

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Lille

pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences Physiques

par

MICHEL MIGEON

Licencié ès Sciences Physiques

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Lille

PREMIÈRE THÈSE

EMPLOI DES LASERS A RUBIS EN SPECTROSCOPIE RAMAN

Exemples d'Applications chimiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 Novembre 1968, devant la Commission d'Examen

MM J. HEUBEL, Président

J.P. BEAUFILS

M. DELHAYE

Examineurs

M^{elle} M.L. JOSIEN, Membre invité

UNIVERSITE DE LILLE

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

FACULTE DES SCIENCES

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

DOYENS HONORAIRES :

MM. LEFEBVRE, PARREAU, TILLIEU

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P.GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

DOYEN :

Monsieur DEFRETIN, Professeur de Biologie et Physiologie Animales

ASSESEURS :

MM. HEUBEL, Professeur Chimie Minérale.
LEBRUN, Professeur Radioélectricité et Electronique.

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS	Mathématiques Appliquées
BEAUFILS	Chimie
BONNEMAN	Chimie
BECART	Physique
BLOCH	Biologie et Physiologie Animales
BONTE	Sciences de la Terre
BOUGHON	Mathématiques Pures
BOUISSET	Biologie et Physiologie Animales
BOURIQUET	Biologie Végétale
CELET	Sciences de la Terre
CONSTANT	Electronique, Electrotechnique et Automatique
CORSIN	Sciences de la Terre
DECUYPER	Mathématiques Pures
DEDECKER	Mathématiques Pures
DEFRETIN	Biologie et Physiologie Animales
DEHORS	Electronique, Electrotechnique et Automatique
DELATTRE	Sciences de la Terre
DELEAU	Sciences de la Terre
DELHAYE	Chimie
DERCOURT	Sciences de la Terre
DESCOMBES	Mathématiques Pures

MM.	DURCHON	Biologie et Physiologie Animales
	FOURET	Physique
	GABILLARD	Electronique, Electrotechnique et Automatique
	GIACET	Chimie
	GONTIER	Mathématiques Appliquées
	HEIM DE BALSAC	Biologie et Physiologie Animales.
	HEUBEL	Chimie
	HOCQUETTE	Biologie Végétale
	LEBRUN	Electronique, Electrotechnique et Automatique
Melle	LENOBLE	Physique
MM.	LIEBAERT	Electronique, Electrotechnique et Automatique
	LINDER	Biologie Végétale
	LUCQUIN	Chimie
	MARTINOT-LAGARDE	Mathématiques Appliquées
Melle	MARQUET	Mathématiques Pures
MM.	MONTARIOL	Chimie
	MONTREUIL	Chimie
	MORIAMEZ	Physique
	PARREAU	Mathématiques Pures
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques Pures
	POUZET	Mathématiques Appliquées
	PROUVOST	Sciences de la Terre
	SAVARD	Chimie
	SCHILTZ	Physique
	SCHALLER	Biologie et Physiologie Animales
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques Pures
MM.	TILLIEU	Physique
	TRIDOT	Chimie
	VAILLANT	Mathématiques Pures
	VIVIER	Biologie et Physiologie Animales
	WATERLOT	Sciences de la Terre
	WERTHEIMER	Physique

MATTRES DE CONFERENCES

MM.	BELLETT	Physique
	BENABOU	Mathématiques Pures
	BILLARD	Physique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques Pures
	CHERRUAULT	Mathématiques Pures
	DEVRAINNE	Chimie
Mme	DRAN	Chimie

	MM.	GOUDMAND	Chimie
		GUILFAULT	Biologie et Physiologies Animales
		GUILLAUME	Biologie Végétale
		HERZ	Mathématiques Appliquées
		HUARD DE LA MAPRE	Mathématiques Appliquées
		LABLACHE-COMBIER	Chimie
		LACOSTE	Biologie Végétale
		LANDAIS	Chimie
		LEHMANN	Mathématiques Pures
	Mme	LEHMANN	Mathématiques Pures
	MM.	LOUCHEUX	Chimie
		MAES	Physique
		MONTEL	Physique
		PANET	Electronique, Electrotechnique et Automatique
		PARSY	Mathématiques Pures
		RACZY	Physique
		SAADA	Physique
		SEGARD	Chimie
		VIDAL	Electronique, Electrotechnique et Automatique
	Mme	ZINN-JUSTIN	Mathématiques Pures

SECRETARE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL : Monsieur LEGROS

ATTACHES D'ADMINISTRATION : Messieurs COLLIGNON
 FACON
 JANS
 LEROY

- - - - -

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

A mes Parents adoptifs
Mr et Mme VERDELOT,

A ma Femme,

A mes Enfants

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Raman de la Faculté des Sciences de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur DELHAYE. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour la confiance et la constante sollicitude qu'il m'a témoignées.

Qu'il me soit permis de rendre hommage à la mémoire de Mademoiselle le Professeur M.L.DELWAULLE, dont la bienveillante autorité a éclairé mes débuts dans la recherche scientifique.

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

Mademoiselle le Professeur M.L.JOSIEN de la Faculté des Sciences de Paris, a bien voulu accepter de se joindre aux Membres du Jury. Je lui suis reconnaissant d'apporter au présent travail la caution de sa haute autorité scientifique.

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

I PARTIE

EXCITATION, ANALYSE ET ENREGISTREMENT DES SPECTRES RAMAN EXCITES PAR LES LASERS A RUBIS

INTRODUCTION

Les seules sources monochromatiques utilisées pour exciter les spectres de diffusion Raman, sont restées longtemps les lampes à mercure. Bien que sous cette forme la spectroscopie Raman ait permis de déterminer de nombreuses structures moléculaires, les caractéristiques de ces sources ne permettaient d'exploiter qu'une partie des possibilités de cette méthode d'analyse. En particulier les mesures du taux de polarisation des radiations, qui constituent une caractéristique essentielle de la spectroscopie de diffusion, étaient aussi laborieuses qu'imprécises, l'étude des substances colorées ou photosensibles difficile, souvent impossible.

Malgré l'amélioration des techniques et l'utilisation de sources excitatrices de plus grande longueur d'onde, la spectroscopie Raman demeurait un domaine réservé à un petit nombre de chercheurs. Aujourd'hui, il est clair que l'adoption des lasers pour l'excitation de l'effet Raman a permis non seulement une amélioration des conditions d'enregistrement mais aussi l'application de cette méthode d'analyse à des problèmes chimiques jusqu'alors difficilement abordables ; dans ce domaine les lasers à rubis présentent un intérêt incontestable, bien que peu connu.

Nous commençons cette étude par une analyse des propriétés des lasers à rubis et de leur intérêt en spectroscopie Raman. En plus d'une orientation dans le choix des problèmes physicochimiques susceptibles d'être ainsi résolus dont nous fournissons des exemples dans la deuxième partie de ce mémoire, cette analyse fait apparaître la nécessité de revoir et de modifier les différentes parties des installations d'enregistrement de spectre Raman pour les adapter à cette nouvelle source excitatrice.

Pour l'illumination de l'échantillon par un faisceau laser, nous avons proposé une méthode dont nous exposons les fondements et les conséquences. Basé sur la focalisation du faisceau à l'intérieur de l'échantillon son principe est aujourd'hui repris sur la plupart des installations de spectroscopie Raman. Apportant un gain considérable en intensité, cette focalisation permet en plus de réduire le volume de la cuve échantillon.

Nous rapportons ensuite l'étude et la réalisation d'un spectrographe destiné à l'enregistrement d'un spectre complet excité par un seul éclair d'un laser à rubis (1/1000 sec.). Tout en recherchant la plus grande luminosité, nous nous sommes attachés à réaliser un appareil dont le réseau de diffraction n'affecte pas le taux de polarisation des radiations Raman.

Enfin l'étude des récepteurs de rayonnement lumineux conduit à trois types d'appareils susceptibles d'enregistrer les spectres Raman excités par les lasers à rubis : les spectrographes classiques à plaque photographique, les spectrographes électrooptiques dont le récepteur est un tube photoélectrique convertisseur ou intensificateur d'images, les spectromètres photoélectriques à balayage utilisables avec les récents lasers à rubis à grande fréquence de répétition dont ils permettent d'accroître la détectivité.

Chapitre I

LES LASERS A RUBIS ET LA SPECTROSCOPIE RAMAN

I.A. CARACTERES PARTICULIER DU SPECTRE RAMAN.

1°. - Diffusion de la lumière par un milieu matériel. -

Lorsque des ions ou des molécules sont soumis à l'action d'un puissant rayonnement monochromatique, l'analyse spectroscopique du rayonnement diffusé permet de déceler (fig.1) :

1. Une diffusion moléculaire sans changement de longueur d'onde ou diffusion Rayleigh.
2. Une diffusion moléculaire avec changement de longueur d'onde ou diffusion Raman qui se traduit par un spectre de bandes ou de raies. Certaines de ces radiations ont une longueur d'onde inférieure à la longueur d'onde excitatrice, ce sont les raies Anti-stokes, les autres de plus grande intensité ont une longueur d'onde supérieure à la longueur d'onde excitatrice, ce sont les raies stokes.

Seules les raies stokes sont nécessaires à l'analyse structurales des molécules.

Les fréquences des radiations stokes mesurées à partir de la fréquence excitatrice, considérée comme origine, sont les fréquences des modes normaux de vibration.

$$\nu_{\text{vibration}} = \nu_{\text{excitatrice}} - \nu_{\text{observée}}$$

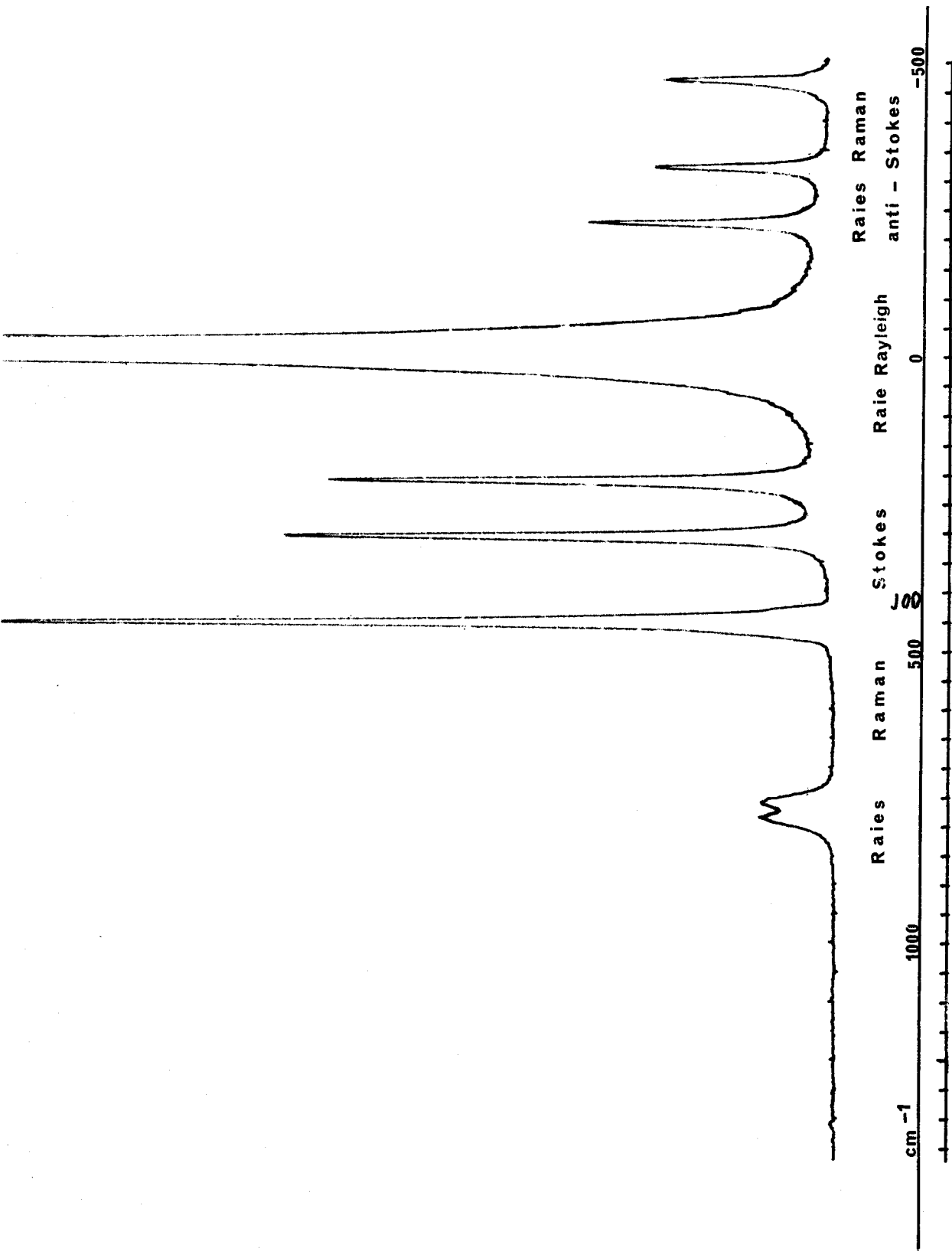


FIG 1 CCl₄ Spectre de diffusion moléculaire

Dans l'infra rouge l'absorption d'énergie par les molécules met en jeu les mêmes états vibrationnels, toutefois les règles de sélection reposent sur des principes différents et les spectroscopies Raman et I.R. apparaissent comme deux méthodes d'investigation complémentaires.

Les données fournies par un spectre Raman sont donc indépendantes de la fréquence excitatrice, toutefois l'intensité du spectre est proportionnelle à ν^4 .

Dans le cas général, les molécules sont excitées sur un état d'énergie non stationnaire, loin de toutes bandes d'absorption électronique et le nombre de chocs efficaces photons molécules est très faible ; comme d'autre part la diffusion Rayleigh est environ 1 000 fois plus intense que la diffusion Raman, l'observation d'un spectre Raman consiste toujours en l'analyse et l'enregistrement de radiation de très faible intensité.

La largeur des niveaux vibrationnels est fixée par la nature des ions ou des molécules et par les conditions dans lesquelles ils sont placés, toutefois la largeur des raies de diffusion observées dépend de la monochromaticité de la longueur d'onde excitatrice. D'autre part si la source émet plusieurs radiations de longueur d'onde différente et d'intensité suffisamment grande, chacune d'elles peut exciter un spectre de diffusion, la superposition des différents spectrogrammes décalés, peut masquer certaines raies, de plus elle rend le dépouillement des résultats difficile.

2°. - Interprétation d'un spectre vibrationnel Polarisation des raies Raman.-

Quand le chimiste structuraliste dispose du spectre de vibration d'une molécule, il lui reste à interpréter ce spectre. Il doit tout d'abord déterminer le groupe de symétrie de cette molécule fixant sa structure, puis attribuer les raies observées aux modes normaux de vibration.

Pour la détermination du groupe de symétrie il calcule pour les différents groupes de symétrie envisageables, le nombre de modes normaux de vibration, leur activité en I.R. et en Raman. Il arrive malheureusement souvent, surtout pour de petites molécules, que des structures différentes conduisent au même nombre de vibrations actives en I.R. ou en Raman. Les spectres Raman quand ils sont observés perpendiculairement au faisceau excitateur apportent une donnée supplémentaire, qui permet avec cette seule technique de déterminer sans ambiguïté le groupe de symétrie.

Quand les molécules mettent en jeu des mouvements de vibration symétrique par rapport à tous les éléments de symétrie de la molécule (espèce A_1) non seulement elles diffusent la radiation excitatrice en changeant sa longueur d'onde, mais elles jouent vis-à-vis du faisceau excitateur le rôle d'un polariseur. Le plan de polarisation P des radiations ainsi diffusées est défini par la direction d'irradiation et par la direction d'observation

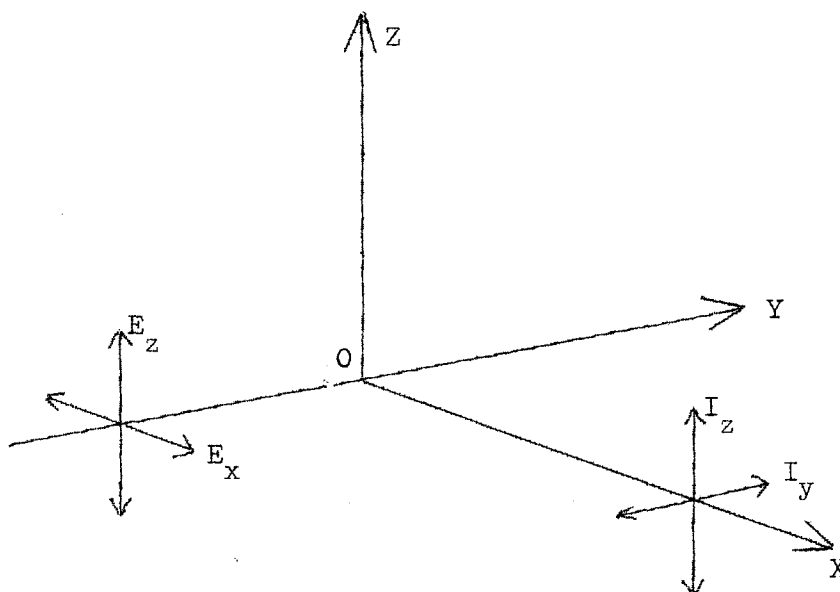
L'enregistrement des 2 composantes de la polarisation du spectre diffusé permet donc de mettre en évidence ces vibrations. Le calcul permettant de les prévoir, l'identification au groupe de symétrie envisagé repose donc sur deux critères :

Nombre total de vibrations actives
Nombre de vibrations symétriques

Pour l'attribution des raies observées aux modes normaux de vibration, la connaissance de la polarisation des raies permet l'attribution globale de celles qui sont polarisées à des vibrations totalement symétriques.

. Degré de dépolarisation.

Imaginons la molécule placée à l'origine d'un système de coordonnées trirectangles.



a) - Nous l'irradiions avec de la lumière naturelle le long de la direction positive de l'axe des Y. Si nous mesurons les intensités I_z et I_y du vecteur vibrant parallèlement à OZ et OY d'une radiation Raman diffusée dans la direction OX (c'est à dire à angle droit de la direction d'irradiation OY), on définit le degré de polarisation en lumière naturelle par :

$$P_n = \frac{I_y}{I_z} = \frac{1}{1}$$

b) - Pour une irradiation en lumière polarisée avec le vecteur électrique parallèle à OZ ($E_x = 0$), on définit de la même manière le degré de polarisation en lumière polarisée :

$$P_p = \frac{I_y}{I_z} = \frac{1}{1}$$

Les raies Raman de vibrations fondamentales appartenant à des espèces totalement symétriques sont polarisées : totalement si $P_n = P_p = 0$ ou partiellement si $P_n < \frac{6}{7}$ ou $P_p < \frac{3}{4}$. Les autres raies Raman sont dites dépolarisées, on a alors :

$$P_n = \frac{6}{7} \quad \text{ou} \quad P_p = \frac{3}{4}$$

3°. - Spectre Raman de résonance. -

Sous certaines conditions, l'excitation d'une substance par une longueur d'onde excitatrice proche d'une bande d'absorption électronique, conduit à l'observation d'un spectre dans lequel certaines raies augmentent dans des proportions considérables (1), (2). L'expérience a permis d'établir que ce sont toujours les vibrations qui caractérisent la structure vibrationnelle des bandes électroniques les plus proches de la fréquence excitatrice, qui sont particulièrement intensifiées (3). Schorygin a montré que de l'intensité des raies Raman on peut tirer des conclusions sur les rapports de résonance en mécanique quantique et par là sur la structure des molécules. L'application la plus importante de l'effet Raman de résonance est donc une contribution à l'établissement de la structure de la matière, il peut également dans certain cas être utilisé pour des applications analytiques.

. Observation de l'effet Raman de résonance .

L'absorption en est la cause, d'autre part elle en rend l'observation plus difficile et peut même l'empêcher.

En fait, l'excitation de l'effet Raman de résonance dépend de l'absorption de la radiation excitatrice λ_{ex} par l'échantillon. Cette absorption est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda_{ex}} = 1 - e^{-\epsilon_{\lambda_{ex}} \cdot c \cdot l}$$

alors que l'analyse de l'effet Raman est subordonnée à la transmission de l'échantillon pour chaque radiation diffusée λ_R .

$$T_{\lambda_R} = e^{-\epsilon_{\lambda_R} \cdot c \cdot l}$$

Connaissant la variation du coefficient d'extinction moléculaire en fonction de la longueur d'onde, l'expérimentateur choisira une radiation excitatrice telle que $\epsilon_{\lambda_{ex}} \gg \epsilon_{\lambda_R}$. De plus il pourra jouer sur la concentration c , sur l longueur d'échantillon excité, sur e épaisseur de substance traversée perpendiculairement au faisceau excitateur par la radiation Raman et sur la longueur d'onde excitatrice λ_{ex} .

-oOo-

I. B. AVANTAGE DES LASERS EN SPECTROSCOPIE RAMAN . -

1°. - Généralités . -

Les lasers utilisés en spectroscopie Raman peuvent être considérés comme des sources fournissant une seule radiation stimulée capable d'exciter un seul spectrogramme, ce qui apporte une simplification importante par rapport aux sources classiques. Pour les lasers ne répondant pas naturellement à cette définition, on sélectionne à l'intérieur de la cavité une radiation par un moyen optique (prisme ou réflexion sélective).

La stimulation de cette radiation entraîne une excellent monochromaticité qui améliore la qualité des spectres. L'absence de fond continu accompagnant la radiation excitatrice permet une amélioration de la détectivité des raies faibles.

2°. - P o l a r i s a t i o n . -

Les lasers permettent une mesure très précise de la polarisation des raies Raman. Contrairement à ce qui a été couramment avancé et retenu, ces mesures sont excellentes non parce que le faisceau laser excitateur est polarisé, mais parce que ce faisceau est constitué de rayons quasiment parallèles. En effet puisque pour les vibrations totalement symétriques, l'échantillon joue le rôle d'un polariseur dont le plan de polarisation P est défini par la direction des rayons excitateurs et par la direction d'observation, la condition pour que les mesures de polarisation soient bonnes est qu'il n'y ait qu'un seul plan de polarisation ainsi défini, donc que :

1° L'angle d'observation soit petit. Cet angle est fixé par les caractéristiques géométriques du spectrographe et par le grandissement de l'optique de transfert. Ces deux points seront examinés au chapitre II et III.

2° L'angle des différents rayons excitateurs, soit lui aussi petit.

Cette seconde condition est naturellement réalisée pour un faisceau laser auquel on n'a fait subir aucune transformation optique, puisque l'angle de divergence d'un tel faisceau est toujours très faible. Au chapitre II nous proposerons une concentration du faisceau laser ayant pour but d'augmenter considérablement le flux détecté par le spectrographe, nous verrons à ce moment que cette transformation n'altère pas les mesures de polarisation, sous réserve de certaines conditions qui seront précisées.

De plus, le fait que le faisceau excitateur soit polarisé augmente la détectivité des raies polarisées par rapport à celles qui ne le sont pas.

. Mesure du degré de dépolarisation - Détermination des raies polarisées.

Des rappels faits au paragraphe I.A.1, il résulte que la détermination de β_p pourrait être effectuée ainsi : Le vecteur électrique du faisceau

laser étant perpendiculaire à la direction d'observation, on mesurerait successivement les intensités I_z et I_y des radiations diffusées à travers un analyseur convenablement disposé. Comme nous l'avons souligné la détermination des structures exige seulement d'établir une discrimination entre les raies polarisées et les raies non polarisées. Dans ces conditions, il suffit de faire tourner avec une lame demi-onde le vecteur électrique du faisceau laser de $\pi/2$, pour "éteindre" complètement ou partiellement les raies polarisées.

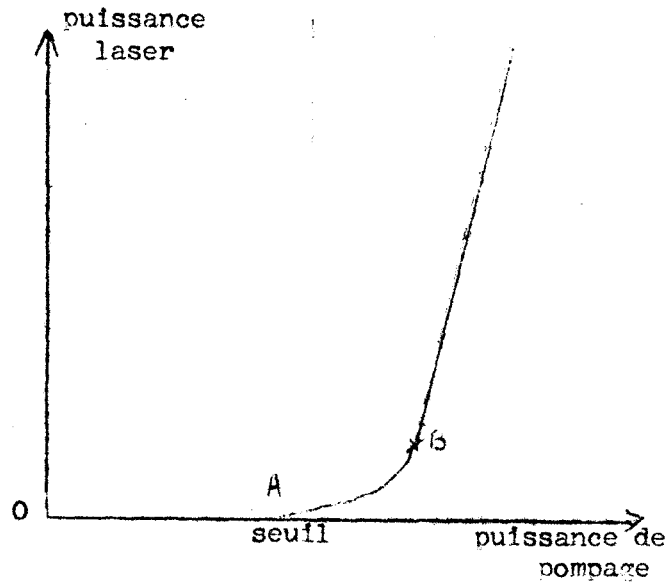
-oOo-

I.C. LES LASERS A RUBIS - LEURS AVANTAGES PARTICULIERS EN SPECTROSCOPIE RAMAN . -

L'objet de ce paragraphe est de montrer les avantages particuliers que présentent les lasers à rubis pour l'excitation de l'effet Raman. Bien qu'ils puissent fonctionner en régime continu ou en impulsion la plupart des avantages sont liés au principe de fonctionnement impulsionnel qu'il nous paraît utile de rappeler.

1°. - P r i n c i p e d e f o n c t i o n n e m e n t d u L a s e r à R u b i s

Dans le laser à Rubis, l'inversion de population nécessaire au déclenchement de l'émission stimulée est obtenu par "pompage optique". La puissance de ce pompage doit être au moins égale à un certain seuil.



La figure 2 qui représente la puissance laser en fonction de la puissance de pompage, montre que le rendement, c'est-à-dire la pente de la tangente à la courbe, croît progressivement de A à B, il ne garde ensuite une valeur constante élevée, qu'au delà du point B pour des puissances de pompage deux à trois fois supérieures. Un fonctionnement continu ne peut être obtenu que pour des barres de Rubis de section très petites, encore que dans ce cas la puissance de pompage ne puisse être pour des raisons technologiques, qu'à peine supérieure à la puissance de seuil. Un laser à Rubis continu est donc nécessairement peu puissant. Seule l'utilisation de lampe de pompage à impulsion permet d'obtenir des lasers de puissance. En fonctionnement impulsionnel, il est possible de choisir une puissance de pompage instantanée grande par rapport à la puissance de seuil. En outre cette densité d'illumination très élevée dans le barreau de Rubis peut être obtenue pour des volumes de Rubis beaucoup plus grands.

Pour leur puissance considérablement plus élevée nous préférons les lasers à Rubis fonctionnant en impulsion.

2°. - Différents types de laser à impulsion utilisés. -

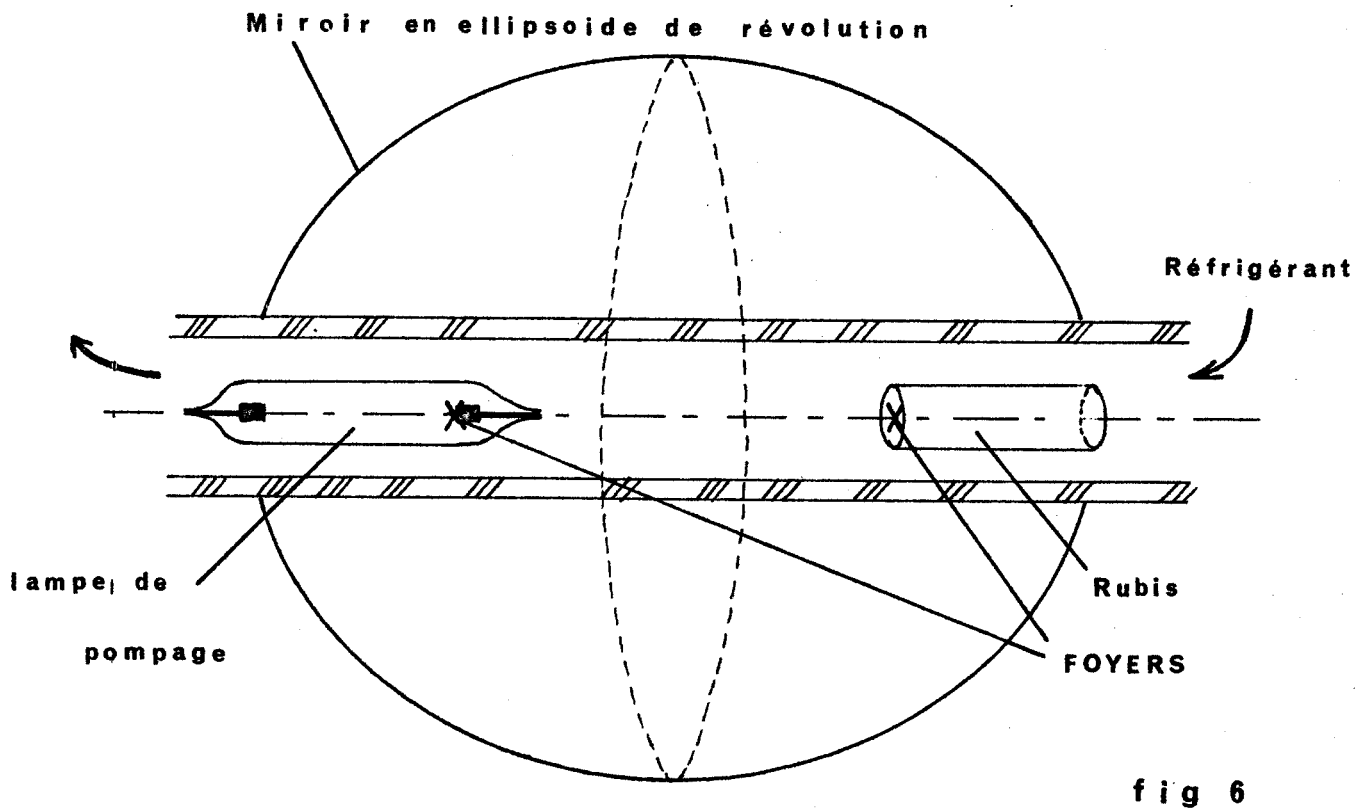
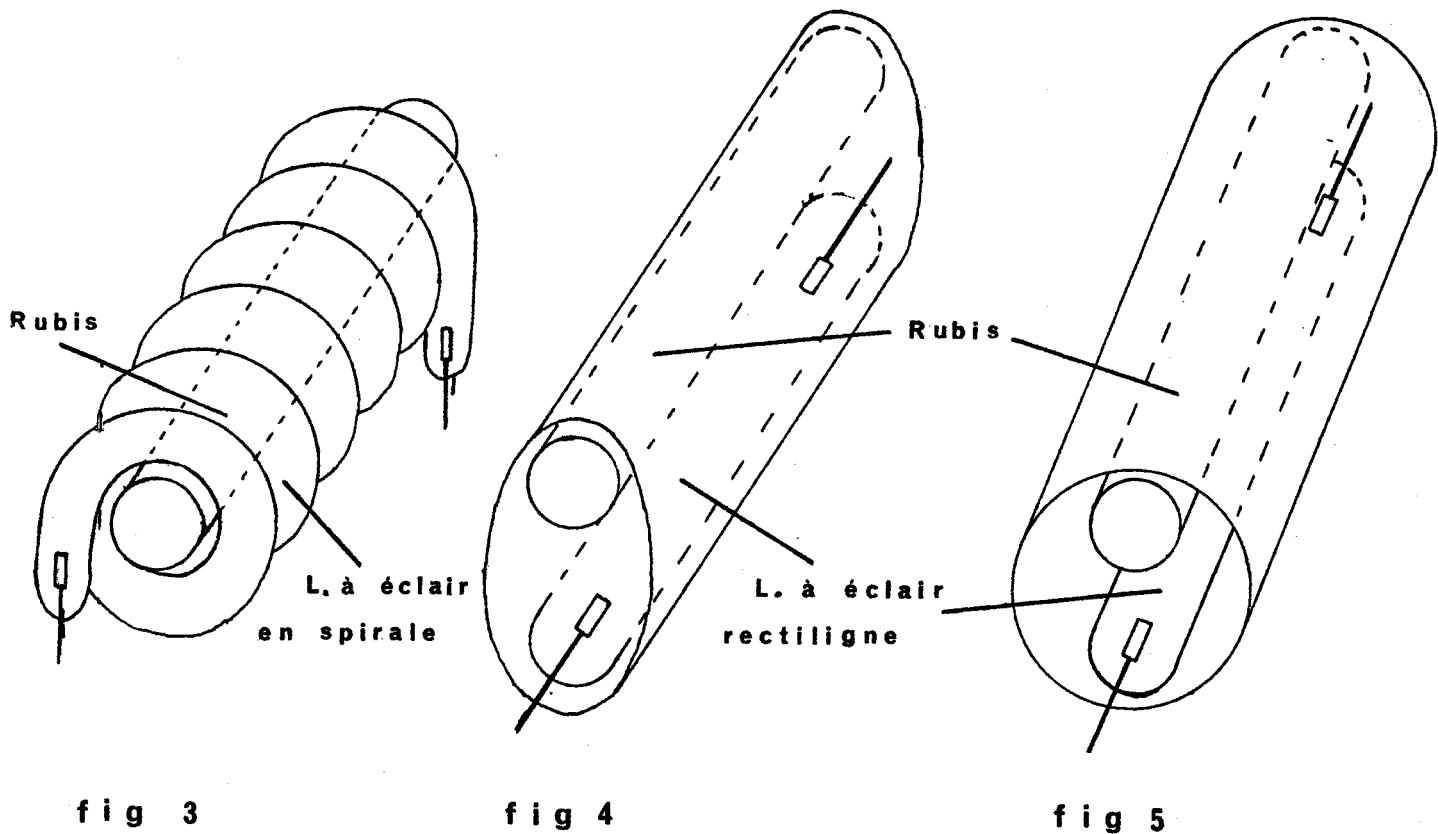
Une autre propriété très importante des lasers à rubis pour l'usage auquel nous les destinons est la cadence de répétition des impulsions.

Elle est limitée par la résistance thermique et mécanique du barreau de rubis et surtout de la lampe de pompage. En dernier ressort cette cadence est conditionnée par le choix de la source de pompage, par le système de refroidissement adopté mais aussi par la valeur du couplage optique entre la lampe et le barreau de rubis. Nous utilisons deux sortes de lasers à rubis.

a) - lasers à faible cadence de répétition :

Le couplage entre une lampe à éclair au Xénon et le cristal, est mauvais dans toutes les géométries adoptées (fig.3, 4, 5). Le seuil est donc élevé ; la puissance de la lampe permet néanmoins au laser d'émettre pendant un temps très court de l'ordre du milliègne de seconde, une grande énergie lumineuse. Les caractéristiques de trois lasers que nous utilisons sont consignées dans le tableau ; ils sont schématiquement représentés par les fig.3, 4, 5.

Constructeur	CSF	Verre et Quartz	CILAS
Type	LA 610	VQ 10	RL 10 M
Rubis	4 x 40 mm	5 x 50 mm	6,35 x 76,20 mm
Lampe à éclair	hélicoïdale	rectiligne	rectiligne
Couplage optique	par enroulement réflecteur cylindrique de la lampe autour du cristal aluminium		cavité cylindrique diffusante en magnésite.
Energie dans un éclair laser	$\frac{1}{20}$ J	$\frac{1}{10}$ J	0,5 à 1,5 J
Refroidissement	air pulsé	-	par eau en circuit fermé
Cadence de répétition	2 /mn.	2/mn.	I ttes les 10 sec



b) - Laser à grande cadence de répétition :

Laser quasi-continu.

A notre connaissance un seul modèle existe sur le marché : le laser quasi-continu mis au point par Röss (4), fabriqué par Siemens.

Le couplage optique entre la lampe à mercure et le cristal est assuré par un ellipsoïde de révolution en aluminium pur poli (fig.6).

Le rendement bien meilleur que dans tout autre système permet un abaissement considérable de la puissance de seuil. Il est alors possible en maintenant la lampe et le cristal sous un violent courant d'eau, d'obtenir une cadence de répétition de 50 coups/mn. La puissance moyenne est réglable par saut de 0,5 à 1 W. La durée de chaque impulsion lumineuse est de 1 milliseconde, l'énergie de 1/50 de J. La durée de vie des lampes varie de 10 à 20 h. suivant la puissance choisie.

3° . - I n t é r ê t d e s l a s e r s à R u b i s . -

a. Historique .

Quand les premiers lasers ont fait leur apparition en 1960, il était évident qu'ils présentaient les qualités nécessaires à l'excitation de l'effet Raman. Les premiers lasers ayant fonctionné, étaient les lasers à Rubis : ce sont eux qui ont fait l'objet des premiers essais. Porto et Wood ont obtenu en 1962 les premiers spectres Raman excités par un laser à Rubis dans les conditions suivantes (5) :

Laser 2 J à chaque impulsion, 1 coup/2 mn.

