

50376  
1966  
20

Exclu du prêt

50376  
1966  
20

# THÈSES

présentées à la

**Faculté des Sciences de l'Université de Lille**

pour obtenir le grade de

**Docteur ès Sciences Physiques**

par

**MICHEL BRIDOUX**

Licencié ès Sciences Physiques

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Lille

---

PREMIÈRE THÈSE

## **INTÉRÊT DES INTENSIFICATEURS D'IMAGES POUR L'ÉTUDE DE L'EFFET RAMAN**

**Application à la Spectroscopie instantanée  
de Réactions chimiques**

---

DEUXIÈME THÈSE

**Propositions données par la Faculté**

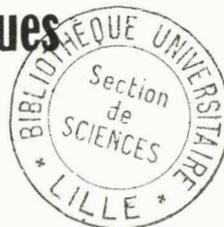
---

**Soutenues le 10 Mai 1966, devant la Commission d'Examen**

**MM. J. HEUBEL, Président**

**M. LUCQUIN  
M. DELHAYE** } **Examineurs**

**R. DUPEYRAT, Membre invité**



FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

Doyens Honoraires : MM. LEEBEVRE, PRUVOST, PARREAU

Professeurs honoraires : MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU,  
CHAPELLON, CHAUDRON, CORDONNIER,  
DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE FLEURY,  
P.GERMAIN, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF,  
LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET,  
A.MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL,  
PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,  
WIEMAN, ZAMANSKY.

---

Doyen : TILLIEU, Professeur de Physique.

Assesseurs : M. DURCHON, Professeur de Zoologie.  
M. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale.

Professeurs : MM. BACCHUS, Astronomie Calcul Numérique  
BECART, Physique  
BERKER, Mécanique des Fluides  
BLOCH, Psychophysiologie  
BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-Chimie  
Industrielles  
BONTE, Géologie Appliquée  
BOUISSET, Physiologie Animale  
BOURIQUET, Botanique  
CELET, Géologie  
CORSIN, Paléobotanique  
DECUYPER, Mathématiques  
DEDECKER, Mathématiques  
DEFRETIN, Biologie Marine  
DEHORS, Physique Industrielle  
DELATRE, Géologie  
DELEAU, Géologie  
DELHAYE, Chimie Minérale  
DESCOMBRES, Calcul Différentiel et Intégral  
GABILLARD, Radioélectricité  
GERMAIN, Chimie Générale et Chimie Organique  
GLACET, Chimie  
GONTIER, Mécaniques des Fluides  
HEIM de BALSAC, Zoologie  
HOCQUETTE, Botanique Générale et Appliquée  
LEBEGUE, Botanique  
Mme. LEBEGUE, Botanique

MM. LEBRUN, Radioélectricité  
 Melle LENOBLE, Physique  
 MM. LIEBAERT, Radioélectricité  
 LINDER, Botanique  
 LUCQUIN, Chimie  
 MARION, Chimie  
 Mlle MARQUET, Mathématiques  
 MM. MARTINOT LAGARDE, Mécanique des Fluides  
 MAUREL, Chimie  
 MENNESSIER, Géologie  
 MONTREUIL, Chimie Biologie  
 PEREZ, Physique  
 PHAM MAU QUAN, Mécanique Générale  
 POITOU, Algèbre Supérieure  
 POUZET, Mathématiques  
 PROUVOST, Géologie  
 ROUELLE, Physique et Electricité Industrielles  
 SAVARD, Chimie Générale  
 SCHALLER, Zoologie  
 SCHILTZ, Physique  
 Mme SCHWARTZ, Mathématiques  
 MM. TRIDOT, Chimie Minérale Appliquée  
 VIVIER, Zoologie  
 WATERLOT, Géologie et Minéralogie  
 WERTHEIMER, Physique

Maîtres de Conférences :

MM. ANDRE, Zoologie  
 BEAUFILS, Chimie Générale et Organique  
 BLANCHARD, Chimie de la Houille  
 BOILLET, Physique générale  
 BOUGHON, Mathématiques  
 BUI TRONG LIEU, Mathématiques  
 CHASTRETTE, Chimie Générale  
 COMBET, Mathématiques  
 CONSTANT, Physique  
 DANZE, Géologie  
 DEVRAINNE, Chimie Minérale  
 Mme DRAN, Chimie de la Houille  
 MM. FOURNET, Physique  
 GAVORET, Physique Théorique  
 HERZ, Mathématiques  
 HUARD DE LA MARRE, Calcul Numérique  
 LACOMBE, Mathématiques

MAES, Physique  
MONTARIOL, Chimie  
MORIAMEZ, Physique  
MOUVIER, Chimie  
NGUYEN PHONG CHAU, Physique  
PANET, Physique et Electricité Industrielles  
POUZET, Mathématiques  
RAUZY, Mathématiques  
SAASA, Physique  
SEGARD, Chimie Biologie  
TUDO, Chimie Minérale  
VAILLANT, Calcul des Probabilités  
VAZART, Botanique  
VIDAL, Physique Industrielle

---

Conseiller d'Administration Universitaire : M. LEGROS

Attaché Principal : M. FACON

Attachés d'Administration : MM. COLLIGNON, JANS, LEROY

A mon Maître Monsieur M.DELHAYE  
Professeur à la Faculté des  
Sciences de Lille

A mes Parents,

A ma Femme,

Témoignage d'une grande affection.

Qu'il me soit permis de rendre hommage à la mémoire de Mademoiselle le Professeur M.L.DELWAULLE qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire et me faire bénéficier de sa très grande expérience.

Monsieur le Professeur M.DELHAYE m'a fait un grand honneur en m'orientant vers un sujet de recherches très fructueux. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour cette marque de confiance, ainsi que pour les nombreux conseils et encouragements qu'il m'a inlassablement prodigués.

Je remercie également Messieurs les Professeurs J.HEUBEL et M.LUCQUIN d'avoir accepté de faire partie du Jury et de l'intérêt qu'ils ont toujours porté à nos travaux.

Monsieur le Professeur R.DUPEYRAT a bien voulu accepter de se joindre aux membres du Jury. Je lui suis très reconnaissant de m'apporter la caution de son autorité en Spectroscopie Raman.

J'associe à ces remerciements mes Collègues et le Personnel Technique du Laboratoire de Spectroscopie Raman pour leur amicale collaboration.

## INTRODUCTION

La Spectroscopie Raman restée pendant une bonne trentaine d'années un moyen d'investigation des structures moléculaires utilisé par un petit nombre de chercheurs, connaît aujourd'hui un renouveau d'activité. Le développement encore récent des sources de lumière à émission stimulée (LASER) semble responsable en grande partie de ce nouvel essor. Une des principales préoccupations de la plupart des laboratoires de spectroscopie Raman est actuellement d'adapter une source de lumière Laser à une installation de spectroscopie existante. Le but poursuivi est généralement la détermination de nouvelles structures moléculaires dont l'étude semblait difficile ou impossible avec les classiques sources de lumière excitatrice.

Malgré les perspectives ouvertes depuis l'avènement du laser, il semble que la majorité des chercheurs continuent à limiter leurs travaux à l'étude d'édifices moléculaires stables ou évoluant lentement. Les études des systèmes réactionnels en évolution rapide ne semblent pas avoir été entreprises en dehors de notre laboratoire et peu de chercheurs encore, à l'heure actuelle, s'intéressent vraiment à l'enregistrement très rapide

des spectres Raman.

Poursuivant les travaux réalisés par Delhaye dans le domaine de l'enregistrement rapide des spectres (1) nous avons été amenés à reprendre l'étude des différents éléments entrant dans la constitution d'une installation de spectroscopie Raman et à réaliser une installation permettant d'obtenir un spectrogramme dans le temps le plus court possible. Nous présentons dans ce mémoire une méthode rapide d'étude simultanée de tous les éléments spectraux constituant le spectre Raman. L'originalité de ce travail se situe surtout dans le choix du récepteur de rayonnement qui est un tube photoélectrique intensificateur d'images.

## Chapitre I

### DEFINITION ET DISCUSSION DES DIFFERENTES METHODES D'ANALYSE DU SPECTRE RAMAN

#### I. - Rappel du principe de la Spectroscopie Raman .

Une installation de spectroscopie Raman peut être schématisée par la chaîne suivante : une source de lumière excitatrice intense, l'échantillon solide, liquide ou gazeux à étudier, un système optique analyseur de spectres et un récepteur de rayonnement lumineux.

La source de lumière excitatrice constituée par une lampe à vapeur métallique ou un laser émet un rayonnement comportant un certain nombre de raies d'émission spontanée ou stimulée, caractéristiques de la source. Un choix judicieux de la source de lumière puis de la raie d'émission à adopter comme radiation excitatrice est nécessaire. Il est en effet indispensable que la raie choisie soit très intense et peu absorbée par l'échantillon.

Il existe actuellement un très grand choix de raies d'émission intenses s'échelonnant de l'ultra-violet jusqu'au proche infrarouge et il paraît possible d'obtenir le spectre Raman de n'importe quel édifice moléculaire.

Excité par une raie monochromatique sélectionnée par un filtre optique ou une stimulation préférentielle suivant le type de source, l'échantillon diffuse dans tout l'espace un rayonnement de faible intensité comportant outre la radiation excitatrice, les raies Raman caractéristiques de la substance à étudier.

Le système optique analyseur prélève une partie du rayonnement diffusé pour restituer ensuite - dans le cas des installations de spectroscopie classiques - une série d'images réelles distinctes qui constituent le spectre Raman.

Le problème est alors de détecter ces images ou raies et le récepteur de rayonnement lumineux doit être capable de déceler des flux énergétiques très faibles, de l'ordre de  $10^{-13}$  watts pour une raie moyennement intense fournie par une installation à bonnes performances. Les récepteurs de rayonnement couramment utilisés sont l'émulsion photographique très sensible ou le photomultiplicateur. Le choix du récepteur dépend essentiellement de la nature de l'information spectrale désirée.

## II . - Analyse de l'information contenue dans le spectre Raman - quantité d'information contenue dans le spectre Raman .

Les spectrographes fournissent une image optique du spectre constituée par un nombre fini de raies parallèles de largeur  $\delta\lambda$  et de hauteur  $h$  réparties dans un domaine de largeur spectrale  $n\delta\lambda$  ( $\delta\lambda$  étant la largeur d'un élément résolu et  $n$  le nombre total d'éléments) (fig.I). Les hauteurs  $h$  sont toujours grandes par rapport à  $\delta\lambda$ .

Le spectre apporte des informations sur :

- la structure moléculaire dans le cas de l'étude d'un édifice stable,
- les modifications de la structure moléculaire d'un édifice en évolution, participant à une réaction chimique, modifié ou "perturbé" sous l'influence de paramètres physiques ou chimiques.

Ces informations sont extraites de l'image optique du spectre Raman par mesure d'un petit nombre de grandeurs :

a) Les fréquences de vibration tirées d'une mesure de longueur suivant l'axe x'x

- nombre d'éléments d'information n

- limite de résolution  $\delta\lambda$

b) L'intensité des raies obtenues par intégration du nombre de photons atteignant chacune des surfaces élémentaires  $h \delta\lambda$ .

Une résolution élevée sur l'axe y'y est généralement inutile. La précision de la mesure est limitée par le rapport signal/bruit qui varie toutes choses égales d'ailleurs comme  $\sqrt{h}$ .

c) Dans notre cas les variations des fréquences de vibration et d'intensité des raies en fonction du temps. La résolution dans le temps est limitée par le temps d'intégration  $\theta$  du nombre de photons atteignant la surface  $h \delta\lambda$ .

La précision varie comme  $\sqrt{\theta}$ .

Notons que la largeur des éléments spectraux résolus possède - pour un système dispersif donné - une limite inférieure fixée par la diffraction. En fait cette limite inférieure est très rarement atteinte en spectroscopie Raman le rapport  $A/F$  étant élevé ( $F$  distance focale de l'objectif du spectrographe,  $A$  largeur de la pupille de sortie supposée carrée).

1°) Perte d'information lors de l'ANALYSE SUCCESSIVE de tous les éléments de spectre :

Le principe de cette méthode consiste à découper dans le spectre à enregistrer une bande spectrale étroite de largeur  $\delta\lambda$ . Cette fonction est assurée par la fente de sortie d'un monochromateur. Un dispositif de balayage permet un enregistrement successif des intensités des  $n$  éléments du spectre (Fig.2).

Le récepteur de rayonnement est un photomultiplicateur et la mesure de l'intensité lumineuse d'un élément spectral revient à une intégration électrique dans un circuit RC. Cette mesure n'a de sens que si la durée de balayage  $\theta$  d'un élément  $\delta\lambda$  du spectre est grande par rapport au produit RC (on choisit généralement  $\theta \gg 5RC$ ).

Appelons  $T_1$  la durée totale d'exploration de l'ensemble du spectre :

$$T_1 = n \theta \gg 5 n RC$$

La précision sur la mesure de l'intensité lumineuse est limitée par les fluctuations ou "bruit de fond" et l'erreur relative varie comme  $\frac{1}{\sqrt{RC}}$  donc comme  $\frac{1}{\sqrt{\theta}}$

En élevant le niveau du signal (1), cette méthode a permis l'exploration de spectres Raman moyennement intenses à une vitesse atteignant  $1000 \text{ cm}^{-1}$  par seconde, RC étant de l'ordre de  $10^{-3}$  seconde.

Si  $n$  est de 100 à 200,  $\delta\lambda$  de 5 à  $10 \text{ cm}^{-1}$ , on trouve  $T_1$  de l'ordre de la seconde, ce qui permet de suivre des systèmes en évolution assez rapide.

L'inconvénient majeur de cette méthode est cependant une importante perte d'information puisque le récepteur ne

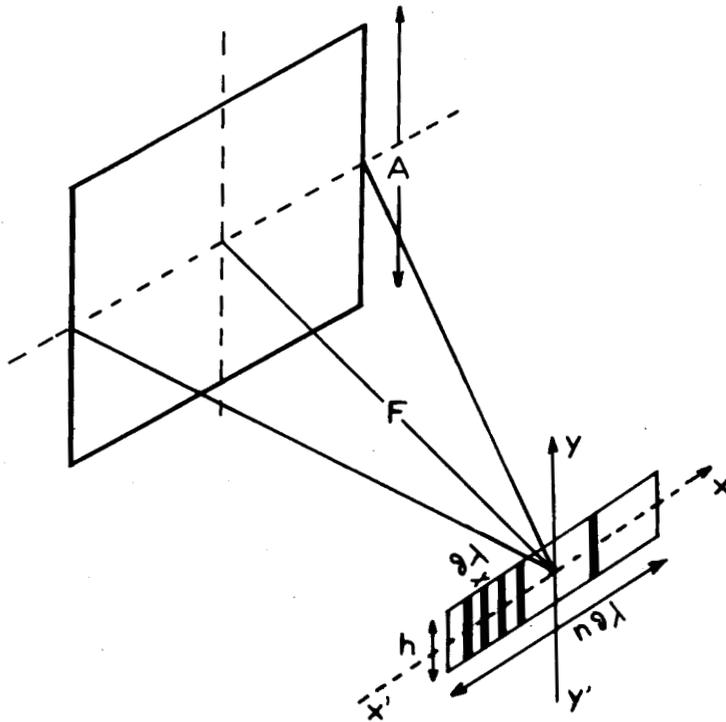


Fig. 1 - Information contenue dans le spectre Raman.

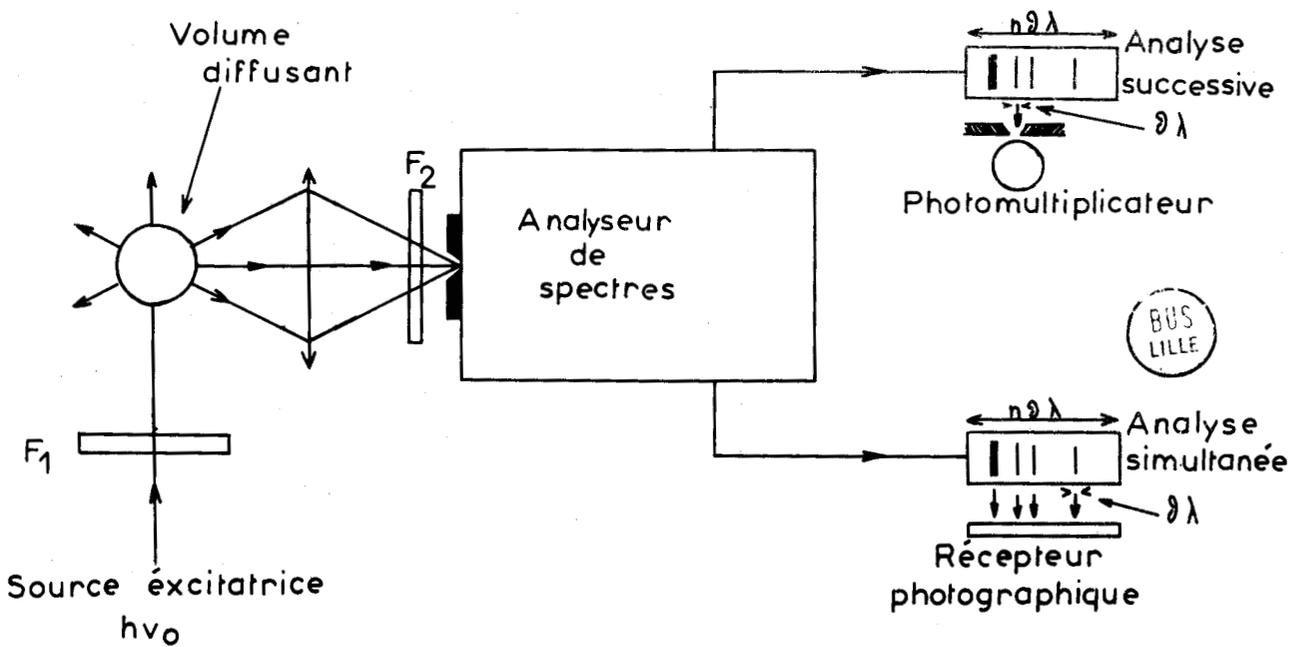


Fig. 2 - Analyse de l'information contenue dans le spectre Raman.

voit chaque élément spectral que pendant le temps  $\Theta$  tandis que le temps total de la mesure est  $T_1$ .

En première approximation  $(n-1)$  éléments spectraux sont perdus pendant le temps  $\Theta$ , donc  $n(n-1)$  éléments sont perdus pendant le temps total de la mesure  $T_1$ .

2°) ANALYSE SIMULTANEE de tous les éléments du spectre :

a) Spectrographe à récepteur photographique :

La méthode la plus courante pour réaliser l'analyse simultanée de tous les éléments du spectre consiste à placer dans le plan focal du spectrographe un récepteur unique de photons de largeur  $n \delta \lambda$ , capable de discerner  $n$  éléments spectraux.

Le récepteur le plus fréquemment utilisé dans cette méthode est la plaque photographique dont l'émulsion photosensible accumule toutes les informations spectrales pendant le temps  $T_2$  nécessaire à l'obtention du spectrogramme exploitable.

Malheureusement, même les émulsions photographiques les plus sensibles ont toujours un rendement quantique très inférieur au rendement quantique des récepteurs photoélectriques utilisés dans la première méthode. Il en résulte que pour une même étendue spectrale  $n \delta \lambda$  et pour une même résolution, le temps d'enregistrement  $T_2$  est généralement très supérieur au temps  $T_1$  d'analyse de tous les éléments spectraux.

Dans ce cas la comparaison des quantités d'information recueillies par l'une et l'autre des deux méthodes est très difficile, car il s'agit de récepteurs trop différents.

b) Récepteur idéal :

Par contre si on suppose que le récepteur photographique peut être remplacé par un récepteur de rendement quantique égal à celui du photomultiplicateur.

a) - si on rend  $T_1$  et  $T_2$  égaux :

- La résolution dans le temps n'est pas changée, cependant aucun événement n'échappera à la mesure si son intensité intégrée dépasse le niveau moyen des fluctuations intégrées pendant le temps  $T_2$ .

- L'erreur relative sur la mesure de l'intensité est proportionnelle à  $\frac{1}{\sqrt{T_2}}$  donc  $\sqrt{n}$  fois meilleure que l'erreur relative faite dans l'analyse successive, si l'on suppose que les fluctuations présentent un spectre de fréquence uniforme.

b) - si on rend  $T_2 = \theta$

- La précision sur les mesures d'intensité n'est pas changée,

- La résolution dans le temps est multipliée par  $n$ .

- Le nombre d'éléments spectraux analysés simultanément est multiplié par  $n$ .

$n$  étant généralement de l'ordre de 100 à 200 le gain sur la précision des mesures ou sur le nombre d'éléments spectraux analysés peut être important.

Conclusion :

Le récepteur unique de rendement quantique élevé réalisant l'analyse simultanée de tous les éléments spectraux, apporte donc une quantité d'information supérieure à celle fournie par un photomultiplicateur analysant successivement tous les éléments du spectre.

Ce résultat très important pour l'étude des systèmes chimiques en évolution rapide nous a conduits à faire une étude comparative des sensibilités des différents récepteurs de rayonnement lumineux.

## Chapitre II

### ETUDE COMPARATIVE DES RECEPTEURS PHOTOELECTRIQUES ET PHOTOGRAPHIQUES

#### I. - Comparaison des sensibilités spectrales des couches photoémisives et des émulsions photographiques

Le grand choix de radiations excitatrices disponibles aujourd'hui (tableau I) (2) justifie une étude comparative des sensibilités spectrales des couches photoémisives ou photocathodes et des émulsions photographiques dans un domaine de longueur d'onde compris entre 4000 Å et 9000 Å (3).

#### 1) Rendement quantique des couches photoémisives: (4) (5) (6) (7).

Actuellement, les couches photoémisives les plus sensibles sont les couches semi-conductrices obtenues par réaction de métaux alcalins sur des supports pouvant être métalloïdiques ou métalliques. Ces photocathodes prennent des appellations différentes suivant leur composition chimique et le procédé de sensibilisation adopté.

La littérature scientifique donne les courbes de répartition spectrale de la sensibilité des photocathodes les plus diverses. Nous retenons pour cette étude les couches photoémisives présentant un rendement quantique élevé dans un domaine spectral allant de l'ultra-violet au proche infrarouge.

- Couches S 11 (Sb Cs<sub>3</sub>) et S 20 (Sb Na<sub>2</sub>K 2Cs) (Fig.3)

- Ces couches ont un excellent rendement quantique dans un domaine de longueur d'onde voisin de 4000 Å. Ce résultat est extrêmement favorable à la détection des raies Raman. En effet, en raison de la loi de variation en  $\frac{1}{\lambda^4}$  de l'intensité des spectres de diffusion moléculaire il y a toujours intérêt à exciter les spectres Raman par des radiations de courtes longueurs d'onde, si la transparence de l'échantillon le permet et si les actions photochimiques ne sont pas à craindre.

- La photocathode S20 a un rendement quantique supérieur à celui de la photocathode S11. Le seuil photoélectrique est très nettement décalé vers le rouge (seuil photoélectrique = 8500 Å ; seuil photoélectrique de la photocathode S11 = 6700 Å) (8) (9). La photocathode S20 convient à la détection des raies Raman excitées par les radiations de grandes longueurs d'onde (5350 Å du Thallium, 5.875 Å de l'Hélium, 6438 Å du Cadmium, 6328 Å du laser Hélium-Néon (fig.3)).

Ces résultats concernent des rendements quantiques moyens, mesurés sur des photocathodes de fabrication industrielle (5). Si on souligne qu'il a été possible de produire dans certains laboratoires des photocathodes déposées sur support opaque présentant un rendement quantique de 40 % à 4000 Å (4), on peut constater la remarquable sensibilité du récepteur muni d'une couche photoémissive.

- Couches Sl (Ag--O--Cs) (Fig.4) :

La photocathode S l se caractérise par un rendement quantique faible. Néanmoins elle constitue actuellement la seule couche photoémissive utilisable au-delà de 7800 Å. Cette couche convient pour la détection des spectres excités par la raie 7800 Å du Rubidium et la raie 6943 Å du laser à Rubis.

