



HAL
open science

Diagnosics lasers en combustion - Mesures de température et de concentration

Armelle Cessou

► **To cite this version:**

Armelle Cessou. Diagnosics lasers en combustion - Mesures de température et de concentration. Doctorat. Anglet, France. 2006. hal-02393319

HAL Id: hal-02393319

<https://hal.science/hal-02393319>

Submitted on 4 Dec 2019

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.

DIAGNOSTICS LASERS EN COMBUSTION

MESURES DE CONCENTRATION ET DE TEMPERATURE

Armelle Cessou

CORIA –UMR 6614
CNRS - Université & INSA de Rouen
Avenue de l'Université
76801 Saint Etienne du Rouvray cedex
Armelle.Cessou@coria.fr

DIAGNOSTICS LASERS EN COMBUSTION

MESURES DE CONCENTRATION ET DE TEMPERATURE

1	INTRODUCTION	7
2	NOTIONS DE SPECTROSCOPIE	9
2.1	Niveaux d'énergie des molécules	9
2.1.1	<i>L'équation de Schrödinger</i>	9
2.1.2	<i>Exemple de l'atome d'hydrogène</i>	10
2.1.3	<i>Niveaux d'énergie dans les molécules</i>	11
2.1.3.1	Energie électronique	12
2.1.3.2	Energie vibrationnelle	13
2.1.3.3	Energie rotationnelle	14
2.2	Transitions radiatives	15
2.2.1	<i>Règles de sélection</i>	17
2.2.2	<i>Probabilités de transition</i>	17
2.3	Elargissement des raies	18
2.3.1	<i>Elargissement naturel</i>	18
2.3.2	<i>Elargissement Doppler</i>	19
2.3.3	<i>Elargissement collisionnel</i>	20
2.3.4	<i>Profil de Voigt</i>	21
2.4	Thermodynamique statistique	21
2.5	Pour en savoir plus	22
3	LE MATERIEL	23
3.1	Les lasers	23
3.1.1	<i>Le laser Nd:YAG</i>	23
3.1.2	<i>Les Lasers à colorants</i>	24
3.1.3	<i>Les lasers paramétriques (OPO : Optical Parametric Oscillator)</i>	25
3.1.3.1	Génération d'harmoniques	25
3.1.3.2	Oscillateur paramétrique	26
3.1.4	<i>Lasers à excimère</i>	26
3.2	Détecteurs	27
3.2.1	<i>Mesures ponctuelles</i>	28
3.2.1.1	Tube Photomultiplicateur	28
3.2.1.2	Photodiode	29
3.2.2	<i>Mesures bidimensionnelles</i>	29
3.2.2.1	Caméra CCD	30
3.2.2.2	Caméra ICCD	31
3.3	Sélection spectrale	33
3.3.1	<i>Filtres</i>	33

3.3.2	<i>Spectrographes et monochromateurs</i>	33
3.4	Pour en savoir plus	35
4	ABSORPTION	36
4.1	Introduction	36
4.2	Principe	37
4.2.1	<i>Mesure de la lumière transmise</i>	37
4.2.2	<i>Cinétique de pompage</i>	38
4.3	ICLAS (Intracavity Laser Absorption Spectroscopy)	38
4.4	CRDS (Cavity Ring-down Spectroscopy)	39
5	DIFFUSION RAMAN SPONTANEE ET DIFFUSION RAYLEIGH	40
5.1	Introduction	40
5.2	Principe	41
5.2.1	<i>Approche classique</i>	41
5.2.1.1	Effet Raman de vibration	41
5.2.1.2	Effet Raman de rotation	42
5.2.2	<i>Approche quantique</i>	42
5.2.2.1	Règles de sélection	43
5.2.2.2	Sections efficaces Raman	45
5.3	Mesures par diffusion Raman	46
5.3.1	<i>Mesures de concentration</i>	46
5.3.2	<i>Mesures de température</i>	49
5.4	Diffusion Rayleigh	51
5.4.1	<i>Principe</i>	51
5.4.2	<i>Mesures par diffusion Rayleigh</i>	52
5.4.2.1	Mesures de température	52
5.4.2.2	Mesures de concentration	53
5.5	Pour en savoir plus :	54
6	FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER	55
6.1	Introduction	55
6.2	Principe	57
6.2.1	<i>Le schéma à deux niveaux</i>	57
6.2.1.1	Régime linéaire	60
6.2.1.2	Régime de saturation	60
6.2.2	<i>Phénomènes collisionnels</i>	60
6.3	Mesures de concentration	63
6.3.1	<i>Nécessité de connaître la température</i>	63
6.3.2	<i>Correction du quenching</i>	64
6.3.3	<i>Mesure par fluorescence saturée</i>	65
6.3.4	<i>Mesure par fluorescence prédissociée</i>	66
6.4	Mesures de température	69
6.4.1	<i>Spectre d'excitation</i>	69
6.4.2	<i>Méthode à deux raies</i>	70

6.5	Imagerie -----	71
6.5.1	<i>Equipement</i> :-----	71
6.5.2	<i>Analyse des images</i> :-----	73
6.6	Pour en savoir plus -----	74
7	QUELQUES AUTRES EXEMPLES -----	75
7.1	Méthodes cohérentes -----	75
7.1.1	<i>CARS</i> -----	75
7.1.2	<i>DFWM</i> -----	76
7.2	Méthodes multi-photons : -----	77
8	CONCLUSION – SYNTHESE -----	79
9	RÉFÉRENCES -----	81

1 INTRODUCTION

Depuis le milieu des années 70, les lasers sont devenus un moyen de mesure de plus en plus utilisé en combustion, pour des mesures aussi variées que celles de la vitesse, de la température, de concentrations, de tailles de particules, ... L'utilisation des diagnostics lasers s'est particulièrement développée en combustion, car les températures élevées et la présence d'espèces fortement réactives font des flammes un milieu hostile pour les sondes, et car les flammes sont facilement perturbées par l'introduction de la sonde (perturbation de l'écoulement, effets thermiques et catalytiques). Les lasers ont fourni de nouveaux outils de mesures de meilleure résolution dans l'espace et dans le temps, et offrant de nouvelles possibilités.

Les diagnostics lasers se différencient des autres techniques de mesure par leur caractère non-intrusif, par la possibilité de réaliser une mesure in-situ avec une grande précision spatiale et temporelle. Ces diagnostics sont donc particulièrement importants pour étudier des milieux facilement perturbés par l'intrusion d'une sonde, tels que les zones de recirculation, les couches limites, les fronts de flamme, les écoulements supersoniques, ...

Les méthodes de diagnostics lasers sont très nombreuses et très variées. Leur domaine d'application va de la vélocimétrie (ADL : Anémométrie Doppler Laser, PIV : Particle Image Velocimetry), la granulométrie (diffractomètre Malvern, PDA : Phase Doppler Anemometry), aux techniques spectroscopiques de mesures de température et de concentration, auxquelles nous nous intéresserons dans ce cours. Non seulement les techniques lasers permettent la mesure en un point du milieu, mais beaucoup d'entre elles permettent des mesures simultanées suivant une ligne, un plan, ou plusieurs plans. Des mesures simultanées en un grand nombre de points de l'espace permettent d'obtenir les corrélations spatiales d'une grandeur mesurée. De plus plusieurs méthodes mises en œuvre simultanément au même point, permettent d'obtenir des corrélations entre différentes propriétés du processus de combustion et de réaliser des mesures conditionnées (informations de plus en plus importantes pour la modélisation des processus de combustion et la validation des codes de calcul numérique).

Les techniques spectroscopiques permettent d'étudier les processus mis en jeu dans la combustion avec une grande résolution spatiale (les volumes de mesures sont typiquement cylindriques, de diamètre de l'ordre de 50 à 500 μm et des longueurs de l'ordre de la centaine de microns au millimètre) et temporelle (durée de la mesure quelques dizaines de nanosecondes); les mesures peuvent être locales (volume de mesure plus petit que les plus petites échelles spatiales du phénomène étudié) et instantanées (durée de la mesure inférieure au plus petit temps caractéristique du phénomène étudié), avec éventuellement un taux de répétition élevé. Le processus de

combustion peut donc être considéré comme figé pendant la durée de la mesure, et son évolution dans le temps peut être suivie si le taux de répétition de la mesure est suffisamment grand.

Les mesures lasers spectroscopiques ont permis de mesurer des grandeurs inaccessibles par les sondes, telles que les phénomènes hors équilibre (température des différents modes énergétiques d'une molécule : température électronique, de vibration, de rotation), de mettre en évidence expérimentalement des phénomènes tels que la diffusion à contre-gradient, ou les concentrations radicalaires en super-équilibre.

Ces techniques présentent tout de même quelques inconvénients. Comme tout diagnostic optique, elles nécessitent des accès optiques, ce qui demande de pouvoir ajouter des hublots aux installations. Elles ne permettent pas de mesurer simultanément la température et la concentration de toutes les espèces présentes; plusieurs techniques doivent être combinées pour caractériser un milieu. Ces méthodes basées sur la structure interne des molécules, sont surtout applicables pour les petites molécules, dont le nombre d'atomes est inférieur ou égal à 6. Pour les plus grosses molécules, la spectroscopie devient complexe, et de nombreuses molécules peuvent présenter la même signature spectroscopique (ex. : identification des espèces difficiles parmi les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)). De plus, bien que la résolution spatiale des diagnostics lasers soit très grande, elle n'est pas toujours suffisante pour résoudre les plus petites échelles rencontrées dans le flammes turbulentes.

D'un point de vue pratique, les diagnostics lasers ne sont pas toujours faciles à mettre en œuvre, car même si les différents éléments (lasers, détecteurs, spectrographes, ...) sont souvent disponibles sur le marché, les solutions intégrées (produits "clé en main") sont rares. Les techniques lasers demandent un investissement comparable aux techniques par sonde, chromatographie, spectrométrie de masse, baie d'analyse, ... (excepté le thermocouple).

Ce cours ne constitue qu'une introduction aux techniques spectroscopiques de diagnostics lasers en combustion. Après un bref énoncé de quelques notions de spectroscopie nécessaires à la compréhension des différentes méthodes (§ 2-Notions de spectroscopie), nous ferons un inventaire du matériel nécessaire à ces diagnostics (§ 3-Le matériel). Ensuite nous nous limiterons à la présentation du principe des quelques méthodes les plus couramment utilisées en combustion (§ 4-Absorption, § 5-Diffusion Raman spontanée et diffusion Rayleigh, § 6-Fluorescence induite par laser) et permettant d'appréhender ensuite des méthodes plus complexes dont quelques exemples sont donnés à titre d'illustration (§ 7-Quelques autres exemples).

2 NOTIONS DE SPECTROSCOPIE

2.1 NIVEAUX D'ENERGIE DES MOLECULES

2.1.1 L'équation de Schrödinger

L'état quantique d'une particule est caractérisé par une fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$. Cette fonction d'onde contient toutes les informations qu'il est possible d'obtenir sur la particule. Elle est interprétée comme une amplitude de probabilité de présence et $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ comme la densité de probabilité :

$$dP(\vec{r}, t) = C |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r \quad (1)$$

où $dP(\vec{r}, t)$ est la probabilité de trouver la particule à l'instant t dans un petit élément de volume d^3r situé au point \vec{r} ,
 C est une constante de normalisation

Lorsqu'une particule de masse m , est soumise à l'action d'un potentiel $V(\vec{r}, t)$, sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ obéit à l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) \quad (2)$$

$$\text{ou } i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (3)$$

où $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t)$ est l'opérateur hamiltonien

$$\Delta = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}, \text{ le laplacien}$$

$$\hbar = h/2\pi$$

et $V(\vec{r}, t)$ désigne ici une énergie potentielle

La fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ peut s'exprimer comme le produit de la solution de l'équation de Schrödinger

stationnaire (ou équation d'onde) $\psi(\vec{r})$ par la quantité $e^{\frac{-iE(t-t_0)}{\hbar}}$, où E est l'énergie totale de la particule.

L'équation d'onde s'exprime :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) + V(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}) = \hat{E}\psi(\vec{r}) \tag{4}$$

$$\text{ou } \hat{H}\psi(\vec{r}) = \hat{E}\psi(\vec{r}) \tag{5}$$

2.1.2 Exemple de l'atome d'hydrogène

L'énergie des atomes est déterminée par le mouvement orbital des électrons autour du noyau. Pour l'atome d'hydrogène, où l'électron est soumis à un potentiel coulombien, l'équation de Schrödinger peut être résolue exactement. Ceci est aussi vrai pour les atomes hydrogénoïdes He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} ,...

L'état quantique est caractérisé par le nombre quantique principal, n, caractéristique de l'orbite de l'électron, par le nombre quantique azimutal, ℓ , associé aux valeurs discrètes du moment angulaire orbital, par le nombre quantique magnétique, m_ℓ , qui résulte de la quantification spatiale du moment angulaire orbital (Figure 1), et par le nombre quantique de spin électronique, s.

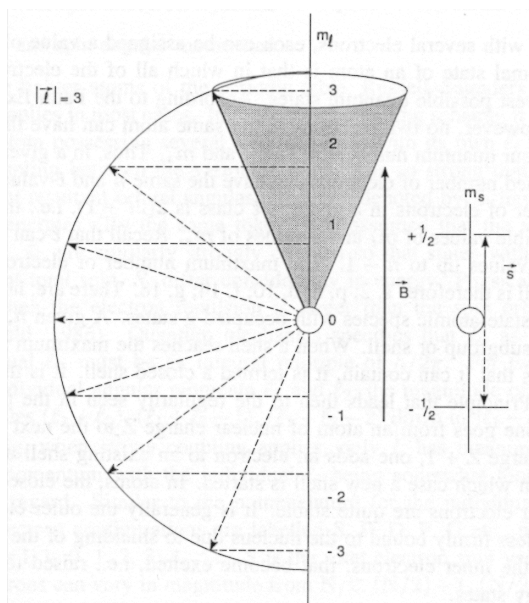


Figure 1 : quantification spatiale du moment angulaire de l'électron d'un atome¹

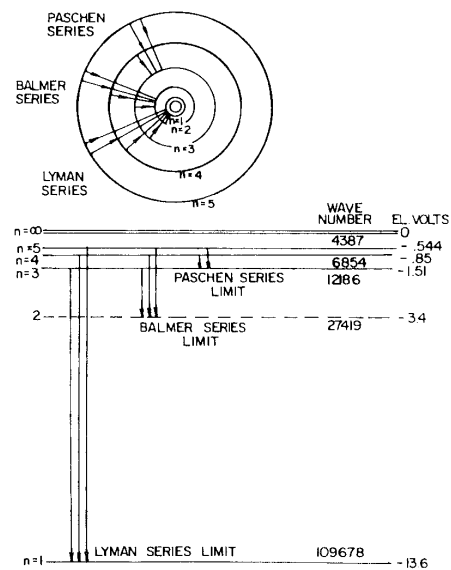


Figure 2 : représentation² des orbites de Bohr de l'atome d'hydrogène et diagramme des niveaux d'énergie fournis par l'expression (6)

Quand l'électron est soumis à un simple potentiel coulombien, comme dans l'atome d'hydrogène, son énergie est indépendante de son moment angulaire (Figure 2):

$$E_n = -\frac{4\mu e^4}{8h^2 \epsilon_0} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (6)$$

où $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$ est la masse réduite de l'atome d'hydrogène

ϵ_0 la permittivité du vide

Le moment angulaire de l'électron en orbite autour du proton ne peut prendre que des valeurs discrètes, caractérisées par le nombre quantique ℓ :

$$P_l = \sqrt{\ell(\ell+1)} \times \hbar$$

ℓ peut prendre les valeurs : $\ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$

On observe aussi un effet de quantification spatiale du moment angulaire; lorsqu'un champ magnétique est introduit le long d'un axe z, le moment angulaire ne peut prendre que certaines orientations telles que sa composante selon l'axe z soit quantifiée (Figure 1):

$$(P_l)_z = m_l \hbar$$

où $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$

Le spin de l'électron est quantifié et vaut $s = \pm \frac{1}{2}$.

Le moment angulaire total de l'électron, $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$, est aussi quantifié spatialement, tel que sa projection sur l'axe z vaut :

$$m_j = m_l + m_s = m_l \pm \frac{1}{2}$$

Pour les atomes à plusieurs électrons, la description des états quantiques est beaucoup plus complexe. Les niveaux d'énergie sont fonction des résultantes des moments angulaires :

\vec{L} : résultante des moments angulaires orbitaux

\vec{S} : résultante des moments angulaires de spin

\vec{J} : résultante des moments angulaires totaux.

Les électrons interagissent les uns avec les autres (interaction appelée couplage de moments angulaires), ce qui amène à une description plus complexe que celle proposée pour l'atome d'hydrogène.

2.1.3 Niveaux d'énergie dans les molécules

Les spectres des molécules sont beaucoup plus compliqués que les spectres atomiques puisque les noyaux moléculaires peuvent tourner et vibrer. L'énergie et le moment angulaire total peuvent être modifiés par 3 modes d'excitation; électronique, vibrationnel et rotationnel. Les transitions peuvent se produire suivant 1, 2 ou les 3

modes à la fois. Cela conduit à des spectres beaucoup plus complexes que les spectres atomiques où seules des transitions électroniques sont impliquées. Dans ce cours, à titre d'exemple, nous ne décrirons que les états d'énergie des molécules diatomiques.

En première approximation, les trois types d'excitation peuvent être découplés. Cela est réalisé en considérant l'approximation de Born-Oppenheimer qui suppose que le mouvement de vibration des noyaux est lent par rapport au déplacement des électrons. La fonction d'onde peut alors être décomposée en une fonction d'onde électronique et une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi = \Psi_e \Psi_n$$

L'équation de Schrödinger est résolue en considérant tout d'abord les noyaux comme fixes ce qui permet d'étudier les états stationnaires des électrons soumis au potentiel créé par les noyaux :

$$\hat{H}_e \Psi_e = \hat{E}_e \Psi_e$$

Le mouvement des noyaux n'est calculé qu'ensuite à partir de la connaissance des énergies électroniques. Pour cela on poursuit l'approximation en découplant dans un premier temps le mouvement de rotation de celui de vibration :

$$\Psi_n = \Psi_r \Psi_v$$

$$\hat{H}_r \Psi_r = \hat{E}_r \Psi_r \quad \text{et} \quad \hat{H}_v \Psi_v = \hat{E}_v \Psi_v$$

L'énergie totale de la molécule peut alors être exprimée de la façon suivante :

$$E = E_e + E_v + E_r$$

En spectroscopie, l'énergie est généralement exprimée en cm^{-1} avec les symboles :

(7)

$$T_{\text{total}} = T_e + G(v) + F_v(J)$$

où $T_e = E_e/hc$, $G(v) = E_v/hc$ et $F_v(J) = E_r/hc$

v et J sont respectivement les nombres quantiques de vibration et de rotation

2.1.3.1 *Energie électronique*

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la molécule est tout d'abord considérée sans rotation. L'énergie des électrons n'est alors due qu'à leur mouvement orbital, et à leur spin.

Différentes descriptions des états électroniques résultent de l'existence ou non de couplages spin-orbite entre \vec{L} et \vec{S} , associés à un fort couplage avec le champ électrostatique produit par les charges nucléaires. Généralement, il y a une quantification des composantes, Λ et Σ , de ces moments angulaires le long de l'axe internucléaire. La nomenclature de l'état électronique des molécules diatomiques est fixée par les valeurs des nombres quantiques Λ , S et Σ :

Etat quantique : $^{2S+1}X_{\Lambda+\Sigma}$

où X désigne une lettre grecque déterminée par la valeur de Λ :

Λ	0	1	2	...
-----------	---	---	---	-----

X	Σ	Π	Δ	...
---	---	---	---	-----

Les valeurs des énergies électroniques T(n) sont généralement fournies par la littérature.

2.1.3.2 Energie vibrationnelle

En première approximation, la molécule est considérée comme un oscillateur harmonique. Seuls des états discrets d'énergie sont possibles, la résolution de l'équation de Schrödinger avec un potentiel harmonique de la forme $V = -k(r - r_e)^2$ (l'indice e fait référence aux positions d'équilibre, hypothétiques, des noyaux) conduit à :

$$E_v = hv(v + 1/2) \quad (8)$$

où v est le nombre quantique de vibration, v=0, 1, 2...

et v la fréquence de vibration

Les niveaux de vibration sont régulièrement espacés de hv, et le niveau v=0 a l'énergie hv/2. Cette valeur est le minimum d'énergie que peut posséder l'oscillateur harmonique, même à la température du zéro absolu (conséquence du principe d'incertitude). L'hypothèse d'harmonicité n'est acceptable que pour de faibles valeurs de déplacements des noyaux autour de la position d'équilibre. Pour de grandes valeurs de r, la molécule se dissocie pour former deux atomes qui n'interagissent plus (r peut alors varier jusqu'à l'infini sans variation de l'énergie potentielle). Par conséquent la courbe d'énergie potentielle devient plate à $V=D_e$ (énergie de dissociation) (Figure 3).

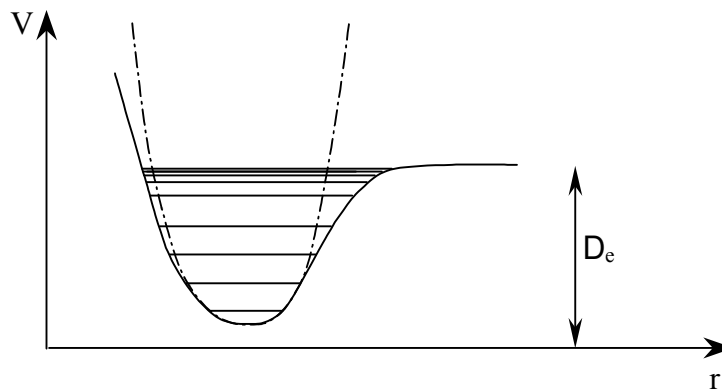


Figure 3

Cette anharmonicité modifie les termes de l'oscillateur harmonique :

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \omega_e y_e (v + 1/2)^3 + \dots \quad (9)$$

$\omega_e = \nu/c$ s'exprime en cm^{-1} , et $\omega_e x_e \ll \omega_e$, et $\omega_e y_e \ll \omega_e x_e$. Les niveaux de l'oscillateur anharmonique convergent vers la limite de dissociation D_e , au-dessus de laquelle il y a un continuum de niveaux.

2.1.3.3 *Energie rotationnelle*

Dans un premier temps, la molécule est considérée comme un rotateur rigide, l'équation de Schrödinger est résolue avec $V=0$ et une distance internucléaire constante. Cette résolution montre que l'énergie rotationnelle est quantifiée par :

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = BJ(J+1) \quad (10)$$

où J est le nombre quantique rotationnel, $J= 1, 2, 3 \dots$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI}, \text{ constante rotationnelle ou constante d'inertie}$$

et I le moment d'inertie de la molécule par rapport à une droite passant par le centre de masse et perpendiculaire à l'axe moléculaire.

En général, J est associé au moment angulaire total, sans le spin nucléaire. Comme dans le cas des autres moments angulaires, il existe une quantification spatiale du moment angulaire de rotation et chaque niveau d'énergie est dégénéré $(2J+1)$ fois.

Les molécules ne sont pas des rotateurs rigides. Tout d'abord, la distance internucléaire augmente du fait des forces centrifuges lorsque l'énergie de rotation augmente, ce qui implique une variation du moment d'inertie de la molécule. Cet effet est introduit par un terme correctif dans l'expression de $F(J)$:

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (11)$$

D est appelée constante de distorsion centrifuge, $D \ll B$.

Ensuite, il faut tenir compte que la molécule tourne et vibre simultanément. Quand la molécule vibre, son moment d'inertie est modifié (r varie) ce qui implique une modification de l'énergie de rotation due à la vibration. Ces effets sont introduits en corrigeant B et D :

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha_e (v + 1/2) \\ D_v &= D_e + \beta_e (v + 1/2) \end{aligned} \quad (12)$$

α_e et β_e sont petits devant B_e et D_e . α_e est appelée constante d'interaction vibration-rotation, elle joue un rôle important en thermométrie Raman.

Jusqu'ici nous avons négligé les couplages entre les modes électronique et rotationnel. Le couplage entre le mouvement orbital des électrons et la rotation de la molécule peut dans certains cas lever la dégénérescence des niveaux d'énergie de rotation.

Différents types de couplage ont été décrits par Hund (cas(a), cas (b), ...) ^{1,3}. Par exemple, le cas (a) de Hund décrit une situation où le couplage spin-orbite est faible, ainsi que le couplage entre le mouvement de rotation de la molécule et le mouvement des électrons. Le cas (b) de Hund décrit une situation où le mouvement de spin est couplé à la rotation de la molécule.

Ces différents couplages impliquent des expressions différentes du moment angulaire total \vec{J} (sans le spin nucléaire), et du nombre quantique associé en fonction des différents moments angulaires \vec{L} , $\vec{\Lambda}$, \vec{S} , ou $\vec{\Sigma}$, et \vec{R} le moment angulaire de rotation de la molécule.

Nous avons donc vu que l'approximation de Born-Oppenheimer permet, dans un premier temps, une description assez simple des états quantiques des molécules diatomiques, mais que déjà les corrections à apporter suite au couplage entre tous les mouvements des électrons et des noyaux compliquent rapidement la description. La description des molécules polyatomiques (plus de deux atomes) est encore plus compliquée et nous ne l'aborderons pas dans ce cours ^{3,4,5,6}.

2.2 TRANSITIONS RADIATIVES

La description de la structure quantique des atomes et des molécules repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger, en considérant la molécule ou l'atome comme totalement isolé, alors qu'il y a constamment une interaction avec le champ électromagnétique. Il faut donc considérer le système global « molécule + champ électromagnétique ». Sous l'effet du champ électromagnétique, la molécule change d'état et la mécanique quantique permet de déterminer la probabilité $P_{mn}(t)$ de trouver, à l'instant t , la molécule dans un autre état propre de l'hamiltonien isolé. La mécanique quantique permet donc d'étudier les transitions qui peuvent être induite, par la présence d'un champ électromagnétique, entre deux états stationnaires de la molécule non perturbée.

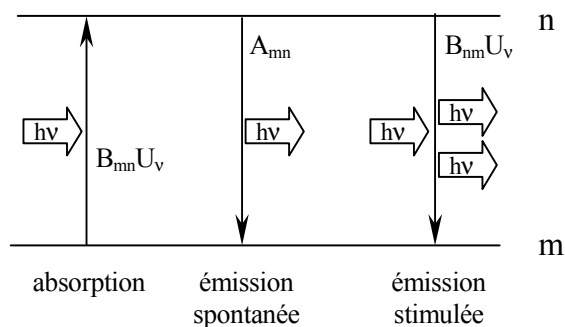
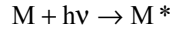


Figure 4

Soit une molécule ayant deux états m et n , en présence d'un champ électromagnétique, de fréquence ν_{mn} telle que $\Delta E = E_n - E_m = h\nu_{mn}$, trois processus (Figure 4) peuvent se produire:

1. **L'absorption**, dans laquelle la molécule M (état m), absorbant un photon, est excitée de m vers n :

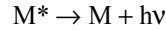


La population N_n de l'état n dépend de l'absorption selon la loi de cinétique :

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m B_{mn} U_\nu \quad (13)$$

qui exprime le peuplement de l'état n par absorption, où B_{mn} est le coefficient d'Einstein pour l'absorption (en $J^{-1} \cdot m^3 \cdot s^{-2}$), et U_ν la densité spectrale d'énergie du champ électromagnétique (en $J \cdot m^{-3} \cdot s$)

2. **L'émission spontanée**, dans laquelle M^* (état n) émet spontanément un photon :

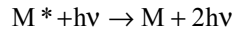


c'est le cas de la plupart des émissions que nous observons, lampe à vapeur de sodium, lampe à filament de tungstène, chimiluminescence de flammes, ...