Durée d'enregistrement du spectre de CCl_4 : 1 h 40
soit 50 éclairs.

Récepteur : plaque photographique.

Spectrographe à réseau dispersion : $400 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$.

Ces résultats prouvaient que l'effet Raman pouvait être excité par un laser ; ils étaient pourtant assez décevants puisque, une centaine de mn était nécessaire pour obtenir un spectre, dont la faible dispersion entraînait une médiocre résolution. D'autre part la faible cadence de répétition de ce type de laser interdisait l'exploration du spectre par un monochromateur à balayage photoélectrique. Pour ces deux raisons, auxquelles il y a lieu d'ajouter la difficulté des réglages optiques, due au fonctionnement coup par coup, le laser à rubis a été très peu exploité pour l'excitation de l'effet Raman. Il l'a été d'autant moins, que le laser à gaz He-Ne découvert en 1962 avait un fonctionnement continu permettant l'enregistrement photoélectrique des spectres.

Cependant au début de 1964, nous étions convaincus d'une part que les lasers à Rubis présentaient un gros intérêt du point de vue du chimiste, que d'autre part, grâce à l'expérience accumulée au Laboratoire dans les techniques d'enregistrement rapides, notamment par Delhaye (6) et Bridoux (7) nous pouvions faire beaucoup mieux.

b. Avantage du à la longueur d'onde .

L'avantage le plus évident et l'un des plus important du laser à rubis réside dans sa longueur d'onde: 6943 \AA . Placé à la limite du visible et de l'infrarouge, c'est une région où les molécules ont le plus de chances d'être transparentes, si elles sont colorées en rouge, la raie excitatrice est proche d'une bande d'absorption, le spectre Raman Stokes apparaîtra dans une "fenêtre" de transmission, on bénéficie alors de l'effet de résonance. D'autre part cette grande longueur d'onde est peu propice à la photoluminescence et à toute interaction photochimique entre le rayonnement excitateur et les molécules. Cette interaction apparaît le plus souvent comme un phénomène secondaire gênant, quand il s'agit d'étudier la structure d'une substance à partir de son spectre de vibration; cependant dans certain cas particulier, l'action photochimique du rayonnement excitateur peut constituer un sujet d'étude intéressant.

De ces deux points de vue, le laser à rubis apparaît comme une des sources la mieux adaptée à l'observation de l'effet Raman sur une substance quelconque.

c. Avantages dus au fonctionnement impulsionnel :

Une expérience préliminaire (8) réalisée en 1964 avec le petit laser C.S.F. LA 610 associé à un spectrographe qui n'avait pas été étudié pour travailler à cette longueur d'onde, permettait cependant d'affirmer qu'il était possible d'enregistrer en un éclair de 1/1000 sec., de moyenne énergie, la totalité d'un spectre de diffusion. Un tel résultat, que nous estimions au départ d'un grand intérêt a été considérablement amélioré depuis, parce que les constructeurs ont augmenté les performances de leurs lasers, par une meilleure utilisation du faisceau dans l'échantillon diffusant, par une amélioration constante de l'installation spectroscopique.

Le fonctionnement par impulsion permet :

L'enregistrement du spectre d'édifices chimiques à courte durée de vie.

S'il est possible d'enregistrer un spectre Raman complet, même faible en un temps aussi court il devient possible d'envisager de déterminer la structure d'édifice existant en faible concentration et dont la durée de vie est très brève. Cette possibilité dépend de l'énergie d'un éclair laser et non de la cadence de répétition.

L'analyse spectroscopique d'une cinétique de réaction chimique rapide. Cette

possibilité est moins liée à la puissance (énergie) du laser qu'à sa cadence de répétition, puisqu'il s'agit, par la succession d'enregistrements d'au moins une raie caractéristique de chaque constituant d'un mélange en évolution, de déterminer la cinétique d'une réaction chimique. De ce point de vue le laser quasi-continu offre la possibilité de "photographier" une réaction 50 fois par seconde ; la durée de chaque enregistrement n'excédant pas 1/1000 de seconde.

L'amélioration du rapport signal/bruit sur un spectromètre Raman. Cette amélioration, à notre connaissance n'a pas encore été exploitée, ni signalée. Non seulement le laser quasi-continu peut être utilisé directement sur une installation à balayage photoélectrique de type classique, mais il permet en outre, grâce à une "porte électronique" de supprimer de l'enregistrement le bruit du photomultiplicateur pendant les "temps morts" du laser, pendant lesquels il ne saurait y avoir de signal utile. Comme les bruits qui prennent naissance dans le photomultiplicateur sont généralement considérés comme prépondérants, l'utilisation de ce type de laser permet un gain considérable sur le rapport signal/bruit d'un spectromètre Raman classique. Un tel gain améliore la détectivité des raies faibles, il permet donc l'enregistrement du spectre d'espèce chimique à faible concentration.

Le principe du fonctionnement en impulsion des lasers à rubis qui, au début, apparaissait à certains comme un obstacle, est en fait un facteur déterminant de son utilisation comme source excitatrice Raman.

Les avantages des lasers à rubis que nous signalons ne constituent pas une liste **exhaustive**, d'autres apparaîtront à partir de l'enregistrement du spectre de molécules particulières.

Chapître II

METHODE D'ILLUMINATION D'UN ECHANTILLON PAR UN FAISCEAU LASER

II.A. FOCALISATION DU FAISCEAU LASER DANS L'ECHANTILLON.

L'emploi d'une source à rayonnement stimulé pour l'excitation de l'Effet Raman a posé dès le départ, le problème de la meilleure utilisation de la géométrie très particulière du faisceau laser et du volume diffusant.

1°. - H i s t o r i q u e . -

De 1962 à 1966, différents dispositifs ont été adoptés et décrits dans la littérature. Aucun n'utilisait le principe de la concentration du faisceau laser dans l'échantillon. L'exposé des fondements et des conséquences de cette concentration constitue l'essentiel de ce chapitre. Il représente sans doute notre contribution la plus importante à l'utilisation des lasers pour l'observation des spectres Raman.

Nous avons adopté dès le début, c'est-à-dire lors de l'expérience préliminaire d'avril 1964, déjà citée, un mode d'illumination consistant à faire l'image de l'axe du faisceau laser traversant l'échantillon, sur la fente d'entrée du spectrographe selon la fig. 7. Un miroir plan permet au faisceau laser d'effectuer un second passage dans le milieu

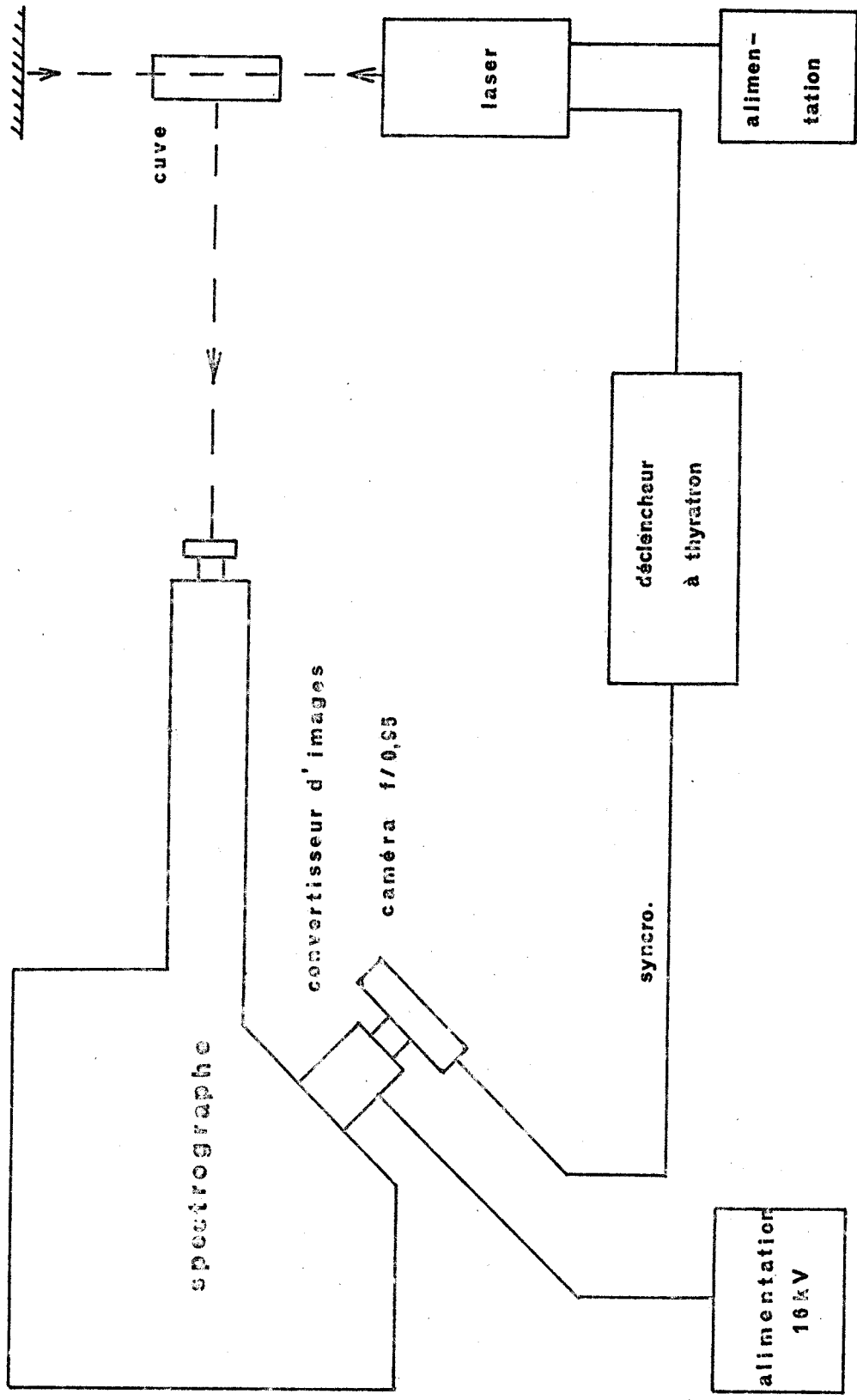


FIG 7

diffusant. Ce dispositif avait été choisi pour des raisons de simplicité ; les passages multiples d'un faisceau dont la durée est de 1/1000 de second étant difficiles à réaliser, et aussi parce que nous pensions qu'il était le meilleur, compte tenu de la forme quasiment cylindrique du faisceau.

Ce dispositif nous a permis de réaliser à partir d'avril 1965 des enregistrements instantanés de divers spectres Raman excités par un petit laser à Rubis (9). La seule amélioration par rapport à l'expérience d'avril 1964 consistait en la mise au point d'un nouveau spectrographe plus efficient pour la gamme de longueur d'onde à analyser.

2°. - P r e m i è r e e x p é r i e n c e d e f o c a l i s a t i o n d u
f a i s c e a u l a s e r d a n s l ' é c h a n t i l l o n . -

Des essais menés en Octobre 1965 avec un laser à gaz, dont le faisceau continu facilitait les réglages optiques, nous montraient que l'introduction d'un système optique réduisant le diamètre du faisceau laser dans l'échantillon, augmentait l'intensité des raies Raman.

Un raisonnement simple permet d'interpréter ce fait expérimental et de montrer que ce résultat n'était pas évident à priori.

Dans cette expérience nous appellerons grandissement G du système optique le rapport des diamètres dans l'échantillon du faisceau laser concentré et non concentré.

$$G = \frac{d}{D} \qquad G < 1$$

La diffusion Raman implique en premier lieu un "choc binaire" entre un photon et une molécule, autrement dit l'effet Raman diffusé globalement dans tout l'espace par un milieu matériel donné, est proportionnel d'une part à la densité de molécules diffusantes et au volume

diffusant, d'autre part à la densité de photons excitateurs. Dans l'expérience considérée, le système optique de grandissement G placé entre la source laser et l'échantillon, multiplie la densité de photons par $1/G^2$, tandis que le volume de substance éclairé varie en sens inverse. La longueur éclairée, suivant l'axe du faisceau laser, est constante puisque fixée par la hauteur de fente du spectrographe. Nous pouvons en conclure que : le flux diffusé globalement dans tout l'espace par une longueur donnée d'échantillon est une constante.

La contradiction de ce raisonnement avec l'expérience n'est qu'apparente. Il ne s'applique pas aux conditions expérimentales d'observation de la diffusion Raman. Cette diffusion qui s'étend bien à tout l'espace, est en fait analysée dans un petit angle solide. En effet on extrait perpendiculairement à l'axe du faisceau exciteur, un faisceau dont l'ouverture, liée à celle du collimateur du spectrographe est toujours très petite. En faisant tendre cet angle solide vers zéro, on définit l'intensité du rayonnement diffusé. Le raisonnement précédent peut être alors adapté aux conditions expérimentales.

Pour un élément de volume dv , l'intensité de la diffusion dans une direction donnée est proportionnelle à la densité de rayonnement exciteur donc à $1/G^2$. En intégrant à tous les éléments de volume dv le long d'une direction perpendiculaire à l'axe du faisceau exciteur, on trouve d'autre part, en négligeant l'absorption, que l'intensité diffusée par l'échantillon dans cette direction, croît comme l'épaisseur de substance vue par le spectromètre, donc est proportionnelle à G . L'effet résultant montre qu'il faut s'attendre à un gain en $1/G$.

Comme cette opération diminue le volume d'échantillon utile, il nous a paru intéressant de faire un calcul plus rigoureux et de déterminer les limites de cette technique, tant pour le gain en luminosité que pour la réalisation de microcuves à très haut rendement.

3°. - Calcul du gain apporté par un dispositif optique de concentration du faisceau laser pour l'étude de l'effet Raman (10) . -

Nous nous proposons, pour une radiation Raman, de calculer d'abord le flux effectivement reçu par l'élément dispersif d'un spectrographe ou d'un spectromètre dans les conditions indiquées ci-dessus. Ce flux est défini dans le spectrographe par la surface de la fente $F = l \ h$ (largeur x hauteur), par la surface projetée, rectangulaire, de l'élément dispersif $S = ab$, et par la focale f_c du collimateur. On peut raisonner au voisinage de l'échantillon diffusant, ainsi que l'on fait et justifié d'autres auteurs (11), en considérant l'image de la fente donnée par l'optique de transfert $F' = l' \ h'$ et l'image de l'élément dispersif donné par le collimateur et l'optique de transfert $S' = a' \ b'$ (fig.8). Le flux sera ainsi défini par F' et S' dont les plans sont parallèles et distants de L ,

$$(1) \quad N^2 \frac{F'S'}{L^2} = \frac{\text{Surface de l'image de S donné par le collimateur} \times F}{\text{Distance entre F et cette image}} \neq \frac{FS}{f_c^2}$$

N , indice du milieu diffusant.

Si chaque unité de volume de la portion excitée de l'échantillon, émet ϕ watt dans la radiation Raman considérée, par unité d'angle solide dans toutes les directions perpendiculaires au faisceau excitateur, une petite tranche de volume parallèle au plan de F' et de S' , de surface $d\sigma$, situé à une distance z de S' et d'épaisseur dz (fig.9) émet à travers un élément de surface dS' de S' un flux

$$(2) \quad d^3\phi = \phi \frac{d\sigma \cdot dz}{z^2} \quad (dS' \cos \theta)$$

$$\frac{1}{\cos^2 \theta}$$

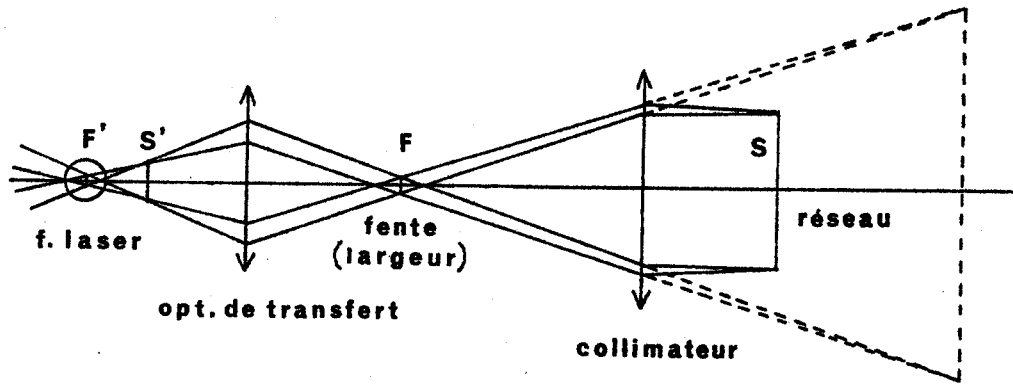


FIG 8

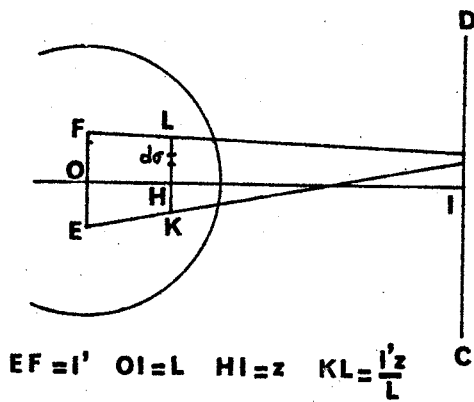


FIG 9

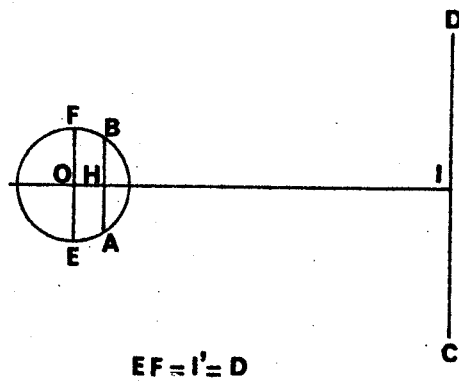


FIG 10

θ étant l'angle entre l'axe optique et la direction définie par $d\sigma$ et dS' ; cet angle reste toujours très petit, il est habituel et parfaitement justifié de considérer $\cos^3 \theta \approx 1$, (12)

$$d^3\Phi = \mathcal{L} \frac{d\sigma dz dS'}{z^2}$$

Le flux total Φ sera obtenu en intégrant par rapport aux trois variables. Le résultat ne devrait pas dépendre de l'ordre d'intégration, il importe toutefois de remarquer que, puisque nous avons fait des approximations non constantes sur z^2 et dS' , nous aurons intérêt à intégrer d'abord par rapport à σ .

D'autre part, les limites d'intégration sur z dans notre mode d'illumination sont variables puisque le faisceau laser a une section circulaire, ce qui nous amène à considérer deux cas.

a). Si le diamètre $D = 2R$ du faisceau laser est très grand par rapport à la largeur l' de l'image de la fente (fig. 9), on peut admettre que les limites de z sont constantes et égales à $L - R$ et $L + R$.

Dans ces conditions, Φ peut être calculé :

$$(3) \quad \Phi = \mathcal{L} \int_{S'} \int_{L-R}^{L+R} \int_{\frac{F'z^2}{L^2}}^{d\sigma} dz \quad dS' = \mathcal{L} \frac{F' 2R S'}{L^2} = \mathcal{L} D \frac{F'S'}{L^2}$$

b). Si l' et D sont du même ordre de grandeur, soit $l' = D = 2R$, le calcul précédent n'est plus valable, puisque sur les différentes directions s'appuyant sur F' (EF sur la fig.10) et sur la surface S' (CD sur la fig. 10) l'épaisseur de l'échantillon varie considérablement.

Remplaçons les éléments de surface $d\sigma'$ et dS' respectivement par les éléments $AB dh'$ et $a' db'$ et considérons le flux diffusé par le petit volume $AB dh' dz$ éclairé par le faisceau laser, à travers la petite surface $a' db'$.

$$(4) \quad d^3\Phi = \frac{AB dh' dz}{z^2} \times \frac{a' db'}{z} \quad \text{avec} \quad AB = 2\sqrt{R^2 - (L - z)^2}.$$

AB étant toujours inférieur à $l' = D$, z très grand et OH très petit puisque $\ll R$, nous pouvons considérer que tous les rayons issus de AB et traversant CD (S') s'appuient sur $EF = l'$, condition pour que tous ces rayons soient effectivement vus par l'élément dispersif,

$$(5) \quad \Phi = 2\mathcal{L} a' \int_{b'} \int_{L-R}^{L+R} \frac{1}{z^2} \left[\int_{\frac{h'z}{L}}^{\sqrt{R^2 - (L-z)^2}} dh' \right] dz db'$$

$$\Phi = 2\mathcal{L} \frac{h' a'}{L} \int_{b'} \int_{L-R}^{L+R} \frac{\sqrt{R^2 - (L-z)^2}}{z} dz db'$$

On trouve dans les tables (13), $\int \frac{\sqrt{ax^2 + bx + c}}{x} dx$ et finalement :

$$(6) \quad \Phi = \mathcal{L} \frac{\pi}{4} D \frac{F' S'}{L^2}$$

Remarquons que le résultat serait identique en admettant que toutes les molécules contenues dans un cylindre de volume $(\pi D^2 / 4) h'$ sont à une distance constante L de S' .

Ce résultat diffère peu du précédent, ce qui est normal, puisque les molécules envoient un flux utile à travers S' qui diminue très rapidement si leurs distances aux axes OI et EF augmentent. Ce mode d'illumination se révèle donc le meilleur qui soit, puisqu'il concentre les molécules excitées à la fois sur l'axe optique et sur l'axe de l'image de la fente du spectrographe. Les formules (3) et (6) représentent deux cas extrêmes, comme elles ne diffèrent que d'un facteur $\frac{\pi}{4}$, voisin de l'unité nous considérerons désormais que dans tous les cas le flux Φ reçu par l'élément dispersif est donné par :

$$(7) \quad \Phi = \mathcal{L} \frac{\pi}{4} D \frac{F' S'}{L^2}$$

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, \mathcal{L} varie en fonction de la densité ρ de rayonnement excitateur. Si nous appelons W la puissance du faisceau laser et D son diamètre:

$$\mathcal{L} = k \rho, \quad \rho = \frac{4 W}{\pi D^2}, \quad \mathcal{L} = k \frac{4 W}{\pi D^2},$$

en remplaçant dans (7) et en tenant compte de (1) nous obtenons :

$$(8) \quad \Phi = \frac{k}{N^2} \frac{W}{D} \frac{fS}{f_c^2}$$

4°. - F o c a l i s a t i o n d' u n f a i s c e a u l a s e r . -

La transformation d'un faisceau laser par une lentille mince ou d'autres systèmes optiques, constitue un problème complexe qui peut être posé et résolu non pas à partir de l'optique géométrique qui traite de rayons, mais à partir de la théorie de la diffraction de Fresnel qui, elle raisonne sur des champs scalaires. Goubeau (14) puis Kogelnik (15) ont pu le résoudre dans le cas particulier d'une cavité laser à miroirs sphériques, oscillant dans le mode fondamental transverse TEM_{00} . La distribution du champ transverse de ce mode fondamental est avec une bonne approximation décrite par une fonction de Gauss. Le faisceau appelé "Gaussien" possède alors des surfaces d'ondes qui sont toutes sphériques, sauf une, située à l'intérieur de la cavité qui est plane à l'endroit où le diamètre $2\omega_1$, est minimal. La condition fondamentale pour que deux surfaces d'onde soient strictement objet et image à travers un système optique, est que les centres de courbure de ces deux surfaces d'onde soient également objet et image à travers le système optique. (Cette condition s'obtient en annulant l'écart additionnel de phase qui s'introduit au passage d'une lentille). Le calcul, vérifié par l'expérience, montre qu'après passage à travers une lentille de distance focale f , le faisceau aura également une surface d'onde plane, où le diamètre D sera minimal $2\omega_2$. D'après Kogelnik, ω_2 est donné par

$$(9) \quad \frac{1}{\omega_2^2} = \frac{1}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{d_1}{f}\right)^2 + \frac{1}{f^2} \left(\frac{\omega_1}{\lambda}\right)^2$$

où d_1 = distance lentille-plan d'onde objet.

Le même auteur donne une formule permettant de calculer d_2 distance lentille-plan d'onde image.

$$(10) \quad d_2 - f = (d_1 - f) \frac{f^2}{(d_1 - f)^2 + \left(\frac{\pi \omega_1^2}{\lambda}\right)^2}$$

La première relation montre que $D = 2 \omega_2$ diminue lorsque, d'une part on réduit f , d'autre part quand d_1/f augmente. Nous pouvons remarquer que dans notre cas particulier un accroissement de d_1 , c'est-à-dire l'éloignement du laser, est particulièrement favorable à l'élimination du fond continu et des raies parasites non stimulées, émis par les lasers.

En spectroscopie Raman, où la puissance maximale est recherchée, les lasers à gaz utilisés généralement, oscillent dans un interféromètre sphérique confocal. Bien que dans une telle cavité de rapport des pertes par diffraction favorise l'émission du mode fondamental, le faisceau n'a pas un front d'onde uniphase. Dans les lasers à solide, un interféromètre plan-parallèle constitue la cavité résonante : en fait ils oscillent suivant un grand nombre de modes transverses. D'autre part, les défauts d'homogénéité du milieu actif augmentent considérablement la divergence du faisceau.

L'expérience montre que pour ces deux types de lasers, une variation de D dans le sens prévu en fonction des paramètres f et d_1/f , mais D est toujours supérieur à la valeur calculée pour le mode fondamental.

5°. - Réalisation pratique d'un illuminateur d'échantillon. -

Nous avons réalisé une platine représentée par la figure 11 qui comprend :

. Une tête laser, à fonctionnement coup par coup (RL 10M C.G.E.) fixée sur une équerre. Des déplacements horizontaux et verticaux du faisceau laser sont possibles par l'intermédiaire de vis de réglage. Les axes de pivotement de la tête laser se croisent au centre de la face de sortie du barreau de Rubis. Le laser peut être enlevé par démontage de l'équerre. La reproductibilité de sa position au remontage est assurée par des goujons cylindriques qui s'introduisent dans des trous calibrés. Ce démontage permet l'utilisation de cette platine avec d'autres lasers notamment le laser quasi-continu Siemens.

. Une lentille L de 10 cm de focale concentre le faisceau laser au centre de la cellule échantillon C .

. Un miroir sphérique concave M de 20 cm de focale assure un deuxième passage du faisceau laser avec focalisation au même point que précédemment.

. Un porte-cuve fait partie d'un ensemble amovible. Trois vis reposant respectivement dans un trou, un sillon et sur un plan, permettent de positionner la cuve par rapport à la partie concentrée du faisceau laser, après blocage des contre-écrous elles assurent la reproductibilité du positionnement de la cuve.

. Un diaphragme D élimine le rayonnement parasite non stimulé qui n'est pas contenu dans le faisceau laser.

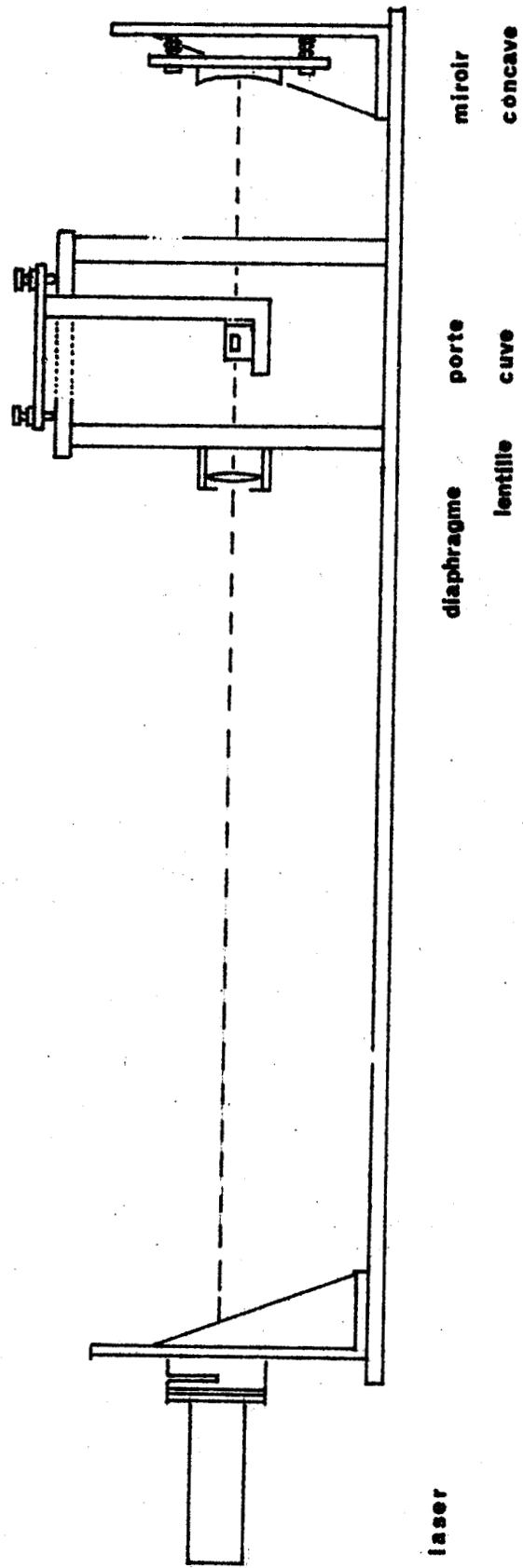


FIG 11 Illuminateur d'Echantillon

II. B. - CONSEQUENCES ET INTERETS DE LA FOCALISATION DU FAISCEAU LASER . -

Ces conséquences sont multiples

- Les unes résultent de la discussion de la formule (8), donc indirectement de la focalisation ; elles mettent en jeu la technique spectroscopique.

- D'autres résultent de la diminution du volume utile de l'échantillon, donc de la focalisation proprement dite.

1°. - C o n s é q u e n c e s s p e c t r o s c o p i q u e s . - (16).

Pour l'analyse spectroscopique de l'effet Raman transversal le diamètre du faisceau laser importe tout autant que la puissance du laser. Cette remarque permet d'expliquer dans une certaine mesure des disproportions dans les résultats obtenus par différents auteurs avant que le principe de cette focalisation ne soit adopté. Il est certain que pendant la période préliminaire notre laser de petite énergie (0,05 J pour chaque éclair), mais qui possédait un faisceau de petit diamètre (4 mm), nous avait permis d'obtenir des résultats meilleurs que ceux publiés par d'autres auteurs. S'ils disposaient de laser plus puissant, les diamètres des faisceaux correspondant étaient beaucoup plus grands.

Le photomultiplicateur et la plaque photographique sont des récepteurs de principes fondamentalement différents : il y a donc lieu d'étudier séparément l'influence de la focalisation sur les appareils utilisant ces deux techniques d'enregistrement.

Cas d'un spectromètre à enregistrement photoélectrique -

L'intensité d'une raie Raman est directement proportionnelle au flux reçu par l'élément dispersif du spectromètre, donc au flux donné par la formule (8).

a) - Pour une résolution donnée, c'est-à-dire une largeur de fente fixée à l , le flux sera maximal lorsque $D = l'$. La forme circulaire du faisceau entraîne une modification de la fonction de fente de l'appareil, qui conduit à une légère amélioration de la résolution.

b) - Fixons $D = l'$, puisque $F = lh$, posons $l/l' = \Gamma'$ grandissement de l'optique de transfert, (8) devient

$$(11) \quad \Phi = KW \Gamma' \frac{hS}{f_c^2}$$

en gardant Γ' constant, l'expression (11) montre que, si le diamètre du faisceau et la largeur de fente peuvent être diminués, la résolution augmente tandis que le flux reste constant.

c) - La relation (11) tendrait à montrer que, si l'on accroît Γ' en conservant pour l une même valeur (il faut diminuer D pour que $D = l'$) le flux augmente à résolution constante. Cependant, nous avons été amenés, pour établir (1) et (2), à considérer que $\cos^3 \theta \neq 1$, θ étant l'angle entre l'axe optique et un rayon lumineux pris, soit au niveau de l'échantillon, soit dans le spectromètre. En augmentant Γ' , θ risque de devenir trop grand pour que la formule (2) soit encore valable. D'autre part la polarisation serait moins bien définie. Toutefois Γ' semble être une variable intéressante pour l'étude de "microcuvés", puisque garder la hauteur de fente h constante correspond à extraire sous un angle solide plus grand la lumière diffusée, tandis que la longueur utile de l'échantillon diminue.

Remarque - Benedek et Fritsch ont, postérieurement à nos travaux, publié un raisonnement qui justifie la focalisation du faisceau laser dans un cristal pour l'analyse spectrométrique de la diffusion Brillouin (17). La firme Spex reprend leur résultat dans ses publications commerciales, (18) et l'applique pour l'illumination de l'échantillon dans son spectromètre Raman-Laser.

Benedek et Fritsch remarquent que pour illuminer la fente de leur spectromètre sans perte de lumière diffusée, le grandissement Γ de l'optique de transfert doit être tel que :

(12) "Le diamètre du faisceau laser soit égal à la largeur de l'image de la fente d'entrée du spectrographe".

Ils trouvent dans ces conditions que la puissance collectée, c'est-à-dire le flux diffusé collecté est proportionnel à $\Gamma h \Omega_0$ (transcrit avec nos propres notations) Ω_0 étant l'angle solide défini par le spectrographe, $\Omega_0 = S/f_c^2$ donc :

$$(13) \quad P_{\text{coll}} \sim \Gamma \frac{h S}{f_c^2}$$

Ces auteurs définissent un gain proportionnel à Γ . Remarquons que (11) et (13) sont identiques et que la condition (12) est contenue dans le paragraphe b.

Ce raisonnement et l'usage qui en est fait, appelle les commentaires suivants :

. D'une part : Benedek et Fritsch utilisent un spectromètre de 12 mètres de focale et un grandissement $\Gamma = 15$. Dans ces conditions l'angle θ dont il est question au paragraphe c est toujours petit, même au niveau de l'échantillon, le raisonnement de ces auteurs et la formule (13) sont donc exacts. Toutefois dans ces conditions le gain en luminosité apporté par la focalisation du faisceau laser n'est pas proportionnel à Γ mais à Γ/Γ' , Γ' serait le grandissement d'une optique de transfert qui égaliserait l'image de la fente d'entrée et le diamètre du faisceau laser qui n'aurait subi aucune concentration. Ajoutons que le problème vu sous cet aspect ne met pas en évidence de gain quand le diamètre du faisceau laser concentré est supérieur à la largeur de l'image de la fente.

D'autre part dans un spectromètre Raman moderne la distance focale du collimateur, se dépasse que très rarement 1 mètre et avec un

grandissement $\Gamma = 15,9$ prend au niveau de l'échantillon des valeurs trop élevées pour que (8) et donc (11) et (13) soient valables. Il n'en reste pas moins un gain, sans doute plus faible que celui prévu par la formule (13), mais dans ce cas l'angle sous lequel est collectée la lumière diffusée est trop grand pour que l'on puisse effectuer des mesures de polarisation rigoureuses.

En outre Benedek et Fritsch fixent une hauteur limite à la fente d'entrée du spectrographe à partir d'un calcul des dimensions de la partie focalisée du faisceau laser, qui ne tient compte que des limites fixées par la diffraction. Nos expériences prouvent qu'en réalité il n'y a aucun intérêt à trop réduire la hauteur de fente.

Cas d'un spectrographe à récepteur photographique -

L'émulsion photographique est un récepteur sensible à l'éclairement. Pour simplifier, nous considérons la valeur moyenne de l'éclairement \bar{E} de la plaque dans l'image d'une raie de surface $F'' = F f_o^2 / f_c^2$ où f_o est la distance focale de l'objectif de chambre.

$$(14) \quad \bar{E} = \frac{\Phi}{F''} = K \frac{W}{D} \frac{S}{f_o^2}$$

a) Pour une résolution donnée, \bar{E} est maximal lorsque $D = 1'$.
b) La conclusion la plus importante, qui apparaît à l'examen de cette relation, est qu'il devient possible en diminuant à la fois la largeur de fente et le diamètre du faisceau laser, d'augmenter en même temps la résolution et la luminosité tandis que le volume de l'échantillon diminue. La résolution maximale est alors fixée par la plaque photographique ou par la définition de l'optique de chambre.

c) La variation de Γ présente le même intérêt que pour un spectromètre photoélectrique.

Il est bien entendu possible de concevoir sur ce principe un spectrographe ou un spectromètre dépourvu de fente et d'optique de

transfert, dans lequel le faisceau laser concentré traverserait l'échantillon dans le plan focal du collimateur. Il semble toutefois que le système à fente soit le plus commode pour éliminer les réflexions et diffusions parasites sur les parois de la cuve à échantillon, il permet, de plus, de faire varier le grandissement de l'optique de transfert.

Vérification expérimentale.