2) Rendement quantique des émulsions photographiques :

Pour faciliter la comparaison, il est utile de connaître le rendement quantique des émulsions photographiques dans les différents domaines de longueur d'onde où nous sommes amenés à travailler. Nous avons trouvé peu de renseignements sur cette grandeur. La seule valeur que nous ayons pu recueillir est celle fournie par Webb (10) qui estime entre 200 et 1350 le nombre de photons de longueur d'onde 4000 Å nécessaires pour obtenir un grain d'argent développable dans des conditions de préexposition et de développement déterminées.

L'étude des courbes de sensibilité des plaques photographiques très sensibles (Kodak Eastman Rochester) (11), que nous utilisons en spectroscopie Raman permet de calculer le nombre de photons par centimètre carré nécessaires pour obtenir sur l'émulsion photographique une densité de 0,6 au-dessus du voile.

Les résultats de ces calculs sont résumés dans le tableau II où :

- W représente l'énergie ( $\text{ergs cm}^{-2}$ ) à la longueur d'onde  $\lambda$  nécessaire pour obtenir un noircissement de densité de 0,6 au-dessus du voile.

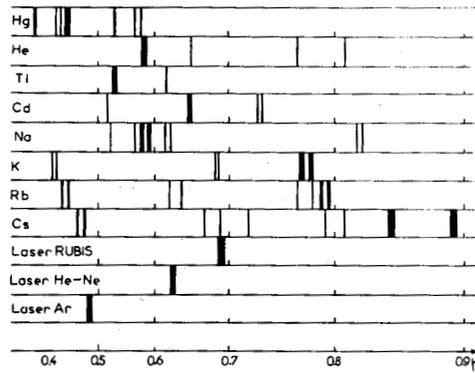


TABLEAU I : Sources excitatrices utilisées en spectroscopie Roman.

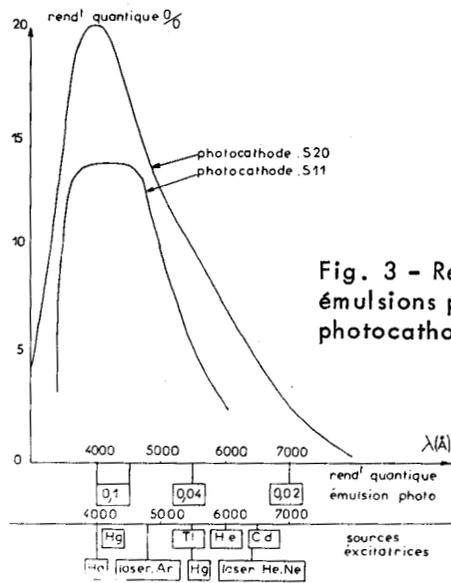


Fig. 3 - Rendements quantiques des émulsions photographiques et des photocathodes S 20 et S 11.

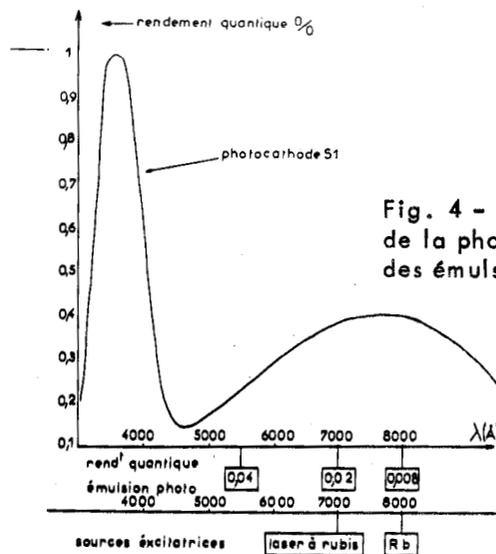


Fig. 4 - Rendements quantiques de la photocathode S 1 et des émulsions photographiques.

BUS  
LILLE

TABIEAU II - Rendement quantique des émulsions photographiques.

Longueur d'onde	Classe de sensibilité	W (ergs cm <sup>-2</sup> )	N (photons cm <sup>-2</sup> )	$\rho$ %
4000 Å	O	0,0158	3,2 10 <sup>9</sup>	0,1
4400 Å	O	0,0158	3,5 10 <sup>9</sup>	0,1
5500 Å	D	0,0316	8,8 10 <sup>9</sup>	0,04
7000 Å	U	0,050	17,5 10 <sup>9</sup>	0,02
8000 Å	N	0,1	40 10 <sup>9</sup>	0,008



- N le nombre de photons (photons  $\text{cm}^{-2}$ ) à la longueur d'onde  $\lambda$  pour obtenir la même densité.

Avec :

$$N = \frac{\lambda \gamma 10^8}{1,965} \quad (\lambda \text{ exprimé en } \text{Å})$$

Si nous prenons la valeur de 0,1 % comme rendement quantité le plus probable à 4000 Å (10) nous pouvons compléter le tableau par une estimation des rendements quantiques  $\gamma$  % des émulsions photographiques choisies.

En nous reportant aux figures 3 et 4, nous voyons que, quel que soit le domaine de longueur d'onde envisagé, la couche photoémissive présente toujours un rendement quantique supérieur à l'émulsion photographique.

## II. - Application à la détection des faibles flux photoniques ou des faibles éclairagements photoniques.

L'étude des rendements quantiques des récepteurs de rayonnement lumineux ne nous apprend rien en ce qui concerne leur aptitude à la détection des faibles flux et éclairagements photoniques.

Parler de détection de signaux lumineux nécessite de faire une distinction entre ce que nous appellerons signal utile et signaux inutiles.

- Le signal utile  $s$  est constitué par les  $N_u$  photons apportant l'information spectrale et atteignant 1  $\text{cm}^2$  de surface sensible du récepteur par unité de temps.

- Les signaux inutiles : constitués de  $N_p$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{S}^{-1}$  d'origines diverses et parmi lesquels on peut distinguer :

- $N_1$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{S}^{-1}$  provenant de la source de lumière excitatrice : (fond continu, pied de la raie excitatrice),
- $N_2$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{S}^{-1}$  provenant d'un échantillon contenant des particules diffusantes en suspension.
- $N_3$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{S}^{-1}$  provenant des diffusions et réflexions de la lumière sur les pièces optiques du spectrographe.
- $N_4$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{S}^{-1}$  que nous appellerons "photons équivalents" et qui représentent les photons capables de produire un signal égal au signal engendré par le récepteur lui-même. Par signal engendré par le récepteur nous entendons, l'émission parasite due à l'effet de champ et les effluves dans les récepteurs photoélectriques, les voiles et halos des émulsions photographiques.

Ce sont les fluctuations statistiques de ces  $N_p$  photons parasites (bruit de photons parasites) qui limiteront la détection et la mesure des faibles signaux utiles. Si on admet que ces fluctuations suivent la statistique de Poisson le bruit correspondant à ces  $N_p$  photons varie comme  $\sqrt{N_p}$ .

Nous négligerons momentanément les photons parasites  $N_1, N_2, N_3$ . Les causes ainsi que leurs remèdes ont fait l'objet d'une étude détaillée dans le cas de la spectroscopie Raman (1). Nous nous intéresserons surtout aux signaux parasites apportés par le récepteur.

1°) - Emission thermique des photocathodes -

Le courant d'obscurité  $I_0$  à 25°C des photocathodes a fait l'objet de nombreuses déterminations (5). Ces courants sont proportionnels à la surface photoémissive et dépendent beaucoup du type de photocathodes comme le montrent les résultats suivants :

S 20	$I_0 = 0,3 \cdot 10^{-15} \text{ A. cm}^{-2}$
S 11	$I_0 = 10^{-15} \text{ A. cm}^{-2}$
S 1	$I_0 = 900 \cdot 10^{-15} \text{ A. cm}^{-2}$

Eclairement photonique équivalent :

A partir de ces valeurs on peut calculer l'éclairement photonique  $E_p$  pour une longueur d'onde donnée capable d'engendrer un courant égal au courant d'obscurité. Ce nombre peut constituer une estimation pratique de l'éclairement minimum détectable.

Si  $I_0$  est exprimé en  $\text{A. cm}^{-2}$

et  $\rho_\lambda$  représente le rendement quantique de la photocathode à la longueur d'onde considérée, le nombre de photons  $E_p$  de longueur d'onde  $\lambda$  capable de produire un courant d'obscurité  $I_0$  s'exprime par :

$$E_p (\text{photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}) = \frac{12,46 I_0 \cdot 10^{19}}{1,965 \rho_\lambda}$$

Le tableau III résumant les résultats de ce calcul apporte les remarques suivantes :

photocathode S 20 : éclairement photonique équivalent remarquablement faible, même aux grandes longueurs d'onde. La photocathode S 20 s'avère excellente pour la détection des faibles éclairissements.

Photocathode S 1 : Eclairissement photonique équivalent très important. Son émission d'obscurité peut être diminuée dans des proportions notables par le refroidissement de la couche photoémissive (5) ou encore par l'utilisation en impulsion qui améliore le rapport signal/bruit (12).

2°) Voile et halos des émulsions photographiques :

Quand le révélateur agit sur l'émulsion photographique, quelques grains d'halogénures d'argent n'ayant pas été exposés au rayonnement lumineux peuvent être réduits en argent métallique. Ce phénomène porte le nom de voile et contribue au "bruit" des émulsions photographiques. La littérature scientifique donne peu de renseignements précis sur le voile des surfaces photosensibles. Les fabricants de plaques se sont efforcés de réduire ce voile et un choix judicieux des émulsions et des révélateurs reste à observer (13).

Si la considération de l'émission thermique des photocathodes était de première importance pour déterminer le minimum d'énergie détectable, la connaissance de voile photographique qui varie très peu avec le temps de mesure n'apporterait que peu de renseignements sur l'aptitude à la détection de ce récepteur.

TABLEAU III . Eclaircissement photonique équivalent à l'émission d'obscurité des photocathodes.

°	Photocathode	$\rho$ %	$E_e$ ( $W\text{-cm}^{-2}$ )	$E_p$ (photons $S^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )
4400 ° Å	S 20	20	$0,42 \cdot 10^{-14}$	9 200
	S 11	14	$2 \cdot 10^{-14}$	44 000
5500 ° Å	S 20	10	$0,68 \cdot 10^{-14}$	18700
	S 11	5,5	$4,5 \cdot 10^{-14}$	124 000
7000 ° Å	S 20	2,5	$2 \cdot 10^{-14}$	70 000
	S 1	0,2	$80000 \cdot 10^{-14}$	$280 000 \cdot 10^4$
8000 ° Å	S 20	0,2	$23 \cdot 10^{-14}$	920 000
	S 1	0,4	$35000 \cdot 10^{-14}$	$140 \cdot 10^7$

Minimum d'énergie détectable par le récepteur photographique:

En négligeant l'écart à la loi de réciprocité présenté par les émulsions photographiques, il est possible de considérer la surface photosensible comme une surface capable d'intégrer les photons. En pratique, la surface photosensible est exposée au rayonnement lumineux à détecter pendant un temps  $T$ , correspondant à l'accumulation sur la surface d'un nombre de photons par  $\text{cm}^2$  suffisamment grand pour obtenir une trace de densité mesurable. Ce nombre de photons constitue un ordre de grandeur des éclairagements énergétiques ou photoniques minima pour obtenir un signal détectable sur le récepteur photographique. Comme il est admis couramment que la détection et la mesure des faibles éclairagements requièrent une densité minimale photographique de 0,6, le tableau II colonnes 3 et 4 donne un ordre de grandeur des énergies détectables. Pour les plaques les plus sensibles, l'éclairagement photonique minimum détectable est de l'ordre de  $10^9$  photons  $\text{cm}^{-2}$ .

Un autre phénomène inhérent à la structure même du récepteur photographique est le halo qui accompagne les images fortement exposées. Ce phénomène prend une importance non négligeable en spectrographie Raman quand il s'agit d'enregistrer des raies proches de la raie de diffusion Rayleigh. Cette raie souvent très intense par rapport au phénomène de diffusion avec changement de fréquence peut donner lieu à un halo très gênant malgré l'emploi de couches dorsales antihalo très efficaces.

III . - Propriétés comparées des couches photoémissives et des émulsions photographiques (tableau IV) :

Rendement quantique : L'étude précédente montre la supériorité des couches photoémissives sur les émulsions photographiques.

- Des rendements quantiques de 20 % à 4000 Å sont couramment atteints pour la photocathode S 20. Des rendements quantiques de 40 % peuvent être obtenus.

- Le rendement quantique de 0,1 % pour la couche photosensible semble être actuellement une valeur maximale rarement atteinte pour les émulsions commerciales.

Rapport signal/bruit du récepteur :

- Récepteur photoémissif -

Si T est le temps de mesure : le nombre moyen de photons  $\text{cm}^{-2} \text{S}^{-1}$  constituant le signal est  $N_u T$  (§ II), le nombre de photons équivalents à l'émission d'obscurité est  $N_4 T$ . En supposant que le bruit du récepteur est le bruit dominant :

$$\frac{S}{B} = \frac{N_u T}{\sqrt{N_4 T}}$$

S/B varie comme  $\sqrt{T}$

- Récepteur photographique -

Avec les mêmes notations et conventions que précédemment : ( $N_4$  correspond au voile ;  $N_4$  variant peu avec le temps de mesure)

TABLEAU IV : Propriétés des photocathodes et des émulsions photographiques.

	Photocathodes	Emulsions photographiques
Rendement quantique maximum	20 % (4 000 Å)	0,1 % (4 000 Å)
Variation du rapport signal/bruit de photons utiles avec le rendement quantique.	$\sim \sqrt{P}$	$\sim \sqrt{P}$
Bruit	Emission thermique	Voile des plaques sensibles halos
Variation du rapport signal/bruit du récepteur avec le temps.	$\sim \sqrt{T}$	$\sim T$
Réponse	linéaire	non linéaire. Saturation aux éclaircissements intenses, écart à la loi de réciprocity.
Minimum détectable	puissance $10^4$ photons $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	Energie $10^9$ photons $\text{cm}^{-2}$

$$\frac{S}{B} = \frac{N_u T}{\sqrt{N_4}}$$

S/B varie comme T

Rapport signal/bruit de photons de signal :

En supposant que le bruit des photons utiles  $N_u \text{ cm}^{-2} \text{ S}^{-1}$  est le bruit prépondérant.

- Récepteur photoémissif -

Le nombre de photoélectrons libérés par  $1 \text{ cm}^2$  de photocathode pendant le temps de mesure T est  $N_u \rho_c T$  ( $\rho_c$  rendement quantique de la photocathode).

$$\frac{S}{B} = \frac{N_u \rho_c T}{\sqrt{N_u \rho_c T}} = \sqrt{N_u \rho_c T}$$

(dans le circuit de mesure).

- Récepteur photographique -

De même, le nombre de grains d'argent développables par  $\text{cm}^2$  d'aire de surface photosensible après un temps de mesure T est  $N_u \rho_p T$  ( $\rho_p$  rendement quantique de l'émulsion photographique).

$$\frac{S}{B} = \sqrt{N_u \rho_p T}$$

Pour des temps de mesure égaux et des signaux d'intensités égales, la précision de la mesure est supérieure avec le récepteur photoélectrique ( $\rho_p \ll \rho_c$ ).

Réponse :

- Récepteur photoémissif -

Réponse linéaire : le courant photoélectrique est proportionnel au flux lumineux incident.

- Récepteur photographique -

Réponse non linéaire - la densité photographique est proportionnelle au logarithme de l'éclairement. La plaque photographique présente une saturation aux éclairagements intenses - à partir d'un certain seuil, la surface n'accumule plus les photons. La plaque photographique a une réponse d'autant plus lente que le nombre de photons à détecter est faible (écart à la loi de réciprocité) (13) (14) (15).

IV. - Conclusion et choix du récepteur -

La supériorité du récepteur photoélectrique mise en évidence dans l'étude précédente montre qu'il peut être très fructueux de remplacer l'émulsion photographique par un récepteur photoélectrique capable de conduire à un enregistrement simultané d'un grand nombre d'éléments spectraux.

La solution pouvait nous être fournie par les "récepteurs photoélectriques d'images" ou encore les systèmes analyseurs d'images de télévision. Nous nous proposons de rappeler les principes et caractéristiques des récepteurs photoélectriques d'images commerciaux, puis de préciser ce qu'on peut attendre de l'utilisation de tels systèmes en spectroscopie.

### Chapitre III

"RECEPTEURS PHOTOELECTRIQUE D'IMAGES" : AMPLIFICATEURS DE LUMINANCE, CONVERTISSEURS D'IMAGES, INTENSIFICATEURS D'IMAGES.

#### I. - Principe des récepteurs photoélectriques d'images (16) :

Ces systèmes photoélectriques comportent toujours une photocathode, une optique électronique, un écran fluorescent (fig.5).

L'image à analyser projetée sur la photocathode d'un tel tube électronique est transformée par la couche photoémissive en une image électronique. Chacun des photoélectrons qui constitue cette image électronique est accéléré (parfois multiplié par des dynodes) puis focalisé sur un écran fluorescent qui reproduit dans un domaine spectral déterminé (fig.6) les caractéristiques géométriques de l'image primaire. L'image finale peut être observée soit visuellement, soit reportée sur émulsion photographique à l'aide d'un système optique utilisant au maximum les photons émis par l'écran fluorescent (système optique à grande ouverture, système optique à fibres), soit encore analysé par des tubes de télévision.

Les utilisations les plus courantes de ces tubes sont l'emploi comme viseur de nuit (17) (18), convertisseurs d'images ultra-violettes (19) ou infrarouges invisibles par l'oeil en une image visible. Ces systèmes trouvent également des applications en télévision où ils permettent

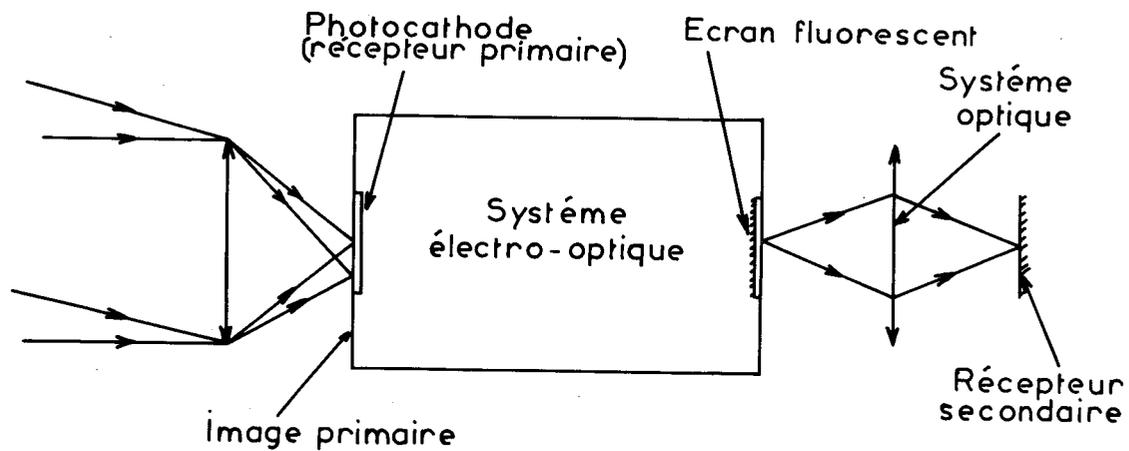


Fig. 5 - Principe des récepteurs photoélectriques d'images.

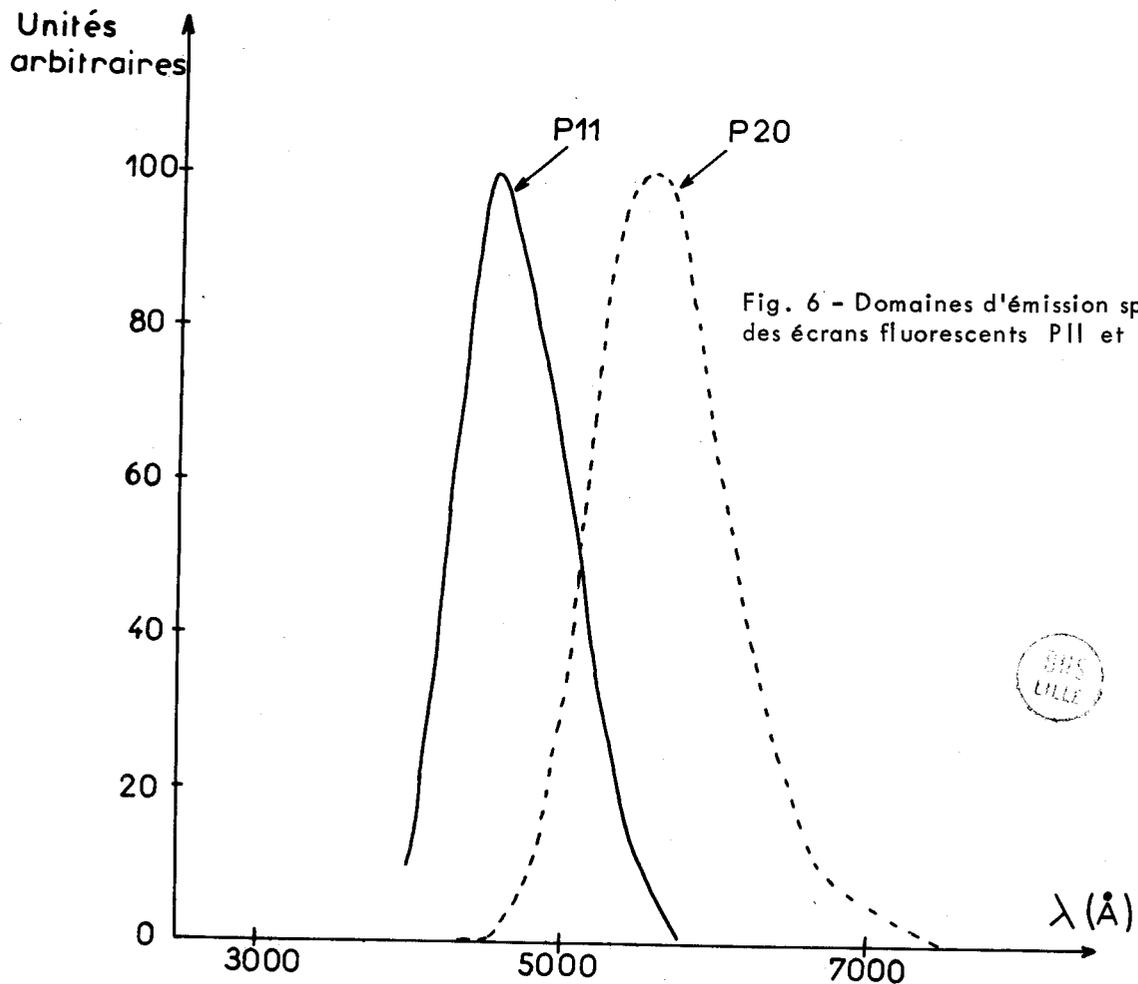


Fig. 6 - Domaines d'émission spectrale des écrans fluorescents P11 et P20.



de compenser la faible sensibilité des caméras. Enfin les plus élaborés de ces récepteurs sont utilisés pour la détection des traces des particules de haute énergie dans les scintillateurs (20). Ces tubes prennent des appellations différentes suivant leurs caractéristiques et il y a lieu de distinguer :

1°) Les amplificateurs de luminance :

La figure 7 montre le schéma d'un amplificateur de luminance de la Compagnie Française Thomson-Houston (21). Les électrons de faible énergie émis par la photocathode sont accélérés et focalisés par des champs exclusivement électriques. Un photoélectron arrivant sur l'écran fluorescent possède une énergie de l'ordre de 25 KeV. L'action d'un électron de cette énergie sur un écran fluorescent produit quelques centaines de photons. Le tube est affecté d'un facteur de réduction électro-optique de l'ordre de 7. L'amplificateur reproduit sur son écran fluorescent une image à plus forte luminance que l'objet visé. Le gain en luminance est le produit de deux facteurs, dont l'un est lié à la conversion photon-photon avec gain d'énergie et l'autre à la réduction électro-optique de l'image. Remarquons également la courbure de la photocathode qui nécessite l'utilisation d'objectifs à champ courbe. Ces tubes sont utilisés comme viseur de nuit ou pour accroître la faible sensibilité des caméras de télévision.

