

n° Alph 157551

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel DELHAYE

Attaché de Recherches C.N.R.S.



PREMIÈRE THÈSE

Étude d'une nouvelle méthode d'observation
de réactions chimiques par enregistrement
photoélectrique rapide de spectres Raman

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 27 Juin 1960 devant la Commission d'examen

M. ROIG

Président

M^{lle} M.L. DELWAULLE

M. J. BROCHARD

M. A. ROUSSET

} *Examineurs*

UNIVERSITÉ DE LILLE – FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN

M. LEFEBVRE, Professeur de Chimie appliquée et Chimie de la Houille.

ASSESEUR

M. ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité industrielle .

DOYENS HONORAIRES

MM. CHATELET et PRUVOST

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELLON, CHAUDRON, CORDONNIER, DECARRIERE, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

MM. BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico
chimie industrielles.

BONTE, Géologie appliquée.

BROCHARD, Physique.

CORSIN, Paléobotanique.

DECUYPER, Mathématiques.

DEFRETIN, Biologie marine.

DEHEUVELS, Analyse supérieure et

Calcul des probabilités.

DEHORS, Physique industrielle.

Mlle DELWAULLE, Chimie minérale.

MM. DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral.

DUPARQUE, Géologie et Minéralogie.

DURCHON, Zoologie.

GABILLARD, Radioélectricité et Electronique.

J. GERMAIN, Chimie générale et Chimie organique.

GLACET, Chimie.

HEIM DE BALSAC, Zoologie.

HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée.

KAMPE de FERRET, Mécanique des fluides.

KOURGANOFF, Astronomie.

LEBEGUE, Chimie agricole et Botanique P.C.B.

MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des Fluides.

PARREAU, Mathématiques.

POITOU, Algèbre supérieure.

ROIG, Physique générale.

ROSEAU, Mécanique rationnelle et expérimentale.

WATERLOT, Géologie houillère.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. DELATTRE, Géologie.

HEUBEL, Chimie.

LEBRUN, Radioélectricité et électronique.

MONTREUIL, Chimie Biologique.

Mlle MARQUET, Mathématiques.

MM. PEREZ, Physique P. C. B.

SAVARD, Chimie générale.

TILLIEU, Physique.

TRIDOT, Chimie appliquée

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BOUISSET, Physiologie animale.

CERF, Mathématiques.

Mlle CHAMFY, Mathématiques.

MM. GUILBERT, Physique.

LINDER, Botanique.

MM. LUCQUIN, Chimie.

LURÇAT, Physique.

MARION, Chimie.

VIVIER, Zoologie.

WERTHEIMER, Physique.

Mme BOUCHEZ, Secrétaire.

A mon Père

A ma Femme

A notre étroite collaboration

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Lille, sous la direction de Mademoiselle Delwaille, Professeur. Il m'est agréable de lui exprimer ici ma vive reconnaissance pour la confiance et la constante sollicitude qu'elle m'a témoignées.

Qu'il me soit permis de rendre hommage à la mémoire de Monsieur le Professeur Félix François, dont la bienveillante amitié a éclairé mes débuts dans la recherche scientifique.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. Roig et Monsieur le Professeur J. Brochard, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse, et m'ont fait bénéficier de leur haute compétence par leurs conseils et leurs encouragements.

Je remercie également Monsieur le Professeur A. Rousset de la Faculté des Sciences de Bordeaux, qui a bien voulu me faire l'honneur de se joindre aux membres de ce jury, et d'apporter au présent travail la caution de sa haute autorité scientifique.

Ces recherches ont été poursuivies grâce à l'appui matériel du Centre de la Recherche Scientifique.

Monsieur J. Lecomte, Membre de l'Académie des Sciences, Directeur de Recherches, a bien voulu être mon Parrain de Recherches. Je le prie d'accepter l'expression de ma très respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux.

INTRODUCTION

La spectroscopie Raman a, depuis une trentaine d'années, très souvent permis de résoudre des problèmes d'ordre chimique. Cependant ses applications dans ce domaine ont été généralement limitées à l'étude de molécules stables, ou de systèmes chimiques dont l'évolution est très lente. En règle générale, il semble qu'aucune étude n'ait été tentée par cette méthode pour des temps de demi-réaction inférieurs à une heure environ. Les installations d'enregistrement photoélectrique les plus récentes et les plus perfectionnées n'autorisent en effet que des vitesses maxima d'exploration des spectres de l'ordre de 600 cm^{-1} par minute.

L'extension de cette méthode non destructive à l'observation de milieux réactionnels *en évolution rapide* nous a semblé d'un grand intérêt, car elle ouvre un domaine neuf aux études de cinétique chimique. C'est en particulier au cours de recherches sur les réactions d'échanges d'halogènes entre composés minéraux que la spectroscopie rapide nous a paru nécessaire. Ce besoin nous a incité à rechercher, pour chaque élément d'une installation de spectrométrie photoélectrique, les améliorations susceptibles de diminuer la durée nécessaire à l'enregistrement d'un groupe de raies Raman.

Les montages présentés dans cette étude réalisent l'exploration photoélectrique des spectres en un temps *de l'ordre de la seconde*, ce qui permet l'examen de réactions de courte durée. Les spectres apparaissent directement sur l'écran d'un oscilloscope cathodique, sont enregistrés soit par photographie, soit par cinématographie des oscillogrammes, et peuvent également être conservés dans une "mémoire" à ruban magnétique.

Nous commençons cette étude en rappelant la structure classique d'une installation d'enregistrement photoélectrique de spectres Raman. Nous résumons brièvement les principes qui ont servi de guide aux auteurs de montages à enregistrement lent, en insistant sur les raisons qui les ont *toujours* amenés à considérer la réduction de la vitesse d'analyse comme le principal moyen d'améliorer le rapport signal/bruit.

Nous exposons ensuite les hypothèses qui nous ont permis de nous affranchir partiellement de cette sujétion lors de la conception d'un montage à enregistrement rapide. Cela nous amène à traiter le problème du rapport signal/bruit en considérant que la durée d'un enregistrement est déterminée *à priori* par le problème chimique à résoudre. En effet, le système chimique que l'on désire étudier impose non seulement le choix de la résolution optique et de la région du spectre où se trouvent les raies caractéristiques, mais aussi le choix d'une vitesse d'analyse suffisante pour que les enregistrements successifs permettent de suivre l'évolution des réactions.

Vu sous cet angle, le problème nécessite de préciser les limites de ce que nous appellerons le "signal utile", et d'envisager les sources de bruit de façon

moins schématique que dans le cas des enregistreurs lents, en tenant compte en particulier de l'allure de leur *spectre de fréquences*. Cette étude permet de dégager l'influence que peut avoir le dispositif de "balayage" des spectres sur la structure du signal et fait apparaître un avantage que procure la modulation rapide par le spectromètre lui-même.

Nous proposons ensuite une série d'améliorations groupées selon deux tendances :

d'une part les techniques permettant d'accroître le signal utile, que nous avons poussées assez loin grâce à l'augmentation de la puissance de la source de lumière et à une luminosité accrue des systèmes optiques, ce qui diminue l'importance relative du Bruit de Photons.

d'autre part les méthodes de réduction des bruits de fond, qu'une étude approfondie permet de classer en plusieurs types :

a) la réduction du bruit à son origine même (par exemple refroidissement du photomultiplicateur) ;

b) le recours à une méthode d'opposition, possible seulement lorsque l'on peut disposer du "bruit" à l'état pur, en un point du montage où le "signal" n'existe pas encore. (par exemple élimination des fluctuations de la source de lumière par un système à double faisceau) ;

c) découpage dans le spectre de fréquences du bruit, de la bande passante strictement utile au signal (celle-ci étant, dans notre cas particulier, déterminée en fonction d'une vitesse d'analyse imposée) ;

d) découpage dans le temps, soit par modulation grâce à un interrupteur rotatif, soit par modulation de la source de lumière en impulsions.

Nous présentons enfin les résultats obtenus avec l'installation expérimentale d'enregistrement rapide que nous avons réalisée, en essayant de dégager, malgré la grande variété des problèmes envisagés, les limites actuelles et les progrès futurs de la méthode.

Quelques exemples d'application de cette technique à l'observation de réactions chimiques sont présentés et illustrés par des photographies et la projection de films cinématographiques.

PREMIÈRE PARTIE

ENREGISTREMENT RAPIDE DE SPECTRES RAMAN

CHAPITRE I

LES LIMITES IMPOSÉES

A LA VITESSE D'EXPLORATION DES SPECTRES

1 - RAPPORT SIGNAL/BRUIT -

Le but que nous cherchons à atteindre est avant tout la réduction du temps nécessaire à l'enregistrement d'un spectre. Il est cependant évident que les techniques que nous envisagerons ne seront valables que si elles fournissent des spectres Raman d'une qualité suffisante pour que la mesure des rapports d'intensités des raies ait un sens. Il est commode de présenter cette qualité sous la forme d'un rapport signal/bruit.

Ceci suppose que les qualités purement optiques du spectre ont été par ailleurs choisies en fonction des exigences particulières aux problèmes chimiques étudiés. C'est le cas, par exemple, de la résolution, déterminée nécessairement par la forme et la proximité des raies Raman caractéristiques des molécules étudiées.

Par analogie avec les problèmes radioélectriques, nous appellerons "signal" l'information utile constituée par les raies spectrales, et "bruit" l'information nuisible due aux fluctuations d'origines diverses qui se marquent par des déformations des courbes enregistrées.

Notons dès maintenant que le plus souvent ces fluctuations ne perturberont que très peu la position apparente des raies dans le spectre, donc la mesure des fréquences des vibrations moléculaires, mais qu'elles limiteront surtout la précision de la mesure des intensités relatives. Le "bruit" étant un phénomène aléatoire, il n'est pas possible d'en fixer l'amplitude, et on le représente généralement soit par le carré moyen des fluctuations de courant qu'il engendre dans le circuit électrique de l'enregistreur, soit par la puissance électrique qu'il dissiperait dans une résistance R choisie arbitrairement. Chaque fois qu'il sera question d'"amplitude" de bruit, ce mot devra être pris dans le sens de racine carrée de puissance. Le "signal" par contre est généralement intéressant par son amplitude sur les enregistrements, directement liée à un courant ou à une tension électrique dans le circuit de mesure, mais il sera parfois commode de le caractériser par la puissance qu'il développerait dans la résistance R . Toujours selon l'usage courant en radioélectricité, nous exprimerons la qualité d'un enregistrement de spectre en décibels selon les définitions suivantes :

$$N_{db} = 20 \log_{10} \frac{s}{b} = 10 \log_{10} \frac{\mathcal{S}}{\mathcal{B}}$$

où s = amplitude du signal, b = amplitude du bruit ;
 \mathcal{S} = puissance de signal, \mathcal{B} = puissance de bruit.

Tout le problème se ramènera en définitive, à l'étude des variations de ce rapport signal/bruit en fonction des paramètres sur lesquels on peut agir dans un montage de spectroscopie.

2 - RAPPEL DES SOLUTIONS CLASSIQUES -

Nous rappelons d'abord brièvement les problèmes que pose l'analyse *lente* des spectres Raman et examinerons ensuite les modifications qu'apporte l'analyse *rapide*.

Le schéma de principe d'une installation classique d'enregistrement photoélectrique de spectres Raman est rappelé sur la figure 1. L'échantillon contenu dans la cuve TR est éclairé par la lampe à mercure L à travers un filtre F, isolant la raie choisie pour l'excitation des spectres Raman. La lumière diffusée est reprise par l'"optique de transfert" dont le rôle est d'assurer l'illumination correcte de la fente du spectromètre. Celui-ci est un monochromateur isolant une bande spectrale étroite de largeur $\Delta\lambda$. Un dispositif de balayage mu par le moteur M_1 permet de modifier la position de la bande transmise pour explorer successivement les divers éléments du spectre de diffusion. Le flux lumineux sortant du spectromètre, reçu par un photomultiplicateur PM y engendre un signal électrique qui, après amplification, est appliqué à travers un filtre RC aux bornes d'un enregistreur. Celui-ci est muni d'un moteur M_2 qui assure le balayage de la bande de diffusion.

Le calcul de la puissance du signal lumineux reçu par le photomultiplicateur est bien connu, (4) (60) (18) (73) et se résume selon la formule :

$$W = M \cdot T \cdot B \cdot \frac{d\Phi}{d\lambda} \cdot (\Delta\lambda)^2 \cdot S \cdot \frac{h}{f}$$

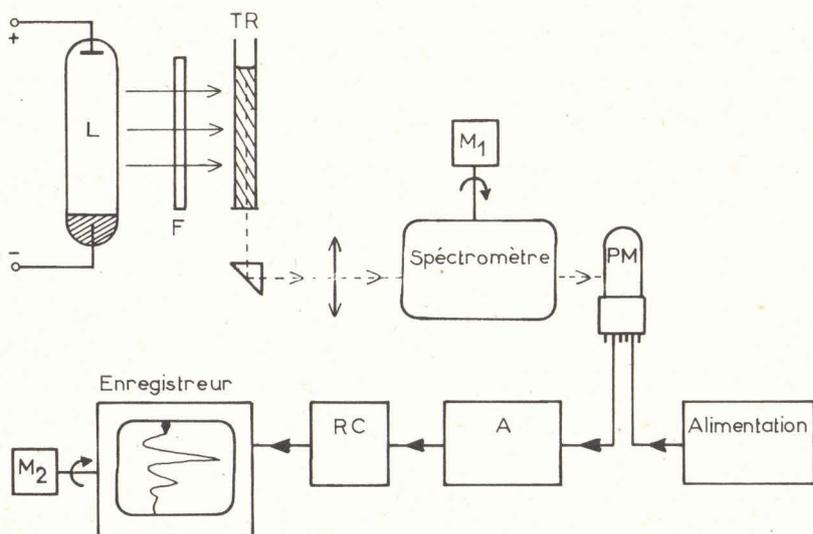


Fig. 1 - Enregistrement lent. Schéma général.

avec T = transmission de tout le système optique ;
 B = luminance de l'échantillon ;
 S = surface utile du collimateur, section du faisceau lumineux dans l'appareil dispersif ;
 h = hauteur de la fente ;
 f = distance focale du collimateur ;
 $\frac{d\phi}{d\lambda}$ = dispersion angulaire du spectromètre ;
 $\Delta\lambda$ = largeur de l'élément spectral isolé par les fentes ;
 M = taux de modulation.

La luminance du tube à échantillon, si on néglige l'absorption et l'effet de résonance est donnée par :

$$B = C_{\lambda} \cdot E \cdot l$$

où C_{λ} est le coefficient de diffusion pour la radiation λ ;
 E l'intensité de la lumière excitatrice ;
 l est la longueur éclairée du tube Raman, ou bien, s'il s'agit d'un tube à traversées multiples, le produit de la longueur par le nombre de traversées.

Le taux de modulation M est égal à 1 pour une installation à courant continu, et inférieur à 1 si l'on utilise un système à modulateur de lumière.

Notons que la largeur spectrale des fentes intervient par son carré dans le cas où elle est inférieure à la largeur propre des raies analysées, ce qui est souvent réalisé au cours de l'étude des bandes Raman diffusées par des liquides. Il n'en est plus de même lorsqu'on ouvre plus largement les fentes, l'optimum du produit Résolution \times Luminosité étant généralement obtenu lorsque $\Delta\lambda$ est du même ordre de grandeur que la largeur de raie.

L'"étendue" du faisceau pénétrant dans le spectromètre croît avec la dispersion angulaire $\frac{d\phi}{d\lambda}$. En effet cette étendue $U = \frac{h \times a \times S}{f}$ est proportionnelle à la largeur a de la fente. Pour une résolution donnée, le choix d'un système à dispersion angulaire élevée, permet d'ouvrir plus largement les fentes, ce qui conduit à utiliser une plus grande part de la lumière émise par le volume de liquide diffusant.

L'ordre de grandeur de W au centre d'une raie est très variable selon les conditions expérimentales. La plupart des auteurs considèrent ce signal lumineux comme très faible. White et al. (73) trouvent par exemple, pour une installation de conception moderne (lampe Toronto 24 ampères, monochromateur à réseau, slicer et cuves à passages multiples) que le signal engendre dans le circuit d'anode du photomultiplicateur des courants de 10^{-11} à 10^{-12} ampères pour une tension d'alimentation de la chaîne de dynodes de l'ordre de 500 V. On en déduit que W doit être d'environ 10^{-16} W.

Dans toutes les installations d'enregistrement de ce type, les performances sont limitées par le niveau très faible du signal, superposé à des fluctuations aléatoires qui constituent le bruit de fond.

Ces fluctuations ont deux origines principales :

- les bruits de nature instrumentale, partiellement réductibles grâce à diverses précautions ;
- le bruit de photons, irréductible, dépendant seulement du nombre de photons qui provoquent l'émission d'électrons par la photocathode pendant une mesure.

On considère généralement que les bruits qui prennent naissance dans le photomultiplicateur sont largement prépondérants, et on admet que les fluctuations du signal de sortie sont données par :

β = puissance de bruit = $A (i_s + i_t + i_p) \Delta f$.

L'"amplitude" du bruit, b , variera comme

$$\sqrt{i_s + i_t + i_p} \times \sqrt{\Delta f}$$

où Δf = bande passante des circuits ;

i_s = courant de signal utile (raies Raman) ;

i_t = courant dû à l'émission thermoélectronique de la photocathode ;

i_p = courant dû à la lumière parasite superposée aux raies Raman.

Les courants i_s et i_p sont responsables du bruit de photons et il est généralement admis que le courant d'origine thermique i_t engendre la majeure partie du bruit instrumental ou bruit de récepteur.

L'importance relative de ces trois sources de fluctuations a été estimée par certains auteurs en fonction des conditions particulières aux montages qu'ils décrivent.

Marrinan indique par exemple qu'il est possible de gagner un facteur 5 en refroidissant le photomultiplicateur vers -80° ce qui réduit le bruit thermique à une valeur voisine de celle du bruit de photons (44).

Kemp estime par ailleurs qu'avec une lampe Toronto, les bruits de photons et de récepteur sont du même ordre dès la température ordinaire. La plupart des auteurs, s'appuyant sur une estimation de ce genre, ont conclu à l'inutilité d'un dispositif de refroidissement du phototube.

A partir des expressions approchées rappelées plus haut, on peut calculer le rapport signal/bruit = N , qui sera à une constante près égal à :

$$\frac{i_s}{\sqrt{i_s + i_t + i_p} \times \sqrt{\Delta f}}$$

Si on admet que le bruit de photons du signal utile est prépondérant, N variera comme la racine carrée du signal utile. Nous avons vu que, dans les meilleures conditions, le maximum de signal i_s , proportionnel aux flux lumineux reçus par la photocathode, est déterminé par le coefficient de diffusion C_λ pour la raie étudiée, le carré de la largeur de fente $(\Delta\lambda)^2$ et une constante propre à chaque installation K .

$$i_s = C_\lambda \cdot (\Delta\lambda)^2 \cdot K$$

Le rapport signal/bruit compté en amplitudes varie donc, très approximativement, comme $\frac{\Delta\lambda}{\sqrt{\Delta f}}$, si l'on suppose que tous les autres paramètres groupés dans la constante K ont été amenés à leur valeur optimale lors de la conception du montage.

La largeur de fente $\Delta\lambda$ étant fixée par la résolution qu'exige l'étude spectroscopique envisagée, on est amené à considérer que le seul paramètre sur lequel il est possible d'agir dans une installation donnée reste la bande passante Δf . (61) (44).

Divers montages sont couramment employés pour réduire la bande passante des circuits d'enregistrement. Citons par exemple l'usage très répandu d'amplificateurs sélectifs associés à une modulation du faisceau lumineux, qui permet de réduire Δf à moins de 1 Hz avec une bonne atténuation des composantes de bruit à fréquence élevée. Cette bande de 1 Hz reste encore le plus souvent trop large, et il est nécessaire d'adjoindre à l'enregistreur un circuit d'amortissement réglable, ou plus simplement un circuit à résistance-capacité dont la constante de temps peut être ajustée entre 1 seconde et 1 minute environ.

Le dernier problème à envisager, et le plus épineux, reste alors le calcul des déformations du signal utile qu'entraîne la réduction de la bande passante. Une solution de compromis permet d'estimer la vitesse limite de balayage en fonction de la constante de temps, si on se fixe par ailleurs la résolution et l'erreur maxima permise sur la mesure des hauteurs de raies.

Le calcul n'est cependant pas possible avec précision dans le cas général, car il nécessiterait la connaissance de données mal connues en pratique, qui sont :

- le profil instrumental qu'enregistrerait le spectromètre explorant une raie infiniment fine à une vitesse infiniment faible.

- le "profil spectral" de toutes les raies Raman dont l'étude, délicate, n'a été faite que dans de rares cas particuliers (18) (16).

On se contente généralement de supposer le profil instrumental triangulaire et de construire une courbe d'erreur pour des raies hypothétiques de forme simple. Luther et al. (42) ont fait ce travail pour un profil rectangulaire, tandis que Stamm et Saltzman ont proposé un profil de raies plus proche de la réalité (61).

Pour des travaux où la précision des mesures d'intensités de raies est nécessaire, on admet que le temps minimum de balayage d'une région spectrale égale à une largeur de fente, doit être de 3 à 10 fois la constante de temps de l'enregistreur. Certaines publications mentionnent non pas la constante de temps, mais le "temps de réponse à 99 pour cent" déterminé semi-empiriquement. Cette grandeur assez mal définie a au moins le mérite de tenir compte des phénomènes transitoires qui donnent à l'enregistreur associé à un montage complexe une "réponse" souvent très différente de la loi exponentielle qui sert en principe à définir une constante de temps.

Notons enfin que la précision des mesures d'intensité est améliorée au détriment de la résolution, lorsque la fente de sortie est plus large que la fente d'entrée.

3 - VITESSES MAXIMALES DES SPECTROMETRES -

Les vitesses d'exploration sont couramment de l'ordre de quelques dizaines de cm^{-1} par minute pour des raies intenses et des résolutions moyennes, tandis que les études de raies faibles, ou bien à résolution élevée sont beaucoup plus lentes.

Nous essaierons, pour conclure ce tour d'horizon sur les spectromètres Raman de déterminer la vitesse d'exploration maximale permise pour les installations les plus perfectionnées.

Il est à remarquer que les enregistreurs presque universellement employés sont du type potentiomètre à équilibrage automatique. Le temps de réponse le plus court de toutes les installations est donc forcément limité pour des raisons mécaniques par la vitesse maximale du moteur d'équilibrage de l'enregistreur. Le temps de parcours de la totalité de l'échelle par la plume est généralement de l'ordre de la seconde, et l'on peut estimer que l'usage de circuits de constante de temps inférieure à quelques dixièmes de seconde n'aurait plus de sens dans ces conditions.

En dehors de toute considération sur le rapport signal/bruit, la rapidité d'exploration des spectres, au moyen d'une fente de 10 cm^{-1} par exemple, ne pourrait donc en aucun cas dépasser une limite de quelques centaines de cm^{-1} par minute sans qu'il en résulte une mutilation des raies inadmissible même pour une observation qualitative.

La lecture d'un grand nombre de publications concernant des spectromètres Raman, ainsi que des notices publiées par les constructeurs de quantomè-

tres existant sur le marché, ne peut que confirmer la validité de cette estimation.

Nous donnons dans le tableau 1 quelques exemples choisis parmi les installations les plus rapides.

Tableau 1

Vitesses maximales des Spectromètres Raman

Constructeur	Système dispersif	Lampe	Vitesses en $\text{cm}^{-1}/\text{min}$.		Constante de Temps	
			Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Hilger E 612 (33)	Prismes	Menzies	20	240	0,7 sec. (temps de réponse)	
Long, Milner, Thomas (41)	Prismes	Toronto	16,6	200	0,2 sec.	64 sec.
Steinheil (63)	Prismes	S 700		360	0,25 sec.	32 sec.
Perkin Elmer (51)	Réseau	Toronto ARL		300		
White, Alpert, De Bell (73)	Réseau	Toronto		600	0,8 sec.	12 sec.
Cary (APL) (6)	2 Réseaux	Toronto	$\frac{1}{10\ 000}$	600	0,5 sec. (Natural period)	60 sec.

4 - ENREGISTREMENT RAPIDE -

Nous avons tout d'abord construit sur ces bases une installation d'enregistrement lent dont les performances sont comparables à celles des spectromètres Raman cités plus haut. Lorsque nous avons ensuite cherché à préciser le problème de l'enregistrement rapide en nous aidant de l'observation du fonctionnement de ce premier montage lent, les raisonnements précédents nous ont semblé sur certains points un peu trop schématiques et cela nous amena à formuler les remarques suivantes :

- Dans la pratique courante de la spectroscopie Raman de substances à l'état liquide, le niveau du signal utile peut être accru suffisamment pour que le bruit de photons ne soit pas la cause principale de limitation des performances.

- D'autres causes de fluctuations, que nous passerons plus loin en revue, mériteraient de retenir l'attention. Ces bruits d'origine instrumentale ont été le plus souvent négligés, et il semble parfois que leur méconnaissance ait entraîné une surestimation de la grandeur du bruit de photons. Ils sont en effet, comme ce dernier, irréductibles par la plupart des artifices classiques, tels le refroidissement du phototube ou la modulation du faisceau lumineux.

- L'ensemble des fluctuations ne peut pas être considéré comme un "bruit blanc" et l'allure des spectres de fréquences doit être prise en considération lors de l'étude du rapport signal/bruit.

- Au lieu de se contenter d'amener les différents bruits à des niveaux égaux, il est tout à fait rentable de chercher à réduire chacun d'eux au niveau le plus faible possible.

Nous indiquerons dans les chapitres suivants un certain nombre d'améliorations qui permettent de tirer parti de ces remarques, dans un montage où la

vitesse d'analyse est très grande. Dans notre cas, en effet, l'accumulation des améliorations de détail s'est avérée fructueuse, puisque c'est finalement le produit de tous les gains partiels qui permet d'aboutir à un résultat qui paraissait en première approximation inconcevable.

5 - CALCUL DE LA BANDE PASSANTE UTILE -

Pour déterminer la bande passante utile des circuits du lecteur photoélectrique, il est nécessaire de connaître le spectre de Fourier du signal électrique résultant de l'exploration cyclique rapide d'un spectre optique.

Le problème diffère de celui que posait l'exploration lente à cause du type de balayage utilisé. Si nous désirons suivre l'évolution d'une réaction chimique au cours du temps, nous caractériserons les molécules étudiées par un petit nombre de raies choisies dans leur spectre Raman, aussi proches que possible les unes des autres. Les variations d'intensité de ces raies seront suivies par exploration cyclique de cette région étroite du spectre, suivant un des deux modes de balayage suivants :

figure 2 Balayage "en dents de scie" à retour rapide ;
figure 3 Balayage "en dents de scie symétriques".

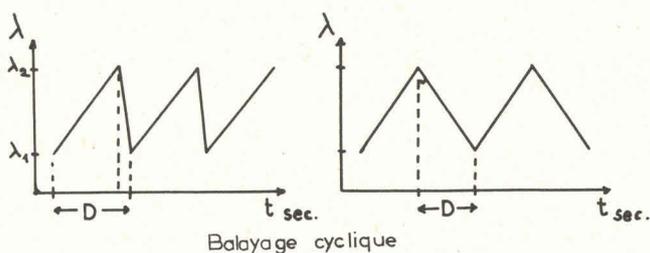


Fig. 2

Fig. 3

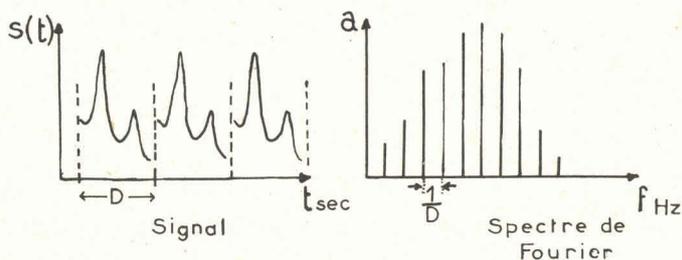


Fig. 4

Le caractère périodique de ce balayage apparaîtra intéressant si nous nous plaçons du point de vue de l'information utile. Le signal est en effet superposé à un bruit de fond qui n'est pas un "bruit blanc", mais comporte des composantes à très basse fréquence intenses.

a) Limite inférieure de la bande passante.

Appelons le signal $s(t)$ fonction continue du temps, et cherchons à le caractériser par son spectre de fréquences.

Notons que pour obtenir celui-ci, il faut toujours supposer que le signal a une durée finie D et qu'il se reproduit avec la périodicité D . Dans notre cas particulier, il ne s'agit pas là d'un artifice de calcul, mais d'une réalité.

La décomposition en série de Fourier de $s(t)$ sera donnée par :

$$s(t) = \sum_{n=0}^{n \rightarrow \infty} a_n \sin \left(\frac{2\pi n}{D} t - \varphi_n \right)$$

le spectre de fréquences est donc constitué de "raies" de hauteur a_n séparées par des intervalles $df = \frac{1}{D}$, ce qui veut dire que ces "raies" seront d'autant plus éloignées les unes des autres que la durée d'un cycle d'exploration sera plus courte (fig. 4).

Une constatation importante intervient alors : le plus souvent la mesure de l'intensité absolue des raies du spectre optique n'est pas utile, ces raies sont seulement comparées entre elles et le fond continu optique auquel elles sont superposées n'a d'intérêt que par ses variations. Il en résulte qu'il n'est pas nécessaire de tenir compte de la fréquence zéro du spectre de Fourier, et que la limite inférieure de la bande passante utile des circuits est $\frac{1}{D}$. Cette constatation peut aussi être envisagée sous un autre aspect : si l'amplificateur passe la fréquence zéro, les fluctuations à très basse fréquence seront enregistrées avec le signal, mais gêneront très peu la mesure des intensités lors du dépouillement des enregistrements.

b) Limite supérieure de la bande passante,

Bien que le spectre de fréquences du signal ne puisse pas être complètement calculé en pratique, nous pouvons déterminer, en fonction de la vitesse d'analyse et de la résolution optique du spectromètre, la fréquence la plus élevée qu'il est utile de transmettre.