Nous nous sommes livrés à de nombreuses vérifications expérimentales du gain ainsi apporté à l'observation de l'effet Raman transversal. En spectrophotographie nous avons couramment enregistré des gains en temps de pose de 15 à 20 en bon accord avec le gain calculé, c'est-à-dire le rapport des diamètres du faisceau laser avant et après focalisation dans l'échantillon. Il est à signaler que le réglage de l'optique de transfert doit être effectué avec un soin particulier, surtout lorsque la largeur de l'image de la fente d'entrée du spectrographe est sensiblement égale au diamètre du faisceau laser concentré dans le milieu diffusant. Avec un spectrographe muni d'un objectif de chambre de 50 mm de focale, ouvert à $f/4,5$, le spectre de PPr_3 apparaît parfaitement visible à l'oculaire dans le plan focal de l'objectif, pour une largeur de fente de 1,5 mm.

2°. - Conséquences de la focalisation sur la forme et le volume des échantillons. -

La concentration du faisceau laser dans le milieu diffusant ayant pour effet de diminuer considérablement le volume d'échantillon utile, il nous a paru intéressant d'étudier la réalisation de microcuves.

a. - Réalisation de microcuves . -

Une méthode simple, permettant d'obtenir de très petits volumes, consiste à réaliser une cuve en verre entièrement soudée, de forme cylindrique terminée par deux faces planes circulaires (fig.12). Le remplissage se fait par une tubulure latérale susceptible d'être scellée. Les faces planes sont polies optiquement ce qui élimine des diffusions parasites du faisceau laser à l'entrée et à la sortie de la cuve. Les sections

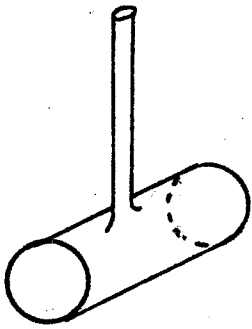


FIG 12

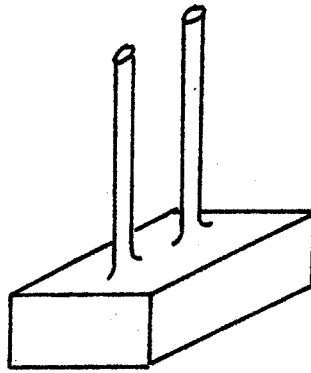


FIG 13

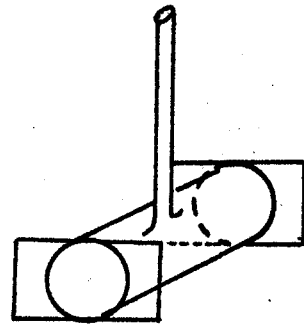


FIG 14

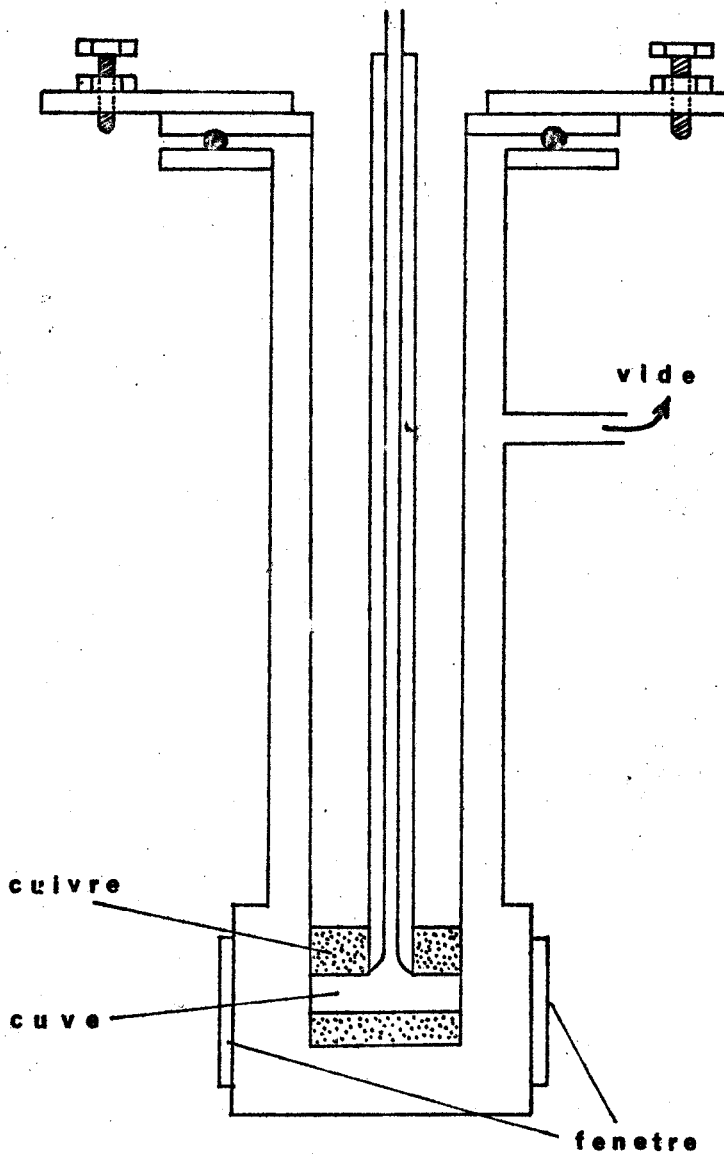


FIG 15 Cryostat Porte Cuve

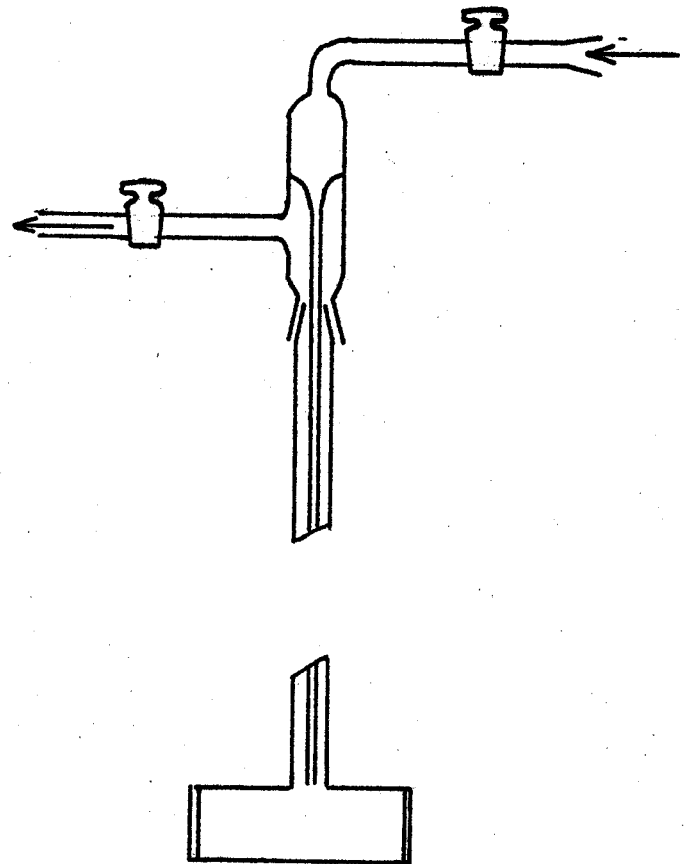


FIG 16

de 2 cm de long, coupées dans du tube de verre de qualité courante, constituent les corps de cuve . Le choix du diamètre intérieur de ces cannes : 4,3 ou 2 mm, détermine le volume de la cellule : 0,25 ; 0,15 ; 0,07 cm³. Un diamètre extérieur unique de 7 mm permet à un seul porte-cuve d'assurer le centrage de ces cuves par rapport à l'axe du faisceau laser et aussi par rapport à l'image de la fente d'entrée à travers l'optique de transfert. Les avantages évidents de ces cuves sont : leur petit volume, leur forme simple et leur facilité de réalisation.

Toutefois elles présentent des inconvénients : la qualité optique des cannes de verre utilisées est médiocre et surtout leurs diamètres extérieurs est imprécis, entraînant un positionnement alléatoire dans le porte-cuve. Or il est indispensable que le faisceau laser n'éclaire pas les parois latérales de la cuve, l'intensité de la diffusion parasite résultante masquant les diffusions Raman et Rayleigh. Cette condition est d'autant plus difficile à respecter que le diamètre interne de la cuve est plus petit. Il ne semble pas que des cuves réalisées avec les matériaux utilisés et dans la forme décrite soient susceptibles de rassembler les qualités optiques et de reproductibilité pour un usage courant.

Nous nous servons maintenant de cuves fabriquées industriellement , prévues pour être utilisées dans les spectromètres CODERG (fig.13). Toutes les faces sont polies ce qui leur confère d'excellentes qualités optiques, la tolérance sur leurs dimensions assure la reproductibilité de leur position dans le porte-cuve. Le volume de 1 cm³ est toutefois assez grand et des microcuves de 0,35 cm³ (fig.14) sont également fournies par cette firme, qui réalise un compromis entre nos cuves complètement cylindriques et les cuves à section rectangulaire. Le corps cylindrique permet le petit volume, les faces planes rectangulaires de mêmes côtes que la section des cuves parallélépipédiques, assurent le positionnement dans les mêmes porte-cuves.

b. - Intérêt de l'utilisation de microcuves . -

Réduction de la quantité de substance . - Le premier intérêt de telles microcuves, porte évidemment sur la quantité d'échantillon nécessaire à

l'obtention d'un spectre. Les sources excitatrices de type classique nécessitaient un volume de substance de l'ordre de 10 cm^3 , la réduction de volume à 1 cm^3 puis à quelques gouttes, permet une extension de l'analyse par effet Raman à des produits très coûteux ou disponibles en très petites quantités. Citons par exemple la substitution isotopique d'un grand intérêt en spectroscopie moléculaire et la séparation par chromatographie préparative haute résolution.

Thermostat ou cryostat porte-cuve : La réduction du volume d'échantillon entraîne pour la cuve qui le contient, une augmentation du rapport : surface extérieure sur volume intérieur. Ceci est évidemment favorable à un meilleur échange thermique entre l'échantillon et un bloc de cuivre thermostaté. Ce corollaire permet la réalisation simple de thermostat ou de cryostat porte-cuve, maintenant pendant l'enregistrement du spectre, un échantillon à une température supérieure ou inférieure à la température ambiante.

Réalisation d'un cryostat porte-cuve : En pratique notre intérêt pour des composés dont la température d'ébullition était bien inférieure à la température ambiante, nous a amené à faire réaliser par la CODERG, un petit cryostat porte-cuve d'une grande simplicité d'utilisation.

Ce cryostat (fig.15) comprend trois parois concentriques en acier inoxydable poli qui du centre vers l'extérieur déterminent trois compartiments.

- . Un compartiment central permet le passage d'une tubulure en verre pyrex destiné au remplissage de la cuve.
- . Un compartiment annulaire médiant constitue un récipient dont le fond est un bloc de cuivre. Ce récipient contient le fluide réfrigérant : air liquide, glace carbonique pilée, mélange acétone-glace carbonique.
- . Un compartiment sous vide assure l'isolation du bloc de cuivre dans lequel une cuve cylindrique est maintenue par serrage,

pour assurer un bon contact thermique. Des encoches dans le bloc de cuivre auxquelles correspondent les fenêtres de verre de la paroi externe, permettent au faisceau laser de traverser la cuve, à la lumière diffusée d'en sortir.

On fait d'abord le vide avec une pompe à palette, ensuite le cryostat est isolé de la pompe et un vide excellent est obtenu grâce à du charbon actif contenu dans un piège plongeant dans l'air liquide. Le cryostat porte-cuve est ainsi transportable du laboratoire de chimie à la salle de spectroscopie. Comme pour les autres porte-cuves le réglage et la reproductibilité de son positionnement par rapport au faisceau laser, est assuré par trois vis reposant respectivement dans un trou, un sillon et sur un plan.

Le remplissage de la cuve s'effectue par l'intermédiaire du queusot terminé par un rodage sur lequel s'adapte un plongeur (fig.16). Ce dispositif permet une circulation du gaz qui seule permet sa condensation dans la cuve.

Echantillon absorbant la diffusion Raman : Les cuves cylindriques de faible volume, donc de très petit diamètre s'avèrent particulièrement propices pour l'observation du spectre de substances colorées, qui sont encore absorbantes à la longueur d'onde des radiations Raman Stokes. L'exemple du chlorure de nitrosyle que nous retrouverons en deuxième partie est particulièrement démonstratif. C'est un composé rouge très foncé, qui de surcroît se décompose sous l'action de la lumière. L'enregistrement de son spectre excité par un flash de 1/10 J d'un laser à rubis est impossible avec une cuve de 4 mm de diamètre interne, possible quand ce diamètre est seulement de 2 mm. En estimant le diamètre du faisceau laser à quelque dixième de mm, dans le premier cas la diffusion Raman doit traverser 2 mm de substance dans le second cas 1 mm. D'après la loi de Beer-Lambert cette réduction de diamètre accroît l'intensité de la diffusion analysée par le spectrographe d'un facteur 4.

En conclusion la focalisation du faisceau laser dans l'échantillon diffusant augmente la vitesse de balayage sur un spectromètre diminue le temps de pose avec un spectrographe, permet la réalisation de microcuve.

Chapitre III

ETUDE ET REALISATION D' UN SPECTROGRAPHE TRES LUMINEUX SPECIALEMENT CONCU POUR L' ENREGISTREMENT DES SPECTRES EXCITES PAR 6943 Å

Dans ce chapitre nous présentons l'étude et la réalisation d'un spectrographe destiné à l'enregistrement des spectres Raman excités par des lasers à rubis. Les caractéristiques d'un spectrographe ou d'un spectromètre doivent être déterminées par la nature du phénomène à analyser. Si le marché propose des spectromètres parfaitement adaptés à nos besoins, il est totalement dépourvu de spectrographe nous permettant de tirer partie de certains avantages qu'offre l'emploi des lasers à rubis. Ceci motive et justifie la construction d'un tel appareil même par des chimistes.

La réalisation d'un spectrographe Raman est subordonnée à trois caractéristiques des spectres de diffusion moléculaire que nous désirons analyser.

- 1°) - Un spectre Raman couvrant un intervalle d'environ $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$, ce spectre devra donc explorer une bande de longueur d'onde comprise entre 7 000 et 8 700 Å .
- 2°) - La diffusion Raman est peu intense (voir chapitre I), d'autre part les rendements quantiques des récepteurs photographiques et photoélectriques sont plus faibles entre 7 000 et 8 700 Å, que dans toute autre partie du spectre visible ; pour ces deux raisons l'utilisation des lasers à rubis pour l'excitation de l'effet Raman nécessite l'emploi d'un spectrographe très lumineux. La luminosité globale d'un tel appareil est fonction de beaucoup de facteurs, mais l'adoption comme système disperser d'un réseau de diffraction "Blazé" en est la première condition.

3°) - La diffusion Raman comporte des radiations polarisées, dont nous avons souligné l'intérêt au chapitre I. Or l'intensité d'une radiation diffractée par un réseau "blazé" dépend d'une part de la polarisation et de la longueur d'onde à analyser ; d'autre part d'un certain nombre de paramètres géométriques. Si nous ne pouvons intervenir sur les deux premiers facteurs, un choix judicieux des paramètres géométriques doit permettre une excellente détectivité de toutes les radiations Raman.

III.A. GEOMETRIE GENERALE ET ELEMENTS CONSTITUTIFS D'UN SEECTROGRAPHE TRES LUMINEUX .

1°. - Séparation de l'objectif de chambre du collimateur. -

Le montage de spectrographe le plus courant, quand on utilise comme système disperseur un réseau échelette, est le montage Littrow. Les faisceaux incident et diffracté sont alors sensiblement confondus : un seul objectif ou un seul miroir joue le rôle de collimateur et d'objectif de chambre (fig.17). Ce montage est très répandu parmi les spectrographes car comme nous le verrons il correspond à une bonne utilisation d'un réseau échelette. Ce montage était également utilisé pour les monochromateurs bien que, de plus en plus, on tende à le remplacer par le montage symétrique Ebert-Fastie (fig.18). Celui-ci se caractérise par un angle entre les faisceaux incident et diffracté, qui est toujours faible, le réseau travaille donc dans des conditions proches de celles du montage Littrow.

Si nous voulons réaliser un spectrographe à grande luminosité, nous devons utiliser comme objectif de chambre une optique de faible distance focale et de grande ouverture. S'il est bien corrigé, un tel objectif comportera un grand nombre de lentilles et la distance entre sa dernière lentille et son plan focal sera très courte. Par exemple, cette distance est de 2,2 mm pour un objectif 65 mm, F/0,75 ; de 3,5 mm pour 105 mm, F/0,75. Dans ces conditions le montage Littrow n'est pas

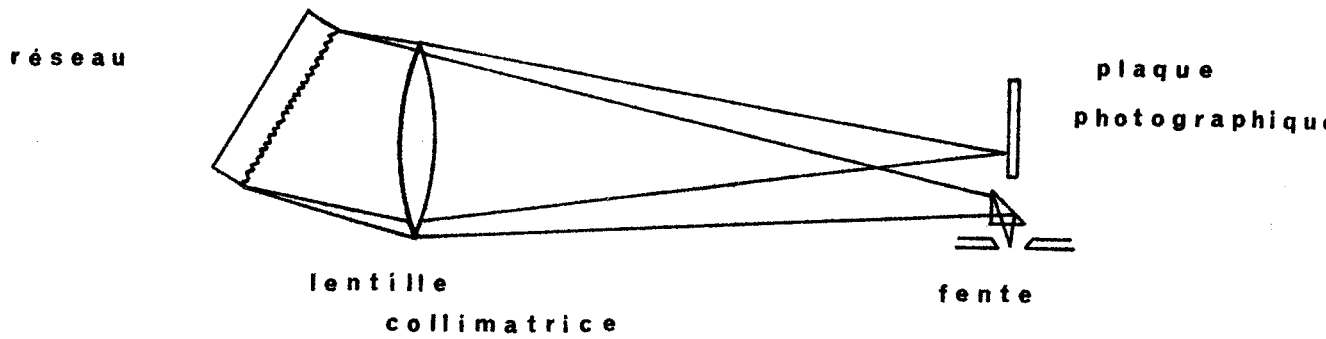


FIG 17 Spectrographe LITTROW

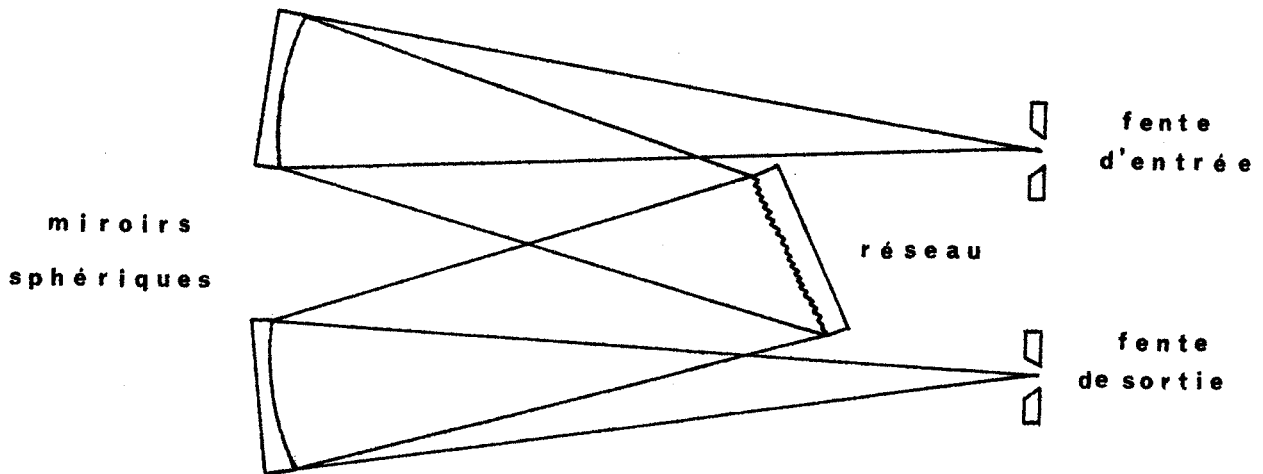


FIG 18 Spectromètre CZERNY TURNER

réalisable car il est impossible de juxtaposer la fente, le miroir de renvoi et la plaque photographique dans un espace aussi petit.

Il est alors nécessaire d'utiliser un collimateur séparé de l'optique de chambre, et donc d'introduire un angle entre les faisceaux incident et diffracté. Cet angle γ nous l'appellerons angle du spectrographe.

2°. - Élément dispersif - utilisation des réseaux échellettes. -

Choix de l'élément dispersif :

Le pouvoir dispersif des réseaux de diffraction augmente avec la longueur d'onde, alors que pour un prisme il diminue. Dans le rouge à dispersion égale, un réseau à grand nombre de traits serait équivalent à un train de 5 à 6 prismes. Dans ces conditions un réseau transmet beaucoup plus de lumière que le train de prismes équivalent, surtout s'il s'agit d'un réseau échellette à réflexion orientée. Nous verrons qu'un tel réseau peut transmettre 60 et même 70 % de la lumière, alors que le facteur de transmission, pour une même radiation rouge, de 6 prismes serait inférieur à 20 %.

Réseau échellette .

Le profil d'un réseau échellette par réflexion que représente la fig.19 est en dents de scie. Les facettes les plus larges sont inclinées d'un angle θ sur le plan que forme la surface du réseau. θ est appelé angle de miroitement ou angle de "blaze".

Pour repérer dans quel sens les facettes les plus larges sont inclinées, on convient de repérer par une flèche la position de la normale à ces facettes N_f par rapport à la normale au plan du réseau N_r (les fabricants font figurer cette flèche au dos du réseau). Nous avons donc $\widehat{N_r O N_f} = \theta$.

Pour un réseau de ce type, la longueur d'onde pour laquelle la loi de diffraction est satisfaite en même temps qu'elle se réfléchit

sur les différentes facettes, est renvoyée avec une intensité particulièrement grande.

Cette propriété subsiste dans un large domaine de longueur d'onde appelé "Blaze" ou miroitement.

Dans la suite nous adopterons les conventions suivantes :

IO = direction du faisceau incident ou Incident
OD = direction du faisceau diffracté ou Diffracté
 $\widehat{ION}_r = i$ angle d'incidence
 $\widehat{N}_r OD = \alpha$ angle de diffraction

Utilisation particulière des réseaux échelettes.

L'utilisation des réseaux échelettes est particulièrement simple et bien connue dans un spectrographe à montage Littrow. Dans notre cas elle est plus complexe, puisque nous désirons imposer un angle entre les faisceaux incident et diffracté. Le problème se pose de la façon suivante:

Le faisceau diffracté faisant avec le faisceau incident un angle γ , doit avoir une longueur d'onde déterminée (en fonction du domaine à analyser) en outre cette longueur d'onde doit être "blazée".

Une solution globale ne peut être établie aussi nous procédons en deux étapes :

- Calcul de la longueur d'onde du faisceau diffracté faisant un angle γ avec le faisceau incident, en fonction de l'angle d'incidence -

a) L'incident et le diffracté sont d'un même côté de la Normale N_r (voir fig. 20a).

$$i_1 < \alpha_1$$
$$n k \lambda = \sin i_1 + \sin \alpha_1$$
$$\gamma + i_1 = \alpha_1$$

en éliminant α_1 et après transformation nous obtenons

$$(14a) \quad \lambda = 2 \cos \frac{\gamma}{2} \sin (i_1 + \frac{\gamma}{2}) / n k$$

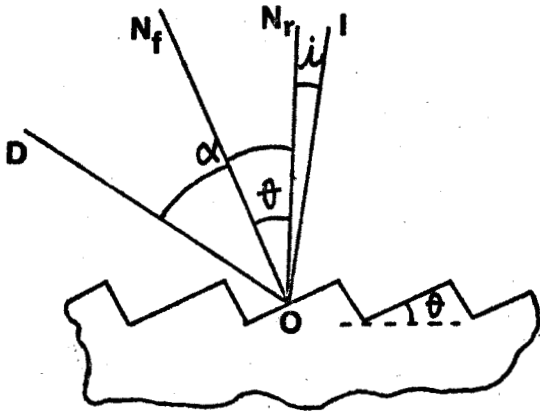


FIG 19

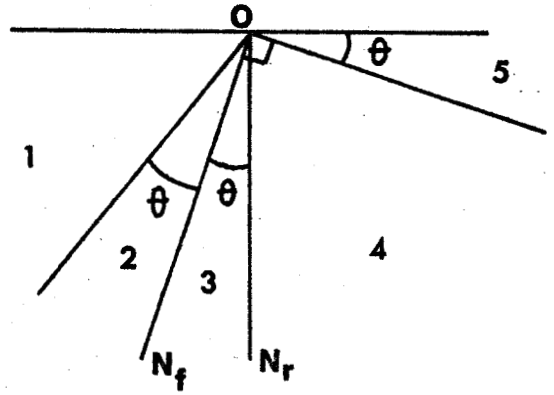


FIG 21

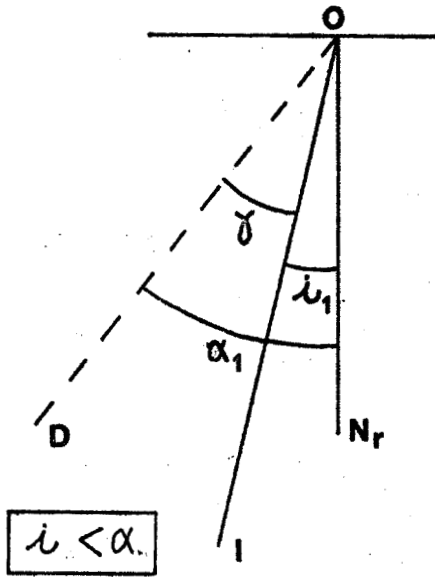


FIG 20 a

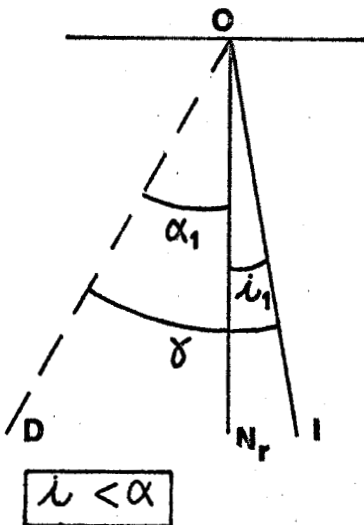
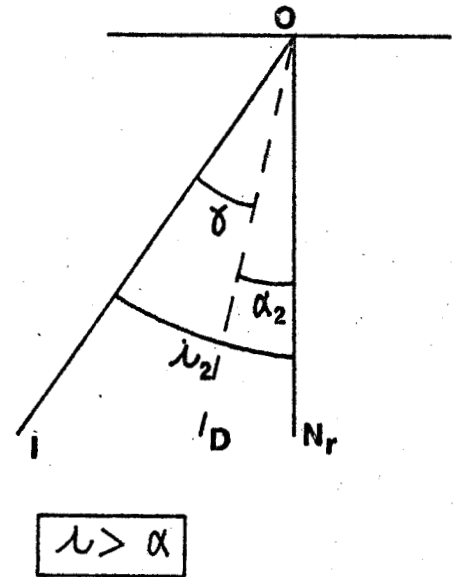
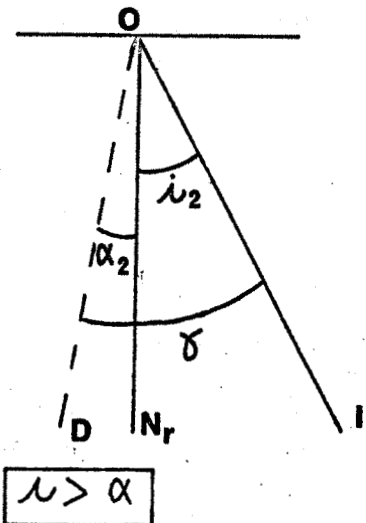


FIG 20 b



$i_2 > \alpha_2$ incident et diffracté ont été permutés et l'angle

$$i_2 = \alpha_1 \delta + i_1$$

permet d'observer la même longueur d'onde λ faisant avec l'incident l'angle δ .

b) L'incident et le diffracté sont de part et d'autre de la normale (voir fig. 20b) de la même façon nous obtiendrions pour :

$$i_1 < \alpha_1$$

$$(15) (14b) \quad \lambda = 2 \cos \frac{\delta}{2} \sin \left(\frac{\delta}{2} - i_1 \right) / n k$$

$$i_2 > \alpha_2$$

$$i_2 = \alpha_1 = \delta - i_1 \quad \text{donne le même } \lambda$$

- Calcul pour un réseau donné, de la longueur d'onde "blazée" en fonction de l'angle d'incidence et de la position de l'incident par rapport à la normale aux facettes -

L'établissement des formules consignées ci-dessous ayant déjà été rapportées dans un mémoire (19) nous nous contentons de rappeler le principe du calcul : la longueur d'onde blazée doit être diffractée

$$n k \lambda = \sin i + \sin \alpha$$

réfléchi sur les facettes : $\widehat{ION}_f = \widehat{N}_f OD$

nous obtenons deux équations en λ , i et α qui permettent par élimination de α d'explicitier $\lambda_B = f(i)$.

Cinq cas de figures sont à considérer suivant que l'incident se place dans l'un des cinq quadrants définis par la figure 21.

a) L'incident est placé dans le quadrant 1 - C'est-à-dire incident du même côté de N_r que N_f avec $i \geq 2\theta$. Le diffracté "blazé" sera dans le quadrant 4 et $i > \alpha$

$$(15a) \quad \lambda_B = 2 \sin \theta \cos (i - \theta) / nk$$

b) L'incident est placé dans le quadrant 2 - C'est-à-dire incident du même côté de N_r que N_f avec $0 \leq i \leq 20$. Le diffracté blazé sera dans le quadrant 3.

$$(15b) \quad \lambda_B = 2 \sin 0 \cos (i - 0)/nk$$

c) L'incident est placé dans le quadrant 3 - C'est-à-dire incident entre les deux normales avec $0 \leq i \leq 0$. Le diffracté "blazé" sera dans le quadrant 2.

$$(15c) \quad \lambda_B = 2 \sin \theta \cos (\theta - i)/nk$$

d) L'incident est placé dans le quadrant 4 - C'est-à-dire incident du côté opposé à N_f avec $0 \leq i \leq \frac{\pi}{2} - 0$. Le diffracté "blazé" sera dans le quadrant 1 et i .

$$(15d) \quad \lambda_B = 2 \sin 0 \cos (\theta + i)/nk$$

e) L'incident est placé dans le quadrant 5 - Aucun diffracté "blazé" ne peut correspondre à un tel incident puisque $\widehat{ION}_f \gg \frac{\pi}{2}$

- Remarque 1 - Même si cela n'apparaît pas immédiatement dans les formules il est exclu que : par exemple les formules 15b et 15c nous donnent le même λ_B . En effet le principe du retour inverse de lumière qui pourrait être invoqué ne peut être vérifié à la fois :

- pour les angles mesurés à partir de la normale N_r
- pour les angles mesurés à partir de la normale N_f

- Remarque 2 - L'examen de ces formules nous montre qu'il existe une longueur d'onde "blazée" particulière parce que plus grande que toutes les autres. Elle est obtenue quand le cosinus est égal à l'unité.

Nous avons alors $i = 0$ avec incident confondu avec la normale aux facettes. Dans ces conditions nous avons également $i = \alpha$. Nous sommes dans un cas particulier d'autocollimation, la longueur d'onde "blazée" que nous

Nous avons alors $i = 0$ avec incident confondu avec la normale aux facettes. Dans ces conditions nous avons également $i = \alpha$. Nous sommes dans un cas particulier d'autocollimation, la longueur d'onde "blazée" que nous noterons : λ_B^* est alors donnée par :

$$\lambda_B^* = 2 \sin \theta / nk$$

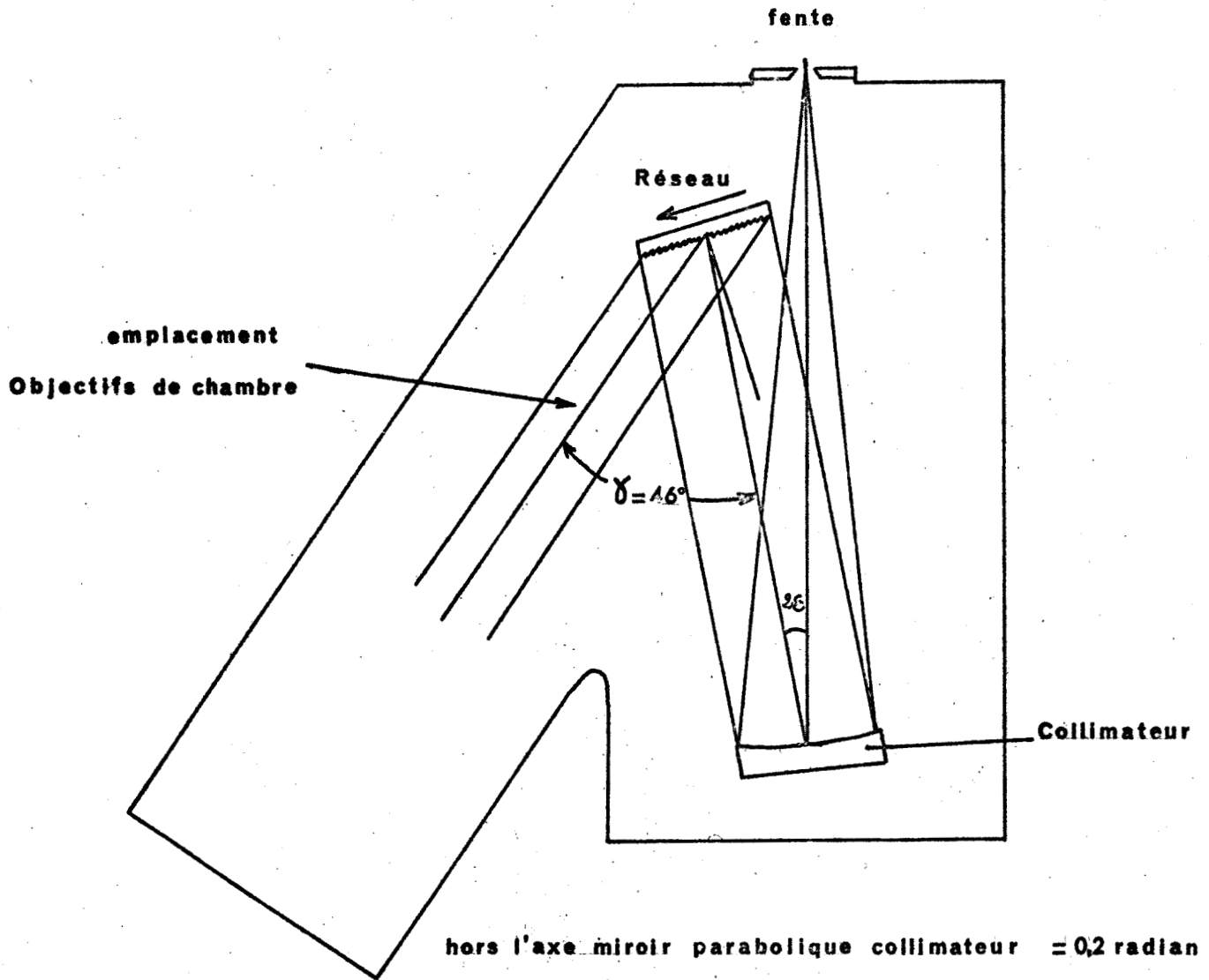
Les constructeurs de réseaux définissent un réseau par n (nombre de traits au mm) θ (angle de "blaze") et une flèche positionnant la normale aux facettes par rapport à la normale au plan du réseau. Ces trois données suffisent à définir entièrement le réseau. Ils ajoutent cependant la valeur de λ_B^* pour $k = 1$, soit $\lambda_{B_1}^*$ qui est plus explicite que la valeur de θ . C'est la longueur d'onde blazée dans un montage Littrow dans le cas particulier où l'incident est confondu avec la normale aux facettes. Elle joue un rôle important dans le choix du réseau puisque dans toutes les autres utilisations nous aurons $\lambda_B < \lambda_{B_1}^*$

3°. - O b j e c t i f d e c h a m b r e - I n t e r c h a n g e a b i l i t é -

L'examen de la fig.22 montre qu'il est très facile de prévoir l'interchangeabilité d'objectifs de chambre de focale différente, qui offriront selon la résolution désirée, des dispersions linéaires et des ouvertures différentes. Ceci est impossible dans un montage Littrow. Cet avantage apparaît essentiel dans notre cas.

Nous disposons des objectifs suivants :

Constructeur	Distance focale en mm	Ouverture relative	Résolution en ligne/mm	Diamètre de la lère lentille en mm
"De Oude Delft"	65	f/0,75	90	87
"De Oude Delft"	105	f/0,75	65	140
Clavé	300	f/2,3	?	130



hors l'axe miroir parabolique collimateur = 0,2 radian
 collimateur 210 × 160 mm
 réseau 206 × 154 mm
 faisceau diffracté 140 × 150 mm

FIG 22 Réalisation d'un Spectrographe-Raman très lumineux

Pour que de telles ouvertures soient effectivement conservées, il est indispensable de choisir des pièces optiques de dimensions suffisantes pour le collimateur et le réseau disperseur.