Nous verrons que le facteur de réduction électro-optique n'est pas très favorable à l'utilisation de tels tubes en spectroscopie. Dans la mesure où la conversion

photon-photon se fait avec un gain d'énergie appréciable, ce genre de tube image peut néanmoins présenter un intérêt pour la photographie des raies spectrales.

2°) Les convertisseurs d'images :

La photocathode du tube précédemment décrit peut être sensible à la lumière infrarouge (photocathode S 1) où à la lumière ultra-violette et l'écran produire de la lumière visible. L'appareil permet de voir des objets invisibles et porte le nom de convertisseur d'images.

La figure 8 représente le schéma d'un convertisseur d'images infrarouge classique muni d'une photocathode S 1 et d'un écran fluorescent jaune verte. Le grandissement électro-optique est de l'ordre de 0,75 ; l'énergie d'un électron atteignant l'écran est de 12 à 16 KeV.

La conversion d'une image spectrale située dans l'infrarouge en une image secondaire à domaine de répartition spectrale jaune verte ou bleue peut être intéressante. La photographie de l'image secondaire permet en effet d'utiliser des plaques photographiques plus sensibles et plus stables que les émulsions photographiques sensibles à l'infrarouge.

3°) Les intensificateurs d'images :

Le tube représenté sur la figure 8 est capable d'amplifier la lumière. Les transformations successives photon primaire - électron au niveau de la photocathode puis électron - photon secondaire au niveau de l'écran fluorescent peuvent s'accompagner d'un gain en photons. Ce gain est

fonction du rendement quantique de la photocathode, de l'énergie des électrons frappant l'écran fluorescent et de l'efficacité de l'écran.

Lorsque ce gain existe, le système photoélectrique répond à l'appellation d'intensificateur d'image.

Tubes à plusieurs étages à "sandwich" écran-photocathode :

Une structure telle que celle représentée par la figure 8 ne peut avoir un gain photonique important, même lorsqu'elle est pourvue d'une photocathode à rendement quantique élevé.

L'association de plusieurs de ces tubes (fig.9) permet d'obtenir des gains photoniques élevés. Les constructeurs réalisent actuellement des tubes à trois étages permettant d'obtenir des gains photoniques de  $10^4$  à  $10^5$ . Le couplage de deux tubes est réalisé en déposant la photocathode du second tube sur le support très mince comportant l'écran du premier tube (22).

Tubes à dynodes multiplicatrices :

Un autre moyen pour obtenir une forte amplification est d'utiliser le phénomène d'émission secondaire.

La figure 10 représente un tube constitué par 5 dynodes multiplicatrices. Ces dynodes consistent en un fin film de métal sur lequel est déposée une mince pellicule de KCl présentant un coefficient d'émission secondaire de l'ordre de 5. Les photoélectrons sont accélérés sur la première dynode, pénètrent à travers la couche de métal, atteignent la couche de KCl où se produit la multiplication électronique par émission secondaire. Les électrons

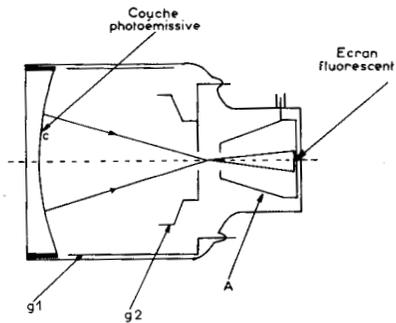


Fig. 7 - Amplificateur de luminance CFTH .

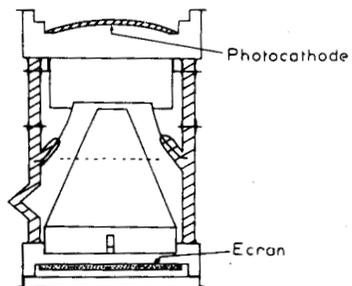


Fig. 8 - Tube à un étage R.C.A. ou C.S.F.

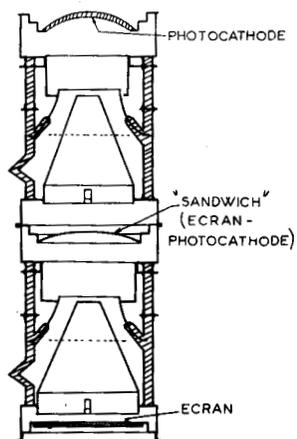


Fig. 9 - Tube à deux étages R.C.A.

secondaires sont à nouveau accélérés puis focalisés sur la dynode suivante. Le processus se répète jusqu'à la cinquième dynode, les électrons sont ensuite accélérés et focalisés sur l'écran fluorescent. Un champ magnétique axial est utilisé pour focaliser l'image électronique sur les dynodes et l'écran (23) (24).

Ces tubes ont des gains photoniques atteignant  $10^4$  à  $10^5$ . Le tableau V donne les caractéristiques des tubes commerciaux que nous avons utilisés.

CPTH 9450A amplificateurs de luminance fig.7

CSF D16 convertisseurs d'images infrarouge fig.8

RCA 6914

CSF spécial (D16 muni d'une photocathode S 11) fig.8

Les tubes IPM 2529 (25) et P829D (26) sont des intensificateurs d'images à dynodes multiplicatrices. Fig.10.  $R_c$  représente la résolution en paires de lignes par mm mesurée au niveau de la photocathode.

Le gain photonique à sensibilité maximum est le nombre de photons (longueur d'onde correspondant au domaine spectral d'émission de l'écran), issus de l'écran fluorescent pour un photon (longueur d'onde correspondant au maximum de sensibilité de la photocathode) atteignant la couche photoémissive.

## II. - Définition du récepteur d'images idéal -

### 1°) Photocathode :

Le choix de la photocathode dépendra du domaine de longueur d'onde à analyser (ch.II § 1).

TABLEAU V : Caractéristiques des tubes commerciaux utilisés

Constructeur	Tube	Photocathode	Ecran	Nombre d'étages	Grandissement électro-optique	Résolution $R_c$	Gain photoni- que à sensi- bilité maximale
CFTH	TH9450A	S 11	P 20	1	1/7	40 pl/cm	150
CSF	spécial	S 11	P 11	1	0,75	25 pl/mm	80
CSF	D 16	S 1	P 20	1	0,75	25 pl/mm	3
20 <sup>th</sup> Century	IPM2529	S 11	P 11	5	1	30 Pl/mm	45 000
EEV	P829 D	S 20	P 11	5	1	30 pl/mm	230 000

- La couche photoémissive trialcaline S 20 semble actuellement la couche photoémissive la plus convenable dans le domaine  $4000 \text{ \AA} - 7800 \text{ \AA}$ , en raison de sa sensibilité et de sa faible émission d'obscurité.

- Au-delà de  $7800 \text{ \AA}$  il est nécessaire d'utiliser la photocathode S 1.

2°) Forme et dimensions de la photocathode :

Le récepteur doit permettre une mesure simultanée d'un grand nombre d'éléments spectraux et pouvoir se substituer directement au récepteur photographique généralement plan.

- La photocathode doit donc avoir des dimensions compatibles avec la largeur spectrale  $\Delta\lambda$  à analyser et la hauteur  $h$  des raies spectrales. Une forme rectangulaire correspondrait à une surface photoémissive bien utilisée.

- Il est souhaitable que la photocathode soit déposée sur une fenêtre d'entrée du tube plane si l'on veut éviter les complications d'adaptation optique du récepteur aux spectrographes.

3°) Système électro-optique - écran fluorescent :

Un électron émis par la photocathode peut correspondre :

- Soit à un signal lumineux reçu par la photocathode,

- Soit à un électron thermique issu de la photocathode (fig.11).

Comme il est impossible de faire une distinction entre l'électron émis thermiquement ou photoélectriquement tout électron émis par la photocathode peut être porteur d'une information lumineuse et il est essentiel que cet électron atteigne l'écran fluorescent pour restituer un signal lumineux. Cette fonction est assurée par le système électro-optique accélérateur et focalisateur, multiplicateur dans les systèmes les plus élaborés.

L'électron ou les électrons - s'il y a multiplication - produisent sur l'écran fluorescent l'émission de  $N_1 \lambda$  photons de répartition spectrale correspondant au domaine d'émission de l'écran fluorescent.

- Les  $N_1 \lambda$  photons se répartissent dans un angle solide de  $2\pi$  stéradians. (L'écran est recouvert d'une couche d'aluminium évitant l'émission de photons vers la photocathode).

- Les  $N_1 \lambda$  photons sont libérés par un élément de surface  $dS$  limité par un contour circulaire dont le diamètre  $d$  est fonction de la résolution  $R_e$  du système électro-optique-écran mesurée au niveau de l'écran.

a) Enregistrement de l'image lumineuse fournie par l'écran :

Cette fonction est assurée par un système optique suivi d'un récepteur secondaire. Nous nous intéresserons d'abord au cas où le récepteur secondaire est une émulsion photographique. Le raisonnement peut s'appliquer aux tubes

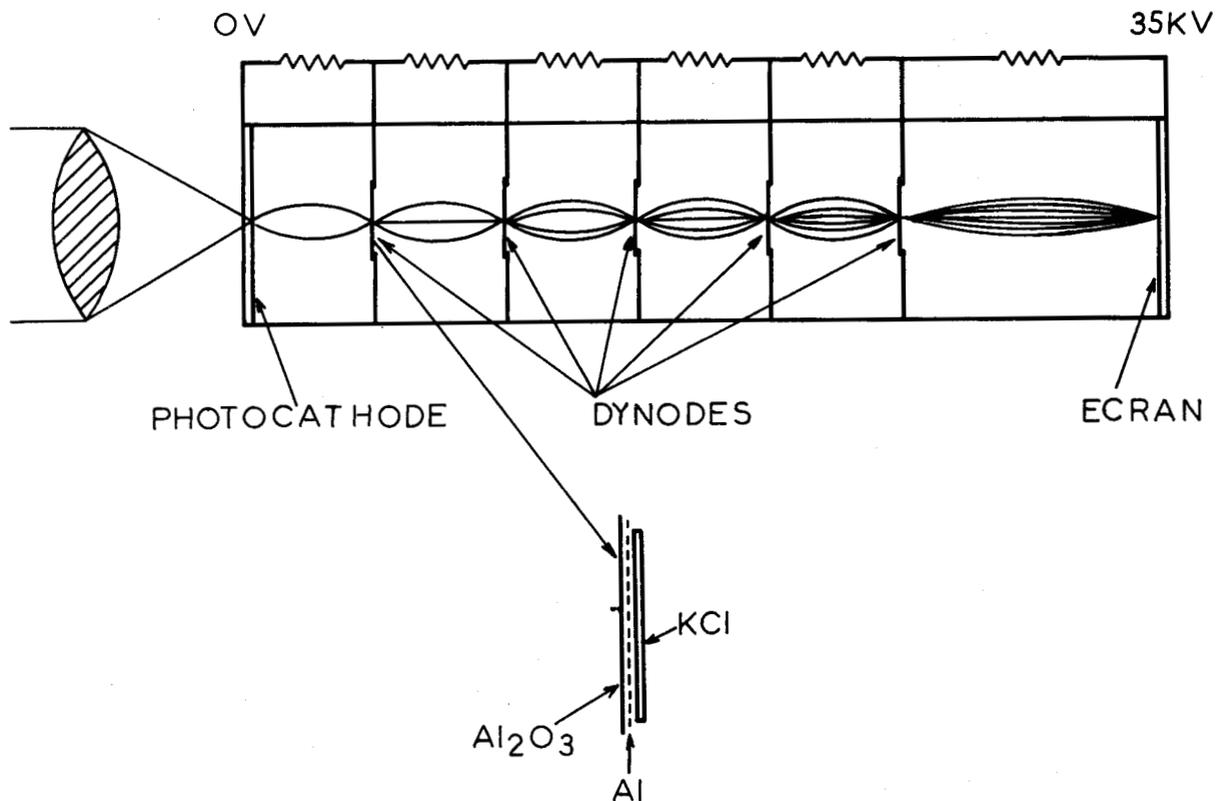


Fig. 10 - Tube intensificateur d'images à dynodes.

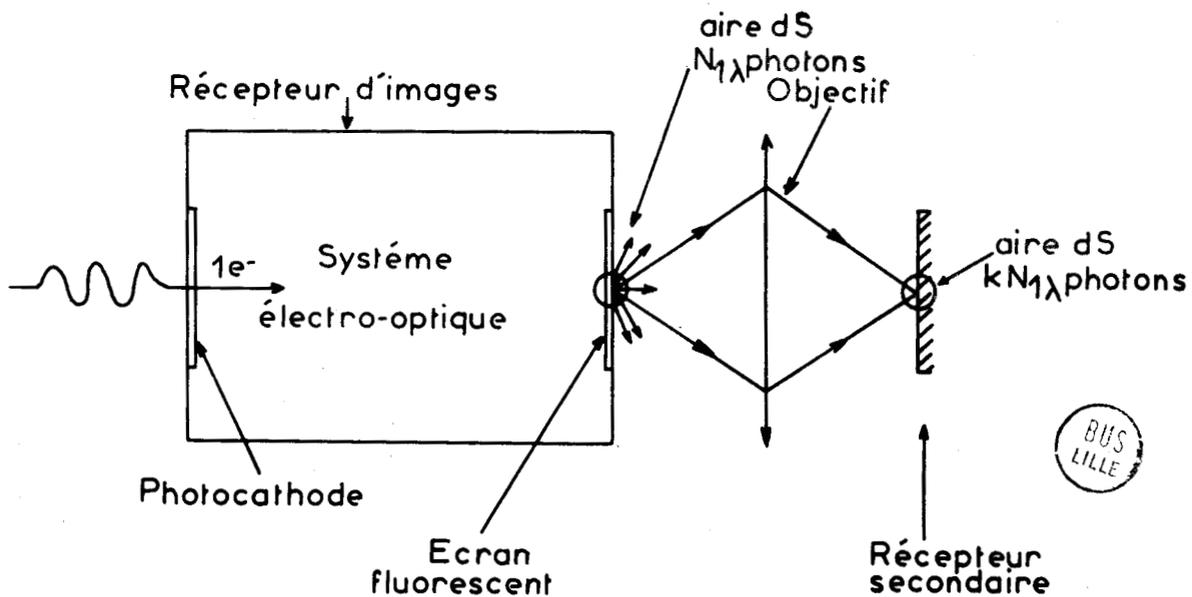


Fig. 11 - Schéma du récepteur d'images idéal.

analyseurs de télévision courants dont la sensibilité est comparable à celle des plaques photographiques.

Le système optique n'est capable de collecter et de transmettre qu'une partie des  $N_1 \lambda$  photons émis par la surface  $dS$ .

Si  $kN_1 \lambda$  représente la fraction de photons transférée au récepteur,

si l'objectif travaille au grandissement  $l$ ,

si les aberrations de cet objectif peuvent être négligées

et si la résolution de la plaque photographique est

à  $R_e$ , l'éclairement de l'image finale a pour expression:

$$E_p = \frac{k N_1 \lambda}{dS}$$

b) Condition d'enregistrement de l'information lumineuse :  
Système électro-optique idéal .

L'information lumineuse pourra être enregistrée si l'éclairement photonique  $E_p$  est supérieur ou égal au minimum d'éclairement photonique détectable par le récepteur secondaire.

Si nous choisissons un récepteur photosensible de bonne sensibilité, la condition s'exprime par :

$$\frac{k N_1 \lambda}{dS} \geq 10^9 \text{ photons cm}^{-2}$$

Dans ce cas l'ensemble constitué par les éléments compris entre la photocathode et la plaque photographique choisie, utilisera au mieux la photocathode qui lui est associée et le rendement quantique du récepteur global sera

le rendement quantique de la photocathode.

A titre d'exemple, rappelons qu'à la longueur d'onde 4000 Å (fig.3) :

- la meilleure plaque photographique ne peut détecter en moyenne qu'un photon sur 1 000.

- la meilleure couche photosensible ( S 20 ) peut détecter 200 photons sur 1 000 .

c) Résolution :

La résolution n'est pas limitée par la photocathode, mais par l'optique électronique du récepteur et son écran fluorescent.

Le récepteur ne doit pas entraîner une dégradation de la résolution de l'image spectrale.

Entre la résolution  $R_e$  (en paires de lignes par millimètre) mesurée au niveau de l'écran et la résolution  $R_c$  mesurée au niveau de la photocathode on a la relation :

$R_e = R_c \gamma$  (  $\gamma$  : grandissement du système électro-optique ).

Si on admet que  $R_c$  doit être de l'ordre de 60 paires de lignes/mm, résolution égale à celle des plaques utilisées couramment en spectrographie Raman.

$$R_c = 60 \gamma$$

et :

$$dS = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{10^{-4} \pi}{576 \gamma^2} \quad (\text{avec } d(\text{cm}) = \frac{1}{10 \times 2 R_e})$$

La condition précédente s'écrit :

$$\frac{576 k N_1 \lambda Y^2}{\pi} \geq 10^5$$

d) grandissement électro-optique optimal :

Un système électro-optique affecté d'un facteur de réduction ( $Y < 1$ ) n'est absolument pas souhaitable pour les applications à la spectroscopie. Nous avons remarqué que l'émission d'obscurité des photocathodes était proportionnelle à leur surface. Le nombre de photons libérés par  $\text{cm}^2$  d'écran fluorescent correspondant à l'émission thermique de la photocathode est proportionnel au rapport : surface de la photocathode / surface de l'écran donc varie comme  $\frac{1}{Y^2}$ .

Diminuer  $Y$  entraîne simultanément une :

- augmentation de la "densité photonique parasite"  $dp$  au niveau de l'écran fluorescent,
- augmentation de la densité photonique  $d_u$  correspondant au signal utile au niveau de l'écran fluorescent.

Si une réduction ( $r$ ) des dimensions du spectre est nécessaire, il est beaucoup plus intéressant de réaliser cette réduction au niveau de la photocathode par un moyen purement optique et d'utiliser un récepteur d'image de grandissement 1. Par ce procédé, le niveau de l'éclairement à détecter est multiplié par le carré du facteur de réduction  $ds$  également,  $dp$  reste inchangé. Le rapport signal/bruit thermique apporté par la réduction optique est  $r^2$  fois

meilleur que le rapport signal/bruit apporté par la réduction électro-optique. Le grandissement optimal du système électro-optique est donc 1.

Résumé des caractéristiques du système électro-optique idéal :

- Résolution : de l'ordre de 60 paires de lignes/mm mesuré au niveau de la photocathode.
- Grandissement : 1
- Valeur minimum de  $N_1 \lambda$  : si on estime qu'un objectif à grande ouverture est capable de collecter et de transmettre 10 % des photons émis par l'écran  $k = 0,1$ .

La condition du paragraphe précédent s'écrit :

$$N_1 \lambda \geq 5 \cdot 10^3 \text{ photons}$$

A un photoélectron émis par la photocathode doit correspondre au minimum l'émission de  $5 \cdot 10^3$  photons par l'écran fluorescent pour que le signal soit détectable par le récepteur photographique.

III. - Comparaison des tubes commerciaux avec le récepteur idéal (tableau VI).

- Résolution : tube CFTH 9450 A : résolution particulièrement faible. Aucun des tubes commerciaux utilisés n'a la résolution optimale de 60 paires de lignes par mm.

TABLEAU VI · Comparaison des tubes commerciaux utilisés avec le récepteur idéal.

Tube	Résolution	Grandissement	Eclairement du récepteur	Récepteur secondaire
	$R_c$	$\lambda$	secondaire pour un photo-	plaque photographique
			électron libéré par la	Possibilité de détec-
			photocathode.	tion d'un photoélec-
				tron.
9450 A	40 pl/cm	1/7	$5 \cdot 10^7$ photons $cm^{-2}$	non
D16 spécial	25 pl/mm	0,75	$3 \cdot 10^7$ photons $cm^{-2}$	non
D 16	25 pl/mm	0,75	$4 \cdot 10^7$ photons $cm^{-2}$	non
IPM 2529	30 pl/mm	1	$15 \cdot 10^9$ photons $cm^{-2}$	oui
P 829 D	30 pl/mm	1	$10^{11}$ photons $cm^{-2}$	oui

Récepteur idéal :  $R_c = 60 \text{ pl/mm}$

$\lambda = 1$

$E \gg 10^9 \text{ photons } cm^{-2}$

(si récepteur secondaire : plaque photographique).

- Grandissement électro-optique : les tubes à dynodes multiplicatrices IPM2529 et P829D ont le grandissement électro-optique optimal. Le facteur de réduction important de l'amplificateur de brillance 9450 A n'est pas très favorable à l'utilisation de ce tube en spectrographie.

- Eclairement photonique du récepteur secondaire pour un photoélectron émis par la photocathode : Cet éclairement peut être déduit de la formule établie au paragraphe précédent :

$$E = \frac{k N_1 \lambda}{dS}$$

- Si nous supposons comme dans le paragraphe précédent que l'image est reportée sur le récepteur secondaire avec un objectif de grandissement 1 et  $k = 0,1$  l'aire  $dS$  sur laquelle sont focalisés les photons correspondant à l'émission d'un photoélectron n'est fonction que de la résolution du système électro-optique.

-  $N_1 \lambda$  peut être calculé à partir du gain photonique donné par les constructeurs :

$$N_1 \lambda = \frac{\text{gain photonique au maximum de sensibilité}}{\text{rendement quantique au maximum de sensibilité}}$$

Les résultats du calcul de l'éclairement sont reportés dans la colonne 4 du tableau VI. Si le récepteur secondaire est une plaque photographique la condition  $E \geq 10^9$  n'est vérifiée que pour les tubes IPM 2529 et P829D.

- Conclusion : Parmi les tubes utilisés seuls les tubes à dynodes multiplicatrices se rapprochent du récepteur idéal précédemment défini.

IV. - Différentes définitions du gain apporté par les récepteurs photoélectriques d'images .

1°) Gain photonique : G

Le gain photonique est défini comme le rapport entre le flux photonique total émis par l'écran fluorescent et le flux incident sur la photocathode. Ce rapport est mesuré à la longueur d'onde correspondant au pic d'émission de l'écran fluorescent (4300 Å pour un écran P 11).

Pour un tube muni d'une photocathode S 11 ou S 20 et d'un écran P 11, ce gain correspond approximativement au maximum de sensibilité spectrale de la photocathode du tube.

Ce gain photonique est utilisé par les constructeurs pour caractériser les tubes intensificateurs d'images à photocathodes sensibles dans le visible.

Les gains sont respectivement de 45000 et 230 000 pour les tubes IPM2529 et P829D. Les constructeurs définissent un gain en luminance pour les amplificateurs de luminance et un indice de conversion pour les convertisseurs d'images infrarouge. Ces gains sont d'un emploi peu commode. Par souci d'unification nous définirons aussi un gain photonique pour ces tubes au maximum de sensibilité de la photocathode. Nous conviendrons d'appeler gain photonique pour ces tubes, le rapport entre le flux photonique total émis par l'écran

fluorescent à la longueur d'onde du maximum d'émission et le flux incident sur la photocathode à la longueur d'onde du maximum de sensibilité.

Le gain ainsi défini nous donne le nombre de photons libéré par l'écran fluorescent pour un photon incident au maximum de sensibilité de la photocathode. Tableau VII.

2°) Gain apparent en éclairnement photonique :  $G_A$

-----  
Soit :  $E_1 \lambda_1$  l'éclairnement photonique au niveau de la photocathode,

$E_2 \lambda_2$  l'éclairnement photonique au niveau du récepteur secondaire.

avec :  $\lambda_1$  longueur d'onde correspondant au maximum de sensibilité de la photocathode et

$\lambda_2$  longueur d'onde du pic d'émission de l'écran.

Si la projection de l'écran fluorescent sur le récepteur secondaire s'effectue au grandissement  $l$  avec un objectif collectant et transmettant 10 % des photons émis par l'écran :

$$G_A = \frac{0,1 E_1 \lambda_1}{E_2 \lambda_2 (\gamma)^2} = \frac{0,1 G}{(\gamma)^2}$$

$G_A$  ne représente qu'un gain en éclairnement apparent.

