

Armelle Cessou

CORIA UMR 6614 Université de Rouen et INSA de Rouen

Spectroscopie Raman

Diffusion Raman Spontanée

L'objectif de ce cours est de présenter la diffusion Raman comme moyen de mesure dans les flammes, ou plus généralement les écoulements réactifs.

Résumé

L'objectif de ce cours est de présenter la diffusion Raman comme moyen de mesure dans les flammes, ou plus généralement les écoulements réactifs. Il sera complété par une brève présentation des méthodes non-linéaires en particulier la Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (DRASC) et à l'attrait que leur apporte le développement de lasers de puissance pico- ou femtosecondes. Les besoins expérimentaux spécifiques d'une mesure en combustion turbulente seront présentés plus en détails.

La diffusion Raman spontanée est une interaction inélastique lumière-matière qui se caractérise par sa faible efficacité qui a longtemps freiné son application comme moyen d'analyse des structures moléculaires en la rendant intimement dépendante des développements technologiques tant des sources lumineuses que des moyens de filtrage spectral. Dans les gaz, la faiblesse de la densité ajoute une difficulté, encore accrue dans les flammes, du fait des niveaux de température élevés mais aussi de l'émission naturelle de la flamme, du rayonnement des suies ou d'autres lumières parasites induite par le laser (LIF, LII, ...). Malgré ces difficultés, la diffusion Raman spontanée reste extrêmement intéressante dans sa capacité à sonder les espèces majoritaires (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O , C_nH_m , ...), et ce de façon simultanée. Pour la combustion turbulente, si peu de dispositifs sont disponibles dans le monde, l'exploitation importante de ces mesures pour la validation des codes numériques montre l'intérêt de cette méthode. Compte-tenu des développements des moyens de mesure, l'utilisation de la diffusion Raman peut aussi être revisitée pour les mesures de température et de concentration dans les flammes laminaires. Les méthodes non-linéaires, comme la DRASC, peuvent lever une partie des difficultés de la diffusion Raman spontanée dans les flammes, en permettant d'obtenir une forte efficacité, des spectres très résolus mais en perdant l'avantage de l'analyse multi-espèces et en offrant une résolution spatiale moindre. Les nouvelles sources lasers donnent un nouvel attrait à ces méthodes non-linéaires.

Le principe de la diffusion Raman dans les gaz sera présenté. A partir de la notion de polarisabilité, l'intensité de la diffusion sera exprimée pour les configurations usuelles mises en œuvre en combustion. Les méthodes de mesures de température et de concentration seront exposées en mettant l'accent sur l'analyse de spectres rovibrationnels. La suite du cours sera axée sur la spécificité de la mise en œuvre expérimentale de la diffusion Raman dans les flammes, et en particulier les flammes turbulentes. Cette partie mettra l'accent sur la nécessité de disposer de lasers impulsionsnels de fortes énergies, de systèmes de collection très sensibles dont l'utilisation introduit des difficultés spécifiques. Les solutions pour limiter l'effet des lumières parasites sur la mesure seront présentées en s'appuyant sur l'intérêt de la polarisation de la diffusion Raman, sur le choix de la longueur d'onde d'excitation... Cette présentation s'appuiera sur l'analyse des configurations expérimentales de référence dans la littérature.

Petit historique :

La diffusion Raman est un phénomène prévu théoriquement dès 1922 et mis en évidence expérimentalement en 1928 par C.V. Raman. Nous pouvons nous arrêter sur l'article publié par Raman, pour observer le dispositif expérimental utilisé dans cette découverte. C.V. Raman note la faiblesse du rayonnement observé. Deux propriétés différencient ce rayonnement de la fluorescence : sa faiblesse par rapport à la diffusion, et sa forte conservation de la polarisation de la lumière incidente. Il note aussi que compte-tenu de sa faiblesse ce rayonnement est difficilement observable dans les gaz, mais qu'il a tout de même pu l'observer dans des vapeurs denses d'éther par exemple. Il sera intéressant de repenser à ce dispositif expérimental à la vue des moyens mis en œuvre pour exploiter des mesures par diffusion Raman, pour des mesures de concentrations ou de température.

Cette faiblesse du signal Raman a toujours limité le développement de l'instrumentation Raman, aussi bien du fait des technologies des sources lumineuses que celles des détecteurs. Son développement n'est devenu notable qu'après la seconde guerre mondiale avec la mise au point d'instrumentation commerciale de spectroscopie Infra-rouge et Raman, rendant disponibles des outils plus faciles à utiliser. Il a fallu un demi-siècle pour passer d'enregistrements de routine de l'ordre de l'heure-jour à celui de la seconde-minute. Ces développements ont vu deux ruptures, l'une concernant les sources : l'introduction du laser, qui fait que depuis 1961, la diffusion Raman est utilisée pour étudier les spectres de vibrations des solides et des liquides et les spectres vibrationnels et rotationnels des gaz, l'autre concernant la détection du signal: l'introduction des filtres notchs (filtres coupe-bandes très étroits centrés sur la longueur d'onde incidente), qui permet de ne plus utiliser systématiquement de double ou triple monochromateurs pour éliminer les lumières diffusées à la longueur d'onde de la source incidente.

Pour illustrer, l'intérêt du laser pour la diffusion Raman, et en particulier pour une mesure dans les gaz, si le premier spectre de diffusion Raman dans les gaz a été obtenu dès 1928, l'introduction du laser a permis de passer de 10 L de volume diffusant à 10^{-8}cm^3 dès sa première utilisation. **Voir le temps d'exposition et E laser .**

Ce bref historique permettra de replacer les particularités de la mesure par diffusion Raman spontanée pour la combustion turbulente.

Si dans beaucoup de domaines d'application, en particulier l'analyse physico-chimique, la diffusion Raman peut être envisagée comme un moyen de mesure intéressant, car permettant la mesure in-situ, à distance et sans traitement ou ajout de réactif, le déploiement de son application demande encore d'améliorer la performance des systèmes Raman, et de réduire leur coût. Cette constatation, vraie pour tous les domaines d'application de la diffusion Raman spontanée, l'est encore plus pour la mesure dans les flammes, compte-tenu de la faible densité en molécules des milieux sondés, de la diversité des émissions parasites rencontrées et des accès optiques restreints. Et si dans tous les domaines, l'analyse temps-réel des processus est visée, en combustion turbulente cette mesure doit être réalisée sur des échelles de temps inférieures à la microseconde, et c'est ici que se place le véritable challenge.



Diffusion Raman

Diffusion Raman : prévue dès 1922

1928 : 1ere mise en évidence expérimentale

- Raman, C. V. and K. S. Krishnan (1928). "A new type of secondary radiation." [Nature 121: 501-502](#)

Caractéristique :

- Signal faible
- Forte polarisation

2 ruptures pour l'instrumentation

- Le laser
- Le filtre notch

Nature (London) 121 501-502 (1928)

A new type of secondary radiation

If we assume that the X-ray scattering of the 'unmodified' type observed by Prof. Compton corresponds to the normal or average state of the atoms and molecules, while the 'modified' scattering of altered wavelength corresponds to their fluctuations from that state, it would follow that we should expect also in the case of ordinary light two types of scattering, one determined by the normal optical properties of the atoms or molecules, and another representing the effect of their fluctuations from their normal state. It accordingly becomes necessary to test whether this is actually the case. The experiments we have made have confirmed this anticipation, and shown that in every case in which light is scattered by the molecules in dust-free liquids or gases, the diffuse radiation of the ordinary kind, having the same wavelength as the incident beam, is accompanied by a modified scattered radiation of degraded frequency.

The new type of light scattering discovered by us naturally requires very powerful illumination for its observation. In our experiments, a beam of sunlight was converged successively by a telescope objective of 18 cm aperture and 230 cm focal length, and by a second lens of 5 cm focal length. At the focus of the second lens was placed the scattering material, which is either a liquid (carefully purified by repeated distillation *in vacuo*) or its dust-free vapour. To detect the presence of a modified scattered radiation, the method of complementary light-filters was used. A blue-violet filter, when coupled with a yellow-green filter and placed in the incident light, completely extinguished the track of the light through the liquid or vapour. The reappearance of the track when the yellow filter is transferred to a place between it and the observer's eye is proof of the existence of a modified scattered radiation. Spectroscopic confirmation is also available.

Some sixty different common liquids have been examined in this way, and every one of them showed the effect in greater or less degree. That the effect is a true scattering and not a fluorescence is indicated in the first place by its feebleness in comparison with the ordinary scattering, and secondly by its polarisation, which is in many cases quite strong and comparable with the polarisation of the ordinary scattering. The investigation is naturally much more difficult in the case of gases and vapours, owing to the excessive feebleness of the effect. Nevertheless, when the vapour is of sufficient density, for example with ether or amylene, the modified scattering is readily demonstrable.

C V RAMAN
K S KRISHNAN

Diffusion Raman

Diffusion Raman : prévue dès 1922

1928 : 1ere mise en évidence expérimentale

- Raman, C. V. and K. S. Krishnan (1928). "A new type of secondary radiation." [Nature 121: 501-502](#)

Caractéristique :

- Signal faible
- Forte polarisation

2 ruptures pour l'instrumentation

- Le laser
- Le filtre notch

Nature (London) 121 501-502 (1928)

A new type of secondary radiation

If we assume that the X-ray scattering of the 'unmodified' type observed by Prof. Compton corresponds to the normal or average state of the atoms and molecules, while the 'modified' scattering of altered wavelength corresponds to their fluctuations from that state, it would follow that we should expect also in the case of ordinary light two types of scattering, one determined by the normal optical properties of the atoms or molecules, and another representing the effect of their fluctuations from their normal state. It accordingly becomes necessary to test whether this is actually the case. The experiments we have made have confirmed this anticipation, and shown that in every case in which light is scattered by the molecules in dust-free liquids or gases, the diffuse radiation of the ordinary kind, having the same wavelength as the incident beam, is accompanied by a modified scattered radiation of degraded frequency.

The new type of light scattering discovered by us naturally requires very powerful illumination for its observation. In our experiments, a beam of sunlight was converged successively by a telescope objective of 18 cm aperture and 230 cm focal length, and by a second lens of 5 cm focal length. At the focus of the second lens was placed the scattering material, which is either a liquid (carefully purified by repeated distillation *in vacuo*) or its dust-free vapour. To detect the presence of a modified scattered radiation, the method of complementary light-filters was used. A blue-violet filter, when coupled with a yellow-green filter and placed in the incident light, completely extinguished the track of the light through the liquid or vapour. The reappearance of the track when the yellow filter is transferred to a place between it and the observer's eye is proof of the existence of a modified scattered radiation. Spectroscopic confirmation is also available.

Some sixty different common liquids have been examined in this way, and every one of them showed the effect in greater or less degree. That the effect is a true scattering and not a fluorescence is indicated in the first place by its feebleness in comparison with the ordinary scattering, and secondly by its polarisation, which is in many cases quite strong and comparable with the polarisation of the ordinary scattering. The investigation is naturally much more difficult in the case of gases and vapours, owing to the excessive feebleness of the effect. Nevertheless, when the vapour is of sufficient density, for example with ether or amylene, the modified scattering is readily demonstrable.

ether or amylene, the modified scattering is readily demonstrable.

C V RAMAN
K S KRISHNAN

Faiblesse de la diffusion Raman spontanée

| Type d'interaction | $d\sigma/d\Omega$ (cm ² /st) | grandeurs mesurées | Caractéristique |
|--------------------|---|--------------------------------|---|
| Diffusion de Mie | 10 ⁻¹⁵ | taille, suies | Diffusion élastique particule/photon |
| Diffusion Rayleigh | 10 ⁻²⁷ | T, fraction de mélange | Diffusion élastique molécule/photon |
| Raman spontané | 10 ⁻³⁰ | majoritaires, T | Diffusion inélastique |
| LIF | 10 ⁻¹⁸ | intermédiaires, radicaux, T | Absorption/émission résonnante |

Notions préliminaires

Polarisation et diffusion :

Par convention, la polarisation caractérise la direction du vecteur champ électrique.

Une polarisation rectiligne ou linéaire se caractérise par une direction du champ électrique constante, le champ électrique décrit donc un segment de droite au cours de son oscillation. Si le champ électrique décrit un cercle, la polarisation est dite circulaire. S'il décrit une ellipse, la polarisation est dite elliptique. Dans le cas d'une lumière non-polarisée, l'orientation du champ électrique varie de façon totalement aléatoire au cours du temps.