4°. - C h o i x d u c o l l i m a t e u r . -

Nous avons pris comme collimateur un miroir sphérique plutôt qu'un objectif à lentille. Il permet de replier en quelque sorte le spectrographe, qui sera moins encombrant.

Le miroir sphérique est une pièce peu coûteuse, doué d'un excellent pouvoir de réflexion dans le visible : 90,98, bien supérieure à la transmission d'un objectif. Ceci peut être considéré comme un avantage de ce type de spectrographe par rapport au spectrographe Littrow. Comme il est utilisé en dehors de l'axe, il présente le défaut de donner des images affectées d'aberrations en "coma", qui sont peu gênantes pour l'examen d'un spectre à faible résolution. Le miroir sphérique sera remplacé prochainement par un miroir parabolique hors l'axe, de même distance focale, qui supprimera ce défaut.

Enfin nous avons choisi une grande distance focale pour le collimateur : d'une part l'angle des rayons analysés sera petit, c'est une des deux conditions vues au § I B2 pour effectuer une bonne mesure de polarisation. D'autre part cette distance focale grande par rapport à celle de l'objectif de chambre permet d'utiliser une fente d'entrée assez large, évitant ainsi les pertes par diffraction qui sont très importantes quand on utilise une fente d'entrée de très faible largeur. Si la plaque photographique peut résoudre 50 paires de lignes/mm, la largeur minimale de l'image de la fente d'entrée sera de $1/100^e$ de mm, ce qui correspond à la largeur réelle de fente $l = 1/100 \times f_c/f_o$ avec f_c distance focale du collimateur, f_o distance focale de l'objectif de chambre nous avons choisi $f_c = 1\ 000$ mm.

Pour f_o mm	nous aurons	l mm
65		0,15
105		0,10
300		0,03

Dans le montage Littrow la fente d'entrée et son image à travers le spectrographe sont forcément égales. Avec les mêmes conditions de résolution, nous aurons $l = l/100$ mm quel que soit $f_o = f_c$. Ceci confère aux spectrographes à objectif de chambre séparé du collimateur un avantage très important sur les spectrographes Littrow. Cet avantage prend d'autant plus d'intérêt que la focale de l'objectif de chambre est plus courte.

III. B CHOIX DE DIFFERENTS PARAMETRES DETERMINANT LE DOMAINE SPECTRAL D'UTILISATION ET LA FONCTION DU SPECTROGRAPHE.

Au cours du premier chapitre nous avons déterminé comment un spectrographe pouvait être très lumineux. Il s'agit maintenant de choisir les différents paramètres qui feront que ce spectrographe sera d'une part très efficient entre 7 000 et 8 700 Å, d'autre part particulièrement apte à l'analyse de la diffusion Raman dont la particularité est de contenir des radiations polarisées.

Certains choix peuvent être basés sur le raisonnement à priori, d'autres sur des mesures effectuées dans des conditions voisines de la solution définitive.

1°. - Mesure de l'efficacité de quelques réseaux échelètes pour les longueurs d'onde 6328 et 6943 Å . -

Ces expériences avaient pour but de mesurer le flux diffracté par différents réseaux pour des faisceaux incidents de lumière monochromatique, polarisée soit parallèlement aux traits des réseaux, soit perpendiculairement à ces traits. Ces mesures en lumière polarisée

seront utiles au paragraphe III B.3 . Une moyenne arithmétique entre les deux mesures effectuées pour des polarisations orthogonales donne des renseignements utiles pour l'utilisation de ces réseaux en lumière naturelle.

Ces mesures sont généralement très délicates car elles nécessitent l'emploi de sources parfaitement monochromatiques et polarisées. En fait on utilise habituellement une source polychromatique associée soit à des filtres interférentiels à bande très étroite et à un polariseur, soit à un monochromateur et à un polariseur. Pour simplifier, nous avons préféré utiliser les rayonnements parfaitement monochromatiques et polarisés de deux lasers dont les longueurs d'onde sont évidemment choisies en fonction de l'usage auquel nous destinons notre spectrographe :

laser He-Ne continu 6328 \AA

laser à Rubis quasi-continu 6943 \AA (fonctionnement 50 Hz)

Les flux ont été mesurés avec une cellule à couche d'arrêt, les faisceaux lasers étaient atténués de manière à se placer dans la partie linéaire de la caractéristique de la cellule : $i = f(\lambda)$.

Les flux diffractés ont été mesurés dans les conditions expérimentales suivantes. Pour chaque laser et chaque réseau, la section droite du faisceau incident n'a pas varié pendant la totalité des mesures faites avec ce réseau à la longueur d'onde de ce laser.

Dans ces conditions la mesure du flux diffracté représente l'efficacité du réseau à la longueur d'onde considérée, pour chacun des angles d'incidence. Le rapport flux diffracté sur flux incident (E), s'exprime en pourcentage ; ce sont ces rapports qui figurent dans le tableau I : nous aurons E parallèle ou E perpendiculaire suivant que le vecteur électrique de l'onde incidente est parallèle ou perpendiculaire aux traits du réseau. Dans la colonne E ϕ nous avons fait figurer la moyenne : $\frac{E_{\text{parallèle}} + E_{\text{perpendiculaire}}}{2}$ qui représente l'efficacité du réseau pour un faisceau incident de lumière naturelle. Bien que cette façon de procéder soit discutable, l'une de ces moyennes est en

parfait accord avec la mesure faite en lumière naturelle par le constructeur, Bausch et Lomb, pour le réseau 1200 traits/mm $\theta = 26^{\circ}45'$, qui trouve à l'autocollimation une efficacité de 72 % à 7 000 Å contre 71 % à 6 943 Å pour nous.

Les mesures faites sur un réseau, ayant été effectuées à flux incident constant, pour comparer l'efficacité de ce réseau de surface S travaillant sous des angles d'incidence très différents, nous définissons sa "luminosité" pour un angle d'incidence i par :

$$L = E \times S \cos i$$

et la "luminosité intrinsèque" d'une surface unitaire de ce réseau par

$$\ell = E \times \cos i$$

Tableau I

Réseau I	n = 1 200 traits/mm	$\theta = 26^{\circ}45'$	λ_B^* 1 ^{er} ordre	7 500 Å
Réseau III	n = 600 traits/mm	$\theta = 28^{\circ}41'$	λ_B^* 2 ^{ème} ordre	8 000 Å
Réseau IV	n = 1 200 traits/mm	$\theta = 17^{\circ}27'$	λ_B^* 1 ^{er} ordre	5 000 Å

	Réseau I			Réseau III			Réseau IV		
	E \perp	E \parallel	E ϕ	E \perp	E \parallel	E ϕ	E \perp	E \parallel	E ϕ
	angle d'incidence petit - $\gamma = 46^{\circ}$								
6328 Å	56	60	68	26	52	39	58	27	42
6943 Å	70	63	66	50	58	54	56	20	38
	angle d'incidence grand - $\gamma = 46^{\circ}$								
6328 Å	54	62	58	25	52	38	59	26	42
6943 Å	70	62	66	50	60	55	55	21	38

	Réseau I			Réseau III			Réseau IV		
	E \perp	E \parallel	E ϕ	E \perp	E \parallel	E ϕ	E \perp	E \parallel	E ϕ
Variation avec γ pour $\lambda = 6\,328 \text{ \AA}$									
10°	40	83	61,5	20	57	38,5			
20°	59	73,5	66	26,5	57	42			
30°	57,5	68	63	29,5	59	44			
40°	56	63	59	24,5	55,5	40			
50°	55	59	57	26,5	51	39			
60°	55	54	54,5	33	45,5	39			
70°	54	47,5	51	42	37,5	40			
Variation avec γ pour $\lambda = 6\,349 \text{ \AA}$									
10°	55	84	70	49	68	59	65	24	45
20°	55	77	66	47,5	69,5	58	73	24	48
30°	62	70	66	44,5	66	55	67	24	45
40°	71	65	68	50	58	54	55	23	39
50°	72	60	66	52	54	53	56	21,5	39
60°	71	53	62	45,5	45	45	58	18	38
70°	67	45	56	42	38	40	56	16	36

2°. - Choix d'un réseau de diffraction et de ses conditions de travail. -

Longueur d'onde "blazée" idéale en fonction du domaine spectral à observer :

Nous voulons observer les spectres Raman excités par 6943 Å. Ces spectres de diffusion s'observent vers les grandes longueurs d'onde et couvrent un domaine, qui exprimé en nombre d'onde, s'étend sur environ 3 000 cm⁻¹ comptés à partir de la longueur d'onde excitatrice.

$$6943 \text{ Å} \text{ correspond à } 14403 \text{ cm}^{-1}$$

Le domaine d'observation s'étendra donc de 14403 à 11400 cm⁻¹
soit 6943 Å à 8872 Å

Nous aurons intérêt à fixer la longueur d'onde "blazée" au centre de ce domaine soit 7750 Å.

Nous avons précisé que la longueur d'onde "blazée" était diffractée avec une intensité particulièrement grande, toutefois cette propriété subsiste dans un large domaine de longueur d'onde. Le réseau est habituellement considéré comme utilisable avec un bon rendement entre

$$\lambda_B - \frac{\lambda_B}{2k} \quad \text{et} \quad \lambda_B + \frac{\lambda_B}{2k}$$

Ordre de diffraction .

Comme nous l'avons mentionné au chapitre I, l'un des avantages des lasers est de n'émettre qu'une radiation capable d'exciter un spectre de diffusion. Nous pouvons donc utiliser un réseau dans un ordre de diffraction supérieur à un, puisque nous n'avons pas à redouter de chevauchement de spectrogrammes, dû à des recouvrements d'ordre différent.

Toutefois, l'intervalle spectral : 8772 - 6943 = 1830 Å ne pourra être exploré que si k, l'ordre de diffraction est tel que :

$$\frac{\lambda_B}{k} \gg 1830 \text{ Å} \quad \text{avec} \quad \lambda_B = 7750 \text{ Å}$$

c'est-à-dire si :

$$k \ll \frac{7750}{1830} \quad k \ll 4$$

Cet ordre de diffraction est une limite supérieure dans le cas idéal où nous pourrions utiliser un réseau "catalogue" à $\lambda_B = 7\ 750\ \text{Å}$.

Nombre de traits du réseau.

De manière à obtenir la dispersion angulaire maximale, nous avons choisi $k n = \text{ordre de diffraction} \times \text{nombre de traits/mm} = 1\ 200$.

Nous pouvons utiliser un réseau à 1 200 traits/mm dans le premier ordre ou un réseau à 600 traits/mm dans le second ordre.

Les catalogues des constructeurs n'offrent pas de réseau "blazé" dans le rouge, comportant plus de 1 200 traits/mm, sans doute en raison de la faible efficacité lorsque le pas du réseau est voisin d'une longueur d'onde.

Choix de l'angle du spectrographe.

Cet angle que nous avons appelé δ , est déterminé par les dimensions des différentes pièces optiques. Nous avons mesuré l'efficacité de plusieurs réseaux en fonction de l'angle δ (voir tableau I). Le diagramme de la fig.23 montre que la "luminosité intrinsèque" $\mathcal{L} = E\phi \cos i$ varie peu jusqu'à $\delta = 50^\circ$, au-delà elle décroît beaucoup plus vite.

Nous avons choisi $\delta = 46^\circ$

D'autre part, nous avons fixé arbitrairement : que le faisceau diffracté serait à gauche du faisceau incident en regardant le réseau.

Calcul de l'angle d'incidence.

Nous devons placer $7\ 750\ \text{Å}$ au centre du champ, en fait nous avons choisi d'y placer $7\ 500\ \text{Å}$ pour deux raisons :

- . Nous verrons qu'il nous est impossible de "blazer" une aussi grande longueur d'onde avec un réseau proposé dans les catalogues des constructeurs.

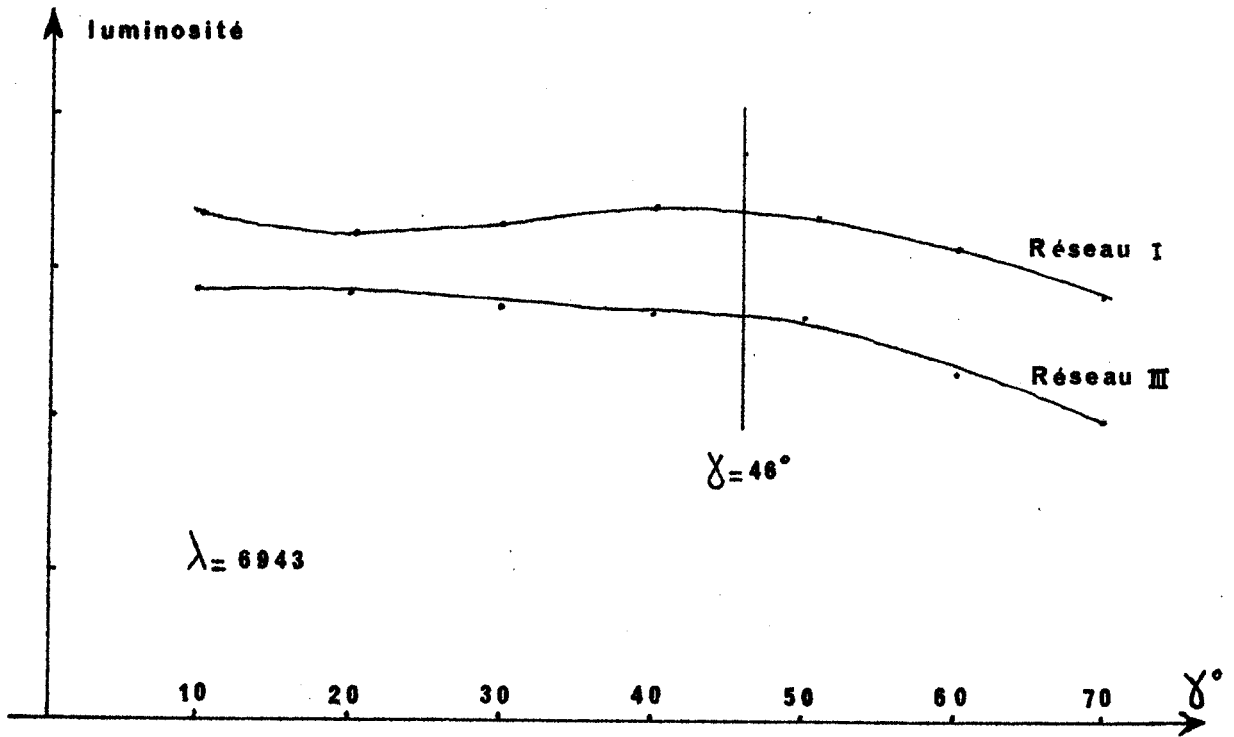


FIG 23

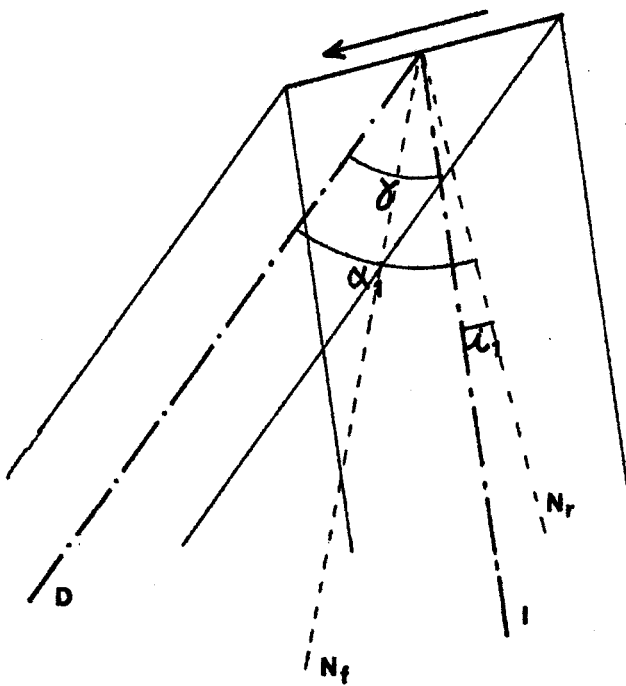


FIG 24 a

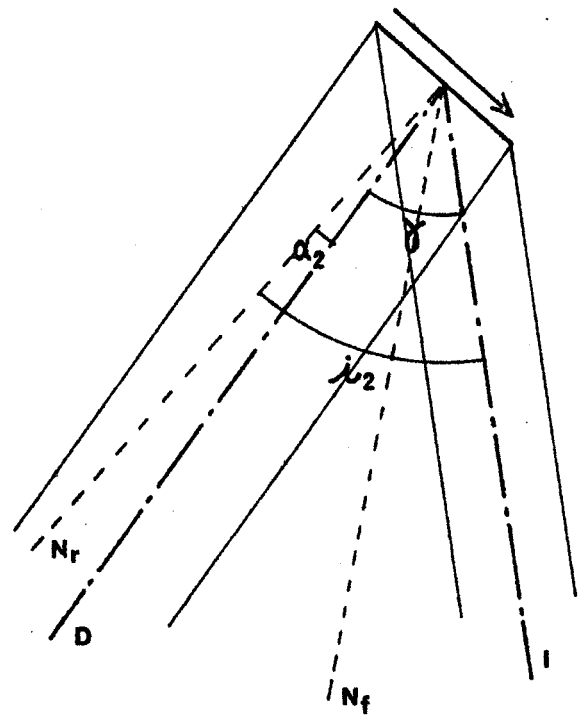


FIG 24 b

. Nous étudions les spectres de vibration de molécules minérales pour lesquelles le domaine d'apparition des raies est réduit à l'intervalle 6 943 - 8 100 Å, soit 2 050 cm⁻¹.

En nous reportant aux formules établies au chapitre I nous avons :

$$\sin \left(\frac{\delta}{2} \pm i_1 \right) = \frac{n k \lambda}{2 \cos \delta/2}$$

avec $\delta = 46^\circ$, $nk = 1\ 200$ traits/mm, $\lambda = 7\ 500$ Å.

Dans ces conditions :

$$\frac{\delta}{2} \pm i_1 = 29^\circ 15'$$

Seul le signe + a une signification physique correspondant à l'un des deux cas développés au § IIIA.2.

$$i_1 = 6^\circ 15'$$

Il existe un deuxième angle d'incidence possible obtenu en permutant incident et diffracté :

$$i_2 = \alpha_1 = \delta + i_1 = 52^\circ 15'$$

Dans les deux cas incident et diffracté sont d'un même côté de la normale. Il y a quatre schémas pour lesquels l'angle d'incidence vaut 6°15' ou 52°15', toutefois le diffracté étant fixé à gauche de l'incident, seuls les schémas correspondant aux fig.24a et 24b sont retenus.

Remarque : Pour profiter du "miroitement" sur les facettes les plus larges, la normale à ces facettes N_f doit être intérieure à l'angle déterminé par l'incident et le diffracté.

Choix de l'angle de "blaze" - Calcul de la longueur d'onde "blazée".

Compte tenu de ce qui a été établi précédemment, nous avons relevé dans le catalogue Bausch et Lomb les réseaux susceptibles de convenir.

Le réseau IV a été ajouté, bien que ne convenant pas, car nous avons pu disposer de ce réseau à l'époque de la construction du premier spectrographe et dans l'attente d'un réseau mieux adapté, nous l'avons utilisé dans la position $i_1 = 6^\circ 15'$.

Réseau	Traits/mm	Angle de "blaze"	$\lambda^*_{B_1}$	Longueur d'onde "blazée" pour	
				$i_1 = 6^\circ 15'$	$i_2 = 52^\circ 15'$
I	1 200	$26^\circ 45'$	7 500 Å	7 026 Å	6 772 Å
II	1 200	$36^\circ 52'$	μ	8 605 Å	9 641 Å
III	600	$28^\circ 41'$		7 394 Å	7 332 Å
IV	1 200	$17^\circ 27'$	5 000	4 903 Å	4 104 Å

Nous avons calculé à partir des formules établies au § III-A.2 les longueurs d'onde "blazées" pour les deux angles d'incidence déterminées précédemment.

Nous rejetons le réseau II car les longueurs d'onde "blazées" sont trop éloignées de 7 500 Å.

Choix de l'angle d'incidence.

Remarquons que pour chacun des réseaux I et II, les longueurs d'onde "blazées", pour i_1 et i_2 sont trop voisines pour nous guider dans le choix de l'angle d'incidence.

. Influence de l'angle d'incidence sur la "luminosité" .

Les mesures "d'efficacité" $E\phi$ faites pour $i_1 = 6^\circ 15'$ et pour $i_2 = 52^\circ 15'$ donnent des valeurs comparables pour chaque réseau et chaque longueur d'onde. Par contre, les "luminosités intrinsèques" (efficacité rapportée à un réseau de surface unité) sont très différentes. Elles sont dans le même rapport que celui des cosinus des angles d'incidence puisque nous avons défini $\mathcal{L} = E\phi \cos i$, or :

$$\frac{\cos 6^\circ 15'}{\cos 52^\circ 15'} = 1,62$$

Sous faible incidence nous disposons donc de 1,6 fois plus de lumière que sous grande incidence pour un réseau de dimensions données.

D'autre part dans un tel montage c'est l'ouverture de l'objectif de chambre, qui fixe la section du faisceau diffracté ; c'est avec une section de faisceau carrée que l'objectif sera mieux utilisé. Dans le schéma à faible incidence (fig.24a) le réseau pourra être plus large que haut, le faisceau incident sera lui aussi de section rectangulaire, le collimateur aura une ouverture supérieure à celle qui pourrait lui être donnée dans un schéma à grande incidence (fig.24b) pour lequel on devrait utiliser un réseau carré. L'avantage correspondant est proportionnel à $1/\cos \theta = 1/\cos 46^\circ = 2$. Au total en choisissant l'angle d'incidence égal à $6^\circ 15'$ et un réseau rectangulaire, nous pouvons gagner un facteur 5.

Influence de l'angle d'incidence sur la résolution.

Rappelons que le produit de l'étendue géométrique \mathcal{U} du flux utilisé par la résolution effective R d'un spectromètre à réseau, varie comme la tangente de l'angle d'incidence du faisceau sur le réseau (20) (21). Ceci s'applique effectivement aux spectromètres et dans des conditions particulières aux spectrographes.

Si l'on veut obtenir le pouvoir de résolution maximum, la finesse des raies doit être limitée par le seul phénomène de diffraction. L'objectif de chambre est limité par un contour rectangulaire de largeur L , la largeur de la tache de diffraction due à une fente infiniment fine est :

$$e_0 = \frac{\lambda f_0}{L}$$

qui doit être inférieure à g limite de résolution de la plaque photographique (ou "grain de la plaque"). L'ouverture correspondante de l'objectif, appelée par Jacquinot "l'ouverture résolvante" devrait être de l'ordre de $f/20$ pour $\lambda = 0,75 \mu$. Dans ces conditions $\mathcal{U} R$ varie effectivement comme $t g i$. Dans notre cas, l'ouverture des objectifs

est très supérieure à cette ouverture résolvente et il n'y a plus à s'occuper de la diffraction, dont le rôle est négligeable par rapport "au grain de la plaque". La résolution est alors limitée par la largeur de l'image de la fente ainsi que par les aberrations géométriques. Ces dernières doivent être corrigées de façon à ce qu'elles donnent des élargissements de l'image de la fente plus faible que le "grain de la plaque".

Dans ces conditions l'intervalle spectral résolu exprimé en nombre d'onde est donné par :

$$\Delta\bar{\nu} = D_r \times g$$

D_r = dispersion réciproque.

$$(16) \quad D_r = \frac{\cos \alpha}{n k f_0} \quad \Delta\bar{\nu} = g \frac{\cos \alpha}{n k f_0}$$

D_r et $\Delta\bar{\nu}$ diminuent quand α augmente et comme $|\alpha - i| = \gamma$, l'intervalle spectral résolu diminue avec l'angle d'incidence.

Nous venons de montrer que tant du point de vue de la luminosité que de la résolution le choix du petit angle d'incidence était le meilleur.

Choix entre les réseaux I et III

Sur le diagramme de la fig.25 nous avons porté $E\Phi = f(\lambda)$ pour les réseaux I et III avec $i = 6^\circ 15'$ et $\gamma = 46^\circ$. Nous ne possédons des points de mesure que pour deux longueurs d'onde mais si nous admettons que les courbes doivent passer par un maximum pour les longueurs d'onde "blazées" correspondantes, il semble légitime de dire que le réseau III est meilleur que le réseau I pour $\lambda > 7\ 500 \text{ \AA}$ alors qu'il est certain que c'est l'inverse pour $\lambda < 7\ 500 \text{ \AA}$.

Si nous excitions les spectres Raman avec un laser He-Ne le choix du réseau I s'imposerait, pour le laser à Rubis l'avantage du réseau III n'est pas déterminant, si en définitive nous l'avons retenu c'est pour sa neutralité face à la lumière polarisée.

3°. - Observation des Radiations Polarisées avec un spectrographe à réseau. -

La diffusion Raman comporte des radiations polarisées et des radiations dépolariées. Nous avons vu que le plan de polarisation P des radiations totalement polarisées était défini par la direction d'irradiation et par la direction d'observation. La trace du faisceau laser excitateur étant projetée sur la fente du spectrographe, nous constatons sur la fig. 26 que le vecteur électrique d'une telle radiation est perpendiculaire à la fente donc perpendiculaire aux traits du réseau.

L'analyse d'un spectre Raman avec un spectrographe à réseau nécessite donc un minimum de connaissance théorique sur les effets de polarisation par les réseaux et surtout des données concrètes de l'efficacité de ces réseaux en lumière polarisée.

Théorie des effets de polarisation par les réseaux.

L'approximation des ondes scalaires, appliquée aux réseaux de diffraction est bien justifiée pour le calcul de la distribution de la lumière dans les figures de diffraction dans les divers ordres. Par contre, les mesures des intensités de diverses radiations diffractées par un réseau échelonné, montrent des écarts importants avec les intensités calculées dans cette approximation basée sur l'application du principe de Huyghens.

Il a été longtemps considéré que ces écarts étaient dûs au fait que la gravure des réseaux échelonnés s'éloignait notablement du profil idéal utilisé dans les calculs. Des mesures effectuées en lumière polarisée comme celles que nous rapportons ici, réfutent cet argument. Un réseau qui peut diffracter en autocollimation 83 % d'un faisceau incident polarisé parallèlement au trait, pour $\lambda = 6943 \text{ \AA}$, alors que dans ce cas $\lambda_B = 7500 \text{ \AA}$ (voir tableau I) ne peut être considéré que comme un réseau dont la gravure est excellente. Si dans les

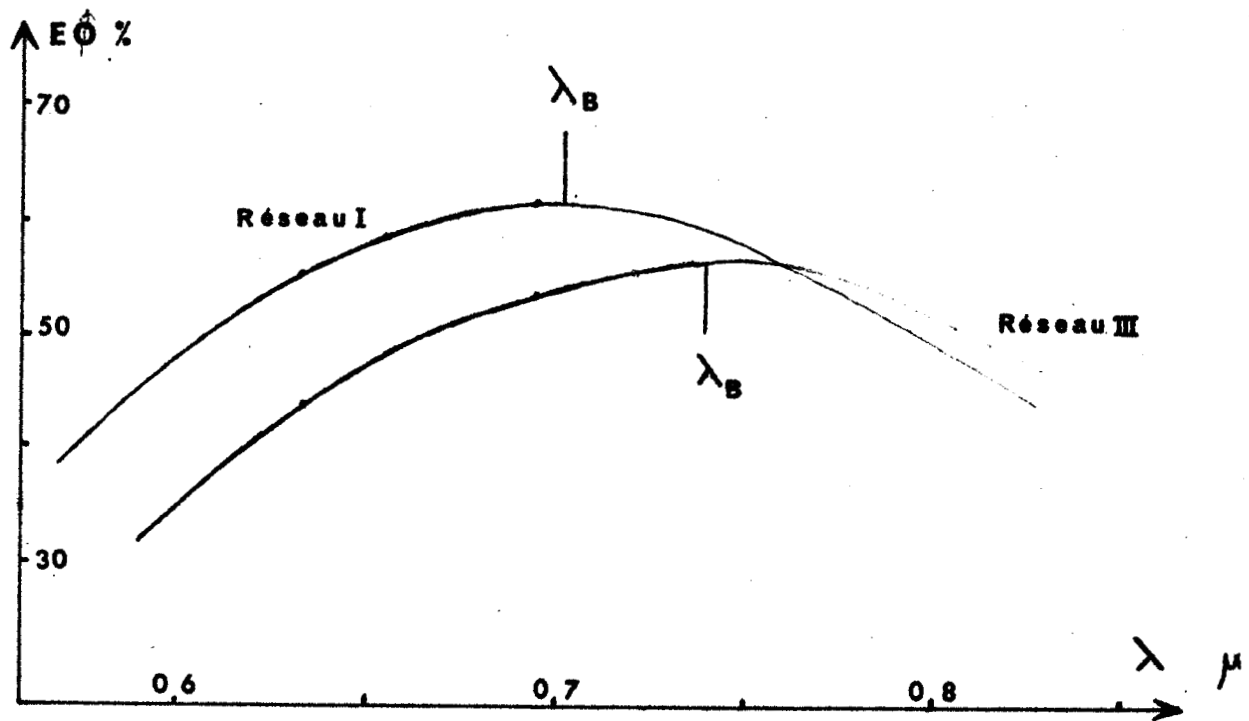


FIG 25

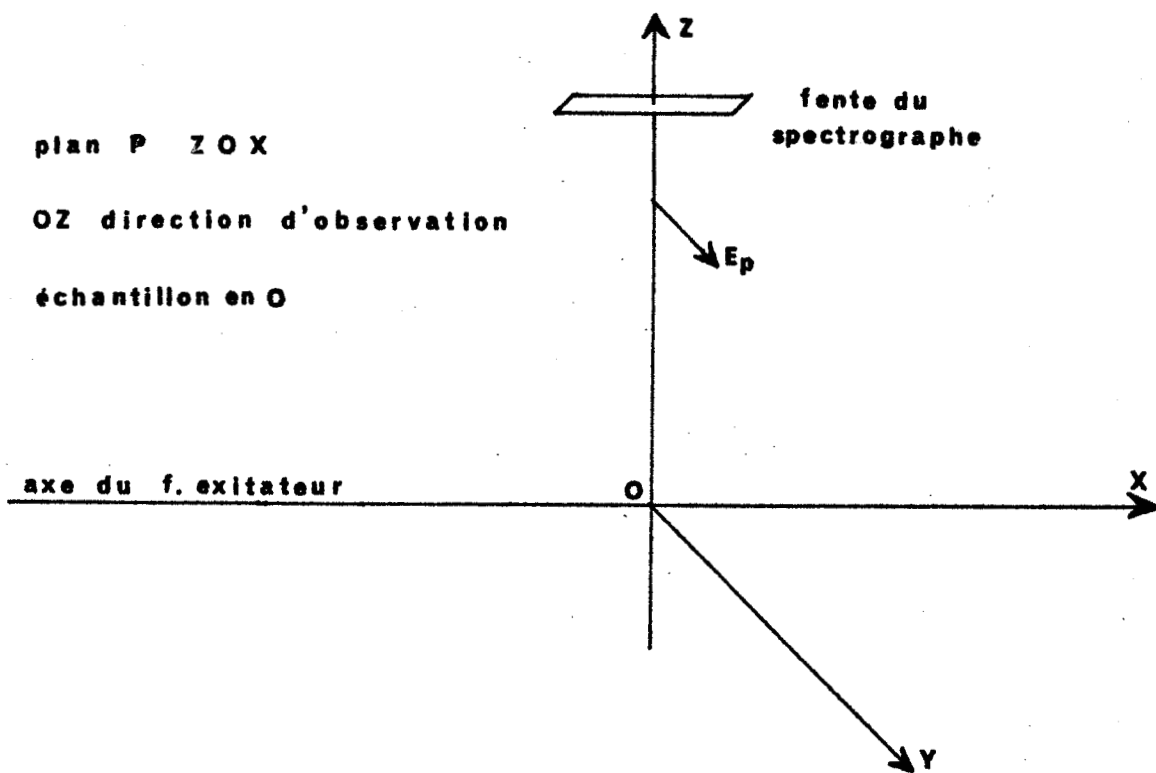


FIG 26

mêmes conditions, le même réseau ne diffracte que 60 % d'un faisceau incident polarisé perpendiculairement aux traits, la qualité de la gravure n'ayant pas changé, c'est le caractère vectoriel de la lumière du faisceau incident qui est en cause.

C'est Stroke, qui le premier a démontré que le caractère électromagnétique de la lumière et les conditions aux limites à satisfaire à la surface d'un réseau interviennent d'une manière fondamentale pour déterminer la répartition de la lumière entre les figures de diffraction dans les différents ordres (22).

Les difficultés d'ordre mathématiques, associées à la solution rigoureuse des problèmes de diffraction sont suffisamment grandes pour que nous ne rapportions pas les résultats quantitatifs obtenus par Stroke. Le principe de ce calcul est cependant assez simple et élégant pour être ici rappelé :

Les équations de Maxwell, les conditions aux limites à la surface d'un réseau à profil sinusoïdal sont successivement posées pour une onde dont le vecteur électrique est parallèle aux traits, puis perpendiculaire aux traits. En se rappelant que le profil quelconque d'un réseau (donc d'un réseau échelonné) peut être mis en équation sous la forme d'une série de Fourier (comportant une somme infinie de termes sinusoïdaux dont les pulsations sont harmoniques), Stroke trouve la solution générale.

Les résultats sont donnés sous forme d'une infinité d'équations à une infinité d'inconnues qui sont les amplitudes des ondes diffractées dans les différents ordres. Ces amplitudes sont ainsi déterminées d'une manière unique en fonction des paramètres du réseau, de l'inclinaison des faisceaux et de la longueur d'onde.

Dans le cas général ce système d'équations algébriques linéaires ne peut être résolu qu'à l'aide d'un puissant ordinateur Janot et Hadni (23) ont calculé puis explicité "approximativement" (expression utilisée par les auteurs) le rapport $I_{||} / I_{\perp}$ dans des conditions particulières,

qui se prêtent à des mesures expérimentales sur un de leurs spectromètres I.R. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les calculs.

Remarques inspirées de l'ensemble des mesures effectuées en lumière polarisée -

Elles tendent à montrer :

- que les valeurs de $E \parallel$ sont en bon accord avec les notions classiques sur l'effet de miroitement : $E \parallel$ augmente quand la longueur d'onde diffractée s'approche de la longueur d'onde "blazé" calculée, les variations $E \parallel = f(\lambda)$ sont lentes.

- que les valeurs de $E \perp$ ne suivent pas la même loi, comme si le réseau était "blazé" pour une autre longueur d'onde (le cas du réseau IV est très caractéristique), d'autre part les variations de $E \perp = f(\lambda)$ peuvent être très rapides.

Analyse de la diffusion Raman

Puisque cette diffusion comporte des radiations polarisées parallèlement aux traits du réseau et des radiations dépolarisées, le réseau idéal sera celui pour lequel les valeurs de $E \perp$ et de $E \parallel$ seront élevées et égales. Si $E \perp \gg E \parallel$ toutes les radiations seront encore analysées, mais les radiations dépolarisées seront défavorisées. Enfin si $E \perp \ll E \parallel$ les radiations polarisées ne pourront être analysées qu'en plaçant devant la fente une lame demi-onde. Cette solution présente toutefois des inconvénients. La transmission de cette lame ne peut être très bonne que si elle est réalisée en quartz, mais alors sa réalisation exige qu'elle soit plusieurs fois demi-onde et dans ce cas elle ne peut remplir sa fonction sur tout l'intervalle 6943 - 8770 Å. Si elle est réalisée dans un matériau peu biréfringent, comme certains plastiques, elle sera épaisse et sa transmission sera diminuée des pertes par absorption et surtout par réflexions parasites.

Choix d'un réseau peu polariseur dans ses conditions d'utilisation.

Le réseau IV pour lequel $\lambda_{B_1} = 5000 \text{ Å}$: valeur très éloignée du domaine de longueur d'onde que nous désirons observer, est excellent

pour l'analyse des radiations polarisées qu'il soit utilisé dans un montage Littrow ou dans un montage comportant un angle entre incident et diffracté.

