI | 0 | 6 | 14 |
| 1200 traits/mm | Température (K) | 2171 | 2138 | 2174 |
| | Précision (%) | 98.4 | 99.9 | 98.8 |
| 600 traits/mm | Température (K) | 2179 | 2132 | 2182 |
| | Précision (%) | 98 | 99.8 | 97.85 |

Nous avons ensuite calculé les valeurs de températures moyennes mesurées aux bords de la longueur de mesure (ROI 0 et 14) et au milieu (ROI 6) avec la fonction d'appareil déterminée in-situ à partir du spectre expérimental de N_2 acquis à froid (Tableau 4-5). Malgré la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil plus élevée sur les bords (Figure 4-16), nous arrivons à mieux modéliser la fonction d'appareil pour toutes les ROI, ce qui nous a ainsi permis d'extraire une bonne information sur la température. En raison de la détermination in-situ de la fonction d'appareil, la dispersion des valeurs de température est plus faible que celle présentée dans le tableau précédent (Tableau 4-4), et une précision supérieure à 99 % est obtenue pour toutes les positions radiales. Ces résultats encourageants montrent l'intérêt de cette méthode d'extraction.

Tableau 4-5 : Comparaison des températures moyennes calculées à partir de la fonction d'appareil déterminée in-situ obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) pour différentes ROI (160 μm).

| Réseau | Cas (160 μm) | $\Phi=1$ | | |
|----------------|--------------------------|----------|------|------|
| | COSILAB (K) | 2136 | | |
| | ROI | 0 | 6 | 14 |
| 1200 traits/mm | Température (K) | 2142 | 2138 | 2146 |
| | Précision (%) | 99.8 | 99.9 | 99.5 |
| 600 traits/mm | Température (K) | 2148 | 2132 | 2151 |
| | Précision (%) | 99.5 | 99.8 | 99.3 |

4.2.4 Précision de mesures pour différentes espèces

Dans les milieux où l'air est présent, N_2 permet de réaliser une mesure de température dans les flammes. Cette molécule est présente dans les gaz frais et brûlés et elle permet de réduire le conditionnement de la mesure. Cependant, il existe des situations où cette molécule peut être peu présente. D'où l'intérêt d'étendre la mesure de température à d'autres molécules. Même si pour l'instant, il s'agit de molécules diatomiques, il sera intéressant d'obtenir des molécules polyatomiques dans le futur.

Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord présenter des spectres de molécules diatomiques telles qu' O_2 , CO et N_2 . Notons que les mesures de température à partir des spectres de CO ont été obtenues dans des flammes de prémélange riches avec un capteur BI-EMCCD afin d'avoir suffisamment du signal, tandis que les mesures de température à partir des spectres de O_2 ont été obtenues dans l'air préchauffé pour éviter le chevauchement entre la molécule de CO_2 avec celle de O_2 . En principe, la même valeur de température doit être calculée indépendamment à partir de N_2 , O_2 et CO [7].

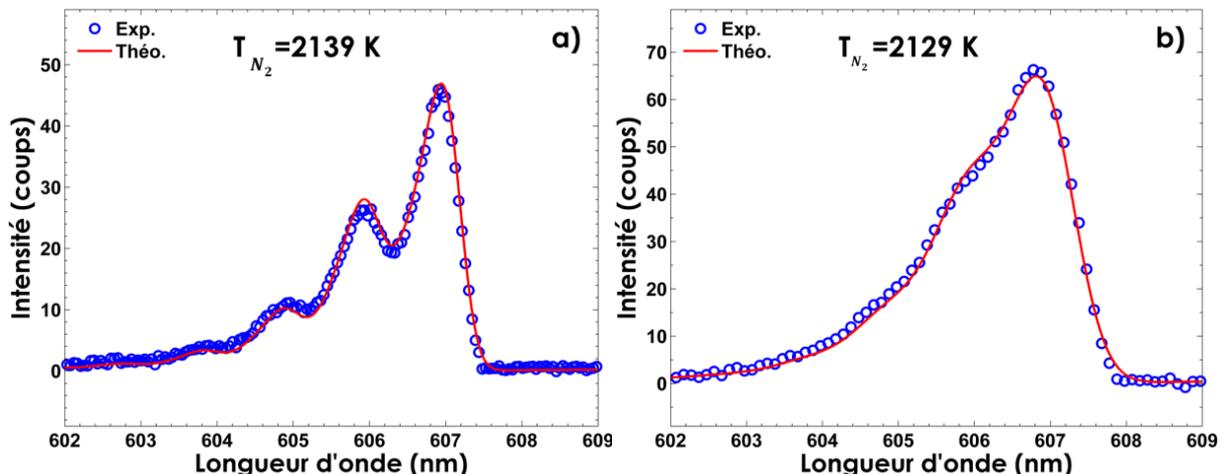


Figure 4-17 : Exemple de comparaison entre un spectre expérimental de N_2 moyennés sur 400 spectres instantanés acquis dans une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique (points bleus) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (trait rouge) (a) pour le réseau de 1200 traits/mm, (b) pour le réseau de 600 traits/mm.

Le diazote est souvent utilisé comme marqueur principal de température de la flamme, puisque cette molécule est une espèce dominante dans la plupart des processus de combustion à l'air. Dans les gaz brûlés de la flamme de bec Bunsen ($z=24$ mm), la température est pratiquement homogène le long du volume sondé. Deux exemples de comparaison entre un spectre moyen expérimental acquis avec le réseau de 1200 traits/mm et 600 traits/mm (résolution spatiale de $160 \mu\text{m}$) et un spectre synthétique pour une flamme stœchiométrique sont illustrés dans la Figure 4-17. Pour le réseau de 1200 traits/mm, la comparaison avec les températures calculées montre un très bon accord (2139 K pour 2136 K par le modèle). Le réseau offrant une moindre résolution (600 traits/mm) est utilisé pour effectuer simultanément des mesures de concentration multi-espèces et des mesures de températures. Pour ce réseau, une température moyenne de 2129 K légèrement inférieure est mesurée (7 K de différence par rapport au COSILAB). Pour les deux réseaux, l'accord est

excellent et provient en partie de l'abondance de N_2 qui donne des niveaux de signaux relativement élevés.

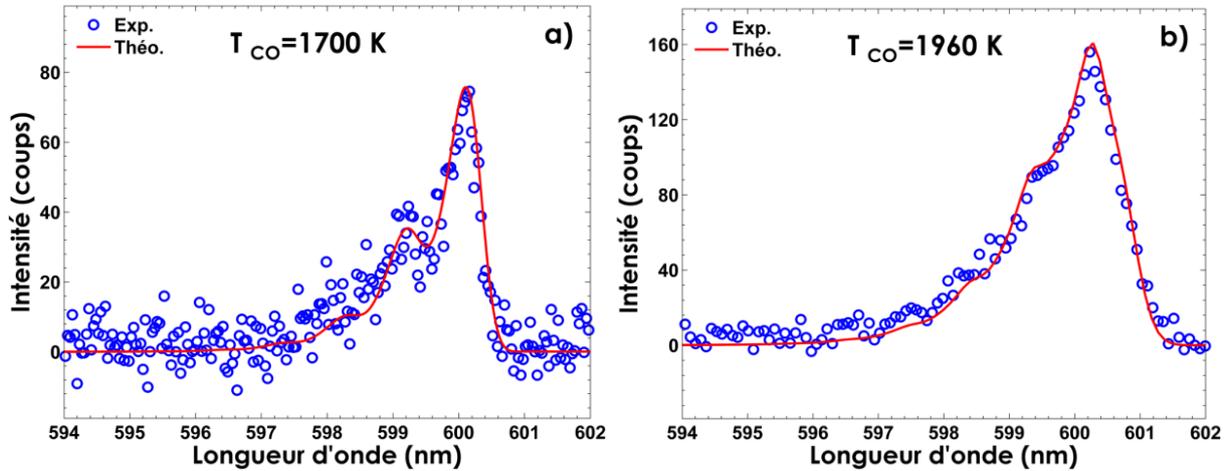


Figure 4-18 : Exemple de comparaison entre un spectre expérimental de CO moyenné sur 400 spectres instantanés acquis à l'aide du capteur BI-EMCCD dans une flamme de prémélange méthane-air riche (points bleus) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (trait rouge) (a) pour le réseau de 1200 traits/mm, (b) pour le réseau de 600 traits/mm.

Tableau 4-6 : Constantes spectroscopiques des molécules exprimées en (cm^{-1}) [232].

| Molécules | ω_e | $\omega_e x_e$ | $\omega_e y_e$ | B_e | α_e | D_e |
|----------------------|------------|----------------|----------------|-----------|------------|---------------------------|
| $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ | 2359.61 | 14.456 | 0.00751 | 2.010 | 0.0187 | 5.83×10^{-6} |
| $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ | 1580.193 | 11.981 | 0.04747 | 1.4376766 | 0.01593 | 4.839×10^{-6} |
| $CO(X^1\Sigma_g^+)$ | 2169.81 | 13.28831 | 0.0308 | 1.9312808 | 0.01750441 | 6.121471×10^{-6} |

Les spectres Raman de CO (Figure 4-18) sont ensuite utilisés. Ils ressemblent fortement à ceux de N_2 (Figure 4-17) en raison des constantes vibrationnelles similaires de ces deux molécules (Tableau 4-6) [64,232–234]. Pour la molécule de CO, une caméra BI-EMCCD est préférée afin de pouvoir amplifier le faible signal détecté par la multiplication d'électrons. Malgré l'amplification du signal, les spectres moyennés sur 400 tirs lasers sont légèrement bruités en particulier pour le réseau de 1200 traits/mm (Figure 4-18-a), ce qui peut être attribué à la faible densité du CO présent dans le milieu sondé ($\sim 2.5 \times 10^{17}$ molécules. cm^{-3}). Des spectres moins bruités auraient pu être obtenus pour un plus grand nombre d'images.

Un résultat correct est obtenu à partir de la température de la flamme mesurée par CO indiquant 1960 K pour une flamme de prémélange méthane-air de richesse 1.4, alors que la température obtenue à partir du spectre N_2 est 1980 K. Un écart de 2 % de mesure de température reste acceptable de la part d'une espèce très faiblement présente dans le milieu et compte tenu que la moyenne n'est pas tout à fait convergée (persistance d'un bruit résiduel). Cet écart peut être attribué d'une part à la faible détectabilité de cette molécule à

4.2 Précision de mesures de la température moyenne

faibles densités dans les flammes et d'autre part à une éventuelle différence dans la précision des données spectroscopiques et les valeurs du tenseur de polarisabilité dérivé isotrope a' et anisotrope γ' utilisées pour modéliser le spectre de CO dans notre code de calcul (§ 1.2.1). Il met en outre la nécessité d'un plus grand nombre d'images dans le calcul du spectre moyen de CO.

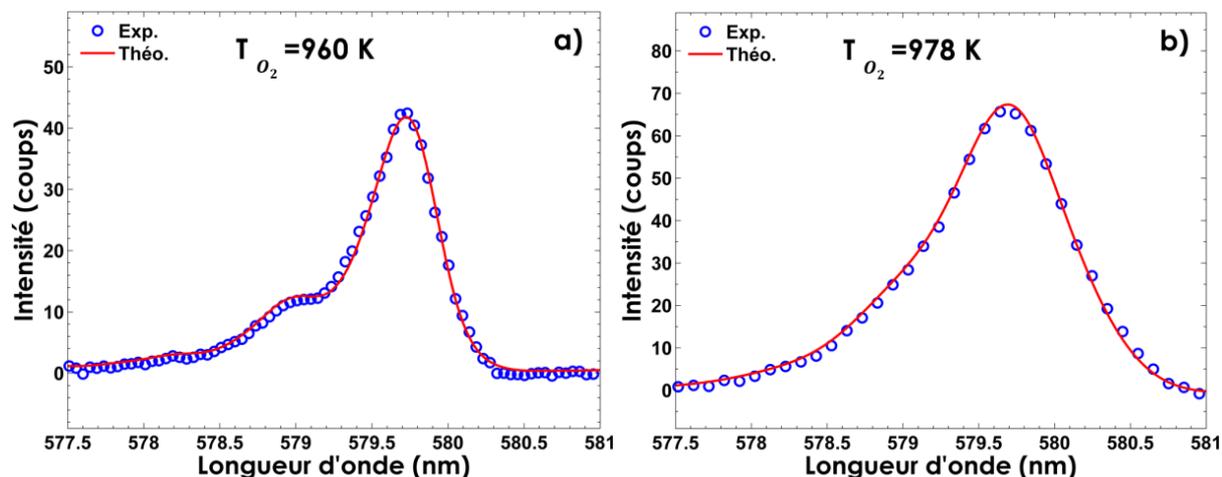


Figure 4-19 : Exemple de comparaison entre un spectre expérimental de O_2 moyenné sur 400 spectres instantanés acquis dans l'air préchauffé ($T_{thermocouple} = 958$ K) (points bleus) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (trait rouge) (a) pour le réseau de 1200 traits/mm, (b) pour le réseau de 600 traits/mm.

Les spectres Raman d' O_2 (Figure 4-19) ont été mesurés dans l'air préchauffé ($T_{thermocouple} = 958$ K), parce que la concentration d' O_2 dans les flammes y était relativement faible et parce qu'ils se chevauchent avec le spectre de CO_2 . Un exemple de mesure indique que pour une température de 978 K obtenue à partir du spectre d' O_2 , une température se situant aux alentours de 988 K est obtenue à partir du spectre Raman de N_2 dans les mêmes conditions de l'air préchauffé. À basse température, nous remarquons que le peuplement des niveaux vibrationnels supérieurs est négligeable comparé au niveau le plus bas ($v = 0$). La transition $v = 0 \rightarrow v = 1$ de la raie Raman est la seule transition visible.

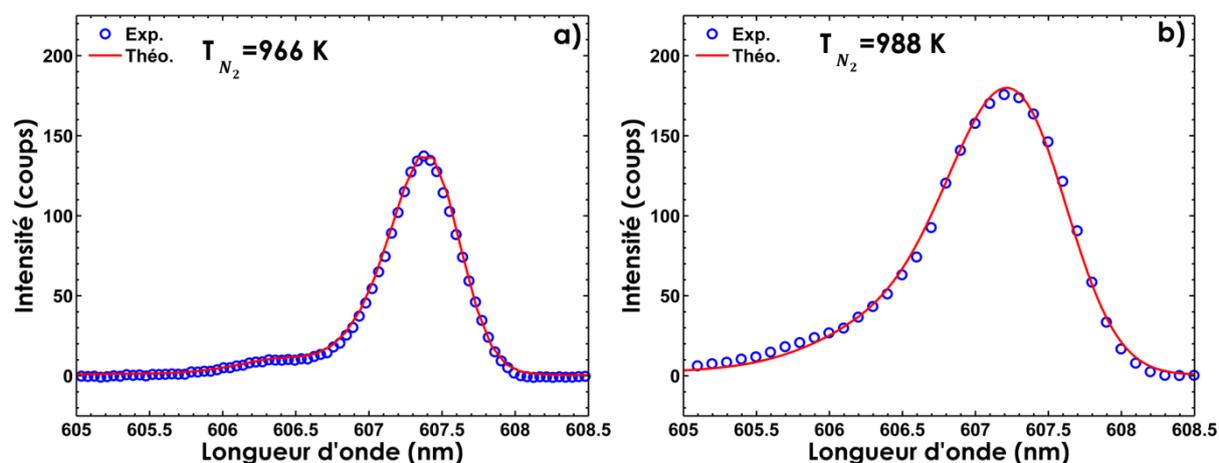


Figure 4-20 : Exemple de comparaison entre un spectre expérimental de N_2 moyenné sur 400 spectres instantanés acquis dans l'air préchauffé ($T_{thermocouple} = 958$ K) (points bleus) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (trait rouge) (a) pour le réseau de 1200 traits/mm, (b) pour le réseau de 600 traits/mm.

Il est intéressant de noter qu'en raison de la faible constante vibrationnelle d'O₂ (Tableau 4-6), les niveaux de vibration élevés de ces molécules sont déjà peuplés à des températures relativement basses. Cela fait de la molécule d'O₂, en principe, l'indicateur de température le plus sensible aux basses températures par rapport à N₂ ou CO. Par exemple, la deuxième bande de vibration est apparue dans le spectre O₂ à la température de 900 K, alors que dans les spectres de N₂ (Figure 4-20) et CO, seulement à partir de 1300 K (Figure 4-6). Une étude de l'estimation de la précision de mesures Raman à basses températures est présentée dans la suite de ce chapitre (§ 4.5).

Afin de faciliter la poursuite de la comparaison des températures mesurées à partir des différentes espèces, la Figure 4-21 montre les températures obtenues à partir des spectres de diffusion Raman de CO et O₂ en fonction de la température Raman obtenue simultanément par N₂. La ligne noire tracée dans la Figure 4-21 représente la température de N₂ tracée en fonction d'elle-même.

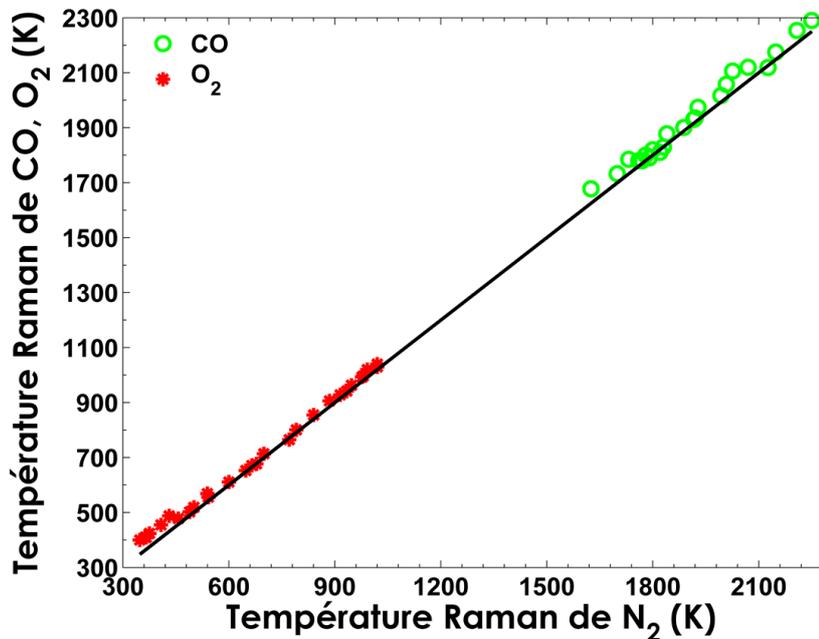


Figure 4-21 : Températures obtenues à partir de la mesure des spectres Raman de CO, O₂ en fonction de la température de N₂ mesurée simultanément dans l'air préchauffé à basses températures (O₂ et N₂) et dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH₄-air à hautes températures (CO et N₂).

La comparaison est effectuée dans deux plages de température : la première obtenue à partir de la mesure de la température d'O₂ dans l'air préchauffé est celle de basse température allant à peu près de 350 K à 1050 K ; la deuxième plage obtenue à partir de la mesure de la température de CO dans une flamme riche est celle de la température rencontrée dans les flammes allant de 1550 à 2200 K. Un très bon accord entre les températures mesurées à partir des spectres Raman des trois molécules étudiées est obtenu pour toutes les conditions expérimentales. À noter que pour des températures supérieures à 1750 K, les températures mesurées en utilisant les spectres Raman de la molécule de CO

présentent systématiquement des valeurs plus élevées que les températures de N₂. La différence entre la température d'O₂ et celle de N₂ est d'environ 25 K pour les basses températures, tandis que la différence entre les températures obtenues à partir des spectres Raman de CO et N₂ augmente progressivement avec la température, pour atteindre 90 K dans les flammes à hautes températures (Températures supérieures à 2000 K). Cette augmentation progressive à des températures élevées peut être attribuée à la faible détectabilité de CO ($\sim 2.5 \times 10^{17}$ molécules.cm⁻³) et aux incertitudes sur les niveaux ro-vibrationnels élevés de CO.

Les écarts observés entre les températures des spectres Raman de N₂ et des spectres Raman des autres molécules peuvent être considérées comme très faibles. Dans la suite de ce manuscrit, la mesure de température est effectuée à partir de la molécule de N₂ qui offre le plus fort signal dans la flamme.

4.3 Mesures de température instantanée

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce manuscrit, la motivation du développement du diagnostic de la diffusion Raman spontanée répond à la nécessité de générer des données expérimentales avec une grande précision dans les flammes pour valider les modèles numériques. L'intérêt de cette partie est de montrer la capacité de la chaîne de mesure à accéder à une information instantanée de la température suivant une ligne dans un milieu réactif. Tout d'abord, une analyse de la précision de mesure et des incertitudes est réalisée en testant la limite de la mesure mono-coup à toutes les gammes de température observées dans le panache de la flamme, à travers des profils radiaux de températures instantanées dans des flammes laminaires de méthane-air et dans l'air préchauffé. Pour cela, des profils radiaux de températures instantanées pour différentes gammes de températures, obtenues en variant la richesse de la flamme, seront analysés pour différentes positions au-dessus de brûleur, puis comparés aux profils obtenus par simulation numérique. Ensuite, la possibilité d'améliorer la mesure en affinant la résolution spectrale ou en augmentant l'énergie laser sera discutée. Enfin, l'impact de la résolution spatiale et les effets de nivellements spatiaux sur la mesure de température et d'épaisseur de la flamme seront étudiés.

4.3.1 Précision de mesure et analyse d'incertitudes pour différentes résolutions spectrales

Pour quantifier l'amélioration du signal observée dans la détection des espèces Raman actives avec le réseau de 600 traits/mm, l'analyse du rapport S/B a été effectuée. Le rapport S/B des spectres Raman mono-coups acquis avec le réseau de 600 traits/mm est 1.5 fois plus important que celui de 1200 traits/mm. Malgré un meilleur rapport S/B, les pics des

bandes vibrationnelles de N_2 ($v=0$ et $v=1$) sont fusionnés pour le réseau de 600 traits/mm (Figure 4-22-b) tandis qu'elles apparaissent clairement avec le réseau de 1200 traits/mm (Figure 4-22-a).

La Figure 4-22 est un exemple des spectres Raman mono-coups obtenus à température élevée dans les gaz brûlés d'une flamme méthane-air avec une résolution spatiale de 300 μm pour deux résolutions spectrales. Ces deux spectres présentent montrent l'importance du rapport S/B en fonction du réseau utilisé. Nous remarquons que l'intensité du pic du signal de diffusion Raman des bandes ro-vibrationnelles de N_2 est plus importante pour le réseau de 600 traits/mm (~120 coups) par rapport à celle de 1200 traits/mm (~80 coups). Alors que les fluctuations du niveau de fond de bruit obtenues avec les deux réseaux sont similaires (Figure 4-22-c-d).

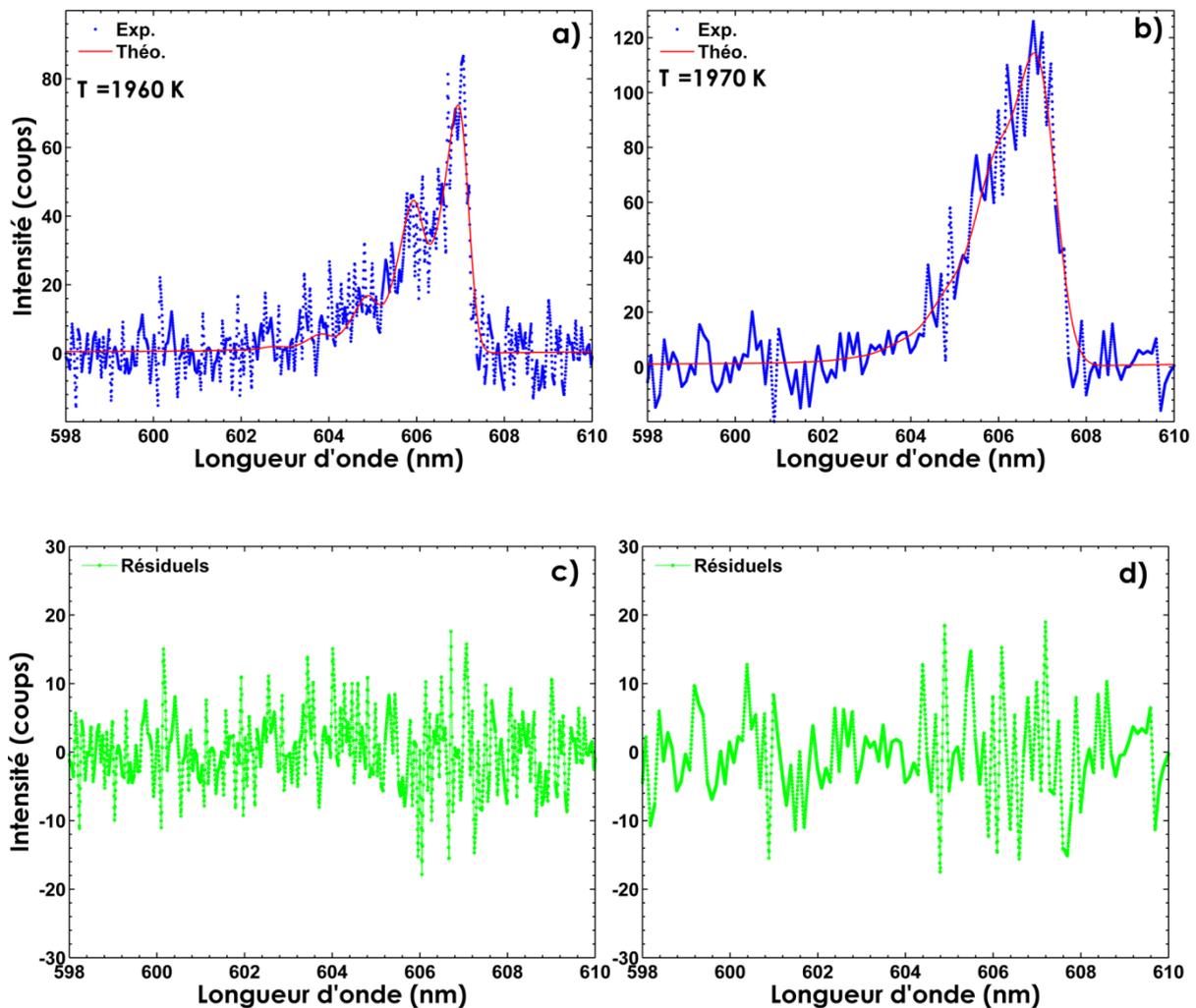


Figure 4-22 : Exemples de comparaison entre un spectre instantané expérimental de N_2 (points bleus) obtenu dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane-air à $\Phi = 0.8$ (résolution spatiale de 300 μm) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (trait rouge) (a) avec le réseau de 1200 traits/mm, (b) avec le réseau 600 traits/mm. (c) et (d) correspondent aux résiduels entre le spectre expérimental et le spectre théorique.

Les spectres mono-coups étant fortement bruités (Figure 4-22), on peut se demander si la détermination de la température par ajustement est encore possible sur de tels

4.3 Mesures de température instantanée

spectres. Ainsi, nous avons de nouveau modélisé les spectres expérimentaux avec les spectres théoriques par la méthode de la minimisation aux moindres carrés (§ 1.2.3). Compte tenu du bruit pixel à pixel des spectres instantanés, la minimisation est réalisée sans normaliser les spectres avant le traitement et en prenant l'intensité du spectre de la bande ($v = 0 \rightarrow v = 1$) comme paramètre supplémentaire de minimisation.

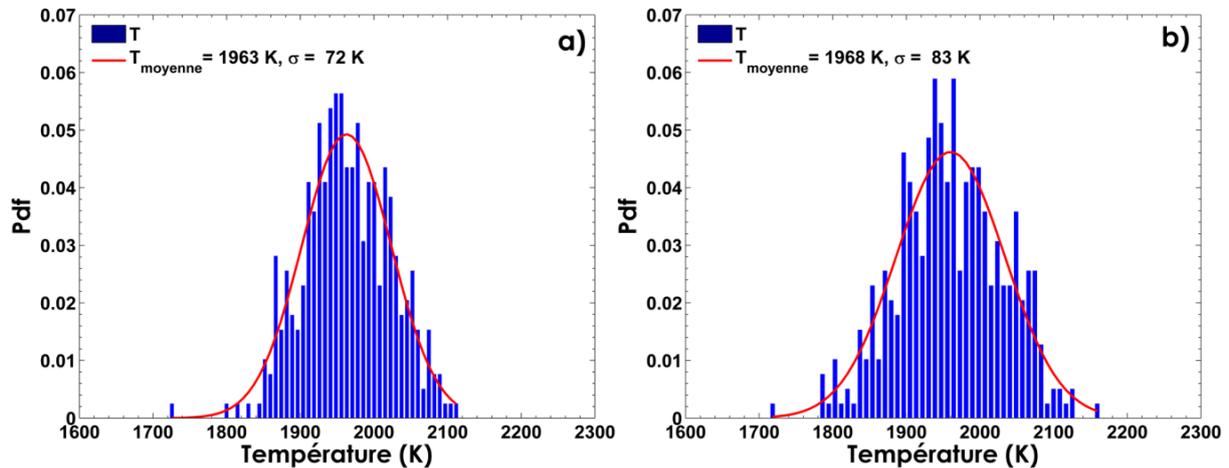


Figure 4-23 : Pdf de température calculée à partir de 400 spectres instantanés de N_2 (résolution spatiale de $300 \mu\text{m}$) acquis (a) avec le réseau de 1200 traits/mm, (b) avec le réseau de 600 traits/mm. L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de température obtenue dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane-air ($\Phi=0.8$).

Afin d'obtenir la pdf de température illustrée dans la Figure 4-23, nous avons acquis 400 spectres instantanés à chaque position radiale (z, r), puis nous avons réalisé une comparaison entre ces spectres mono-coups expérimentaux et les synthétiques. On observe que les températures mesurées dans les gaz brûlés sont $1963 \text{ K} \pm 72 \text{ K}$ pour le réseau de 1200 traits/mm (Figure 4-23-a) et $1968 \text{ K} \pm 83 \text{ K}$ pour le réseau de 600 traits/mm (Figure 4-23-b).

Les valeurs moyennes de températures instantanées mesurées pour les spectres mono-coups obtenus dans les régions de gaz brûlés homogènes avec les deux réseaux (aux alentours de 1965 K) sont proches de la température moyenne précédemment mesurée à partir des spectres moyens (proche de 1960 K) (§ 4.2.1). Globalement, pour les points étudiés, la température instantanée est obtenue avec une très bonne précision (écart à la valeur de simulation inférieur à 1 %), et avec une incertitude inférieure à 5 %, pour les mesures obtenues avec une résolution spatiale de $300 \mu\text{m}$ pour les deux réseaux. On remarque également que les incertitudes sur la mesure de température sont plus faibles avec le réseau plus résolu spectralement, donc l'information spectrale contenue dans le spectre a plus de poids sur la qualité de la mesure que la quantité du signal. Ce résultat peut être attribué à la mauvaise résolution spectrale des bandes vibrationnelles chaudes et à la répétabilité des conditions expérimentales (débitmétrie) d'un jour à l'autre.

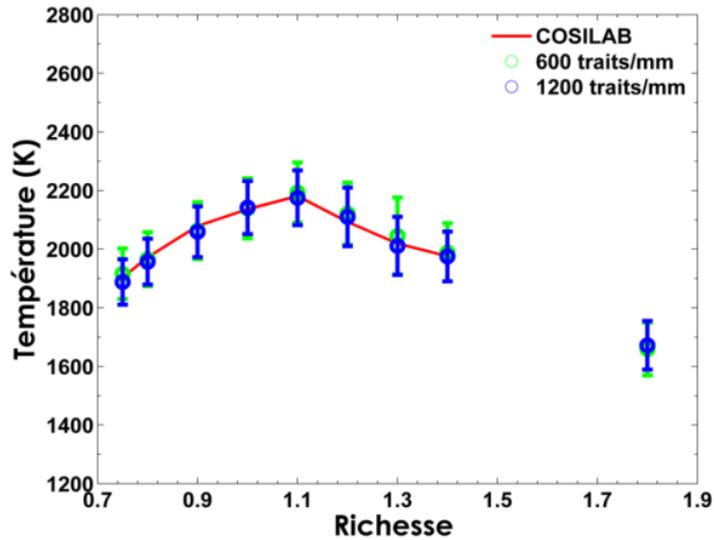


Figure 4-24 : Moyennes des températures instantanées obtenues dans les gaz brûlés en fonction de la richesse des flammes de méthane-air stabilisées sur deux brûleurs comparées avec celles données par COSILAB.

Une analyse de la précision de mesures instantanées pour différentes gammes de températures ainsi que pour différentes richesses est réalisée en comparant les moyennes des températures instantanées aux températures théoriques données par COSILAB (des flammes pauvres et stœchiométriques effectuées sur un brûleur de bec Bunsen et des flammes riches stabilisées sur un brûleur Mckenna) (Figure 4-24). Les données expérimentales obtenues avec le brûleur bec Bunsen (richesse comprise entre 0.75 et 1.4) montre un bon accord avec les températures adiabatiques calculées (écart relatif inférieur à 1.5 %) avec une incertitude qui ne dépasse pas 5 % pour les deux réseaux. Des températures ont été mesurées dans des flammes de richesse 1.8 stabilisées au-dessus d'un brûleur Mckenna. On trouve ainsi une température inférieure à la température d'équilibre de 48 K (écart de moins de 3 % par rapport aux valeurs adiabatiques), tout en gardant une faible incertitude (inférieure à 4.5 %). Cet écart n'est pas à imputer à notre chaîne de mesure mais plutôt au fait que le brûleur Mckenna n'est pas adiabatique du fait des pertes de chaleur par conduction à la plaque du brûleur refroidi par un circuit d'eau.

Les valeurs obtenues montrent la capacité de la chaîne de mesure à accéder à la température instantanée allant des basses températures (500 K) aux hautes températures (2200 K) avec une bonne précision et une faible incertitude. Cependant, il est à noter que cette incertitude reste deux fois plus importante avec la diffusion Raman qu'avec la diffusion Rayleigh.

4.3 Mesures de température instantanée

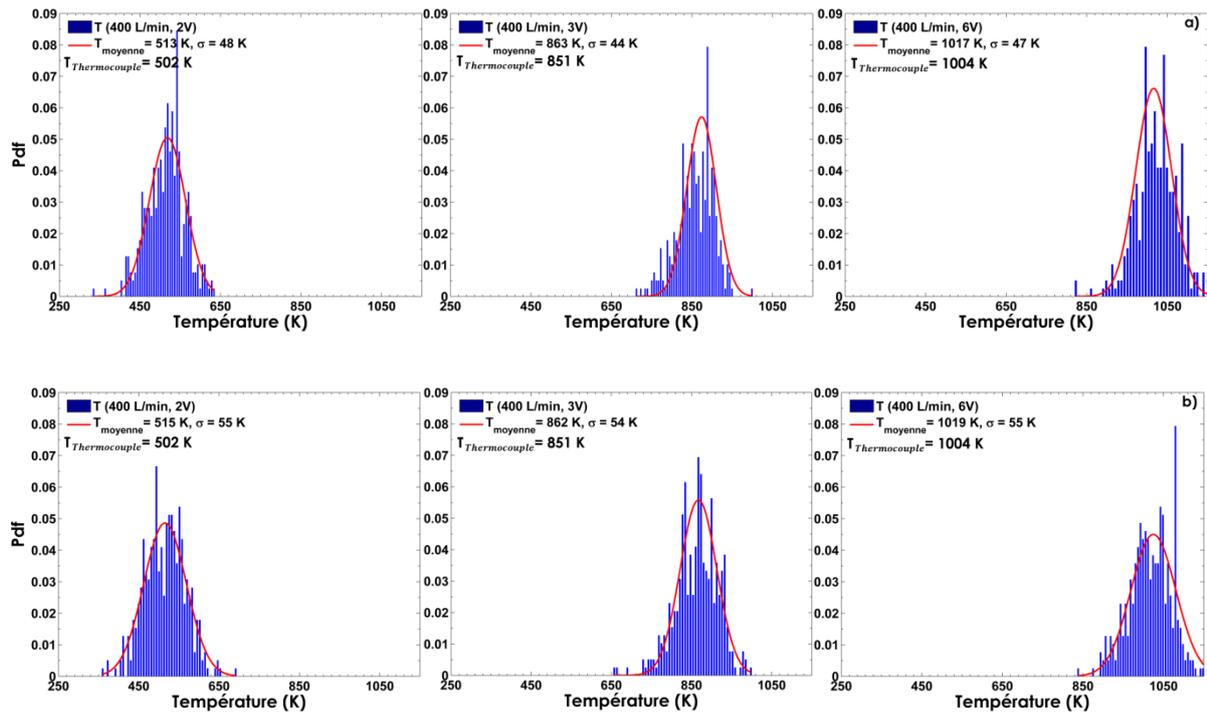


Figure 4-25 : Pdf de températures calculées à partir de 400 spectres instantanés de N_2 (résolution spatiale de $300 \mu\text{m}$) L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de température obtenue dans l'air préchauffé à différentes températures (a) avec le réseau de 1200 traits/mm, (b) avec le réseau de 600 traits/mm.

La moyenne des températures instantanées mesurées dans l'air préchauffé par diffusion Raman spontanée avec les deux réseaux est très proche de celle mesurée avec le thermocouple à fil fin (Figure 4-25). Un comportement similaire aux mesures moyennes (§ 4.2.1) est obtenu (écart relatif inférieur à 0.5 %). Nous observons toujours que les mesures fournies par le thermocouple sont légèrement plus faibles que la moyenne des températures instantanées de gaz mesurée par la diffusion Raman. Cette sous-estimation de température de moins de 3 % peut être attribuée en grosse partie aux échanges thermiques entre le thermocouple et le milieu estimée (§ 2.3).

Malgré le meilleur rapport S/B du réseau de 600 traits/mm comparé au 1200 traits/mm, nous avons noté une incertitude plus importante avec ce réseau ($\pm 56 \text{ K}$) contre $\pm 46 \text{ K}$ pour le réseau de 1200 traits/mm. Ceci peut être expliqué d'une part par la meilleure résolution spectrale du réseau de 1200 traits/mm aboutissant à un nombre de points expérimentaux plus importants permettant d'ajuster correctement en fonction de la température (en quelque sorte, notre modèle théorique est plus contraint dans le processus d'ajustement), et d'autre part par l'astigmatisme du réseau de 600 traits/mm. Cependant, cette augmentation d'incertitudes reste modeste, ce qui peut justifier l'utilisation d'un réseau de 600 traits/mm pour les mesures mono-coups à basse température de par les avantages qu'il procure (une gamme spectrale plus large et un rapport S/B plus élevé).

Nous remarquons également que la valeur d'incertitude ne varie plus à basse température (par exemple, $\sim \pm 46 \text{ K}$ avec le réseau de 1200 traits/mm pour la gamme de

température comprise entre 550 K et 1050 K). La stagnation de cette valeur d'incertitude pour les deux gammes de température peut être attribuée à la disparition de la bande de vibration chaude ($v = 1 \rightarrow v = 2$) pour les températures en dessous de 750 K. Ainsi, l'incertitude de la chaîne de mesure, provenant de plusieurs sources (telles que le bruit du capteur, l'énergie déposée dans le volume de mesure et la modélisation de la fonction d'appareil), peut atteindre une limite à basse température.

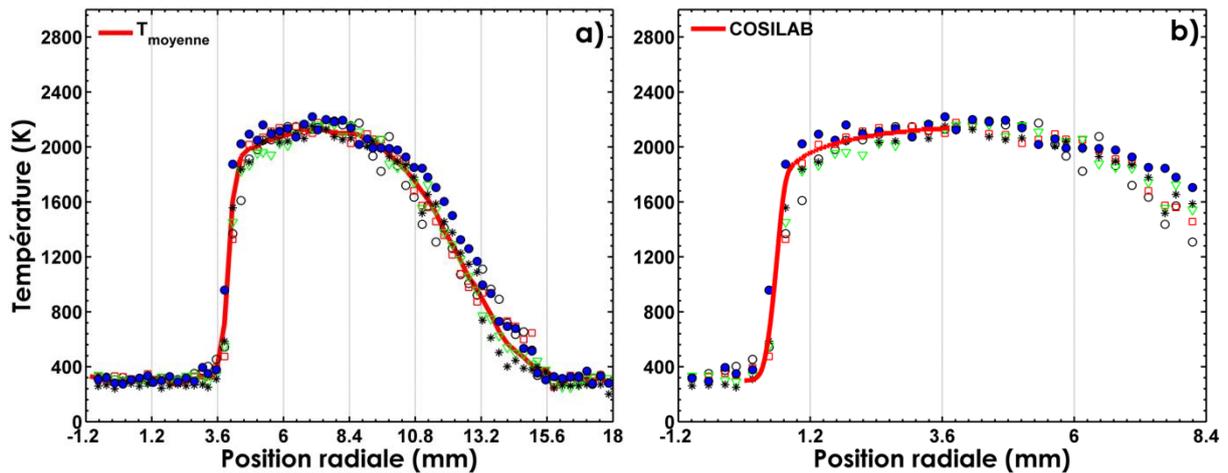


Figure 4-26 : Exemples de cinq profils radiaux de températures obtenus à partir des spectres Raman instantanés de N_2 (résolution spatiale de $300 \mu\text{m}$) à la traversée du front d'une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique ($z = 8 \text{ mm}$) comparés (a) avec le profil de température moyenne, (b) avec le profil théorique donné par COSILAB.

Nous allons désormais tester la limite de la mesure instantanée à toutes les gammes de température observées dans le panache de la flamme, à travers le profil radial de température dans des flammes laminaires de prémélange stœchiométrique méthane-air avec le réseau le plus résolu pour une résolution spatiale de $300 \mu\text{m}$. Tout d'abord, les profils de températures instantanées obtenus sont comparés aux températures moyennes à la traversée du front de flamme. Nous observons un très bon accord entre les mesures de températures instantanées et les valeurs moyennes (écart inférieur à 2 %) dans les plateaux correspondant aux zones homogènes en température dans les gaz brûlés (Figure 4-26-a). L'incertitude sur les mesures de températures dans ces zones n'excède pas 4.5 %. Les profils de températures instantanées restent partout en accord avec les valeurs moyennes. Une faible dispersion des valeurs et un écart inférieur à 1.5 % par rapport à la simulation sont obtenus (Figure 4-26-b). L'incertitude relative y est inférieure à 7 % pour des températures supérieures à 1800 K et peut atteindre jusqu'à 20 % pour des températures inférieures à 700 K, du fait du mélange de l'air chaud avec l'air froid de la pièce.

4.3.2 Résolution spatiale et nivellement

Dans le cadre de mesures mono-coups réalisées dans les gaz brûlés (§ 4.3.1), le rapport S/B est très faible, rendant problématique l'obtention de température instantanée avec de faibles incertitudes. Ainsi, il était intéressant de voir l'impact de l'augmentation de ce rapport S/B sur les mesures de températures et la réduction des incertitudes de mesure. Ce rapport peut être amélioré soit en augmentant l'efficacité du système de collection, soit en augmentant le volume de mesure, ou soit encore en utilisant une source d'excitation très énergétique. Dans les prochaines parties, nous verrons si l'amélioration du rapport S/B est suffisante pour permettre la mesure mono-coup par diffusion Raman spontanée, assez résolue spatialement pour capturer les gradients présents dans une flamme avec de faibles incertitudes.

Influence de l'augmentation de l'énergie laser

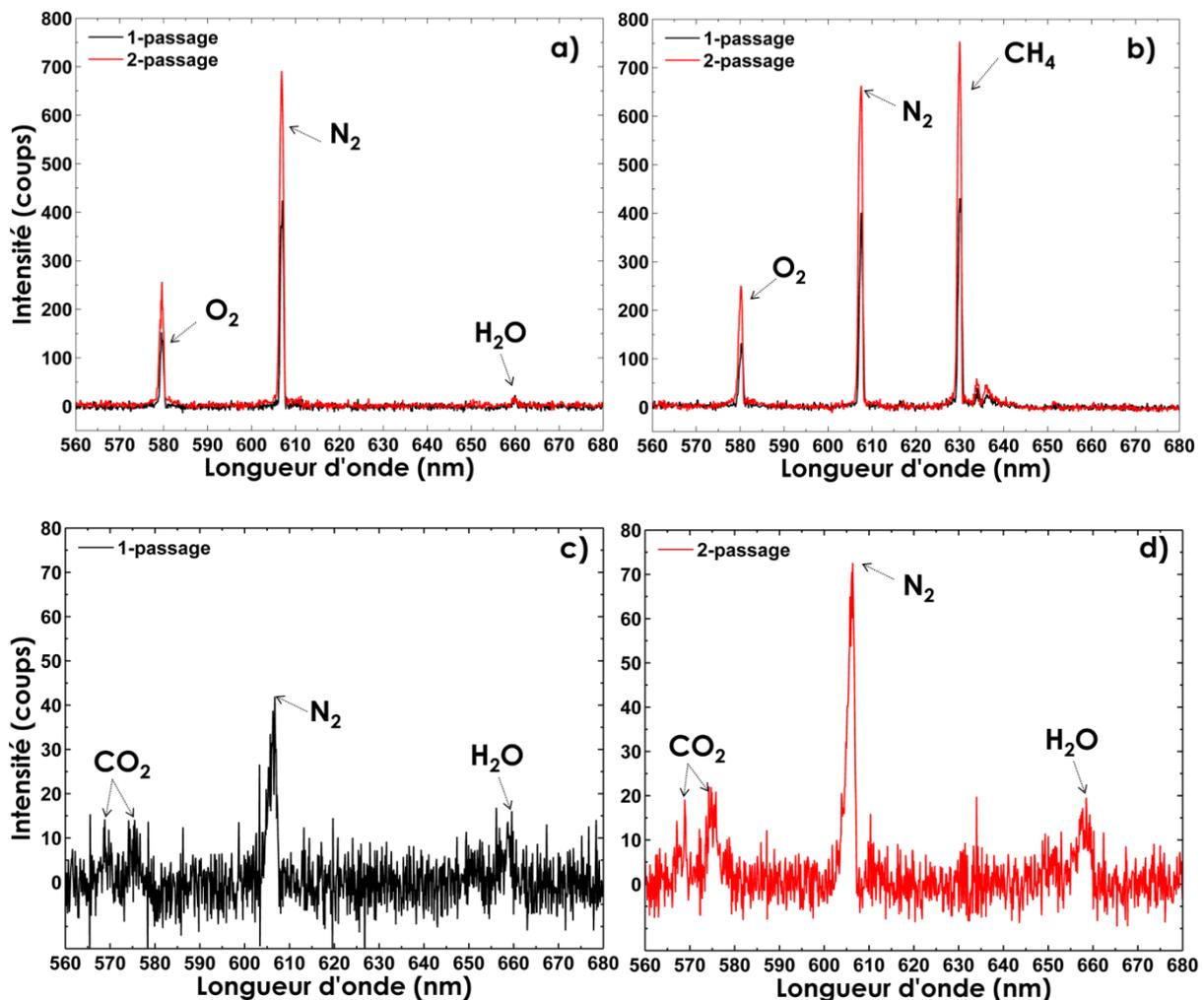


Figure 4-27 : Comparaison entre des spectres Raman mono-coups obtenus avec le réseau de 600 traits/mm et une résolution spatiale de $160\ \mu\text{m}$ avec un seul passage (trait noir), avec le système de double passage (trait rouge), (a) dans l'air, (b) dans les gaz frais d'une flamme de prémélange CH_4 -air stœchiométrique, (c) et (d) dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH_4 -air stœchiométrique.

Lors des mesures dans un milieu avec un gradient de température ou de composition, un bon S/B est indispensable pour effectuer des mesures de température précises. Pour étudier l'impact du rapport S/B, une cellule à double passage est utilisée. Cette dernière est composée d'un prisme de renvoi et d'une lentille convergente de 1 m de focale (§ 2.4). Pour quantifier le gain en fonction du rapport S/B obtenu par l'utilisation de ce dispositif à deux passages, des mesures ont été effectuées dans les gaz frais et brûlés d'une flamme de prémélange CH₄-air stœchiométrique pour les deux configurations suivantes: un seul passage et deux passages de l'impulsion laser (§ 2.4). Des exemples de ces spectres Raman mono-coups, avec et sans système de double passage, sont représentés dans la Figure 4-27.

Nous observons clairement une augmentation du signal Raman grâce à l'introduction du système de double passage, qui a permis de multiplier l'énergie déposée dans le volume de mesure par 1.8. Ainsi, pour les mesures Raman réalisées dans l'air à température ambiante, les intensités des pics d'O₂, N₂ et H₂O par exemple augmentent de 152, 424 et 20 coups avec un seul passage à respectivement 252, 691 et 32 coups avec le double passage (Figure 4-27-a).

Tableau 4-7 : Comparaison des valeurs de S/B, température, incertitudes et précision entre un passage et deux passages du faisceau laser dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH₄-air ($\Phi=1$).

| Réseau | 1200 traits/mm | | 600 traits/mm | |
|------------------|----------------|------------|---------------|------------|
| | 1 passage | 2 passages | 1 passage | 2 passages |
| Cas (160µm) | | | | |
| S/B | 9 | 14.5 | 13.5 | 21.5 |
| Température (K) | 2150 | 2170 | 2128 | 2164 |
| Incertitudes (%) | 6.5 | 4.4 | 7.2 | 5.3 |
| Précision (%) | 99.35 | 98.5 | 99.63 | 99 |

Nous avons analysé l'impact du rapport S/B sur la mesure de température dans le cas des gaz brûlés (Tableau 4-7). Une augmentation de 65 % du S/B est notée à la suite de l'utilisation de la cellule à double passage. Ce dispositif permet une meilleure détection de certaines espèces comme CO₂ et H₂O dans les gaz brûlés. Les intensités des pics de CO₂, N₂ et H₂O par exemple augmentent de 12, 38 et 11 coups avec un seul passage à 20, 69 et 19 coups respectivement avec le double passage (Figure 4-27-c). Ceci conduit à une augmentation du S/B de 4, 13,5 et 7,5 à 7, 21 et 11 respectivement. Les incertitudes ont quant à elles été réduites d'environ 40 %. Par ailleurs, une très petite mais systématique augmentation de la température moyenne est observée lors du passage de la configuration d'un passage à deux passages (Tableau 4-7). Cette différence de température, très légère, reste dans la plage d'incertitudes. Enfin, l'écart entre la température mesurée avec le double passage et la température théorique n'excède pas 1.5 %.

Toutefois, l'utilisation du dispositif à deux passages a une limite. Dans les milieux à gradient d'indice, la trajectoire du faisceau laser est modifiée à la traversée des gradients.

4.3 Mesures de température instantanée

Dans cette situation, il est difficile de faire coïncider les deux faisceaux au niveau du volume de mesure [185,186]. C'est pourquoi, dans la poursuite de nos études, nous réaliserons toutes les mesures en mono-coup avec un seul passage mais avec suffisamment d'énergie. L'augmentation de l'énergie du laser est envisagée suite à ces résultats par une mise à niveau du laser.

Influence de la résolution spatiale sur la mesure de température

La difficulté de la diffusion Raman spontanée liée aux faibles rapports S/B est généralement contournée en augmentant la taille du volume de mesure. Seulement, en combustion, les mesures nécessitent une forte résolution spatiale si l'on veut décrire finement le phénomène physique. Ainsi, historiquement, le volume de mesure constituait le point faible de la diffusion Raman spontanée pour obtenir un signal suffisant pour une mesure mono-coup dans les flammes (§ 1.3.3). De nouveaux moyens expérimentaux ont depuis été développés, et tendent à améliorer la résolution spatiale des mesures par diffusion Raman spontanée. Néanmoins, il reste important d'analyser l'impact de la taille du volume de mesure sur la qualité de la mesure.

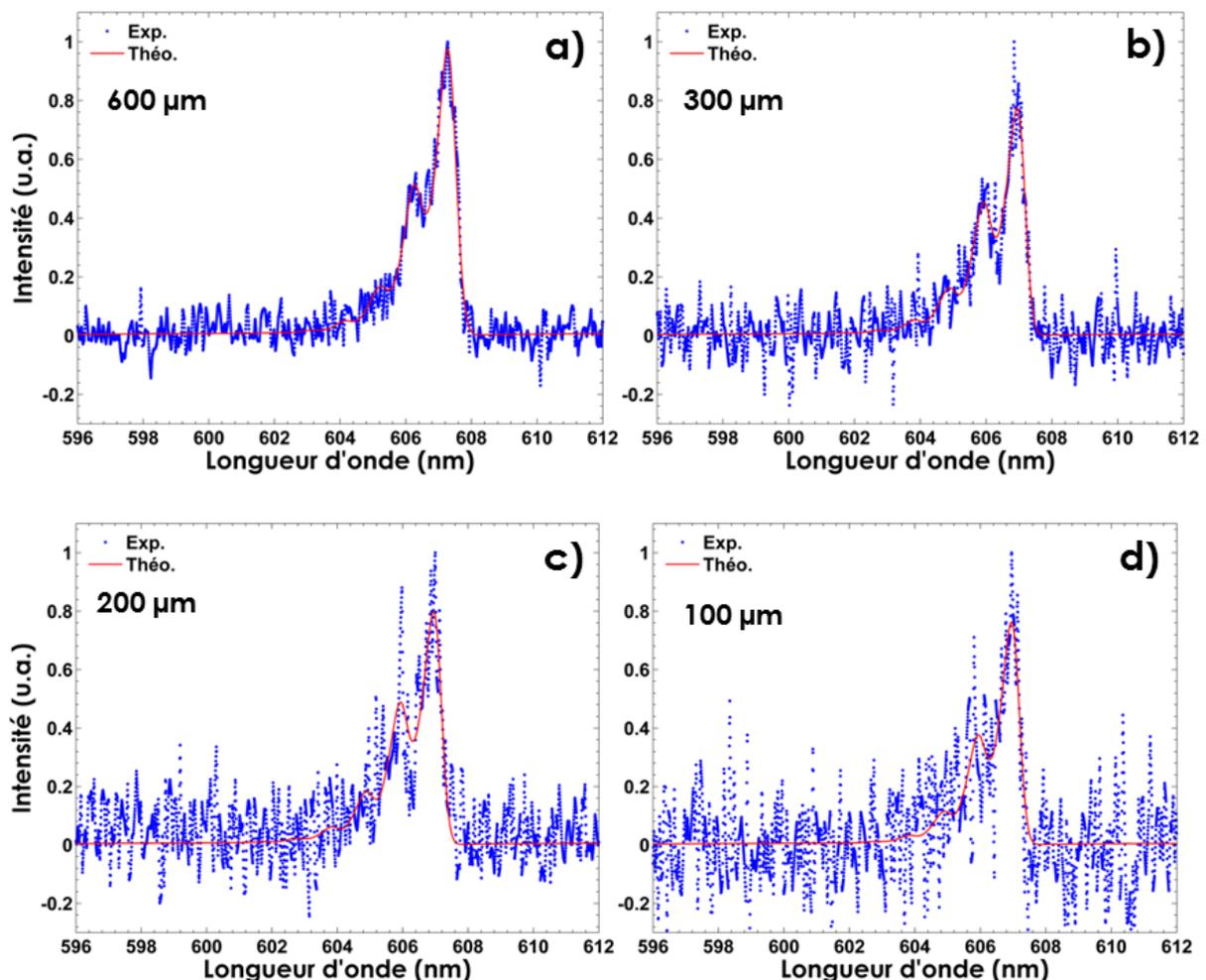


Figure 4-28 : Exemples des spectres instantanés de N_2 acquis dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH_4 -air stœchiométrique avec différentes résolutions spatiales (a) 600 μm , (b) 300 μm , (c) 200 μm , (d) 100 μm .

Des mesures mono-coups de température sont réalisées avec différentes résolutions spatiales dans les gaz brûlés pour une flamme de prémélange CH_4 -air stœchiométrique (Figure 4-28). Elles montrent que le niveau de bruit augmente significativement lors de l'augmentation de la résolution spatiale.

En comparant 400 spectres instantanés aux spectres synthétiques, on obtient l'histogramme de température permettant de déduire la moyenne et l'écart-type, qui permettra à son tour d'évaluer l'incertitude statistique de la mesure (Figure 4-29). Les valeurs de températures instantanées obtenues avec différentes résolutions spatiales dans les régions des gaz brûlés homogènes avec les deux réseaux sont dans la gamme de 2124 K-2154 K pour une flamme stœchiométrique de méthane-air stabilisée sur un brûleur de bec Bunsen. Ces valeurs sont proches de la température moyenne précédemment mesurée (§ 4.2.1) à partir des spectres moyens (écart relatif inférieur à 1 %). Les S/B et les incertitudes moyennes des mesures instantanées dans les gaz brûlés pour les deux réseaux sont aussi présentés (Tableau 4-8). La moyenne des températures instantanées est obtenue avec une très bonne précision pour les différentes résolutions spatiales (supérieure à 99 %).

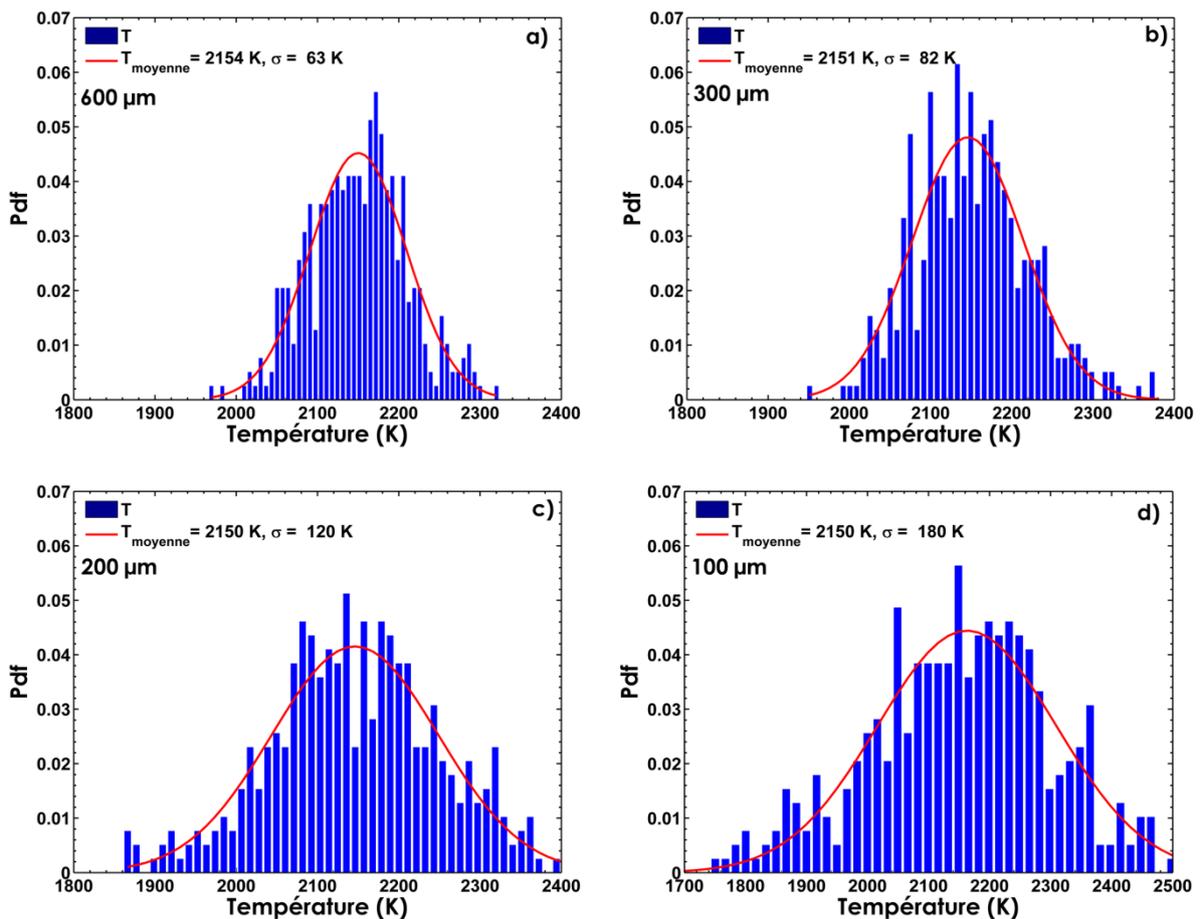


Figure 4-29 : Exemples des pdfs de température calculées à partir de 400 spectres instantanés de N_2 acquis avec le réseau de 1200 traits/mm dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH_4 -air stœchiométrique avec différentes résolutions spatiales (a) 600 μm , (b) 300 μm , (c) 200 μm , (d) 100 μm . L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de température.

4.3 Mesures de température instantanée

On peut voir grâce au Tableau 4-8 que, quel que soit le réseau utilisé, le rapport S/B diminue avec la résolution spatiale. Par exemple, lorsque la longueur du volume de mesure est réduite de moitié, le S/B diminue de 43 %. Malgré une baisse du signal, la précision de la mesure moyenne ne se dégrade pas avec la résolution spatiale (écart toujours inférieur à 1%). En revanche, les incertitudes augmentent très nettement avec le rétrécissement du volume de mesure, atteignant presque 10 % avec la résolution spatiale la plus forte. Enfin, nous pouvons constater que si nous désirons obtenir des incertitudes de mesures inférieures à 5 %, le rapport S/B doit être de l'ordre de 20 pour le réseau 600 traits/mm et de 10 pour le réseau 1200 traits/mm.

Tableau 4-8 : Comparaison des moyennes des mesures de températures instantanées obtenues dans les gaz brûlés de flamme stœchiométrique de méthane-air pour différentes résolutions spatiales avec les deux réseaux.

| Réseau | Résolution (μm) | 600 | 300 | 250 | 200 | 160 | 100 |
|----------------|------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|------|
| 1200 traits/mm | S/B | 21 | 12 | 11 | 10 | 9 | 5 |
| | Température (K) | 2154 | 2151 | 2152 | 2153 | 2150 | 2149 |
| | Incertitudes (%) | 2.8 | 4.2 | 5 | 5.8 | 6.5 | 9.2 |
| | Précision (%) | 99.16 | 99.3 | 99.25 | 99.21 | 99.35 | 99.4 |
| 600 traits/mm | S/B | 31 | 19 | 17 | 15 | 13.5 | 8 |
| | Température (K) | 2146 | 2134 | 2131 | 2130 | 2128 | 2125 |
| | Incertitudes (%) | 3.4 | 4.8 | 5.6 | 6.1 | 7.2 | 9.8 |
| | Précision (%) | 99.5 | 99.9 | 99.8 | 99.7 | 99.63 | 99.6 |

Cinq profils de températures instantanées obtenues pour une forte résolution spatiale (160 μm) sont comparés aux résultats de simulation numérique à la traversée du front d'une flamme de prémélange méthane-air (Figure 4-30). Étant donné que le laser ne croise pas le front de flamme perpendiculairement, la procédure de correction de l'angle entre la flamme et le faisceau laser a été appliquée sur les profils expérimentaux pour pouvoir les comparer aux résultats numériques (Figure 4-7).

Nous observons d'abord un très bon accord entre les mesures de températures mono-coups et le résultat de la simulation dans les plateaux correspondant aux zones homogènes en température dans les gaz frais (Figure 4-30). La région comprise entre 1.4 mm et 3.6 mm représente une zone homogène en température où la valeur moyenne des températures instantanées s'écarte de seulement quelques dizaines de Kelvin de la température théorique (soit 7 % d'incertitudes (Figure 4-30-c) au lieu de 4.5 % dans la même zone avec une résolution spatiale de 300 μm (Figure 4-30-d)). Cette augmentation de l'incertitude est représentative de l'impact du bruit lors de la réduction du volume de mesure (Figure 4-28). Les températures moyennes correspondantes sont 1960 K, 2140 K et 1970 K pour les flammes à $\phi=0.8$, 1.0 et 1.4 respectivement.

En revanche, en comparant les profils obtenus pour une résolution spatiale de 300 μm (Figure 4-30-d) avec ceux obtenus pour une résolution spatiale de 160 μm (Figure 4-30-

c), nous pouvons constater que le nuage de points est plus dispersé avec la résolution spatiale autour de la courbe théorique de COSILAB à partir du front de flamme, portant l'incertitude jusqu'à 13 %. Cette augmentation de l'incertitude dans cette région est due au fort gradient de température qui rend la mesure très sensible à la fluctuation du front de flamme. En contrepartie, la résolution spatiale plus élevée permet d'avoir plus de point de mesures au niveau du gradient de température, nous offrant la possibilité de mieux décrire ce dernier. Ainsi, pour les trois conditions de richesses (impliquant différents gradients), les valeurs mesurées sont très fidèles à la courbe théorique de COSILAB.

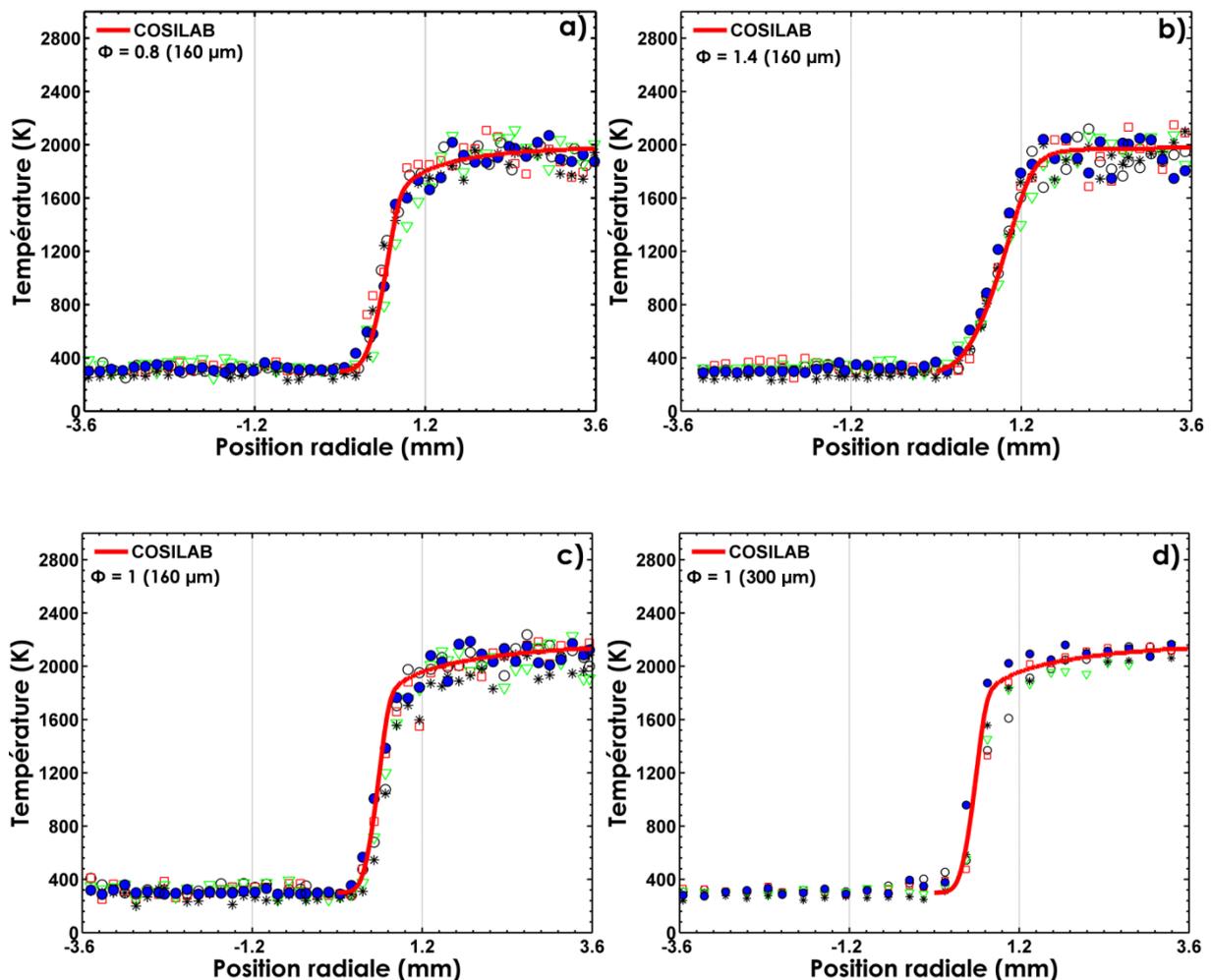


Figure 4-30 : Exemples de cinq profils radiaux de températures obtenus à partir des spectres Raman instantanés (résolution spatiale de 160 μm) à la traversée du front d'une flamme de prémélange méthane-air comparés avec le profil théorique donné par COSILAB a) $\Phi = 0.8$, b) $\Phi = 1.4$, c) $\Phi = 1$, d) $\Phi = 1$ pour une résolution spatiale de 300 μm .