1°/ Cas d'une lumière monochromatique :

La fréquence de l'onde est unique. Si la polarisation est rectiligne, la direction de \vec{E} conserve la même direction au cours du temps. Dans le cas général, il existe un déphasage, $\Delta\theta$, entre les deux composantes du champ électrique :

$$E_x = E_{x0} \cos\left(\left(\omega\left(t + \frac{z}{c}\right) + \theta_x\right)\right)$$

$$E_y = E_{y0} \cos\left(\left(\omega\left(t + \frac{z}{c}\right) + \theta_y\right)\right)$$

Avec $\Delta\theta = \theta_y - \theta_x$

L'extrémité du champ électrique décrit une ellipse, il s'agit d'une onde totalement polarisée. Les polarisations rectilignes et circulaires sont des cas particuliers de cette polarisation elliptique avec :

Si $\Delta\theta = m\pi$ avec $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ la polarisation est rectiligne.

Si $\Delta\theta = \theta_y - \theta_x = m\frac{\pi}{2}$ avec $m = \pm 1, \pm 3, \dots$ la polarisation est circulaire.

Une onde strictement monochromatique est toujours totalement polarisée.

2°/ dans le cas d'une onde quasi-monochromatique :

Dans la pratique, on a considéré des ondes seulement quasi-monochromatiques, c'est-à-dire contenant des fréquences dans un petit intervalle centré sur une longueur d'onde donnée. Ces ondes peuvent être considérées comme la superposition de différentes ondes monochromatiques.

De telles ondes, ont un degré de liberté supplémentaire pour leurs propriétés de polarisation. Deux cas extrêmes peuvent alors se rencontrer :

1. \vec{E} résultant a les mêmes propriétés de polarisation qu'une onde monochromatique : onde elliptique, circulaire ou elliptique.
2. \vec{E} résultant n'a aucune direction préférentielle, on parle alors de polarisation naturelle ou non-polarisée.

Dans le cas intermédiaire, polarisation partielle, le rayonnement est la superposition d'une part totalement polarisée, et d'une part totalement non-polarisée. C'est le cas des rayonnements induits par diffusion.

Polarisation

Totalement polarisée

🌐 Par convention : direction du vecteur champ électrique

🌐 Lumière strictement monochromatique

$$E_x = E_{x0} \cos \left(\left(\omega \left(t + \frac{z}{c} \right) + \theta_x \right) \right)$$

$$E_y = E_{y0} \cos \left(\left(\omega \left(t + \frac{z}{c} \right) + \theta_y \right) \right)$$

- La polarisation est elliptique
- $\Delta\theta = \theta_y - \theta_x = m\pi$ avec $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ la polarisation est rectiligne
- $\Delta\theta = \theta_y - \theta_x = m\frac{\pi}{2}$ avec $m = \pm 1, \pm 3, \dots$ la polarisation est circulaire.

🌐 Lumière quasi-monochromatique

- Superposition d'ondes monochromatiques
- Polarisation naturelle : champ él. résultant n'a aucune direction préférentielle.

Polarisation naturelle :

Dans le cas de la lumière naturelle, l'intensité de ses composantes est la même dans toutes les directions et n'a aucun lien avec le déphasage entre les composantes E_x et E_y du champ résultant. Cette lumière est équivalente à la superposition de 2 ondes indépendantes (donc de déphasage aléatoire) linéairement polarisée et perpendiculaire entre elles.

L'interaction d'un milieu avec une lumière naturelle, irradiance I , peut alors être calculée en considérant les effets de deux ondes orthogonales d'amplitudes E_{x0} et E_{y0} telles que :

$$\frac{1}{2}c\epsilon_0 E_{x0}^2 = \frac{1}{2}c\epsilon_0 E_{y0}^2 = \frac{I}{2}$$

Dans ce cas, on peut calculer les propriétés de polarisation en remplaçant les expressions des composantes de \vec{E} d'amplitude et de phase indépendantes :

$$E_x = E_{x0}(t)\cos\left(\left(\bar{\omega}\left(t + \frac{z}{c}\right) + \theta_x(t)\right)\right)$$
$$E_y = E_{y0}(t)\cos\left(\left(\bar{\omega}\left(t + \frac{z}{c}\right) + \theta_y(t)\right)\right)$$

Avec $\bar{\omega}$ la fréquence moyenne du rayonnement.

Les propriétés de polarisation sont alors définies sur les moyennes temporelles.

Polarisation naturelle

- L'intensité est la même dans toutes les directions
- E_x et E_y n'ont pas de relation de phase

- **Lumière équivalente à la superposition**

- 2 ondes rectilignes indépendantes orthogonales

$$E_x = E_{x0}(t) \cos \left(\left(\bar{\omega} \left(t + \frac{z}{c} \right) + \theta_x(t) \right) \right)$$

$$E_y = E_{y0}(t) \cos \left(\left(\bar{\omega} \left(t + \frac{z}{c} \right) + \theta_y(t) \right) \right)$$

- $\frac{1}{2} c \varepsilon_0 E_{x0}^2 = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 E_{y0}^2 = \frac{I}{2}$

- intensité également répartie entre les 2 ondes

- Les propriétés de polarisation sont alors définies sur les moyennes temporelles.

Polariseur

- ✪
Un polariseur transforme une lumière de polarisation quelconque en lumière polarisée rectilignement parallèlement à la direction définie par le polariseur : \vec{D}
- ✪
Lumière naturelle :
 - Quelque soit l'orientation du polariseur : $I_{transmise} = I_0/2$
- ✪
Lumière de polarisation rectiligne :
 - $I_{transmise} = I_0 \cos^2 \alpha$, $\alpha = (\vec{E}, \vec{D})$
 - $\vec{E} \perp \vec{D}$ extinction
 - $\vec{E} \parallel \vec{D}$ toute la lumière est transmise
- ✪
Lumière de polarisation circulaire
 - Quelque soit l'orientation du polariseur : $I_{transmise} = I_0/2$
- ✪
Lumière de polarisation elliptique
 - $I_{transmise}$ max si $\vec{E} \parallel \vec{D}$
 - $I_{transmise}$ min si $\vec{E} \perp \vec{D}$

Polarisation et diffusion

Quand une onde électromagnétique interagit avec un milieu, il se produit fréquemment un changement de l'état de polarisation. Par exemple, une onde incidente naturelle peut produire une onde diffusée totalement ou partiellement polarisée. Des changements de polarisation sont observés avec des ondes incidentes rectilignes ou circulaires.

Ces changements de polarisation sont des paramètres importants dans la diffusion Rayleigh et Raman car ils peuvent être corrélés aux propriétés de symétrie des espèces diffusantes.

Pour une onde incidente rectiligne (ici perpendiculairement au plan de diffusion), on peut définir le taux de dépolarisation :

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}, \text{ pour une onde incidente rectiligne}$$

Dipôle électrique oscillant :

La plus fréquente source de rayonnement électromagnétique est le dipôle électrique oscillant et c'est celui qui permettra la description de la diffusion Raman.

L'intensité du rayonnement d'un dipôle électrique oscillant est généralement plusieurs ordres de grandeur supérieur à celle des autres sortes de multipôles oscillants. Un dipôle électrique est formé quand une paire de charges d'égalles et opposées en signe sont séparées d'une distance donnée. Le moment dipôle est donné par :

$$\vec{P} = q\vec{r}, \vec{r} \text{ orienté de } -q \text{ vers } +q$$

Si le dipôle oscille de façon harmonique avec une fréquence ω , le rayonnement électromagnétique est induit avec une fréquence ω .

Pour les molécules, il existe un moment dipolaire permanent si la distribution des électrons est non symétrique. Durant une vibration, l'amplitude de dipôle est modifiée, et il en résulte un dipôle oscillant à la fréquence de la vibration. Ces dipôles induits diffusent la lumière dans différentes directions et la lumière diffusée par les molécules est proportionnelle à la puissance 4^e de la fréquence d'oscillation. L'intensité de la lumière est fonction de la direction du dipôle induit :

- Le maximum de lumière est émis à 90° de l'axe du dipôle et aucune lumière n'est émise dans la direction de l'axe du dipôle.
- La lumière diffusée est très fortement polarisée linéairement dans l'axe du dipôle. Le degré de polarisation est lié aux forces de rappel s'exerçant sur les électrons dans la molécule

Dans les molécules des dipôles électriques peuvent aussi être induits par un champ électrique extérieur. La fréquence de ce dipôle est alors liée à la fréquence de vibration de la molécule et du champ électrique incident, comme nous le verrons par la suite.

Polarisation et diffusion

Interaction de l'onde avec le milieu : changement de polarisation

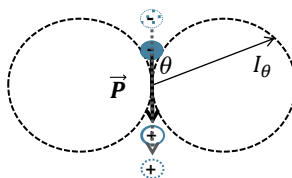
Lumière induite suite aux interactions avec le milieu sondé

- En fonction de la nature de l'interaction
 - LIF : non-polarisée majoritairement
 - Diffusion Rayleigh : polarisation de l'onde incidente majoritairement
 - Diffusion Raman :
 - ◆ Rotationnelle : non polarisée
 - ◆ Vibrationnelle : polarisation de l'onde incidente majoritairement

Taux de dépolarisation

- Pour une onde incidente rectiligne : $\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$

Dipôle électrique oscillant



Dipôle (-q,+q)

Moment dipolaire

- $\vec{P} = q\vec{r}$

Si le dipôle oscille à une fréquence ω , un champ électromagnétique est induit à la même fréquence

Intensité du champ induit

- $I = \frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{\omega^4 P_0^2 \sin^2 \theta}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3}$

Un champ électrique extérieur peut induire un moment dipolaire même dans une molécule symétrique

La section efficace :

Pour les processus linéaires, la section efficace exprime le rapport de la puissance diffusée (W) par l'irradiance (W/m^2) du faisceau incident.

La section efficace relie l'intensité induite à la puissance de l'onde incidente déposée dans le volume de mesure. La section efficace par unité d'angle solide est appelée, section efficace différentielle.

$$\frac{dP}{d\Omega} = KN I^0 \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

Avec P (W), K constante liée au montage, I^0 (W/m^2), N le nombre d'émetteurs contenus dans le volume d'interaction et $d\sigma/d\Omega$ la section efficace différentielle du processus (m^2/sr). La section efficace ainsi définie est reliée à un seul émetteur.

En considérant l'onde induite uniformément répartie sur tous les angles solides, la puissance reçue dans l'angle solide de collection Ω , la puissance reçue par le détecteur peut être exprimée en fonction de la densité de molécules sondées :

$$P = K n A \ell P^0 \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega$$

P (W) Puissance reçue, $N = n A \ell$ où n est le nombre d'émetteurs/vol, A la section du laser focalisé et l la longueur échantillonnée par l'optique de collection le long de l'axe laser

Notion de Section efficace

 processus linéaires avec l'intensité incidente :

$$\frac{dP}{d\Omega} = KNI^{\circ} \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

- Avec P (W), K constante liée au montage, I° (W/m²), N le nombre d'émetteurs contenus dans le volume d'interaction et $d\sigma/d\Omega$ la section efficace différentielle du processus (m²/sr)

 en considérant $d\sigma/d\Omega$ constant sur l'angle solide de collection

$$P = K n A \ell P^{\circ} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega$$

- P (W) Puissance reçue, $N = n A \ell$ où n est le nombre d'émetteurs/vol, A la section du laser focalisé et ℓ la longueur échantillonnée par l'optique de collection le long de l'axe laser

Diffusion Raman : principe

Polarisabilité

Sous l'effet d'un champ électrique, ici l'onde laser, les électrons du nuage électronique des molécules sont déplacés par rapport aux noyaux, déformant ainsi le nuage électronique. Ce déplacement des électrons implique un décalage du barycentre du nuage électronique par rapport à celui des noyaux (charges positives), d'où un moment dipolaire induit. En même temps dans les molécules polyatomiques, les noyaux se déplacent également, agissant ainsi sur le moment dipolaire induit. Dans les solides ou les liquides, le noyau peut vibrer. Dans les gaz, il peut vibrer et tourner.

Le moment dipolaire induit \vec{p} est relié à l'onde incidente \vec{E} : $\vec{p} = [\alpha]\vec{E}$, où $[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité. La polarisabilité est fonction du degré avec lequel les électrons de la molécule sont déplacés par rapport au noyau.

L'intensité de la lumière diffusée est fonction de la direction du dipôle induit, et son état de polarisation dépend de l'angle de visée par rapport à la direction de propagation de l'onde incidente :

- Le maximum de lumière est émis à 90° de l'axe du dipôle et *aucune lumière n'est émise dans la direction de l'axe du dipôle*.
- La lumière diffusée est très fortement polarisée linéairement dans l'axe du dipôle. Le degré de polarisation est lié aux forces de rappel s'exerçant sur les électrons dans la molécule

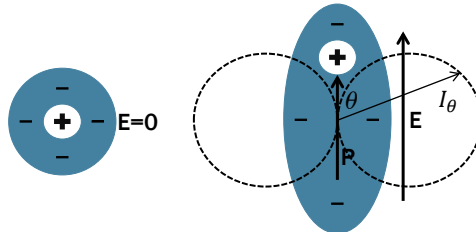
La polarisabilité est un tenseur symétrique, les composantes diagonales correspondent à la part isotrope conservant la direction du champ incident. Les termes non-diagonaux correspondent à la part anisotrope.