Les spectromètres Raman travaillent toujours à une résolution très inférieure à la résolution intrinsèque du système dispersif, avec des fentes suffisamment larges pour que les phénomènes de diffraction puissent en première approximation être négligés.

La résolution optique est donc déterminée par la largeur des fentes d'entrée et de sortie, que nous supposerons égales.

Appelons a cette largeur de fente, V la vitesse d'exploration, $\tau = \frac{a}{V}$ sera le temps de balayage d'un intervalle spectral égal à la largeur de fente.

On peut admettre que le plus petit motif du signal que le spectromètre puisse analyser est un détail de durée τ et que la limite supérieure de la bande passante juste nécessaire pour transmettre ce signal est $B = \frac{1}{\tau} = \frac{V}{a}$.

Si on donne aux circuits une bande passante B , la présence des raies mêmes faibles, sera décelable avec certitude, mais la mesure de rapports d'intensités sera peu précise. En général, pour l'étude semi-quantitative des spectres Raman une précision suffisante sera atteinte pour une bande passante égale à $3 B$.

c) Spectre de fréquences du signal,

L'exploration cyclique rapide d'un spectre optique par un spectromètre photoélectrique fournit donc un signal dont le spectre de fréquences est plus étendu que dans le cas d'un balayage lent.

En revanche, ce spectre peut, pour les études que nous envisageons, ne pas comporter de fréquences très basses, ni la fréquence zéro.

Ce décalage dans l'échelle des fréquences, qui peut sembler négligeable, prendra de l'intérêt lorsque nous aurons montré au cours de l'étude des différentes causes de bruit de fond que c'est précisément au voisinage de la fréquence zéro que certains bruits deviennent anormalement intenses.

En résumé, les limites de la bande passante utile seront données par :

$$\frac{1}{D} \ll f_{\min.}$$

$$\frac{3}{\tau} > f_{\max} \geq \frac{1}{\tau}$$

D = durée d'un cycle de balayage ;

τ = durée d'exploration d'une largeur de fente.

Il n'est cependant pas nécessaire le plus souvent de recourir aux limitations extrêmes que nous suggérons. En particulier, dans la plupart des enregistrements que nous présentons à la fin de cet exposé, le signal était intense, et la bande passante a été choisie *très largement*. Il n'en est pas moins intéressant de souligner le gain supplémentaire que peut procurer une juste limitation de la bande utile lors de l'étude d'échantillons peu diffusants, troubles ou absorbants.

Tableau 2

Exemples numériques			
Région de spectre Raman explorée à chaque cycle	A	500 cm ⁻¹	50 cm ⁻¹
Vitesse de balayage	V	30 000 cm ⁻¹ /min.	12 000 cm ⁻¹ /min.
Durée d'un cycle	D	1 sec.	0,25 sec.
Largeur de fente	a	10 cm ⁻¹	5 cm ⁻¹
Temps de montée	τ	0,02 sec.	0,025 sec.
Limites de la bande passante	$\frac{1}{D}$	1 Hz	4 Hz
	$\frac{1}{\tau}$	50 Hz	40 Hz
		Voir Fig. 5	Voir Fig. 6

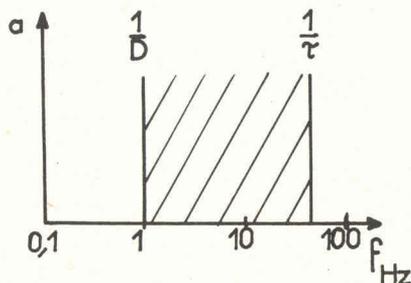


Fig. 5

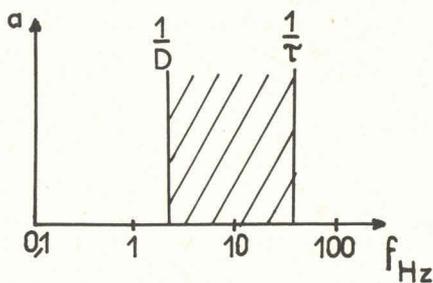


Fig. 6

CHAPITRE II

RÉDUCTION DES BRUITS DE FOND

Le bruit de fond qui entache les enregistrements photoélectriques de spectres Raman provient de causes très diverses. Nous avons tenté de rechercher systématiquement toutes les sources de fluctuations responsables de ce bruit. Cette étude s'est avérée très fructueuse. En effet, si les bruits de fond dus au récepteur photoélectrique, aux tubes et aux circuits électroniques sont bien connus et peuvent être assez facilement amenés très près de la limite que leur assigne la théorie, il en est d'autres, comme les fluctuations dues aux lampes à mercure ou à l'échantillon lui-même, qui semblent méconnus ou négligés, et qui jouent pourtant dans un montage d'enregistrement un rôle souvent prépondérant.

Nous envisagerons successivement les différentes causes de bruit dans l'ordre où elles se présentent en suivant le trajet du signal, depuis la source de lumière jusqu'à l'enregistreur.

1 - REDUCTION DES FLUCTUATIONS DE LA SOURCE DE LUMIERE -

L'intensité lumineuse des lampes à vapeur de mercure est affectée de fluctuations, même lorsque le dispositif d'alimentation électrique est stabilisé. L'importance relative de ce "bruit de source" dépend beaucoup du type de lampe utilisé, mais, malheureusement, ce sont les modèles à grande puissance nécessaires à l'obtention d'un signal intense, qui sont les plus affectés. En effet, les sources de lumière destinées à l'excitation de spectres Raman doivent fournir un spectre de raies fines, très intenses, aussi dépourvu que possible de fond continu et de raies parasites. Ceci ne peut être obtenu pratiquement qu'à partir de lampes à *cathode liquide*, maintenues à pression et à température peu élevées par refroidissement des parois.

L'émission d'électrons est due à une "tache cathodique", c'est-à-dire à un phénomène dont le mécanisme n'est pas encore très bien élucidé, qui se présente sous la forme d'une petite tache très brillante, située à la surface du mercure de la cathode et animée de mouvements désordonnés, très rapides. Ces mouvements apparaissent comme une première cause de fluctuations du courant parcourant la lampe. Les phénomènes dus à la recondensation du mercure sur les parois les plus froides constituent une autre cause évidente de fluctuations.

Bien qu'il ne soit pas possible d'empêcher totalement ce "bruit de source", un certain nombre de précautions peuvent être prises lors de la conception de la lampe, pour en réduire l'importance.

Citons en premier lieu une étude soignée du circuit de refroidissement qui évite que les chutes de gouttes de mercure ne masquent une partie du tube à décharge. G. Michel (47) a par exemple remarqué qu'une modification de la ventilation d'une lampe Toronto (ARL) réduisait beaucoup des variations d'intensité à caractère périodique très gênantes au cours des enregistrements. R. Dupeyrat

(19) a, d'autre part, muni certaines des lampes qu'il a réalisées d'un tube de retour destiné à recueillir la majeure partie du mercure condensé sur l'anode refroidie et à le ramener à la cathode sans passer par le tube à décharge.

La stabilisation de la température des électrodes grâce à une circulation d'eau en circuit fermé contrôlée par un thermostat, a été souvent proposée pour diminuer les fluctuations de régime des lampes. Nous avons effectué de nombreuses mesures dans ces conditions sur divers types de lampes à cathode de mercure liquide, et n'avons jamais constaté de stabilisation de l'intensité lumineuse. Il est possible d'observer pour des tubes à décharge de grande longueur, à moyenne puissance (type Toronto) un "palier" dans la caractéristique tension/courant, dont l'ordonnée dépend de la pression, donc de la température du tube et des électrodes, mais jamais dans nos expériences, ce palier n'a paru correspondre à un régime exempt de "bruit de source".

Puisque les fluctuations les plus importantes semblent dues à des causes purement mécaniques, c'est-à-dire à des mouvements incontrôlables du mercure *liquide* la seule amélioration valable serait d'éviter complètement la présence de mercure à l'état liquide. Cette condition ne peut être conciliée à une pression assez basse que dans des tubes à cathode chaude, où l'émission d'électrons nécessaire à l'entretien du plasma est assurée par un filament de tungstène à haute température, ou, mieux par une cathode à grande surface recouverte d'oxydes alcalino-terreux. Citons comme source de ce type les lampes étudiées par Menzies, où quatre tubes à cathodes chaudes connectés en série dissipent environ 1600 W (46). Si l'alimentation électrique est stabilisée, l'intensité lumineuse de tels tubes ne présente que des fluctuations négligeables.

D'autres défauts apparaissent cependant, dont les plus gênants sont les raies parasites dues au gaz et aux métaux volatils des électrodes. Le bon rendement lumineux des tubes commerciaux de ce type n'est en outre obtenu que grâce à une pression assez élevée, et il en résulte un élargissement important des raies du mercure. Nous décrivons un peu plus loin des lampes à haute fréquence qui ne présentent pas ces défauts (12) (27).

2 - REMEDES AU BRUIT ENGENDRE PAR LE TUBE RAMAN -

Nous n'envisageons que le cas de la spectroscopie des substances à l'état liquide, puisque la présente étude ne concerne ni les solides ni les gaz.

Le tube contenant le liquide en cours d'étude reçoit un rayonnement très intense. Bien que ce rayonnement soit filtré pour éliminer le mieux possible les raies de l'arc au mercure autres que la raie excitatrice, l'énergie absorbée par le liquide l'échauffe légèrement, ce qui provoque l'apparition de courants de convection. Divers cas peuvent se présenter :

a) Liquides optiquement vides mais dont l'indice de réfraction varie beaucoup en fonction de la température : les courants de convection, irréguliers, engendrent des fluctuations du flux lumineux reçu par la fente du spectromètre. Ces fluctuations affectent à la fois la raie Rayleigh et les raies Raman ;

b) Liquides contenant des particules diffusantes en suspension : les courants communiquent à ces particules des mouvements désordonnés. Ces mouvements n'ont qu'une influence négligeable sur l'intensité vraie des raies Raman, mais le spectromètre ne mesure qu'une intensité apparente : raie Raman + fond continu + lumière de diffusion parasite. Les enregistrements de spectres accusent donc des fluctuations surtout sensibles lors de l'exploration des régions proches de la raie excitatrice. Si nous insistons sur ce cas, c'est qu'il se présente souvent au cours de l'étude de substances chimiques de préparation ou de manipulation difficiles, pour lesquelles les méthodes classiques de purification et de nettoyage par filtration, adsorption, absorption, distillation ou évaporation s'avèrent inopérantes ou inapplicables.

c) Liquides optiquement vides dont l'indice varie peu avec la température. Dans ce cas idéal, malheureusement rare en pratique, les fluctuations dues aux courants dans le liquide peuvent être négligeables.

Pour réduire ces fluctuations il importe d'éviter de créer dans le liquide des zones de températures différentes. Le meilleur moyen pour obtenir un équilibre thermique est de placer le tube Raman, entouré d'une cuvette contenant une solution de nitrate alcalin destinée à absorber l'ultraviolet, à l'intérieur d'une chemise en verre où circule de l'eau tiède, dont la température optima peut être déterminée empiriquement. Un essai de remplacement de cette circulation d'eau par une solution de sel de cuivre absorbant mieux l'infrarouge, n'a fourni aucune amélioration appréciable.

Le choix du dispositif optique chargé d'illuminer le spectromètre à partir du tube Raman a une grande influence sur la transmission de ce type de fluctuations. L'optique de transfert est équivalente à un filtre modifiant le spectre du "bruit de tube". Tout système formant une image nette d'une tranche quelconque du liquide diffusant dans le plan de la fente du spectromètre sera capable de transmettre les variations rapides de l'intensité lumineuse diffusée. *Par contre, les combinaisons optiques où le tube Raman est conjugué de l'objectif du collimateur rendent l'installation peu sensible aux mouvements du liquide, car les fluctuations sont intégrées dans tout le volume du tube.*

3 - REDUCTION DES BRUITS DU PHOTOMULTIPLICATEUR -

L'influence de la température sur la sensibilité limite des photomultiplicateurs a été étudiée en particulier par Engström (21). La figure 7 reproduit les résultats publiés par cet auteur, qui semblent valables dans l'ensemble pour les photomultiplicateurs IP2I que nous utilisons. Le refroidissement vers -100°C ramène le courant d'obscurité à une valeur très faible et diminue corrélativement les fluctuations. Le gain obtenu porte donc surtout sur le bruit de "récepteur" bien que l'amélioration du vide influe également sur l'ionisation des gaz.

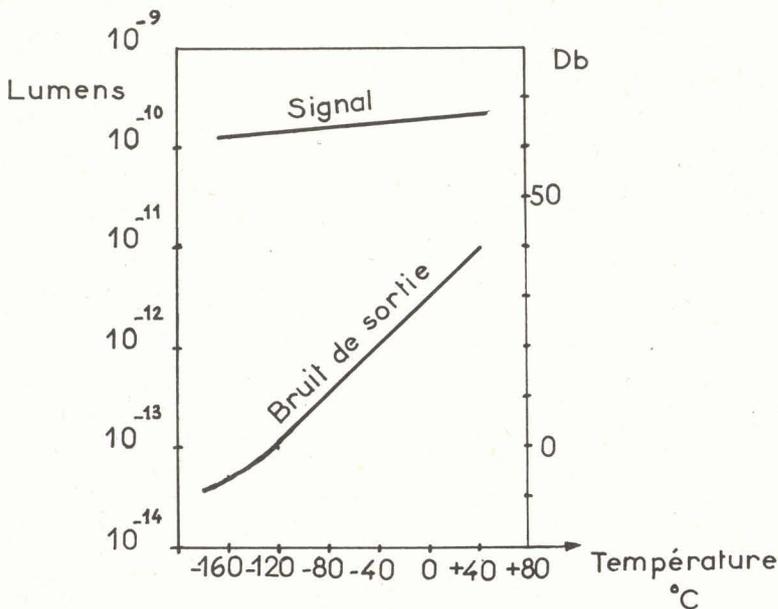


Fig. 7

Il est également possible de réduire une partie du courant d'obscurité par deux précautions de montage. D'une part, le compartiment contenant la photocellule doit être étanche et soigneusement desséché au moyen de gel de silice, ce qui réduit beaucoup les fuites ohmiques à la surface des isolants. Pour que la dessiccation des isolants du phototube situés à l'intérieur du culot soit rapide, il est commode d'en percer la matière plastique de plusieurs petits trous, ce qui est d'ailleurs réalisé par le constructeur pour les modèles RCA récents. Une autre précaution connue consiste à porter le blindage renfermant la photocellule à un potentiel voisin de celui de la cathode, mais qui doit être ajusté à une valeur optimale (65). Dans notre montage, c'est le bloc métallique de refroidissement, soigneusement isolé, qui joue ce rôle. Signalons que les essais que nous avons effectués sur des tubes IP2I et 931A semblent montrer que cette précaution est beaucoup plus rentable lorsqu'on l'applique à des tubes de qualité moyenne, tandis que des tubes déjà sélectionnés pour leur faible bruit s'en trouvent peu améliorés. Ceci confirmerait l'hypothèse selon laquelle la réduction du champ électrique autour de la cathode agit surtout sur les risques d'ionisation des gaz résiduels.

Dans le montage que nous avons réalisé, un photomultiplicateur R.C.A. IP 21 est placé dans un logement cylindrique pratiqué à l'extrémité supérieure d'une barre d'aluminium de 50 mm de diamètre, dont la partie inférieure munie d'ailettes à grande surface plonge dans un vase de Dewar contenant soit de l'acétone refroidie par de la glace carbonique, soit de l'azote liquide. La température au niveau du phototube dépend du niveau du liquide réfrigérant et peut être maintenue facilement vers -100°C . L'isolement thermique est assuré par de la mousse de polystyrène et de la paraffine. La photocathode reçoit la lumière sortant du spectromètre à travers une fenêtre en verre légèrement réchauffée par une résistance (fig. 8).

4 - COMPENSATION DES "BRUITS DE SOURCE" PAR UN MONTAGE DIFFÉRENTIEL (double faisceau) -

a) Principe.

Puisque certaines sources de fluctuations sont localisées dans une partie de l'installation située avant le spectromètre, où le "signal" tel que nous l'avons défini n'existe pas encore, il est possible d'imaginer des montages qui annulent ces fluctuations au niveau de l'enregistreur, par une méthode d'opposition.

Au lieu d'enregistrer simplement les variations du courant d'anode du photomultiplicateur au cours du balayage des spectres, on cherchera à le comparer à chaque instant à un *signal de référence* affecté des mêmes fluctuations que la source de lumière, ce qui éliminera le "bruit de source".

Différents montages ont déjà été proposés pour atteindre ce but (6) (33) (46).

La seule difficulté réelle est, à notre avis, de bien choisir le point de l'installation où sera placée la photocellule chargée de prélever ce signal de référence. Nous avons expérimenté trois montages, dont le dernier, qui paraît nouveau en Raman, est incontestablement le meilleur.

α) La cellule est éclairée par la lampe à mercure à travers un atténuateur et un filtre bleu. Il importe d'éviter que cette cellule puisse "voir" directement la tache cathodique. Le montage est simple, le niveau du signal de référence étant élevé, mais les résultats restent médiocres.

β) La cellule de référence est éclairée par une partie de la lumière diffusée par le tube Raman. On utilise à cet effet les images réfléchies par les surfaces des lentilles de l'optique de transfert. Le signal de référence suit alors fidèlement le bruit de source, tel qu'il est "vu" par l'échantillon, et la compensation devient meilleure qu'en α).

γ) Un photomultiplicateur, placé à l'intérieur du spectromètre, reçoit à travers un filtre bleu, la lumière réfléchie par la face d'entrée du prisme

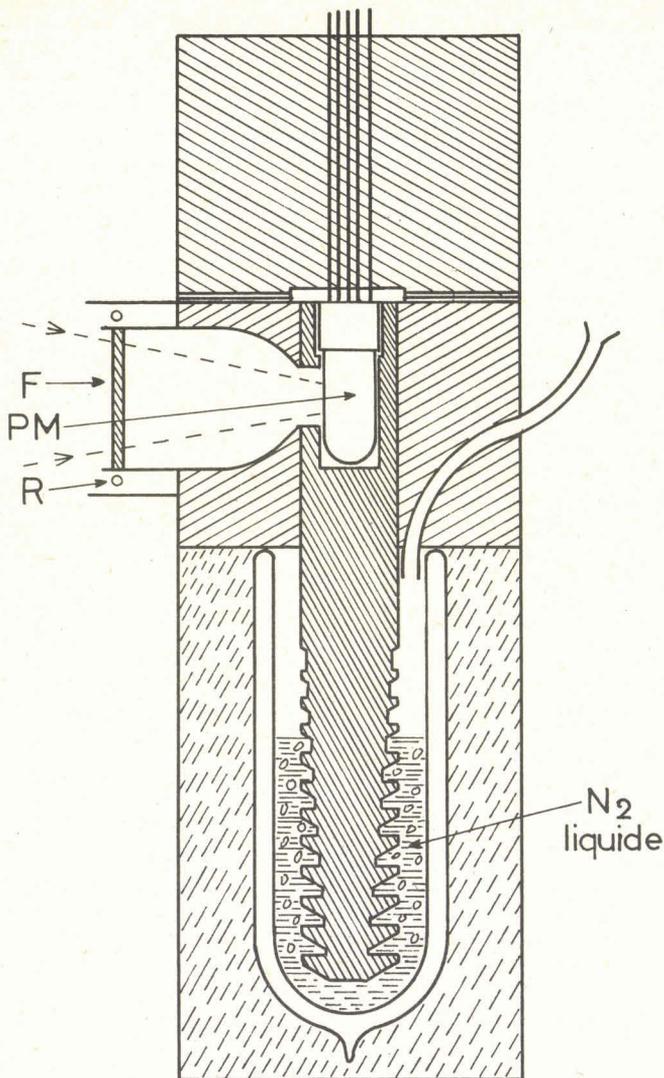


Fig. 8

(PM_2 sur la fig. 18). Le signal de référence suit ainsi les mêmes fluctuations que la lumière admise par la fente d'entrée, c'est-à-dire le "bruit de source" et le "bruit de tube" affectant la raie 4358 Å.

Cette troisième solution apparaît pratiquement excellente. Cependant, pour éliminer complètement le bruit de tube, il faudrait que le photomultiplicateur PM_2 soit muni d'un filtre absorbant seulement la raie 4358 Å, le signal de référence reproduirait les fluctuations de l'ensemble du spectre Raman et du fond continu. Le niveau risquerait alors d'être trop faible et ce perfectionnement ne nous paraît pas utile.

b) Montages électriques.

Le courant de la cellule ou du photomultiplicateur de référence est mesuré grâce à un convertisseur d'impédances muni du même filtre électrique que celui du faisceau de mesure.

Dans le cas d'enregistrements lents, la tension provenant du circuit de référence est appliquée aux extrémités du potentiomètre de mesure d'un enregistreur à équilibrage automatique (Philips) à la place de la tension continue étalon

prévue par le constructeur (fig. 9). L'appareil fonctionne alors en enregistreur de rapport.

Pour des enregistrements rapides, l'indicateur final est un oscilloscope cathodique. Nous avons essayé deux montages différents :

α) Le signal de référence contrôle le gain d'un étage amplificateur intermédiaire au moyen d'un tube à pente variable. La correction ne peut être considérée comme linéaire que pour des fluctuations de faible amplitude.

β) La source de haute tension d'alimentation des dynodes est commune aux deux photomultiplicateurs (fig. 10). Cette tension est asservie à l'intensité du faisceau de référence, et varie de façon à maintenir le courant de sortie du PM_2

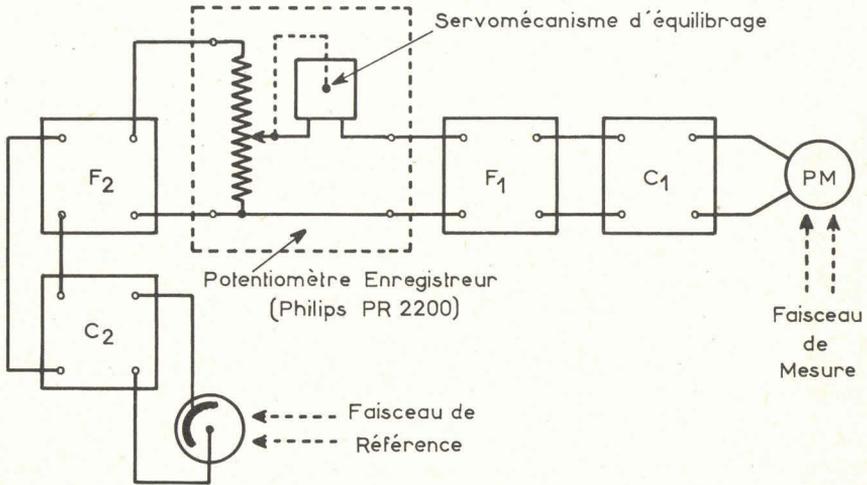


Fig. 9 - Montage différentiel pour enregistrement lent.

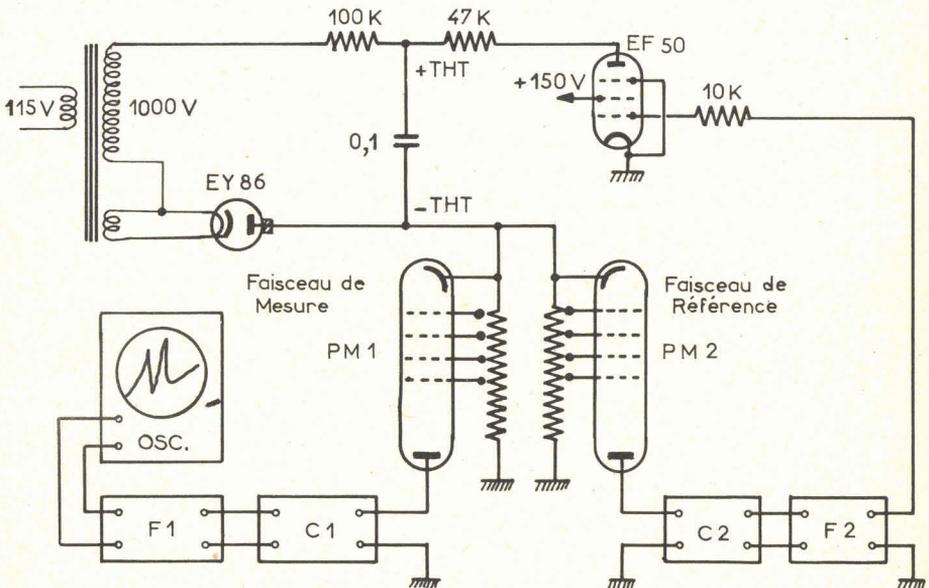


Fig. 10 - Alimentation des Photomultiplicateurs du lecteur différentiel.

à une valeur *constante*. Ceci est obtenu par un montage bien connu dont le schéma est dû à Clink (50) (7). Si les deux photomultiplicateurs sont choisis de manière à ce que leurs caractéristiques gain/tension soient voisines, la régulation est si bonne que l'on ne constate sur les enregistrements aucune modification du niveau lorsque l'on fait varier la puissance d'alimentation de la lampe à mercure d'un facteur 2. Seule, bien entendu l'importance relative du bruit de fond se trouve modifiée. La sensibilité du tube PM_1 se règle par variation de la résistance d'anode du PM_2 .

5 - SPECTRES DE BRUIT -

Le bruit qui se superpose au signal utile est finalement constitué par la somme de tous les bruits que nous venons de passer en revue.

Nous proposons de classer, selon l'allure générale de leur spectre de fréquences, ces bruits en trois catégories :

a) Bruits Blancs (fig. 11) à spectre continu.

La puissance de bruit pour une bande passante étroite Δf ne dépend pas de la fréquence considérée. A ce type se rattachent le bruit de photons, le bruit thermique de la photocathode (effet Schottky) et des dynodes, et aussi les bruits dus à l'ionisation des gaz résiduels du phototube (ces derniers ne peuvent être considérés comme des bruits blancs que dans le domaine des basses fréquences).

b) Effet de scintillation (effet "Flicker").

L'émission électronique de la cathode des tubes électroniques subit des fluctuations dont l'origine n'est pas encore exactement connue. Le bruit de fond qui en résulte est surtout gênant dans le domaine des très basses fréquences (53) (fig. 12). En effet, le carré des fluctuations du courant plaque suit une loi en $1/f$. Cette loi doit nécessairement cesser d'être valable au voisinage de la fréquence zéro, puisque la puissance de bruit ne peut pas être infinie, mais les mesures expérimentales, pourtant poussées jusque vers 10^{-2} Hz, n'ont pas pu jusqu'alors mettre cette limite en évidence (26).

L'importance des bruits de scintillation au niveau des premiers étages des circuits de mesure électroniques peut dans notre cas être ramenée à une limite raisonnable. Les fluctuations du courant anodique par effet Flicker sont, en effet, à peu près indépendantes de la résistance du circuit de grille. Elles deviennent négligeables, lorsque l'on peut obtenir un signal à tension élevée, même s'il est pour cela nécessaire d'augmenter la résistance d'entrée. La "résistance

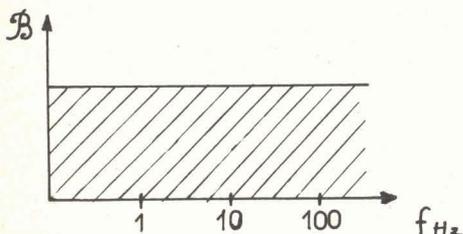


Fig. 11 - Spectre de bruit blanc.

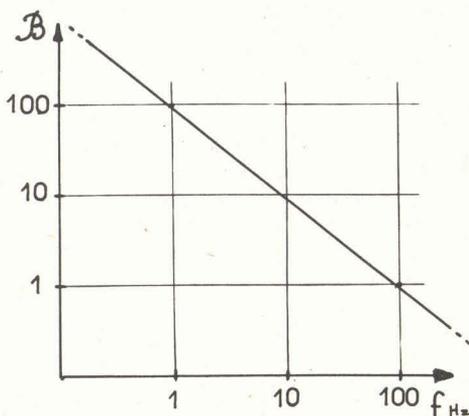


Fig. 12 - Spectre de bruit de Scintillation.

équivalente" au bruit de scintillation pour une pentode sélectionnée (EF 86) serait, au voisinage de 1 Hz, de l'ordre de 10^5 à 10^6 ohms au maximum, donc très inférieure à la résistance d'anode du photomultiplicateur dans le cas général.

Dans notre montage de spectroscopie Raman, le signal correspond à des tensions de l'ordre du *volt* sur la grille du premier tube, pour des résistances de charge du phototube de 10^8 à 10^9 ohms. Dans ces conditions, le bruit de scintillation du premier tube n'est pas perceptible, ce que l'on peut facilement vérifier en enregistrant, à vide, tension d'alimentation du photomultiplicateur coupée, la bande passante étant "ouverte" au maximum, soit 0 - 100 Hz.

Du fait de la structure semi-conductrice des couches sensibles des dynodes, la contribution de l'effet "Flicker" aux bruits *anormaux* du photomultiplicateur ne semble pas négligeable. Ni le refroidissement, ni les précautions de montage ne permettent de réduire ce bruit, et c'est ce qui fait l'intérêt d'une "modulation" du signal par le spectromètre. Le balayage cyclique permet de s'affranchir des composantes du bruit voisines de la fréquence zéro, et le niveau élevé des "bruits en 1/f" est ici peu gênant.

c) Le "bruit de source de lumière" et le "bruit de tube Raman" ne semblent obéir à aucune loi simple. Il paraît toutefois logique d'admettre que leur spectre se limite aux fréquences basses. Les fluctuations de la lampe peuvent être extrêmement lentes, ce qui autorise à supposer que leur spectre s'étend jusqu'à la fréquence zéro, tandis que les mouvements du liquide semblent engendrer surtout des fréquences "moyennes", dans la bande 0, 1 à 1 Hz (fig. 13).