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n A_{nm} \quad (14)$$

Cette équation exprime le dépeuplement de l'état n par émission spontanée, où A_{nm} (coefficient d'Einstein, en s^{-1}) représente la probabilité par unité de temps qu'une molécule dans l'état n émette un photon pour retrouver l'état m.

3. **L'émission induite ou stimulée**. Contrairement à l'émission spontanée, un photon de fréquence ν_{nm} est nécessaire pour induire ou stimuler le passage de l'état n à l'état m :



La population de l'état n dépend de l'émission stimulée :

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n B_{nm} U_\nu \quad (15)$$

Cette équation exprime le dépeuplement de l'état n par émission stimulée, où B_{nm} est le coefficient d'Einstein d'émission stimulée (en $J^{-1} \cdot m^3 \cdot s^{-2}$)

Les coefficients d'Einstein sont reliés :

$$g_m B_{mn} = g_n B_{nm} \quad (16)$$

$$A_{nm} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{nm} \quad (17)$$

Seuls les électrons « optiques », les plus extérieurs à la molécule, interagissent ainsi avec le rayonnement électromagnétique. Il y a absorption ou émission de photons lorsque le moment dipolaire de la molécule $\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i$ (q_i et \vec{r}_i charge et vecteur position de la particule i composant la molécule, électron ou noyau) est modifié. La probabilité de transition entre les états n et m est proportionnelle au carré du moment de transition entre ces deux états :

$$P_{mn} \propto \left| R^{mn} \right|^2 = \left[\int \psi_n^* \vec{\mu} \psi_m d^3 r \right]^2 \quad (18)$$

Quand R^{mn} est nul, la transition est interdite. Les transitions ne se produisent pas entre tous les états possibles, mais seulement entre certains états, comme imposé par les règles de sélection déduite de la mécanique quantique.

2.2.1 Règles de sélection

Les règles de sélection des transitions moléculaires dépendent de la structure des molécules. A titre d'exemple le Tableau 1 présente les règles de sélection des transitions ro-vibroniques (changement d'état électronique, vibrationnel et rotationnel) des molécules diatomiques :

Tableau 1

Moment angulaire total	$\Delta J = 0, \pm 1$	$J=0 \leftrightarrow J=0$
Nombre quantique électronique	$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$	
Cas (a) de Hund	$\Delta S = 0$	
Cas (b) de Hund	$\Delta \Sigma = 0, \Delta \Omega = 0, \pm 1$	
	$\Delta N = 0, \pm 1$	

Il faut en plus tenir compte des propriétés de symétrie et de parité des états impliqués dans la transition^{1,3}.

D'autres règles de sélection existent pour les transitions rovibrationnelles (changement d'état de rotation et de vibration au sein d'un même état électronique)

Les transitions sont nommées suivant la valeur de $\Delta J = J' - J''$ (J' nombre J de l'état excité, J'' nombre J de l'état fondamental) :

Branche-O	O(J'')	$\Delta J = -2$
Branche-P	P(J'')	$\Delta J = -1$
Branche-Q	Q(J'')	$\Delta J = 0$
Branche-R	R(J'')	$\Delta J = +1$
Branche-S	S(J'')	$\Delta J = +2$

2.2.2 Probabilités de transition

Soumise à un champ électromagnétique, la molécule peut changer d'état électronique, vibrationnel et rotationnel avec un moment de transition qui peut s'exprimer comme le produit :

$$R = R_e^{nm} R_{vib}^{v'v''} R_{rot}^{J'J''} \tag{19}$$

La probabilité de transition ou force de raie pour une transition par absorption d'un état $mv''J''$ vers un état $nv'J'$ vaut alors :

$$B_{mnv''v'J''J'} = \frac{2\pi^2}{3h^2 \epsilon_0 g_m} \left| R_e^{nm} \right|^2 \left| R_{vib}^{v'v''} \right|^2 \frac{\left| R_{rot}^{J'J''} \right|^2}{2J''+1} \tag{20}$$

Cette probabilité est reliée au coefficient d'Einstein par :

$$B_{mn} = \sum_{v'} \sum_{J'} B_{mnv''v'J''J'} \quad (21)$$

A partir des équations (16) et (17), la probabilité de transition par émission spontanée d'un état $nv'J'$ vers un état $mv''J''$ s'exprime :

$$A_{nmv''v'J''J'} = \frac{16\pi^3 \nu^3}{3hc^3 \epsilon_0 g_n} \left| R_e^{nm} \right|^2 \left| R_{vib}^{v''v'} \right|^2 \frac{\left| R_{rot}^{J''J'} \right|^2}{2J''+1} \quad (22)$$

Les probabilités de transitions électroniques et vibrationnelles sont des solutions de l'équation de Schrödinger, mais la première est souvent déterminée expérimentalement et fournie sous la forme d'une force d'oscillateur électronique, f_{el} . Les probabilités de transitions vibrationnelles sont souvent fournies sous la forme du facteur de Franck-Condon $q_{v''v'}$:

$$q_{v''v'} \propto \left| R_{vib}^{v''v'} \right|^2 \text{ avec } \sum q_{v''v'} = 1$$

Les forces de raies rotationnelles $S_{J''J'} \propto \left| R_{rot}^{J''J'} \right|^2$ avec $\sum S_{J''J'} = 2J''+1$ sont calculées pour différentes familles de transitions (remarque : pour les molécules diatomiques, elles sont appelées facteur de Hönl-London).

La probabilité de transition de l'état $mv''J''$ vers un état $nv'J'$ s'exprime avec ces grandeurs sous la forme d'une force d'oscillateur globale :

$$f_{(mv''J'')(nv'J')} = f_{el} q_{v''v'} \frac{S_{J''J'}}{2J''+1} \quad (23)$$

On rencontre aussi l'expression de la force de bande $f_{v''v'} = f_{el} q_{v''v'}$.

Tous ces coefficients fournis pour de nombreuses molécules permettent de calculer les probabilités de différentes transitions et interviennent dans le calcul des spectres théoriques.

2.3 ELARGISSEMENT DES RAIES

2.3.1 Elargissement naturel

Nous avons vu que le dépeuplement d'un état excité n , par émission spontanée est régi par l'équation (14). D'après cette équation, le temps pour que N_n devienne $1/e$ de la valeur initiale, c'est-à-dire la durée de vie de l'état n vaut :

$$\tau = \frac{1}{A_{nm}} \quad (24)$$

Le principe d'incertitude d'Heisenberg, sous la forme $\tau \cdot \Delta E \geq \hbar$, montre que cette durée de vie, finie, de l'état n conduit à l'élargissement en énergie de l'état n. Cet élargissement en énergie conduit à un élargissement en fréquence du rayonnement émis par la molécule :

$$\Delta\nu \geq \frac{8\pi^2\nu^3}{3\epsilon_0hc^3} |R_{nm}|^2 \quad (25)$$

Cette expression donne l'élargissement naturel des raies. Cet élargissement est de forme lorentzienne, et il est souvent très faible par rapport aux autres causes d'élargissement.

2.3.2 Elargissement Doppler

Les molécules sont soumises à l'agitation moléculaire. Lors d'une mesure, tout en émettant un rayonnement de fréquence ν_0 , les molécules se déplacent vers ou à l'opposé du détecteur. La fréquence observée par le détecteur est donc décalée par effet Doppler de :

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0 = \nu_0 \frac{v}{c}$$

avec $v \ll c$

$v > 0$ pour les molécules qui se déplacent vers le détecteur, et $v < 0$ sinon.

Pour une température donnée, la distribution de vitesse est donnée par l'expression de Maxwell - Boltzmann :

$$f(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (26)$$

où m est la masse de la molécule

k la constante de Boltzmann

T la température

De cette distribution de vitesses, il résulte une distribution de fréquences déterminées en calculant le décalage Doppler pour chaque composante de vitesse et en moyennant sur la distribution de vitesses :

$$g_D(\nu) = \frac{c}{\nu_0} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot \exp\left(-4 \ln 2 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_D^2}\right) \quad (27)$$

où

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 kT}{m}} \quad (28)$$

La distribution de fréquence engendrée par effet Doppler est une gaussienne de largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_D$. Le profil $g_D(\nu)$ est défini tel que $\int_{-\infty}^{+\infty} g_D(\nu) d\nu = 1$.

Pour une espèce donnée, la largeur Doppler, $\Delta\nu_D$, n'est fonction que de la température. Ainsi si une raie est élargie de façon prédominante par effet Doppler, ce qui n'est le cas qu'à faible pression, la mesure de la largeur de raie peut permettre de déterminer la température.

L'expression (27) décrit l'élargissement d'un gaz au repos, c'est-à-dire sans mouvement d'ensemble. Dans un écoulement, la largeur Doppler sera toujours fournie par l'expression (28), mais le maximum de la distribution sera décalé. Le décalage dû au mouvement d'ensemble s'exprime :

$$\nu - \nu_0 = \frac{\bar{\nu} \cdot \bar{k}}{2\pi}$$

où \bar{k} est le vecteur d'onde de module $2\pi/\lambda$, et de direction celle de la lumière.

La mesure du décalage du centre de la distribution peut donc permettre de déterminer la vitesse de l'écoulement^{7,8} (Figure 5), dans le cas d'écoulements à vitesse élevée.

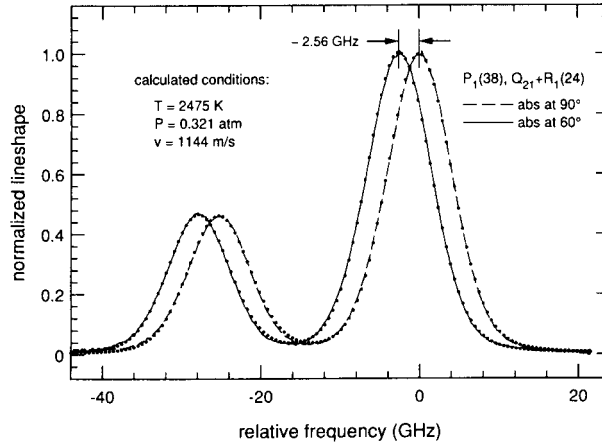


Figure 5 : mesure du décalage Doppler mesuré par absorption de NO en fonction de l'angle entre le faisceau laser et la direction de l'écoulement⁷

2.3.3 Elargissement collisionnel

L'interaction d'une molécule avec un champ électromagnétique (absorption ou émission) est périodiquement interrompue par des collisions, ce qui conduit à un élargissement en fréquence du rayonnement (train d'onde de durée finie). L'expression de cet élargissement est une lorentzienne :

$$g_c(\nu) = \frac{\Delta\nu_c}{2\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0) + (\Delta\nu_c/2)^2} \quad (29)$$

Tel que $\int_{-\infty}^{+\infty} g_c(\nu) d\nu = 1$.

$\Delta\nu_c$ peut être relié aux conditions thermodynamiques par :

$$\Delta\nu_c(P, T) = \Delta\nu_c(P_0, T_0) \frac{P}{P_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (30)$$

2.3.4 Profil de Voigt

Dans des conditions où ni l'élargissement Doppler ni l'élargissement collisionnel n'est prédominant, les deux élargissements se combinent. Le profil de la raie est alors donné par un profil de Voigt :

$$g(\nu) = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Delta\nu_D} \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{a^2 + (x-y)^2} dy \quad (31)$$

avec $a = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\nu_c}{\Delta\nu_D}$

$$x = 2\sqrt{\ln 2} \frac{(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D}$$

$$y = 2\sqrt{\ln 2} \frac{(\nu' - \nu_0)}{\Delta\nu_D}$$

$V(a, x) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{a^2 + (x-y)^2} dy$, appelée fonction de Voigt, est tabulée ou évaluée par un algorithme^{9,10,11}.

2.4 THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

La distribution de Boltzmann indique comment les molécules se répartissent sur leurs niveaux d'énergie dans un milieu à l'équilibre, de température T :

$$N_j = N \frac{g_j e^{-E_j/kT}}{\sum_j g_j e^{-E_j/kT}} \quad (32)$$

où E_j : l'énergie de l'état j

N_j : nombre de particules par unité de volume de particules dans l'état j

N : nombre total de molécules par unité de volume

k : constante de Boltzmann

T : température

g_j : dégénérescence de l'état j

Le dénominateur de l'équation (32) est appelé fonction de partition, et noté Q. Rappelons qu'en première approximation, l'énergie E_j peut être considérée comme la somme des énergies électronique, vibrationnelle et rotationnelle :

$$E_j = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

La fonction de partition totale peut alors être exprimée comme le produit des fonctions de partition pour chaque mode.

$$Q = Q_{el} + Q_{vib} + Q_{rot}$$

Et on peut exprimer la distribution de population sur les états d'énergie électroniques, la distribution de population sur les états vibrationnels au sein d'un état électronique, ou la distribution de population sur les états

rotationnels au sein d'un état vibrationnel. Ainsi en supposant l'équilibre thermodynamique, où les modes électronique, vibrationnel et rotationnel sont en équilibre, l'équation (32) permet de connaître les distributions de populations électronique, vibrationnelle et rotationnelle en fonction de la température :

$$\frac{N_j}{N} = \frac{g_j e^{-((E_{el} + E_{vib} + E_{rot})/kT)}}{Q_{el} Q_{vib} Q_{rot}} \quad (33)$$

$$Q_{rot} = \sum g_{rot} \exp\left(-\frac{E_{rot}}{kT}\right)$$

$$Q_{vib} = \sum \exp\left(-\frac{E_{vib}}{kT}\right)$$

$$Q_{el} = \sum g_{el} \exp\left(-\frac{E_{el}}{kT}\right)$$

où j est un état quantique caractérisé par les nombres quantiques adaptés à sa structure (cas (a) ou (b) de Hund par exemple ...). Pour plus de détails sur la distribution de Boltzmann, nous renvoyons le lecteur aux références^{1,12}.

Les diagnostics spectroscopiques capables de mesurer ces distributions de populations peuvent permettre de déterminer la température et la concentration des molécules à l'endroit de la mesure.

2.5 POUR EN SAVOIR PLUS

Mécanique quantique :

- Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. Laloë, F., "Mécanique Quantique", tomes 1 et 2, Collection Enseignement des Sciences, 16, Hermann, 1973
- Feynman, R.P., "Le cours de Physique de Feynman, Mécanique Quantique", traduit par Equer, B., Fleury, P., Muller, F., InterEditions, 1979

Spectroscopie

- Herzberg, G., "Molecular Spectra of Molecular Structure, I – Spectra of Diatomic Molecules", D. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, 1950
- Svanberg, S., "Atomic and Molecular Spectroscopy", 2nd Edition, Springer, 1997 (Springer series on atoms + plasmas, vol.6)
- Hollas, J.M., "Spectroscopie", Dunod, Masson Editeur, 1998
- Eckbreth, A.C., "Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species.", Combustion Science Technology Book Series, vol. 3, Gordon and Breach Publishers, 2nd Edition, 1996

3 LE MATERIEL

3.1 LES LASERS

Il ne s'agit pas ici d'expliquer le fonctionnement des lasers, mais de présenter rapidement les principaux lasers utilisés pour les diagnostics en combustion. Pour plus de détails sur le fonctionnement de ces lasers nous renvoyons le lecteur aux références suivantes^{13,14}. Parmi la multitude de lasers, les lasers utilisés en combustion sont surtout : le laser Nd:YAG et ses harmoniques, les lasers à colorants, les lasers paramétriques et les lasers à excimère. Ces lasers sont choisis car ils fournissent des longueurs d'onde UV ou visibles, les plus adaptées aux diffusions Rayleigh et Raman spontanée et aux transitions de fluorescence.

3.1.1 Le laser Nd:YAG

L'effet laser est produit par des ions Nd^{3+} enchâssés dans une matrice solide ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), le grenat d'yttrium et d'aluminium (noté YAG, de l'anglais Yttrium Aluminium Garnet). Le pompage est réalisé par une lampe à arc de Krypton pour les lasers continus, et une lampe flash ou des diodes lasers pour les applications pulsées nécessitant des puissances instantanées beaucoup plus élevées. Le rayonnement laser est généré principalement suivant une transition à 1064 nm. En fonctionnement pulsé, où la durée de l'impulsion est couramment de l'ordre de 10 ns, la puissance instantanée est suffisante pour engendrer des harmoniques en utilisant des cristaux appropriés. Ces cristaux permettent de doubler (seconde harmonique, 532 nm), de tripler (troisième harmonique, 355 nm), de quadrupler (quatrième harmonique, 266 nm), ..., la fréquence du fondamental. Plutôt que de tripler la fréquence au sens propre du terme, la troisième harmonique est obtenue par mélange de fréquences (§ 3.1.3.1), celle du fondamental dans l'IR et de la seconde harmonique à 532 nm.

La longueur d'onde la plus couramment utilisée est celle de la seconde harmonique, 532 nm. Cette longueur d'onde peut permettre des mesures de diffusions Rayleigh ou Raman spontanée, ou de pomper un laser à colorant (§ 3.1.2).

Les lasers Nd:YAG pulsés offrent, à des taux de répétition de 10 à 50 Hz, des énergies de l'ordre de 0.5 à 1 Joule à 532 nm, avec des durées d'impulsions inférieures à 10 ns. La brièveté de ces impulsions fournit des puissances crêtes très élevées (~0.5 GW).

3.1.2 Les lasers à colorants

Le laser Nd:YAG émet à une longueur d'onde précise, correspondant à une transition atomique de l'ion Nd^{3+} . Hors de nombreux diagnostics nécessitent l'accord de la fréquence du laser sur une transition de la molécule sondée (absorption, LIF, DRASC...). Pour obtenir un effet laser accordable sur une plus grande plage de longueur d'onde, les lasers à colorants sont une solution usuelle. L'effet laser de certaines solutions de colorants a été découvert en 1966 (Lankard et Sorokin) et a conduit à la conception du premier laser accordable de façon continue sur une gamme spectrale appréciable.

Les colorants sont des molécules organiques en solution, ils possèdent un grand nombre de transitions ro-vibroniques très proches les unes des autres. Les niveaux d'énergie sont élargis par collision produisant des spectres d'absorption et de fluorescence larges sans structure notable. La Figure 6 montre les spectres de la Rhodamine 6G en solution dans de l'éthanol, on remarque que le spectre de fluorescence est décalée vers le rouge (vers les faibles nombres d'ondes). Cette propriété est très importante pour tous les lasers à colorants, car sinon une grande proportion de la fluorescence serait réabsorbée. Les colorants ont des spectres d'absorption dans le visible ou l'ultraviolet. Leurs spectres d'émission sont larges, généralement 10 à 30 nm (Figure 7). La longueur d'onde d'émission est sélectionnée dans le spectre d'émission en insérant des éléments dispersifs dans le dispositif de pompage. Cette sélection de longueur d'onde peut permettre d'obtenir des largeurs spectrales très fine, jusqu'à 10^2 cm^{-1} , pour des analyses spectroscopiques pointues.

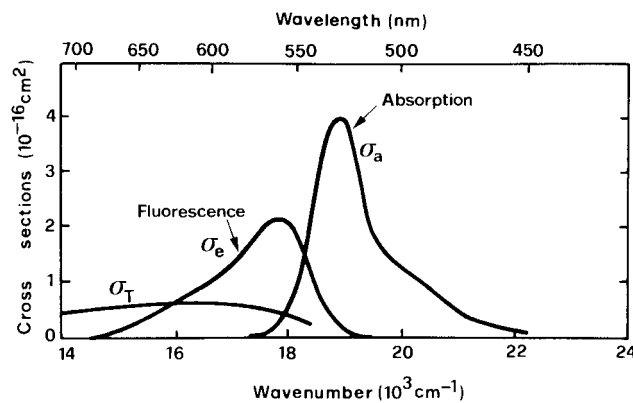


Figure 6 : spectres d'absorption (σ_a) et de fluorescence (σ_e) de la Rhodamine 6G en solution dans l'éthanol¹³

Les lasers pulsés à colorant peuvent être pompés soit par lampe flash pour obtenir des impulsions de 1 μs , avec une énergie de quelques centaines de millijoules à 1 ou 2 Joules et des taux de répétition de quelques Hertz, soit par un laser (seconde ou troisième harmonique d'un Nd:YAG, laser à excimère...) pour obtenir quelques centaines de millijoules à la fréquence de répétition du laser de pompage. La solution de colorant doit circuler pour éviter le surchauffage et la décomposition. Le pompage par laser permet d'obtenir un faisceau de meilleure qualité spatiale, plus étroit spectralement et avec une plus grande stabilité. Les lasers à colorant pompés par flash

sont utilisés en diffusion Raman spontanée, car ils permettent de disposer de fortes énergies lasers dans le visible et avec des puissances crêtes pas trop importantes grâce à l'impulsion de l'ordre de la microseconde. Les lasers à colorant pompés par laser permettent l'accord de la fréquence laser sur la transition de nombreuses molécules, en particulier après doublage ou mélange de longueurs d'onde (§ 3.1.3.1), pour obtenir des rayonnements ultraviolets.

En tenant compte de cette possibilité de fréquence de doublage, les lasers à colorants fournissent des rayonnements lasers de 200 à 1500 nm (Figure 7). Cette étendue et le caractère accordable de ces lasers font d'eux les lasers les plus utiles dans le visible et l'ultraviolet, même si depuis peu les lasers paramétriques leur font une certaine concurrence.

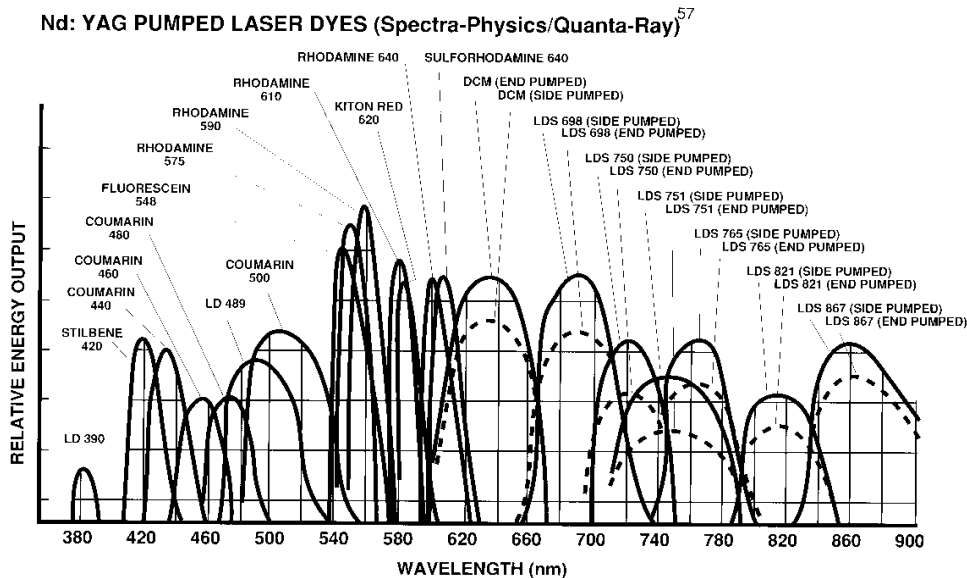


Figure 7 : spectres d'émission de colorants pompés par laser Nd:YAG (doc. Exciton, Inc.)

3.1.3 Les lasers paramétriques (OPO : Optical Parametric Oscillator)

3.1.3.1 Génération d'harmoniques

Nous avons déjà succinctement parlé de doublage et mélange de fréquences pour les lasers Nd:YAG et à colorant. Il s'agit d'effets optiques non-linéaires mettant en jeu des termes d'ordre supérieur ou égal à deux dans l'expression du dipôle électrique induit. Les termes non-linéaires du dipôle induit sont généralement très petits, mais la puissance instantanée très élevée des lasers pulsés peut les rendre importants. Ces effets sont obtenus à la traversée de cristaux (KDP, BBO, ...). A la sortie du cristal il existe deux faisceaux, le fondamental et le rayonnement de nouvelle fréquence. Les taux de conversion sont généralement de l'ordre de 20 à 50%. L'importance de ces effets est surtout liée au fait qu'un laser visible peut générer des ondes lasers dans l'ultraviolet, où il existe relativement peu de lasers.

Lors du doublage de fréquence, un laser de fréquence ν est converti en un faisceau cohérent de fréquence 2ν , appelé "seconde harmonique". Lors de la génération de la seconde harmonique, un photon est créé tandis que

deux photons de fréquence ν disparaissent, par conservation de l'énergie la fréquence du photon créé est le double de celle des photons qui ont disparu.

D'une façon plus générale, lorsque deux lasers de fréquence ν_1 et ν_2 arrivent sur un cristal non-linéaire, il peuvent être convertis en un faisceau laser de fréquence $\nu = \nu_1 + \nu_2$. Pour créer un photon de fréquence $\nu_1 + \nu_2$, un photon de fréquence ν_1 et un photon de fréquence ν_2 ont disparu. Si $\nu_2 = 2\nu_1$, l'onde créée s'appelle la "troisième harmonique" du laser de fréquence ν_1 , il est plus efficace de l'obtenir ainsi par mélange de fréquence plutôt que par effet non-linéaire de 3^e ordre.

Lors de ces conversions non-linéaires, la conservation de quantité de mouvement impose que le vecteur d'onde, \vec{k} , de l'onde créée soit tel que $\vec{k} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$, avec $k = 2\nu/c_\nu = 2n_\nu\nu/c$ où c_ν et n_ν sont la vitesse de la lumière et l'indice de réfraction du matériau à la fréquence ν respectivement. La relation $\vec{k} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$ est la condition d'accord de phase ("phase matching"), elle impose des relations entre les indices du matériau aux différentes fréquences mises en jeu lors du processus non-linéaire. Ces relations sont obtenues en choisissant des matériaux biréfringents (indice fonction de la polarisation) et en orientant l'axe optique du cristal par rapport aux ondes incidentes pour satisfaire la condition d'accord de phase.

3.1.3.2 Oscillateur paramétrique

Il s'agit ici d'utiliser un processus non-linéaire inverse du mélange de fréquence présenté au paragraphe précédent. Lors de son interaction avec un cristal non-linéaire un laser, de fréquence ν , peut générer deux faisceaux, l'un de fréquence ν_s (champ signal, "signal wave") l'autre de fréquence ν_i (champ induit, "idler wave"), tels que l'énergie et la quantité de mouvement soient conservées lors de la conversion. Ce phénomène peut être considérablement intensifié en plaçant le cristal dans une cavité optique (oscillateur). Le balayage en fréquence s'effectue en modifiant simultanément l'orientation ou la température du cristal (pour modifier la condition d'accord de phase) et la longueur du résonateur. Différents matériaux non-linéaires peuvent être utilisés suivant le domaine de longueur d'onde désirée. Le développement de ces lasers offrent des perspectives intéressantes de lasers accordables, puisque tout le spectre de 200 à 2000 nm est couvert. Les lasers de pompage sont le plus fréquemment les lasers Nd:YAG.

Par rapport aux lasers à colorant, ils présentent l'avantage de ne pas utiliser de consommables (le colorant doit être fréquemment renouvelé, et il est fortement toxique!), mais ces lasers très récents sont bien plus coûteux et beaucoup plus délicats d'utilisation.