Le réseau I pour lequel $\lambda_{B_1}^* = 7\,500 \text{ \AA}$, est bien meilleur utilisé dans un montage comportant un angle $40^\circ < \delta < 60^\circ$ que dans un montage Littrow

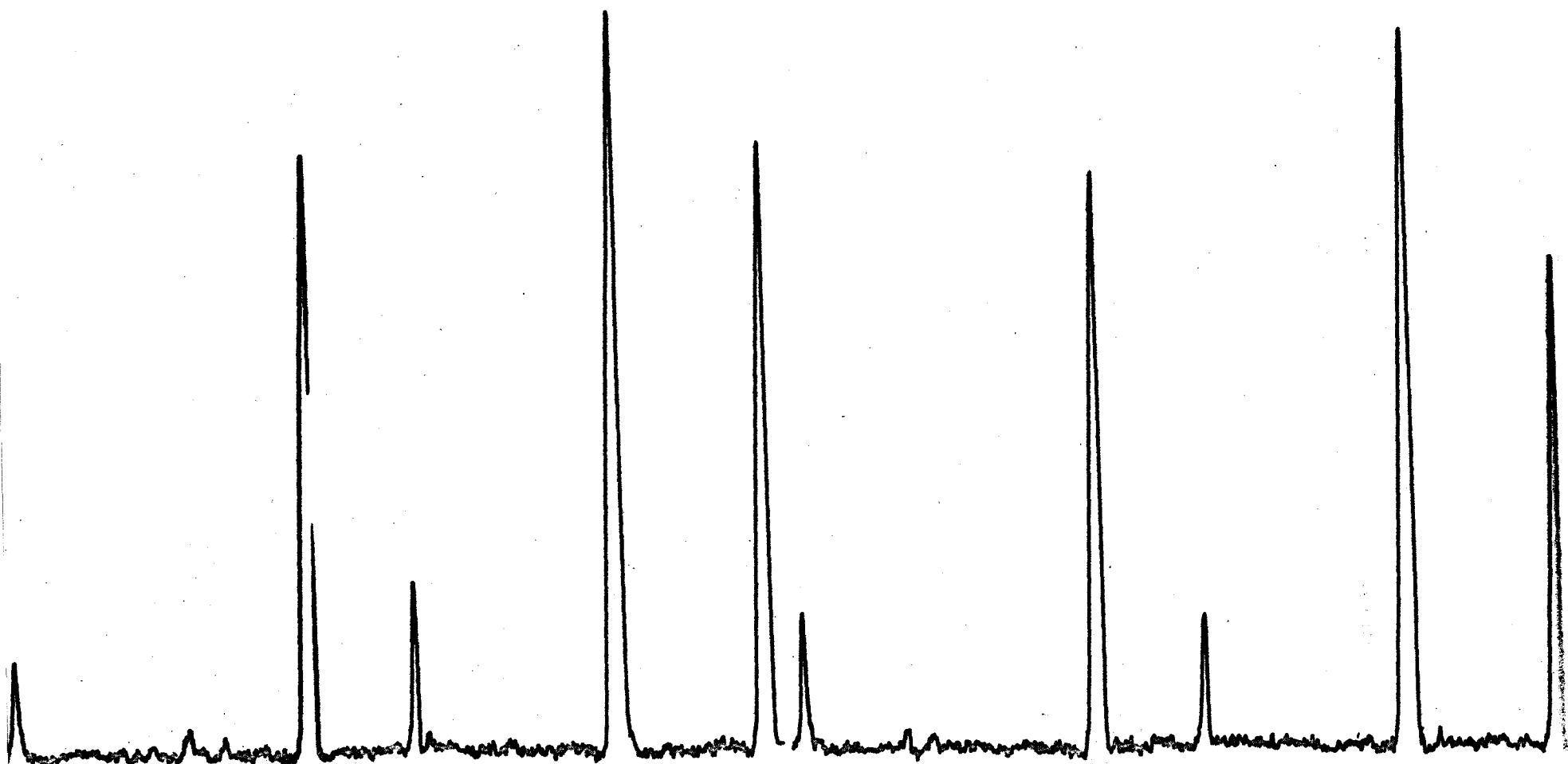
Le réseau III pour lequel $\lambda_{B_2}^* = 8\,000 \text{ \AA}$ est lui aussi meilleur quand il est utilisé avec un angle δ de l'ordre de 50° . Nous avons enregistré sur plaque photographique le spectre du néon analysé par notre spectrographe équipé de ce réseau dans les conditions angulaires précédemment déterminées. Les deux enregistrements microdensitométriques (fig.27a et 27b) réalisés en lumière polarisée : parallèlement puis perpendiculairement aux traits du réseau, montrent que entre $6\,943 \text{ \AA}$ et $7\,400 \text{ \AA}$ nous avons $E \perp / E \parallel \neq 1$, comme d'autre part nous savons que l'efficacité $E \parallel = 58$ à $6\,943 \text{ \AA}$ et qu'elle a toutes les raisons d'augmenter légèrement jusqu'à $\lambda_B = 7\,400 \text{ \AA}$ nous pensons avoir sur les premiers douze cent cm^{-1} d'un spectre Raman.

$$E \parallel = E \perp = 60 \%$$

FIG 27 SPECTRE DU NEON

27a Polarisation : E||

27b Polarisation : E⊥



Chapitre IV

ENREGISTREMENT DES SPECTRES RAMAN EXCITES PAR LES LASERS A RUBIS

L'ensemble des pièces du système optique constituant le spectrographe ou le spectromètre, fournit une série d'images spectrales réelles de la fente d'entrée. Le problème est alors de détecter et d'enregistrer ces images ou raies avec un récepteur de rayonnement lumineux. Suivant le type de récepteur choisi, on distingue trois types d'appareil enregistreur de spectre .

IV.A. MONOCHROMATEUR A ENREGISTREMENT PHOTOELECTRIQUE . -

Le schéma de principe d'une installation classique d'enregistrement photoélectrique de spectres Raman est rappelé sur la figure 28. Le spectromètre est un monochromateur isolant une bande spectrale étroite de largeur $\Delta\lambda$. Un dispositif de balayage mû par un moteur M_1 permet de modifier la position de la bande transmise pour explorer successivement les divers éléments du spectre de diffusion. Le flux lumineux sortant du spectromètre reçu par un photomultiplicateur PM y engendre un signal électrique qui, après amplification est appliqué à travers un filtre RC aux bornes d'un enregistreur. Le rôle de ce circuit RC est d'effectuer une intégration électrique, qui n'a de sens que si la constante de temps RC est petite par rapport à la durée de balayage de l'élément spectral isolé par les fentes.

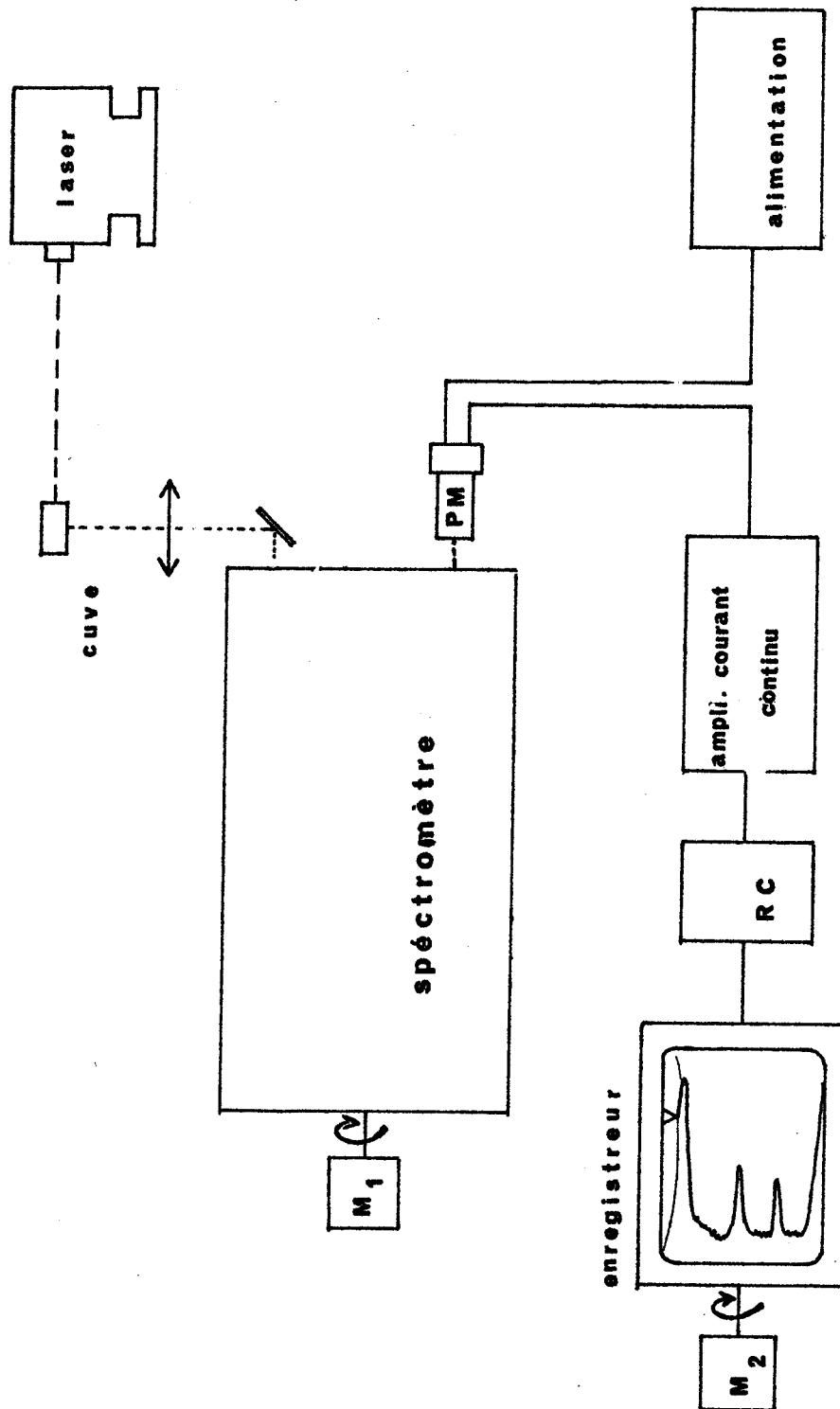


FIG 28 Spectromètre photoélectrique Raman

1°. - Notion de rapport signal / bruit d'un enregistrement photoélectrique. -

Toutes les qualités d'une installation d'enregistrement photoélectrique de spectres Raman sont contenues dans la notion et la valeur du rapport signal/bruit du spectrogramme enregistré.

Le signal est constitué par l'information utile, ce qui permet de définir les raies Raman par leur nombre d'onde, leur intensité et leur profil. Son amplitude, directement liée à un courant i_s dans le circuit électrique de mesure, dépend d'un grand nombre de facteurs sur lesquels il est possible d'influer (cf. § suivant) ; elle varie également avec la nature de l'échantillon diffusant et de la raie Ramandiffusée. Dans le but de comparer les installations et les conditions d'enregistrement, il est utile de choisir une radiation étalon, en général la vibration ν_1 de CCl_4 à 459 cm^{-1} . L'amplitude du signal correspondant peut être mesurée graphiquement sur un spectrogramme par la hauteur de crête de cette raie enregistrée.

Le bruit se traduit par des déformations des courbes enregistrées. Il est dû principalement aux fluctuations du courant photoélectrique total I . Théoriquement ces fluctuations ne peuvent être définies que par leur carré moyen.

$$\overline{\Delta I^2} = 2 e. I. \Delta f$$

Δf étant la bande passante des circuits de mesure.

Pratiquement l'amplitude apparente des fluctuations est proportionnelle à \sqrt{I} , à bande passante constante.

Le courant de signal utile i_s n'est généralement qu'une partie du courant total. Le plus couramment on définit un bruit de fond en l'absence de signal que l'on évalue graphiquement par la hauteur des hachures qui affectent la ligne de base du spectrogramme.

2°. - Amélioration du rapport signal/bruit par augmentation du signal. -

L'amplitude du signal est fonction :

a. - du flux lumineux collecté :

L'amplitude du signal Raman est directement proportionnelle au flux Φ effectivement reçu par la surface S de l'élément dispersif du spectromètre nous avons vu (II.A 1) que

$$(8) \quad \Phi = K \frac{W}{D} \frac{FS}{f_c^2}$$

Cette formule peut être modifiée pour faire apparaître la largeur spectrale des fentes $\Delta\lambda$ (F surface de fente = l x h)

$$(8') \quad \Phi = K \frac{W}{D} \Delta\lambda \frac{d\theta}{d\lambda} \frac{S h}{f_c}$$

Cette expression, dans laquelle $\frac{d\theta}{d\lambda}$ = dispersion angulaire, h = la hauteur de fente, est valable pour $\Delta\lambda$ très supérieur à la largeur propre des raies analysées. Quand $\Delta\lambda$ leur est très inférieur, $\Delta\lambda$ doit être remplacé par son carré. Pratiquement en spectrométrie Raman on se trouve toujours dans un cas intermédiaire.

Pour augmenter ce flux lumineux rappelons que l'on peut, lors de la conception de l'installation, jouer indépendamment :

- sur S, $\frac{d\theta}{d\lambda}$ et f_c
- sur la puissance du laser,
- sur la concentration du faisceau laser dans le milieu diffusant qui diminue D,
- sur le nombre de passage du faisceau laser à travers l'échantillon.

b. - du rendement quantique de la photocathode du photomultiplicateur . -

L'amplitude du signal électrique est proportionnelle au rendement quantique de la couche photoémissive. Le gain dépend en outre du nombre de dynodes que comporte le photomultiplicateur et de la tension

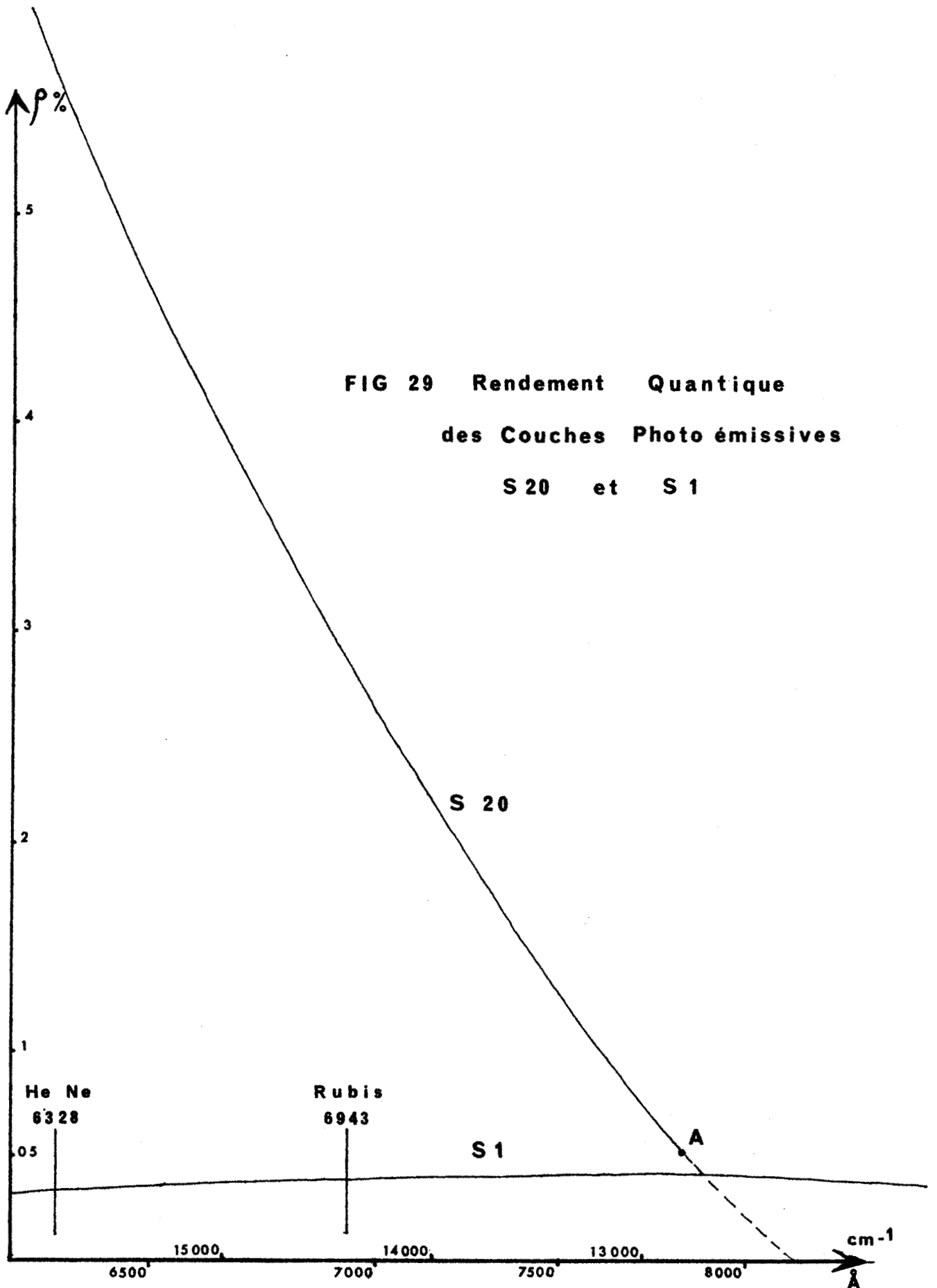
appliquée à cette chaîne de dynodes. Toutefois ces deux derniers facteurs augmentent le signal et le bruit. Pour chaque photomultiplicateur il existe une tension optimale d'utilisation.

Les couches photoémisives utilisables dans le rouge sont actuellement au nombre de deux.

La première normalisée sous le symbole S 20, est une photocathode de trialkaline ($\text{Sb Na}_2 \text{ K Cs}$). C'est la surface la plus sensible pour les couches semi-transparentes, concernant l'ensemble du spectre visible. Elle a un maximum de sensibilité aux alentours de $4\ 500 \text{ \AA}$ avec un rendement quantique d'environ 20 %. Celui-ci diminue rapidement avec la longueur d'onde, les courbes fournies dans la littérature (fig.29) indiquent encore un rendement de 3 % à $6\ 943 \text{ \AA}$ et de seulement 0,5 % à $7\ 900 \text{ \AA}$ c'est-à-dire à quelques $1\ 800 \text{ cm}^{-1}$ de la radiation excitatrice. En fait, à partir de $7\ 500 \text{ \AA}$, ces rendements varient beaucoup d'un tube à l'autre.

Si une variation de quelques pour cent a relativement peu d'importance au voisinage du maximum, une variation de quelques pour mille au-delà de $8\ 000 \text{ \AA}$ revient à doubler le rendement quantique, donc le signal. Les fabricants effectuent un tri parmi un grand nombre de photomultiplicateurs, ce qui leur permet de livrer des tubes spécialement sélectionnés pour le rouge.

La seconde de type S 1 (Ag O Cs) est une photocathode utilisable seulement dans le rouge et le proche infra-rouge. Elle se caractérise par un rendement quantique faible : 0,4 % mais remarquablement constant entre $6\ 943$ et $9\ 000 \text{ \AA}$ (fig.29) permettant l'enregistrement des raies Raman dont les nombres d'onde sont compris entre 0 et $3\ 500 \text{ cm}^{-1}$ dans les mêmes conditions de sensibilité. Les courbes de rendement quantique (fig.29) montrent que pour l'enregistrement des vibrations de grands nombres d'onde, excitées par un laser à rubis, les photomultiplicateurs équipés d'une photocathode S 1 se révèlent supérieurs à ceux pourvus d'une photocathode S 20. Kiefer et Schrötter l'ont vérifié expérimentalement (24).



Toutefois jusqu'au point A (fig.29) que nous situons vers $7\ 850\ \text{\AA}$, c'est-à-dire à $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ de la radiation excitatrice, les photocathodes S 20 sont supérieures. Or, comme nous l'avons déjà fait remarquer (III. B2) les molécules minérales, constituées d'atomes relativement lourds, ont des vibrations dont les nombres d'onde ne sont qu'exceptionnellement supérieurs à $1800 - 2000\ \text{cm}^{-1}$. Pour cette raison nous utilisons couramment un photomultiplicateur à photocathode S 20, sélectionné pour le rouge. On trouvera, dans la deuxième partie du présent mémoire de nombreux exemples de spectres de petites molécules minérales obtenus avec le laser à rubis quasi-continu Siemens et une installation d'enregistrement photoélectrique classique.

Notons que la sensibilité plus faible des récepteurs photoélectriques dans le domaine spectral d'enregistrement des spectres excités par un laser à rubis que par un laser He-Ne compense largement et cette baisse de sensibilité et la diminution de l'intensité de l'effet Raman due au facteur en $1/\lambda^4$ qui vaut 1,6 entre 6328 et $7\ 6943\ \text{\AA}$.

Les spectres de l'alcool benzylique représentés sur les figures 30 et 31, excités respectivement par un laser He-Ne de 40 mW et le laser à rubis quasi-continu à 500 mW, enregistrés sur le même spectromètre CODERG CH 1 avec les mêmes paramètres optiques et électriques, sont particulièrement instructifs et appellent les remarques suivantes :

Jusqu'à $1800\ \text{cm}^{-1}$, le spectre excité par le laser à rubis est plus intense que celui enregistré à partir du laser He-Ne.

Les raies correspondant aux vibrations C-H situées à environ $3000\ \text{cm}^{-1}$ de la longueur d'onde excitatrice ne peuvent être décelées avec le laser à rubis, même avec des paramètres optiques, électriques et une puissance laser plus favorables que ceux mentionnés à la fig.31.

Le rapport des intensités de crête des raies, correspondant aux mêmes vibrations, excitées par les lasers à rubis et He-Ne décroît régulièrement lorsque le nombre d'onde croît.

FIG 30 Alcool Benzylque

He-Ne 40 mW
vit. balayage 100 cm⁻¹/mn
fente 8 cm⁻¹

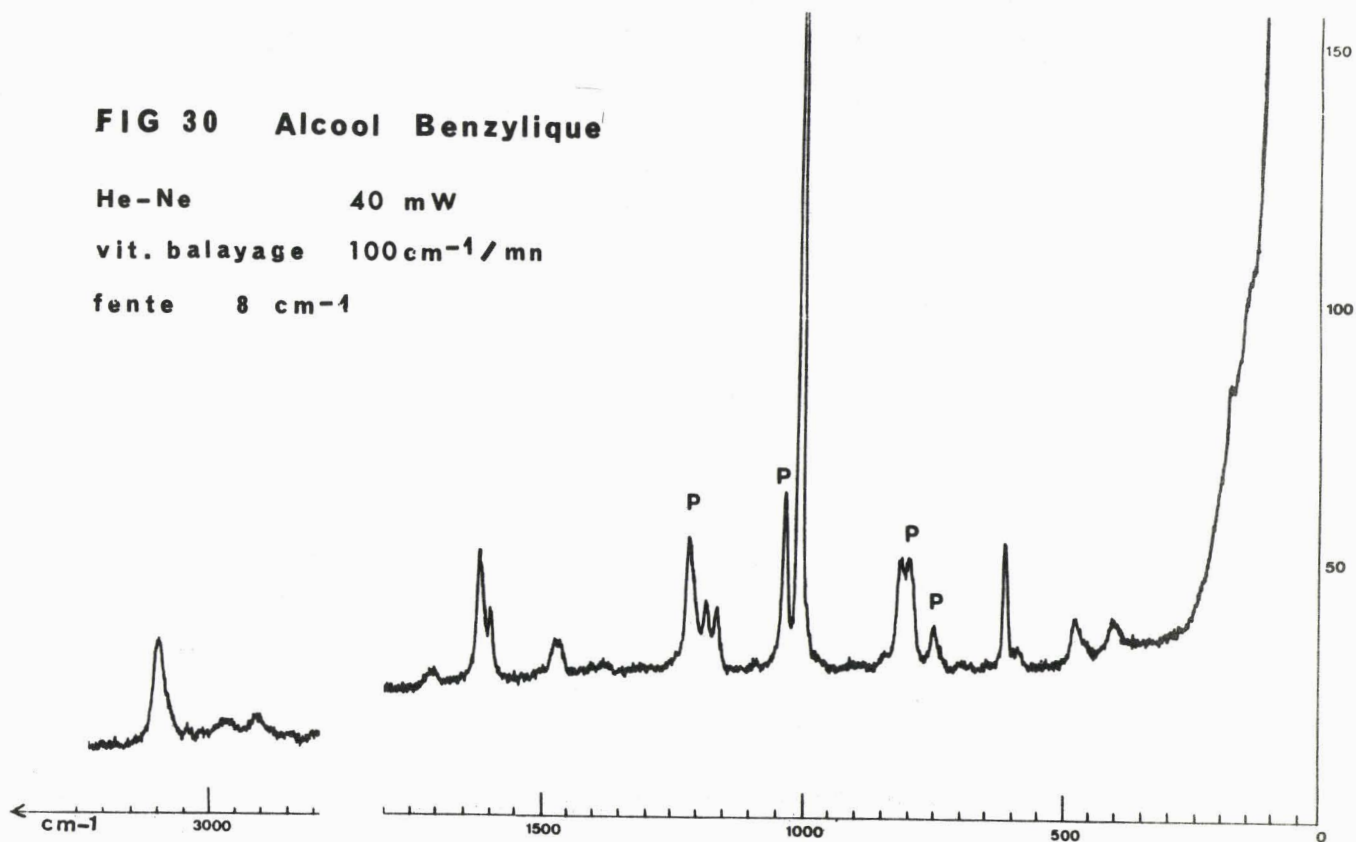
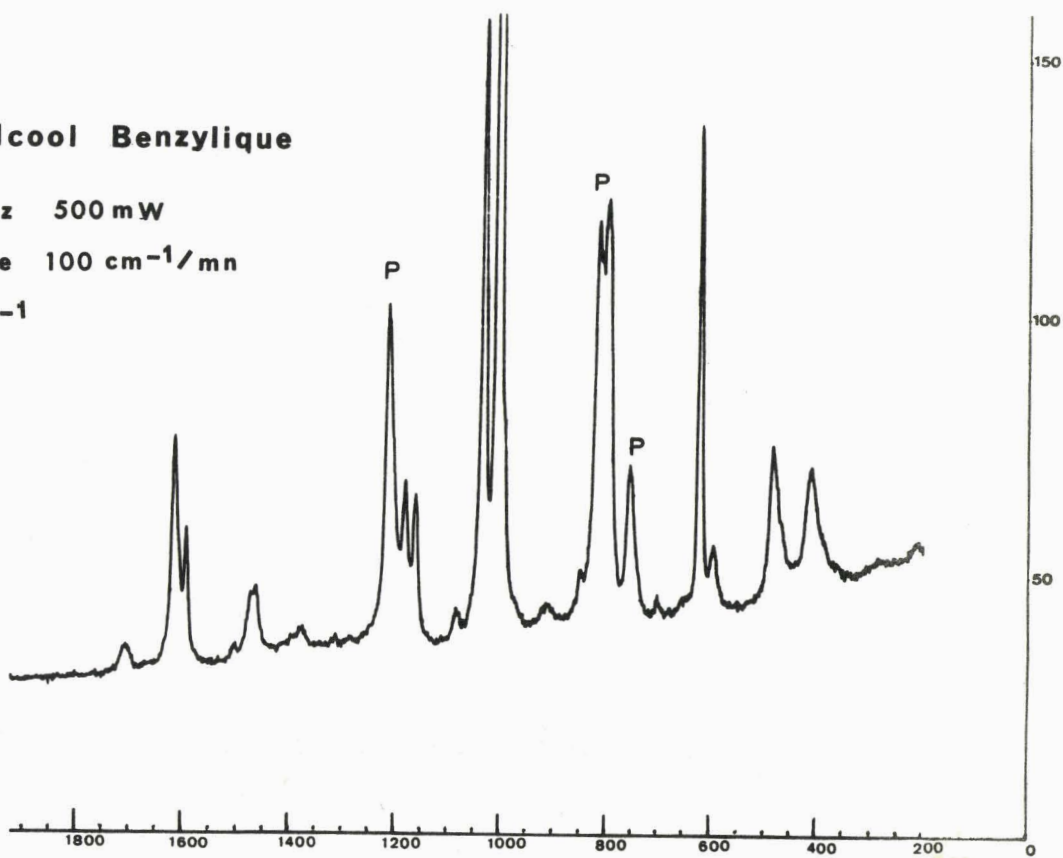


FIG 31 Alcool Benzylque

Rubis 50 Hz 500 mW
vit. balayage 100 cm⁻¹/mn
fente 8 cm⁻¹



En désignant par I l'intensité de crête d'une raie Raman, par P la puissance du laser qui l'a excitée et par ρ la valeur du rendement quantique de la photocathode S 20 à la longueur d'onde de la radiation Raman correspondante, en réservant les exposants ' (prim) pour le laser à rubis et '' (seconde) pour le laser He-Ne, pour chaque radiation Raman nous devons avoir :

$$(16) \quad \frac{I'}{I''} = \frac{P'}{P''} \times \frac{\rho'}{\rho''} \frac{\lambda'^4}{\lambda''^4}$$

Si nous considérons la courbe de rendement quantique du photomultiplicateur que nous utilisons comme conforme à la courbe type de la figure 29 nous pouvons calculer le rapport I'/I'' pour différentes raies Raman de l'alcool benzylique

$$I'_{570}/I''_{570} \text{ calculé } 3,48 \text{ mesuré } 3,5$$

$$I'_{1610}/I''_{1610} \text{ calculé } 1,68 \text{ mesuré } 1,72$$

Le bon accord des rapports calculés et mesurés peut être considéré comme une vérification de l'hypothèse de départ : la sensibilité de notre photomultiplicateur dans le domaine des grandes longueurs d'onde est celle fixée par la norme S 20. Il est alors possible, en extrapolant la courbe $\rho = f(\lambda)$ de la figure 29 à droite du point A, de prévoir que le rendement quantique est nul pour $\lambda = 8130 \text{ \AA}$, soit à 2100 cm^{-1} de la longueur d'onde du laser à rubis. Ceci explique et confirme que nous ne puissions enregistrer avec un photomultiplicateur à photocathode S 20 les radiations dues aux vibrations C-H excitées par un laser à rubis, quelles que soient les conditions d'enregistrement.

3°. - Amélioration du rapport signal/bruit par la réduction du bruit de fond. -

Différents facteurs contribuent à créer, en l'absence de signal un courant, dont les fluctuations engendrent le bruit de fond. Toutefois on considère généralement que les bruits qui prennent naissance dans le photomultiplicateur sont largement prépondérants.

a. - Différentes origines du courant parasite dans un photomultiplicateur :

Du courant parasite qui prend naissance dans un photomultiplicateur il est possible d'en distinguer trois sources :

- Emission thermique des photocathodes : Toute couche photosensible est affectée d'un courant d'obscurité dont les caractéristiques sont les suivantes :

- . Il diminue considérablement avec la température.
- . Il varie proportionnellement à la surface de la photocathode.
- . L'intensité de ce courant dépend de la nature de la photocathode. elle est environ 3000 fois plus forte pour une photocathode de type S 1 que pour une photocathode de type S 20.

Ceci justifie que même avec un bon facteur de réduction du bruit thermique (voir § suivant) nous n'avons pas utilisé un photomultiplicateur équipé d'une photocathode S 1.

- Emission parasite des dynodes : Les dynodes peuvent également émettre des électrons thermiques. Toutefois l'impulsion de courant plaquée du à l'émission d'un de ces électrons est plus faible que celui correspondant à l'émission par la photocathode d'un photoélectron ou d'un électron thermique. En effet son intensité diminue progressivement à mesure que cet électron provient d'une dynode plus éloignée de la photocathode, puisqu'il ne bénéficie plus de la totalité de la multiplication amplificatrice par toutes les dynodes.

- Autre bruit prenant naissance dans un photomultiplicateur : Il faut citer les bruits dûs à l'ionisation des gaz résiduels, bien que dans ce domaine les photomultiplicateurs modernes soient d'excellente qualité. Restent les bruits dûs aux rayons cosmiques et surtout à la radioactivité, celle-ci provenant de l'isotope K_{40} , existant dans le potassium naturel qui entre dans la composition de la photocathode S 20 et qui est une impureté du verre et même du quartz. Il est intéressant de remarquer que

les impulsions de courant ayant leur origine dans la radioactivité ont des intensités supérieures à celle des impulsions provoquées par l'émission d'un photoélectron ou d'un électron thermique par la photocathode.

b. - Réduction des bruits de photomultiplicateurs . -

par le refroidissement . A - 100°C l'émission thermique de la photocathode est considérablement réduite sans nuire à son rendement quantique. Cette méthode est cependant peu commode.

par la réduction de la surface de photocathode . - La surface de photocathode éclairée pouvant être à volonté réduite, à condition d'y concentrer le faisceau lumineux, certains constructeurs fournissent des photomultiplicateurs dont le diamètre de la couche photosensible n'excède pas 3 mm.

par la déflexion magnétique des électrons thermiques . - La réduction de la surface éclairée de photocathode et la déflexion des électrons thermiques, extérieurs à cette tache utile, par un champ magnétique de façon à ce qu'ils soient captés par un diaphragme et non par la première dynode (voir fig.32), permet une réduction considérable du courant thermique, donc du bruit de fond.

Cette méthode s'applique à toute installation d'enregistrement photoélectrique de spectre Raman, quelle que soit la source excitatrice. Elle est utilisée au laboratoire depuis un an (25) notamment sur le spectromètre CH 1 CODERG que nous utilisons avec le laser à rubis.

grâce à l'utilisation d'un laser fonctionnant en impulsions . - Delhaye(6) s'étant attaché le premier à construire des lampes à mercure fonctionnant en impulsions, afin de bénéficier des avantages que procure un tel mode de fonctionnement pour l'amélioration du rapport signal/bruit, il était bien naturel que nous cherchions à tirer partie du fonctionnement en impulsions qui est une caractéristique essentielle du laser à rubis.

Le laser à rubis quasi-continu de Röss émet 50 impulsions par sec. Chaque impulsion ayant une durée de 1/1000 de sec. nous en déduisons que pendant 95 % du temps la photocathode ne saurait émettre de photoélectrons Raman, alors que le photomultiplicateur délivre un courant,

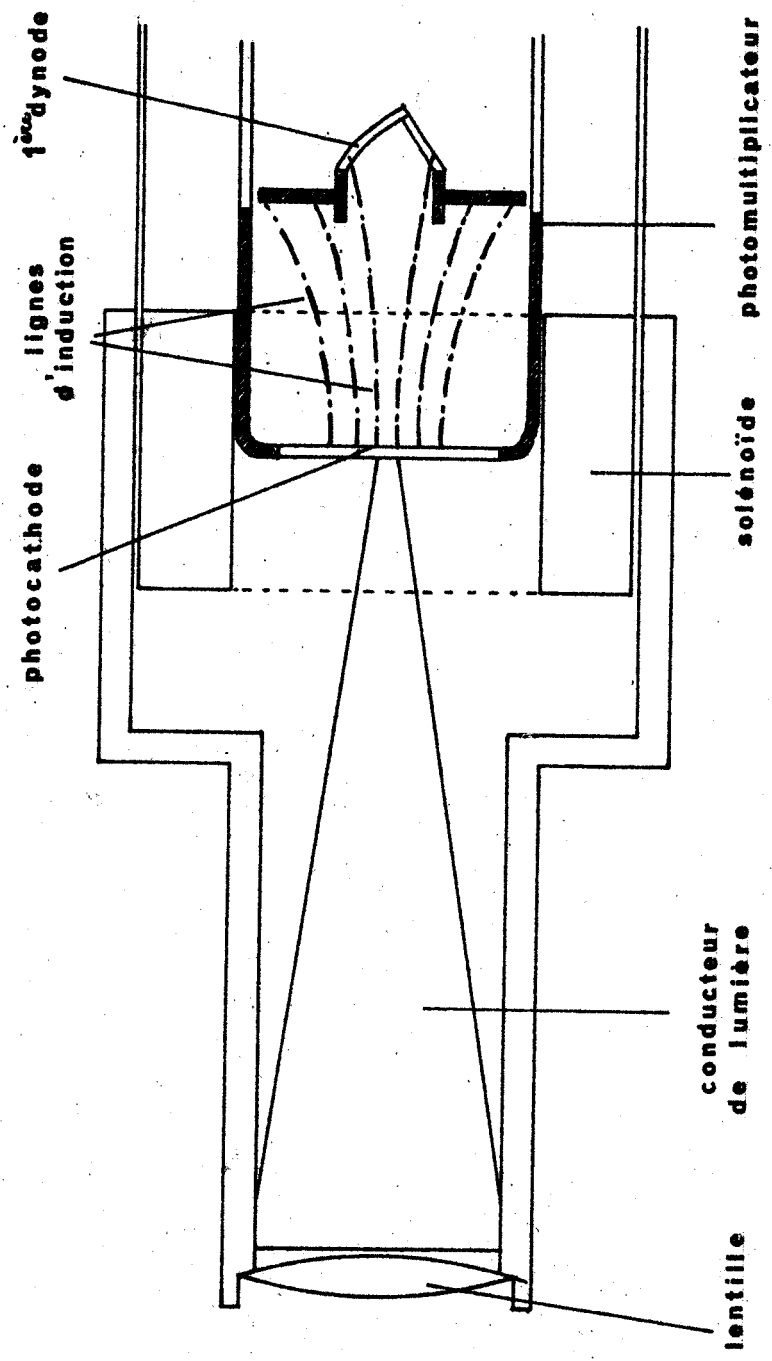


FIG 32 Utilisation de la Déflexion Magnétique dans un Photomultiplicateur

dont les fluctuations ne peuvent créer que du bruit. Une "porte électronique", placée à la sortie du photomultiplicateur s'ouvrant pendant les temps de travail du laser, se fermant pendant ses temps de repos, permet d'éliminer une grande partie du courant parasite, ayant son origine dans le photomultiplicateur, entraînant une réduction du bruit dû aux fluctuations de ce courant.