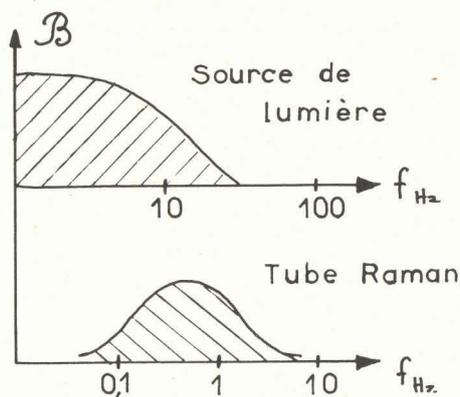


Fig. 13 - Spectres probables des Fluctuations.

Ces deux derniers bruits sont partiellement combattus par le montage à double faisceau, et là encore, il paraît difficile d'estimer quelle partie de leur spectre reste irréductible. Le relevé de tels spectres par mesure directe est une technique hérissée de difficultés que nous n'avons pas pu entreprendre.

d) Intensités relatives.

Bien que les conditions varient considérablement selon les problèmes chimiques envisagés, nous pouvons fixer un ordre de grandeur des différents bruits, pour une bande passante allant de 1 Hz à 20 Hz.

Si le photomultiplicateur est à la température ordinaire et que l'on n'utilise pas le système à double faisceau, le bruit de source est environ trois fois plus intense que le bruit du photomultiplicateur pour la raie 458 cm^{-1} de C Cl_4 .

Lorsque le photomultiplicateur est refroidi, avec le système à double faisceau que nous proposons, la sensibilité utile devient environ trente fois

meilleure ; le bruit de récepteur et le bruit de source de lumière sont négligeables et les fluctuations prépondérantes sont dues généralement au bruit de tube Raman. Pour la plus grande partie des spectres Raman, le fond continu est d'intensité très faible et le bruit de photons ne comporte pratiquement que les fluctuations du signal "utile".

Le rapport des puissances signal/bruit de photons peut en première approximation être calculé, au niveau de la photocathode selon :

$$\frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{B}_{ph}} = \frac{I_s}{2 e \Delta f} \quad (44)$$

Nous sommes ici dans un cas de mesure de signaux "forts", I_s est de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-12} Ampères, et même si $\Delta f = 20$ Hz, on trouve $\frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{B}_{ph}}$ de l'ordre de 10^4 (soit 40 décibels). Le rapport de l'amplitude de signal à l'amplitude moyenne du bruit de photons est donc $\sqrt{\frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{B}_{ph}}}$ soit environ 10^2 . Par contre, si l'on cherche à mesurer des raies très proches de la raie excitatrice, noyées dans une lumière parasite intense, le bruit de photons risque de devenir prépondérant.

6 - CIRCUITS ELECTRONIQUES -

Les circuits électroniques doivent être conçus de manière à jouer le rôle d'un filtre qui, recevant un mélange signal + bruit, transmet le signal sans déformation, mais s'oppose au passage de la plupart des composantes du bruit de fréquences supérieures à quelques dizaines de cycles par seconde.

Il est logique de dissocier ces circuits en deux blocs disposés en série. Le premier bloc assure les fonctions d'amplificateur de puissance et fournit à partir du faible courant d'anode du phototube (10^{-8} A) un signal de sortie à niveau élevé sous faible impédance. Sa bande passante est sans importance, il suffit qu'elle soit assez large pour transmettre le signal le plus rapide. Le second bloc, placé juste avant l'enregistreur à tube cathodique, constitue le filtre proprement dit.

a) Convertisseur d'impédances.

Le flux lumineux fourni par le spectromètre est beaucoup plus intense que dans les montages Raman décrits dans la littérature.

Le courant d'anode du photomultiplicateur est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-8} ampères lors de l'exploration des raies Raman. La mesure de tels courants ne présente aucune difficulté. Nous utilisons un circuit de qualité éprouvée dont le schéma est dû à Poullain (56) (fig. 14). Ce schéma est à la base d'un grand nombre d'appareils de mesure commerciaux (40). Nous l'avons adapté à notre cas particulier en ce qui concerne quelques détails : l'alimentation des anodes est stabilisée par tubes à gaz et le chauffage est assuré en courant continu par un redresseur et un filtre à partir d'un transformateur à fer saturé. Cette stabilisation rend la dérive du courant grille des tubes complètement négligeable. Les tubes d'entrée préconisés par l'auteur sont des EF86, mais nous avons préféré finalement monter des EF50, en raison de leur prix peu élevé et de leur excellent isolement inter-électrodes. Une sélection parmi un grand nombre de lampes permet de choisir celles qui présentent le courant grille le plus faible et le plus stable au bout de quelques centaines d'heures de marche.

Le principal avantage de ce circuit, obtenu grâce à un taux de contre réaction élevé, est de présenter un gain égal à 1, avec une stabilité remarquable. Il peut être utilisé (40) avec une impédance d'entrée de l'ordre de 10^{12} ohms, à la mesure des tensions qui sont "transférées" aux bornes de sortie sous une impédance nulle. Un branchement différent permet la mesure des courants *sous impédance nulle*, et ceci est particulièrement intéressant dans notre cas, puisque la

capacité du câble reliant le phototube au convertisseur ne risque pas d'augmenter la constante de temps du circuit. Le passage de l'une à l'autre de ces fonctions se fait très simplement par la manœuvre d'un inverseur marqué V-I sur le schéma 15. En position V la résistance R est connectée entre l'anode du photomultiplicateur et la masse, ce qui réalise le montage classique à grande constante de temps. En position I c'est la borne de sortie K_2 qui est mise à la masse. Comme K_2 se maintient au même potentiel que la grille G_1 , l'anode du photomultiplicateur est au potentiel de la masse. La constante de temps du circuit de mesure peut être très faible, puisque c'est alors la capacité parasite entre K_1 et la masse qui intervient.

La seconde grille d'entrée G_1 peut être utilisée à la compensation du courant d'obscurité au moyen du potentiomètre P_c (schéma 15). Des condensateurs à haut isolement C peuvent être placés en parallèle avec la résistance étalon R utilisée dans ces schémas. La "constante de temps" RC ainsi constituée ne joue pas tout à fait le rôle auquel on pourrait s'attendre, car les circuits du convertisseur, comme la plupart des circuits à charge cathodique, transmettent partiellement les fronts ascendants des fluctuations. Les impulsions élémentaires du bruit de fond ne sont pas réellement intégrées, mais se retrouvent dans le signal de sortie sous forme de dents de scie. Ce phénomène n'est pas gênant ici, puisqu'un filtre de bande assure ensuite une réduction plus complète des composantes de bruit à fréquence élevée, et que le circuit d'entrée RC ne sert que de pré-filtre. Rappelons le niveau élevé des signaux : la tension d'entrée et de sortie est de l'ordre du volt pour $R \approx 10^8$ ohms.

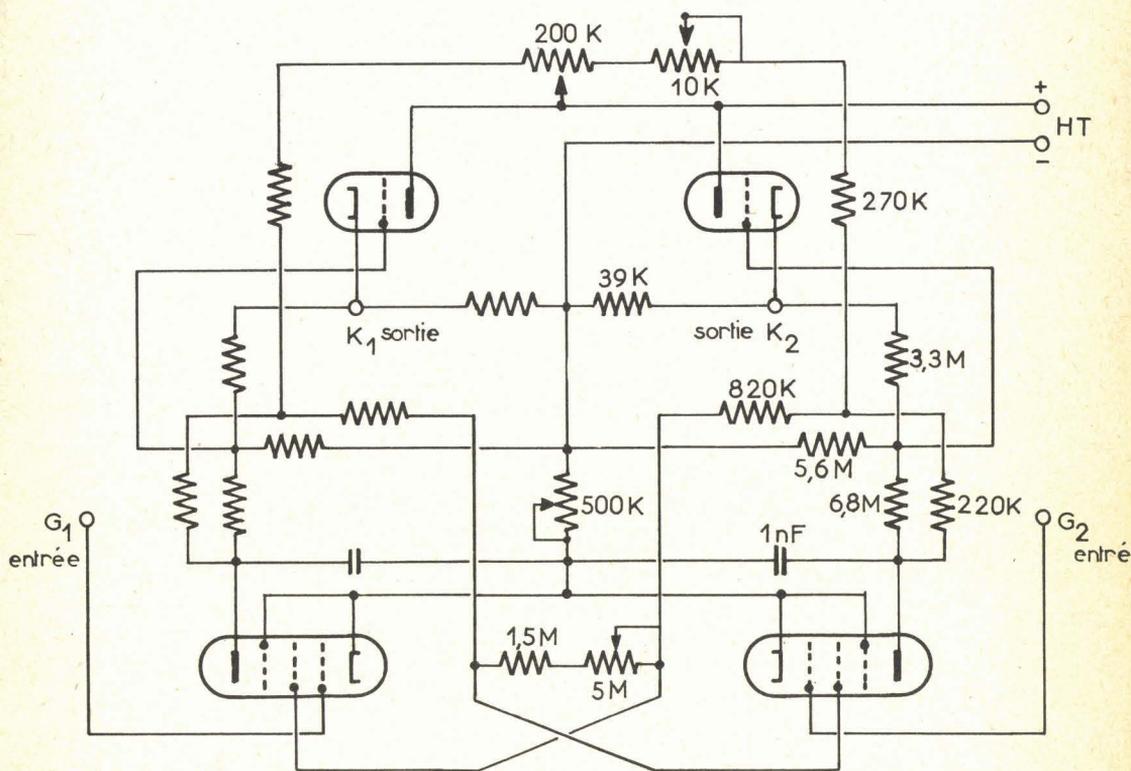


Fig. 14 - Convertisseur d'impédance Poullain.

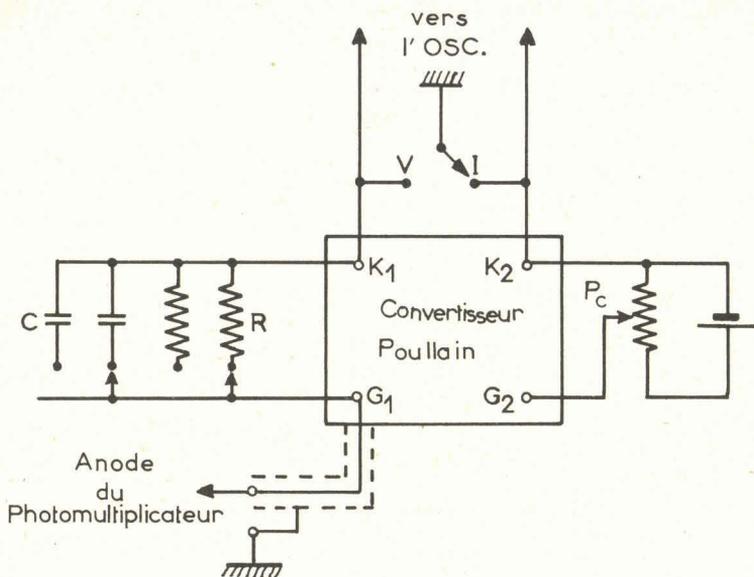


Fig. 15

b) Filtre passe bande.

Dans le cas du balayage cyclique rapide, on peut concevoir en théorie un filtre constitué par autant de circuits à bande étroite qu'il y a de "raies" dans le spectre de Fourier du signal. La réalisation d'un tel filtre semble difficile car les valeurs de D et de A (voir Chap. I) varient beaucoup en fonction des exigences spectroscopiques.

Nous prévoyons cependant dans nos projets d'améliorations futures, des essais de filtres complexes de ce type, adaptés à des cas particuliers.

Pour l'instant, il paraît raisonnable de se contenter d'un filtre de bande reproduisant la courbe enveloppe du spectre de Fourier. Ceci est obtenu par association d'un circuit "passe bas" et d'un circuit "passe haut". Ce dernier peut être facilement court-circuité lorsqu'on le juge inutile, soit parce que la connaissance du niveau de base est nécessaire, soit parce que les fluctuations à très basse fréquence paraissent peu gênantes.

Les circuits passe haut et passe bas les plus simples sont constitués d'une résistance R et d'un condensateur C montés selon les schémas (A) et (B) de la figure 16.

La loi donnant l'affaiblissement du filtre (A) en fonction de la fréquence est de la forme $\frac{1}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}}$ où $\omega = 2\pi f$.

La bande passante est le plus souvent définie conventionnellement pour l'affaiblissement $\frac{1}{2}$ en puissance, (soit en tension $\frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707 = 3 \text{ db}$). On l'appelle $B_{0,7}$ et la fréquence de coupure est donnée par $f_c = \frac{1}{2\pi RC}$. Les rotations de phase restent faibles pour des fréquences inférieures à f_c . Ce filtre est malheureusement très peu sélectif. La courbe de réponse (fig. 16) montre bien que la frontière de la bande passante est mal définie. Si l'on fait $f_c = \frac{1}{T}$, ce qui risque déjà de déformer le signal, la transmission des composantes du bruit est encore de 0,3 pour une fréquence égale à $3f_c$ et n'atteint 0,1 que pour $10f_c$. Il en résulte

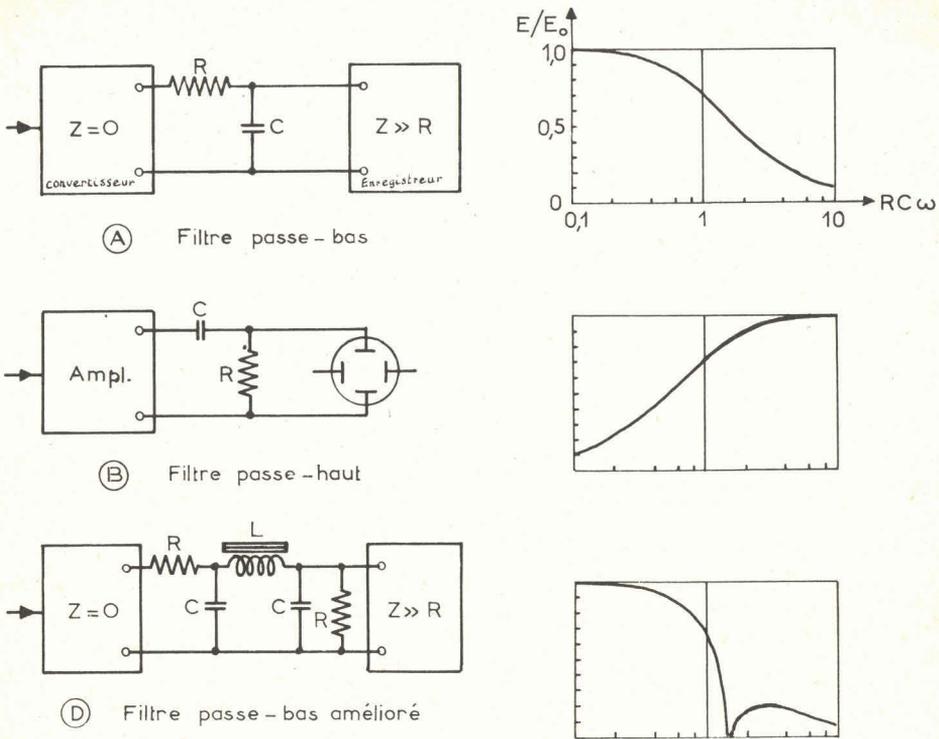


Fig. 16

qu'une large bande de fréquences inutile au signal est encore transmise de façon notable, ce qui a pour effet d'altérer le rapport signal/bruit.

Pour préciser l'influence réelle du filtre passe bas sur la transmission du bruit, il est commode d'utiliser la notion de "bande passante effective" B_e , définie par une courbe de réponse rectangulaire de même surface que la courbe réelle. Le calcul de cette largeur effective a été fait pour un certain nombre de courbes classiques (26) et montre que B_e est parfois très différente de $B_{0,7}$. Pour le circuit RC passe bas qui nous occupe, la largeur de bande effective vaut $\frac{1}{4 RC}$, c'est-à-dire que la puissance de bruit "blanc" transmise est $\frac{B_e}{B_{0,7}} \neq 1,5$ fois plus grande que pour un filtre rectangulaire dont la fréquence de coupure serait égale à f_c .

Le gain que procure la réalisation d'un filtre passe bas à bande quasi rectangulaire semble donc peu important mais, en tenant compte du fait que, pour une même fréquence de coupure, ce filtre transmet mieux le signal que le réseau RC simple, nous l'avons jugé intéressant.

Deux solutions peuvent être envisagées : soit l'augmentation de la pente d'atténuation par réaction grâce à un tube amplificateur, soit l'adoption d'un circuit présentant un phénomène de résonance au voisinage de la fréquence coupure (39). Cette seconde solution paraissant la plus simple, nous avons réalisé un circuit du type résonant, selon le schéma (D) (fig. 16). L'inductance L doit être soigneusement protégée du rayonnement à 50 Hz des autres parties de l'installation, c'est pourquoi nous l'avons constituée par un des enroulements d'un transformateur de microphone enfermé dans un blindage en alliage à haute

perméabilité. Les deux capacités sont égales et commutables selon la fréquence de résonance f_d désirée

$$C = \frac{1}{2 \pi^2 L f_d^2}$$

Ici encore les rotations de phase sont peu gênantes puisqu'elles n'interviennent pratiquement pas pour les fréquences utiles au signal. Les fréquences du bruit de fond les plus proches de la bande utile sont les plus atténuées par le phénomène de résonance, et ceci est intéressant pratiquement puisque ce sont celles qui se marquent sur les enregistrements par les fluctuations les plus gênantes.

En ce qui concerne le filtre passe haut, le circuit simple du schéma B s'avère suffisant pour l'atténuation des bruits à très basse fréquence, et nous l'avons placé entre la sortie de l'amplificateur et les plaques de déviation verticale de l'oscilloscope cathodique. Le calcul de son influence sur la puissance totale de bruit semble impraticable. On peut seulement noter que pour un bruit variant suivant une loi en $\frac{1}{f}$ la puissance de bruit transmise dans une bande rectangulaire limitée à f_1 et f_2 sera proportionnelle au logarithme du rapport $\frac{f_2}{f_1}$.

CHAPITRE III

ACCROISSEMENT DU SIGNAL UTILE

Nous avons précédemment montré que le seul moyen de réduire l'importance relative de certaines fluctuations, et en particulier du bruit de photons, était d'amener le signal à un niveau suffisamment élevé. Ceci est obtenu soit par amélioration des systèmes optiques, soit par l'emploi de sources de lumière à grande puissance.

A - AUGMENTATION DU FACTEUR DE MERITE DES SPECTROMETRES.

L'amplitude du signal disponible à la sortie d'un montage d'enregistrement photoélectrique est proportionnelle au flux lumineux reçu par la cellule, mais nous avons vu qu'une partie du bruit de fond est proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{i_s + i_p}}$ où i_s correspond à la partie utile de ce flux lumineux, c'est-à-dire aux raies du spectre, tandis que i_p est dû à la lumière parasite reçue par la photocathode.

On en déduit facilement que la qualité essentielle d'un bon spectromètre Raman sera de fournir le plus grand flux lumineux possible en ce qui concerne les radiations utiles, avec le minimum d'éclairement parasite du récepteur.

C'est la principale raison pour laquelle les méthodes récentes de spectroscopie interférentielle (59) semblent encore d'application difficile en spectroscopie Raman. Ces méthodes très ingénieuses, font appel à diverses techniques et permettent soit d'enregistrer simultanément en grand nombre d'éléments spectraux (transformée de Fourier) soit d'explorer successivement les divers éléments du spectre grâce à un instrument qui admet une source étendue (interféromètre Fabry-Pérot intégral) soit de distinguer les différentes radiations tombant sur le récepteur par modulation d'amplitude d'une bande étroite déplaçable à volonté dans le spectre (SISAM). Dupeyrat (16) (18) a étudié une de ces techniques pour l'observation à résolution élevée des structures de raies Raman, malgré les difficultés dues à la proximité de la raie excitatrice.

Les problèmes que nous envisageons nécessitaient surtout des études à basse résolution (≈ 5000) et l'installation devait avant tout s'adapter avec le minimum de réglage aux besoins d'un laboratoire de chimie. Nous en sommes donc restés à des spectromètres de principe très classique et nous avons recherché dans leur conception à allier la commodité d'emploi à une luminosité élevée.

L'étude des qualités des spectromètres à prismes et à réseaux a été faite, dans le cas général, par Jacquinet et Dufour (36) qui ont souligné les différences entre les instruments photoélectriques et les spectrographes photographiques.

Dans le cas particulier de la spectroscopie Raman, la comparaison des qualités de divers spectromètres a été faite par Stamm et Salzman (60) qui ont

proposé de classer les instruments selon leur "figure de mérite" définie selon

$$\mathcal{L} = T \cdot \frac{d\theta}{d\lambda} \cdot \frac{h}{f} \cdot S$$

avec les mêmes notations qu'au chapitre I, soit :

T = transmission de tout le système ;

$\frac{d\theta}{d\lambda}$ = dispersion angulaire ;

h = hauteur de fente ;

f = distance focale du collimateur ;

S = section du faisceau dans le système dispersif.

Cette formule présente l'inconvénient de ne pas tenir compte de facteurs importants, comme la diffusion parasite ou la résolution limite. La luminosité décroît en effet beaucoup lorsque l'on cherche à atteindre une résolution proche de la résolution intrinsèque du système dispersif, ou bien lorsqu'il est fait usage de fentes très fines (34). Nous utiliserons cependant la formule de Stamm sous ces réserves, pour comparer entre elles diverses réalisations.

1 - ETUDE D'UN PROJET D'INSTRUMENT -

Pour accroître \mathcal{L} , on peut jouer, lors de la conception d'un spectromètre sur 2 facteurs principaux :

La dispersion angulaire $\frac{d\theta}{d\lambda}$, qui est fonction du type d'élément dispersif choisi et du nombre de traversées de cet élément, et qui fixe, pour une résolution donnée, la largeur angulaire des fentes.

L'étendue du faisceau admis par le collimateur. S, section du faisceau lumineux utile est imposée par les dimensions de l'élément dispersif ; f, distance focale du collimateur est choisie assez grande pour que la correction des aberrations soit facile et pour éviter l'usage de fentes très étroites ; h, hauteur de fente ne peut dépasser une limite fixée surtout par les aberrations de l'objectif du collimateur pour des rayons inclinés sur l'axe optique.

En définitive, l'étude du projet d'instrument comporte trois parties :

a) le choix de l'élément dispersif :

L'élément dispersif le mieux adapté actuellement aux travaux à moyenne résolution est le réseau (35). Les techniques modernes de fabrication des réseaux permettent aux constructeurs de livrer des copies d'excellente qualité où la réflexion sur les flancs des sillons est orientée de manière à concentrer la lumière pour un ordre donné, dans une région déterminée du spectre (blaze). Bien qu'il soit démontré que le meilleur rendement est obtenu sous de grands angles d'incidence pour des réseaux utilisés dans un ordre élevé, les exigences particulières à la spectroscopie Raman empêchent de profiter de cet avantage dans la pratique. Il est en effet beaucoup plus commode de travailler dans le premier ordre, ce qui évite dans une certaine mesure le recouvrement des ordres, lorsqu'il est nécessaire d'explorer une région très large du spectre et d'y observer des raies très faibles au voisinage de raies extrêmement fortes. La luminosité maxima est alors fournie par des réseaux à grand nombre de traits, d'angle de blaze élevé, de dimensions aussi grandes que possible. N'ayant pu disposer de tels réseaux au début de ce travail, nous avons d'abord réalisé des instruments à prismes qui donnent cependant des résultats très honorables, et essayé ensuite un montage doté d'un réseau de petites dimensions.

b) le choix du nombre de traversées de l'élément dispersif :

Ce choix doit être fait en fonction d'une part de la luminosité, et d'autre part de la lumière parasite. La recherche de la luminosité demande d'augmenter le produit $T \cdot \frac{d\theta}{d\lambda}$ à son maximum. Lorsque la transmission pour un seul

passage de l'élément dispersif est supérieur à 0,5, ce qui est courant aussi bien pour des trains de prismes que pour des réseaux, on est amené à prévoir un dispositif à double passage. Des systèmes à passages multiples ont été proposés pour des études de spectres d'absorption infra-rouge, en particulier par Walsh et Willis (70). Dans ces dispositifs, la fente de sortie reçoit simultanément des radiations provenant des divers ordres. Il est possible en spectroscopie Infra-rouge de séparer électriquement le signal correspondant à l'ordre le plus élevé en plaçant le modulateur de lumière de façon à ce qu'il n'agisse que sur le faisceau du dernier passage. Dans notre cas, cette solution ne peut pas être envisagée en raison de l'influence de la lumière parasite sur le bruit du récepteur photoélectrique. Il est donc nécessaire de séparer optiquement les spectres des différents ordres en les décalant les uns au-dessus des autres dans le plan focal du collimateur. La hauteur maxima des fentes est fixée, pour un montage Littrow simple passage, par le champ angulaire de l'objectif. Le recours au double passage oblige à n'utiliser pour chaque fente que la moitié du champ disponible. Comme $\frac{d\theta}{d\lambda}$ est doublé, ce qui autorise pour une même résolution à doubler la largeur des fentes, la surface des fentes d'entrée et de sortie reste inchangée, et finalement \mathcal{L} est moins élevé que pour un simple passage à cause de la diminution de T. Cependant ce montage est avantageux sur certains points. D'une part, il évite d'avoir recours à des fentes très fines, même pour instrument à focale moyenne peu encombrant. D'autre part, une fente moins haute et plus large est beaucoup plus facile à illuminer correctement à partir d'un tube Raman de forme cylindrique. En ce sens, on peut considérer que le système à double passage joue le même rôle qu'un multiplicateur d'images (image slicer) mais introduit beaucoup moins de lumière parasite (voir § 3). Remarquons cependant que les pertes de lumière par absorption sont très supérieures à celles que produisent les slicers.

c) L'augmentation de la hauteur de fente :

La hauteur utile des fentes est limitée dans la plupart des instruments par la courbure des images des raies. Dans le cas des spectromètres à réseaux, cette limite peut être reculée soit par l'emploi d'un montage du type Ebert (22) (35) qui utilise des fentes circulaires, soit par adjonction de lentilles de correction à un montage Littrow (6). Par contre, pour les instruments à prismes, aucune solution récente n'avait été proposée à notre connaissance pour adapter la fente de sortie à la forme des raies. En première approximation, les images des raies sont des arcs de paraboles (2), et il en résulte que tous les instruments à prismes munis de fentes de sortie rectilignes ne pouvaient travailler qu'avec des fentes de hauteur angulaire très faible. Nous proposons un modèle de fente dont la forme peut être ajustée empiriquement à la courbure des raies, quelle que soit la région du spectre. Ce dispositif, décrit plus loin en détail, permet de réaliser un rapport $\frac{h}{f}$ voisin de 0,1 alors que la limite atteinte seulement par de rares instruments était de 0,06 (60).

2 - EXEMPLES DE REALISATIONS -

Nous avons construit successivement trois instruments dont les caractéristiques sont résumées sur les trois premières lignes du tableau 3.

La comparaison avec quatre types de spectromètres Raman choisis parmi les plus lumineux et dont les caractéristiques sont notées dans la seconde partie du tableau 3 fait ressortir l'accroissement notable de la figure de mérite que l'usage d'une fente à courbure ajustable nous a permis de réaliser.

Tableau 3

Système dispersif	nombre de traversées	S_{cm^2}	h_{cm}	f_{cm}	$\frac{d\theta}{d\lambda}$ rad/Å Vers 4 400 Å	T	\mathcal{E} $\times 10^{-4}$
3 prismes	2	76	2, 2	90	$2, 7 \cdot 10^{-4}$	0, 16	0, 8
1 prisme	2	83	4, 8	50	$1, 1 \cdot 10^{-4}$	0, 43	3, 7
	4	83	2, 2	50	$2, 2 \cdot 10^{-4}$	0, 18	1, 44
1 réseau (faibles dimensions)	1	36	2, 2	47	$2, 8 \cdot 10^{-4}$	0, 4	1, 9
Stamm. Saltzman (60)		44, 2	1	27	$1, 26 \cdot 10^{-4}$	0, 4	0, 82
Heigl (29)		28, 3	2, 2	66	$0, 65 \cdot 10^{-4}$	0, 65	0, 4
Hilger (33)		58, 1	0, 6	58, 4	$2, 4 \cdot 10^{-4}$	0, 27	0, 38
Steinheil (63)		30	1	19, 5	$1, 45 \cdot 10^{-4}$	0, 39	0, 86

a) Spectromètre à un prisme 2 et 4 passages.

Il s'agit d'un montage de Littrow que l'on peut utiliser soit en simple passage, soit en double passage. Nous décrivons le système à double traversée équivalent à 4 prismes. La figure 17 en montre la coupe par un plan horizontal.

La lumière pénétrant par la fente d'entrée est réfléchié à 90° vers l'objectif O, traverse une première fois le prisme, tombe sur un miroir plan M et traverse une seconde fois le prisme. Un spectre, que nous appellerons primaire, vient se former dans le plan focal de l'objectif, en F. A cet endroit se trouve un système de deux miroirs, (m_2 et m_3) en V qui recevant une bande étroite du spectre, en fournit une image virtuelle symétrique par rapport à un plan vertical contenant l'axe optique XY. La lumière reprise par l'objectif traverse à nouveau deux fois le prisme et revient former dans le plan F un spectre secondaire à dispersion double. Le faisceau de sortie isolé par la fente-miroir m_4 est enfin concentré sur la cathode du photomultiplicateur PM.

La figure 18 représente dans le plan F la position des diverses images d'une radiation supposée monochromatique pénétrant par la fente d'entrée. 1 est l'image virtuelle de la fente d'entrée dans m_1 , située entièrement en dessous de l'axe optique XY. 2 est l'image monochromatique après un premier double passage du système dispersif autocollimateur. 3 est le symétrique virtuel de 2 dans les miroirs m_2 et m_3 . 2 et 3 sont situées entièrement au-dessus de l'axe XY. 4 est l'image finale reçue par la fente courbe de sortie. Cette disposition évite que le spectre primaire puisse atteindre la fente de sortie.

Prisme : Prisme en flint dense. Angle 60° .
Épaisseur à la base 20 cm. Hauteur 12 cm.
Indice $n_D = 1, 68$.