Dans les gaz, considérant l'orientation aléatoire des molécules, le carré du tenseur de polarisabilité du gaz moyenné sur toutes les orientations des molécules peut être exprimé suivant deux invariants correspondant, l'un, a (polarisabilité moyenne), à la part isotrope de la polarisabilité, l'autre, γ (anisotropie), à sa part anisotrope, permettant d'exprimer l'intensité diffusée indépendamment de l'orientation des molécules :

$$a = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} \left((\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2) \right)$$

Polarisabilité



- Sous l'effet de l'onde incidente, \vec{E} , déplacement des électrons par rapport aux noyaux : moment dipolaire induit \vec{p}

$$\vec{p} = \epsilon_0 [\alpha] \vec{E}$$

- La polarisabilité, $[\alpha]$, est fonction du degré avec lequel les électrons de la molécule sont déplacés par rapport au noyaux

Polarisabilité

- Tenseur de polarisabilité

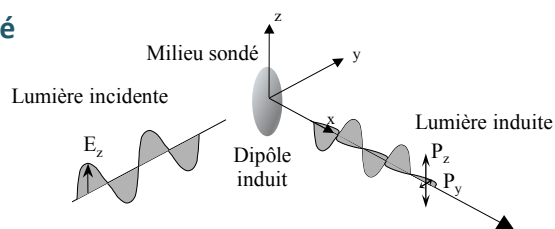
$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

- Part **isotrope** : la direction du champ incident est conservée
- Part **anisotrope** :
 - onde non-polarisée
 - Tenseur symétrique : $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}, \dots$

- Dans les gaz:

- Orientation aléatoires des molécules
- Intensité diffusée exprimée indépendamment de l'orientation des molécules
- Polarisabilité moyenne, $\bar{\alpha}$, invariant correspondant à la part isotrope
- Anisotropie, γ , invariant correspondant à la part anisotrope

Polarisabilité



$$\vec{p} = \epsilon_0 [\alpha] \vec{E} = [\alpha] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

- Si on assimile la molécule à un oscillateur harmonique
 - Déplacement par rapport à sa position d'équilibre : $Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t)$
- Ces oscillations influencent la polarisabilité

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial Q} \right)_0 Q$$

$$\vec{p} = \epsilon_0 [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial Q} \right)_0 \frac{\epsilon_0 Q_0 \vec{E}_0}{2} \{ \cos[2\pi t(\nu_0 - \nu_{vib})] + \cos[2\pi t(\nu_0 + \nu_{vib})] \}$$

Rayleigh

Raman vib. Stokes

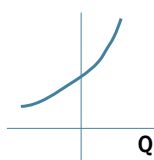
Raman vib. Anti-Stokes

Polarisabilité – activité Raman

Activité Raman de molécules diatomiques



Polarisabilité



$$\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial Q} \right)_0$$

$\neq 0$

$\neq 0$

activité

OUI

OUI

Approche quantique :

L'approche quantique permet de décrire les changements d'états énergétiques des molécules sondées par diffusion Raman spontanée.

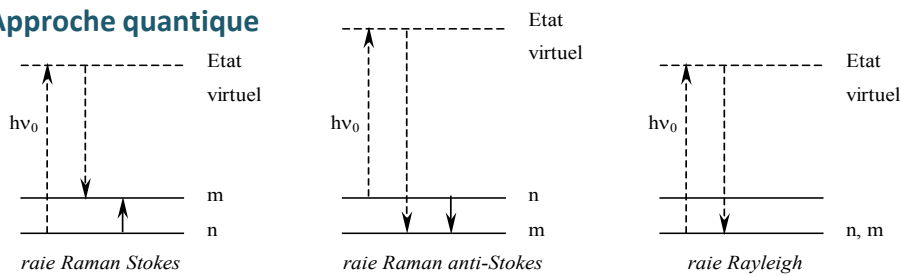
Sous l'effet de l'onde incidente, la molécule passe d'un état énergétique, E_n , à un état énergétique virtuel, $E_n + h\nu_0$. Le retour du système moléculaire vers un état ro-vibrationnel stable " E_m ", s'accompagne d'un rayonnement (diffusion Raman spontanée) dont le décalage en fréquence, encore appelé décalage Raman, est égal à la différence d'énergie entre le niveau d'arrivée " E_m " et le niveau de départ " E_n ". Si $E_n < E_m$, il s'agit d'une raie Stokes (décalage vers le rouge), si $E_n > E_m$, il s'agit d'une raie anti-Stokes. Si $E_n = E_m$, l'interaction entre l'onde incidente et la molécule est élastique, il s'agit de la diffusion Rayleigh.

Les transitions ro-vibrationnelles obéissent à des règles de sélection : $\Delta v = 0, \pm 1$ et $\Delta J = 0, \pm 2$. Les transitions $\Delta v = 0$ avec $\Delta J \neq 0$ correspondent aux raies Raman rotationnelles pures, $\Delta v = \pm 1$ aux raies ro-vibrationnelles Stokes ($\Delta v = +1$) et anti-Stokes ($\Delta v = -1$) avec $\Delta J = 0$ pour la branche Q la plus intense, $\Delta J = +2$ à la branche S et $\Delta J = -2$ à la branche O .

La diffusion Raman rotationnelle pure ne sera pas présentée dans ce cours, car dans les milieux réactifs où un grand nombre d'espèces sont présentes, l'interprétation de tels spectres est compliquée par les nombreuses superpositions de raies, ou par la faiblesse du signal si l'on désire des spectres très résolus.

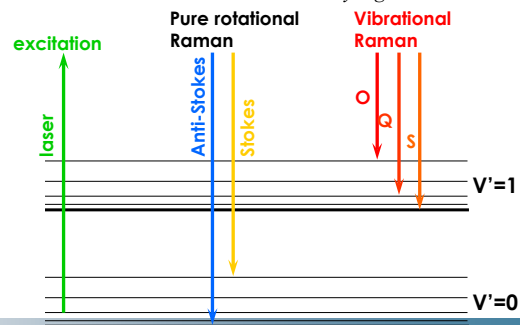
A température, les niveaux vibrationnels supérieurs se peuplent. Le phénomène Raman peut alors se produire à partir de ces niveaux, avec les mêmes règles de sélection. A partir du niveau $v=1$, la molécule peut alors gagner ou perdre de l'énergie. Les raies Stokes se multiplient au fur et à mesure que la population augmente. Quand la température est suffisamment élevée ($T > 800\text{K}$), les raies Anti-Stokes apparaissent.

Approche quantique



Règles de sélection :

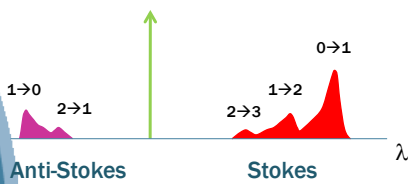
- Vibrationnelles : $\Delta v = \pm 1$
- Rotationnelles : $\Delta J = 0, \pm 2$
 - Branche Q, $\Delta J = 0$
 - Branche S, $\Delta J = +2$
 - Branche O, $\Delta J = -2$



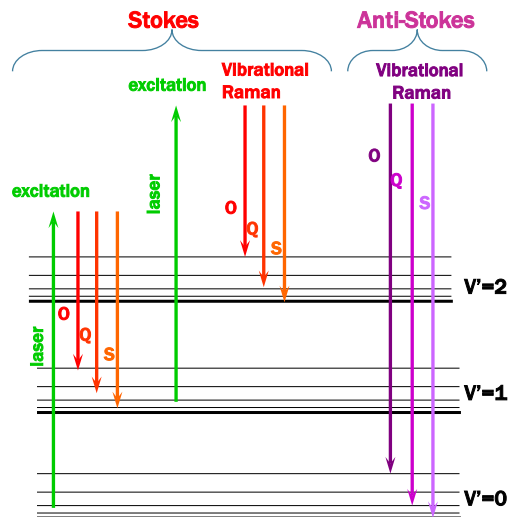
Approche quantique

A haute température

- $v > 0$ peuplés



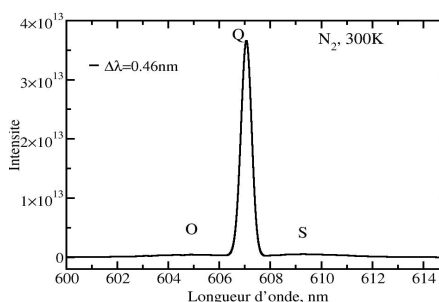
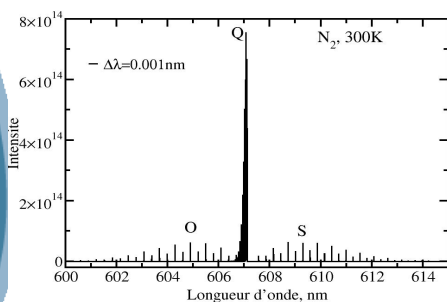
Raies Anti-Stokes moins intenses que les raies Stokes :
conséquence de la distribution de Boltzmann



Ex. de spectres rovibrationnels Stokes de N₂

Les bandes O et S résolues de part et d'autre de la bande Q

Bandes O et S non-résolues

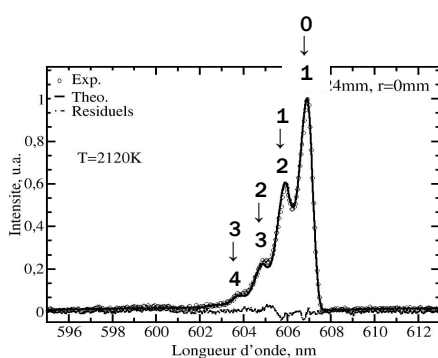


$$\lambda_{v,J} = 10^7 \times (\sigma_0 - \Delta\sigma_{v,J \rightarrow v',J'})^{-1} \quad \lambda \text{ en nm et } \sigma \text{ en cm}^{-1}$$

Ex. de spectres rovibrationnels Stokes, à haute température

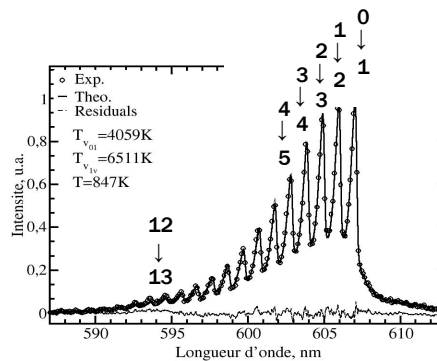
En combustion

gaz brûlés : 2100 K



Dans une décharge nanoseconde

forte excitation vib.