Effet de nivellement spatial

À la traversée du front de flamme, de forts gradients de température apparaissent (Figure 4-30). Ainsi, lorsqu'une résolution spatiale est trop large par rapport aux gradients, la température peut varier au sein du volume de mesure. Ces faibles résolutions spatiales peuvent conduire à des mesures de température erronées, par la collection d'un spectre

4.3 Mesures de température instantanée

non-boltzmanien (compte tenu du fait que toutes les molécules dans le volume de mesure ne sont pas à la même température). Cet effet de nivellement spatial peut affecter les mesures moyennes dans les régions de gradients de température. Cet effet a en outre fait l'objet de nombreuses études pour les mesures par diffusion Raman et Rayleigh dans des flammes turbulentes [235]. Des recherches ont également été menées pour les mesures par diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente où les plus petits volumes de mesure sont de l'ordre de 800 μm [236–238].

Pour étudier expérimentalement l'effet de nivellement spatial sur la mesure de température par diffusion Raman, des profils de température mesurés à la traversée d'un front de flamme pour différentes tailles de volumes de mesure sont comparés à un profil de température de référence obtenu par la modélisation numérique de la flamme de prémélange CH_4 -air (Figure 4-31). Cette comparaison est réalisée en tenant compte de la correction de l'angle entre le front de flamme et le faisceau laser (Figure 4-7), et en négligeant les effets d'étirement sur la flamme de bec Bunsen. Les gradients tangentiels de température sont également supposés négligeables dans la région sondée, loin de la pointe de la flamme et des lèvres du brûleur.

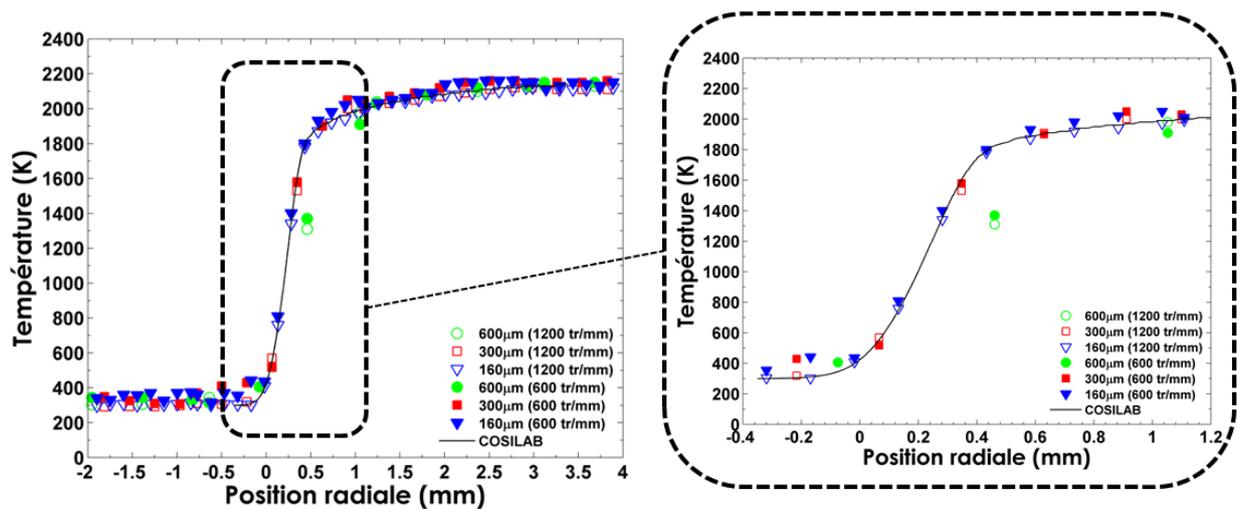


Figure 4-31 : Profils de températures d'une flamme laminaire de méthane-air stœchiométrique pour trois tailles de volumes de mesures, comparés au profil théorique.

La largeur et la forme des profils expérimentaux obtenus avec les deux réseaux à de fortes résolutions spatiales (taille du volume de mesure inférieure à 300 μm) présentent un très bon accord avec la modélisation. Ces mesures de température sur le front de flamme donnent globalement des écarts, qui, par rapport à la théorie, sont très faibles. Ainsi, un décalage de 60 K est obtenu au point d'inflexion pour la résolution de 300 μm . Cet écart est réduit à 14 K pour une résolution de 160 μm . Pour une faible résolution spatiale de 600 μm , le profil de température obtenu est clairement affecté par les effets de nivellement spatial, conduisant à des valeurs de températures sous-estimées, ce qui provoque donc un décalage de 190 μm du point d'inflexion. Ce résultat montre que les mesures de températures par diffusion Raman spontanée avec des grands volumes de mesure non-homogènes peuvent

être affectées par les effets de nivellement spatial, conduisant à un décalage de la position du point d'inflexion, ainsi qu'une mauvaise localisation du front de flamme.

Épaisseur de la flamme

L'épaisseur de la flamme constitue un paramètre fondamental permettant de caractériser le phénomène de combustion. Il est donc intéressant de voir comment la résolution spatiale affecte la mesure de cette grandeur. Le choix de la définition de l'épaisseur de la flamme nécessite une connaissance approfondie des phénomènes physiques impliqués. En effet, malgré les nombreuses définitions données à cette grandeur dans la littérature [239–241], la définition de Spalding, rencontrée dans un grand nombre d'études, est celle que nous avons utilisée [242].

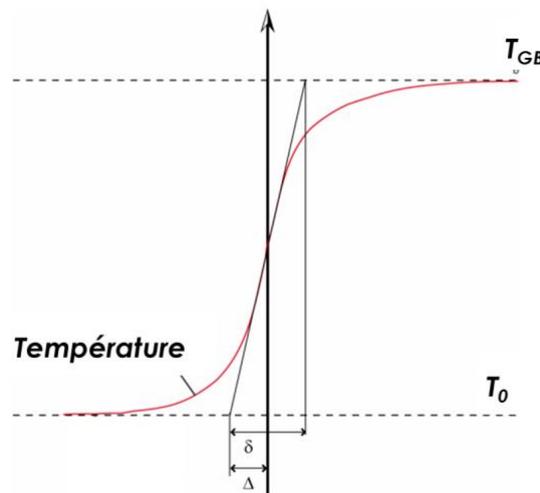


Figure 4-32 : Représentation graphique de la définition de l'épaisseur de la flamme.

L'épaisseur de la flamme notée δ_L^0 est définie comme étant le rapport de la différence de température entre les gaz brûlés et les gaz frais sur le gradient maximal de température du profil de température [243] :

$$\delta_L^0 = \frac{T_{GB} - T_0}{\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{\max}} \quad (4-2)$$

T_{GB} représente la température des gaz brûlés de la flamme et T_0 celle des gaz frais. $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{\max}$ est le gradient maximal de température du profil de température. L'évolution de l'épaisseur de la flamme en fonction de la richesse est présentée en Figure 4-34 pour la simulation numérique et la diffusion Raman spontanée. Les valeurs théoriques sont déterminées numériquement avec le logiciel COSILAB, dans le cas où la flamme est supposée plane, 1D et non étirée [244]. Pour que la mesure de l'épaisseur ne soit pas affectée par le

4.3 Mesures de température instantanée

nombre de points dans le profil de température, un ajustement des données expérimentales par une fonction *erf* est effectué (Figure 4-33). Puis le calcul de l'épaisseur de la flamme expérimentale est fait à partir du profil réalisé avec cette fonction (cette démarche permet une meilleure évaluation du point d'inflexion et du gradient maximale de température). Ainsi, nous observons clairement un plus faible gradient de température obtenu avec la résolution de 600 μm (Figure 4-33-a) comparé aux profils obtenus avec des fortes résolutions spatiales (Figure 4-33-b-c).

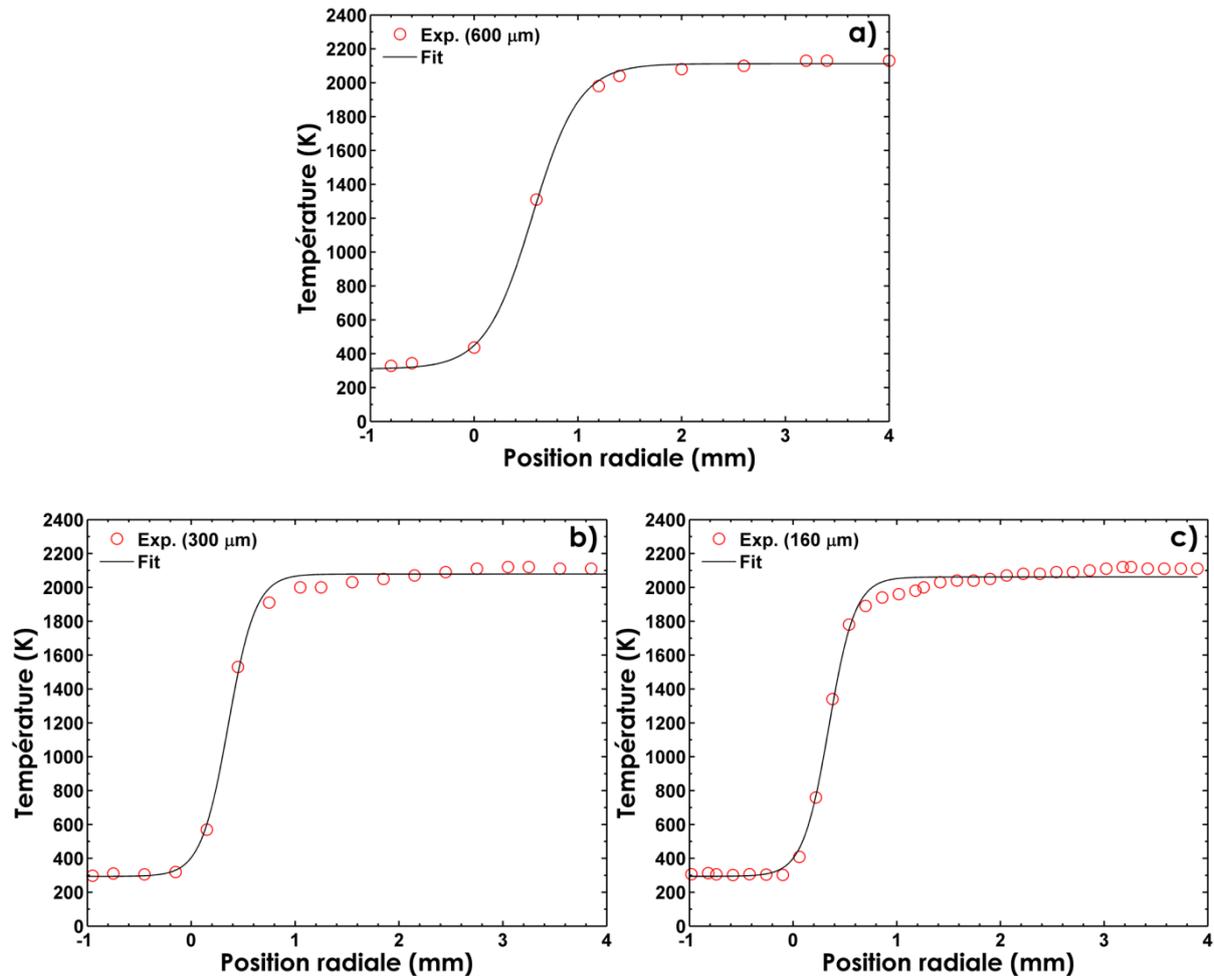


Figure 4-33 : Profils de températures d'une flamme laminaire de méthane-air stœchiométrique et son meilleur ajustement (a) pour une résolution spatiale de 600 μm , (b) pour une résolution spatiale de 300 μm , (c) pour une résolution spatiale de 160 μm .

La bonne précision de la température des gaz brûlés par diffusion Raman (§ 4.2.1) a permis une très bonne détermination de l'épaisseur instantanée de flamme. Ainsi, un très faible écart est obtenu entre les données expérimentales obtenues avec une forte résolution spatiale (inférieure à 300 μm) et les résultats numériques pour toutes les richesses (Figure 4-34). Cet écart se situe aux alentours de 4 % pour une résolution spatiale de 160 μm puis augmente légèrement pour atteindre 5 % à 300 μm . Ceci est probablement lié à l'écart obtenu entre les valeurs expérimentales et numériques du gradient maximal de température. À noter qu'une surestimation remarquable de la mesure d'épaisseur est

obtenue pour des résolutions spatiales supérieures à 300 μm . Ainsi, pour les mesures réalisées sur un profil de température avec une résolution spatiale de 600 μm (Figure 4-33-a), une épaisseur plus large d'un facteur deux est obtenue. Ceci est dû à la sous-estimation des valeurs de la température au point d'inflexion, conduisant à un gradient maximal de température erroné.

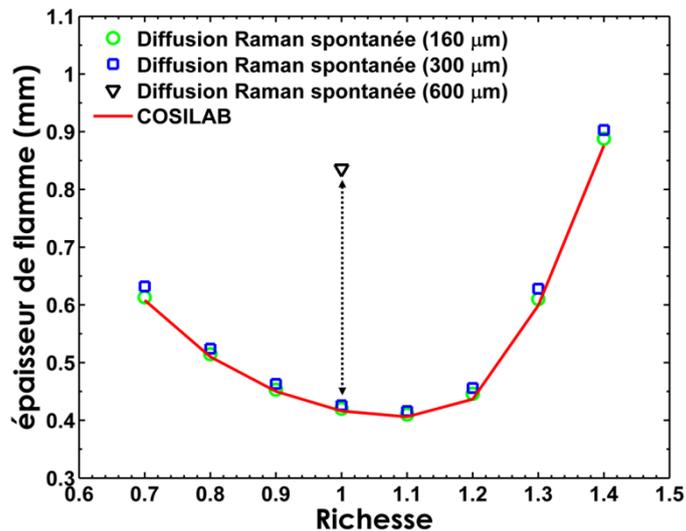


Figure 4-34 : Évolution de l'épaisseur de flamme de prémélange méthane-air en fonction de la richesse à partir des résultats de la simulation numérique et des mesures expérimentales obtenues par diffusion Raman spontanée avec une résolution spatiale de 600 μm , 300 μm et 160 μm .

Afin d'empêcher les effets de nivellement spatial qui peuvent apparaître et conduire à des mesures erronées de température et d'épaisseur de flamme, la nécessité d'effectuer des mesures de température avec de fortes résolutions spatiales a bien été mise en évidence dans ce paragraphe.

4.4 Mesures en flammes riches et lumineuses et fuligineuses

Lors de l'évaluation des spectres de diffusion Raman mono-coups acquis dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air riche ($\Phi=1.8$) modérément lumineuse, nous avons noté que les bandes Raman vibrationnelles de CO , N_2 , H_2O et H_2 sont détectables (Figure 4-35). De plus, on peut voir apparaître des lignes de Raman rotationnelles de H_2 (la désignation S dans H_2 de S (J) est utilisée pour la transition $\Delta J = 2$) qui viennent se superposer aux deux bandes Raman de CO_2 . Un fond de large bande d'une dizaine de coups couvre en outre le spectre de 550 nm à 620 nm (ligne rouge). Celui-ci devient de plus en plus important lorsque l'on augmente la richesse du mélange, ce que l'on peut attribuer à la fluorescence des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ou la LII des particules de suie [7]. Enfin, des pics supplémentaires, correspondant à la fluorescence de C_2 , apparaissent

par rapport aux spectres obtenus dans des flammes de plus faible richesse. Ces groupes de fluorescence de C_2 se superposent aux signaux Raman de N_2 et CO . Ces émissions deviennent visibles si la quantité de suie de la flamme est importante, ce qui peut devenir problématique pour les mesures [12]. En effet, la présence de ce signal de fluorescence pourrait dégrader les mesures des températures et des concentrations. Dans nos mesures, nous n'avons pas déterminé si c'est la fluorescence induite par laser ou la LII qui contribue plus fortement à ce fond parasité.

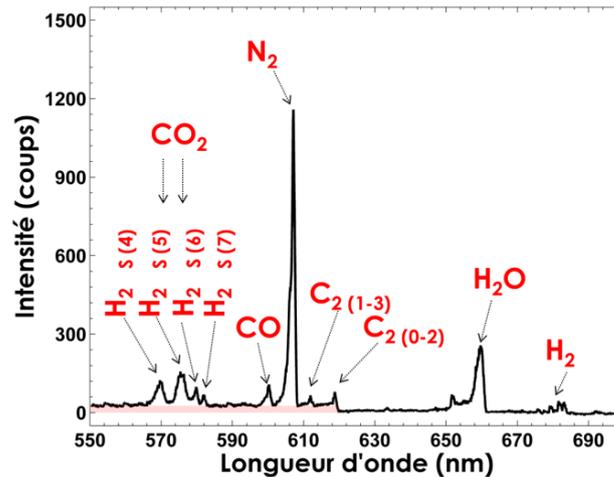


Figure 4-35 : Spectres de diffusion Raman mono-coups acquis dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi = 1.8$) montrant principalement l'influence de la fluorescence induite par laser de C_2 sur les spectres des espèces Raman actives. $C_2(v'-v'')$ désigne les bandes vibrationnelles de C_2 .

Il est par conséquent primordial d'analyser des situations de flamme où cette fluorescence devient importante (comme dans le cas d'une flamme de diffusion méthane-air) afin d'évaluer son réel impact sur les mesures. Dans cette section, nous tacherons d'étudier la capacité de la chaîne de mesure à fournir des mesures de températures instantanées dans les flammes de diffusion fuligineuses, et ainsi d'analyser les effets de la fluorescence de C_2 sur la qualité de la mesure. Dans cette configuration, un brûleur Wolfhard-Parker (§ 2.1.3) a été utilisé pour sa géométrie, permettant de considérer une flamme non-prémélangée unidimensionnelle.

Influence des chevauchements de la LIF de C_2 sur la forme des profils des spectres et des mesures quantitatives

Les différentes positions choisies au-dessus du brûleur sont illustrées dans la Figure 4-36. Elles ont été choisies de façon à collecter une partie de l'émission de la flamme et de la fluorescence de C_2 avec le signal de diffusion Raman en absence de LII. Les zones de mesure situées entre 3 mm et 5 mm au-dessus du brûleur peuvent être sondées en présence de lumières parasites de l'émission de la flamme. De plus, dans ces régions le faisceau laser traverse le front de flamme et la zone de préchauffage. Ces positions s'avèrent être un bon choix pour montrer la capacité du système à fournir des mesures de température dans les zones à faible fluorescence de C_2 d'une flamme de diffusion. À ces hauteurs, le milieu reste

suffisamment dense pour détecter un signal Raman et la présence de la fluorescence de C_2 n'est pas très forte.

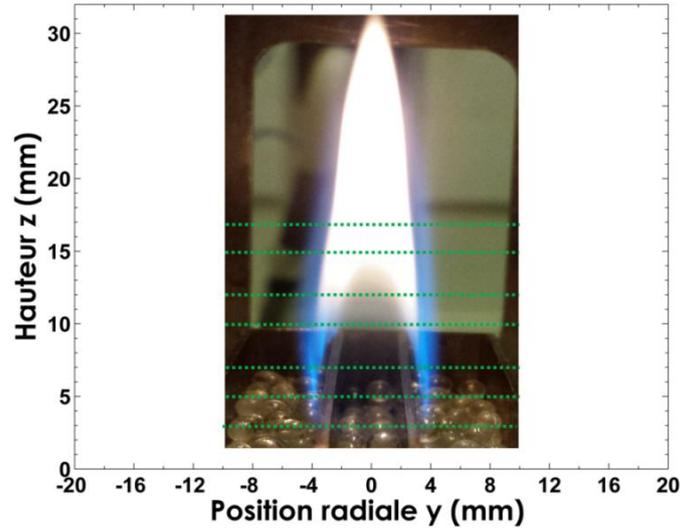


Figure 4-36 : Positions des points de mesure superposées à une photographie d'une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air.

Ainsi, l'intérêt de la deuxième zone de mesure, située entre 7 mm et 12 mm au-dessus du brûleur, est de sonder une région de la flamme où le signal de fluorescence de C_2 est plus important et le signal Raman plus faible en raison de la température élevée dans celui-ci. La dernière zone de mesure (hauteurs supérieures à 15 mm) présente le signal Raman complètement noyée par le fort signal de fluorescence de C_2 et l'émission intense des suies. L'objectif est d'analyser la capacité de la chaîne de mesure à fournir des mesures de températures dans cette flamme lumineuse, non explorée dans la littérature, et y compris dans les zones de suies.

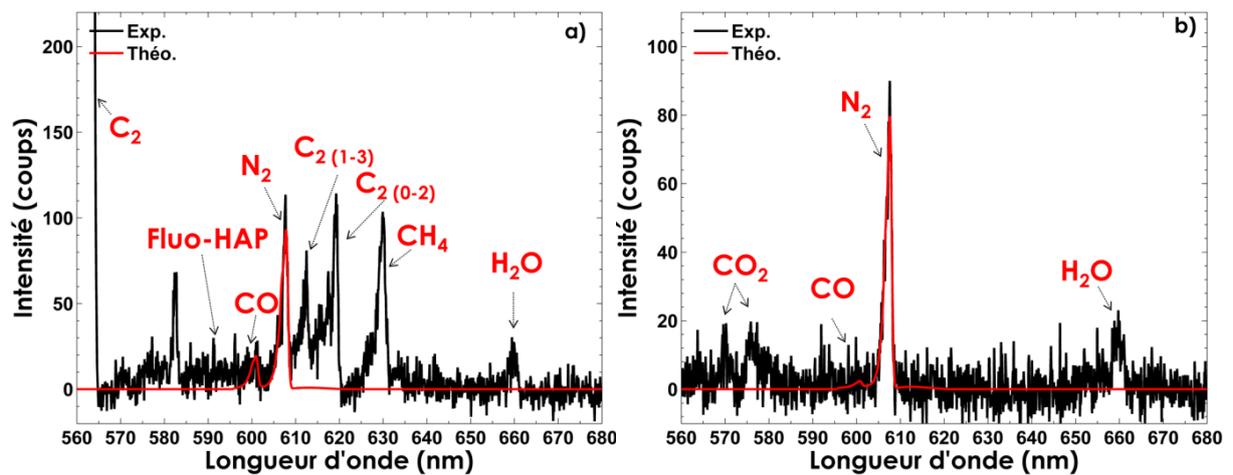


Figure 4-37 : Deux spectres de diffusion Raman mono-coups acquis pour deux positions radiales différentes montrant principalement (a) l'influence de la fluorescence induite par laser de HAP et de C_2 acquis à une hauteur de 10 mm et $r=4$ mm, (b) un spectre dans l'air à la température de préchauffage avec des petites quantités de CO_2 et de l'eau acquis à la même hauteur pour $r=6$ mm.

Afin de montrer la dégradation du signal et l'impact des chevauchements de la fluorescence de C_2 sur la forme des signaux Raman, des spectres mono-coups ont été enregistrés à deux positions radiales dans une flamme de diffusion laminaire CH_4 -air 10 mm au-dessus de la surface de brûleur (Figure 4-37). Le premier spectre a été enregistré dans la zone de réaction de la flamme ($z=10$, $r=4$ mm), mettant en évidence la dégradation de la qualité du spectre des différentes espèces par la fluorescence induite par laser, et en particulier le spectre de N_2 (Figure 4-37-a). Il révèle aussi les deux principales interférences qui se produisent à cet endroit dans la flamme provenant des régions riches en combustible. Un fond de la large bande provient des émissions induites par laser de HAP. Et pour les longueurs d'onde inférieures à 620 nm, on remarque aussi l'apparition de bandes de fluorescence de C_2 à 563 nm, 612 nm et 619 nm qui se chevauchent, en particulier avec les pics de N_2 et CO. Ce spectre montre clairement l'impact que peut induire une telle interférence sur les spectres Raman en les élargissant et en noyant dans leurs fonds lumineux certaines espèces à faible densité telles que le CO. Il est donc clair que la mesure de température à partir d'un tel spectre fournirait des résultats erronés.

Le spectre mono-coup de bonne qualité (Figure 4-37-b) a été enregistré en dehors de la zone de flamme ($z=10$, $r=6$ mm) et montre l'air préchauffé avec de petites quantités de CO_2 et H_2O . On peut voir que le rapport S/B de ce spectre est suffisant pour pouvoir extraire l'information sur la température à partir du spectre de N_2 à cet endroit de mesure. Ceci est dû à l'absence des interférences de fluorescence de C_2 et des suies dans cette position radiale.

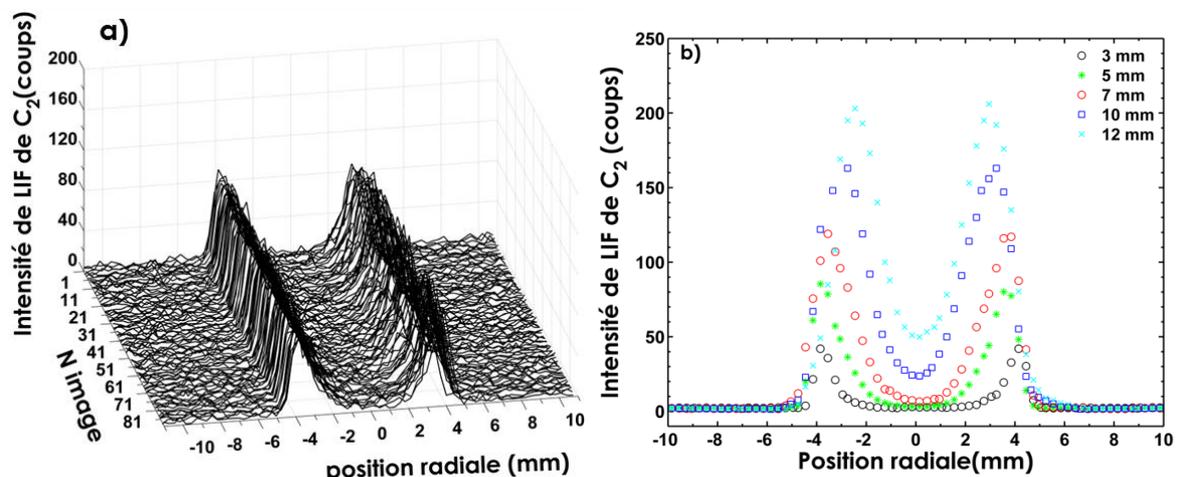


Figure 4-38 : (a) 90 profils instantanés de la fluorescence de C_2 dans une flamme de diffusion laminaire (CH_4 -air) 5 mm au-dessus d'un brûleur Wolfhard-Parker. (b) Évolution des profils moyens de la fluorescence de C_2 dans une flamme de diffusion laminaire (CH_4 -air) obtenus à partir des profils instantanés présentés dans (a) pour différentes hauteurs.

La Figure 4-38-a illustre l'évolution des profils instantanés de la fluorescence de C_2 en fonction de la position spatiale de ce pic de fluorescence obtenu à 619 nm, qui peut induire de fortes erreurs sur les valeurs de densité de N_2 et CO, pour différentes hauteurs au-dessus du brûleur. Ces profils instantanés sont symétriques par rapport à l'axe central du brûleur et montrent tous les mêmes largeurs et les mêmes positions des pics à une hauteur donnée (Figure 4-38-a). Bien situé à l'intérieur de la région comprise entre 2 et 4 mm, le profil moyen

de la production de C_2 commence à apparaître, l'intensité du pic de C_2 croît d'un facteur 5 entre les hauteurs de 3 et 10 mm au-dessus du brûleur (Figure 4-38-b), et nous remarquons que la position de la présence de fluorescence de C_2 se déplace légèrement vers la zone de présence de carburant. La corrélation entre les valeurs de température obtenues et la position spatiale de la fluorescence de C_2 sera présentée ultérieurement.

Notons que pour des hauteurs élevées (supérieures à 20 mm), la fluorescence de C_2 n'est pas le seul signal parasite pouvant interférer avec les spectres de diffusion Raman dans les flammes de diffusion puisque dans ces régions de la flamme, l'émission des suies va augmenter de façon considérable. Cette émission très intense se superpose avec l'émission propre de flamme en formant un fond continu de plusieurs centaines de coups qui chevauche le signal de façon à ce qu'aucune mesure quantitative ne soit possible (Figure 4-39-a). En outre, les interférences de la fluorescence des hydrocarbures aromatiques polycycliques commencent à apparaître dans cette zone de la flamme. Malgré la bonne capacité d'obturation du système à base de cellule de Pockels, les spectres de diffusion Raman obtenus à 20 mm au-dessus du brûleur entre $x=3$ mm et $x=5$ mm sont complètement noyés dans le fond de l'émission de flamme chevauché avec la fluorescence induite par le laser du C_2 (Figure 4-39-a).

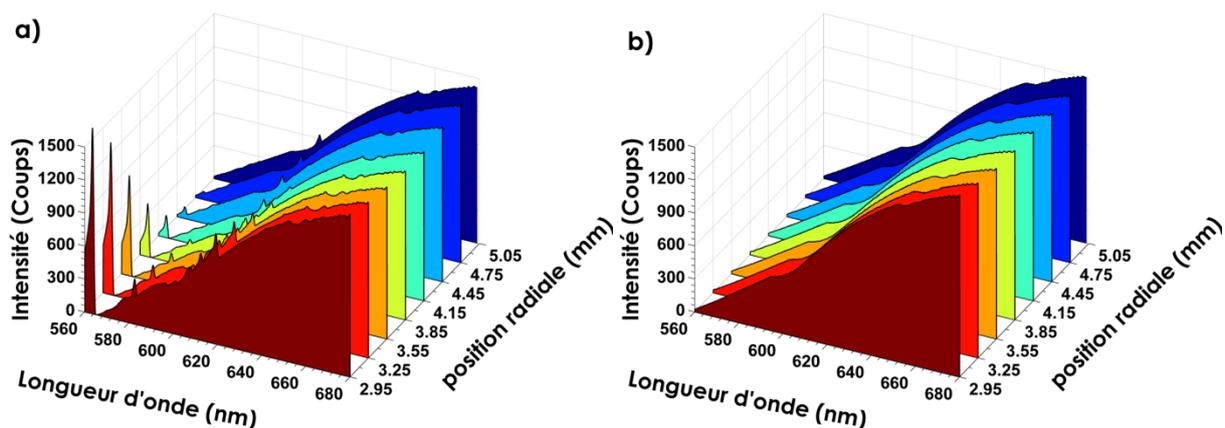


Figure 4-39 : Exemples des spectres mono-coups de résolution spatiale de $300 \mu\text{m}$ obtenus avec le système d'obturation électro-optique dans une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air 20 mm au-dessus du brûleur Wolfhard-Parker (a) avec le laser, (b) sans le laser.

Pour pouvoir exploiter un tel type de spectre obtenu dans une flamme laminaire, il faut savoir estimer et corriger la contribution de ces signaux parasites au signal Raman reçu. Et afin d'obtenir cette information, il existe plusieurs solutions dont la majorité nécessite de nouvelles séries de mesure. Ainsi, une acquisition systématique de l'émission de la flamme durant la durée de l'ouverture de l'obturateur est effectuée sans aucun laser (Figure 4-39-b). Ensuite, nous avons soustrait ce fond d'émissions lumineuses des spectres expérimentaux pour obtenir des spectres (Figure 4-40) relativement similaires à ceux illustrés dans la Figure 4-37. De plus, nous observons qu'un fond de large bande d'une dizaine de coups couvre le spectre de 550 nm à 620 nm, chevauchant le spectre de N_2 . Celui-ci peut être attribué à la fluorescence des HAP ou la LII des particules de suie [7], et devient de plus en plus important avec la hauteur. Ce prétraitement peut être envisagé pour réaliser des

mesures dans des flammes laminaires (pour de basses hauteurs) mais ce n'est pas possible dans le cas turbulent du fait de la variation du fond de l'émission de flamme d'un tir à l'autre.

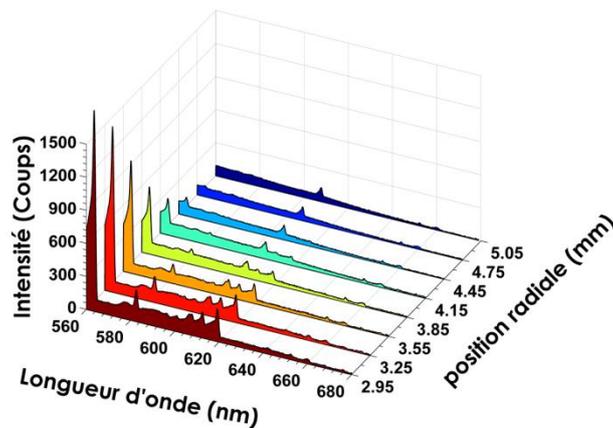


Figure 4-40 : Exemples des spectres mono-coups de diffusion Raman spontanée de résolution spatiale de $300\ \mu\text{m}$ obtenus en soustrayant les spectres acquis avec (Figure 4-39-a) et sans laser (Figure 4-39-b) dans une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air de 20 mm au-dessus du brûleur.

La Figure 4-41 montre des profils radiaux de températures obtenues sans correction dans une flamme de diffusion où la présence de fluorescence de C_2 est importante. Le profil de température montre des valeurs aux alentours de 2500 K pour des positions radiales de 4 mm (proche de la zone de réaction). Ce résultat est en contradiction avec les températures adiabatiques d'une flamme méthane-air qui ne peuvent dépasser les 2200 K. Nous observons une augmentation brusque des valeurs de température à partir de 2 mm, représentant la zone à partir de laquelle la fluorescence de C_2 commence à devenir importante. Cette augmentation est aussi très nette pour des hauteurs supérieures comme pour le profil de température obtenu à 10 mm au-dessus de brûleur (Figure 4-41-b), où l'on remarque que la zone affectée par la fluorescence de C_2 s'élargit en s'approchant de la position centrale du brûleur. Ces valeurs de température surestimées montrent clairement l'impact de la fluorescence sur les mesures de température Raman, rendant donc indispensable l'élimination de la contribution de ces interférences afin d'extraire des informations fiables.

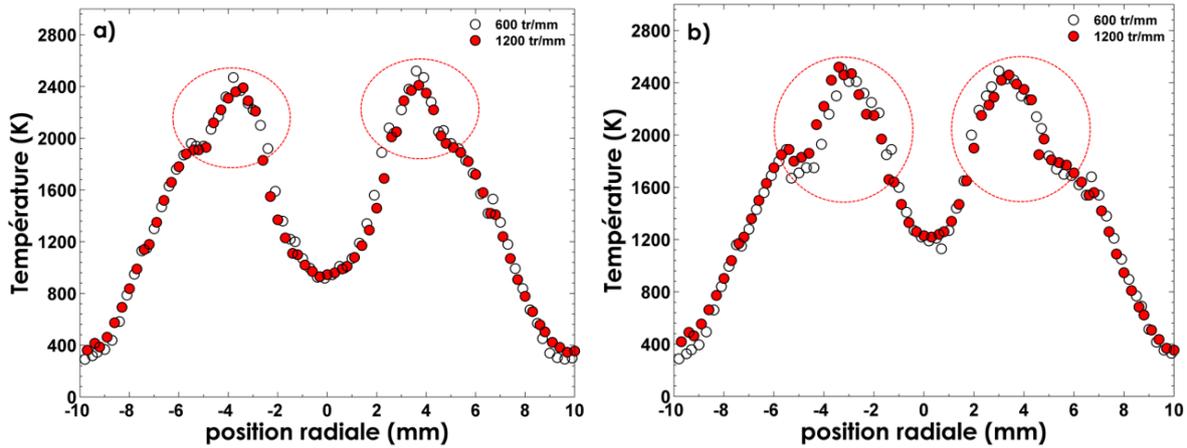


Figure 4-41 : Profils radiaux de températures moyennes obtenus à partir de températures instantanées mesurées via les 400 spectres Raman mono-coups chevauchés avec de la fluorescence de C_2 dans une flamme de diffusion laminaire méthane-air stabilisée sur un brûleur Wolfhard-Parker (a) $z=7\text{mm}$ (b) $z=10\text{mm}$.

Correction des interférences de LIF de C_2

La solution usuelle pour corriger l'interférence de la fluorescence de C_2 consiste à séparer le signal de diffusion Raman polarisé de l'interférence non polarisée [245–247]. La mise en œuvre de cette technique pour le diagnostic Raman en flammes turbulentes nécessite deux systèmes de détection pour collecter simultanément la part polarisée et la non polarisée. La correction de la fluorescence de C_2 dans une flamme CH_4 -Air a été réalisée par Magnotti et al. [119] via cette méthode, comme le montre la Figure 4-42 où les spectres de deux composantes de polarisation, leurs différences et le spectre théorique sont tracés.

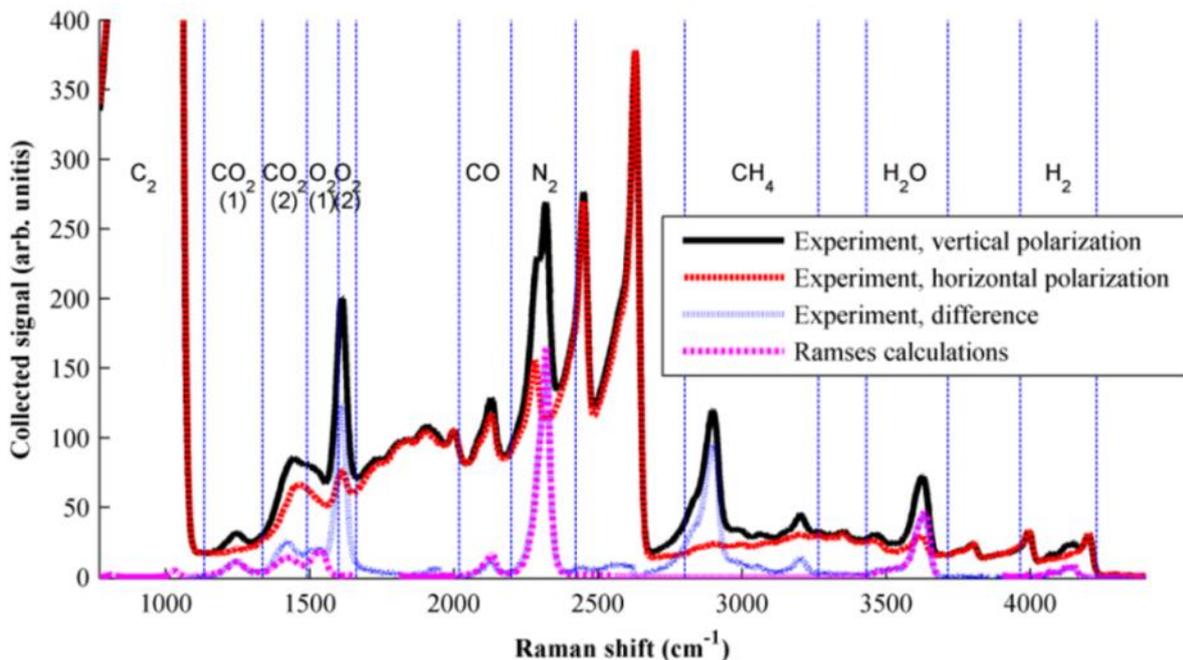


Figure 4-42 : Spectres de diffusion Raman et de fluorescence acquis dans une flamme CH_4 /air riche: la composante verticale du spectre expérimental (trait noir continu), la composante horizontale du spectre expérimental (trait pointillé rouge), la différence entre les deux spectres (trait bleu continu) et le spectre théorique (ligne rose pointillé) [119].

Pour évaluer cette méthode, bien que n'ayant pas eu la possibilité durant ce travail de thèse de réaliser le montage à deux systèmes de détection, la part non polarisée, pour nous la fluorescence de C_2 , a été soustraite après collection en deux temps en croisant les polarisations du système de collection ou après soustraction d'une estimation de la contribution de la fluorescence de C_2 . Cette étape intermédiaire est envisageable puisque les mesures sont réalisées dans une flamme laminaire où une stabilité de l'interférence de la fluorescence de C_2 est notée. Il s'agit aussi d'évaluer si seulement un modèle des interférences de la fluorescence de C_2 pourrait être envisagé pour l'analyse des flammes turbulentes, sans doubler le système de collection. Si cette solution semble offrir un potentiel, la modélisation de la fluorescence de C_2 pourra être envisagée.

Des spectres moyens et mono-coups de diffusion Raman et de fluorescence acquis dans une flamme de diffusion CH_4 /air ($z= 15$ mm, $r=4$ mm) avec le réseau de 600 traits/mm sont illustrés dans les Figure 4-43 et Figure 4-44 respectivement. Le spectre de diffusion Raman expérimental est complètement dégradé par la fluorescence induite par laser de C_2 et celle de HAP. Suite à la soustraction de l'interférence de ces fluorescences sur les espèces Raman, nous avons observé une nette augmentation de la détectabilité des espèces Raman actives, en particulier N_2 et CO . Cette grande amélioration dans la qualité du signal nous a permis de réaliser des mesures de températures et de concentrations à certaines positions d'une flamme de diffusion CH_4 -air.

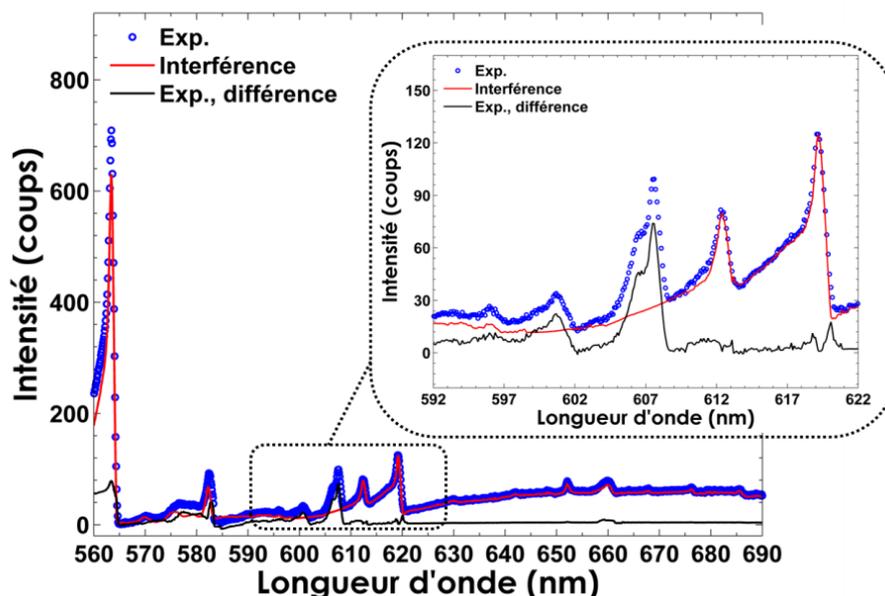


Figure 4-43 : Spectres de diffusion Raman et de fluorescence moyens acquis dans une flamme de diffusion CH_4 /air ($z= 15$ mm, $r=4$ mm) : le spectre expérimental (point bleu), la contribution de fluorescence de C_2 à soustraire (trait rouge), la différence entre les deux spectres (trait noir continu).

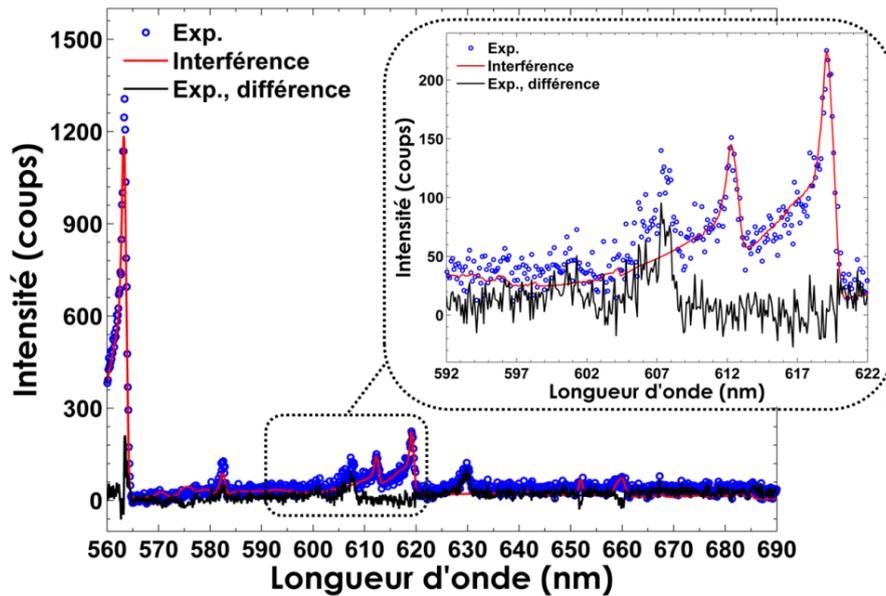


Figure 4-44 : Spectres de diffusion Raman et de fluorescence mono-coups acquis dans une flamme de diffusion CH_4 /air ($z=10$ mm): le spectre expérimental (point bleu), la contribution de fluorescence de C_2 à soustraire (trait rouge), la différence entre les deux spectres (trait noir continu).

Mesures de température après correction des interférences

La Figure 4-45 montre les mesures de température obtenues avec les deux réseaux pour six hauteurs au-dessus du brûleur. Ces profils montrent qu'avec l'augmentation de la hauteur, les pics des régions de température se déplacent vers l'axe central et la température sur l'axe central du brûleur augmente. Nous pouvons aussi noter qu'en s'approchant du centre du brûleur, des gradients de température raides (350-400 K/mm) apparaissent. Un très bon accord est obtenu entre les mesures de température réalisées avec les deux réseaux. Rappelons que les mesures n'ont pas été faites le même jour (une semaine de décalage).

4.4 Mesures en flammes riches et lumineuses et fuligineuses

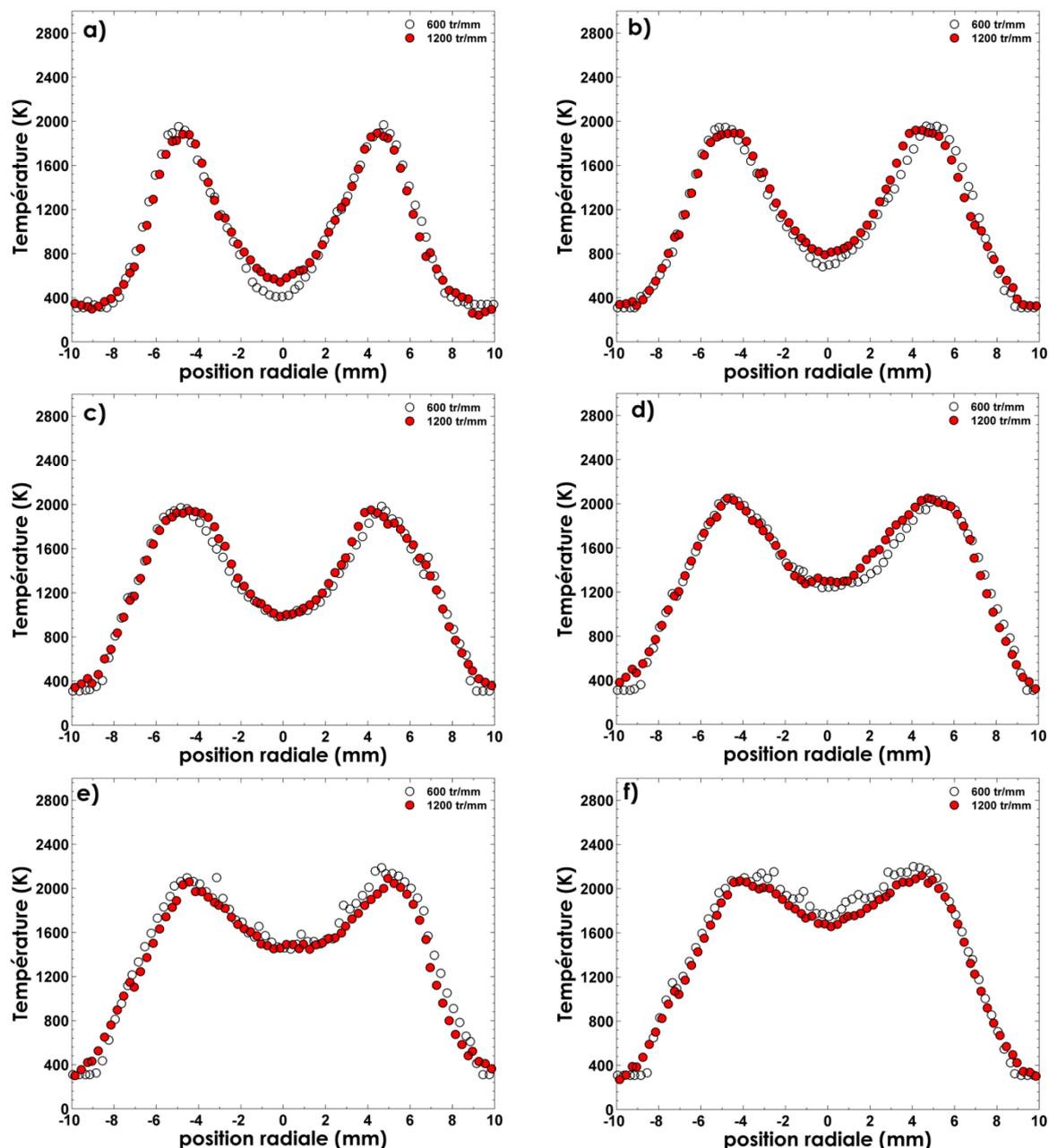


Figure 4-45 : Profils radiaux de températures moyennes obtenues à partir de températures instantanées mesurées via les spectres Raman instantanés corrigés acquis dans une flamme de diffusion laminaire méthane-air pour différentes hauteurs au-dessus d'un brûleur Wolfhard-Parker (a) $z=3$ mm, (b) $z=5$ mm, (c) $z=7$ mm, (d) $z=10$ mm, (e) $z=12$ mm, (f) $z=15$ mm.

Un léger décalage systématique d'une dizaine de Kelvin est observé sur la partie gauche du profil radial de température. Ce décalage peut être attribué à une perturbation aérothermique induite par le non confinement du brûleur (les quatre hublots de l'enceinte du brûleur sont enlevés pour que le faisceau laser puisse accéder au milieu, autrement les hublots seraient endommagés).

Nous pouvons supposer, à la vue des profils de températures obtenus entre $x=2$ mm et $x=4$ mm, que les mesures de températures données par diffusion Raman dans la zone de présence de fluorescence de C_2 et des suies sont cohérentes, ce qui nous permet d'être confiants sur le potentiel de la démarche suivie dans les zones légèrement fuligineuses. Un

profil de température obtenu dans les zones fuligineuses (17 mm au-dessus de brûleur) est illustré dans la Figure 4-46 (en tenant compte du protocole expérimental présenté dans la Figure 4-39, suivi de la correction de la fluorescence de C_2). Ces résultats montrent la nécessité dans le futur d'envisager la modélisation de la fluorescence de C_2 pour pouvoir réaliser des mesures mono-coups dans des flammes de diffusion fuligineuses et turbulentes.

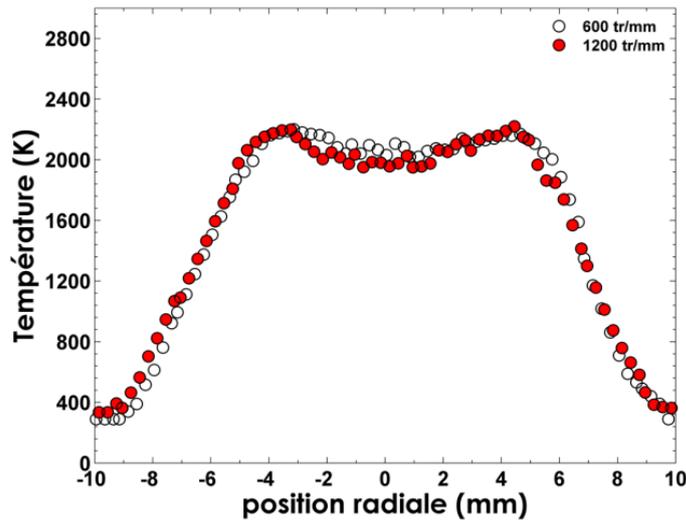


Figure 4-46 : Profils radiaux de températures moyennes obtenues à partir de températures instantanées mesurées via les spectres Raman instantanés corrigés acquis à une hauteur de 17 mm dans une flamme de diffusion laminaire méthane-air stabilisée sur un brûleur Wolfhard-Parker.

4.5 Estimation de la précision des mesures à basse température

D'après l'ensemble des résultats obtenus précédemment, nous avons démontré la capacité de la chaîne de mesure à fournir des mesures de température mono-coups précises à haute température et à des températures intermédiaires. Il reste à déterminer la précision de mesures à basse température afin de déterminer la limite de cette technique à fournir des mesures de températures fiables à partir des spectres ro-vibrationnels à faible résolution spectrale. Les mesures de température mono-coups à partir des molécules de N_2 et O_2 ont été réalisées sur un réchauffeur à air Leister 3000 (§ 2.2) permettant d'obtenir de l'air préchauffé allant de 550 K jusqu'à 1050 K.

4.5 Estimation de la précision des mesures à basse température

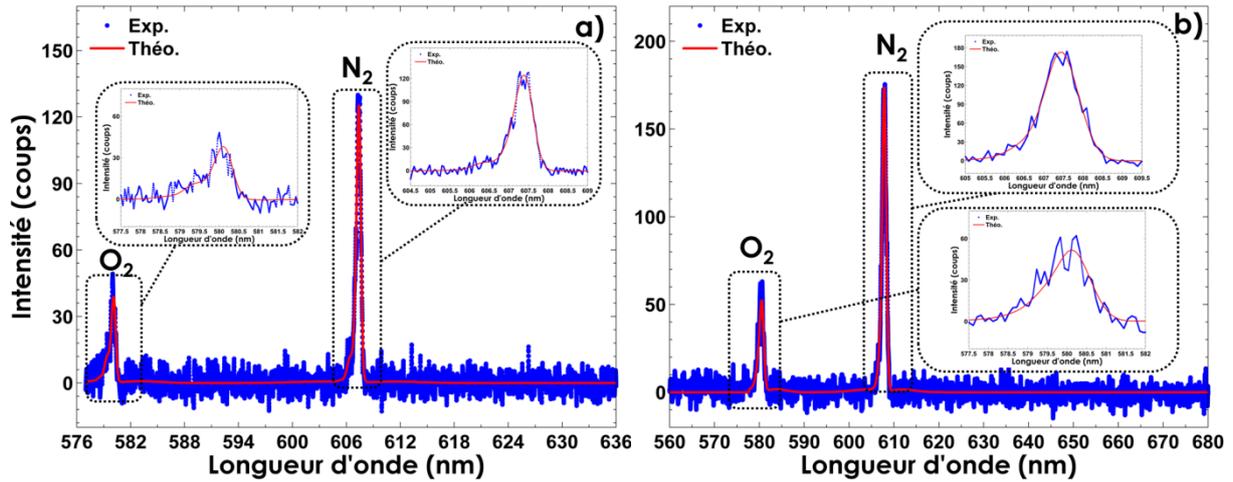
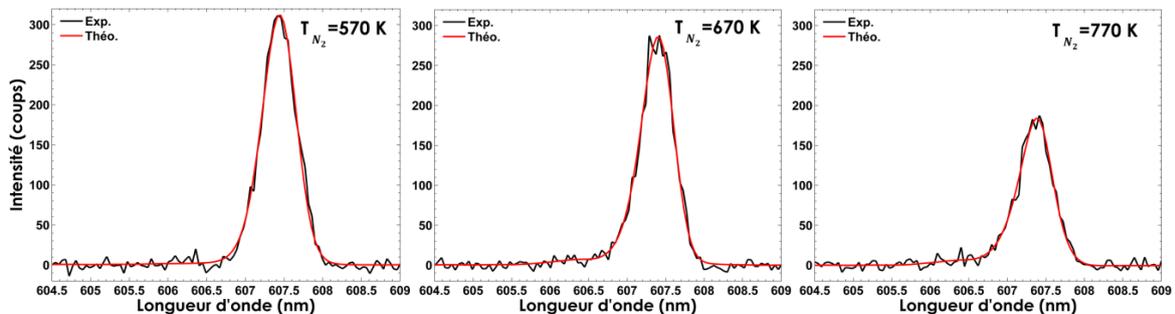


Figure 4-47 : Exemples de comparaison entre un spectre de diffusion Raman instantané acquis dans l'air préchauffé (points bleus) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (trait rouge) (a) pour le réseau de 1200 traits/mm, (b) pour le réseau de 600 traits/mm.

Les mesures de températures moyennes à basses températures présentées précédemment (§ 4.2.1) ont montré que la température moyenne mesurable avec la diffusion Raman spontanée est plus précise pour une molécule d'O₂ grâce à sa structure vibrationnelle plus dépendante de la température. Une précision acceptable pour des fortes résolutions spatiales (160 μm) avec les deux réseaux est obtenue (supérieure à 96 % dans la plage de température allant de 550 K à 800 K respectivement, et supérieure à 98.5 % pour les températures comprises entre 800 K et 1050 K). L'objectif de cette section est de voir si ces conclusions seront toujours valables lors des mesures instantanées sachant que le S/B de la molécule d'O₂ est plus faible que celui de N₂.

Les signatures Raman des molécules de N₂ et O₂ dans la plage de température de 550 K- 1050 K ont été obtenues. À titre d'exemple, la Figure 4-47 montre une comparaison typique entre les spectres instantanés de diffusion Raman de O₂ et de N₂ mesurés et calculés dans l'air préchauffé, acquis à l'aide des réseaux 1200 et 600 traits/mm respectivement. Un très bon accord entre l'expérience et la modélisation de ces spectres est obtenu, permettant ainsi d'envisager des mesures de température de ces deux molécules simultanément, pour ensuite les comparer aux mesures de température fournies par le thermocouple étalonné.



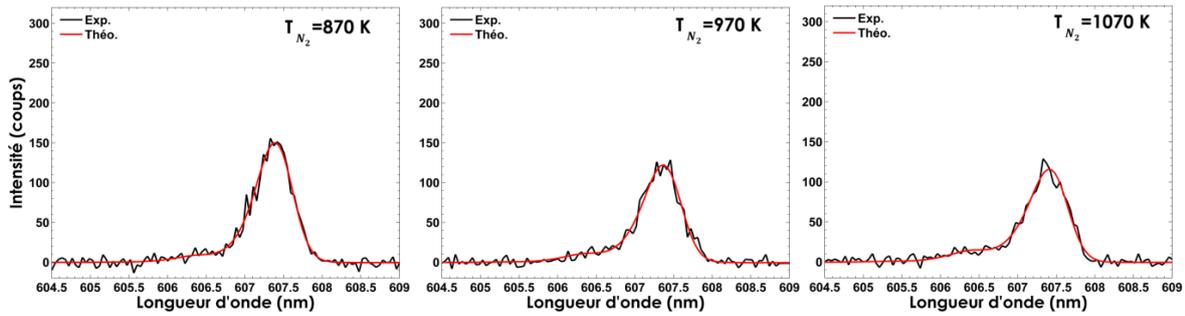


Figure 4-48 : Évolution des spectres instantanés de diffusion Raman de N_2 acquis avec le réseau de 1200 traits/mm dans l'air préchauffé (trait noir) et les spectres synthétiques (trait rouge) en fonction de la température.

Des exemples de spectres de diffusion Raman ro-vibrationnels instantanés de N_2 et O_2 obtenus dans l'air préchauffé pour différentes températures sont représentés dans les Figure 4-48 et Figure 4-49, illustrant la sensibilité à la température de ces spectres. Nous remarquons qu'à basse température, le spectre Raman de N_2 est uniquement caractérisé par la transition de la forte bande fondamentale ($v = 0 \rightarrow v = 1$), dont la largeur augmente avec la température en raison de la hausse du peuplement des niveaux rotationnels supérieurs. Il est clair que l'amplitude des pics des spectres des bandes vibrationnelles de la branche Q diminue lorsque la température augmente. À partir de 1070 K, la transition de bande chaude ($v = 1 \rightarrow v = 2$) devient légèrement visible tandis que dans la Figure 4-49, la transition de bande chaude ($v = 1 \rightarrow v = 2$) pour les spectres d' O_2 commence à apparaître dès 770 K.

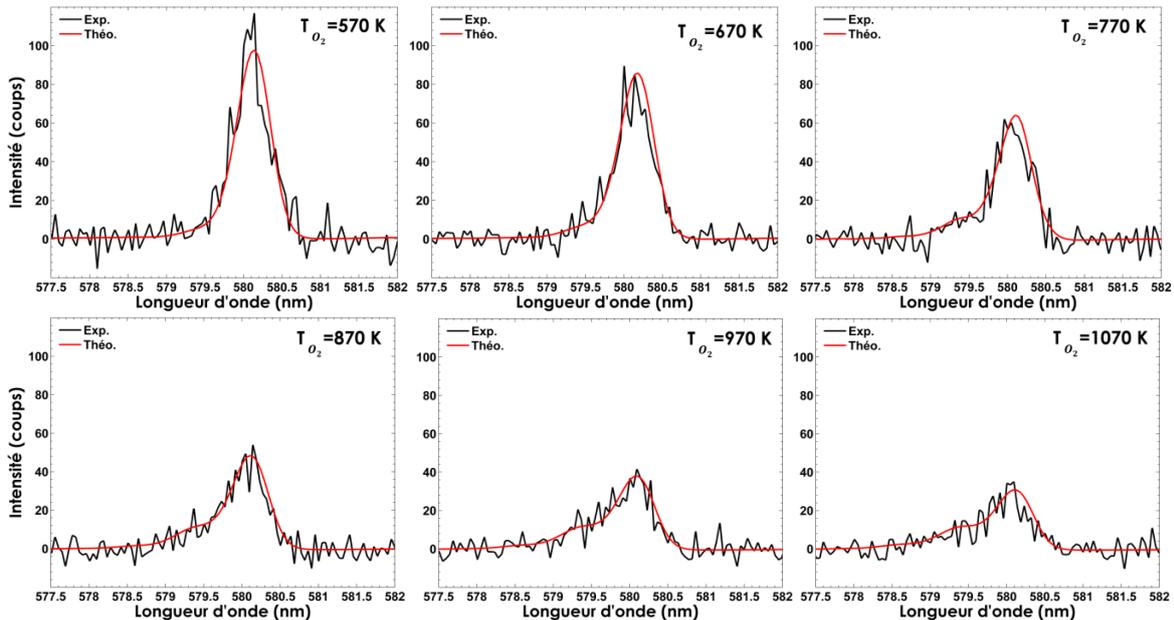


Figure 4-49 : Évolution des spectres instantanés de diffusion Raman d' O_2 acquis avec le réseau de 1200 traits/mm dans l'air préchauffé (trait noir) et les spectres synthétiques (trait rouge) en fonction de la température.

La température obtenue par modélisation des spectres de N_2 et O_2 est comparée aux mesures moyennes obtenues par thermocouple à différentes positions radiales (3 mm au-dessus du réchauffeur). Sur 20000 acquisitions de tension, l'écart de température mesuré par le thermocouple par rapport à la température moyenne calculée est inférieur à 1 % (Figure 4-50).

4.5 Estimation de la précision des mesures à basse température

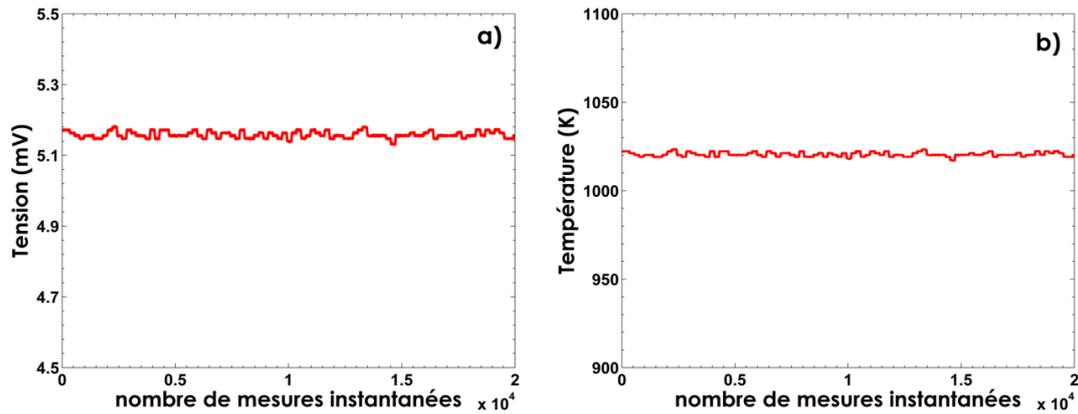


Figure 4-50 : 20 000 mesures instantanées (a) de la tension, (b) de la température à 3 mm au-dessus du réchauffeur.