Objectif : Achromatique à lentilles collées. $F = 500$ m/m.
Diamètre 110 mm.

Monture : Socle en alliage léger coulé, supportant directement toutes les pièces optiques et mécaniques. L'ensemble est enfermé dans une boîte en bois à couvercle démontable, étanche à la lumière ; les fentes et le système de balayage mécanique sont extérieurs à cette boîte étanche.

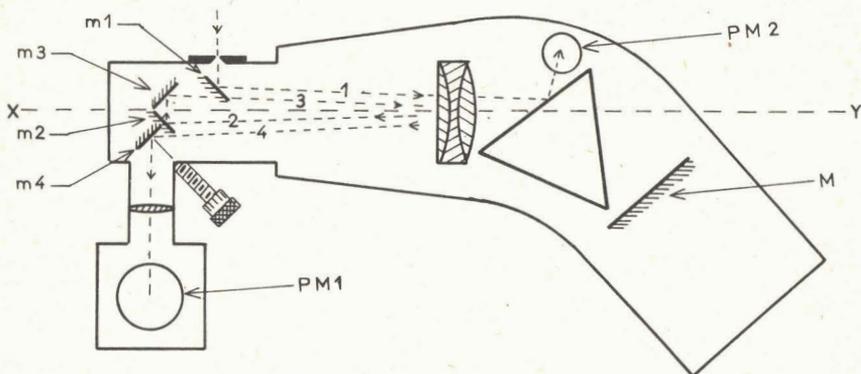


Fig. 17

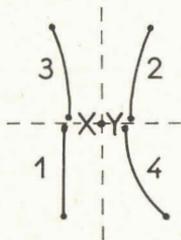


Fig. 18

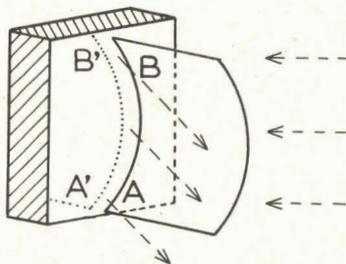


Fig. 19

Miroirs redresseurs : m_2 et m_3 sont des miroirs plans à argenteure antérieure protégée, de dimensions 10×30 mm, situés dans des plans verticaux perpendiculaires faisant avec l'axe optique XY un angle de 45° . Le support de ces miroirs peut être déplacé de quelques millimètres sur une glissière sans jeu parallèle à l'axe XY. Cette translation permet de compenser le chromatisme de l'objectif sans modifier la dispersion du spectromètre. Cette mise au point n'est pas nécessaire au cours de l'enregistrement d'un spectre Raman, mais seulement lorsque l'on désire passer d'un spectre excité dans le bleu à un spectre excité dans le jaune rouge par exemple.

Fente d'entrée : droite. Hauteur utile 25 mm. Largeur réglable par tambour gradué en $1/100$ mm.

Fente de sortie à courbure réglable : la courbure de l'image finale d'une raie monochromatique est due, d'une part à la traversée du prisme et d'autre part à la distorsion de l'objectif pour des faisceaux hors de l'axe. L'allure des raies, enregistrée sur une plaque photographique diffère notablement de l'arc de parabole qu'un calcul approché ferait prévoir (2).

Pour réaliser une fente de cette forme, deux moyens étaient connus :

1/ Modification d'une fente en arc de cercle par retouche manuelle, ce qui nous a semblé très difficile à réaliser ;

2/ Dépôt métallique opaque sur une lame de verre d'après la copie d'un cliché photographique de raie. Ce procédé réalisé très élégamment par Macq (43) pour des quantomètres, ne peut fournir que des fentes de largeur fixe, ce qui ne convenait pas dans notre cas.

Nous avons construit un autre type de fente dont la courbure peut être modifiée à volonté, pour l'amener empiriquement à épouser le mieux possible l'allure des raies. La figure 19 en montre le principe : l'arête AB d'une lame mince d'acier est placée parallèlement à la surface verticale d'un miroir plan. Pour un faisceau lumineux dont l'axe horizontal fait un angle α avec la normale au miroir, l'arête AB et son image virtuelle A'B' jouent le rôle des lèvres d'une fente de largeur apparente égale à $\overline{AA'} \cdot \sin \alpha$. Une vis micrométrique permet de déplacer la lame perpendiculairement au miroir, ce qui modifie l'écart $\overline{AA'}$. L'ensemble est placé en m_4 (fig. 17) dans le plan focal du spectromètre.

Avantages de cette fente : la courbure de la lame élastique peut être très facilement ajustée selon la forme des images de raies, quelle que soit la région spectrale explorée, grâce à trois petits leviers réglables par vis.

Inconvénients : la lèvre virtuelle est plus éloignée de l'objectif que la lèvre réelle et la largeur apparente varie avec l'angle d'incidence des rayons lumineux. Cependant, même pour un système ouvert à $\frac{F}{5}$, ces défauts sont peu gênants, puisque le spectromètre n'est jamais destiné à des études à résolution élevée.

Mécanisme de balayage.

Le prisme est placé au minimum de déviation pour 5000 Å environ. Les spectres sont explorés par rotation du miroir M autour d'un axe vertical, tournant sur deux roulements à billes.

Balayage rapide : (fig. 20). Un bras A solidaire de l'axe du miroir, tiré latéralement par un ressort à boudin R appuyé par un galet à billes sur l'extrémité d'un levier B. L'autre extrémité de B porte par un galet à billes sur le pourtour d'une came à profil hélicoïdal E (pas 4 mm sur 350°, retour brusque sur 5°), entraînée par un moteur électrique à une vitesse ajustable entre 10 t/sec. et 1 tour en 20 secondes. Le point d'appui du levier B est une broche C amovible que l'on peut placer dans cinq positions, donnant cinq valeurs différentes du déplacement angulaire du miroir M correspondant à un tour de la came.

Balayage lent : cette broche C est, pour chacune des positions précitées, vissée dans un levier D qui peut tourner autour d'un axe vertical placé en dessous de la came E. Le déplacement angulaire de D est commandé par une vis micrométrique F entraînée soit manuellement, soit par un moteur synchrone.

Ces deux balayages pouvant fonctionner isolément ou simultanément, les possibilités sont les suivantes :

- Exploration lente entre 3 800 Å et 8 000 Å vitesse de 500 cm⁻¹/minute à 10 cm⁻¹/minute.

- Exploration en "dents de scie" à retour rapide vitesse de 300 000 cm⁻¹/minute à 180 cm⁻¹/minute. Amplitudes 1000, 600, 300, 100, 60 cm⁻¹ (variables par changement de came).

- Exploration rapide en "dents de scie" superposée à un déplacement lent de la bande explorée.

- Etude de la variation d'intensité d'une raie en fonction du temps (balayage calé).

Repérage des fréquences.

L'extrémité du levier A porte une lame de verre recouverte d'une couche opaque d'aluminium dans laquelle ont été tracés des traits transparents distants de 10 mm.

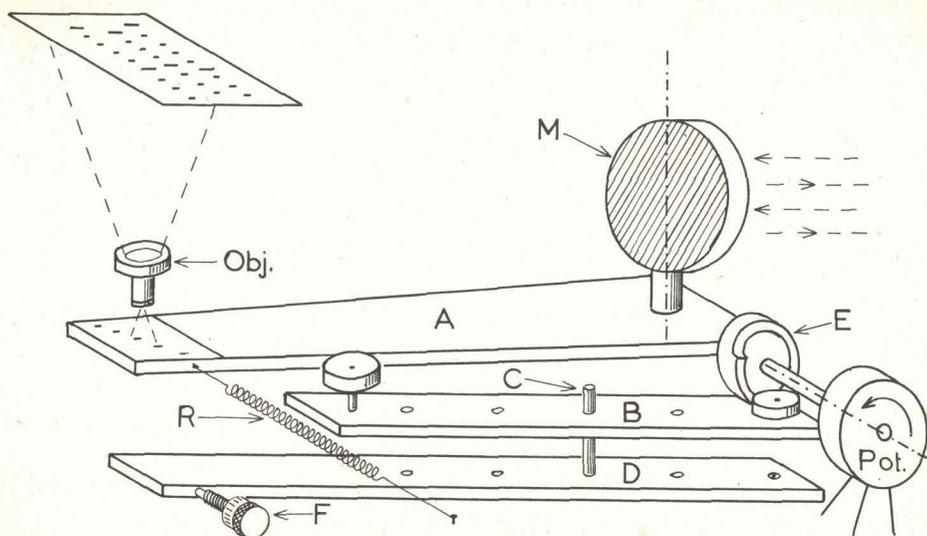


Fig. 20

Une image de chacun de ces traits, éclairés par une lampe non figurée sur le schéma, est formée par un objectif de microscope sur une échelle translucide, graduée en nombre d'ondes, comptés à partir de la raie 4358 \AA du mercure. La position du dispositif d'exploration peut ainsi être connue en marche à environ 10 cm^{-1} près.

Qualités de ce spectromètre :

Transmission : on pouvait s'attendre à des pertes de lumière considérables à cause du grand nombre de surfaces et de la grande épaisseur de verre traversée. La mesure de la transmission fournit une valeur voisine de 0,18 pour 4358 \AA et environ 0,43 pour 5460 \AA , ce qui est honnête pour un instrument à prismes.

Dispersion : l'usage courant est d'exprimer la dispersion en cm^{-1}/mm dans le plan de la fente de sortie, ce qui permet l'évaluation facile des largeurs spectrales de fente. Cette dispersion réciproque est ici de $42 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ vers 4400 \AA . Les largeurs de fente couramment utilisées seront donc toujours supérieures à 0,1 mm ce qui évite les pertes de lumière causées par les fentes fines.

- la principale qualité de cet instrument reste sa commodité d'emploi. Les faisceaux lumineux entrant et sortant occupent une position fixe dans l'espace.

Les pièces mobiles étant légères et les frottements très faibles, aucune cause mécanique n'intervient pratiquement pour limiter la gamme des vitesses d'exploration.

b) Spectromètre à 3 prismes double passage.

Ce spectromètre a été construit à partir d'un spectrographe B III de la Société Générale d'optique par adjonction d'un dispositif de balayage et de renvoi du faisceau monté à l'extrémité de la chambre photographique.

Ce montage permet l'utilisation de l'instrument soit en spectrographe photographique soit en spectromètre photoélectrique. Le passage de l'une à l'autre de ces fonctions se fait en quelques instants et sans aucun réglage optique ou mécanique.

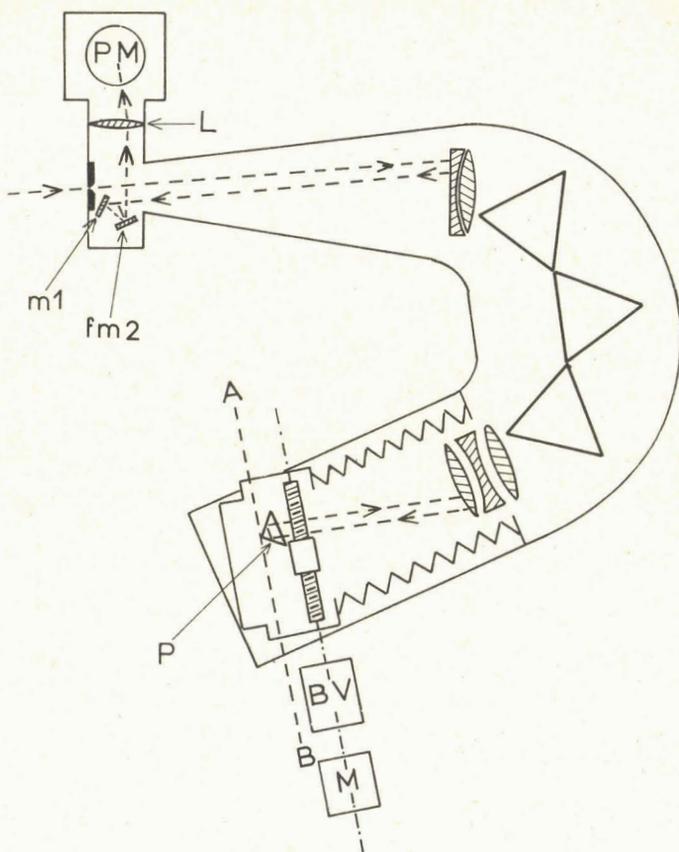


Fig. 21

Schéma optique (fig. 21).

Le spectrographe S. G. O. B III comporte un collimateur de 900 mm de distance focale, un train de trois prismes en flint dense (angle $61^{\circ}5'$ $n_D = 1,62$) et un objectif à trois lentilles (diam. 107 mm focale 600 mm).

Lorsqu'il fonctionne en instrument photographique, le spectre se forme dans le plan focal de l'objectif, marqué A B sur la figure 21.

Lors de l'utilisation en spectromètre photoélectrique un petit prisme (P) à section triangle rectangle isocèle, d'arêtes verticales, est placé légèrement en avant de ce plan focal. Ce prisme donne d'une bande spectrale étroite une image virtuelle inversée qui est reprise par l'objectif de chambre alors que le reste du spectre est absorbé par un cache en velours noir. Après une seconde traversée du train de prismes, la lumière qui converge en un spectre dans le plan focal du collimateur est déviée vers la fente-miroir de sortie fm_2 par un petit miroir plan m_1 . Les radiations isolées par cette fente sont concentrées par une lentille L sur la photocathode PM.

Pour la bande spectrale reçue par P, l'ensemble est équivalent à un monochromateur à six prismes possédant un objectif de focale 900 mm.

Mécanisme de balayage (fig. 22).

La fente de sortie n'est l'image de la fente d'entrée que pour une radiation

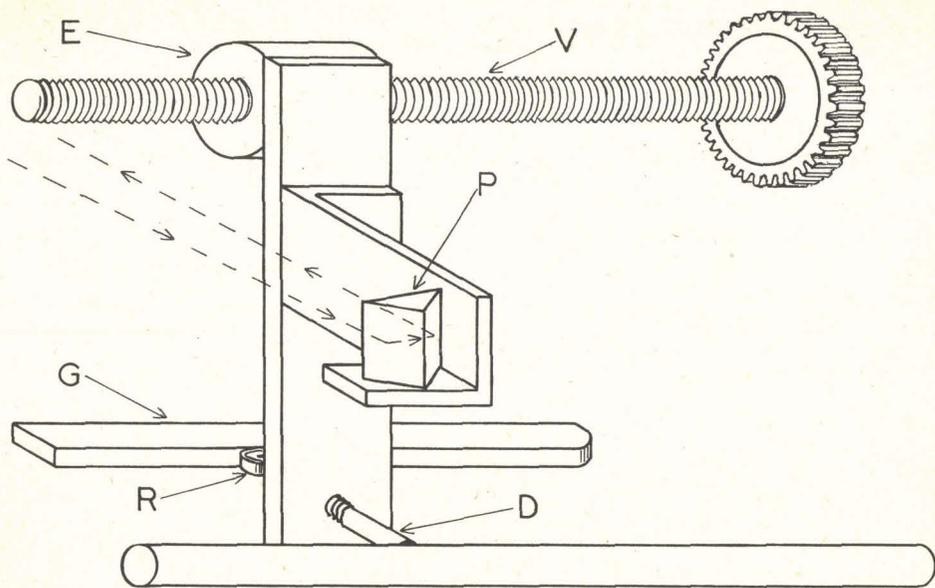


Fig. 22

monochromatique tombant sur une certaine région du prisme de renvoi P. L'exploration du spectre est effectuée par déplacement horizontal du prisme P le long du plan focal de l'objectif de chambre. Ce prisme est fixé sur une équerre solidaire d'un écrou de bronze E mobile le long d'une vis micrométrique au pas de 1 mm (V). Sur toute la longueur du spectre, la rotation de l'écrou est empêchée par un doigt D appuyé sur une barre de guidage parallèle à l'axe de la vis au moyen d'un galet à ressort R roulant le long d'un guide rectiligne G. Tout ce dispositif est contenu à l'intérieur de la chambre photographique du spectrographe, sauf l'extrémité de l'équerre portant le prisme P qui se déplace un peu en dehors de la chambre, dans le plan normalement réservé au châssis porte-plaques, celui-ci étant remplacé par un couvercle étanche à la lumière. La vis micrométrique est entraînée par un moteur synchrone, par l'intermédiaire d'une boîte à quatre rapports. Cette boîte à vitesses est identique à celle de l'enregistreur Philips utilisé à la sortie du lecteur photoélectrique, ce qui conserve une échelle constante à tous les enregistrements sur papier quelle que soit la rapidité du balayage des spectres.

Pour passer de l'exploration photoélectrique à la photographie, il suffit d'amener P vers l'extrémité rouge du spectre. En fin de course le galet à ressort R se dégage du guide G, ce qui permet, par rotation de l'écrou autour de la vis, d'escamoter le prisme de renvoi à l'intérieur de la chambre photographique. Le châssis porte-plaques peut alors reprendre sa place habituelle.

Sauf pour la vis micrométrique et son écrou rodé, ce dispositif d'une géométrie très simple a pu être réalisé avec des moyens mécaniques très réduits. Aucune pièce ne nécessite en effet d'usinage de précision et même après un fonctionnement prolongé, les mouvements restent parfaitement reproductibles.

Fente de sortie.

La fente de sortie est une fente à courbure réglable du même type que celle décrite à propos du spectromètre à un prisme quatre passages.

Qualités de ce spectromètre.

Achromatisme : ce dispositif de balayage bénéficie de l'excellente correction chromatique de l'objectif de chambre.

Transmission : la transmission mesurée après un seul passage à travers le train de prismes est de 0,42 pour 4358 \AA . Elle tombe à 0,16 après le second passage. Les mêmes mesures pour 5460 \AA donnent respectivement 0,65 et 0,40.

Le système à double passage autorise à doubler la largeur des fentes pour une même résolution, ce qui compense la perte de transparence, au moins pour les longueurs d'ondes supérieures à 4500 \AA .

Diffusion parasite.

Le double passage provoque l'apparition, à côté d'une raie forte, de bandes de très faible intensité dues à la diffusion de la lumière par le verre des prismes et les imperfections des surfaces optiques.

Supposons l'instrument éclairé par une radiation monochromatique λ . Sur le diagramme 23 sont repérées, en E' la position de l'image de la fente d'entrée dans le plan focal de l'objectif et en S' la position de l'image de la fente de sortie pour cette même radiation. 1 2 3 sont trois positions privilégiées du pris-

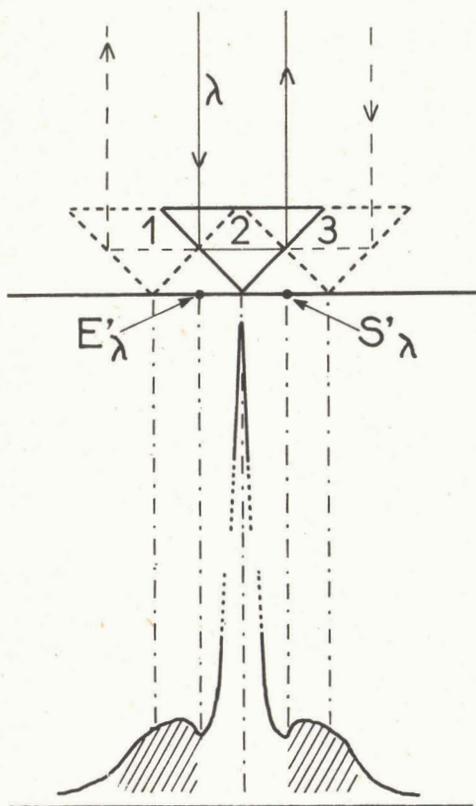


Fig 23

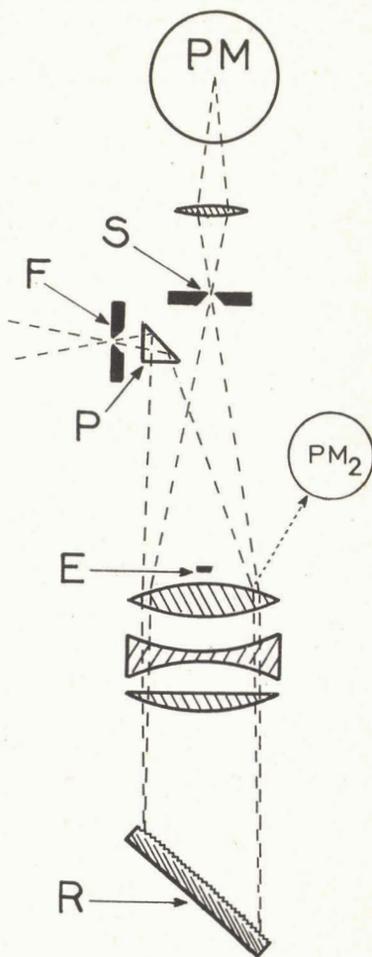


Fig. 24

me de renvoi. En 2 l'image virtuelle de E' coïncide avec celle de S' dans le prisme, ce qui correspond sur l'enregistrement du spectre au sommet du pic. En 1 la lumière effectue deux passages à travers le système dispersif, donc éclaire deux fois le volume diffusant. En 3 le faisceau incident n'effectue qu'un seul passage, mais la fente de sortie "voit" deux fois le volume diffusant pour la radiation λ . Pour d'autres positions du prisme de renvoi, le photomultiplicateur ne recevra que la lumière diffusée par un seul train de prismes. Sur les enregistrements, une raie doit donc être accompagnée de deux bandes "fantômes" grossièrement symétriques. Le creux situé entre la raie et le "fantôme" correspond au passage en E' et S' de l'arête du prisme qui présente un chanfrein dépoli. L'intensité de ces bandes parasites, mesurées pour 4358 \AA est environ $1/10^6$ celle de la raie. Pour 5460 \AA elle est trop faible pour être mesurée, ce qui est en accord avec la loi de Rayleigh. Bien que très faibles ces bandes peuvent être gênantes en spectroscopie Raman, lors de l'étude de liquides contenant des particules en suspension ou à fortiori de poudres solides. L'emplacement apparent qu'elles occupent dans le spectre peut d'ailleurs être modifié puisqu'il dépend uniquement des positions relatives des fentes d'entrée et de sortie.

Signalons enfin une propriété intéressante de ce montage. Si l'on utilise un système à lumière modulée et que l'on place le "chopper" au voisinage du prisme de renvoi P, le flux lumineux diffusé au cours de la première traversée du train de prismes n'est pas modulé et n'intervient sur les enregistrements que par son bruit de photons. Le spectromètre est donc partiellement assimilable à un monochromateur double.

c) Spectromètre à réseau plan.

Lorsque nous avons pu disposer d'un réseau plan, nous en avons fait un petit spectromètre très simple et d'excellentes performances. Bien que les montages à miroirs soient préférables à beaucoup d'égards, nous nous sommes contentés provisoirement d'essayer un montage du type Littrow, associant le réseau à un objectif à lentilles. La construction de cet instrument est en effet assez simple et demande peu de temps et de pièces mécaniques.

La figure 24 représente le schéma optique.

Le réseau R est une copie de Bausch and Lomb comportant 2 160 traits au mm, la surface gravée étant de $65 \text{ mm} \times 76 \text{ mm}$, l'angle de blaze de $40^\circ 23'$ pour 6000 \AA . L'objectif est à trois lentilles, distance focale 470 mm , et son diamètre de 110 mm couvre entièrement le réseau au centre du champ. La fente d'entrée F est disposée latéralement, le faisceau étant réfléchi vers l'objectif par un prisme P à réflexion totale. Derrière la fente de sortie S une lentille fait converger la lumière vers la cathode du photomultiplicateur.

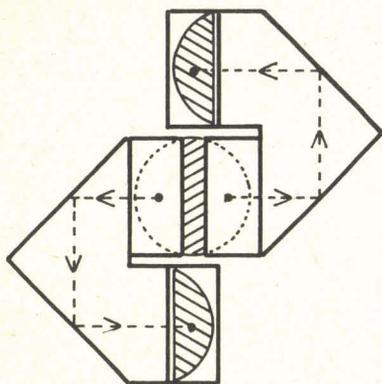
Un petit écran de papier noir E évite que des images virtuelles de la fente d'entrée formées par réflexion sur les surfaces de l'objectif, puissent être vues de la fente de sortie. Par contre, un second photomultiplicateur PM_2 recevant une partie de cette lumière réfléchie fournit le signal de référence nécessaire au montage différentiel.

L'exploration des spectres se fait par rotation du réseau autour d'un axe vertical grâce à un dispositif identique à celui qui a été décrit pour le spectromètre à un prisme quatre passages.

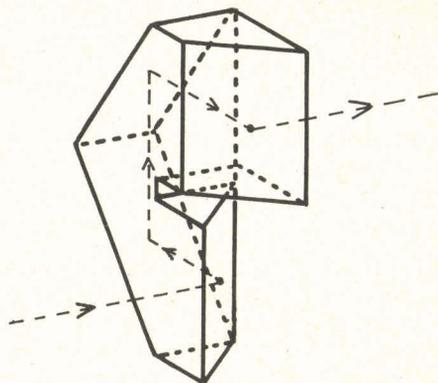
3 - OPTIQUE DE TRANSFERT DE LUMIERE -

On donne le nom d'optique de transfert au dispositif destiné à assurer l'illumination correcte de la fente d'entrée du spectromètre à partir du volume diffusant que constitue le tube Raman. Plusieurs schémas optiques ont été proposés, qui tendent à couvrir le mieux possible l'étendue du faisceau du collimateur à partir de la quantité minima de liquide (45).

Le plus simple de ces schémas, adopté par Brandmüller (3), consiste à



Dispositif tripleur



Détail d'un des véhicules

Fig. 25 - Multiplicateur d'images.

placer l'extrémité du tube Raman contre la fente. Cette disposition rend toutefois très incommode l'éclairage du tube Raman par des lampes très puissantes.

D'autres auteurs ont déterminé sous quelles conditions un tube cylindrique dont la longueur utile est fixée par les dimensions de la lampe, pouvait être complètement utilisé lorsque l'on en forme une image sur la fente d'un spectromètre (49).

Des solutions plus compliquées ont été proposées pour accroître le flux lumineux disponible à la sortie du spectromètre. Ceci peut être obtenu de deux manières :

a) la luminance du tube peut être augmentée en allongeant le parcours des rayons lumineux à l'intérieur de la substance diffusante par un dispositif à passages multiples (72) (64). Cette technique n'est couramment pratiquée que pour l'étude des gaz, on se limite souvent dans le cas des liquides, à l'usage de cuves à double passage (51) (73).

b) la hauteur éclairée de la fente d'entrée peut être accrue grâce à des dispositifs baptisés "slicers" et que l'on pourrait appeler en français: multiplicateurs d'images (1) (73). Dans ces montages, l'image d'une section du tube Raman est découpée en tranches verticales étroites. Ces tranches sont reprises séparément par des véhicules à prismes ou à miroirs pour être projetées, décalées en hauteur, les unes au-dessus des autres, sur la fente du spectromètre. La hauteur de fente éclairée peut ainsi dans certains cas être égale à 10 fois le diamètre du tube (6).

Inconvénients : outre le fait que le grand nombre de surfaces optiques occasionne des pertes de lumière, nous avons constaté que si les "slicers" multiplient le signal par un facteur n ils augmentent la lumière parasite diffusée. D'autre part le "bruit de tube" est inévitable, car le tube Raman est conjugué de la fente du spectromètre.

A moins de construire un monochromateur double (6), il nous paraît difficile de rendre n supérieur à 3 sans que l'accroissement de la lumière parasite ne rende ce gain illusoire au voisinage de la raie excitatrice.

Nous avons réalisé un multiplicateur d'images analogue au dispositif "image slicer" décrit par White (73). Un système de deux véhicules de Porro, obtenu

par collage au baume de Canada de six prismes à réflexion totale permet d'éclairer à partir d'un tube Raman de 8 mm de diamètre une fente de hauteur triple. En raison des pertes de lumière par réflexion et absorption, le signal n'est cependant qu'environ 2,5 fois plus élevé. Ce dispositif est placé dans un tube métallique amovible, juste sous la fenêtre de sortie du tube Raman et peut être facilement démonté dans le cas où l'échantillon est trouble, afin d'éviter l'accroissement du "bruit de tube" (fig. 25).

4 - FORME DU TUBE A ECHANTILLON -

Nous utilisons presque toujours des cuves de forme simple, obtenues par soudure d'un disque découpé dans de la vitre de Pyrex, à l'extrémité d'un tube du même verre. Cette forme est en effet celle qui se plie le mieux aux exigences d'ordre chimique, imposées par le genre de travaux que nous poursuivons. Il importe en effet que les cuves soient peu coûteuses, puisque la plupart devront être mises au rebut après un seul usage. Il est d'autre part le plus souvent nécessaire de les fermer par scellement ou bien de les réunir par soudure à des appareils de distillation, d'évaporation ou de mélange sous vide ou en atmosphère inerte. Les volumes de liquide couramment utilisés sont de 5 à 15 cm³.

L'adoption d'une forme de tube mieux adaptée à la géométrie du faisceau lumineux (28) permettrait de mieux utiliser le volume de substance disponible, mais, répétons-le, des nécessités, particulières à l'étude des molécules minérales qui nous occupent, nous l'interdisent pratiquement.

B - SOURCES DE LUMIERE MONOCHROMATIQUE EN REGIME CONTINU.

Les lampes pour spectroscopie Raman doivent fournir avec la plus grande intensité possible une lumière monochromatique, c'est-à-dire pratiquement émettre un spectre de raies fines, bien isolées, aussi dépourvu que possible de fond continu. La nécessité d'un flux lumineux très grand conduit à y dissiper une puissance électrique de plusieurs kilowatts, ce qui oblige à prévoir un système de refroidissement sûr et efficace.