En effet nous avons remarqué que le pouvoir de résolution des récepteurs photoélectriques d'images était inférieur au pouvoir résolvant des émulsions photographiques et il est nécessaire de tenir compte de la perte de résolution entraînée par l'utilisation de ces tubes.

TABLEAU VII

Tube	G	G <sub>A</sub>	G <sub>E</sub>
TH 9450 A	150	735	4
Spécial	80	14	2,5
D 16	3	0,5	0,1
IPM 2529	45 000	4 500	1 100
P 829 D	230 000	23 000	5 700



3°) Gain corrigé de la perte de résolution :  $G_E$

Soit  $R_p$  la résolution obtenue par photographie directe du spectre (de l'ordre de 60 paires de lignes par millimètre pour les plaques utilisées en spectrographie Raman).

$R_c$  la résolution du tube photoélectrique mesurée au niveau de la photocathode.

$$R_c < R_p$$

La perte de résolution doit être compensée en multipliant la largeur géométrique du spectre à analyser par le facteur

$$\Gamma = \frac{R_p}{R_c}$$

l'éclairement incident devient :  $\frac{E_1 \lambda_1}{(\Gamma)^2}$

Le gain effectif en éclairement par rapport à l'éclairement obtenu au niveau de la plaque photographique placée directement dans le plan du spectre s'écrit :

$$G_E = \frac{0,1 E_1 \lambda_1 G}{(\Gamma)^2 (\chi)^2} = \frac{G_A}{(\Gamma)^2}$$

4°) Gain tenant compte de la conversion de longueur d'onde :  $G_c$

Le rendement quantique des émulsions photographiques dépendant de la longueur d'onde du rayonnement lumineux, il est utile de définir un gain tenant compte du changement de longueur d'onde des photons.

Si  $P_{\lambda_1}$  et  $P_{\lambda_2}$  sont les rendements quantiques des émulsions photographiques aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$

$$G_c = G_E \times \frac{P_{\lambda_2}}{P_{\lambda_1}}$$

Cette correction tenant compte de la conversion de longueur d'onde prend une importance non négligeable pour les tubes convertisseurs d'images infrarouges étant donnée la faible sensibilité des plaques dans ce domaine spectral.

A titre d'exemple pour le tube convertisseur d'image DL6 la conversion d'un photon de longueur d'onde  $\lambda_1 = 8000 \text{ \AA}$  en un photon de longueur d'onde  $\lambda_2 = 5500 \text{ \AA}$  donne :

$$\frac{P_{\lambda_1}}{P_{\lambda_2}} = \frac{0,04}{0,008} = 5$$

et le gain effectif doit être multiplié par ce facteur non négligeable.

#### 5°) Gain en rendement quantique : $G_p$

Nous avons défini au paragraphe précédent le récepteur d'images idéal comme un récepteur capable de fournir sur le récepteur secondaire une trace détectable pour un photoélectron émis par la photocathode (c'est-à-dire un photon "actif" reçu par la photocathode).

Nous avons reconnu que cette condition était nécessaire et suffisante pour exploiter l'information lumineuse à analyser.

Si cette condition est satisfaite, le gain apporté par l'emploi des tubes photoélectriques par rapport à la photographie classique est un gain de rendement quantique.

$$G_p = \frac{f_c \lambda_1}{f_p \lambda_1}$$

$f_c \lambda_1$  = rendement quantique de la photocathode à la longueur d'onde  $\lambda_1$ .

$f_p \lambda_1$  = rendement quantique de la plaque photographique utilisée en photographie directe à la même longueur d'onde.

Le récepteur d'images idéal muni de photocathodes S 20 et S 1 apporterait donc les gains en rendements quantiques résumés dans le tableau VIII.

Ces différentes définitions du gain, apportent les remarques suivantes :

- Le gain photonique mesuré et donné par les constructeurs n'est pas suffisant pour caractériser un récepteur photoélectrique. Cette grandeur doit être complétée par la courbe donnant le rendement quantique de la photocathode en fonction de la longueur d'onde. Nous avons pu, en effet, constater que les photocathodes ont souvent des courbes de sensibilité spectrale pouvant différer notablement des courbes types données figure 3 et figure 4. Les constructeurs caractérisent les courbes photoémisives en mesurant leur sensibilité (en microampères par lumen ou en microampères par watt) au rayonnement global fourni par une lampe à tungstène. Ce résultat utile pour certaines applications n'a pas

TABLEAU VIII : gain en rendements quantiques

$\lambda$	$P_c$ %	$P_p$ %	$G_c$
4400 Å	20 (S20)	0,1	200
5500 Å	10 (S20)	0,04	250
7000 Å	2,5 (S20)	0,02	125
8000 Å	0,4 (S 1)	0,008	50



d'intérêt pour les applications en spectrographie Raman où l'on est amené à travailler dans un domaine de longueur d'onde souvent étroit et bien déterminé.

- Le gain en rendement quantique devrait représenter le maximum que l'on peut obtenir avec un récepteur d'image idéal, remplaçant la photographie directe. En fait les valeurs de  $G_p$  consignées dans le tableau VIII n'ont pu être calculées qu'après avoir fait des estimations sur les rendements quantiques des émulsions photographiques (tableau II). L'expérience a pu montrer que ces estimations étaient optimistes et il en résulte que les valeurs exactes de  $G_p$  doivent être supérieures.

- Gain en éclaircissement : Comme il est très difficile d'atteindre les valeurs exactes du rendement quantique des plaques photographiques nous pensons que le gain en éclaircissement constitue une grandeur susceptible d'être la plus proche du gain obtenu expérimentalement.

#### V. - Qualités des récepteurs photoélectriques d'images.

Le gain en éclaircissement au niveau du récepteur secondaire permet de diminuer dans des proportions notables le temps d'intégration nécessaire à l'obtention du spectrogramme. (Voir ch. VI.). Les tubes intensificateurs d'images à dynodes semblent apporter des gains très importants. En fait nous verrons au chapitre VI que pour des questions d'isolement électrique, il n'est pas possible d'approcher des pièces

métalliques près de l'écran fluorescent porté à un potentiel de 35 kV, donc d'utiliser des objectifs à grande ouverture. De toutes façons l'utilisation d'objectifs très ouverts n'est pas nécessaire pour ces tubes. Une combinaison optique d'ouverture  $F/2$  est suffisante pour que la condition d'enregistrement du photoélectron soit satisfaite.

Les tubes CSF D 16 et R.C.A. 6914 n'apportent pas de gain effectif en éclairement même en tenant compte de la conversion de longueur d'onde, mais ils présentent cependant un intérêt pour le fonctionnement en impulsion.

Des tubes à dynodes munis de photocathodes S 1 n'ont pas été exécutés jusqu'à maintenant ; ces tubes semblent cependant concevables.

Les constructeurs améliorent régulièrement les caractéristiques des tubes, mais leurs réalisations conservent des défauts pour les applications à la spectrographie :

- les pouvoirs de résolution restent médiocres,
- la structure des tubes interdit pratiquement le refroidissement des photocathodes parfois nécessaire pour réduire l'émission d'obscurité.
- Enfin, il faut signaler une altération du contraste des images fournies par ces systèmes. Les émissions électriques par effet de champ, les "erreurs de focalisation" du système électro-optique, les réflexions et diffusions de la lumière à l'intérieur du tube donnent naissance à un fond continu réduisant le contraste des images.

## VI.- Comparaison avec la caméra électronique de Lallenand (27)

Rappelons que ce système photoélectrique diffère principalement des systèmes précédemment décrits par l'absence d'écran fluorescent.

Dans la caméra électronique, les photoélectrons émis par la couche photoémissive sont directement reçus sur le récepteur photographique (plaques nucléaires) placé à l'intérieur du tube électronique. Chaque photoélectron est capable de donner une trace détectable sur la plaque photographique. Le pouvoir de résolution de la caméra est excellent (70 paires de lignes par mm) et supérieur au pouvoir résolvant des plaques photographiques sensibles au rayonnement lumineux.

Signalons toutefois une utilisation extrêmement délicate. Le ~~d~~échargement des plaques photographiques nécessite l'ouverture de la caméra. Cette opération ne pouvant s'effectuer en conservant le vide à l'intérieur du tube, il s'ensuit une destruction immédiate de la photocathode; La nécessité de fabriquer une nouvelle photocathode et de l'introduire dans la caméra pour chaque manipulation rend ce dispositif d'un maniement peu commode pour une utilisation fréquente. Ce récepteur photoélectrique semble plutôt ~~r~~éservé à l'astronomie.

La présence à l'intérieur du tube de plaques photographiques pouvant dégager des quantités non négligeables de vapeur d'eau, le fait que l'enceinte possède des joints permettant le démontage nuisent à l'établissement d'un vide très élevé à l'intérieur du tube, vide pourtant nécessaire à la stabilité d'une photocathode faite de métal alcalin.

VII -  Tubes analyseurs d'images de télévision et tubes à accumulation de charges .

-  Tube analyseur d'images utilisé comme récepteur primaire :

Les tubes de prise de vue "image orthicon" (28) (29) utilisés en télévision ont des sensibilités supérieures aux émulsions photographiques. Toutefois leur coefficient d'amplification n'est pas suffisant pour permettre la détection d'un photon actif.

L'adjonction récente dans la structure de l'image orthicon d'un ou plusieurs étages intensificateurs d'images a permis d'accroître la sensibilité de ces tubes. Un système comportant trois étages intensificateurs suivi d'un orthicon peut détecter un photon incident actif (30). On pourrait envisager l'utilisation d'un tel système comme récepteur primaire de spectre .

-  Tubes utilisés comme récepteur secondaire :

Les tubes de prise de vue vidicon (31) de complexité beaucoup moins grande et de prix de revient moins élevé que l'image orthicon, pourraient par contre avantageusement remplacer le récepteur photographique utilisé comme récepteur secondaire. Un tube vidicon sélectionné peut avoir en effet une sensibilité du même ordre de grandeur qu'une plaque photographique sensible .

Le vidicon présente en outre l'avantage d'avoir une réponse linéaire et de pouvoir intégrer l'information lumineuse pendant le temps de l'analyse .

Une perspective intéressante semble offerte par les tubes à accumulation de charges.

Schématiquement ces tubes comportent une photocathode, une grille et une plaque constituée d'une couche diélectrique isolante. Les photoélectrons libérés par la photocathode sont accélérés et focalisés sur la surface diélectrique isolante, où se produit un phénomène d'émission secondaire. Les électrons secondaires sont recueillis par la grille pendant que se construit sur la surface diélectrique une image faite de charges positives. Cette nouvelle image est ensuite "lue" par le procédé classique utilisé dans les tubes analyseurs de télévision.

Les tubes à accumulation de charges ont des sensibilités supérieures aux tubes vidicon, intègrent l'information lumineuse pendant les temps d'analyse et possèdent une réponse linéaire.

Ces tubes encore au stade expérimental (TIAM CSF, OST 1, 20 th Century) doivent remplacer avantageusement le récepteur photographique secondaire.

Chapitre IV

ACCROISSEMENT DU SIGNAL A DETECTER  
PERFECTIONNEMENTS APPORTES AUX SOURCES DE LUMIERE EXCITATRICE  
ET AUX SPECTROGRAPHES PHOTOGRAPHIQUES

Comme nous l'avons rappelé au début de cette étude, le problème de la détection photoélectrique des spectres optiques est un problème de rapport signal/bruit. Voyons comment varie ce rapport signal/bruit au niveau de la photocathode d'un récepteur photoélectrique dans deux cas particuliers :

Premier cas : Le signal utile  $N_u$  est grand devant le signal inutile  $N_p$ . On peut négliger  $N_p$  devant  $N_u$  et

$$S/B = \frac{N_u T}{\sqrt{N_u T}} = \sqrt{N_u T}$$

Deuxième cas :  $N_u$  est petit devant  $N_p$

$$S/B = \frac{N_u T}{\sqrt{N_p T}} = \frac{N_u \sqrt{T}}{\sqrt{N_p}}$$

Dans les deux cas il est possible d'augmenter la précision de la mesure soit en augmentant le temps de mesure  $T$ , soit en augmentant le signal utile  $N_u$ .

Le temps de mesure ne peut être augmenté sans perte d'information notable dans le cas de l'étude d'un système en évolution rapide. Pour diminuer l'influence relative

des fluctuations il faut donc chercher à augmenter  $N_u$ .

L'accroissement du signal à détecter est obtenu par l'emploi de sources de lumière excitatrice à grande puissance et par l'utilisation de spectrographes très lumineux.

## I . - Amélioration des sources de lumière excitatrice -

En 1958, donc bien avant l'apparition des lasers, nos travaux se sont orientés vers l'emploi et le développement de sources de lumière à vapeur de mercure de grande puissance émettant un spectre de raies fines et présentant un fond continu faible.

Nous avons étudié principalement deux types de lampes :

- Les lampes hélicoïdales du type Toronto à grande surface et à luminance uniforme (fig.12).
- Les lampes droites Dupeyrat à grande luminance (fig.13).

### a) Lampes hélicoïdales du type Toronto :

Nos études (32) ont commencé par l'utilisation d'une lampe Toronto américaine alimentée en courant continu d'une puissance de 1500 watts. (33) (34) (35).

La source de lumière est placée dans une enceinte métallique dont la géométrie permet de réaliser une ventilation efficace par circulation d'air forcée (fig.14). La température des électrodes est maintenue constante par une circulation continue d'eau assurée par un thermostat réglé à 50°C. Un réflecteur métallique chromé disposé autour de la lampe permet d'accroître le flux lumineux reçu par l'échantillon placé dans l'axe de la source. Une comparaison avec les autres sources de lumière en usage à cette époque au laboratoire, nous a permis de vérifier les qualités d'un tel type

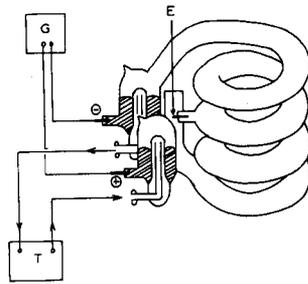


Fig. 12 - Lampe TORONTO.

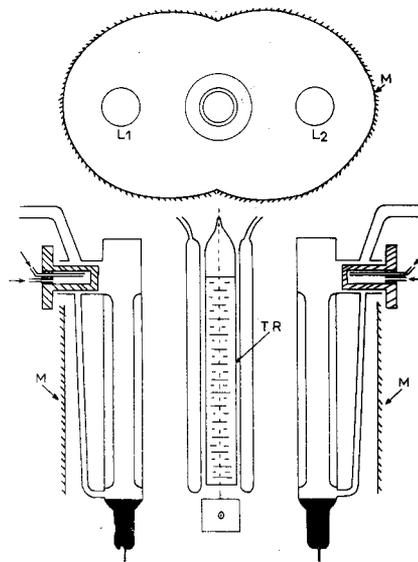


Fig. 13 - Lampes DUPEYRAT.

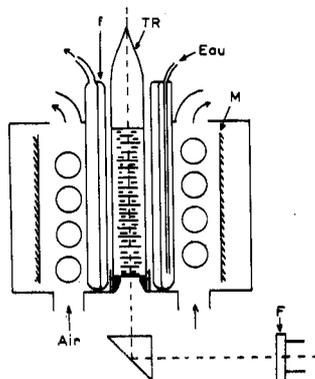


Fig. 14 - Lampe Toronto et système de refroidissement.



de source. La grande efficacité lumineuse et la finesse des raies d'émission de la lampe Toronto ont mis en évidence la supériorité de ce type de lampes sur les lampes du type Hilger de puissance comparable.

Profitant d'une expérience déjà acquise par le laboratoire (36) (1) dans le domaine de la réalisation des sources de lumière à grande puissance nous avons été amenés à modifier les caractéristiques géométriques de la classique lampe Toronto et à réaliser une source d'efficacité lumineuse supérieure.

Nous avons pensé qu'il était possible d'améliorer la luminance de la source en diminuant la section du tube à décharge et nous avons pu mettre au point une source excitatrice 2,5 fois plus intense que la lampe Toronto. Les caractéristiques géométriques comparées de la lampe classique et de la lampe modifiée sont consignées dans le tableau suivant :

	Puissance	Longueur du tube à décharge	Section	hauteur utile	Diamètre intérieur
Lampe Toronto classique	1500 W	2 mètres	25 mm	180 mm	90 mm
Lampe modifiée	2000 W	1,5 mètres	20 mm	150 mm	50 mm

Cette source modifiée présente des caractéristiques de stabilité, de durée de vie et d'émission spectrale du même ordre de grandeur que celles de la lampe originale. Notons que nous avons également tenté de réaliser des tubes à décharge de section plus faible. Ces sources quoique plus

intenses ont dû néanmoins être abandonnées en raison de leur difficulté d'allumage et de leur faible durée de vie. Après quelques heures de fonctionnement ces lampes présentaient l'inconvénient d'émettre le spectre du sodium. Ce phénomène semble attribuable à la décomposition du verre pyrex constituant l'enveloppe de la lampe. Cette décomposition se produirait lorsque le pyrex est "bombardé" par un plasma de grande densité.

Toutes ces sources sont couramment alimentées en courant continu et nous avons cherché également à réaliser une lampe à mercure de grande puissance directement alimentée en courant triphasé sans redresseur (37) fig.15 et 16. La lampe comporte quatre électrodes de mercure liquide : une cathode K et trois anodes ( $A_1$   $A_2$   $A_3$ ) ainsi qu'une électrode d'entretien  $E_e$  en graphite proche de la cathode. Le tube à décharge hélicoïdal est constitué du côté cathodique par un tube de 25 mm de diamètre, long d'environ 60 cm, prolongé par trois tubes de section plus faible (14 mm) long chacun d'environ 40 cm. La hauteur totale de l'hélice est de 12 cm.

Un transformateur (T) étoile triangle fournit des tensions triphasées de 220 V efficaces aux trois anodes, le point neutre étant relié à la cathode. Dans les circuits d'anodes, trois inductances couplées ( $L_1$ ) prolongent la durée du courant après chaque demie période et facilitent la commutation de la décharge vers les compartiments anodiques. Dans le circuit cathodique  $L_2$  et  $R_h$  limitent le courant à une valeur de l'ordre de 20 ampères.

Une impulsion de plusieurs kilovolts sur l'électrode isolée plongeant dans le mercure du compartiment cathodique

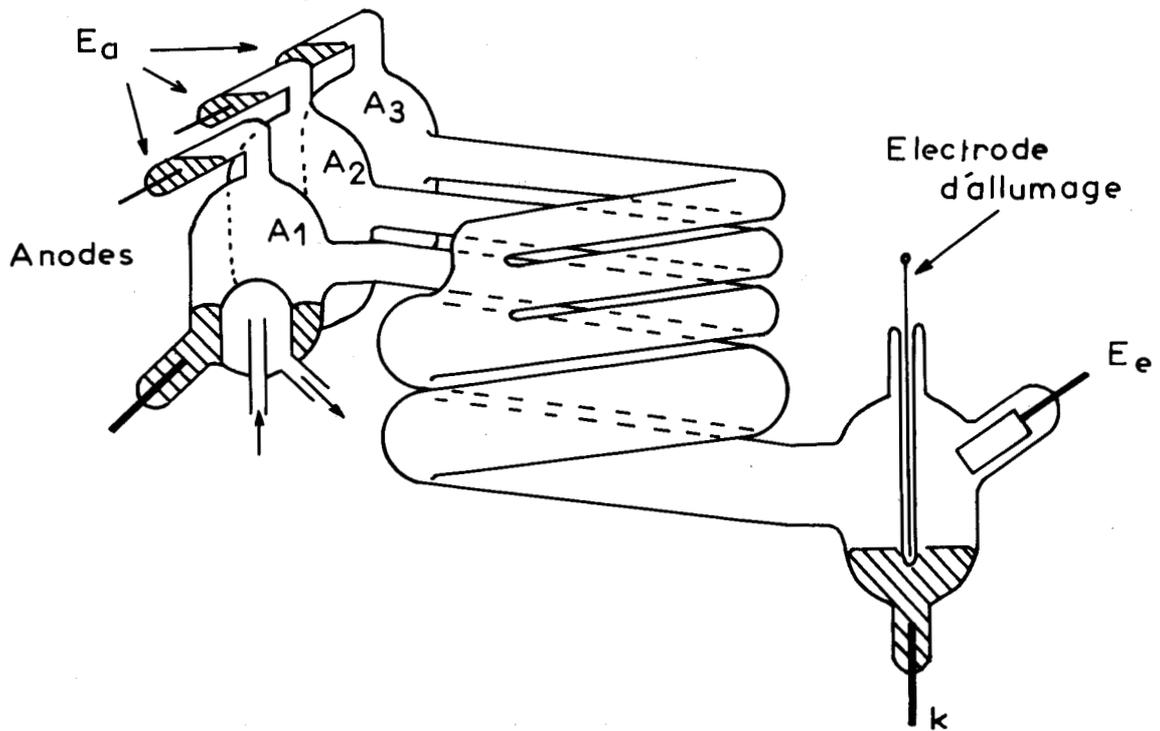


Fig. 15 - Lampe triphasée.

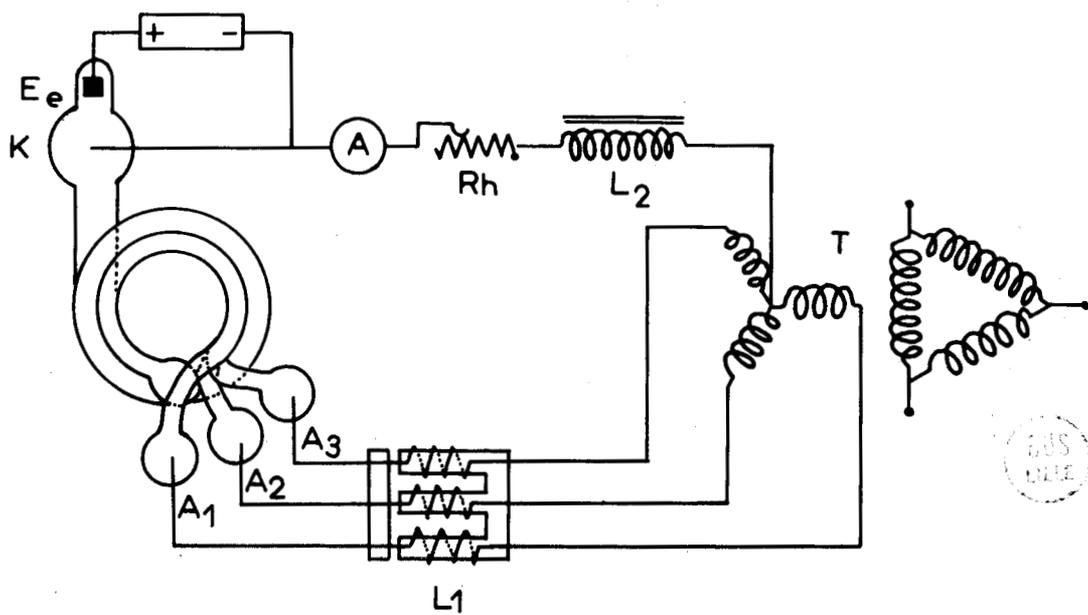


Fig. 16 - Circuit d'alimentation de la lampe triphasée.

amorce un arc entre la cathode et l'électrode d'entretien  $E_a$ . La décharge principale est allumée ensuite en appliquant une tension élevée sur les électrodes d'amorçage  $E_a$ .

Les anodes sont refroidies par circulation d'eau. La cathode et l'ensemble du tube à décharge sont refroidis par ventilation forcée. La luminance moyenne de la source est sensiblement la même pour toutes les parties du tube à décharge. Le flux lumineux, la finesse des raies sont comparables à ceux des lampes à courant continu du type "Toronto".