La moyenne des températures instantanées mesurées par la diffusion Raman spontanée de N₂ avec les deux réseaux sont très proches de celles mesurées avec le thermocouple à fil fin (Figure 4-51). Un comportement similaire aux mesures moyennes du § 4.2.1 est obtenu. Nous observons que les mesures fournies par le thermocouple sont toujours légèrement plus faibles que la moyenne des températures instantanées de gaz mesurée par la diffusion Raman. Cette sous-estimation de température de moins de 4 % peut être attribuée en grosse partie aux échanges thermiques entre le thermocouple et le milieu estimée à moins de 3 % (§ 2.3). Malgré la dégradation de la résolution spectrale avec le réseau de 600 traits/mm, une précision supérieure à 97.5 % est notée pour la plage de température comprise entre 750 K et 1050 K, puis une détérioration de cette précision à 96% pour les températures allant de 750 K à 550 K. Cette différence de précision aboutissant à deux valeurs en fonction de la gamme de température étudiée a été discutée dans le paragraphe (§ 4.2.1).

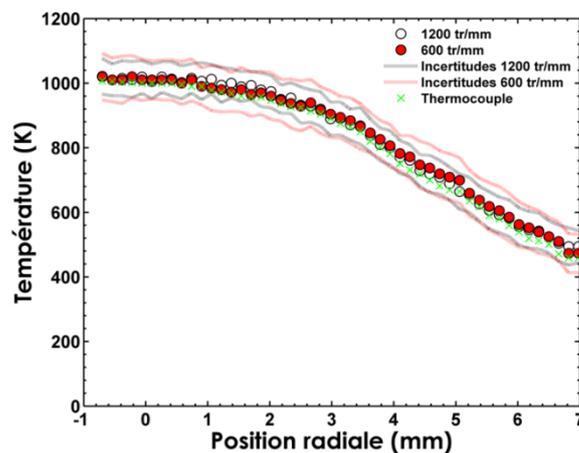


Figure 4-51 : Profils radiaux des moyennes de températures instantanées et de leurs incertitudes obtenues à partir de la mesure des spectres Raman de N₂, 3 mm au-dessus du réchauffeur à air.

Nous remarquons que la valeur d'incertitude ne varie plus à basse température ($\sim \pm 45$ K pour la gamme de température comprise entre 550 K et 1050 K). Cette stagnation pour les deux gammes de température peut être attribuée à la disparition de la bande vibrationnelle chaude ($\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$) pour les températures en dessous de 750 K. Ainsi, l'incertitude de la chaîne de mesure provenant de plusieurs sources (telles que le bruit du capteur, l'énergie

déposée dans le volume de mesure et la modélisation de la fonction d'appareil) peut atteindre une limite à basse température.

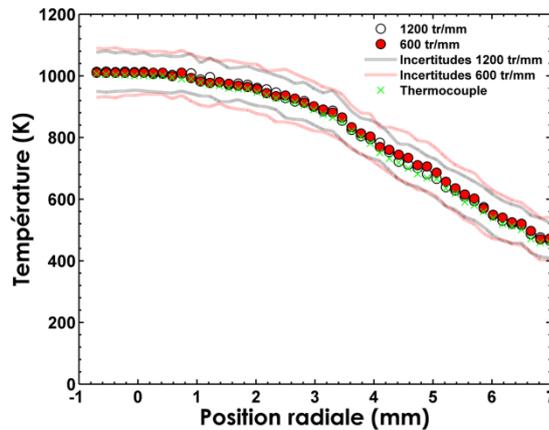


Figure 4-52 : Profils radiaux des moyennes de températures instantanées et de leurs incertitudes obtenues à partir de la mesure des spectres Raman d'O₂, 3 mm au-dessus du réchauffeur à air.

Les températures mesurées par diffusion Raman spontanée d'O₂ avec les deux réseaux sont très proches de celles mesurées avec le thermocouple à fil fin (Figure 4-52) (étalonné avec une précision supérieure à 99.5 % (§ 2.3)). Pour les températures comprises entre 800 K et 1050 K, une réduction de l'écart de 1 % est notée pour les mesures de températures d'O₂ (écart inférieur à 1.5 %) comparée à celui obtenu avec la molécule de N₂ (écart inférieur à 2.5 %), est obtenu. Malgré la faible augmentation de cet écart pour les températures inférieures à 800 K du fait de la perte de l'apparition de la deuxième bande de vibration, une précision supérieure à 96 % est obtenue dans la plage de température allant de 550 K à 800 K. Ces résultats montrent que la température moyenne minimale accessible avec la diffusion Raman spontanée est plus précise pour une molécule d'O₂ par rapport à N₂, grâce à sa structure vibrationnelle.

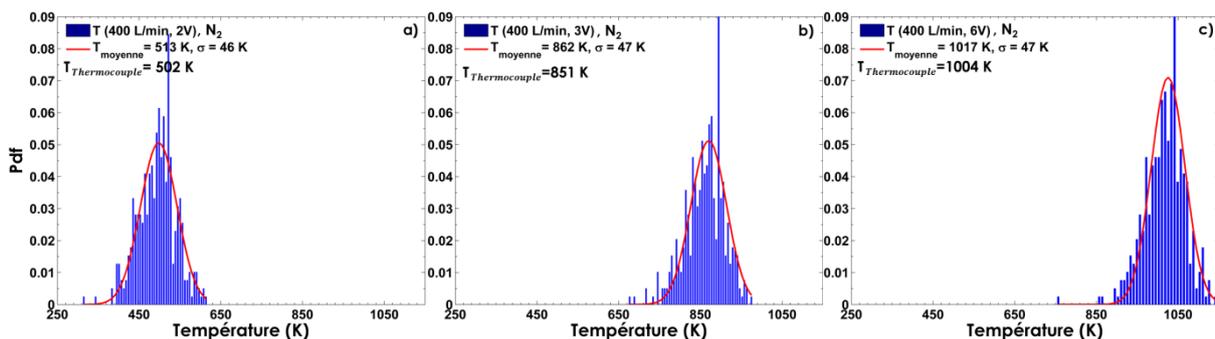


Figure 4-53 : Pdf de températures calculées à partir de 400 spectres instantanés de N₂. L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de température obtenue dans l'air préchauffé à différentes températures (a) 502 K, (b) 851 K, (c) 1004 K.

4.6 Conclusion

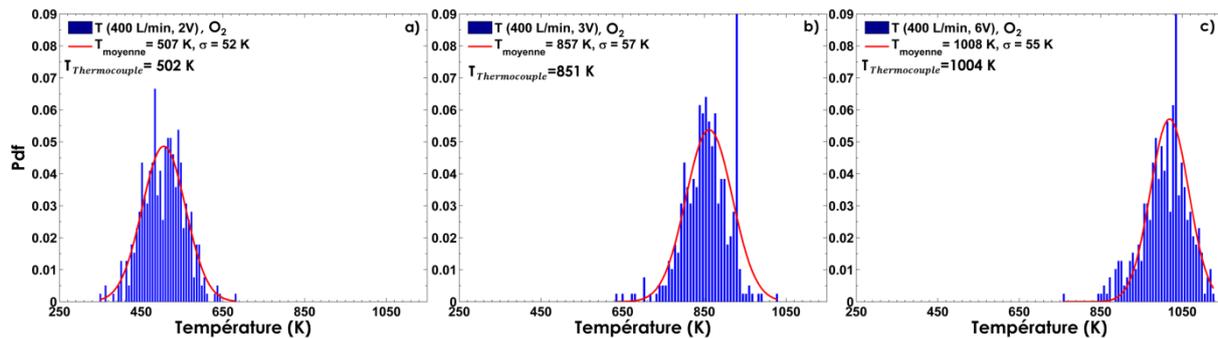


Figure 4-54 : Pdf de températures calculées à partir de 400 spectres instantanés d'O₂. L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de température obtenue dans l'air préchauffé à différentes températures (a) 502 K, (b) 851 K, (c) 1004 K.

Nous notons de nouveau que les températures instantanées mesurées par diffusion Raman d'O₂ (écart inférieur à 5 K par rapport à la température de thermocouple (Figure 4-54)) sont plus proches de la température mesurée par le thermocouple que celles obtenues avec N₂ (écart d'une dizaine de Kelvin par rapport à la température de thermocouple (Figure 4-53)). Cet écart a présenté une reproductibilité pour toute la gamme de température étudiée à la sortie du réchauffeur à air. Malgré la meilleure précision de la molécule d'O₂, l'incertitude de la température obtenue à partir de cette molécule est plus importante que celle de N₂. Nous avons ainsi noté des incertitudes de températures de l'ordre de 57 K pour O₂ contre 47 K pour N₂. Cette augmentation d'incertitudes peut être attribuée à la faiblesse du signal d'O₂ comparée à celui de N₂.

Les résultats présentés montrent que pour les basses températures, une meilleure précision sur la moyenne des températures instantanées est obtenue avec O₂ qu'avec N₂. En outre, les valeurs des incertitudes de températures obtenues pour une forte résolution spatiale (160 μm) restent élevées (~ 50 K) et sont limitées principalement par le bruit du capteur et de l'énergie déposée dans le volume de mesure.

4.6 Conclusion

La faisabilité des mesures de températures instantanées par diffusion Raman spontanée pour la combustion turbulente, en particulier pour les flammes laminares, a été démontrée dans ce chapitre. L'écart relatif entre les températures de référence mesurées dans les gaz brûlés et celles données par la modélisation de la flamme est inférieur à 1.5 %. L'influence du modèle de la fonction d'appareil a été analysée en montrant que l'information sur la température est contenue dans la globalité de la forme du spectre. Une légère dégradation de la précision de mesure a été notée à basse température. La précision de mesure de température obtenue pour différentes espèces a été évaluée, et un faible

écart a été observé entre les températures des spectres Raman de N_2 et des spectres Raman des autres molécules.

La capacité de la chaîne de mesure à accéder à une information instantanée de la température dans un milieu réactif a été analysée. Dans les gaz brûlés de la flamme de prémélange, la température instantanée est obtenue avec une très bonne précision (supérieure à 99 %), et une incertitude inférieure à 5 % (avec une résolution spatiale de 300 μm) pour les mesures avec les deux réseaux. L'impact de l'augmentation du rapport S/B sur la réduction systématique des incertitudes a montré que l'amélioration de 65 % du rapport S/B induit une réduction de l'incertitude de 40 %. Dans le cas d'un front de flamme de prémélange d'hydrocarbure-air, l'effet de nivellement spatial sur la mesure de température par diffusion Raman spontanée en fonction de la taille du volume de mesure a été analysé. La longueur du volume de mesure doit donc rester inférieure à 300 μm . Une résolution spatiale de 200 μm semble être un bon compromis. Notons qu'avec plus d'énergie, des mesures plus résolues spatialement peuvent être réalisées.

Des mesures correctes de température instantanée sur une flamme de diffusion laminaire ont été réalisées en prenant en compte l'impact de la fluorescence de C_2 sur les mesures quantitatives, et ont montré la nécessité dans le futur d'envisager la modélisation de la fluorescence de C_2 pour pouvoir réaliser des mesures mono-coups dans des flammes de diffusion fuligineuses et turbulentes. L'analyse de la thermométrie Raman à basse température a également fourni des mesures de température fiables avec une meilleure précision pour O_2 qu'avec N_2 (une précision supérieure à 97 %).

L'ensemble de ces résultats est intéressant puisqu'il valide la capacité de la chaîne de mesure à fournir des mesures de températures instantanées en cas laminaire pour une large gamme de température, et permet d'envisager des mesures 1D de température et des concentrations instantanées pour les flammes turbulentes avec de fortes résolutions spatiales.

Chapitre 5 Mesures des concentrations

La méthodologie employée dans le cadre de cette thèse (par ajustement des spectres) nécessite une connaissance poussée des spectres Raman des molécules visées. Ainsi, dans un premier temps, nous nous sommes limités aux molécules diatomiques qui possèdent des spectres assez simples à modéliser. Pour prouver la capacité du dispositif Raman à fournir des mesures de concentrations fiables des espèces majoritaires diatomiques, des mesures de concentrations de N_2 , O_2 et CO sont réalisées dans des flammes de prémélange méthane/air stabilisées sur le brûleur bec Bunsen et dans des flammes de diffusion méthane/air stabilisées sur le brûleur Wolfhard-Parker. Cette étude réalisée sur des molécules diatomiques permet de valider les procédures expérimentales et d'analyser la précision et l'incertitude des mesures. Pour les molécules polyatomiques, à ces incertitudes s'ajoutent celles dues à la modélisation des spectres et aux procédures d'étalonnage par inversion de matrice que nous n'avons pas mis en œuvre ici. Les mesures de concentration sont analysées en fonction des niveaux de signal en considérant que les données spectroscopiques pour les molécules diatomiques sont fiables et qu'elles n'interviennent pas dans la précision ou l'incertitude des mesures. Tout d'abord, la concentration de la molécule de N_2 a été validée, cette dernière présentant un fort signal Raman. Ensuite, les mesures pour des niveaux de signal intermédiaires sont analysées sur la molécule d' O_2 présente dans les gaz frais (Annexe E). Enfin, pour analyser la capacité du système actuel à fournir des mesures de concentrations pour un faible signal Raman correspondant au signal près de la limite de détectabilité, la molécule de CO est choisie, d'autant que sa mesure est cruciale pour la caractérisation des processus de combustion.

De plus, pour des mesures instantanées locales, la diffusion Raman spontanée est rarement utilisée pour le CO car le signal est très faible et se chevauche avec le signal de N_2 qui lui présente un signal beaucoup plus fort. Ceci a amené les expérimentateurs à employer d'autres techniques de diagnostics optiques pour mesurer le CO [248,249]. Ainsi, une

modification à la chaîne de mesure Raman a été effectuée au laboratoire SANDIA permettant de mesurer la concentration de CO par la fluorescence induite par laser à deux photons [220,250]. Pour accéder aux concentrations de chaque espèce, il est nécessaire de combiner les deux dispositifs, complexifiant ainsi le protocole expérimental. De plus, la mesure par fluorescence à double photons génère elle aussi des niveaux d'incertitudes importants sur la mesure instantanée et présente l'inconvénient d'avoir une sensibilité quadratique aux fluctuations du laser et un étalonnage délicat. Ainsi, la détermination quantitative des concentrations d'espèces à partir des mesures réalisées par la fluorescence induite par laser est une méthode difficile, en raison de nombreux facteurs comme sa forte sensibilité aux phénomènes de relaxation par collision, la photo-ionisation et la large bande d'interférences de fluorescence provenant d'autres espèces de flamme [251]. Outre ces difficultés, le chevauchement spectral entre la largeur de la raie du laser d'excitation et les lignes de l'absorption de CO varient en raison de la dépendance en température de la distribution de Boltzmann, de l'état électronique de la molécule. Dès lors, des approches d'étalonnage sont nécessaires mais elles restent délicates.

Par ailleurs, il existe d'autres techniques de mesures pour la détermination de la concentration de CO telles que les sondes d'échantillonnage [252] et la spectroscopie d'absorption à base de diode laser ajustable [253–255] désavantagées respectivement pour leur intrusivité et pour leur mesure intégrée (ne permettant pas une mesure locale). L'originalité de ce travail est de mesurer la concentration de CO par diffusion Raman spontanée pour de fortes résolutions spatiales dans des flammes par ajustement des spectres. Cet objectif est envisageable grâce à l'augmentation du rapport S/B des espèces Raman via l'utilisation des lasers de haute énergie associés à des détecteurs rétro-éclairés accompagnés de l'obturateur électro-optique, une meilleure détermination de l'aire du spectre est possible et la correction des interférences lumineuses de l'émission propre des flammes et de la LIF est plus simple (§ 1.3.2.1).

5.1 Principe de mesure des concentrations

Généralement, deux approches sont utilisées pour déterminer les concentrations des molécules diatomiques par diffusion Raman spontanée. La première approche consiste en une mesure intégrée spectralement sur une fenêtre de longueur d'onde donnée. Le signal est alors fonction de la variation de la section efficace en fonction du niveau de vibration initial. Une section efficace moyenne intégrant tous les niveaux d'énergie à partir de laquelle des transitions Raman peuvent se produire est calculée. Cette approche connaît cependant quelques inconvénients. Premièrement, le signal est affecté par la diminution de la densité du milieu en $1/T$. Deuxièmement, à température élevée, le spectre Raman peut devenir plus large que la fenêtre spectrale sur laquelle le rayonnement Raman est intégré.

Troisièmement, cette technique est limitée par les effets de chevauchement entre les spectres et les interférences par LIF.

La deuxième approche, la méthode d'ajustement de spectre, présente l'intérêt d'évaluer et corriger facilement les interférences lumineuses, et de prendre en compte les chevauchements du spectre Raman. En effet, cette approche se fonde sur la modélisation de spectres Raman théoriques et ensuite sur le calcul de l'aire de ces spectres. De plus, cette méthode permet aussi la mesure de température, déduite de l'ajustement avec le spectre théorique. Comme pour la première approche, la baisse du signal avec la densité entraîne une diminution du rapport S/B, ce qui peut gêner la précision de la méthode par ajustement des spectres. Dans cette approche, on tient compte du changement de section efficace de chaque transition et de la diminution de densité en fonction de la température. L'aire du signal de diffusion Raman s'exprime alors, en reprenant l'expression (1-10) pour chaque espèce i :

$$\int_0^{\infty} S_{SRs}^i(\lambda, T) d\lambda = \int_0^{\infty} \sum_{v,J} \sum_{QSO} I_{v,J \rightarrow v',J'}(\lambda) \times \Omega \times d\lambda \quad (5-1)$$

Où S_{SRs}^i est le signal de diffusion Raman d'une espèce i . Ω est l'angle solide de collection. $I_{v,J \rightarrow v',J'}$ est l'intensité du rayonnement d'une transition Raman d'une molécule de l'état (v, J) à l'état (v', J') .

$$\int_0^{\infty} S_{SRs}^i(\lambda, T) d\lambda = \Lambda V \Omega I_0 \int_0^{\infty} A(\lambda) \sum_{v,J} \sum_{QSO} N_{v,J}^i \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v,J \rightarrow v',J'}^i d\lambda \quad (5-2)$$

$A(\lambda)$ est le profil de la fonction d'appareil, avec $\int_0^{\infty} A(\lambda) d\lambda = 1$. Λ est l'efficacité du système optique de collection généralement calibrée et fonction de la réponse spectrale intégrée de tous les dispositifs optiques impliqués. V est le volume de mesure (cm^3), $N_{v,J}^i$ est la densité de molécules par unité de volume (cm^{-3}) sur le niveau (v, J) . $I_0 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c E_0^2$ représente l'irradiance du rayonnement incident. $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v,J \rightarrow v',J'}^i$ est la section efficace différentielle de diffusion Raman pour la transition $v, J \rightarrow v', J'$.

Pour une espèce donnée, l'aire du spectre de diffusion Raman est directement fonction de la concentration, N^i de l'espèce i :

$$\int_0^{\infty} S_{SRs}^i(\lambda, T) d\lambda = \Lambda V \Omega I_0 \sum_{v,J} \sum_{QSO} N^i f_{v,J}(T) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v,J \rightarrow v',J'}^i \quad (5-3)$$

Avec $f_{v,J}(T)$ la fonction de distribution ro-vibrationnelle de la molécule sondée. Pour mesurer la concentration à partir du spectre de N_2 présenté dans la Figure 5-1-a, il est

nécessaire de déterminer la constante expérimentale : $\Delta V \Omega$. Cette détermination est généralement faite à partir de l'acquisition d'un spectre de référence obtenu pour une concentration et une température connue (Figure 5-1-b). Par exemple, pour déterminer les constantes expérimentales utilisées dans la détermination de la concentration de N_2 et O_2 , une mesure est réalisée dans l'air à une température de référence de 300 K (T_{ref}).

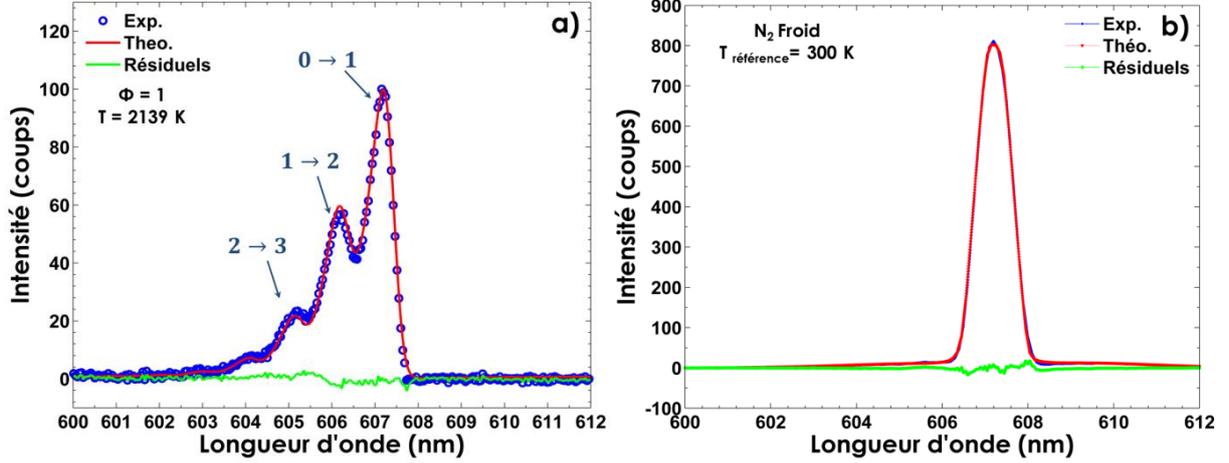


Figure 5-1 : Exemples de comparaison entre un spectre moyen expérimental de N_2 (points bleus) et un spectre synthétique de meilleur ajustement pour le réseau de 1200 traits/mm avec une résolution spatiale de $300\ \mu\text{m}$ (a) dans les gaz brûlés ($T = 2139\text{ K}$) d'une flamme de prémélange stœchiométrique, (b) dans l'air à froid ($T = 300\text{ K}$).

$$\int_0^{\infty} S_{SRS}^i(\lambda, T_{ref}) d\lambda = \Delta V \Omega I_0^{ref} \sum_{v,J} \sum_{QSO} N_{ref}^i f_{v,J}(T_{ref}) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v,J \rightarrow v',J'}^i \quad (5-4)$$

Ainsi, l'expression de la densité de l'espèce i (N_2 et O_2), où la concentration du gaz à froid est connue, est donnée par :

$$N^i = N_{ref}^i \frac{\int_0^{\infty} S_{SRS}^i(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^{\infty} S_{SRS}^i(\lambda, T_{ref}) d\lambda} \frac{\sum_{v,J} \sum_{QSO} f_{v,J}(T_{ref}) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v,J \rightarrow v',J'}^i}{\sum_{v,J} \sum_{QSO} f_{v,J}(T) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v,J \rightarrow v',J'}^i} \quad (5-5)$$

En raison de l'absence du CO dans l'air ambiant, la détermination de la constante expérimentale pour cette molécule est déterminée à partir de N_2 et en multipliant par un facteur représentant le rapport de la section efficace moyenne de N_2 par rapport à celle de CO. Ainsi, l'expression de la densité de CO est donnée par :

$$N^{CO} = N_{ref}^{N_2} \frac{\int_0^{\infty} S_{SRS}^{CO}(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^{\infty} S_{SRS}^{N_2}(\lambda, T_{ref}) d\lambda} \frac{\sum_{v,J} \sum_{QSO} f_{v,J}(T_{ref}) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v,J \rightarrow v',J'}^{N_2}}{\sum_{v,J} \sum_{QSO} f_{v,J}(T) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v,J \rightarrow v',J'}^{CO}} \quad (5-6)$$

5.1 Principe de mesure des concentrations

Pour introduire la procédure de calcul de l'aire suivi de la procédure de correction de chevauchements entre le spectre de N_2 et CO , un exemple de spectre instantané de diffusion Raman spontanée acquis dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange est illustré dans la Figure 5-2. Nous observons clairement l'impact du bruit sur la globalité du spectre, rendant délicat le calcul de l'aire et donc de la concentration de CO à partir de ces spectres expérimentaux. L'aire du spectre Raman étant un paramètre important dans la détermination de la concentration, elle doit donc être calculée de façon précise.

Avant le démarrage du calcul de l'aire du spectre Raman, nous corrigeons les interférences par les émissions naturelles de la flamme dans le cas où elles persistent. Leur prise en compte sera faite dans le fond (calculé entre 592 à 595 nm) soustrait aux spectres. Les fortes variations des intensités sur le spectre expérimental peuvent conduire à une surestimation ou sous-estimation de l'aire du spectre. De manière à limiter cette fluctuation de l'aire sur le spectre instantané illustré dans la Figure 5-2 (en bleu), nous avons choisi de réaliser un lissage du spectre expérimental (en rouge) correspondant à un spectre théorique de diffusion Raman spontanée à une température donnée. Ainsi, ce lissage jouant le rôle d'un filtre permet d'avoir des spectres théoriques sans bruit dont l'aire sera utilisée pour la détermination de la concentration des espèces. Dans le but de vérifier qu'un tel calcul n'influence pas les mesures, nous avons vérifié que l'aire calculée sur le spectre moyen théorique et l'aire moyenne des spectres théoriques instantanés étaient identiques. L'erreur relative entre les aires ne dépasse pas les 0.04 %.

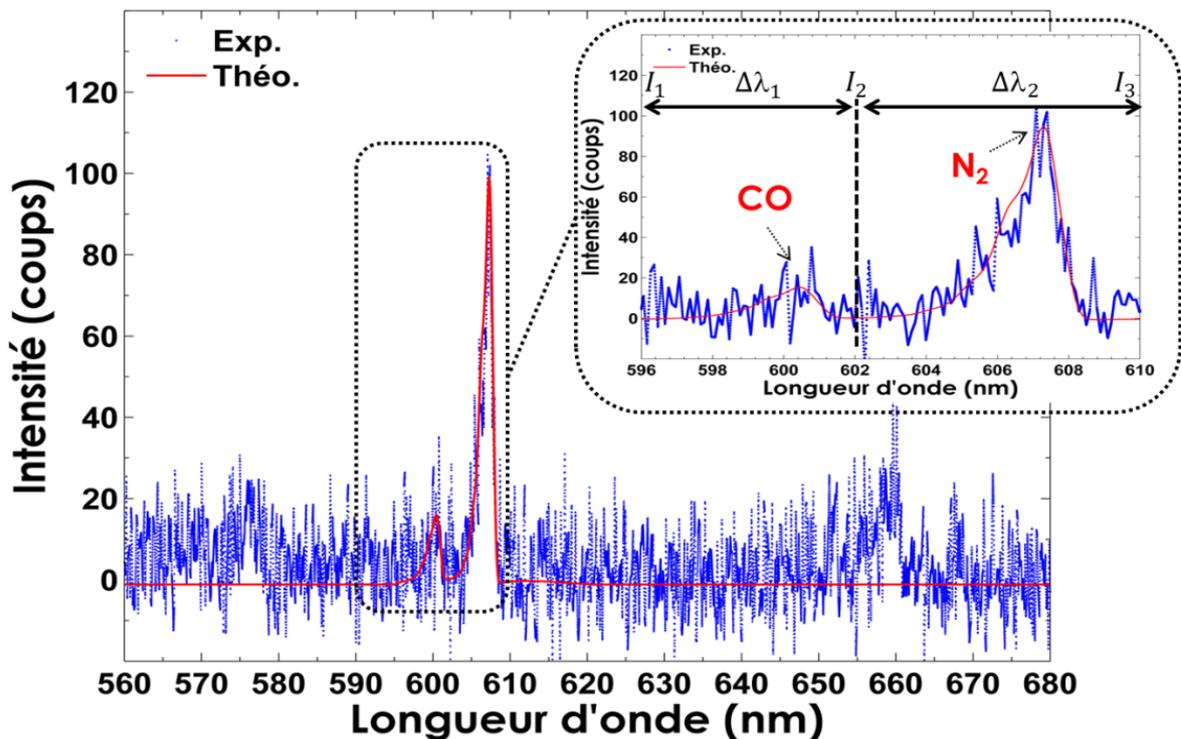


Figure 5-2 : Exemple de comparaison entre un spectre de diffusion Raman instantané expérimental (points bleus) obtenu dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air à $\Phi = 1.4$ (résolution spatiale de $300 \mu\text{m}$) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (trait rouge) avec le réseau de 600 traits/mm. Description du calcul de l'aire du pic d'azote et de monoxyde de carbone.

Le calcul de l'aire théorique sous le pic est réalisé en définissant une fenêtre d'intégration suffisamment large pour prendre en compte les ailes de la raie (Figure 5-2). Les bornes d'intégration pour le calcul de l'aire sont choisies de manière à ce que l'intensité des ailes soit proche du niveau du bruit. Ainsi, la fenêtre d'intégration est $\Delta\lambda_1 = 596 \text{ nm}$ à 602 nm et $\Delta\lambda_2 = 602 \text{ nm}$ à 610 nm pour la molécule de CO et N₂ respectivement. On remarque que les deux molécules possèdent une borne commune induite par des éventuels cas de chevauchement. Ce dernier résulte de la superposition de chacune des ailes des deux raies ainsi que de celle du bruit. Afin d'éviter une sous-estimation de l'aire de chaque pic, nous vérifions d'abord si le chevauchement entre ces deux raies est important, en regardant le fond calculé entre 602 et 602.5 nm (trait vert). Si le fond est supérieur à une valeur seuil proportionnelle au niveau du bruit calculé précédemment (1.5 fois plus important), la contribution des ailes de N₂ dans l'aire du spectre de CO sera soustraite en utilisant le calcul de l'aire du spectre de N₂ théorique (aire rouge délimité par le trait vert sur la Figure 5-3).

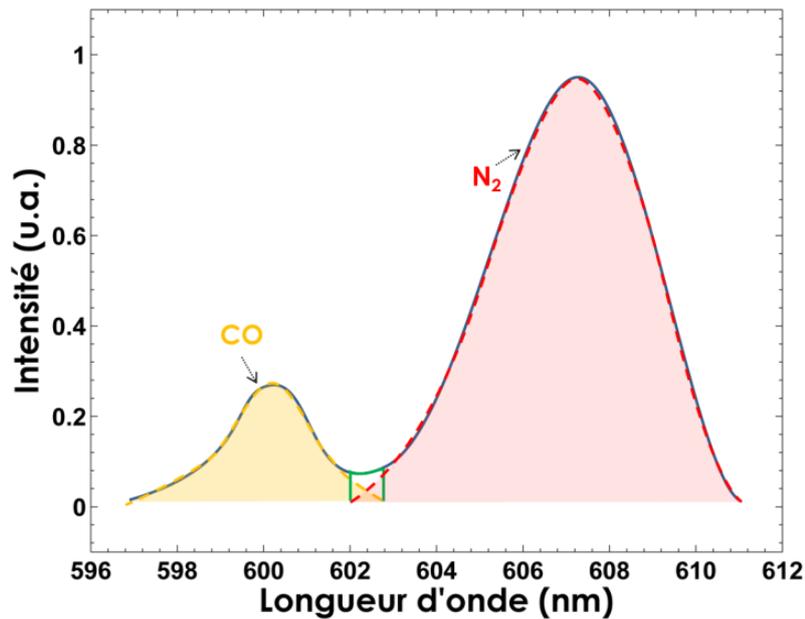


Figure 5-3 : Schéma illustrant la procédure de correction de chevauchement entre le spectre de CO et N₂.

Quatre paramètres importants peuvent affecter la mesure de concentrations : les incertitudes sur l'énergie laser déposée dans le volume de mesure, les incertitudes sur les constantes spectroscopiques de l'espèce sondée, les incertitudes sur la température, et enfin celles sur la détermination de l'aire du spectre de l'espèce étudiée mesurée. La fluctuation de l'énergie laser mesurée étant inférieure à 1 %, elle a été négligée. Les constantes spectroscopiques utilisées dans le code de calcul ont été validées dans de précédents travaux [34,50]. La précision de la température fournie a quant à elle été validée dans le Chapitre 4. L'analyse de la sensibilité de la mesure de concentration de N₂ à la mesure de température et la détermination de l'aire du spectre sera réalisée dans la suite de ce chapitre.

5.2 Précision de mesure des concentrations moyennes

Comme nous l'avons évoqué, la mesure des concentrations des espèces majoritaires nécessite la connaissance de la constante expérimentale du calibrage qui est effectué par une mesure du spectre de N_2 dans l'air à température ambiante, de la température du milieu étudié, des données spectroscopiques des espèces ainsi que des profils Raman des espèces à étudier.

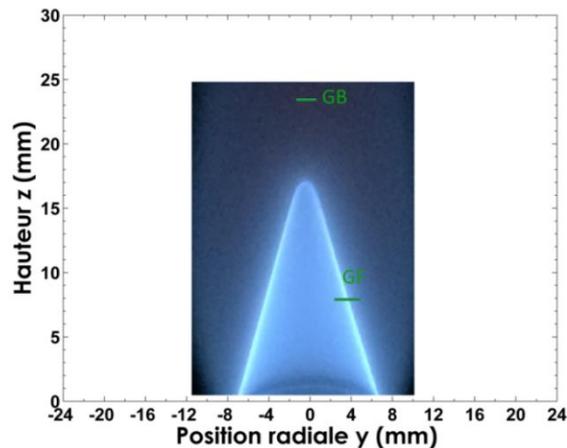


Figure 5-4 : Position du point de mesure dans les gaz brûlés ($z=24$ mm) et dans les gaz frais à la traversée du front de flamme ($z=8$ mm) superposée à une photographie d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air.

Afin d'analyser la précision des mesures des concentrations, des mesures moyennes de concentrations de N_2 et CO obtenues à partir des spectres moyens avec une résolution spatiale de $300 \mu m$ sont d'abord réalisées dans les gaz brûlés ($z=24$ mm) des flammes laminaires CH_4 -air stabilisées sur un brûleur bec Bunsen (Figure 5-4). Pour les réaliser, nous avons utilisé la configuration A du dispositif expérimental présenté dans le paragraphe 3.4. L'énergie initiant la diffusion Raman spontanée est fixée à 1000 mJ et le rayonnement Raman collecté est dispersé par les réseaux du spectrographe SpectraPro 300i (Acton Research) puis acquis sur la caméra CCD rétro-éclairée.

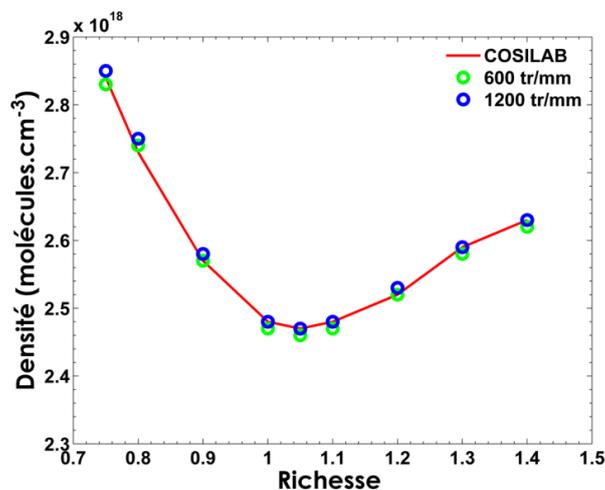


Figure 5-5 : Concentrations moyennes de N_2 obtenues dans les gaz brûlés ($z=24$ mm) en fonction de la richesse des flammes de prémélange méthane-air (résolution spatiale de $300 \mu m$), stabilisées sur un brûleur bec Bunsen (Figure 5-4), puis comparées avec celles données par COSILAB.

La Figure 5-5 présente les valeurs des concentrations moyennes de N_2 (spectres moyennés sur 400 spectres instantanés) obtenues dans les gaz brûlés en fonction de la richesse des flammes de prémélange méthane-air, comparées avec les valeurs fournies par simulation numérique. Les mesures de concentrations moyennes obtenues pour une résolution spatiale de $300\ \mu\text{m}$ dans les plages de température de la flamme avec les deux résolutions spectrales sont très proches de la mesure calculée par COSILAB (écart compris entre 0.3 % et 1 %). Cette excellente précision peut se justifier par la bonne détectabilité de la molécule de N_2 (au moins plusieurs dizaines de coups quel que soit le réseau employé). Notons que ce faible écart peut être attribué d'une part à la faible fluctuation de l'énergie laser (inférieur à 1 %) et d'autre part à la précision de mesure de température dans cette région qui est de l'ordre de 99 %.

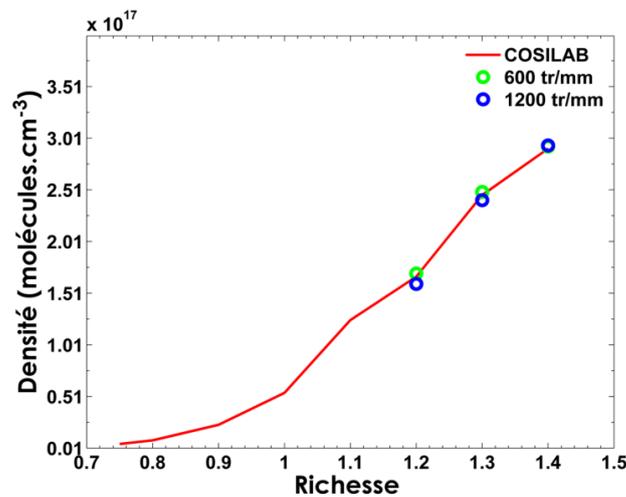


Figure 5-6 : Concentrations moyennes de CO obtenues dans les gaz brûlés en fonction de la richesse des flammes de prémélange méthane-air (résolution spatiale de $300\ \mu\text{m}$) comparées avec celles données par COSILAB.

Les résultats des mesures moyennes de concentration de CO réalisées dans les gaz brûlés des flammes de prémélange méthane-air peu riches (richesse comprise entre 1.2 et 1.4) présentés dans la Figure 5-6 sont légèrement différents des valeurs de la simulation. Nous notons aussi que la concentration de CO diminue lorsque l'on réduit la richesse jusqu'à ce que la flamme devienne instable dans des conditions pauvres. Pour des richesses inférieures à 1.2, la concentration de CO n'a pas pu être mesurée avec une résolution spatiale de $300\ \mu\text{m}$. La principale limite dans ces conditions est la faible quantité de CO, et par conséquent le faible niveau du signal de CO (quelques coups) qui se situe aux alentours du bruit de lecture. La concentration limite de CO que nous avons réussi à mesurer avec le dispositif expérimental actuel, avec une résolution spatiale de $300\ \mu\text{m}$, est pour la richesse de 1.2 (1.6×10^{17} molécules.cm⁻³ pour le réseau de 1200 traits/mm et 1.70×10^{17} molécules.cm⁻³ pour le réseau de 600 traits/mm). Pour cette configuration où la quantité de CO est très faible, l'écart obtenu entre la théorie (1.67×10^{17} molécules.cm⁻³) et l'expérience est plus faible pour le réseau de 600 traits/mm (écart inférieur à 2 %) par rapport à celui obtenu avec le réseau de 1200 traits/mm (écart inférieur à 4 %). Cette meilleure précision du réseau de 600 traits/mm pour la détermination des concentrations de

CO à faible quantité peut être attribuée à la meilleure détection du signal du réseau de 600 traits/mm (1.5 fois plus important que celui de 1200 traits/mm de faible dispersion). Nous avons également observé que l'écart entre la simulation et l'expérience commence à diminuer lorsque l'on augmente la richesse pour atteindre 1 % pour la richesse de 1.4 du fait de l'augmentation de la concentration en CO.

Des profils radiaux des aires moyennes obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme stœchiométrique de méthane-air ($z=24$ mm) pour différentes résolutions spatiales sont illustrés dans la Figure 5-7 pour étudier l'impact de l'aire sur la mesure de concentration. Nous remarquons une augmentation significative du niveau du signal lorsque l'on s'éloigne des gaz brûlés (puisque la température diminue). Ensuite, nous avons illustré les profils radiaux de densité moyenne de N_2 (Figure 5-8) calculée à partir de ces aires en tenant en compte de la correction de ces aires en fonction des différents volumes de mesure.

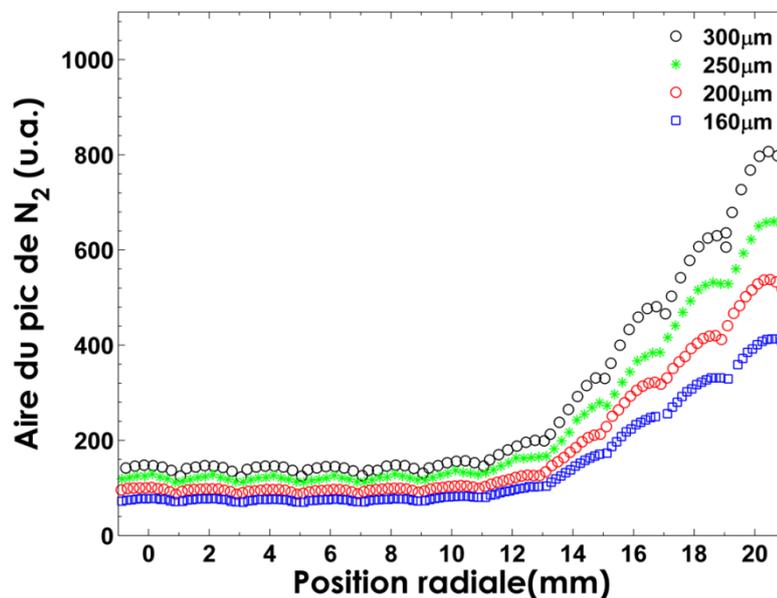


Figure 5-7: Profils radiaux des aires du pic d'azote moyen obtenu dans les gaz brûlés ($z=24$ mm) d'une flamme stœchiométrique CH_4 -air pour différentes résolutions spatiales.

La faible différence entre les mesures obtenues pour les différentes résolutions spatiales montre la fiabilité et la reproductibilité de la procédure expérimentale proposée. On peut également remarquer que le profil de concentration moyen semble faiblement affecté par la réduction de la valeur de l'aire sur les bords du plan focal du spectrographe. Ceci peut être attribué à la bonne détermination de la fonction d'appareil in-situ. Ces résultats montrent également que si le signal est suffisamment intense (par exemple le signal de N_2), le paramètre affectant le plus la mesure de concentration est la mesure de température. Ainsi, la bonne précision de la mesure de température est la clé pour obtenir des mesures de concentrations fiables. L'analyse de la sensibilité de la mesure de concentration a montré que le poids de l'erreur sur la détermination de l'aire est beaucoup moins important que celui obtenu sur la température pour des forts signaux Raman.

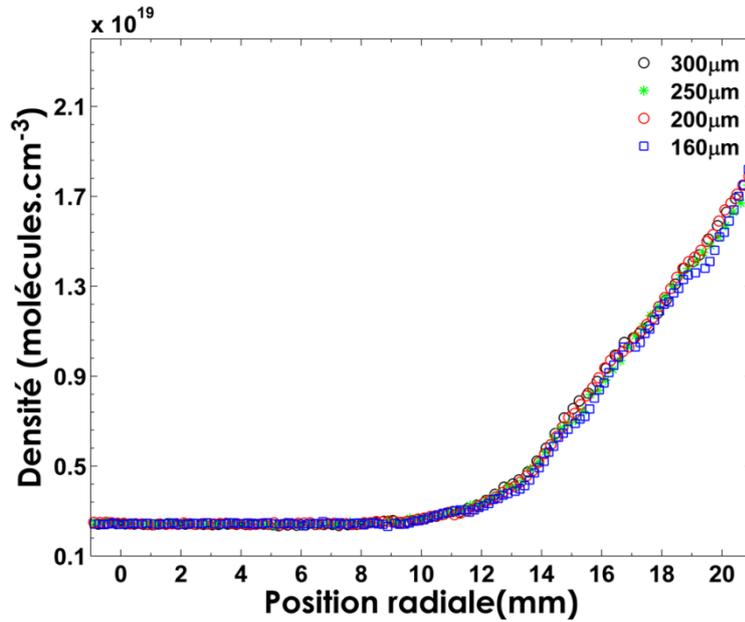


Figure 5-8 : Profils radiaux de densité moyenne de N_2 obtenus dans les gaz brûlés ($z=24$ mm) d'une flamme stœchiométrique CH_4 -air pour différentes résolutions spatiales.

Afin de valider la précision de la chaîne de mesure sur une plus large gamme de températures, il était intéressant de vérifier la mesure de concentration sur une gamme de concentration intermédiaire comprise entre les fortes concentrations obtenues dans les gaz frais et les faibles concentrations obtenues à hautes températures dans les gaz brûlés. Ainsi, des profils de densités de N_2 moyennes à la traversée du front d'une flamme (profil GF, Figure 5-4) pour une résolution spatiale de $300 \mu\text{m}$ ont été comparés au profil théorique (Figure 5-9). Étant donné que le laser ne croise pas le front de flamme perpendiculairement, les profils expérimentaux sont corrigés de l'angle entre la flamme et le faisceau laser.

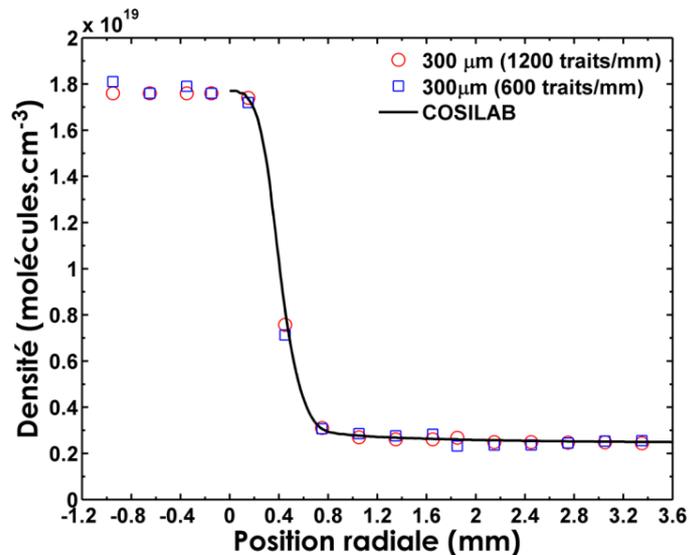


Figure 5-9 : Profil de densités de N_2 moyennes obtenu avec deux réseaux différents à la traversée du front d'une flamme laminaire ($z=8$ mm) de méthane-air stœchiométrique (résolution spatiale de $300 \mu\text{m}$) stabilisée sur un brûleur bec Bunsen (Figure 5-4), comparé au profil théorique.

Les profils expérimentaux obtenus avec les deux réseaux présentent un très bon accord avec la simulation numérique dans les plateaux correspondant aux zones homogènes en concentration dans les gaz frais et brûlés. L'erreur sur les mesures de densités de N_2 dans ces zones n'excède pas 1.5 %. Les mesures de concentrations sur le front de flamme donnent globalement des écarts, qui, par rapport à la théorie, sont également faibles. Le décalage maximal de 0.35×10^{18} molécules. cm^{-3} est obtenu au point d'inflexion (écart inférieur à 4.5 %), ce qui est remarquablement faible compte tenu des hypothèses d'adiabaticité, de correction de l'angle de flamme et d'éventuelles petites oscillations de la flamme.

Pour aller encore plus loin, il était intéressant de réaliser ces mêmes mesures moyennes avec une résolution spatiale encore accrue. Ainsi, nous avons comparé le profil expérimental de la mesure moyenne de concentration de N_2 obtenu avec le réseau de 600 traits/mm pour une résolution spatiale de 300 μm avec le profil expérimental obtenu avec une plus forte résolution spatiale (160 μm). Ce dernier présente un très bon accord avec la simulation numérique dans les plateaux correspondant aux zones homogènes en concentration dans les gaz frais et brûlés. Ces mesures moyennes de concentration de N_2 fortement résolues sur le front de flamme donnent globalement des écarts, qui, par rapport au profil moyen avec une résolution spatiale de 300 μm , sont très faibles (inférieurs à 1.5 %). Ces résultats illustrent que la mesure de concentration moyenne de N_2 avec une forte résolution spatiale est envisageable avec le dispositif actuel et ne détériore en rien la précision de mesure.

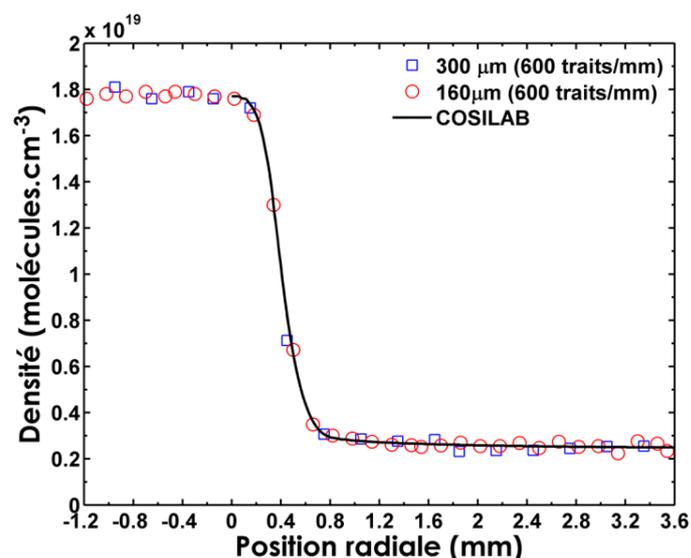


Figure 5-10 : Profil de densités de N_2 moyennes obtenu avec le réseau de 600 traits/mm à la traversée du front d'une flamme laminaire ($z=8$ mm) de méthane-air stœchiométrique pour deux résolutions spatiales de 160 μm et 300 μm stabilisée sur un brûleur bec Bunsen (Figure 5-4), comparé au profil théorique.

L'ensemble des résultats obtenus montrent la capacité de la chaîne de mesure à fournir des mesures de concentrations moyennes de N_2 et CO avec une très bonne précision pour une large gamme de températures.

5.3 Mesures des concentrations instantanées

Ayant validé la capacité de la chaîne de mesure à accéder à une mesure moyenne de la concentration de N_2 et CO avec une bonne précision pour une résolution spatiale de $300\ \mu\text{m}$, la capacité du dispositif expérimental à fournir des mesures instantanées de densités en fortes et faibles concentrations dans un milieu réactif tel qu'une flamme de prémélange est ensuite évaluée. Puis sa capacité à fournir des mesures de concentrations instantanées sera analysée dans un milieu à forte luminosité telle qu'une flamme de diffusion fuligineuse où la présence des interférences lumineuses comme la fluorescence induite par laser de C_2 peut constituer un obstacle pour la diffusion Raman spontanée.

5.3.1 Mesures en forte concentration

Les mesures de concentrations pour des signaux élevés sont réalisées sur N_2 dans les gaz frais d'une flamme de prémélange. La Figure 5-11-a montre l'ensemble des mesures instantanées mesurées dans les gaz frais ($z=8\ \text{mm}$) d'une flamme stœchiométrique. La valeur moyenne des mesures de concentrations instantanées dans les gaz frais d'une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique ($1.76 \times 10^{19}\ \text{molécules.cm}^{-3}$) présente un très faible écart (inférieur à 0.6 %) par rapport à la valeur de la simulation numérique obtenue ($1.77 \times 10^{19}\ \text{molécules.cm}^{-3}$). Les mesures sont peu dispersées autour de la valeur moyenne avec une incertitude de mesure de $6.92 \times 10^{17}\ \text{molécules.cm}^{-3}$, soit 4 %.

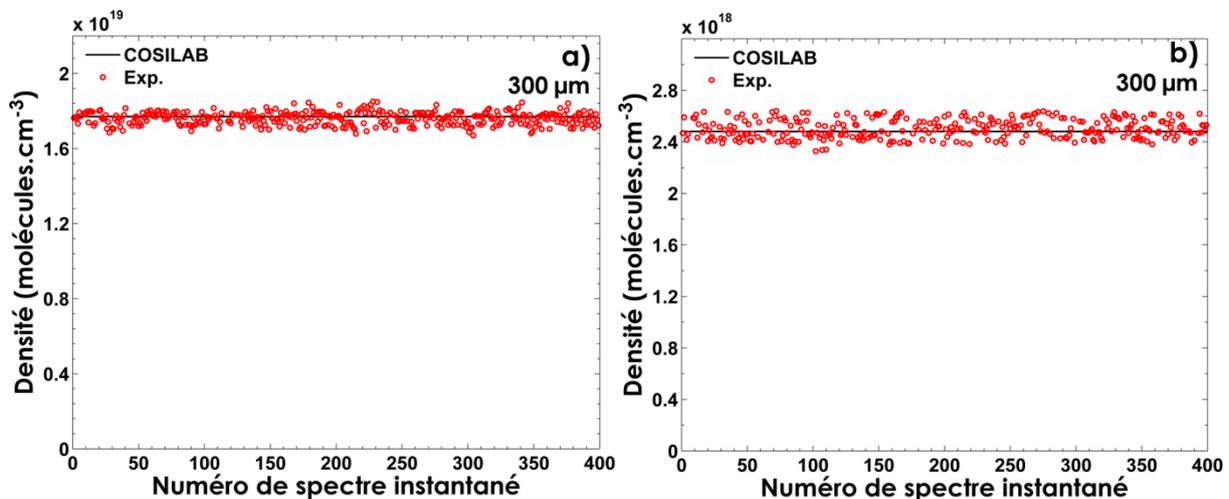


Figure 5-11 : 400 mesures instantanées de la concentration de N_2 obtenues avec le réseau de $600\ \text{traits/mm}$ pour une résolution spatiale de $300\ \mu\text{m}$ (a) dans les gaz frais, (b) dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange laminaire méthane-air stœchiométrique.

Les mesures ont ensuite été effectuées dans les régions des gaz brûlés à des températures maximales pour estimer la méthode dans des régions où la température est homogène mais de plus faible signal. La mesure de température est réalisée en simultané par modélisation du spectre Raman. La Figure 5-11-b montre que la précision de la mesure conserve une très bonne qualité et que l'incertitude des mesures augmente. L'analyse de la

précision et de l'incertitude dans les gaz brûlés à haute température est réalisée pour trois richesses. Les résultats sont résumés dans le Tableau 5-1. Pour évaluer les mesures de concentrations obtenues par diffusion Raman spontanée, les valeurs de concentrations sont comparées aux valeurs obtenues par simulation numérique. Les valeurs de concentrations d'équilibre de N_2 obtenues ne sont pas très éloignées (précision supérieure à 99 %) de celles données par le code de simulation COSILAB. La précision des mesures, supérieures à 99 %, est très bonne pour les trois richesses et n'est donc pas affectée lors des mesures instantanées. Les valeurs des incertitudes sur la densité obtenues dans les gaz brûlés pour une résolution spatiale de 300 μm n'excèdent pas 6 % pour les différentes richesses (Tableau 5-1). L'augmentation de ces valeurs d'incertitude d'un facteur 1.3 par rapport aux mesures dans les gaz frais s'explique par la diminution de signal dans les gaz brûlés (100 coups contre 850 coups), qui d'une part affecte le rapport signal-sur-bruit (réduit d'un facteur 10, (§ 3.6.3)) et d'autre part augmente les incertitudes sur la mesure de température qui avoisinent les 4.8 % pour cette gamme de température. En effet, cette région de la flamme est beaucoup moins favorable à la diffusion Raman spontanée, puisque la forte température induit une diminution de la concentration moléculaire, qui se traduit par un signal Raman plus faible. Le rapport S/B plus faible conduit à une augmentation de l'incertitude lors de l'ajustement des spectres théoriques.

Tableau 5-1 : Tableau des valeurs de la moyenne de température et de densité de N_2 mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 300 μm), de leurs précisions et incertitudes simultanées obtenues dans les gaz brûlés (Figure 5-4) d'une flamme de prémélange méthane-air ($z = 24$ mm) pour différentes richesses.

| (300 μm) | Richesse | 0.8 | 1 | 1.2 |
|----------------------|---|------|------|------|
| COSILAB | Densité $\times 10^{18}$ (molécules. cm^{-3}) | 2.73 | 2.48 | 2.52 |
| | Température (K) | 1957 | 2136 | 2093 |
| Mesures | Densité $\times 10^{18}$ (molécules. cm^{-3}) | 2.71 | 2.49 | 2.54 |
| | Incertitudes sur la densité (%) | 5.5 | 5.8 | 5.6 |
| | Précision sur la densité (%) | 99.3 | 99.6 | 99.2 |
| | Température (K) | 1968 | 2142 | 2108 |
| | Incertitudes sur la température (%) | 4.3 | 4.5 | 4.6 |
| | Précision sur la température (%) | 99.4 | 99.7 | 99.3 |

Pour étudier l'influence de la fluctuation de température sur la mesure de concentration, la température calculée à partir de COSILAB est utilisée à la place de la température instantanée mesurée simultanément (Tableau 5-2). Ceci montre que les incertitudes de mesure sont réduites passant de 5.6 % à 4.5 % tout en gardant une très bonne précision de mesure (écart par rapport à la théorie inférieur à 0.5 %). Ce résultat montre également que la précision et les incertitudes de mesures simultanées de température affectent la qualité de la mesure de concentration. Cette conclusion évidente conduit souvent à faire les mesures de température par diffusion Rayleigh [17,155] (Chapitre 1), mais nos mesures montrent pourtant que la qualité des mesures de températures

instantanées par diffusion Raman permet cependant d’obtenir des mesures correctes de concentrations (5.5 % contre 4.5 % d’incertitudes avec une température théorique).

Tableau 5-2 : Tableau des valeurs de la moyenne de densité de N₂ mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 300 μm), de leurs précisions et incertitudes simultanées obtenues dans les gaz brûlés (Figure 5-4) d’une flamme de prémélange méthane-air (z = 24 mm) pour différentes richesses en utilisant la température calculée par la simulation numérique.

| Richesse | 0.8 | 1 | 1.2 |
|--|------|------|------|
| Densité x10 ¹⁸ molécules.cm ⁻³ | 2.72 | 2.48 | 2.53 |
| Incertitudes (%) | 4.4 | 4.5 | 4.5 |
| Précision (%) | 99.6 | 99.9 | 99.6 |

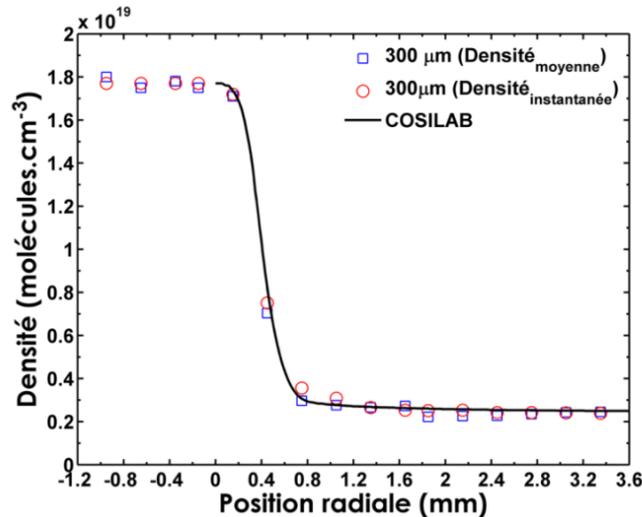


Figure 5-12 : Profil de la valeur moyenne des densités instantanées de N₂ (moyennée sur 400 spectres instantanés) obtenu à la traversée du front d’une flamme laminaire (z=8 mm) de méthane-air stœchiométrique (résolution spatiale de 300 μm) stabilisée sur un brûleur bec Bunsen (Figure 5-4), comparé à deux profils, un théorique et un moyen.

Nous avons ainsi démontré la capacité de notre dispositif expérimental de diffusion Raman spontanée à fournir des mesures fiables de concentrations de N₂ instantanées dans les gaz brûlés à haute température et dans les gaz frais à basse température pour une résolution spatiale de 300 μm. La mesure mono-coup est analysée sur toute la gamme de concentrations observée à la traversée du front de flamme (z=8 mm) à travers des profils radiaux de concentrations dans une flamme de prémélange de méthane-air stœchiométrique, en tenant en compte de la correction de l’angle entre le front de flamme et le faisceau laser. Lors de cette traversée, la concentration et la température changent dans un rapport d’amplitude supérieur à six, et cette variation de grande amplitude doit être captée simultanément par minimisation des écarts avec le spectre théorique et par la mesure de l’aire du spectre. Tout d’abord, le profil des densités moyennes est comparé au profil des valeurs moyennes de densités instantanées. La moyenne des densités instantanées et celles obtenues à partir des spectres moyens de N₂ sont très similaires (Figure 5-12). De plus, ces grandeurs expérimentales sont proches des valeurs calculées par la simulation numérique pour les plateaux de basses et fortes concentrations (écart inférieur à 2 %) et cet écart reste inférieur à 5 % à l’inflexion du profil dans le front de flamme (Figure 5-12).

5.3 Mesures des concentrations instantanées

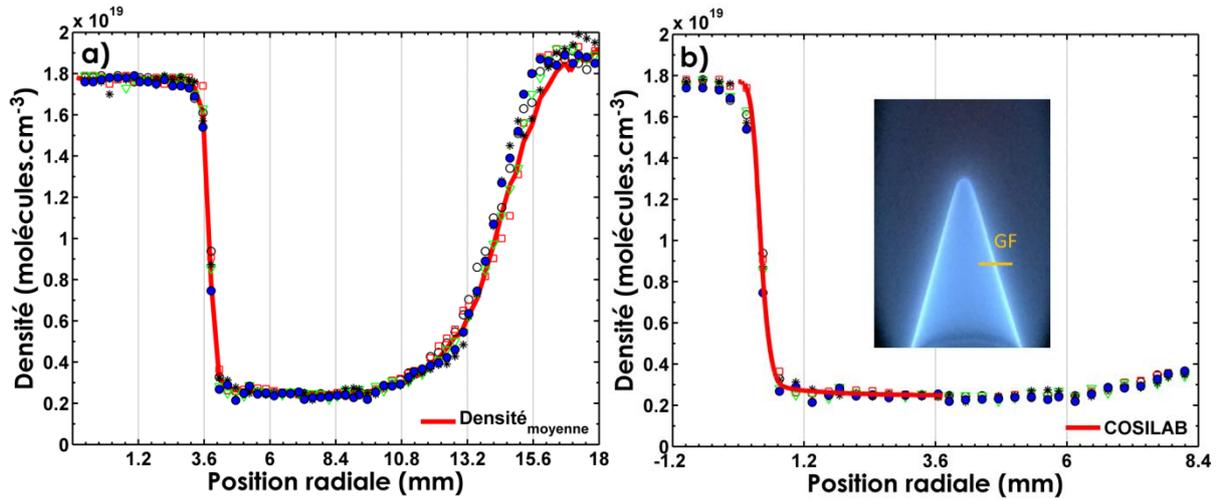


Figure 5-13 : Exemples de cinq profils radiaux de densités de N_2 obtenus à partir des spectres Raman instantanés de N_2 (résolution spatiale de $300 \mu m$) à la traversée du front d'une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique ($z=8 \text{ mm}$) comparés (a) avec le profil de densité moyenne, (b) avec le profil théorique donné par COSILAB.

La comparaison des profils instantanés au profil moyen (Figure 5-13-a) réalisée jusqu'à la frontière du panache des gaz brûlés montre le bon accord entre chaque profil instantané et le profil moyen et illustre également la faible dispersion des mesures. La largeur et la forme des différents profils expérimentaux instantanés correspondent tout à fait au profil moyen (Figure 5-13-a) et à la modélisation (Figure 5-13-b). Une dispersion de 4 % et 6 % des valeurs de densités de N_2 instantanées de part et d'autre du profil théorique est obtenue au niveau du plateau des gaz frais et brûlés respectivement. Au-delà de 9 mm (Figure 5-13-a), le panache de gaz chauds commence à être dilué par l'apport d'air frais de la pièce. Dans cette région, l'écoulement est soumis à une forte flottabilité et les profils instantanés présentent une plus forte dispersion due aux battements du panache.

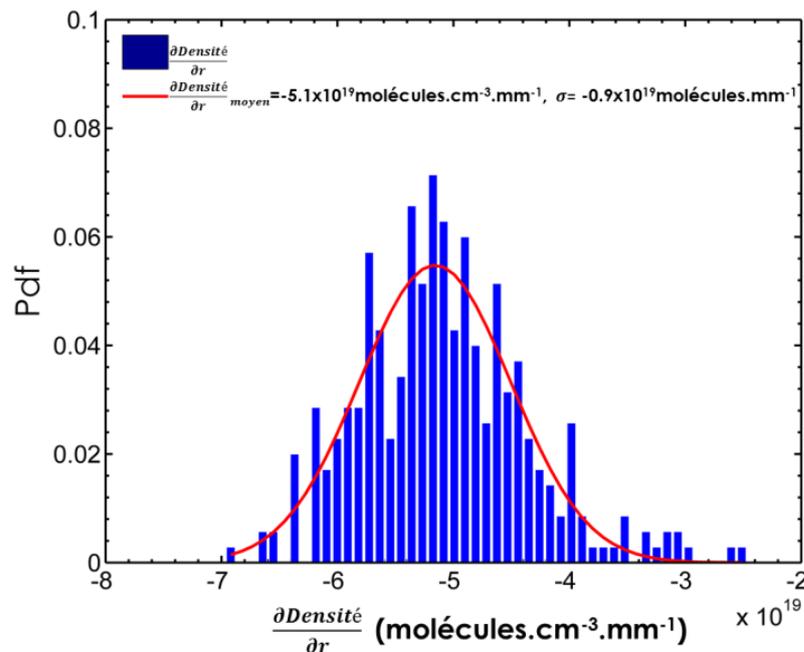


Figure 5-14 : Pdf de gradient de densités calculées à partir de 400 valeurs instantanées. L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de gradient de densité obtenue à la traversée du front d'une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique ($z=8 \text{ mm}$).

La Figure 5-13-a et la Figure 5-13-b montrent la très bonne représentativité des mesures instantanées. On voit que le gradient maximal de densité dans le front de flamme peut être mesuré sur un profil instantané. La valeur moyenne de la pdf du gradient de densité instantanée mesurée à la traversée du front de flamme est proche de la valeur du gradient théorique qui est aux alentours de -5.25×10^{19} molécules.cm⁻³.mm⁻¹ (Figure 5-14). Ainsi, une résolution spatiale de 300 µm semble suffisante pour capter le profil de concentration. Ce résultat montre que, comme pour la température, cette résolution spatiale est satisfaisante mais sa réduction est encore nécessaire si elle ne se fait pas au détriment de l'incertitude de mesures.

Cette nécessité est encore plus forte dans les flammes turbulentes, où une forte résolution spatiale (inférieure à 200 µm) est requise pour des mesures 1D afin de résoudre les échelles de la turbulence et permettre la mesure de gradient suivant une ligne. L'impact de la résolution spatiale sur l'incertitude de mesure est analysé sur la Figure 5-15, qui présente l'incertitude de mesure dans un volume homogène de gaz frais et brûlés pour différentes longueurs de volumes de mesure.