Quatre types principaux de lampes à mercure ont été expérimentés :

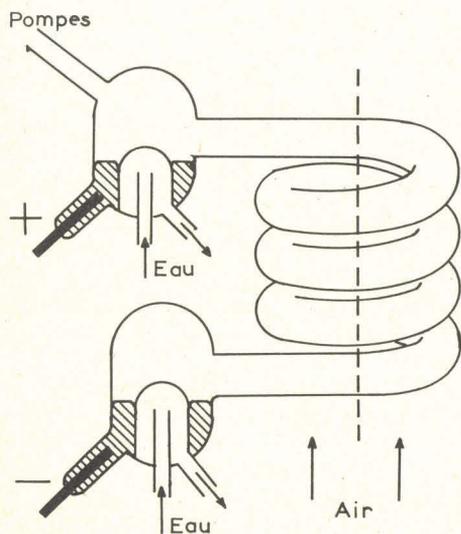


Fig. 26

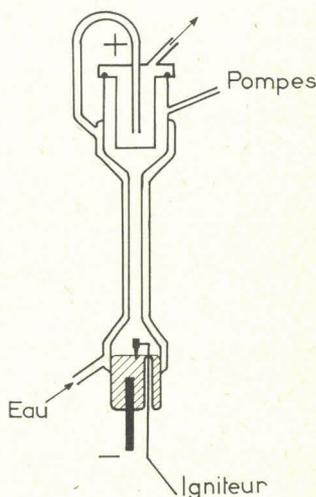


Fig. 27

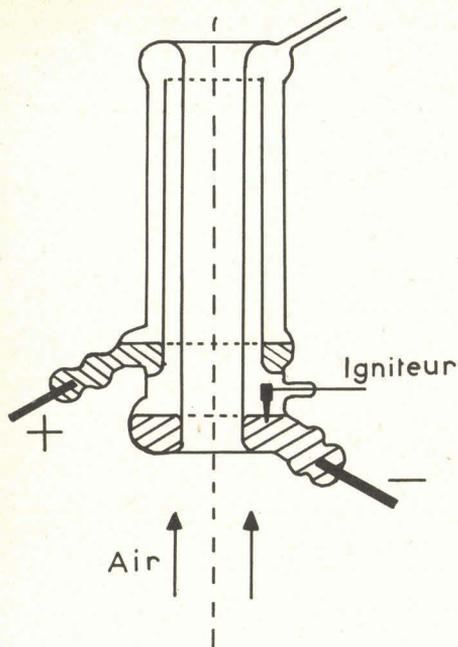


Fig. 28

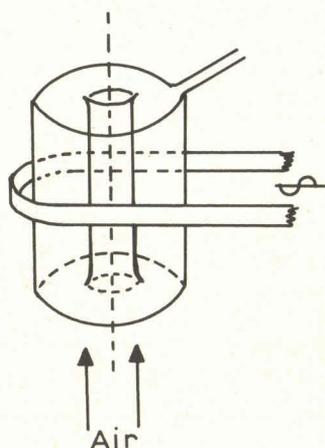


Fig. 29

- Tubes hélicoïdaux, du type Toronto (24) (37) (54), (fig. 26).
- Lampes Dupeyrat démontables (19), (fig. 27).
- Lampes annulaires de forte section (52), (fig. 28).
- Lampes à haute fréquence sans électrodes (12) (27), (fig. 29).

Les trois premiers types sont des lampes à cathode de mercure liquide, l'émission électronique est assurée par une tache cathodique, ce qui permet de les faire fonctionner avec des courants très intenses. L'anode peut être également en mercure, ou en acier inoxydable dans les modèles démontables. Pour des raisons de commodité, les lampes sont en liaison permanente avec une installation de pompage. En effet, dans tous les cas, des difficultés techniques qui semblent insurmontables avec les moyens d'un laboratoire, apparaissent dès que l'on veut réaliser des tubes scellés de grande puissance. Le dégazage en est très difficile et il est beaucoup plus simple de faire de grosses amenées de courant démontables que de réaliser des scellements verre-métal de forte section. Il est d'autre part très commode d'introduire au moment de l'allumage un gaz rare sous faible pression qu'on élimine ensuite par pompage.

1 - REFROIDISSEMENT -

Le refroidissement est assuré pour les lampes Dupeyrat par une circulation d'eau autour du tube à décharge et dans l'anode. Les lampes hélicoïdales et annulaires peuvent être refroidies soit par circulation d'eau, soit par ventilation forcée. Le refroidissement par air est le meilleur dans notre cas, car il permet de laisser s'échauffer légèrement le tube à décharge et surtout la cathode. En effet, ainsi que l'a remarqué Dupeyrat, à propos de ses lampes, le flux lumineux croît beaucoup lorsque la température de la cathode s'élève, même si le reste de la lampe est plus froid. Il s'établit alors une circulation de vapeur de mercure entre la cathode et les parois refroidies, et l'augmentation locale de pression au voisinage de la tache cathodique améliore le rendement lumineux de la lampe, sans que la largeur des raies ou le fond continu deviennent gênants.

2 - CARACTERISTIQUES -

Il est généralement admis que les courbes flux lumineux/courant des lampes à mercure à basse pression présentent un palier dans certaines conditions de refroidissement, et la plupart des auteurs conseillent pour améliorer la stabilité de placer le point de fonctionnement sur ce palier c'est-à-dire de limiter par exemple dans les lampes du type Toronto le courant à 15 ou 20 ampères au maximum (37).

Nous avons au contraire cherché à augmenter le plus possible le flux lumineux émis, sans nous préoccuper de ses variations sous l'influence des fluctuations de la tension du réseau électrique, qui peuvent être compensées dans le lecteur photoélectrique par un montage différentiel.

La figure 30 montre trois exemples de caractéristiques *statiques* de lampes à basse pression, à cathode liquide. On peut remarquer qu'à régime élevé (40 à 60 ampères) ces trois types présentent des courbes de même allure, bien que les formes des tubes soient très différentes. L'allongement du tube à décharge se marque par une translation d'ensemble de la caractéristique, la différence de potentiel anode-cathode croissant en même temps que la résistance apparente de l'arc. Notons que la stabilité de l'intensité lumineuse, considérée du point de vue des fluctuations rapides que nous avons appelées "bruit de source" est liée aux caractéristiques *dynamiques* de l'arc et du circuit électrique d'alimentation, et non pas aux caractéristiques statiques.

Un grand nombre de paramètres influent sur le comportement instantané des lampes, si bien qu'il est difficile de formuler des règles générales à ce su-

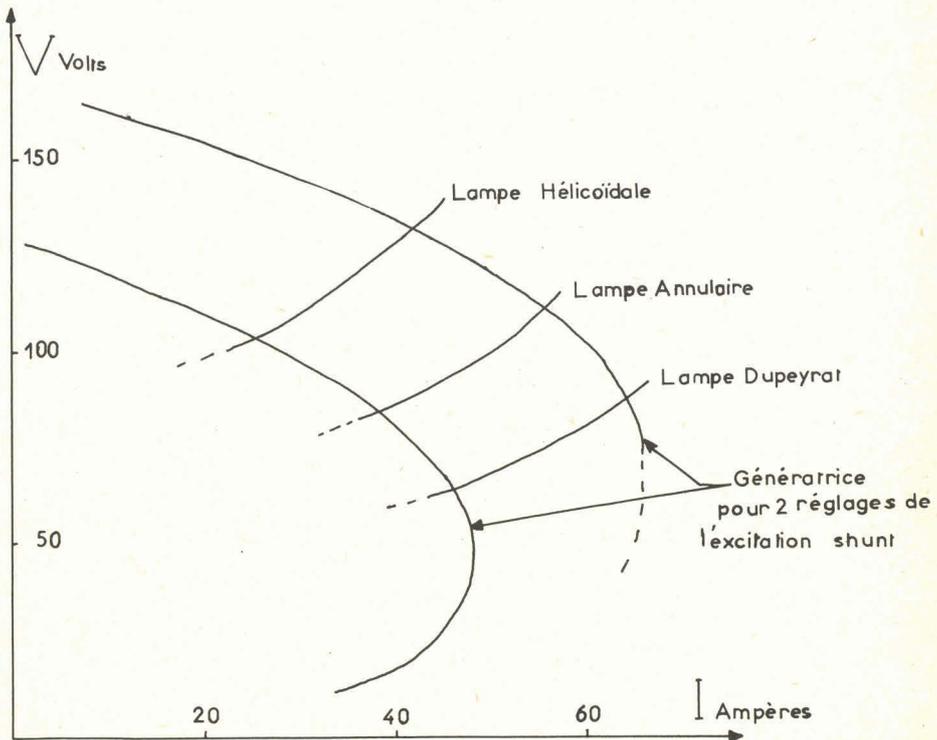


Fig. 30

jet. Dans le cas particulier des lampes que nous décrivons plus loin alimentées par une génératrice à excitation différentielle, l'importance relative du "bruit de source" n'est pas plus grande à régime élevé qu'à bas régime. Comme nous ne recherchons ni une grande finesse des raies, ni la stabilité à long terme de l'intensité lumineuse, le choix d'un point de fonctionnement vers 15 ampères, préconisé par la plupart des auteurs ne se justifie plus, et nous utilisons le plus couramment des lampes annulaires ou hélicoïdales à refroidissement par air, dissipant de 3 à 5 kilowatts.

3 - ALIMENTATION ELECTRIQUE DES LAMPES A MERCURE A COURANT CONTINU -

La stabilisation des arcs au mercure est couramment assurée en alimentant les lampes en série avec une résistance. Cette solution simple pour des petites lampes, devient impraticable pour des tubes de grande puissance car elle conduirait à dissiper inutilement plusieurs kilowatts par effet Joule dans cette résistance. Nous avons réalisé une installation à courant continu d'un excellent rendement qui évite cet inconvénient (fig. 31). La lampe est directement connectée à une génératrice rotative à excitation mixte. Un des enroulements inducteur de forte section placé en série avec la lampe est parcouru par le courant dans un sens tel qu'il produit un flux magnétique opposé à celui de l'enroulement inducteur shunt (13). Le fonctionnement de la lampe est ainsi assuré avec le minimum de pertes. La contre-réaction d'intensité rend la stabilité aussi bonne que possible. Le groupe peut fournir 60 ampères et 180 volts maxima en marche continue.

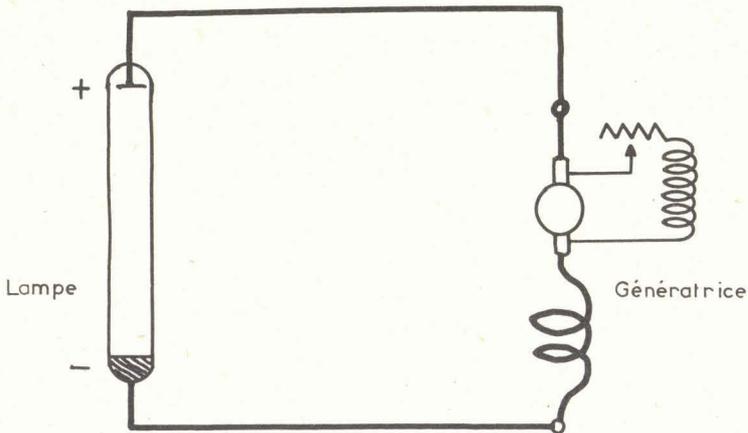


Fig. 31

4 - MONTAGE D'UNE LAMPE HELICOIDALE A GRANDE PUISSANCE -

Le modèle finalement adopté en raison de sa construction facile et de sa commodité d'emploi est une lampe hélicoïdale en pyrex à tube assez court (de une à trois spires). L'anode est refroidie par circulation d'eau, tandis que la cathode est à refroidissement par air. Le tube à décharge est enfermé dans une enveloppe cylindrique verticale de 15 cm de diamètre en aluminium poli (fig. 32). Un ventilateur centrifuge d'un débit maximum de 350 m³/heure insuffle de l'air à la partie inférieure de ce cylindre. Un volet réglable placé devant l'orifice d'aspiration du ventilateur limite le débit d'air pour éviter un refroidissement excessif de la lampe. Le réglage de ce volet permet de choisir très commodé-

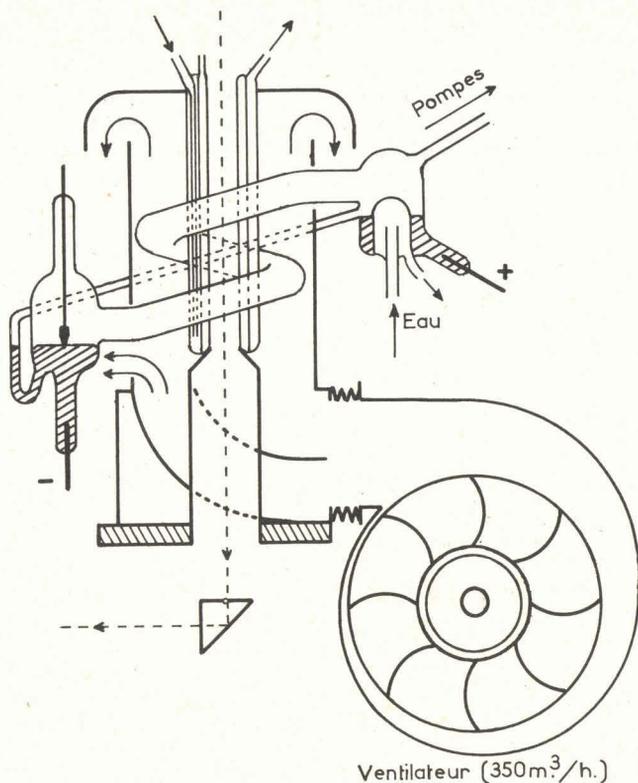


Fig. 32 - Lampe hélicoïdale et système de refroidissement.

ment le régime de fonctionnement et d'obtenir, soit des raies fines avec un rendement lumineux moyen, soit des raies de largeur moyenne ($1,5 \text{ cm}^{-1}$) à grande intensité.

Le tube à échantillon, entouré d'une cuve à nitrite annulaire et d'une chemise à circulation d'eau, est placé dans l'axe commun à la lampe hélicoïdale et à son enveloppe métallique. La lumière diffusée verticalement vers le bas est réfléchiée en direction du spectromètre par un prisme placé sous la lampe.

5 - LAMPES SANS ELECTRODES -

Nous avons réalisé des lampes annulaires, sans électrodes, placées dans un champ à haute fréquence (12) qui ne présentent pratiquement pas de "bruit de source". Le générateur comporte deux triodes à refroidissement par air et fournit environ 1200 W à 40 MHz. La réalisation de lampes à mercure de ce type est particulièrement facile, mais nous avons surtout étudié ce modèle avec un remplissage d'hélium, dans le but d'exciter les spectres Raman par la raie 5875 \AA . Il est nécessaire de procéder à une purification de l'hélium (55) car le gaz extrait de l'atmosphère contient toujours des traces de néon. L'excitation de spectres Raman par des radiations de grande longueur d'onde, préconisée par Stammreich (62) présente un très grand intérêt pour l'étude de substances colorées ou photosensibles.

Bien que le rendement lumineux des lampes sans électrodes semble exceptionnellement élevé lorsque l'on utilise un générateur à très haute fréquence, comme l'ont montré Ham et Walsh (27), il nous paraît difficile d'envisager actuellement l'enregistrement photoélectrique rapide des spectres Raman dans la région jaune ou rouge du spectre. En effet, les photomultiplicateurs sensibles à ces radiations ont pour l'instant des performances beaucoup moins satisfaisantes que celles des phototubes sensibles au bleu.

CHAPITRE IV

DÉCOUPAGE DU SIGNAL DANS LE TEMPS

Au lieu de partir d'un signal $s(t)$ qui est une fonction *continue* du temps, on peut chercher à lui substituer une suite *discontinue* de valeurs.

La théorie de l'information nous apprend alors que le signal continu peut être remplacé par un *nombre fini* de valeurs de $s(t)$ séparées par des intervalles de temps $\tau = \frac{a}{V}$ (voir chap. I). Le nombre de ces valeurs sera, pour un cycle de balayage de durée D , égal à $\frac{D}{\tau}$. Il est donc possible de découper dans le temps le flux lumineux fourni par un tube Raman, *sans aucune perte d'information* en ce qui concerne le signal, à condition de conserver au moins $\frac{D}{\tau}$ points de mesures *non corrélés* pendant chaque cycle d'enregistrement (fig. 33).

Nous distinguerons deux systèmes utilisant ce principe. Dans le premier, qui est bien connu, la source lumineuse fonctionne en permanence, et le découpage de la lumière est obtenu grâce à un modulateur mécanique qui hache le faisceau. Dans le second, qui est peu connu et n'avait eu jusqu'à ces dernières années que peu d'applications en spectroscopie, c'est la source de lumière elle-même qui est modulée.

A - SYSTEME A MODULATEUR DE LUMIERE

Le faisceau lumineux issu du tube Raman éclairé par une lampe à courant continu peut être modulé en un point quelconque du trajet optique au moyen d'un disque à trous rotatif ou d'un vibreur (Chopper). Le courant d'anode du photomultiplicateur comporte alors une composante continue (courant d'obscurité) à laquelle se superpose un courant alternatif dû au signal. Ce courant d'anode traversant une résistance engendre une tension variable qui est appliquée à l'entrée d'un amplificateur sélectif accordé sur la fréquence de modulation.

Avantages: ce dispositif est utilisé très fréquemment dans des équipements de spectroscopie à enregistrement lent. En effet, la composante continue du courant de photomultiplicateur n'est pas amplifiée, et l'on sait réaliser des amplificateurs sélectifs dont la bande passante très étroite assure une très bonne protection contre la majeure partie du bruit "blanc". Si la fréquence de modulation est choisie assez élevée (quelques dizaines de Hz) l'amplificateur est peu sensible aux bruits de scintillation en $\frac{1}{f}$ qui prennent naissance dans le photomultiplicateur et dans les premiers étages.

La bande passante utile lors d'un balayage rapide est beaucoup plus large que celle d'un enregistreur lent. Cependant les circuits à contre réaction sélec-

tive peuvent être adaptés à ces nouvelles exigences, et devraient permettre en principe de modeler la courbe de réponse pour l'amener à épouser de très près la forme de la bande passante idéale. En particulier, la pente d'atténuation aux limites inférieure et supérieure peut être beaucoup plus raide que celle des filtres passe bas et passe haut décrits au chapitre précédent.

Inconvénients : nous avons cependant, après quelques essais, abandonné cette technique à cause des inconvénients suivants :

- Le "bruit de source", comprenant les fluctuations à très basse fréquence de la lumière émise par la lampe et le tube Raman, est modulé comme le signal utile, donc n'est pas éliminé par l'amplificateur sélectif. Lors d'un enregistrement cyclique rapide, il convient donc de placer, après le démodulateur, un filtre passe haut, et de comparer le signal à un faisceau de référence. L'avantage procuré par l'emploi d'une "fréquence porteuse" élevée se réduit donc à une meilleure réduction des bruits de scintillation du photomultiplicateur et du premier étage amplificateur.

- La moitié de l'énergie émise par la source de lumière est perdue pendant les temps d'obturation du modulateur. Signalons cependant qu'un montage proposé par Cary, utilisant deux photomultiplicateurs éclairés successivement par des flux lumineux modulés en opposition de phase, permettrait de pallier à cet inconvénient (6).

- Des précautions doivent être prises pour que la "détection" finale chargée d'extraire l'enveloppe du signal modulé n'augmente pas le bruit. La figure 34 montre en effet que toute opération non linéaire effectuée sur un mélange signal + bruit blanc élargit le spectre de bruit par battement entre les divers termes (26). Rappelons que le détecteur dit "linéaire" est en réalité un système non linéaire et que le seul cas où on peut s'affranchir de ce grave défaut est celui de la "démodulation synchrone" où l'on fait le produit du signal avec une onde de même fréquence, mais d'amplitude constante (26).

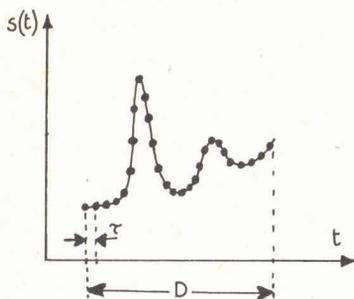


Fig. 33 - Découpage du signal dans le temps.

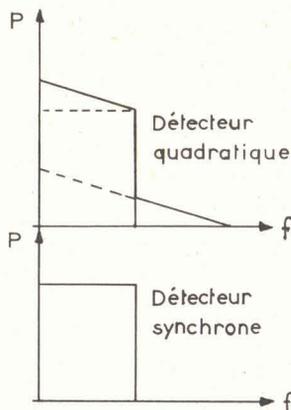


Fig. 34 - Spectres de bruit après détection.

Conclusion : l'adoption d'un système à "fréquence porteuse" ne nous semble donc pas, dans le cas particulier de la spectroscopie rapide, apporter suffisamment d'avantages pour justifier les complications techniques qu'il entraîne. Rappelons que ceci est principalement dû au fait que le balayage cyclique engendre déjà par lui-même une modulation à basse fréquence, ce qui permet de séparer facilement le signal utile des fluctuations d'origines diverses qui abondent au voisinage de la fréquence zéro.

B - MODULATION DE LA SOURCE DE LUMIERE

1 - LAMPES A IMPULSIONS ET DECOUPAGE SYNCHRONE DU SIGNAL -

Des montages où la lampe à mercure était directement alimentée en courant alternatif ont été proposés ; le signal pseudo-sinusoidal fourni par le photomultiplicateur était transmis à l'enregistreur par un amplificateur homodyne. Une telle modulation semi-sinusoidale ne semblait pratiquement applicable qu'à des lampes à mercure à cathodes chaudes. Des essais déjà anciens, commencés avec Dupeyrat (13) nous avaient cependant montré que le fonctionnement en courant alternatif de lampes à basse pression était possible, mais que le problème du réallumage périodique de la tache cathodique amenait quelques difficultés, et un rendement médiocre. Abandonnant pour un temps ces essais, nous avons ensuite expérimenté des sources de lumière dissipant en régime continu des puissances de plus en plus élevées, et précisé dans quelles conditions les qualités spectrales pouvaient être compatibles avec un bon rendement. Nous avons ensuite repris, conjointement à l'étude d'autres améliorations de la technique des enregistrements rapides, l'étude de la modulation des sources à grande puissance. En effet, puisqu'il est possible de découper le signal en une suite discontinue de points de mesure, il nous paraissait logique d'appliquer cette modulation à la lampe à mercure elle-même. Celle-ci ne fonctionnant que pendant les instants "utiles", cette solution nous paraissait conduire à l'amélioration du rendement de l'installation. Il restait cependant à préciser trois points importants : tout d'abord, dans quelles conditions la concentration de l'énergie lumineuse en $\frac{D}{\tau}$ décharges de courte durée par cycle de balayage pouvait être favorable à la réduction d'une partie du bruit de fond ; ensuite par quelles techniques une telle modulation pouvait être appliquée à des lampes à mercure d'une puissance moyenne de plusieurs kilowatts ; enfin, jusqu'à quelle limite on pouvait pousser la puissance instantanée d'une telle source sans que le spectre émis ne devienne impropre à l'excitation de l'effet Raman.

À cette époque (1957) un certain nombre de travaux avaient été publiés sur des dispositifs à modulation en impulsions, susceptibles de trouver des applications spectroscopiques.

Valentin avait proposé dès 1950 un montage utilisant un brûleur à mercure commercial de faible puissance (Gallois 250 W) en régime d'impulsions. Un condensateur chargé sous 10 kV était déchargé 50 fois par seconde dans ce brûleur au moyen d'un dispositif interrupteur qui était initialement un thyatron, puis un éclateur à étincelles, et a été ultérieurement remplacé par un ignitron (66) (67) (68).

D'autre part Hendee (30) avait publié des résultats très remarquables concernant la détection de flux lumineux extrêmement faibles (quelques quanta de lumière visible par seconde) au moyen d'un photomultiplicateur alimenté par des impulsions de très courte durée (10^{-7} sec.). La source de lumière était un thyatron de très faible puissance.

En 1958, Valentin (69) dégagait les principes essentiels des dispositifs électroniques susceptibles d'enregistrer le signal fourni par un photomultiplicateur recevant des éclairs brefs :

- Le "gain" par rapport à un montage continu existe dès le circuit d'anode du photomultiplicateur et "dans la conception de l'amplificateur, il faut uniquement se soucier de le conserver".

- Tout détecteur (ce terme ayant ici le sens de redresseur électrique) étant un organe non linéaire, ne peut que dégrader le rapport signal/bruit, sauf si la constante de temps du circuit est de l'ordre de la période de récurrence des éclairs.

- Le découpage du signal en créneaux de durée égale à celle de l'éclair rend toute détection inutile, donc supprime l'inconvénient précédent. Ce découpage réduit le bruit de récepteur, mais n'a aucune action sur le bruit de photons.

Le montage présenté par Valentin pour illustrer ces principes conserve la même source de lumière à faible puissance moyenne (Gallois 250 W). Le signal découpé par un "boxcar de moyenne" associé à deux intégrateurs peut être appliqué à un enregistreur à constante de temps élevée (10 secondes) ce qui autorise l'exploration de spectres à faible vitesse (quelques cm^{-1} par minute).

Notre contribution à l'étude de ces techniques d'impulsions a porté sur les points suivants :

- Etude et construction de lampes capables de fonctionner en impulsions à une puissance moyenne élevée, et de leur dispositif d'alimentation et de déclenchement.

- Etude des limites de cette technique dans le cas de l'enregistrement rapide de spectres Raman.

2 - CONSTRUCTION DES LAMPES A IMPULSIONS -

L'importance relative du *bruit de photons* ne peut être réduite dans notre cas que par *accroissement du niveau du signal utile*. Ceci nous obligeait exactement comme pour les lecteurs continus, à exciter les spectres Raman par des lampes dissipant plusieurs kilowatts. Aucun modèle existant n'était capable de fonctionner en impulsions à ce régime. Nous avons étudié différentes formes de lampes et résolu les problèmes techniques nouveaux qui se posaient à propos de la résistance mécanique et de l'évacuation de la chaleur pour des décharges allant jusqu'à 200 joules. Pour réduire au minimum les inconvénients propres au régime d'impulsions, c'est-à-dire l'élargissement des raies et surtout l'importance des raies parasites, il est nécessaire de rechercher une forme de lampe où le tube à décharge est de forte section, donc où la densité de courant est la moins élevée. Les lampes annulaires (9) représentées en coupe sur la figure 35 concilient cette condition avec une forme très propice à l'illumination de l'échantillon. Nous avons réalisé des lampes de ce type en pyrex et un modèle en silice fondue. La recherche d'une forme moins compliquée et surtout moins fragile nous a ensuite amenés à construire des lampes formées d'un simple tube de 20 à 30 mm de diamètre et de 40 à 70 cm de longueur enroulé en 1 spire et demie autour du tube Raman. Ce tube est peu coûteux même lorsqu'on le fait en silice (fig. 36) (11).

Les passages verre-métal doivent être de très grosse section car les courants instantanés atteignent des intensités très élevées. De sérieuses difficultés apparaissent pour les lampes à électrodes scellées, car l'enveloppe, de verre ou de silice, est soumise au voisinage des amenées de courant à des efforts considérables. Les variations très rapides de l'intensité pendant le fonctionnement en impulsions engendrent des efforts mécaniques assimilables à des chocs très violents, qui peuvent provoquer la rupture du verre. Nous avons réduit ce risque en recherchant une disposition qui présente une certaine élasticité, par exemple en soufflant le verre, près des électrodes en forme de tube annelé. La meilleure solution a été en fin de compte de faire des électrodes démontables en fer, ou en acier inoxydable (19), l'étanchéité et l'élasticité étant assurées par des joints toriques en néoprène ou en téflon. Cette disposition offre l'avantage supplémentaire de faciliter le nettoyage périodique du tube à décharge, qui noircit au bout de quelques centaines d'heures de marche. Les lampes sont pompées en permanence.

Ces deux types de lampes prennent place dans un réflecteur en forme de cheminée parcouru par un violent courant d'air. Ce dispositif identique à celui qui a été décrit pour les lampes à courant continu, assure un refroidissement

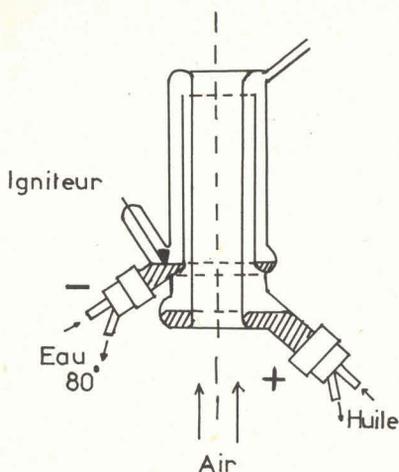


Fig. 35

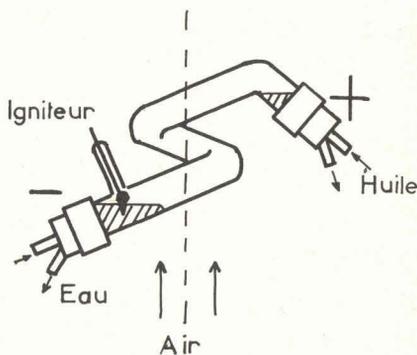


Fig. 36

correct même lorsque la puissance électrique d'alimentation atteint 5 kw. Les électrodes peuvent être également refroidies par ventilation, ce qui simplifie les problèmes d'isolement électrique. Il semble quand même préférable de les maintenir vers 80° par une circulation de liquide à température contrôlée. La cathode, qui est au potentiel de la terre est alors parcourue par un courant d'eau, tandis que l'anode, portée à + 4 000 V, est pourvue d'une circulation d'huile de vaseline isolante, amenée par des tuyaux souples en polychlorure de vinyle et maintenue à 80° par un thermostat muni d'une petite pompe.

3 - ALIMENTATION ET GENERATEUR DE DECLENCHEMENT -

La lampe est *connectée en permanence* par des conducteurs courts de forte section à une batterie de condensateurs (Pyranol) de 6, 12, ou 24 μ F, qu'un générateur peut charger sous une tension maxima de 4 000 volts. Lorsque la lampe a été soigneusement dégazée, la décharge ne s'amorce pas spontanément dans ces conditions.

Nous inspirant de procédés qui ont fait leurs preuves dans des tubes industriels, nous avons expérimenté deux dispositifs de déclenchement qui provoquent périodiquement l'amorçage d'une tache cathodique, ce qui entraîne la décharge rapide des condensateurs à travers la lampe.

a) Déclenchement par électrode auxiliaire (type "Senditron").