Toutes ces sources de lumière sont maintenues en pompage continu. Cette solution permet de faciliter l'allumage des lampes en effectuant un remplissage momentané d'un gaz d'amorçage (Hélium ou Argon).

b) Lampes en silice (Modèle Dupeyrat) :

Nous avons réalisé un montage comportant deux lampes à mercure en silice du type étudié par Dupeyrat (38). Les lampes sont montées en parallèle et alimentées en courant continu par une génératrice rotative pouvant fournir 60 ampères en marche continue.

Les tubes à décharge et les anodes métalliques démontables des lampes sont refroidis par circulation d'eau.

La lumière est concentrée sur le tube à échantillon au moyen de miroirs cylindro-élliptiques (fig.13). La puissance électrique consommée par cet ensemble est environ 4200 watts.

Cette source de lumière possède une grande luminance. L'ensemble est sensiblement 4 fois plus intense qu'une "Toronto" classique.

Par contre les raies d'émission nous ont apparu plus larges que les raies émises par les lampes hélicoïdales.

Le fond continu également présente une importance non négligeable : la présence d'électrodes métalliques démontables nuisant à l'établissement d'un vide élevé semble responsable de ce phénomène.

Néanmoins ce montage nous à permis d'obtenir des photographies très rapides de spectres Raman à moyenne résolution. Le tableau IX résume les puissance électriques dissipées par les lampes décrites et donne les intensités relatives du spectre Raman excité par la radiation  $4358 \text{ \AA}$ .

### c) Lasers :

Actuellement ces sources de lumière perdent de leur intérêt et sont remplacées par des sources de lumière à émission stimulée (LASER). Les raies très monochromatiques émises par les lasers ainsi que l'absence du fond continu confèrent à ces sources une aptitude toute particulière à l'excitation des spectres Raman. La géométrie du faisceau Laser se prête extrêmement bien à une illumination de la substance diffusante avec un excellent rendement (39). Sans concentration du faisceau émis par un laser à Argon de 200 mW, l'intensité du spectre Raman est 10 fois supérieure à l'intensité du même spectre obtenu avec une lampe Toronto.

## II . - Spectrographes -

Comme nous l'avons remarqué précédemment les tubes intensificateurs d'images fabriqués actuellement possèdent une résolution médiocre. Il en résulte que la substitution pure

TABLEAU IX : Comparaison des sources de lumière excitatrice

Source	Puissance	Intensité du spectre Raman Unités arbitraires	$4880 \text{ \AA}$
Lampe Hilger	1 600 W	1	
Lampe Toronto			4358 $\text{\AA}$
Lampe triphasée	1 500 W	2	
Lampe hélicoïdale (petite section du tube à décharge)	2 000 W	5	
2 lampes en silice Dupeyrat	4 200 W	8	
Laser à Argon ionisé (sans concentration du faisceau)	120 mW dans la raie 4 880 $\text{\AA}$		20



et simple du récepteur photographique d'un spectrographe par un tube photoélectrique équivaut à diminuer le pouvoir de résolution de l'instrument considéré.

La diminution de résolution peut être compensée en augmentant la dispersion linéaire de l'appareil et trois solutions sont possibles :

- Soit remplacer l'objectif de chambre photographique par un objectif à distance focale plus grande .
- Soit remplacer le système dispersif par un autre système à dispersion angulaire plus grande tout en conservant le même objectif de chambre photographique.
- Soit réaliser une anamorphose du spectre, c'est-à-dire utiliser des systèmes optiques permettant d'effectuer un agrandissement dans la direction perpendiculaire aux raies et une réduction dans la direction parallèle.



Ces différentes solutions ont évidemment des incidences différentes sur la luminosité de l'appareil considéré donc sur l'éclairement à détecter. Ce point demande à être précisé.

1°) Résolution et luminosité des spectrographes :

L'éclairement produit au niveau de la surface sensible du récepteur par une raie de largeur  $\delta\lambda$  a pour expression :

$$E = \frac{\tau A^2 L}{F^2}$$

où  $L$  est la luminance de la source à la longueur d'onde  $\lambda$   
 $F$  la distance focale de l'objectif de chambre photographique limité par un contour rectangulaire de largeur  $A$ .

$\tau$  le coefficient de transmission de l'ensemble du système optique du spectrographe considéré.

$\delta\lambda$  est la largeur de l'image d'une raie monochromatique ou encore la largeur de la fente d'entrée du spectrographe mesurée dans le plan du spectre.

Comme l'ont fait remarquer Jacquinet et Dufour (40) (41) l'expression précédente représente la valeur de l'éclairement de l'image d'une raie si  $\delta\lambda$  est égal à la largeur minimale de l'élément spectral résolu par le récepteur. Dans ce cas, la luminosité et le pouvoir de résolution de l'instrument prennent leur valeur maximale.

$$\delta\lambda = \frac{d\lambda}{di} \cdot \frac{1}{F} \cdot d$$

$d$  étant la limite de résolution du récepteur exprimé en unités de longueur,

$\frac{d\lambda}{di}$  la dispersion angulaire réciproque du système dispersif.

Etant donné un système dispersif et un récepteur photoélectrique de limite de résolution  $d$ , on peut choisir la distance focale de l'objectif de chambre photographique de façon à obtenir la résolution nécessaire au problème spectral envisagé.

Influence sur le gain apparent en éclairement :

Si  $F_1$  et  $F_2$  représentent les distances focales des objectifs utilisés respectivement en photographie directe et en photographie après intensification électronique de façon à avoir des résolutions comparables.

$E_1$  et  $E_2$  les éclairements correspondants pour une raie de largeur  $\delta\lambda$

$$E_2 = E_1 \cdot \left( \frac{F_1}{F_2} \right)^2$$

Comme  $F_2 > F_1$  il s'ensuit une diminution de l'éclairement dont il est nécessaire de tenir compte dans la détermination du gain apporté par les tubes intensificateurs d'images, (ch. V).

2°) Choix de l'élément dispersif du spectrographe :

En fait il est très désavantageux d'augmenter la distance focale de l'objectif de sortie de l'appareil puisque ceci équivaut à étaler sur une grande surface l'information lumineuse à détecter, donc à diminuer l'éclairement dû au signal. La limite de sensibilité de l'instrument est modifiée. Le spectrographe et l'intensificateur d'images qui lui est associé peuvent avoir perdu toute aptitude à résoudre le problème spectral s'il s'agit de détecter des raies Raman faibles. Le remplacement de l'élément dispersif par un système à dispersion angulaire plus grande semble une solution meilleure.

a) On peut envisager d'augmenter la dispersion angulaire des spectrographes à prismes en augmentant le nombre de prismes ou en effectuant plusieurs passages à travers les éléments

dispersifs. Cependant le coefficient de transmission du système optique devient vite trop faible. L'ordre de grandeur de  $\tau$  pour un train de trois prismes en flint lourd est de 50 % .

b) On peut augmenter la dispersion angulaire en utilisant les réseaux de diffraction modernes, c'est-à-dire les réseaux échellette à facettes orientées utilisées par réflexion (réseaux "blazés").

Par un réseau utilisé dans le "blaze" une grande partie de l'énergie lumineuse incidente (de l'ordre de 70 %) (42) se trouve concentrée dans un seul ordre, c'est-à-dire que le réseau constitue un système dispersif plus lumineux que le prisme.

La dispersion angulaire du réseau peut être supérieure à celle du prisme et a pour expression :

$$\frac{di}{d\lambda} = \frac{m n}{\cos i}$$

m ordre d'interférence,

n nombre de traits du réseau par unité de longueur.

La dispersion peut être adaptée au problème spectral en utilisant soit un réseau à grand nombre de traits, soit en travaillant dans un ordre élevé.

Il a été démontré par ailleurs (43) (44) que les réseaux à grand nombre de traits utilisés dans le premier ordre d'interférence convenaient bien à la réalisation de spectrographes Raman à grande dispersion et introduisaient peu de "ghosts".

3°) Anamorphose du spectre :

Les systèmes optiques constitués par un ensemble de dioptries (ou de miroirs) cylindriques permettent contrairement aux systèmes sphériques d'obtenir des grossissements différents dans deux directions perpendiculaires.

a) Combinaison d'une lentille cylindrique convergente et d'une lentille cylindrique divergente (hypergonar).

Les génératrices des cylindres étant parallèles, la distance des lentilles telle que le système soit afocal et de grossissement  $G$ , nous disposons d'une combinaison optique donnant d'un objet à l'infini une image virtuelle à l'infini dont l'un des grossissements est égal à  $G$ , l'autre étant égal à l'unité. Un tel système placé et convenablement orienté devant l'objectif de chambre photographique permet d'augmenter la dispersion linéaire du spectrographe tout en conservant la même hauteur de raie au facteur de transmission près du système cylindrique (45). L'éclairement initial  $E_1$  au niveau du récepteur est devenu

$$E_2 = \frac{E_1}{G}$$

Le même grossissement obtenu par augmentation de la distance focale de l'objectif photographique (§ II, 1°) donne pour valeur de l'éclairement

$$E_2 = \frac{E_1}{(G)^2}$$

b) Combinaison de deux lentilles cylindriques identiques convergentes :

L'anamorphose du spectre peut être réalisée avec deux lentilles cylindriques convergentes identiques orientées de façon que leurs génératrices soient croisées. Un tel système donne d'un objet placé à la distance  $p$  de la première lentille une image à la distance  $p' = p$  de la seconde lentille. Si  $G$  est le grandissement dans une direction, le grandissement dans la direction perpendiculaire est

$$G' = \frac{1}{G} \text{ et } G G' = 1$$

Interposée entre l'image spectrale et le récepteur, cette combinaison optique convenablement orientée permet de multiplier la dispersion angulaire par  $G$  en diminuant la hauteur des raies dans les mêmes proportions.

Au facteur de transmission près de la combinaison optique, l'éclairement :

$$E_2 = \frac{E_1}{G G'} = E_1$$

La diminution de la résolution entraînée par l'utilisation du récepteur photoélectrique est compensée sans changer l'éclairement au niveau du récepteur.

Chapitre V

REALISATION DE SPECTROGRAPHES RAMAN A RECEPTEUR PHOTOELEC-  
TRIQUES D'IMAGES

I . - Spectrographe à prismes à grande dispersion utilisant  
un récepteur amplificateur de luminance -

Nous avons appliqué vers 1962 les principes précédem-  
ment exposés en réalisant un montage avec le tube amplifica-  
teur de luminance CFTH n° 9450 A . (47) (48).

Etant donné le coefficient de réduction électro-optique  
élevé de ce tube, il était indispensable d'employer un spec-  
trographe à grande dispersion. Nous avons donc utilisé un  
instrument réalisé antérieurement (32) (46) dont nous rappel-  
lerons les caractéristiques.

Le spectrographe est un appareil de la Société Générale  
d'Optique dont l'objectif de chambre photographique initial  
(distance focale 470 Mm) a été remplacé par un objectif as-  
tronomique (distance focale 1525 mm). Les caractéristiques  
de l'appareil transformé sont les suivantes :

- Dispersion linéaire réciproque autour de la radiation  
4358 Å = 30 cm<sup>-1</sup>/mm.
- Ouverture A/F de l'ordre de 1/15.
- Résolution maximale : 2 cm<sup>-1</sup>.

La photocathode de l'amplificateur de luminance est pla-  
cée dans le plan du spectre à analyser. Pour permettre des

comparaisons entre la photographie directe du spectre et la photographie après amplification, le faisceau dispersé peut être dirigé vers le récepteur photoélectrique ou la plaque photographique à l'aide du miroir M (fig.17).

#### Montage et caractéristiques du récepteur photoélectrique :

L'amplificateur de luminance est placé dans une enceinte isolante montée sur un banc optique ; un réglage commode du tirage optique peut ainsi être effectué.

L'alimentation du tube est réalisée à partir d'une source de haute tension unique et d'un diviseur de tension permettant d'appliquer :

- 24 kV sur l'anode A.
- 1,5 à 2,5 kV sur l'électrode de focalisation  $g_2$
- 0 à 200 V sur l'électrode d'uniformité  $g_1$  (fig.7)

Le diamètre utile de la photocathode est de 100 mm (rayon de courbure 200 mm) le diamètre de l'écran fluorescent 14 mm.

Le pouvoir de résolution du tube est pratiquement constant dans la région centrale de la photocathode (diamètre 50 mm) est égal à 45 paires de lignes par centimètre.

La combinaison de deux objectifs angénieux (25 mm, F/0,95) montés tête bêche permet de photographier l'écran fluorescent au grandissement 1.

#### Caractéristiques de l'instrument :

En limitant la surface utile de la photocathode à une calotte sphérique centrale de 50 mm de diamètre :

- L'intervalle spectral analysé au voisinage de la raie  $4358 \overset{\circ}{\text{Å}}$  est  $1500 \text{ cm}^{-1}$ .
- La dispersion sur le récepteur photographique =  $210 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ .
- La résolution de l'ordre de  $18 \text{ cm}^{-1}$ .

Etant donnés la faible ouverture de la chambre photographique et le très bas pouvoir de résolution du tube la courbure de la photocathode n'est pas gênante.

#### Application à la photographie des spectres optiques :

Le spectre d'émission d'une veilleuse à argon de faible puissance est utilisé pour déterminer le gain en temps de pose apporté par l'amplification électro-optique. Au voisinage de la raie  $4358 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , ce spectre est obtenu par photographie de l'écran fluorescent après un temps de pose de l'ordre de la seconde sur film Kodak TRI.X (fig.18). La comparaison avec un cliché de même densité obtenu sur plaque 103aD par photographie directe du spectre permet d'estimer le gain corrigé de la perte de résolution (ch.III § 4). Ce gain effectif est de l'ordre de 10. La fig.18 bis illustre le pouvoir de résolution de l'appareil.

#### II. - Spectrographes à réseau et à récepteurs photoélectriques d'images.

Les premiers résultats intéressants obtenus avec le montage précédent nous ont amenés à concevoir un spectrographe à réseau plus lumineux directement adaptable au récepteur amplificateur de luminance (49).

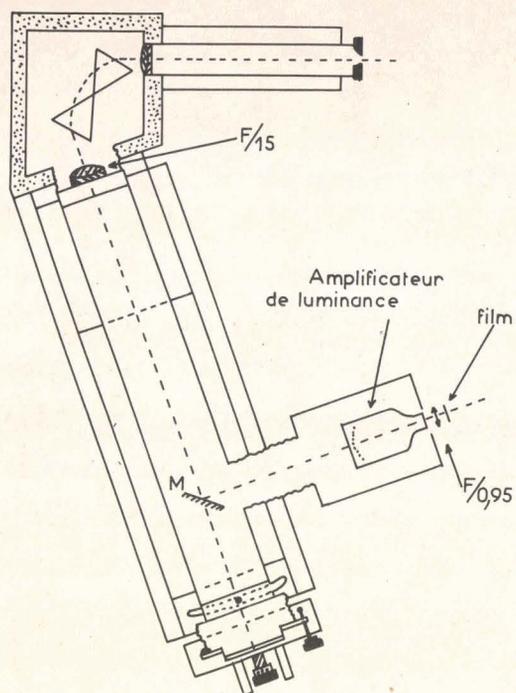


Fig. 17 - Spectrographe à prismes.

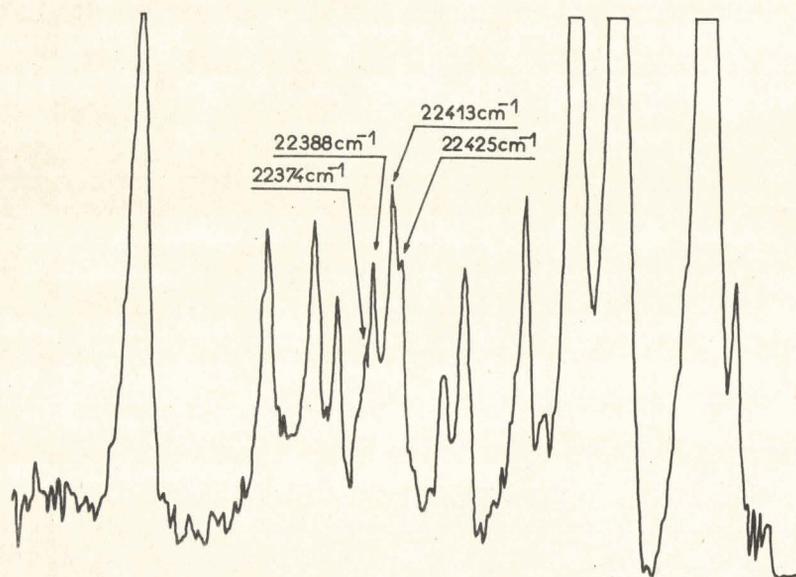


Fig. 18 bis.



BUS  
LILLE

- Spectrographe à réseau - (fig.19)

- Collimateur = miroir de rayon de courbure 2000 mm  
diamètre 250 mm.
- Système dispersif : réseau plan Baush and Lomb  
surface gravée 102 x 128 mm  
2160 traits par millimètre  
"blaze" très large avec maximum vers  
4000 Å, angle de blaze 25°35'.
- Objectif de chambre photographique :  
Distance focale 600 mm  
Diamètre de la pupille d'entrée 125 mm.

Un banc d'optique reçoit le porte réseau, l'objectif de chambre photographique et un récepteur photoélectrique ou un porte châssis photographique. Ces trois éléments du spectrographe sont amovibles. Il est possible de modifier très facilement les caractéristiques de l'appareil par substitution de l'un ou l'autre de ces éléments.

Le réseau est monté sur un support tournant autour d'un axe vertical et commandé par une vis tangentielle sans fin. Ce dispositif permet de déplacer commodément le domaine spectral analysé.

- Caractéristiques du spectrographe -

- L'angle entre le faisceau incident et le diffracté est de l'ordre de 40°.
- Compte tenu de l'inclinaison du réseau et du profil en échelottes (ombre des facettes) l'ouverture effective de la chambre photographique à 4358 Å est de l'ordre de F/7.

- Dispersion linéaire réciproque au voisinage de  $4358 \text{ \AA}$   
=  $30 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ .

- Dispersion linéaire réciproque au voisinage de  $5350 \text{ \AA}$   
=  $25 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ .

1°) Récepteur amplificateur de luminance CFTH.

a) Les dispersion et résolution mesurées sur l'écran fluorescent du tube sont respectivement de l'ordre de  $210 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  et  $18 \text{ cm}^{-1}$ . L'intervalle spectral analysé au voisinage de la raie  $4358 \text{ \AA}$  est  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Ces caractéristiques ne sont pas changées par rapport au montage comportant le spectrographe à deux prismes.

Par contre, nous avons pu vérifier que la luminosité du spectrographe à réseau était supérieure à celle du spectrographe à prismes. Le spectre d'émission de l'argon qui nous avait servi de test dans le montage précédent est enregistré après un temps de pose de 0,1 seconde. Pour une résolution égale, on constate un gain en luminosité de l'ordre de 10.

b) Il était d'autre part intéressant de connaître la courbe de réponse spectrale (fig.20) de l'ensemble spectrographe à réseau - amplificateur de luminance CFTH.

Montage adopté pour le relevé de la courbe de réponse spectrale :

- La fente du spectrographe est éclairée par une lampe stabilisée à filament de tungstène à  $2800^\circ\text{K}$ .

- Une fente placée dans le plan focal du spectrographe isole une bande spectrale de longueur d'onde moyenne  $\lambda$  et de largeur égale à  $30 \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande spectrale est projetée

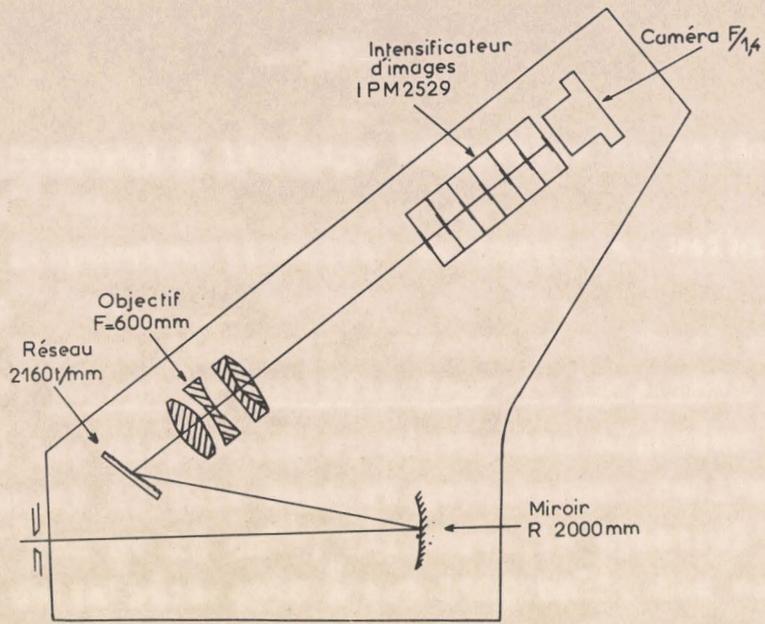


Fig. 19 - Spectrographe à réseau.

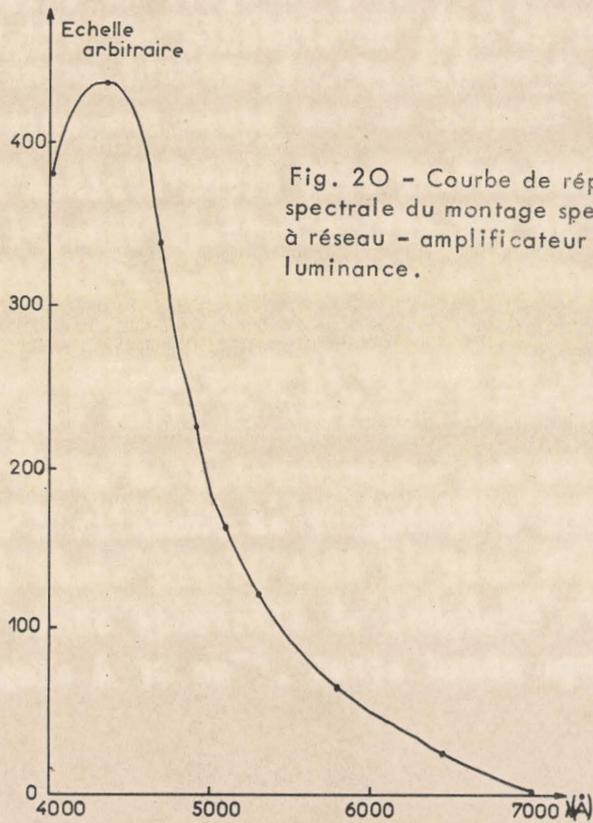


Fig. 20 - Courbe de réponse spectrale du montage spectrographe à réseau - amplificateur de luminance.

BUS  
LILLE

sur la photocathode de l'amplificateur de luminance.

- Un photomultiplicateur mesure l'énergie lumineuse  $E_\lambda$  diffusé par l'écran fluorescent du tube.

Par rotation du réseau, on mesure successivement  $E_\lambda$  en fonction de la longueur d'onde moyenne  $\lambda$ .

Connaissant la courbe d'émission spectrale de la source à tungstène à 2800°K, on calcule les valeurs de  $E_\lambda$  qui correspondraient à une source rayonnant la même énergie à toutes les longueurs d'onde.

L'allure de la courbe illustrée par la fig.20 montre un maximum de sensibilité vers 4 400 Å. On peut constater également qu'il est possible d'envisager l'analyse des spectres excités par des radiations de grande longueur d'onde.

## 2) Récepteur d'images à dynodes :

a) - Intensificateur d'images 20<sup>th</sup> Century IPM 2529 -  
Caractéristiques du tube :

Photocathode S 11 à rendement quantique de l'ordre de 10 % à la longueur d'onde du maximum de sensibilité 4400 Å.  
Forme circulaire, diamètre utile 29 mm.

Grandissement électro-optique 1 .

Ecran fluorescent type P 11 à fluorescence bleue.

5 dynodes multiplicatrices en KCl sur support d' $Al_2O_3$ .

Gain photonique au maximum de sensibilité 45.000 .

Emission d'obscurité 600 scintillation  $cm^{-2} S^{-1}$ .

Résolution 30 paires de lignes par millimètre.