Nous avons réalisé, en collaboration avec la Société CODERG un amplificateur à "porte électronique" dénommé AP2, qui dans un spectromètre Raman classique se substitue à l'amplificateur à courant continu. La figure 33 représente le schéma de cet amplificateur et permet d'en expliquer le fonctionnement : D'une part le courant issu du photomultiplicateur est transformé en tension, après amplification à travers A_1 nous retrouvons cette tension au point B. D'autre part une photodétection éclairée par une réflexion parasite du faisceau laser exciteur, fournit pendant les temps de travail du laser, après amplification (A_3) et écrêtage une tension de l'ordre de 5 volts qui commande le transistor T. Le rôle de ce transistor est de relier à la masse le point B pendant les temps de repos du laser, bloquant ainsi tout courant issu du photomultiplicateur.

Le point essentiel consiste à choisir une photodétection pour qu'elle soit immédiatement saturée par le faisceau laser ; d'amplifier ce signal, de l'écrêter pour obtenir une tension de commande du transistor présentant des fronts de montée raide, de manière à éliminer tout courant pendant les temps morts du laser, sans rien perdre sur le courant de signal Raman pendant les temps de travail. Avant d'être dirigé sur l'enregistreur, le signal traverse l'étage d'amplification A_2 qui joue le rôle d'adaptateur d'impédance. Dans une boucle de contre réaction on a placé un circuit RC qui joue le rôle d'intégrateur et fixe la constante de temps d'enregistrement. Notons que l'ajustement de cette constante de temps par la modification de R n'influe pas sur le gain de l'étage A_2 . Le gain total de l'ampli à "porte" peut être réglé par le potentiomètre P.

Les enregistrements des figures 34a et 34b illustrent le gain

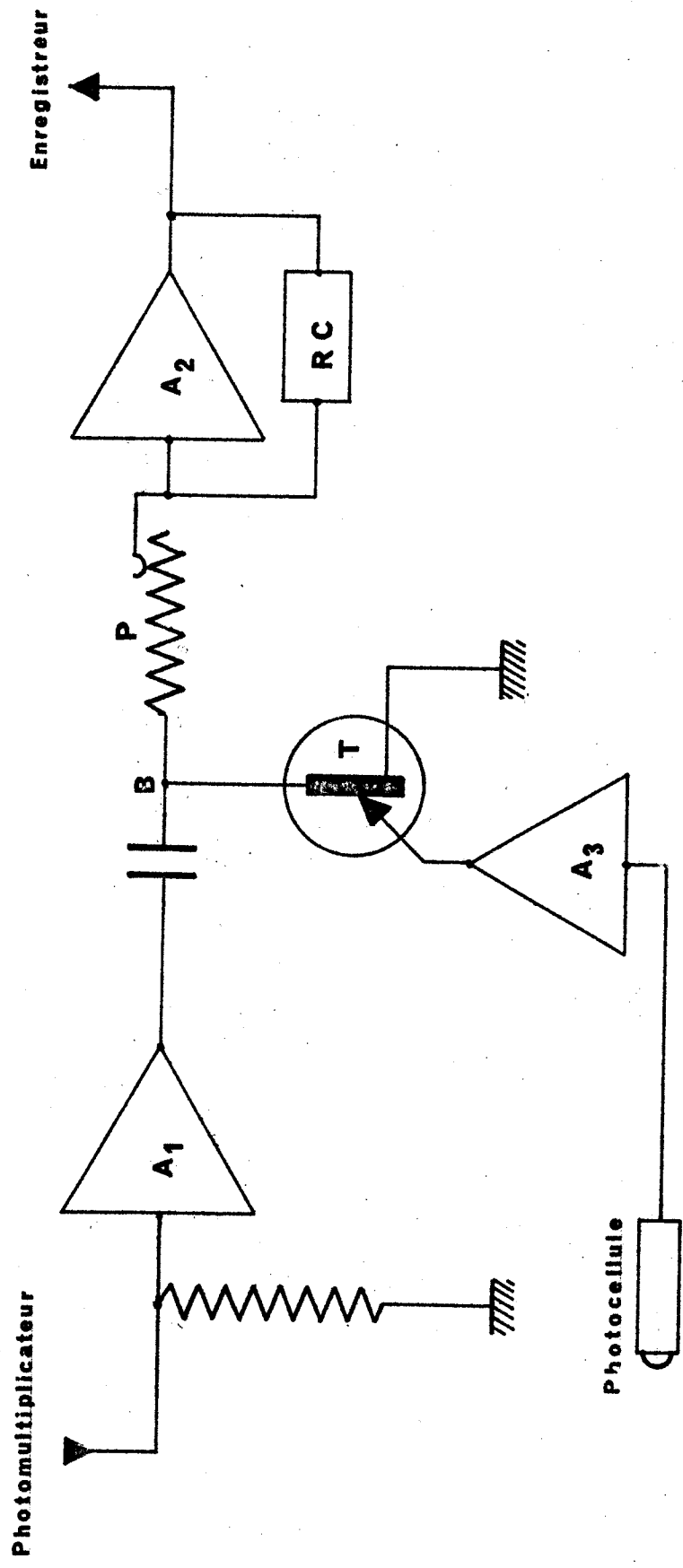


FIG 33 Amplificateur à "Porte."

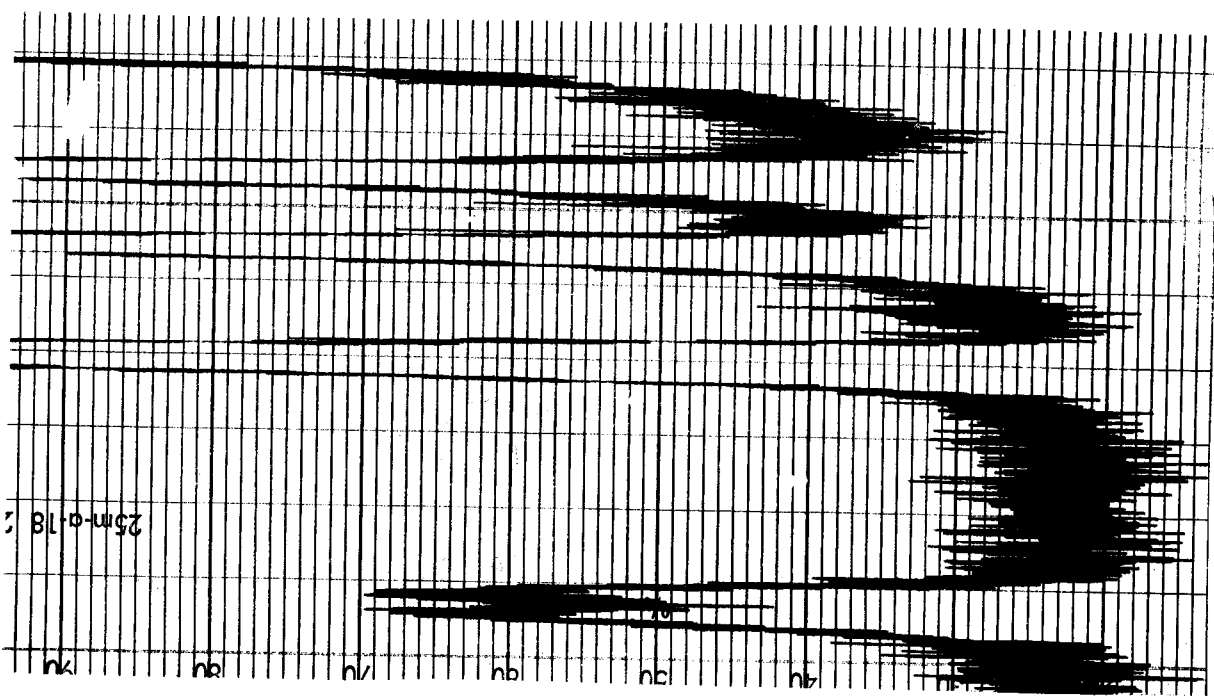


FIG 34 a CCl4 Ampli. courant continu

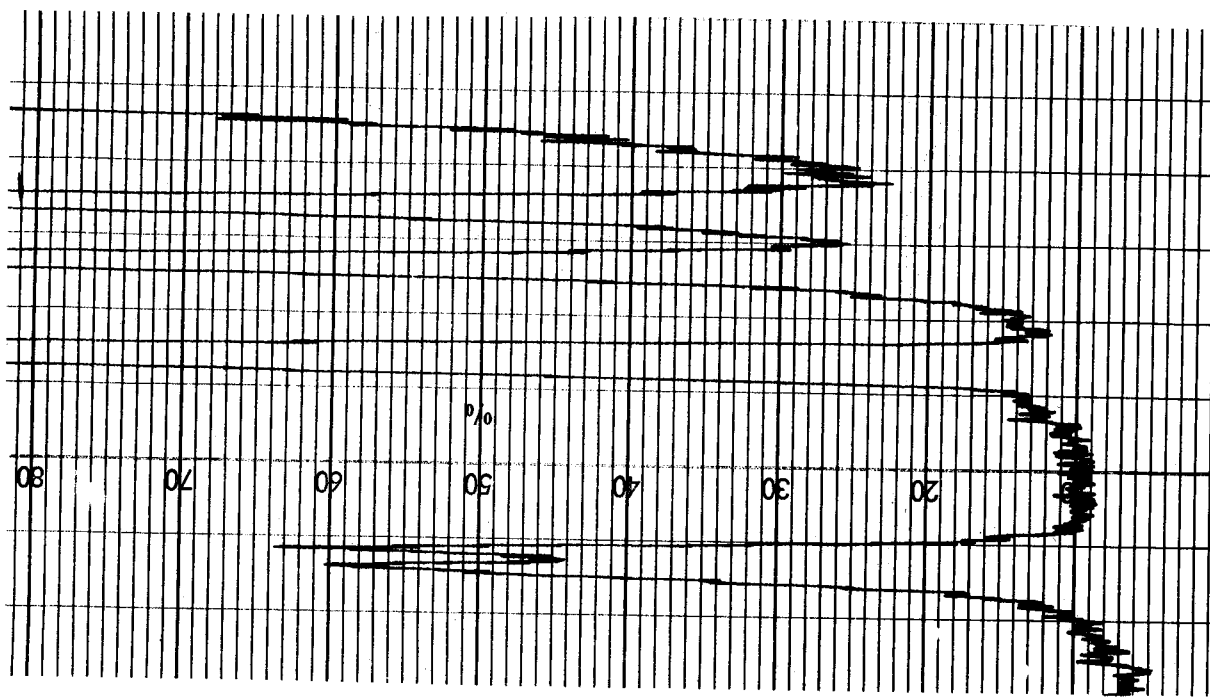


FIG 34 b CCl4 Ampli. à « Porte »

en rapport signal/bruit obtenu grâce à l'amplificateur à "porte". Les deux enregistrements ont été obtenus avec la même installation équipée d'un photomultiplicateur muni de la déflexion magnétique. Les vitesses d'enregistrement, les largeurs de fente, les constantes de temps, étaient identiques. Le faisceau laser était atténué de manière à ce que le premier spectrogramme présente un bruit considérable (à comparer avec la fig.1). Pour obtenir le second spectre, l'amplificateur à courant continu classique était remplacé par l'amplificateur à "porte" AP2. L'intensité des raies étant égale, le gain en rapport signal/bruit de fond est matérialisé par une diminution du bruit de fond, que nous pouvons évaluer graphiquement à 4,5.

Remarques.

1. - Rien ne s'oppose dans le principe, au fonctionnement de cet amplificateur à "porte" à partir d'impulsions laser beaucoup plus brèves. Le seul point à révoir étant que les circuits puissent "passer" les fréquences élevées imposées par la brièveté des impulsions laser. Or Röss (26) a fait fonctionner un laser quasi-continu pour lequel la durée des impulsions laser est de l'ordre de 30 nanosec. ; la firme Siemens en étudie actuellement la commercialisation. L'emploi d'un tel laser laisse espérer un gain supplémentaire appréciable.

2. - Kiefer et Schrötter viennent de réaliser (24) pour le même usage un amplificateur à "porte électronique". Ils obtiennent un gain du même ordre. Toutefois au lieu de commander leur "porte" par le faisceau laser lui-même, ils la commandent à travers un transformateur par les variations du courant traversant la lampe de "pompage" du laser. La durée de l'éclair de cette lampe étant environ deux fois supérieure à la durée de l'éclair laser correspondant, ils doivent décaler dans le temps l'ouverture et la fermeture de la porte de manière à ce que celle-ci encadre au mieux la durée du signal Raman qui correspond évidemment très exactement à la durée de l'éclair laser.

par le comptage de photons. - Similaire dans le principe au comptage des impulsions dans les mesures d'intensité de rayon X ou γ , le comptage de photons est une technique qui utilise des circuits très rapides ; elle permet de différencier chaque impulsion d'anode du photomultiplicateur. Les photoélectrons et les électrons thermiques fournissent des impulsions d'anode d'intensités sensiblement égales ; un dispositif électronique comportant une "porte d'énergie" laissant passer ces impulsions, permet d'éliminer les impulsions d'intensité plus faible et plus forte, c'est-à-dire d'éliminer le bruit engendré par les électrons parasites émis par les dynodes et celui ayant son origine dans la radioactivité.

La capacité de comptage limite le nombre d'électrons émis par la photocathode par unité de temps capable d'être détectée. Un tel dispositif suppose donc l'élimination préalable du plus grand nombre des électrons thermiques, d'autre part il ne permet l'enregistrement que des raies de faible intensité.

4°. - D i f f e r e n t e s p o s s i b i l i t é s d ' u t i l i s a t i o n d u s p e c t r o m è t r e à e n r e g i s t r e m e n t p h o t o - é l e c t r i q u e . -

a. - Analyse qualitative :

L'analyse structurale d'une substance demande :

- une bonne précision du repérage des fréquences. Elle dépend uniquement de la qualité mécanique du système de balayage.

- de bonnes mesures de polarisation. Elles sont facilitées par la linéarité du récepteur photoélectrique.

- l'enregistrement de toutes les raies de vibration. C'est un point particulièrement difficile et dont l'expérimentateur n'est jamais certain. Une grande résolution est quelquefois nécessaire pour séparer deux raies voisines, mais il faut pour cela une fente fine, ce qui a pour effet de diminuer le signal donc le rapport signal/bruit, dans ce cas une raie faible peut échapper à l'analyse. L'expérimentateur dispose de deux variables qu'il doit utiliser au mieux : la vitesse de balayage, la largeur des fentes.

b. - L'analyse quantitative . -

Du fait de la linéarité de son récepteur, un spectromètre est un instrument capable de mesurer et de comparer les intensités des raies Raman. Comme de plus l'intensité de l'effet Raman est proportionnelle au nombre de molécules présentes dans le milieu diffusant, cette méthode d'analyse se prête parfaitement au dosage d'une substance par référence à une courbe d'étalonnage.

IV. B. - SPECTROGRAPHE A RECEPTEUR PHOTOGRAPHIQUE . -

C'est la méthode la plus ancienne pour enregistrer les spectres Raman. Elle consiste à placer un récepteur photosensible dans le plan focal de l'objectif de chambre d'un spectrographe. Contrairement à l'enregistrement par un monochromateur à balayage, une telle méthode réalise l'enregistrement simultané de tous les éléments du spectre. C'est son principal intérêt. La notion de vitesse d'enregistrement est ici remplacée par celle de temps de pose.

1°. - Notion de rapport signal utile / Signal inutile . -

Elle remplace la notion du rapport signal/bruit pour un enregistrement photoélectrique.

Le signal utile est constitué par les raies Raman. Elles se manifestent après développement de la plaque photographique, par une accumulation de grains d'argent le long des images spectrales.

Le signal inutile se manifeste en dehors des raies Raman par un "voile" et des granulations. 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 métalliques. Il peut également apparaître autour d'une raie très intense, en particulier la raie Rayleigh, un phénomène de halo. Une partie du rayonnement lumineux traverse la gélatine, se réfléchit sur la face postérieure de la plaque et revient impressionner l'émulsion photographique.

2°. - Amélioration du rapport signal utile / signal inutile par augmentation du signal utile. -

Le noircissement d'une plaque photographique est fonction :

a - De l'éclairement. Nous avons vu (II B.1) que la valeur moyenne de l'éclairement \bar{E} de la plaque dans l'image d'une raie était donné par :

$$(14) \quad \bar{E} = K \frac{W}{D} \frac{S}{f_0^2}$$

Remarquons tout d'abord que \bar{E} ne dépend pas de la surface de la fente d'entrée, donc de sa largeur, ce qui peut être considéré comme exact tant que la largeur spectrale de la fente d'entrée est supérieure à la largeur propre des raies Raman.

Pour augmenter cet éclairement il est possible, lors de la conception de l'appareil de jouer indépendamment :

. Sur la luminosité du spectrographe - la limite de résolution étant fixée, seule S surface de l'élément dispersif vue par l'objectif de chambre peut être augmentée, puisque la limite de résolution est fonction de f_0 focale de l'objectif de chambre (formule 16 III B.2).

. Sur la puissance du faisceau laser - Dans le cas où un spectre complet peut être enregistré avec un éclair laser, c'est l'énergie de cet éclair qui doit être prise en considération.

. Sur la concentration du faisceau laser à l'intérieur de l'échantillon diffusant - Nous avons établi que (II. B.1) jusqu'à ce que la limite de résolution fixée par le grain de la plaque photographique soit atteinte, une diminution simultanée du diamètre D du faisceau laser et de la largeur de fente, entraîne une augmentation de la résolution et de la luminosité.

. Sur le nombre de passages du faisceau laser à travers l'échantillon.

b - Du rendement quantique de la plaque photographique -

Bien que nous trouvions peu de renseignements sur cette grandeur dans la littérature, le rendement quantique des émulsions photographiques est très faible, particulièrement aux grandes longueurs d'onde. Bridoux donne les valeurs de 0,02 à 7000 Å et de 0,008 à 8000 Å, pour les plaques IN fabriquées par Eastman-Kodak (7).

Signalons qu'à éclairement photonique égal ces plaques réagissent moins bien aux temps de pose très courts (1/1000 s.) qu'aux temps de pose relativement longs. Ce phénomène connu sous le nom d'écart à la loi de réciprocité est défavorable à l'enregistrement des spectres excités par un seul éclair de laser à rubis.

Nous avons obtenu un gain d'environ 4 sur le signal utile, en sensibilisant les plaques IN à l'ammoniaque, selon les instructions données par le fabricant. Toutefois dans ces conditions nous observons une augmentation appréciable du voile.

Notons enfin deux caractéristiques importantes de la plaque photographique :

- . Son noircissement est proportionnel au logarithme de l'éclairement.
- . Elle présente un seuil à bas niveau et une saturation aux éclairagements intenses.

Ces deux points contribuent à en faire un récepteur non-linéaire.

3°. - Amélioration du rapport signal utile sur signal inutile par la diminution du signal inutile. -

Si le phénomène de halo au voisinage d'une raie intense peut être considérablement réduit et même supprimé par le dépôt sur la face postérieure de la plaque d'une couche anti-halo, il en va tout autrement pour le voile. Bien que les fabricants s'efforcent de le réduire, ce voile dépend pour une grande partie de l'utilisateur. Celui-ci se doit : de ne pas toucher à la gélatine lors de l'introduction de la plaque dans le porte-plaque, d'observer scrupuleusement la température, la durée

de développement ainsi que la composition du révélateur données par le fabricant. La durée et la température de conservation des plaques sont également d'une grande importance. Pour les plaques les plus sensibles (Eastman-Kodak) une conservation d'une année à -20°C , représente un maximum. Toutefois, ce voile n'étant pas dû à une réduction photochimique, son intensité ne dépend pas du temps pendant lequel la plaque est soumise à l'éclairement des raies Raman.

4°. - Différentes possibilités d'utilisation d'un spectrographe à récepteur photographique. -

Du fait de sa non linéarité, l'enregistrement photographique se révèle, pour les mesures d'intensité, d'un emploi long, délicat et peu précis. Par contre grâce à l'immobilité de toutes les pièces optiques du spectrographe, le repérage des longueurs d'onde d'un spectre Raman par rapport à un spectre étalon (nous prenons le spectre d'émission du Néon) est particulièrement précis.

Des différentes propriétés qui caractérisent l'enregistrement des raies Raman sur plaque photographique, nous pouvons déduire les deux principaux modes d'utilisation suivants :

a) - Substance stable, insensible à l'action du rayonnement excitateur -

Le laser à rubis quasi-continu peut être utilisé. Dans ces conditions le meilleur usage d'un spectrographe classique est obtenu, lorsque la largeur de fente correspond au "grain" de la plaque photographique. En effet :

- . Si la largeur spectrale de la fente est supérieure à la largeur propre des raies Raman, une augmentation de la largeur de fente altère la résolution sans diminuer le temps de pose.

- . Si la largeur spectrale de la fente est inférieure à la largeur propre des raies Raman, une augmentation de la largeur de fente entraîne une diminution du temps de pose, mais aussi de la résolution. Une telle opération n'a que peu d'intérêt. Etant donnée la stabilité de la substance, il nous semble préférable de travailler avec la meilleure résolution possible, d'autant plus qu'un allongement du temps de pose n'entraîne aucune augmentation du voile, c'est-à-dire du signal inutile.

b) - Substance instable sous l'action du rayonnement excitateur -
Un spectrographe réalisant la photographie simultanée de tous les éléments d'un spectre, permet l'enregistrement d'un spectre complet excité par un seul "flash" de laser à rubis. Ceci est possible à condition : de se contenter d'une faible résolution (f_0 petit), d'avoir un spectrographe très lumineux (S grand) et de disposer dans chaque éclair d'une grande énergie. Nous verrons au paragraphe suivant (IV. C.1) que nous avons grâce à l'utilisation d'un tube photoélectrique convertisseur, le moyen de diminuer f_0 en conservant la même valeur à S .

IV. C. SPECTROGRAPHES ELECTRONO-OPTIQUES . -

Bridoux a montré le premier (7) qu'il était avantageux pour effectuer l'enregistrement simultané de tous les éléments du spectre, de remplacer le récepteur photographique classique des spectrographes par un récepteur photoélectrique d'image. Il leur a donné le nom de spectrographes électrono-optiques.

Ces systèmes photoélectriques comportent toujours une photocathode, une optique électronique et un écran fluorescent. La photocathode, placée dans le plan focal de l'objectif de chambre du spectrographe, transforme l'image photonique primaire en image électronique. Chaque photoélectron est accéléré, parfois multiplié par des dynodes, puis focalisé sur un écran fluorescent, qui reproduit dans un domaine spectral

déterminé, 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 à grande ouverture.

Nous utilisons pour l'enregistrement des spectres excités par des lasers à rubis deux types de récepteurs photoélectriques d'images.

1°. - Spectrographe à courte focale associé à un convertisseur d'images. -

Nous utilisons depuis 1965 (9) un petit tube convertisseur d'images RCA 6914 (fig.35) (diamètre 48, longueur 74 mm) dont l'emploi est particulièrement simple. Fixé sur une plaquette métallique, il remplace rapidement le châssis porte-plaque d'un objectif de chambre de notre spectrographe. Ce tube est équipé d'une photocathode S 1, un seul étage d'accélération électronique de 16 Kv concentre les électrons sur un écran fluorescent P 20 à domaine de répartition spectral jaune-vert. Le grandissement électro-optique est de l'ordre de 0,75. La résolution maximum de ce tube mesurée au niveau de la photocathode est de 25 paires de lignes/mm. La photocathode étant courbe, l'exploration d'un domaine spectral assez grand ne peut être réalisée qu'en associant ce tube à une optique de courte focale. Nous avons choisi l'objectif F/0,75 de 65 mm de focale, le champ exploré est alors de 1200 cm^{-1} . La dispersion réciproque de $200 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$. Nous utilisons cet ensemble pour enregistrer les spectres Raman excités par le laser à rubis VQ 10 de 0,1 J ou par le RL 10 M de 1 J. De telles énergies sont alors largement suffisantes pour enregistrer après photographie de l'écran fluorescent le spectre Raman d'un liquide quelconque avec un seul éclair laser.

L'émission d'obscurité de la photocathode S 1 étant considérable, l'ouverture de l'obturateur de la caméra réglé sur 1/50 de seconde, déclenche l'éclair laser par l'intermédiaire d'un thyatron (fig.7), le rapport signal utile/signal inutile du spectre enregistré est alors excellent, le signal inutile se réduisant pratiquement au voile de la pellicule.

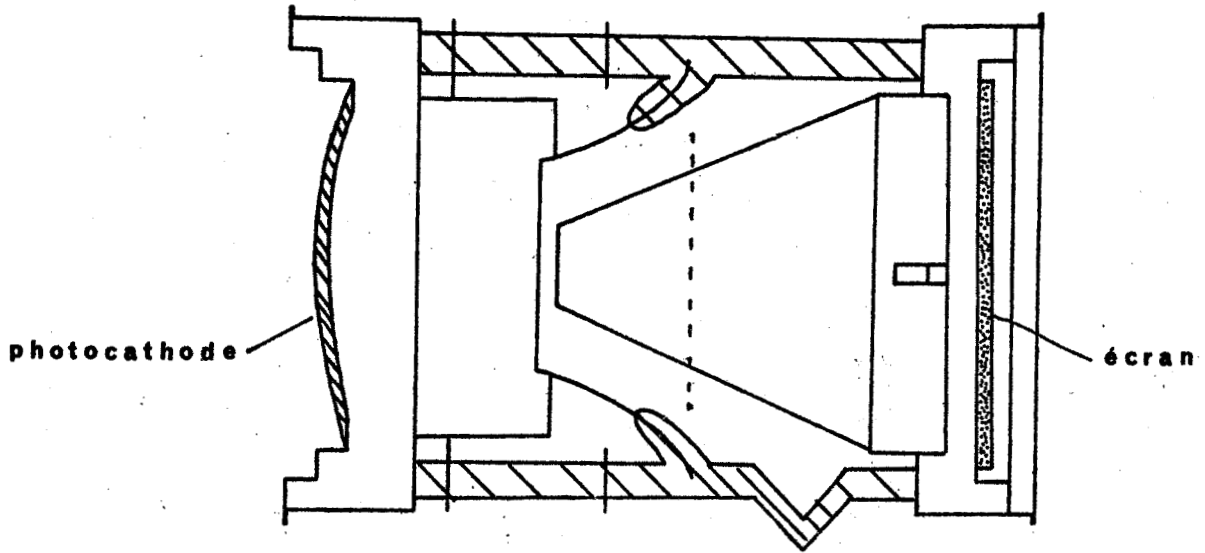


FIG 35 TUBE PHOTOELECTRIQUE

CONVERTISSEUR D IMAGES I.R.

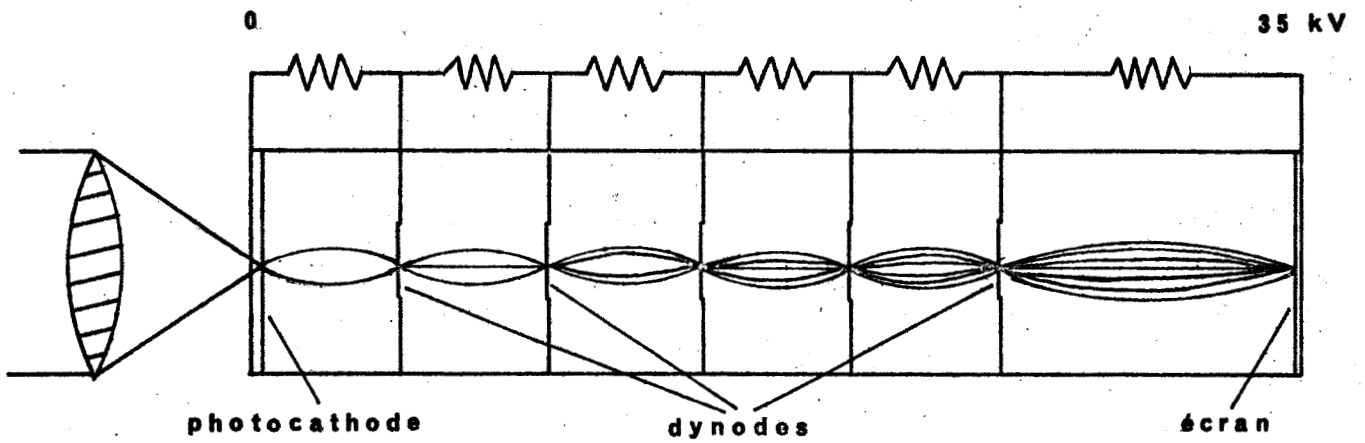


FIG 36 TUBE PHOTOELECTRIQUE

INTENSIFICATEUR D IMAGES

- Gain apporté par un tel tube - A largeur de fente vraie égale, les raies Raman enregistrées directement sur plaque IN Eastman-Kodak sont environ 10 fois moins intenses que celles enregistrées après conversion sur film Kodak Tri-X. Ce gain apparent mesuré est notablement plus élevé que le gain apparent calculé qui ne devrait pas dépasser 1,4, selon les données fournies par Bridoux (7). Nous attribuons cette différence au fait que non seulement nous avons remplacé la plaque photographique IN peu sensible aux radiations rouges, par le film Tri-X de meilleure sensibilité aux radiations jaune - vert, mais aussi parce que nous avons substitué à une émulsion moyennement sensible aux poses très courtes, une émulsion qui, elle, ne présente aucun écart à la loi de réciprocité jusqu'à des temps de pose de 10^{-4} seconde (27). Cette théorie est confirmée par le fait qu'en enregistrant le spectre d'une lampe à Néon avec des temps de pose de l'ordre de 1 seconde, les deux méthodes fournissent des spectres d'intensité sensiblement égales.

Cependant ce gain apparent mesuré doit être réduit : d'une part parce que l'image spectrale fournie par le tube est réduite par rapport à l'image spectrale obtenue directement, d'autre part parce que la limite de résolution imposée par le convertisseur est inférieure à celle de la plaque photographique.

$$G_E = 10 \times \left(\frac{25}{60}\right)^2 \times (0,75)^2 = 0,8$$

Le gain effectif ainsi corrigé ne semble laisser que peu d'intérêt à un tel tube. Cependant le principe du calcul de ce gain effectif indique que la combinaison objectif F/0,75 de 65 mm, convertisseur d'image est équivalente tant pour la luminosité globale, que pour la dispersion et la résolution, à un objectif qui aurait 50 mm de focale et serait ouvert à F/0,56. Or une telle combinaison optique n'existe pas. Cette remarque donne tout son intérêt à ce tube convertisseur d'image .

2°. - Spectrographe à moyenne focale associé à un intensificateur d'image. -

L'intensificateur d'image English Electric P 829 D comporte une photocathode plane du type S 20, des dynodes multiplicatrices d'électrons et un écran fluorescent P 11 à domaine de répartition spectral bleu. Entre les électrodes, les électrons sont "accélérés" par un champ électrique. Ils sont focalisés sur chaque dynode et sur l'écran par un champ magnétique (fig.36). Le grandissement électro-optique est de 1, la résolution de 30 paires lignes/mm. Nous avons associé cet intensificateur à l'objectif de 300 mm de focale, F/2,3 de notre spectrographe. La dispersion réciproque est alors de $31 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$.

- Gain apporté par un tel récepteur - Une propriété particulièrement importante de cet intensificateur d'image a été mise en évidence par Bridoux (7) : le gain effectif de ce tube est suffisamment important pour que, après report de l'image d'écran sur émulsion photographique à l'aide d'un système optique à grande ouverture, tout électron quittant la photocathode conduise au développement d'un grain d'argent détectable. Dans ces conditions l'ensemble compris entre la photocathode et le film photographique utilisera au mieux cette photocathode et le rendement quantique du récepteur global sera le rendement quantique de la photocathode. Le rendement quantique de la plaque IN sensible au rouge placée directement dans le plan focal de l'objectif de chambre est de :

0,02 % à 7 000 Å 0,008 % à 8 000 Å

Le rendement quantique de la photocathode de type S 20 équipant l'intensificateur d'image, mesuré par le constructeur est de :

3 % à 7 000 Å 0,7 % à 8 000 Å

En comparant ces deux derniers chiffres avec ceux relevés sur la fig.29 nous constatons que cette photocathode S 20 est particulièrement sensible dans le rouge.

- Différentes possibilités d'utilisation de ce spectrographe électro-optique - Quand on utilise le laser quasi-continu comme source excitatrice il est facile d'enregistrer le spectre d'une substance à

chaque impulsion du laser. Ce qui donne la possibilité d'enregistrer 50 spectres par seconde d'un mélange en évolution chimique.

Quand on utilise un laser de grande énergie type RL 10 M fournissant 1 J à chaque éclair, il est possible d'enregistrer en 1/1000 de seconde le spectre de produits très peu diffusants comme par exemple les gaz et les substances très diluées. C'est ainsi que nous avons pu enregistrer le spectre de la vapeur de brome à 25°C, ou encore le spectre de l'azobenzène en solution dans CCl_4 pour des concentrations de 0,01 mole/l et même de 0,002 mole/l. Nous comptons prochainement réaliser des essais en vue de l'application de cette méthode à l'enregistrement des spectres de substances préalablement excités par un éclair lumineux de courte longueur d'onde.

II PARTIE

EXEMPLES D'APPLICATIONS A QUELQUES MOLECULES MINERALES

--+-----

INTRODUCTION

Les exemples d'études physico-chimiques présentés dans cette deuxième partie ont pour but essentiel de montrer et de prouver l'intérêt de la spectroscopie Raman excitée par les lasers à rubis.

La pratique de cette méthode d'analyse nous a montré que si l'amélioration des conditions d'enregistrement était très importante, ce sont les possibilités d'étude de molécules colorées, instables ou à durée de vie courte qui sont essentielles. Notre choix s'est porté sur quelques unes de ces molécules. L'étude de leurs spectres a été menée en vue de résoudre l'un ou l'autre des trois types de problème qui peuvent être traités par la spectroscopie Raman.

. Analyse structurale . détermination du groupe de symétrie, attribution des fréquences de vibrations fondamentales. Ce type d'analyse fait obligatoirement intervenir les mesures de polarisation.

. Analyse qualitative. Les molécules peuvent être identifiées par une partie de leurs spectres Raman, en particulier dans un mélange en équilibre ou en évolution.

. Analyse quantitative . La mesure de l'intensité d'une raie Raman en fonction de la concentration peut conduire à un excellent dosage. Contrairement aux spectroscopies d'absorption pour lesquelles la

précision sur la mesure de l'intensité d'une bande ou d'une raie varie avec la concentration, en spectroscopie Raman la précision sur cette mesure est quasi-constante aux concentrations moyennes et élevées. Cette méthode est particulièrement justifiée pour doser les différents constituants d'un mélange.

I. - SPECTRE RAMAN D'UN PRODUIT DECOMPOSE PAR LE RAYONNEMENT EXCITATEUR :
LE CHLORURE DE CHROMYLE

Le spectre du chlorure de chromyle excité par une lampe à Hélium (6678 Å) a été enregistré sur plaque photographique pour la première fois par Stammreich et coll. (28). Si l'obtention de ce spectre excité par un laser à rubis ne réalise pas une nouveauté, il n'en constitue pas moins un excellent exemple des progrès que permet une telle source et des possibilités qu'elle offre pour l'étude de la structure des molécules très instables vis-à-vis de la lumière, même de grandes longueurs d'onde.

Liquide rouge orangé à la température ordinaire, le chlorure de chromyle présente la propriété de se décomposer sous l'action de la lumière même rouge, suivant une réaction en chaîne (29) dont le bilan est



Un temps de pose de cinq heures était nécessaire à Stammreich pour en obtenir le spectre, mais il devait redistiller le liquide toutes les dix minutes, sinon une intense diffusion parasite sur les particules solides de CrO_2 masquait complètement les raies Raman.

La figure 37 représente un enregistrement microdensitométrique du spectre de CrO_2Cl_2 excité par un seul éclair laser de 0,1 J obtenu sur notre spectrographe associé au tube convertisseur d'images. La photographie d'un second spectre à partir du même échantillon est impossible, une partie du chlorure de chromyle s'étant décomposée en oxyde de chrome insoluble.

Le point le plus important nous semble être que le temps d'enregistrement du spectre est si bref que la décomposition du chlorure de chromyle ne devient notable qu'après l'enregistrement de ce spectre.