Une troisième électrode isolée, interne ou externe, placée au voisinage de la surface du mercure cathodique, reçoit des impulsions d'environ 20 kV, fournies par un générateur représenté figure 37. Chaque impulsion déclenche la décharge principale dans la lampe à condition que celle-ci ait été préchauffée par un fonctionnement en régime continu pendant quelques minutes, en présence d'un gaz rare qu'on élimine ensuite par pompage.

b) Déclenchement par igniteur (type "Ignitron").

La lampe est munie d'une électrode semi-conductrice appelée "igniteur", plongeant dans le mercure cathodique. Un condensateur de 10 μ F chargé sous 500 V est déchargé périodiquement à travers un thyatron dans le circuit de l'igniteur (schéma 37) ce qui déclenche la décharge principale en moins d'une microseconde.

La lampe est donc elle-même un "ignitron" et fonctionne avec un rendement maximum. Ce dispositif d'allumage existait sur les premières lampes de Dupeyrat fonctionnant en courant alternatif et peut être monté sur n'importe quel type de lampe. Il fournit un allumage très sûr et rayonne assez peu de parasites radioélectriques. Le seul inconvénient vient de ce que les "igniteurs" que l'on peut se procurer auprès des constructeurs de tubes ne sont pas "spectroscopiquement purs" et nécessitent en particulier un dégazage très long.

c) Générateur Pilote.

L'impulsion de déclenchement doit être appliquée à la lampe à un instant convenable choisi par rapport à la phase du réseau d'alimentation. Il importe en effet d'amorcer la décharge de l'éclair à un instant où les phanotrons du générateur assurant la charge de la batterie de condensateurs sont éteints. Si cette condition n'était pas réalisée ces tubes risqueraient d'être rapidement mis hors d'usage. C'est pourquoi les dispositifs de déclenchement précédemment décrits sont commandés par un circuit "Pilote" qui délivre des impulsions de phase convenable, à une cadence F_i liée à la fréquence du secteur F_r par la relation $F_i = \frac{2 F_r}{n}$ où n est un entier.

F_r étant égal à 50, la cadence des impulsions peut être choisie parmi les valeurs 100 - 50 - 33,3 - 25 - 20 - 16,6 ... 2.

Le schéma de ce pilote est donné sur la figure 38.

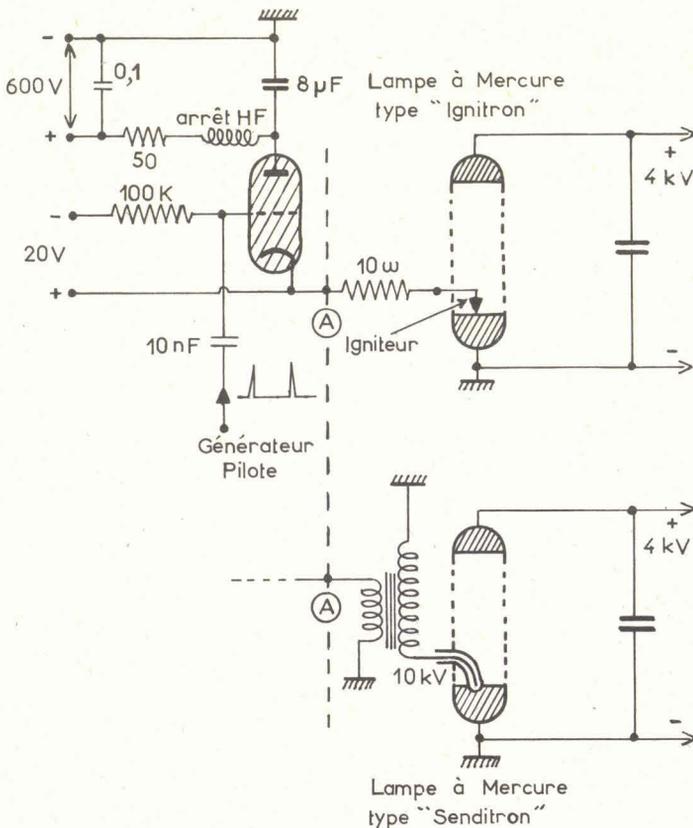


Fig. 37 - Circuits de déclenchement des lampes à impulsions.

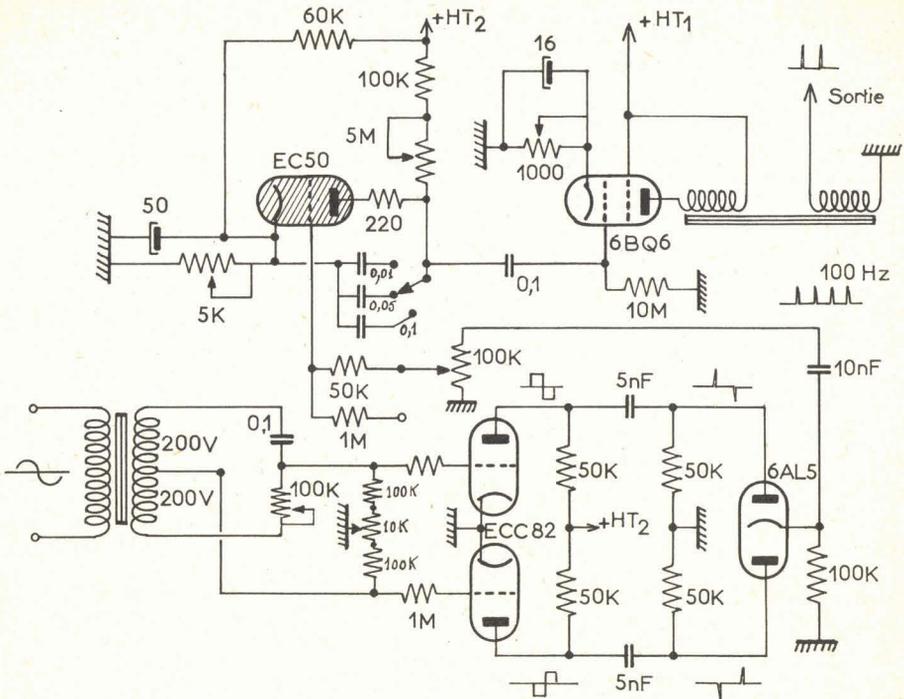


Fig. 38 - Générateur d'impulsions pilote.

4 - LECTEURS D'IMPULSIONS -

Les travaux de Valentin (68) ont montré que lors de la détection d'impulsions lumineuses, il était nécessaire de "découper" dans le temps le signal de sortie du photomultiplicateur au moyen d'une "porte" électronique. Le montage proposé permettait d'y adapter un enregistreur à très longue constante de temps (10 sec.) alors que la fréquence de répétition des éclairs était fixe (50 éclairs par seconde). Dans notre cas, le signal de sortie du photomultiplicateur peut être directement utilisé avec un bon rapport Signal/Bruit, puisque la constante de temps du système enregistreur est toujours de l'ordre de la période de répétition des impulsions. Nous avons en effet dès le début de notre étude, construit un générateur d'éclairs à fréquence ajustable en fonction de la vitesse d'exploration des spectres. La figure 39 montre que le schéma de notre lecteur est d'une grande simplicité. Le courant de sortie du photomultiplicateur engendre dans une résistance de 100 000 ohms un signal qui est la superposition d'une tension continue (due au courant d'obscurité) d'impulsions brèves de hauteur variable (signal utile) et d'un bruit de fond. Ce signal est appliqué à la grille d'un tube adaptateur à charge cathodique, qui le restitue avec un gain voisin de 1 sous une impédance faible. Le réglage du potentiomètre P permet de placer en l'absence de lumière le point A à un potentiel voisin de la masse.

L'ensemble des deux cellules photoélectriques (90 AV) montées en opposition joue le rôle d'un simple interrupteur. Ces deux cellules sont directement éclairées par la lampe à mercure fonctionnant en impulsions. Elles présentent une résistance très élevée pendant les périodes obscures et se comportent comme une résistance de l'ordre de 1000 ohms au moment de l'éclair lumineux. Le point B est connecté à la borne d'entrée "impédance infinie" du convertisseur Poullain, un des condensateurs à haut isolement C est placé entre cette borne et la masse.

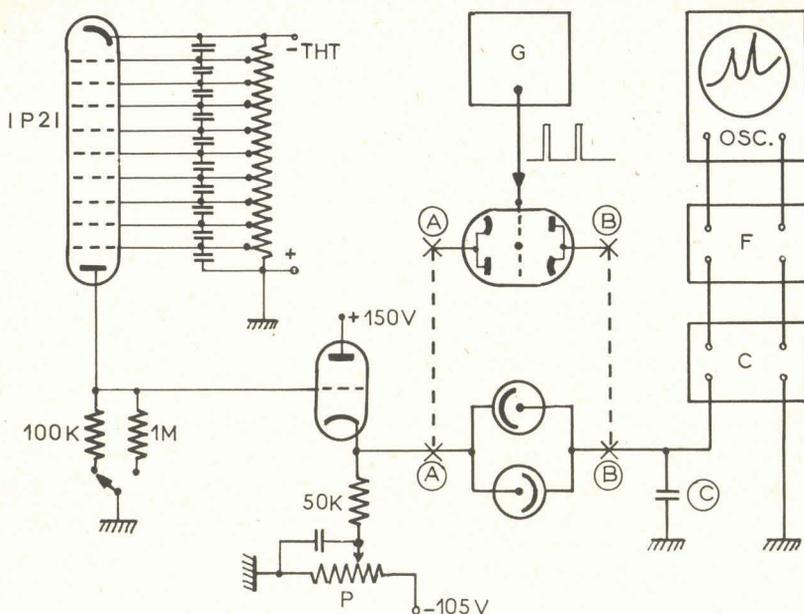


Fig. 39 - Lecteur d'impulsions.

Pendant la durée t' d'un éclair, l'interrupteur à cellules est "fermé", le condensateur C est relié au point A et, par intégration du mélange signal + bruit, se charge à une tension E qui dépend de la constante de temps du circuit. Dès la fin de l'éclair, l'interrupteur à cellules s'ouvre et isole C qui conserve sa charge E jusqu'à l'impulsion suivante. La tension de sortie du convertisseur d'impédances reproduit donc une tension, qui varie en fonction du temps de la même manière que l'intensité de crête des impulsions lumineuses reçues par le photomultiplicateur, à laquelle s'ajoute une tension fluctuante égale à la moyenne du bruit de fond pendant la durée d'une impulsion.

L'examen direct de la forme de cette tension de sortie à l'oscilloscope montre qu'en réalité des impulsions parasites à grande amplitude se superposent au signal utile. C'est pourquoi le filtre passe bande normalement prévu pour le lecteur continu se montre ici encore très utile et assure un très bon "nettoyage" des oscillogrammes.

Après la publication par Valentin (69) d'un dispositif à "boxcar de moyenne" assurant le découpage au moyen d'un tube double triode, nous avons tenté d'améliorer notre montage en réalisant grâce à un circuit analogue, un découpage par des impulsions rectangulaires de durée inférieure à celle de l'éclair. Ce circuit représenté en haut du schéma 40 s'intercale entre les points marqués A et B à la place de l'interrupteur à photocellules. Ce système permet de ne conserver que la partie "utile" des impulsions.

Les éclairs fournis par les lampes à mercure à grande puissance présentent en effet une montée très rapide de l'intensité, puis une phase très brillante suivie d'une décroissance relativement lente, une "traînée" qui peut se prolonger pendant une centaine de microsecondes, pour des lampes de grand volume ou en présence de traces de gaz étrangers (11).

Si le temps d'ouverture du lecteur photoélectrique est inférieur à la durée totale de l'éclair, le rapport signal/bruit est amélioré, bien qu'une partie de

l'énergie lumineuse fournie par la lampe en fin de décharge soit inutilisée. L'étude théorique et expérimentale, qui permettrait de déterminer en fonction de la forme des impulsions le temps d'ouverture optimum, n'a pas encore pu être complètement menée à bien. Il semble en effet, d'après les travaux de Hendee (32) que le fractionnement des signaux de découpage en plusieurs créneaux rectangulaires de très courte durée (10^{-7} à 10^{-6} sec.) permettrait d'éliminer les bruits d'ionisation du gaz résiduel du photomultiplicateur. On peut même espérer par ce procédé nettoyer les spectres de certaines raies parasites et du fond continu, qui ne sont pas émis au même instant que la raie du mercure destinée à l'excitation des spectres Raman. Cette étude ne sera possible qu'après la construction d'un générateur d'impulsions rectangulaires déclenchées par l'éclair et dont la durée et la phase pourront varier dans de larges limites.

5 - LIMITES DE CETTE TECHNIQUE -

Bien que cette technique ait donné des résultats intéressants, un certain nombre de problèmes restent encore à résoudre, pour en préciser les limites. Il serait en premier lieu utile de relever les *caractéristiques dynamiques* luminance/puissance des lampes pendant les impulsions. Cette étude très importante pour la compréhension complète du fonctionnement devient difficile pour des puissances élevées, et nous n'avons pas encore pu la mener à bien. En effet, le rayonnement des circuits de la lampe perturbe les instruments de mesure situés dans leur voisinage, malgré des blindages soignés, et les oscillogrammes obtenus avec le matériel dont nous disposons, nous semblent sujets à caution.

a) Bruit de source.

Les performances actuelles semblent surtout limitées par le "bruit de source" dont l'intensité est beaucoup plus grande qu'en régime continu. Les causes de fluctuations du régime de décharges ne paraissent pas avoir fait l'objet d'études précises. Le déclenchement et le processus initiateur de chaque décharge subissent l'influence de nombreux facteurs internes ou externes à la lampe. Nous citerons par exemple, les irrégularités de recondensation du mercure, les chutes de gouttes, la position de la tache cathodique et les fluctuations ou les parasites du réseau électrique. Il est même probable que le rayonnement cosmique ou la radioactivité du laboratoire influent sur la période initiale des décharges. En tous cas, il est certain que la luminance de crête subit des variations aléatoires dont l'importance ne peut jamais être négligée. Ce bruit peut être en partie compensé par un dispositif à double faisceau, mais le montage proposé pour les lecteurs continus se montre ici beaucoup moins satisfaisant. Le signal de référence suit en effet les variations de l'intensité moyenne de la source. Pour compenser les variations instantanées, il faudrait que le schéma des circuits électriques du faisceau de référence soit identique à celui du faisceau de mesure, c'est-à-dire qu'il comporte le même système de découpage et le même filtre. Nous n'avons pas encore réalisé ce montage amélioré.

Signalons des essais poussés dans une autre direction. Des lampes annulaires à haute fréquence, avec ou sans électrodes, peuvent très facilement fonctionner en impulsions. Un montage à petite puissance comportant un auto oscillateur à triode pouvant dissiper une puissance moyenne de 100 watts, alimenté en impulsions grâce à un thyatron, nous a permis d'exciter une petite lampe à mercure dans d'excellentes conditions de stabilité. La très faible puissance mise en jeu interdit évidemment tout espoir de tirer des spectres Raman de ce montage. Un essai à grande puissance ne présenterait pas de difficultés, à condition de disposer d'un générateur convenable, c'est-à-dire d'un émetteur de radar. Il n'est cependant pas possible de prévoir si le spectre émis dans ces conditions conviendrait à l'excitation des spectres Raman.

b) Raies parasites.

Ceci nous amène au second inconvénient des lampes à impulsions, qui concerne la pureté du spectre émis. Le fonctionnement en décharges condensées ne

fait pas à proprement parler apparaître de raies nouvelles, mais certaines raies dont l'intensité est tout à fait négligeable en régime continu, deviennent si fortes en régime d'impulsions que l'observation des raies de diffusion est impossible dans leur voisinage. Entre 4 358 Å et les raies vertes du mercure, le providentiel intervalle spectral libre qui a permis la plupart des études de spectres Raman, se trouve parsemé de zones interdites. Les conditions d'excitation varient beaucoup selon la température, la forme des lampes, l'énergie et la fréquence des décharges, et l'étude approfondie de tous ces facteurs constituerait un très gros travail que nous n'avons pu qu'effleurer. La nature du gaz permanent résiduel influe sur les raies parasites ; le dégazage et la purification du mercure sont beaucoup plus difficiles que pour les lampes continues. L'usage de filtres colorés ou interférentiels placés entre la lampe et l'échantillon (filtres primaires) permettrait cependant d'éliminer une partie du fond continu et des raies excédentaires.

En résumé, si cette méthode de modulation en impulsions est pour l'instant beaucoup moins générale que la technique classique, elle ouvre cependant la voie à des progrès très intéressants.

Le problème qui nous préoccupait nous a amené à l'explorer dans le domaine des lampes à grande puissance, mais de nombreux perfectionnements restent à étudier. Nous pensons en particulier que *l'augmentation de la fréquence de récurrence des éclairs* diminuerait l'importance des raies parasites et que *le découpage du signal en impulsions très étroites* réduirait beaucoup le bruit de fond.

CHAPITRE V

TECHNIQUES D'ENREGISTREMENT

A - OSCILLOSCOPE CATHODIQUE

Le signal épuré d'une partie du bruit de fond par le filtre passe bas précédemment décrit est finalement appliqué aux bornes d'entrée de l'amplificateur de déviation verticale d'un oscilloscope cathodique.

L'appareil utilisé est un oscilloscope Ribet Desjardins possédant un amplificateur à liaisons directes de sensibilité maxima : 14 mV par cm (type 266 A).

Le tube cathodique est un modèle à longue persistance DP 10/6. Le filtre passe haut est placé après l'amplificateur dans la liaison aux plaques de réflexion et peut être éliminé par un interrupteur de court circuit (fig. 16).

Le générateur de balayage incorporé à l'oscilloscope n'est pas utilisé, les plaques de déviation horizontale sont reliées au circuit représenté figure 40. Un potentiomètre de précision (LEGPA) directement calé sur l'arbre B de la came de balayage du spectromètre, engendre par rotation continue une tension en dents de scie de période égale à D durée d'exploration d'un spectre. La déviation horizontale du spot est à chaque instant fonction de la longueur d'onde de la radiation isolée par le spectromètre. Le synchronisme entre l'exploration et l'enregistrement est ainsi assuré quelle que soit la vitesse choisie. Deux potentiomètres permettent le réglage manuel de l'amplitude de déviation horizontale du spot et le cadrage des courbes sur l'écran du tube cathodique.

Les oscillogrammes de spectres Raman doivent être enregistrés en vue de

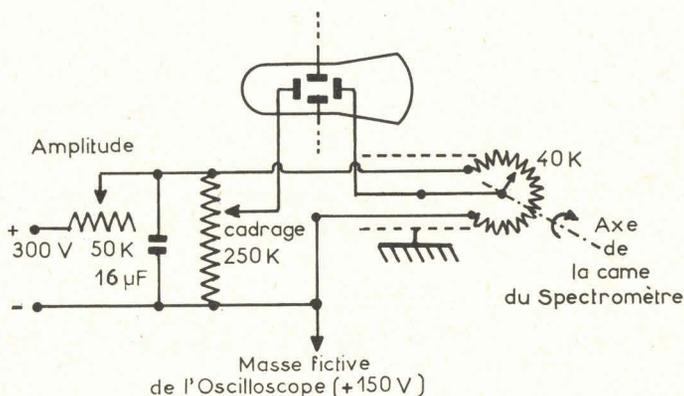


Fig. 40

leur exploitation future. Une première "mémoire" de courte durée est constituée par la trace du spot sur l'écran rémanent. Cette persistance, bien visible pendant une dizaine de secondes, donne à l'observateur une vue d'ensemble du spectre qui vient d'être exploré, et permet même de suivre l'évolution des raies au cours de plusieurs cycles successifs de balayage. Cette mémoire doit bien entendu être complétée par diverses techniques conservant une trace plus durable.

B - PHOTOGRAPHIE ET CINEMATOGRAPHIE DES OSCILLOGRAMMES

La technique la plus simple est la photographie de l'écran du tube cathodique. Pour des spectres isolés, nous utilisons un appareil photographique de petit format. L'obturateur est ouvert pendant la durée D d'un cycle de balayage. Pour $D = 1$ seconde, l'objectif sera réglé sur $F/3,5$ environ pour un film 35 mm à grain fin.

Pour l'enregistrement d'une série de spectres lors de l'étude des réactions chimiques trois techniques peuvent être envisagées :

1 - OSCILLOGRAPHE A ENREGISTREMENT CONTINU -

Les plaques de déviation verticale d'un second tube cathodique sont reliées à celles de l'oscilloscope principal. La déviation horizontale n'est pas utilisée. L'image de l'écran fluorescent est projetée sur la surface sensible d'un film 35 mm entraîné en mouvement continu à vitesse constante au moyen d'un tambour débiteur mû par un moteur synchrone.

2 - CINEMATOGRAPHIE DES OSCILLOGRAMMES -

Une caméra cinématographique fixée devant l'écran du tube cathodique enregistre à vitesse normale les courbes telles qu'elles se présentent au cours de l'exploration des spectres. Ce procédé n'est intéressant que lorsqu'on désire, à la projection du film donner aux spectateurs une bonne idée de la vitesse de balayage des spectres. Nous avons constaté que cet aspect spectaculaire de la méthode n'est pas négligeable et que bon nombre d'esprits, même avertis des techniques spectroscopiques, sont souvent bien plus frappés par la projection d'un film Raman que par le simple énoncé d'une vitesse de plusieurs dizaines de milliers de cm^{-1} par minute. C'est pourquoi nous accompagnons cet exposé de quelques extraits de films en insistant sur le fait que la vitesse de projection est identique à la vitesse de prise de vues.

Nous utilisons une caméra Beaulieu R 16, dont le viseur reflex continu rend la mise au point et le cadrage particulièrement précis. Le moteur mécanique n'assurant le déroulement du film 16 mm que pendant 30 secondes, il est plus commode lors de l'enregistrement de spectres d'entraîner la caméra par un petit moteur électrique (Beaulieu 24 V).

Cette technique présente des inconvénients pour les travaux courants : la consommation de film est très élevée et le dépouillement des spectres est peu commode.

3 - PHOTOGRAPHIE AUTOMATIQUE -

Il est préférable d'employer la caméra en appareil photographique à répétition. On utilise à cet effet un mécanisme, prévu sur la caméra Beaulieu, dénommé "Pose-vue par vue" : l'enfoncement d'un poussoir provoque l'ouverture de l'obturateur ; lorsque l'on cesse d'appuyer sur le poussoir, l'obturateur se referme et le moteur fait avancer le film d'une vue. Nous avons rendu ce fonctionnement automatique par le montage suivant : une came calée sur l'arbre B (fig. 41) du mécanisme du spectromètre provoque l'ouverture d'un interrupteur

au moment du retour brusque du balayage. Cet interrupteur commande un déclencheur électromagnétique fixé à la caméra qui actionne le poussoir "pose-vue par vue". La caméra photographie donc sur film 16 mm un oscillogramme complet à chaque cycle de balayage et assure le réarmement et l'avance du film pendant le bref temps de retour du balayage, sans intervention de l'opérateur.

C - MEMOIRE MAGNETIQUE ET REPORT SUR PAPIER (25) (57)

Pour éviter les pertes de temps au cours de la manipulation et du développement des films photographiques, nous avons cherché à utiliser une technique d'enregistrement magnétique : une porteuse sinusoïdale à basse fréquence est modulée en amplitude par le signal de sortie du spectromètre photoélectrique. Cette porteuse modulée est enregistrée sur une machine à ruban magnétique. La même machine employée ensuite à la lecture de ce ruban fournit un signal qui peut être utilisé de deux façons différentes :

a) La courbe enveloppe de ce signal, observée directement à l'oscilloscope reproduit très fidèlement les oscillogrammes initiaux. L'enregistrement photographique des seuls spectres dignes d'intérêt peut être effectué par le montage 1) à déroulement continu. Le ruban magnétique n'est donc qu'un support provisoire qui permet d'économiser le film photographique.

b) Si la machine de lecture entraîne le ruban magnétique à vitesse beaucoup plus faible qu'à l'enregistrement, le signal peut, après démodulation être transcrit sur papier par un enregistreur à plume. Cette dernière méthode offre de nombreux avantages dont le plus évident est la suppression de tout traitement photographique. Nous ne l'avons pour l'instant utilisée qu'à titre expérimental pour des enregistrements à faible vitesse. Sa généralisation à tous les types de spectres nécessitera l'étude d'une machine de lecture magnétique à très basse vitesse que nous n'avons pas encore pu réaliser, et d'un enregistreur à modulation de fréquence, dont la fidélité sera meilleure.

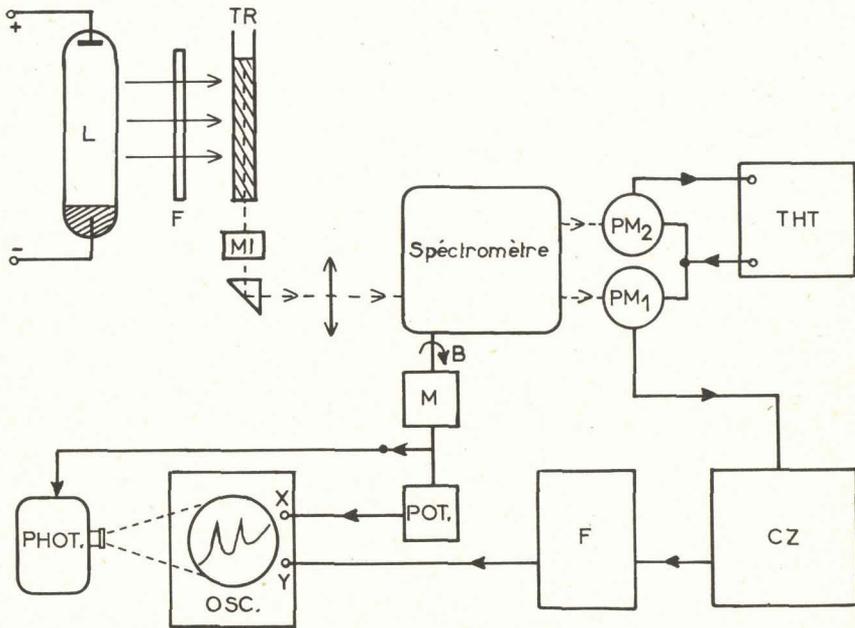


Fig. 41 - Enregistrement cyclique rapide. Schéma général.

CHAPITRE VI

DISCUSSION DES RÉSULTATS

A - TABLEAU RECAPITULATIF

Le tableau 4 résume la discussion des différentes méthodes que nous avons étudiées. Chaque ligne horizontale correspond à une technique particulière, chaque colonne de la moitié gauche du tableau à un défaut, et chaque colonne de la partie droite à une qualité.

L'étude de chacune de ces techniques nous a amenés à choisir, lors de la réalisation d'un montage destiné à l'enregistrement cyclique rapide de spectres Raman, les solutions suivantes, rassemblées sur le schéma 41 :

La source de lumière L est une lampe à grande puissance (5 kW) fonctionnant soit en courant continu, soit en régime d'impulsions.

Le tube à échantillon TR est protégé par un filtre et une chemise à circulation d'eau. Le multiplicateur d'images MI n'est utilisé que si l'échantillon est très "propre". Le spectromètre est muni d'un dispositif de balayage cyclique : une came calée sur l'arbre B, entraîné par un moteur à vitesse constante, par l'intermédiaire d'un variateur à rapport réglable M, provoque à chaque tour l'exploration d'une région du spectre de largeur choisie A suivie du retour brusque à la longueur d'onde de départ. La position de cette longueur d'onde de départ peut être déplacée à volonté dans tout le spectre visible. Le photomultiplicateur PM_1 , placé dans une boîte desséchée et refroidie, reçoit le signal de sortie du spectromètre, tandis que l'autre photomultiplicateur PM_2 compense les fluctuations de la source de lumière par action sur l'alimentation THT. Le courant d'anode du PM_1 est mesuré par un convertisseur d'impédances CZ dont la tension de sortie est appliquée, à travers le filtre de bande F, à l'entrée de l'amplificateur de déviation verticale d'un oscilloscope cathodique OSC. La tension de déviation horizontale du spot est directement fournie par un potentiomètre calé sur l'arbre B de la came de balayage du spectromètre.

Chaque rotation de 350° de l'arbre B fait apparaître sur l'écran du tube cathodique un spectre complet de la région A, qui est enregistré par l'appareil photographique PHOT. Pendant le retour brusque du balayage, un contact actionné par la came provoque la fermeture de l'obturateur de PHOT., l'avancement du film et la réouverture de l'obturateur.

La durée D d'un cycle d'enregistrement peut être ajustée de 1/10 à 20 secondes. L'appareil photographique peut être remplacé par une caméra cinématographique, et le signal électrique peut également être enregistré par une machine à ruban magnétique.

Nous ne prétendons en aucun cas avoir atteint la solution idéale dans chacune de ces réalisations pratiques.

Tableau 4	Bruit de Lampe	Bruit de Tube	Bruit thermique P.M.	Scintillation P.M.	Ionisation P.M.	Scintillation tubes et circuit	Lumière parasite	Linéarité	Signal utile	Résolution Limite	Vitesse Limite
Ampli à courant continu + circuit RC passe bas			↙								
Modulateur de lumière ampli sélectif détecteur quadratique ou "linéaire"			↙	↙	↙	↙	↙				
Modulateur de lumière détecteur synchrone			↙	↙	↙	↙					
Lampe à impulsions découpage synchrone	↙↙		↙	↙	↙	↙↙			↙	↙	↙
Lampes à grande puissance courant continu	↙↙		↙					↙	↙	↙	↙
Slicers (multiplicateurs d'images)	↙	↙						↙			
Spectromètres à passages multiples										↙	↙
Retrodiffusion P.M.			↙↙		↙						↙
Système lecteur différentiel (double faisceau)	↙	↙									
Filtre de bande + ampli continu	↙	↙	↙	↙	↙	↙	↙				

Il est évident par exemple qu'un monochromateur doté d'un réseau de grandes dimensions sera très supérieur aux spectromètres décrits au chapitre III. Bien que perfectible, le matériel que nous présentons permet cependant d'aller beaucoup plus loin dans la voie de la spectroscopie Raman rapide qu'aucun des montages décrits jusqu'à ce jour.