Les spectres Raman permettent donc d'identifier les espèces sondées, ici l'azote, et de mesurer la température

Approche quantique : section efficace

Suite à l'interaction avec l'onde incidente, par diffusion Raman spontanée, la molécule passe d'un état (v, J) à un état (v', J') avec un moment de transition :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \langle v, J | \vec{p} | v', J' \rangle = \varepsilon_0 \langle v, J | \alpha | v', J' \rangle \vec{E}$$

L'intensité du rayonnement d'une transition Raman d'une molécule de l'état (v, J) à l'état (v', J') est directement proportionnelle au carré de ce moment de transition :

$$I_{v, J \rightarrow v', J'}^{\Omega}(\theta) = \frac{\pi^2 c}{2\varepsilon_0} (\sigma_0 - \Delta\sigma_{v, J \rightarrow v', J'})^4 |\vec{P}|^2 \sin^2 \theta$$

avec c la célérité de la lumière dans le vide et θ l'angle de la direction d'observation avec la direction de propagation de l'onde incidente dans le plan de diffusion. Dans toute la suite, on considère $\theta = 90^\circ$ comme dans les configurations les plus usuellement utilisées en combustion. $(\sigma_0 - \Delta\sigma_{v, J \rightarrow v', J'})$ exprimée en cm^{-1} , est la différence entre le nombre d'onde σ_0 du rayonnement incident et le décalage Raman $\Delta\sigma_{v, J \rightarrow v', J'}$. La longueur d'onde de la raie Raman s'exprime en nanomètre :

$$\lambda_{v, J} = 10^7 \times (\sigma_0 - \Delta\sigma_{v, J \rightarrow v', J'})^{-1}$$

La section efficace différentielle de diffusion Raman spontanée pour une collection à $\theta = \frac{\pi}{2}$ s'écrit donc:

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

Cette section efficace peut être exprimée en fonction de $\langle v, J | a, \gamma | v', J' \rangle$, les éléments de matrice du tenseur de polarisabilité isotrope a et anisotrope γ de la molécule. A titre d'exemple, les sections efficaces différentielles des raies Raman Stokes des branches Q , S et O polarisées parallèlement à la polarisation du rayonnement incident sont données par:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v, J_{\parallel}}^Q &= \pi^2 (\sigma_0 - \Delta\sigma_{v, J \rightarrow v', J'})^4 (\langle v, J | a | (v+1), J \rangle^2 + \frac{4}{45} b_{J, J} \langle v, J | \gamma | (v+1), J \rangle^2) \\ \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v, J_{\parallel}}^S &= \pi^2 (\sigma_0 - \Delta\sigma_{v, J \rightarrow v', J'})^4 \left(\frac{4}{45} b_{J, J+2} \langle v, J | \gamma | (v+1), J+2 \rangle^2\right) \\ \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v, J_{\parallel}}^O &= \pi^2 (\sigma_0 - \Delta\sigma_{v, J \rightarrow v', J'})^4 \left(\frac{4}{45} b_{J, J-2} \langle v, J | \gamma | (v+1), J-2 \rangle^2\right) \end{aligned}$$

Avec les coefficients de Placzek-Teller :

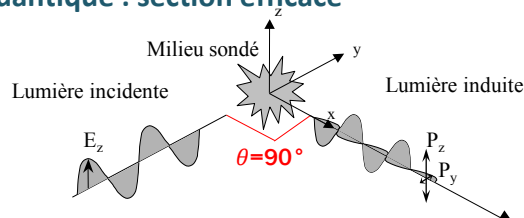
$$b_{J, J} = \frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)}$$

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

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

Ces expressions conduisent à une raie Q dominant fortement les spectres.

Approche quantique : section efficace



Moment de transition du changement d'état (v, J) vers (v', J')

$$\vec{P} = \epsilon_0 \langle v, J | \vec{p} | v', J' \rangle = \epsilon_0 \langle v, J | \alpha | v', J' \rangle \vec{E}$$

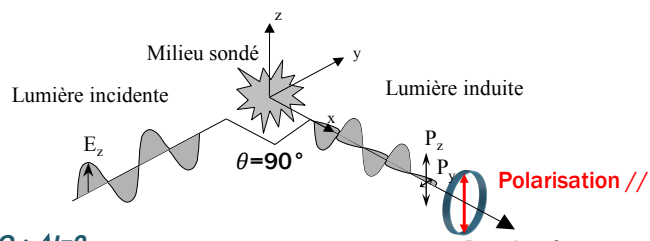
Intensité du rayonnement d'une transition Raman :

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

Section efficace :

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

Polarisation de la diffusion Raman



Branche Q : $\Delta J = 0$

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

Domine fortement le spectre

Branche S : $\Delta J = +2$

Isotrope // \vec{E}_0 Anisotrope : non polarisée

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

Branche O : $\Delta J = -2$

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

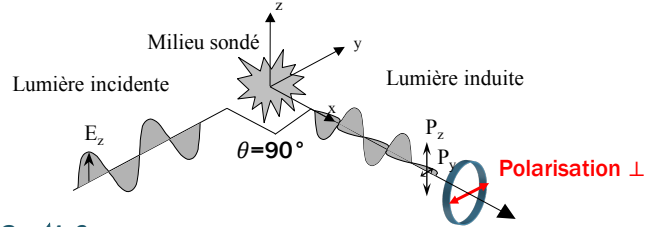
Les sections efficaces différentielles des raies Raman Stokes des branches Q , S et O polarisées perpendiculairement à la polarisation du rayonnement incident sont données par:

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

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

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

Polarisation de la diffusion Raman



• Branche Q : $\Delta J=0$

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

• Branche S : $\Delta J=+2$

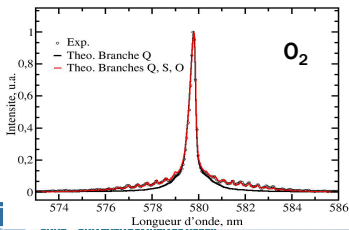
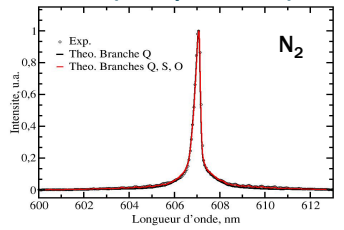
$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)_{v,J_{\perp}}^S = \pi^2 (\sigma_0 - \Delta \sigma_{v,J \rightarrow v',J'})^4 \left(\frac{1}{15} b_{J,J+2} \langle v, J | \gamma | (v+1), J+2 \rangle^2\right)$$

• Branche O : $\Delta J=-2$

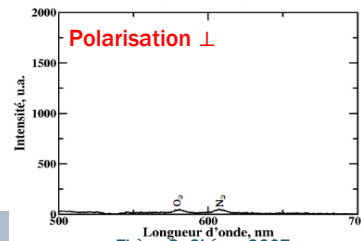
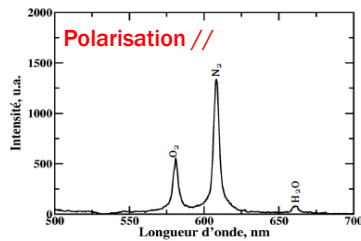
$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)_{v,J_{\perp}}^O = \pi^2 (\sigma_0 - \Delta \sigma_{v,J \rightarrow v',J'})^4 \left(\frac{1}{15} b_{J,J-2} \langle v, J | \gamma | (v+1), J-2 \rangle^2\right)$$

Polarisation de la diffusion Raman

• Intensité relative des branches Q, O et S (sans polariseur)



• Effet de la polarisation



Éléments du tenseur de polarisabilité dérivée

Les moments de transition sont exprimés en fonction des éléments du tenseur de polarisabilité dérivée (diffusion Raman) par rapport au déplacement relatif à la position d'équilibre.

Le tenseur de polarisabilité peut être exprimé pour chaque mode normal de vibration par :

$$[\alpha_{xy}]_{v,J \rightarrow v',J'} = (\alpha_{xy})_0 \langle v, J | v', J' \rangle + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial \zeta_k} \right)_0 \langle v, J | \zeta_k | v', J' \rangle$$

Avec $\zeta = (Q - Q_0)/Q_0$

Dans le cadre de l'hypothèse d'oscillateur harmonique :

$$\langle v, J | v', J' \rangle = \begin{cases} 0 & \text{pour } v' \neq v \\ 1 & \text{pour } v' = v \end{cases}$$

Et

$$\langle v, J | \zeta | v', J' \rangle = \begin{cases} 0 & \text{pour } v' = v \\ \sqrt{(v+1) \left(\frac{B_e}{\omega_e} \right)} & \text{pour } v' = v+1 \\ \sqrt{v \left(\frac{B_e}{\omega_e} \right)} & \text{pour } v' = v-1 \end{cases}$$

Éléments du tenseur de polarisabilité dérivée

- Les moments de transition sont exprimés en fonction des éléments du tenseur de polarisabilité dérivée (diffusion Raman) par rapport au déplacement relatif à la position d'équilibre
- Pour les molécules diatomiques
 - Hypothèse d'oscillateur harmonique
 - $\langle v|a|v+1\rangle_0^2 = (v+1) \left(\frac{B_e}{\omega_e}\right) a'^2$
 - $\langle v|\gamma|v+1\rangle_0^2 = (v+1) \left(\frac{B_e}{\omega_e}\right) \gamma'^2$
 - a' et γ' sont fournis dans la littérature (en \AA^3)
 - En combustion, pour la diffusion Raman spontanée, les couplages rotation-vibration et les effets d'anharmonicité sur la polarisabilité peuvent être négligés
 - *Quand des niveaux vibrationnels plus élevés sont mis en jeu, ces effets peuvent être pris en compte*

Molécules polyatomiques

Jusqu'à présent nous nous sommes limités au traitement de molécules diatomiques, permettant de présenter l'essentiel des principes de la diffusion Raman avec une certaine simplicité.

Les molécules polyatomiques présentent beaucoup plus de degrés de liberté dans leur vibration. Pour analyser ces mouvements, des modes normaux de vibrations indépendants sont définis dans chacun desquels le centre de masse des noyaux est immobile, et les noyaux vibrent à la même fréquence et en phase. Dans ces modes normaux, le principe de l'analyse de la diffusion Raman va être identique à celui des molécules diatomiques, avec cependant une plus grande complexité compte-tenu du plus grand nombre de transitions possibles

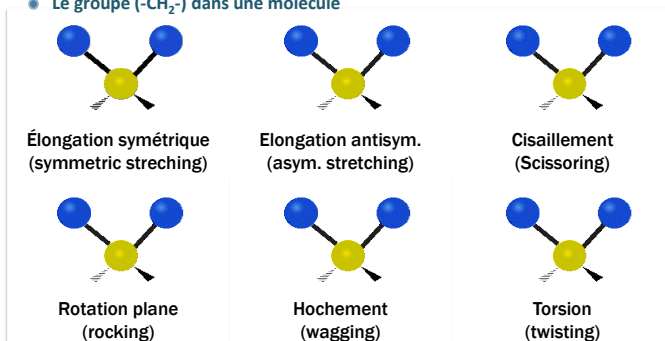
Molécules polyatomiques

- 🌐 **Présentent plus de modes de vibration**
 - Modes normaux de vibration
 - Le centre de masse est immobile
 - Les noyaux vibrent à la même fréquence et en phase
 - Sont indépendants les uns des autres
- 🌐 **Dans ces modes normaux, traitement comme celui des molécules diatomiques**
 - Quantification des niveaux d'énergie pour chaque mode normal
 - ...
- 🌐 **Pour une molécule de N atomes, au plus $3N-6$ modes normaux de vibrations sont possibles**
 - Modes d'élongation
 - Modes de déformation
 - On les notes ν_n
 - (parfois la notation δ_n est adoptée pour la déformation)

Molécules polyatomiques

Exemples de modes normaux vibration

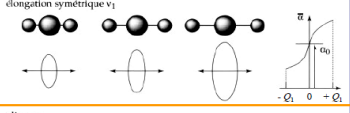
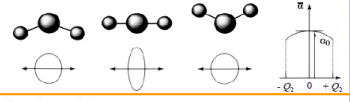
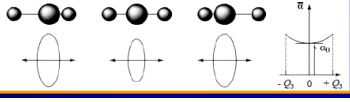
- Le groupe (-CH₂-) dans une molécule



Images : http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_vibration

Molécules polyatomiques

Polarisabilité – activité Raman

| | | |
|--|---|------------|
| <p>elongation symétrique ν_1</p>  | $\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial Q_1}\right)_0 \neq 0$ | OUI |
| <p>pliage ν_2</p>  | $\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial Q_2}\right)_0 = 0$ | NON |
| <p>elongation asymétrique ν_3</p>  | $\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial Q_3}\right)_0 = 0$ | NON |

Long, 1977

[http://www.icgm.fr/IMG/pdf/Les_bases_theoriques_de_la_diffusion_Raman - S- DEABATE.pdf](http://www.icgm.fr/IMG/pdf/Les_bases_theoriques_de_la_diffusion_Raman_-_S-_DEABATE.pdf)

Mesures de température

Mesures de température :

Le principe des mesures de température repose sur l'analyse des spectres de diffusion Raman pour en déduire la distribution de population des niveaux d'énergie des molécules sondées. En combustion, cette distribution sera très généralement une distribution de Boltzmann.

La forme des spectres de diffusion Raman est fonction :

- de la section efficace de chaque raie, qui est une propriété intrinsèque des molécules sondées
- de la largeur des raies, résultat de la convolution des différents élargissements des raies (élargissement naturel, Doppler et collisionnel) et de la fonction d'appareil de l'appareillage, liée à la largeur spectrale du laser, aux optiques de collection, à la largeur de fente d'entrée et à la dispersion du spectrographe

La température peut donc être obtenue par inversion des spectres expérimentaux par modélisation de spectres synthétiques. Dans le passé, des méthodes simplifiées ont aussi été proposées pour déduire la population de différents niveaux d'énergie, permettant de déduire la température en supposant une distribution de Boltzmann. La synthèse de Laurendeau (1988) est présentée sur la diapositive suivante.

L'information sur la température est contenue dans la forme du spectre. Différentes méthodes plus ont été proposées pour déduire la température, à partir de grandeurs liées à cette forme.