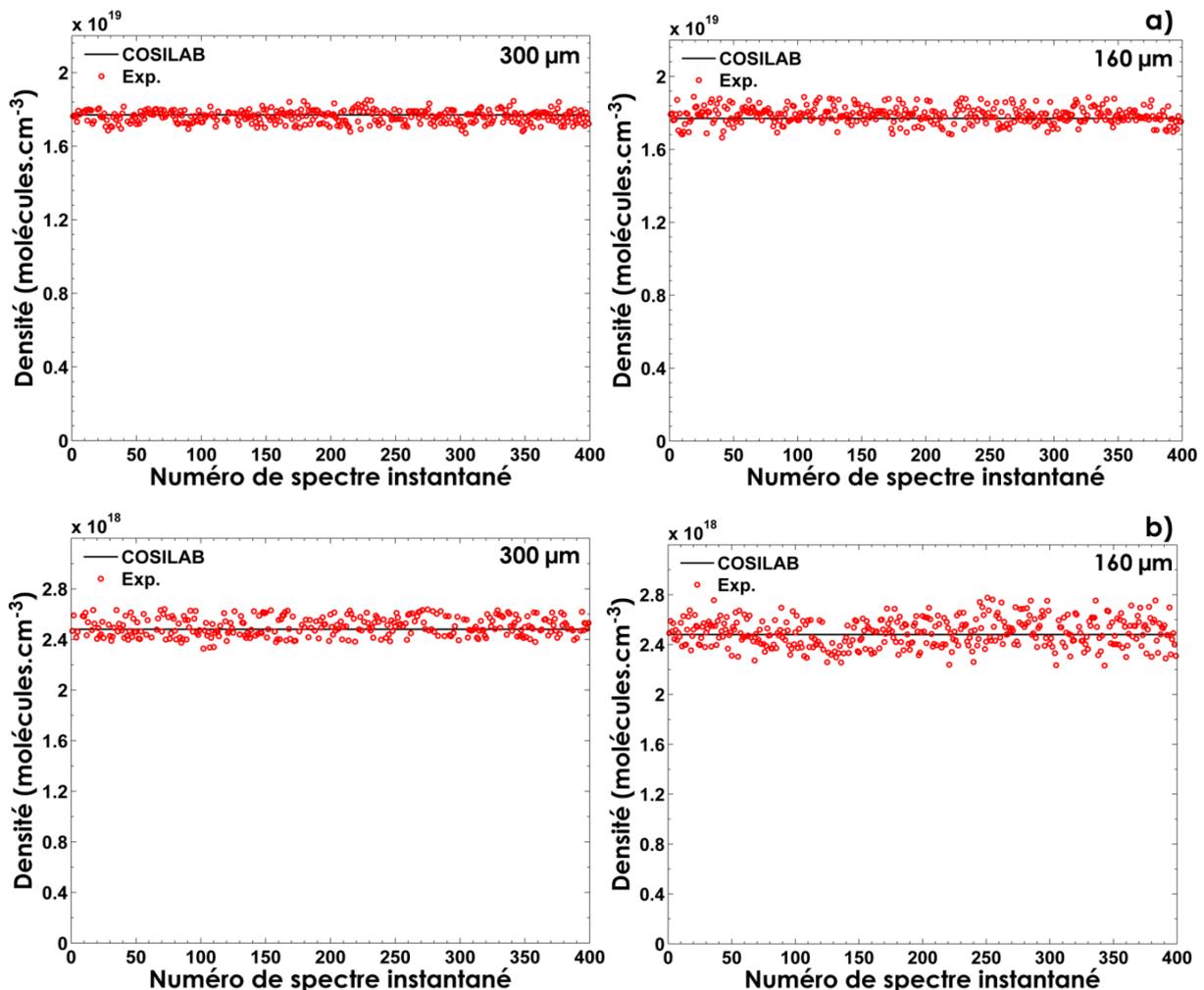


Figure 5-15 : 400 mesures instantanées de la concentration de N₂ obtenues avec le réseau de 600 traits/mm pour deux résolutions spatiales 160 µm et 300 µm (a) dans les gaz frais, (b) dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange laminaire méthane-air stœchiométrique.

5.3 Mesures des concentrations instantanées

Lors de la réduction du volume de mesure à 160 μm , les valeurs de densités mesurées conservent une bonne précision en moyenne (supérieure à 99 %). Par contre, nous avons noté une nette augmentation des incertitudes des mesures de densité de N_2 par rapport aux mesures réalisées avec une résolution spatiale de 300 μm (Figure 5-15). Pour une résolution spatiale de 160 μm , les incertitudes des mesures de densité de N_2 n'excèdent pas 7.1 % et 9.5 % pour les gaz frais et brûlés respectivement (Tableau 5-3).

Tableau 5-3 : Tableau des valeurs de la moyenne de densité de N_2 mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 160 μm), de leurs précisions et incertitudes simultanées obtenues dans les gaz frais et brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique.

| (160 μm) | Position | Gaz frais | Gaz brûlés |
|----------------------|---|-----------|------------|
| COSILAB | Densité $\times 10^{18}$ (molécules. cm^{-3}) | 17.7 | 2.48 |
| Mesures | Densité $\times 10^{18}$ (molécules. cm^{-3}) | 17.71 | 2.485 |
| | Incertainudes (%) | 7.1 | 9.5 |
| | Précision (%) | 99.3 | 99.6 |

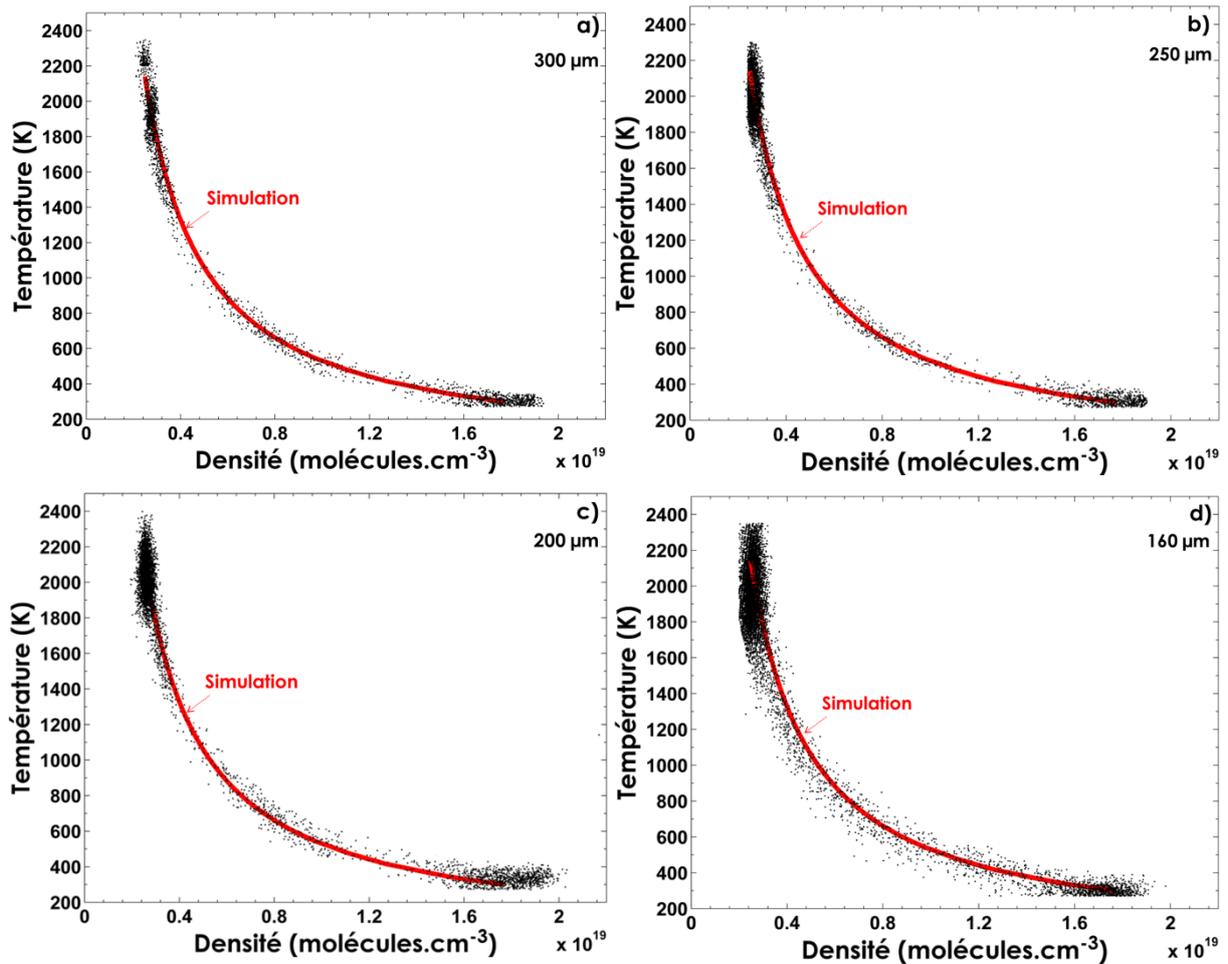


Figure 5-16 : Mesures instantanées de température en fonction de la densité de N_2 à la traversée du front de flamme obtenues avec différentes résolutions spatiales (a) 300 μm , (b) 250 μm , (c) 200 μm et (d) 160 μm , comparées au calcul de la flamme laminaire (courbe rouge).

L'incertitude des mesures de densités est liée à l'incertitude sur la mesure de l'aire des spectres et à la mesure de température. Il est donc intéressant d'analyser la corrélation entre la température et la concentration (Figure 5-16). Les valeurs de températures instantanées sont tracées en fonction de la densité instantanée de N_2 lors de la traversée du front d'une flamme de prémélange stœchiométrique méthane-air pour différentes résolutions spatiales dans la Figure 5-16, et superposées au profil calculé par simulation numérique. Les mesures instantanées obtenues avec les fortes résolutions spatiales reproduisent correctement le comportement hyperbolique. Pour chaque résolution spatiale, les dispersions autour de la courbe théorique sont à peu près constantes sur toute la gamme de température et de densité, et ne montrent pas de prédominance d'une incertitude sur l'autre. Cette dispersion est de l'ordre de 6.5 % de part et d'autre de la courbe modélisée pour le volume de mesure de 300 μm (Figure 5-16-a). Elle augmente à 7.6 % puis 8.7 % pour un volume de mesure de 250 μm (Figure 5-16-b) et 200 μm (Figure 5-16-c) respectivement. Les mesures de densité effectuées avec une résolution spatiale de 160 μm présentent approximativement des résultats similaires à ceux obtenus avec les résolutions spatiales précédentes, mais avec une dispersion plus élevée (9.5 %) en raison des valeurs des incertitudes cumulées de densité et de température obtenues pour cette résolution spatiale (Figure 5-16-d).

On voit ainsi qu'une résolution de 300 μm constitue un bon compromis pour notre dispositif entre résolution spatiale suffisamment faible et incertitudes acceptables, mais qu'il n'est pas encore possible de réduire la résolution spatiale. Nos études antérieures (§ 4.3.2) ont montré que cette diminution de résolution spatiale ne sera accessible qu'en augmentant l'énergie laser ou l'ouverture du système de collection.

5.3.2 Mesures en faible concentration

Compte tenu de sa faible efficacité, la diffusion Raman spontanée est adaptée à la détection des espèces majoritaires. Dans ce paragraphe, il s'agit donc d'analyser les plus petits signaux en limite de détectabilité. Cette étude est menée sur la molécule CO, qui présente le double désavantage dans les flammes de prémélange d'être en faibles concentrations et de se chevaucher fortement avec N_2 (Figure 5-2). Ainsi, après avoir été inclus dans les chaînes de mesures multi-espèces par diffusion Raman spontanée [81], il s'est avéré que ces mesures étaient fortement biaisées. Cette molécule est donc généralement mesurée par fluorescence induite à deux photons [186,220]. La possibilité de mesurer CO est réexaminée ici avec les nouveaux moyens expérimentaux mis en œuvre et l'analyse par modélisation des spectres qui permet de corriger le chevauchement entre les spectres (§ 5.1). Ce paragraphe analyse donc la limite de mesure.

Cette étude est menée pour des flammes dans lesquelles la concentration en CO reste très modérée, de 1 à 2 %. Pour cette raison, l'étude se restreint à des flammes de

5.3 Mesures des concentrations instantanées

richesses inférieures à 1.4. Le Tableau 5-4 compare les mesures instantanées pour trois conditions de flammes au calcul COSILAB. Nous notons que les concentrations de CO à l'équilibre mesurées dans les gaz brûlés présentent un écart d'environ 2 % par rapport à celles données par le code de simulation COSILAB.

Tableau 5-4 : Tableau des valeurs de la densité du CO mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 160 μm), de leur précision et incertitudes simultanées obtenues dans une zone homogène en température ($z = 24$ mm) d'une flamme de prémélange méthane-air pour différentes richesses.

| (160 μm) | Richesse | 1.2 | 1.3 | 1.4 |
|----------------------|--|------|------|------|
| COSILAB | Densité ($\times 10^{17}$ molécules.cm^{-3}) | 1.67 | 2.46 | 2.91 |
| Mesures | Densité ($\times 10^{17}$ molécules.cm^{-3}) | 1.64 | 2.49 | 2.92 |
| | Incertitudes (%) | 32 | 30 | 36 |
| | Précision (%) | 98.2 | 98.8 | 99.6 |

La précision de la mesure moyenne augmente avec la densité, démontrant qu'elle est limitée par le niveau de détectabilité du signal. Les valeurs des incertitudes augmentent fortement (aux alentours de 36 %) par rapport aux résultats obtenus avec N_2 (Tableau 5-4). Aux faibles niveaux de signaux obtenus avec le détecteur BI-CCD pour une résolution spatiale de 300 μm , la mesure est limitée par le bruit de lecture de la caméra. En augmentant la richesse, la valeur de la concentration de CO mesurée s'approche de la valeur théorique, pour atteindre moins de 1 % pour la richesse de 1.4 du fait de l'augmentation de la concentration en CO.

Nous avons ensuite analysé l'impact de la température sur la mesure de concentrations de CO dans les gaz brûlés pour des flammes laminaires de méthane-air de richesse 1.2, 1.3 et 1.4 respectivement. Pour ce faire, nous avons utilisé la température fournie par simulation pour calculer la concentration, et avons constaté que nous gagnions légèrement en précision (de l'ordre de 99 %) mais avec une très faible diminution de la dispersion des valeurs de densité de CO lors de l'utilisation de la température fournie par la simulation. Des incertitudes aux alentours de 28 % sont obtenues, montrant ainsi que la limite de la mesure de concentration de CO n'est pas majoritairement liée juste à la mesure de température mais bien au faible niveau de signal pour l'espèce sondée (Tableau 5-5).

Tableau 5-5 : Tableau des valeurs de la densité du CO mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 160 μm), de leur précision et incertitudes simultanées obtenues dans une zone homogène en température ($z = 24$ mm) d'une flamme de prémélange méthane-air pour différentes richesses en utilisant la température calculée par la simulation numérique.

| (160 μm) | Richesse | 1.2 | 1.3 | 1.4 |
|----------------------|--|------|------|------|
| COSILAB | Densité ($\times 10^{17}$ molécules.cm^{-3}) | 1.67 | 2.46 | 2.91 |
| Mesures | Densité ($\times 10^{17}$ molécules.cm^{-3}) | 1.65 | 2.47 | 2.92 |
| | Incertitudes (%) | 27.7 | 27.5 | 28.2 |
| | Précision (%) | 98.8 | 99.6 | 99.6 |

Pour améliorer la valeur de la précision et réduire les incertitudes de mesures de concentrations instantanées de CO par la diffusion Raman spontanée, il faut améliorer la détectabilité du signal de cette espèce et dans ce cas deux choix sont possibles. Soit on augmente l'efficacité du système de détection par l'utilisation d'un autre système de détection tel que le BI-EMCCD (qui sera analysée dans le chapitre suivant (§ Chapitre 6)), soit on augmente l'énergie laser. Nous avons vu dans le § 4.3.2 que l'augmentation de l'énergie laser en utilisant la cellule de double passage permettait une augmentation de 65 % du rapport S/B. Dans ce paragraphe, nous avons repris cette stratégie et analysé son impact sur l'incertitude de mesure. Ainsi, 400 mesures instantanées de la concentration de CO dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange laminaire méthane-air de richesse 1.4 sont illustrées dans la Figure 5-17 pour une forte résolution spatiale de 300 μm avec un simple passage (Figure 5-17-a) et avec le double passage (Figure 5-17-b). Ces figures illustrent la forte réduction de l'incertitude de mesure tout en gardant la même précision en moyenne lors de l'augmentation de l'énergie laser déposée dans le volume de mesure pour atteindre $2.92 \times 10^{17} \pm 6.52 \times 10^{16}$ molécules. cm^{-3} avec le double passage au lieu de $2.92 \times 10^{17} \pm 1.07 \times 10^{17}$ molécules. cm^{-3} avec le simple passage.

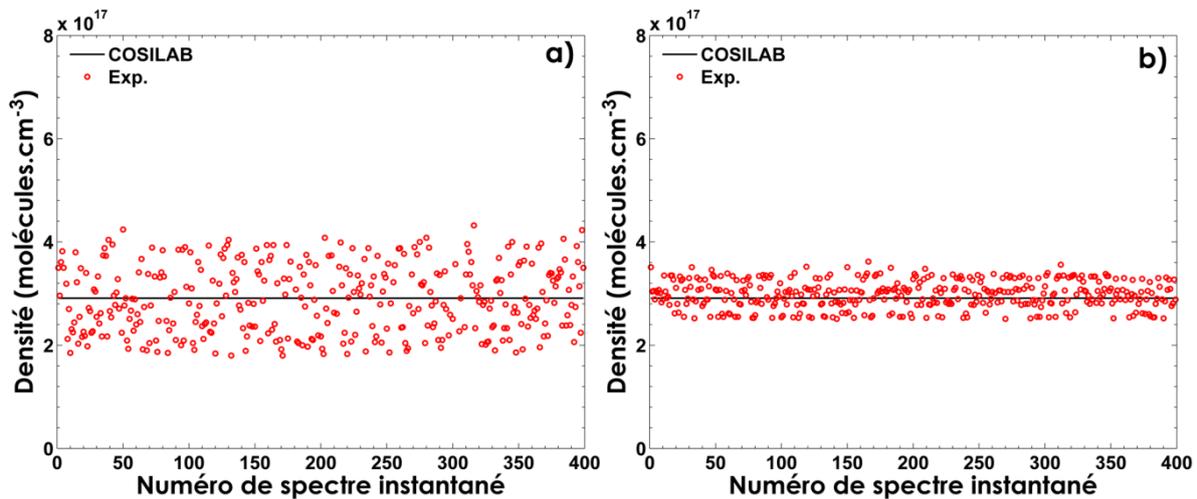


Figure 5-17 : 400 mesures instantanées de la concentration de CO dans les gaz brûlés ($z=24$ mm) d'une flamme de prémélange laminaire méthane-air de richesse 1.4 pour une résolution spatiale de 300 μm (a) avec un seul passage (énergie = 1 J), (b) avec le double passage (énergie = 1.8 J).

Cependant, les phénomènes propres à la combustion turbulente peuvent se dérouler à des échelles spatiales inférieures à 300 μm . Ainsi, augmenter la résolution spatiale de la chaîne de mesure nous permettrait de décrire fidèlement ces dits-phénomènes. Néanmoins, réduire le volume de mesure a des conséquences directes sur le signal collecté. Il convient alors d'estimer l'impact de cette réduction du rapport S/B sur la mesure de concentrations.

Pour ce faire, des exemples de cinq profils radiaux de densités de CO instantanés dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange laminaire méthane-air ($\Phi = 1.3$) sont comparés avec le profil théorique donné par COSILAB pour différentes résolutions spatiales dans la Figure 5-18. Il en ressort que les mesures de concentrations de CO obtenues pour

une résolution spatiale de 600 μm (Figure 5-18-c) sont très proches de la valeur de la simulation (2.47×10^{17} molécules. cm^{-3} , précision supérieure à 99.6 %), avec une fluctuation de 18 %.

Lors de la réduction de la longueur du volume de mesure à 300 μm (Figure 5-18-b), la valeur de la concentration mono-coup de CO conserve une bonne précision (de 98.9 %), mais les valeurs des incertitudes ont augmenté d'une manière non négligeable jusqu'à atteindre 30 %. Enfin, pour une résolution spatiale de 160 μm (Figure 5-18-a), les valeurs de concentration sont plus dispersées (incertitudes de 38 %) et écartées environ de 4 % de la valeur de la simulation numérique. Cette dégradation de la précision et l'augmentation des incertitudes montrent la limite de la technique à forte résolution spatiale. Nous devons donc faire un compromis entre une résolution spatiale accrue et des mesures encore pertinentes.

Nous avons également mentionné précédemment que, pour les faibles résolutions spatiales (600 μm), des effets de nivellement spatial peuvent apparaître (§ 4.3.2). Ainsi, nous avons décidé de tester la possibilité d'améliorer la détectabilité du signal de CO en changeant le détecteur dans le chapitre suivant (Chapitre 6) afin de valider la capacité de la chaîne de mesure à réaliser des mesures de concentrations mono-coups de CO avec des fortes résolutions spatiales.

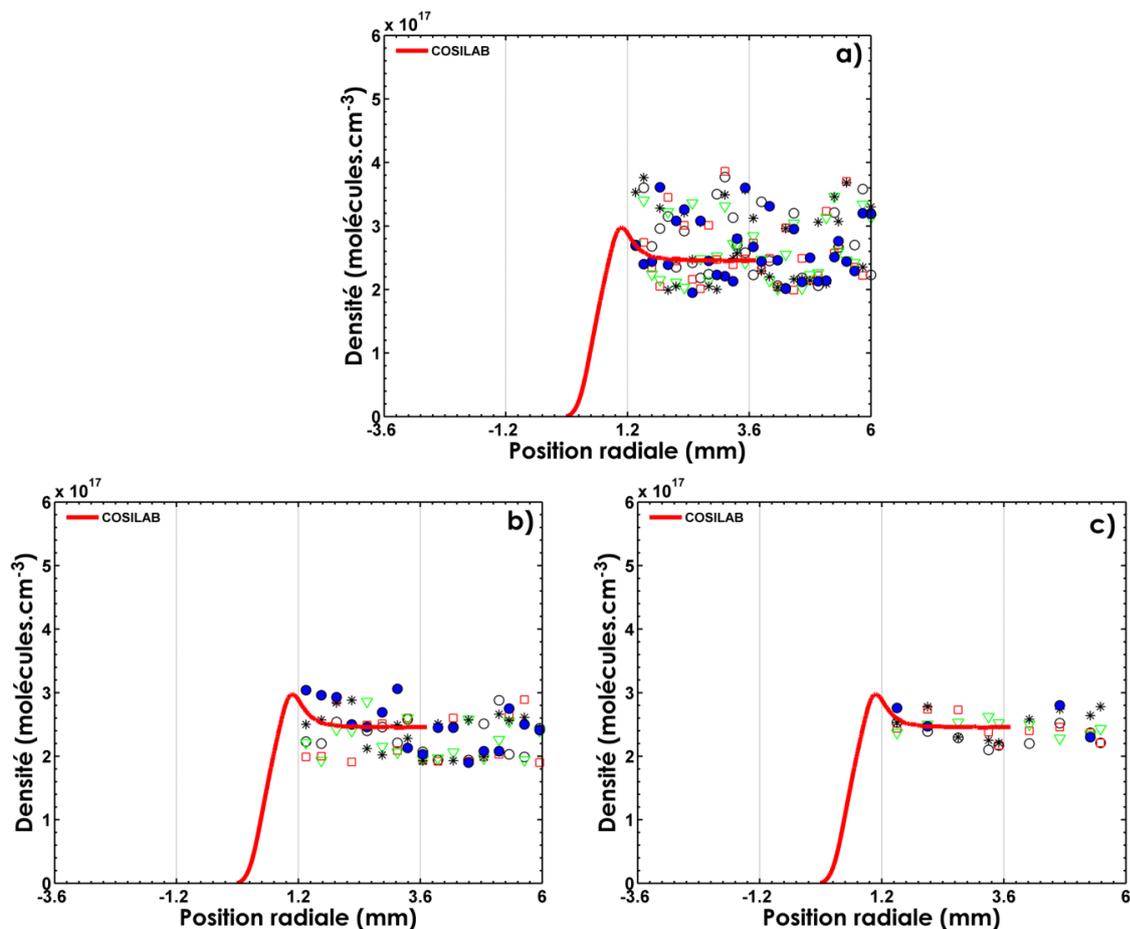


Figure 5-18 : Exemples de cinq profils radiaux de densités de CO obtenus à partir des spectres Raman instantanés dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange laminaire méthane-air ($\Phi = 1.3$) comparés avec le profil théorique donné par COSILAB pour une (a) résolution spatiale de 160 μm , (b) résolution spatiale de 300 μm , (c) résolution spatiale de 600 μm .

Les mesures précédentes ont montré que la mesure de la concentration de CO pourrait encore être limitée à une détectabilité de l'ordre du pourcent avec notre dispositif expérimental (caméra BI-CCD, laser avec une énergie de 1 J à 532 nm et un système de collection d'ouverture $f/4$). Par contre, la très bonne précision moyenne montre que notre protocole permet de lever la question du chevauchement avec les bandes de N_2 .

Cependant, en sus du problème de détectabilité du faible signal Raman de CO obtenu dans les flammes de prémélange, un autre problème peut apparaître lors de l'étude d'une flamme de diffusion, où l'interférence de la fluorescence de C_2 avec le pic de CO devient importante dans la partie de la flamme riche en carburant, conduisant ainsi à des mesures de concentration erronées. C'est ce qui nous a poussé à réaliser par la suite des mesures de concentrations instantanées dans une flamme de diffusion fuligineuse.

5.3.3 Mesures des concentrations en présence d'interférences lumineuses

Après avoir validé la capacité de la chaîne de mesure à fournir des mesures de concentrations de N_2 et CO dans une flamme de prémélange à faible luminosité, nous allons maintenant mesurer la concentration de ces deux espèces dans une flamme de diffusion fuligineuse en présence d'interférences lumineuses qui se chevauchent avec le spectre Raman.

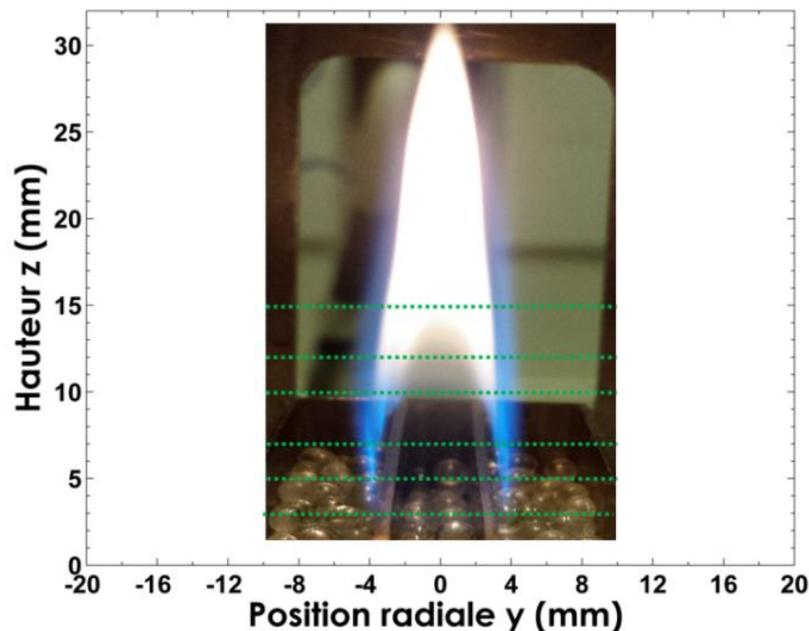


Figure 5-19 : Positions des points de mesure superposées à une photographie d'une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air.

En analysant les mesures réalisées dans une flamme de diffusion stabilisée sur le brûleur Wolfhard-Parker, nous avons clairement observé à partir des résultats obtenus dans le paragraphe (§ 3.7.1) qu'aucune mesure quantitative Raman ne peut être réalisée dans un tel type de flamme sans l'introduction de l'obturateur électro-optique, puisque les aires des espèces majoritaires se superposent avec le fond lumineux de l'émission propre de ce type de flammes. Il faut garder à l'esprit que la détermination des aires des spectres est un paramètre important lors de la détermination des concentrations d'espèces. Nous avons également noté l'influence des différentes émissions induites par le laser qui se produisent simultanément avec la diffusion Raman spontanée (Figure 5-20), telles que la fluorescence de C_2 qui peut conduire à commettre des erreurs importantes dans la mesure de température, et par conséquent dans la détermination des concentrations de N_2 et CO (§ 4.4). Pour corriger ce problème de chevauchement, nous avons proposé un protocole de calcul permettant d'obtenir les aires des spectres sans chevauchement avec le fond parasite de la flamme (§ 4.4). Dans cette partie, les spectres sont systématiquement corrigés avant d'être post-traités. Notons que différentes hauteurs ($z=3, 5, 7, 10, 12$ et 15 mm) ont été étudiées sur la flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air (Figure 5-19).

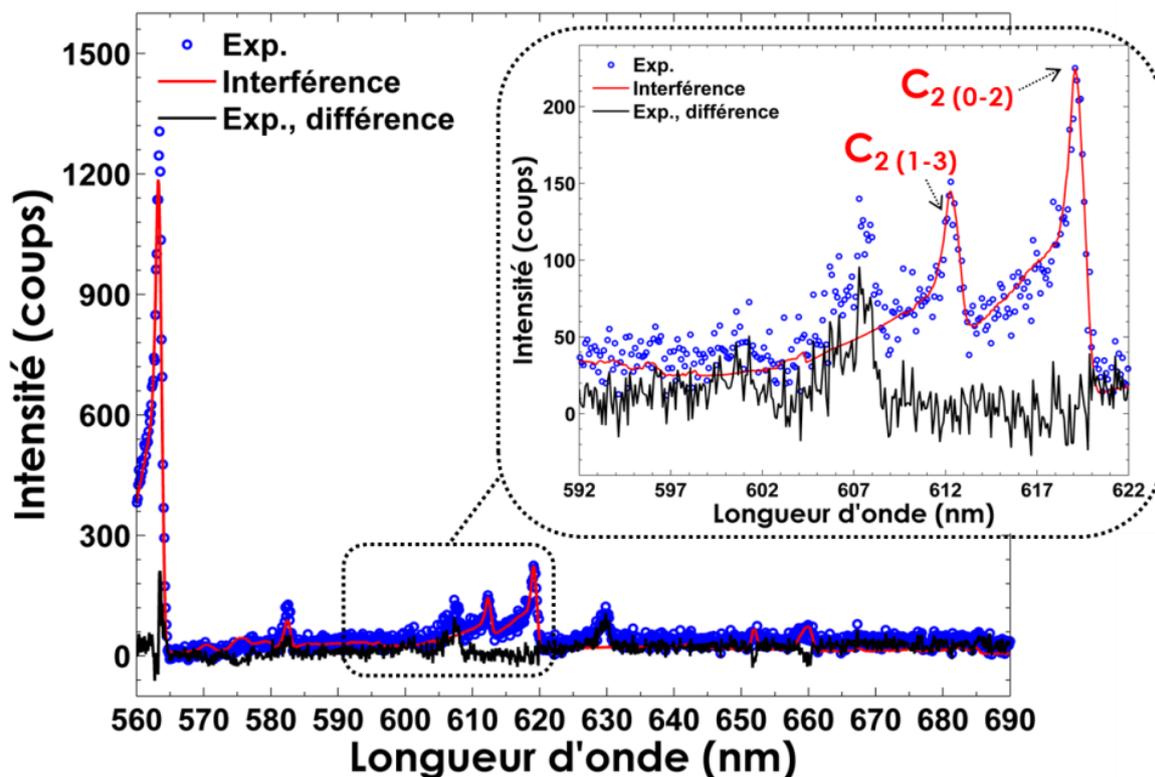


Figure 5-20 : Spectres de diffusion Raman et de fluorescence mono-coups acquis dans une flamme de diffusion CH_4 /air ($z=10$ mm) : le spectre expérimental (point bleu), la contribution de fluorescence de C_2 à soustraire (trait rouge), la différence entre les deux spectres (trait noir continu).

Les profils radiaux de densité de N_2 instantanée obtenus pour différentes hauteurs avec les deux réseaux pour une résolution spatiale de $300 \mu m$ sont illustrés dans la Figure 5-21.

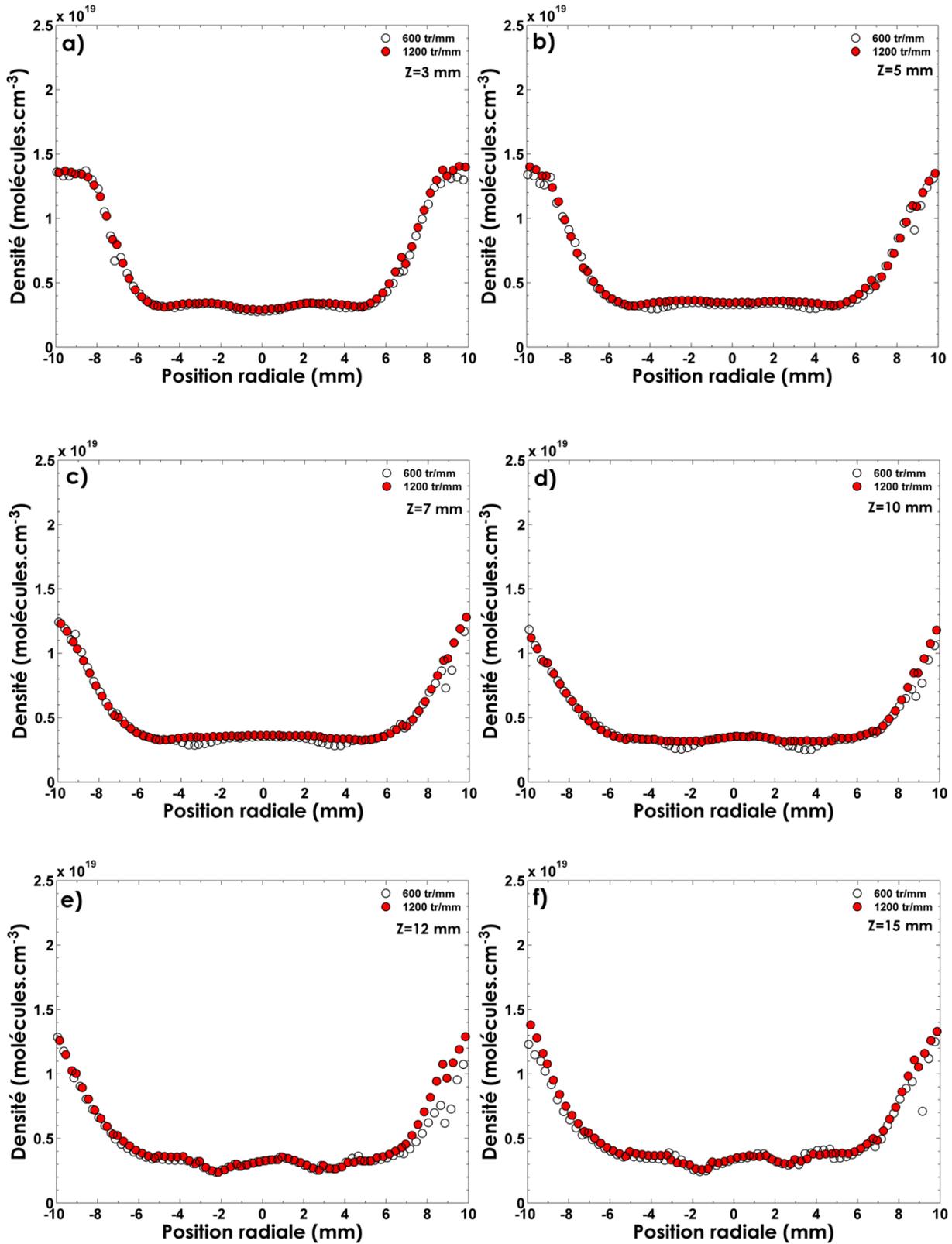


Figure 5-21 : Profils radiaux de densité de N_2 instantanée obtenus dans une flamme de diffusion laminaire (CH_4 -air) pour différentes hauteurs au-dessus d'un brûleur Wolfhard-Parker (a) $z=3$ mm, (b) $z=5$ mm, (c) $z=7$ mm, (d) $z=10$ mm, (e) $z=12$ mm, (f) $z=15$ mm.

Nous allons commencer par décrire le profil de la concentration de N_2 à $z=3\text{mm}$, c'est-à-dire juste en sortie du brûleur. À $r=0$, nous pouvons observer une faible concentration de N_2 , correspondant au jet de méthane. Lorsqu'on s'écarte de l'injection, la concentration de N_2 augmente car on s'éloigne du cône potentiel de CH_4 . En revanche, la densité moléculaire du N_2 diminue entre $r=2$ et $r=4$ mm. Si l'on reprend les profils de température de la Figure 4-45, on peut voir que cette région correspond à une augmentation importante de la température à l'approche du front de flamme. Ainsi, la baisse de concentration moléculaire de N_2 correspond à la dilatation des gaz dans cette région. Ensuite, après le front de flamme, la concentration de N_2 augmente significativement, témoignant de la diffusion des gaz brûlés dans ceux environnants. À noter que cette évolution radiale est presque symétrique (la concentration de N_2 mesurée dans la zone réactive de droite est parfois supérieure à celle de gauche, probablement à cause de la perturbation induite par l'ouverture de la chambre du brûleur). Cette évolution radiale se retrouve pour les différentes hauteurs Z . Pour les hauteurs supérieures à 10 mm, on observe une légère dégradation de la mesure de densité de N_2 entre $r=-5$ mm et 5 mm (profil moins lisse). Ceci peut être attribué à la mesure de température dégradée dans ces régions fortement fuligineuses, du fait de la présence des faibles résiduels de la fluorescence de C_2 sur les spectres Raman de N_2 . Cependant, ce profil, même ciselé, reste tout à fait acceptable.

En tenant compte de la correction des spectres, nous remarquons que la mesure de concentration de N_2 est possible sur tout le profil, même dans les régions où la présence de la LIF de C_2 devient importante, surtout pour les altitudes plus élevées (z supérieures à 10 mm) (Figure 5-21 e, f). Enfin, il convient d'ajouter que les profils obtenus sont très similaires (écart inférieur à 10 %) avec les deux réseaux, montrant le caractère reproductible de nos mesures.

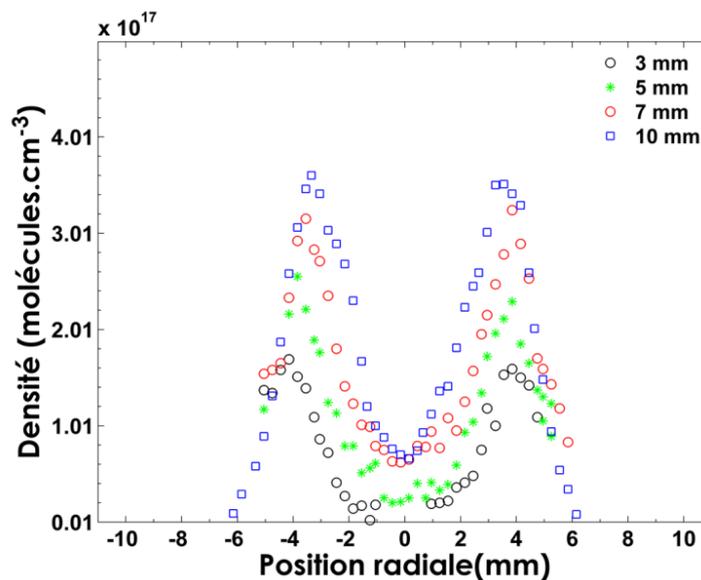


Figure 5-22 : Profils radiaux de densité de CO instantanée obtenus dans une flamme de diffusion laminaire (CH_4 -air) pour différentes hauteurs au-dessus d'un brûleur Wolfhard-Parker.

L'évolution des concentrations de CO dans une flamme de diffusion en fonction de la hauteur a été analysée en superposant la moyenne des profils radiaux de densité de CO instantanée à différentes hauteurs sur le même graphe (Figure 5-22). Il était intéressant d'analyser ces résultats en suivant la position spatiale du pic de concentration de CO pour chaque profil. Il est important de noter l'absence de mesure de concentration dans les positions radiales centrales comprises entre -1 mm et 1 mm à une hauteur de 3 mm, faute de signal. Nous observons clairement qu'un maximum de production de CO est obtenu autour des positions -4 et 4 mm, ce qui correspond à la région la plus chaude (Figure 4-45). Nous notons également que la concentration de CO croît d'un facteur 2 en passant de 3 à 10 mm au-dessus du brûleur. Ainsi, plus les hauteurs sondées sont élevées, plus les valeurs de concentrations mesurées augmentent.

5.4 Conclusions

Nous avons démontré le potentiel de la diffusion Raman spontanée à fournir des mesures de concentrations moyennes de N₂ et CO dans les flammes. Les résultats obtenus sur les mesures de concentration moyennes ont montré que la bonne détectabilité du fort signal de N₂ a permis une mesure de concentration avec une précision supérieure à 99 % pour cette molécule. Les mesures réalisées sur la molécule de CO ont montré qu'il est aussi possible d'effectuer des mesures quantitatives moyennes de CO à l'aide de la diffusion Raman spontanée avec une précision (supérieure à 98 %) dans les flammes riches pour des résolutions spatiales de 300 μm pour une concentration minimale de l'ordre de 0.1×10^{17} molécules.cm⁻³.

Nous avons observé que dans les gaz brûlés, la diminution importante de la densité moléculaire entraîne l'augmentation des fluctuations de la mesure de concentration. Toutefois, les valeurs des concentrations instantanées mesurées de N₂ dans les positions étudiées concordent avec les valeurs de la simulation numérique. De plus, une faible fluctuation des concentrations de N₂ a été obtenue pour une résolution spatiale de 300 μm. Cette incertitude de mesure de concentration peut être encore réduite en augmentant l'énergie laser du fait de l'augmentation du rapport S/B. Nous avons également validé la capacité de la chaîne de mesure à fournir des mesures de concentrations de CO dans des flammes très peu riches où la concentration de CO est faible. Pour une résolution spatiale de 300 μm, une très bonne précision sur la détermination de la concentration de CO est obtenue, avec certes des plus fortes incertitudes mais qui peuvent être réduites pour des longueurs de volume de mesure plus large (600 μm). Lors de l'augmentation de l'énergie laser déposée dans le volume de mesure, une réduction importante de l'incertitude de mesure a été notée tout en gardant une bonne précision. La réduction supplémentaire de

ces fortes valeurs d'incertitude obtenue du fait de la faible détectabilité de CO sera analysée dans le chapitre suivant (§ 6.4.2), en étudiant un système de détection plus sensible.

Ensuite, la mesure de concentration de N_2 et CO a été analysée sur une flamme de diffusion laminaire, dans les régions à faible fluorescence de C_2 où la soustraction d'un simple modèle de cette fluorescence est suffisante. Cependant, si le signal d'interférence non polarisé est beaucoup plus important que le signal Raman polarisé, des erreurs importantes peuvent survenir. Dans les cas turbulents ou dans d'autres situations où la fluorescence de C_2 fluctue énormément, l'utilisation d'un autre système de détection en simultané avec le système de détection actuel qui permet de collecter la part non polarisée du signal composée de la fluorescence de C_2 et d'autres émissions parasites est indispensable.

Chapitre 6 Comparaison de différents systèmes de détection pour les mesures Raman dans les flammes

6.1 Introduction

L'aspect critique des expériences de diffusion Raman 1D dans les flammes est l'exigence d'un système de détection de haute efficacité quantique associé à un obturateur rapide. Ainsi, les mesures de diffusion Raman mono-coup en combustion sont réalisées soit avec un détecteur ICCD [10,21,188,189], soit avec une caméra CCD rétro-éclairée (BI-CCD ou BI-EMCCD) [45,136] associée à une obturation rapide [191,199] comme déjà mentionné dans le paragraphe 1.3.2.1.

L'avantage des détecteurs CCD rétro-éclairés réside dans leur haute efficacité quantique, alors que celui des caméras intensifiées est l'obturation rapide. Le principal inconvénient des caméras CCD rétro-éclairées est la nécessité de développer un obturateur rapide, tandis que celui des caméras ICCD est le fort bruit de photon, provenant d'arrachements aléatoires d'électrons au niveau de l'intensificateur. Un développement récent est la caméra CCD rétro-éclairée à multiplication d'électrons BI-EMCCD, qui possède une très haute efficacité quantique, avec la possibilité d'éliminer la limite de détection du bruit de lecture grâce à la multiplication d'électrons entre le registre série et l'amplificateur de sortie [205–207]. Par contre, ce type de détecteur requiert toujours une obturation rapide.

Nous avons déjà démontré l'intérêt du système d'obturation à base de cellule de Pockels d'accompagner les caméras rétro-éclairées pour les mesures Raman dans un milieu

lumineux (Chapitre 3). Ainsi, l'applicabilité de ce dispositif d'obturation optique pour les caméras BI-CCD et BI-EMCCD les rend adaptées aux mesures Raman en combustion.

Dans le présent chapitre, nous allons étudier le potentiel d'application et la limitation de ces trois types de détecteur pour les mesures instantanées Raman 1D de températures et de concentrations des espèces majoritaires dans les flammes laminaires méthane-air. Dans un premier temps, après une rapide présentation des limites et des caractéristiques de chaque détecteur et une analyse comparative de leurs performances, nous allons analyser la précision et l'incertitude de la température dans les flammes de prémélange CH₄-air selon le détecteur utilisé, pour ensuite les comparer aux simulations 1D des flammes laminaires adiabatiques. Dans un deuxième temps, les mesures 1D des concentrations instantanées obtenues avec les trois détecteurs seront comparées pour un fort signal Raman comme la molécule de N₂ lors de la traversée du front de flamme, et pour un faible signal Raman correspondant au signal près de la limite de détectabilité en sondant la molécule de CO dans une flamme de prémélange riche.

6.2 Analyse de la nature du bruit et du rapport S/B

Certains critères sont incontournables pour choisir le bon détecteur pour l'application Raman dans les flammes et optimiser le rapport S/B, tels que la résolution spatiale, le bruit de lecture généré par l'électronique de la caméra permettant de convertir les charges en valeur numérique, l'efficacité quantique et le bruit des photons. Pour réaliser l'augmentation du rapport S/B, il est nécessaire d'utiliser le détecteur permettant :

- 1) D'avoir le plus faible bruit de lecture afin de pouvoir détecter les signaux Raman les moins intenses.
- 2) D'avoir une obturation rapide.
- 3) Éventuellement d'amplifier le signal incident avant la lecture.

6.2.1 Limites et caractéristiques des détecteurs

Dans cette étude sont comparés trois types de caméra avec différentes efficacités quantiques et différents facteurs de bruit (F). Ce facteur de bruit est défini par le rapport du bruit de sortie de l'amplificateur (B_A) au produit du gain de multiplication (G) par le bruit d'entrée (B_E) :

$$F = \frac{B_A}{G \cdot B_E} \quad (6-1)$$

Si l'amplification permet d'augmenter le signal, elle est généralement accompagnée d'un accroissement des bruits de mesure. Ainsi, un détecteur ayant une amplification parfaite ou sans amplification aura donc un facteur de bruit égal à un. La conséquence de la nature stochastique du gain à la fois de la BI-EMCCD et de l'ICCD est un paramètre fondamental affectant le rapport S/B. Pour chaque capteur, le principe de fonctionnement a été exposé précédemment (§ 2.5.1). Dans cette section, nous nous intéressons à décrire leurs caractéristiques, leurs performances et leurs bruits.

Le détecteur ICCD utilisé est une caméra CCD de 16 bits avec un amplificateur équipé Gen III (PI-MAX UNIGEN, Princeton Instruments, 512 x 512 pixels, 23 μm de taille de pixel, avec une fréquence de lecture de 1 MHz). L'intensificateur a été utilisé avec une largeur de porte de 500 ns, adaptée pour supprimer les émissions induites par la flamme. Cependant, bien qu'elle présente une bonne capacité d'obturation, cette caméra émet des bruits, appelés bruits de photons, et offre une faible efficacité quantique. L'efficacité quantique maximale prévue pour le présent dispositif est de 38 % entre 400 et 700 nm (§ 2.5.1), et son facteur de bruit est compris entre 1.6 et 3.5 [256,257].

La caméra CCD rétro-éclairée est une CCD pleine trame (Pixis 400B, Princeton Instruments, 1340 x 400 pixels, taille de pixel de 20 μm , $F = 1$). Ce type de détecteur, avec son amplificateur à faible bruit, fournit la performance de sensibilité la plus élevée et est adapté pour des signaux faibles puisque certaines sources de bruit sont réduites par rapport aux caméras intensifiées. Ce détecteur produit une efficacité quantique d'environ 94 % avec une dynamique de 16-bits et un bruit de lecture inférieur à $5 e^-$ et $13 e^-$ respectivement à 100 kHz et 2 MHz. Différents convertisseurs analogique-numérique (ADC) sont disponibles en tant que 1, 2 MHz ou 100 kHz. Étant donné que le bruit de lecture augmente avec la vitesse de lecture, l'ADC 100 kHz est choisi pour améliorer le rapport S/B pour les espèces Raman actives.

La dernière caméra utilisée est une CCD rétro-éclairée à multiplication d'électrons (BI-EMCCD) (ProEM, Princeton Instruments, 1600 x 200 pixels, taille de pixel 16 μm , $F=1.4$). Ce type de détecteur CCD utilise les dernières technologies afin d'améliorer la qualité du spectre Raman lorsque des niveaux de signal extrêmement faibles sont présents. L'amplification du signal est réalisée avant la lecture, apportant ainsi une amélioration du rapport S/B, et empêchant donc le signal d'être limité par le bruit de lecture de la caméra. La stratégie de ce type de détecteur pour réaliser cette amplification repose sur la multiplication du signal reçu par ionisation d'impact délivré au moment du transfert d'électrons qui va générer de nouveaux électrons, donnant ainsi un signal pour un seul photon très supérieur en moyenne au bruit de lecture. Ce type de détection est très sensible pour les faibles quantités de lumière, grâce à sa forte efficacité quantique de l'ordre de 94% et à sa bonne résolution spatiale obtenue via la petite taille de ces pixels. Le réglage du gain de multiplication d'électrons choisi était d'environ ($\times 200$), et donc suffisant pour rendre le bruit de lecture négligeable. La fréquence de lecture utilisée dans cette étude est de 1 MHz.

Malgré la bonne efficacité quantique de ces derniers détecteurs non-intensifiés, ils nécessitent l'utilisation d'un obturateur rapide coupant la lumière pendant la phase de lecture lors des mesures Raman dans les flammes. Nous avons utilisé un obturateur électro-optique pour accompagner ces deux systèmes de détection dans ce chapitre. Les trois capteurs testés présentent chacun des avantages et des inconvénients, qui sont liés à la stratégie choisie pour amplifier le rapport S/B. Le résumé des caractéristiques de fonctionnement utilisées est exposé dans le tableau ci-dessous (Tableau 6-1).

Tableau 6-1 : Résumé des caractéristiques des trois détecteurs BI-CCD, BI-EMCCD, ICCD.

| Détecteur | BI-CCD | BI-EMCCD | ICCD |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|
| Bruit de lecture | $3 e^- - 5 e^-$ | $5 e^- - 7 e^-$ | $15 e^-$ |
| Facteur de bruit | 1 | 1.4 | 1.6-3.5 |
| Taille de pixel | 20 μm | 16 μm | 23 μm |
| Efficacité quantique | 94 % | 94 % | 38 % |
| Vitesse de lecture | 100 KHz | 1 MHz | 1MHz |

Différentes études présentant une comparaison approfondie des performances, des caractéristiques et du bruit de ces détecteurs figurent dans la littérature[99,140,256–262]. Miles a en effet comparé les détecteurs intensifiés et non-intensifiés en présentant le rapport S/B en fonction du nombre des photons incidents [140]. Il a observé que le rapport S/B obtenu à partir de la caméra non-intensifiée dépasse celui obtenu avec la caméra intensifiée, excepté pour les faibles niveaux de signal inférieurs à 10 électrons/pixel (Figure 6-1).

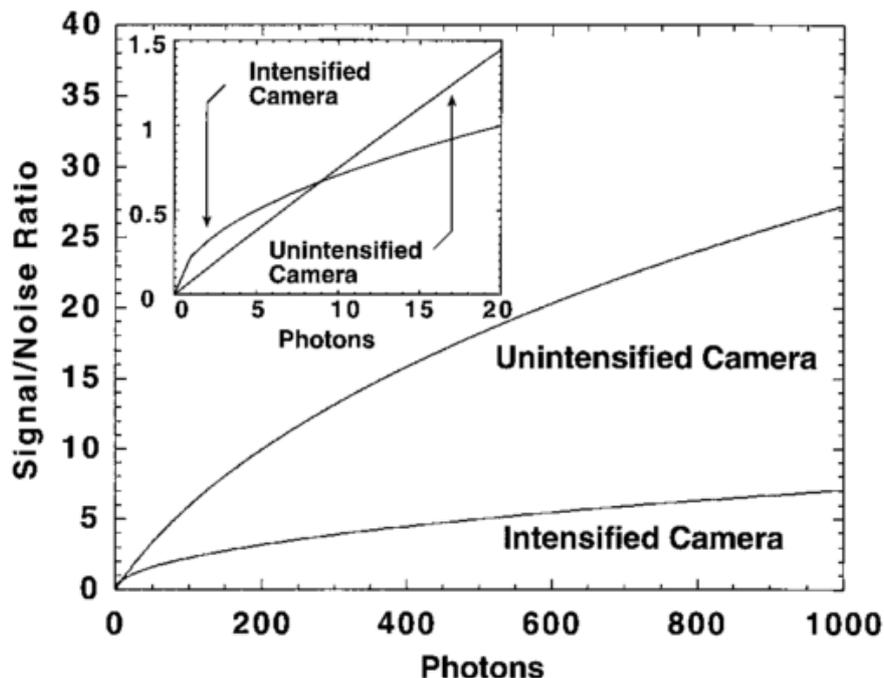


Figure 6-1 : Comparaison entre les caméras intensifiées et les non-intensifiées [140].

6.2.2 Rapport S/B

Dans cette section, nous analysons la nature de bruit de chaque détecteur et son impact sur le rapport S/B. La Figure 6-2 représente un exemple des spectres Raman mono-coups obtenus dans les gaz brûlés d'une flamme stœchiométrique méthane-air stabilisée sur un brûleur bec Bunsen pour les trois détecteurs avec une résolution spatiale de 160 μm , donc un niveau de signal très faible.

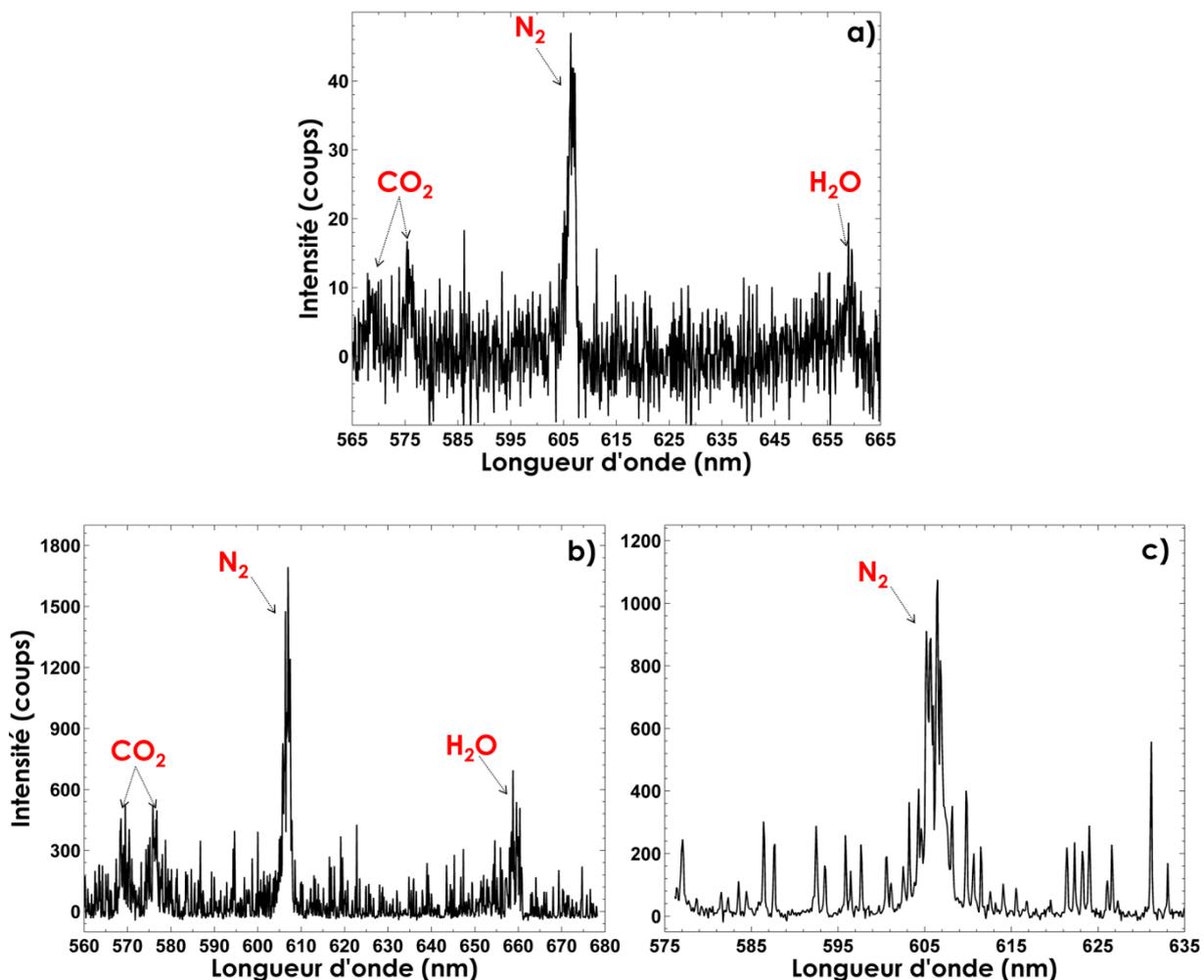


Figure 6-2 : Exemples des spectres Raman mono-coups obtenus dans une flamme stœchiométrique méthane-air avec une résolution spatiale de 160 μm (2130 K) en utilisant (a) BI-CCD (b) BI-EMCCD (c) ICCD.

Les spectres présentés illustrent la différence de nature de bruit pour chaque type de détecteur. Ce bruit n'est constitué que de deux termes majeurs: le premier résulte du courant d'obscurité et du bruit de lecture du système de détection, dont l'amplitude est la somme de tous les phénomènes modifiant le nombre d'électrons photo-convertis (bruit d'amplification électronique) ; le deuxième terme est modélisé par la distribution statistique de Poisson dont les paramètres dépendent du signal reçu et de l'efficacité quantique du détecteur. À noter que l'ordre de grandeur du bruit de lecture des détecteurs CCD varie de 1 à 30 e^- et augmente avec la vitesse de lecture (Tableau 6-1).

Les deux spectres instantanés acquis avec les détecteurs rétro-éclairés (BI-EMCCD et BI-CCD) montrent le signal de diffusion Raman des bandes ro-vibrationnelles de CO₂, N₂ et H₂O (Figure 6-2-a, b). Ces figures illustrent clairement le fait que les spectres mono-coups obtenus avec les détecteurs BI-CCD et BI-EMCCD sont faiblement bruités alors que les spectres instantanés acquis avec l'ICCD sont quant à eux altérés par le bruit du photon (Figure 6-2-c). Les trois spectres Raman mono-coups successifs obtenus dans une flamme stœchiométrique méthane-air avec une résolution spatiale de 160 μm montrent que les spectres Raman acquis avec la caméra BI-CCD sont en outre très reproductibles d'un tir à l'autre (Figure 6-3-a), contrairement aux spectres instantanés acquis avec l'ICCD qui varient significativement d'un tir à l'autre (Figure 6-3-b).

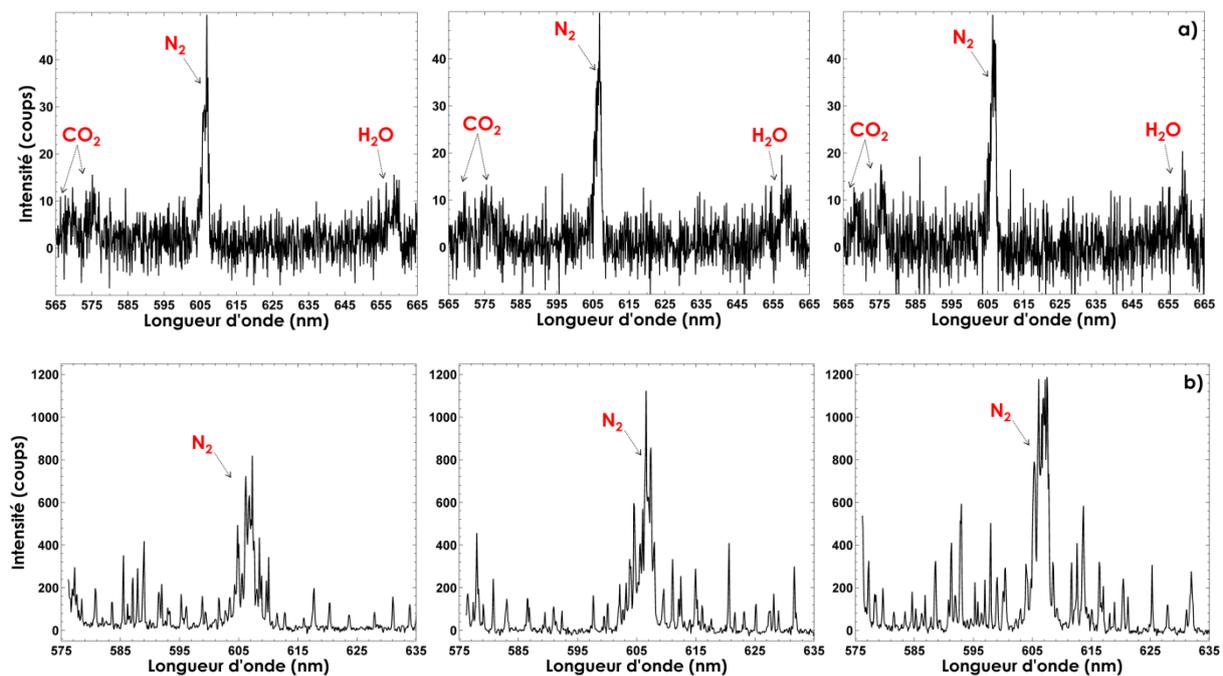


Figure 6-3 : Exemples de trois spectres Raman mono-coups successifs obtenus dans une flamme stœchiométrique méthane-air avec une résolution spatiale de 160 μm en utilisant (a) BI-CCD (b) ICCD.

Pour quantifier l'amélioration observée dans la détection des espèces Raman actives avec les détecteurs CCD rétro-éclairés, l'analyse du rapport S/B a été effectuée sur les spectres Raman mono-coups acquis dans les gaz brûlés. Dans le cas des caméras ICCD et BI-EMCCD, l'augmentation du pic du signal expérimental correspond à la fois à l'amplification proprement dite mais aussi au bruit de photons. C'est pourquoi la valeur du rapport S/B a été définie différemment de ce qui a été présenté dans le Chapitre 3 (§ 3.6.3) pour permettre de comparer la performance des différents détecteurs. Ainsi, il ne s'agit plus de définir un rapport S/B permettant d'estimer comment un pic sort du bruit de fond mais plutôt de quantifier la part du bruit par rapport au signal. On introduit alors la grandeur RSB définie comme :

$$RSB = \frac{I_{pic\ théorique}}{\sigma_{écart}} \quad (6-2)$$

6.3 Impact du bruit sur la mesure de température

Où $I_{pic\ théorique}$ est l'intensité du pic Raman de l'espèce désirée obtenue à partir du spectre ajusté et considérée comme la «vraie» valeur du signal, et $\sigma_{\acute{e}cart}$ représente l'écart type de la différence entre les valeurs expérimentales et théoriques calculées dans la gamme de longueur d'onde du signal Raman. Par exemple, pour N_2 , la gamme de longueur d'onde choisie est de 603.5 à 607.8 nm.

Tableau 6-2 : Rapport RSB des trois détecteurs BI-CCD, BI-EMCCD, ICCD.

| Détecteur (résolution spatiale de 160 μm) | BI-CCD | BI-EMCCD | ICCD |
|--|--------|----------|------|
| RSB | 9.92 | 8.89 | 5.84 |

Après le traitement de 400 spectres mono-coups acquis à partir des pics Raman présentés dans les figures (Figure 6-2 a, b, c), les valeurs de RSB de N_2 obtenues avec le système de détection BI-CCD et BI-EMCCD sur l'axe des gaz brûlés sont plus élevées que celles obtenues à la même position avec la caméra intensifiée, qui étaient à peu près deux fois moins importantes (Tableau 6-2). Ainsi, les rapports RSB des pics Raman sont plus importants avec les détecteurs rétro-éclairés non intensifiés. L'impact de cette amélioration sur l'analyse quantitative sera abordé ultérieurement, en particulier pour les mesures mono-coups de températures et de concentrations de N_2 et CO.

6.3 Impact du bruit sur la mesure de température

Les mesures mono-coups de températures et de concentrations effectuées avec les détecteurs BI-CCD et BI-EMCCD sont comparées avec celles réalisées avec un détecteur ICCD dans une flamme laminaire de prémélange méthane-air stabilisée sur un brûleur bec Bunsen ($\Phi = 1$ et 1.4). Pour réaliser ces mesures, nous avons utilisé la configuration A du dispositif expérimental présenté dans le paragraphe 3.4. L'énergie du laser est fixée à 1000 mJ et le rayonnement Raman collecté est dispersé par les réseaux du spectrographe SpectraPro 300i (Acton Research). Pour les trois caméras employées, un temps d'exposition de 10 μs est fixé. Concernant la vitesse de conversion, celle utilisée pour la BI-CCD est de 100 kHz. En revanche, le fait d'utiliser un gain de multiplication pour les détecteurs BI-EMCCD et ICCD rallonge de facto le temps de lecture ce qui nous contraint à augmenter la vitesse de conversion à 1 MHz pour pouvoir acquérir des images en moins de 100 ms.

La plupart des mesures est effectuée à la stœchiométrie, richesse pour laquelle la température adiabatique déterminée par modélisation est de 2136 K, et à deux hauteurs au-dessus du brûleur (8 et 24 mm). Les profils radiaux réalisés à une hauteur de 8 mm au-dessus de la sortie du brûleur notés GF (gaz frais) offrent des mesures dans diverses conditions: mélange frais près du centre du brûleur, gaz brûlés homogènes à la périphérie, et fort

gradient de température et de composition pour les rayons intermédiaires, lors de la traversée de la zone de préchauffage et de réaction. À cette hauteur, le front de flamme est stable. La deuxième hauteur, notée GB (gaz brûlés), est située à 24 mm au-dessus de la sortie du brûleur dans les zones des gaz brûlés de la flamme. La mesure à cette hauteur offre une région de température homogène maximale voisine de la température d'équilibre adiabatique, ce qui nous permet ainsi de faire une comparaison avec la simulation numérique.