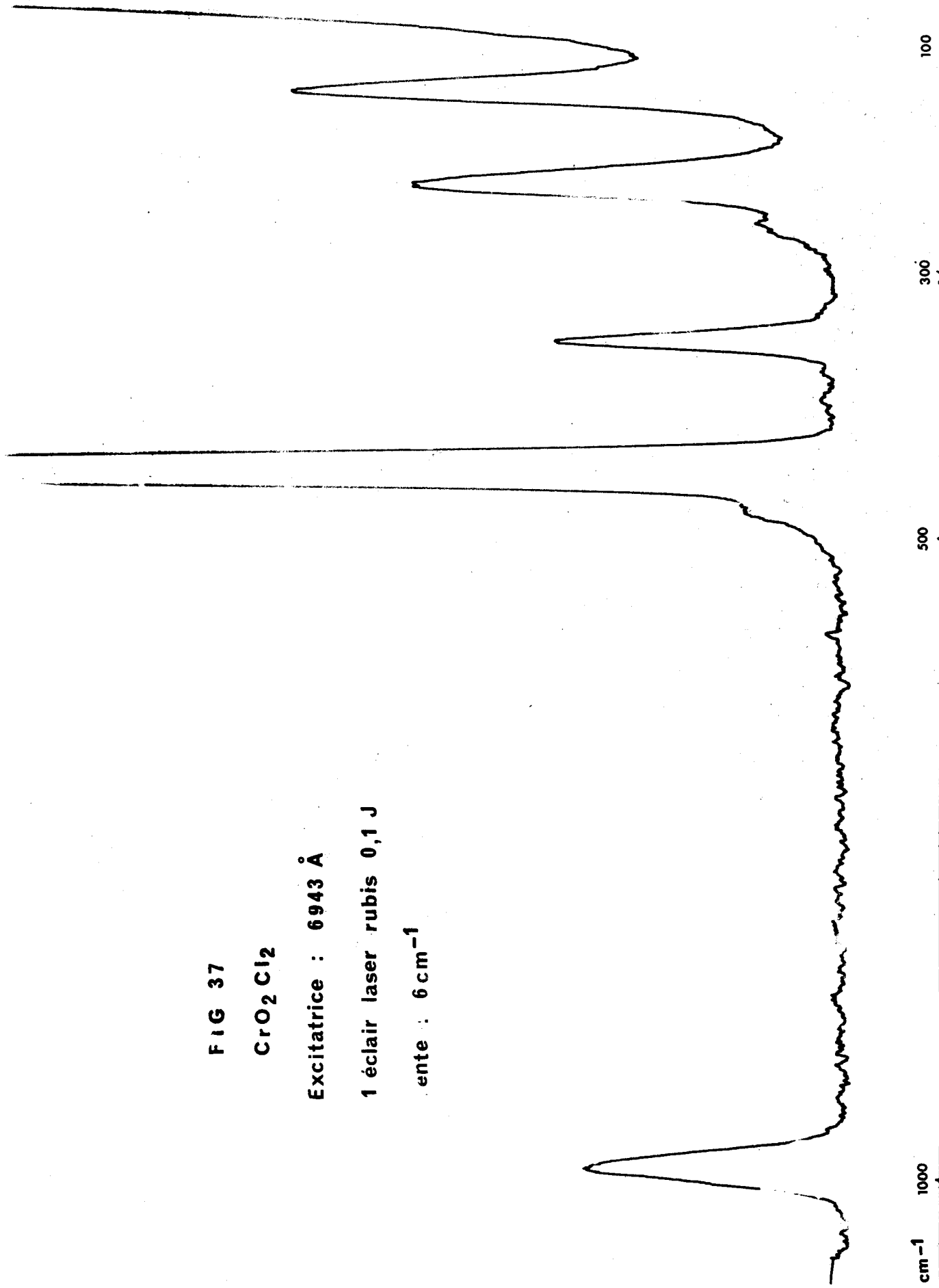
FIG 37

CrO2Cl2

Excitatrice : 6943 Å

1 éclair laser rubis 0,1 J

ente : 6 cm⁻¹



II. - SPECTRE RAMAN DU PEROXYDE D'AZOTE.

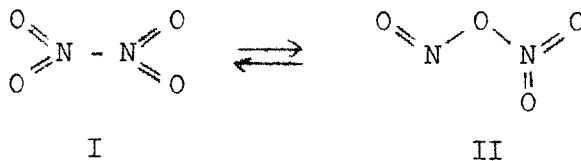
Le peroxyde d'azote ne se présente presque jamais comme une espèce moléculaire pure. Au-dessus de 150° il commence à se décomposer en un mélange d'oxygène et d'oxyde azotique : au-dessous, la forme monomère NO_2 se polymérise en dimère N_2O_4 au fur et à mesure que la température baisse ; cette dimérisation n'est terminée que dans le solide à plus basse température.

Bien qu'elle ait fait l'objet de nombreux travaux, la structure de la molécule N_2O_4 liquide a posé et pose encore des problèmes pour accorder les données spectroscopiques avec les propriétés chimiques.

A. - Différentes structures proposées pour la molécule N_2O_4 . -

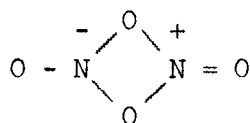
La structure de N_2O_4 solide a été déterminée par diffraction des rayons X (30) . Représentée par le modèle I, elle est plane et appartient donc au groupe de symétrie D_{2h} . La structure de la molécule N_2O_4 gazeuse établie par les données de diffraction électronique est similaire avec des distances et des angles différents (31) .

Il semblerait alors logique que la structure de N_2O_4 liquide soit semblable. Pourtant nombre de propriétés chimiques de ce composé ne peuvent s'expliquer à partir d'une telle structure, il a donc été proposé deux formes isomères en équilibre pour certaines conditions de milieu.



La formule I justifie la dissociation facile de la molécule en un radical monovalent NO_2 , alors que la formule II proposée par Pauling (32) appartenant au groupe de symétrie C_s si elle est plane, explique

l'hydrolyse en acide azoteux et azotique et rend compte de nombreuses autres transformations. Enfin Longuet-Higgins (33) a proposé une autre formule plane III appartenant elle aussi au groupe de symétrie D_{2h} , qui présente certains avantages de la formule II.



III

B. - Données spectroscopiques. -

Elles devraient permettre de déterminer la ou les structures en présence.

Les douze vibrations fondamentales du modèle moléculaire I se subdivisent parmi les représentations irréductibles du groupe de symétrie D_{2h} en :

$$3 A_g + A_u + 2 B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2 B_{2u} + 2 B_{3u}$$

Les espèces symétriques par rapport au centre de symétrie de la molécule (notées indice g "gerade") sont inactives en I.R. et actives en Raman soit six, avec les espèces de classe A polarisées soit trois. Les espèces antisymétriques par rapport au centre sont inactives en Raman, actives en infra-rouge exceptée l'espèce A_u soit cinq. La molécule de type II appartenant elle aussi au groupe de symétrie D_{2h} fournirait six vibrations fondamentales actives en Raman et six en I.R.

1. - Spectre Infrarouge -

L'étude du spectre infrarouge du gaz, des états solide et liquide par Snyder et Hisatsune (34) n'apporte aucune preuve pour une structure particulière à l'état liquide. Ces auteurs optent donc pour le modèle I aux trois états. Begun et Fletcher (35) ont étudié les spectres infrarouge de $N_2^{14}O_4$ et $N_2^{15}O_4$ gazeux, ils calculent les écarts isotopiques dans l'hypothèse du modèle I, qu'ils trouvent en excellent accord avec les écarts mesurés.

2. - Spectre Raman -

Le spectre Raman du liquide n'était jusqu'ici pas facile à obtenir. C'est seulement à une température proche du point de solidification, la coloration du peroxyde d'azote est alors très faible, qu'il était possible d'enregistrer un spectre Raman excité par une lampe à mercure.

Begun et Fletcher ont enregistré ce spectre à l'état solide et à l'état liquide à -35°C . Les deux états fournissent les mêmes raies. Leurs résultats et l'attribution aux modes normaux de vibration (35) sont consignés dans le tableau ci-dessous. Il est important de remarquer qu'ils observent sept raies au lieu des six prévues dans l'hypothèse du modèle I, qu'ils admettent. Ils considèrent la vibration à 1325 cm^{-1} comme une harmonique de la fondamentale à 672 cm^{-1} .

ν_3 (A_g)	266 cm^{-1}	$2\nu_8$ (A_g)	$1325,8$	cm^{-1}
ν_6 (B_{1g})	482 cm^{-1}	ν_1 (A_g)	$1379,6$	cm^{-1}
ν_8 (B_{2g})	672 cm^{-1}	ν_5 (B_{1g})	$1711,6$	cm^{-1}
ν_2 (A_g)	808 cm^{-1}			

Les enregistrements photoélectriques des spectres Raman de N_2O_4 liquide que nous présentons ont été excités par le laser à rubis quasi-continu à la température de 25°C . A la pression atmosphérique le liquide contient à cette température, une proportion d'environ 15 à 20 % de NO_2 . Toutefois notre cellule Raman étant scellée, du fait de sa grande volatilité, le liquide se trouve à une pression supérieure à la pression atmosphérique et la proportion de monomère est inférieure aux chiffres ci-dessus. La couleur rouge-orangée claire du liquide ne pose aucun problème et il est certain que la proportion de NO_2 pourrait être augmentée sans inconvénient.

La figure 38 représente les enregistrements des composantes I et i de ce spectre. Cette composante I et l'enregistrement de Begun et

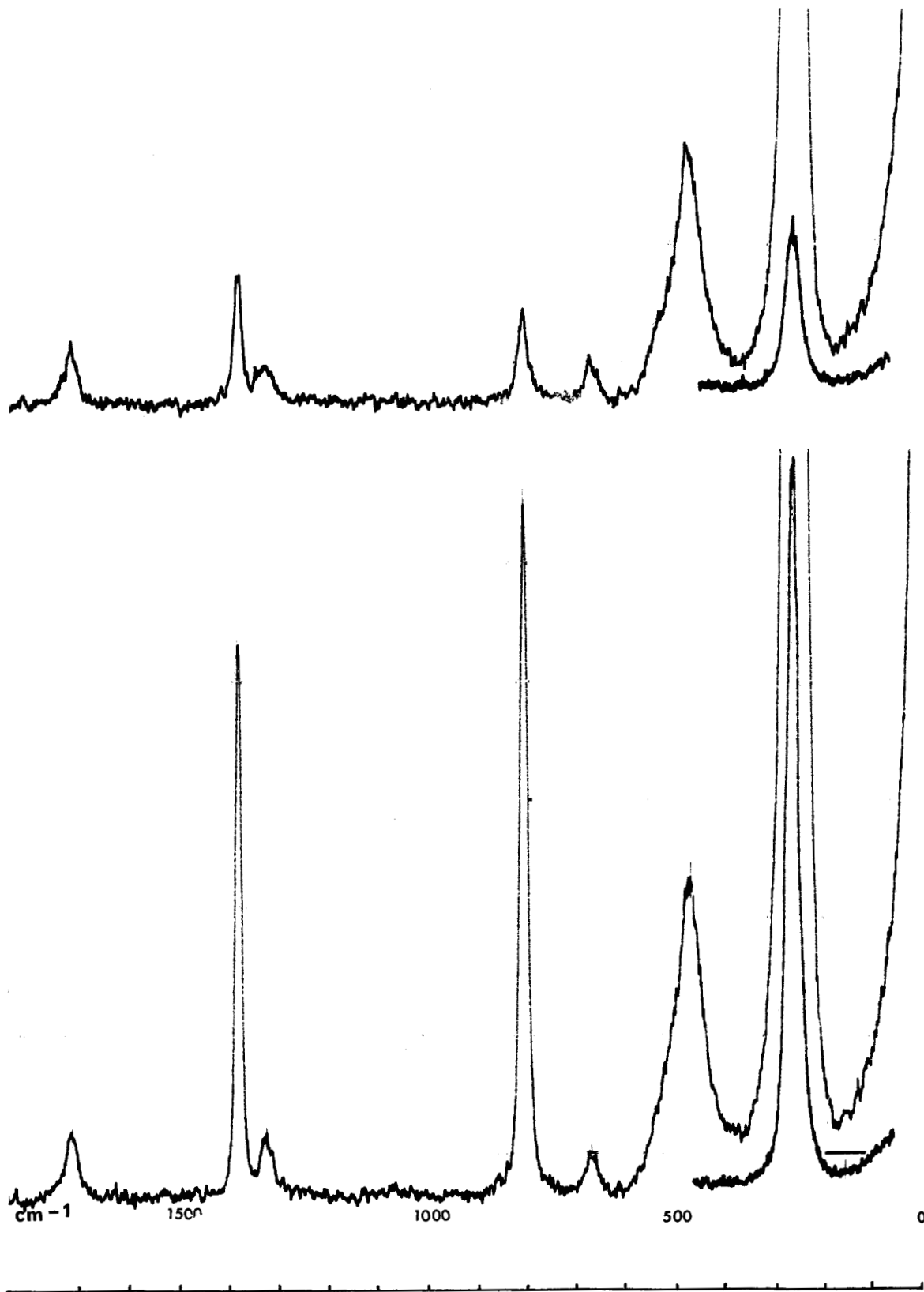


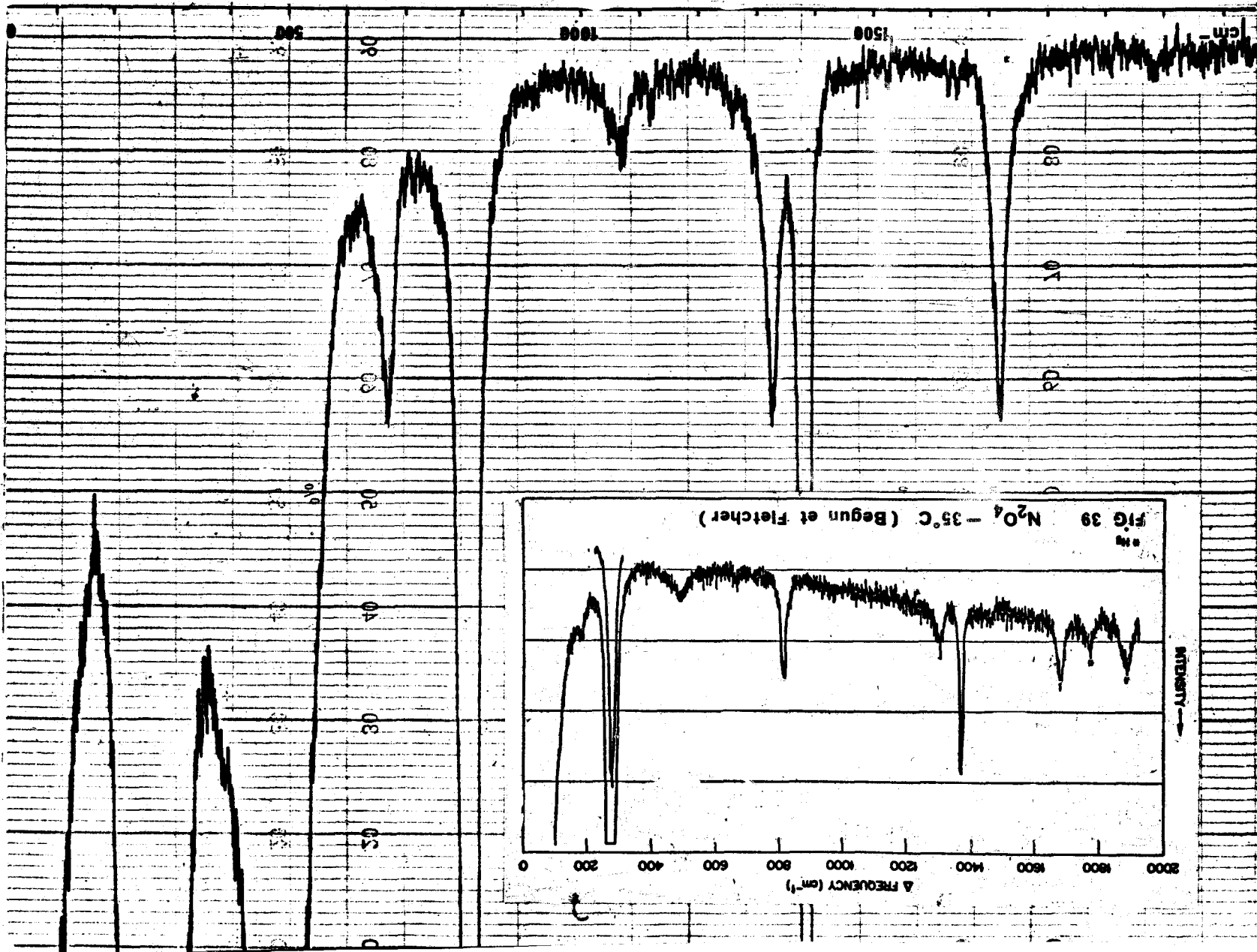
FIG 38 Composante i et l du spectre de N_2O_4

Fletcher (fig.39) ne révèlent aucune différence notable, hormis quelques raies parasites signalées par ces auteurs. Begun et Fletcher n'avaient pu réaliser de mesure de polarisation, sans doute parce qu'ils opéraient à basse température. Nos mesures de polarisation montrent que trois raies seulement sont polarisées : 1379, 808 et 266 cm^{-1} . C'est sur un enregistrement où la raie à 266 cm^{-1} est beaucoup moins intense que nous vérifions que celle-ci est polarisée. Or dans l'hypothèse d'attribution de Begun et Fletcher, il devrait y en avoir quatre. En effet les raies 266, 808, 1379 cm^{-1} , qui sont des fondamentales appartenant à la classe A_g , doivent être polarisées, ce que nous vérifions. La vibration à 672 cm^{-1} appartenant à la classe B_{2g} , son harmonique (1316 cm^{-1} supposée) passe en classe A_g et devrait donc être polarisée, or elle n'y est pas. La vibration à 1326 cm^{-1} ne peut donc être une harmonique de la fondamentale pointée à 672 cm^{-1} . De plus un enregistrement plus poussé (fig.40) fait apparaître deux nouvelles raies à 1070 et 1120 cm^{-1} , la première étant elle aussi polarisée. Aucune de ces trois raies ne semblent provenir de NO_2 , NO_2^- , NO_3^- .

De cette étude, que nous comptons approfondir, notamment en utilisant l'amplificateur à porte et en réalisant le spectre de N_2O_4 légèrement hydrolysé, il est déjà possible de conclure :

1°- L'existence d'une molécule N_2O_4 dont la structure correspond au modèle I ne semble pas devoir être remise en cause. L'attribution des six vibrations actives en Raman faites par Begun et Fletcher satisfait nos mesures de polarisation.

2°- Trois raies supplémentaires (dont une vue par des techniques différentes et sur des produits différents) ne pouvant provenir de vibrations du modèle I, sont décelées par spectroscopie Raman. Leur existence suggère la présence d'une autre forme isomère.



III. - DETERMINATION DES FREQUENCES VIBRATIONNELLES ET DU GROUPE DE SYMETRIE DE NCl_3 A PARTIR DE SON SPECTRE RAMAN (36) . -

A l'état pur le trichlorure d'azote NCl_3 , composé particulièrement instable et dangereux, explose au contact d'une trace de certains composés organiques ; de même il détone au moindre choc ou sous l'action d'une élévation de température. Toutefois il présente la propriété de se dissoudre sans altération dans un certain nombre de solvants. Même dissous, la lumière solaire provoque sa décomposition mais le phénomène évolue alors sans explosion. C'est dans ces conditions que nous avons pu réaliser l'enregistrement de son spectre Raman. Pour éviter les coïncidences avec les raies du solvant, nous avons essayé : CS_2 , CHCl_3 , CCl_4 ; dans ce dernier solvant toutes les raies de NCl_3 sont visibles.

Préparé dans le solvant par action du chlore gazeux sur le sulfate d'ammonium, la solution de CCl_4 , qui contient environ 20 % de NCl_3 est soigneusement débarrassé du chlore en excès qu'elle contenait. Dans ces conditions, il a été vérifié chimiquement et spectroscopiquement que le trichlorure d'azote ne subit aucune décomposition notable sous l'action des radiations de grandes longueurs d'onde. Il est alors possible d'enregistrer avec un spectromètre photoélectrique son spectre Raman excité soit par un laser He-Ne, soit par le laser à rubis quasi-continu.

Remarques : Une décomposition spontanée ou due à l'action du rayonnement excitateur serait particulièrement facile à suivre spectroscopiquement. En effet la décomposition produirait du chlore dont l'enregistrement de l'unique raie de vibration présente plusieurs composantes, facilement séparables, dues aux différents isotopes du chlore.

Les enregistrements successifs des deux composantes de la polarisation (la fig.41 représente la composante I) montrent en plus des raies de CCl_4 quatre raies nouvelles : 256, 347, 536 et 638 cm^{-1} dont deux sont polarisées : 347 et 536 cm^{-1} .

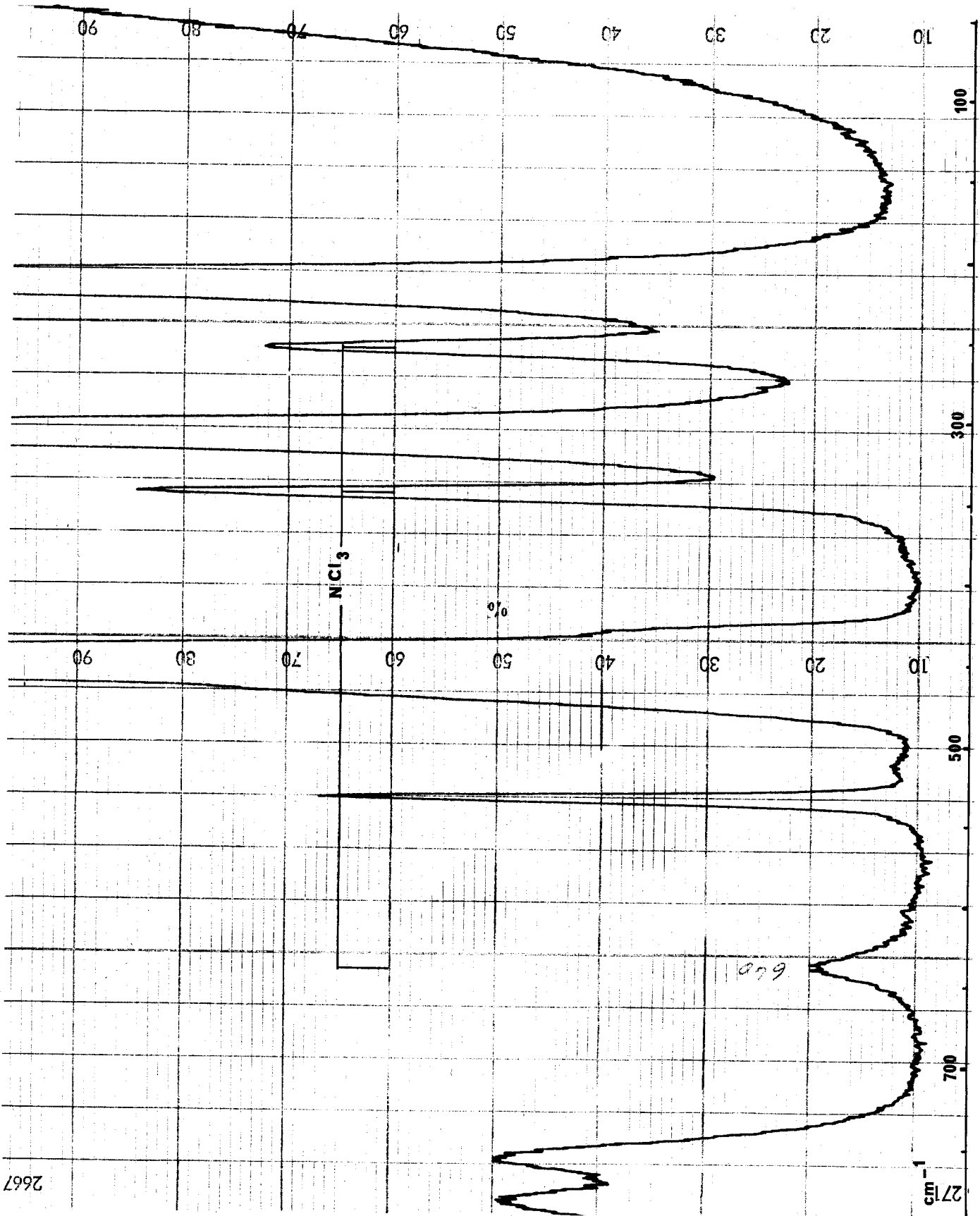


FIG 41 Spectre NCl_3 en solution dans CCl_4

- Interprétation du spectre -

La molécule NCl_3 pourrait appartenir aux groupes de symétrie D_{3h} (plane, très improbable) ou C_{3v} (pyramidale).

Le tableau ci-dessous donne les modes fondamentaux de vibration dans chacun des cas, leur activité en infrarouge, activité et polarisation en Raman.

Symétrie D_{3h}			Symétrie C_{3v}			
Espèce	Activité	Polarisé	Espèce	Activité	Polarisé	Attribution
A'_1	R	P	A_1	I.R R	P	536 ν_B
A''_2	I.R		A_1	I.R R	P	347 δ_S
E'	I.R R		E	I.R R		638 ν_a
E'	I.R R		E	I.R R		256 δ_a

Les quatre vibrations dont deux polarisées, obtenues en Raman prouvent sans ambiguïté la structure pyramidale (C_{3v}) du trichlorure d'azote. Les attributions portées dans le tableau ont été faites en tenant compte du fait que :

Les vibrations de déformation (δ) ont dans une telle structure une fréquence inférieure à celle des vibrations de valence (ν), les constantes de force mises en jeu étant plus faibles pour une déformation angulaire que pour une élongation.

IV. - SPECTRE RAMAN DU CHLORURE DE NITROSYLE : NOCl

A la pression atmosphérique le chlorure de nitrosyle se condense en un liquide rouge très foncé pour des températures inférieures à -5°C . Son spectre Raman n'a jamais été publié à notre connaissance, probablement à cause de l'absorption intense même aux grandes longueurs d'onde.

La molécule appartient au groupe de symétrie C_s , les trois atomes n'étant pas alignés, les paramètres géométriques (37) mesurés par diffraction électronique en phase gaz sont :

$$R(\text{N-Cl}) = 1,95 \text{ \AA} \quad r(\text{N-O}) = 1,14 \text{ \AA} \quad \widehat{(\text{NOCl})} = 116^{\circ}$$

les fréquences fondamentales (38) mesurées sur le spectre IR du gaz

$$\bar{\nu}(\text{NO}) = 1799 \text{ cm}^{-1} \quad \bar{\nu}(\text{NCl}) = 592 \text{ cm}^{-1} \quad \bar{\nu}(\alpha) = 332 \text{ cm}^{-1}$$

Si tous les paramètres géométriques et vibrationnels du chlorure de nitrosyle gazeux sont connus, l'obtention du spectre Raman du liquide présente malgré tout, plusieurs intérêts.

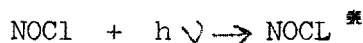
1°. NOCl est une molécule à trois atomes différents, elle appartient au groupe de symétrie C_s , puisqu'elle est angulaire, elle appartiendrait au groupe $C_{\infty v}$ si elle était linéaire. Le tableau donne les modes fondamentaux de vibration dans chacun des cas, leur activité en infrarouge, activité et polarisation en Raman.

Symétrie $C_{\infty v}$			Symétrie C_s		
Espèce	Activité	Polarisation	Espèce	Activité	Polarisation
2 A'	I.R R	P	3 A'	I.R. R	P
1 A''	I.R R				

L'intérêt pédagogique du spectre Raman est certain, il montre toute l'importance des mesures de polarisation en Raman pour la détermination d'une structure

2°. NOCl est une molécule très utilisée en synthèse minérale. L'étude par spectroscopie Raman de solutions contenant NOCl permettrait de préciser son rôle dans certaines réactions chimiques.

3°. Le chlorure de nitrosyle se décompose sous l'action de la lumière dont la longueur d'onde est inférieure à 6270 Å, en oxyde azotique et chlore. La réaction de recombinaison étant exothermique, la décomposition photochimique de NOCl permet de stocker de l'énergie solaire (39). Kistiakowsky a montré que l'étape initiatrice de la décomposition photochimique était la formation de molécules activées suivant le processus (40) :



L'étude de la réactivité de ces molécules activées sur différents composés nous semble particulièrement digne d'intérêt.

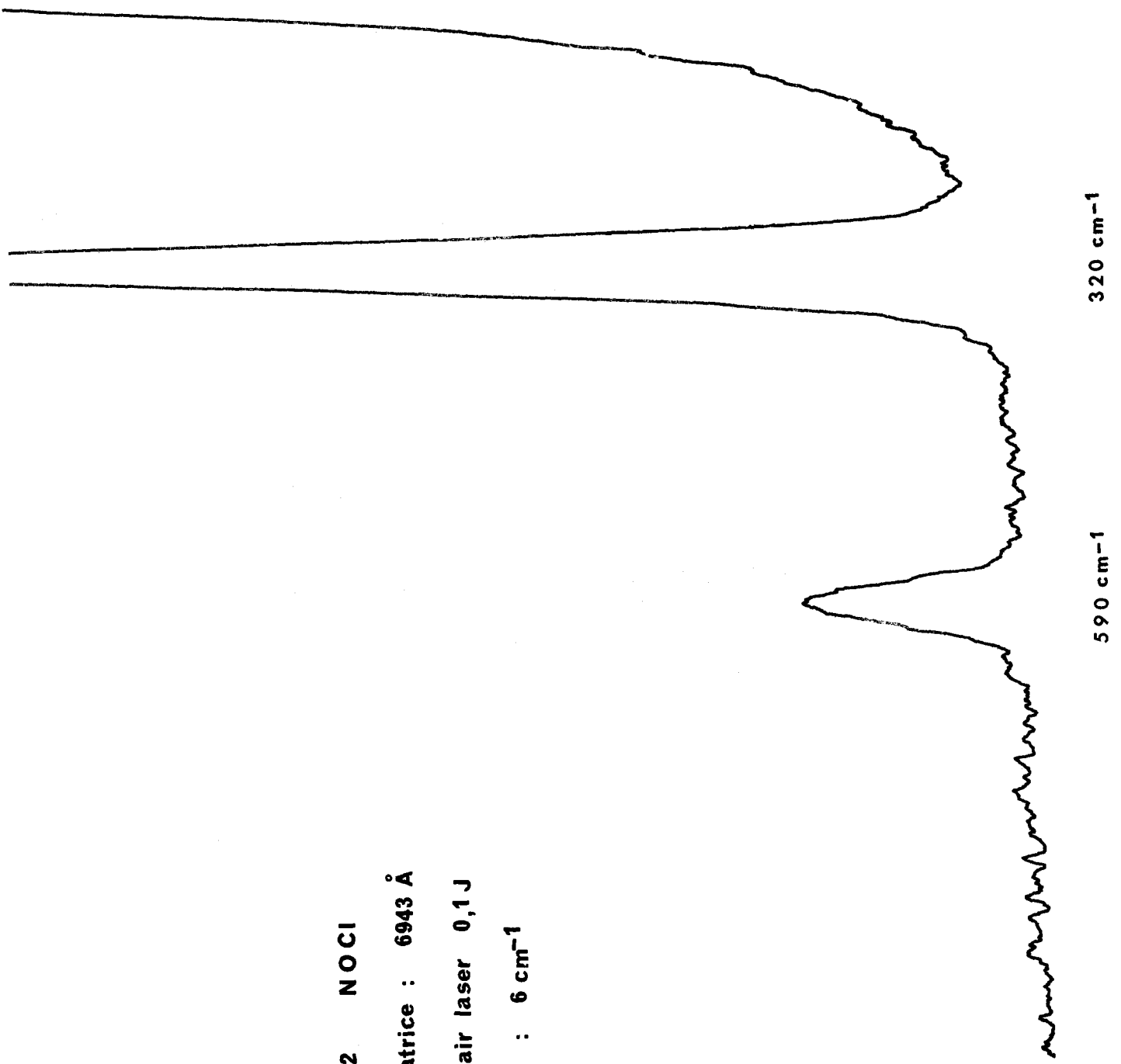
A. - SPECTRE DU CHLORURE DE NITROSYLE PUR ET LIQUIDE . -

Il est possible de le maintenir liquide à la température ordinaire dans une cellule Raman cylindrique. La figure 42 représente l'enregistrement du spectre excité par un seul éclair de 0,1 J obtenu sur l'association spectrographe-convertisseur d'images.

Le chlorure de nitrosyle est encore si absorbant à 6943 Å que l'éclair laser est entièrement absorbé sous les 2 cm de longueur de la cuve. Pour diminuer l'absorption des radiations Raman, nous avons dû utiliser, comme il a déjà été expliqué, une cuve de 2 mm de diamètre intérieur.

Ce mode d'excitation et d'enregistrement se prête très bien à l'étude par spectroscopie Raman de l'action de molécules de chlorure de nitrosyle, activées par une deuxième source de rayonnement, sur d'autres molécules. Nous nous promettons de réaliser une telle expérience dans un proche avenir.

FIG 42 NOCI
Excitatrice : 6943 Å
1 éclair laser 0,1 J
Fente : 6 cm⁻¹



B. - ENREGISTREMENT PHOTOELECTRIQUE DU SPECTRE DU CHLORURE DE NITROSYLE
EN SOLUTION DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE .-

Il nous a semblé intéressant d'enregistrer le spectre de NOCl en solution . Celle-ci est très pauvre en NOCl , elle contient en outre du chlore , le produit de départ n'ayant pas été purifié .

Les figures 43 et 44 représentent les deux composantes de la polarisation du spectre excité par le laser quasi-continu .

Ils mettent en évidence :

- . La coïncidence 314 cm^{-1} non polarisée de CCl_4 et de 318 cm^{-1} polarisée de NOCl .
- . La raie 577 cm^{-1} de NOCl polarisée.
- . La raie double du chlore $547 - 540 \text{ cm}^{-1}$

Remarque : Il ne nous a pas jusqu'ici été possible d'enregistrer la raie à 1800 cm^{-1} . Il est cependant à remarquer que l'observation de cette raie n'est absolument pas nécessaire à la caractérisation du chlorure de nitrosyle .