Ces méthodes peuvent être basées sur la mesure des aires relatives de chaque bande vibrationnelle (a), pour une bonne précision et compte-tenu de la résolution spectrale modérée des spectres qui induit un chevauchement des bandes, cette méthode peut être aussi lourde que l'inversion du spectre par modélisation de spectres théoriques (b). Ces méthodes peuvent être allégées en ne mesurant que le rapport de deux bandes spectrales, l'une centrée sur la bande $v=0$, l'autre centrée sur la bande $v=1$ (c). Une autre méthode est basée sur l'acquisition simultanée de la diffusion Stokes et anti-Stokes, et le calcul du rapport de ces deux bandes (d).

Mesures de température

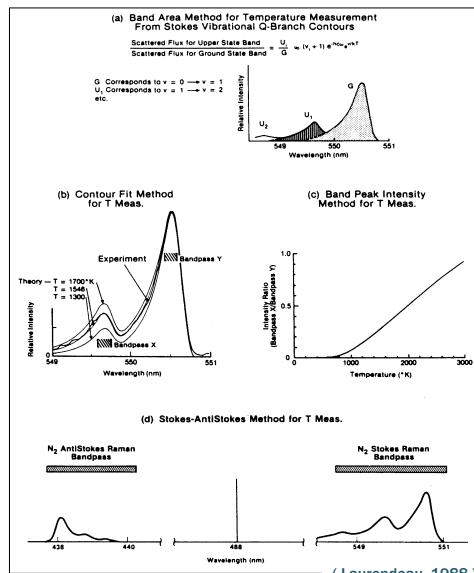
- 🌐 Remonter à partir des spectres de diffusion Raman à la distribution de Boltzmann des niveaux d'énergie
- 🌐 La forme des spectres est fonction
 - De la section efficace de chaque raie (intrinsèque à la molécule)
 - De la largeur de chaque raie
 - Convolution avec la largeur physique de la raie et de la fonction d'appareil de l'appareillage de mesure
 - De la population de chaque niveau d'énergie
- 🌐 La température peut donc être obtenue par
 - Inversion des spectres expérimentaux par modélisation de spectres synthétiques
 - Différentes analyses permettant de déduire la population de différents niveaux d'énergie

Mesures de température

- 🌐 Aires relatives des bandes vibrationnelles (a)
- 🌐 Comparaison à une librairie de spectres théoriques (b)
 - Spectre Raman
 - Raie laser
 - Fonction d'appareil du spectromètre
- 🌐 Amplitudes relatives des pics des bandes vibrationnelles (c)
- 🌐 Comparaison Stokes/anti-Stokes (d)

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

$T > 1000\text{K}$ pour N_2



Compte-tenu de la faiblesse de la diffusion Raman et de la nécessité de mesures instantanées pour l'analyse de la combustion turbulente, les spectres de diffusion Raman spontanée en combustion sont généralement peu résolus spectralement pour conserver des rapports de signal-sur-bruit suffisants. La structure rotationnelle sera donc généralement absente des spectres, et un chevauchement entre les différentes bandes vibrationnelles sera présent. Les températures de vibration et de rotation peuvent alors être déterminées, sachant qu'en première approximation l'aire de chaque bande vibrationnelle est liée à la population des niveaux d'énergie de vibration, la largeur de chaque raie étant plutôt sensible à la température de rotation (distribution de population des niveaux de rotation de la bande). En toute rigueur, les deux informations ne peuvent, bien sûr, pas être découplées. En combustion ces deux températures sont égales, compte-tenu que l'hypothèse d'équilibre thermodynamique y est généralement vérifiée.

L'inversion des spectres peut théoriquement être appliquée à n'importe quelle molécule sondée dans une flamme.

Cette modélisation peut devenir ardue pour des molécules polyatomiques, où la modélisation peut devenir complexe et où les données à haute température peuvent être rares.

En combustion, la mesure de température est donc généralement réalisée à partir des spectres de l'azote pour lesquelles les données spectroscopiques sont connues, et qui présente l'intérêt dans la combustion à l'air d'être présent en grande quantité aussi bien dans le mélange de gaz frais que dans les gaz brûlés.

L'exemple présenté ici, montre l'intérêt de cette mesure, qui permet de mesurer la température dans les gaz brûlés. Notons aussi que cette mesure est une mesure absolue, et qu'aucune étape de calibrage préliminaire n'est nécessaire. Notons cependant que la mesure est réalisée ici sur un spectre moyen (400 spectres instantanés), permettant d'obtenir un spectre dépourvu de bruit. Cet exemple illustre le potentiel de la diffusion Raman pour l'analyse des flammes laminaires, où nous verrons qu'elle peut permettre en simultanée une analyse multi-espèce

Mesures de température

Raman ro-vibrationnel Stokes ($\Delta v=+1$)

- Spectre peu résolu

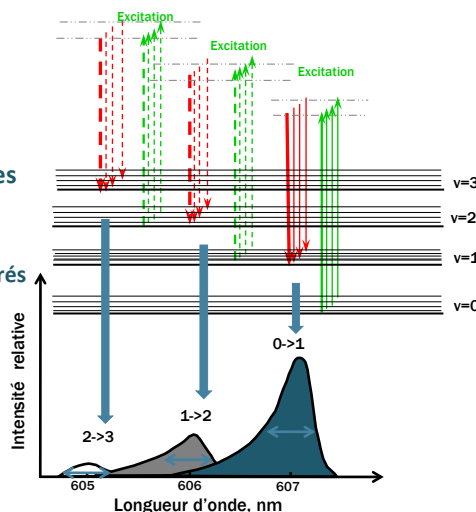
Inversion par spectres théoriques

- Convolution avec fonction d'appareil
- Minimisation aux moindres carrés
 - Température de vibration
 - Température de rotation

$$\text{Aire} = f(N_v) \rightarrow T_v$$

$$\text{Largeur} = f(T_r)$$

En combustion : $T_v = T_r$

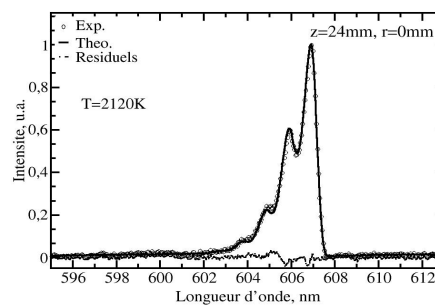


Mesures de température

Généralement, mesures à partir des spectres de N_2

- Données spectroscopiques fiables pour tous les domaines de température
- Modélisation relativement simple
- Molécule présente en abondance dans les gaz frais et dans les gaz brûlés

Exemple de spectres moyens dans les gaz brûlés d'une flamme de prémélange CH_4 -air de richesse 1 et de sa modélisation



Thèse Amath Lo, juillet 2012

Pour des mesures instantanées dans les flammes, la mesure de température est rarement réalisée par ajustement de spectres théoriques, compte-tenu de la faiblesse du signal. Elle peut être réalisée par le rapport des bandes Stokes et anti-Stokes ou par le rapport des amplitudes des bandes sélectionnées par des filtres passe-bande (c, transparent18)

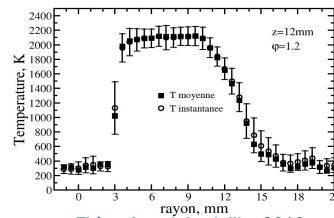
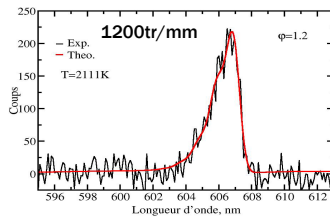
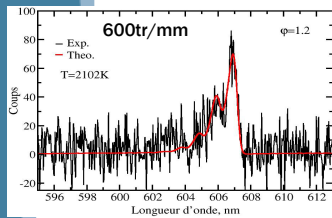
Très généralement dans les chaînes d'analyse multi-scalaire par diffusion Raman, la mesure de température est réalisée par diffusion Rayleigh, ce qui permet d'obtenir un rapport sur bruit élevé. Cette méthode de mesure se limite cependant à des configurations dépourvues de diffusion de Mie ou de fortes diffusions parasites. Nous reviendrons sur cette mesure de température ultérieurement, en présentant le principe de la mesure de concentration multi-espèces

Les développements technologiques récents, nouvelles sources lasers, nouveaux détecteurs, permettent d'envisager la mesure instantanée de température par inversion de spectre de diffusion Raman spontanée. La qualité de la mesure sera le résultat d'un compromis entre la résolution spectrale du spectre et le rapport signal-sur-bruit, comme le montre les 2 exemples de spectres instantanés, l'un obtenu avec un réseau de 1200tr/mm, l'autre par un réseau de 600 tr/mm. Quelques améliorations sont encore à apporter pour accroître le rapport signal-sur-bruit et ainsi réduire l'incertitude de mesure.

La comparaison des températures moyennes obtenues par inversion de spectres moyens ou par la moyenne de mesures instantanées montre le très bon accord entre les mesures, et donc la bonne précision de la mesures par spectres instantanées. L'incertitude dans les zones à haute température est d'environ 5%.

Mesures de température

- Mesures instantanées dans les flammes par diffusion Raman rarement envisagées par inversion de spectres
 - Faible rapport signal sur bruit
 - Rapport des bandes Stokes sur anti-Stokes, diffusion Rayleigh
- Nouveaux matériels peuvent permettre d'envisager une mesure instantanée par inversion de spectre de diffusion Raman instantanée
 - Compromis signal/résolution spectrale
 - Perspective : encore améliorer le rapport signal sur bruit



Thèse Amath Lo, juillet 2012

Mesures de concentration

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

$$\int_0^{\infty} S_{SRS}^i(\lambda, T, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}}) d\lambda = \Lambda V \Omega I_0 \sum_{v,J} \sum_{QSO} N^i f_{v,J}(T, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}}) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v,J \rightarrow QSO}^{i, v', J'}$$

Quand la température augmente, de plus en plus de niveaux vibrationnels sont peuplés, le spectre change de forme : de nouvelles bandes de diffusion Raman apparaissent avec une émission liée aux sections efficaces propres à chaque transition Raman. De plus le nombre de molécules par unité de volume inversement proportionnellement à la température.

Deux approches sont alors adoptées :

Soit la mesure est effectuée par l'ajustement de spectre, il est alors tenu compte du changement de section efficace de chaque transition et de la diminution de densité en fonction de la température.

Soit la mesure est intégrée spectralement sur une fenêtre spectrale de largeur donnée. Le signal est alors fonction de la variation de la section efficace en fonction du niveau de vibration initial. Une section efficace moyenne intégrant tous les niveaux d'énergie à partir duquel des transitions Raman peuvent se produire est calculée. Le signal est affecté par la diminution de la densité du milieu en $1/T$. A température élevée, le spectre Raman peut devenir plus large que la fenêtre spectrale sur laquelle le rayonnement Raman est intégré.

Le principe des mesures suivant ces 2 méthodes va être exposé dans la suite.

Mesures de concentration

- La concentration d'une espèce donnée, i , peut être déduite par l'aire du spectre de diffusion Raman :

$$\bullet \int_0^{\infty} S_{SRS}^i(\lambda, T) d\lambda = \Lambda V \Omega I_0 \sum_{v,J} \sum_{Q,SO} N^i f_{v,J}(T) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{v,J \rightarrow Q,SO}^{i'} \nu', J'$$

- **Mesure à partir d'un spectre résolu et son ajustement théorique**

- On tient compte du changement de section efficace de chaque transition
- On tient compte globalement le spectre de la diminution de la densité en fonction de T

- **Mesure à partir d'une mesure intégrée spectralement :**

- la section efficace en fonction de ν
- la densité du milieu diminue en $1/T$
- le spectre de diffusion Raman peut devenir plus large que la fenêtre d'intégration spectrale

Méthode par ajustement de spectres

Tout d'abord, la température peut être mesurée par l'ajustement du spectre sur un spectre théorique.

Pour mesurer la température, il est nécessaire de déterminer la constante expérimentale : $\Delta V\Omega$.

Cette détermination est faite à partir de l'acquisition d'un spectre de référence obtenu pour une concentration et une température connue.

Cette méthode présente l'intérêt de permettre aussi la mesure de température, déduite de l'ajustement avec le spectre théorique.

Elle présente aussi l'intérêt de permettre d'évaluer et de corriger les chevauchements entre spectres Raman. En particulier, les spectres de diffusion Raman de CO dans les flammes sont superposés aux spectres de N₂, les spectres de CO₂ le sont à ceux de O₂.

Les interférences par des fluorescences induites par le laser ou par les émissions naturelles de la flammes peuvent être identifiées et aussi corrigées par leur prise en compte dans le fond soustrait aux spectres.