3.1.4 Lasers à excimère

Un excimère est une molécule qui n'est stable que dans un état électronique excité (Figure 8). L'effet laser a lieu sur les transitions entre l'état excité stable et l'état fondamental dissociatif. L'inversion de population est donc facilement réalisée puisque l'état d'arrivée est rapidement dépeuplé par dissociation de la molécule. L'état excité est peuplé par formation de la molécule d'excimère par collision entre deux atomes. Dans les lasers à

excimère les milieux actifs les plus fréquemment rencontrés sont composés d'halogénure de gaz rares, où l'halogène est le fluor ou le chlore dans les lasers commercialisés. Dans ces lasers, l'halogène est décomposé par une décharge électrique en atomes qui réagissent avec les atomes de gaz rare excité pour former l'excimère. Les lasers à excimère peuvent être accordés sur un faible domaine spectral (de l'ordre du nanomètre), on parle alors de lasers à excimère bande fine. Les longueurs d'onde couramment disponibles commercialement sont : 193 nm (ArF), 222 nm (KrCl), 248 nm, (KrF), 282 nm (XeBr), 308 nm (XeCl), 351 nm (XeF). Le taux de répétition de ces lasers peut atteindre plusieurs kilohertz au détriment de l'énergie. Celle-ci est de l'ordre de quelques centaines de millijoules à des fréquences de quelques centaines de Hertz, avec des durées d'impulsion d'environ 20 ns.

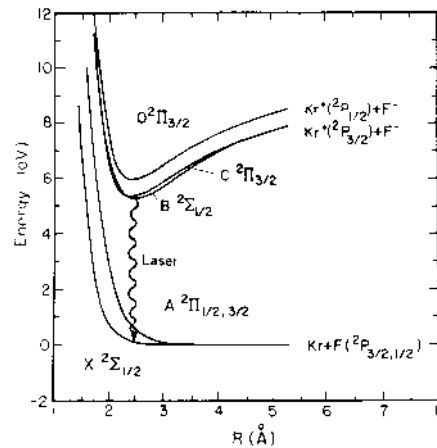


Figure 8 : diagramme d'énergie des états de l'excimère KrF^{13}

Ces lasers sont fréquemment utilisés pour la LIF et la diffusion Raman spontanée. En fluorescence la sélection de l'espèce est réalisée en accordant un laser à excimère bande fine sur une transition de la molécule à sonder. En diffusion Raman, ces lasers sont de plus en plus utilisés car ils offrent de fortes énergies dans l'ultraviolet, ce qui augmente l'efficacité de la diffusion Raman (§ 5.2.2.2). Pour éviter des interférences avec la fluorescence d'espèces présentes dans le volume de mesure, les lasers bandes fines sont utilisés pour sélectionner une longueur d'onde éloignée de toute transition électronique.

3.2 DETECTEURS

Dans cette présentation, nous nous limiterons aux détecteurs les plus couramment utilisés, le photomultiplicateur et la photodiode pour les mesures ponctuelles, et les caméras CCD et CCD intensifiées pour les mesures bidimensionnelles.

3.2.1 Mesures ponctuelles

3.2.1.1 Tube Photomultiplicateur

Les photomultiplicateurs (PMT : Photo-Multiplier Tube) sont des détecteurs très sensibles, certains peuvent réaliser du comptage de photons, et ils sont très couramment utilisés dans le visible et l'UV. Le schéma de fonctionnement des photomultiplicateurs est schématisé sur la Figure 9.

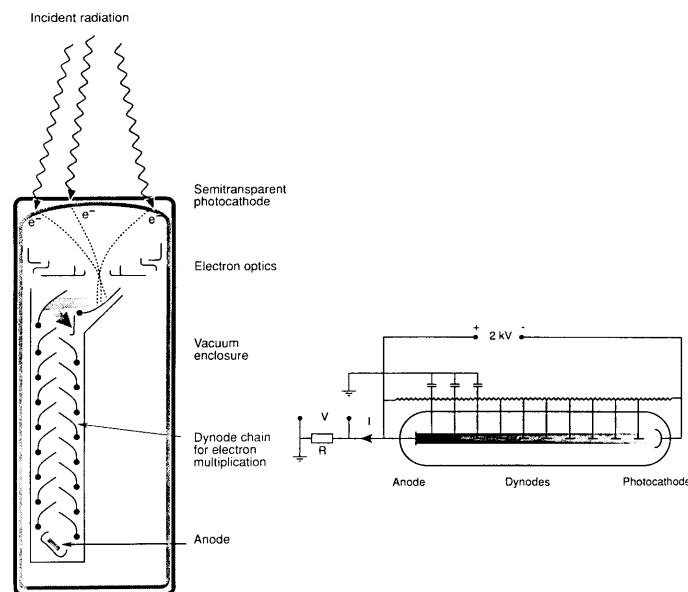


Figure 9 : schéma de principe d'un tube photomultiplicateur²⁶

La lumière atteint la surface d'une photocathode dont des électrons (photoélectrons) sont extraits par effet photoélectrique. Ces électrons sont soumis à une tension accélératrice et sont envoyés sur une cible, appelée dynode, sur laquelle à chaque impact de photoélectrons des électrons sont émis. Ces électrons secondaires sont accélérés à leur tour et bombardent une seconde dynode. Le processus se poursuit ainsi avec multiplication du courant sur chaque dynode. Le courant mesuré à l'anode peut ainsi être 10^6 fois plus intense que le courant primaire extrait de la cathode. Différentes photocathodes existent avec des sensibilités différentes suivant les zones spectrales. La sensibilité des photocathodes est couramment exprimée en terme de rendement quantique, qui est le nombre de photo-électrons (<1) qui peut être obtenu par photon incident absorbé, ou en milliampère par Watt (Figure 10 et Figure 11). La sensibilité de la photocathode limite la sensibilité globale du tube photomultiplicateur, qui est le produit du rendement quantique de la photocathode par le gain du tube (nombre d'électrons secondaires collectés à l'anode par électron primaire formé). Différentes natures de bruits internes affectent la détectabilité du photomultiplicateur, le bruit de récepteur ("shot noise") de la photocathode, le bruit d'amplificateur du tube (négligeable sur les tubes modernes) et le courant d'obscurité ("dark current"). Lors de l'arrivée aléatoire en temps de N photons sur la photocathode, le nombre moyen de photo-électrons créés est ηN avec un écart-type de $\sqrt{\eta N}$. Cet écart-type définit le rapport signal sur bruit (SNR : "Signal-to-Noise ratio"), ainsi pour 100 photons impactant la photocathode de rendement quantique $\eta = 25\%$, le rapport signal sur bruit

vaut 5 ce qui conduit à une erreur relative de la mesure de $\pm 20\%$, il s'agit là de la plus petite erreur avec laquelle la mesure pourra être effectuée. Dans l'obscurité, une photocathode délivre un faible courant, souvent d'origine thermique, appelé courant d'obscurité et exprimé en Ampères par centimètre carré. Ce courant d'obscurité peut être réduit par le choix adéquat de la photocathode et en refroidissant le tube. Lorsqu'il reste important, il peut être soustrait du signal mais au détriment du rapport signal sur bruit.

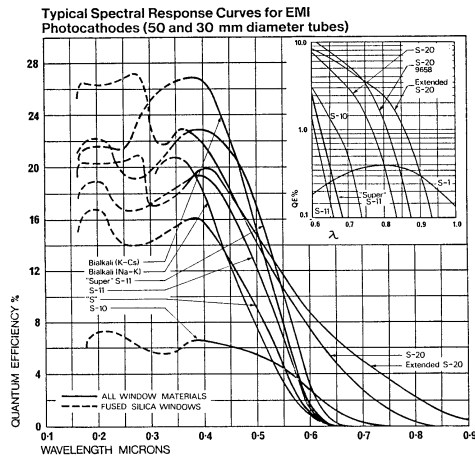


Figure 10 : sensibilité de photocathode exprimée en terme de rendement quantique²⁶

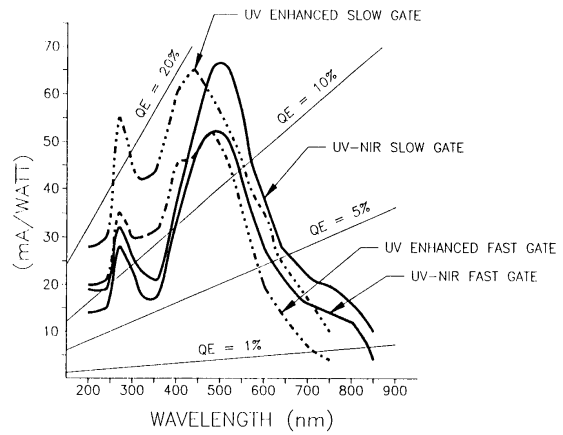


Figure 11 : sensibilité de photocathode exprimée en mA/W¹⁵

3.2.1.2 Photodiode

Un effet photoélectrique interne est observé dans les semi-conducteurs, où le photon absorbé fournit à un électron l'énergie nécessaire pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. Dans les photodiodes, ceci se traduit par l'apparition d'une charge au niveau de la jonction p-n. Ces photodiodes permettent de mesurer des variations rapides de flux lumineux, qui s'effectuent en des temps d'environ 1 ns. Différentes sources de bruit interne existent dans les photodiodes, le bruit de récepteur, le courant d'obscurité et le bruit thermique. Le rapport signal sur bruit des photodiodes peut être amélioré en utilisant des photodiodes à avalanche, où le gain est augmenté en accélérant les charges qui vont créer de nouvelles charges par collision.

3.2.2 Mesures bidimensionnelles

En spectroscopie, il est intéressant de pouvoir détecter simultanément une gamme étendue de longueurs d'onde dans le plan focal d'un spectromètre. Pour cela on utilise des spectromètres multicanaux, le spectre est alors directement obtenu grâce à un analyseur multicanal (OMA : Optical Multichannel Analyser). L'avantage le plus évident du système multicanal réside dans la simultanéité des mesures de toutes les composantes spectrales. Toutes les informations, perdues au cours de l'opération de balayage dans un spectromètre monocanal, sont conservées et mises en mémoire grâce au système multicanal, ce qui améliore le rapport signal/bruit et permet de détecter des raies qui, antérieurement, n'émergeaient pas du bruit de fond. La simultanéité des mesures permet de s'affranchir des variations d'intensité de la source de lumière, et même d'enregistrer des spectres Raman

excités par des lasers à impulsions de durée très brève (de 10 nanosecondes à quelques dizaines de picosecondes).

La détection peut être réalisée par un réseau de photodiodes ou mosaïque du type C.C.D. ("Charge-Coupled Device") refroidie à basse température, placé après un intensificateur d'images (§ 3.2.2.2) quand la sensibilité doit être accrue. Les barrettes de photodiodes sont constituées de plusieurs centaines d'éléments (256, 512 ou 1024) disposés en ligne. Nous ne reviendrons pas sur les photodiodes dans la suite, mais présenterons quelques-unes des spécificités des caméras CCD et des caméras CCD intensifiées, capteurs utilisés en combustion tant pour la spectroscopie que pour l'imagerie pour les méthodes pouvant être étendues à un plan laser (fluorescence, diffusion Rayleigh, ...), d'où la mesure simultanée d'un grand nombre de points de mesure. Pour plus de détails sur ces capteurs, nous conseillons au lecteur la référence¹⁵.

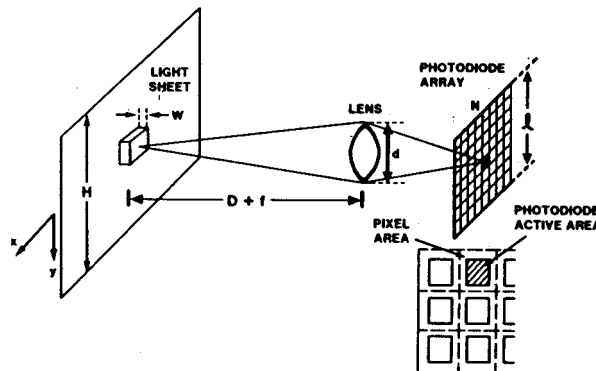


Figure 12 : schéma de principe de la mesure bidimensionnelle dans un plan laser¹⁶

3.2.2.1 Caméra CCD

Le capteur CCD est un réseau à deux dimensions de capteurs en silicium, appelés "pixels" (pour "picture element"). Lorsque le rayonnement atteint un pixel, des photoélectrons sont produits en nombre proportionnel au nombre de photons incidents. Les photoélectrons sont stockés dans des puits de potentiel créés dans le matériau par des électrodes. Les charges peuvent être stockées pendant de longues périodes, ce qui permet de réaliser des accumulations de charges pendant de longues périodes d'intégration, ce qui est particulièrement appréciable pour les applications où le rayonnement est de faible intensité. Pour de telles applications, où la lumière est intégrée sur de longues durées, le signal sur bruit est augmenté par l'intégration temporelle si le courant d'obscurité reste faible, ce qui est possible par le choix de certaines technologies et en refroidissant le capteur. Une analogie classique pour décrire le fonctionnement des capteurs CCD, consiste à considérer la matrice de pixels comme un ensemble de seaux mesurant la quantité d'eau tombée pendant une averse. Quand la pluie a cessé, les seaux d'eau d'une ligne sont vidés dans des réservoirs, les réservoirs sont ensuite vidés un à un dans un récipient gradué dans lequel la quantité d'eau collectée par chaque seau de la ligne est mesurée. Une fois cette mesure réalisée, on passe à la mesure pour la deuxième ligne et ainsi de suite (Figure 13). Sur le CCD, les charges de chaque ligne de pixels sont déplacées en même temps verticalement, les charges sont transférées (une ligne par une ligne) dans un réseau linéaire (appelé "registre à décalage"). Ce registre est lu pixel par pixel à travers un préamplificateur vers un convertisseur analogique/digital. De nombreuses architectures sont possibles, pour offrir différents rendements quantiques, résolutions, propriétés de lecture, et courants d'obscurité¹⁵.

La taille des pixels est variable, de 6 à 23 μm environ, suivant le type de capteur. En spectroscopie, on avantagera les CCD munis de "gros" pixels, car ceux-ci offrent une plus grande dynamique (rapport du signal maximal détectable par un pixel sur le bruit minimal associé à la lecture de ce pixel), même si c'est au détriment de la résolution. Les capteurs CCD comprennent un grand nombre de pixels; 384x576, 512x512, 1024x256, 1024x1024, ..., d'où la mesure simultanée d'un grand nombre de points de mesure.

Le CCD est sensible dans une gamme de longueurs d'onde comprises entre 400 et 1000 nm. Plusieurs alternatives permettent d'étendre ce domaine spectral vers les courtes longueurs d'onde, soit un revêtement fluorescent qui convertit les courtes longueurs d'onde en longueur d'onde visible, soit l'utilisation de CCD illuminé par la face arrière, ce qui augmente le rendement quantique et le coefficient de transmission aux courtes longueurs d'onde.

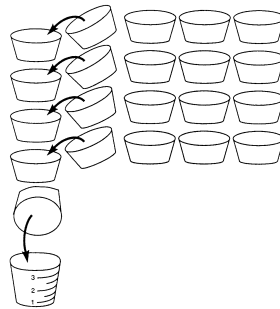


Figure 13 : analogie de description de la lecture d'un CCD¹⁵

Pour les applications en combustion, les capteurs CCD sont particulièrement intéressants pour leur grande sensibilité, leur faible courant d'obscurité, leur grande dynamique et leur bonne restitution spatiale de l'image.

3.2.2.2 Caméra ICCD

Pour des mesures aux moyens de lasers pulsés, les capteurs CCD ne sont pas toujours adéquats. Pour les rayonnements très faibles, leur sensibilité peut s'avérer insuffisante, particulièrement quand l'intégration temporelle du signal est très courte. Les capteurs CCD ne peuvent pas être obturés très rapidement, ce qui est souvent essentiel en combustion, où il est nécessaire de discriminer un rayonnement particulier de l'émission de la flamme. Les capteurs intensifiés ont été développés pour permettre de mesurer des signaux très faibles et de durée très courte.

Les caméras CCD intensifiées (ICCD : Intensified Charge-Coupled Device) sont constituées de deux principaux éléments; l'intensificateur et le capteur CCD, ces deux éléments pouvant être couplés par lentilles ou fibres optiques (Figure 14).

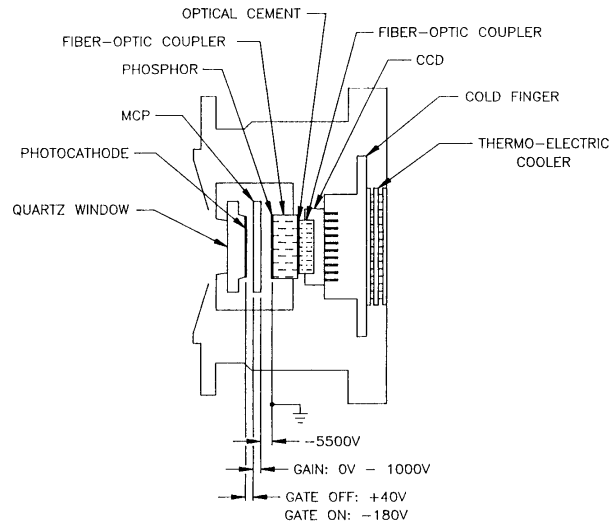


Figure 14 : schéma de principe d'une caméra ICCD avec couplage par fibres optiques¹⁵

L'intensificateur est constitué de trois principaux éléments (Figure 14) :

- La photocathode
- La galette de microcanaux (MCP : "MicroChannel Plate")
- Le phosphore

Les photoélectrons extraits de la photocathode sont accélérés vers la galette de microcanaux. Cette galette consiste en un disque percé de millions de canaux de 6 à 12 μm de diamètre, dans lequel les photoélectrons sont multipliés en bombardant les parois. Les électrons secondaires émergeant de la galette de microcanaux sont accélérés et focalisés vers un phosphore qui émet des photons sous ces impacts d'électrons. Ces photons sont transférés sur le CCD par des fibres optiques ou des lentilles. En résumé, l'image arrivant sur la photocathode est reproduite sur le CCD après amplification.

L'intensificateur peut fonctionner en mode continu ou en mode pulsé. En mode pulsé, l'intensificateur ne fonctionne que pendant une durée prédéterminée très courte, jusqu'à quelques nanosecondes. Ces très brèves ouvertures de "porte" sont contrôlées en appliquant une tension entre la galette de microcanaux et la photocathode.

En combustion, l'intensificateur est rendu indispensable pour discriminer l'émission continue de la flamme du rayonnement très court généré par un laser pulsé (LIF, diffusions Rayleigh ou Raman, CARS, DFWM, ...). Pour des durées de porte de quelques dizaines de nanosecondes, l'émission de flamme intégrée sur cette durée est négligeable devant le flux de photons émis par l'impulsion laser. Mais il faut garder à l'esprit que l'intensificateur introduit des distorsions géométriques de l'image, des non-uniformités de gain, et augmente le bruit, et réduit la résolution et ce d'autant plus que l'on désire une dynamique de mesure élevée.

3.3 SELECTION SPECTRALE

Il ne s'agit pas de donner ici une description détaillée des interféromètres, cela pouvant se trouver dans nombre d'ouvrages classiques d'optique. Nous ne donnerons succinctement que quelques points de repères au lecteur, sur les matériels les plus utilisés dans les expériences de diagnostics lasers en combustion.

3.3.1 Filtres

La sélection spectrale autour d'une longueur d'onde précise peut être réalisée par des filtres ou des miroirs diélectriques, qui consistent en des interféromètres de Fabry-Pérot.

Un interféromètre de Fabry-Pérot avec une distance entre miroir de $\lambda/2$ permet de transmettre de façon optimale la longueur d'onde λ , tandis que les autres sont supprimés. Mais il faut noter que les harmoniques, de longueurs d'onde $\lambda/2$, $\lambda/3$, $\lambda/4$, ... seront aussi transmises. Des successions de cavités Fabry-Pérot peuvent être réalisés pour affiner la bande-passante du filtre.

La longueur d'onde de transmission maximale est décalée vers les longueurs d'onde les plus courtes quand la lumière incidente arrive avec une certaine inclinaison θ par rapport à la normale. La nouvelle longueur d'onde de transmission maximale à l'angle θ est :

$$\lambda_{\theta} = \lambda_0 \frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}}{n} \quad (34)$$

Où θ est angle de la lumière incidente par rapport à la normale

n est l'indice de réfraction de la cavité Fabry-Pérot

Des miroirs de grandes réflectivité (> 99.9%) peuvent aussi être obtenus par couches diélectriques.

Lorsque la transmission sur une bande fine n'est pas nécessaire, il est possible d'utiliser des filtres colorés. Ces filtres permettent principalement de supprimer les courtes longueurs d'onde.

3.3.2 Spectrographes et monochromateurs

Les éléments dispersifs les plus utilisés pour la spectrométrie en combustion sont les réseaux (Figure 15). Des interférences constructives sont obtenues lorsque la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde :

$$m\lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta) \quad (35)$$

Où d est la distance entre les traits (Figure 15)

α est l'angle d'incidence

et β l'angle de réflexion

m est l'ordre de la diffraction par le réseau ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$). L'ordre zéro correspond à la réflexion sur le miroir, il n'y a pas de diffraction. Il y a dispersion du spectre à tous les ordres non nuls, cela signifie qu'il existe plusieurs spectres à des angles différents (donnés par la formule (35)), et dont la dispersion est d'autant plus élevée que l'ordre est grand. Le pouvoir de résolution d'un réseau est donné par $R=Nm$ (N est le nombre de traits par millimètre).

Dans les spectromètres du type «monocanal», utilisant un détecteur unique, l'analyse des différents éléments du spectre est effectuée séquentiellement, par rotation de l'axe du réseau, de manière à faire défiler les différentes radiations focalisées dans le plan d'une fente qui isole une bande passante étroite. Dans une génération plus performante d'instruments appelés «spectromètres multicanaux», le détecteur photoélectrique est constitué d'un capteur du type CCD ou ICCD, généralement refroidi à basse température. Les spectromètres multicanaux permettent de collecter simultanément une gamme étendue de longueur d'onde.

Les spectromètres à réseaux sont généralement équipés de miroirs (Figure 16). La forme de ces miroirs définit la forme de la surface de focalisation du spectromètre. Ainsi des miroirs toroïdaux permettent de réaliser des "spectrographes-imageurs", où l'on obtient une focalisation sur un plan (de dimension finie!), et non une surface sphérique comme avec les miroirs sphériques. Ces spectrographes permettent d'obtenir à la fois une information spectrale et une information spatiale dans une direction perpendiculaire. On obtient ainsi simultanément les spectres en plusieurs points d'une ligne dont l'image est formée le long de la fente d'entrée du spectrographe. En plaçant un capteur 2D au plan de focalisation du spectrographe, on obtient une image dont un axe correspond à la dimension spectrale, et l'autre à la dimension spatiale (Figure 27).

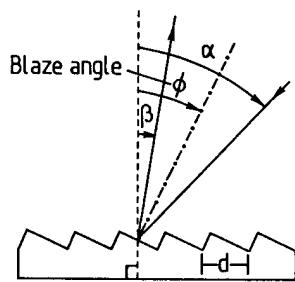


Figure 15 : schéma de principe d'un réseau à échellette

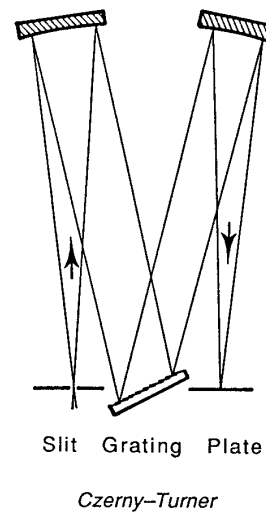


Figure 16 : exemple de configuration de spectromètre à réseau équipé de miroirs

3.4 POUR EN SAVOIR PLUS

- Eckbreth, A.C., " Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species.", Combustion Science Technology Book Series, vol. 3, Gordon and Breach Publishers, 2nd Edition, 1996
- Svanberg, S., "Atomic and Molecular Spectroscopy", 2nd Edition, Springer, 1997 (Springer series on atoms + plasmas, vol.6)
- Hollas, J.M., "Spectroscopie", Dunod, Masson Editeur, 1998

Lasers :

- Svelto, O., "Principles of Lasers." Plenum Press, 4th edition, 1998
- Hecht, J., " The Laser Guidebook.", 2nd edition, TAB books, McGrawHill, blue Ridge Summit, PA, 1992
- Rothe, E.W., Andresen, P., "Application of tunable Excimer Lasers to Combustion Diagnostics : a Review." Applied Optics, Vol. 36, No. 18, pp. 3971-4033, 1997

Détecteurs :

- Sweedler, J.V., Ratzlaff, K.L., Denton, M.B., " Charge-Transfer Devices in Spectroscopy." , VCH Publishers, Inc., 1994

4 ABSORPTION

4.1 INTRODUCTION

L'absorption fournit sans doute la méthode de spectroscopie la plus simple pour mesurer des concentrations absolues dans les flammes. Elle présente l'avantage d'être très sensible et a longtemps été réalisée avec des sources lumineuses classiques, telles que les lampes à arc^{17,18}.

Le principe de la mesure par absorption consiste à mesurer l'intensité d'une source lumineuse avant et après un volume de mesure de longueur L et contenant une molécule absorbante. L'atténuation lumineuse par absorption permet de déterminer la concentration de l'espèce absorbante. L'absorption fournit une mesure moyennée le long du chemin optique, elle ne permet pas de mesure ponctuelle au sens strict. Cette méthode est donc intéressante pour des milieux homogènes, tels que les flammes plates laminaires par exemple. Dans les milieux inhomogènes, la mesure ponctuelle est accessible par inversion mathématique (inversion d'Abel par exemple) dans des configurations à symétrie axiale. Le résultat est alors très sensible aux hypothèses du processus d'inversion et les incertitudes de la mesure sont difficiles à évaluer.

Les mesures par absorption ne sont pas adaptées aux milieux qui présentent de forts gradients de densité, température ou concentration. Les applications de l'absorption sont pour cela souvent limitées aux flammes planes laminaires de prémélange et à l'étalonnage des mesures par fluorescence induite par laser. Pour ces raisons, l'absorption sera décrite succinctement dans ce cours, principalement comme processus initial de la fluorescence induite par laser (§ 6). Des techniques récentes d'absorption permettant d'augmenter fortement la sensibilité seront exposées.