B - CHOIX DES PARAMETRES REGLABLES

La plupart des paramètres ont été amenés à leur valeur optimale lors de la réalisation du montage.

L'expérimentateur ne dispose finalement que d'un petit nombre d'organes réglables, permettant d'agir sur :

A = largeur de la bande spectrale explorée à chaque cycle ;

a = largeur des fentes ;

$N = \frac{1}{D}$ nombre de cycles d'exploration par seconde.

Le choix de ces trois variables est fixé par les exigences propres au système chimique étudié. Elles déterminent à elles seules la résolution, la vitesse d'analyse et la bande passante utile, leur choix fixe donc le réglage du filtre de bande selon les limites précisées au chapitre 1.

La sensibilité du lecteur photoélectrique peut en outre varier dans de larges limites par action sur la tension d'alimentation du photomultiplicateur et sur la valeur de la résistance de charge d'anode.

C - RESULTATS OBTENUS

Pour des échantillons liquides de 5 à 15 cm³ les vitesses d'exploration peuvent aller de 1000 cm⁻¹ par minute à 50 000 cm⁻¹ par minute environ.

Les enregistrements présentés sur les figures 42 à 55 (2^{ème} partie) montrent quelques exemples de spectres de corps purs et de mélanges. Nous avons réalisé plusieurs films cinématographiques qui montrent l'évolution des raies Raman au cours de réactions chimiques.

DEUXIÈME PARTIE

EXEMPLES D'APPLICATIONS

CHAPITRE VII

SPECTRES DES CORPS PURS

Les figures 42 et suivantes sont la reproduction de photographies d'oscillogrammes.

Le volume du tube à échantillon était dans tous les cas de 12 cm³.

Figure 42 - Spectres Raman du tétrachlorure de carbone.

Fente 7 cm⁻¹. Vitesse 10 000 cm⁻¹/minute. *Durée 3 sec.*

Les deux enregistrements de gauche montrent le doublet 762-790 cm⁻¹ et la raie 459 cm⁻¹.

L'enregistrement de droite montre les trois raies plus proches de l'excitatrice : 459 - 314 et 217 cm⁻¹.

Figure 43 - Tétrachlorure de silicium.

Fente 8 cm⁻¹. Vitesse 10 000 cm⁻¹/minute.

Raies 221 et 150 cm⁻¹. 2 enregistrements successifs. *Durée 1,2 sec.*

Figure 44 - Tétrabromure de silicium.

Fente 8 cm⁻¹. Vitesse 15 000 cm⁻¹/minute.

Raies 249 - 137 et 90 cm⁻¹. *Durée 2 sec.*

Figure 45 - Trichlorure de Phosphore.

Fente 8 cm⁻¹. Vitesse 20 000 cm⁻¹/minute.

Raies 484 (doublet non séparable) 258 et 190 cm⁻¹. *Durée 1,5 sec.*

Figure 46 - Tétrachlorure d'étain.

Fente 8 cm⁻¹. Vitesse 18 000 cm⁻¹. *Durée 1,5 sec.*

Deux spectrogrammes successifs.

Raies 403 367 129 104 cm⁻¹.

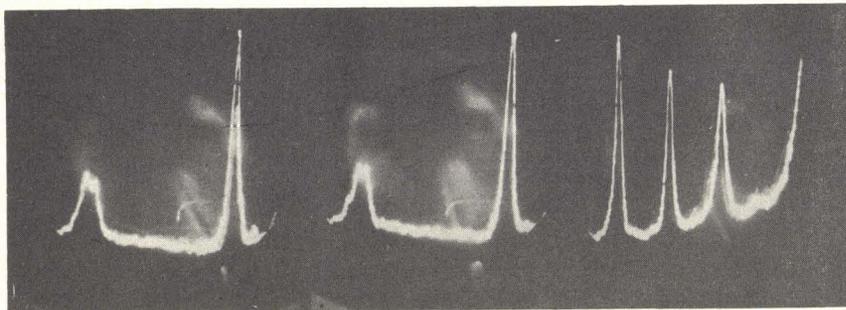


Fig. 42 - CCl_4

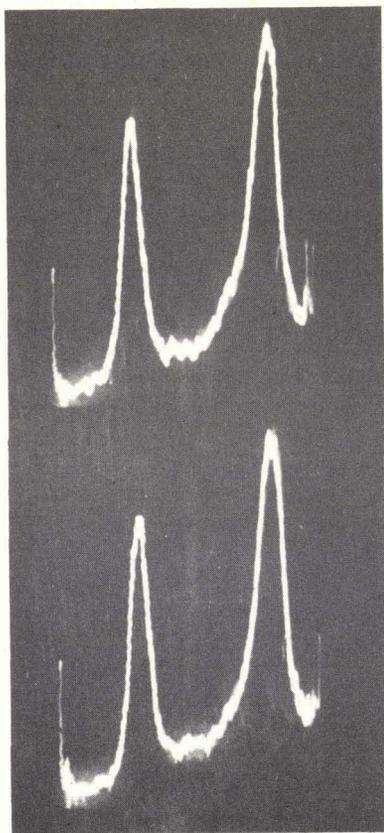


Fig. 43 - Tétrachlorure de Silicium.

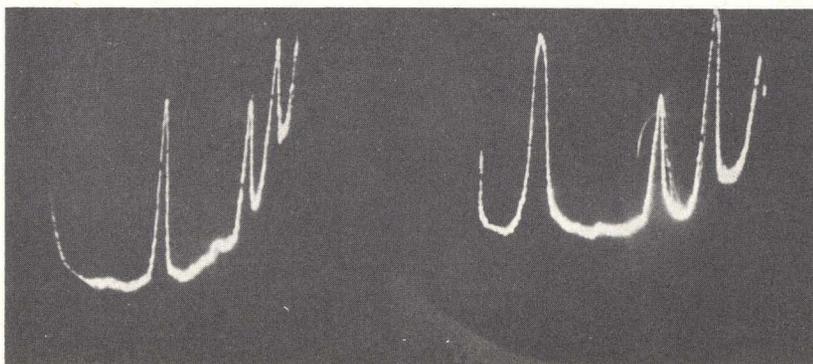


Fig. 44 - Si Br_4

Fig. 45 - PCl_5

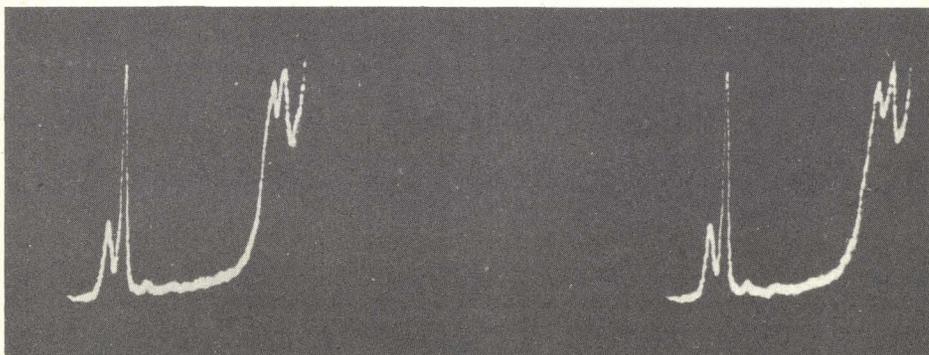


Fig. 46 - Halogénures d'Etain

CHAPITRE VIII

ÉVOLUTION LENTE D'UN MÉLANGE AU COURS DU TEMPS

Dans un mélange de trichlorure et de tribromure de phosphore apparaissent des chlorobromures. Selon les conditions expérimentales, l'équilibre final est atteint en un temps qui peut varier de quelques minutes à quelques jours (76). L'étude de cette évolution par une série d'enregistrements rapides permettra de préciser l'influence de la lumière et de divers catalyseurs sur ces réactions.

La figure 47 montre huit spectrogrammes extraits d'une série d'enregistrements. *Durée d'un enregistrement : 2,2 secondes*

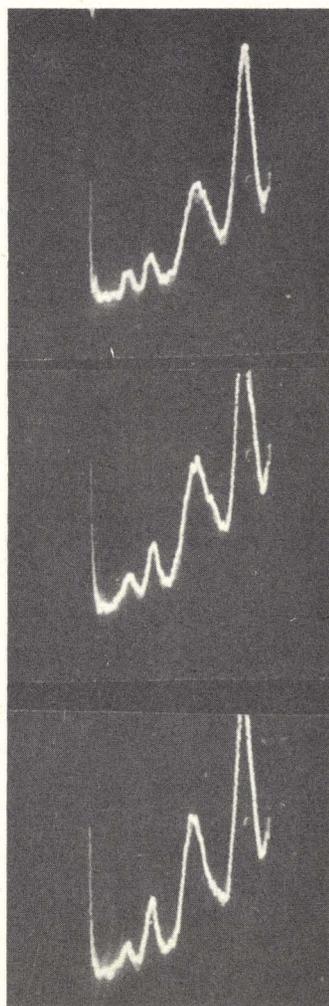
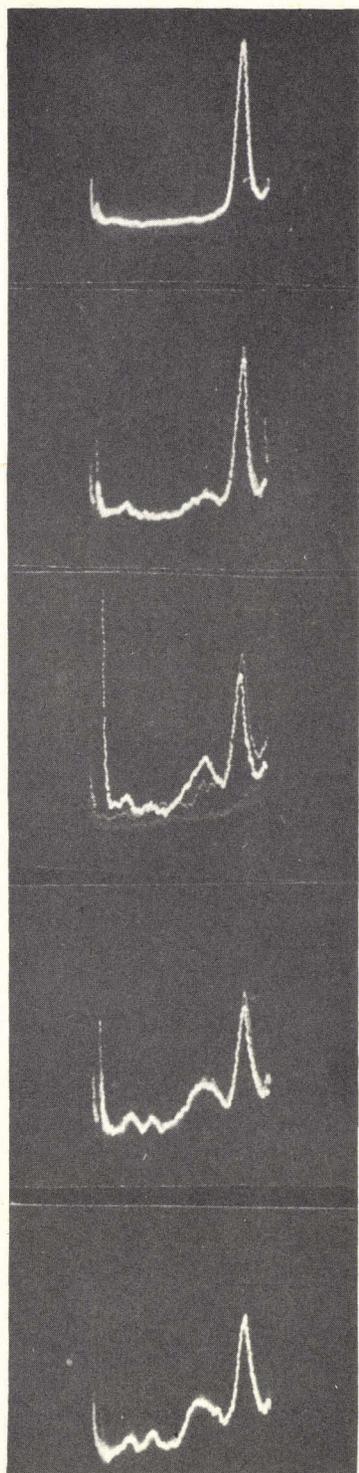
- n° 1 : avant réaction : le tube ne contient que PBr_3 raie 162 cm^{-1} .
- n° 2 : 5 secondes après l'addition de PCl_3 .
- n° 3 : 27 secondes " " "
- n° 4 : 49 secondes " " "
- n° 5 : 71 secondes " " "

Les trois autres clichés ont été enregistrés à vitesse plus faible avec une sensibilité 2 fois plus grande. *Durée d'un enregistrement : 5 secondes*

- n° 6 : 2 minutes après l'addition de PCl_3
- n° 7 : 4 minutes " " "
- n° 8 : 10 minutes " " "

Les Halogénures sont repérés par les fréquences suivantes :

- A : PCl_3 258 cm^{-1}
- B : $\text{PCl}_2 \text{ Br}$ 230 cm^{-1} .
- C : PCl Br_2 197 cm^{-1}
- D : PBr_3 162 cm^{-1} .



↑ ↑ ↑ ↑
A B C D

Fig. 47 - Chlorobromures de Phosphore.

CHAPITRE IX

OBSERVATION DE RÉACTIONS CHIMIQUES DE COURTE DURÉE

1 - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS -

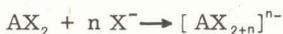
Dans les quelques exemples qui suivent, la réaction est déclenchée par mélange de deux réactifs liquides. Ces deux réactifs ont été préalablement purifiés et débarrassés de toute particule diffusante par évaporation lente sans ébullition ou, dans le cas de solutions, par une série de filtrations sur charbon activé.

Pour ces premiers essais, nous avons utilisé une technique simple de mélange qui assure l'injection d'un des constituants et sa diffusion dans l'autre liquide en un temps de l'ordre de la seconde.

Le constituant le plus volumineux est placé dans le tube Raman vertical. A l'extrémité supérieure de ce tube est raccordé par rodage une sorte de seringue en verre contenant le second constituant. L'ensemble étant mis en place dans la lampe, le contenu de la seringue est projeté par un ajutage effilé, sous forme de jet, dans le liquide inférieur.

2 - FORMATION D'UN COMPLEXE EN SOLUTION -

Des ions halogènes X^- peuvent être fixés sur des halogénures de Zinc, de Cadmium et de Mercure bivalent, ce qui forme des ions complexes selon les réactions :

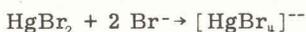


Les ions $[AX_4]^-$ ont été étudiés par Mlle Delwaulle qui a montré la possibilité de les caractériser dans des mélanges par leur spectre Raman (75).

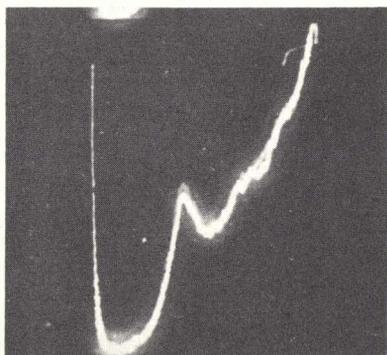
Le spectre Raman d'une molécule AX_2 linéaire ne comporte qu'une seule fréquence, polarisée, tandis que le spectre d'un édifice AX_4 tétraédrique doit comporter quatre raies, dont une seule est fortement polarisée : c'est la fréquence ν_1 correspondant à la vibration la plus symétrique de tous les atomes X selon la direction des liaisons.

Nous avons repris (fig. 48) comme exemple de réaction rapide, la formation de l'ion bromomercurate $[HgBr_4]^{--}$.

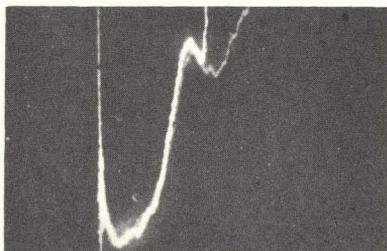
Cette réaction est provoquée par addition d'ions Br^- , apportés par une solution de bromure de lithium, à une solution concentrée de bromure mercurique dans le méthanol.



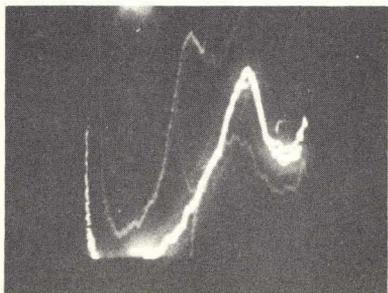
HgBr_2 est repéré par son unique fréquence Raman à 205 cm^{-1} . $[\text{HgBr}_4]^{--}$ par une bande large à 169 cm^{-1} constituée surtout par la fréquence ν_1 .



1 Raie 205 cm^{-1} de HgBr_2 fente 12 cm^{-1} .
Durée 4 secondes.



2 L'addition d'une solution de bromure de lithium trouble le liquide.



3 6 secondes plus tard, le trouble dû au mélange a disparu. L'ion $[\text{HgBr}_4]^{--}$ se manifeste par une raie large à 169 cm^{-1} . La raie 205 cm^{-1} a disparu mais son emplacement reste visible grâce à la rémanence.

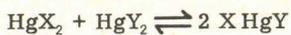
Fig. 48

Comme on pouvait s'y attendre pour une réaction ionique, la vitesse est très grande et le temps de mélange est très supérieur au temps de réaction.

Notons cependant qu'une installation Raman photographique courante nécessitait des poses de plusieurs heures, tandis que l'enregistrement rapide ne demande que quelques secondes.

3 - REACTIONS ENTRE HALOGENURES DE MERCURE -

Des molécules mixtes prennent naissance dans des solutions contenant à la fois des molécules HgX_2 et HgY_2 par des réactions équilibrées (75)

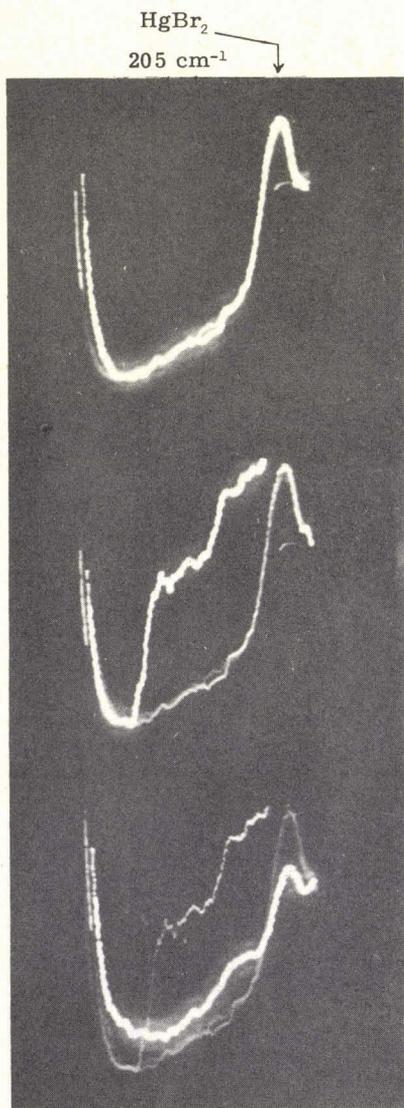
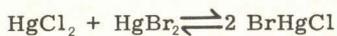


Les liaisons mercure-halogène sont en grande partie covalentes et les solutions de ces halogénures sont très peu ionisées. Cette faible ionisation est cependant suffisante pour expliquer l'échange très rapide d'halogènes.

Le spectre des mélanges à l'équilibre comporte quatre raies : celles des halogénures initiaux, et deux raies nouvelles qui caractérisent la molécule mixte.

a) Chlorobromure de mercure.

La figure 49 montre l'évolution des spectres Raman au cours de la réaction :



Solution de bromure mercurique.

Addition d'une solution de chlorure mercurique.

Apparition d'une raie caractérisant la molécule Cl H_g Br.

ClHgBr
232 cm⁻¹

HgBr₂
205 cm⁻¹

Fig. 49 - Réaction de formation du chlorobromure mercurique.

Le premier enregistrement comporte uniquement la raie 205 cm^{-1} du bromure mercurique en solution dans le méthanol.

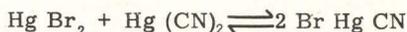
Sur le second enregistrement apparaît la perturbation provoquée par le trouble au moment de l'addition d'une solution de chlorure mercurique, tandis que la persistance de l'écran du tube cathodique garde encore la trace très nette du précédent balayage.

L'enregistrement suivant montre l'apparition d'une raie à 232 cm^{-1} caractéristique de la molécule mixte, et la diminution corrélative de l'intensité de la raie du bromure. La raie 320 cm^{-1} du chlorure mercurique, ainsi que la seconde raie à 345 cm^{-1} du chlorobromure se trouveraient à gauche en dehors de la bande explorée.

Temps de réaction: la durée totale d'un enregistrement est ici de 2 secondes. La raie du chlorobromure est analysée 2, 5 secondes après le début du mélange et la réaction apparaît alors terminée. On ne peut donc rien conclure en ce qui concerne la cinétique de cette réaction, mais ici encore il paraît intéressant de rappeler que l'étude photographique des spectres de ces solutions au moyen d'une installation Raman d'un modèle courant il y a quelques années, comportant une lampe Gallois et un spectrographe ouvert à $F/5$, exigeait des temps de pose de l'ordre de 10 heures.

b) Bromocyanure de mercure.

Une réaction du même type, entre bromure et cyanure mercuriques en solution dans le méthanol, aboutit à la formation du bromocyanure (75)



Le mode opératoire reste le même que précédemment.

L'évolution apparaît sur la figure 50

en 1 : état initial, 1 raie du cyanure à 272 cm^{-1} .

en 2 : introduction du bromure dont la raie intense apparaît malgré le trouble dû au mélange.

en 3 : une troisième raie à 240 cm^{-1} appartenant au spectre de BrHg CN apparaît au milieu du champ et devient plus nette sur les clichés 4 et 5.

La durée d'un enregistrement est de 7 secondes.

Notons que l'intensité des raies du cyanure et du bromocyanure dans ces solutions peu concentrées est très faible, (environ 30 fois moins intenses que la raie 459 cm^{-1} de CCl_4) ce qui explique l'importance des fluctuations du "bruit de tube" pendant la période qui suit le mélange.

4 - ECHANGES D'HALOGENES ENTRE HALOGENURES D'ETAIN -

Une étude générale des halogénures minéraux de structure tétraédrique est poursuivie au laboratoire par divers chercheurs sous la direction de Mlle Delwaille. Les vitesses d'échanges d'halogènes entre ces molécules sont très variables selon la nature de l'atome central. L'échange n'est pas décelable à la température ordinaire pour les halogénures de carbone ni pour les halogénures de silicium (79). L'échange est lent entre les composés du germanium IV (78) et devient rapide pour les composés de l'étain IV (81). Des études parallèles ont été menées pour les halogénures de bore (80) et de phosphore (82). Les composés fluorés ayant des propriétés très différentes des autres halogénures et les composés iodés étant le plus souvent colorés, nous avons d'abord entrepris l'observation rapide des chlorures et bromures.

Les chlorobromures d'étain, $\text{SnCl}_3\text{ Br}$, SnCl_2Br_2 , SnClBr_3 , se forment par simple mélange à la température ordinaire du chlorure stannique SnCl_4 avec le bromure stannique SnBr_4 . Bien que ces molécules aient déjà été signalées en 1897 par Besson (74), aucune méthode physique ou chimique n'avait encore per-

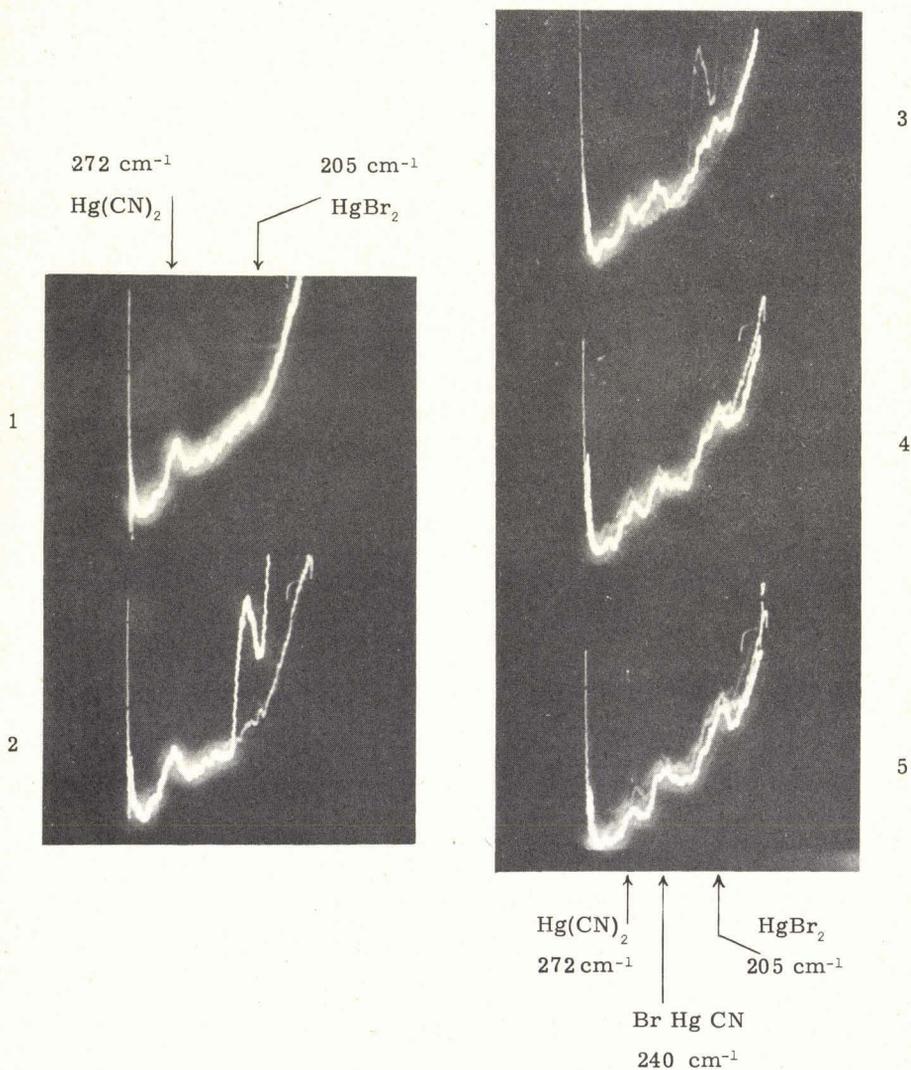


Fig. 50 - Réaction de formation du Bromocyanure mercurique.

mis de les isoler, ce qui laissait penser que les halogènes s'échangent continuellement entre les 5 types de molécules possibles par des réactions équilibrées très rapides. Aucune mesure de vitesse d'échange n'avait cependant été tentée à notre connaissance.

Les spectres Raman de ces molécules tétraédriques ont été étudiés par Delwaille et François (77).

Les fréquences indiquées sur la figure 51 permettent de les repérer facilement malgré le grand nombre de raies que présentent ces mélanges complexes.

Les coefficients de diffusion relatifs de ces molécules ont pu également

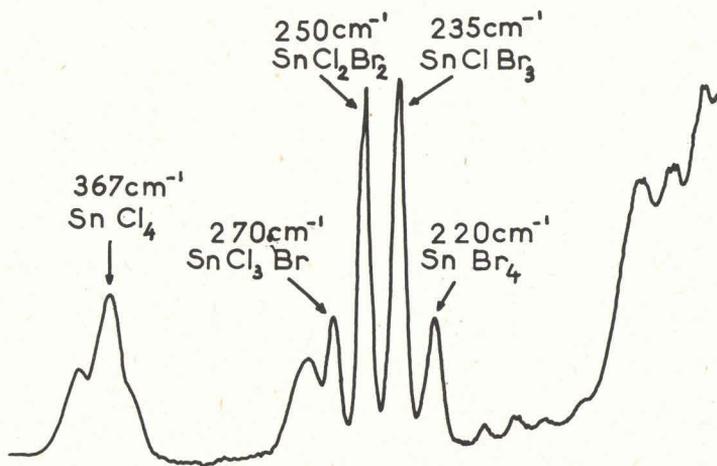
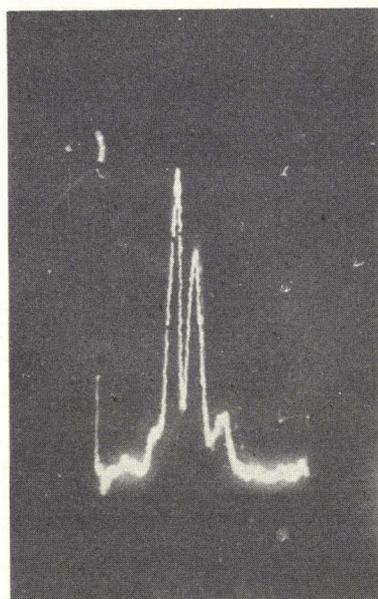


Fig. 51 - Mélange équimoléculaire de chlorure et de bromure d'étain. Spectromètre à trois prismes. Enregistrement lent (30 cm^{-1} par minute) Fente 3 cm^{-1} .



Raies 270
250
235 cm^{-1}

Fig. 52 - Mélange 5 SnCl_4 + 1 SnBr_4 . Enregistrement rapide- 9000 cm^{-1} par minute. Durée d'un balayage : 1,5 sec. Fente 6 cm^{-1} .

être déterminés par des séries de mesures d'intensités, ce qui a permis leur dosage non destructif dans des mélanges en équilibre (81).

Observation rapide de l'évolution des raies.

La figure 52 montre un exemple d'enregistrement rapide où les raies de SnCl_3Br , SnCl_2Br_2 , et SnClBr_3 apparaissent bien détachées.

Les figures 53, 54 et 55 sont extraites de films où l'on a pu étudier l'évolution de la composition des mélanges en fonction du temps.

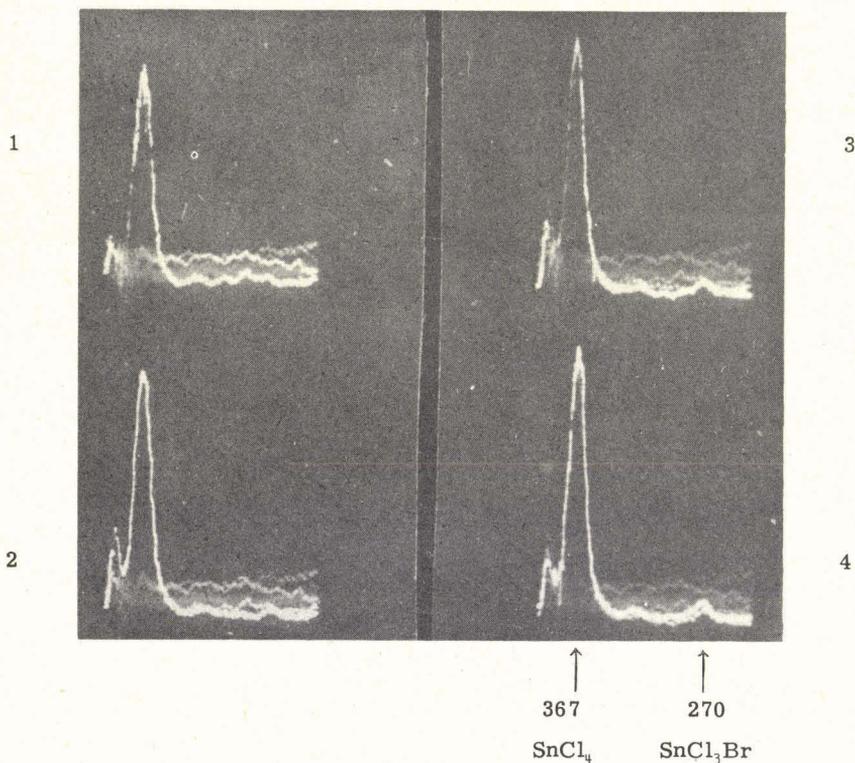


Fig. 53 - Addition d'une petite quantité de bromure dans du chlorure stannique.