Avant d'évaluer l'impact du bruit sur la mesure de température et compte tenu des différences de fonction d'appareil, il était intéressant de vérifier la précision de mesure de température obtenue avec chaque détecteur sur une large gamme de températures. Ainsi, des profils de températures moyennes, obtenues à partir des spectres moyens acquis à la traversée du front d'une flamme (Profil GF, Figure 5-4), pour une forte résolution spatiale (160 μm), ont été comparés au profil théorique (Figure 6-4). Les profils expérimentaux obtenus avec les deux détecteurs rétro-éclairés présentent un très bon accord avec la modélisation (écarts inférieurs à 1 % pour la région à haute température). Ces mesures de température sur le front de flamme donnent globalement des écarts, qui, par rapport à la théorie, sont très faibles. Cet écart atteint une valeur maximale au point d'inflexion (39 K) tout en gardant une précision acceptable (supérieure à 97 %). En revanche, la mesure de température obtenue avec la caméra intensifiée présente un plus grand décalage par rapport à la simulation numérique pour les valeurs à hautes températures (écart de 1.5 %). La bonne précision confirme encore l'intérêt de notre procédure expérimentale pour obtenir une bonne précision de la mesure de température malgré une résolution spectrale modérée. La moins bonne précision des mesures sur les spectres moyens de la caméra ICCD illustre que le bruit limite la détectabilité des bandes vibrationnelles chaudes quand le signal est faible (c'est-à-dire à haute température).

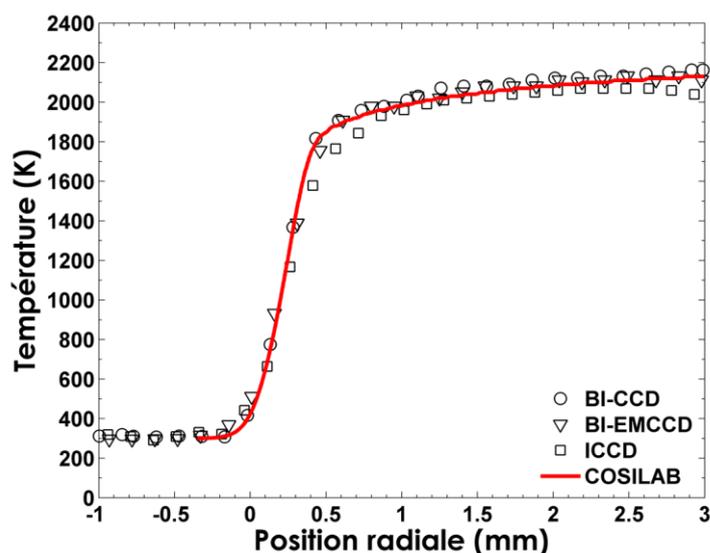


Figure 6-4 : Profils radiaux des mesures de températures moyennes obtenus pour les trois détecteurs à la traversée du front d'une flamme stœchiométrique méthane-air, comparés aux valeurs de température calculées par COSILAB.

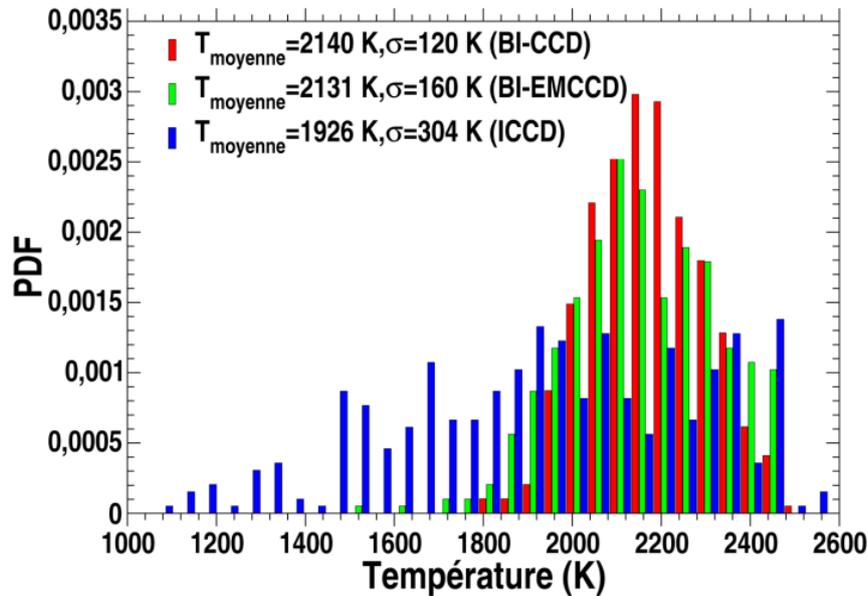


Figure 6-5 : pdf des mesures de température Raman obtenue avec les trois détecteurs acquis avec le réseau de 600 traits/mm dans les GB avec une résolution spatiale de 160 μm .

La Figure 6-5 montre la pdf de températures instantanées obtenues dans les GB d'une flamme stœchiométrique méthane-air mesurées avec les trois détecteurs. Les températures moyennes mesurées sont 2140 K et 2131 K pour la BI-CCD et BI-EMCCD respectivement. Elles sont très proches de la température calculée par modélisation de la flamme adiabatique COSILAB (2136 K) [26]. La comparaison de la précision de la température obtenue entre les détecteurs BI-EMCCD et BI-CCD met en évidence leur capacité à fournir des mesures précises de température moyenne avec une erreur inférieure à 1 %, et montre la fiabilité du dispositif expérimental proposé. Les fluctuations de température sont presque égales pour ces deux détecteurs, avec des valeurs d'incertitude légèrement plus élevées pour la BI-EMCCD (160 K) que pour la BI-CCD (120 K). Ainsi, les niveaux de fluctuations sont plus faibles pour la BI-CCD qui possède un facteur de bruit $F = 1$. Ces pdfs montrent la dispersion importante des mesures pour cette forte résolution spatiale pour la caméra ICCD. Ceci illustre que la réduction des incertitudes pour les fortes résolutions spatiales ne peut être obtenue par l'utilisation de détecteurs amplifiés.

La dégradation des spectres instantanés pour le détecteur ICCD affecte la mesure de température moyenne. La valeur élevée du facteur de bruit de cette caméra, qui réduit d'un facteur deux le rapport RSB par rapport à la caméra BI-CCD, implique ainsi une température moyenne de 1926 K nettement plus basse que la température calculée (2136 K) et des valeurs d'incertitudes très élevées (340 K). La diminution de la température moyenne résulte de la dégradation de la résolution spectrale des bandes de vibration, en raison de la taille des pixels élevée et du bruit conséquent des photons de ce système de détection.

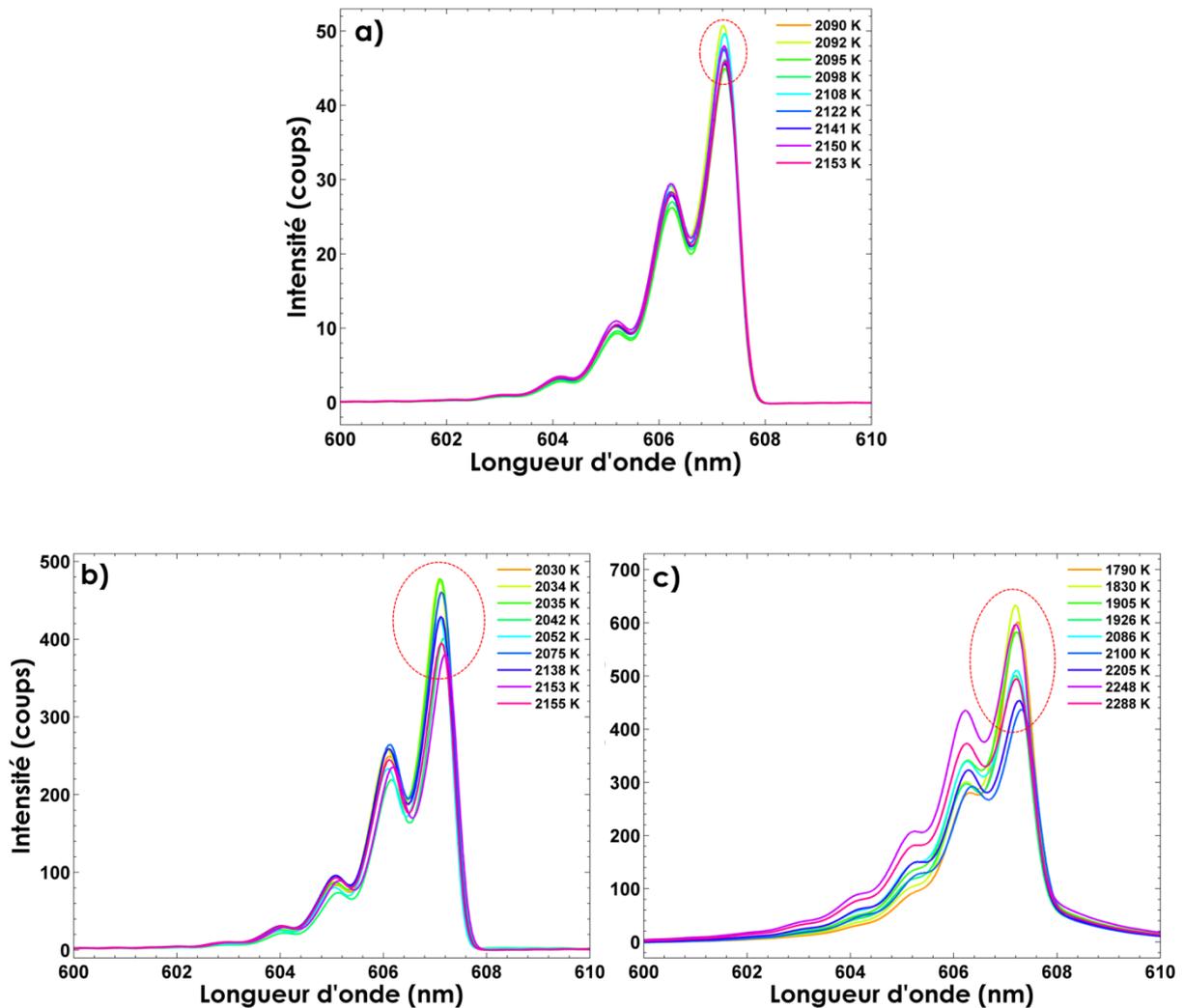


Figure 6-6 : Exemples de neuf spectres Raman de N_2 théoriques calculés à partir des spectres instantanés Raman dans une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique avec différents détecteurs (a) BI-CCD, (b) BI-EMCCD et (c) ICCD.

L'augmentation de l'incertitude, obtenue sur la mesure de température instantanée, vient de la dégradation globale du spectre Raman de N_2 en raison de l'apparition du bruit du photon sur les spectres lors de l'utilisation du gain élevé pour les capteurs BI-EMCCD et ICCD (Figure 6-6). La Figure 6-6 présente neuf spectres théoriques consécutifs obtenus avec différentes caméras dans les gaz brûlés d'une flamme stœchiométrique. Le pic de N_2 présente de faibles fluctuations pour les capteurs BI-CCD (absence de bruit de photons liée au facteur de bruit égal à un) et BI-EMCCD qui étaient aux alentours de 7 % et 13 % respectivement, alors que cette valeur augmente significativement avec le détecteur intensifié pour atteindre 26 %. Cette forte fluctuation du spectre provient du bruit de photons amplifié par l'intensificateur conduisant ainsi à l'obtention d'une mauvaise valeur de la température. Nous avons donc noté une fluctuation importante des valeurs de températures pour les neuf mesures successives obtenues avec le détecteur ICCD (Figure 6-6-c). Avec l'augmentation de ce bruit, les bandes vibrationnelles ont tendance à s'étaler et donc à être moins marquées. La méthode par ajustement des spectres se fondant

6.3 Impact du bruit sur la mesure de température

sur la forme du spectre dans son ensemble, on peut s'attendre à une détérioration de la mesure obtenue.

La sous-estimation de la température mesurée par la caméra ICCD est clairement illustrée sur la Figure 6-7, qui compare la moyenne des températures instantanées au profil calculé par COSILAB et illustre les incertitudes de mesure de température pour les trois détecteurs. Les profils obtenus avec une résolution spatiale de 160 μm à partir des deux détecteurs rétro-éclairés sont en accord avec le calcul numérique de COSILAB à la traversée du front de flamme. Ces mesures moyennes des températures instantanées sur le front de flamme donnent globalement des écarts, qui, par rapport à la théorie, sont très faibles. La largeur et la forme des profils expérimentaux acquis avec ces deux détecteurs correspondent tout à fait à la modélisation, et présentent un décalage maximal de 50 K au point d'inflexion pour la BI-EMCCD (Figure 6-7-a). L'écart est réduit à 14 K pour la BI-CCD. Un faible désaccord de 10 K obtenu dans les plateaux de température élevés entre les valeurs de température, dans la plage de précision entre le détecteur BI-CCD et BI-EMCCD, est noté. Ce désaccord peut s'expliquer d'une part par la répétabilité des mesures et d'autre part par l'effet d'amplification électronique (avec la caméra BI-EMCCD) précédemment discuté.

Pour le détecteur ICCD, le profil de température est significativement affecté par le bruit du photon plus élevé, ce qui dégrade les spectres ajustés et conduit à une sous-estimation de la température sur le plateau, en raison de la variation du signal d'un tir à l'autre. Cependant, les valeurs moyennes de températures expérimentales obtenues à partir des spectres moyennes avec l'ICCD sont plus précises. Une température moyenne de 2100 K est observée sur le plateau de température des gaz brûlés, ce qui implique que la mesure de température dans notre configuration ne peut être réalisée avec l'ICCD que pour les spectres moyens où l'effet de bruit du photon est fortement réduit.

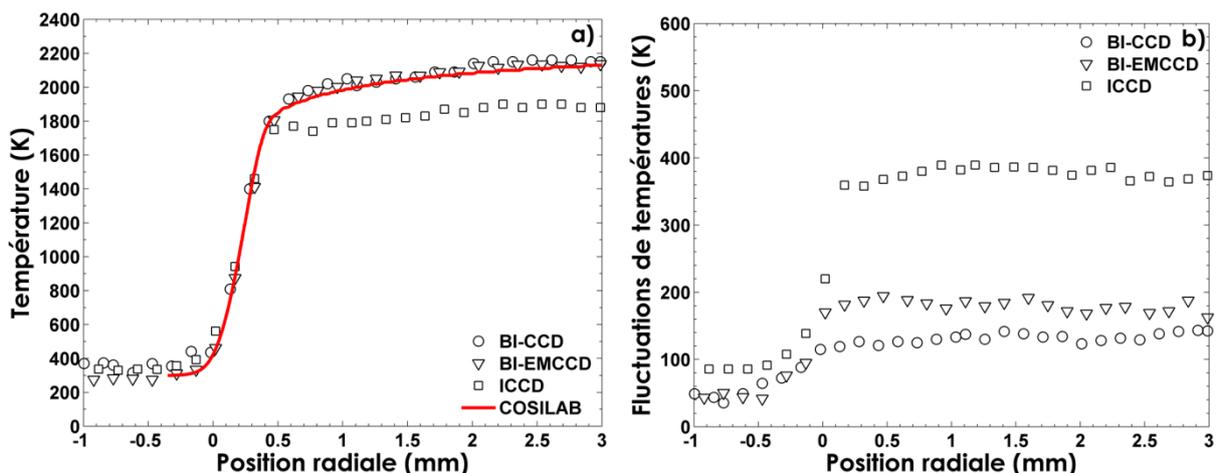


Figure 6-7 : Profils radiaux (a) de la moyenne des mesures de températures instantanées obtenus pour les trois détecteurs à la traversée du front d'une flamme stœchiométrique méthane-air, comparés aux valeurs de température calculées par COSILAB (b) des incertitudes de mesure de températures.

L'incertitude sur les mesures de température dans les plateaux correspondant aux zones homogènes en température dans les gaz frais se situe aux alentours de 10 % pour les détecteurs rétro-éclairés (Figure 6-7-b). Pour les mesures réalisées avec la caméra ICCD, l'incertitude devient deux fois plus importante dans les gaz frais (22 %). La faible fluctuation du front flamme entraîne une incertitude supplémentaire à la traversée du front de flamme pour atteindre jusqu'à 13 % pour la BI-CCD, 15 % pour la BI-EMCCD et 25 % pour l'ICCD.

Dans la région des gaz brûlés, les valeurs d'incertitude n'excède pas 7.5 % pour les BI-CCD, et avoisine les 9 % pour les BI-EMCCD du fait de l'augmentation du facteur de bruit à 1.4. Par contre, pour la caméra ICCD, l'incertitude sur la mesure de température instantanée augmente significativement dans cette zone pour atteindre 20 %. Ces incertitudes élevées dans ces positions pourraient s'expliquer par la faiblesse du signal Raman qui varie significativement d'un tir à l'autre et qui est complètement dégradé par le bruit important du photon.

6.4 Impact du bruit sur la mesure de concentration

Dans cette partie, les trois détecteurs sont maintenant comparés pour la mesure de la concentration des espèces, dans un premier temps avec des concentrations élevées en sondant N_2 dans la flamme laminaire stœchiométrique, puis avec de faibles niveaux de concentration en sondant CO dans une flamme laminaire de richesse 1.4. La concentration est déterminée en utilisant l'aire des spectres théoriques à une température donnée et la valeur obtenue est comparée à celle de la simulation numérique COSILAB.

6.4.1 Cas d'une forte concentration

Nous avons analysé précédemment la capacité du dispositif expérimental à fournir des mesures de concentrations de N_2 précises dans les gaz brûlés à haute température (§ 5.3.1). Dans ce paragraphe, nous allons évaluer la limite de chaque détecteur à sonder cette espèce dominante dans la plupart des processus de combustion à l'air. Ainsi, des mesures de densité de N_2 sont réalisées dans les gaz brûlés (Profil GB, Figure 5-4) d'une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique avec le réseau de 600 traits/mm pour une résolution spatiale de 160 μm . Cette forte résolution est choisie pour évaluer les potentiels des différents détecteurs dans des conditions limites de détection.

Les valeurs de densités sont d'abord mesurées en utilisant la mesure de l'aire des spectres et celle de température simultanée par simulation des spectres. Les valeurs de densités obtenues avec la BI-CCD (Tableau 6-3) sont très proches de la densité calculée par modélisation de la flamme adiabatique COSILAB (2.48×10^{18} molécules. cm^{-3}). La densité obtenue avec la BI-EMCCD est légèrement sous-estimée en raison de l'incertitude plus

6.4 Impact du bruit sur la mesure de concentration

élevée de la température mesurée avec ce système de détection. Une dégradation importante de la précision de la mesure de densité de N_2 avec la caméra ICCD est notée (écart de l'ordre de 24 %). Elle peut être attribuée à la forte déformation du spectre de N_2 conduisant à des mesures d'aire erronées et à des incertitudes sur les mesures de température obtenues avec ce détecteur (§ 6.3).

Tableau 6-3 : Tableau des valeurs de la moyenne de densité de N_2 mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 160 μm), de leurs précisions et incertitudes simultanées obtenues dans les gaz brûlés (Figure 5-4) d'une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique ($z = 24$ mm) en utilisant la température mesurée par diffusion Raman spontanée pour les différents détecteurs.

| Détecteur | BI-CCD | BI-EMCCD | ICCD |
|---|--------|----------|------|
| Densité $\times 10^{18}$ molécules. cm^{-3} | 2.483 | 2.623 | 3.95 |
| Incertitudes (%) | 9.2 | 14.5 | 26.5 |
| Précision (%) | 99.8 | 94.2 | 76.1 |

Les valeurs des incertitudes obtenues dans les gaz brûlés peuvent atteindre 15 % pour les deux détecteurs rétro-éclairés (Tableau 6-3). Ces valeurs d'incertitude élevées s'expliquent d'une part par le faible niveau de détectabilité de la chaîne de mesure dans les gaz brûlés et d'autre part par les incertitudes sur la mesure de température qui avoisinent les 7 % pour cette gamme de température. Pour l'ICCD, les incertitudes augmentent nettement (26.5 %, Tableau 6-3) du fait du faible signal Raman et du faible RSB, entraînant une forte incertitude sur la mesure de l'aire et la détermination de la température.

Au vu de ces résultats, il est intéressant d'estimer la part de l'incertitude de la mesure simultanée de température sur l'incertitude de la mesure de densité, en particulier pour la caméra ICCD qui ne permet pas une mesure de température instantanée fiable (§ 6.3). Pour ce faire, la température calculée à partir de COSILAB est utilisée à la place de la température instantanée mesurée par diffusion Raman. Pour le détecteur BI-CCD, une faible réduction de l'incertitude est observée tout en gardant une très bonne précision (Tableau 6-4). Pour ce détecteur, la plus grande part de l'incertitude vient donc de l'estimation de l'aire. Notons que cette incertitude pourrait être réduite de 1 à 2 % en mesurant l'énergie instantanée du laser.

Tableau 6-4 : Tableau des valeurs de la moyenne de densité de N_2 mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 160 μm), de leurs précisions et incertitudes simultanées obtenues dans les gaz brûlés (Figure 5-4) d'une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique ($z = 24$ mm) en utilisant la température calculée par la simulation numérique pour les différents détecteurs.

| Détecteur | BI-CCD | BI-EMCCD | ICCD |
|---|--------|----------|------|
| Densité $\times 10^{18}$ molécules. cm^{-3} | 2.481 | 2.46 | 2.56 |
| Incertitudes (%) | 8.5 | 11.2 | 17.5 |
| Précision (%) | 99.9 | 99.2 | 96.8 |

Pour la caméra BI-EMCCD, la valeur de la densité de N_2 devient $2.46 \times 10^{18} \pm 2.66 \times 10^{17}$ molécules. cm^{-3} , ce qui montre que pour cette caméra, l'incertitude est principalement due à celle de la température mesurée à partir de la diffusion Raman. Pour l'ICCD, la précision moyenne de densité est fortement améliorée, passant de 76.1 à 96.8 %, par contre les incertitudes restent encore élevées (17.5 %). Lorsque la température calculée par simulation numérique est utilisée, les résultats montrent des valeurs de densité plus précises (Tableau 6-4), et les valeurs d'incertitudes sont significativement réduites de 1.04×10^{18} molécules. cm^{-3} avec la température mesurée par ICCD à 4.48×10^{17} molécules. cm^{-3} avec celle fournie par simulation. Dans ce cas, si le détecteur ICCD est utilisé pour les mesures de densité, la température doit être relevée par une mesure simultanée indépendante, comme la diffusion de Rayleigh ou la diffusion Raman, mais avec un détecteur rétro-éclairé associé à une obturation rapide.

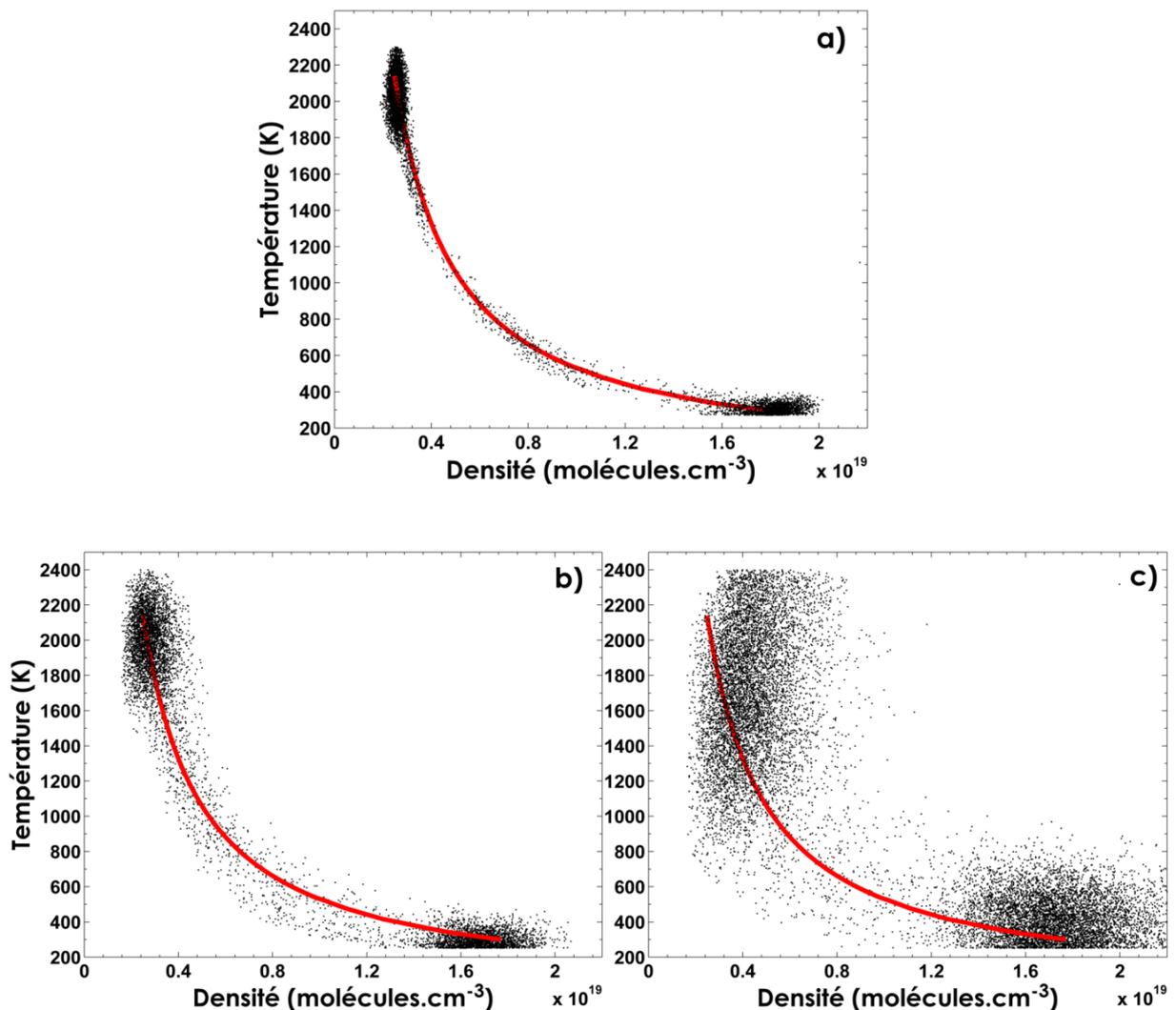


Figure 6-8 : Mesures instantanées de température en fonction de la densité de N_2 à la traversée du front de flamme obtenues avec différents détecteurs: (a) BI-CCD, (b) BI-EMCCD et (c) ICCD, comparées par rapport au calcul de la flamme laminaire (courbe rouge).

Les valeurs des mesures de température instantanée en fonction de la densité instantanée de N_2 avec une résolution spatiale de $160 \mu\text{m}$ dans les gaz frais lors de la traversée du front de flamme sont tracées pour les différentes caméras dans la Figure 6-8, et superposées au profil calculé par simulation numérique. Les mesures instantanées obtenues avec la BI-CCD reproduisent correctement le comportement hyperbolique. La dispersion de 9.5 % de part et d'autre de la courbe modélisée est acceptable, surtout si l'on considère le faible volume de mesure étudié (Figure 6-8-a). Pour rappel, cette dispersion est même réduite à 6.5 % pour un volume de mesure de $300 \mu\text{m}$ (§ 5.3.1). Les mesures de densité effectuées avec la BI-EMCCD suivent la même tendance que celles obtenues avec la BI-CCD, avec une dispersion légèrement plus élevée en raison des incertitudes plus importantes pour les mesures de température effectuées avec la BI-EMCCD (Figure 6-8-b). La dispersion des valeurs des mesures de densité de N_2 effectuées avec l'ICCD est très large en raison des incertitudes cumulées lors de la mesure de densité et de température (Figure 6-8-c).

6.4.2 Cas d'une faible concentration

En diffusion Raman spontanée, le signal Raman de monoxyde de carbone est très faible et est quasiment noyé dans le niveau de bruit. Nous avons démontré dans le Chapitre 3 que l'utilisation de l'obturateur électro-optique permettait de réduire significativement la contribution des émissions parasites qui pouvaient subsister dans le spectre recueilli et erroner le calcul de concentration. Sur les spectres instantanés acquis avec une caméra intensifiée (§ 6.2.2), des fluctuations importantes entre chaque spectre rendent difficile le calcul précis des aires correspondant aux pics de diffusion Raman. Ainsi, les fortes variations des intensités sur le spectre peuvent conduire à une surestimation de l'aire causée par le bruit de photon ou la présence de lumière parasite. Pour cette raison, nous avons repris l'étude comparative des différents détecteurs, mais pour la mesure de concentration de CO cette fois. Le choix de cette molécule a été motivé par le fait que la concentration du monoxyde de carbone est habituellement difficile à sonder avec la diffusion Raman spontanée [217]. Le CO présente en effet une très faible valeur de concentration dans les flammes, nous permettant de tester les limites inférieures de détectabilité pour nos différents détecteurs. Pour ce faire, une flamme de prémélange CH_4 -air de richesse 1.4 a été stabilisée sur un brûleur bec Bunsen.

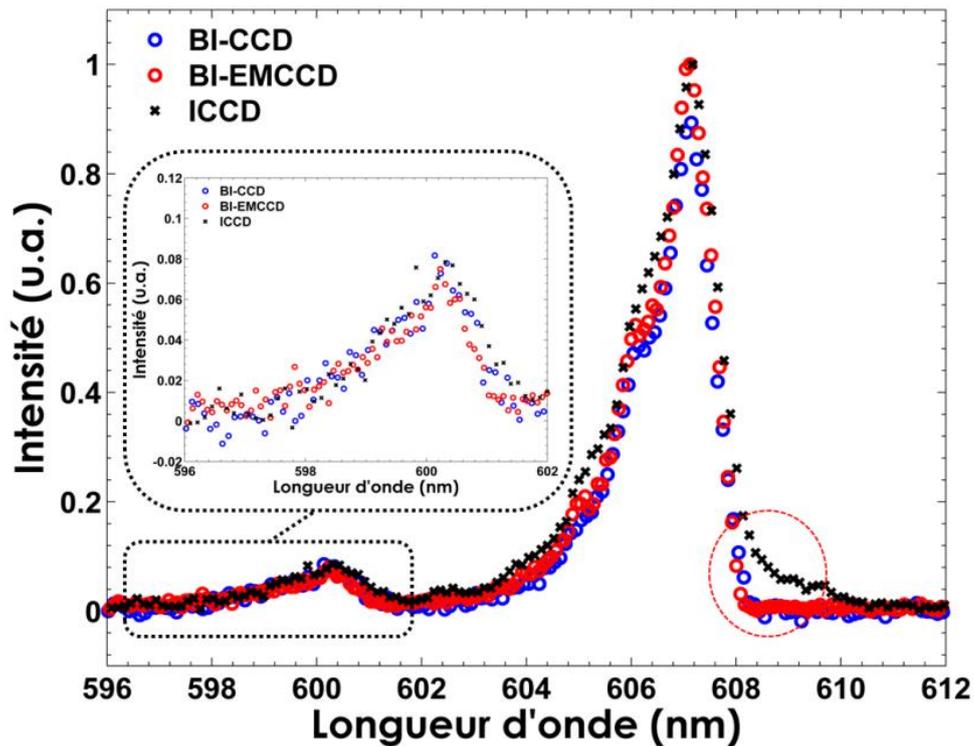


Figure 6-9 : Exemples des spectres Raman moyens obtenus dans une flamme de prémélange méthane-air de richesse 1.4 avec une résolution spatiale de $160 \mu\text{m}$ (1960 K) en utilisant le réseau de 600 traits/mm et les trois détecteurs.

Compte tenu de la faiblesse du signal en instantané, et dans le but d'analyser la détectabilité du CO pour les différents détecteurs, les spectres sont d'abord moyennés sur 400 tirs laser, ce qui permet de supprimer les bruits du capteur. Les exemples des spectres moyens acquis avec le réseau de 600 traits/mm (Figure 6-9) montrent la meilleure résolution spectrale du spectre acquis avec la BI-EMCCD grâce à la petite taille de ses pixels où on remarque que la transition de la bande chaude ($\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$) commence à être distinguable. On a par exemple que le signal des bandes CO s'étend sur la gamme de longueur d'onde comprise entre 596 nm et 602 nm, 76 pixels dans le cas du BI-EMCCD contre 60 pour la BI-CCD et 50 pour l'ICCD. Nous notons aussi l'élargissement considérable des ailes avec la caméra ICCD, ainsi que la bonne détectabilité de ces trois caméras pour sonder la molécule de CO pour les mesures moyennes (Figure 6-9).

Tableau 6-5 : Tableau des valeurs de la concentration du CO obtenue à partir de la moyenne de 400 spectres instantanées, et de leur précision pour des mesures dans une zone homogène en température ($z = 24 \text{ mm}$) d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi = 1.4$) en utilisant le réseau de 600 traits/mm et les trois détecteurs pour deux résolutions spatiales ($160 \mu\text{m}$ et $300 \mu\text{m}$), la température est obtenue à partir du spectre moyen des 400 spectres instantanés de N_2 .

| Détecteur | BI-CCD | BI-EMCCD | ICCD |
|---|--------|----------|------|
| Densité $\times 10^{17}$ molécules. cm^{-3} ($160\mu\text{m}$) | 2.99 | 2.90 | 3.04 |
| Précision (%) | 97.3 | 99.7 | 95.5 |
| Densité $\times 10^{17}$ molécules. cm^{-3} ($300\mu\text{m}$) | 2.92 | | 2.97 |
| Précision (%) | 99.7 | | 98 |

Les résultats des mesures moyennes de concentration de CO réalisées dans les gaz brûlés des flammes de prémélange méthane-air peu riches ($\Phi=1.4$) présentés dans le Tableau 6-5 sont légèrement différents des valeurs de la simulation numérique (2.91×10^{17} molécules.cm⁻³). Pour ce faible signal, la précision sur la mesure moyenne est réduite par rapport à celle obtenue pour N₂. La principale limite dans ces conditions est la faible quantité de CO, et par conséquent le faible niveau du signal de CO qui est aux alentours du bruit de lecture. La meilleure précision pour mesurer la concentration limite de CO avec une résolution spatiale de 160 μm a été obtenue avec le capteur BI-EMCCD (écart par rapport à la théorie inférieur à 0.3 %) grâce à son amplification du signal par rapport au BI-CCD. Lors de l'augmentation du volume de mesure à 300 μm , La précision des mesures moyennes augmente démontrant que cette précision restreinte pour les caméras BI-CCD et ICCD est bien liée à la détectabilité. L'écart obtenu entre la théorie et l'expérience est plus faible pour le détecteur BI-CCD (écart inférieur à 0.3 %) que celui obtenu avec le détecteur ICCD (écart inférieur à 2 %). Cette meilleure précision du détecteur BI-CCD pour la détermination des concentrations de CO en faible quantité peut être attribuée à la meilleure détection du signal grâce à l'absence des bruits de photons liés à l'intensificateur et d'autre part à la mesure précise de température avec ce détecteur.

Ces résultats montrent que la précision de la mesure de densité pour les faibles concentrations est limitée par la détectabilité des détecteurs, et que l'amplification du signal si elle n'est pas associée à une très forte sensibilité du détecteur, comme pour la caméra BI-EMCCD, n'améliore pas la mesure. La meilleure précision obtenue avec la caméra BI-EMCCD, confirme bien que la détectabilité de la caméra BI-CCD est limitée par le bruit de lecture : la réduction de ce bruit par rapport au signal amplifié améliore la précision de la mesure de densité. Donc même pour des mesures moyennes, l'effort doit être porté sur l'énergie du laser et l'efficacité du système de collection.

En plus de limiter la précision de la mesure moyenne, la détectabilité du signal va plus fortement impactée l'incertitude des mesures instantanées. La Figure 6-10 présente un exemple des spectres mono-coups de N₂ et CO acquis dans les gaz brûlés (résolution spatiale de 160 μm) enregistrés avec les différentes caméras, et leurs meilleurs ajustements théoriques. À titre d'illustration, les spectres ont été choisis parmi les 400 spectres mono-coups pour la température correspondant à celle des gaz brûlés fournie par COSILAB pour une flamme de richesse 1.4 ($T = 1960$ K). Dans la Figure 6-10-a, le pic de CO de quelques coups (~ 5 coups) acquis avec la BI-CCD est difficile à distinguer et présente une valeur de RSB de 0.92. Cette faible valeur obtenue avec la BI-CCD peut être noyée pour certains spectres mono-coups dans un fond parasite du bruit de lecture du signal, entraînant donc une perte d'information sur CO.

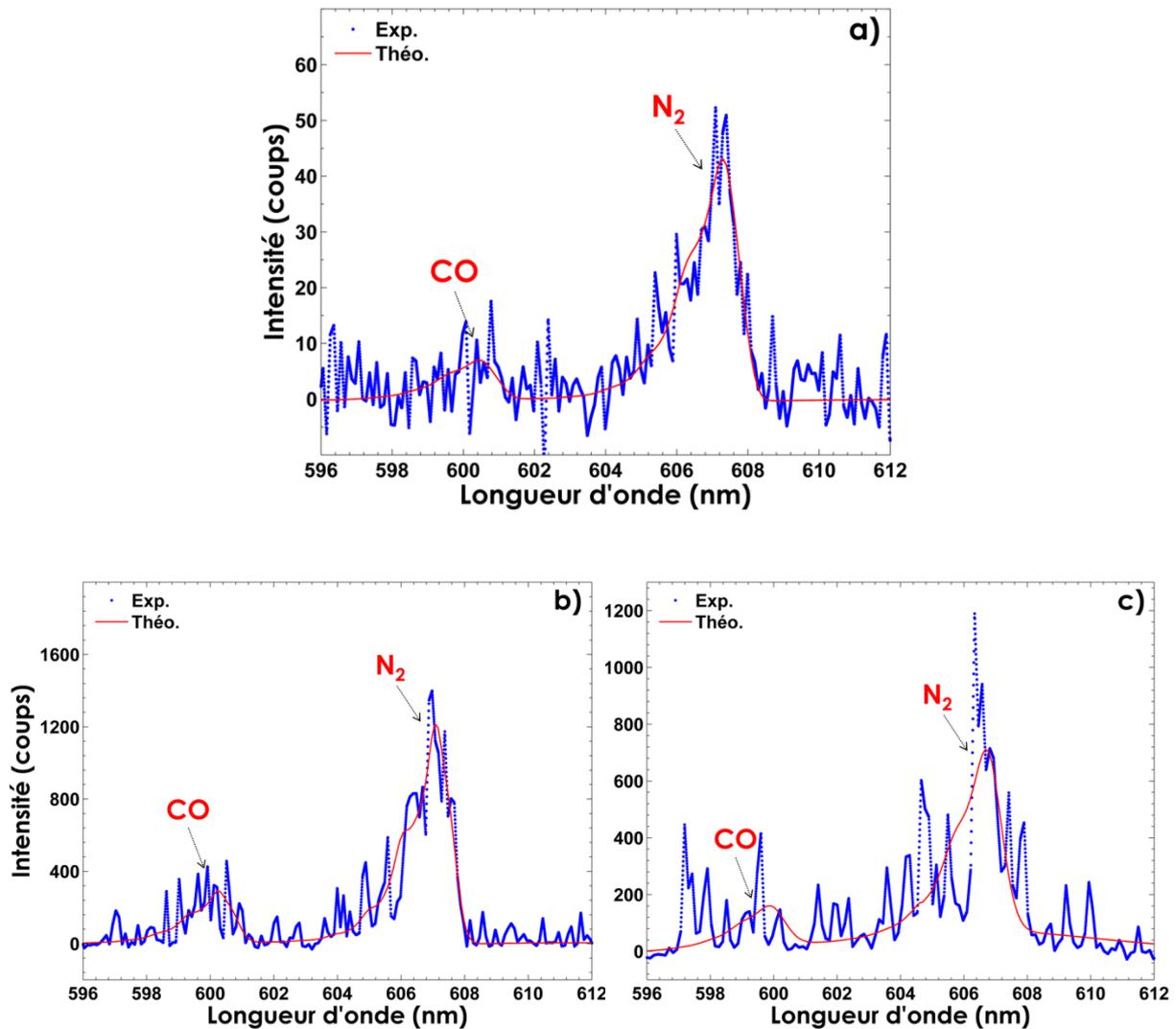


Figure 6-10 : Exemples des intensités Raman mono-coups de N_2 et CO obtenus dans une flamme de prémélange méthane-air de richesse 1.4 (points bleus). La courbe rouge solide est le meilleur ajustement théorique obtenu pour (a) BI-CCD, (b) BI-EMCCD, (c) ICCD.

Comme pour la Figure 6-2-a représentée précédemment, l'amélioration de la qualité du signal obtenue avec la BI-EMCCD est immédiatement visible dans la Figure 6-10-b grâce à la diminution relative du bruit de lecture. Par conséquent, l'utilisation de la BI-EMCCD augmente la capacité de détection du pic CO à 350 coups avec un RSB d'environ 1.5. Ce résultat souligne ainsi l'aptitude de la BI-EMCCD à améliorer la détection des très faibles signaux en limite de détectabilité, en particulier le signal de la molécule de CO. Pour l'ICCD, l'intense bruit du photon diminue considérablement le RSB du pic de CO à 0.84, et rend la détectabilité du pic très faible. Nous devons rappeler ici que la mesure de la densité de CO par diffusion Raman spontanée n'est pas habituelle en raison du faible niveau de signal de cette molécule, et que ce résultat s'en trouve renforcé ici par la petite taille de volume de mesure (160 μm) et par la faible richesse choisie pour laquelle la concentration de CO est faible.

6.4 Impact du bruit sur la mesure de concentration

Tableau 6-6 : Tableau des valeurs du RSB représentatives de la détectabilité, de la densité mesurée du CO, de leur précision et incertitudes simultanées obtenues dans une zone homogène en température ($z = 24 \text{ mm}$) d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi = 1.4$) pour différents détecteurs.

| Détecteur | BI-CCD | BI-EMCCD | ICCD |
|---|--------|----------|------|
| RSB (160 μm) | 0.92 | 1.49 | 0.84 |
| Densité $\times 10^{17}$ molécules. cm^{-3} (160 μm) | 3.02 | 2.89 | 3.35 |
| Incertitudes (%) | 50 | 35 | 66.2 |
| Précision (%) | 96.3 | 99.4 | 85 |
| Densité $\times 10^{17}$ molécules. cm^{-3} (300 μm) | 2.92 | | 3.01 |
| Incertitudes (%) | 38 | | 56.1 |
| Précision (%) | 99.7 | | 96.6 |

Comme précédemment pour les valeurs moyennes, la meilleure précision est obtenue avec le détecteur BI-EMCCD pour la moyenne des mesures instantanées (Tableau 6-6). Malgré la précision acceptable de 96.3 % des mesures de densité de CO réalisée avec la BI-CCD pour une résolution spatiale de 160 μm (3.02×10^{17} molécules. cm^{-3}), les valeurs de fluctuation sont très élevées (50 %) par rapport à celles obtenues avec la BI-EMCCD (35 %). Ces valeurs élevées sont dues au faible niveau de détectabilité de ces détecteurs pour les faibles signaux dans les gaz brûlés. Une fois encore, l'ICCD présente un décalage de 15 % dans la valeur moyenne par rapport à la valeur fournie par COSILAB et des incertitudes très élevées (66%). Cette perte en précision peut être attribuée à l'augmentation de bruit de lecture liée à l'intensificateur, conduisant à une mesure d'aire erronée et à une mesure de température sous-estimée (§ 6.3). Lors de l'utilisation de la température calculée par la simulation numérique, une augmentation de la précision de la valeur de la concentration de CO est obtenue accompagnée d'une réduction significative de l'incertitude (3.11×10^{17} molécules. $\text{cm}^{-3} \pm 1.69 \times 10^{17}$ molécules. cm^{-3} , soit une précision moyenne de 93 % et une incertitude de 58 %). Ces résultats montrent que pour la caméra ICCD, la contribution de l'incertitude de mesure de température est importante, mais que le bruit élevé de cette caméra affecte aussi nettement la mesure de l'aire du signal. Pour les très faibles signaux, la caméra ICCD ne semble donc pas un détecteur adapté, que ce soit pour une mesure de température ou une mesure de concentration.

Pour la BI-EMCCD, les valeurs de densité de CO sont très proches de la densité calculée par la modélisation de la flamme adiabatique, ce qui montre le bénéfice apporté par le gain de multiplication d'électrons. Pour compenser la perte de détectabilité de la BI-CCD, l'amélioration du RSB doit être atteinte soit par l'élargissement de la taille du volume de mesure, soit par l'augmentation de l'énergie du laser ou encore par le renforcement de l'efficacité du système de collection. Lorsque la longueur du volume de mesure est augmentée à 300 μm , ce qui conduit à améliorer le rapport RSB d'environ 44 %, une amélioration de la précision est obtenue à la fois avec la BI-CCD et l'ICCD (Tableau 6-6).

6.5 Conclusions

Nous pouvons conclure que le détecteur capable de répondre précisément à toutes les mesures Raman dans les flammes n'existe pas aujourd'hui, et que les scientifiques sont souvent contraints de trouver un compromis et d'optimiser leurs choix en faisant la combinaison nécessaire entre capteur et obturateur rapide pour une meilleure détection. Nous avons ainsi noté que dans les flammes où le signal de diffusion Raman est noyé dans le rayonnement de fond continu d'émission de flamme, différents types de caméras peuvent être utilisés pour la détection du signal: la BI-CCD, la BI-EMCCD et l'ICCD. Les systèmes de détection rétro-éclairée BI-CCD et BI-EMCCD offrent des avantages pour les mesures de diffusion Raman, en raison de leur haute efficacité quantique et du faible bruit de photons qu'ils émettent. Cependant, les mesures de la flamme avec ce type de détecteurs nécessitent l'utilisation d'un dispositif d'obturation rapide. Ici, le système d'obturation à base de cellule de Pockels est utilisé comme un obturateur rapide pour la BI-CCD et la BI-EMCCD, afin d'évaluer la précision et les incertitudes des mesures de diffusion Raman en flammes et afin de comparer leurs performances à celles des caméras ICCD. Les résultats obtenus avec la BI-CCD et la BI-EMCCD pour la température, le gradient de température et la forte densité sont en bon accord avec les calculs laminaires 1D de flamme adiabatique fournis par COSILAB. Les fluctuations de la température mesurée avec la BI-CCD et la BI-EMCCD à forte résolution spatiale (160 μm) sont inférieures à 7 % dans les gaz brûlés. Les mesures de température effectuées avec une caméra ICCD ne sont pas aussi précises et présentent des incertitudes très élevées dues au bruit de photons. Les mesures quantitatives avec l'ICCD sont limitées à des plus grands volumes de mesure, et les mesures de densité doivent être associées à une autre méthode de mesure de la température que celle de la diffusion Raman spontanée proposée ici, comme la diffusion de Rayleigh par exemple.

Dans ce chapitre, le système d'obturation électro-optique a proposé des portes optiques comparables à celles de l'ICCD, et il a montré :

D'une part que la BI-CCD est le système de détection le plus efficace pour les mesures de température mono-coups, mais que pour réaliser des mesures de densité mono-coups des molécules à faible détectabilité, les mesures sont limitées par le bruit de lecture de la caméra.

D'autre part que la BI-EMCCD est le détecteur le plus sensible et qu'elle offre la meilleure détectabilité des espèces à faibles concentrations comme le CO. L'avantage de la BI-EMCCD réside dans le fait que ce détecteur a permis de supprimer la limite de détection au bruit de lecture, en appliquant un processus d'amplification à faible bruit avant la lecture, et ce afin d'améliorer le signal au-dessus du bruit de fond.

Chapitre 7 Mesures dans une flamme turbulente

Les chapitres précédents (Chapitre 4, Chapitre 5) ont permis de valider la capacité du dispositif expérimental Raman à fournir des mesures instantanées de températures et de concentrations de molécules diatomiques dans les flammes laminaires méthane-air. Ce présent chapitre est consacré à l'utilisation de ce dispositif original dans le cas d'une flamme de diffusion turbulente issue d'un jet non-prémélangé de combustible pour démontrer par des mesures préliminaires de températures et de concentrations des molécules diatomiques le potentiel des mesures par diffusion Raman spontanée avec notre protocole expérimental. Les mesures seront effectuées dans trois types de flammes aux nombres de Reynolds croissants ayant pour conséquence le décrochage de la flamme des lèvres du brûleur. Cette configuration de flamme permet de confirmer le potentiel de la méthode de mesure pour l'analyse d'une flamme turbulente représentative des conditions rencontrées dans différents procédés industriels (flamme-jet de méthane). Les profils de températures et de concentrations en fonction de la distance par rapport au brûleur sont présentés pour décrire la structure globale de la flamme, puis l'accent est mis sur la région où l'étirement va conduire à l'extinction de la flamme quand le nombre de Reynolds augmente. L'évolution des gradients de température avec l'augmentation du nombre de Reynolds illustre le potentiel de la mesure à analyser la structure de la flamme.

Les mesures ont été réalisées avec une énergie laser moyenne de 1000 mJ, le spectrographe Acton 300i, équipé du réseau de 600 traits/mm pour permettre une analyse multi-espèces, et la caméra BI-CCD, pour une mesure de température plus fiable. Les niveaux de concentrations attendus en CO dans une flamme de diffusion font de ce choix un bon compromis. L'obturateur à cellule de Pockels est associé à un obturateur mécanique pour minimiser la collection du rayonnement des suies de ces flammes fuligineuses.

7.1 Flamme jet turbulente

Pour réaliser les mesures quantitatives dans une flamme de diffusion de méthane turbulente, un tube en acier inox de 200 mm de longueur et de rayon intérieur, $r_i = 2$ mm et extérieur, $r_e = 3$ mm a été utilisé pour injecter le méthane. Deux conditions d'écoulement ont été examinées. La vitesse du méthane à la sortie du jet a successivement été fixée à 11.5 et 13.5 m/s, ce qui correspond à un nombre de Reynolds à la sortie du jet de 2700 et 3200 respectivement. Le nombre de *Reynolds*, Re est défini à partir des propriétés du jet en absence de flamme par :

$$Re = \frac{U_{CH_4} \times D_i}{\nu_{CH_4}} \quad (7-1)$$

avec U_{CH_4} la vitesse débitante du méthane, ν_{CH_4} sa viscosité cinématique et D_i le diamètre intérieur du tube de méthane. Suivant les valeurs de débit du combustible, le régime de combustion peut évoluer d'un état de flamme de diffusion accrochée vers un état de flamme suspendue. Le comportement laminaire de la flamme peut perdurer au-delà d'une valeur du nombre de Reynolds de jet turbulent. En augmentant la vitesse du jet de combustible, le nombre de Reynolds augmente également et la flamme se décroche.

Trois types de flammes ont ainsi pu être observés : la flamme accrochée ($Re=2700$), la flamme étirée ($Re=3200$) et la flamme suspendue ($Re=3200$) avec une base turbulente pouvant adapter sa position de stabilisation selon les conditions aérodynamiques. Ces trois flammes seront brièvement décrites ci-après. La Figure 7-1 montre une série de photographies de flamme prises pour les différents nombres de Reynolds afin d'illustrer les multiples comportements de la flamme et le changement de luminosité lié à la présence des suies.

Aux faibles vitesses d'injection ($U_{CH_4} < 11.5$ m/s), la flamme de diffusion est accrochée au brûleur (Figure 7-1-a) et est composée de plusieurs zones dans le cas d'un jet libre de fuel: la zone de réaction, caractérisée dans le cas d'hydrocarbures par sa couleur bleue due à l'émission des radicaux excités (C_2^* , CH^*); les zones de gaz chauds composés des produits de combustion mélangés à l'air ou au combustible.

La flamme d'abord bleue dans les premiers millimètres devient très lumineuse. La combustion en zone riche conduit dans les cas du méthane à la production de suies issues de molécules carbonées non complètement oxydées. Ces particules de suies, incandescentes dans les zones à haute température, émettent un fort rayonnement généralement dominé dans le visible par le jaune caractérisant le panache des flammes non-prémélangées fuligineuses. Nous avons énoncé précédemment (§ 1.3.2.1) que la présence de cette émission intense représentait généralement un point limite pour les mesures Raman. Cet obstacle a été résolu grâce à l'introduction de l'obturateur électro-optique et aux protocoles expérimentaux présentés dans le § 4.4.

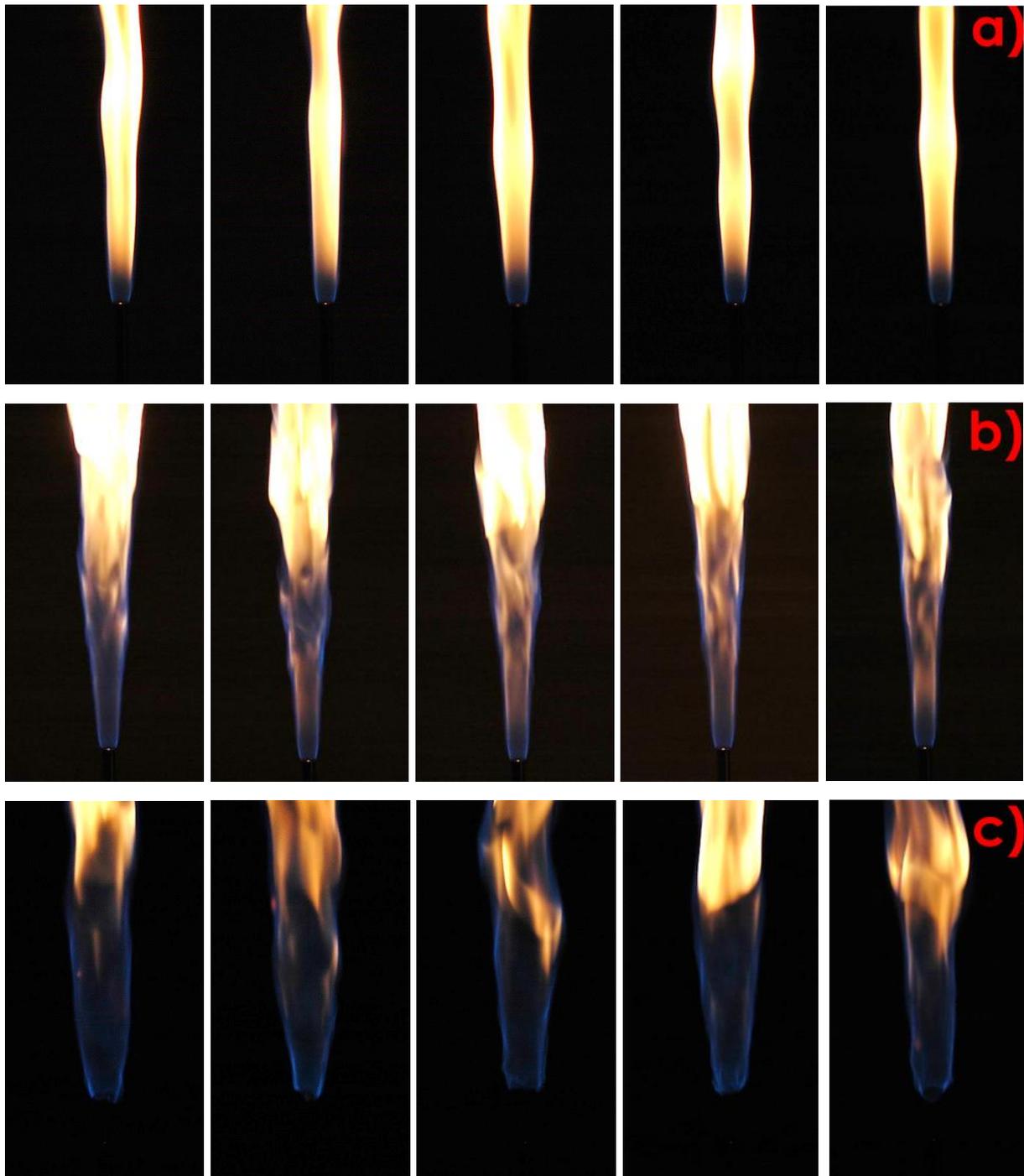


Figure 7-1 : Photographies brutes de flammes de diffusion d'un jet de méthane pour différents nombre de Reynolds (a) $R_e=2700$, (b) $R_e=3200$ (flamme accrochée) et (c) $R_e=3200$ (flamme suspendue).

La flamme présente un aspect très laminaire en dépit de la valeur légèrement turbulente du nombre de Reynolds du jet : cette observation est une conséquence de la laminarisation de l'écoulement par la température élevée dans la flamme et de la présence de la flamme dans des zones de faible fraction de mélange, $Z=0.0548$, correspondant à une faible proportion de gaz provenant du jet. La fraction de mélange Z est définie comme la fraction massique locale des atomes originaires du jet, qu'il y ait réaction chimique ou non

[263]. Elle peut être définie à partir de tout scalaire conservé, ζ , (ne connaissant ni puits ni source) par :

$$Z = \frac{\zeta - \zeta^2}{\zeta^1 - \zeta^2} \quad (7-2)$$

Où l'exposant (1) marque le fluide issu du jet, et (2) l'air ambiant.

Lorsque le nombre de Reynolds augmente ($Re=3200$), la flamme devient de plus en plus étirée (observée sur la Figure 7-1-b). Elle devient très tendue et la zone d'émission plus fine. Et plus particulièrement pour l'interaction de la flamme avec la couche de mélange qui apparaît sur les photographies de flammes où la concavité de la flamme dans les premiers millimètres change. La zone bleue s'allonge et le rayonnement des suies apparaît plus en aval, du fait du temps de séjour réduit dans les zones riches à haute température lorsque la vitesse augmente. De grandes structures apparaissent à 20 mm au-dessus du brûleur, marquant le début de la transition vers la turbulence.

Pour cette valeur du nombre de Reynolds et les supérieures, la flamme, soumise à un étirement trop fort et à une trop forte dissipation de la chaleur, se décroche (Figure 7-1-c). Pour la valeur du nombre de Reynolds de 3200, la flamme peut être soit accrochée, soit suspendue. Une fois la flamme suspendue, un changement de luminosité visuelle de la flamme se produit. La zone bleue à la base de la flamme s'étend sur une plus longue distance au-dessus du brûleur. Ceci est dû au prémélange partiel des réactifs en amont de la base de la flamme, qui entraîne la formation d'une structure de flamme spécifique : une extrémité propagative de flamme de prémélange prolongée par une flamme de diffusion. L'extrémité de la flamme peut elle-même être constituée d'une aile riche et d'une aile pauvre consécutive à la présence du gradient de fraction de mélange. Cette structure de flamme triple [264] (Figure 7-2) est affectée dans les écoulements turbulents, ce qui peut conduire à la disparition des ailes prémélangées, et en particulier l'aile riche [265,266]. Les propriétés de cette extrémité de flamme sont fortement affectées par les gradients de fractions de mélange qui modifient la forme de la flamme triple et l'étendue des ailes prémélangées [267] et contrôlent sa vitesse de propagation [268,269].

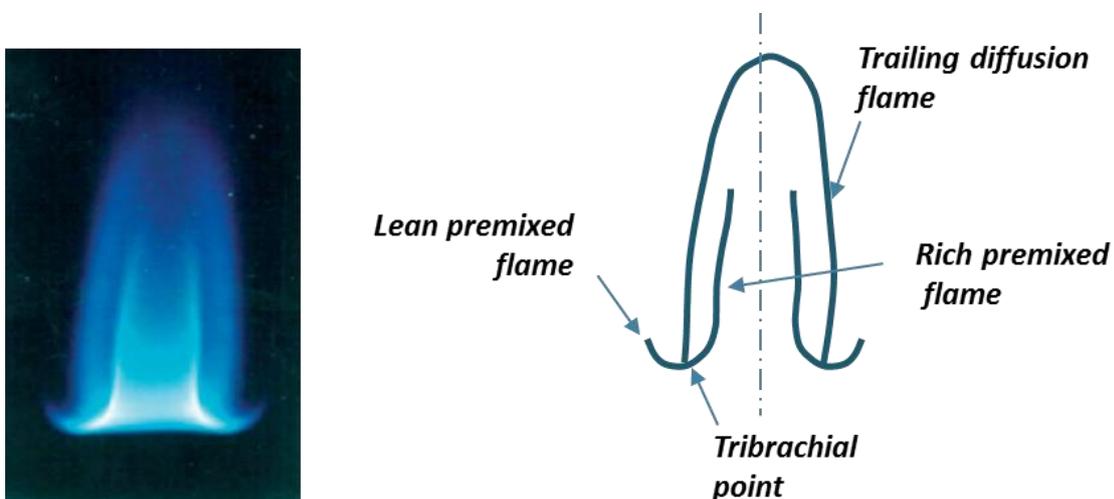


Figure 7-2 : Exemple de flamme triple observée dans un écoulement lumineux [270].

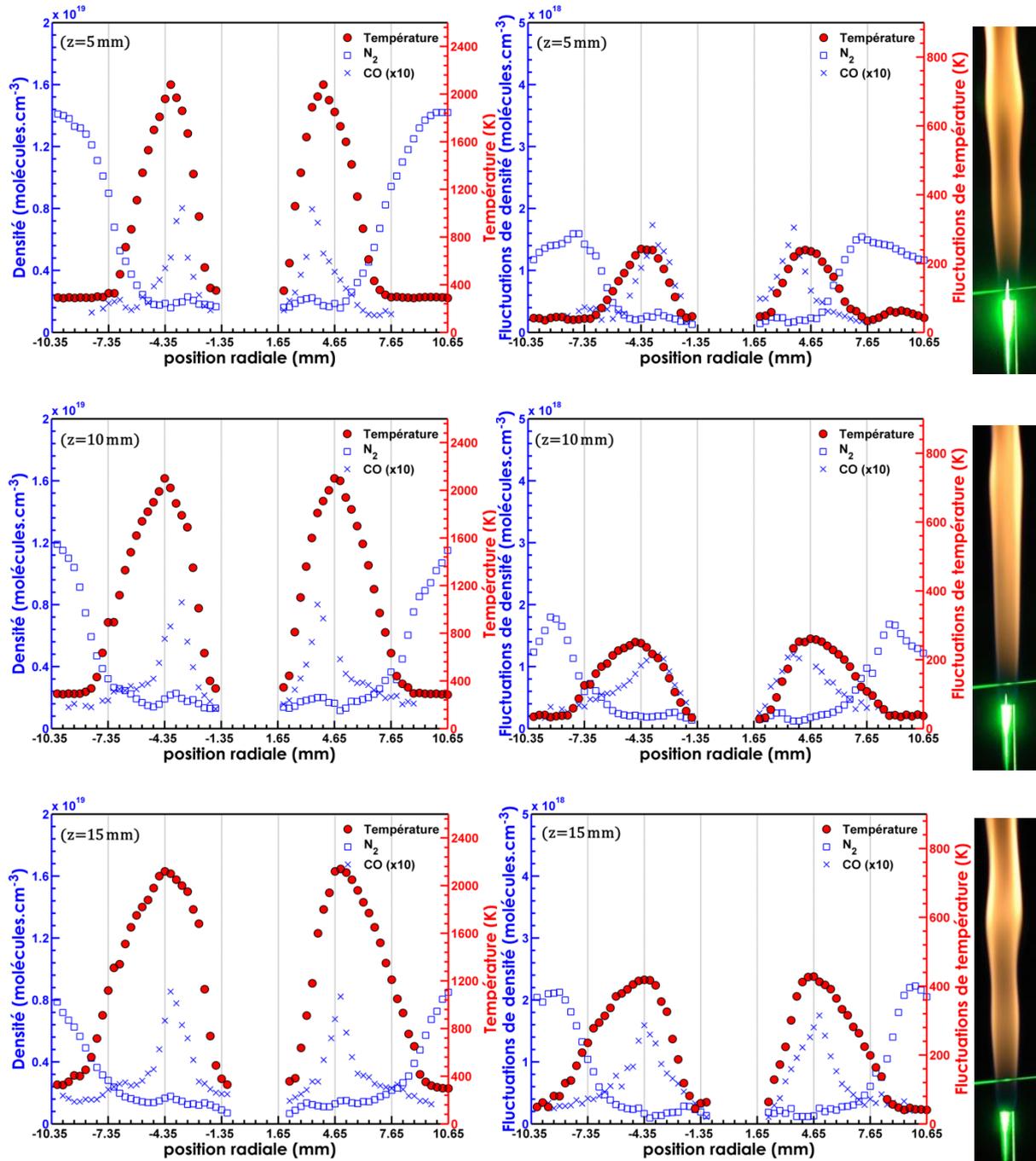
L'objectif de ce chapitre est de montrer le potentiel de la diffusion Raman spontanée à décrire les propriétés des flammes dans cette transition flamme accrochée/flamme suspendue. Le protocole développé se limitant pour l'instant à l'analyse des spectres des molécules diatomiques, une analyse complète dans laquelle la mesure de la fraction de mélange et de ses gradients est requise ne pourra être conduite. Les développements requis sont de l'ordre du post-traitement des spectres et d'une éventuelle procédure d'étalonnage préliminaire. Les mesures déjà obtenues permettent cependant d'estimer le potentiel des dispositifs et des protocoles expérimentaux développés. Les profils moyens et fluctuants seront fournis à différentes distances du brûleur pour les trois conditions de flammes choisies. La fraction de mélange n'étant pas encore mesurée dans cette étude préliminaire, la dissipation scalaire locale ne peut être mesurée, mais nous montrerons par les mesures des gradients instantanées de température que la mesure permet déjà de décrire comment la diffusion de la chaleur est affectée par l'écoulement pour les différents nombres de Reynolds étudiés. Notons en cela, que la mesure de température par diffusion Raman et non par diffusion Rayleigh, si elle peut conduire à une plus forte incertitude de mesure dans les flammes bleues, peut étendre le domaine de flammes étudiées à la présence modérée de suies.

À un faible nombre de Reynolds, quand la flamme est accrochée, les mesures seront donc plus délicates à effectuer du fait de l'émission des suies et des fortes richesses locales induisant la présence de fluorescence induite par laser de C_2 . Les protocoles présentés en Chapitre 4 et Chapitre 5 seront mis en place, en gardant en perspective de mesurer simultanément suivant une polarisation croisée. Notons que la majorité des mesures en flamme de diffusion par diffusion Raman spontanée se limitent à des flammes de H_2 ou $CH_4/H_2/N_2$ pour ne pas se trouver confrontés à des interférences lumineuses [14,119,245]. Pour les flammes suspendues, le prémélange de l'air ambiant avec le jet de combustible conduit fortement à réduire la richesse locale du jet et à repousser l'apparition des suies plus en aval. Ce type de flamme offre donc à des conditions expérimentales plus favorables à la mesure par diffusion Raman spontanée et correspond ainsi à des conditions proches de celles choisies dans la littérature pour la caractérisation des flammes d'hydrocarbures par cette méthode de mesure, comme mentionné précédemment [271–273].