4.2 PRINCIPE

4.2.1 Mesure de la lumière transmise

Considérons un rayonnement de densité de puissance spectrale $I_{\nu 0}$ traversant une cellule contenant un gaz absorbant (Figure 17). L'atténuation du rayonnement à travers la cellule est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_{\nu}(L) = I_{\nu 0} e^{-Lk_{\nu}} \quad (36)$$

- Où k_{ν} (m^{-1}) est l'absorptivité ou coefficient d'absorption de l'espèce absorbante
 L (m) est la longueur de milieu absorbant traversée
 $I_{\nu 0}$ ($W.m^{-2}.s$) est la densité de puissance spectrale incidente
 $I_{\nu}(L)$ est la densité de puissance spectrale transmise

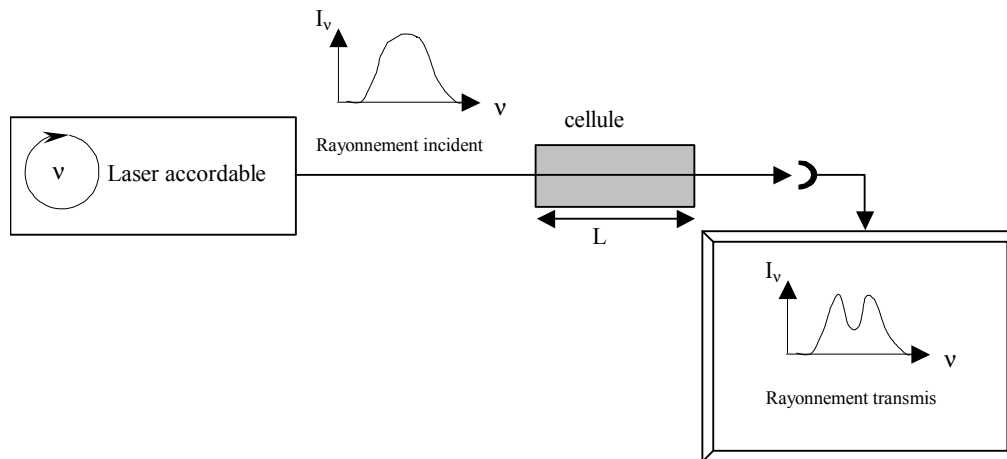


Figure 17 : absorption à travers une cellule contenant une espèce absorbante

Si l'émission induite est négligeable, le coefficient d'absorption peut s'exprimer :

$$k_{\nu} = \frac{\pi e^2}{m_e c^2} N_i f \cdot g(\nu) \quad (37)$$

- Où e est la charge de l'électron
 m_e sa masse
 c la vitesse de la lumière
 N_i la densité de l'espèce absorbante (cm^{-3})
 f la force d'oscillateur de la transition concernée lors de l'absorption

et $g(\nu)$ le profil de raie (§ 2.3), défini tel que $\int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu) d\nu = 1$

Le laser a lui-aussi une étendue spectrale, caractérisée par un profil $l(\nu)$: $I_\nu = I \cdot l(\nu)$ tel que $I = \int_{-\infty}^{+\infty} I_\nu d\nu$ et $\int_{-\infty}^{+\infty} l(\nu) d\nu = 1$. La puissance absorbée est donc une convolution entre le profil de raie et le profil laser. La mesure intégrée spectralement devient :

$$I(L) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_\nu(L) d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\nu_0} e^{-Lk_\nu} d\nu = I_0 \int_{-\infty}^{+\infty} l(\nu) e^{-Lk_\nu} d\nu \quad (38)$$

4.2.2 Cinétique de pompage

Ce paragraphe a pour objectif de décrire l'absorption comme le phénomène initiant la fluorescence induite par laser. Nous avons vu au (§ 2.2) que la variation de population de l'état excité lors de l'absorption de photon peut s'exprimer par la loi cinétique :

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m B_{mn} U_\nu \quad (13)$$

La prise en compte du profil spectral du laser et du profil de la raie moléculaire, demande décrire cette expression de la façon suivante¹⁹:

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m B_{mn} \int_{-\infty}^{+\infty} U_\nu g(\nu) d\nu = N_m B_{mn} U \int_{-\infty}^{+\infty} l(\nu) \cdot g(\nu) d\nu \quad (39)$$

Si l'on suppose que la raie laser est centrée sur la raie d'absorption et que son profil varie peu sur l'étendue de la raie moléculaire alors :

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m B_{mn} U \cdot l(\nu_0) \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu) d\nu = N_m B_{mn} U_\nu(\nu_0) \quad (40)$$

Où ν_0 est la fréquence centrale de la raie laser.

L'expression (40) n'est valable que si la raie laser est beaucoup plus large que la raie moléculaire, au moins un facteur deux ou trois. Si ce n'est pas le cas il faut écrire la loi cinétique comme l'équation (39), tenant compte de la superposition des raies laser et d'absorption.

4.3 ICLAS (INTRACAVITY LASER ABSORPTION SPECTROSCOPY)

L'absorption laser intra-cavité est une méthode de mesure où les espèces absorbantes sont placées dans la cavité d'un laser bande large. Ainsi même de très petites quantités d'espèces absorbantes dont les raies moléculaires sont fines conduisent à des raies spectrales sombres dans le spectre du laser. L'évolution temporelle de l'intensité laser est mesurée à une fréquence donnée.

La technique ICLAS est équivalente à la spectroscopie d'absorption classique (§ 4.2.1) avec des chemins optiques équivalents qui peuvent atteindre une centaine de kilomètres. Pour extraire les raies d'absorption du bruit dû aux fluctuations du laser, une moyenne sur un grand nombre de spectres est nécessaire.

En combustion, cette technique est principalement utilisée pour mesurer la température²⁰ ou la concentration d'espèces difficilement détectables par d'autres méthodes et jouant un rôle essentiel dans les cinétique de combustion, telles que l'atome d'oxygène O^{21} , le radical HCO , ou CH_2 . Pour sonder l'atome O par exemple, la technique ICLAS permet d'éviter d'utiliser des méthodes 2 photons (absorption ou LIF) qui peuvent amener des interférences photochimiques produisant des atomes d'oxygène, et donc amenant à une surestimation de leur concentration.

4.4 CRDS (CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY)

La technique CRDS est une méthode de spectroscopie par absorption relativement récente, et dont la sensibilité est comparable à celle de l'ICLAS. Cette méthode consiste à introduire une impulsion laser dans un cavité optique, formée par une paire de miroirs de grande réflectivité ($\rho > 99.9\%$). L'impulsion laser est piégée dans la cavité, seule une très faible fraction est transmise à travers le miroir de sortie à chaque passage. L'intensité transmise est mesurée en fonction du temps, pour en déduire le temps de décroissance de la cavité (Figure 18)²².

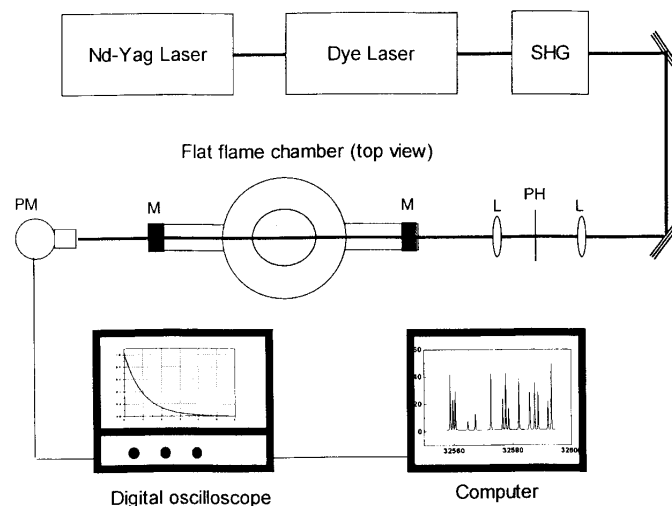


Figure 18 : schéma de principe d'une mesure d'absorption par CRDS²²

Le temps requis pour que l'intensité ait diminué d'un facteur $1/e$ est appelé "cavity ringdown time", τ . La technique CRDS peut être considérée comme une technique d'absorption à passage multiple ("multipass technique"), dont le chemin optique équivalent est donné par le nombre de passage dans la cavité avant que l'intensité ait décré d'un facteur $1/e$. Ce chemin optique peut être de l'ordre de quelques dizaines de kilomètres dans le spectre visible, où les miroirs les plus réfléchissants sont disponibles.

Pour plus d'informations sur cette méthode, en particulier un certain nombre de références, nous renvoyons le lecteur à la revue de Cheskis²².

5 DIFFUSION RAMAN SPONTANEE ET DIFFUSION RAYLEIGH

5.1 INTRODUCTION

La diffusion Raman spontanée résulte d'un processus de collision inélastique entre les photons et les molécules. La diffusion Raman peut se produire dans toutes les phases transparentes (gaz, liquide, ou solide). Dans les études de combustion, la diffusion Raman est généralement utilisée pour sonder des gaz et nous nous limiterons à cet aspect dans ce cours. Dans l'étude des flammes diphasiques, combustible sous forme liquide, la diffusion Raman peut cependant fournir des informations sur la phase liquide^{23,24}.

L'effet Raman peut être décrit comme la modulation de la lumière diffusée par les mouvements internes de la molécule diffusante. C'est la description adoptée par l'approche classique^{1,25}. Du fait de la quantification des états d'énergie des molécules, les échanges d'énergie entre la lumière et la molécule prennent des valeurs bien déterminées propres à l'espèce de la molécule. On parle de Raman rotationnel, vibrationnel ou électronique suivant les échanges d'énergie qui se produisent entre la lumière et la molécule.

La diffusion Raman étant un phénomène de collision inélastique, la lumière voit son énergie et donc sa longueur d'onde changer, tandis que la molécule change d'état énergétique. Si la molécule perd de l'énergie pendant sa collision avec un photon, et descend sur un état de moindre énergie, le photon gagne de l'énergie (Raman anti-Stokes), si au contraire la molécule gagne de l'énergie, le photon perd de l'énergie (Raman Stokes).

Bien que la diffusion Raman soit très faible (10^{14} fois moins intense que la puissance laser la générant), elle est une méthode de mesure importante pour l'étude des flammes car elle possède de nombreux avantages. :

- Un seul laser permet de détecter toutes les espèces
- Avec une chaîne de détection adaptée, beaucoup d'espèces peuvent être mesurées simultanément
- La puissance diffusée est indépendante de la composition du gaz environnant la molécule (pas de quenching, § 6.2.2)

- La diffusion Raman est spécifique de l'espèce (décalage de longueur propre à la structure quantique de la molécule)
- La puissance diffusée est proportionnelle à la concentration de l'espèce et une comparaison avec la diffusion d'une molécule en concentration connue (azote fréquemment), permet une mesure absolue de concentration.
- L'analyse du spectre de diffusion Raman peut permettre une mesure de température
- Les interférences entre signaux Raman de différentes molécules sont rares dans les gaz.

Les mesures par diffusion Raman sont généralement réalisées à l'aide de lasers visibles ou ultraviolets, car la puissance diffusée varie en puissance quatrième de la longueur d'onde. D'après cette variation, il semble plus intéressant d'utiliser dans tous les cas des sources UV, mais il faut tenir compte du décalage en longueur d'onde qui diminue (§ 5.3.1), d'effets photochimiques et des possibles interférences avec la fluorescence de molécules, plus probables dans l'ultraviolet.

5.2 PRINCIPE

5.2.1 Approche classique

5.2.1.1 Effet Raman de vibration

Pour simplifier, considérons une molécule diatomique constituée de deux noyaux identiques, soumise à un champ électromagnétique de fréquence ν_0 . Sous l'effet de ce champ, les électrons de la molécule vont effectuer un mouvement forcé et ré-émettre dans tout l'espace un rayonnement. Sous l'effet du champ $E_0 e^{i2\pi\nu_0 t}$ de l'onde optique incidente, l'atmosphère électronique de la molécule acquiert un moment dipolaire induit \vec{D} :

$$\vec{D} = \chi(\nu_0) E_0 e^{i2\pi\nu_0 t} \quad (41)$$

Où $\chi(\nu)$ est par définition la susceptibilité électronique de la molécule.

Si la molécule est immobile, ce rayonnement induit a la même fréquence que le rayonnement incident, c'est le phénomène de diffusion Rayleigh (§ 5.4). Si la molécule vibre, la susceptibilité électronique de la molécule est en général une fonction de la distance r entre les deux noyaux. Quand r varie, l'amplitude du dipôle électrique induit qui vibre à la fréquence ν_0 , va varier. La dépendance temporelle du moment dipolaire est celle d'une sinusoïde de fréquence ν_0 dont l'amplitude est modulée à la fréquence de vibration moléculaire ν_{vib} (beaucoup plus faible, puisque la variation de r est lente par rapport au mouvement des électrons). La répartition en fréquence de la lumière diffusée est donnée par transformée de Fourier : il existe une raie centrale de fréquence

ν_0 (diffusion Rayleigh) et deux raies latérales, l'une de fréquence $(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})$ (diffusion Raman Stokes) et l'autre de fréquence $(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})$ (diffusion Raman anti-Stokes).

5.2.1.2 Effet Raman de rotation

La molécule est aussi soumise à un mouvement de rotation. Lorsque l'orientation de l'axe de la molécule est quelconque par rapport au champ incident \vec{E} , le champ induit \vec{D} n'est plus en général parallèle à \vec{E} . La molécule est un système anisotrope. La relation entre \vec{E} et \vec{D} est tensorielle, et χ est le "tenseur susceptibilité".

Si le champ incident est polarisé suivant la direction Oz, la lumière ré-émise par la molécule avec une polarisation D_z parallèle à Oz, comporte une raie non-déplacée de fréquence ν_0 (raie Rayleigh), ainsi que deux raies déplacées de part et d'autre de la raie Rayleigh : $(\nu_0 - 2\nu_{\text{rot}})$ pour la raie Raman Stokes et $(\nu_0 + 2\nu_{\text{rot}})$ pour la raie Raman anti-Stokes. La rotation de la molécule, de fréquence ν_{rot} , module la susceptibilité à la fréquence double car après un demi-tour complet, effectué en une demi-période, la molécule se retrouve dans la même disposition géométrique vis-à-vis de l'onde lumineuse incidente.

L'approche classique consiste à calculer le tenseur de susceptibilité, elle prédit la position des raies et les propriétés de dépolarisation, mais une description quantique est nécessaire pour prédire l'intensité relative des raies et déterminer les règles de sélection.

5.2.2 Approche quantique

Pour des raisons de simplicité, nous n'aborderons que le cas des molécules diatomiques.

Du point de vue quantique, la diffusion Raman correspond à un processus de diffusion inélastique dans lequel la molécule passe du niveau E_n au niveau E_m , alors que l'énergie du photon devient $[h\nu_0 - (E_m - E_n)]$. La mécanique quantique considère la perturbation de la fonction d'onde de la molécule par le champ électrique incident. Lors de l'interaction avec l'onde optique, la molécule change d'état énergétique et un moment dipolaire est induit. :

$$D_{nm} = \int \psi_m^* D \psi_n d\tau \quad (42)$$

La molécule, dipôle oscillant, émet alors un rayonnement d'intensité ($W \cdot sr^{-1}$) :

$$I_{nm}^{\Omega} = \frac{\pi^2}{2\epsilon_0 c^3} (\nu_0 + \nu_{nm})^4 D_{nm}^2 N_n \quad (43)$$

où N_n est le nombre de molécule dans l'état n.

$\nu_{nm} = (E_n - E_m)/h$ est positif ou négatif suivant la valeur relative de E_n et E_m .

La seule condition requise, pour que la diffusion Raman se produise, est :

$$h\nu_0 > |E_m - E_n|$$

La Figure 19 permet de visualiser le processus de diffusion Raman comme l'absorption d'un photon incident d'énergie $h\nu_0$ par un niveau initial E_n , mettant cette molécule dans un état virtuel duquel elle retourne immédiatement vers un niveau final, E_m , en émettant un photon d'énergie $[h\nu_0 - (E_m - E_n)]$.

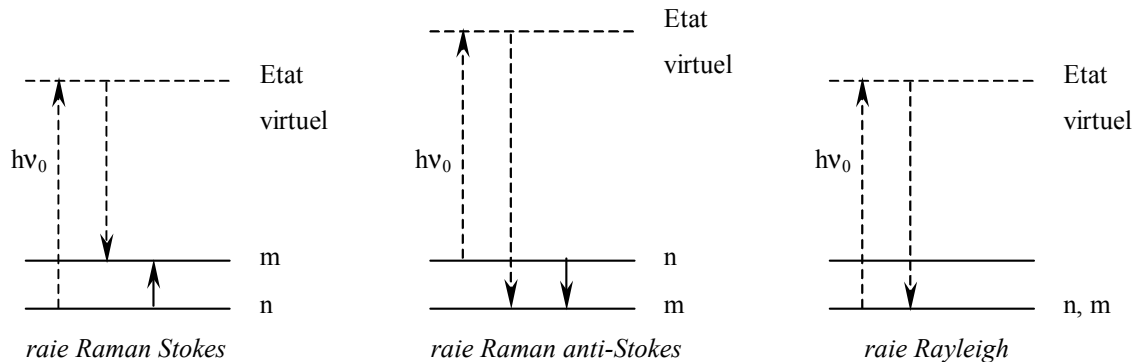


Figure 19 : représentation schématique de la diffusion Raman, les flèches en pointillé représentent les photons "absorbés" ou émis dans le processus, les flèches en trait plein les changements de niveaux d'énergie subis par la molécule

La diffusion Raman peut provoquer des changements d'énergie rotationnelle, ou vibrationnelle de la molécule. Dans le premier cas, on parle de spectre Raman rotationnel, dans le second de spectre Raman vibration ou vibration-rotation, si le spectre résout les raies rotationnelles.

Dans ce cours, nous n'aborderons que les spectres vibration-rotation, qui sont les plus fréquemment acquis en combustion, car les décalages de longueurs d'onde des spectres rotationnels sont faibles (filtrage du rayonnement laser difficile) et dans des milieux de composition complexe les superpositions de spectres peuvent être nombreuses.

5.2.2.1 Règles de sélection

Les règles de sélection pour les transitions Raman vibration-rotation sont les suivantes :

- Règles de sélection rotationnelles : $\Delta J = 0, \pm 2$
- Règles de sélection vibrationnelles : $\Delta v = \pm 1$

Conduisant à une branche Q ($\Delta J = 0$), une branche S ($\Delta J = +2$) et une branche O ($\Delta J = -2$) (Figure 20)⁴

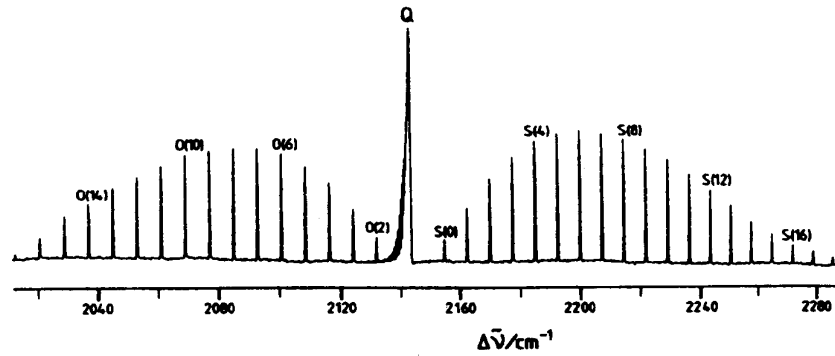


Figure 20 :spectre Raman⁴ vibrationnel 1-0, de type Stokes de la molécule CO, montrant la structure rotationnelle des branches O, Q, et S

La diffusion Raman génère un photon d'énergie $[h\nu_0 - (E_m - E_n)]$, la position des raies Raman est donc donnée, en négligeant les effets de distorsion centrifuge mais en tenant compte des interactions vibrations-rotations (2.1.3.3) par :

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 + B'_v J'(J'+1) - B''_v J''(J''+1) \quad (44)$$

Avec $\Delta\nu_0 = G(v') - G(v'')$

$J' = J'' + 2$ pour la branche S

$J' = J'' - 2$ pour la branche O

Et $J' = J''$ pour la branche Q

D'où pour la branche S :

$$\Delta\nu_s = \Delta\nu_0 + 6B'_v + 5(B'_v - B''_v) \cdot J + (B'_v - B''_v) \cdot J^2 \quad J = 0, 1, \dots$$

pour la branche O :

$$\Delta\nu_o = \Delta\nu_0 + 2B'_v - (3B'_v + B''_v) \cdot J + (B'_v - B''_v) \cdot J^2 \quad J = 2, 3, \dots$$

pour la branche Q :

$$\Delta\nu_q = \Delta\nu_0 - (B'_v + B''_v) \cdot J + (B'_v - B''_v) \cdot J^2 \quad J = 0, 1, \dots$$

Pour toutes les transitions vibrationnelles entre les états $v = 0$ et $v = 1$, la différence entre B'_v et B''_v est très faible. Ainsi les raies de la branche Q sont très proches les unes des autres et elles ne sont généralement pas résolues. Les branches S et O sont plus faibles que la branche Q, car les raies de ces branches ne sont généralement pas superposées. L'intensité des branches S et O ne représentent souvent que 1% de l'intensité de la branche Q.

5.2.2.2 Sections efficaces Raman

Considérons un champ électrique incident polarisé suivant la direction Oz (Figure 21).

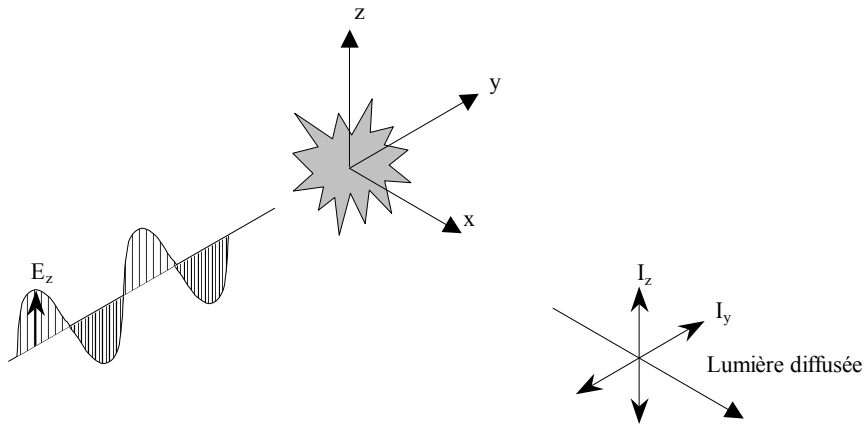


Figure 21 : collection à 90° de la lumière diffusée par une molécule suite à l'interaction avec une onde incidente polarisée suivant Oz

Il est courant d'exprimer l'intensité de la composante polarisée suivant Oz en fonction de la section efficace

Raman $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{zz}$, exprimée en $(m^2.sr^{-1})$:

$$I_{zz}^{\Omega} = N_V I \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{zz} \text{ en } W.sr^{-1} \tag{45}$$

$$\text{Où} \quad \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{zz} = \frac{h(v_0 \pm v_k)^4}{8mc^4 v_k [1 - e^{-hc\omega_e/kT}]} \left\{ (\alpha')^2 + \frac{4}{45} (\gamma')^2 \right\} \tag{46}$$

Et v_k est la fréquence de vibration de la molécule, soustraite à v_0 pour la diffusion Stokes et ajoutée pour la diffusion anti-Stokes.

I la puissance laser en $W.m^{-2}$

N_V le nombre de molécules dans le volume de mesure V

$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{zz}$ prend en compte la distribution de population vibrationnelle à une température donnée, le dernier facteur entre accolade résulte de l'anisotropie de la susceptibilité de la molécule. Généralement la section efficace est déterminée expérimentalement. Le Tableau 2 fournit la section efficace des branches Q à température ambiante d'un grand nombre de molécules rencontrées dans les applications en combustion.

Tableau 2 : sections efficaces Raman pour des molécules couramment rencontrées en combustion¹

Raman Cross Sections for Molecules of Interest in Combustion (units of 10^{-30} cm ² /sr)					
Species	Vibrational frequency (cm ⁻¹)	Vibrational cross sections			Rotational $\sigma_{zz}(J'' \rightarrow J')$ 488 nm
		337 nm	488 nm	532 nm	
N ₂	2330.7	3.5 2.8(Q)	0.68	0.46 0.37(Q)	5.4 (6 → 8)
H ₂	4160.2	8.7	1.32 0.88(Q)	0.943	2.2 (1 → 3)
O ₂	1556	4.6 3.3(Q)	0.72	0.65 0.47	14.0 (7 → 9)
NO	1877	1.5	0.15	0.2	
NO ₂	ν_1	1320		7.37	
	ν_2	754	24.0	3.63	
NH ₃	3334	11.0	2.75	1.3	
CO	2145	3.6	0.71	0.48	0.61 (6 → 8)
CO ₂	ν_1	1388	4.2	0.77	53.0 (16 → 18)
	$2\nu_2$	1285	3.1	0.49	0.45
H ₂ O	3657	7.8(Q)	1.4	0.9	
H ₂ S	2611	19.0	3.5	2.4	
SO ₂	1151.5	17.0	2.9	2.5	
CH ₄	ν_1	2915	21.0	3.3	2.6
	ν_3	3017	14.0		1.7
C ₂ H ₄	ν_1	3020	16.0(Q)		1.9
	ν_2	1623	5.4(Q)		0.76
C ₂ H ₆	ν_3	993		0.88	
C ₆ H ₆	ν_1	3070	30.0	3.8	3.7
	ν_2	991	44.0	5.0	5.6

5.3 MESURES PAR DIFFUSION RAMAN

5.3.1 Mesures de concentration

D'après l'expression (45), la concentration des espèces peut être déterminée à partir de l'amplitude du spectre Raman. Si le rayonnement de diffusion Raman est collecté à travers un filtre ou un monochromateur, seule une bande spectrale du spectre Raman est mesurée. La puissance Raman Stokes ou anti-Stokes mesurée (W), peut alors s'exprimer :

$$P = C \cdot I_0 \cdot n \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right) \cdot f(T) \cdot \Omega \cdot l \quad (47)$$

Où C est un facteur expérimental, fonction de la géométrie et de l'efficacité du système de collection
 Ω est l'angle solide de collection (sr)

l la longueur du volume de mesure (cm)

I_0 la puissance du laser (W)

n est la densité moléculaire de l'espèce sondée (cm^{-3})

$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)$ la section efficace Raman ($\text{cm}^2.\text{sr}^{-1}$)

$f(T)$ ("bandwidth factor") représente la fraction du spectre Raman effectivement observée dans la bande spectrale du système optique.

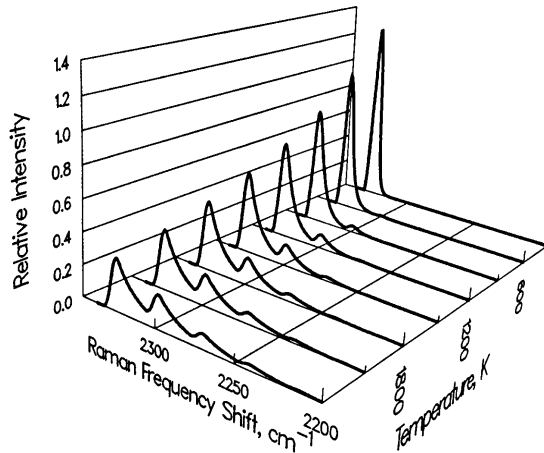


Figure 22 : spectre Raman de N_2 (branche Q) en fonction de la température¹

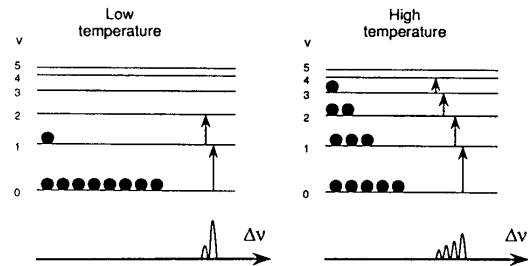


Figure 23 : "bandes chaudes" dans le spectre Raman²⁶

Cette fraction $f(T)$ est fonction de la température, car le spectre Raman s'élargit quand la température augmente comme le montre la Figure 22, où l'on peut observer une structure en dent de scie du spectre due à l'anharmonicité vibrationnelle puisque plusieurs niveaux vibrationnels se peuplent avec l'élévation de température (Figure 23)²⁶. La fraction observée par le système de collection diminue donc quand la bande spectrale de collection est fixée. Cette fraction peut être calculée à partir de codes de calcul de spectre synthétiques Raman (Figure 24)¹ ou déterminée expérimentalement^{27,28}.