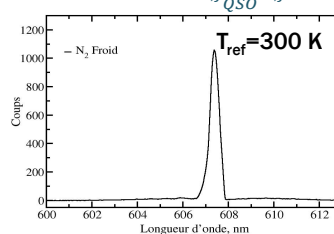
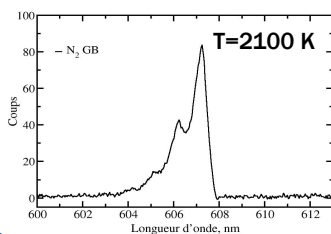
Pour l'instant cette méthode reste peu adaptée à la mesure de concentration instantanée en combustion turbulente compte-tenu de la faiblesse du signal de diffusion Raman.

Mesures de concentration

Par ajustement de spectre :

- La température peut être déterminée par l'ajustement du spectre
- On détermine les constantes expérimentales par comparaison à un spectre de référence obtenue à une température connue :

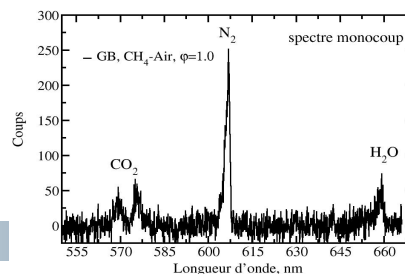
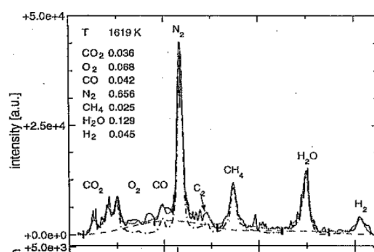
$$N^i = N_{ref}^i \frac{\int_0^\infty S_{SRS}^i(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^\infty S_{SRS}^i(\lambda, T_{ref}) d\lambda} \frac{I_0}{I_{0,ref}} \frac{\sum_{v,J} \Sigma_{QSO} f_{v,J}(T_{ref}) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)^i_{v,J \rightarrow QSO} v', J'}}{\sum_{v,J} \Sigma_{QSO} f_{v,J}(T) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)^i_{v,J \rightarrow QSO} v', J'}}$$



Mesures de concentration

Par ajustement de spectre

- Cette méthode présente l'intérêt de permettre aussi la mesure de température
- Prise en compte des chevauchements de spectres Raman
- Correction des interférences (LIF, émission spontanée, ...)
- Peu adaptée aux mesures mono-coups
 - Faiblesse du signal
 - Incertitude fonction d'un compromis entre le rapport signal-sur-bruit et la résolution spectrale



Méthode intégrée spectralement

Compte-tenu de la faiblesse de la diffusion Raman, la collection du signal était initialement faite par des photomultiplicateurs placés au plan focal de sortie de larges spectrographes. Chaque photomultiplicateur est placé de façon à collecter la diffusion Raman d'une espèce donnée. Pour estimer les interférences dues à des fluorescences induites par le laser ou la chimiluminescence de la flamme, des PM sont placés à des positions où aucune diffusion Raman n'est attendue.

Avec leur progrès, les capteurs CCD font de plus en plus leur introduction dans les dispositifs expérimentaux de diffusion Raman. Pour augmenter le rapport signal-sur-bruit, particulièrement par réduction du bruit de lecture, une intégration sur le capteur est réalisée : à la fois dans la direction parallèle à la fente d'entrée du spectrographe (intégration spatiale) et dans la direction spectrale.

Dans les cas où les mesures sont faites à partir d'une mesure ne contenant plus l'information spectrale: mesure par PM où intégrée sur une fenêtre spectrale, il est nécessaire d'estimer une section efficace moyenne, où l'espèce diffusante, i , considérée n'est pas une espèce sur un niveau d'énergie donné, vJ , mais l'espèce chimique considérée quel que soit le niveau d'énergie sur lequel elle se trouve. Il faut alors exprimer une section efficace reliant la puissance diffusée à la puissance incidente via la densité de l'espèce, N_i , et non plus la densité des molécules sur le niveau d'énergie $E_{vJ,i}$, $N_{vJ,i}$. Pour les molécules diatomiques, cette section efficace moyenne peut être calculée par l'intégration sur tous les niveaux d'énergie des sections efficaces théoriques, données précédemment dans ce cours.

Tapez une équation ici.

Corrigée d'un facteur de largeur de bande, $\Gamma_i(T)$, prenant en compte qu'avec l'augmentation de la température le spectre de l'espèce peut devenir plus large que la fenêtre d'intégration limitée par la présence d'autres espèces :

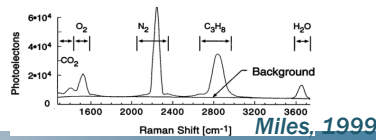
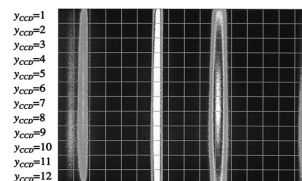
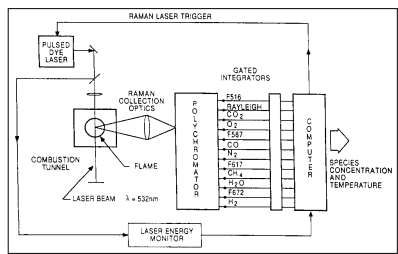
$$P_i = K A \ell \Omega \frac{d\sigma}{d\Omega_i} \Gamma_i(T) N_i P^\circ$$

Cette notion de section efficace moyenne qui se retrouve dans la littérature, mais son utilisation demande toujours d'estimer le facteur $\Gamma_i(T)$, et est limitée par les effets de chevauchement entre spectres et les interférences par LIF

Mesures de concentration

Intégrée spectralement

- Faiblesse diffusion Raman
 - Collection par des PM placés en sortie d'un spectrographe
 - Intégration « on-chip » sur CCD
- Réduire le bruit de lecture
- Vitesse d'acquisition accrue



Dibble et al., 1990

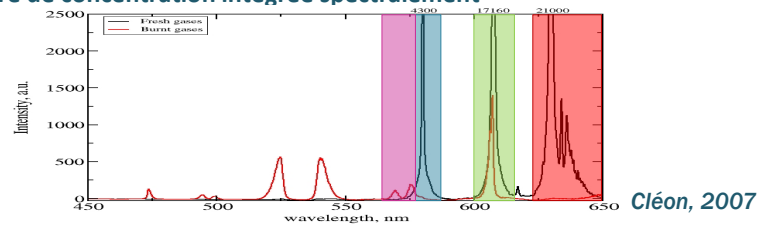
Miles, 1999



CNRS - UNIVERSITE et INSA de Rouen

Notion de section efficace moyenne

Mesure de concentration intégrée spectralement



Cléon, 2007

- Section efficace moyenne, définie pour chaque molécule, à partir de l'intégration de l'intensité de toutes les transitions Raman

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega_i}\right)_{\parallel}^Q = \frac{h(\sigma_0 \pm \Delta\sigma_i)^4}{8mc^4\sigma_i[1 - e^{-hc\omega_i/kT}]} \left\{a'^2 + \frac{4}{45}\gamma'\right\}$$

- Corrigée d'un facteur de largeur de bande, fonction de la température

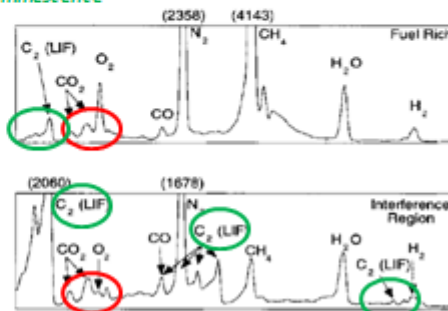
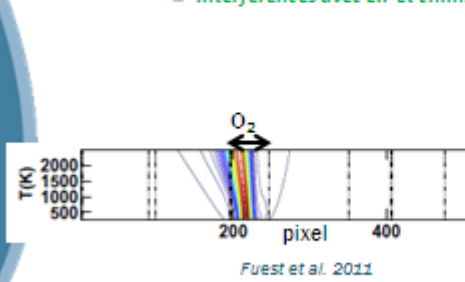
$$P_i = K A \ell \Omega \frac{d\sigma}{d\Omega_i} \Gamma_i(T) N_i P^o$$



Mesures de concentration

Intégrée spectralement

- Informations spectrales perdues
 - Influence de la température
 - Chevauchement entre bandes Raman
 - Interférences avec LIF et chimiluminescence



Méthode par inversion de matrice

Tous les termes de la matrice sont déterminés par des étalonnages. Ces étalonnages doivent couvrir de larges gammes de températures et mélanges. Ils sont réalisés en chauffant des gaz, en faisant des mélanges de gaz et à partir de flammes laminaires de différentes richesses.

L'idée étant de réalisées toutes les situations qui pourront être rencontrées dans les flammes turbulentes.

Les interférences avec la LIF peuvent être importantes, en particulier dans les flammes de méthane où le laser excite les PAH dans les zones riches à haute température. Les termes c_{ij} , $i \neq j$, sont déterminés par les étalonnages. Les termes c_{ii} et c_{ij} , sont enregistrés et stockés comme des fonctions de la température, fonctions polynomiales d'ordre 6. La corrélations entre les signaux de fluorescence (S_{615} sur la figure) sont estimées à partir des nuages de points expérimentaux en fonction des S_{LIF} . On voit sur cette figure que la correction peut rapidement correspondre à 100% du signal Raman.

La température est déterminée par diffusion Rayleigh. Cette mesure nécessitant de connaître la section efficace de diffusion Rayleigh du mélange, un processus itératif est mis en place pour utiliser les mesures de diffusion Raman pour déterminer la section efficace de diffusion Rayleigh.

Une section efficace Rayleigh est fixée, d'où est déduite une température T_R . la matrice $C(T)$ est inversée avec la température T_R . A partir des concentrations ainsi déterminées la section efficace Rayleigh est déterminée, et la température, T , déduite de la mesure de diffusion Rayleigh. Si la différence entre T_R et T est supérieur à 1K, le processus est recommencé.

Mesures de concentration

● Intégrée spectralement

- Signal de N bandes spectrales

$$S_{CO_2}, S_{O_2}, S_{CO_{LIF}}, S_{N_2}, S_{CH_4}, S_{H_2O}, S_{H_2}, S_{LIF}$$

- À rapprocher des concentrations des espèces

$$N_{CO_2}, N_{O_2}, N_{CO_{LIF}}, N_{N_2}, N_{CH_4}, N_{H_2O}, N_{H_2}, N_{LIF}$$

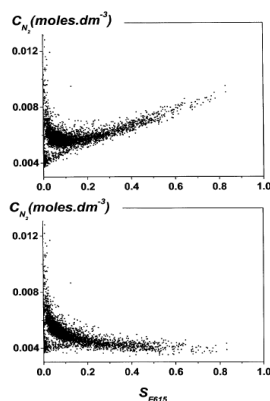
- Inversion d'une matrice $C(T)$

$$S = C(T)N$$

- $c_{ii}(T)$ réponse Raman
- $c_{ij}(T), i \neq j$, chevauchement
- $C(T)$, déterminer par étalonnage

● Etalonnages nombreux

- Mélanges de gaz
- Gaz chauffés
- Flammes de richesses différentes



Mesures de concentration

● Intégrée spectralement

- Signal de N bandes spectrales

$$S_{CO_2}, S_{O_2}, S_{CO_{LIF}}, S_{N_2}, S_{CH_4}, S_{H_2O}, S_{H_2}, S_{LIF}$$

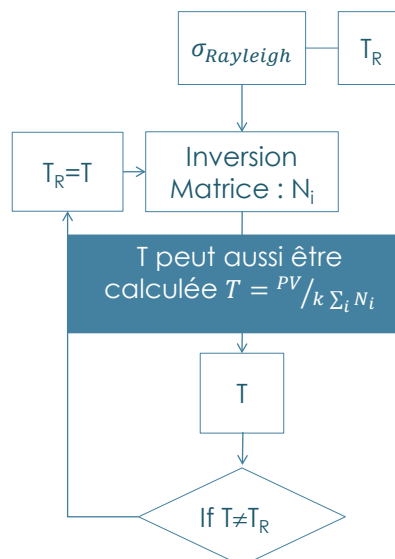
- À rapprocher des concentrations des espèces

$$N_{CO_2}, N_{O_2}, N_{CO_{LIF}}, N_{N_2}, N_{CH_4}, N_{H_2O}, N_{H_2}, N_{LIF}$$

- Inversion d'une matrice $C(T)$

$$S = C(T)N$$

- $c_{ii}(T)$ réponse Raman
- $c_{ij}(T), i \neq j$, chevauchement
- $C(T)$, déterminer par étalonnage