7.2 Flamme jet accrochée

Dans un premier temps, nous allons observer comment la diffusion Raman spontanée permet de distinguer les propriétés des deux flammes de diffusion accrochée : la première avec un nombre de Reynolds modéré (2700), où l'aspect de la flamme reste laminaire, la seconde pour un nombre de Reynolds plus élevé (3200), où la flamme est plus affectée par l'écoulement turbulent dans la couche de mélange, marquée par des gradients de vitesse plus raides. Les Figure 7-3 et Figure 7-4 montrent les profils radiaux de la moyenne des

températures, des concentrations de N_2 et CO , et de leurs fluctuations respectives obtenues pour six hauteurs dans les deux flammes accrochées ($R_e = 2700$ et 3200).



7.2 Flamme jet accrochée

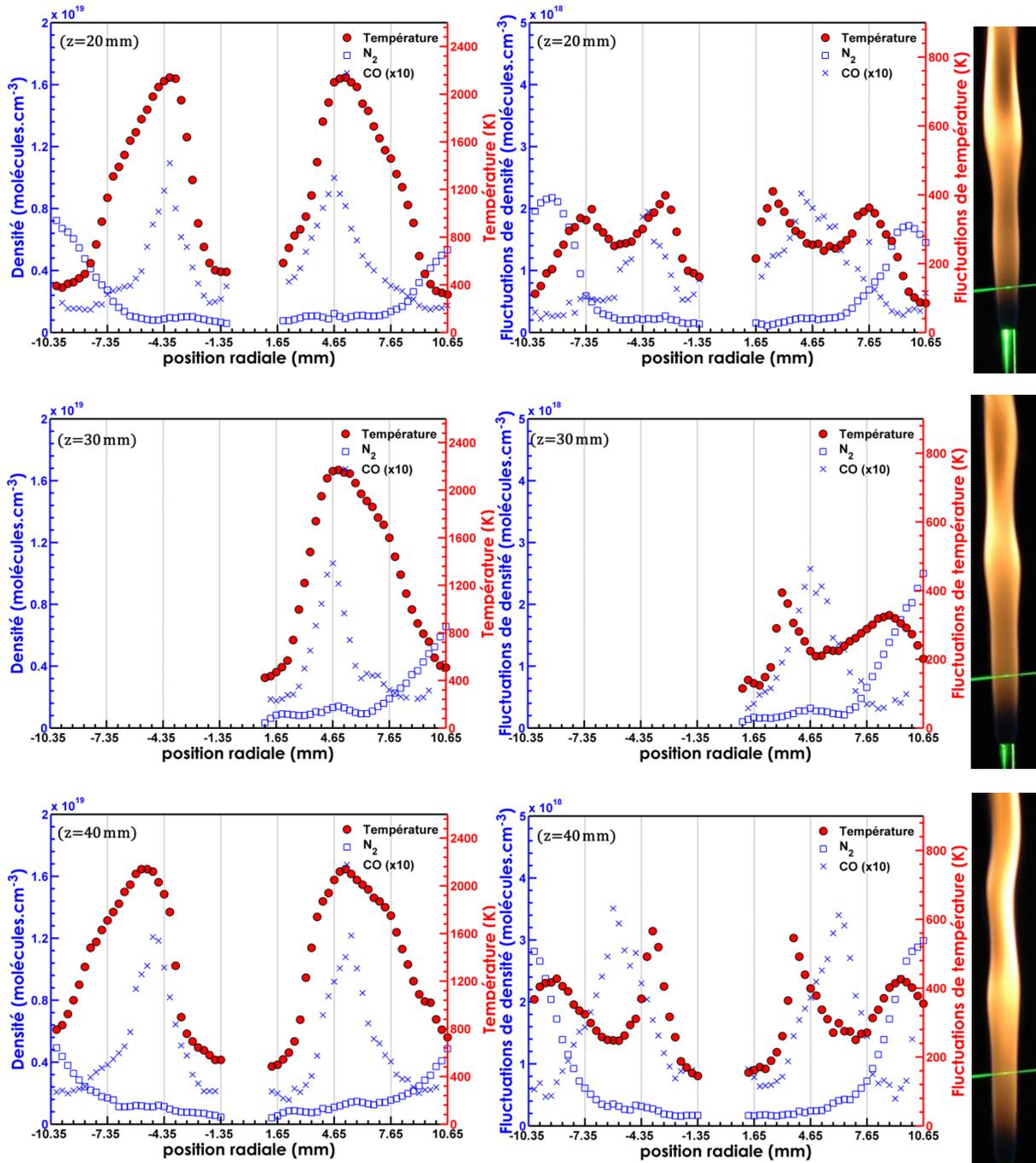
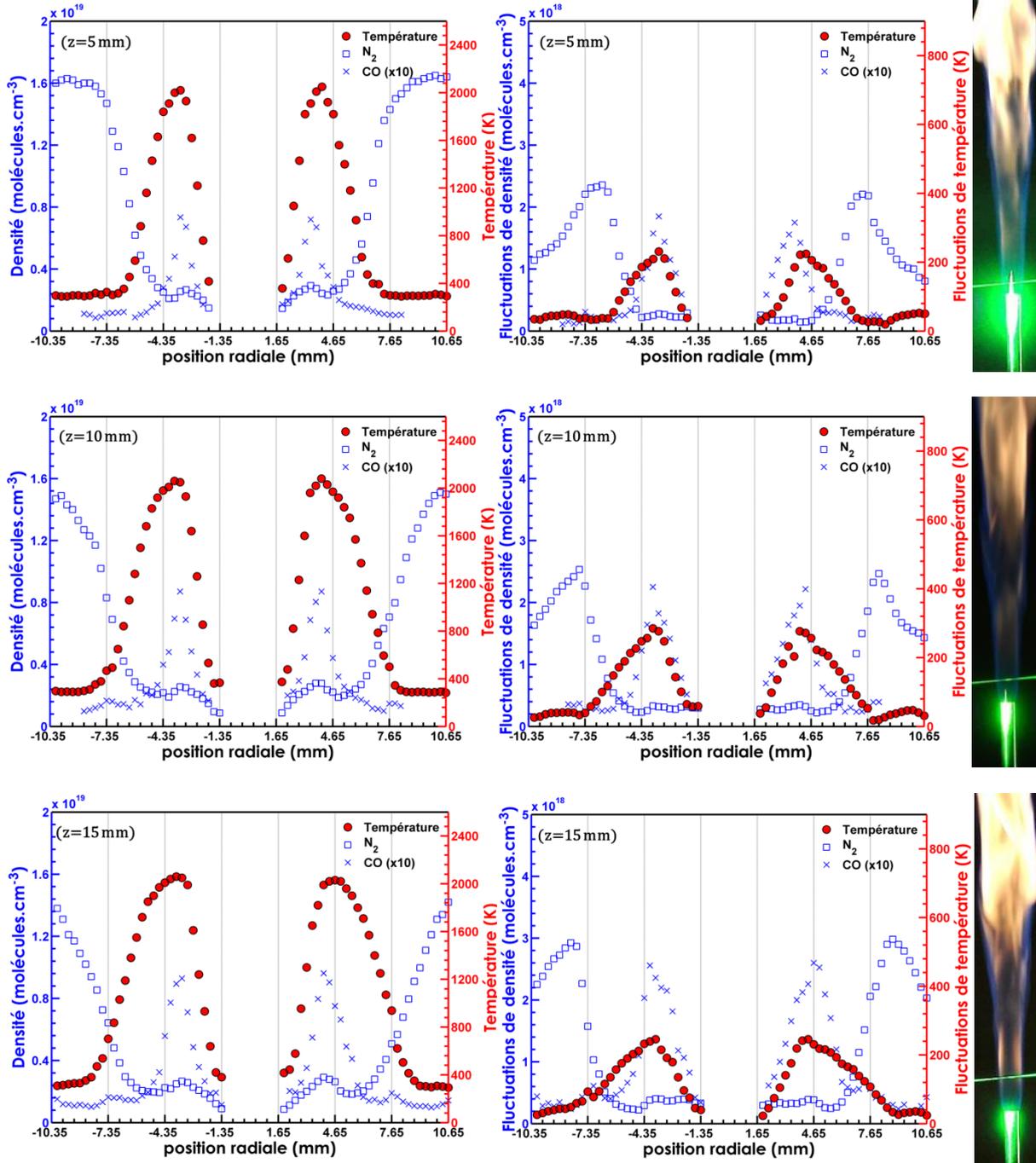


Figure 7-3 : Profils radiaux de la moyenne des températures (en rouge) et des concentrations de N_2 et CO (en bleu) obtenues à partir des spectres Raman instantanés acquis dans un jet de flamme de diffusion de méthane ($Re=2700$) pour différentes hauteurs au-dessus du jet $z=5$ mm, $z=10$ mm, $z=15$ mm, $z=20$ mm, $z=30$ mm, $z=40$ mm. Les lignes verticales représentent les volumes de mesures simultanées.



7.2 Flamme jet accrochée

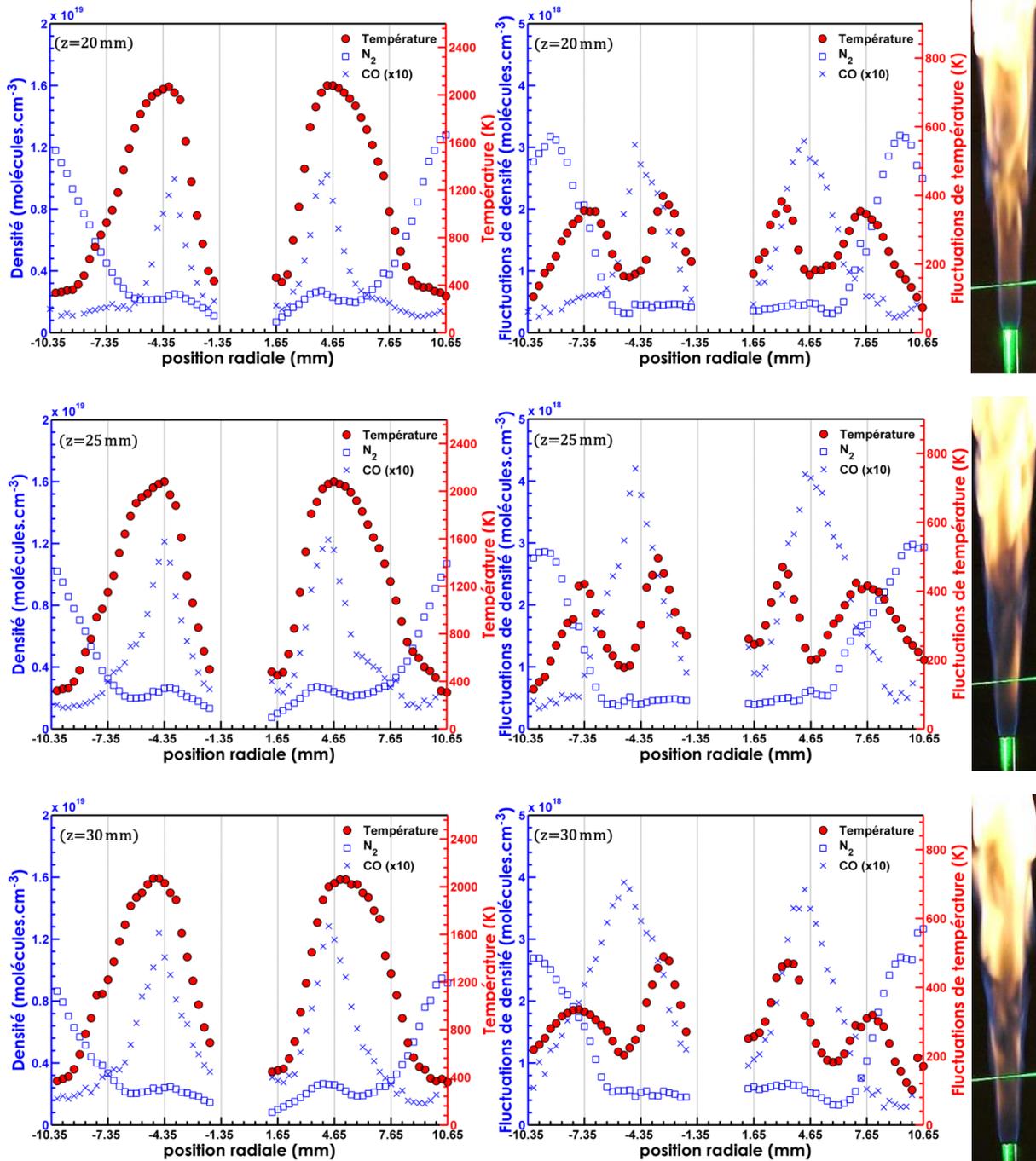


Figure 7-4 : Profils radiaux de la moyenne des températures (en rouge) et des concentrations de N_2 et CO (en bleu) obtenues à partir des spectres Raman instantanés acquis dans un jet de flamme de diffusion méthane-air accrochée ($Re=3200$) pour différentes hauteurs au-dessus du jet $z=5$ mm, $z=10$ mm, $z=15$ mm, $z=20$ mm, $z=25$ mm, $z=30$ mm. Les lignes verticales représentent les volumes de mesures simultanées.

Les profils radiaux présentent une symétrie correcte. L'absence de mesures de températures et de concentrations de N_2 dans les positions radiales comprises entre -1.35 mm et 1.35 mm s'explique par le fait que cette molécule est absente du fluide injecté (méthane pur). Avec la hauteur, les pics de température s'écartent légèrement de l'axe central du brûleur. Nous pouvons aussi noter qu'avec la hauteur, les gradients internes de température deviennent moins raides. Ces gradients internes, de l'ordre de $850 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$, sont nettement plus forts que ceux mesurés dans la flamme laminaire (aux alentours de $350 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$), tandis que les gradients externes sont très proches. Ce résultat démontre que la diffusion de la chaleur est affectée par la turbulence dans la couche de mélange interne et que nos mesures en fournissent des informations quantitatives. À proximité du brûleur, $z < 20 \text{ mm}$, le maximum de fluctuations de température est observé au maximum de la température. Plus en aval, des pics de fluctuations de températures apparaissent dans les zones de gradients de températures moyennes, illustrant l'apparition de battements de la zone de température élevée dus à la flottabilité de l'écoulement (Figure 7-2) et à l'apparition de la transition à la turbulence (Figure 7-4).

La concentration d'azote, nulle sur l'axe, augmente progressivement lorsque l'on s'écarte du jet et que ce dernier se mélange avec l'air ambiant. Le profil de concentration de N_2 est le résultat du processus de mélange et du champ de température imposé par la flamme. Ainsi, les concentrations d'azote commencent à augmenter très légèrement avant de diminuer au voisinage du maximum de température, entre $r=3 \text{ mm}$ et $r=4 \text{ mm}$. Puis au-delà de 4.5 mm , elles augmentent significativement, témoignant de la diffusion des gaz brûlés dans les gaz environnants et de la baisse progressive de la température. Les fluctuations de N_2 augmentent avec la concentration moyenne.

Un maximum de concentration de CO est obtenu autour des positions -4 et 4 mm, ce qui correspond à une région riche et à haute température. Cette concentration de CO croît avec la hauteur au-dessus de la sortie du jet de méthane. Les pics de concentrations de CO sont compris entre 0.8 et $1.25 \times 10^{18} \text{ molécules}\cdot\text{cm}^{-3}$, des valeurs bien plus élevées que celles observées dans une flamme de diffusion à des hauteurs semblables, comprises entre 1.5 et $3.5 \times 10^{17} \text{ molécules}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Figure 5-22). Sur la même gamme de hauteur (z inférieur à 10 mm), les pics de concentrations de CO varient peu avec la hauteur, contrairement à ceux observés dans la flamme laminaire. Les maxima de fluctuations de CO sont observés quand la concentration de CO est maximale.

Cette description des grandes lignes communes des deux flammes accrochées ($Re=2700$ et $Re=3200$) montrent déjà par quelques comparaisons avec la flamme laminaire que la combustion est affectée par l'écoulement (modification des gradients de températures, de concentrations en CO). Une comparaison plus détaillée entre les deux flammes montre l'influence du niveau de turbulence du jet sur les propriétés moyennes mesurées.

Les valeurs maximales de températures moyennes sont sensiblement égales (elles sont très légèrement supérieures (~ 80 K) pour $Re=2700$). Les épaisseurs de flammes moyennes, définies ici comme la largeur à mi-hauteur des profils moyens de température, sont du même ordre de grandeur, de l'ordre de 3.1 mm à $z=5$ mm, pour les deux nombres de Reynolds. Plus en aval, les flammes de faibles nombres de Reynolds s'épaississent plus rapidement : à titre d'exemple, l'épaisseur de la flamme pour $z=30$ mm s'élargit d'un facteur deux pour atteindre 6 mm ($Re=2700$) contre 4.8 mm pour un $Re=3200$. Les valeurs maximales de CO augmentent avec la hauteur au-dessus du brûleur, mais peu par rapport à l'augmentation observée en laminaire (Figure 5-22). Ce résultat montre que la vitesse élevée du jet modifie la diffusion de la chaleur vers le jet combustible et donc affecte la production de CO. Cette différence peut être associée à la réduction du temps de séjour du combustible dans les régions à haute température, mais cela ne permet pas d'expliquer l'augmentation de CO observée aux environs de $z=20-30$ mm pour $Re=3200$ par rapport à $Re=2700$. Les propriétés locales de l'écoulement doivent donc être considérées, comme la turbulence locale et la dissipation scalaire locale. Cette observation ouvre donc des perspectives pour réaliser des mesures de vitesse en simultané, et pour compléter les mesures de diffusion Raman afin d'accéder à la mesure de fraction de mélange et de ses gradients. Entre ces deux nombres de Reynolds, nous pouvons aussi observer une différence dans la position relative du pic de CO par rapport à celui de la température. Pour les flammes laminaires, le pic de CO se trouve dans le gradient interne de température, à une température proche de 1700 K. Pour les jets turbulents, ce pic de CO est lui aussi dans le gradient interne. Cependant, pour $Re=2700$, le pic de CO tend à s'aligner sur le pic de température (~ 2000 K). Ces résultats montrent qu'il est important de caractériser la diffusion de la chaleur et des espèces dans la couche de mélange interne.

Cette observation sur les valeurs plus élevées de CO pour $Re=3200$ est intéressante si l'on considère que pour cette valeur de Reynolds la flamme peut se décrocher du brûleur, signe qu'elle subit des étirements trop importants. Pour pousser plus loin l'analyse, une mesure de la dissipation scalaire est requise, mais nous ne pouvons la réaliser en l'état. Il est néanmoins possible d'observer si la diffusion de la chaleur est nettement modifiée entre les deux Reynolds, en analysant les gradients de température dans la couche de mélange interne. Cette mesure montrera aussi si une estimation de la dissipation scalaire est envisageable ultérieurement. Pour que la mesure de gradient de température ne soit pas affectée par l'incertitude de chaque mesure, la dérivée est calculée sur un ensemble de points dans le profil. Les mesures sont prises sur la même zone d'intérêt (points en jaune sur la Figure 7-5) pour correspondre à des mesures simultanées.

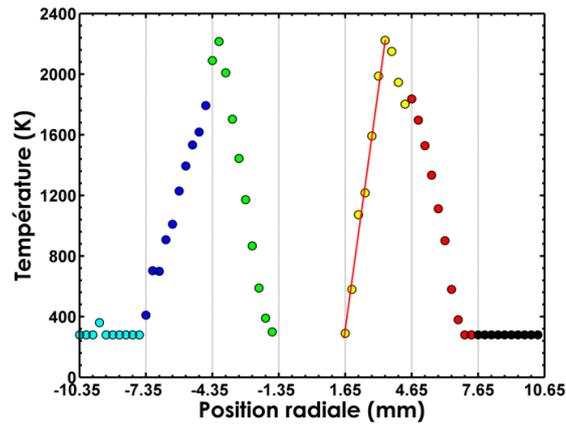


Figure 7-5 : Exemple de profil radial de températures instantanées obtenus à partir des spectres Raman instantanés de N_2 (résolution spatiale de $300 \mu\text{m}$) dans un jet de flamme de diffusion de méthane ($Re=2700$) à une hauteur $z=5 \text{ mm}$. L'ajustement linéaire est représenté par le trait rouge et les lignes verticales représentent les volumes de mesures simultanées.

Nous observons clairement que pour une position donnée, un plus faible gradient de température est obtenu avec le faible nombre de Reynolds (Figure 7-6-a) comparé au gradient de température obtenu avec un plus fort nombre de Reynolds (Figure 7-6-b). Les valeurs de gradient de température sont très peu dispersées pour $Re=2700$, et aucune valeur au-dessus de $1100 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ n'est observée. Pour $Re=3200$, si les valeurs moyennes sont assez proches du cas précédent, nous observons que les valeurs sont nettement plus dispersées, conduisant à l'existence d'un ensemble de valeurs jamais observées pour $Re=2700$. Ces fortes valeurs de gradient de température instantanés illustrent que le transport de la chaleur vers le combustible est nettement affecté entre les deux valeurs de nombre de Reynolds, et ce même si la différence de nombre de Reynolds est faible, ce qui peut conduire aux plus fortes concentrations de CO observées et au fait que la flamme puisse facilement se décrocher du brûleur pour $Re=3200$.

7.3 Flamme suspendue

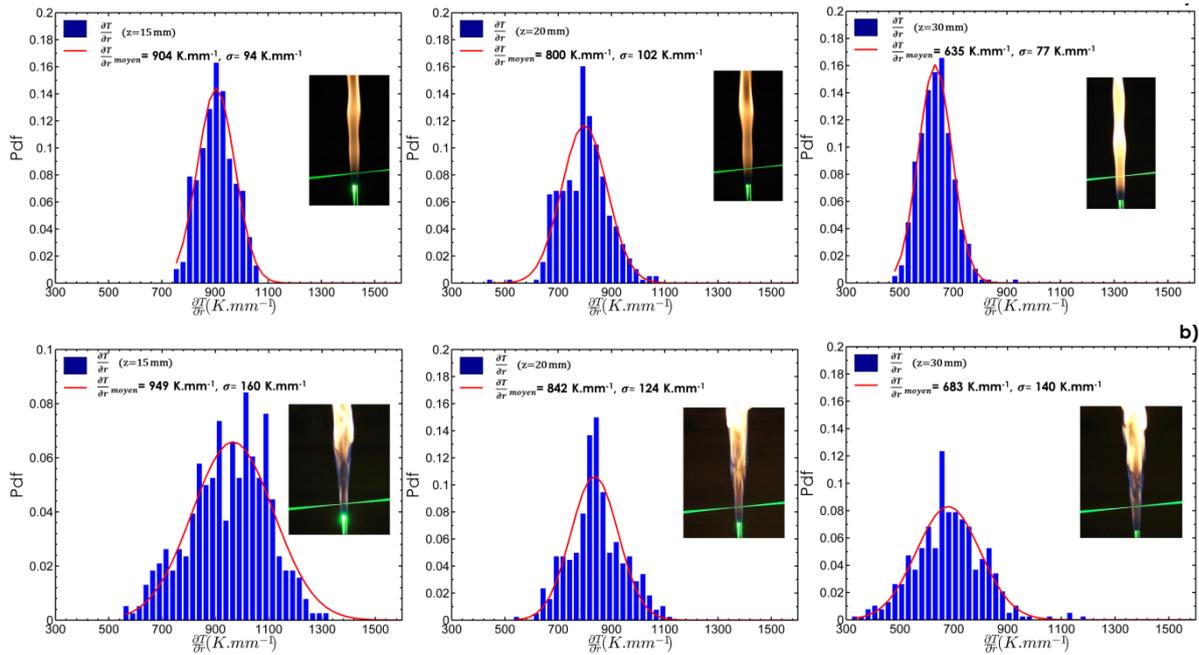


Figure 7-6 : Pdf de gradient de températures calculées à partir de 400 valeurs instantanées. L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de gradient de température obtenue dans un jet d'une flamme de diffusion accrochée à différentes hauteurs pour différents Reynolds (a) $R_e=2700$, (b) $R_e=3200$.

7.3 Flamme suspendue

Le nombre de Reynolds de 3200 correspond à la transition flamme accrochée-flamme suspendue. Pour cette valeur, les deux états de flamme peuvent se rencontrer. Les mesures de température et de concentrations de N_2 et CO ont été réalisées une fois la flamme suspendue. La Figure 7-7 montre les profils radiaux de leurs moyennes et fluctuations. Le premier profil radial est mesuré à une hauteur de 20 mm, qui correspond à la hauteur minimale où la flamme est observée. À cette hauteur, sa présence est intermittente, conduisant à une température moyenne modérée (valeur maximale de 800 K) et à des fluctuations élevées (500 K). L'air entraîné par le jet sous la flamme conduit à avoir maintenant une concentration notable d'azote sur l'axe. De cette concentration d'azote mélangé avec le méthane du jet, on déduit une richesse sur l'axe de 13.5 en moyenne, avec des fluctuations de 21.6 %. Cette valeur de richesse est plus élevée que la limite d'inflammabilité supérieure du méthane (richesse de 1.7), et conduit à une combustion partiellement prémélangée (Figure 7-7).

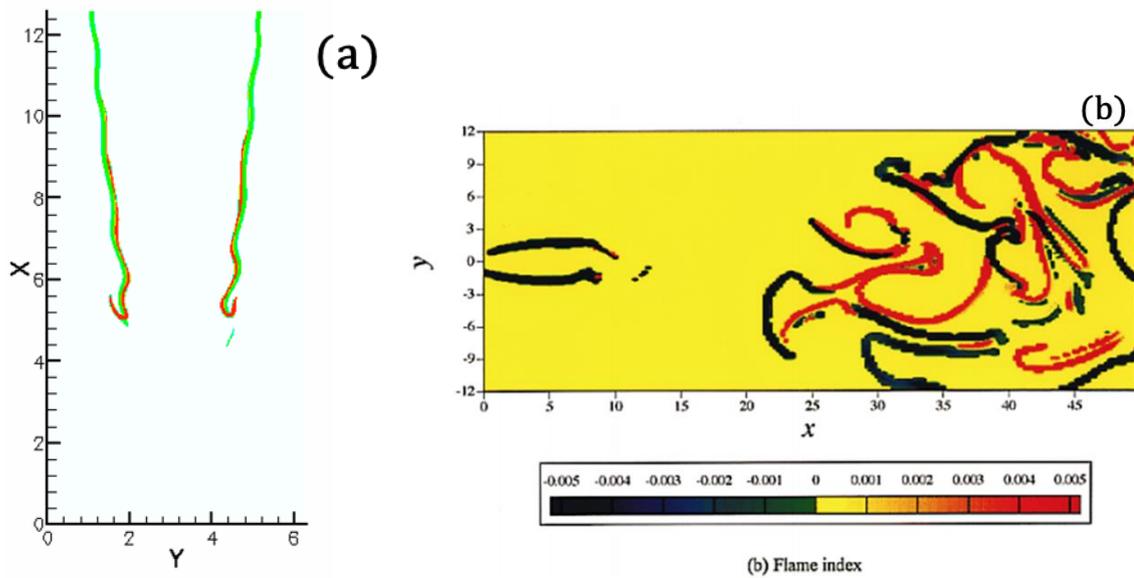
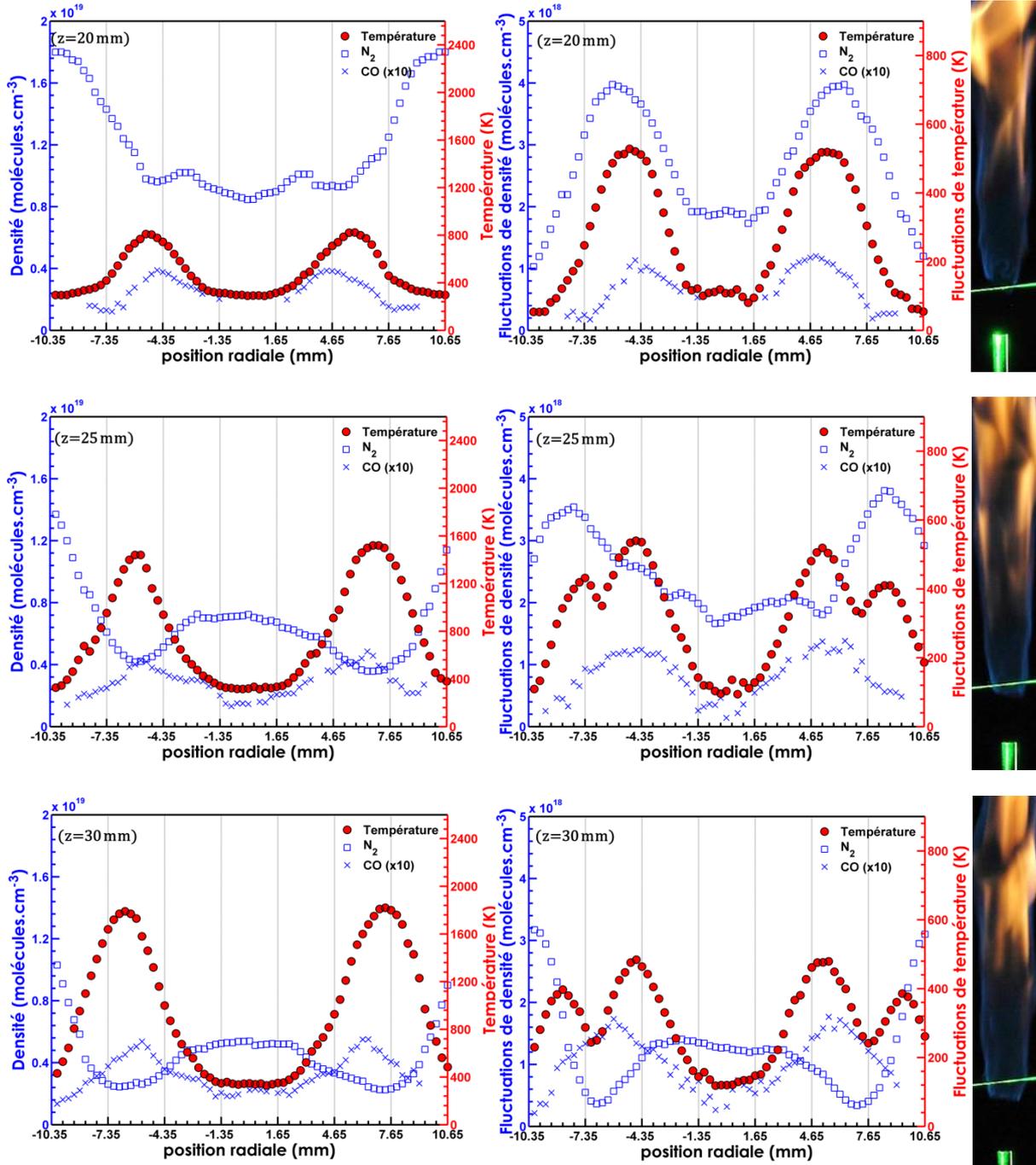


Figure 7-7: Iso-contours de flamme (a) la couleur vert illustre la flamme de diffusion et la couleur rouge la flamme de prémélange [274], (b) la couleur noire illustre la flamme de diffusion, la couleur rouge la flamme de prémélange [275].

La structure de la flamme triple présentée dans la Figure 7-2 est déformée par la structure aérodynamique du jet : fort gradient de fraction de mélange, structures tourbillonnaires liées à l'écoulement. Cette déformation conduit à l'établissement d'une flamme riche prémélangée qui s'étend en aval, le long de la panache de flamme de diffusion (Figure 7-7). Cette structure conduit à un ensemble de différences de résultats par rapport à la flamme accrochée de même nombre de Reynolds (Figure 7-8).

7.3 Flamme suspendue



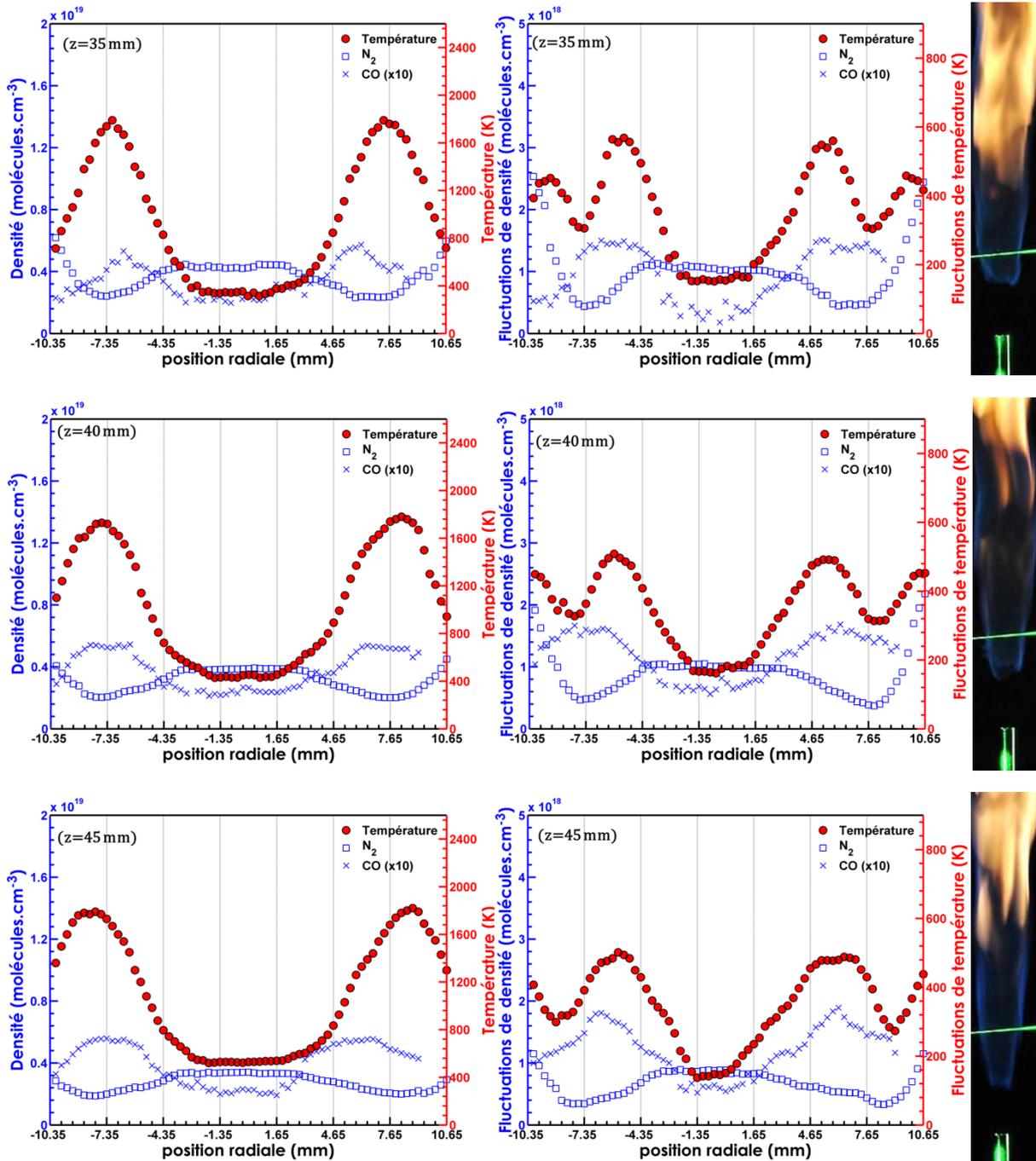


Figure 7-8 : Profils radiaux de la moyenne des températures (en rouge) et des concentrations de N_2 et CO (en bleu) obtenues à partir des spectres Raman instantanés acquis dans un jet de flamme de diffusion méthane-air suspendue ($Re = 3200$) pour différentes hauteurs au-dessus du jet $z = 20$ mm, $z = 25$ mm, $z = 30$ mm, $z = 35$ mm, $z = 40$ mm, $z = 45$ mm. Les lignes verticales représentent les volumes de mesures simultanées.

L'entraînement de l'air par le jet de la sortie du brûleur à la base de la flamme conduit aussi à élargir le diamètre moyen de la flamme. L'angle de cette dernière est plus ouvert que pour le cas accroché, comme le montre la position du maximum de température en s'éloignant de la base de la flamme. L'épaisseur de la flamme, définie comme la largeur des profils moyens de température, est plus large pour la flamme suspendue que pour la flamme accrochée, et on note des maxima de température plus faibles que dans la flamme accrochée, autour de 1800 K contre 2000 K à partir de $z=30$ mm, malgré la présence systématique de la flamme à ces hauteurs. Cette plus grande épaisseur et cette température moyenne inférieure au pic peuvent s'expliquer par les plus grandes oscillations latérales de la flamme, comme le confirme la largeur des profils de fluctuations de température. Le prémélange partiel du combustible sous la flamme modifie aussi les profils de concentrations de CO. Les pics de concentration de CO sont faibles et restent faibles même lorsque la distance au brûleur augmente, contrairement au cas de la flamme accrochée. Les pics de CO sont élargis et ont ainsi une largeur proche de celle des pics de température dans la flamme accrochée, où le pic de CO reste plus étroit et plus confiné dans la partie interne du pic de température. Pour savoir si cette modification des profils radiaux de CO provient d'une modification de structure de flamme ou des fluctuations radiales de la flamme, il faudrait comparer des mesures simultanées de température et de CO. Cet objectif nécessite de modifier le grandissement de la prise de vue afin de mesurer simultanément le long d'un volume de mesure de plus grande longueur.

On a observé que le prémélange partiel sous la flamme conduisait à l'augmentation du diamètre de la flamme, et donc à une diminution de la dissipation scalaire par rapport à la flamme accrochée : diamètre de flamme élargi et diminution de la fraction de mélange par le prémélange sous la flamme. Nous ne sommes pas encore en capacité de mesurer la fraction de mélange et donc la dissipation scalaire, mais nous pouvons cependant observer une conséquence de cette réduction de la dissipation scalaire. Cette réduction se traduit par des gradients radiaux de température plus faibles en moyenne que dans le cas de la flamme accrochée (Figure 7-9). Les distributions de gradients de température montrent des valeurs maximales de gradients autour de $1100 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$, identiques à celles observées pour les flammes accrochées, et un ensemble de valeurs plus faibles que celles des flammes accrochées pour la même hauteur.

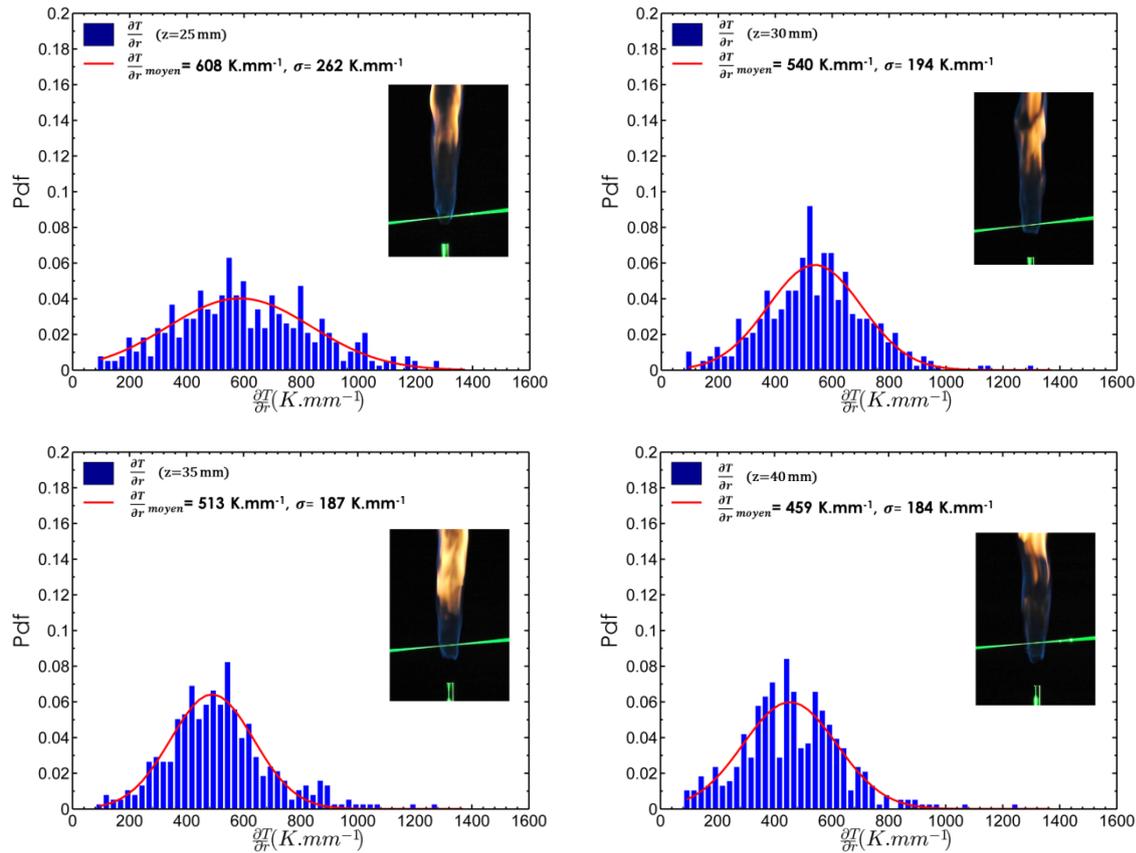


Figure 7-9 : Pdf de gradient de températures calculées à partir de 400 valeurs instantanées. L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de gradient de température obtenue dans un jet d'une flamme de diffusion suspendue à différentes hauteurs.

L'ensemble des résultats montrent le potentiel du dispositif de mesure et du protocole expérimental développé pour obtenir des mesures simultanées de températures et de concentrations. Cette approche doit être étendue aux molécules polyatomiques pour permettre une mesure instantanée de la dissipation scalaire. Il s'agit là de poursuivre le développement de la modélisation des spectres Raman. Cet objectif est poursuivi dans la thèse qui prolonge nos travaux par la modélisation des spectres de CO_2 et de H_2O . La modélisation des spectres de CO_2 , permettra aussi de résoudre la question du chevauchement des spectres de CO_2 et O_2 , qui n'a pas permis de présenter les mesures de concentrations de O_2 dans ce chapitre. Une fois ce complément théorique apporté, le dispositif développé est déjà mature pour obtenir des mesures instantanées dans des flammes turbulentes, avec l'originalité de pouvoir envisager ces mesures dans des flammes légèrement fuligineuses, ou en présence de gouttes grâce à la thermométrie par diffusion Raman, ce qui n'est pas envisageable par thermométrie Rayleigh.

Conclusion et perspectives

Les grandes difficultés de mesure par diffusion Raman spontanée dans les gaz résident dans la faible efficacité du signal Raman. Cette difficulté est encore accrue dans les flammes à cause des températures élevées (réduisant encore la densité), les résolutions spatiales requises et la luminosité de la flamme. Dans de tels environnements, où le signal de diffusion est noyé dans celui de l'émission de flamme, il était nécessaire d'augmenter le rapport S/B pour réaliser des mesures Raman mono-coups précises. Nous avons proposé de résoudre ces difficultés en utilisant d'une part des sources laser puissantes avec une énergie supérieure à 1 J par impulsion, et d'autre part en utilisant des systèmes de détection CCD rétro-éclairés accompagnés d'un obturateur rapide.

L'objectif de ce travail était dans un premier temps de développer et d'optimiser un dispositif original de diffusion Raman spontanée et dans un second temps de l'évaluer en réalisant des mesures de températures et de concentrations des espèces majoritaires 1D en instantané pour l'étude des milieux réactifs et en particulier des flammes turbulentes.

Une grande partie de la thèse a ainsi été consacrée au développement du système d'obturation électro-optique. L'obturateur électro-optique développé offre une porte de durée de quelques centaines de nanosecondes, et a montré sa capacité à réduire significativement les effets d'émission des flammes à forte luminosité pour obtenir des forts rapports S/B malgré une efficacité encore limitée par la transmission des polariseurs. La qualité de l'obturateur a été démontrée d'une part sur des flammes dans des milieux de luminosité modérée comme des flammes de prémélange et d'autre part à la base de flammes fuligineuses de fortes luminosité. Ce dispositif permet d'acquérir des signaux de très bonne qualité dans ces milieux à luminosité modérée à partir desquelles nous avons mesuré les températures instantanées. Le grand potentiel de l'obturateur électro-optique a été mis en évidence en analysant sa capacité à éliminer les lumières parasites d'émission des

flammes de diffusion hydrocarbures-air à forte luminosité, y compris celles qui sont en partie fuligineuses.

L'originalité de la technique de diffusion Raman employée durant cette thèse repose sur la mesure simultanée de températures et de concentrations des espèces majoritaires sans faire appel à d'autres techniques de mesure. En premier lieu, la capacité de la diffusion Raman spontanée en tant que méthode de thermométrie mono-coup a été testée avec succès dans une flamme. L'écart relatif entre les températures moyennes mesurées dans les gaz brûlés et celles données par la modélisation de flamme est inférieur à 1 % grâce à une procédure d'extraction in-situ de la fonction d'appareil du dispositif expérimental. Compte tenu de la faible population des niveaux vibrationnels supérieurs à faible températures, la mesure de température par diffusion Raman vibrationnelle peut avoir une faible précision à température modérée. Grâce un protocole expérimental spécifique permettant une détermination fine et in-situ des fonctions d'appareil, la mesure de température s'est avérée précise pour des températures aussi faibles que 400 K. L'analyse de la thermométrie Raman à basse température a montré qu'une meilleure précision était obtenue avec la modélisation de O₂ comparée à celle N₂, compte tenu des différences de structures vibrationnelles de ces molécules. Il s'agit donc de trouver le bon compromis entre résolution spatiale de la mesure et incertitudes des mesures instantanées. Les incertitudes des mesures instantanées obtenues avec les deux réseaux sont inférieures à 5 % pour une résolution spatiale de 300 μm et constitue le meilleur compromis avec le dispositif expérimental utilisé. Dans le cas d'un front de flamme de prémélange méthane-air, l'effet de nivellement spatial sur la mesure de température par diffusion Raman spontanée en fonction de la taille du volume de mesure a été analysé, la conclusion est que la longueur du volume de mesure doit donc rester inférieure à 300 μm. Des mesures plus résolues spatialement pourront être obtenues en disposant d'un laser plus énergétique, en veillant à conserver une irradiance inférieure au seuil de claquage (34 GW/cm²).

Lors des mesures dans des flammes de diffusion fuligineuses à forte luminosité, la fluorescence de C₂ devient importante. Un protocole a été adopté pour atténuer ce problème dans le cas laminaire. La soustraction de la contribution d'un modèle de la fluorescence de C₂ a été réalisée et a permis d'obtenir des signaux de qualité satisfaisante pour réaliser des mesures quantitatives. Des mesures correctes de température instantanée sur une flamme de diffusion laminaire ont été obtenues en tenant en compte de l'impact de la fluorescence de C₂ sur les mesures quantitatives. Ainsi, dans les perspectives de la thèse, il serait intéressant de remplacer le premier polariseur par un cube séparateur polarisant, pour mettre en place un deuxième système de détection qui recueillera simultanément la composante croisée de la lumière non-polarisée. Ces deux systèmes de détection nous permettront de collecter de manière simultanée la part fortement polarisée du signal Raman et celle non polarisée chevauchée par les fonds des émissions parasites lumineuses, deux paramètres essentiels à l'obtention de spectres Raman de bonne qualité. Ainsi, des travaux

sur les flammes riches, où les signaux de fluorescence induite par laser peuvent interférer avec les spectres Raman, sont envisageables [119,245].

Ensuite, le potentiel de la diffusion Raman spontanée à fournir des mesures de concentrations instantanées a été analysé par des mesures de N_2 , O_2 et CO dans les flammes. La bonne détectabilité du fort signal de N_2 et O_2 a permis une mesure de concentration avec une précision moyenne supérieure à 99 % pour ces molécules. Quant aux mesures réalisées sur la molécule de CO en très faible quantité dans les milieux de faible richesse, elles ont montré qu'il est possible d'effectuer des mesures quantitatives moyennes de CO à l'aide de la diffusion Raman spontanée avec une précision supérieure à 98 % en moyenne dans les flammes riches pour des résolutions spatiales de 300 μm . Malgré la bonne précision de la détermination de la concentration de CO , de plus fortes incertitudes sont obtenues. Ces dernières sont réduites pour des longueurs de volume de mesure plus large (600 μm). La réduction supplémentaire de ces fortes valeurs d'incertitude obtenue du fait de la faible détectabilité de CO a été analysée en étudiant un système de détection plus sensible.

La comparaison des performances des détecteurs BI-CCD et BI-EMCCD accompagnés de l'OCP à celles des caméras ICCD a été réalisée afin d'évaluer la précision et les incertitudes des mesures de diffusion Raman en flammes. Les résultats obtenus avec la BI-CCD et la BI-EMCCD pour la température, le gradient de température et la forte densité sont en bon accord avec les calculs laminaires 1D de flamme adiabatique fournis par COSILAB. Notons que la BI-EMCCD a montré qu'elle est le détecteur le plus sensible et qu'elle offre la meilleure détectabilité des espèces à faibles concentrations comme le CO . Les mesures quantitatives avec l'ICCD sont limitées à des plus grands volumes de mesure, et les mesures de densité doivent être associées à une autre méthode de mesure de la température que celle de la diffusion Raman spontanée proposée ici, comme la diffusion de Rayleigh par exemple.

Enfin, la mesure de températures et de concentrations a été analysée sur une flamme-jet turbulente, dans les régions à faible fluorescence de C_2 en présence des suies. Les résultats préliminaires obtenus illustrent le potentiel de la diffusion Raman spontanée pour construire une base de données importante pour la modélisation numérique des flammes. Cette étude préliminaire ouvre ainsi des perspectives pour l'analyse des écoulements réactifs turbulents par des mesures 1D simultanées de la température et la concentration des espèces principales.

D'un point de vue technologique, il serait envisageable d'améliorer le système de collection en augmentant davantage l'ouverture du premier télescope, soit en réduisant la distance focale des lentilles utilisées (dans ce cas, le premier télescope doit être approché du milieu à étudier), soit en gardant une longue distance focale du premier télescope, dans cette situation des lentilles de plus grands diamètres doivent être utilisées. Les mesures également envisagées consistent à associer la mesure par diffusion Raman spontanée à la

caractérisation bidimensionnelles des flammes par fluorescence induite par laser des espèces radicalaires formées telles que NO ou OH.

La poursuite du travail sur l'augmentation du rapport S/B en améliorant le signal pourra encore être envisagée pour obtenir des mesures de meilleures qualités dans les flammes de diffusion fuligineuses, notamment turbulentes. La première évolution à envisager consiste à augmenter l'efficacité du système de collection en améliorant la transmission et le rapport d'extinction des polariseurs du système d'obturation électro-optique. La deuxième modification envisageable pour augmenter le signal Raman nécessite d'accroître l'énergie laser pour atteindre une énergie de 2 J en ajoutant un étage d'amplification supplémentaire ou en retravaillant sur l'imagerie du faisceau et l'efficacité du cristal doubleur. Le gain en signal permettrait d'envisager des mesures de concentrations de CO précises avec de faibles incertitudes.

Le système mis au point au cours de ce travail, et des thèses de G. Cléon [34] et A. Lo [50], offre de larges perspectives. Il a en effet été utilisé dans le cadre de plusieurs études dédiées à la compréhension des processus physico-chimiques qui ont lieu durant l'initiation de la combustion par plasma d'arc ou de décharges nanosecondes. Notre protocole reposant sur la modélisation des spectres expérimentaux de diffusion Raman, présente l'intérêt de pouvoir analyser des milieux à l'équilibre thermodynamique ou hors équilibre. Cependant, cette démarche est encore limitée à des spectres de molécules diatomiques. Pour les molécules polyatomiques, la présence de plusieurs modes de vibrations multiplie les niveaux d'énergies vibrationnelles caractérisant ces molécules. Le nombre de transitions correspondant à un changement d'état ro-vibrationnel est ainsi beaucoup plus important que pour une simple molécule diatomique. La suite des travaux s'oriente ainsi vers la modélisation de molécules polyatomiques, comme CO₂. Cette molécule est essentielle dans l'analyse des mécanismes de combustion et présente un intérêt tout particulier dans de nouvelles voies de combustion dans les solutions de transitions énergétiques (oxycombustion diluée au CO₂, combustion diluée, combustion de gaz résiduels, syngaz ou biogaz...). Complété par des mesures de H₂O et CH₄, le dispositif expérimental mis en place au cours de cette thèse permettra d'orienter les études vers la réalisation des mesures de diffusion Raman dans des milieux complexes tels que les flammes turbulentes, les flammes en régime dilué, la combustion en mélange stratifié, la couche limite plasma, et les chambres de combustion plus complexes.

Une autre mesure pouvant également être envisagée est la cartographie bidimensionnelle de température instantanée par imagerie Raman. Pour la réaliser en mono-coup, l'imagerie Raman pour l'espèce N₂ Stokes pourrait être acquise simultanément à l'imagerie Raman Anti-Stokes. Pour ce faire, la mise en place d'un autre système de détection face au système de détection actuelle est nécessaire. Cependant, cette mesure limite la mesure d'espèce à une seule molécule retirant le grand avantage de la mesure

actuelle, c'est-à-dire pouvoir effectuer des mesures simultanées de températures et de concentrations de plusieurs espèces majoritaires en 1D.

Bibliographie

- [1] BP 2011 Statistical Review of World Energy
- [2] Gregor M a., Seffrin F, Fuest F, Geyer D and Dreizler a. 2009 Multi-scalar measurements in a premixed swirl burner using 1D Raman/Rayleigh scattering *Proc. Combust. Inst.* **32** 1739–46
- [3] Frank J, Kaiser S and Long M 2005 Multiscalar imaging in partially premixed jet flames with argon dilution *Combust. Flame* **143** 507–23
- [4] Stopper U, Aigner M, Ax H, Meier W, Sadanandan R, Stöhr M and Bonaldo a. 2010 PIV, 2D-LIF and 1D-Raman measurements of flow field, composition and temperature in premixed gas turbine flames *Exp. Therm. Fluid Sci.* **34** 396–403
- [5] Biordi J C, Lazzara C P and Papp J F 1974 Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reactions in flames. I. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes *Combust. Flame* **23** 73–82
- [6] Barlow R, Wang G, Anselmofilho P, Sweeney M and Hochgreb S 2009 Application of Raman/Rayleigh/LIF diagnostics in turbulent stratified flames *Proc. Combust. Inst.* **32** 945–53
- [7] Eckbreth A C 1996 Laser diagnostics for combustion temperature and species (Amsterdam: Gordon and Breach) pp 209–73
- [8] Long M B and Chu B T 1981 Mixing Mechanism and Structure of an Axisymmetric Turbulent Mixing Layer *AIAA J.* **19** 1158–63
- [9] Long M B, Levin P S and Fourchette D C 1985 Simultaneous two-dimensional mapping of species concentration and temperature in turbulent flames. *Opt. Lett.* **10** 267–9
- [10] D. Müllera, W. Triebela, A. Bochmanna, G. Schmidla, D. Eckardta, A. Burkerta, J. Röperb M S 2003 Two-dimensional concentration and temperature measurements in

- extended flames of industrial burners using PLIF *SPIE VOL. 5191 Opt. Diagnostics Fluids, Solids, Combust. II* 1–9
- [11] Takagi, Toshimi and Shin, Hyun Dong and Ishio A 1981 A study on the structure of turbulent diffusion flame: properties of fluctuations of velocity, temperature, and ion concentration *Combust. Flame* **41** 261–71
- [12] Meier W and Keck O 2002 Laser Raman scattering in fuel-rich flames : background levels at different excitation wavelengths *Meas. Sci. Technol.* **13** 741–9
- [13] Cléon G, Stepowski D and Cessou A 2007 Long-cavity Nd:YAG laser used in single-shot spontaneous Raman scattering measurements. *Opt. Lett.* **32** 3290–2
- [14] Dibble R W, Masri A R and Bilger R W 1987 The spontaneous raman scattering technique applied to nonpremixed flames of methane *Combust. Flame* **67** 189–206
- [15] Barlow R S, Dibble R W and Lucht R P 1989 Simultaneous measurement of Raman scattering and laser-induced OH fluorescence in nonpremixed turbulent jet flames. *Opt. Lett.* **14** 263–5
- [16] Barlow R S, Frank J H, Karpets a. N and Chen J Y 2005 Piloted methane/air jet flames: Transport effects and aspects of scalar structure *Combust. Flame* **143** 433–49
- [17] Barlow R S and Karpets a. N 2004 Measurements of scalar variance, scalar dissipation, and length scales in turbulent piloted methane/air jet flames *Flow, Turbul. Combust.* **72** 427–48
- [18] Barlow R S, Karpets a. N, Frank J H and Chen J Y 2001 Scalar profiles and NO formation in laminar opposed-flow partially premixed methane/air flames *Combust. Flame* **127** 2102–18
- [19] Fuest F, Barlow R S, Geyer D, Seffrin F and Dreizler A 2011 A hybrid method for data evaluation in 1-D Raman spectroscopy *Proc. Combust. Inst.* **33** 815–22
- [20] Lindstedt R P, Ozarovskiy H C, Barlow R S and Karpets a. N 2007 Progression of localized extinction in high Reynolds number turbulent jet flames *Proc. Combust. Inst.* **31** 1551–8
- [21] Geyer D, Kempf A, Dreizler A and Janicka J 2005 Turbulent opposed-jet flames: A critical benchmark experiment for combustion LES *Combust. Flame* **143** 524–48
- [22] Taschek M, Egermann J, Schwarz S and Leipertz A 2005 Quantitative analysis of the near-wall mixture formation process in a passenger car direct-injection diesel engine by using linear raman spectroscopy. *Appl. Opt.* **44** 6606–15

- [23] Weikl M C, Beyrau F, Kiefer J, Seeger T and Leipertz A 2006 Combined coherent anti-Stokes Raman spectroscopy and linear Raman spectroscopy for simultaneous temperature and multiple species measurements *Opt. Lett.* **31** 1908–10
- [24] Ajrouche H, Lo A, Vervisch P and Cessou A 2015 Assessment of a fast electro-optical shutter for 1D Spontaneous Raman Scattering in flames *Meas. Sci. Technol.* **26** 075501 (9pp)
- [25] Measurement Science and Technology <http://iopscience.iop.org/journal/0957-0233/page/Highlights-2015>
- [26] COSILAB 2007 The Combustion Simulation Laboratory *Combust. Simul. Lab.*
- [27] Singh R 2002 C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect *Phys. Perspect.* **4** 399–420
- [28] Hibben H J 1939 *The Raman Effect and Its Chemical Applications* (New York: Reinhold Publishing Company,)
- [29] LAPP M and HARTLEY D L 1976 Raman Scattering Studies of Combustion *Combust. Sci. Technol.* **13** 199–210
- [30] Wehr L, Meier W, Kutne P and Hassa C 2007 Single-pulse 1D laser Raman scattering applied in a gas turbine model combustor at elevated pressure *Proc. Combust. Inst.* **31** 3099–106
- [31] SEVAULT A 2012 Investigation of the structure of oxy-fuel flames using Raman laser diagnostics *Phd Thesis (Norwegian Univ. Sci. Technol.)*
- [32] Sepman A V., Toro V V., Mokhov A V. and Levinsky H B 2013 Determination of temperature and concentrations of main components in flames by fitting measured Raman spectra *Appl. Phys. B* **112** 35–47
- [33] Taschek M, Egermann J, Schwarz S and Leipertz A 2005 Quantitative analysis of the near-wall mixture formation process in a passenger car direct-injection Diesel engine by using linear Raman spectroscopy *Appl. Opt.* **44** 6606–15
- [34] CLéon G 2007 *Diffusion Raman spontanée pour les flammes cryotechniques haute pression* (Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen)
- [35] Dreyer C, Parker T and Linne M a. 2004 Raman scattering at 532 and 355 nm in atmospheric pressure propane/air flames, with and without liquid fuels *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **79** 121–30
- [36] Kojima J and Nguyen Q-V 2004 Measurement and simulation of spontaneous Raman scattering in high-pressure fuel-rich H₂–air flames *Meas. Sci. Technol.* **15** 565–80

- [37] Kojima J and Nguyen Q V 2005 Quantitative analysis of spectral interference of spontaneous Raman scattering in high-pressure fuel-rich H₂-air combustion *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **94** 439–66
- [38] Lederman S 1977 The use of laser Raman diagnostics in flow fields and combustion *Prog. Energy Combust. Sci.* **3** 1–34
- [39] Murphy W F 1981 Intensities of Rotation and Vibration-Rotation Molecules *J. Raman Spectrosc.* **11** 339–45
- [40] Brodersen S 1979 *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids* (Berlin: Springer-Verlag)
- [41] Long D A 1977 *Raman spectroscopy* (London: McGraw-Hill)
- [42] Martín J and Montero S 1984 Raman intensities of ethane and deuterated derivatives *J. Chem. Phys.* **80** 4610
- [43] Avila G, Fernández J, Maté B, Tejada G and Montero S 1999 Ro-vibrational Raman Cross Sections of Water Vapor in the OH Stretching Region. *J. Mol. Spectrosc.* **196** 77–92
- [44] Marrocco M 2009 Comparative analysis of Herman-Wallis factors for uses in coherent anti-Stokes Raman spectra of light molecules *J. Raman Spectrosc.* **40** 741–7
- [45] Fernández J M, Punge a., Tejada G and Montero S 2006 Quantitative diagnostics of a methane/air mini-flame by Raman spectroscopy *J. Raman Spectrosc.* **37** 175–82
- [46] Kiefer J, Seeger T, Steuer S, Schorsch S, Weigl M C and Leipertz a 2008 Design and characterization of a Raman-scattering-based sensor system for temporally resolved gas analysis and its application in a gas turbine power plant *Meas. Sci. Technol.* **19** 085408
- [47] Herman R and Wallis R F 1955 Influence of Vibration-Rotation Interaction on Line Intensities in Vibration-Rotation Bands of Diatomic Molecules *J. Chem. Phys.* **23** 637
- [48] Bouanich J-P and Blumenfeld L 1986 On the vibration-rotational matrix elements for diatomic molecules *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **36** 87–111
- [49] Tipping R H and Bouanich J P 2001 On the use of Herman-Wallis factors for diatomic molecules *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **71** 99–103
- [50] Lo A 2012 *Diffusion raman spontanée pour la combustion turbulente et les plasmas* (Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen)
- [51] Marrocco M 2007 Reliability of Herman-Wallis factors for Raman spectroscopy of Q-branch molecular transitions *Chem. Phys. Lett.* **442** 224–7

- [52] Marrocco M 2009 Herman-Wallis factor to improve thermometric accuracy of vibrational coherent anti-Stokes Raman spectra of H₂ *Proc. Combust. Inst.* **32** 1 863–70
- [53] Marrocco M 2010 CARS thermometry revisited in light of the intramolecular perturbation *J. Raman Spectrosc.* **41** 870–4
- [54] Marrocco M 2011 Herman-Wallis correction in vibrational CARS of oxygen *J. Raman Spectrosc.* **42** 1836–42
- [55] Bohlin A, Nordström E, Bengtsson P E and Marrocco M 2011 On the sensitivity of rotational N₂ CARS thermometry to the Herman-Wallis factor *J. Raman Spectrosc.* **42** 1843–7
- [56] Buldakov M A, Cherepanov V N, Korolev B V and Matrosov I I 2003 Role of intramolecular interactions in Raman spectra of N₂ and O₂ molecules *J. Mol. Spectrosc.* **217** 1–8
- [57] Tipping R H and Ogilvie J F 1984 Herman-Wallis Factors for Raman Transitions of State Diatomic Molecules *J. RAMAN Spectrosc.* **15** 38–40
- [58] Bouanich J-P and Brodbeck C 1974 Moments de transition vibrationnelle des molécules diatomiques. Intensité des raies rovibrationnelles des bandes 0→2 et 0→3 et fonction dipolaire de CO *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **14** 1199–208
- [59] Knippers W, Helvoort K van and Stolte S 1985 Vibrational overtones of the homonuclear diatomics (N₂, O₂, D₂) observed by the spontaneous Raman effect *Chem. Phys. Lett.* **121** 279–86
- [60] Maroulis G 2003 Accurate electric multipole moment, static polarizability and hyperpolarizability derivatives for N₂ *J. Chem. Phys.* **118** 2673–87
- [61] Langhoff S R, Bauschlicher J C W and Chong D P 1983 Theoretical study of the effects of vibrational-rotational interactions on the Raman spectrum of N₂ *J. Chem. Phys.* **78** 5287–92
- [62] Buldakov M A, Ippolitov I I, Korolev B V, Matrosov I I, Cheglov A E, Cherepanov V N, Makushkin Y S and O.N. Ulenikov 1996 Vibration rotation Raman spectroscopy of gas media *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **52** 995–1007
- [63] Asawaroengchai C and Rosenblatt G M 1980 Rotational Raman intensities and the measured change with internuclear distance of the polarizability anisotropy of H₂, D₂, N₂, O₂, and CO *J. Chem. Phys.* **72** 2664
- [64] Penney C M, Goldman L M and Lapp M 1972 Raman scattering cross sections *Nat. Phys. Sci.* **235** 110–2
- [65] Campbell D H and Muntz E P 1980 Non-Boltzmann, non-Treanor vibrational level populations of electrical discharge excited nitrogen *J. Chem. Phys.* **72** 1487