Pour étudier des milieux fluctuants tels que les flammes turbulentes, il est important de pouvoir, d'une part mesurer les concentrations instantanément (durée de la mesure \ll échelles de temps caractéristiques de l'écoulement), et d'autre part mesurer simultanément plusieurs espèces pour caractériser le mélange.

Le premier point même s'il reste délicat, à cause de la faible intensité de la diffusion Raman, a pu être réalisé^{27,29}, en particulier grâce au développement de lasers UV^{28,30,31,32}. En effet nous avons vu que la diffusion Raman se produit avec un laser de longueur d'onde quelconque, du moment que $\nu_{\text{laser}} \gg \nu_{\text{vib}}$, mais la puissance rayonnée est proportionnelle à $(\nu_{\text{laser}} - \nu_{\text{vib}})^4$. Ainsi plus ν_{laser} est élevée, plus la puissance rayonnée est importante, il est donc intéressant d'utiliser des lasers UV pour obtenir un signal Raman plus important, qui exprimé en terme de nombre de photons détectés varie comme la puissance cubique de la fréquence laser. Cet avantage à utiliser des lasers UV est cependant restreint par le décalage en longueur d'onde qui diminue :

$$\lambda = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_{\text{laser}}} \pm \Delta\sigma_{\text{vib}}}$$

où $\Delta\sigma_{\text{vib}}$ est le décalage Raman exprimé en cm^{-1} , soustrait pour la diffusion Stokes et ajouté pour la diffusion anti-Stokes, et λ la longueur d'onde du rayonnement Raman

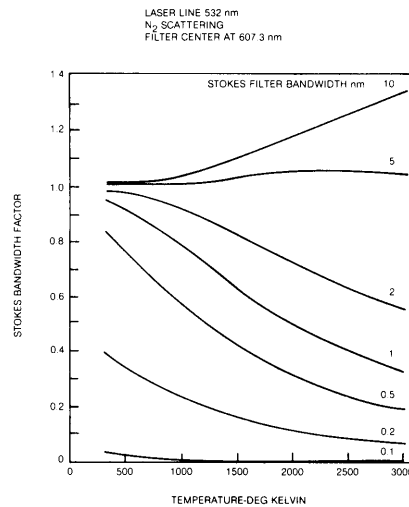


Figure 24 : fraction du spectre Raman effectivement observée dans la bande spectrale du système optique en fonction de la température¹

Les lasers UV augmente l'efficacité de la diffusion Raman mais il en résulte une séparation spectrale plus délicate des rayonnements diffusés par les différentes espèces et une élimination plus difficile des diffusions élastiques (diffusion Rayleigh et réflexion parasite des parois...).

Le deuxième point est possible en utilisant un "polychromateur" (Figure 25)²⁷ ou un spectrographe, et plus particulièrement un spectrographe-imageur (Figure 26)³³, au lieu d'un monochromateur ou d'un filtre. Le spectrographe, associé à un détecteur multi-canal (CCD ou ICCD) permet de détecter simultanément le rayonnement Raman de différentes espèces³³. La Figure 27 montre un exemple de spectre collecté dans un moteur à combustion interne suivant une ligne.

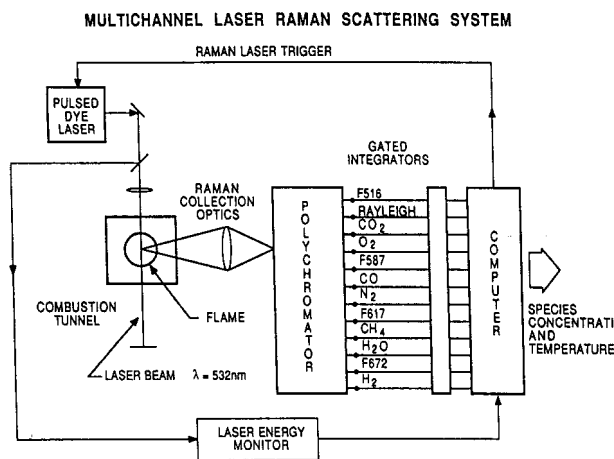


Figure 25 : dispositif expérimental pour la mesure simultanée de plusieurs espèces²⁷

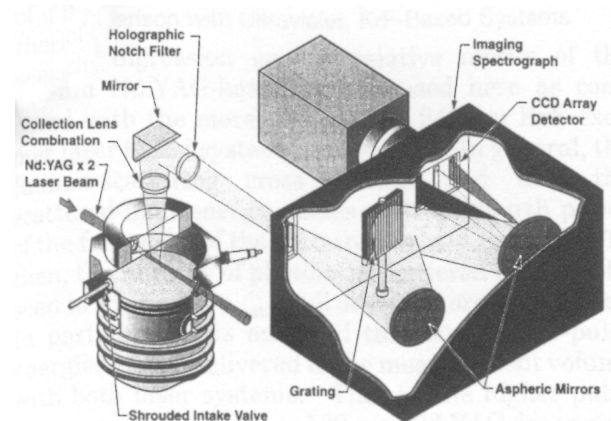


Figure 26 : dispositif expérimental pour la mesure simultanée de plusieurs espèces suivant une ligne, ici dans un moteur à combustion interne³³

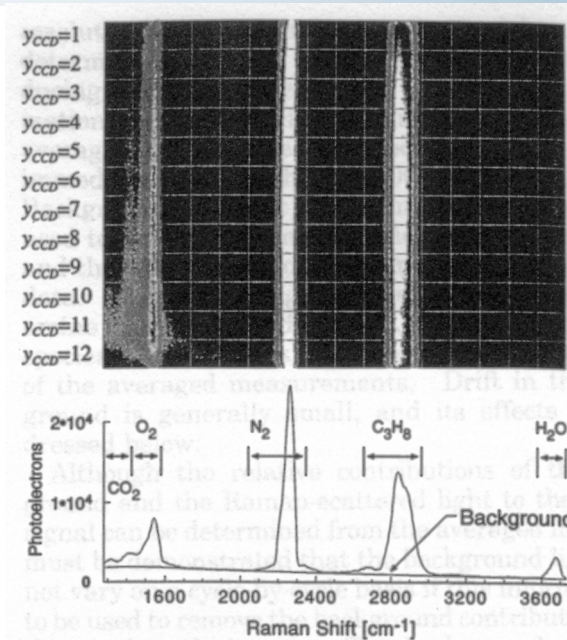


Figure 27 : image obtenue avec le dispositif présenté par la Figure 26, moyenne sur 200 images. L'axe horizontal de l'image représente l'espace spectral, l'axe vertical l'espace réel, c'est-à-dire les positions suivant le faisceau laser.

5.3.2 Mesures de température

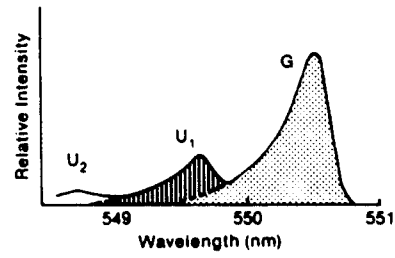
Les mesures de température par diffusion Raman repose sur l'analyse de la forme du spectre de diffusion Raman ou sur l'intensité relative des diffusion Stokes et anti-Stokes. La Figure 28 résume quatre méthodes courantes de thermométrie par diffusion Raman vibrationnelle.

La première méthode (Figure 28 a et b) consiste à comparer par la méthode des moindres carrés le spectre mesuré expérimentalement à une librairie de spectres théoriques. La forme du spectre expérimental est une convolution du spectre du rayonnement Raman (fonction de la largeur de raie du laser) et de la fonction d'appareil du spectromètre. La température peut être déduite des aires relatives des intensités des différentes bandes vibrationnelles de la branche Q (Figure 28 a) ou de l'ajustement d'un spectre calculé au spectre expérimental (Figure 28 b). L'amplitude relative des pics des spectres pour les différentes bandes vibrationnelles peut être calculée et estimée comme une fonction de la température (Figure 28 c). Ces mesures sont souvent réalisées à partir des spectres Raman de N_2 , espèce présente en quantité importante dans les systèmes de combustion à l'air³⁴.

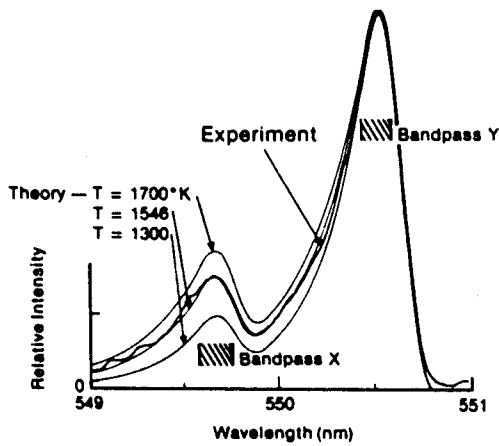
(a) Band Area Method for Temperature Measurement From Stokes Vibrational Q-Branch Contours

$$\frac{\text{Scattered Flux for Upper State Band}}{\text{Scattered Flux for Ground State Band}} = \frac{U_1}{G} \approx (v_i + 1) e^{-hc\omega_e v_i/kT}$$

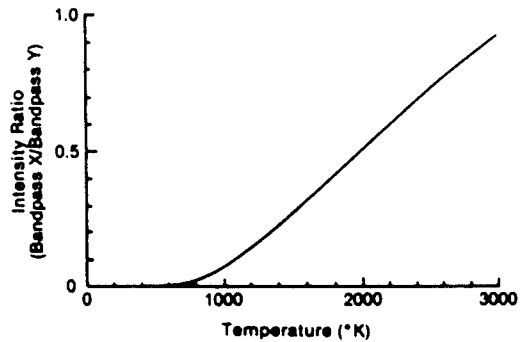
G Corresponds to $v = 0 \rightarrow v = 1$
 U₁ Corresponds to $v = 1 \rightarrow v = 2$
 etc.



(b) Contour Fit Method for T Meas.



(c) Band Peak Intensity Method for T Meas.



(d) Stokes-AntiStokes Method for T Meas.

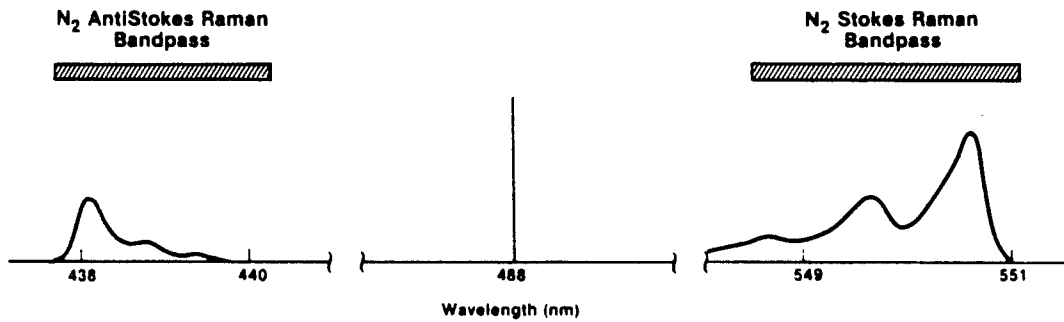


Figure 28

La dernière méthode (Figure 28 d) consiste à comparer l'intensité des diffusion Stokes et anti-Stokes. D'après l'expression (47), écrite pour la diffusion Stokes et anti-Stokes, leur rapport s'exprime :

$$\frac{P_S}{P_A} = \frac{C_S \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_S f_S(T)}{C_A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_A f_A(T)} \quad (48)$$

Où les indices S et A correspondent aux diffusions Stokes et anti-Stokes respectivement. Cette méthode suppose d'avoir une diffusion anti-Stokes suffisamment intense, elle n'est donc adaptée qu'aux mesures de températures élevées (supérieures à 1000 K pour N₂). cette dernière méthode peut être appliquée pour mesurer la température dans des flammes turbulentes de façon résolue en temps à l'aide de lasers pulsés et de système de détection à obturation rapide^{30,35}.

5.4 DIFFUSION RAYLEIGH

La diffusion Rayleigh est un processus élastique, la lumière diffusée a donc la même longueur d'onde que la source d'excitation. Pour cette raison, le rayonnement Rayleigh est sujet à de nombreuses interférences par les réflexions intenses de particules (poussières ou gouttes) ou de parois. La diffusion de Mie de particules peut être 10¹⁰ à 10²⁰ fois plus intense que la diffusion Rayleigh, ceci oblige à réaliser les mesures de diffusion Rayleigh en filtrant tous les gaz et en évitant toute lumière parasite réfléchiée par une paroi.

La diffusion Rayleigh est considérablement plus intense que la diffusion Raman, les sections efficaces sont de l'ordre de 10⁻²⁷-10⁻²⁵ cm²/sr contre 10⁻³⁰-10⁻²⁸ cm²/sr pour la diffusion Raman vibrationnelle. Cependant cette technique étant basée sur un processus d'interaction élastique, elle n'est pas spécifique de l'espèce ce qui réduit fortement son utilité par rapport à la diffusion Raman. Elle ne permet pas de mesurer la densité de différentes espèces mais seulement la densité totale.

5.4.1 Principe

Sous l'effet d'un champ électromagnétique, si la molécule est immobile, nous avons vu (§ 5.2) que la molécule émettait un rayonnement induit de même fréquence que le champ incident. La diffusion Rayleigh est plus intense que la diffusion Raman car elle est fonction de la susceptibilité induite de la molécule immobile qui est plus intense que la variation de susceptibilité induite due aux mouvements (vibration et rotation) de la molécule dont dépend la diffusion Raman.

La section efficace de la diffusion Rayleigh, collectée à 90° par rapport à l'onde incidente, peut s'exprimer:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{\text{Ray}} = \frac{4\pi^2 (n_r - 1)^2}{N_0^2 \lambda^4} \quad (49)$$

Où n_r est l'indice de réfraction du milieu

N_0 la densité du milieu aux conditions standards de pression et de température (2.69 10²⁵ m⁻³).

Dans un mélange de gaz, la section efficace totale de diffusion Rayleigh peut être déduite de la section efficace et de la fraction molaire, x_i , de chaque espèce :

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{\text{mélange}} = \sum_i x_i \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_i \quad (50)$$

La puissance Rayleigh (en W) peut s'exprimer comme pour la diffusion Raman (47) :

$$P = C \cdot I_0 \cdot n \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{\text{mélange}} \cdot \Omega \cdot l \quad (51)$$

Où C est un facteur expérimental, fonction de la géométrie et de l'efficacité du système de collection

Ω est l'angle solide de collection

l la longueur du volume de mesure

I_0 la puissance du laser en W

n est la densité moléculaire de l'espèce sondée

$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{\text{mélange}}$ la section efficace Rayleigh

5.4.2 Mesures par diffusion Rayleigh

L'intensité de la diffusion Rayleigh dépend à la fois de la densité du milieu et de sa composition. Les dispositifs de mesure par diffusion Rayleigh sont généralement conçus pour isoler la dépendance d'une seule de ces variables.

5.4.2.1 Mesures de température

En considérant le gaz comme parfait, l'équation d'état $n = p/kT$, la diffusion Rayleigh peut permettre une mesure de température si la pression et la section efficace du mélange sont constantes. Dans de telles conditions les variations de signal Rayleigh sont directement liées au changement de densité du gaz, et donc à la température.

Pour un milieu non réactif de composition donnée, la section efficace du mélange est évidemment constante, et dans ce cas la température peut être aisément déterminée par : $T/T_0 = P_0/P$, où P_0 est la puissance Rayleigh mesurée à la température de référence T_0 . Dans ce cas la mesure de référence est généralement réalisée à température ambiante, et la mesure de puissance est normalisée par la mesure de la puissance instantanée du laser pour réduire les incertitudes dues aux fluctuations d'énergie du laser. Pour mesurer la température par diffusion Rayleigh dans les flammes deux approches sont possibles, soit la section efficace du gaz est maintenue constante pendant la réaction par le choix judicieux de la composition du combustible, soit la composition du mélange est déterminée, par calcul ou mesure de diffusion Raman, à l'endroit de la mesure de température.

Dans les flammes de prémélange, il ne faut tenir compte du changement de section efficace que lors de la réaction chimique. Pour les hydrocarbures simples la variation de section efficace des gaz frais aux gaz brûlés est de l'ordre de 10%, l'addition d'hydrogène dans le combustible permet de conserver la section efficace constante à travers la zone de réaction³⁶. Dans les flammes de diffusion, la section efficace varie non seulement au cours de la réaction chimique mais aussi au cours du mélange. Pour choisir un mélange de section efficace constante, il faut donc tenir compte à la fois de la réaction chimique et de la variation du mélange²⁸. Dans les flammes de

diffusion, la détermination de la section efficace par la mesure simultanée de la composition du mélange est plus généralement employée^{31, 37, 38, 39}.

Dans les flammes laminaires stationnaires, la mesure de température par diffusion Rayleigh avec un échantillonnage suffisant a permis d'obtenir une précision de l'ordre de 1%⁴⁰.

5.4.2.2 Mesures de concentration

Puisque l'intensité Rayleigh est à la fois fonction de la densité du milieu et de sa composition, cette méthode n'est donc pas adaptée à la mesure de concentration dans les flammes, où la composition et la température varient. Les mesures par diffusion Rayleigh en combustion se limitent à l'étude du processus de mélange, mélange turbulent^{41, 42} ou diffusion préférentielle⁴³.

La concentration peut être mesurée par diffusion Rayleigh dans des mélanges binaires isothermes⁴⁴.

Considérons un mélange composé de fuel (section efficace $(\partial\sigma/\partial\Omega)_f$) et d'air (section efficace $(\partial\sigma/\partial\Omega)_{air}$), le signal Rayleigh sera alors :

$$S_{Ray} = \eta I \frac{PA_0}{RT} \left[\chi_f \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \right)_f + \chi_{air} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \right)_{air} \right]$$

$$\chi_f + \chi_{air} = 1$$

L'étalonnage, à partir de deux mesures préliminaires (à $P=P_0$ et $T=T_0$) l'une dans un mélange binaire de composition connue (χ_{f0}) qui fournit le signal Rayleigh S_{f0} et l'autre dans l'air qui fournit S_{air0} , permet de déterminer la fraction molaire du fuel dans un mélange binaire de pression P et température T :

$$\chi_f = \chi_{f0} \frac{S_f \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} - S_{air0}}{S_{f0} - S_{air0}}$$

où S_f est le signal Rayleigh mesuré dans les conditions (χ_f, P, T)

Cette mesure n'est possible que si P et T sont connues, et si la section efficace $(\partial\sigma/\partial\Omega)_f$ est très différente de celle de l'air, d'où la nécessité d'utiliser des fuels composés d'hydrocarbures lourds ou un traceur de forte section efficace. La diffusion Rayleigh peut aussi fournir une mesure directe de densité si le combustible et l'oxydant respectent la propriété suivante : $(\partial\sigma/\partial\Omega)_f W_{air} = (\partial\sigma/\partial\Omega)_{air} W_f$, cela a été réalisé avec un combustible composé de 78% de H_2 et 22% de Ar en volume⁴⁵.

Plus d'informations sur les applications de la diffusion Rayleigh à la combustion sont disponibles dans les références du § 5.5, et plus particulièrement dans la revue de Zhao⁴⁴.

5.5 POUR EN SAVOIR PLUS :

- Eckbreth, A.C., " Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species.", Combustion Science Technology Book Series, vol. 3, Gordon and Breach Publishers, 2nd Edition, 1996
- Hollas, J.M., "Spectroscopie", Dunod, Masson Editeur, 1998
- Lederman, S., "The Use of Laser Raman Diagnostics in Flow Fields and Combustion." Prog. Energy Combust. Sci., vol. "pp.1-34, 1977
- Laurendeau, N.M., " Temperature Measurements by Light-Scattering Methods.", Prog. Energy Combust. Sci., vol. 14, pp. 147-170, 1988
- Stepowski, D., " Laser Measurements of Scalars in Turbulent Diffusion Flames." Prog. Energy Combust. Sci., 18, 463-491, 1992.
- Masri, A.R., Dibble, R.W., Barlow, R.S. " The Structure of Turbulent Nonpremixed Flames Revealed by Raman-Rayleigh-LIF Measurements." Prog. Energy Combust. Sci., vol. 22, pp. 307-362, 1996
- Zhao, F.-Q., Hiroyasu, H., " The Applications of Laser Rayleigh Scattering to Combustion Diagnostics." Prog. Energy Combust. Sci., Vol.19, pp.447-485, 1993

6 FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER

6.1 INTRODUCTION

La fluorescence induite par laser (L.I.F.) de l'acronyme anglais pour Laser Induced Fluorescence est devenue la méthode de diagnostic laser de loin la plus utilisée en combustion. Son développement initial vient de son aptitude à détecter des espèces minoritaires, jusqu'à de très faibles concentrations, inférieures au ppm (part pour million). Cette technique offre donc la possibilité de détecter des espèces intermédiaires, telles que les radicaux dont le rôle est essentiel en combustion (OH, CH, NH, CN, C₂, ...) et les polluants (NO, CO, ...) dont les concentrations sont souvent inférieures à 100 ppm.

La fluorescence est l'émission spontanée d'un rayonnement par un atome ou une molécule lors de la désexcitation d'un état excité vers un état d'énergie inférieure. De nombreux moyens d'excitation des molécules sont possibles, interaction avec des rayonnements électromagnétiques, des faisceaux d'électrons ou avec d'autres molécules (collisions avec ou sans réactions chimiques). La fluorescence induite par laser consiste en l'émission spontanée par des molécules ou atomes, suite à l'absorption d'un rayonnement laser accordé sur une transition de ces molécules. Absorbant le rayonnement laser, la molécule est excitée, après un certain intervalle de temps la molécule se désexcite en émettant des photons (Figure 29). Ces photons n'ont pas nécessairement la même longueur d'onde que le laser absorbé, d'une part la molécule peut revenir à un état d'énergie inférieur différent de l'état initial, et d'autre part suite à des collisions l'émission peut se produire à partir d'états excités différents de celui peuplé par absorption. La LIF reposant sur un processus résonnant (absorption), la fluorescence est beaucoup plus intense que la diffusion Raman spontanée. Elle offre donc une sensibilité et une détectabilité beaucoup plus grande permettant de sonder des espèces minoritaires inaccessibles par diffusion Raman spontanée.

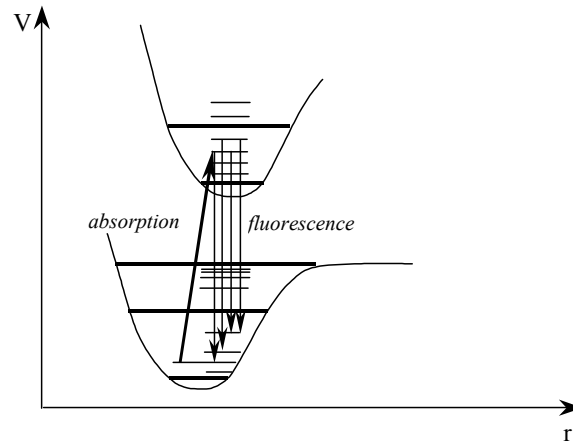


Figure 29 : schéma de principe de la fluorescence induite par laser

La facilité de mise en œuvre de la LIF, du moins pour obtenir des informations qualitatives, a été un facteur propice à sa large utilisation dans les laboratoires. L'obtention de mesures quantitatives est beaucoup plus délicate et constitue une des limites de cette méthode de mesure. La réalisation de mesures quantitatives de concentration ou de température nécessite de prendre en compte tous les processus de désexcitation concurrents de l'émission spontanée (collision, photo-ionisation, prédissociation), de bien connaître le spectre d'absorption et d'émission de la molécule et le taux de désexcitation par émission spontanée de l'état sur lequel la molécule est excitée. L'intérêt de l'excitation laser vient du fait qu'elle permet aisément de n'exciter que des molécules sélectionnées par la longueur d'onde du laser, et d'obtenir des résolutions spatiale et temporelle adéquates. La mesure par LIF demande que la longueur d'onde d'absorption de la molécule soit accessible par une source laser. Les lasers accordables à colorant (§ 3.1.2) ou paramétriques (§ 3.1.3) offrent un domaine de longueurs d'onde s'étendant de 200 nm à 1.5 μm . Pour les longueurs d'onde d'absorption inférieures à 200 nm, les processus multiphotons (§ 7.2) sont le plus souvent adoptés, pour disposer d'énergie laser suffisante et éviter l'absorption du faisceau avant la zone de mesure.

La particularité de la LIF est sa dépendance aux processus de désexcitations non-radiatives. Une fois la molécule excitée, la molécule peut certes émettre un rayonnement (fluorescence) mais aussi se dissocier avant d'avoir émis un photon (prédissociation), se ioniser (photo-ionisation) ou être désexcitée lors de la collision avec d'autres molécules. Les taux des 3 premières voies de désexcitation sont intrinsèques aux molécules, par contre le taux de désexcitation par collision (quenching) est fonction de la concentration des partenaires collisionnels (fréquence de collision) et de leur nature (section efficace de collision). Le quenching est le phénomène qui limite la possibilité de mesures quantitatives par LIF. La réalisation d'une mesure quantitative demande de le corriger ou de le rendre négligeable.

En résumé, la fluorescence induite par laser présente un certain nombre d'avantages :

- Sélection des espèces
- Forte détectabilité, permettant de mesurer des espèces minoritaires
- Résolution temporelle
- Résolution spatiale
- Mesure dans un plan (PLIF, Planar Laser Induced Fluorescence)

Mais aussi un certain nombre de désavantages :

- Quantification rendue délicate par les processus de désexcitation non radiatives, particulièrement le quenching (cf. § 6.2.2) qui dépend du milieu environnant la molécule sondée
- Le dispositif expérimental développé pour une espèce permet rarement d'en détecter une autre sans quelques modifications.

6.2 PRINCIPE

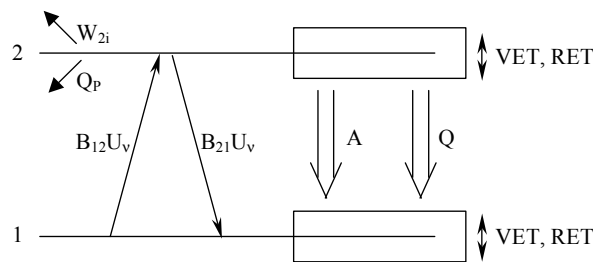


Figure 30

La Figure 30 résume les différents mécanismes pouvant être mis en jeu lors d'une mesure par LIF. La molécule absorbe la lumière incidente accordée sur une transition de la molécule (taux $B_{12}U_v$). La molécule peut retourner à son état original par émission stimulée (taux $B_{21}U_v$). Elle peut aussi se ioniser (taux W_{2i}), soit parce que le niveau 2 est de l'ordre du potentiel d'ionisation, soit en absorbant des photons supplémentaires pour atteindre des niveaux ionisés (processus multiphotons). Si le niveau 2 est instable, ou si la molécule peut intercepter un niveau instable lors de sa vibration, elle se dissocie (taux Q_p). L'énergie interne de la molécule peut aussi être modifiée lors de collisions avec d'autres molécules ; transferts d'énergie vibrationnelle (VET) ou rotationnelle (RET) ou transferts d'énergie électronique, quenching (Q). L'émission spontanée peut se produire vers différents états vibrationnels et rotationnels de l'état électronique fondamental, d'une part à partir de l'état sur lequel la molécule est excitée, et d'autre part à partir de différents états vibrationnels et rotationnels de l'état électronique excité. Il en résulte une émission spontanée à différentes longueurs d'ondes.

6.2.1 Le schéma à deux niveaux

La prise en compte de tous ces phénomènes est complexe et différente pour chaque molécule. Pour décrire simplement la fluorescence induite par laser, nous considérerons un modèle à deux niveaux (Figure 31), un niveau fondamental et un niveau excité.