Sur la figure 53, quatre enregistrements successifs montrent l'apparition de SnCl_3Br après addition d'environ 1/100 de SnBr_4 dans SnCl_4 (en molécules). Chaque enregistrement ne dure que 0,35 seconde.

Sur la figure 54 apparaît l'évolution de la même région du spectre par addition de 1/6 de bromure au mélange précédent. Après l'injection, faite en 2, on peut observer la croissance des raies de SnCl_3Br et de SnCl_2Br_2 .

La figure 55 est une série de vingt enregistrements successifs de la région spectrale comprise entre 180 et 320 cm^{-1} environ. Le mélange initial, obtenu à partir de 7 SnCl_4 + 1 SnBr_4 présente une raie forte de SnCl_3Br à 270 cm^{-1} et une raie plus faible de SnCl_2Br_2 à 250 cm^{-1} . La durée de chaque enregistrement est de 0,6 seconde. Une addition de bromure faite pendant le second enregistrement fait apparaître la raie à 220 cm^{-1} de SnBr_4 . Elle disparaît ensuite progressivement tandis que les fréquences 235 cm^{-1} de SnClBr_3 et 250 cm^{-1} de SnCl_2Br_2 s'intensifient.

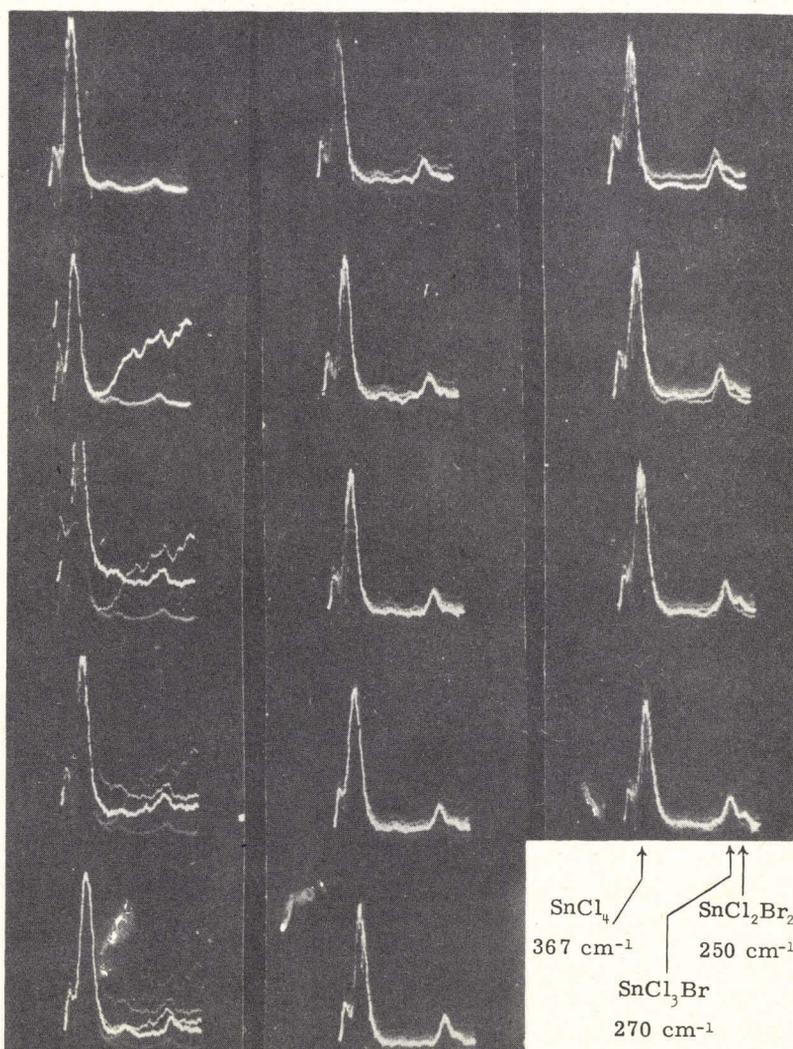


Fig. 54 - Apparition des raies du trichlorobromure et du dichlorodibromure d'étain.

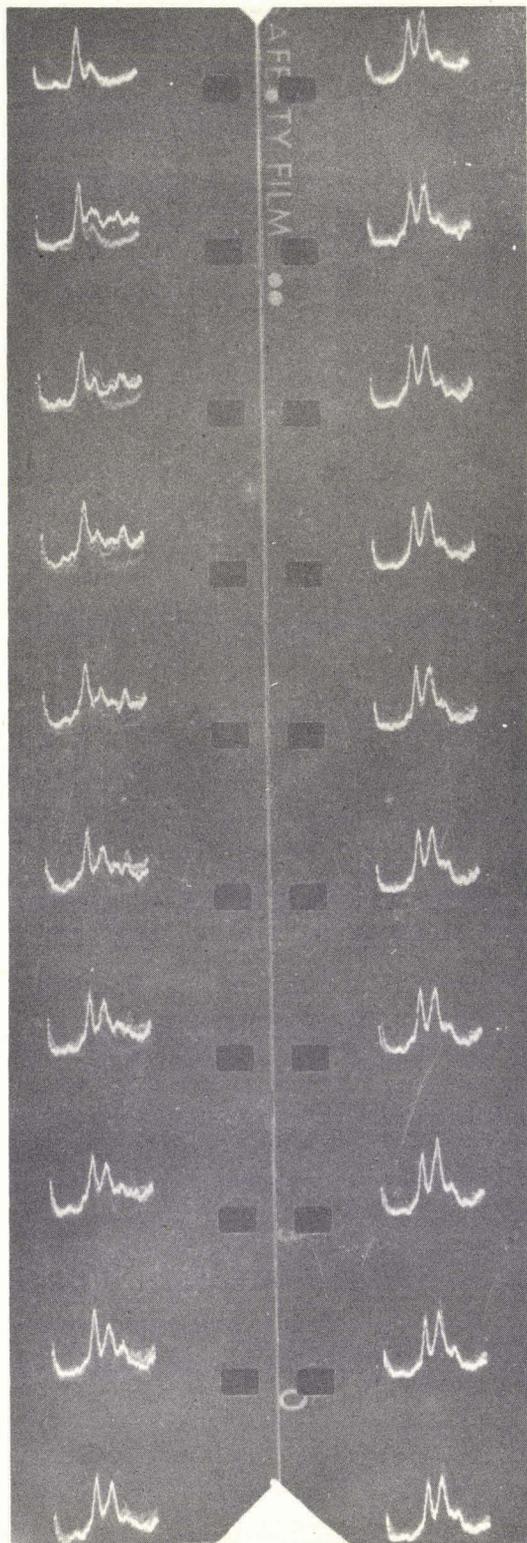


Fig. 55 - Evolution des raies dans un mélange plus riche en bromure.

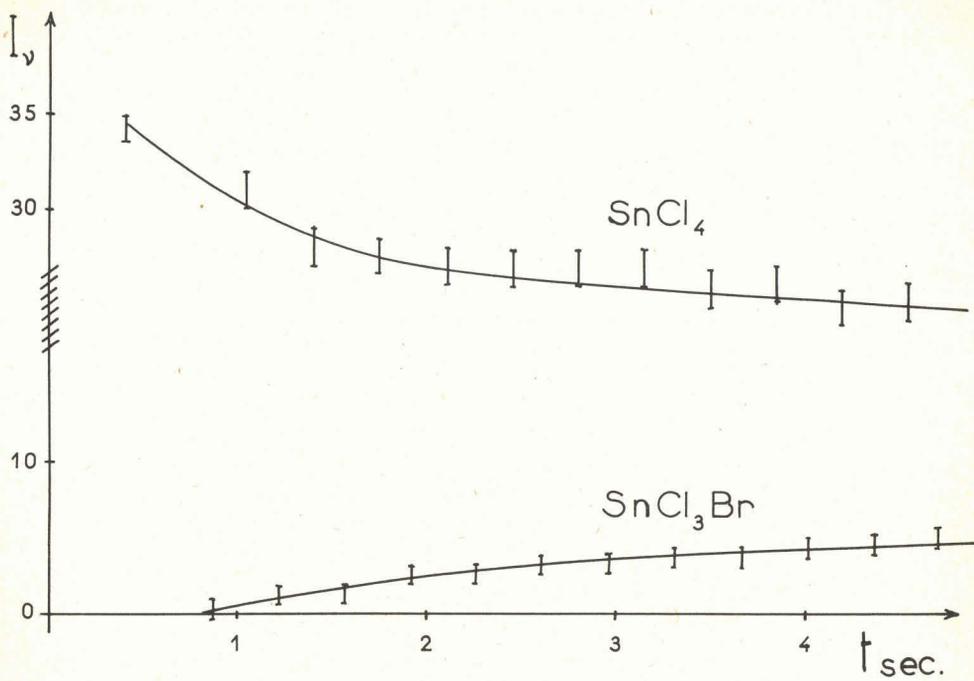


Fig. 56

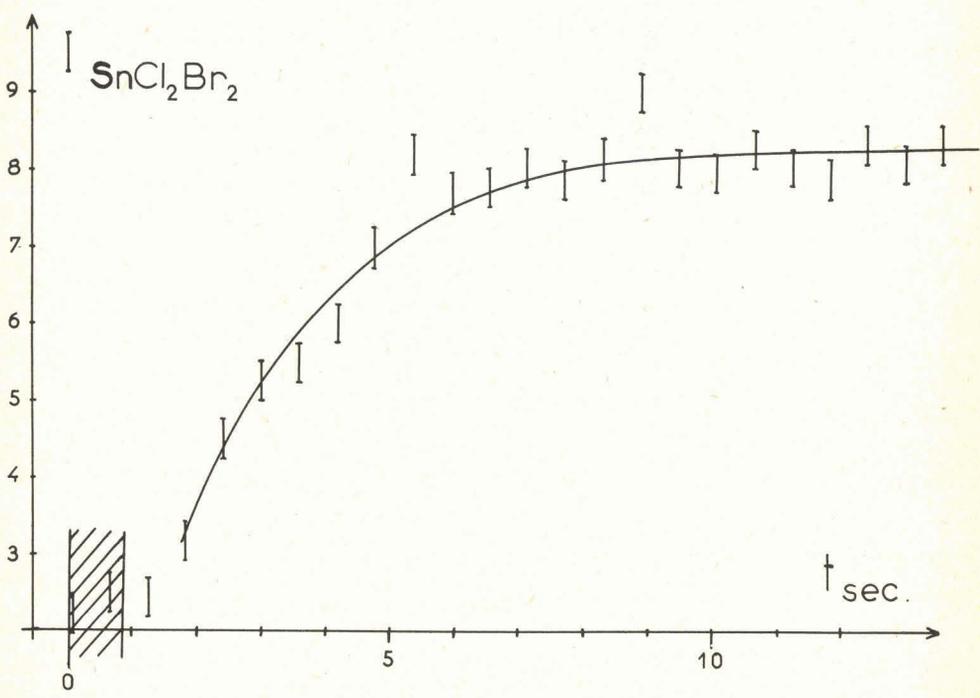


Fig. 57

Les diagrammes 56 et 57 ont été tracés à partir de séries d'enregistrements de ce type, pour des mélanges effectués à 26°. Les temps de 1/2 réaction varient de 1,5 seconde à 6 secondes, mais la précision de leur mesure est limitée surtout par le *temps de mélange*. Rien ne permet jusqu'ici de préciser la cinétique et le mécanisme de ces réactions. Les halogénures purs ont une conductivité très faible et une constante diélectrique peu élevée (3, 2). Les mélanges anhydres peuvent être considérés comme non ionisants et non ionisés, ce qui justifie les vitesses de réactions relativement faibles qui ressortent de nos mesures. L'échange d'halogènes par dissociation thermique est également peu probable à la température ordinaire. L'hypothèse la plus plausible, non vérifiée jusqu'à présent, ferait intervenir la formation de complexes penta ou hexacoordinés de l'étain, par addition de molécules d'hydracides provenant de traces d'hydrolyse.

La réaction globale est de toute manière résultante d'un grand nombre de réactions équilibrées couplées. L'étude graphique de la cinétique, encore peu précise, confirme un ordre fractionnaire compris entre 1 et 2.

L'étude spectroscopique ne peut pas à elle seule, résoudre un problème aussi complexe. En particulier, l'existence de stades intermédiaires à très faible concentration ne peut pas être décelée par cette méthode.

Cependant, dans de tels mélanges en équilibre, l'enregistrement rapide des spectres de vibration paraît être la seule technique capable de repérer et de doser chacune des molécules sans perturber les réactions.

Nous espérons que l'usage de cette nouvelle méthode analytique, complétant les données fournies par d'autres moyens, permettra l'étude systématique de l'influence des concentrations, des catalyseurs et de la lumière sur la vitesse de ces réactions, et aidera à élucider le mécanisme des échanges d'halogènes.

Enregistrement cinématographique.

Cet exemple de réaction chimique rapide est illustré par la projection d'un film cinématographique.

Toutes les prises de vues ont été faites à la cadence de 16 images par seconde. A la projection, les spectres sont donc restitués à une vitesse égale à celle du balayage original.

Dans le but de donner une bonne vue d'ensemble des spectres la bande explorée à chaque cycle de balayage est d'environ 500 cm^{-1} . Cette bande est beaucoup plus large que celle qui serait nécessaire à l'étude précise de l'évolution de quelques raies caractéristiques au cours d'une réaction.

La raie excitatrice se trouve vers la droite en dehors de l'écran pour tous les oscillogrammes présentés. Les fentes du spectromètre ont une largeur variant de 7 à 10 cm^{-1} .

CHAPITRE X

LIMITES ACTUELLES DE LA MÉTHODE, AMÉLIORATIONS FUTURES

LIMITES ACTUELLES DE LA METHODE

1/ - Mesure des temps.

Les exemples précédents ont montré la possibilité d'enregistrer un groupe de raies Raman en un temps qui peut varier de quelques secondes pour des raies faibles à quelques dixièmes de seconde pour des raies fortes.

Ce qui limite actuellement les possibilités de cette méthode lors de l'étude de réactions chimiques rapides en phase liquide, n'est généralement pas la durée d'enregistrement des spectres mais bien les difficultés d'*homogénéisation* des mélanges réactionnels et de *déclenchement* des réactions.

Il est nécessaire dans chaque cas particulier, de mettre au point des techniques permettant de définir l'instant initial avec une précision comparable à celle de la mesure des temps sur les spectrogrammes, et d'assurer un mélange rapide et homogène des réactifs. Les techniques simples utilisées pour nos premiers essais s'avèrent tout à fait insuffisantes à cet égard.

2/ - Mesure des intensités.

L'étude cinétique des réactions chimiques nécessite la détermination des concentrations des diverses espèces moléculaires. Les limites sont ici semblables à celles de l'enregistrement lent : le volume de liquide doit être au minimum de quelques cm³, car l'emploi de microcuves à passages multiples augmenterait trop le bruit de lumière parasite.

La qualité des spectres dépendra beaucoup de la "propreté" optique des liquides, car la turbidité, la fluorescence ou la présence de particules diffusantes entraînent un accroissement considérable du bruit.

Le calcul des concentrations se heurte aux mêmes difficultés qu'en enregistrement lent :

L'intensité vraie des raies ne pourra être déduite de l'intensité apparente qu'en tenant compte de corrections dues à l'indice de réfraction et à l'absorption aux longueurs d'ondes envisagées. L'importance de ces corrections est cependant très réduite si l'on se réfère à un étalon "interne". D'autre part l'intensité vraie ne peut être considérée comme proportionnelle à la concentration que si les actions intermoléculaires sont négligeables.

L'établissement de courbes d'étalonnage empiriques pour ces diverses corrections est possible lors d'études statiques, mais devient très difficile pour des réactions rapides. La détermination des coefficients de diffusion de chaque espèce chimique, au moins pour les raies choisies comme repère, doit en outre précéder toute étude cinétique.

AMELIORATIONS FUTURES

La mise au point de mélangeurs rotatifs ou vibrants, placés à l'intérieur de la cuve à échantillon sera nécessaire à l'étude précise de réactions rapides.

Un projet de construction de spectromètre à réseau de grandes dimensions est à l'étude. Les performances de cet instrument seront environ 10 fois supérieures à celles des petits spectromètres présentés dans cet exposé.

L'usage d'un monochromateur double doit en outre permettre une réduction notable de la lumière parasite, dont nous avons souligné l'importance.

Nous envisageons également la réalisation d'un quantomètre muni de deux fentes de sortie et de deux photomultiplicateurs, qui permettrait d'enregistrer les variations d'intensité pour deux longueurs fixes au cours d'une réaction chimique.

CONCLUSION

Les quelques exemples que nous avons présentés ne concernent que des réactions d'échanges d'halogènes en chimie minérale. C'est en effet au cours de l'étude de telles réactions que nous avons été amenés à créer la méthode de spectroscopie rapide qui fait l'objet du présent exposé.

Il est cependant très probable que la même méthode pourra être appliquée à l'étude de problèmes variés, aussi bien en chimie organique qu'en chimie minérale.

Nous espérons que ce perfectionnement aidera à élucider le mécanisme d'un grand nombre de réactions chimiques, et étendra à de nouveaux problèmes le champ d'application des méthodes spectroscopiques.

BIBLIOGRAPHIE

PREMIERE PARTIE

- (1) W. BENESCH, J. STRONG. *Jnal. Opt. Soc. Amer.* 41. 252 - 254 (1951).
- (2) G. A. BOUTRY. *Optique Instrumentale* p. 188. Masson Edit.
- (3) J. BRANDMÜLLER. *Optik* 12. 389-403. (1955).
- (4) J. BRANDMÜLLER, H. MOSER. *Zeit. Angew. Phys.* 8. 95. (1956).
- (5) W. R. BUSING. *Jnal. Opt. Soc. Amer.* 42. 774. (1952).
- (6) H. CARY. Notice : Applied Physics Corporation.
- (7) W. L. CLINK. *Electronics*, Mars 1954 p. 196.
- (8) M.F. CRAWFORD, H.L. WELSH, J. SCOTT. *Jnal. Chem. Phys.* 16. 97. (1948).
- (9) M. DELHAYE. *Jnal. Phys. Rad.* 20 n° 4. 47 A (1959).
- (10) M. DELHAYE. *Koll. über Raman Spek.* Stuttgart, Mars 1958.
- (11) M. DELHAYE. IVème Convegno Spett. Mol. Bologna, Septembre 1959.
- (12) M. DELHAYE. *Spectrochim. Acta, Proc. Coll. Sp.* VI, 485. (1957).
- (13) M. DELHAYE. *Diplome Etudes Supérieures.* Lille, 26 Mai 1953.
- (14) M. DELHAYE, M. B. DELHAYE-BUISSET. *Rev. Univ. Mines*, 15. 5. 480 (1959).
- (15) M. L. DELWAULLE, M. DELHAYE, G. SCHILLING. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 8. 1079. (1958).
- (16) R. DUPEYRAT. *Jnal Phys. Rad.* 19. 351. (1958).
- (17) R. DUPEYRAT. *Jnal. Phys. Rad.* 14. 131. (1953).
- (18) R. DUPEYRAT. *Thèse Paris* 3 Juin 1957.
- (19) R. DUPEYRAT, M. HARRAND, R. TIERCE. *Rev. Univ. Mines* 15. 5. 494 (1959).
- (20) H. E. EDGERTON. *I. R. E. Trans.* Mars (1955) 51.
- (21) R. W. ENGSTRÖM. *Jnal. Opt. Soc. Amer.* 37. 420-431. (1947).
- (22) W. G. FASTIE. *Jnal. Opt. Soc. Amer.* 42. 641 (1952).
- (23) A. FRUHLING. *Ann. Phys.* 6. 401. (1951).
- (24) H. GERDING, W. J. NIJVELD. *Rec. Tr. Chim. Pays-Bas* 56. 968 (1937).

- (25) P. E. GREEN. Rev. Sci. Inst. Novembre 1950.
- (26) P. GRIVET, A. BLAQUIERE. "Le bruit de Fond" Masson Ed. 1958.
- (27) N. S. HAM, A. WALSH. Spectrochim. Acta. 12, 88; (1958).
- (28) G. HANSEN. Spectrochim. Acta 3, 584. (1949).
- (29) J. J. HEIGL, J. F. BLACK, B. F. DUDENBOSTEL. Anal. Chem. 21, 554. (1949).
- (30) C. F. HENDEE. Phys. Rev. 84, 1075. (1951).
- (31) C. F. HENDEE, W. B. BROWN. Phys. Rev. 93, 651. (1954).
- (32) C. F. HENDEE, W. B. BROWN. Rev. Techn. Philips 19, n° 6, 189-199 (1958).
- (33) HILGER and WATTS. Notice : CH 334/3.
- (34) P. JACQUINOT. GAMS. 10^eme Congrès, p. 79, (1948).
- (35) P. JACQUINOT. Rev. Univ. Mines 15, 5, 237 (1959).
- (36) P. JACQUINOT, Ch. DUFOUR. Jnal Rech. C. N. R. S. 6, 91. (1948).
- (37) J. W. KEMP, J. L. JONES, R. W. DURKEE. Jnal Opt. Soc. Amer. 42, 811. (1952).
- (38) M. LAPORTE. "Lampes à éclaircs" Gauthier-Villars Ed. 1949.
- (39) D. M. LEAKEY. Wireless World, Novembre 1956.
- (40) Ets Lemouzy. Notice : app. mesures.
- (41) D. A. LONG, D. C. MILNER, A. G. THOMAS. Proc. Roy. Soc. GB 237, n° 1209, 186-196 (1956).
- (42) H. LUTHER, G. BERGMANN, A. MÜHFELD. Naturwiss. 39, 255. (1952).
- (43) M. C. MACQ. 18^eme Congrès G. A. M. S. Paris 1955. p. 287.
- (44) H. J. MARRINAN. Jnal Opt. Soc. Amer. 43, 1211. (1953).
- (45) A. C. MENZIES. Rev. Univ. Mines 15, 5, 470 (1959).
- (46) A. C. MENZIES, J. SKINNER. Jnal Scient. Inst. 26, 299. (1949).
- (47) G. MICHEL, G. DUYCKAERTS. Spectrochim. Acta 8, 356. (1957).
- (48) H. MOSER. Spectrochim. Acta, Proc. Coll. Sp. VI, 490 (1957).
- (49) J. R. NIELSEN. Jnal Opt. Soc. Amer. 37, S, 494-499. (1947).
- (50) J. P. OEMICHEN "Toute la radio". 190. 363. (1954).
- (51) PERKIN-ELMER Corporation. Notice : Spectromètre Raman Mod. R.
- (52) J. PLIVA, B. SCHNEIDER, J. STOKR, K. ULBERT. Spectrochim. Acta, Proc. Coll. Sp. VI, 499. (1957).
- (53) L. QUEIROZ DE ORSINI. Onde Elec. 29, 408. (1949).
- (54) D. H. RANK, N. SHEPPARD, G. SZASZ. J. Chem. Phys. 16, 698. (1948).
- (55) R. RIESZ, G. H. DIEKE. J. Appl. Phys. 25, 196. (1954).
- (56) H. SCHREIBER. Toute la radio. 185. 160. (1954).
- (57) W. T. SELSTED. J. Audio Eng. Soc. Avril 1953.
- (58) E. SHULL. Jnal Opt. Soc. Amer. 45, 610. (1955).
- (59) Spectroscopie Interférentielle : Colloque Bellevue. Jnal Phys. Rad. 19 (1958).
- (60) R. F. STAMM, C. F. SALZMAN. Jnal Opt. Soc. Amer. 43, 708. (1953).

- (61) R. F. STAMM, C. F. SALTZMAN. *Jnal Opt. Soc. Amer.* 43, 126. (1953).
(62) H. STAMMREICH, R. FORNERIS. *Spectrochim. Acta* 8, 46. (1956).
(63) C. A. STEINHEIL und Söhne. GMBH. Notice (E. Preuss.).
(64) B. STOICHEFF. *Can. Jnal. Phys.* 35, 837. (1957).
(65) M. C. TAYLOR. *Jnal Phys. Rad.* 10, 255. (1949).
(66) F. VALENTIN. *C. R. Acad. Sci.* 230, 2271. (1950).
(67) F. VALENTIN. *C. R. Acad. Sci.* 244, 14. (1957).
(68) F. VALENTIN. *Jnal Phys. Rad.* 11, 64 S. (1957).
(69) F. VALENTIN. Thèse Bordeaux, 18 Avril 1958.
(70) A. WALSH, J. B. WILLIS. *Jnal Opt. Soc. Amer.* 43. (1953).
(71) H. L. WELSH. *Int. Tag. Eur. Mol. Spek. Freiburg.* Juillet 1957.
(72) H. L. WELSH, C. CUMMING, E. J. STANSBURY. *Jnal Opt. Soc. Amer.* 41 S. 712. (1951).
(73) J. U. WHITE, N. L. ALPERT, A. G. DE BELL. *Jnal Opt. Soc. Amer.* 45, 154. (1955).

DEUXIEME PARTIE

- (74) A. BESSON. *C. R. Acad. Sci.* 124, 683, (1897).
(75) M. L. DELWAULLE. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1294 (1955).
(76) M. L. DELWAULLE. *C. R. Acad. Sci.* 224, 389, (1947).
(77) M. L. DELWAULLE, F. FRANCOIS. *C. R. Acad. Sci.* 219, 64, (1944).
(78) M. L. DELWAULLE, F. FRANCOIS, M. et Mme DELHAYE-BUISSET, *Jnal Phys. Rad.* 15, 206, (1954).
(79) M. L. DELWAULLE, M. B. DELHAYE-BUISSET. *IUPAC, Koll. Münster.* 1954.
(80) M. L. DELWAULLE, M. DELHAYE, G. SCHILLING. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1, 101, (1957).
(81) M. L. DELWAULLE, M. DELHAYE, G. SCHILLING. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 8, 1079, (1958).
(82) G. SCHILLING. Thèse Lille Décembre 1957.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
 PREMIERE PARTIE : ENREGISTREMENT RAPIDE DE SPECTRES RAMAN	
 <u>Chapitre I</u> : LES LIMITES IMPOSEES A LA VITESSE D'EXPLORATION DES SPECTRES	
1 - Rapport signal/bruit	9
2 - Rappel des solutions classiques	10
3 - Vitesses maximales des spectromètres	13
4 - Enregistrement rapide	14
5 - Bande passante utile	15
 <u>Chapitre II</u> : REDUCTION DES BRUITS DE FOND	
1 - Réduction des fluctuations de la source de lumière	18
2 - Remèdes au bruit engendré par le tube Raman	19
3 - Réduction des bruits du photomultiplicateur	20
4 - Compensation des "bruits de source" par un montage différentiel	21
5 - Spectres de bruit	24
6 - Circuits électroniques	26
 <u>Chapitre III</u> : ACCROISSEMENT DU SIGNAL UTILE	
A - Augmentation du facteur de mérite des spectromètres	31
1 - Etude d'un projet d'instrument	32
2 - Exemples de réalisations	33
Tableau général	
a) Spectromètre à 1 prisme	34
b) Spectromètre à 3 prismes	37
c) Spectromètre à réseau	41
3 - Optique de transfert	41
4 - Forme des tubes	43
B - Sources de lumière monochromatique en régime continu	43
1 - Refroidissement	44
2 - Caractéristiques	45
3 - Alimentation électrique	46
4 - Exemple de montage	46
5 - Lampes sans électrodes	47
 <u>Chapitre IV</u> : DECOUPAGE DU SIGNAL DANS LE TEMPS	
A - Système à modulateur de lumière	49
1 - Avantages	49
2 - Inconvénients	50

	Pages
B - Modulation de la source de lumière	51
1 - Lampes à impulsions et découpage synchrone du signal .	51
2 - Construction des lampes à impulsions	52
3 - Alimentation et générateur de déclenchement	53
a) Senditron	53
b) Ignitron	53
c) Générateur Pilote	54
4 - Lecteurs d'impulsions	55
5 - Limites de cette technique	57
a) Bruit de source	57
b) Raies parasites	57
 <u>Chapitre V</u> : TECHNIQUES D'ENREGISTREMENT	
A - Oscilloscope cathodique	59
B - Photographie et cinématographie des oscillogrammes	60
1 - Enregistrement continu	60
2 - Cinématographie	60
3 - Photographie automatique	60
C - Mémoire magnétique et report sur papier	61
 <u>Chapitre VI</u> : DISCUSSION ET RESULTATS	
A - Tableau récapitulatif	62
B - Choix des paramètres réglables	64
C - Résultats obtenus	64
 DEUXIEME PARTIE : EXEMPLES D'APPLICATIONS	
<u>Chapitre VII</u> : SPECTRES DE CORPS PURS	65
<u>Chapitre VIII</u> : EVOLUTION LENTE D'UN MELANGE AU COURS DU TEMPS	68
<u>Chapitre IX</u> : OBSERVATION RAPIDE DE REACTIONS CHIMIQUES	
1 - Préparation des échantillons	70
2- Formation d'un complexe en solution: Ion Bromo- mercurate	70
3 - Réactions entre Halogénures de mercure	71
a) chlorobromure	72
b) bromocyanure	73
4 - Echanges d'halogènes entre Halogénures d'étain	73
<u>Chapitre X</u> : LIMITES ACTUELLES DE LA METHODE	81
AMELIORATIONS FUTURES	82
CONCLUSION	82

SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté

LA RESONANCE QUADRIPOLAIRE ELECTRIQUE

Vu et approuvé
Lille, le 16 Mai 1960
Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille,
H. LEFEBVRE

Vu et permis d'imprimer,
Lille, le 17 Mai 1960
Le Recteur de l'Académie
de Lille,
G. DEBEYRE