Méthode hybride

Mesures de concentration

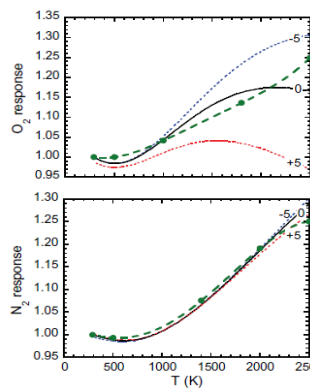
● Méthode hybride

- La dépendance en température des éléments de la matrice $C(T)$ sont calculés à partir de l'intégration de spectres théoriques et non plus par des étalonnages
 - *Lier les avantages des 2 méthodes*
 - ◆ Conservation d'un bon rapport signal-sur-bruit
 - ◆ Rapidité de l'acquisition et du post-traitement
 - *Évaluer les chevauchement des spectres de diffusion Raman*
 - *Les chevauchements avec la fluorescence restent évaluer expérimentalement pour la plupart*
- Génération d'une base de donnée

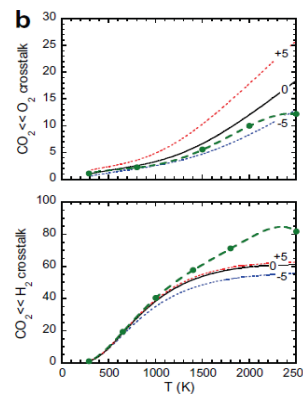
Mesures de concentration

● Méthode hybride

- Comparaison Étalonage / intégration spectre théorique sur la même fenêtre spectrale
- Évaluation des chevauchement entre signaux Raman



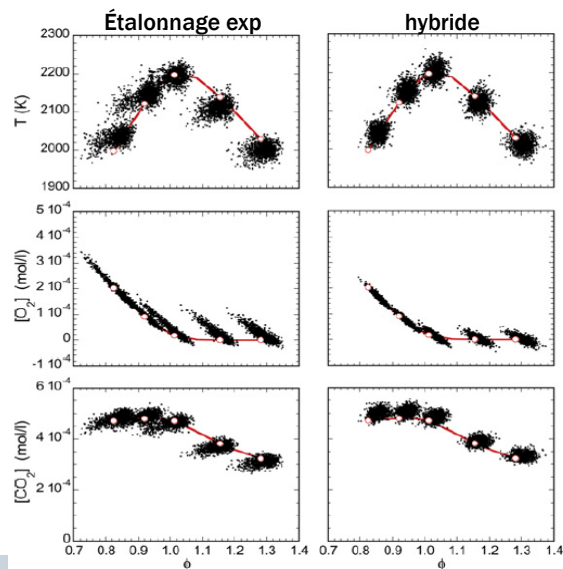
Fuest et al., 2011



Mesures de concentration

Méthode hybride

- Comparaison des méthodes par inversion de matrice
 - *Étalonnage exp./hybride*
- Flamme prémélangée CH₄/air
 - *T mesurée par diffusion Rayleigh*
 - *Longueur volume de mesure 100μm*



Fuest et al., 2011

Le matériel pour la combustion turbulente

Les motivations des mesures par diffusion Raman en combustion turbulente sont multiples : un des seuls diagnostics permettant de sonder localement les espèces majoritaires, en permettant en plus un diagnostic multiespèces (plusieurs espèces simultanément), d'associer d'autres diagnostics pour mesurer simultanément la température, pour rendre la mesure Raman quantitative, des espèces radicalaires ou minoritaires pour compléter l'analyse des flammes (OH, NO, ...).

La mesure par diffusion Raman est un challenge du fait de sa faiblesse et de la nécessité d'une mesure instantanée, dans des flammes dont l'émission propre peut être importante et où le laser peut induire des rayonnements parasites (LIF, LII, ...).

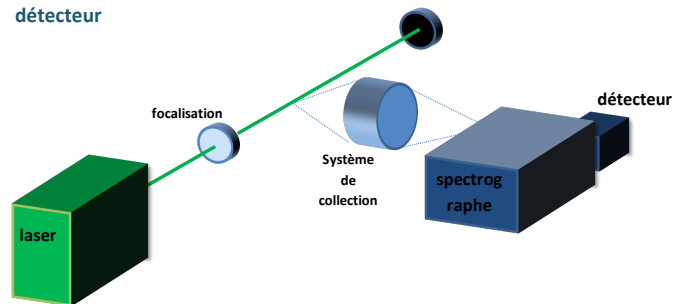
Les éléments essentiels d'un dispositif expérimental sont le laser, les optiques de collections, les optiques dispersives et le capteur.

Dans ce cours, nous insisterons sur les propriétés que doivent présenter les lasers pour une mesure dans les flammes turbulentes et nous présenterons quelques solutions pour éliminer les lumières parasites.

Dispositif expérimental

Eléments essentiels

- Laser impulsionnel
 - Durée inférieure à échelle de temps de la flamme turbulente ($<1\mu\text{s}$)
 - Réduire les interférences avec l'émission de la flamme
- Optiques de collection
- Optiques dispersives : spectrographe
- détecteur

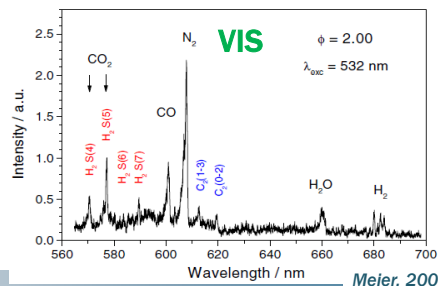
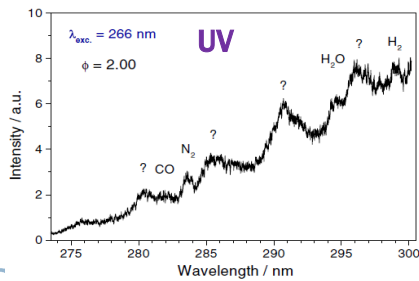


Systeme d'excitation

Mesure instantanée dans les flammes : Quel laser?

Longueur d'onde

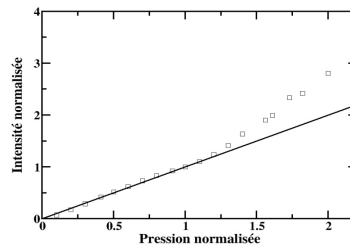
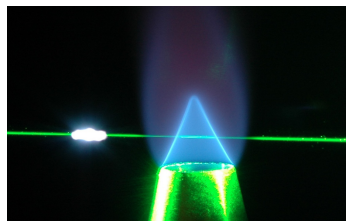
- UV : meilleure efficacité
 - Interférence avec fluorescence dans flammes d'hydrocarbures
 - Chevauchement des spectres accru
 - Efficacité plus faible des systèmes de collection (caméra, optiques...)
- VIS : bon compromis
 - Limite interférences dans les flammes d'hydrocarbures
 - Bonne efficacité des systèmes de collection



Mesure instantanée dans les flammes : Quel laser?

Energie minimum 1 Joule (Meier, 2002)

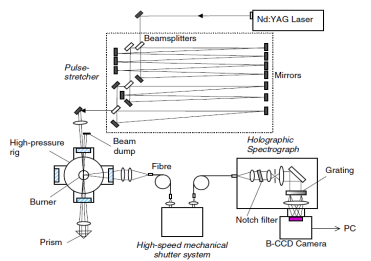
- Dommages des hublots
- Génération d'effets non linéaires
 - Claquage optique, Raman stimulée
- Allonger les impulsions lasers
 - Irradiance maximale : 35 GW/cm^2 (Cléon, 2007)



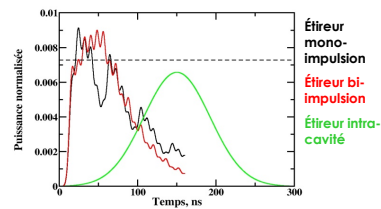
Mesure instantanée dans les flammes : Quel laser?

🌐 Energie minimum 1 Joule (Meier, 2002)

- Dommages des hublots
 - *Claquage optique, Raman stimulée*
- Génération d'effets non linéaires
 - *Irradiance maximale : 35 GW/cm² (Cléon, 2007)*
- Allonger les impulsions lasers
 - *Irradiance maximale : 35 GW/cm² (Cléon, 2007)*



Kojima, 2004

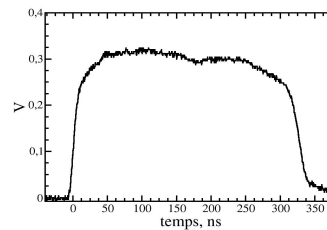
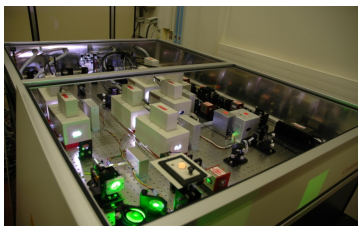


Cléon, 2007

Mesure instantanée dans les flammes : Quel laser?

🌐 Nouveaux lasers 532 nm

- Laser continu, découpé puis amplifié
 - *1.2 J, ou plus si possible*
 - *Durée réglable : 300 ns, jusqu'à 1μs*



Collection du signal

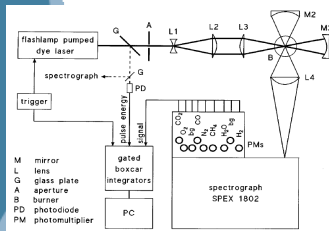
Optiques de collection

La faiblesse de la diffusion Raman impose d'utiliser des systèmes optiques de grande ouverture ($\sim f/2$). L'analyse multi-espèce nécessitant de collecter la lumière sur une large gamme de longueur d'onde, le système de collection doit être achromat. Il peut donc être constitué de lentilles achromats de large diamètre, ces lentilles ne pourront être trouvées que pour le visible. Dans l'UV, un système de collection par réflexion sera donc préféré : cassegrain ou miroir côté opposé au système de collection. Ce système de collection doit aussi s'adapter à l'ouverture souvent plus faible du spectrographe. Cela impose un grandissement nécessitant d'ouvrir la fente du spectrographe au détriment de la résolution spectrale.

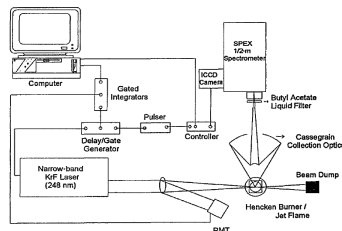
Mesure instantanée dans les flammes : Quelle collection?

Optiques de large ouverture

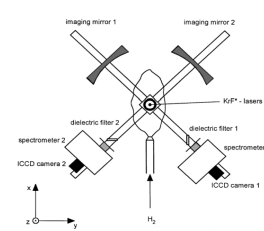
- ~ f/2 pour large Ω
 - Achromats
 - Large diamètre : VIS
 - UV : cassegrain ou miroir côté opposé au détecteur
 - Adaptation à l'ouverture plus faible des spectrographes
 - Grandissement du syst. de collection
- ♦ Ouverture de la fente du spectrographe au détriment de la résolution spectrale



Bergman, 1998



Nandula et al., 1994

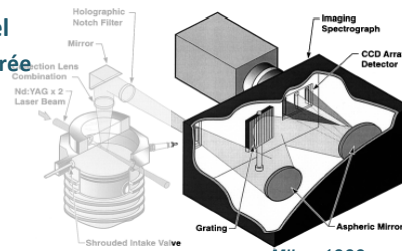


Brockhinke et al., 1996

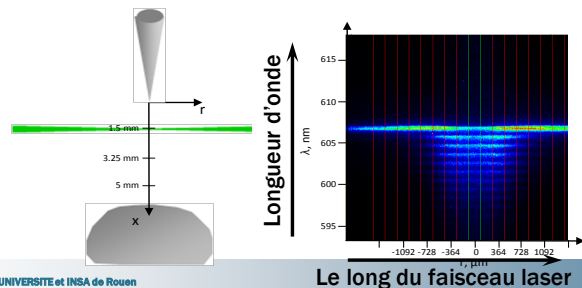
Mesure instantanée dans les flammes : Quelle collection?

spectrographe avec capteur matriciel

- Laser imagé le long de la fente d'entrée
- Image
 - 1 dim° : longueur le long du laser
 - 2° dim° : longueur d'onde



Miles, 1999



Lo et al., 2012

Les spectrographes

2 stratégies peuvent être adoptées, le progrès des capteurs tend à généraliser la deuxième solution.

1°/ spectrographe avec un jeu de PMTs

Un spectrographe assez large (focale ~ 0.75 m) est associé à un jeu de PMTs, disposés pour collectés la diffusion Raman de chaque espèces.