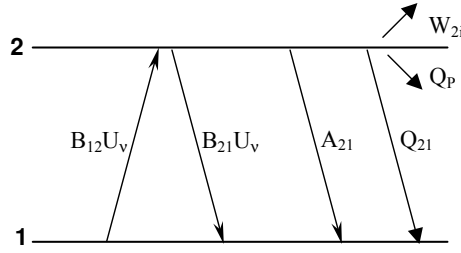


Figure 31

Soit un laser de longueur d'onde λ_0 , telle que $h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0} = E_2 - E_1$. La variation dans le temps des populations

N_1 et N_2 des niveaux 1 et 2 s'exprime :

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 B_{12} U_v + N_2 (B_{21} U_v + A_{21} + Q_{21}) \quad (52)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12} U_v - N_2 (B_{21} U_v + A_{21} + Q_{21} + Q_p + W_{2i}) \quad (53)$$

Dans la suite, nous considèrerons que les taux de prédissociation (Q_p) et de photo-ionisation (W_{2i}) sont négligeables :

$$\frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} = \frac{d(N_1 + N_2)}{dt} = 0 \quad (54)$$

Alors $N_1 + N_2 = N_1^0$, population du niveau fondamental avant l'excitation laser.

Avec $N_2(0)=0$ comme condition initiale, l'équation (53) peut être intégrée :

$$N_2(t) = \frac{B_{12} U_v N_1^0}{\tau_p^{-1}} (1 - e^{-t/\tau_p}) \quad (55)$$

où $\tau_p = 1/[(B_{12} + B_{21}) \cdot U_v + A + Q_{21}]$ (Figure 32)

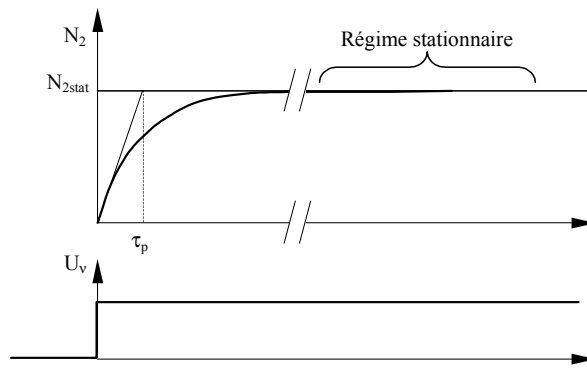


Figure 32

La puissance rayonnée d'un volume V et collectée dans un angle solide Ω est proportionnelle à $N_2(t)A_{21}$:

$$S_f = \iiint_V h\nu_{21} N_2(t) \cdot A_{21} \frac{\Omega}{4\pi} dV \quad (56)$$

Si l'énergie est constante sur le volume V :

$$S_f = h\nu_{21} N_2(t) \cdot A_{21} \frac{\Omega}{4\pi} V \quad (57)$$

Si $t \ll \tau_p$, le régime est linéaire en temps :

$$N_2(t) \approx B_{12} U_v N_1^0 t \quad (58)$$

$$S_f = h\nu_{21} \frac{\Omega}{4\pi} V N_1^0 B_{12} A_{21} U_v t \quad (59)$$

Ce régime n'est accessible que dans des conditions où le quenching est faible et avec de faibles énergies lasers, engendrant un faible signal de fluorescence. Ce régime, bien qu'indépendant du quenching, n'a que de faibles domaines d'application.

Si $t \gg \tau_p$, le niveau excité atteint une valeur stationnaire N_{2stat} . (Figure 32)

$$N_{2stat} \approx B_{12} U_v N_1^0 \tau_p = \frac{B_{12} U_v N_1^0}{(B_{12} + B_{21}) \cdot U_v + A_{21} + Q_{21}} \quad (60)$$

Cette équation est souvent écrite sous la forme :

$$N_{2stat} \approx N_1^0 \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \frac{1}{1 + \frac{U_{vsat}}{U_v}} \quad (61)$$

Avec $U_{vsat} = \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}}$, appelée densité d'énergie de saturation.

Ainsi en régime stationnaire, le flux de fluorescence est :

$$S_f \approx h\nu \frac{\Omega}{4\pi} V N_1^0 \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \frac{A_{21}}{1 + \frac{U_{vsat}}{U_v}} \quad (62)$$

On observe que la fluorescence est proportionnelle à la population de l'état fondamental avant l'excitation laser, c'est sur cela que repose les mesures de concentration par LIF (§6.3).

En régime stationnaire l'expression (62) peut être simplifiée suivant 2 cas limites : $U_v \ll U_{vsat}$ régime linéaire (§6.2.1.1) ou $U_v \gg U_{vsat}$ régime de saturation (§6.2.1.2).

6.2.1.1 Régime linéaire

Si $U_v \ll U_{vsat}$, l'expression (62) se simplifie :

$$S_f = h\nu \frac{\Omega}{4\pi} V N_1^0 B_{12} U_v \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \quad (63)$$

La fluorescence est alors dite en « régime linéaire », puisque le rayonnement de fluorescence est proportionnel à l'énergie laser incidente.

$\frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}}$ est appelé « rendement de fluorescence », il exprime la proportion de désexcitation par fluorescence. Généralement à pression atmosphérique $A_{21} \ll Q_{21}$ (exemple d'ordre de grandeur $A_{21} \sim 10^6 s^{-1}$ et $Q_{21} \sim 10^9 s^{-1}$). Le rendement de fluorescence est donc très inférieur à l'unité, ce qui réduit énormément la détectabilité (concentration minimale mesurable) de la LIF.

De plus, en régime linéaire, pour réaliser des mesures quantitatives par LIF le taux de quenching, Q , doit être estimé. Mais comme celui-ci est sensible à la pression, température et composition du milieu dans lequel est fait la mesure, les mesures quantitatives par LIF sont difficiles, particulièrement à pressions atmosphérique et supérieures. Le §6.3 donnera quelques exemples de méthodes de mesures quantitatives de concentration par LIF.

6.2.1.2 Régime de saturation

Si $U_v \gg U_{vsat}$, l'expression (62) se simplifie :

$$S_f = h\nu \frac{\Omega}{4\pi} V N_1^0 B_{12} \frac{A_{21}}{B_{21} + B_{12}} \quad (64)$$

La fluorescence est alors en « régime de saturation ». Dans ce régime, elle est indépendante de l'énergie du laser incident et du taux de quenching. Ainsi il est inutile de mesurer l'énergie laser incidente et d'estimer Q , la fluorescence est directement reliée à la fraction molaire de l'espèce sondée. En plus d'éliminer la nécessité de corriger le quenching, le régime de saturation offre une détectabilité maximale.

Cependant dans la pratique, ce régime est difficile à atteindre, surtout à cause de la nécessité d'énergies lasers telles que $U_v \gg U_{vsat}$. En effet cette condition n'est pas respectée partout (énergie trop faible sur les « ailes » du faisceau laser) et tout le temps (variation de l'énergie pendant la durée du pulse). De plus, l'expression (64) a été établie dans le cas très simplifié du modèle à deux niveaux. De façon plus réaliste, il faut tenir compte des transferts d'énergie rotationnelle (RET) pendant la durée du pulse.

6.2.2 Phénomènes collisionnels

Le modèle à deux niveaux, décrit dans le paragraphe précédent, permet d'estimer simplement la puissance rayonnée par fluorescence induite en calculant la dynamique du pompage d'une molécule d'un état (1) vers un

état (2). Déjà dans ce modèle très simplifié, nous avons vu que la fluorescence en régime linéaire (régime qui reste le plus fréquent en condition expérimentale) était fonction du quenching. Comme nous le verrons par la suite, on peut tenter de l'éviter (§6.3.3 et 6.3.4), mais plus fréquemment il faut le corriger. Il est donc nécessaire de le déterminer.

Cette détermination est délicate, car le taux de quenching Q_{21} est non seulement fonction de la nature de la molécule, M , considérée et de celle de la molécule q , partenaire de la collision, mais aussi de l'état énergétique de ces molécules.

Soit un ensemble molécules M , excitées par laser sur l'état (2). Ces molécules subissent avec des molécules q un certain nombre de collisions par seconde qui conduisent au retour de M sur l'état (1) :

$$Q_{21} = \sum_q N_q \sigma_{q_{21}} v_q \quad (65)$$

Avec q : le partenaire de collision

$\sigma_{q_{21}}$: section efficace de quenching électronique entre les états (2) et (1) lors d'une collision de M avec q (m^2).

v_q : vitesse moyenne entre q et M ($m \cdot s^{-1}$)

Généralement $\sigma_{q_{21}}$ varie avec la température et cette variation est différente pour chaque couple (M, q). v_q est fonction de l'agitation thermique des molécules, donc de la température.

Il apparaît donc que le quenching est fonction de l'environnement de la molécule, pression, température et pression partielle de chaque partenaire collisionnel et de l'état énergétique de la molécule. Souvent les sections efficaces sont déterminées expérimentalement à température ambiante et leur variation avec la température n'est pas toujours fournie. Le manque de données précises aux conditions expérimentales rencontrées dans les flammes est une limite pour corriger le quenching.

Il est donc souhaitable de le déterminer directement dans les flammes. Considérons toujours le modèle à deux niveaux ; à la fin de l'excitation laser, il y a décroissance temporelle de la population N_2 , d'après (53) :

$$N_2(t) = N_2(\tau) e^{-(A_{21} + Q_{21}) \cdot t} \quad (66)$$

Avec $N_2(\tau)$: population N_2 à la fin de l'excitation laser

La mesure résolue en temps de la fluorescence (puissance rayonnée proportionnelle à $N_2(t)A_{21}$) permet alors de déterminer $1/(A_{21} + Q_{21})$ et connaissant A_{21} (propriété intrinsèque de la molécule), d'estimer Q_{21} . Ce type de mesure demande d'avoir une durée de la fluorescence suffisamment longue devant l'impulsion laser pour éviter une déconvolution temporelle, elle n'est donc possible que dans des flammes basse-pression, inférieure à 100 torr pour les lasers nanosecondes ou à pression atmosphérique pour des lasers picosecondes.

Jusqu'à présent, nous nous sommes limités à une modélisation à 2 niveaux. La réalité est généralement plus complexe, la molécule peut quitter l'état électronique excité pour revenir sur le niveau fondamental initial mais elle peut aussi revenir sur des niveaux vibrationnels et rotationnels voisins, d'où toute une gamme de longueurs d'onde pour la fluorescence. De plus, lors de la collision avec d'autres molécules, l'énergie interne de la molécule est modifiée, pouvant entraîner un changement d'état électronique (retour sur le niveau fondamental)

mais aussi un changement d'état vibrationnel (VET, Vibrational Energy Transfer) ou rotationnel (RET, Rotational Energy Transfer) sans changement d'état d'énergie électronique. Le terme quenching est généralement limité au changement d'état électronique.

Dans deux cas limites, le modèle à deux niveaux s'avère correct :

- Si le quenching est beaucoup plus rapide que les VET et RET, la population du niveau excité est « figée » et le spectre de fluorescence est dominé par des raies provenant de la désexcitation du niveau excité
- Si le quenching est au contraire beaucoup plus lent, il y a une rapide redistribution de population entre les états voisins, la « mémoire » de l'état excité est perdue.

La Figure 33⁴⁶ montre bien que la réalité est beaucoup plus complexe que le schéma à deux niveaux. Il s'agit du spectre de fluorescence du radical OH suite à l'excitation suivant la raie $Q_1(5)$ de la bande (1,0) de la transition $A^2\Sigma - X^2\Pi$. Une multitude de raies est collectée, correspondant à un grand nombre de transitions ro-vibroniques du système $A^2\Sigma - X^2\Pi$, faisant intervenir les bandes (1,1) et (0,0), et un grand nombre d'états rotationnels, alors que seul le niveau rotationnel $J'=5$ du niveau vibrationnel $v'=1$ a été peuplé par l'excitation laser. Les raies indiquées pour $v'=1$ sur la Figure 33 sont les trois seules raies qui devraient être présentes s'il n'y avait pas de transfert d'énergie par RET ou VET.

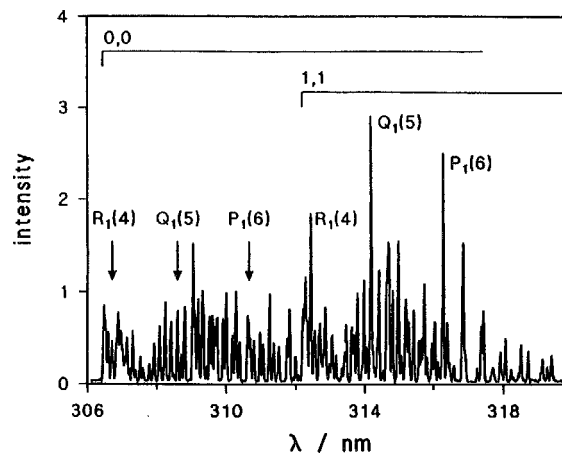


Figure 33 : spectre de fluorescence de OH après excitation suivant la raie $Q_1(5)$ de la bande $A^2\Sigma X^2\Pi(1,0)$ ⁴⁶

La description de toutes les raies observées sur le spectre fait intervenir un grand nombre de coefficients de transfert, tous dépendants des partenaires de collision et de la température. Différents modèles ont été proposés pour simplifier cette description. Généralement la démarche est la même que pour le modèle à deux niveaux, il s'agit de décrire la dynamique de pompage du niveau excité en prenant en compte l'existence de transferts par collision vers des niveaux voisins et de déterminer les taux de transfert à partir du dépeuplement du niveau excité. Un modèle couramment utilisé consiste en un schéma à 4 niveaux (Figure 34). Comme dans le modèle à deux niveaux, les niveaux 1 et 2 sont les niveaux entre lesquels a lieu l'absorption, les niveaux 3 et 4 représentent l'ensemble des niveaux rotationnels des niveaux électroniques excité et fondamental. Les différents taux de transfert reliant ces niveaux sont résumés sur la Figure 34, avec $T=A+Q$. Si l'énergie de pompage est faible et en négligeant l'émission stimulée, la fluorescence observée est proportionnelle à :

$$N_2(t) + N_3(t) = \frac{N_1^0 B_{12} U_v}{A + Q} (1 - e^{-(A+Q) \cdot t}), \text{ en supposant } A+Q = T_{21} + T_{24}.^{47} \quad (67)$$

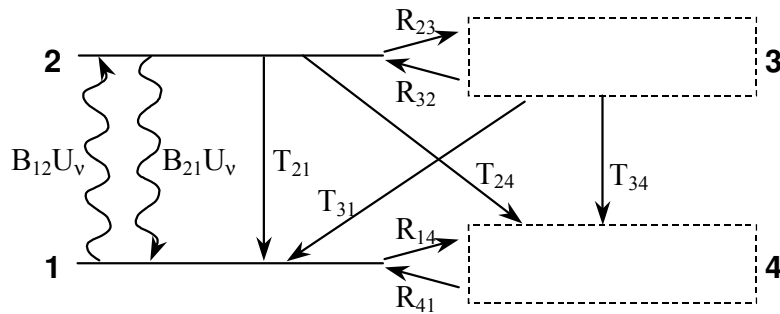


Figure 34 : schéma à 4 niveaux prenant en compte les transferts rotationnels

6.3 MESURES DE CONCENTRATION

6.3.1 Nécessité de connaître la température

Comme le montre les expressions (63) et (64), les mesures de fluorescence, que ce soit en régime linéaire ou de saturation, fournissent la densité de molécules dans l'état pompé par le laser. La concentration totale de molécules peut alors être obtenue à partir de la distribution de Boltzmann (33), si la température est connue à l'endroit de la mesure de fluorescence.

Dans les flammes laminaires, la température peut être mesurée indépendamment de la mesure de fluorescence. Dans les flammes turbulentes, la température doit être mesurée simultanément à la mesure de fluorescence, ce qui peut rapidement alourdir le dispositif expérimental.

Il est cependant possible de choisir une raie d'absorption telle que la population de l'état rotationnel pompé varie peu avec la température : la Figure 35¹ montre que la population des niveaux $J = 27$ pour des températures proches de 2000K et $J = 22$ autour de 1400K de la molécule CN varie peu avec la température.

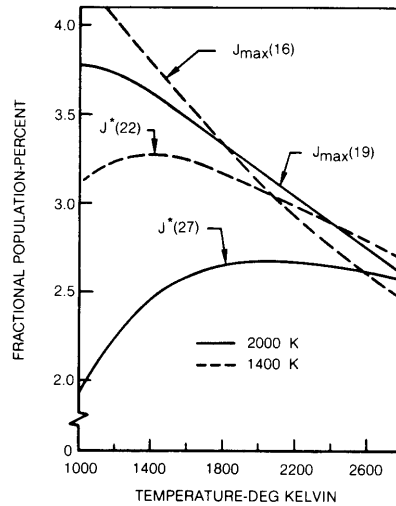


Figure 35 : variation de population en fonction de la température pour différents niveaux rotationnels de CN

6.3.2 Correction du quenching

En régime linéaire de fluorescence, le rayonnement émis dépend du rendement de fluorescence (63). La détermination de la concentration de l'espèce sondée demande donc de connaître le taux de quenching. L'expression (65) nous montre que cela nécessite de connaître la concentration de chaque partenaire de collision, sa section efficace avec l'espèce sondée, σ_q , et sa vitesse relative par rapport à l'espèce sondée, $v_q = \sqrt{8kT/\pi\mu}$ (μ masse réduite des molécules en collision).

La correction de quenching demande donc de connaître les sections efficaces pour chaque partenaire de collision et leurs variations avec la température. Ces informations sont disponibles dans la littérature pour quelques molécules fréquemment étudiées ($\text{OH}^{48,49,50}$, NO^{51} , ...). Il faut ensuite connaître la température et la concentration de chaque partenaire collisionnel.

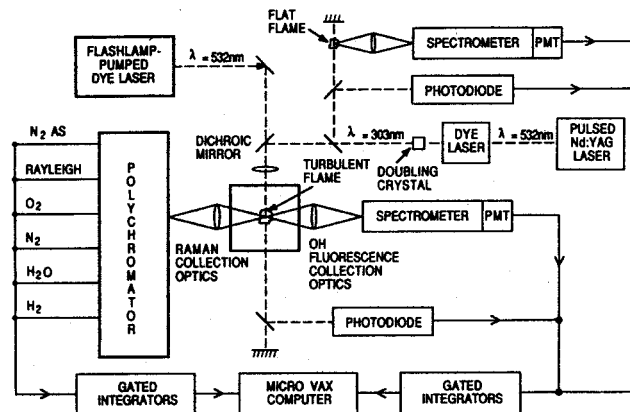


Figure 36 : schéma expérimental pour la mesure de concentration de OH dans une flamme turbulente, où la correction de quenching est réalisée suite à la mesure simultanée par diffusion Raman de la concentration des espèces majoritaires²⁹

Une possibilité consiste à déterminer les concentrations de chaque partenaire par diffusion Raman^{27,29,34} et la température par diffusion Rayleigh. Ceci alourdit rapidement la configuration expérimentale; en particulier pour les flammes turbulentes où toutes les mesures doivent être réalisées simultanément, comme le montre la Figure 36 pour la mesure de concentration de OH. La Figure 37 présente la correction à apporter aux mesures de concentration de OH du fait du quenching et de la fraction de Boltzmann en fonction de la fraction de mélange²⁹. La correction est négligeable pour des mélanges pauvres et devient très importante pour les mélanges riches. La Figure 38²⁹ montre les mesures instantanées obtenues dans une flamme turbulente avec les corrections de quenching et de fraction de mélange. Cette méthode a été étendue à la mesure par LIF de OH et NO^{37,52}, ceci complique bien sûr le montage expérimental puisqu'il faut ajouter la chaîne de mesure de concentration de NO.

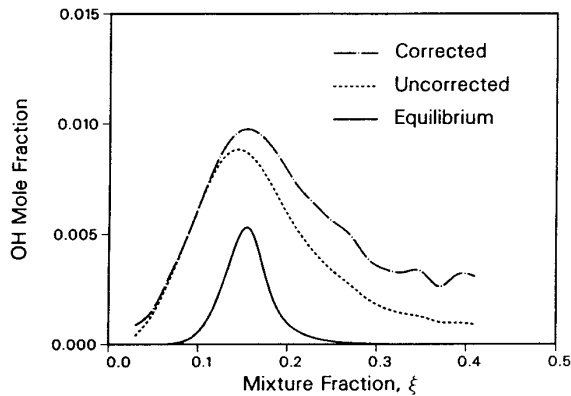


Figure 37 : correction de quenching²⁹

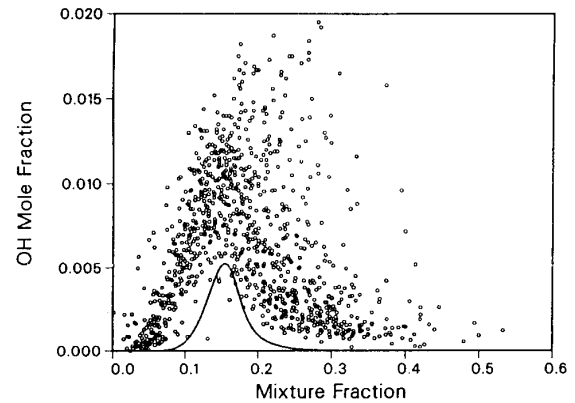


Figure 38 : mesure instantanée de concentration de OH après correction du quenching²⁹

D'autres méthodes ont été proposées. Le taux de quenching peut être estimé comme une fonction de la température à partir du calcul de flamme laminaire. La mesure simultanée de la température et de la fluorescence permet de corriger la mesure de concentration de l'influence du quenching et de la fraction de Boltzmann⁵³. Dans les flammes de prémélange pour des régions température élevée (1300-2000K), il est assez fréquent de négliger les variations du taux de quenching, et de considérer que ce taux est relativement insensible à la richesse de la flamme.

Toutes ces méthodes basées sur la correction du quenching demande de connaître les sections efficaces de collision pour chaque partenaire collisionnel et la loi de variation de cette section efficace avec la température. Ces données ne sont malheureusement disponibles que pour peu d'espèces, OH et NO étant les molécules les plus étudiées. Pour plus de détails sur ce type de correction, et de références, nous renvoyons le lecteur à la revue de K. Kohse-Höinghaus⁴⁶.

6.3.3 Mesure par fluorescence saturée

L'expression (64) montre qu'en régime de saturation, où $U_v \gg U_{v,sat}$, le signal de fluorescence est indépendant du quenching. Un autre avantage du régime de saturation est qu'il correspond à un signal de fluorescence optimal, offrant ainsi la plus grande sensibilité pour la détection des espèces quand les interférences parasites restent faibles.

L'expression (64) a été déterminée à partir d'un modèle à 2 niveaux. Lorsque des transferts rotationnels et vibrationnels se produisent, cette expression n'est plus valable. Lucht⁵⁴ a proposé un modèle à quatre niveaux (Figure 34), appelé modèle BCRM (Balanced Cross-Rate Model). Si la fluorescence originaire des niveaux (2) et (3) est collectée, le signal de fluorescence est :

$$S_f = h\nu \frac{\Omega}{4\pi} V N_1^0 B_{12} \frac{A_{24}}{B_{21} + B_{12}} \quad (68)$$

$$\text{Avec } U_v \gg U_{vsat} \text{ et } U_{vsat} = \frac{(A + Q)(1 + R_{23}/R_{32}) \cdot c}{B_{12} + B_{21}}$$

La réalisation expérimentale de mesure en régime de saturation est délicate du fait des "effets de bords". Ces effets correspondent à la saturation partielle due, d'une part à la trop faible densité laser sur les bords du faisceau, d'autre part au profil temporel de l'impulsion laser. Des précautions expérimentales doivent donc être prises pour ne collecter que de la fluorescence saturée. Elles consistent principalement à ne collecter la fluorescence que pendant un court intervalle de temps au voisinage du maximum de l'impulsion laser, et uniquement dans un volume de mesure pour lequel la fluorescence provenant des bords du faisceau est minimisée. Une possibilité pour ce dernier point consiste à aligner la fente d'un spectromètre avec l'axe du faisceau laser (Figure 39, gauche), dans cette configuration moins de lumière provenant des bords du faisceau est collectée par rapport à la disposition plus classique où la fente du spectromètre est perpendiculaire à l'axe du faisceau (Figure 39, droite). La collection simultanée de la fluorescence dans les deux configurations de la Figure 39, TOPLIF^{55,56} permet d'évaluer le degré de saturation et d'éliminer l'incertitude introduite par les effets de bords.

Dans les flammes laminaires, le degré de saturation peut être déterminé en mesurant le signal de fluorescence pour différentes intensités lasers. La mesure dans les flammes turbulentes nécessite un fort degré de saturation à chaque tir laser⁵⁷.

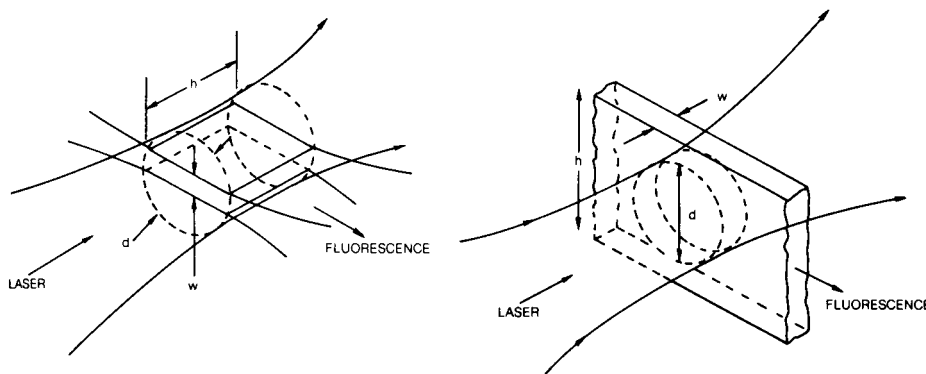


Figure 39 : volumes de mesure collectés par un monochromateur avec les fentes parallèles (gauche) ou perpendiculaires (droite) à l'axe du faisceau laser¹

6.3.4 Mesure par fluorescence prédissociée

La fluorescence prédissociée (LIPF, Laser Induced Predissociative Fluorescence) consiste à exciter la molécule sur un état électronique instable ou sur lequel elle peut intercepter un état instable lors de sa vibration (Figure

40)⁵⁸. Sur cet état instable, la molécule se dissocie en de nouvelles espèces. La durée de vie τ_p , de cet état est très faible, d'où un taux de désexcitation par prédissociation, Q_p , très élevé. La fluorescence n'est alors émise que pendant le temps τ_p , et si Q_p est suffisamment grand ($Q_p \gg Q$) il n'y aura quasiment pas de collision avec d'autres molécules pendant ce temps. Le taux de prédissociation, Q_p , est une propriété intrinsèque de la molécule, qui peut être mesurée et qui est indépendante de l'environnement de la molécule sondée. Cette méthode de fluorescence est donc adaptée pour s'affranchir de la perturbation de la mesure par le quenching, du moment que $Q_p \gg Q$. Elle n'a été utilisée que tardivement en combustion^{30,59}, pour des raisons technologiques, car comme nous le verrons elle nécessite des lasers de courtes longueurs d'onde et de fortes énergies. Les molécules sondées par fluorescence prédissociée sont généralement O_2 ⁵⁹, OH ^{30,35,60,61,62} et H_2O ⁶³.