- Montage électrique :

La focalisation électro-optique de l'intensificateur d'images est obtenue par combinaison de champs électrostatique et magnétique homogènes et parallèles à l'axe du tube.

Le tube fonctionne avec une tension électrique de 35 kV appliquée entre la photocathode et l'écran fluorescent. Cette tension est fournie par un générateur Brandenburg MR50R. L'écran est porté à un potentiel positif par rapport à la photocathode.

Les tensions à appliquer aux dynodes et à l'écran fluorescent sont obtenues à partir d'un diviseur extérieur au tube (fig.21) réalisé avec des résistances stables immergées dans une huile au pouvoir isolant élevé (huile ESSO univolt TR 10 WS). Des contacteurs en stéatite et des potentiomètres à piste hélicoïdale permettent d'ajuster les potentiels des différents étages de façon à atteindre une focalisation électro-optique optimale.

Le champ magnétique est assuré par un solénoïde alimenté en courant continu. Ce solénoïde se compose de 14 galettes juxtaposées et séparées par des ailettes de refroidissement en aluminium, permettant de limiter l'échauffement des bobines (fig.22). Pour éviter la divergence du champ magnétique aux extrémités du solénoïde les paires de galettes A sont constituées d'un plus grand nombre de spires que les galettes B (3770 au lieu de 2375). Les caractéristiques des bobines sont telles que montées en série et parcourues par un courant de 1 mA, elles créent un champ magnétique de 1 gauss. A une alimentation primitivement obtenue à partir du secteur alternatif stabilisé et redressé, nous avons préféré l'alimentation par batterie d'accumulateurs assurant ainsi une plus grande stabilité de l'intensité du courant dans le

solénoïde. Pour la commodité du réglage de l'homogénéité du champ magnétique les 4 galettes A et les 10 galettes B sont alimentées par deux circuits réglables indépendamment (fig.23).

- Mise au point et réglage -

Les potentiels des différents étages sont amenés aux valeurs approximatives indiquées par le constructeur :

D <sub>1</sub>	5,2 kV	D <sub>4</sub>	4,6 kV
D <sub>2</sub>	4,3 kV	D <sub>5</sub>	4,4 kV
D <sub>3</sub>	4,6 kV	Ecran	12,0 kV

Le champ magnétique est mesuré dans l'axe du solénoïde et réglé à 380 gauss.

Le tube est alors placé dans l'axe de solénoïde et on procède à un réglage fin de la focalisation. Au moyen d'un objectif de bonne qualité on forme sur la photocathode l'image d'une mire à traits blancs et noirs, éclairée par la lumière atténuée d'une veilleuse à argon. La mire reproduite sur l'écran fluorescent est observée au moyen d'une lunette de grossissement 30. Un ajustement successif de chacun des étages du diviseur, complété par un réglage fin du champ magnétique permet d'atteindre une résolution de 30 paires de lignes par millimètre.

Des stabilités de l'ordre de 0,1 % de la haute tension et du champ magnétique sont nécessaires à l'obtention d'une image stable.

- Application à la photographie des spectres optiques(50)

Le solénoïde est fixé sur une plateforme pouvant se déplacer sur le banc d'optique du spectrographe. Un ensemble

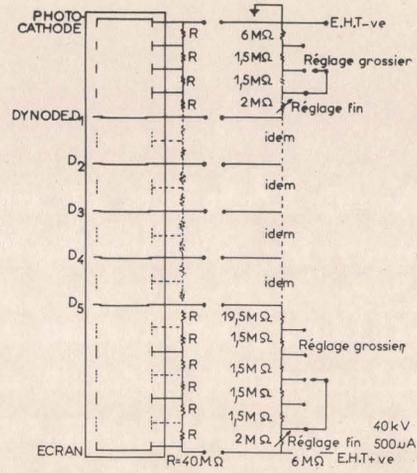


Fig. 21.

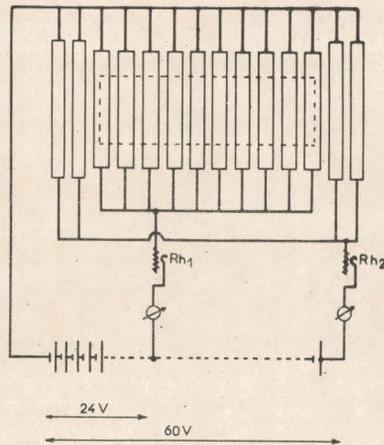
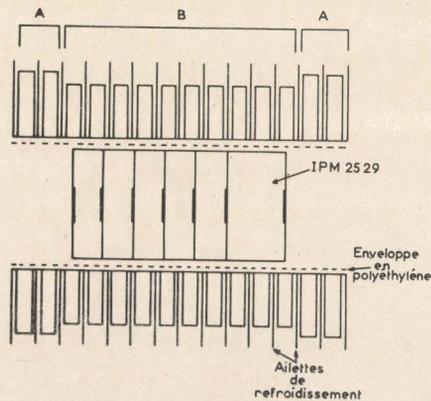


Fig. 22 - Alimentation électrique du Solénoïde.



BUS  
LILLE

Fig. 23 - Solénoïde

de roulements à billes assure une translation facile et précise de la plateforme parallèlement à l'axe optique de l'objectif de chambre photographique. Ce dispositif permet de placer avec précision la photocathode de l'intensificateur d'images dans le plan du spectre à analyser.

La photographie de l'écran fluorescent du tube est effectuée par la combinaison de deux objectifs de projection Angénieux (F/1,4) placés tête bêche.

- Les dispersion D, résolution R et largeurs spectrales L analysées sont les suivantes :

	D	R	L
autour de $4\ 358\ \overset{\circ}{\text{Å}}$	$30\ \text{cm}^{-1}/\text{mm}$	$5\ \text{cm}^{-1}$	$600\ \text{cm}^{-1}$
autour de $5\ 350\ \overset{\circ}{\text{Å}}$	$25\ \text{cm}^{-1}/\text{mm}$	$5\ \text{cm}^{-1}$	$500\ \text{cm}^{-2}$

- Gain effectif mesuré en temps de pose par rapport à la photographie directe. Nous prenons toujours le spectre peu intense émis par une veilleuse à argon. Des photographies directes du spectre et des photographies après intensification électronique sont réalisées dans deux régions spectrales différentes  $4\ 358\ \overset{\circ}{\text{Å}}$  et  $5\ 350\ \overset{\circ}{\text{Å}}$ . Des clichés fournis par ces expériences nous avons extrait les clichés de même densité et comparé les temps de pose (Fig;24).

Les résultats de ces expériences sont reportés dans le tableau suivant :

Fig. 24 : La comparaison des clichés n°I et II met en évidence une dégradation de la résolution relativement faible quand le spectre est enregistré après intensification électrooptique. Le pouvoir de résolution de l'ordre de  $2 \text{ cm}^{-1}$  en photographie directe est ramené à une valeur de l'ordre de  $5 \text{ cm}^{-1}$ , après intensification.

Les photographies III et IV représentent les spectres de l'Argon dans des régions spectrales voisines de  $5350 \text{ \AA}$  et  $5460 \text{ \AA}$ . La résolution est de l'ordre de  $5 \text{ cm}^{-1}$ . Les mêmes clichés obtenus en photographie directe demandent des temps de pose de l'ordre de 85 minutes.



Photo directe

Temps de pose = 20 minutes

N° I

Spectre de l'Argon au voisinage de  $4358 \text{ \AA}$



Photo après intensification

Temps de pose = 1 seconde

N° II

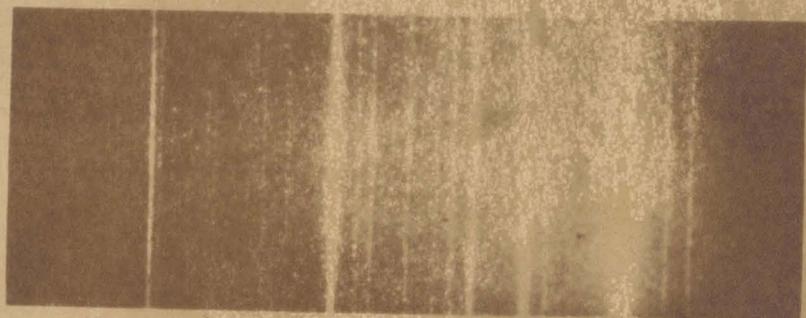


Spectre de l'Argon au voisinage de  $5350 \text{ \AA}$

Photo après intensification

Temps de pose = 2 secondes

N° III



Spectre de l'Argon au voisinage de  $5460 \text{ \AA}$

Photo après intensification

Temps de pose = 2 secondes

N° IV



Fig. 24

	: Spectre de l'Argon	: Spectre de l'Argon
	: au voisinage de	: au voisinage de
	: 4358 Å	: 5350 Å
-----	-----	-----
temps de pose en photo-	: 20 minutes sur	: 85 minutes sur
graphie directe	: plaques 103aD	: plaques 103aD
-----	-----	-----
Temps de pose après in-	: 1 seconde sur	: 2 secondes sur
tensification	: film Kodak TRI.X.	: film Kodak TRI.X.
-----	-----	-----
Gain mesure = <u>gain appa-</u>	: de l'ordre de	: de l'ordre de
<u>rent</u> en temps de pose	: 1 200	: 2 500
-----	-----	-----
<u>Gain effectif</u> en temps	: de l'ordre de	: de l'ordre de
de pose	: 300	: 600
	:	:

Pour ces expériences nous avons utilisé des émulsions photographiques présentant le maximum de sensibilité pour la répartition spectrale de l'énergie lumineuse à détecter : La plaque 103aD en photographie directe, le film Kodak TRI.X. pour la photographie après intensification électronique.

Le gain mesuré est un gain apparent en temps de pose ; qu'il faut corriger d'un facteur tenant compte de la perte de résolution (ch.III § 4) entraînée par l'emploi du tube électronique. Si nous estimons que la résolution est deux fois moins bonne qu'en photographie directe les gains effectifs en temps de pose sont de l'ordre de 300 à 4358 Å et 600 à 5350 Å. Nous avons pu constater que la photocathode du tube

IPM 2529 présentait encore une sensibilité non négligeable à  $6328 \text{ \AA}$ . Un gain effectif en temps de pose de l'ordre de 6 est obtenu en utilisant la plaque 103aF en photographie directe et le film Kodak TRI.X. pour la photographie après intensification électro-optique.

b) Intensificateur d'images English Electric P 829 D -

Il s'agit d'un tube sélectionné acquis récemment et avec lequel nous n'avons pu encore réaliser que des essais limités. Le montage précédemment décrit et utilisé pour le tube IMP 2529 a permis de tester l'intensificateur P 829 D. Néanmoins quelques transformations sont nécessaires pour obtenir une focalisation électro-optique optimale.

Caractéristiques du tube :

Photocathode S 20 de rendement quantique

10 % à	4 300 $\text{\AA}$
12 % à	5 500 $\text{\AA}$
3 % à	7 000 $\text{\AA}$
0,7% à	8 000 $\text{\AA}$

forme circulaire, diamètre utile 25,4 mm.

Grandissement électro-optique : 1

Ecran fluorescent P 11

Gain photonique à  $4\ 400 \text{ \AA}$  : 230 000

Emission d'obscurité : 5 scintillations  $\text{cm}^{-2} \text{ S}^{-1}$

Résolution 30 paires de lignes par millimètre.

Nous avons pu vérifier que la sensibilité de ce tube aux grandes longueurs d'onde est très supérieure à celle de l'IPM 2529. L'émission d'obscurité est 100 fois plus faible.

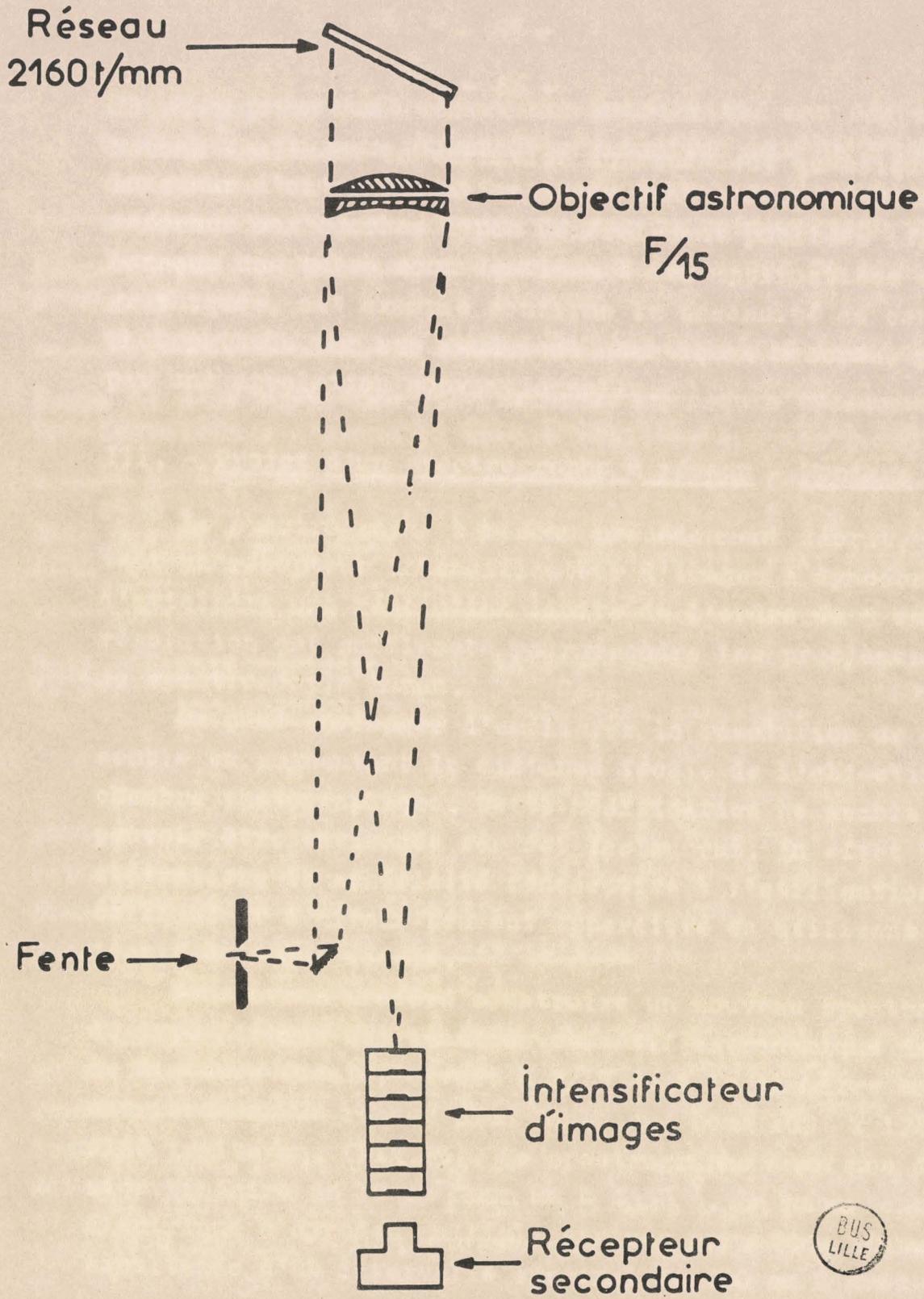
Notons également la variation du rendement quantique avec la longueur d'onde, variation assez inattendue, si nous nous référons aux courbes types généralement publiées (fig.3). Lorsque ces tubes sont destinés à des applications spectrographiques, cet exemple confirme la nécessité de connaître la photocathode par ses rendements quantiques mesurés, plutôt que par une appellation conventionnelle.

### III. - Projet d'un spectrographe à réseau - Montage Littrow -

Le spectrographe à réseau précédemment décrit, comportant un récepteur intensificateur d'images à dynodes permet d'atteindre une résolution limite de l'ordre de  $5 \text{ cm}^{-1}$ . Cette résolution est suffisante pour résoudre les problèmes courants de spectroscopie Raman.

On peut envisager d'améliorer la résolution de cet ensemble en augmentant la distance focale de l'objectif de chambre photographique. Cette modification ne semble pas pouvoir être envisagée sur cet instrument. En effet les aberrations de sphéricité consécutive à l'utilisation d'un collimateur à miroir peuvent apparaître en utilisant un objectif à longue focale.

Nous avons préféré construire un nouveau spectrographe du type Littrow utilisant un objectif astronomique de 1908 mm de distance focale, ouvert à F/15 dont le diamètre couvre entièrement un réseau plan Baush and Lomb 102 x 128 mm, 2160 traits/mm. (Fig.25). Ce spectrographe aura une dispersion linéaire de  $10 \text{ cm}^{-1}$  par mm à  $4358 \text{ \AA}$ . Le récepteur photoélectrique à dynodes multiplicatrices permettra l'analyse simultanée d'un intervalle spectral de  $200 \text{ cm}^{-1}$  avec une limite



BUS  
LILLE

Fig. 25 - Montage de Littrow.

de résolution qui devrait atteindre  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Ce montage en cours de réalisation doit convenir parfaitement à l'analyse de la structure fine des raies et à l'étude des spectres Raman de gaz qui nécessitent par la méthode de photographie classique des temps de pose extrêmement longs.

#### IV. - Comparaison des qualités de ces montages - (tableau X).

Les résultats obtenus avec les montages décrits montrent l'intérêt présenté par les récepteurs photoélectriques d'images pour l'analyse simultanée des spectres peu intenses. Les gains effectifs importants en temps d'enregistrement obtenus avec les tubes intensificateurs d'images confèrent à ces systèmes une aptitude à l'analyse rapide des spectres.

La diminution du temps nécessaire à l'obtention du spectre ne peut présenter en fait qu'un intérêt mineur pour l'étude d'un phénomène lumineux de longue durée et indépendant du temps. Par contre, si le phénomène lumineux est bref ou manifeste une évolution rapide en fonction du temps, la diminution des temps d'enregistrement obtenue par la méthode proposée se traduit par la possibilité d'obtenir des informations spectrales que ne permettait pas la photographie directe.

Nous avons vu également que le faible pouvoir de résolution des récepteurs photoélectriques d'images pouvait être compensé par l'utilisation de spectrographes à grande dispersion. Le résultat de cette compensation est une diminution du gain effectif. La largeur spectrale explorée, limitée par le diamètre de la photocathode, devient faible si la résolution exigée est grande comme c'est le cas pour le montage Littrow.

TABLEAU X : Comparaison des qualités des spectrographes à récepteur photoélectrique d'images.

Spectro- graphe	Récepteur photoélectri- que	Largeur spectra- le explorée	Dispersion	Résolution	Gain effectif mesuré en temps de pose par rap- port à la photographie directe					
		4358 Å : 5350 Å	4358 Å : 5350 Å	4358 Å : 5350 Å	4358 Å : 5350 Å : 6328 Å					
Spectro- graphe à 2 prismes	CFTH 9450 A	1500 cm <sup>-1</sup>	210 cm <sup>-1</sup> /mm	~ 15 cm <sup>-1</sup>	~ 10					
Spectrogra- phe à ré- seau	CFTH 9450 A	1500 cm <sup>-1</sup>	1250 cm <sup>-1</sup>	210 cm <sup>-1</sup> /mm	175 cm <sup>-1</sup> /mm	~ 15 cm <sup>-1</sup>	~ 12 cm <sup>-1</sup>	~ 10		
	IPM 2529	600 cm <sup>-1</sup>	500 cm <sup>-1</sup>	30 cm <sup>-1</sup> /mm	25 cm <sup>-1</sup> /mm	~ 5 cm <sup>-1</sup>	~ 5 cm <sup>-1</sup>	~ 300	~ 600	~ 6
Projet spectrogra- phe à ré- seau et à montage Littrow	Intensifica- tion d'ima- ges à dyno- des IPM 2529 ou P 829 D	200 cm <sup>-1</sup>		10 cm <sup>-1</sup> /mm		~ 2 cm <sup>-1</sup>				

Notons que si la largeur du domaine spectral à analyser est supérieur au diamètre de la photocathode, on peut envisager un découpage de ce domaine en plusieurs bandes. Le découpage s'effectue suivant une direction parallèle aux raies et les bandes obtenues, reprises séparément par des systèmes optiques à miroir peuvent être projetées, décalées en hauteur les unes au-dessus des autres sur la photocathode du récepteur d'images.

La détermination des gains effectifs en temps d'enregistrement confirme qu'un tube à un seul étage comme le CFTH 9450 A ne peut apporter un gain très important. Ce tube photoélectrique qui n'est d'ailleurs pas destiné à des applications spectroscopiques, peut néanmoins résoudre des problèmes spectraux ne nécessitant pas une grande résolution.

Nous pouvons vérifier d'autre part la faible sensibilité aux radiations de grande longueur d'onde de la photocathode S 11 du tube IEM2529. Cette sensibilité est illustrée par un gain effectif de l'ordre de 6 à  $6328 \text{ \AA}$ . L'utilisation de l'intensificateur d'images P829D doit permettre un gain plus important dans cette région spectrale étant donnés les rendements quantiques de sa photocathode.

## Chapitre VI

### EXEMPLES D'APPLICATIONS

Les exemples d'applications que nous présentons ont pour objectif principal de montrer la rapidité avec laquelle il est possible, avec la méthode proposée, d'obtenir un enregistrement simultané d'un grand nombre de raies. Les exemples choisis sont extraits d'un travail d'ensemble orienté vers l'étude de petites molécules minérales participant à des réactions de réorganisation structurale au cours de réactions chimiques ou sous l'influence de paramètres physiques.

Nous ne prétendons donc pas dans ce chapitre résoudre des problèmes structuraux nouveaux mais plutôt illustrer les possibilités d'une méthode nouvelle d'analyse du spectre Raman.

#### I. - Spectres Raman excités par la raie 4358 Å<sup>o</sup> du mercure -

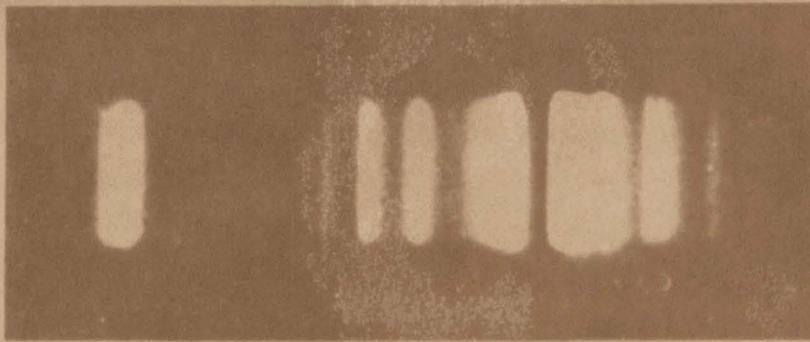
1°) - Récepteur amplificateur de brillance CFTH 9450 Å.

Source de lumière = 2 lampes Dupeyrat.

Spectrographe à réseau, ouverture effective F/7 (fig.19).

Dispersion linéaire au niveau du récepteur secondaire = 210 cm<sup>-1</sup>/mm à 4358 Å<sup>o</sup>.

La fig.26 représente des spectres Raman obtenus après des temps de pose photographique sur film Kodak TRI.X. inférieurs au dixième de seconde pour une fente d'entrée du spectrographe égale à 10 cm<sup>-1</sup>. Un appareil exclusivement optique



$\text{PBr}_3 + \text{PCl}_3$   
 temps de pose =  
 $2 \cdot 10^{-2}$  seconde

$380\text{cm}^{-1}$   $198\text{cm}^{-1}$   $162\text{cm}^{-1}$   $116\text{cm}^{-1}$   $4358 \text{ \AA}$   
 400  $\text{PClBr}_2$   $(\text{PBr}_3)$



$\text{PFBr}_2$  dans  $\text{CCl}_4$   
 temps de pose =  
 $10^{-1}$  seconde

$459\text{cm}^{-1}$   $313\text{cm}^{-1}$   $257\text{cm}^{-1}$   $217\text{cm}^{-1}$   $126\text{cm}^{-1}$   $4358 \text{ \AA}$   
 $(\text{CCl}_4)$   $\text{CCl}_4$   $\text{PFBr}_2$   $(\text{CCl}_4)$   $(\text{PFBr}_2)$   
 $230\text{cm}^{-1}$   
 $(\text{PFBr}_2)$



Fig. 26

et de même pouvoir de résolution demande un temps d'enregistrement de l'ordre de la seconde pour obtenir ces spectres.