Certains PMTs sont aussi placés dans des fenêtres spectrales où aucune diffusion Raman n'est attendue pour estimer le bruit de fond dû à l'émission propre de la flamme et aux interférences par LIF.

Ce dispositif a longtemps été prépondérant, car les PMTs étaient les détecteurs offrant une détection efficace.

Les principaux désavantages d'un tel système :

- Système volumineux
- Custom et délicat à modifier
- Limité à des mesures en point un point
- Perte de l'information spectrale en mono-coup

Ses avantages sont :

- A été utilisé avec succès avec les principales sources de lasers
- Le gain de chaque PMT peut être adapté pour chaque espèce, permettant d'obtenir une large dynamique de mesure

2°/ spectrographe avec capteur matriciel

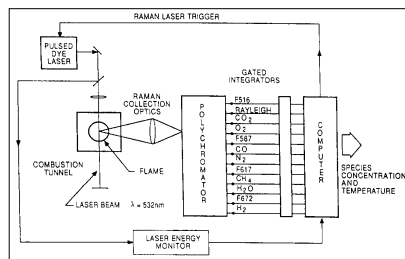
Un spectrographe de courte focale (0.25 m) est associé à un détecteur matriciel (CCD ou ICCD). Le faisceau laser est imagé le long de la fente d'entrée du spectrographe, et cette image est dispersée sur le capteur. Sur ce capteur, une dimension correspond donc à la longueur le long du laser, la seconde à la longueur d'onde. Les avantages de ce dispositif est qu'il offre la possibilité de mesurer les gradients spatiaux des différentes grandeurs scalaires mesurées, qu'il permet de conserver une information spectrale permettant une meilleure correction des interférences et des chevauchement de spectres.

Mesure instantanée dans les flammes : Quelle collection?

- 🌐 **Spectrographe avec PMTs**
 - Focale ~0.75 m
 - Un PMT pour chaque espèce

- ☹️ **Système volumineux, complexe**
- ☹️ **Limité à des mesures ponctuelles**
- ☹️ **Pertes de l'info° spectrale**

- 😊 **Adapté aux différents lasers**
- 😊 **Le gain de chaque PMT peut être adapté pour chaque espèce (extension de dynamique)**



Dibble et al., 1990

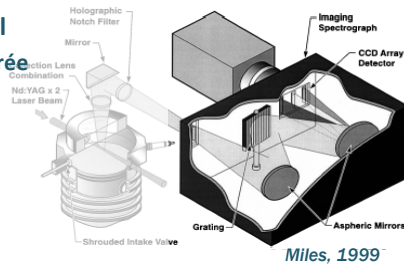
Les mesures dans les flammes nécessitent une obturation pour éviter de collecter l'émission de la flamme ou le rayonnement des suies. L'obturation est optimale si elle permet de limiter l'exposition à une durée proche de celle de l'impulsion laser. Les caméras ICCD permettent d'obtenir une obturation efficace, la porte de la caméra pouvant avoir une durée aussi courte que la nanoseconde. Cependant ces caméras se caractérisent par un bruit de photon important, d'où une mesure instantanée limitée par la faiblesse du rapport signal-sur-bruit. Le rendement quantique de leur photocathode (au max 40% dans le visible) reste aussi plus faible que celui des caméras CCD, en particulier les backilluminated.

Les caméras CCD backilluminated présentent l'intérêt du rendement quantique très élevé (~90%) et d'un bruit de lecture très faible. Ces caméras permettent ainsi d'obtenir des spectres instantanés faiblement bruités et très reproductibles d'un tir à l'autre. Ces caméras présentent cependant un fort inconvénient pour la mesure dans les flammes, et la nécessité de leur ajouter un système d'obturation efficace, d'autant que les pixels photosensibles qui collectent le rayonnement sont aussi utilisés pour le transfert de charge. Il faut donc absolument protéger les pixels pendant la lecture de la caméra. Pour cela, des obturateurs à cristaux liquides ont été proposés, mais leur temps d'obturation n'est pas toujours suffisant et surtout leur transmission n'est que d'environ 40%. Des systèmes d'obturation mécanique rapides ont été proposés, permettant des temps d'exposition de l'ordre de $4\mu\text{s}$. L'amélioration de cette obturation reste encore une nécessité, dans les flammes lumineuses.

Mesure instantanée dans les flammes : Quelle collection?

🌐 spectrographe avec capteur matriciel

- Laser imagé le long de la fente d'entrée
- Image
 - 1^{dim} : longueur le long du laser
 - 2^e dim^o : longueur d'onde



😊 Mesure 1D : gradients accessibles

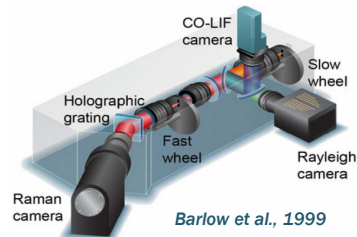
😊 Info^o spectrale conservée

- 😊 Corr^o des interférences et chevauchements de spectres

😊 Même dynamique pour chaque espèce

😊 Obturation / signal-sur-bruit

- 😊 ICCD
 - 😊 Fort bruit de photon
- 😊 CCD backilluminated
 - 😊 Difficulté d'obturation



Les phénomènes de diffusion se caractérisent par leur aptitude à conserver la polarisation de l'onde incidente, leur donnant un faible rapport de dépolarisation. Cette propriété peut être utilisée pour réduire les interférences avec d'autres rayonnements dépolarisés : émission de la flamme, LIF, LII.

Le principe consiste à acquérir le signal suivant 2 polarisations croisées par rapport au laser incident. Pour cela, soit la polarisation du laser est tournée de 90° , soit la lumière est collectée suivant 2 polarisations différentes (rotation de 90° du polariseur sur le système de collection).

Ces dispositifs ne permettent généralement pas l'acquisition simultanée des 2 polarisations, et ne sont donc pas très adaptées aux situations où les signaux d'interférences fluctuent beaucoup d'un tir à l'autre.

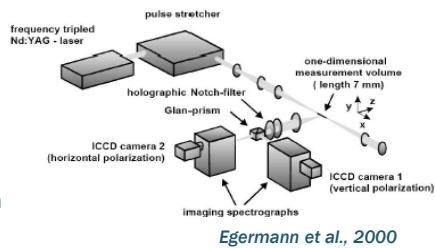
Utilisation des propriétés de polarisation

Diffusion :

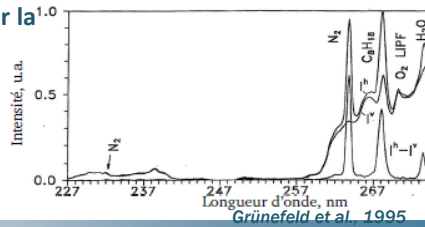
- faible rapport de dépolarisation

Acquisition suivant 2 polarisation croisée par rapport au laser

- Rotation de 90° du laser
- Rotation de 90° d'un polariseur sur la collection



En combustion turbulente, envisager la correction en simultané



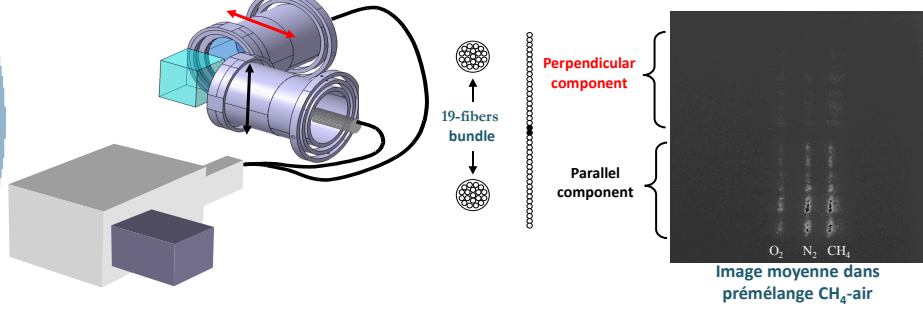
Des configurations ont été proposées pour faire des corrections instantanées en collectant simultanément les rayonnements suivant 2 polarisations croisées : elles reposent sur la collection simultanée avec 2 polariseurs croisés.

Nous présentons ici un dispositif permettant de faire cette acquisition sur une seule caméra et avec un seul spectrographe.

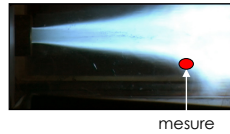
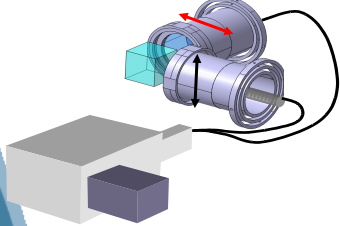
Cette correction est efficace et elle améliore ainsi nettement la précision des mesures Raman. Il faut cependant garder à l'esprit que si les signaux parasites ainsi supprimés étaient intenses, le signal de diffusion Raman restera affecté du bruit initial de la mesure (proportionnel à la racine carré du signal avec interférence).

Utilisation des propriétés de polarisation

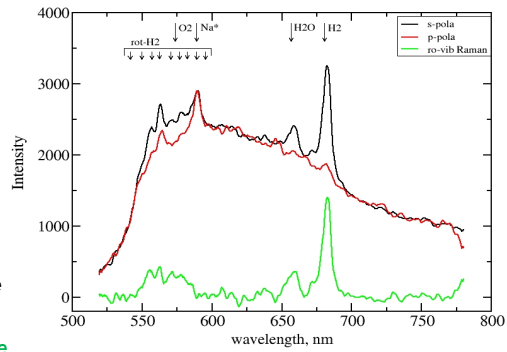
- 🌐 **Correction instantanée**
 - Collection simultanée des deux composantes de polarisation
 - Une seule caméra et un seul spectrographe
- 🌐 **ICCD caméra pour l'obturation rapide (150 ns)**
 - Bruit de photons



Le système de collection



- 🌐 **Composante perpendiculaire**
 - lumières non-polarisées
 - fluorescence
 - diff° Raman rot. pur
- 🌐 **Composante parallèle**
 - fluorescence
 - diff° Raman rot. pur
 - diff° Raman rovibrationnelle
- 🌐 **différence**
 - diff° Raman rovibrationnelle



Bibliographie

Ouvrages :

- Long, D.A., *Raman spectroscopy*. 1977, London: McGraw-Hill
- Eckbreth, A.C., ed. *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*. 2nd Edition ed. Combustion Science Technology Book Series. Vol. 3. 1996, Gordon and Breach Publishers
- Barlow, R.S., C.D. Carter, and R.W. Pitz, *Multiscalar Diagnostics in Turbulent Flames*, in *Applied Combustion Diagnostics*, K. Kohse-Höinghaus and J.B. Jeffries, Editors. 2002, Taylor and Francis: New York. p. 384-407

Thèses :

- Cléon, G., *Diffusion Raman Spontanée pour l'Etude de Flamme Cryotechniques Haute Pression*. 2007, Université de Rouen
- Lo, A., *Diffusion Raman Spontanée pour la Combustion Turbulente et les Plasmas*, prévue juillet 2012, Université de Rouen

Bibliographie

Articles

- Bergmann, V., et al., *Appl. Phys. B*, 1998. 66(0): p. 489-502.
- Barlow, R.S., et al., *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009. 32(1): p. 945-953
- Brockhinke, A., Kohse-Höinghaus, K., Andresen, P., *Optics Letters*, 1996. 21(24): p. 2029-2031.
- Dibble, R.W., Stårner, S.H., Masri, A.R., Barlow, R.S., *Appl. Phys. B*, 1990. 51(0): p. 39-43
- Egermann, J. et al., *Proceeding of the Combustion Institute*, 2000. 28: p. 1145-1152
- Fuest, F., et al., *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011. 33(1): p. 815-822
- Grünefeld, G., V. Beushausen, and P. Andresen, *Appl. Phys. B*, 1995. 61: p. 473-478
- Kojima, J., Nguyen, Q.-V., *Meas. Sci. Technol.*, 2004. 15: p. 565-580
- Kojima, J. and Q.-V. Nguyen, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2005. 94(3-4): p. 439-466
- Laurendeau, N.M., *Progress in Energy and Combustion Science*, 1988. 14(2): p. 147-170
- Lo, A., et al., *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2012. 107: p. 229-242
- Meier, W. and O. Keck, *Meas. Sci. Technol.*, 2002. 13: p. 741-749
- Miles, P., *Applied Optics*, 1999. 38(9): p. 1714-1732
- Nandula, S.P., Brown, T.M., Pitz, R.W., DeBarber, P.A, *Optics Letters*, 1994. 19(6): p. 414-416
- Nooren, P.A., et al., *Appl. Phys. B*, 2000. 71(0): p. 95-111
- Raman, C.V., *Indian Journal of Physics*, 1928. 2: p. 387-398