- [66] Lo A, Cléon G, Vervisch P and Cessou A 2012 Spontaneous Raman scattering: a useful tool for investigating the afterglow of nanosecond scale discharges in air *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **107** 229–42
- [67] Press W., Flannery B., Teukolsky S. and V W 1992 *Numerical Recipes in C book set: Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press.)
- [68] B. Garbow K and Hillstrom J 2013 HEADAS MPFIT: A MINPACK-1 Least Squares Fitting Library in C <https://heasarc.gsfc.nasa.gov/ftools/caldb/help/HDmpfit.html>
- [69] Wehrmeyer J A, Cheng T and Pitz R W 1992 Raman scattering measurements in flames using a tunable KrF excimer laser *Appl. Opt.* **31** 1495–504
- [70] A. Brockhinke, P. Andresen K K-H 1995 Quantitative one-dimensional single-pulse multi-species concentration and temperature measurement in the lift-off region of a turbulent H₂ / air diffusion flame *Appl. Phys. B* **61** 533–45
- [71] Nandula S P, Brown T M, Pitz R W and Debarber P A 1994 Single-pulse , simultaneous multipoint multispecies Raman measurements in turbulent nonpremixed jet flames **19** 414–6
- [72] Cheng T S, Wehrmeyer J a. and Pitz R W 1992 Simultaneous Temperature and Multispecies Measurement in a Lifted Hydrogen Diffusion Flame *Combust. Flame* **91** 323–45
- [73] F. LIPP, J. HARTICK, E. P. HASSEI A J J 1992 COMPARISON OF UV RAMAN SCATTERING MEASUREMENTS TURBULENT DIFFUSION FLAME WITH REYNOLDS-STRESS MODEL PREDICTIONS IN A TURBULENT DIFFUSION FLAME WITH RAYNOLDS6STRESS MODEL PREDICTIONS *Twenty-Fourth Symp. Combust.* 287–94
- [74] Michaut X 1999 *Influence de la relaxation collisionnelle sur les raies Raman purement rotationnelles de H₂ perturbé par H₂, He, Ar, N₂ et H₂O en vue du diagnostic optique de la température: comparaison avec les raies rovibrationnelles de la branche Q* (Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne)
- [75] Rabenstein F and Leipertz A 1997 Two-dimensional temperature determination in the exhaust region of a laminar flat-flame burner with linear Raman scattering *Appl. Opt.* **36** 6989–96
- [76] Locke R, Hicks Y, Groot W De and Anderson R 2002 Spontaneous Raman Scattering: from Atmospheric CH₄/air Diffusion Flame to 55 Bar Jet-A-Fueled, Aviation Gas Turbine Combustor *22nd AIAA Aerodynamic Measurement Technology and Ground Testing Conference Fluid Dynamics and Co-located Conferences* (American Institute of Aeronautics and Astronautics)
- [77] Anderson T, Winter M and Woodward R 1995 Oxygen concentration measurements in a high pressure environment using Raman imaging *33rd Aerospace Sciences Meeting*

- and Exhibit Aerospace Sciences Meetings (American Institute of Aeronautics and Astronautics)*
- [78] Kojima J and Nguyen Q V 2002 Spontaneous Raman Scattering Diagnostics for High-Pressure Gaseous Flames *22nd AIAA Aerodynamic measurement technology and ground testing conference* (St. Louis, MO)
- [79] Marran D F, Stårner S H, Bilger R W, Frank J H and Long M B 1995 Intracavity technique for improved Raman/Rayleigh imaging in flames *Opt. Lett.* **20** 791–3
- [80] Kojima J and Nguyen Q-V 2002 Laser pulse-stretching with multiple optical ring cavities. *Appl. Opt.* **41** 6360–70
- [81] Nguyen Q V, Dibble R W, Carter C D, Fiechtner G J and Barlow R S 1996 Raman-LIF Measurements of Temperature , Major Species , OH , and NO in a Methane-Air Bunsen Flame *Combust. Flame* **2180** 499–510
- [82] Gaydon A G 1957 *The spectroscopy of flames* ed C Hall (London: Chapman & Hall)
- [83] Burrows M C 1965 Radiation Processes related to oxygen-hydrogen combustion at high pressures *Proceedings of the Combustion Institute* pp 207–15
- [84] Coxon J A 1980 Optimum Molecular Constants and Term Values for the $X^2\Pi$ ($v \leq 5$) and $A^2\Sigma^+$ ($v \leq 3$) states of OH *Can. J. Phys.* **58** 933–49
- [85] Dieke G H and Crosswhite H M 1962 The Ultraviolet Bands of OH *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2** 97–199
- [86] Vaidya W M 1934 Spectrum of the Flame of Ethylene , *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **147** 513–21
- [87] Gaydon A G 1942 Flame Spectra in the Photographic Infra-red *Proc. R. Soc. London A* **181** 197–209
- [88] SAMANIEGO J-M, EGOLFOPOULOS F N and BOWMAN C T 1995 CO₂* Chemiluminescence in Premixed Flames *Combust. Sci. Technol.* **109** 183–203
- [89] Slack M and Grillo A 1985 High temperature rate coefficient measurements of CO + O chemiluminescence *Combust. Flame* **59** 189–96
- [90] Hornbeck, G. A. and Herman R C 1951 Hydrocarbon Flame Spectra *Ind. Eng. Chem.* **43** 2739–57
- [91] Wehrmeyer J A, Yeralan S and Tecu K S 1995 Multispecies Raman imaging in flames by use of an unintensified charge-coupled device *Opt. Lett.* **20** 934–6
- [92] Paul P H, Cruyningen I Van, Hanson R K and Kychakoff G 1990 Experiments in Fluids High resolution digital flowfield imaging of jets *Exp. Fluids* **251** 241–51

- [93] Muirhead J C and McCallum F L 1961 Pneumatically driven shutter for high-speed cameras *J. Sci. Instrum.* **38** 264–5
- [94] Lyons P R a, Kilpin D and Gai S L 1984 A new high-speed electromechanical shutter *J. Phys. E.* **17** 108–10
- [95] Barlow R S and Miles P C 2000 A shutter-based line-imaging system for single-shot raman scattering measurements of gradients in mixture fraction *Proc. Combust. Inst.* **28** 269–77
- [96] Nguyen Q and Heights OH R 2005 High-speed electromechanical shutter for imaging spectrographs **1** US Patent 6,937,331
- [97] Kojima J, Fischer D and Nguyen Q-V 2010 Subframe burst gating for Raman spectroscopy in combustion. *Opt. Lett.* **35** 1323–5
- [98] Goranson R W and Butler E W 1984 Sub-microsecond electro-optical shutter *SPIE High Speed Photogr. Videogr. Photonics II* **497** 88–90
- [99] Simon P, Moulin B, Buixaderas E, Raimboux N, Herault E, Chazallon B, Cattey H, Magneron N, Oswald J and Hocrelle D 2003 High temperatures and Raman scattering through pulsed spectroscopy and CCD detection *J. Raman Spectrosc.* **34** 497–504
- [100] Matousek P, Towrie M, Ma C, Kwok W M, Phillips D, Toner W T and Parker A W 2001 Fluorescence Suppression in Raman Spectroscopy using a High Performance Picosecond Kerr Gate *J. RAMAN Spectrosc.* **32** 983–8
- [101] Everall N, Hahn T, Matousek P, Parker A W and Towrie M 2001 Picosecond time-resolved Raman spectroscopy of solids: capabilities and limitations for fluorescence rejection and the influence of diffuse reflectance *Appl. Spectrosc.* **55** 1701–8
- [102] Goldstein R 1968 Pockels Cell Primer *Laser Focus* **34** 21
- [103] Penzkofer a, Weinmann S and Biebl J 2000 Laser pulse selection with krypton triggered Kerr shutter *J. Phys. E.* **14** 1411–4
- [104] Hecht E 1987 Magneto-, acousto-, and electro-optical effect *NewFocus Appl. Note 02 Pract. Uses Appl. Electro- Opt. Modul.* <http://www.newfocus.com/>
- [105] Dunnington F 1931 The Electrooptical Shutter—its Theory and Technique *Phys. Rev.* **38** 1506–34
- [106] IDLAHCEN S 2011 *Imagerie femtoseconde d'un spray Diesel haute pression en proche sortie d'injecteur (Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen)*

- [107] Meier W, Keck O, Noll B, Kunz O and Stricker W 2000 Investigations in the TECFLAM swirling diffusion flame: Laser Raman measurements and CFD calculations *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **71** 725–31
- [108] Miller J H, Mallard W G and Smyth K C 1982 The observation of laser-induced visible fluorescence in sooting diffusion flames *Combust. Flame* **47** 205–14
- [109] Coe D S, Haynes B S and Steinfeld J I 1981 Identification of a Source of Argon-Ion-Laser Excited Fluorescence in Sooting Flames *Combust. Flame* **43** 211–4
- [110] D'Alessio A, Di Lorenzo A, Borghese A, Beretta F and Masri S 1976 , Study of the soot nucleation zone of rich methane-oxygen flames *Proceedings of the Combustion Institute 16*, pp 695–708
- [111] Masri a. R, Bilger R W and Dibble R W 1987 “Fluorescence” interference with Raman measurements in nonpremixed flames of methane *Combust. Flame* **68** 109–19
- [112] Miller J H, Mallard W G and Smyth K C 1982 Optical studies of PAHs in pyrolysis and diffusion flame environments *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Seventh International Symposium on Formations, Metabolism and Measurement* pp 905–19
- [113] Beretta F, Cincotti V, D'Alessio A and P. Menna 1985 Ultraviolet and Visible Fluorescence in the Fuel Pyrolysis Regions of Gaseous Diffusion Flames *Combust. Flame* **61** 211–21
- [114] Vanderhoff J A, Beyer R A, Kotlar A J and Anderson W R 1983 Ar+Laser-Excited Fluorescence of C₂ and CN Produced in a Flame *Combust. Flame* **49** 197–206
- [115] Sochet L-R, Lucquin M, Bridoux M, Crunelle-Cras M, Grase F and Delhay M 1979 Use of multichannel pulsed Raman spectroscopy as a diagnostic technique in flames *Combust. Flame* **36** 109–16
- [116] Eckbreth A C, Bonczyk P A and Verdick J F 1979 Combustion Diagnostics by Laser Raman and Fluorescence Techniques *Prog. Energy Combust. Sci.* **5** 253–322
- [117] Dieke G H and Kistiakowsky G B 1934 The Structure of the Ultraviolet Absorption Spectrum of Formaldehyde *Phys. Rev.* **45** 4–28
- [118] Rabenstein F, Egermann J and Leipertz A 1998 Vapor-Phase Structures of Diesel-Type Fuel Sprays : An Experimental Analysis *SAE 982543*
- [119] Magnotti G, Geyer D and Barlow R S 2014 Interference free spontaneous Raman spectroscopy for measurements in rich hydrocarbon flames *Proc. Combust. Inst.* **35** 3765–72
- [120] Martyshkin D V., Ahuja R C, Kudriavtsev a. and Mirov S B 2004 Effective suppression of fluorescence light in Raman measurements using ultrafast time gated charge coupled device camera *Rev. Sci. Instrum.* **75** 630–5

- [121] Rahn L A, Mattern P L and Farrow R L 1981 a comparison of coherent and spontaneous Raman combustion diagnostics *Proceedings of the Combustion Institute* **18** pp 1533–42
- [122] Eckbreth A C 1977 Effects of laser-modulated particulate incandescence on Raman scattering diagnostics *Appl. Phys.* **48** 4473–9
- [123] Ronney P D 1994 Laser versus conventional ignition of flames *Opt. Eng.* **33** 510–21
- [124] Switzer, G. L., Meyers, C. G., and Roh R W 1978 Gas Breakdown Thresholds in Flame Induced by Ruby Laser, *AIAA* **16** 766–8
- [125] Maier M 1976 Applications of Stimulated Raman Scattering *Appl. Phys.* **11** 209–31
- [126] S. Farhangi, V. Gyls R J 1994 Gas composition and temperature measurements in a rocket engine combustor using the Raman technique *32nd Aerosp. Sci. Meet. Exhib.* **10.2514/6**
- [127] Foust M, Pal S and Santoro R 1996 Gaseous propellant rocket studies using Raman spectroscopy *32nd Joint Propulsion Conference and Exhibit* Joint Propulsion Conferences (American Institute of Aeronautics and Astronautics)
- [128] DeMartini F and Ducuing J 1966 Stimulated Raman scattering in Hydrogen: a measurement of the vibrational lifetime *Phys. Rev. Lett.* **17** 117–9
- [129] Eckhardt G 1962 Stimulated Raman scattering from organic liquids *Phys. Rev. Lett.* **9** 455–7
- [130] V.V.Grigoryants, B.L.Davydov, M.E.Zhabotinski, V.F.Zolin, G.A.Ivanov, V.I.Smirnov Y K C 1977 Spectra of stimulated Raman scattering in silica-fiber waveguides *Opt. Quantum Electron.* **9** 351–2
- [131] Wehrmeyer J, Hartfield R, Trinh H, Dobson C and Eskridge R 2000 Raman Gas Species Measurements in Hydrocarbon- Fueled Rocket Engine Injector Flows *36 th AIAA / ASME / SAE / ASEE Conference Joint Propulsion & Exhibit* (Huntsville,Alabama)
- [132] Wehrmeyer, J. A., Cramer, J. M., Eskridge, R. H., and Dobson C L 1997 UV Raman Diagnostics for Rocket Engine Injector Development *AIAA 97*
- [133] Beyrau F, Datta a., Seeger T and Leipertz a. 2002 Dual-pump CARS for the simultaneous detection of N₂, O₂ and CO in CH₄ flames *J. Raman Spectrosc.* **33** 919–24
- [134] Clauss W, Fabelinsky V I, Kozlov D N, Smirnov V V, Stelmakh O M and Vereschagin K a. 2000 Dual-broadband CARS temperature measurements in hydrogen-oxygen atmospheric pressure flames *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **70** 127–31

- [135] Vestin F, Afzelius M and Bengtsson P E 2007 Development of rotational CARS for combustion diagnostics using a polarization approach *Proc. Combust. Inst.* **31** 833–40
- [136] Vestin F, Afzelius M, Brackmann C and Bengtsson P-E 2005 Dual-broadband rotational CARS thermometry in the product gas of hydrocarbon flames *Proc. Combust. Inst.* **30** 1673–80
- [137] A. N. Malov and S. Yu F 1988 XeCl and KrF excimer lasers for diagnostics of flames by spontaneous Raman scattering, *Combust. Explos. Shock Waves* **24** 431–4
- [138] Barlow R S 2007 Laser diagnostics and their interplay with computations to understand turbulent combustion *Proc. Combust. Inst.* **31** 49–75
- [139] LAURENDEAU N M 1988 Temperature measurements by light-scattering methods *Prog. energy Combust. Sci.* **14** 147–70
- [140] Miles P C 1999 Raman line imaging for spatially and temporally resolved mole fraction measurements in internal combustion engines *Appl. Opt.* **38**
- [141] R. W. Dibble, S. H. Sthrner, A. R. Masri and R S B 1990 An Improved Method of Data Aquisition and Reduction for Laser Raman-Rayleigh and Fluorescence Scattering from Multispecies *Appl. Phys. B* **51** 39–43
- [142] Nooren P A, Versluis M, Meer T H Van Der, Barlow R S and Frank J H 2000 Raman-Rayleigh-LIF measurements of temperature and species concentrations in the Delft piloted turbulent jet diffusion flame **111** 95–111
- [143] Geyer D 2005 *1D-Raman/Rayleigh Experiments in a Turbulent Opposed-Jet*, Ph.D. Thesis (University of Darmstadt)
- [144] Prucker S, Meier W and Stricker W 1994 A flat flame burner as calibration source for combustion research: Temperatures and species concentrations of premixed H₂/air flames *Rev. Sci. Instrum.* **65** 2908
- [145] Meier K-H and U E 1994 Non-intrusive combustion diagnostics *Third International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion* ed K K Kuo and T P Parr (New York: Begell House) p xi, 754 p.
- [146] Lacour C 2006 *Stabilité de Flammes Laminaires Partiellement Prémélangées - Application aux Brûleurs Domestiques* (Thèse de doctorat de l'INSA de Rouen)
- [147] Osswald P, Struckmeier U, Kasper T, Kohse-Höinghaus K, Wang J, Cool T a, Hansen N and Westmoreland P R 2007 Isomer-specific fuel destruction pathways in rich flames of methyl acetate and ethyl formate and consequences for the combustion chemistry of esters. *J. Phys. Chem. A* **111** 4093–101

- [148] Maligne D 2007 *Diagnostics optiques capables de localiser la formation de NO dans les moteurs Diesel Fluorescence par plan laser sur deux raies atomiques chimiluminescence de l'oxyde de bore* (Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen)
- [149] H.A.Gueniche, P.A. Glaude, R. Fournet F B-L 2002 *Experimental study of the structure of a rich premixed 1,3-butadiene/CH₄/O₂/Ar flame* (Nancy, France)
- [150] Wehe S, Allen M, Jeffries J and Hanson R 2003 Room-temperature mid-IR lasers for on-line measurements of trace combustion generated pollutants *Proc. IEEE Sensors 2003 (IEEE Cat. No.03CH37498)* 795–800
- [151] Migliorini F, Iulii S De, Cignoli F, Zizak G and Milano S 2012 Investigation by optical techniques of the soot load non-uniformity in a premixed ethylene-air “flat” flame produced by a McKenna burner
- [152] Olofsson N-E, Bladh H, Bohlin A, Johnsson J and Bengtsson P-E 2012 Are Sooting Premixed Porous-Plug Burner Flames One-Dimensional? A Laser-Based Experimental Investigation *Combust. Sci. Technol.* **185** 293–309
- [153] Migliorini F, Deiulii S, Cignoli F and Zizak G 2008 How “flat” is the rich premixed flame produced by your McKenna burner? *Combust. Flame* **153** 384–93
- [154] Zerbs J, Geigle K P, Lammel O, Hader J, Stirn R, Hader R and Meier W 2009 The influence of wavelength in extinction measurements and beam steering in laser-induced incandescence measurements in sooting flames *Appl. Phys. B* **96** 683–94
- [155] Bergmann V, Meier W, Wolff D and Stricker W 1998 Application of spontaneous Raman and Rayleigh scattering and 2D LIF for the characterization of a turbulent CH₄/H₂/N₂ jet diffusion flame *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **66** 489–502
- [156] Pitz R W, Barlow R S, Fiechtner G J, Virginia W and Holcombe N 1995 Rayleigh/Raman/LIF Measurements in a Turbulent Lean Premixed Combustor *Advanced Turbine Systems Annual Program Review* (Morgantown, West Virginia) pp 1–18
- [157] Sutton G, Levick a, Edwards G and Greenhalgh D 2006 A combustion temperature and species standard for the calibration of laser diagnostic techniques *Combust. Flame* **147** 39–48
- [158] Utsav K C and Varghese P L 2013 Accurate temperature measurements in flames with high spatial resolution using Stokes Raman scattering from nitrogen in a multiple-pass cell. *Appl. Opt.* **52** 5007–21
- [159] Cheskis S 1999 Quantitative measurements of absolute concentrations of intermediate species in flames *Prog. Energy Combust. Sci.* **25** 233–52

- [160] Sepman a. V, Mokhov a. V and Levinsky H B 2011 Extending the predictions of chemical mechanisms for hydrogen combustion: Comparison of predicted and measured flame temperatures in burner-stabilized, 1-D flames *Int. J. Hydrogen Energy* **36** 9298–303
- [161] De Andrade Oliveira M H, Olofsson N-E, Johnsson J, Bladh H, Lantz a., Li B, Li Z S, Aldén M, Bengtsson P-E, Luijten C C M and de Goey L P H 2013 Soot, PAH and OH measurements in vaporized liquid fuel flames *Fuel* **112** 145–52
- [162] Sjöholm J 2013 *High Repetition Rate Laser Diagnostics for Combustion Applications, Ph.D. Thesis* (Lund University)
- [163] Van Veen E H and Roekaerts D 2005 Thermometry for turbulent flames by coherent anti-Stokes Raman spectroscopy with simultaneous referencing to the modeless excitation profile. *Appl. Opt.* **44** 6995–7004
- [164] Bejaoui S, Mercier X, Desgroux P and Therssen E 2014 Laser induced fluorescence spectroscopy of aromatic species produced in atmospheric sooting flames using UV and visible excitation wavelengths *Combust. Flame* **161** 2479–91
- [165] Kc U, Silver J a, Hovde D C and Varghese P L 2011 Improved multiple-pass Raman spectrometer. *Appl. Opt.* **50** 4805–16
- [166] Meier W, Vyrodov a. O, Bergmann V and Stricker W 1996 Simultaneous Raman/LIF measurements of major species and NO in turbulent H₂/air diffusion flames *Appl. Phys. B Laser Opt.* **63** 79–90
- [167] Brackmann C, Bood J, Bengtsson P, Seeger T, Schenk M and Leipertz A 2002 Simultaneous vibrational and pure rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy for temperature and multispecies concentration measurements demonstrated in sooting flames *Appl. Opt.*
- [168] A. Bohlin and P.-E. Bengtsson. 2009 Rotational cars for accurate thermometry in standardized at premixed flames *Joint Meeting: Scandinavian-Nordic and French Sections, November 9–10*, (Copenhagen)
- [169] Wolfhard H G and Parker W G 1949 A New Technique for the Spectroscopic Examination of Flames at Normal Pressures *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **62** 722–30
- [170] Wey C, Powell E a. and Jagoda J I 1984 The Effect of Temperature on the Sooting Behavior of Laminar Diffusion Flames *Combust. Sci. Technol.* **41** 173–90
- [171] MOREAU C S 2002 *Diagnostics laser dans une flamme de diffusion : imagerie quantitative de nanoparticules de suies et d'espèces majoritaires et minoritaires* (Thèse de Doctorat de l'Université des sciences et technologies de Lille)

- [172] Smyth K C, Miller J H, Dorfman R C, Mallard W G and Santoro R J 1985 Soot inception in a methane/air diffusion flame as characterized by detailed species profiles *Combust. Flame* **62** 157–81
- [173] Kent J, Jander H and Wagner H G G 1981 Soot Formation in a Laminar Diffusion Flame *Eighteenth Symp. Combust.*
- [174] Syed K J, Stewart C D and Moss J B 1990 Modelling soot formation and thermal radiation in buoyant turbulent diffusion flames *Proc. Combust. Inst.* **23** 1533–41
- [175] Smyth K C and Taylor P H 1985 Detection of the methyl radical in a methane/air diffusion flame by multiphoton ionization spectroscopy *Chem. Phys. Lett.* **122** 518–22
- [176] Smyth K C, Tjossem P J H, Hamins A and Miller J H 1990 Concentration measurements of OH and equilibrium analysis in a laminar methane-air diffusion flame *Combust. Flame* **79** 366–80
- [177] Norton T S, Smyth K C, Miller J H and Smooke M D 1993 Comparison of Experimental and Computed Species Concentration and Temperature Profiles in Laminar, Two Dimensional Methane-Air Diffusion Flames *Combust. Sci. Technol.* **90** 1–34
- [178] Yule A.J., Taylor D.S. C N A 1978 On-line digital compensation and processing of thermocouple signals for temperature measurement in turbulent flames *Aerospace Science Meeting paper AIAA 16th*
- [179] Rocha A M a, Carvalho J a. and Lacava P T 2008 Gas concentration and temperature in acoustically excited Delft turbulent jet flames *Fuel* **87** 3433–44
- [180] Shannon KS B B A 2003 Review of error associated with thermocouple temperature measurement in fire environments *Second international wildland fire ecology and fire management congress and fifth symposium on fire and forest meteorology, American Meteorological Society* (Orlando, Fl. Boston, MA)
- [181] Van den Bercken R 1998 IR emission/absorption tomography in flames *PhD thesis, Delft Univ. Technol.*
- [182] Bradley D and Matthews K J 1968 Measurement of High Gas Temperatures With fine wire thermocouples *J. Mech. Eng. Sci.* **10** 299–305
- [183] Schoenung S and Mitchell R 1979 Comparison of Raman and thermocouple temperature measurements in flames *Combust. Flame* **35** 207–11
- [184] Korusoy E and Whitelaw J 2002 Extinction and relight in opposed flames *Exp. Fluids* **33** 75–89
- [185] Kaiser S A, Frank J H and Long M B 2005 Use of Rayleigh imaging and ray tracing to correct for beam-steering effects in turbulent flames *Appl. Opt.* **44** 6557–64

- [186] Kohse-Höinghaus K, Barlow R S, Aldén M and Wolfrum J 2005 Combustion at the focus: laser diagnostics and control *Proc. Combust. Inst.* **30** 89–123
- [187] Wolfe W L 2007 *Optics Made Clear: The Nature of Light And How We Use It* (Bellingham, Wash: SPIE Press)
- [188] Cheng T, Wu C, Chen C, Li Y, Chao Y, Yuan T and Leu T 2006 Detailed measurement and assessment of laminar hydrogen jet diffusion flames *Combust. Flame* **146** 268–82
- [189] Zhao H and Zhang S 2007 Spontaneous Raman scattering for simultaneous measurements of in-cylinder species *J. Phys. Conf. Ser. Third Int. Conf. Opt. Laser Diagnostics* **85** 012006
- [190] Wehr L, Kutne P, Meier W and Becker J 2005 1D Single-Pulse Raman Measurements of Temperature and Mixture Fraction in a Gas Turbine Model Combustor at Elevated Pressure *Proc. Eur. Combust. Meet. 2005* 1–6
- [191] Miles P C and Barlow R S 2000 A fast mechanical shutter for spectroscopic applications *Meas. Sci. Technol.* **11** 392–7
- [192] Nguyen Q V 2005 High speed electromechanical shutter for imaging spectrographs
- [193] Hartung G, Hult J and Kaminski C F 2006 A flat flame burner for the calibration of laser thermometry techniques *Meas. Sci. Technol.* **17** 2485–93
- [194] Kristensson E, Ehn A, Bood J and Aldén M 2014 Advancements in Rayleigh scattering thermometry by means of structured illumination *Proc. Combust. Inst.*
- [195] Bohlin A, Vestin F, Bonamy J, Joubert P and Bengtsson P-E 2010 Rotational CARS N₂ thermometry: validation experiments for the influence of nitrogen spectral line broadening by hydrogen *J. Raman Spectrosc.* **41** 875–81
- [196] Cheng T S, March S R, Pitz R W, Wehrmeyer J a. and Chen J-Y 2012 Laser raman measurements of temperature and species concentration in swirling lifted hydrogen jet diffusion flames *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 7900–11
- [197] Roy S, Meyer T R, Brown M S, Velur V N, Lucht R P and Gord J R 2003 Triple-pump coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS): temperature and multiple-species concentration measurements in reacting flows *Opt. Commun.* **224** 131–7
- [198] Bohlin A, Nordström E, Carlsson H, Bai X-S and Bengtsson P-E 2013 Pure rotational CARS measurements of temperature and relative O₂-concentration in a low swirl turbulent premixed flame *Proc. Combust. Inst.* **34** 3629–36
- [199] Kojima J and Nguyen Q-V 2008 Observation of Turbulent Mixing in Lean-Direct-Injection Combustion at Elevated Pressure *AIAA J.* **46** 3116–27

- [200] Kojima J and Nguyen Q-V 2008 Single-shot rotational Raman thermometry for turbulent flames using a low-resolution bandwidth technique *Meas. Sci. Technol.* **19** 015406
- [201] Bosschaart K J, Versluis M, Knikker R, Vandermeer T H, Schreel K R a. M, De Goey L P H and Van Steenhoven a. a. 2001 the Heat Flux Method for Producing Burner Stabilized Adiabatic Flames: an Evaluation With Cars Thermometry *Combust. Sci. Technol.* **169** 69–87
- [202] Kojima J and Nguyen Q 2003 Development of a High-Pressure Gaseous Burner for Calibrating Optical Diagnostic Techniques *Technical Report* (California, USA: American Flame Research Committee; United States Sandia National Labs.; Combustion Research Facility; United States) pp 1–18
- [203] Hassel E P and Linow S 2000 Laser diagnostics for studies of turbulent combustion *Meas. Sci. Technol.* **37** 37–57
- [204] Janesick J R, Elliott T, Collins S, Blouke M M and Freeman J 1987 Scientific Charge-Coupled Devices *Opt. Eng.* **26** 268692–268692 –
- [205] Gregor M A and Dreizler A 2009 A quasi-adiabatic laminar flat flame burner for high temperature calibration *Meas. Sci. Technol.* **20** 065402
- [206] Bayeh A C 2013 Rotational and Vibration Raman Spectroscopy for Thermochemistry Measurements in Supersonic Flames *PhD Thesis, Univ. Texas Austin, United States Am.* 1–119
- [207] Dennis C N, Slabaugh C D, Boxx I G, Meier W and Lucht R P 2014 Chirped probe pulse femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry at 5kHz in a Gas Turbine Model Combustor *Proc. Combust. Inst.*
- [208] Richardson D R, Lucht R P, Kulatilaka W D, Roy S and Gord J R 2011 Theoretical modeling of single-laser-shot, chirped-probe-pulse femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry *Appl. Phys. B* **104** 699–714
- [209] Richardson D R, Lucht R P, Roy S, Kulatilaka W D and Gord J R 2011 Single-laser-shot femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry at 1000Hz in unsteady flames *Proc. Combust. Inst.* **33** 839–45
- [210] Owen H 2007 The Impact of Volume Phase Holographic Filters and Gratings on the Development of Raman Instrumentation *J. Chem. Educ.* **84** 61
- [211] Pronko M S, Deniz a V, Yun V, Leng Y and Goldhar J 1998 Subnanosecond switching, plasma electrode pockels cell for high-contrast imaging with partially coherent light. *Appl. Opt.* **37** 1659–65

- [212] Kliger D S, Lewis J W and Randall C E 1990 *Polarized Light in Optics and Spectroscopy* (London)
- [213] Steinmetz L L, Pouliot T W and Johnson B C 1973 Cylindrical, Ring-Electrode KD*P Electrooptic Modulator *Appl. Opt.* **12** 1468–71
- [214] De Yoreo J J and Woods B W 1993 A study of residual stress and the stress-optic effect in mixed crystals of $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ *J. Appl. Phys.* **73** 7780–9
- [215] Ajrouche H, Lo A, Vervisch P and Cessou A 2014 Thermométrie Mono-coup en flammes par la diffusion Raman spontanée via un obturateur électro-optique rapide *14^{ème} Congrès Francophone De Techniques Laser (CFTL2014)*, (Marseille, France)
- [216] Ajrouche H, Lo A, Vervisch P and Cessou A 2014 1D single-shot thermometry in flames by Spontaneous Raman Scattering through a fast electro-optical shutter *17th International Symposium on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics* (Lisbon, Portugal)
- [217] Ajrouche H., Lo A., Vervisch P. C A 2016 Detector assessment for 1D single-shot spontaneous Raman scattering for temperature and multi-species measurements in flames *18th International Symposium on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics, 04-07 July* (Lisbon, Portugal)
- [218] Lo A, Ajrouche H, Vervisch P and Cessou A 2013 Assessment of a fast electro-optical shutter for Spontaneous Raman Scattering in flames *Proceedings of the European Combustion Meeting* (Lund, Sweden)
- [219] Kuenne G, Seffrin F, Fuest F, Stahler T, Ketelheun A, Geyer D, Janicka J and Dreizler A 2012 Experimental and numerical analysis of a lean premixed stratified burner using 1D Raman/Rayleigh scattering and large eddy simulation *Combust. Flame* **159** 2669–89
- [220] Frank J H and Barlow R S 1998 Simultaneous rayleigh, raman, and LIF measurements in turbulent premixed methane-air flames *Symp. Combust.* **27** 759–66
- [221] Chigier N A 1991 Velocity Measurements by Laser Anemometry *Combustion Measurements* ed N Chigier (Hemisphere Publishing Company) pp 21–49
- [222] Kee R J, Rupley F M, Meeks E and Miller J a 1996 Chemkin-III: a fortran chemical kinetics package for the analysis of gas- phase chemical and plasma kinetics *Work* 3–164
- [223] Goodwin D G 2003 An Open-Source, Extensible Software Suite for CVD Process Simulation *Chem. Vap. Depos. XVI EUROCV D* **98** 10147
- [224] Konnov a. a. 2009 Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism *Combust. Flame* **156** 2093–105

- [225] Le cong T. 2007 *Etude expérimentale et modélisation de la cinétique de combustion de combustibles gazeux: Méthane, gaz naturel et mélanges contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l'eau* (University of Orléans)
- [226] Smith G, Golden D, Frenklach M, Bowman T, Moriarty N, Eiteneer B and Goldenberg, M et al. 1999 GRI-Mech 3.0 *Mécanisme GRI-Mech 3.0*
<http://www.combustion.berkeley.edu/gri_mech/>
- [227] Gibaud C, Snyder J a., Sick V, Lindstedt R P, Schofield K and Dunn-Rankin D 2005 Laser-induced fluorescence measurements and modeling of absolute CH concentrations in strained laminar methane/air diffusion flames *Proc. Combust. Inst.* **30** 1455–63
- [228] Mungekar H and Atreya A 2007 NO formation in counterflow partially premixed flames *Combust. Flame* **148** 148–57
- [229] Naik S V. and Laurendeau N M 2004 LIF measurements and chemical kinetic analysis of methylidyne formation in high-pressure counter-flow partially premixed and non-premixed flames *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **79** 891–905
- [230] YAN B, WU Y, LIU C, YU J F, LI B, LI Z S, CHEN G, BAI X S, ALDEN M and KONNOV A A 2011 Experimental and modeling study of laminar burning velocity of biomass derived gases/air mixtures *Int. J. Hydrogen Energy* **36** 3769–77
- [231] Knop V, Benkenida A, Jay S and Colin O 2008 Modelling of combustion and nitrogen oxide formation in hydrogen-fuelled internal combustion engines within a 3D CFD code *Int. J. Hydrogen Energy* **33** 5083–97
- [232] Huber K and Hertzberg G 1979 Molecular spectra and molecular structure - constants of diatomic molecules. *New York Van Nostrand Reinhold Co. Electron. database may be available <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (NIST Stand. Ref. database – Chem. WebBook)*
- [233] Alms G R, Burnham A K and Flygare W H 1975 Measurement of the dispersion in polarizability anisotropies *J. Chem. Phys.* **63**
- [234] Bogaard M P, Buckingham a. D, Pierens R K and White A H 1978 Rayleigh scattering depolarization ratio and molecular polarizability anisotropy for gases *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **74** 3008
- [235] Mansour M S, Bilger R W and Dibble R W 1990 Spatial-Averaging Effects in Raman /Rayleigh Measurements in a Turbulent Flame *Combust. Flame* **82** 411–25
- [236] Garman J D and Dunn-rankin D 1998 Spatial Averaging Effects in CARS Thermometry of a Nonpremixed Flame *Proceeding Combust. Inst.*
- [237] Parameswaran T and SNELLING D R 1996 Brief Communication Effect of Spatial Averaging on CARS-Derived Temperatures *Combust. Flame* **106** 511–4

- [238] Gao Y, Seeger T and Leipertz A 2015 Development of temperature evaluation of pure Rotational Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (RCARS) spectra influenced by spatial averaging effects *Proc. Combust. Inst.* **35** 3715–22
- [239] Jarosinski J 1984 The thickness of laminar flames *Combust. Flame* **56** 337–42
- [240] Zeldovich Y B 1944 *Theory of Combustion and Detonation of Gases. Academy of Sciences (in Russian)* (Moscow)
- [241] Gaydon, A.G. and Wolfhard H G 1953 *Flames - Their structure, Radiation and Temperature.* (Chapman & Hall, London,)
- [242] Spalding D B 1955 *Some Fundamentals of Combustion* (London)
- [243] Williams F A 1985 *Combustion Theory* (Redwood City: Addison-Wesley Publishing Company)
- [244] Selle L, Poinot T and Ferret B 2011 Experimental and numerical study of the accuracy of flame-speed measurements for methane/air combustion in a slot burner *Combust. Flame* **158** 146–54
- [245] Grünefeld G, Beushausen V, Andresen P and Weg H 1995 Interference-free UV-laser-induced Raman and Rayleigh measurements in hydrocarbon combustion using polarization properties *Appl. Phys. B Laser Opt.* **61** 473–8
- [246] Knapp M, Luczak A, Beushausen V, Hentschel W, Manz P and Andresen P 1996 Polarization separated spatially resolved single laser shot multispecies analysis in the combustion chamber of a realistic SI engine with a tunable KrF excimer laser *Symp. Combust.* **26** 2589–96
- [247] Grünefeld G, Beushausen V and Hentschel W 1994 Spatially Resolved Raman Scattering for Multi-Species and Temperature Analysis in Technically Applied Combustion Systems : Spray Flame and Four-Cylinder In-Line Engine *Appl. Phys. B Laser Opt.* **58** 333–42
- [248] Seitzman J M, Haumann J and Hanson R K 1987 Quantitative two-photon LIF imaging of carbon monoxide in combustion gases *Appl. Opt.* **26** 2892–9
- [249] Linow S, Dreizler a., Janicka J and Hassel E P 2000 Comparison of two-photon excitation schemes for CO detection in flames *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **71** 689–96
- [250] Fuest F, Barlow R S, Chen J-Y and Dreizler A 2012 Raman/Rayleigh scattering and CO-LIF measurements in laminar and turbulent jet flames of dimethyl ether *Combust. Flame* **159** 2533–62
- [251] Kulatilaka W D, Patterson B D, Frank J H and Settersten T B 2008 Comparison of nanosecond and picosecond excitation for interference-free two-photon laser-induced fluorescence detection of atomic hydrogen in flames. *Appl. Opt.* **47** 4672–83

- [252] SCHOENUNG M and HANSON R K 1980 CO and Temperature Measurements in a Flat Flame by Laser Absorption Spectroscopy and Probe Techniques *Combust. Sci. Technol.* **24** 227–37
- [253] Wang J, Maiorov M, Baer D S, Garbuzov D Z, Connolly J C and Hanson R K 2000 In situ combustion measurements of CO with diode-laser absorption near 2.3 microm. *Appl. Opt.* **39** 5579–89
- [254] Chao X, Jeffries J B and Hanson R K 2009 Absorption sensor for CO in combustion gases using 2.3 μm tunable diode lasers *Meas. Sci. Technol.* **20** 115201
- [255] Aldén M, Wallin S and Wendt W 1984 Applications of two-photon absorption for detection of CO in combustion gases *Appl. Phys. B Photophysics Laser Chem.* **33** 205–8
- [256] Robbins M S, Member S and Hadwen B J 2003 The Noise Performance of Electron Multiplying Charge-Coupled Devices *IEEE Trans. Electron Devices* **50** 1227–32
- [257] Dussault D and Hoess P 2004 Noise performance comparison of ICCD with CCD and EMCCD cameras *SPIE* **5563** 195–204
- [258] Denvir D J and Coates C G 2002 Electron Multiplying CCD Technology: Application to Ultrasensitive Detection of Biomolecules ed D J Bornhop, D A Dunn, R P Mariella, Jr., C J Murphy, D V. Nicolau, S Nie, M Palmer and R Raghavachari *SPIE Photonics West, Biomed. Opt.* **4626** 502–12
- [259] Hollenhorst J N 1990 A theory of multiplication noise *IEEE Trans. Electron Devices* **37** 781–8
- [260] Mackay C D, Tubbs R N, Road M, Bell R, Burt D and Moody I 2001 Sub-Electron Read Noise at MHz Pixel Rates *Storage Retr. Image Video Databases* 1–10
- [261] Denvir D J and Conroy E 2002 Electron Multiplying CCD Technology : The new ICCD *SPIE, Annu. Meet.*
- [262] Coates C G, Denvir D J, Mchale N G, Thornbury K D and Hollywood M A 2004 Ultra-sensitivity , speed and resolution : Optimizing low-light microscopy with the back-illuminated electron multiplying CCD <http://www.emccd.com/papers.htm>
- [263] BILGER R W 1976 Turbulent jet diffusion flames *Prog. energy Combust. Sci.* **1** 87–109
- [264] Phillips H 1965 Flame in a Buoyant Methane Layer *Proceedings of the 10th International Symposium on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh, PA*, pp 1277–83
- [265] Veynante D, Vervisch L, Poinot T and Ruetsch G 1994 Triple flame structure and diffusion flame stabilization *Cent. Turbul. Res. Proc. Summer Progr.* 55–73

- [266] Lyons K M 2007 Toward an understanding of the stabilization mechanisms of lifted turbulent jet flames: Experiments *Prog. Energy Combust. Sci.* **33** 211–31
- [267] Boulanger J and Vervisch L 2002 Diffusion edge-flame: Approximation of the flame tip Damköhler number *Combust. Flame* **130** 1–14
- [268] RUETSCH, GR, VERVISCH, L, LINAN A 1995 EFFECTS OF HEAT RELEASE ON TRIPLE FLAMES *Phys. fluids* **7** 1447–54
- [269] Ghosal S and Vervisch L 2000 Theoretical and numerical study of a symmetrical triple flame using the parabolic flame path approximation *J. Fluid Mech.* **415** S0022112000008685
- [270] Lee B J, Kim J S and Chung S H 1994 Effect of dilution on the liftoff of non-premixed jet flames *Symp. Combust.* **25** 1175–81
- [271] I.W. E and R.S. B 2012 *Development of a Raman Spectroscopy Technique to Detect Alternate Transportation Fuel Hydrocarbon Intermediates in Complex Combustion Environments,*
- [272] STARNER S H, BILGER R W, LONG M B, FRANK J H and MARRAN D F 1997 Scalar Dissipation Measurements in Turbulent Jet Diffusion Flames of Air Diluted Methane and Hydrogen *Combust. Sci. Technol.* **129** 141–63
- [273] STARNER S H, Bilger R W, Dibble R W and Barlow R S 1991 Piloted Diffusion Flames of CO/CH₄/N₂ and CO/H₂/N₂ Near Extinction *Combust. Flame* **74** 63–74
- [274] Domingo P, Vervisch L and Reveillon J 2005 DNS analysis of partially premixed combustion in spray and gaseous turbulent flame-bases stabilized in hot air *Combust. Flame* **140** 172–95
- [275] Yamashita H, Shimada M and Takeno T 1996 A numerical study on flame stability at the transition point of jet diffusion flames *Symp. Combust.* **26** 27–34

Annexes A : Influence des incertitudes sur les débits sur les mesures de la richesse et de la température

La richesse est le quotient :

$$\Phi = \frac{\left(\frac{\text{quantité de combustible}}{\text{quantité de comburant}}\right)_{\text{mélange étudié}}}{\left(\frac{\text{quantité de combustible}}{\text{quantité de comburant}}\right)_{\text{mélange stoechiométrique}}} \quad (7-3)$$

Des paramètres environnementaux hors de notre contrôle peuvent influencer sur la température de la flamme. La précision de la température de flamme mesurée par diffusion Raman dépend de façon critique sur la connaissance précise de la richesse Φ qui, à son tour dépend de la précision des débitmètres utilisés. Notons que le contrôle des débits a été assuré dans cette étude par des cols soniques. Ainsi, l'incertitude sur la détermination de débit est directement dépendante de celle des coefficients de régression linéaire permettant de relier la pression en amont du col au débit. L'incertitude sur la détermination de la richesse a été donc calculée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{\Delta\Phi}{\Phi} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\Delta Q_i}{Q_i}\right)^2} \quad (7-4)$$

$$Q_{Air} = a_{Air}P_{Air} + b_{Air} \quad (7-5)$$

$$Q_{CH_4} = a_{CH_4}P_{CH_4} + b_{CH_4} \quad (7-6)$$

$$\frac{\Delta Q_{CH_4}}{Q_{CH_4}} = \frac{\sqrt{(a_{CH_4} P_{CH_4})^2 \left\{ \left(\frac{\Delta a_{CH_4}}{a_{CH_4}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta P_{CH_4}}{P_{CH_4}} \right)^2 + \Delta b_{CH_4}^2 \right\}}}{Q_{CH_4}} \quad (7-7)$$

$$\frac{\Delta Q_{Air}}{Q_{Air}} = \frac{\sqrt{(a_{Air} P_{Air})^2 \left\{ \left(\frac{\Delta a_{Air}}{a_{Air}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta P_{Air}}{P_{Air}} \right)^2 + \Delta b_{Air}^2 \right\}}}{Q_{CH_4}} \quad (7-8)$$

$$\frac{\Delta \Phi}{\Phi} = \sqrt{\left(\frac{\Delta Q_{CH_4}}{Q_{CH_4}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta Q_{Air}}{Q_{Air}} \right)^2} \quad (7-9)$$

Dans cette analyse, nous souhaitons trouver l'incertitude de la température des flammes résultant de l'incertitude sur la détermination de la richesse. Ainsi la Figure A-1 montre le pourcentage d'incertitude de la richesse et de la température de la flamme en fonction de la richesse. Comme nous le savons l'incertitude sur la richesse provient principalement de l'incertitude sur les débits qui peuvent atteindre une incertitude maximale aux alentours de 2.5 %, alors nous pouvons raisonnablement attendre une incertitude maximale dans la détermination de la richesse aux alentours de 3.5 % comme le montre la Figure A-10. Cette incertitude sur la richesse est traduite par une incertitude sur la détermination de la température.

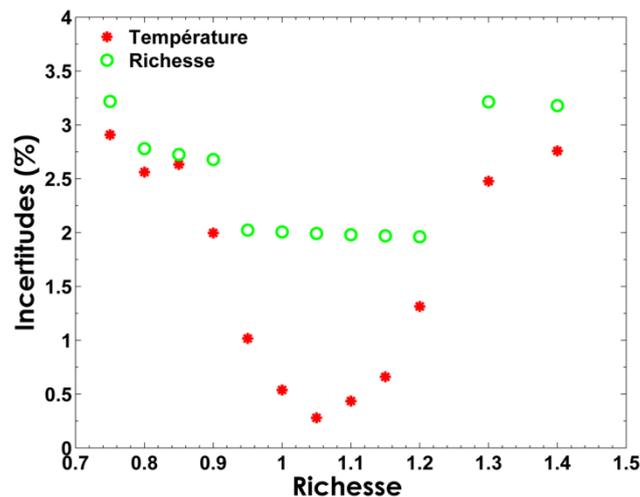


Figure A-10: Incertitude de la richesse et de la température de la flamme pour différentes valeurs de richesse

Nous avons noté que pour des richesses entre 0.95 et 1.2, les incertitudes sur la température sont inférieures à 1.5 %. Ces valeurs augmentent d'un facteur 2 voire plus pour les gammes de richesse de part et d'autre de ces richesses. Ce qui signifie que pour les

gammes de richesse très riche ou très pauvre, les valeurs d'incertitudes sur la mesure de températures provenant de l'incertitude sur la détermination de la richesse deviennent très importantes et peuvent expliquer l'augmentation de l'incertitude de la mesure de température par diffusion Raman pour ces richesses.

Annexes B : Evolution des spectres de LIF de C₂ en fonction de la température de flamme

Une évaluation de l'intensité et de la forme de ces fluorescences dans les spectres affectés par la présence de cette fluorescence pour différentes valeurs de températures est réalisée afin de savoir si leurs contributions varient en fonction de la température. Des spectres à différentes positions radiales correspondant à différentes gammes de température ont été tracés, puis normalisés par rapport au pic de C₂ compris entre 618 et 620 nm (Figure B-11).

Les spectres à des températures de 1450, 1550, 2100 K sont acquis aux positions radiales aux alentours de la zone de réaction $r = 2, 3, 4$ mm respectivement. Le chevauchement de la fluorescence de C₂ dégrade davantage les spectres de N₂ et CO, où un élargissement dans la forme de ces spectres est obtenu conduisant à une augmentation dans la détermination des températures. Notons que le spectre de N₂ (trait noir) à une température de 1940 K est plus intense puisqu' à cette position ($r = 5$ mm), un mélange avec de l'air de la pièce commence à avoir lieu. Nous avons ainsi noté une faible dépendance en température des spectres de fluorescence de C₂ (de l'ordre de 5 % pour la gamme de température entre 1450 K et 2100 K). Ce résultat nous permet d'envisager une soustraction de la contribution d'un modèle simple de C₂ aux spectres Raman.

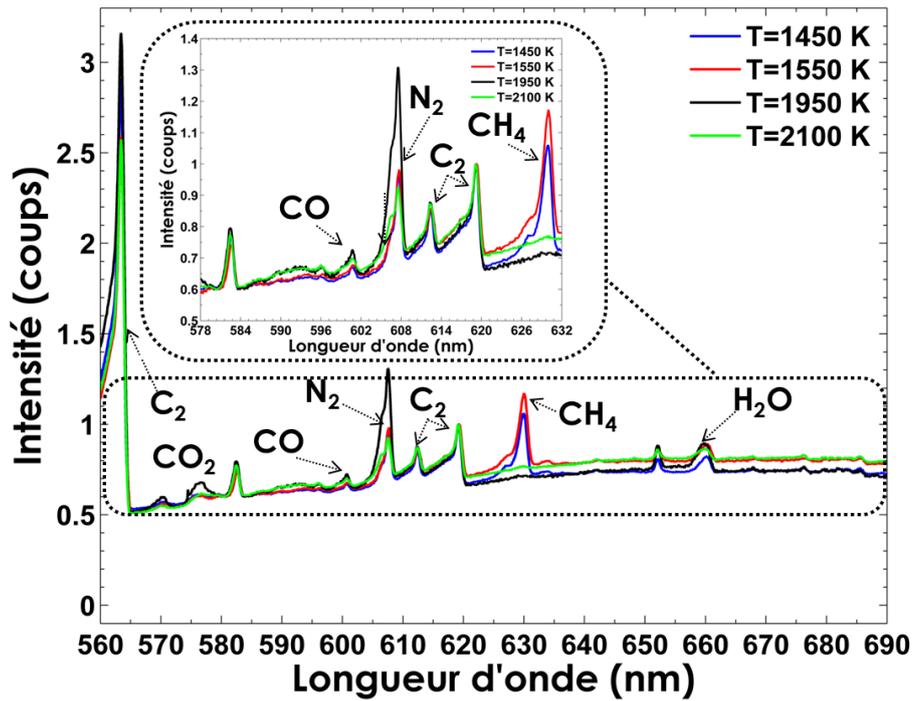


Figure B-11: Spectres de diffusion Raman et de la fluorescence de C₂ normalisés par rapport au pic de C₂ compris entre 618 et 620 nm acquis dans une flamme de diffusion laminaire de CH₄-air, pour différentes valeurs de températures.

Annexes C : Impact du modèle de la fonction d'appareil

Pour étudier l'influence du modèle de la fonction d'appareil et ainsi quantifier le gain en précision obtenu grâce au bon choix de la fonction d'appareil, nous avons réalisé une étude comparative de la sensibilité des mesures de température au modèle de la fonction d'appareil utilisé. Ainsi, nous avons utilisé tout d'abord des fonctions d'appareil composées d'une combinaison de plusieurs gaussiennes dont les paramètres ont été optimisés de différentes façons (soit optimisation par rapport aux ailes, soit par optimisation par rapport à la largeur à mi-hauteur) afin d'analyser la sensibilité de la température sur les différentes parties de la forme du spectre.

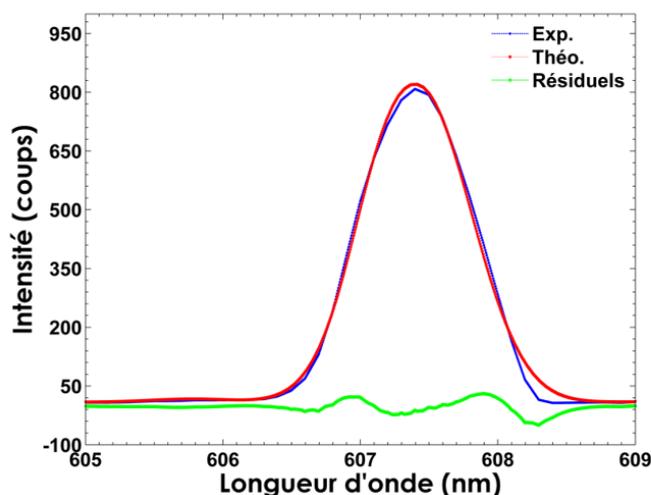


Figure C-12 : Comparaison entre un spectre expérimental de N_2 à froid et le spectre synthétique à 300 K obtenu avec la fonction de plusieurs gaussiennes.

Tableau C-1 : Comparaison de températures moyennes calculées à partir de la meilleure fonction d'appareil (combinaison de plusieurs gaussiennes) obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) pour différentes ROI (300 μm).

| ROI | $T_{\text{réf}} \text{ (K)}$ | $\Delta T \text{ théorie (K)}$ | écart théorie (%) |
|-----|------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| 0 | 2141 | 5 | 0.23 |
| 3 | 2140 | 4 | 0.19 |
| 5 | 2139 | 3 | 0.14 |
| 7 | 2142 | 6 | 0.28 |

Les valeurs de température obtenues pour une fonction d'appareil extraite in-situ à partir du modèle de la combinaison de plusieurs gaussiennes et les écarts de ces valeurs par rapport à la théorie sont illustrés dans le Tableau C-1. Ces valeurs présentent un très bon accord par rapport à la théorie et permettent d'obtenir un écart relatif inférieur à 0.3 % pour toutes les positions radiales. Ces valeurs de températures seront prises comme référence pour être comparées avec les valeurs de température calculées à partir des autres fonctions d'appareil utilisées.

Pour simplifier la procédure de minimisation, et le nombre de paramètres à prendre en compte, on peut analyser quelle partie du spectre il faut favoriser dans la minimisation : l'information sur la température est plus contenue dans le pic ou dans les ailes du spectre.

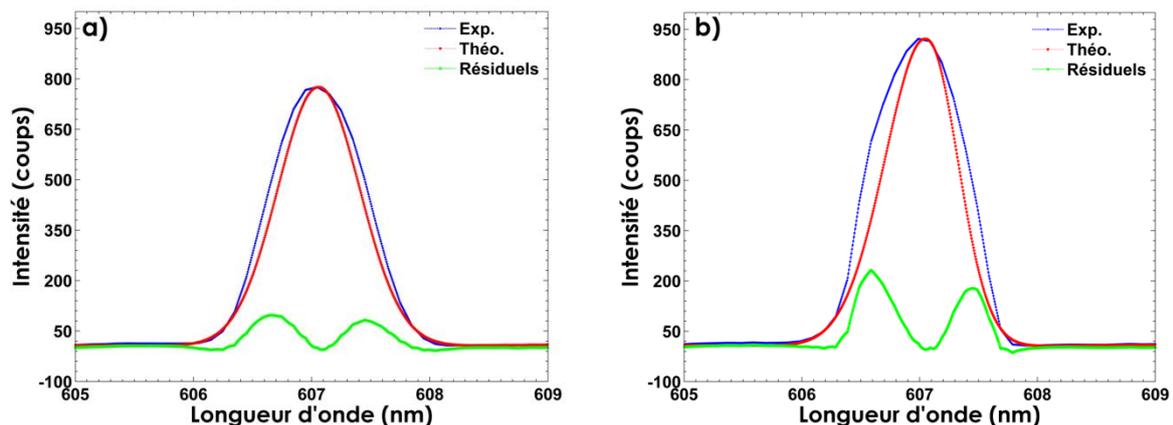


Figure C-13 : Comparaison entre un spectre expérimental de N_2 à froid et le spectre synthétique à 300 K obtenu avec une fonction d'appareil composée d'une combinaison de plusieurs gaussiennes dont les paramètres sont optimisés par rapport aux ailes du spectre à la périphérie (a) et au centre (b).

Les spectres expérimentaux de N_2 à froid et les spectres synthétiques à 300 K obtenus avec une fonction d'appareil optimisée par rapport aux ailes du spectre sont illustrés dans la Figure C-13. Nous notons que l'écart entre la théorie et l'expérience devient important aussi bien pour les positions au centre (Figure C-13-a) qu'en périphérie (Figure C-13-b), et que la

diminution de largeur des spectres synthétiques de N_2 par rapport aux spectres de référence présentés dans la est clairement observée.

Tableau C-2 : Comparaison des températures moyennes calculées à partir de la fonction d'appareil de meilleur ajustement sur les ailes obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) pour différentes ROI (300 μm).

| ROI | $T_{\text{référence}}$ (K) | $T_{\text{ajustée aux ailes}}$ (K) | $\Delta T_{\text{théorie}}$ (K) | $\Delta T_{\text{référence}}$ (K) |
|-----|----------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 2141 | 2183 | 47 | 42 |
| 3 | 2140 | 2205 | 69 | 65 |
| 5 | 2139 | 2208 | 72 | 69 |
| 7 | 2142 | 2182 | 46 | 40 |

Les valeurs de températures obtenues pour la fonction d'appareil de meilleur ajustement sur les ailes obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) s'écartent des valeurs de référence pour toutes les positions radiales en suivant une augmentation de 2.2 % pour les positions situées aux périphéries et de 3.4 % pour celles au centre (Tableau C-2). Ce résultat montre clairement la sensibilité de la mesure de température à la partie basse du spectre de N_2 .

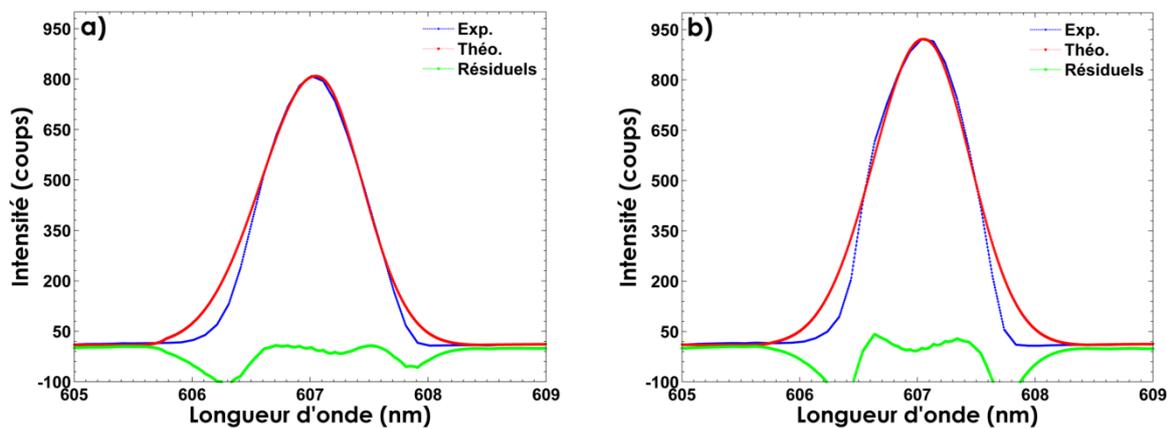


Figure C-14 : Comparaison entre un spectre expérimental de N_2 à froid et le spectre synthétique à 300 K obtenu avec une fonction d'appareil composée d'une combinaison de plusieurs gaussiennes dont les paramètres sont optimisés par rapport à la largeur à mi-hauteur du spectre (a) à la périphérie (b) au centre.

Les spectres expérimentaux de N_2 à froid et les spectres synthétiques à 300 K obtenus avec une fonction d'appareil de meilleur ajustement à la largeur à mi-hauteur du spectre sont illustrés dans la Figure C-14. Un écart significatif entre la théorie et l'expérience est noté sur les ailes du spectre aussi bien pour les positions au centre (Figure C-14-a) qu'à la périphérie (Figure C-14-b). On observe alors clairement une augmentation systématique de la largeur des spectres synthétiques de N_2 par rapport aux spectres de référence.

Tableau C-3 : Comparaison des températures moyennes calculées à partir de la fonction d'appareil de meilleur ajustement sur la largeur à mi-hauteur obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) pour différentes ROI (300 μm).

| ROI | T _{référence} (K) | T _{ajustée au largeur} (K) | ΔT théorie (K) | ΔT référence (K) |
|-----|----------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| 0 | 2141 | 2110 | -26 | -31 |
| 3 | 2140 | 2090 | -46 | -50 |
| 5 | 2139 | 2088 | -48 | -51 |
| 7 | 2142 | 2109 | -27 | -33 |

Étant donné la différence de la largeur de la fonction d'appareil optimisée par rapport aux ailes du spectre qui est moins large que la fonction d'appareil optimisée par rapport à la largeur à mi-hauteur, les mesures des températures obtenues avec la fonction d'appareil optimisée à la largeur sont aussi décalées par rapport aux températures de référence, mais cette fois en suivant une faible diminution de 1.3 % pour les positions situées aux périphéries et de 2.2 % pour celles au centre (Tableau C-3). Ce résultat montre également que l'information sur la température est contenue dans tout l'aire du spectre de N_2 . Même si l'écart relatif obtenu à partir d'une fonction d'appareil permettant un meilleur ajustement sur les ailes du spectre de N_2 est deux fois plus important que les écarts relatifs de température obtenus à partir d'une fonction d'appareil acquis par un meilleur ajustement sur la largeur à mi-hauteur, la sensibilité de la température à la fonction d'appareil reste importante tout le long de l'aire du spectre de N_2 et l'information sur la température est contenue aussi dans les ailes du spectre et par conséquent dans la globalité de la forme du spectre.

Annexes D : Impact du bruit de lecture sur l'incertitude de température

Dans notre cas de spectroscopie par diffusion Raman spontanée ro-vibrationnelle à résolution modérée, les incertitudes sur les mesures de températures vont dépendre bien entendu des valeurs de températures, en particulier le nombre de niveaux vibrationnels excités, des bruits dans les données expérimentales, provenant notamment du bruit de lecture du détecteur utilisé, et aussi de la qualité de la modélisation théorique des spectres incluant les données spectroscopiques et la détermination de la fonction d'appareil. Dans cette section, nous allons évaluer la partie d'incertitude de mesures de température liée au bruit de lecture de détecteur. L'idée est de considérer les valeurs des bruits de lecture pour créer de nouveaux spectres « expérimentaux » ayant la même erreur statistique vis-à-vis du spectre théorique, et d'en extraire une distribution de température à partir de ces nouveaux spectres « expérimentaux ». La fonction perror [68] est utilisée pour générer aléatoirement ces valeurs d'écarts à partir de l'approximation gaussienne de la pdf des écarts.

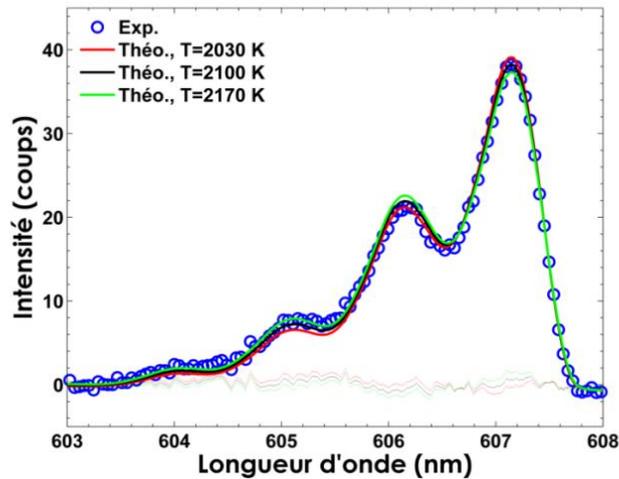


Figure D-15 : Comparaison entre le spectre expérimental et les spectres théoriques calculés à des valeurs de températures extrêmes de l'intervalle de confiance obtenu par Bootstrap. Les traits pointillés représentent les résidus correspondants entre l'expérience et la théorie calculée avec les températures extrêmes.

En effet, l'écart type obtenu sur le paramètre de température à minimiser était de 70 K très proche de l'écart type obtenu sur les 400 mesures de températures instantanées qui était aux alentours de 90 K (4.2 %). Nous avons ensuite regardé l'encadrement du spectre expérimental par les spectres calculés en prenant les valeurs extrêmes de l'intervalle de confiance de température (Figure D-15). Les résultats montrent que les spectres théoriques « extrêmes » encadrent la plupart du temps les spectres expérimentaux et peuvent être clairement discernés les uns des autres. Ce résultat nous donne une information importante sur la bonne qualité de notre modélisation et nous indique que l'incertitude de mesure actuelle provient du bruit sur les spectres expérimentaux acquis. Ainsi, il était important d'étudier par la suite l'impact de l'augmentation du rapport S/B expérimentale sur la réduction de l'incertitude de mesure d'une part par l'augmentation de l'énergie laser, qui sera abordé dans le paragraphe suivant (§ 4.3.2) et d'autre part en quantifiant l'effet du bruit de lecture électronique de différents détecteurs sur les données expérimentales qui est traité dans le Chapitre 6.

Annexes E : Mesures des concentrations de O₂

Nous avons déjà démontré la capacité de notre dispositif expérimental de diffusion Raman spontanée à fournir des mesures fiables de concentrations de N₂ instantanées dans les gaz brûlés à haute température. Les concentrations d'O₂ mono-coups mesurées dans une flamme de prémélange méthane-air pour différentes richesses sont illustrées dans le Tableau E-4. On remarque que la précision des mesures des concentrations d'O₂ est légèrement plus faible que celle obtenue pour N₂, mais l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques reste inférieur à 1.5 %.

Tableau E-4 : Tableau des valeurs de la densité d'O₂ mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 160 μm), de leur précision et incertitudes simultanées obtenues dans les gaz frais d'une flamme de prémélange méthane-air (z = 8 mm) pour différentes richesses.

| Richesse | 0.8 | 1 | 1.2 |
|--|------|------|------|
| Densité x10 ¹⁸ molécules.cm ⁻³ (160μm) | 5.53 | 5.46 | 5.24 |
| Incertitudes (x10 ¹⁷ cm ⁻³) | 5.01 | 4.9 | 4.7 |
| Précision (%) | 98.5 | 98.7 | 98.7 |

La comparaison des mesures de concentrations d'O₂ obtenues dans les gaz frais d'une flamme laminaire de méthane-air présente un bon accord avec les valeurs données par le code de simulation COSILAB, qui sont de 5.45 x 10¹⁸ molécules.cm⁻³, 5.39 x 10¹⁸ molécules.cm⁻³ et 5.31 x 10¹⁸ molécules.cm⁻³) pour les flammes de richesse 0.8, 1 et 1.2 respectivement. Toutefois, les incertitudes de la mesure sont également plus élevées de 1 % comparées à celles obtenues pour la concentration de N₂. On obtient une fluctuation de 9 %

des valeurs instantanées de concentrations d'O₂ provenant des niveaux de signaux plus faibles (Figure E-16).

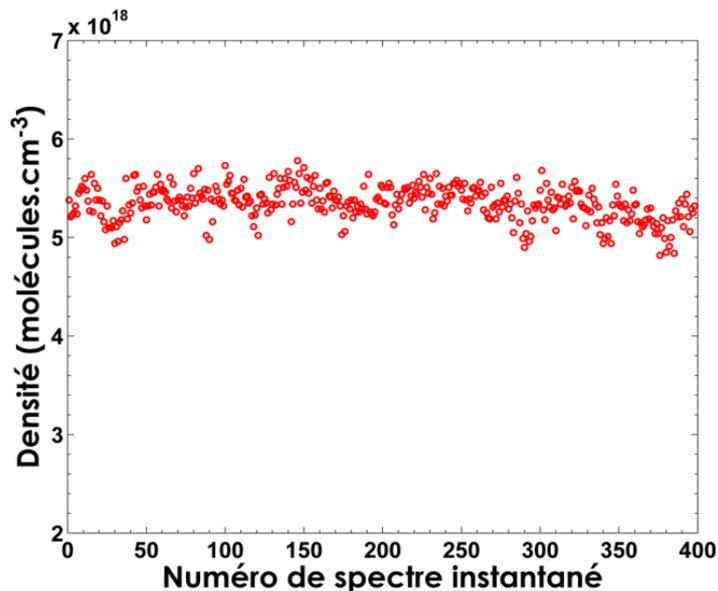


Figure E-16 : 400 mesures instantanées de la concentration d'O₂ dans les gaz frais d'une flamme de prémélange laminaire méthane-air ($\Phi = 1.2$).