L'excitatrice apparait partiellement masquée sur les clichés. Un éclaircissement excessif du tube étant néfaste pour la photocathode, un cache opaque placé au niveau de la fenêtre d'entrée du tube amplificateur empêche la raie  $4358 \text{ \AA}$  d'atteindre la couche photoémissive.

2°) Récepteur intensificateur d'images 20 th Century IMP 2529 :

Source de lumière : lampe à mercure excitée en haute fréquence (51), puissance 2 kW.

Spectrographe à réseau, ouverture effective =  $F/7$  (fig.19).

Dispersion linéaire au niveau du récepteur secondaire :  $30 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  à  $4358 \text{ \AA}$  .

Des exemples de spectres Raman obtenus par cet ensemble sont présentés fig.27 . Les temps de pose sont toujours inférieurs au dixième de seconde sur film Kodak TRI.X. pour une fente d'entrée du spectrographe égale à  $3 \text{ cm}^{-1}$ . Le système exclusivement optique équivalent à cet appareil exige des temps d'enregistrement de l'ordre de 30 secondes.

La qualité des spectres est très satisfaisante pour l'enregistrement de spectres Raman exigeant une résolution de l'ordre de  $5 \text{ cm}^{-1}$ .



$^{30}\text{PBr}_3 + \text{PCl}_3$   
 temps de pose =  
 $10^{-2}$  seconde.

$19\text{cm}^{-1}$   $19\text{cm}^{-1}$   $132\text{cm}^{-1}$   $4358 \text{ \AA}$   
 (PBr) PBr  $116\text{cm}^{-1}$



$\text{CCl}_4$   
 Temps de pose =  
 $4 \cdot 10^{-2}$  seconde

$459\text{cm}^{-1}$   $313\text{cm}^{-1}$   $217\text{cm}^{-1}$   $4358 \text{ \AA}$



$\text{PBr}_2 + \text{PCl}_2 =$   
 $2 \text{ PClBr}$   
 temps de pose =  
 $10^{-1}$  seconde

$\text{PCl}_2$   $327\text{cm}^{-1}$   $\text{PClBr}$   $302\text{cm}^{-1}$   $126\text{cm}^{-1}$   $\text{PBr}_2$   $4358 \text{ \AA}$



II . - Spectres Raman excités par la raie 5350 Å du Thallium :

Source de lumière : lampe annulaire en silice fondue, contenant du Thallium métallique.

La lampe est excitée en haute fréquence et la raie 5350 Å est émise avec un très bon rendement (52).

Spectrographe à réseau, ouverture effective F/7, (fig.19).

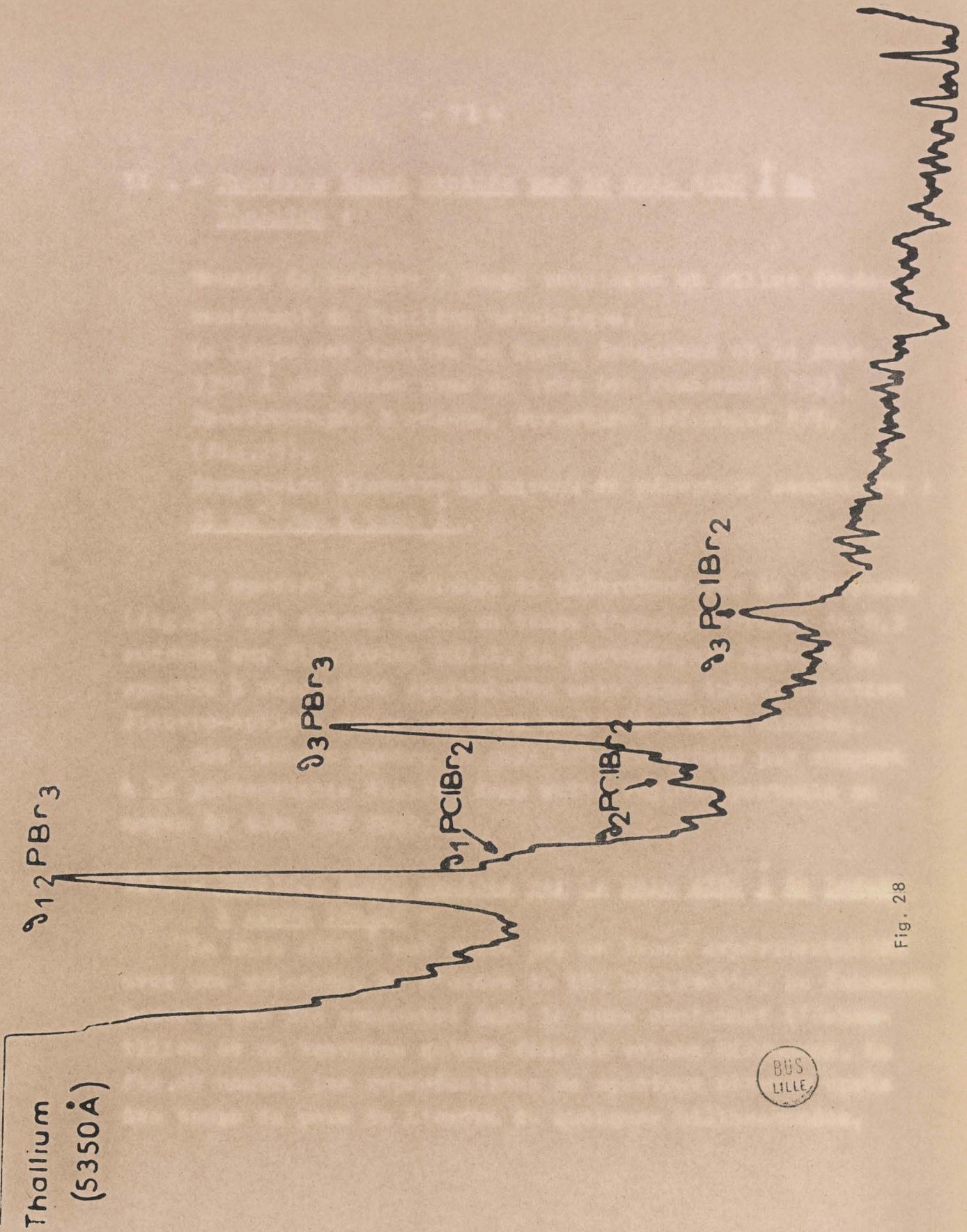
Dispersion linéaire au niveau du récepteur secondaire : 25 cm<sup>-1</sup>/mm à 5350 Å.

Le spectre d'un mélange de chlorobromures de phosphore (fig.28) est obtenu après un temps d'enregistrement de 0,5 seconde sur film Kodak TRI.X. La photographie directe du spectre à résolution équivalente mais sans intensification électro-optique exige une pose de l'ordre de 5 minutes.

Cet exemple montre le gain notable obtenu par rapport à la photographie directe dans cette région spectrale au moyen du tube IMP 2529.

III. - Spectres Raman excités par la raie 4880 Å du Laser à Argon ionisé -

La raie 4880 Å est émise par un laser expérimental CGE avec une puissance de l'ordre de 120 milliwatts. Le faisceau laser n'est pas concentré dans la cuve contenant l'échantillon et ne traverse qu'une fois le volume diffusant. La fig.29 montre les reproductions de spectres obtenus après des temps de pose de l'ordre de quelques millisecondes,



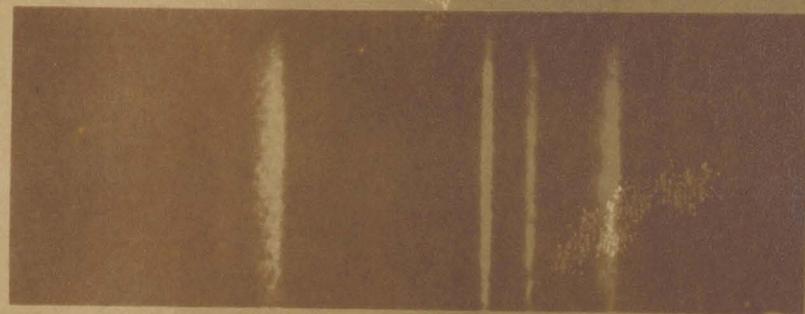
BUS  
LILLE

Fig. 28



Mélange  
Benzène-Toluène  
Temps de pose = 10  
millisecondes

1003  $\text{cm}^{-1}$  (Toluène)      992  $\text{cm}^{-1}$  (Benzène)



$\text{PBr}_3$   
Temps de pose = 0,5  
milliseconde

380  $\text{cm}^{-1}$       162  $\text{cm}^{-1}$       116  $\text{cm}^{-1}$       488 Å  
400



$\text{CCl}_4$   
Temps de pose = 2  
millisecondes

459  $\text{cm}^{-1}$       313  $\text{cm}^{-1}$       217  $\text{cm}^{-1}$       3880 Å



Fig.29

avec le tube IPM 2529 placé dans le plan focal du spectrographe à réseau ouvert à F/7.

IV . - Etude de réactions d'échange d'halogènes . -

Les réorganisations structurales mettant en jeu un échange d'halogènes entre les halogénures du phosphore III ont été mises en évidence il y a déjà quelques années par Delwaulle et François (53) (56). L'étude par spectroscopie Raman a rendu possible la caractérisation de molécules nouvelles, qu'aucune autre méthode ne pouvait mettre en évidence. Les spectrographes et les sources de lumière dont disposaient Delwaulle et François, à cette époque, ne leur permettaient pas de suivre l'évolution de ces réactions d'échanges étant donné que souvent la réaction était terminée bien avant la fin du temps de pose photographique nécessaire à l'obtention du spectre.

Nous avons repris ces études avec des instruments plus rapides.

1°) - Echange d'halogènes entre  $\text{PCl}_3$  et  $\text{PBr}_3$

La réaction d'échange d'halogènes entre  $\text{PCl}_3$  et  $\text{PBr}_3$  est une réaction équilibrée (53) donnant lieu à la formation de  $\text{PCl}_2\text{Br}$  et  $\text{PClBr}_2$ .



Les fréquences des raies Raman de ces molécules sont connues et permettent de caractériser les molécules en présence (tableau XI). Sans que nous soyons encore en mesure d'apporter une justification, nous avons constaté au cours de nombreuses expériences que la durée de la réorganisation

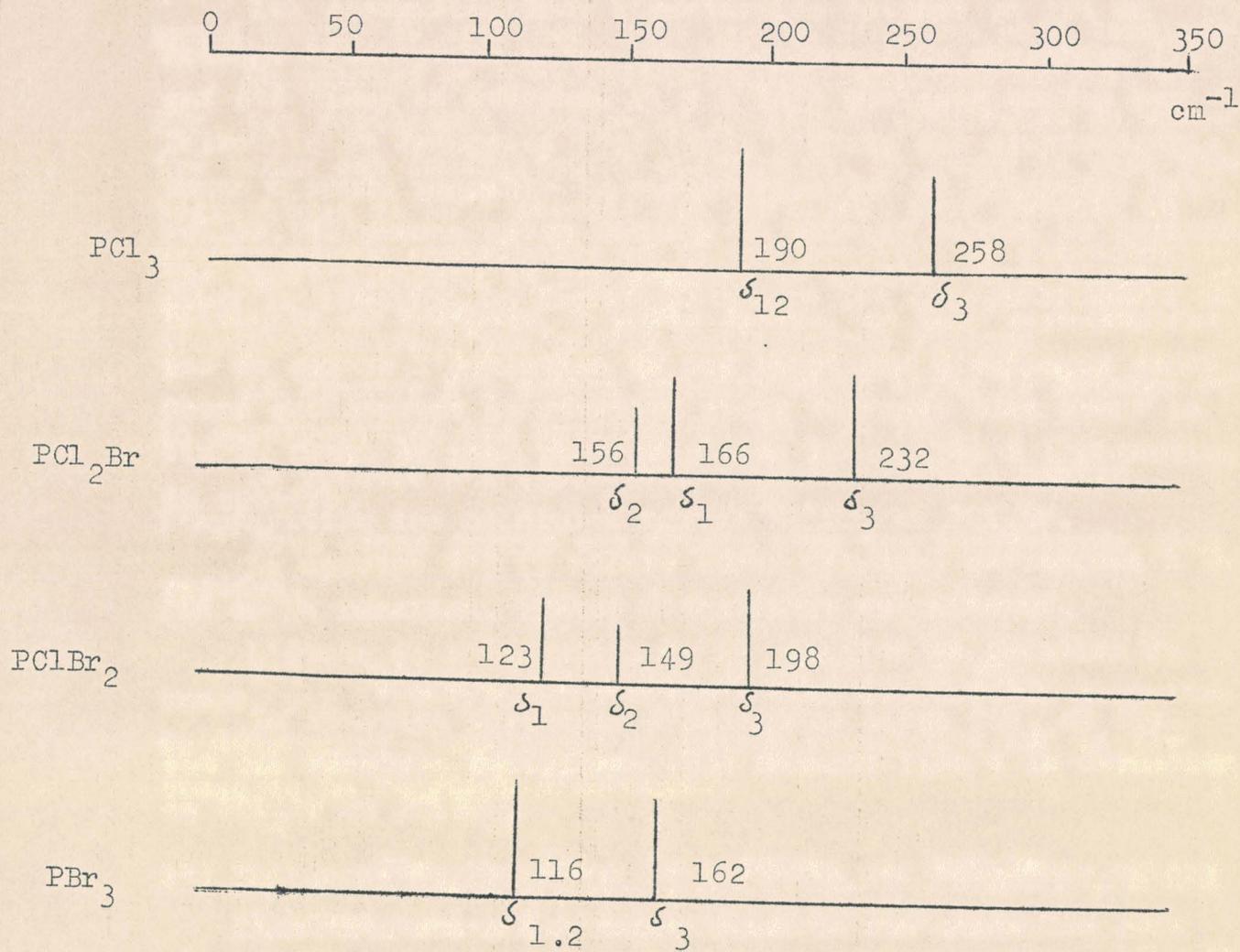


TABLEAU : XI

structurale d'un mélange de  $\text{PCl}_3$  et  $\text{PBr}_3$  est très variable. Des mélanges atteignant couramment leur équilibre au bout de quelques minutes, alors que d'autres demandent plusieurs heures.

Dans le cas où la réaction est très rapide, la méthode que nous avons mise au point permet l'enregistrement d'un grand nombre de spectres avant que la réaction soit terminée.

Un mélange en proportions équimoléculaires de  $\text{PCl}_3$  et  $\text{PBr}_3$  est rapidement réalisé et l'analyse simultanée du spectre Raman est immédiatement entreprise. Un temps de pose photographique de  $10^{-2}$  seconde est suffisant pour obtenir un spectrogramme exploitable et il est possible de cinématographier la réaction. La figure 30 montre les enregistrements au microphotomètre d'une partie des spectres obtenus.

Le spectre N°1 obtenu immédiatement après le mélange est la superposition des spectres de  $\text{PCl}_3$  et  $\text{PBr}_3$ .

Le spectre N°2 (30 secondes après mélange) montre l'apparition des molécules mixtes  $\text{PClBr}_2$  et  $\text{PCl}_2\text{Br}$ .

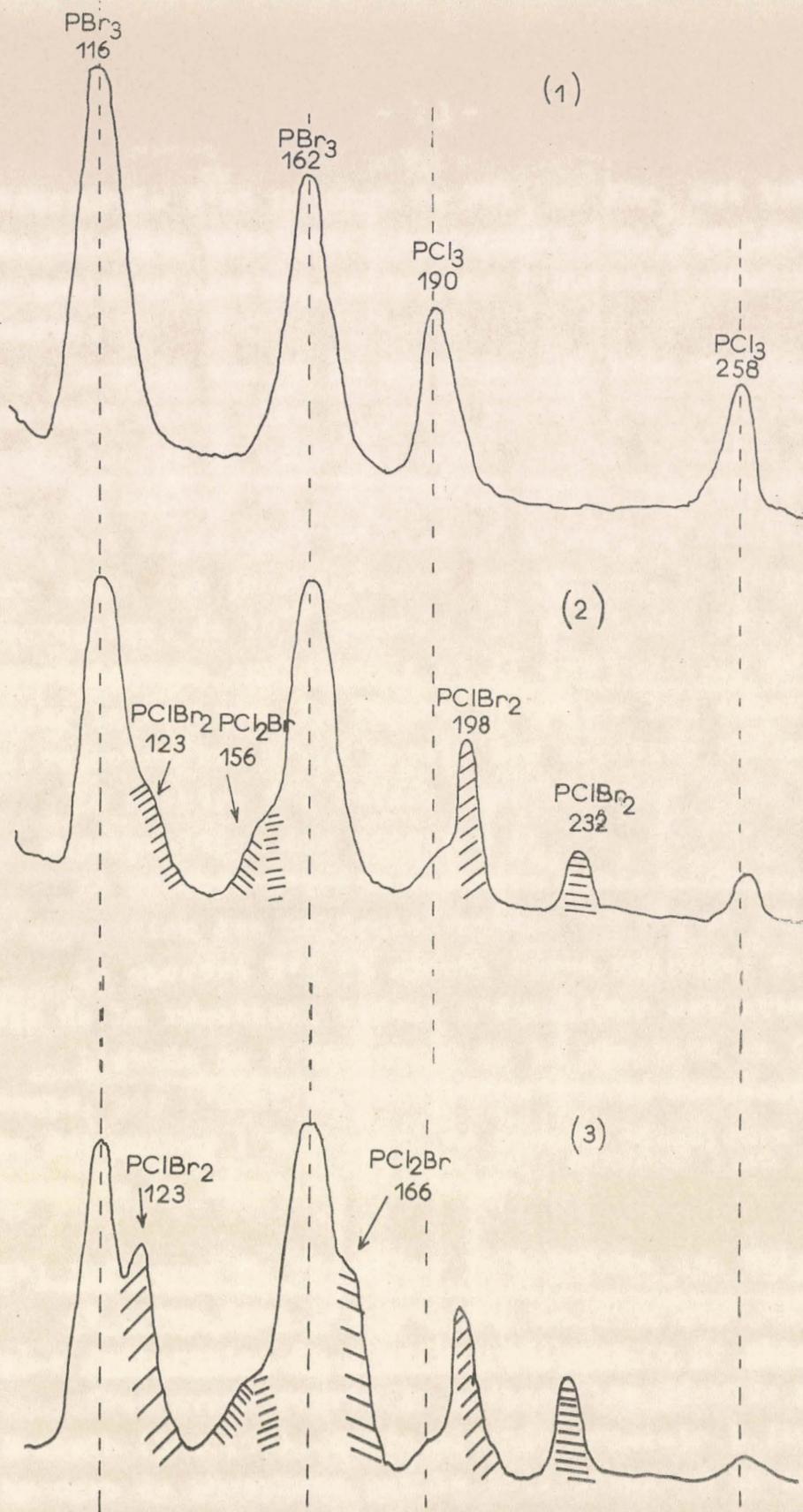
Le spectre N°3 (1 minute après mélange) correspond à la fin de la réaction. L'état d'équilibre est atteint.

L'étude de l'évolution de la réaction en fonction du temps, par l'analyse simultanée rapide du spectre, permettra de déterminer l'influence de divers catalyseurs sur la vitesse de la réaction d'échange.

## 2°) Influence du fluor sur la mobilité des halogènes chlore et brome dans les composés du phosphore III.

### a) - Préparation du monofluorodibromure de phosphore (fig.31):

Nous avons repris la préparation décrite par Booth et Bozarth (54) (55). Cette méthode consiste à fluorer le tribromure de phosphore par le trifluorure d'antimoine. La



DUS  
LILLE

////// Raies correspondant  
aux molécules apparues.

Fig. 30

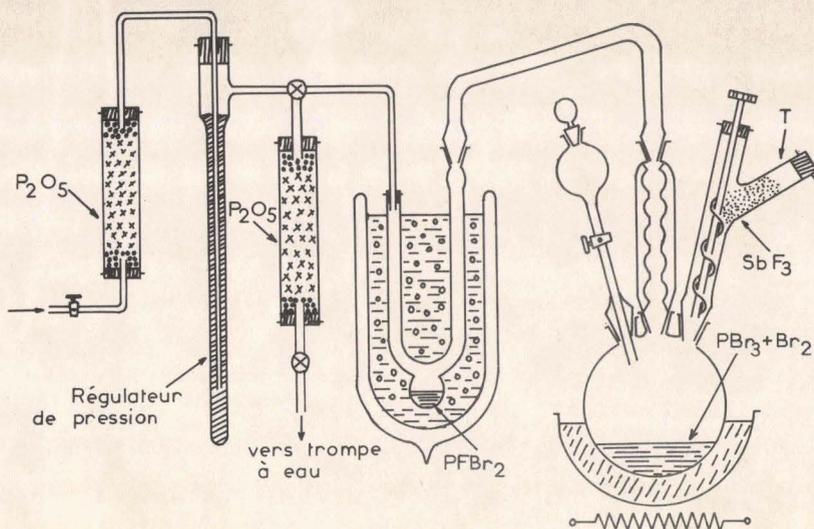
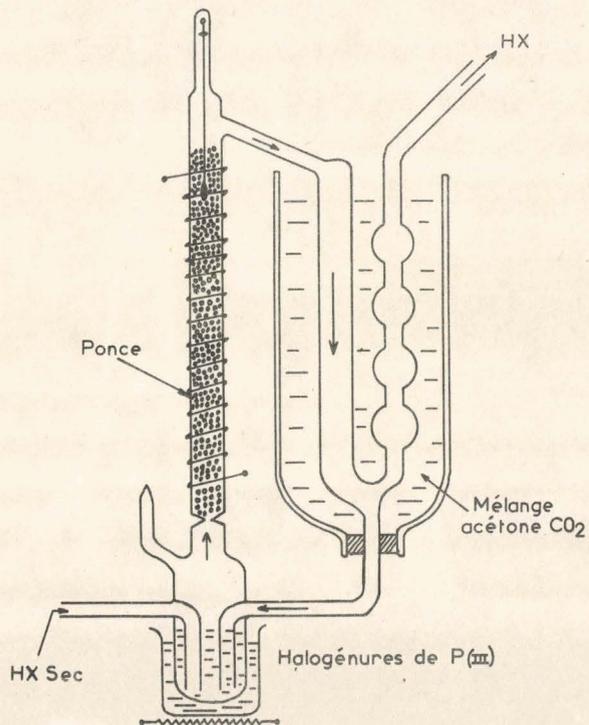


Fig. 30 - Préparation de  $\text{PFBr}_2$



BUS  
LILLE

Fig. 33 - Action des hydrazides sur les halogènes du phosphore

réaction qui doit se faire sous une pression réduite à 14 cm de mercure et à une température de 80°C, est catalysée par une petite quantité de brome ajoutée au mélange (environ 5% en poids du fluorure d'antimoine utilisé).

Cette réaction nécessite un contrôle précis des variables de la réaction température et pression, si on désire, comme c'est le cas, obtenir un rendement appréciable en composé monofluoré. La production excessive de difluorure est évitée, si le composé monofluoré est rapidement extrait de la phase réactionnelle.

Les produits de la réaction sont recueillis dans un condenseur maintenu à la température de -40°C. Les résultats de plusieurs manipulations sont réunis dans un ballon et distillés sur cuivre pour absorber le brome. La tête de distillation contenant du  $\text{PF}_2\text{Br}$  ( $T_E = 16^\circ\text{C}$ ) est écartée ; seules les fractions distillant à 78°C sont condensées directement dans une cellule Raman.  $\text{PBr}_2$  est un liquide incolore, très hydrolysable. La température d'ébullition est de 78°C. Signalons également ses propriétés physiologiques :  $\text{PBr}_2$  est extrêmement toxique.

b) - Echange d'halogènes chlore-brome entre  $\text{PBr}_2$  et  $\text{PCl}_3$

La pureté des produits  $\text{PBr}_2$  et  $\text{PCl}_3$  est contrôlée par spectrographie Raman. Les spectres de ces molécules sont connus ainsi que les spectres des impuretés dont les plus probables sont  $\text{PF}_2\text{Br}$  et  $\text{PBr}_3$ . Une simple observation visuelle de l'écran fluorescent du récepteur intensificateur d'images permet de repérer la présence éventuelle de  $\text{PBr}_3$  en raison de la grande intensité de son spectre. Les raies de  $\text{PF}_2\text{Br}$  sont très faibles et la photographie de l'écran est nécessaire.