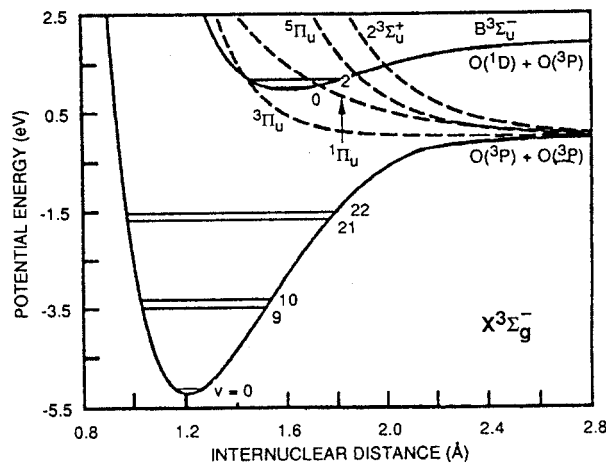


Figure 40 : courbes d'énergie des états électroniques de O_2 . La prédissociation de l'état $B^3\Sigma_u^-$ est produite par les 4 états représentés par des courbes en pointillé

En négligeant la photo-ionisation dans le modèle à deux niveaux (§ 6.2.1), la somme des équations (52) et (53) conduit à :

$$\frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} = \frac{d(N_1 + N_2)}{dt} = -N_2P \quad (69)$$

Le système n'est plus fermé, de nouvelles espèces sont formées : O pour O_2 , O et H pour OH, OH pour H_2O , ... Plusieurs réactions chimiques ou recombinaisons à trois corps sont nécessaires pour reformer la molécule initiale. Il est donc fortement improbable que la population de l'état 1 soit renouvelée pendant la durée de l'impulsion laser.

Le modèle à deux niveaux n'est plus alors applicable qu'avec des hypothèses non adaptées à la réalisation expérimentale de mesures par fluorescence prédissociée. En effet, pour rester applicable le modèle à deux niveaux impose de faire l'hypothèse de faible perturbation de la population N_1 . Hors, étant donné le fort taux de désexcitation Q_p , le rendement de fluorescence prédissociée est très faible. Les mesures par fluorescence prédissociée demandent donc des densités d'énergie laser importantes pour obtenir un rayonnement de fluorescence détectable. Des auteurs ont proposé des schémas de fluorescence plus réaliste. Seitzman et Hanson⁶⁰ ont proposé un schéma à cinq niveaux, extension du schéma à 4 niveaux déjà présenté (Figure 34), avec un cinquième niveau supplémentaire tenant compte de la dépopulation de l'état fondamental par la prédissociation et le quenching vers des états vibrationnels pour lesquels les transferts d'énergie sont trop lents

pour repeupler le niveau absorbant pendant la durée du pulse. Avec ce schéma, ils comparent les mesures quantitatives par imagerie obtenues par fluorescence prédissociée, en régime linéaire et en régime de saturation. Nguyen et Paul⁶⁴ ont eux aussi proposé un schéma à cinq niveaux pour étudier les effets de dépopulation de l'état initial sur la mesure de concentration. Les mesures sont en bon accord avec les prévisions du modèle à cinq niveaux, et il apparaît que les effets de dépopulation peuvent aussi devenir gênants pour les mesures de température par la méthode à deux raies (§ 6.4.2)

La méthode de fluorescence prédissociée est une méthode intéressante sur le principe pour s'affranchir de la perturbation par le quenching et réaliser des mesures quantitatives, mais il faut prendre garde à utiliser un schéma de fluorescence adapté^{60,64} et à ne pas trop perturber le milieu. Les VET et les RET, mêmes s'ils sont moindres, restent à prendre en compte. La Figure 41⁶⁵ montre que sur un spectre de fluorescence prédissociée suite à l'excitation de la raie P₁(9) de OH ($A^2\Sigma, v'=3 \leftarrow X^2\Pi, v''=0$) l'on retrouve de façon prépondérante, par rapport à la Figure 33, un rayonnement issu de l'état rotationnel peuplé par le laser, mais il existe des transferts rotationnels et vibrationnels.

L'utilisation de la fluorescence prédissociée pour s'affranchir du quenching à pression élevée ($P \geq 1$ bar) n'est adéquate que si Q_p reste très supérieur à Q . Hors Q , de l'ordre de 10^9 s^{-1} à pression atmosphérique, augmente avec la pression, ainsi Q_p qui est de l'ordre de 10^{10} s^{-1} pour OH ($A^2\Sigma, v'=3$) ne permet pas des mesures pour des pressions très supérieures à 1 bar, et Q_p qui est de l'ordre de 10^{12} s^{-1} pour O₂ ($B^3\Sigma_u^-, v' < 10$) ne permet que des mesures jusqu'à des pressions de l'ordre de quelques dizaines de bars.

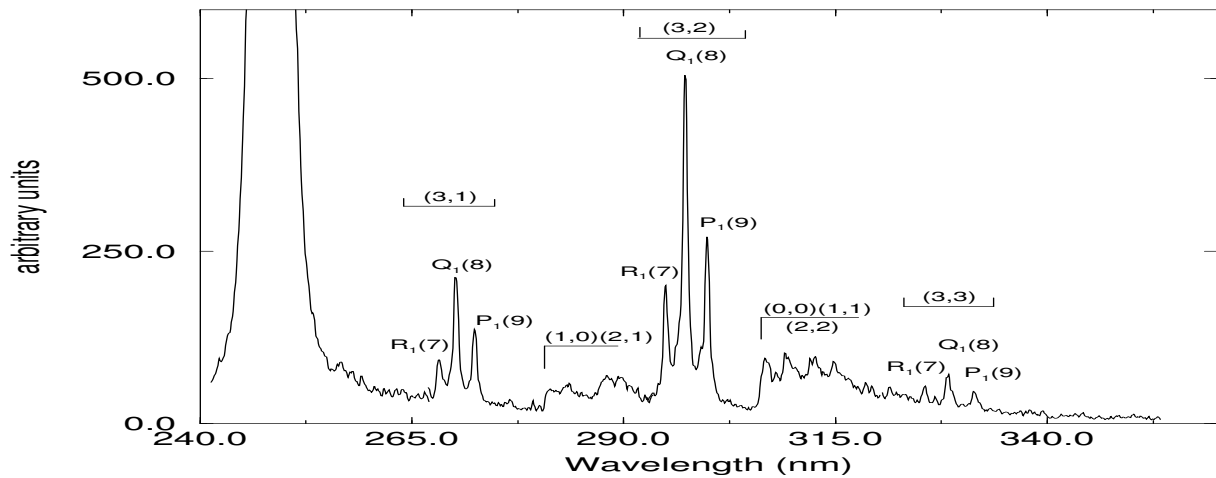


Figure 41 : spectre de fluorescence de OH, suite à l'excitation de la raie P₁(9) ($A^2\Sigma, v'=3 - X^2\Pi, v''=0$)⁶⁵

6.4 MESURES DE TEMPERATURE

La LIF n'est pas la méthode la plus adaptée à la mesure de température, mais elle devient intéressante lorsqu'il s'agit de mesurer à la fois la concentration et la température.

6.4.1 Spectre d'excitation

La molécule est excitée à partir de différents niveaux rotationnels de l'état électronique fondamental vers un état électronique excité, à partir duquel elle rayonne. La puissance rayonnée est alors proportionnelle à la population de l'état rotationnel fondamental. Hors la distribution de population des états rotationnelles dépend de la température (§ 2.4).

Généralement la fluorescence est excitée en régime linéaire (mais elle peut aussi l'être en régime de saturation⁶⁶) le signal de fluorescence, S_F , normalisé par l'intensité laser I s'exprime^{67,68}:

$$\frac{S_{f_{J''}}}{I} = G\phi_{J'}B_{J''J'}N_{J''} \quad (70)$$

Avec G constante expérimentale fonction de l'efficacité de la collection

$B_{J''J'}$ coefficient d'Einstein pour l'absorption

$$\phi_{J'} = \frac{\sum_{J''} A_{J'J''}}{\sum_{J''} A_{J'J''} + Q}, \text{ rendement quantique, où } A_{J'J''} \text{ est le coefficient d'einstein pour}$$

l'émission spontanée, et Q le taux de quenching.

D'après l'équation (32), on peut relier la puissance rayonnée par fluorescence à la température sous la forme d'un graphe semi-logarithmique :

$$\ln \frac{S_{f_{J''}}}{I g_{J''} B_{J''J'} \phi_{J'}} = K - \frac{E_{J''}}{kT} \quad (71)$$

Ainsi en réalisant des spectres d'excitation, Rensberger et al.⁶⁷ ont montré que cette méthode pouvait fournir de bonnes précisions (~100 K) pour les radicaux OH, NH et CH dans les flammes laminaires basses pressions. Suivant les transitions électroniques choisies, les résultats sont plus ou moins corrects.

Ces mesures nécessitent des conditions stationnaires et sont généralement appliquées dans les flammes basses pressions pour minimiser les redistributions énergétiques dues au quenching, puisque cette méthode suppose la connaissance du rendement quantique. A pression atmosphérique, ce type de mesure nécessitent l'utilisation de lasers picosecondes pour résoudre temporellement la mesure (porte du détecteur étroite, et placée au maximum du signal de fluorescence). Si la mesure est intégrée sur toute la durée de la fluorescence, les transferts rotationnels modifient le rendement quantique. La Figure 42⁶⁷ montre un exemple de droite de Boltzmann obtenue dans une flamme laminaire basse pression, H₂/NO₂, stœchiométrique, sous une pression de 7.2 torr par

LIF de OH. La pente de la droite fournit une température de 3770 K au lieu de 2300K car elle a été obtenue avec un système de collection de bande-passante trop étroite, privilégiant certaines transitions ro-vibroniques.

A pression atmosphérique, l'auto-absorption modifie aussi l'intensité relative des raies observées et donc la température mesurée⁶⁸.

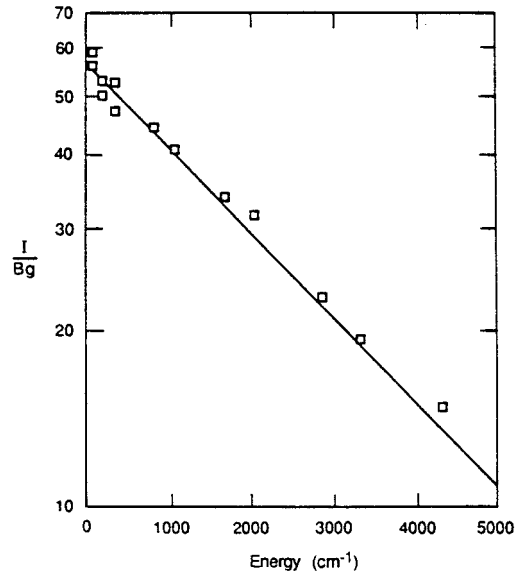


Figure 42 : droite de Boltzmann obtenue à partir de la fluorescence de OH ($A^2\Sigma^+-X^2\Pi$) dans une flamme basse pression H_2/N_2O ⁶⁷

6.4.2 Méthode à deux raies

Le principe consiste à mesurer la population relative de deux états et de calculer la température à partir de l'expression de Boltzmann (32). Dans un modèle à deux niveaux, si les deux états (1) et (2) sont sondés par fluorescence, le rapport des signaux de fluorescence s'exprime sous la forme :

$$\frac{S_{J_1}}{S_{J_2}} = C \exp\left(\frac{E_{J_1} - E_{J_2}}{kT}\right) \quad (72)$$

Où C comprend différents termes spectroscopiques et expérimentaux fonctions des raies d'absorption choisies^{1,69,70,71}. Lors de cette mesure, il faut pouvoir différencier S_{J_1} de S_{J_2} par un décalage spectral suffisant ou par un décalage temporel des deux détections qui doit rester suffisamment petit par rapport aux échelles de temps caractéristiques du milieu étudié pour pouvoir considérer la mesure simultanée.

Un avantage notoire de cette méthode de mesure de température est que si le niveau excité dans les deux transitions est le même, alors les deux signaux de fluorescence seront affectés de la même façon par le quenching, les VET et les RET. Ainsi le rapport des deux signaux de fluorescence rend la mesure indépendante de ces effets collisionnels.

Les deux raies d'absorption choisies doivent être telles que la population des états fondamentaux soit une fraction représentative de la population totale, qu'elles offrent une forte différence de sensibilité aux variations de température et qu'elles soient isolées spectralement (pas de chevauchement des deux raies d'absorption).

Cette mesure de température peut être réalisée à partir de la fluorescence d'espèces présentes dans la flamme^{69,71}, OH ou O₂ par exemple, mais cela limite la mesure de température à la présence de l'espèce sondée. Il est aussi possible de mesurer la température à partir de la fluorescence d'espècesensemencées dans la flamme, NO est pour cela un bon candidat⁷⁰. Bien sûr, il faut vérifier que l'ensemencement même faible ne perturbe pas la flamme (modification de la cinétique chimique).

Cette méthode est intéressante, mais dans les flammes turbulentes elle nécessitent deux chaînes de mesure, et il faut garder à l'esprit qu'elle est en quelque sorte une forme réduite de celle proposée au paragraphe précédent (§ 6.4.1), et qu'elle consiste en quelque sorte à tracer une droite de Boltzmann avec deux points. Elle demande donc de prendre des précautions pour réduire les incertitudes, et choisir deux raies d'absorption impliquant des niveaux rotationnels très différents (c'est-à-dire deux points très écartés sur la droite de Boltzmann).

6.5 IMAGERIE

Nous donnerons ici quelques précisions sur la réalisation de mesures bidimensionnelles par fluorescence induite par plan laser (PLIF : Planar Laser Induced Fluorescence). D'autres diagnostics peuvent réaliser des mesures bidimensionnelles, diffusion Rayleigh, diffusion Raman (mais cela est beaucoup plus délicat), DFWM, LIF Multiphoton... Les aspects techniques développés dans ce paragraphe peuvent être adaptés à bon nombre de ces autres méthodes. La PLIF s'est largement développée grâce à l'intensité du signal de fluorescence qui permet aisément d'obtenir de l'information d'un plan laser sans grande difficulté, ce qui n'est pas le cas pour la diffusion Raman par exemple.

Les mesures bidimensionnelles permettent d'obtenir des informations simultanées en un grand nombre de points d'un plan (jusqu'à un million de points avec des caméras CCD courantes). L'imagerie par LIF est un outil important pour l'étude des écoulements et particulièrement des écoulements réactifs et turbulents. Elle permet facilement une analyse qualitative et fournit des champs bidimensionnels et quantitatifs de certaines propriétés de l'écoulement (concentration^{16,60,72}, température⁷³, vitesse⁷⁴...). Les mesures bidimensionnelles de différentes propriétés de l'écoulement peuvent être réalisées simultanément permettant d'obtenir des données conditionnées^{75,76,77} et des corrélations croisées.

6.5.1 Equipement :

L'équipement nécessaire à la réalisation de mesure par PLIF peut se résumer, comme pour les mesures ponctuelles, à un système d'excitation, à un système de détection et un système de numérisation et de traitements du signal. La spécificité par rapport aux mesures ponctuelles vient de la nécessité d'éclairer un plan de l'espace et de collecter simultanément la lumière émise d'un grand nombre de points de ce plan (capteur matriciel, CCD ou ICCD). Pour les mesures ponctuelles la résolution spatiale de la mesure n'est fonction que de la taille du volume de mesure. En imagerie, la résolution spatiale est non seulement fonction de la taille du volume de mesure mais

aussi de l'intervalle entre chaque point de mesure et du nombre total de points mesurés. La plus grande fréquence spatiale mesurable est donnée par le théorème de Nyquist qui énonce que les fréquences plus grande que $1/2x$ (où x est la distance entre la distance centre à centre des pixels) ne peuvent être reconstruites. De plus, la réponse impulsionnelle du capteur affecte la résolution (un point lumineux n'éclaire jamais qu'un seul pixel). Pour cette raison la résolution d'une mesure est souvent donnée en terme de MTF (Modulation Transfer Function) qui mesure la réponse du système de mesure à des changements de contrastes. La réponse du système est donnée par une fréquence de coupure correspondant à 5 % de contraste, elle est mesurée à l'aide de mires composées d'une succession de lignes noires et de lignes blanches et elle est exprimée en nombre de paires de lignes par millimètre ($l.p.mm^{-1}$) (elle est aussi parfois fournie en mm^{-1} quand elle est obtenue à partir de mires sinusoïdales). La résolution correspond donc à la plus petite échelle spatiale mesurable. Il faut aussi garder à l'esprit que la résolution est fournie par la fréquence de coupure du système de détection si l'épaisseur du plan laser correspond à une plus petite échelle que cette fréquence, sinon elle est fournie par l'épaisseur du plan laser.

Les sources lasers utilisées en PLIF sont les mêmes que celles utilisées en LIF, mais avec souvent des énergies plus importantes car la densité d'énergie à chaque point de mesure va être réduite par l'étalement de l'énergie dans un plan laser. Ce plan laser, ou nappe laser, peut être formé par différentes configurations optiques, l'objectif étant de créer une illumination uniforme. Le dispositif le plus fréquent est composé de deux ou trois lentilles (Figure 43), la première lentille est une lentille sphérique convergente de longue focale pour assurer une épaisseur homogène le long de l'étendue de l'image, les deux lentilles suivantes sont cylindriques et composent un télescope pour étendre et collimater le faisceau dans une direction. Une seule lentille cylindrique peut être utilisée lorsque l'angle d'expansion ne produit pas de changements significatifs d'intensité lumineuse sur l'image.

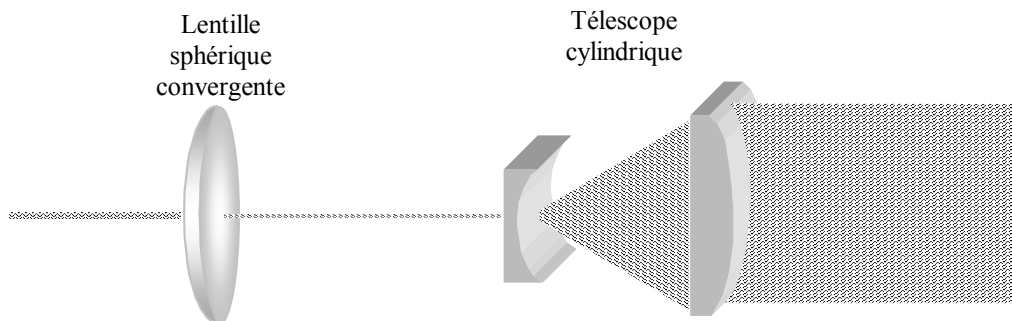


Figure 43 : exemple de réalisation d'une nappe laser

Lorsque le diagnostic nécessite des densités d'énergie importantes, il est possible d'utiliser des configurations à passages multiples, où un miroir renvoie l'intensité transmise vers le volume de mesure. Pour les applications à lasers continus ou à impulsions longues, l'illumination du plan de mesure peut être réalisée par un miroir tournant, qui balaye le faisceau dans le plan de mesure.

Généralement, la fluorescence émise par une portion du plan laser est collectée à 90° , l'image est formée sur un capteur 2D (CCD ou ICCD) par un objectif et la sélection spectrale est réalisée par des filtres. Les images obtenues après numérisation sont entachées d'un certain nombre d'erreurs systématiques ou aléatoires.

6.5.2 Analyse des images :

L'amplitude du signal en chaque point de l'image contient une information proportionnelle aux nombres de photons de fluorescence collectés dans l'angle solide de collection, mais aussi un certain nombre d'autres signaux parasites (bruits, ...) que nous allons présenter dans la suite. Le signal en chaque point de l'image est exprimée en nombre de "coups" ou "niveaux de gris", qui correspondent à l'unité de numérisation. Le nombre de coups sur un pixel est lié :

- au nombre de photons de fluorescence collectés, N_P ,
- au nombre de photons, B_1 , produits par des phénomènes parasites provoqués par le laser (diffusion élastique, fluorescence des hublots, ...)
- au nombre de photons d'émission parasite (émission de la flamme, ...), B_a (comme "background signal")
- au niveau de fond d'une image en absence de rayonnement, D (comme "dark signal")

Le nombre total de coups sur un pixel, L_{pix} , s'exprime donc par :

$$L_{pix} = \left\{ \left[(N_P + B_1) \cdot \left(\frac{U_v}{U_{v0}} \right) + B_a \right] R_{det} + D \right\} R_{amp} R_{A/D} \quad (73)$$

- Où
- U_v est la densité d'énergie au point de mesure
 - U_{v0} la densité d'énergie
 - R_{det} la réponse du détecteur (électrons par photon), en combinant l'intensificateur, le couplage et le détecteur (matrice CCD)
 - R_{amp} la réponse (volts par électron) du pré-amplificateur de lecture
 - $R_{A/D}$ la réponse du convertisseur analogique/digital (coups par volt)

L'image peut donc être imaginée comme la somme de trois images; une image de fluorescence, une image de bruit de fond, et une image de noir :

$$\begin{aligned} L_{pix} &= N_P \left(\frac{U_v}{U_{v0}} \right) R_{tot} + \left[B_a + B_1 \left(\frac{U_v}{U_{v0}} \right) \right] R_{tot} + D R_{amp} R_{A/D} \\ &= L_f + L_b + L_d \end{aligned} \quad (74)$$

- Où $R_{tot} = R_{det} R_{amp} R_{A/D}$ est la réponse totale du système de mesure.

Le nombre de photons de fluorescence est alors fourni par :

$$N_P = [L_{pix} - (L_b + L_d)] \cdot \left(\frac{1}{R_{tot}} \right) \left(\frac{U_{v0}}{U_v} \right) \quad (75)$$

Cette équation montre comment corriger l'image brut pour obtenir la mesure de fluorescence. Une image ($L_b + L_d$) est soustraite à l'image brute, et la nouvelle image est multipliée par un facteur correctif tenant compte des variations spatiales de la réponse de la caméra (intensificateur, couplage et CCD). Dans la plupart des situations les nappes lasers ne sont pas uniformes sur toute l'image, il faut donc aussi corriger ces non-uniformités en introduisant un nouveau facteur correctif, obtenu à partir d'un profil de la nappe laser. Ce profil peut être réalisé

par différents moyens, il s'agit de collecter suivant une ligne la lumière diffusée à partir d'une source uniforme (diffusion Rayleigh dans un gaz de composition et de densités constantes, ou renvoi de la nappe laser atténuée sur un capteur...). Cette correction peut être instantanée et simultanée à l'acquisition de l'image, en détectant ce signal sur une barrette de photodiode, ou moyenne à partir d'un profil moyen.

Pour en savoir plus, sur les techniques d'imagerie, nous conseillons au lecteur les références ^{1,72,78,79,80,81,82,83,84}.

6.6 POUR EN SAVOIR PLUS

Ouvrages :

- Eckbreth, A.C., " Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species.", Combustion Science Technology Book Series, vol. 3, Gordon and Breach Publishers, 2nd Edition, 1996
- Laufer, G., " Introduction to Optics and Lasers in Engineering." Cambridge University Press, 1996

Articles de revue :

Mesures de concentration:

- Kohse-Höinghaus, K., "Laser Techniques for the Quantitative Detection of Reactive Intermediates in Combustion Systems." Prog. Energy Combust. Sci., vol.20, pp.203-279, 1994
- Daily, J.W., "Laser Induced Fluorescence Spectroscopy in Flames", Prog. Energy Combust. Sci., vol. 23, pp.133-199, 1997
- Stepowski, D., " Laser Measurements of Scalars in Turbulent Diffusion Flames." Prog. Energy Combust. Sci., 18, 463-491, 1992.

Mesures de température:

- Daily, J.W., "Laser Induced Fluorescence Spectroscopy in Flames", Prog. Energy Combust. Sci., vol. 23, pp.133-199, 1997
- Laurendeau, N.M., " Temperature Measurements by Light-Scattering Methods.", Prog. Energy Combust. Sci., vol. 14, pp. 147-170, 1988

7 QUELQUES AUTRES EXEMPLES

L'objectif de ce paragraphe se limite à citer quelques autres méthodes de diagnostic laser utilisées en combustion. Pour plus de détails techniques et bibliographiques nous renvoyons le lecteur à la référence¹.

7.1 METHODES COHERENTES

7.1.1 CARS

La méthode DRASC (Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente) ou CARS en anglais (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy) repose sur l'effet Raman. Elle possède plusieurs avantages par rapport à la diffusion Raman spontanée, d'une part elle dispose d'une section efficace équivalente bien plus forte (plusieurs ordres de grandeur), d'autre part le rayonnement est diffusé sous forme d'un faisceau cohérent, ce qui permet à la totalité du signal diffusé d'être collecté (angle solide d'émission très faible), et ce même avec des optiques d'ouverture réduite qui réduisent les interférences avec d'autres rayonnement (diffusion élastique et émission de la flamme).

Un faisceau pompe de fréquence ν_p interagit avec un faisceau sonde de fréquence $\nu_s = \nu_p - \Delta\nu_{\text{Stokes}}$ pour générer le faisceau DRASC de fréquence $\nu = 2\nu_p - \nu_s$ (Figure 44). Le faisceau DRASC résulte des termes non-linéaires de susceptibilité de 3^e ordre du moment dipolaire induit. Qualitativement, la DRASC peut être décrite comme un processus où un photon de fréquence ν_p interagit avec une molécule, et cède de l'énergie à cette molécule qui émet un photon de fréquence ν_s . Cette transition, spontanée en diffusion Raman, est ici stimulée par le "laser sonde" (aussi appelé "laser Stokes" car $\Delta\nu_{\text{Stokes}} = \nu_p - \nu_s$, décalage Stokes de la molécule sondée). La molécule alors sur un état ν_1 interagit avec un autre photon du faisceau pompe pour émettre un photon de fréquence $2\nu_p - \nu_s$. La condition d'accord de phase (§ 3.1.3.1) doit être remplie pour obtenir une génération efficace du signal DRASC (Figure 45), différentes configurations expérimentales sont couramment utilisées (Figure 46).

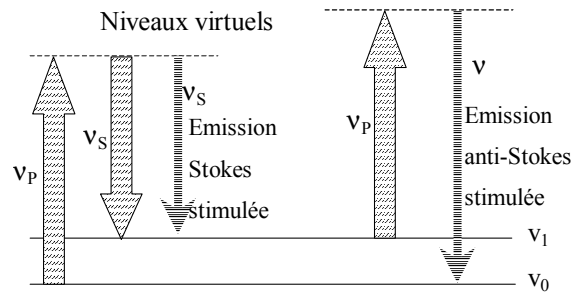


Figure 44 : schéma de principe des niveaux d'énergie mis en jeu lors de la DRASC

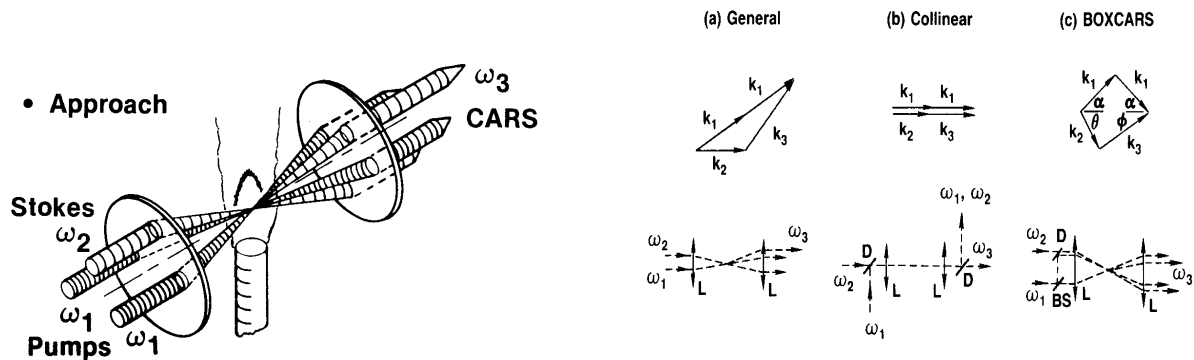


Figure 45 : réalisation expérimentale de l'accord de phase¹

Figure 46: exemple de configurations d'accord de phase¹

L'ajustement de la différence entre les fréquences ν_p et ν_s permet de sonder différentes molécules. Le signal DRASC est fonction de la concentration et de la température. La température est dérivée de l'analyse spectrale du signal DRASC, en comparant les spectres expérimentaux à des spectres théoriques. La concentration de l'espèce est déduite de l'intensité du signal.