Des exemples des profils de concentrations instantanées de O₂ (résolution spatiale de 160 μm) sont comparés au profil de simulation numérique pour une flamme de prémélange laminaire méthane-air (Figure E-17). Étant donné que le code de calcul développé durant cette thèse ne permet de déterminer que les concentrations des molécules diatomiques, et du fait de chevauchement de la raie d'O₂ avec celle de CO₂, les mesures de concentrations d'O₂ sur le front de flamme et dans les gaz brûlés sont erronées et ne sont donc pas présentées. Nous avons donc décidé de ne tracer que les valeurs de concentrations instantanées d'O₂ obtenues dans les gaz frais. Nous avons pu remarquer que l'erreur commise sur la mesure de concentration d'O₂ est légèrement plus élevée que celle de N₂. Nous avons également noté des valeurs d'incertitudes plus élevées. Cette augmentation d'incertitudes peut être attribuée d'une part à l'incertitude sur la mesure de température à température ambiante, qui atteint 10 %, induisant ainsi cette augmentation de fluctuation d'O₂. D'autre part, nous constatons que la réduction de la détection du signal d'O₂ comparée à N₂ (Aire O₂ inférieur à Aire N₂) affecte aussi la mesure de concentration.

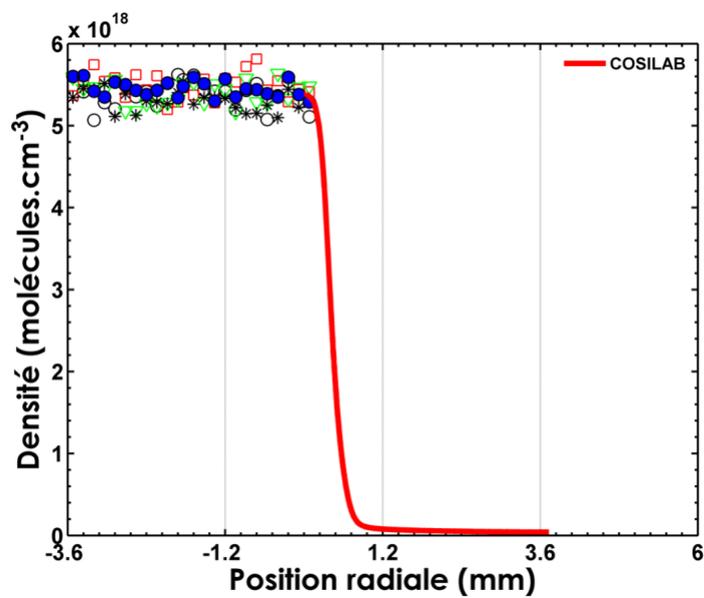


Figure E-17 : Exemple de cinq profils radiaux de densités d'O₂ obtenus à partir des spectres Raman instantanés (résolution spatiale de 160 μ m) dans les gaz frais d'une flamme de prémélange laminaire méthane-air ($\Phi = 1.2$) comparés avec le profil théorique donné par COSILAB.

Annexes F : Mesure Raman devant une lampe à Ruban de tungstène

Nous avons démontré dans des flammes fuligineuses, l'efficacité de l'obturateur électro-optique à éliminer les lumières parasites hors axe. L'efficacité de la cellule de Pockels à déphaser la polarisation des ondes lumineuses de $\frac{\pi}{2}$ dépend de la longueur d'onde. L'emploi d'une lampe à ruban de tungstène permet ici de démontrer que cette efficacité s'étend sur une large gamme spectrale. Des mesures de diffusion Raman sont réalisées dans l'air avec une lampe à ruban de tungstène électrique et placée sur l'axe optique de collection, en veillant à ne pas saturer la caméra. Les mesures ont été réalisées en utilisant une lampe Philips de type E27-WI 17/G, prévue pour fonctionner dans des conditions nominales sous une tension continue de 7 V, pour un courant de 10 A.

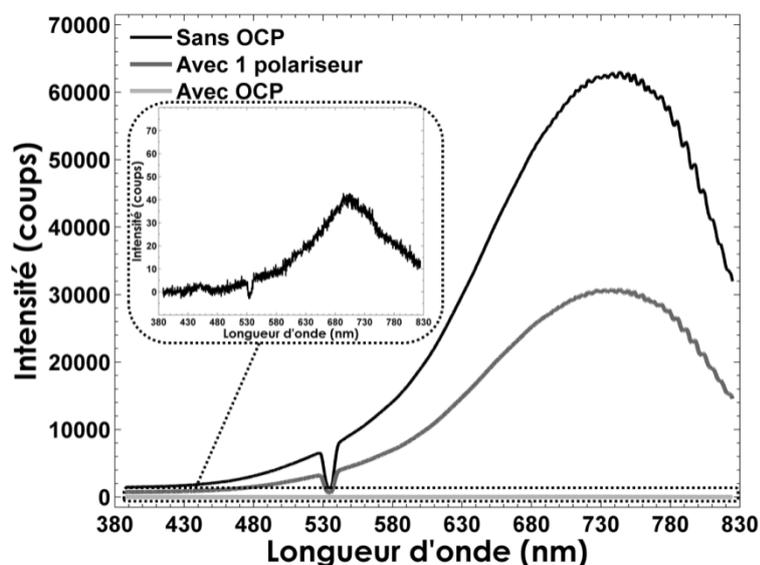


Figure F-18 : Rayonnement émis à partir d'une lampe à ruban de tungstène sur l'axe du système de collection

Les résultats illustrés dans la Figure F-18 montre que l'émission continue de la lampe (signal non polarisé) est réduite de moitié lors de l'introduction d'un polariseur, et que la cellule de Pockels placée entre les deux polariseurs croisés permet d'éliminer une énorme quantité de lumière parasite (moins de 40 coups lors de l'introduction de l'obturateur).

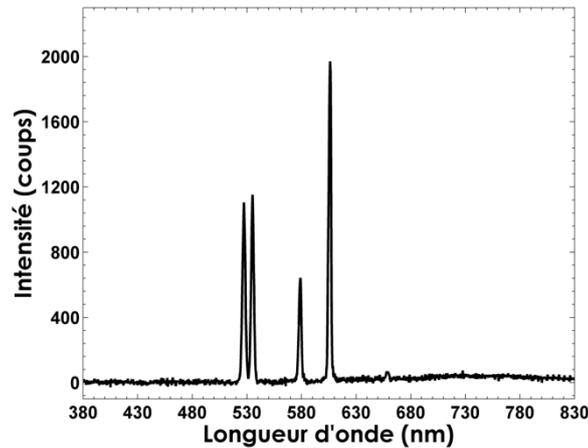


Figure F-19 : Spectres de diffusion Raman mono-coup obtenus dans l'air avec un rayonnement émis par une lampe à ruban de tungstène sur l'axe du système de collection avec le système d'obturation alimenté

La Figure F-19 illustre un exemple des spectres de diffusion Raman mono-coup obtenus sur l'axe du système de collection dans l'air ambiant, exposés simultanément à l'émission d'une lampe à ruban de tungstène avec la configuration B. Les spectres obtenus montrent clairement le signal de diffusion Raman des bandes rotationnelles de N_2 et O_2 et des bandes ro-vibrationnelles d' O_2 , N_2 et H_2O . Un léger fond de lumières parasites d'une dizaine de coups reste apparent dans la gamme spectrale de 670 nm-800 nm. Ce résiduel peut être réduit en remplaçant les polariseurs actuels par des polariseurs Codixx, qui ont un rapport d'extinction assez élevé (supérieur à 10 000 :1).

Les résultats démontrent la pertinence du système d'obturation électro-optique pour réaliser des mesures Raman mono-coups dans des conditions critiques, ici bien plus difficiles que celles rencontrées usuellement en combustion, et sur une large gamme de longueur d'onde.

Table des figures

| | |
|--|-----------|
| <i>Figure 1-1 : Représentation graphique du principe de la diffusion, dans lequel un photon incident d'énergie $h\nu$ est détruit, et un nouveau photon avec la même ou une autre énergie est émis. (a) pas d'échange d'énergie (diffusion Rayleigh), (b) gain d'énergie de la molécule (diffusion Raman Stokes), (c) perte d'énergie de la molécule (diffusion Raman Anti-Stokes). Les lignes horizontales pleines indiquent les niveaux d'énergie moléculaire, les lignes en pointillé indiquent les niveaux d'énergie virtuels, qui se situent où un niveau d'énergie réelle devrait être pour créer un processus de résonance.</i> | <i>10</i> |
| <i>Figure 1-2 : Spectre Raman synthétique dont les intensités ro-vibrationnelles de N_2 sont calculées à température de 2000 K.</i> | <i>18</i> |
| <i>Figure 1-3 : Illustration des trois points de mesures A (situé sur l'axe optique de collection), B et C (situés sur les bords).</i> | <i>19</i> |
| <i>Figure 1-4 : Exemple des spectres expérimentaux de N_2 à froid obtenus (a) en A, (b) en B et (c) en C.</i> | <i>20</i> |
| <i>Figure 1-5 : Exemples des spectres de N_2 à froid, acquis avec le réseau de 1200 trait/mm avec une fente d'entrée réglée à 200 μm et une caméra ICCD (trait bleu), une CCD rétro-éclairée (trait rouge) et une CCD rétro-éclairée à multiplication d'électrons (trait vert), illustrant l'influence de la nature de la caméra utilisée sur la fonction d'appareil.</i> | <i>21</i> |
| <i>Figure 1-6 : Comparaison entre la fonction d'appareil expérimentale pour une caméra intensifiée et le meilleur ajustement gaussien.</i> | <i>21</i> |
| <i>Figure 1-7 : Comparaison entre le spectre Raman de N_2 expérimental acquis à froid avec un réseau de 600 traits/mm (trait bleu), avec un spectre synthétique (trait rouge) calculé à 300 K à partir de la fonction d'appareil extraite avec le laser He-Ne et modélisée par une Voigt asymétrique.</i> | <i>22</i> |
| <i>Figure 1-8 : Comparaison d'un spectre expérimental de N_2 à froid acquis à partir d'une caméra CCD rétro-éclairée avec le spectre synthétique obtenu avec différents modèles de fonction d'appareil (a) au centre et (b) au niveau de la périphérie.</i> | <i>23</i> |
| <i>Figure 1-9 : Les résiduels respectifs entre le spectre expérimental et synthétique présenté dans la Figure 1-8 (a) au centre et (b) au niveau de la périphérie.</i> | <i>23</i> |
| <i>Figure 1-10 : Fonction d'appareil de la convolution Trapèze Lorentzienne extraite en minimisant le spectre Raman de N_2 à froid (cercle bleu), comparée à la fonction d'appareil de la convolution Polygone Lorentzienne (croix rouge).</i> | <i>26</i> |

| | |
|---|----|
| Figure 1-11 : Comparaison d'un spectre expérimental de N_2 acquis à froid (cercle rouge) avec les spectres synthétiques calculés à 300 K avec la fonction d'appareil de la convolution Trapèze Lorentzienne (trait bleu) et la fonction d'appareil de la convolution Polygone Lorentzienne (trait noir). | 26 |
| Figure 1-12 : Exemples des comparaisons entre un spectre expérimental de N_2 à froid et le spectre synthétique calculé à 300 K obtenu avec une fonction d'appareil modélisée par la convolution Trapèze Lorentzienne (a) au centre et (b) au niveau de la périphérie. | 27 |
| Figure 1-13 : Exemples des comparaisons entre un spectre expérimental de N_2 à froid et le spectre synthétique calculé à 300 K obtenu avec une fonction d'appareil modélisée par la convolution Polygone Lorentzienne (a) au centre et (b) au niveau de la périphérie. | 27 |
| Figure 1-14 : Spectre d'émission de flamme acquis dans les gaz frais d'une flamme de prémélange CH_4 -Air de richesse 1.2. | 34 |
| Figure 1-15 : Effets du choix du système d'obturation sur la mesure Raman mono-coup acquise à l'aide d'une caméra CCD non-intensifiée dans une flamme stœchiométrique H_2 -Air (a) sans aucun obturateur, (b) avec un obturateur mécanique de type chopper, (c) avec un chopper et un filtre infra-rouge, (d) avec un chopper, un filtre infra-rouge et un obturateur de type cristaux liquides ferroélectriques [91]. | 37 |
| Figure 1-16 : Obturateur mécanique ultra-rapide utilisé par (a) Nguyen et al. [96] et (b) Barlow et al. [95]. | 38 |
| Figure 1-17 : Spectres de fluorescence de HAP obtenus pour trois longueurs d'onde d'excitation. Les spectres de fluorescence sont normalisés par l'intensité laser [108]. | 40 |
| Figure 1-18 : Spectre de diffusion Raman mono-coup acquis dans une flamme de diffusion CH_4 -Air stabilisée sur un brûleur Wolfhard-Parker. | 42 |
| Figure 1-19 : Photographie du claquage optique dans une flamme prémélangée CH_4 -Air [34]. | 43 |
| Figure 2-1 : Schéma de conception du brûleur de référence de type Bunsen. | 53 |
| Figure 2-2 : Photographie d'une flamme de prémélange laminaire de méthane-air stabilisée sur un brûleur de référence de type Bunsen. | 53 |
| Figure 2-3 : Photographie d'une flamme de prémélange laminaire de méthane air stabilisée sur un brûleur Mckenna [148]. | 54 |
| Figure 2-4 : Photographie et schéma du principe d'un brûleur McKenna. | 55 |
| Figure 2-5 : Photographie de flamme de diffusion laminaire de méthane air stabilisée sur un brûleur de référence de type Wolfhard-Parker. | 55 |
| Figure 2-6 : Photographie du réchauffeur d'air Leister 300 installé à droite pour les mesures Raman. | 57 |
| Figure 2-7 : Evolution de la température en fonction du débit d'air pour différentes puissances. | 57 |
| Figure 2-8 : Photographie du banc de thermocouples à fil fin permettant l'acquisition des températures et du fil enroulé sur les broches, vus à travers la loupe binoculaire. | 59 |
| Figure 2-9 : Schéma de principe du laser long pulse Agile. | 62 |
| Figure 2-10 : Photographie du laser Agile installé au CORIA. | 63 |
| Figure 2-11 : Schéma du laser Agile de continuum. M : miroir, P: polariseur. | 63 |
| Figure 2-12 : Vue d'ensemble du profil spatial du laser. | 64 |
| Figure 2-13 : Évolution du diamètre du faisceau le long de l'axe de propagation du faisceau laser. Le point 0 correspond au point focal de la lentille ($f=1000$ mm). | 64 |
| Figure 2-14 : Exemples de profil temporel de l'impulsion laser. | 65 |
| Figure 2-15 : Schéma du système à double passage. | 66 |
| Figure 2-16 : Photographie du système à double passage. | 66 |
| Figure 2-17 : Image du double passage de l'impulsion laser sur une flamme prémélangée. | 67 |
| Figure 2-18 : Chronogramme de synchronisation entre le laser, la caméra et l'obturateur opto-électronique... .. | 67 |
| Figure 2-19 : Schéma général du dispositif expérimental adapté pour les mesures par diffusion Raman spontanée. F, fente; L, lentille (traitée AR à 400- 700nm ; CP, cellule de Pockels; P, polariseur; BD, beam dump (piège de lumière); PM, puissance mètre; FN, filtre NOTCH (532 nm, FWHM 20 nm); $\lambda/2$ (traitée AR à 400- 700nm). | 68 |
| Figure 2-20 : Montage pour collecter le rayonnement de diffusion Raman spontanée, f : distance focale de la lentille. | 69 |

| | |
|---|----|
| Figure 2-21 : Photographie de l'obturateur mécanique utilisé et schéma de la fente ajustable insérée entre la deuxième et la troisième lentille. | 70 |
| Figure 2-22 : Photographie de la caméra ICCD utilisée dans cette étude. Efficacité quantique de différents intensificateurs (RoperScientific)..... | 71 |
| Figure 2-23 : Photographie de la caméra CCD rétro-éclairée (Pixis 400B) utilisée dans cette étude. Efficacité quantique de la caméra CCD rétro-éclairé Pixis 400B (RoperScientific)..... | 72 |
| Figure 2-24 : Exemples de spectres instantanés expérimentaux obtenus dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane-air avec une résolution spatiale de 160 μm ($T= 2030\text{ K}$) en utilisant le convertisseur (a) 100 kHz (b) 2 MHz. | 73 |
| Figure 2-25 : Comparaison des rapports S/B pour différents convertisseurs analogiques numériques. | 74 |
| Figure 2-26 : Schéma d'un réseau CCD équipé d'un système de transfert d'image et d'un registre d'amplification à multiplication d'électrons prolongée (RoperScientific)..... | 75 |
| Figure 2-27 : Exemple d'image spectrale, moyennée sur 400 images instantanées, formée sur le capteur CCD rétro-éclairé (BI-CCD) dans l'air à température ambiante. Les signaux ro-vibrationnels de N_2 , O_2 et H_2O ainsi que le signal Raman rotationnel de N_2 et O_2 sont observés. | 76 |
| Figure 2-28 : Exemple d'image spectrale, moyennée sur 400 images instantanées, formée sur le capteur CCD rétro-éclairé (BI-CCD) dans les gaz frais d'une flamme de prémélange CH_4 -Air. Les signaux ro-vibrationnels de N_2 , O_2 et CH_4 ainsi que le signal Raman rotationnel de N_2 et O_2 sont observés. | 76 |
| Figure 2-29 : Exemple d'image spectrale, moyennée sur 400 images instantanées, formée sur le capteur CCD rétro-éclairé (BI-CCD) dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH_4 -Air. Les signaux ro-vibrationnels de N_2 , CO_2 et H_2O ainsi que le signal Raman rotationnel de N_2 et O_2 sont observés..... | 77 |
| Figure 2-30 : Procédure de binning sur le capteur CCD mis en œuvre lors de la collection d'une image Raman dans l'air à température ambiante. | 77 |
| Figure 2-31 : Exemples des spectre de diffusion Raman moyennés sur 400 spectres instantanés obtenus sur l'axe du système de collection (binning de 10 pixels) à partir des images précédentes (Figure 2-27 et Figure 2-28) (a) dans l'air, (b) dans les gaz frais d'une flamme de prémélange CH_4 -Air. | 78 |
| Figure 2-32 : Exemples de spectres de diffusion Raman moyennés sur 400 spectres instantanés obtenus sur l'axe du système de collection (binning de 48 pixels) à partir des images précédentes (Figure 2-27 et Figure 2-28) (a) dans l'air, (b) dans les gaz frais d'une flamme de prémélange CH_4 -Air. | 78 |
| Figure 2-33 : Exemples des huit spectres de diffusion Raman moyennés sur 400 spectres instantanés obtenus avec une résolution spatiale de 300 μm (a) dans l'air, (b) dans les gaz frais d'une flamme de prémélange CH_4 -Air..... | 79 |
| Figure 2-34 : Dispersion de la lumière à travers le réseau et répartition de l'information spatiale et spectrale sur le détecteur. | 79 |
| Figure 2-35 : Spectrographe HoloSpec avec la section de pré-filtrage..... | 80 |
| Figure 2-36 : Schéma descriptif du spectrographe HoloSpec (f/1.8) utilisé dans l'étude. La trajectoire de la lumière à travers le spectromètre est tracée. | 81 |
| Figure 2-37 : Schéma descriptif du spectrographe-imageur spectraPro300i Acton utilisé dans l'étude. La trajectoire de la lumière à travers le spectromètre est tracée. | 82 |
| Figure 2-38 : Efficacité des réseaux utilisés en fonction de la longueur d'onde. | 83 |
| Figure 2-39 : Exemples des spectres de diffusion Raman moyennés sur 400 spectres instantanés obtenus sur l'axe du système de collection pour différentes résolutions spectrales dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH_4 -Air de richesse 1.3 (a) pour le spectrographe HoloSpec, (b) réseau 600 traits/mm, (c) réseau 1200 traits/mm, (S) Stokes, (AS) Anti-Stokes. | 84 |
| Figure 2-40 : Schéma descriptif du système d'obturation électro-optique utilisé dans cette étude. | 85 |
| Figure 2-41 : Photographie de la cellule de Pockels placée entre deux polariseurs croisés. | 86 |
| Figure 2-42 : Transmission et rapport d'extinction en fonction de la tension appliquée (Quantum technology). | 86 |
| Figure 2-43 : Rapport d'extinction des polariseurs de Quantum technology. | 87 |
| Figure 2-44 : Transmission et rapport d'extinction des polariseurs de Codixx. | 88 |

| | |
|---|-----|
| Figure 3-1 : Évolution de la transmission du rayonnement collecté à travers le système d'obturation électro-optique alimenté (Le signal Raman représenté en flèche vert, l'émission de flamme est représentée en bleu)... | 92 |
| Figure 3-2 : Évolution de la transmission du rayonnement collecté à travers le système d'obturation électro-optique éteint (Le signal Raman représenté en flèche vert, l'émission de flamme est représentée en bleu). | 92 |
| Figure 3-3 : Importance de l'effet de l'émission propre de flamme sur le signal collecté (a). Importance temporelle du système d'obturation électro-optique à réduire les émissions propres de flamme (b). L'émission de la flamme en rouge et le signal Raman collecté en vert (droite)..... | 93 |
| Figure 3-4 : Dispositif expérimental pour la mesure de l'homogénéité spatiale de la réponse de la cellule de Pockels..... | 94 |
| Figure 3-5 : Signal transmis à travers le système d'obturation (la cellule de Pockels est alimentée). | 95 |
| Figure 3-6 : Signal transmis à travers le système d'obturation (la cellule de Pockels est éteinte). | 96 |
| Figure 3-7 : Configuration A du dispositif expérimental utilisé pour l'évaluation du système d'obturation; f, lentille de distance focale (mm); CP, cellule de Pockels; P, polariseur; BD, beam dump (piège de lumière); PM, puissance mètre; FN, filtre Notch (532 nm, FWHM 20 nm); $\lambda/2$ (traitée AR à 400-700nm). | 97 |
| Figure 3-8 : Configuration B du dispositif expérimental utilisé pour l'évaluation du système d'obturation, en particulier pour la mesure de la tolérance angulaire. f, lentille de distance focale (mm); CP, cellule de Pockels; P, polariseur; BD, beam dump (piège de lumière); PM, puissance mètre; GP, générateur de pulse, C HV, commande de haute tension..... | 98 |
| Figure 3-9 : Spectres de diffusion Raman mon-coup obtenus dans l'air ambiant sur l'axe du système de collection avec le système d'obturation alimenté (ligne noire) et sans le système d'obturation (ligne grise). (a) avec la configuration A ; (b) avec la configuration B..... | 98 |
| Figure 3-10 : Spectres de diffusion Raman acquis dans l'air ambiant sur l'axe du système de collection avec le système d'obturation allumé pour différentes valeurs de haute tension avec une résolution spatiale de 300 μm | 100 |
| Figure 3-11 : Transmission de la porte optique en fonction de la haute tension appliquée..... | 100 |
| Figure 3-12 : Spectres de diffusion Raman mon-coup acquis dans l'air ambiant avec le système d'obturation allumé avec une résolution spatiale de 300 μm . (a) avec la configuration A ; (b) avec la configuration B..... | 102 |
| Figure 3-13 : Profil radial des pics de diffusion Raman spontanée dans l'air normalisé par leur maximum pour les deux configurations, A et B, avec le système d'obturation allumé. | 102 |
| Figure 3-14 : Positions des points de mesure superposées à une photographie d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air ($\Phi=1.2$). | 104 |
| Figure 3-15 : Spectre de diffusion Raman mon-coup acquis avec une résolution spatiale de 100 μm sur l'axe du système de collection sans le système d'obturation avec la fente (ligne noire) et sans la fente (ligne grise) (a) dans les GF d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air de richesse 1.2 (b) dans l'air à la température ambiante. | 105 |
| Figure 3-16 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de 300 μm dans les gaz frais d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air ($\Phi=1.2$) sans le système d'obturation (a) avec la configuration A (b) avec la configuration B..... | 105 |
| Figure 3-17 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de 300 μm dans les gaz frais d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air ($\Phi=1.2$) avec le système d'obturation allumé (a) avec la configuration A, (b) avec la configuration B..... | 106 |
| Figure 3-18 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de 300 μm dans les gaz frais d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air ($\Phi=1.2$) avec le système d'obturation éteint (a) avec la configuration A, (b) avec la configuration B..... | 106 |
| Figure 3-19 : Spectre de diffusion Raman mon-coup acquis sur l'axe du système de collection dans les GF d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air ($\Phi=1.2$) avec le système d'obturation alimenté (ligne noire) et sans le système d'obturation (ligne grise). | 107 |

| | |
|--|-----|
| Figure 3-20 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de 300 μm dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air ($\Phi=1.2$) sans le système d'obturation (a) avec la configuration A, (b) avec la configuration B..... | 108 |
| Figure 3-21 : Spectre de diffusion Raman mon-coup acquis sur l'axe du système de collection dans les GB d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air ($\Phi=1.2$) avec le système d'obturation alimenté (ligne noire) et sans le système d'obturation (ligne grise)..... | 109 |
| Figure 3-22 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de 300 μm dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air ($\Phi=1.2$) avec le système d'obturation allumé (a) avec la configuration A et (b) avec la configuration B..... | 109 |
| Figure 3-23 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de 300 μm dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air de richesse 1.8 (a) et (c) avec le système d'obturation éteint (b) et (d) avec le système d'obturation allumé. | 110 |
| Figure 3-24 : Profils radiaux des valeurs du rapport S/B pour N_2 mesurés avec l'OCP (cercle) et sans OCP (croix) dans les GF (en ligne noire) et les GB (en gris), (a) avec la configuration A et (b) avec la configuration B. | 111 |
| Figure 3-25 : Profils radiaux des valeurs du rapport S/B mesurés avec l'OCP (cercle) et sans OCP (croix) dans les GF (en ligne noire) et les GB (en gris) avec la configuration B. | 113 |
| Figure 3-26 : Positions des points de mesure superposées à une photographie d'une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air. | 114 |
| Figure 3-27 : Spectre de diffusion Raman mon-coup acquis sur l'axe du système de collection d'une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air sans le système d'obturation électro-optique avec l'obturateur mécanique (ligne noire) et sans obturateur (ligne grise)..... | 115 |
| Figure 3-28 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de 300 μm dans une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air avec la configuration A sans le système d'obturation électro-optique (a) sans l'obturateur mécanique, (b) avec l'obturateur mécanique..... | 115 |
| Figure 3-29 : Spectre de diffusion Raman mon-coup acquis dans une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air, 7 mm au-dessus du brûleur Wolfhard-Parker ($r=4$ mm) avec le système d'obturation alimenté (ligne noire) et sans le système d'obturation (ligne grise)..... | 116 |
| Figure 3-30 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de 300 μm dans une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air 10 mm au-dessus du brûleur Wolfhard-Parker (a) sans le système d'obturation électro-optique, (b) avec le système d'obturation électro-optique..... | 117 |
| Figure 3-31 : Exemples des spectres mono-coups obtenus avec une résolution spatiale de 300 μm dans une flamme de diffusion laminaire de CH_4 -air 10 mm au-dessus du brûleur Wolfhard-Parker avec le système d'obturation électro-optique pour différentes positions radiales. | 118 |
| Figure 4-1 : Schéma des signaux Stokes, Anti-Stokes et Rayleigh dans l'air mesurés à deux différentes températures (à gauche: 300 K, à droite: 1100 K) [221]. | 123 |
| Figure 4-2 : Exemples des spectres de diffusion Raman obtenus dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH_4 -Air stœchiométrie avec le réseau de 600 traits/mm (a) Anti-Stokes (AS), (b) Stokes (S). | 124 |
| Figure 4-3 : Position du point de mesure superposée à une photographie d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air. | 126 |
| Figure 4-4 : Exemple de comparaison entre un spectre moyen expérimental de N_2 (points bleus) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (a) pour le réseau de 1200 traits/mm, (b) pour le réseau de 600 traits/mm. | 127 |
| Figure 4-5 : Températures moyennes obtenues dans les gaz brûlés en fonction de la richesse des flammes de méthane-air comparées avec celles données par COSILAB. | 127 |
| Figure 4-6 : Évolution des spectres moyens de diffusion Raman de N_2 acquis à la traversé du front d'une flamme de prémélange CH_4 -Air (points bleus) et des spectres synthétiques (trait rouge) en fonction de la température. | 128 |
| Figure 4-7 : Illustration de la correction d'angle entre la flamme et le faisceau laser superposée à une photographie d'une flamme de prémélange laminaire de CH_4 -air. | 129 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4-8 : Profils de températures moyennes obtenus à la traversée du front d'une flamme laminaire de méthane-air stœchiométrique pour une résolution spatiale de 100 μm , comparés au profil théorique. | 129 |
| Figure 4-9 : Cartographie de températures moyennes pour une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique stabilisée sur un brûleur de bec Bunsen. | 130 |
| Figure 4-10 : Évolution des spectres moyens de diffusion Raman de N_2 acquis dans l'air préchauffé (points bleus) et des spectres synthétiques (trait rouge) en fonction de la température. | 131 |
| Figure 4-11 : Profils de températures moyennes obtenues à partir de la mesure des spectres Raman de N_2 3 mm au-dessus du réchauffeur à air. | 132 |
| Figure 4-12 : Comparaison entre un spectre expérimental de N_2 à froid acquis avec la caméra BI-CCD et un spectre synthétique à 300 K obtenu (a) avec la fonction de trois gaussiennes (b) avec une gaussienne classique. | 133 |
| Figure 4-13 : Comparaison entre un spectre expérimental de N_2 à froid acquis avec la caméra BI-EMCCD et un spectre synthétique à 300 K obtenu (a) avec la fonction 3G (b) avec la fonction PL. | 135 |
| Figure 4-14 : Profil radial de température moyenne d'une flamme stœchiométrique CH_4 -air obtenu à la traversée du front de flamme ($z=8$ mm) via le détecteur BI-EMCCD en utilisant deux modèles de fonctions d'appareil différents (Polygone Lorentzienne et trois gaussiennes). | 135 |
| Figure 4-15 : Comparaison entre un spectre expérimental de N_2 à froid et un spectre synthétique à 300 K obtenu avec la fonction d'appareil d'une combinaison de trois gaussiennes (a), (c) aux périphéries et (b) au centre. ... | 136 |
| Figure 4-16 : Largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil en fonction des différentes ROI. | 137 |
| Figure 4-17 : Exemple de comparaison entre un spectre expérimental de N_2 moyennés sur 400 spectres instantanés acquis dans une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique (points bleus) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (trait rouge) (a) pour le réseau de 1200 traits/mm, (b) pour le réseau de 600 traits/mm. | 138 |
| Figure 4-18 : Exemple de comparaison entre un spectre expérimental de CO moyenné sur 400 spectres instantanés acquis à l'aide du capteur BI-EMCCD dans une flamme de prémélange méthane-air riche (points bleus) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (trait rouge) (a) pour le réseau de 1200 traits/mm, (b) pour le réseau de 600 traits/mm. | 139 |
| Figure 4-19 : Exemple de comparaison entre un spectre expérimental de O_2 moyenné sur 400 spectres instantanés acquis dans l'air préchauffé ($T_{\text{thermocouple}} = 958$ K) (points bleus) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (trait rouge) (a) pour le réseau de 1200 traits/mm, (b) pour le réseau de 600 traits/mm. | 140 |
| Figure 4-20 : Exemple de comparaison entre un spectre expérimental de N_2 moyenné sur 400 spectres instantanés acquis dans l'air préchauffé ($T_{\text{thermocouple}} = 958$ K) (points bleus) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (trait rouge) (a) pour le réseau de 1200 traits/mm, (b) pour le réseau de 600 traits/mm. | 140 |
| Figure 4-21 : Températures obtenues à partir de la mesure des spectres Raman de CO, O_2 en fonction de la température de N_2 mesurée simultanément dans l'air préchauffé à basses températures (O_2 et N_2) et dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH_4 -air à hautes températures (CO et N_2). | 141 |
| Figure 4-22 : Exemples de comparaison entre un spectre instantané expérimental de N_2 (points bleus) obtenu dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane-air à $\Phi=0.8$ (résolution spatiale de 300 μm) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (trait rouge) (a) avec le réseau de 1200 traits/mm, (b) avec le réseau 600 traits/mm. (c) et (d) correspondent aux résiduels entre le spectre expérimental et le spectre théorique. | 143 |
| Figure 4-23 : Pdf de température calculée à partir de 400 spectres instantanés de N_2 (résolution spatiale de 300 μm) acquis (a) avec le réseau de 1200 traits/mm, (b) avec le réseau de 600 traits/mm. L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de température obtenue dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane-air ($\Phi=0.8$). | 144 |
| Figure 4-24 : Moyennes des températures instantanées obtenues dans les gaz brûlés en fonction de la richesse des flammes de méthane-air stabilisées sur deux brûleurs comparées avec celles données par COSILAB. | 145 |
| Figure 4-25 : Pdf de températures calculées à partir de 400 spectres instantanés de N_2 (résolution spatiale de 300 μm) L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de | |

| | |
|---|-----|
| température obtenue dans l'air préchauffé à différentes températures (a) avec le réseau de 1200 traits/mm, (b) avec le réseau de 600 traits/mm..... | 146 |
| Figure 4-26 : Exemples de cinq profils radiaux de températures obtenus à partir des spectres Raman instantanés de N ₂ (résolution spatiale de 300 µm) à la traversée du front d'une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique (z = 8 mm) comparés (a) avec le profil de température moyenne, (b) avec le profil théorique donné par COSILAB..... | 147 |
| Figure 4-27 : Comparaison entre des spectres Raman mono-coups obtenus avec le réseau de 600 traits/mm et une résolution spatiale de 160 µm avec un seul passage (trait noir), avec le système de double passage (trait rouge), (a) dans l'air, (b) dans les gaz frais d'une flamme de prémélange CH ₄ -air stœchiométrique, (c) et (d) dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH ₄ -air stœchiométrique. | 148 |
| Figure 4-28 : Exemples des spectres instantanés de N ₂ acquis dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH ₄ -air stœchiométrique avec différentes résolutions spatiales (a) 600 µm, (b) 300 µm, (c) 200 µm, (d) 100 µm. | 150 |
| Figure 4-29 : Exemples des pdfs de température calculées à partir de 400 spectres instantanés de N ₂ acquis avec le réseau de 1200 traits/mm dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH ₄ -air stœchiométrique avec différentes résolutions spatiales (a) 600 µm, (b) 300 µm, (c) 200 µm, (d) 100 µm. L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de température. | 151 |
| Figure 4-30 : Exemples de cinq profils radiaux de températures obtenus à partir des spectres Raman instantanés (résolution spatiale de 160 µm) à la traversée du front d'une flamme de prémélange méthane-air comparés avec le profil théorique donné par COSILAB a) $\Phi = 0.8$, b) $\Phi = 1.4$, c) $\Phi = 1$, d) $\Phi = 1$ pour une résolution spatiale de 300 µm | 153 |
| Figure 4-31 : Profils de températures d'une flamme laminaire de méthane-air stœchiométrique pour trois tailles de volumes de mesures, comparés au profil théorique..... | 154 |
| Figure 4-32 : Représentation graphique de la définition de l'épaisseur de la flamme..... | 155 |
| Figure 4-33 : Profils de températures d'une flamme laminaire de méthane-air stœchiométrique et son meilleur ajustement (a) pour une résolution spatiale de 600 µm, (b) pour une résolution spatiale de 300 µm, (c) pour une résolution spatiale de 160 µm..... | 156 |
| Figure 4-34 : Évolution de l'épaisseur de flamme de prémélange méthane-air en fonction de la richesse à partir des résultats de la simulation numérique et des mesures expérimentales obtenues par diffusion Raman spontanée avec une résolution spatiale de 600 µm, 300 µm et 160 µm..... | 157 |
| Figure 4-35 : Spectres de diffusion Raman mono-coups acquis dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi = 1.8$) montrant principalement l'influence de la fluorescence induite par laser de C ₂ sur les spectres des espèces Raman actives. C ₂ (v'-v'') désigne les bandes vibrationnelles de C ₂ | 158 |
| Figure 4-36 : Positions des points de mesure superposées à une photographie d'une flamme de diffusion laminaire de CH ₄ -air. | 159 |
| Figure 4-37 : Deux spectres de diffusion Raman mono-coups acquis pour deux positions radiales différentes montrant principalement (a) l'influence de la fluorescence induite par laser de HAP et de C ₂ acquis à une hauteur de 10 mm et r= 4mm, (b) un spectre dans l'air à la température de préchauffage avec des petites quantités de CO ₂ et de l'eau acquis à la même hauteur pour r=6mm..... | 159 |
| Figure 4-38 : (a) 90 profils instantanés de la fluorescence de C ₂ dans une flamme de diffusion laminaire (CH ₄ -air) 5 mm au-dessus d'un brûleur Wolfhard-Parker. (b) Évolution des profils moyens de la fluorescence de C ₂ dans une flamme de diffusion laminaire (CH ₄ -air) obtenus à partir des profils instantanés présentés dans (a) pour différentes hauteurs. | 160 |
| Figure 4-39 : Exemples des spectres mono-coups de résolution spatiale de 300 µm obtenus avec le système d'obturation électro-optique dans une flamme de diffusion laminaire de CH ₄ -air 20 mm au-dessus du brûleur Wolfhard-Parker (a) avec le laser, (b) sans le laser..... | 161 |
| Figure 4-40 : Exemples des spectres mono-coups de diffusion Raman spontanée de résolution spatiale de 300 µm obtenus en soustrayant les spectres acquis avec (Figure 4-39-a) et sans laser (Figure 4-39-b) dans une flamme de diffusion laminaire de CH ₄ -air de 20 mm au-dessus du brûleur. | 162 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4-41 : Profils radiaux de températures moyennes obtenus à partir de températures instantanées mesurées via les 400 spectres Raman mono-coups chevauchés avec de la fluorescence de C_2 dans une flamme de diffusion laminaire méthane-air stabilisée sur un brûleur Wolfhard-Parker (a) $z=7\text{ mm}$ (b) $z=10\text{ mm}$ | 162 |
| Figure 4-42 : Spectres de diffusion Raman et de fluorescence acquis dans une flamme CH_4 /air riche: la composante verticale du spectre expérimental (trait noir continu), la composante horizontale du spectre expérimental (trait pointillé rouge), la différence entre les deux spectres (trait bleu continu) et le spectre théorique (ligne rose pointillé) [119]..... | 163 |
| Figure 4-43 : Spectres de diffusion Raman et de fluorescence moyens acquis dans une flamme de diffusion CH_4 /air ($z=15\text{ mm}$, $r=4\text{ mm}$): le spectre expérimental (point bleu), la contribution de fluorescence de C_2 à soustraire (trait rouge), la différence entre les deux spectres (trait noir continu). | 164 |
| Figure 4-44 : Spectres de diffusion Raman et de fluorescence mono-coups acquis dans une flamme de diffusion CH_4 /air ($z=10\text{ mm}$): le spectre expérimental (point bleu), la contribution de fluorescence de C_2 à soustraire (trait rouge), la différence entre les deux spectres (trait noir continu). | 164 |
| Figure 4-45 : Profils radiaux de températures moyennes obtenues à partir de températures instantanées mesurées via les spectres Raman instantanés corrigés acquis dans une flamme de diffusion laminaire méthane-air pour différentes hauteurs au-dessus d'un brûleur Wolfhard-Parker (a) $z=3\text{ mm}$, (b) $z=5\text{ mm}$, (c) $z=7\text{ mm}$, (d) $z=10\text{ mm}$, (e) $z=12\text{ mm}$, (f) $z=15\text{ mm}$ | 165 |
| Figure 4-46 : Profils radiaux de températures moyennes obtenues à partir de températures instantanées mesurées via les spectres Raman instantanés corrigés acquis à une hauteur de 17 mm dans une flamme de diffusion laminaire méthane-air stabilisée sur un brûleur Wolfhard-Parker. | 166 |
| Figure 4-47 : Exemples de comparaison entre un spectre de diffusion Raman instantané acquis dans l'air préchauffé (points bleus) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (trait rouge) (a) pour le réseau de 1200 traits/mm , (b) pour le réseau de 600 traits/mm | 167 |
| Figure 4-48 : Évolution des spectres instantanés de diffusion Raman de N_2 acquis avec le réseau de 1200 traits/mm dans l'air préchauffé (trait noir) et les spectres synthétiques (trait rouge) en fonction de la température. | 168 |
| Figure 4-49 : Évolution des spectres instantanés de diffusion Raman d' O_2 acquis avec le réseau de 1200 traits/mm dans l'air préchauffé (trait noir) et les spectres synthétiques (trait rouge) en fonction de la température. | 168 |
| Figure 4-50 : 20 000 mesures instantanées (a) de la tension, (b) de la température à 3 mm au-dessus du réchauffeur..... | 169 |
| Figure 4-51 : Profils radiaux des moyennes de températures instantanées et de leurs incertitudes obtenues à partir de la mesure des spectres Raman de N_2 , 3 mm au-dessus du réchauffeur à air..... | 169 |
| Figure 4-52 : Profils radiaux des moyennes de températures instantanées et de leurs incertitudes obtenues à partir de la mesure des spectres Raman d' O_2 , 3 mm au-dessus du réchauffeur à air..... | 170 |
| Figure 4-53 : Pdf de températures calculées à partir de 400 spectres instantanés de N_2 . L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de température obtenue dans l'air préchauffé à différentes températures (a) 502 K , (b) 851 K , (c) 1004 K | 170 |
| Figure 4-54 : Pdf de températures calculées à partir de 400 spectres instantanés d' O_2 . L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de température obtenue dans l'air préchauffé à différentes températures (a) 502 K , (b) 851 K , (c) 1004 K | 171 |
| Figure 5-1 : Exemples de comparaison entre un spectre moyen expérimental de N_2 (points bleus) et un spectre synthétique de meilleur ajustement pour le réseau de 1200 traits/mm avec une résolution spatiale de $300\text{ }\mu\text{m}$ (a) dans les gaz brûlés ($T=2139\text{ K}$) d'une flamme de prémélange stœchiométrique, (b) dans l'air à froid ($T=300\text{ K}$). | 176 |
| Figure 5-2 : Exemple de comparaison entre un spectre de diffusion Raman instantané expérimental (points bleus) obtenu dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air à $\Phi=1.4$ (résolution spatiale de $300\text{ }\mu\text{m}$) et un spectre synthétique de meilleur ajustement (trait rouge) avec le réseau de 600 traits/mm . Description du calcul de l'aire du pic d'azote et de monoxyde de carbone..... | 177 |

| | |
|---|-----|
| Figure 5-3 : Schéma illustrant la procédure de correction de chevauchement entre le spectre de CO et N ₂ | 178 |
| Figure 5-4 : Position du point de mesure dans les gaz brûlés (z=24 mm) et dans les gaz frais à la traversée du front de flamme (z=8 mm) superposée à une photographie d'une flamme de prémélange laminaire de CH ₄ -air. | 179 |
| Figure 5-5 : Concentrations moyennes de N ₂ obtenues dans les gaz brûlés (z=24 mm) en fonction de la richesse des flammes de prémélange méthane-air (résolution spatiale de 300 μm), stabilisées sur un brûleur bec Bunsen (Figure 5-4), puis comparées avec celles données par COSILAB. | 179 |
| Figure 5-6 : Concentrations moyennes de CO obtenues dans les gaz brûlés en fonction de la richesse des flammes de prémélange méthane-air (résolution spatiale de 300 μm) comparées avec celles données par COSILAB. | 180 |
| Figure 5-7 : Profils radiaux des aires du pic d'azote moyen obtenu dans les gaz brûlés (z=24 mm) d'une flamme stœchiométrique CH ₄ -air pour différentes résolutions spatiales. | 181 |
| Figure 5-8 : Profils radiaux de densité moyenne de N ₂ obtenus dans les gaz brûlés (z=24 mm) d'une flamme stœchiométrique CH ₄ -air pour différentes résolutions spatiales. | 182 |
| Figure 5-9 : Profil de densités de N ₂ moyennes obtenu avec deux réseaux différents à la traversée du front d'une flamme laminaire (z=8 mm) de méthane-air stœchiométrique (résolution spatiale de 300 μm) stabilisée sur un brûleur bec Bunsen (Figure 5-4), comparé au profil théorique. | 182 |
| Figure 5-10 : Profil de densités de N ₂ moyennes obtenu avec le réseau de 600 traits/mm à la traversée du front d'une flamme laminaire (z=8 mm) de méthane-air stœchiométrique pour deux résolutions spatiales de 160 μm et 300 μm stabilisée sur un brûleur bec Bunsen (Figure 5-4), comparé au profil théorique. | 183 |
| Figure 5-11 : 400 mesures instantanées de la concentration de N ₂ obtenues avec le réseau de 600 traits/mm pour une résolution spatiale de 300 μm (a) dans les gaz frais, (b) dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange laminaire méthane-air stœchiométrique. | 184 |
| Figure 5-12 : Profil de la valeur moyenne des densités instantanées de N ₂ (moyennée sur 400 spectres instantanés) obtenu à la traversée du front d'une flamme laminaire (z=8 mm) de méthane-air stœchiométrique (résolution spatiale de 300 μm) stabilisée sur un brûleur bec Bunsen (Figure 5-4), comparé à deux profils, un théorique et un moyen. | 186 |
| Figure 5-13 : Exemples de cinq profils radiaux de densités de N ₂ obtenus à partir des spectres Raman instantanés de N ₂ (résolution spatiale de 300 μm) à la traversée du front d'une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique (z=8 mm) comparés (a) avec le profil de densité moyenne, (b) avec le profil théorique donné par COSILAB. | 187 |
| Figure 5-14 : Pdf de gradient de densités calculées à partir de 400 valeurs instantanées. L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de gradient de densité obtenue à la traversée du front d'une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique (z=8 mm). | 187 |
| Figure 5-15 : 400 mesures instantanées de la concentration de N ₂ obtenues avec le réseau de 600 traits/mm pour deux résolutions spatiales 160 μm et 300 μm (a) dans les gaz frais, (b) dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange laminaire méthane-air stœchiométrique. | 188 |
| Figure 5-16 : Mesures instantanées de température en fonction de la densité de N ₂ à la traversée du front de flamme obtenues avec différentes résolutions spatiales (a) 300 μm, (b) 250 μm, (c) 200 μm et (d) 160 μm, comparées au calcul de la flamme laminaire (courbe rouge). | 189 |
| Figure 5-17 : 400 mesures instantanées de la concentration de CO dans les gaz brûlés (z=24 mm) d'une flamme de prémélange laminaire méthane-air de richesse 1.4 pour une résolution spatiale de 300 μm (a) avec un seul passage (énergie = 1 J), (b) avec le double passage (énergie = 1.8 J). | 192 |
| Figure 5-18 : Exemples de cinq profils radiaux de densités de CO obtenus à partir des spectres Raman instantanés dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange laminaire méthane-air (Φ = 1.3) comparés avec le profil théorique donné par COSILAB pour une (a) résolution spatiale de 160 μm, (b) résolution spatiale de 300 μm, (c) résolution spatiale de 600 μm. | 193 |
| Figure 5-19 : Positions des points de mesure superposées à une photographie d'une flamme de diffusion laminaire de CH ₄ -air. | 194 |

Figure 5-20 : Spectres de diffusion Raman et de fluorescence mono-coups acquis dans une flamme de diffusion CH_4 /air ($z=10$ mm): le spectre expérimental (point bleu), la contribution de fluorescence de C_2 à soustraire (trait rouge), la différence entre les deux spectres (trait noir continu). 195

Figure 5-21 : Profils radiaux de densité de N_2 instantanée obtenus dans une flamme de diffusion laminaire (CH_4 -air) pour différentes hauteurs au-dessus d'un brûleur Wolfhard-Parker (a) $z=3$ mm, (b) $z=5$ mm, (c) $z=7$ mm, (d) $z=10$ mm, (e) $z=12$ mm, (f) $z=15$ mm. 196

Figure 5-22 : Profils radiaux de densité de CO instantanée obtenus dans une flamme de diffusion laminaire (CH_4 -air) pour différentes hauteurs au-dessus d'un brûleur Wolfhard-Parker. 197

Figure 6-1 : Comparaison entre les caméras intensifiées et les non-intensifiées [140]. 204

Figure 6-2 : Exemples des spectres Raman mono-coups obtenus dans une flamme stœchiométrique méthane-air avec une résolution spatiale de $160 \mu m$ (2130 K) en utilisant (a) BI-CCD (b) BI-EMCCD (c) ICCD. 205

Figure 6-3 : Exemples de trois spectres Raman mono-coups successifs obtenus dans une flamme stœchiométrique méthane-air avec une résolution spatiale de $160 \mu m$ en utilisant (a) BI-CCD (b) ICCD. 206

Figure 6-4 : Profils radiaux des mesures de températures moyennes obtenus pour les trois détecteurs à la traversée du front d'une flamme stœchiométrique méthane-air, comparés aux valeurs de température calculées par COSILAB. 208

Figure 6-5 : PDF des mesures de température Raman obtenus avec les trois détecteurs acquis avec le réseau de 600 traits/mm dans les GB avec une résolution spatiale de $160 \mu m$ 209

Figure 6-6 : Exemples de neuf spectres Raman de N_2 théoriques calculés à partir des spectres instantanés Raman dans une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique avec différents détecteurs (a) BI-CCD (b) BI-EMCCD (c) ICCD. 210

Figure 6-7 : Profils radiaux (a) de la moyenne des mesures de températures instantanées obtenus pour les trois détecteurs à la traversée du front d'une flamme stœchiométrique méthane-air, comparés aux valeurs de température calculées par COSILAB (b) des incertitudes de mesure de températures. 211

Figure 6-8 : Les mesures instantanées de température en fonction de la densité de N_2 à la traversée du front de flamme obtenues avec différents détecteurs: (a) BI-CCD, (b) BI-EMCCD et (c) ICCD comparées par rapport au calcul de la flamme laminaire (courbe rouge). 214

Figure 6-9 : Exemples des spectres Raman moyens obtenus dans une flamme de prémélange méthane-air de richesse 1.4 avec une résolution spatiale de $160 \mu m$ (1960 K) en utilisant le réseau de 600 traits/mm et les trois détecteurs. 216

Figure 6-10 : Exemples des intensités Raman mono-coups de N_2 et CO obtenus dans une flamme de prémélange méthane-air de richesse 1.4 (points bleus). La courbe rouge solide est le meilleur ajustement théorique obtenu pour (a) BI-CCD (b) BI-EMCCD (c) ICCD. 218

Figure 7-1 : Photographies brutes de flammes de diffusion d'un jet de méthane pour différents nombre de Reynolds (a) $Re=2700$, (b) $Re=3200$ (flamme accrochée) et (c) $Re=3200$ (flamme suspendue). 223

Figure 7-2 : Exemple de flamme triple observée dans un écoulement lumineux [270]. 224

Figure 7-3 : Profils radiaux de la moyenne des températures (en rouge) et des concentrations de N_2 et CO (en bleu) obtenues à partir des spectres Raman instantanés acquis dans un jet de flamme de diffusion de méthane ($Re=2700$) pour différentes hauteurs au-dessus du jet $z=5$ mm, $z=10$ mm, $z=15$ mm, $z=20$ mm, $z=30$ mm, $z=40$ mm. Les lignes verticales représentent les volumes de mesures simultanées. 227

Figure 7-4 : Profils radiaux de la moyenne des températures (en rouge) et des concentrations de N_2 et CO (en bleu) obtenues à partir des spectres Raman instantanés acquis dans un jet de flamme de diffusion méthane-air accrochée ($Re=3200$) pour différentes hauteurs au-dessus du jet $z=5$ mm, $z=10$ mm, $z=15$ mm, $z=20$ mm, $z=25$ mm, $z=30$ mm. Les lignes verticales représentent les volumes de mesures simultanées. 229

Figure 7-5 : Exemple de profil radial de températures instantanées obtenus à partir des spectres Raman instantanés de N_2 (résolution spatiale de $300 \mu m$) dans un jet de flamme de diffusion de méthane ($Re=2700$) à une hauteur $z=5$ mm. L'ajustement linéaire est représenté en trait rouge. Les lignes verticales représentent les volumes de mesures simultanées. 232

Figure 7-6 : Pdf de gradient de températures calculées à partir de 400 valeurs instantanées. L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de gradient de température obtenue

| | |
|--|-----|
| <i>dans un jet d'une flamme de diffusion accrochée à différentes hauteurs pour différents Reynolds (a) $R_e=2700$, (b) $R_e=3200$.</i> | 233 |
| <i>Figure 7-7: Iso-contours de flamme (a) La couleur vert illustre la flamme de diffusion et la couleur rouge la flamme de prémélange [274], (b) La couleur noire illustre la flamme de diffusion, la couleur rouge la flamme de prémélange [275].</i> | 234 |
| <i>Figure 7-8 : Profils radiaux de la moyenne des températures (en rouge) et des concentrations de N_2 et CO (en bleu) obtenues à partir des spectres Raman instantanés acquis dans un jet de flamme de diffusion méthane-air suspendue ($R_e=3200$) pour différentes hauteurs au-dessus du jet $z=20$ mm, $z=25$ mm, $z=30$ mm, $z=35$ mm, $z=40$ mm, $z=45$ mm. Les lignes verticales représentent les volumes de mesures simultanées.</i> | 236 |
| <i>Figure 7-9 : Pdf de gradient de températures calculées à partir de 400 valeurs instantanées. L'ajustement Gaussien (trait rouge) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de gradient de température obtenue dans un jet d'une flamme de diffusion suspendue à différentes hauteurs.</i> | 238 |
| <i>Figure A-10: Incertitude de la richesse et de la température de la flamme pour différentes valeurs de richesse</i> | 268 |
| <i>Figure B-11: Spectres de diffusion Raman et de la fluorescence de C_2 normalisés par rapport au pic de C_2 compris entre 618 et 620 nm acquis dans une flamme de diffusion laminaire de CH_4-air, pour différentes valeurs de températures.</i> | 272 |
| <i>Figure C-12 : Comparaison entre un spectre expérimental de N_2 à froid et le spectre synthétique à 300 K obtenu avec la fonction de plusieurs gaussiennes.</i> | 273 |
| <i>Figure C-13 : Comparaison entre un spectre expérimental de N_2 à froid et le spectre synthétique à 300 K obtenu avec une fonction d'appareil composée d'une combinaison de plusieurs gaussiennes dont les paramètres sont optimisés par rapport aux ailes du spectre à la périphérie(a) et au centre (b).</i> | 274 |
| <i>Figure C-14 : Comparaison entre un spectre expérimental de N_2 à froid et le spectre synthétique à 300 K obtenu avec une fonction d'appareil composée d'une combinaison de plusieurs gaussiennes dont les paramètres sont optimisés par rapport à la largeur à mi-hauteur du spectre (a) à la périphérie(b) au centre.</i> | 275 |
| <i>Figure D-15 : Comparaison entre le spectre expérimental et les spectres théoriques calculés à des valeurs de températures extrêmes de l'intervalle de confiance obtenu par Bootstrap. Les traits pointillés représentent les résiduels correspondants entre l'expérience et la théorie calculée avec les températures extrêmes.</i> | 278 |
| <i>Figure E-16 : 400 mesures instantanées de la concentration d'O_2 dans les gaz frais d'une flamme de prémélange laminaire méthane-air ($\Phi = 1.2$).</i> | 280 |
| <i>Figure E-17 : Exemple de cinq profils radiaux de densités d'O_2 obtenus à partir des spectres Raman instantanés (résolution spatiale de 160 μm) dans les gaz frais d'une flamme de prémélange laminaire méthane-air ($\Phi = 1.2$) comparés avec le profil théorique donné par COSILAB.</i> | 281 |
| <i>Figure F-18 : Rayonnement émis à partir d'une lampe à ruban de tungstène sur l'axe du système de collection</i> | 283 |
| <i>Figure F-19 : Spectres de diffusion Raman mon-coup obtenus dans l'air avec un rayonnement émis par une lampe à ruban de tungstène sur l'axe du système de collection avec le système d'obturation alimenté.</i> | 284 |

Liste des Tableaux

| | |
|---|-----|
| <i>Tableau 1-1 : Décalages Raman pour la branche ro-vibrationnelle Stokes Q et positions des pics des spectres correspondant aux espèces majoritaires observées dans les flammes d'hydrocarbures en utilisant un laser d'excitation à 532 nm [7].</i> | 13 |
| <i>Tableau 1-2 : Les valeurs de α' et γ' usuellement utilisées pour la diffusion Raman spontanée. Les valeurs en gras sont les plus usuelles.</i> | 17 |
| <i>Tableau 1-3 : Comparaison entre la performance d'un signal attendu avec une source d'excitation UV et le signal d'une source d'excitation dans le visible [75].</i> | 32 |
| <i>Tableau 2-1 : Comparaison entre les températures moyennes mesurées à partir du thermocouple étalon et les températures moyennes mesurées par le thermocouple de type B.</i> | 61 |
| <i>Tableau 2-2 : Valeurs d'énergie en fonction de la position à travers les amplificateurs.</i> | 65 |
| <i>Tableau 3-1 : Taux de transmission de la lumière polarisée des dispositifs optiques utilisés pour le système d'obturation électro-optique.</i> | 99 |
| <i>Tableau 4-1 : Comparaison entre les températures moyennes mesurées par le thermocouple au centre du réchauffeur pour différentes tensions et les températures moyennes mesurées par diffusion Raman spontanée avec les deux réseaux.</i> | 131 |
| <i>Tableau 4-2 : Comparaison de températures moyennes calculées à partir de la meilleure fonction d'appareil (trois gaussiennes) obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) pour différentes positions (160 μm) à la température théorique calculée par COSILAB.</i> | 134 |
| <i>Tableau 4-3 : Comparaison des températures moyennes calculées à partir de la fonction d'appareil (1 gaussienne) de meilleur ajustement sur les ailes, obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) pour différentes positions (160 μm), à la température théorique calculée par COSILAB et à la température mesurée avec trois gaussiennes.</i> | 134 |
| <i>Tableau 4-4 : Comparaison de températures moyennes calculées à partir de la fonction d'appareil obtenue au centre de l'axe optique dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) pour différentes ROI (160 μm).</i> | 137 |
| <i>Tableau 4-5 : Comparaison des températures moyennes calculées à partir de la fonction d'appareil déterminée in-situ obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) pour différentes ROI (160 μm).</i> | 137 |
| <i>Tableau 4-6 : Constantes spectroscopiques des molécules exprimées en (cm^{-1}) [232].</i> | 139 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 4-7 : Comparaison des valeurs de S/B, température, incertitudes et précision entre un passage et deux passages du faisceau laser dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH ₄ -air ($\Phi=1$). | 149 |
| Tableau 4-8 : Comparaison des moyennes des mesures de températures instantanées obtenues dans les gaz brûlés de flamme stœchiométrique de méthane-air pour différentes résolutions spatiales avec les deux réseaux. | 152 |
| Tableau 5-1 : Tableau des valeurs de la moyenne de température et de densité de N ₂ mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 300 μm), de leurs précisions et incertitudes simultanées obtenues dans les gaz brûlés (Figure 5-4) d'une flamme de prémélange méthane-air ($z = 24$ mm) pour différentes richesses. | 185 |
| Tableau 5-2 : Tableau des valeurs de la moyenne de densité de N ₂ mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 300 μm), de leurs précisions et incertitudes simultanées obtenues dans les gaz brûlés (Figure 5-4) d'une flamme de prémélange méthane-air ($z = 24$ mm) pour différentes richesses en utilisant la température calculée par la simulation numérique. | 186 |
| Tableau 5-3 : Tableau des valeurs de la moyenne de densité de N ₂ mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 160 μm), de leurs précisions et incertitudes simultanées obtenues dans les gaz frais et brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique. | 189 |
| Tableau 5-4 : Tableau des valeurs de la densité du CO mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 160 μm), de leur précision et incertitudes simultanées obtenues dans une zone homogène en température ($z = 24$ mm) d'une flamme de prémélange méthane-air pour différentes richesses. | 191 |
| Tableau 5-5 : Tableau des valeurs de la densité du CO mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 160 μm), de leur précision et incertitudes simultanées obtenues dans une zone homogène en température ($z = 24$ mm) d'une flamme de prémélange méthane-air pour différentes richesses en utilisant la température calculée par la simulation numérique. | 191 |
| Tableau 6-1 : Résumé des caractéristiques des trois détecteurs BI-CCD, BI-EMCCD, ICCD. | 204 |
| Tableau 6-2 : Rapport RSB des trois détecteurs BI-CCD, BI-EMCCD, ICCD. | 207 |
| Tableau 6-3 : Tableau des valeurs de la moyenne de densité de N ₂ mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 160 μm), de leurs précisions et incertitudes simultanées obtenues dans les gaz brûlés (Figure 5-4) d'une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique ($z = 24$ mm) en utilisant la température mesurée par diffusion Raman spontanée pour les différents détecteurs. | 213 |
| Tableau 6-4 : Tableau des valeurs de la moyenne de densité de N ₂ mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 160 μm), de leurs précisions et incertitudes simultanées obtenues dans les gaz brûlés (Figure 5-4) d'une flamme de prémélange méthane-air stœchiométrique ($z = 24$ mm) en utilisant la température calculée par la simulation numérique pour les différents détecteurs. | 213 |
| Tableau 6-5 : Tableau des valeurs de la concentration du CO, obtenue à partir de la moyenne de 400 spectres instantanées, et de leur précision pour des mesures dans une zone homogène en température ($z = 24$ mm) d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi = 1.4$) en utilisant le réseau de 600 traits/mm et les trois détecteurs pour deux résolutions spatiales (160 μm et 300 μm), la température est obtenue à partir du spectre moyen des 400 spectres instantanés de N ₂ | 216 |
| Tableau 6-6 : Tableau des valeurs du RSB représentatives de la détectabilité, de la densité mesurée du CO, de leur précision et incertitude simultanée obtenue dans une zone homogène en température ($z = 24$ mm) d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi = 1.4$) pour différents détecteurs. | 219 |
| Tableau C-1 : Comparaison de températures moyennes calculées à partir de la meilleure fonction d'appareil (combinaison de plusieurs gaussiennes) obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) pour différentes ROI (300 μm). | 274 |
| Tableau C-2 : Comparaison des températures moyennes calculées à partir de la fonction d'appareil de meilleur ajustement sur les ailes obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) pour différentes ROI (300 μm). | 275 |

Tableau C-3 : Comparaison des températures moyennes calculées à partir de la fonction d'appareil de meilleur ajustement sur la largeur à mi-hauteur obtenues dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange méthane-air ($\Phi=1$) pour différentes ROI (300 μm). 276

Tableau E-4 : Tableau des valeurs de la densité d' O_2 mesurée en mono-coup avec le réseau de 600 traits/mm (résolution spatiale de 160 μm), de leur précision et incertitudes simultanées obtenues dans les gaz frais d'une flamme de prémélange méthane-air ($z = 8 \text{ mm}$) pour différentes richesses..... 279

Résumé

Les diagnostics lasers ont prouvé leur potentiel pour l'analyse des écoulements et des phénomènes de combustion par la mesure de champs de vitesses, de concentration d'espèces et de température. La diffusion Raman spontanée (DRS) est une des rares méthodes permettant de mesurer la température et la concentration de manière in-situ avec la possibilité de sonder plusieurs espèces simultanément. L'analyse des flammes turbulentes par DRS est difficile en raison de la nécessité de mesures mono-coup avec de fortes résolutions spatiales et temporelles et de la présence de lumière parasite. L'originalité de notre nouveau dispositif de mesure réside dans l'utilisation d'un obturateur électro-optique à base de cellule de Pockels (OCP), permettant d'éliminer les lumières non polarisées de fond de flamme, compatible avec une mesure 1D. Une réduction significative de l'émission de flamme et une amélioration du rapport signal sur bruit des espèces Raman actives ont été obtenues. La capacité de la DRS en tant que méthode de thermométrie mono-coup a été testée avec succès dans le cas d'une flamme de prémélange et de diffusion laminaire fuligineuse. L'écart relatif entre les températures moyennes mesurées dans les gaz brûlés et celles données par la modélisation de flamme est inférieur à 1 %. L'analyse de la thermométrie Raman à basse température a montré qu'une meilleure précision était obtenue avec la modélisation de O_2 comparée à celle N_2 . Par la suite, le potentiel de la DRS à fournir des mesures simultanées de concentrations instantanées de N_2 , O_2 et CO dans les flammes a été validé. Une évaluation des performances de différents détecteurs CCD accompagnés de l'OCP a également été réalisée. Les résultats obtenus avec la BI-CCD et la BI-EMCCD pour la température, le gradient de température et la forte densité sont en bon accord avec les calculs laminaires 1D de flamme adiabatique fournis par COSILAB. La BI-EMCCD a montré qu'elle est le détecteur le plus sensible pour la détection des espèces à faibles concentrations comme le CO. Enfin, des mesures par DRS ont été obtenues dans une flamme-jet de diffusion turbulente, en présence des suies illustrant le potentiel de cette technique pour construire une base de données importante pour la modélisation numérique des flammes.

Mots clés: Diagnostics en combustion, Diffusion Raman Spontanée, Cellule de Pockels, diagnostics lasers, mesures multi-scalaires, combustion turbulente

Abstract

Laser diagnostics have been proven to be an indispensable tool to analyze the flow and combustion phenomena by allowing non-intrusive measurements of the velocity field, concentration and temperature. Spontaneous Raman Scattering (SRS) is one of the few methods providing simultaneously in-situ temperature and multi-species concentrations. Measurement in turbulent flames by SRS is still challenging due to the emission background and the requirement of single-shot measurements with high spatial and temporal resolutions. The originality of the present approach consists in use of a large aperture Pockels cell based electro-optical shutter (PCS), that allows removing unpolarised background flame emission and compatible with a 1D measurement. A significant reduction of flame emission was observed and consequently signal to noise ratio was enhanced. The ability of SRS in terms of thermometric single-shot method was demonstrated successfully in premixed laminar flames and sooty laminar diffusion flames. The measured temperature in burnt gases and those calculated by adiabatic flame modelling was within 1 %. Thermometric Raman analysis for low temperatures demonstrates the reliability of measurements, with a better accuracy for O_2 compared to N_2 . Subsequently, the ability of SRS technique to simultaneously measure instantaneous concentrations of N_2 , O_2 and CO was demonstrated. The ability to measure single-shot scalar values accurately is assessed by comparing different CCD detectors with the PCS. The results obtained from the BI-CCD and the BI-EMCCD concerning temperature, temperature gradient and high density were in good agreement with the COSILAB calculation for 1D laminar adiabatic flame. The BI-EMCCD observed to be the most sensitive in detecting low concentration elements like CO. Finally, SRS technique was applied to a turbulent sooting jet flame, illustrating the potential of this technique to build an important database for flame modelling.

Keywords: combustion diagnostics, spontaneous Raman scattering, Pockels cell, laser diagnostics, multiscale measurements, turbulent combustion