- Réalisation du mélange de  $\text{PBr}_2$  et  $\text{PCl}_3$  -

Nous avons réalisé un mélange dans les proportions 3 molécules de  $\text{PBr}_2$  pour 2 molécules de  $\text{PCl}_3$ . Le mélange est réalisé dans l'atmosphère inerte d'une boîte à gants convenablement desséchée et balayée par de l'azote sec. Cette précaution est indispensable pour éviter les produits d'hydrolyse qui peuvent, d'une part, nuire à la propriété optique de l'échantillon et, d'autre part, perturber la réaction d'échange d'halogènes.

Le spectre Raman est immédiatement analysé. Les raies de déformation des molécules initiales et des molécules susceptibles de se former sont connues (tableau XII) et permettent de caractériser les molécules présentes dans le mélange.

Le premier spectre (Fig.32 Spectre N°I) apparaît comme la superposition des spectres Raman des molécules mélangées et le spectre évolue extrêmement lentement. Après deux heures environ, on voit apparaître des traces de  $\text{PFCl Br}$  et de  $\text{PFCl}_2$  caractérisables par leurs fréquences bien isolées  $302 \text{ cm}^{-1}$  et  $327 \text{ cm}^{-1}$  (fig.32 spectre N°II).

Le troisième spectre photographié, 10 heures après la réalisation du mélange met en évidence la formation de  $\text{PBr}_3$  (raie  $\nu_{12}$   $116 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{PClBr}_2$  (raie  $\nu_1$   $123 \text{ cm}^{-1}$ ). L'intervalle spectral entre la raie  $\nu_1$  de  $\text{PBr}_2$  et  $\nu_{12}$  de  $\text{PCl}_3$ , libre au début de l'expérience, est maintenant occupé par une bande mal résolue comportant les raies des chlorobromures de phosphore et du fluorochlorobromure de phosphore. La raie à  $190 \text{ cm}^{-1}$  de  $\text{PCl}_3$  devient invisible, tandis qu'apparaît la raie  $\nu_2$  à  $271 \text{ cm}^{-1}$  de  $\text{PFCl}_2$ .

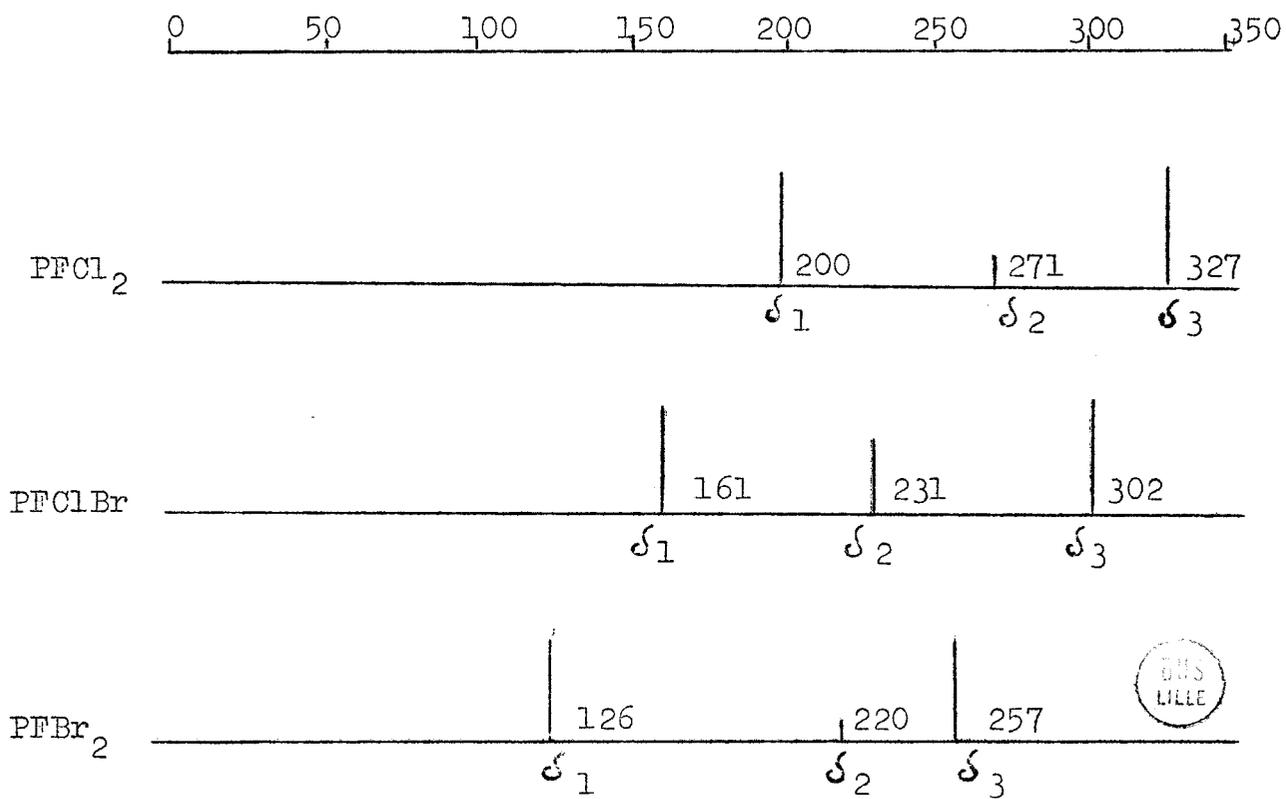
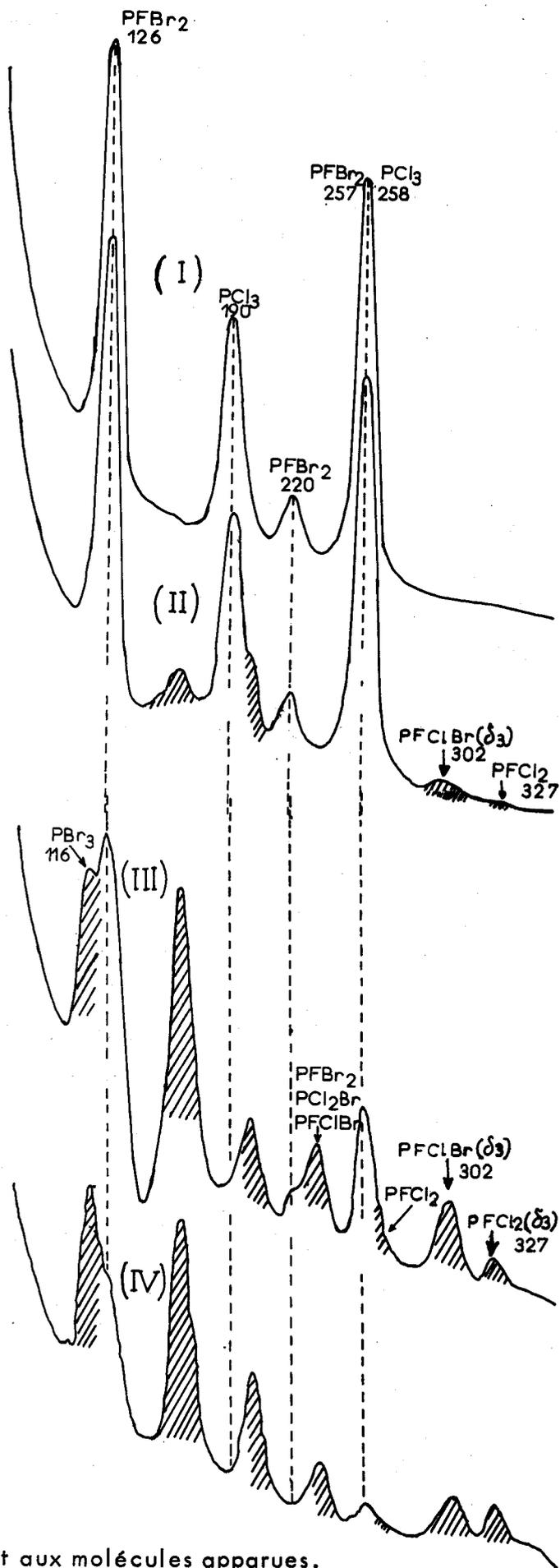


TABLEAU : XII



BUS  
LILLE

Raies correspondant aux molécules apparues.

Fig. 32

Le spectre N° IV correspondant à l'état d'équilibre atteint 48 heures après le mélange des deux composants initiaux.

Plusieurs expériences de mélanges entre ces deux édifices moléculaires ont été réalisées et nous avons toujours constaté la même lenteur de l'échange d'halogènes. Il ne semble pas que des traces d'humidité ou la présence d'impuretés puissent accélérer la réaction. Il semble plutôt que cette lenteur d'échange doive être attribuée à la présence du fluor dans  $\text{PFBr}_2$ .

3°) Réactions d'échange d'halogènes entre les halogénures du phosphore III et les halogénures d'hydrogène :

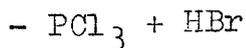
a) - Action de HBr et HCl sur les halogénures  $\text{PBr}_3$  et  $\text{PCl}_3$  :

Nous avons voulu déterminer dans des conditions expérimentales déterminées et identiques, le taux de substitution des atomes de chlore et de brome des édifices  $\text{PCl}_3$  et  $\text{PBr}_3$ , lorsqu'on les fait réagir respectivement avec HBr et HCl. Le dispositif expérimental est représenté par la fig.33.

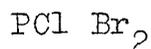
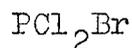
Un courant d'halogénure d'hydrogène sec entraîne les molécules d'halogénure de phosphore dans un réacteur en pyrex à garnissage de ponce maintenu à  $250^\circ$  ; les produits condensés sont renvoyés dans le réacteur et on maintient le recyclage pendant un temps déterminé. La spectroscopie Raman permet de suivre l'évolution des halogénures.

-  $\text{PBr}_3 + \text{HCl}$  :

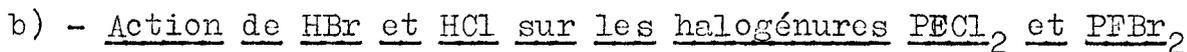
L'étude spectrale permet de caractériser l'apparition d'une petite quantité de  $\text{PClBr}_2$ , le taux de substitution du brome par le chlore est de l'ordre de 2 % après un temps de réaction de 3 heures.



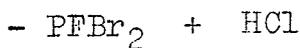
Dans les mêmes conditions expérimentales la substitution est plus rapide. On peut caractériser :



Taux de substitution du chlore par le brome 16 à 18 %.  
(temps de réaction : 3 heures).



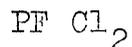
Dans les mêmes conditions expérimentales de température et de durée de réaction :



A cette température il apparaît rapidement une quantité importante de PBr<sub>3</sub> due à la décomposition de PBr<sub>2</sub> suivant la réaction :



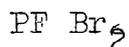
on caractérise la présence de :



Si on ne tient compte que des produits fluorés PBr<sub>2</sub>, PFClBr et PFCl<sub>2</sub>, le taux d'échange est de l'ordre de 60 % après un temps de réaction de 3 heures.



PFCl<sub>2</sub> se décompose très peu. On caractérise :



Le taux d'échange du chlore par le brome est de l'ordre de 14 % après un temps de réaction de 3 heures.

En conclusion :

$\text{PFCl}_2$  apparaît plus stable que  $\text{PBr}_2$ .

HBr donne lieu à une substitution importante des chlores dans  $\text{PCl}_3$ , alors qu'HCl ne réagit pratiquement pas avec  $\text{PBr}_3$ . Au contraire l'échange d'halogène lors de la réaction de  $\text{PBr}_2 + \text{HCl}$  est plus important que l'échange entre  $\text{PFCl}_2$  et HBr.

## CONCLUSION

La médiocre résolution des récepteurs photoélectriques d'images est très souvent considérée comme un obstacle à leur application à l'analyse spectrale. Les quelques exemples présentés prouvent que l'adaptation d'un intensificateur d'images à un spectrographe spécialement conçu, conduit à une installation de spectrographie Raman d'excellentes performances. Nous avons pu montrer, qu'à qualité égale, l'enregistrement simultané du spectre est réalisable en un temps plusieurs centaines de fois plus court que par les méthodes classiques.

Le gain en temps d'enregistrement apporté par la méthode proposée a un intérêt considérable pour l'étude spectrale des édifices moléculaires subissant des transformations rapides. Là où le récepteur photographique "non aidé" ne pouvait que mettre en évidence l'état final d'un système en évolution rapide, le récepteur photoélectrique d'images est capable d'effectuer une véritable cinématographie du phénomène étudié. La méthode fournit une quantité d'information qui échappait totalement au procédé classique de photographie du spectre.

Nous avons pu montrer également que l'analyse des éléments du spectre par un récepteur photoélectrique unique de rayonnement capable d'analyser simultanément tous les éléments spectraux, était plus riche en information que l'analyse successive de ces mêmes éléments par un monochromateur. L'intensificateur d'images que l'on peut schématiser

comme un récepteur capable de transmettre simultanément un grand nombre de canaux d'information indépendants remplace donc avantageusement l'unique canal d'information du photomultiplicateur. La plaque photographique momentanément utilisée comme récepteur secondaire sera avantageusement remplacée dans un proche avenir par un récepteur analyseur d'images. Nous supprimerons ainsi les manipulations laborieuses consécutives aux traitements des émulsions photosensibles qui retardent inutilement l'observation et l'interprétation du spectre. Ce perfectionnement permettra également une détermination plus rapide et plus précise de l'intensité des raies.

Nous disposons également d'un moyen d'analyse permettant l'étude des spectres peu intenses diffusés soit par les molécules en phase gaz, soit par des espèces chimiques à faible concentration existant dans les phases réactionnelles liquides.

La méthode proposée n'est pas limitée à l'étude des spectres Raman. Elle est transposable à l'enregistrement de tout spectre optique peu intense ou à l'analyse spectrale des phénomènes lumineux de courte durée.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) M.DELHAYE, Thèse, 27 juin 1960. Lille.
- (2) M.BRIDOUX, Mme CRUNELLE-CRAS, M.DELHAYE, M.MIGEON. XXVII Congrès du GAMS, Paris juin 1965 (à paraître).
- (3) M.BRIDOUX, M.DELHAYE. XII Colloquium Spectroscopicum Internationale Exeter. Publ.Hilger et Watts LTD. London, p.395-401.
- (4) P.VERNIER. L'émission photoélectrique, monographie . Dunod, Paris 1963.
- (5) A.W.ENGSTROM, R.G.STOUDENHEIMER, H.L.PALMER. Ire.Trans. Nucl.Sc.12. 1958. p.120 - 124.
- (6) Documentation R.C.A. "Photo and image tubes"U.S.A. 1962.
- (7) Documentation EMI. "Photomultiplier tubes" England.
- (8) SOMMER. Optica Acta 7. 1960. 121.
- (9) SOMMER. Rev.Soc.Inst. 26. 1955. 729.
- (10) J.H.WEBB. J.Opt.Soc.Amer. 38. 4. 1948. 312-323.
- (11) "Kodak photographic films and plates for scientific and technical use" Doc.Eastman Kodak Compagny 8è Edition (1960).
- (12) M.MIGEON Bull.Soc.Chim. 11. 1964. 2473.
- (13) C.E.KENNETH MEES. The theory of the photographic process Macmillan Compagny Edition 1954.
- (14) J.H.WEBB. J.Opt.Soc.Amer. 40 . 1. 1950. 3-13.
- (15) E.KATZ. J.Chem.Phys. 18. 1950. 499 - 506.
- (16) G.A.MORTON. Applied Optics 3. 6. 1964. 651-672 .
- (17) H.G. DE WINTER. 6th International Congress on high speed photography the Hague 17th - 22nd spet. 1962.
- (18) A.BOUWERS, A.NAWIJN, and R.G.F.P.KREBS. Jnal of Phot.Sci. 9. 1961. 375-378.
- (19) STOUDENHEIMER. J.Opt.Soc.Amer. 49. 1 - 12. 1959. 508.

- (20) D.M.BINNIE, M.JANES, J.A.NEWTN, D.C.POTTER and J.WALTERS. Nucl.inst.meth.20. 1963. 221-225.
- (21) L.F.GUYOT. L'onde électrique XLI. 408. 1961. 220-228.
- (22) STOUZENHEIMER. Advances in Electronics and Electron Physics XII. 1960. 41.
- (23) M.M.WATCHEL, D.D.DOUGHTY and A.E.ANDERSON. Advances in Electronics and Electron Physics XIII. 1960. 59.
- (24) D.L.EMBERSON, A.TODKILL et W.L.WILCOCK. Advances in Electronics and Electron Physics.XVI. 1962. 127 - 139.
- D.L.EMBERSON. IRE. Trans. on nucl.Sc; N 59. 3. 1962. 107-114.
- (25) "Image Intensifiers" Documentation 20th Century Electronics Ltd. Groydon Surrey England.
- (26) "High gain image intensifiers" Documentation English Electric Valve Co.Ltd.Chelmsford England.
- (27) A.LALLEMAND, M.DUCHESNE, G.WLERICK. Advances in Electronics and Electron Physics XII. 1960.7.
- (28) Documentation "Image orthicon" R.C.A. U.S.A.
- (29) Documentation "Image intensifier orthicon" R.C.A. U.S.A.
- (30) G.A.MORTON et J.E.RUEDY. Advances in Electronics and Electron Physics XII. 1960. 183.
- (31) M.BLAMOUTIER. L'onde électrique. T. XLI. n°408. 1961. 229-38.
- (32) M.BRIDOUX. D.E.S. Mai 1960.
- (33) J.W.KEMP. L.L.JONES et R.W.DURKEE. J.Opt.Soc.Amer. 42. 1952. 811.
- (34) J.H. HEIGL. J.R.DUDENBOSTEL, J.F.BLACK. et J.A.WILSON. Analytical Chem.22. 1950. 154.
- (35) MOSER. Spectro.Acta.1957. VI° Colloque.
- (36) M.DELHAYE. D.E.S. Mai 1953.
- (37) M.BRIDOUX, M.DELHAYE. Jnal.Phys.Rad. 23 mai 1962. 334.
- (38) R.DUPEYRAT, M.HARRAND, R.TIERCE. Rev.Univ.Mines.15. 1959, 494.

- (39) M.DELHAYE, M.MIGEON. C.R.Acad.Sc.Paris.262.1966.702-705.
- (40) P.JACQUINOT. Xème Congrès du GAMS 1948. 79.
- (41) P.JACQUINOT. et DUFOUR. Jnal.Rech.CN.R.S. 6. 1948. 91.
- (42) P.JACQUINOT. J.Opt.Soc.Aner. 44. 10. 1954. 761.
- (43) M.DELHAYE, M.B.DELHAYE-BUISSET. Jnal.Phys.Rad.20. 1959.  
655.
- (44) F.WALLART. C.R.Acad.Sc.Paris. 258. 1964. 5390-5393.
- (45) M.DELHAYE. F.WALLART. Communication personnelle.
- (46) M.BRIDOUX. Bull.Soc.Chim. 1962. 7. 1264.
- (47) M.BRIDOUX. M.DELHAYE. Bull.Soc.Chim. 1963. 10. 2013.
- (48) M.BRIDOUX, M.DELHAYE, F.WALLART. XXV Congrès du GAMS.  
Publ. du GAMS. 4. 1963. 309 - 318.
- (49) M.BRIDOUX. C.R.Acad.Sc.Paris. 258. 1964. 5620-5623.
- (50) M.DELHAYE. M.BRIDOUX. C.R.Acad.Sc.Paris.261. 1965.  
2079-2082.
- (51) Mme CRUNELLE-CRAS. Bull.Soc.Chim. 11. 1964. 2743.
- (52) Mme CRUNELLE-CRAS, M.DELHAYE .C.R.Acad.Sc.Paris.257.  
1963. 2823-2824.
- (53) M.L.DELWAULLE. C.R.Acad.Sc.Paris.224.1947. 389.
- (54) H.S.BOOTH et S.G.FRARY. J.Amer.Soc. 61. 1939. 2934.
- (55) H.S.BOOTH et A.R.BOZARTH. J.Amer.Soc. 61. 1939. 2927.
- (56) M.L.DELWAULLE, F.FRANCOIS. C.R.Acad.Sc.Paris.223. 1946.  
796.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	1
<u>Chapitre I :</u>	
DEFINITION ET DISCUSSION DES DIFFERENTES METHODES D'ANALYSE DU SPECTRE RAMAN.	
I. Rappel du principe de la spectroscopie Raman.....	3
II. Analyse de l'information contenue dans le spec- tre Raman.....	4
1° Perte d'information lors de l'analyse successive de tous les éléments du spectre.....	6
2° ANALYSE SIMULTANEE de tous les éléments du spectre.....	7
<u>Chapitre II:</u>	
ETUDE COMPARATIVE DES RECEPTEURS PHOTOELEC- TRIQUES ET PHOTOGRAPHIQUES.	
I. Comparaison des sensibilités spectrales des cou- ches photoémisives et des émulsions photographi- ques.....	10
II. Application à la détection des faibles flux photo- niques ou des faibles éclaircissements photoniques.....	13
III. Propriétés comparées des couches photoémisives et des émulsions photographiques.....	18
IV. Conclusion et choix du récepteur.....	20
<u>Chapitre III :</u>	
RECEPTEURS PHOTOELECTRIQUES D'IMAGES, AMPLIFI- CATEURS DE LUMINANCE, CONVERTISSEURS D'IMAGES INTENSIFICATEURS D'IMAGES.	
I. Principe des récepteurs photoélectriques d'images...	21
II. Définition du récepteur d'images idéal.....	25
III. Comparaison des tubes commerciaux avec le récep- teur idéal.....	31
IV. Différentes définitions du gain apporté par les récepteurs photoélectriques d'images.....	33

V.	Qualités des récepteurs photoélectriques d'images..	38
VI.	Comparaison avec la caméra électronique de Lallemand.....	40
VII.	Tubes analyseurs d'images de télévision et tubes à accumulation de charges.....	41

Chapitre IV :

ACCROISSEMENT DU SIGNAL A DETECTER.

I.	Amélioration des sources de lumière excitatrice....	44
II.	Spectrographes.....	48

Chapitre V :

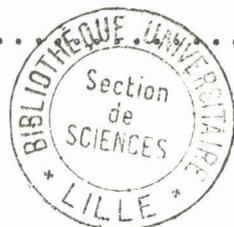
REALISATION DE SPECTROGRAPHES RAMAN A RECEPTEUR  
PHOTOELECTRIQUES D'IMAGES.

I.	Spectrographe à prismes à grande dispersion uti- lisant un récepteur amplificateur de luminance.....	55
II.	Spectrographes à réseau et à récepteurs photoélec- triques d'images.....	57
III.	Projet d'un spectrographe à réseau - Montage Littrow.....	66
IV.	Comparaison des qualités de ces montages.....	67

Chapitre VI :

EXEMPLES D'APPLICATIONS.

I.	Spectres Raman excités par la raie 4358 Å du mercure	69
II.	Spectres Raman excités par la raie 5350 Å du <del>thallium</del> <sup>thallium</sup>	71
III.	Spectres Raman excités par la raie 4880 Å du laser à argon ionisé.....	71
IV.	Etude de réactions d'échanges d'halogènes.....	72
CONCLUSION.....		79



S E C O N D E   T H E S E

---

Propositions données par la Faculté

L' E L E C T R O N E G A T I V I T E

Vu et permis d'imprimer  
Lille, le 27 Avril 1966

Le Recteur de l'Académie  
de Lille

G.DEBEYRE

Vu et approuvé  
Lille, le 26 Avril 1966  
Le Doyen de la Faculté des Sciences  
de Lille

Pour le Doyen empêché  
l'Assesseur

J.HEUBEL