Cette méthode est utilisée en combustion pour mesurer la concentration des espèces majoritaires avec détectabilité plus grande que la diffusion Raman spontanée. Mais sa réalisation expérimentale et sa modélisation sont beaucoup plus complexes. Pour plus de détails sur cette méthode, nous conseillons aux lecteurs la référence¹, qui constitue un bon point de départ bibliographique.

7.1.2 DFWM

En DFWM (Degenerate Four Wave Mixing), trois faisceaux de fréquence ν , correctement orientés pour respecter "l'accord de phase", sont "mélangés" pour générer un faisceau "signal" de fréquence ν (Figure 47).

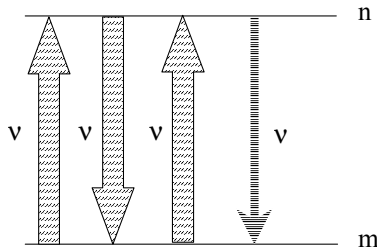


Figure 47 : schéma de principe du DFWM

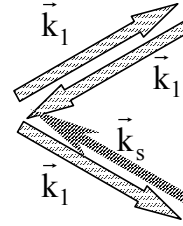


Figure 48 : configuration à phase conjuguée

La fréquence ν est accordée à une transition de la molécule que l'on désire sonder. Cette méthode peut être appliquée dans l'IR pour sonder des espèces minoritaires ou majoritaires avec des transitions IR actives. Comme la LIF, elle est souvent utilisée pour sonder des espèces minoritaires en utilisant des lasers accordés sur une transition électronique (rayonnement UV).

Pour respecter l'accord de phase, un grand nombre de dispositions expérimentales sont possibles. La plus courante est la configuration à phase conjuguée (Figure 48), où la direction de propagation et la phase de chaque onde d'un faisceau est exactement opposée. Pour réaliser cette configuration, on utilise des "miroirs à conjugaison de phase", sur lesquels un faisceau réfléchi reprend exactement le même chemin que le faisceau incident. Grâce à cette configuration en conjugaison de phase, le "faisceau signal" émerge du milieu sans modification de sa phase, qu'aurait pu provoquer les changements d'indice induits par la turbulence.

A la différence de la DRASC, le DFWM ne nécessite que des faisceaux de même fréquence, et donc une seule source laser. Le signal est généré suivant un processus non-linéaire de 3^e ordre¹. Les spectres de DFWM correspondent au spectre d'absorption des molécules sondées, avec des forces de raies qui peuvent être modifiées par des phénomènes de saturation, et de profils de raies fonction des conditions d'accord de phase.

Bien que la fréquence signal ne soit pas décalée, cette méthode n'est pas gênée par des réflexions parasites à la longueur d'onde du laser grâce à la cohérence du faisceau qui permet aisément un filtrage spatial du signal. Le signal du DFWM est insensible au quenching, les collisions n'affectent que le profil de raie du signal.

7.2 METHODES MULTI-PHOTONS :

Les transitions électroniques de certaines molécules ou atomes correspondent souvent à des longueurs d'onde bien inférieures à 200 nm, et il est donc difficile d'exciter ces espèces via ces transitions avec les lasers accordables actuellement disponibles. De plus, les longueurs d'onde inférieures à 190 nm sont fortement absorbées par l'oxygène de l'air (l'oxygène chaud peut même absorber à des longueurs d'onde supérieures, jusqu'à environ 250 nm). Généralement les transitions de courtes longueurs d'onde sont excitées par des processus d'absorption multi-photons, qui consistent en l'absorption simultanée d'au minimum deux photons. La Figure 49 schématise un processus d'absorption à deux photons, la somme des énergies des deux photons, $E_{31} = h(\nu_{3v} + \nu_{v1})$ correspond à la différence d'énergie entre les niveaux 1 et 3. De façon schématique, on peut imaginer que le premier photon fait passer la molécule de l'état initial, 1, à un état virtuel, v, et que le second la fait immédiatement passer de cet état virtuel à l'état 3. Les deux photons peuvent avoir des énergies

égales ou non. Une fois la molécule excitée sur l'état 3, elle émet une fluorescence, on parle alors de fluorescence multi-photons (MPLIF: Multi-Photon Laser Induced Fluorescence), l'analyse de cette fluorescence permet d'accéder à la fluorescence de l'état fondamental, 1.

Pour plus d'informations sur cette méthode nous conseillons au lecteur les références^{1,46,85}.

Il est possible de ioniser les espèces par des processus multiphotons. Les électrons et ions ainsi créés peuvent être détectés. Si l'ionisation de l'espèce met en jeu l'absorption de photons, on parle de ionisation résonante, pour la différencier d'un processus multiphoton ne mettant en jeu que des états virtuels. L'ionisation résonante est plus fréquemment utilisée car ses probabilités de transition sont beaucoup plus intenses. Les méthodes d'ionisation résonante (REMPI : Resonance-Enhanced Multi-Photon Ionization) peuvent mettre en jeu une absorption multiphotonique (de n photons), suivie d'une ionisation multi-photonique (de m photons), on dit alors que l'on est en présence d'un mécanisme (n+m) REMPI. Pour un aperçu général de l'application de la méthode REMPI et une bibliographie très détaillée, nous renvoyons le lecteur à la référence⁴⁶.

La MPLIF a permis de mesurer la concentrations d'atomes légers dans les flammes (H, O, N), tandis que la méthode REMPI a permis de détecter des radicaux hydrocarbonés très importants pour la cinétique des flammes (CH₃, CH₂OH, ...) ainsi que des molécules homonucléaires N₂, H₂.

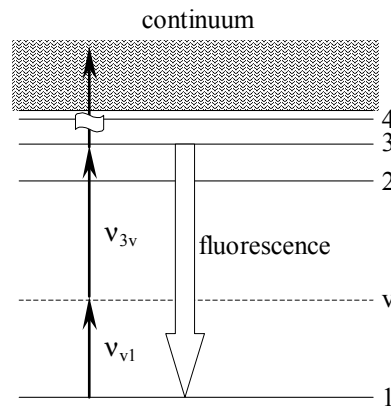


Figure 49 : absorption multi-photons

8 CONCLUSION – SYNTHÈSE

Différents critères interviennent dans le choix d'un diagnostic laser pour réaliser des mesures de concentrations ou de température en combustion.

Tout d'abord il faut définir ses besoins, doit-on sélectionner une espèce particulière, désire-t-on une mesure instantanée et locale, désire-t-on des champs bidimensionnels de la quantité mesurée?

De quel matériel dispose-t-on ou peut-on disposer (laser accordable ou non, UV ou visible).

Les réponses à ses différentes questions vont orienter le choix du diagnostic approprié. Il faut ensuite analyser les conditions dans lesquelles vont être réalisées les mesures. Quel est le domaine de pression de la flamme (basse pression, pression atmosphérique, haute pression)? Le milieu est-il diphasique; présence de gouttes, de particules, de suies...? Est-on limité par les accès optiques?

Le tableau suivant a pour but d'aider le lecteur à répondre à ces questions. Bien sûr ce tableau est très schématique, des nuances pouvant être appliquées dans applications particulières.

	Absorption	Diffusion Raman	Diffusion Rayleigh	LIF	LIPF	MPLIF	CARS	DFWM
Sélectivité de l'espèce	OUI	OUI	NON	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI
Mesure locale	NON	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI Résolution souvent moyenne pour des raisons d'accord de phase	OUI
Possibilité d'extension à une mesure 2D	NON	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	NON	OUI
Spécificité laser								
Nécessité d'accorder le laser à une transition de la molécule	OUI	NON	NON	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI
Accord de phase	NON	NON	NON	NON	NON	NON	OUI	OUI
Propriété du rayonnement émis								
Répartition angulaire (sr)	-	4π	4π	4π	4π	4π	cohérent	cohérent
Propriétés du milieu								
Diphase	OUI	OUI	OUI	OUI/NON Décalage spectral de la fluorescence nécessaire	OUI	OUI	OUI	NON
Haute pression (quelques dizaines de bars)	OUI	OUI	OUI	NON	OUI si $Q_p \gg Q$	NON	OUI	OUI

9 RÉFÉRENCES

- ¹ Eckbreth, A.C., " Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species.", Combustion Science Technology Book Series, vol. 3, Gordon and Breach Publishers, 2nd Edition, 1996
- ² Lederman, S., "The Use of Laser Raman Diagnostics in Flow Fields and Combustion." Prog. Energy Combust. Sci., vol. "pp.1-34, 1977
- ³ Herzberg, G., "Molecular Spectra of Molecular Structure, I – Spectra of Diatomic Molecules", D. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, 1950
- ⁴ Hollas, J.M., "Spectroscopic", Dunod, Masson Editeur, 1998
- ⁵ Herzberg, G., "Molecular Spectra of Molecular Structure, II – Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, 1964
- ⁶ Herzberg, G., "Molecular Spectra of Molecular Structure, III – Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, 1966
- ⁷ Chang, A., Y., DiRosa, M.D., Davidson, D.F., Hanson, R.K., " Rapid Tunig cw Laser Technique for Measurements of Gas Velocity, Temperature, Pressure, Density, and Mass Flux Using NO." , Applied Optics, Vol. 30, No21, PP. 3011-3022, 1991
- ⁸ Honoré, D., " Fluorescence Induite par Laser à Excimères Bande-Fine. Application à la Caractérisation de Souffleries à Hautes Enthalpies.", Thèse de Doctorat (Nouveau Régime) de l'Université de Rouen, 1995
- ⁹ Humlicek, J., J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer 21, 309 (1979)
- ¹⁰ Whiting, E.E., "An Empirical Approximation to the Voigt Profile." J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer 8, p1379, 1968
- ¹¹ Arnold, J.O., Whiting, E.E., Lyle, G.C., 3Line by Line Calculation of Spectra from Diatomic Molecules and Atoms Assuming a Voigt Line Profile." J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer 9, P. 775, 1969
- ¹² Lucht, R. P., Peterson, R.C., Laurendeau, N.M., " Fundamentals of Absorption Spectroscopy for Selected Diatomic Flame Radicals." PURDU-CL-78-06
- ¹³ Svelto, O., "Principles of Lasers." Plenum Press, 4th edition, 1998
- ¹⁴ Hecht, J., " The Laser Guidebook.", 2nd edition, TAB books, McGrawHill, blue Ridge Summit, PA, 1992
- ¹⁵ Sweedler, J.V., Ratzlaff, K.L., Denton, M.B., " Charge-Transfer Devices in Spectroscopy." , VCH Publishers, Inc., 1994

- ¹⁶ Kychakoff, G., Howe, R.D., Hanson, R.K., "Quantitative Flow Visualization Technique for Measurements in Combustion Gases." *Applied Optics*, Vol.23, No. 5, 1984
- ¹⁷ Gaydon, A.G., « *The Spectroscopy of Flames* », Chapman & Hall Ltd, London, 1957
- ¹⁸ Penner, S.S., " *Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities.*" Addison-Wesley, Reading, MA, (1959)
- ¹⁹ Partridge Jr, W.P., Laurendeau, N., M., "Formulation of a Dimensionless Overlap Fraction to Account for Spectrally Distributed Interactions in Fluorescence Studies." *Applied Optics*, Vol. 34, No. 15, pp. 2645-2647, 1995
- ²⁰ Cheskis, S., Kachanov, A., Chenevier, M., Stoeckel, F., " Temperature Measurements in Flames Using Water Molecule Overtone Spectra Detected by Intracavity Laser Absorption Spectroscopy." *Applied Physics B*, vol. 64, No. 6, pp.713-716, 1997
- ²¹ Cheskis, S., Kovalenko, S.A., " Detection of Atomic Oxygen in Flames by Absorption Spectroscopy." *Applied Physics B*, vol. 59, No. 5, pp.543-546, 1994
- ²² Cheskis, S., "Quantitative Measurements of Absolute Concentrations of Intermediate Species in Flames." *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 23, pp 133-199, 1997
- ²³ Masri, A.R., Dibble, R.W., Barlow, R.S., "Raman-Rayleigh Scattering Measurements in Reacting and Non-Reacting Dilute Two-Phase Flows.", *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 24, 83-89 (1993)
- ²⁴ Bazile, R., Stepowski, D., " Measurements of the Vaporization Dynamics in the Development Zone of a Burning Spray by Planar Laser Induced Fluorescence and Raman Scattering." *Experiments in Fluids* 16, 171-181, 1994
- ²⁵ Stepowski, D., " Laser Measurements of Scalars in Turbulent Diffusion Flames." *Prog. Energy Combust. Sci.*, 18, 463-491, 1992
- ²⁶ Svanberg, S., "Atomic and Molecular Spectroscopy", 2nd Edition, Springer, 1997 (Springer series on atoms + plasmas, vol.6)
- ²⁷ Dibble, R.W., Stårner, S.H., Masri, A.R., Barlow, R.S., "An Improved Method of Data Acquisition and Reduction for Laser Raman-Rayleigh and Fluorescence Scattering from Multispecies." *Appl. Phys. B* 51, 39-43, (1990)
- ²⁸ Bergmann, V., Meier, W., Wolff, D., Stricker, W., " 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*, 66, 489-502 (1998)
- ²⁹ Barlow, R., Dibble, R. W., Lucht, R. P., " Simultaneous Measurement of Raman Scattering and Laser Induced Fluorescence in Nonpremixed Turbulent Jet Flames." *Optics Letters*, Vol.14, No.5, August 1989
- ³⁰ Cheng, T. S., Wehrmeyer, J. A., Pitz, R.W., " Simultaneous Temperature and Multispecies Measurement in a lifted Hydrogen Diffusion Flame.", *Combustion and Flame* 91: 323-345 (1992)
- ³¹ Brockhinke, A., Andresen, P., Kohse-Höinghaus, K., " Quantitative One-Dimensional Single-Pulse Multi-Species Concentration and Temperature Measurement in the Lift-Off Region of a Turbulent γ /Air Diffusion Flame." *Appl. Phys. B* 61, 533-545, (1995)

- ³² Hassel, E.P., " Ultraviolet Raman-Scattering Measurements in Flames by the Use of a Narrow-Band XeCl Excimer Laser." *Applied Optics*, Vol. 32, No21, pp. 4058-4065, 1993
- ³³ Miles, P., "Raman Line Imaging for Spatially and Temporally Resolved Mole Fraction Measurements in Internal Combustion Engines." *Applied Optics*, vol.38, No 9, pp.1714-1732, 1999
- ³⁴ Betchel, J. H., Teets, R. E., " Hydroxyl and its Concentration Profile in Methane-Air Flames.", *Applied Optics* , Vol. 18, No.24, 4138-4151, 1979
- ³⁵ Cheng, T. S., Wehrmeyer, J. A., Pitz, R.W., Jarrett JR., O., Northam, G.B., " Raman Measurements of Mixing and Finite-Rate Chemistry in a Supersonic Hydrogen-Air Diffusion Flame.", *Combustion and Flame* 99: 157-173 (1994)
- ³⁶ Dibble, R.W., Hollenbach, R.E., " Laser Rayleigh Thermometry in Turbulent Flames." Eighteenth Symposium (International) on Combustion. pp. 1489-1499, The Combustion Institute, Pittsburgh 1981
- ³⁷ Barlow, R., Carter, C.D., "Raman/Rayleigh/LIF Measurements of Nitric Oxide Formation in Turbulent Hydrogen Jet Flames." *Combustion and Flame* 97:261-280 (1994)
- ³⁸ Barlow, R., Dibble, R. W., Stårner, S.H., Bilger, R.W., Fougouette, D.C., Long, M.B., " Reaction Zone Structure in Dilute Methane Jet Flames Near Extinction." AIAA90-0732
- ³⁹ Reckers, W., Hüwel, L., Grünefeld, G. Andresen, P., " Spatially Resolved Multispecies and Temperature Analysis in Hydrogen Flames.", *Applied Optics* , Vol. 32, No. 6, 907, 1993
- ⁴⁰ Namer, I., Schefer, R.W., "Error for Rayleigh Scattering Density and Temperature Measurements in Premixed Flames.", *Experiments in Fluids* 3, pp. 1-9, 1985
- ⁴¹ Espey, C., Dec, J.E., Litzinger, T.A., Santavicca, D.A., "Planar Laser Rayleigh Scattering for Quantitative Vapor-Fuel Imaging in a Diesel Jet." *Combustion and Flame* 109:65-86(1997)
- ⁴² Long, M.B., Yip, B., Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, pp. 701-709, The Combustion Institute, Pittsburgh (1988)
- ⁴³ Bilger, R.W., Dibble, R.W., " Differential Molecular Diffusion Effects in Turbulent Mixing." *Combust. Sci. Technol.* **28**, 161-172 (1982)
- ⁴⁴ Zhao, F.-Q., Hiroyasu, H., " The Applications of Laser Rayleigh Scattering to Combustion Diagnostics." *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol.19, pp.447-485, 1993
- ⁴⁵ Driscoll, J.F., Schefer, R.W., Dibble, R.W., Nineteenth Symposium (International) on Combustion, pp. 477-485, The Combustion Institute, Pittsburgh (1983)
- ⁴⁶ Kohse-Höinghaus, K., "Laser Techniques for the Quantitative Detection of Reactive Intermediates in Combustion Systems." *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol.20, pp.203-279, 1994
- ⁴⁷ Stepowski, D., Cottreau, M.J., "Time Resolved Study of Rotational Energy Transfer in $A^2\Sigma^+(v'=0)$ State of OH in a flame by Laser Induced Fluorescence." *J. Chem. Phys.* 74, 6674-6679, 1981
- ⁴⁸ Drake, M.C., Pitz, R.W., "Comparison of Turbulent Diffusion Flame Measurements of OH by Planar Fluorescence and Saturated Fluorescence." *Experiments in Fluids* 3, 283-292, 1985
- ⁴⁹ Fairchild, P.W., Smith, G.P., Crosley, D.R., " Collisional Quenching of $A^2\Sigma^+$ OH at Elevated Temperatures." *J. Chem. Phys.* 79, 4, 1795-1807, 1983

- ⁵⁰ Paul, P.H., "A Model for Temperature-Dependent Collisional Quenching of OH A²Σ⁺" J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer 51, 511-524 (1994)
- ⁵¹ Paul, P.H., Gray, J.A., Durant Jr, J.L., Thoman Jr, J.W., Appl. Phys. B 57:249-259 (1993)
- ⁵² Nguyen, Q.V., Dibble, R.W., Carter, C.D., Fiechtner, G.J., Barlow, R.S., " Raman-LIF Measurements of Temperature, Major Species, OH, and NO in a Methane-Air Bunsen Flame." Combustion and Flame 105 : 499-510 (1996)
- ⁵³ Kelman, J.B., Masri, A.R.,, " Quantitative Imaging of Temperature and OH in Turbulent Diffusion Flames by using a Single Laser Source." Applied Optics, vol. 33, No18, pp. 3992-3999, 1994
- ⁵⁴ Lucht, R. P., Sweeney, D.W., Laurendeau, N. M., " Laser-Saturated Fluorescence Measurements of OH Concentration in Flames." Combustion and Flame, 50 : 189-205 (1983)
- ⁵⁵ Cottureau, M.J., "Single-Shot Laser-Saturated Fluorescence Measurements : a New Method." Applied Optics, vol.25; pp.744-748, 1986
- ⁵⁶ Desgroux, P., Cottureau, M.J., "Local OH Concentration Measurement in Atmospheric Pressure Flames by a Laser-Saturated Fluorescence Method : Two-Optical Path Laser-Induced Fluorescence." Applied Optics, vol. 30, pp.90-97, 1991
- ⁵⁷ Lucht, R. P., Sweeney, D.W., Laurendeau, N. M., Drake, M. C., Lapp, M., Pitz, R. W., "Single-Pulse, Laser-Saturated Fluorescence Measurements of OH in Turbulent Nonpremixed Flames.", Optics Letters, Vol.9, n°3, 1984
- ⁵⁸ Cosby, P.C., Park, H., Copeland, R.A., Slanger, T.G., " Predissociation Linewidths in O₂ (v=0,2).", J. Phys. Chem., 98, 5117-5133, 1993
- ⁵⁹ Andresen, P., Bath, A., Gröger, W., Lulf, H.W., Meijer, G., ter Meulen, J.J., " Laser-Induced Fluorescence with Tunable Excimer Lasers as a Possible Method for Instantaneous Temperature Field Measurements at High Pressures : Checks with an Atmospheric Flame.", Applied Optics, Vol.27, No. 2, pp.365-378,1988
- ⁶⁰ Seitzman, J.M., Hanson, R.K., " Comparison of Excitation Techniques for Quantitative Fluorescence Imaging of Reactive Flows.", AIAA J., Vol.31, No. 3, 513-519, 1993
- ⁶¹ Mansour, M.S., Chen, Y.-C., " Line Raman, Rayleigh, and Laser-Induced Predissociation Fluorescence Technique for Combustion with a Tunable KrF Excimer Laser." Applied Optics, vol. 35, No. 21, pp. 4252-4260, 1996
- ⁶² Rothe, E.W., Gu, Y.-W., Reck, G.P., " Laser Induced Predissociative Fluorescence : Dynamics and Polarization. Implication for Diagnostics." Applied Optics, vol.35, n°6,pp.934-947,1996
- ⁶³ Pitz, R., Cheng, T.S., Wehrmeyer, J.A., Hess, C.F., "Two-Photon Predissociative Fluorescence of H₂O by a KrF Laser for Concentration and Temperature Measurement in Flames.", Appl. Phys. B 56, 94-100, (1993)
- ⁶⁴ Nguyen, Q.V., Paul, P.H., "KrF Laser-Induced Photobleaching Effects in O₂ Planar Laser Induced Fluorescence Signals : Experiment and Model." Applied Optics, Vol. 36, No. 12, pp. 2675-2688, 1997
- ⁶⁵ Cessou, A. " OH Predissociative Fluorescence in A Model Rocket-Combustor Using Tunable KrF Excimer Laser." DLR Internal Report IB 645-96/10

- ⁶⁶ Lawitzki, A., Tirgrath, R., Meier, U., Kohse-Höinghaus, K., Jorg, A., Just, Th. "Temperature Measurements in Flames by Linear and Non-Linear Laser-Induced Fluorescence." Joint Meeting of the German and Italian Sections of the Combustion Institute, 1989
- ⁶⁷ Rensberger, K.J., Jeffries, J.B., Copeland, R.A., Kohse-Höinghaus, K., M.L. Wise, Crosley, D.R., "Laser-Induced Fluorescence Determination of temperature in Low Pressure Flames." *Applied Optics*, Vol. 28, No. 17, 3556-3566, 1989
- ⁶⁸ Desgroux, P., Gasnot, L., Pauwels, J.F., Sochet, L.R., "Correction of LIF Temperature Measurements for Laser Absorption and Fluorescence Trapping in a Flame. Application to the Thermal Perturbation Study Induced by a Sampling Probe." *Appl. Phys. B* 61, 401-407, (1995)
- ⁶⁹ Palmer, J.L., Hanson, R.K., "Single-Shot OH PLIF Thermometry in a Reacting, Supersonic Free Jet.", AIAA 95-0517
- ⁷⁰ McMillin, B.K., Seitzman, J.M., Hanson, R.K., "Comparison of NO and OH Planar Fluorescence Temperature Measurements in Scramjet Model Flowfield." *AIAA J.* 32, No.10, 1945-1952, 1994
- ⁷¹ Grinstead, J. H., Quagliaroli, T.M., Laufer, G., McDaniel, J.C., "Single-Pulse Temperature Measurements in a Turbulent Flame Using KrF Laser-Induced O₂ Fluorescence.", AIAA 95-0423, 1995
- ⁷² Seitzman, J.M., "Quantitative Applications of OH Fluorescence Imaging in Combustion." Thesis, Stanford University, 1991.
- ⁷³ Seitzman, J. M., Kychakoff, G., Hanson, R.K., "Instantaneous Temperature Field Measurements Using Planar Laser-Induced Fluorescence." *Optics Letters*, Vol.10, n°9, 1985
- ⁷⁴ McDaniel, J.C., Hiller, B., Hanson, R.K., "Simultaneous Multi-point Velocity Measurements Using Laser-Induced Iodine Fluorescence." *Optics Lett.* 8, 51-53 (1983)
- ⁷⁵ Kelman, J.B., Masri, A.R., "Quantitative Imaging of Temperature and OH in Turbulent Diffusion Flames by using a Single Laser Source." *Applied Optics*, vol. 33, No18, pp. 3992-3999, 1994
- ⁷⁶ Kelman, J.B., Masri, A.R., "Quantitative Technique for Imaging Mixture Fraction, Temperature, and Hydroxyl Radical in turbulent Diffusion Flames.", *Applied optics*, vol. 36, No 15, pp. 3506-3514, 1997
- ⁷⁷ Maurey, C., Cessou, A., Lecordier, B., Stepowski, D., "Statistical Flow Dynamic Properties Conditioned on the Oscillating Stabilization Location of Turbulent Lifted Flame." To appear in *Proc. Combust. Inst.* 28: (2000)
- ⁷⁸ Seitzman, J.M., Hanson, R.K., "Planar Fluorescence Imaging in Gases." Chapter Six in *Instrumentation for Flows in Combustion*, pp. 407-466, Academic Press Ltd, 1993
- ⁷⁹ Long, M.B., "Multidimensional Imaging in Combusting Flows by Lorenz-Mie, Rayleigh and Raman Scattering." Chapter Seven in *Instrumentation for Flows in Combustion*, pp. 467-508, Academic Press Ltd, 1993
- ⁸⁰ Paul, P.H., Van Cruyningen, I., Hanson, R.K., Kychakoff, G. "High Resolution Digital Flowfield Imaging of Jets." *Experiments in Fluids* 9, 241-251, 1990.
- ⁸¹ Paul, P.H., Meier, U.E., Hanson, R.K., "Single-Shot, Multiple-camera Planar Laser-induced Fluorescence Imaging in Gaseous Flows." AIAA 91-0459

- ⁸² Paul, P.H., " The Application of Intensified Array Detectors to Quantitative Planar Laser-Induced Fluorescence Imaging." AIAA 91-2315
- ⁸³ Hanson, R.K., "Combustion Diagnostics : Planar Imaging Techniques." Twenty-first Symposium (International) on Combustion, pp.1677-1691, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1986
- ⁸⁴ Hanson, R.K., " Planar Laser-Induced Fluorescence Imaging." J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer Vol. 40, No. 3, pp. 343-362, 1988
- ⁸⁵ Gasnot, L., " Application du Couplage de la Fluorescence Induite par Laser et de la Chromatographie à l'Etude de la Formation de NO dans les Flammes Basse Pression Methane Air." Thèse de Doctorat (Nouveau Régime), Université de Lille, 1995