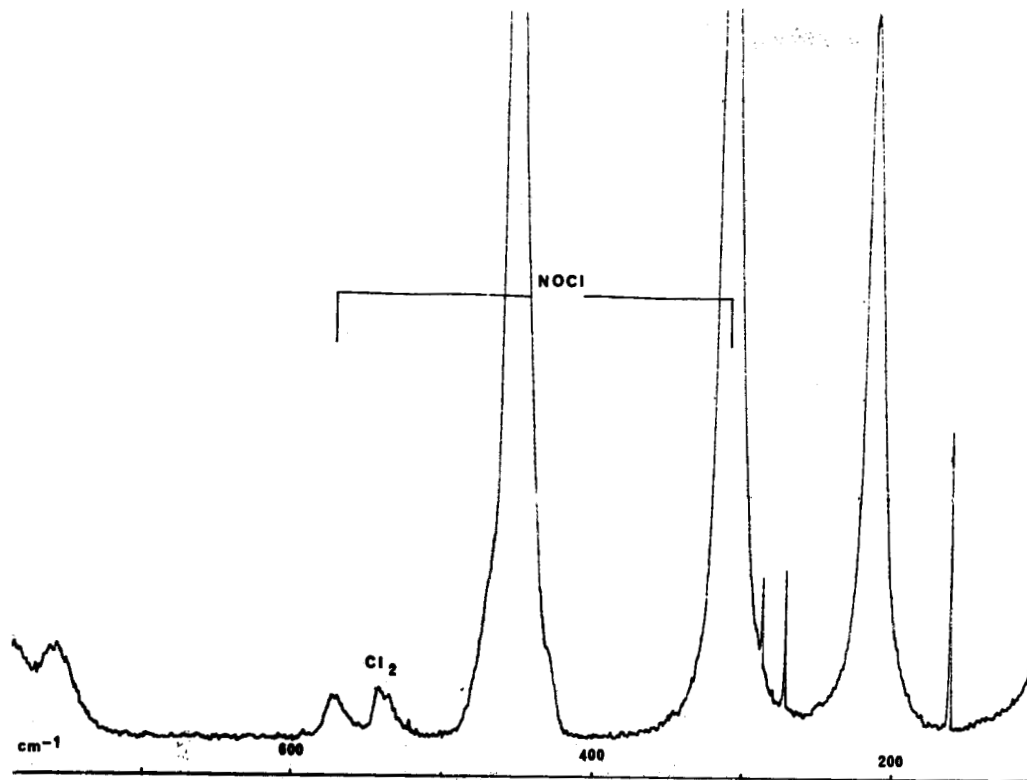


FIG 43 Composante 1 du spectre de NOCl + Cl₂ en sol. dans CCl₄

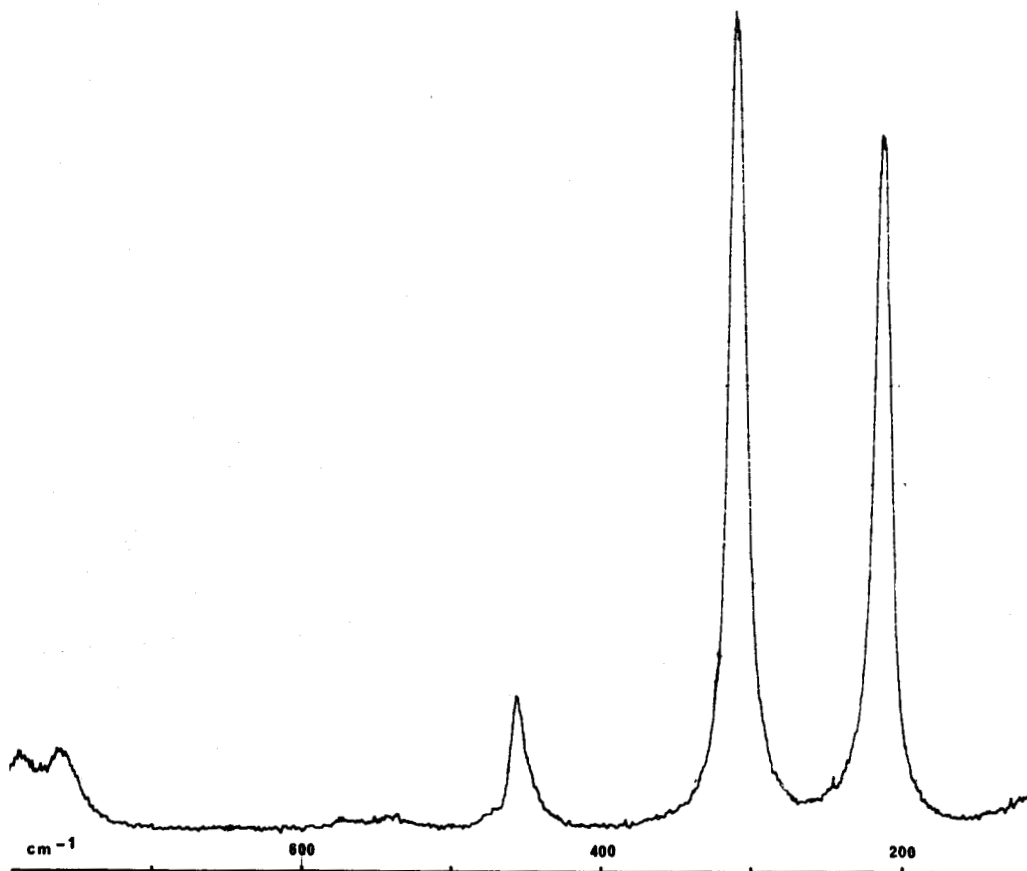


FIG 44 Composante i du spectre de NOCl + Cl₂ en sol. dans CCl₄

V. - SPECTRE RAMAN DU CHLORURE DE NITRYLE . -

Le chlorure de nitryle, très utilisé en synthèse minérale est un produit très instable vis-à-vis de la lumière et de la chaleur. La structure de cette molécule a été déterminée par diffraction électronique en phase gazeuse : elle appartient au groupe de symétrie C_{2v} . Si le spectre infrarouge du gaz est connu (4I), son spectre Raman n'a jamais été publié à notre connaissance, malgré des essais menés par Ryason et Wilson (4I) . Excité par une lampe à mercure ,le produit se décompose trop rapidement , le NOCl formé absorbe alors toute la lumière diffusée .

Sa température d'ébullition de -15°C , nous a obligé à utiliser notre petit cryostat porte-cuve pour maintenir la cellule Raman à la température de la glace carbonique . Excité par le laser à rubis quasi-continu ,le spectre est enregistré sur plaque photographique grâce à notre spectrographe muni de la chambre de 65 mm de focale .La figure 45 représente un enregistrement microdensitométrique du spectre ainsi obtenu. Les nombres d'onde des vibrations enregistrées sont consignés dans le tableau ci-dessous .

255 cm^{-1}	N_2O_4	658 cm^{-1}	NO_2Cl
315 cm^{-1}	NOCl	775 cm^{-1}	NO_2Cl
355 cm^{-1}	NO_2Cl	1257 cm^{-1}	NO_2Cl
400 cm^{-1}	NO_2Cl	1318 cm^{-1}	NO_2Cl
547-540 cm^{-1}	Cl_2	1675 cm^{-1}	NO_2Cl

L'examen de ce spectre appelle les commentaires suivants :

A. - Impuretés

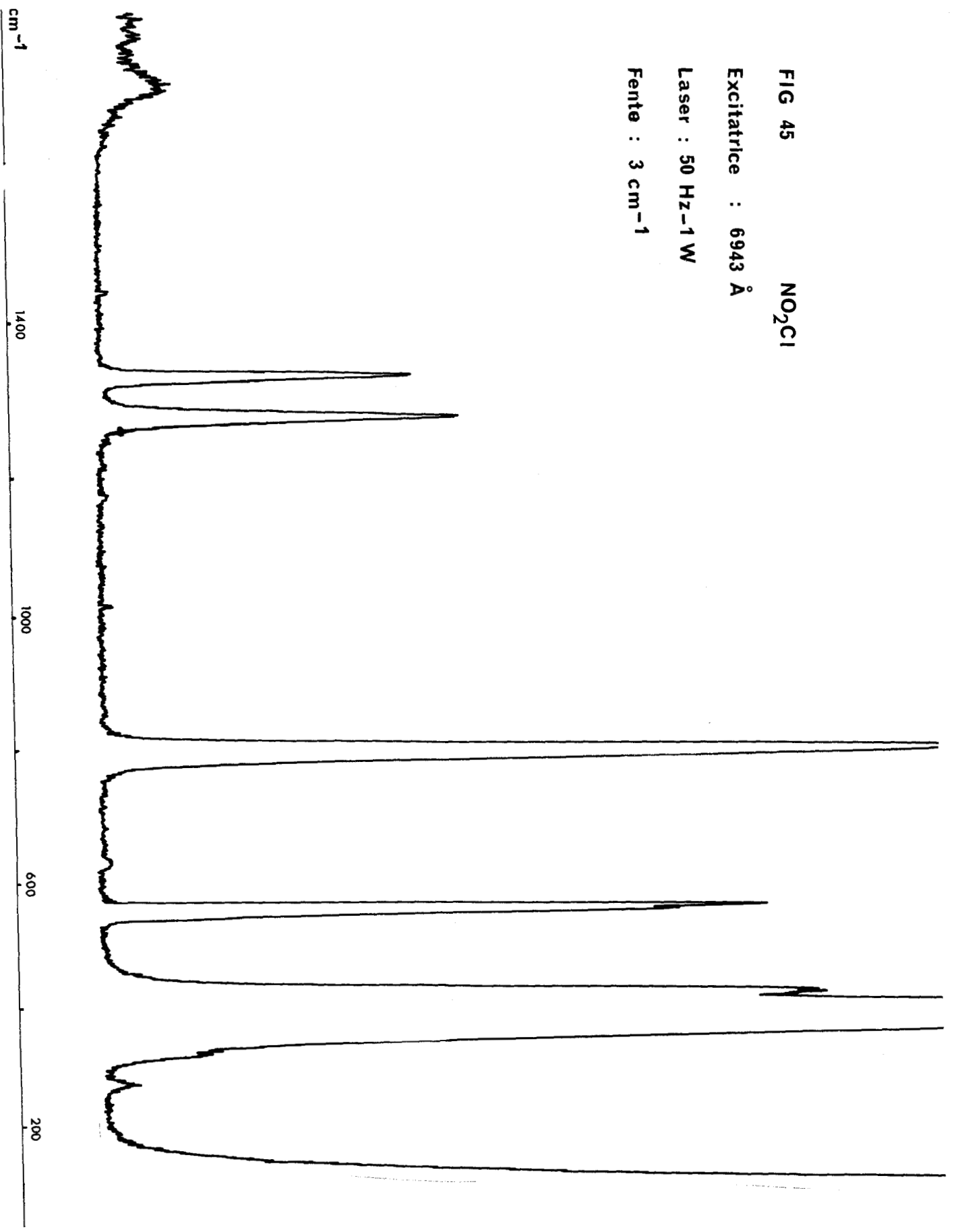
Le chlorure de nitryle est préparé par action de la chlorhydrine sulfurique sur l'acide azotique anhydre maintenu à 0°C . Le spectre révèle toujours la présence d'impuretés .Celles-ci sont faciles à identifier à partir d'une raie caractéristique .

FIG 45 NO₂Cl

Excitatrice : 6943 Å

Laser : 50 Hz-1 W

Fente : 3 cm⁻¹



Le chlore : raie double à $547 - 540 \text{ cm}^{-1}$ due aux composantes les plus intenses de l'effet isotopique pour les molécules $^{35}\text{Cl}_2$, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$.

Le peroxyde d'azote : raie 255 cm^{-1} de N_2O_4 .

Le chlorure de nitrosyle : vibration 315 cm^{-1} .

Remarques . -

1. L'écart de 7 cm^{-1} correspond à une résolution effective pour les raies Raman de $1/20 \text{ mm}$. Nous utilisons cette double raie pour effectuer la mise au point des objectifs de chambre de notre spectrographe .

2. Le dosage chimique du chlorure de nitryle en présence de ces trois impuretés est particulièrement long , fastidieux et délicat . Le dosage par spectrométrie Raman (avec un monochromateur à récepteur photoélectrique voir § IV . A4) en se référant à une courbe d'étalonnage fournirait rapidement un résultat précis .

B. - Attributions des fréquences fondamentales .-

Nous poursuivons actuellement l'étude de ce spectre en collaboration avec Mme Durrieu , des vérifications théoriques sont encore nécessaires . Il est toutefois déjà possible d'affirmer à partir de nos résultats expérimentaux que, dans l'attribution des modes fondamentaux proposés par Ryason et Wilson , il y a au moins une erreur : la raie 648 cm^{-1} qui devrait être polarisée ne l'est pas . Des anomalies avaient d'ailleurs été signalées par certains auteurs (42) (43) , lors du calcul des constantes de forces à partir des données spectroscopiques .

VI. - SPECTRES RAMAN DU BROME ET DU CHLORURE DE BROME EN SOLUTION DANS LE BENZENE ET LE TETRACHLORURE . -

Le spectre Raman du brome liquide pur ou en solution est particulièrement difficile à obtenir. Le brome absorbant jusqu'à 7 700 Å il n'avait été obtenu jusqu'ici qu'excité par une lampe au Rubidium : 7 800 Å (44). L'enregistrement de son spectre Raman est cependant particulièrement important, puisque son unique vibration, comme pour les autres molécules diatomiques homonucléaires est interdite en absorption infra-rouge. La grande facilité avec laquelle nous pouvons réaliser des enregistrements photoélectriques du spectre du brome en solution, excité par le laser à rubis quasi-continu, nous a amené à illustrer l'aptitude de ce laser pour l'étude des solutions colorées.

A. - B r o m e e n s o l u t i o n d a n s l e b e n z è n e . -

Le brome présentant une seule raie de vibration, il est essentiel de choisir un solvant dont le spectre en permette l'observation sans interférence, c'est le cas du benzène. La figure 46 représente l'enregistrement d'une solution à 0,25 mole/litre de brome dans le benzène. La raie du brome très intense est pointée à 316 cm^{-1} . Sur la figure 47 nous avons isolé les raies du brome, enregistrées sur des solutions de concentration croissante de 0,02 à 6,25 mole/litre. Une fente fine de 4 cm^{-1} a été choisie de manière à obtenir des hauteurs de raies s'inscrivant entièrement sur le papier d'enregistrement. Pour montrer que la limite de détectivité n'est pas atteinte pour la concentration de 0,02 mole/litre, une solution à 0,004 mole/litre (0,32 g/l) a été analysée avec une fente de 8 cm^{-1} .

L'examen de ces enregistrements prouve que :

1°. Le brome peut-être identifié par spectroscopie Raman dans une gamme très étendue de concentration, aussi bien pour les concentrations très

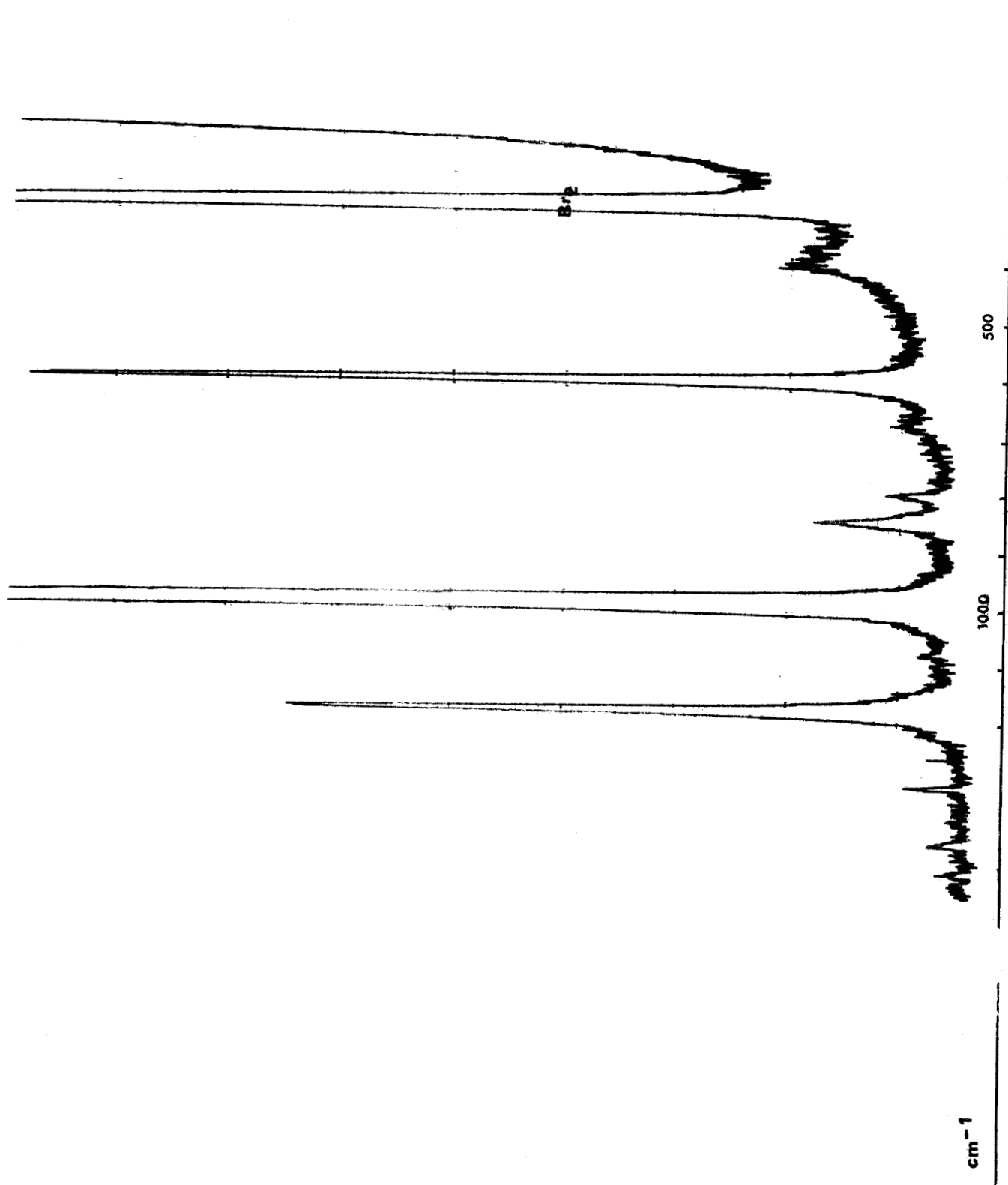


FIG 46 Spectre d'une solution de Br₂ à 0,25 Mole/l dans C₆H₆

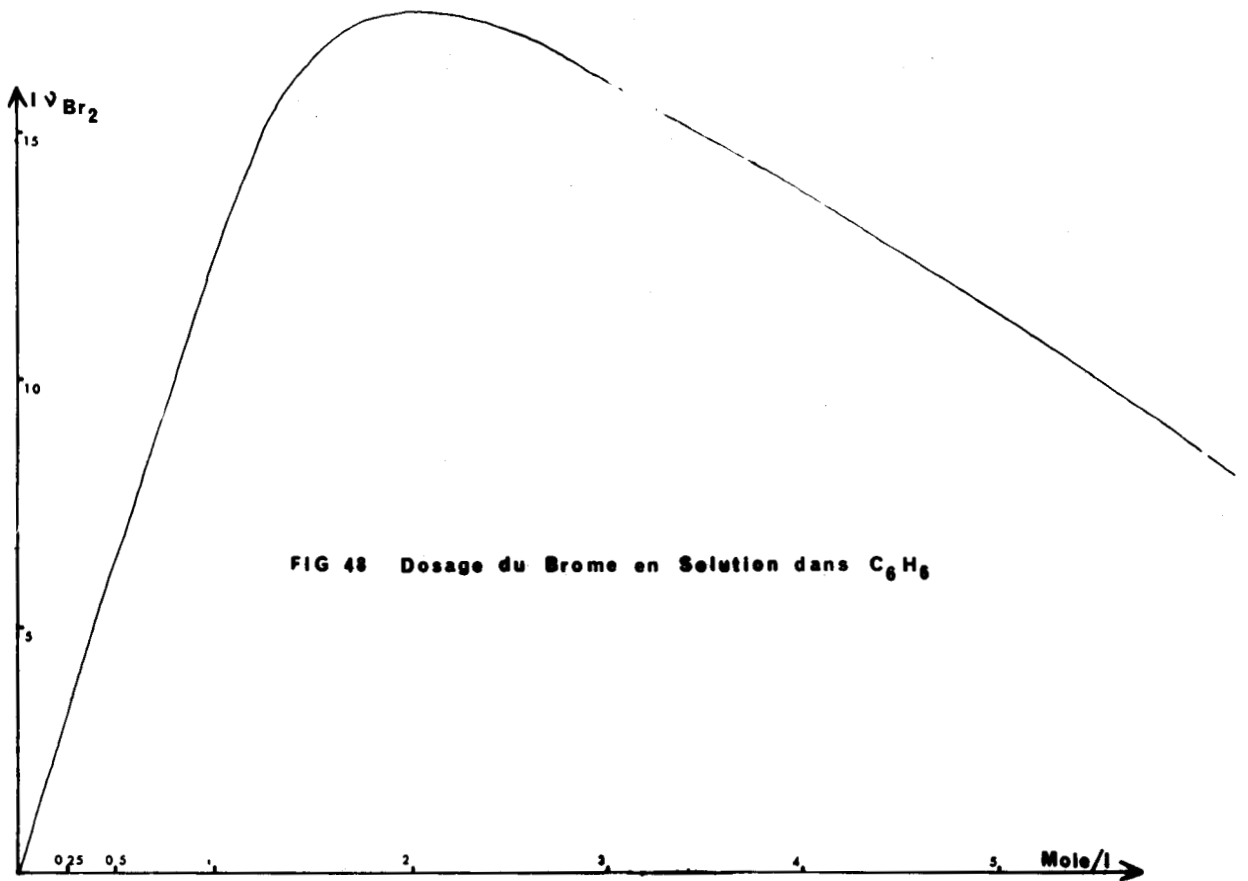


FIG 48 Dosage du Brome en Solution dans C_6H_6

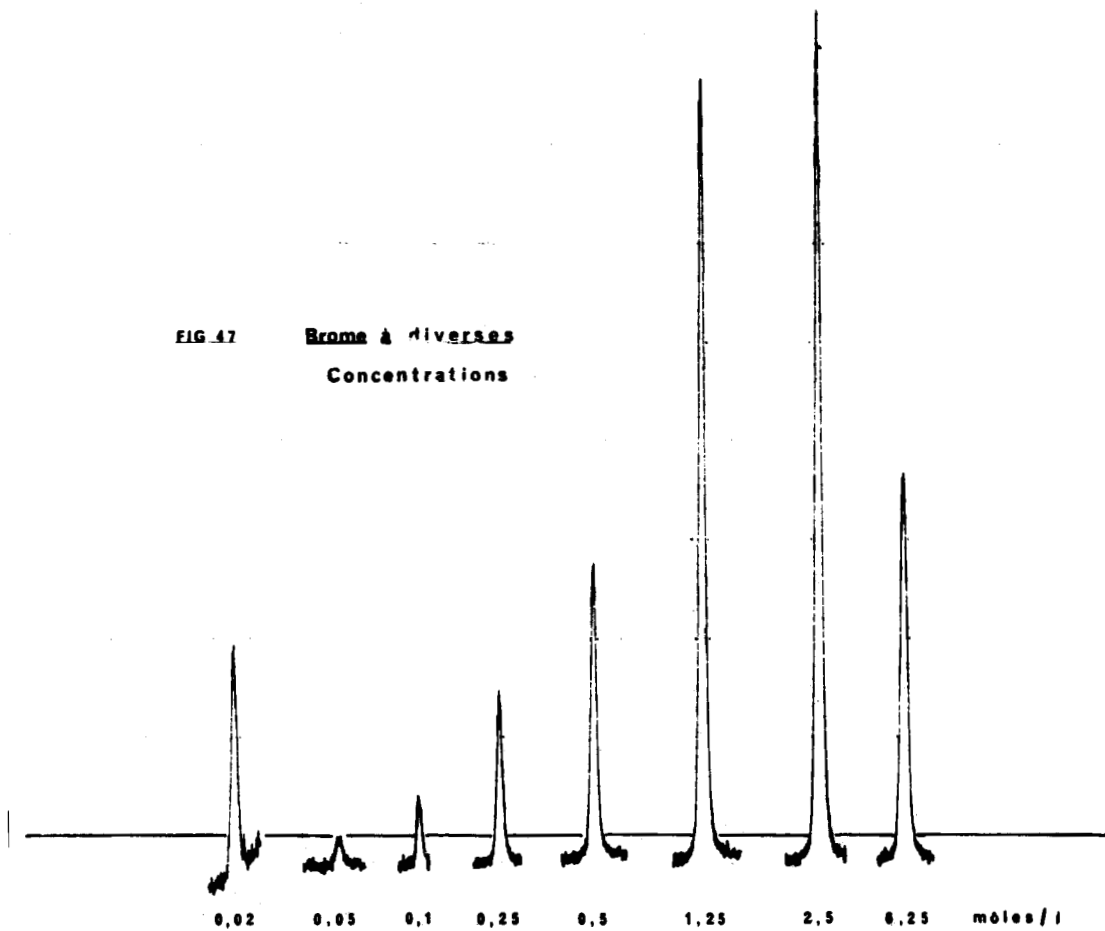


FIG 47 Brome à diverses
Concentrations

faibles que pour les concentrations très fortes ; 6,25 moles/litre représentent 500 g/l !.

2°. L'intensité I de la raie passe par un maximum. Ce résultat pouvait être prévu : en effet le flux analysé dans cette raie, c'est-à-dire son intensité I puisque le photomultiplicateur, sensible au flux est un récepteur linéaire, est proportionnel au produit du flux émis, par la transmission de l'échantillon. Comme ce flux émis est lui-même proportionnel à la concentration C .

Nous avons :

$$I \sim C/e^{\epsilon Cl}$$

il est clair que $I = f(C)$ admet un maximum pour $f'(C) = 0$, c'est-à-dire pour :

$$e^{\epsilon Cl} - \epsilon Cl e^{\epsilon Cl} = e^{\epsilon Cl} (1 - \epsilon Cl) = 0$$

$$C = \frac{1}{\epsilon l}$$

l longueur d'échantillon traversé par la radiation Raman étant connue (ici 5 mm), un tracé précis de la courbe au voisinage du maximum, conduit à la détermination de ϵ coefficient d'extinction moléculaire à la longueur d'onde de la raie Raman.

3°. Possibilité de dosage des solutions de brome par spectroscopie Raman. Pour C voisin de zéro, l'équivalent de I est C/l . Aux faibles concentrations, l'intensité I est donc proportionnelle à la concentration. Le brome peut être dosé par spectroscopie Raman sur des solutions dans le benzène n'excédant pas une concentration de 1 mole/l ; il n'en est plus de même aux concentrations supérieures (fig.48). Le spectre du

benzène n'étant apparemment pas modifié par la présence du brome, on peut admettre qu'il n'y a pas d'interaction, condition essentielle d'une possibilité de dosage.

B. - S p e c t r e d u b r o m e , d u c h l o r e e t d u c h l o r u r e d e b r o m e d a n s l e b e n z è n e . -

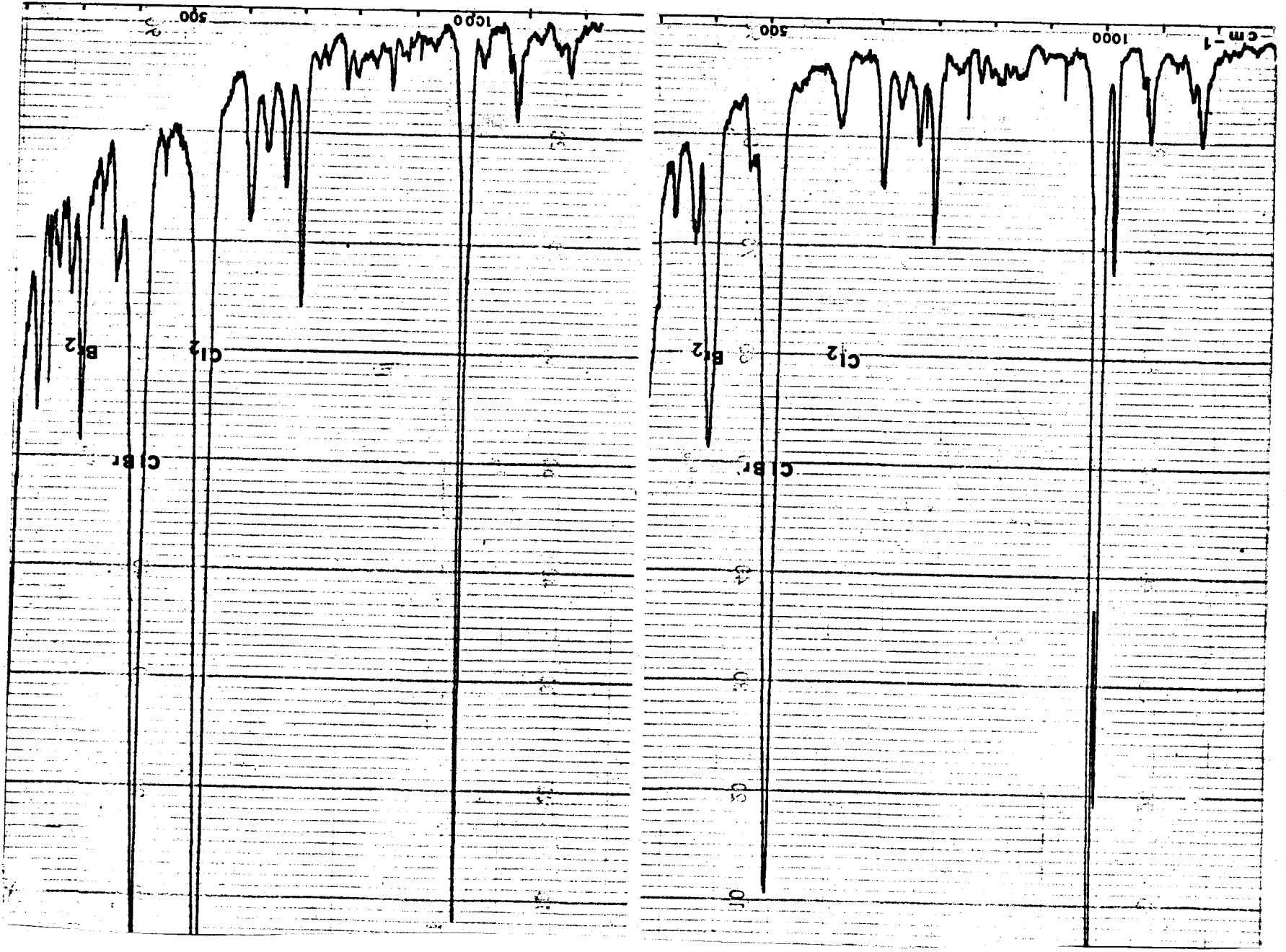
Si l'on fait barboter pendant 3 heures du chlore dans une solution de C_6H_6 riche en brome (2,5 moles/l). La plus grande partie du brome est transformée en chlorure de brome.

Le dosage spectroscopique du chlorure de brome apparu à partir du brome disparu est impossible : en effet comme cela était prévisible le chlorure de brome réagit sur le benzène. L'enregistrement de la figure 49, réalisé aussitôt la préparation, fait apparaître une quantité de raies nouvelles par rapport au spectre du benzène pur et aux trois raies dues à la présence de Br_2 , Cl_2 et $BrCl$. Le spectre du même mélange (auquel nous avons eu le tort de rajouter du chlore) enregistré douze heures après, montre une évolution importante (fig.50).

Les mêmes expériences ont été réalisées dans CCl_4 . Aucune action du chlorure de brome sur le solvant n'est décelée spectroscopiquement, toutefois la coïncidence des raies 316 cm^{-1} du brome et 314 cm^{-1} du tétrachlorure ne permet pas davantage le dosage du chlorure de brome formé à partir du brome.

FIG 49 et 50

Cl₂, Br₂, CBr en solution dans C₆H₆



CONCLUSION

Dès l'apparition des premiers lasers à rubis nous avons pensé qu'ils pouvaient constituer une excellente source pour l'excitation de l'effet Raman. Toutefois leur emploi a demandé un long travail d'adaptation rendu nécessaire par la grande longueur d'onde, le mode de fonctionnement particulier et les propriétés nouvelles dues au caractère stimulé de l'émission laser. Certains des résultats obtenus au cours de cette étude ont déjà été ou pourraient être appliqués à l'observation des spectres Raman excités par d'autres lasers.

Pour conclure sur les possibilités d'étude des molécules par la spectroscopie Raman utilisant les lasers à rubis, il nous est possible à partir des exemples que nous avons étudiés, choisis dans le domaine de la chimie minérale, de distinguer trois directions de recherche :

1°) Les molécules colorées, stables à la longueur d'onde excitatrice et les mélanges non évolutifs, doivent être excités avec un laser à grande cadence de répétition, leurs spectres analysés et enregistrés avec un spectromètre photoélectrique à balayage. Pour ce type d'enregistrement le laser à rubis donne déjà des résultats comparables à ceux des meilleurs lasers Hélium-Néon, mais à longueur d'onde plus grande, et nous pouvons prévoir en plus d'une amélioration des performances de ce type de laser encore récent, de gros progrès concernant le rapport signal/bruit des spectres enregistrés.

2°) Les molécules particulièrement instables, sensibles à la longueur d'onde excitatrice, de durée de vie courte, colorées ou non, doivent être excitées avec un laser à rubis à faible cadence de répétition, mais délivrant dans chaque éclair une grande énergie. Ce mode d'excitation n'a d'intérêt que si le spectre peut être enregistré à

partir d'un seul éclair laser, ce que nous pouvons couramment réaliser. Le temps d'enregistrement est alors de l'ordre de la milliseconde avec un rubis relaxé et pourrait descendre à quelque dizaine de nanosecondes avec les lasers déclenchés.

3°) Enfin, bien que nous ne l'ayons pas abordée, la cinétique des mélanges en évolution rapide pourrait être étudiée à l'aide d'un laser à grande cadence de répétition, à condition de pouvoir enregistrer au moins une raie Raman de chacun des constituants du mélange pour chaque éclair laser. L'énergie dans chacun de ces éclairs étant relativement faible, nous avons montré que la seule technique d'enregistrement convenable fait appel aux intensificateurs d'images. D'ores et déjà cette technique permet d'obtenir 50 spectres par seconde, la définition dans le temps étant de l'ordre de 1 ms.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P.P.Schrorygin. J.Physik. Ud.SSSR 21, (1947) P;1125.
Nachr.Akad.Wiss. Ud SSSR, Physik.ser.
12(1948). p.576.
- (2) M. Harraud. C.R.Acad.Sci. 226. (1948) p.241.
- (3) J.Behringer. "Observed Resonance Raman Spectra"
dans Raman Spectroscopy Edited by
H.A.Szymansky Plenum Press New York
(1967).
- (4) D.Ross. Microwaves 4. (1965). p.29-33.
- (5) S.P.S.Porto et D.L.Wood. J.Opt.Soc.Amer. 52. (1962). p.251.
- (6) M.Delhaye. Thèse 27 juin 1960. Lille.
- (7) M.Bridoux. Thèse 10 mai 1966. Lille.
- (8) M. Migeon. Bull.Soc.Chim.Fr. 11. (1964). p.2743.
- (9) M.Delhaye et M.Migeon. C.R.Acad.Sc. 261. (1965). p.2613.
- (10) M.Delhaye et M.Migeon. C.R.Acad.Sc. 262. (1966). p.702.
- (11) H.Cary, W.S.Gallaway et K.P.George.
Notice Spectrophotometre Raman, Cary
modèle 81.
- (12) P.Boillet. Revue d'Optique. 39. (1960) p.47.
- (13) I.N.Bronstein et K.A.Semendiaev.
AideMémoire de Mathématiques.Eyrolles.
Paris.
- (14) G.Goubeau. Electromagnetic theory and Antenn. 2.
(1963) p.907.
- (15) H.Kogelnik. Bell.Syst.Tech.J. mars 1965. p.455.
- (16) M.Delhaye et M.Migeon. C.R.Acad.Sc. 262. (1966). p.1513.
- (17) G.B.Benedek and K.Fritsch. Phys.Rev. 149. (1966). p.647

- (18) The Spey Speaker Vol.XII. N°2 juin 1967.
- (19) M.Migeon D.E.S. Lille. décembre 1967.
- (20) Jacquinet Xème Congrès du G.A..M.S.
- (21) Jacquinet et Dufour. J. des Rech. C.N.R.S. (1948) p.6.
- (22) G.W.Stroke. Revue d'Optique 39. (1960)p.291-396.
- (23) Janot et Hadni. J. de Phys. 24. (1963). p.1073.
- (24) Kiefer et Schrotter. Zeitschrift für angewandte Physik (à paraître)
- (25) R.Facon et J.Wrobel. Bull.Soc.Chim. Fr. 9b. (1968). p.13.
- (26) D.Ross et G.Zeidler. Appl.Phys.Letters. 8 (1966). p.10.
- (27) Feuillet technique Kodak.
- (28) Stammreich, Kawai et Tavares. Spectrochim. Acta. 6. (1959). p.438.
- (29) Schawb et Prakash. Z.Phys.Chem.Frakfurt. 6.(1956). p.378.
- (30) J.S.Broadley et JM.Robertson. Nature. 164. (1949). 914.
- (31) D.W.Snuth et K.Hedberg. J.Chem.Phys. 25. (1956). p.1282.
- (32) L.Pauling. "The nature of the chemical bond" p.251. Cornell Univ.Press.Ithaca. (1939).
- (33) H.C.Longuet -Higgins. Nature 153. (1944) p.408.
- (34) R.CSnyder, I.C.Hisatsune. J.Molec.Spect. 1.(1957). 139.
- (35) M.Delhaye, N.Durrieu-Mercier et M.Migeon. C.R.Acad.Sc. 267. (1968) 135.
- (35) G.M.Begun et W.H.Fletcher. J.Molec. Spect. 4. (1960) 388.
- (37) Kattelaar et Palmer. J.Am.Chem.Soc. 59 (1937).2629.
- (38) Landau. J.Mol.Spect. 4. (1960) . 276.
- (40) Kistiakowsky. J.Am.Chem.Soc. 52 (1930). p.102.

- (39) O.S.Neuwirth. J. Phys.Chem. 63 (1959). p.17.
- (41) R.Ryason et M.K.Wilson. J.Chem.Phys. 22. (1954). p.2000.
- (42) R.E.Dodd, J.A.Rolfe et L.A.Wodward.
Trans.Faraday.Soc. 52. (1956). p.145
- (43) D.L.Bernitt, R.H.Miller. et I.C.Hisatsune.
Spectrochim.Acta. 23A. (1967).237.
- (44) Stammereich. Phys.Rev. 78. (1950). 79.
J.Amer.Chem.Soc. 67. 89 . n°15.
p.3667-76



Table des Matières

I. PARTIE

EXCITATION, ANALYSE ET ENREGISTREMENT DES SPECTRES RAMAN EXCITES PAR LES LASERS A RUBIS

	Page
INTRODUCTION.....	1
Chapitre I. - LES LASERS A RUBIS ET LA SPECTROSCOPIE RAMAN.	
I.A. Caractère particulier du spectre Raman.....	3
I.B. Avantages des lasers en spectroscopie Raman.....	8
I.C. Les lasers à rubis - leurs avantages particuliers en spectroscopie Raman.....	10
Chapitre II. - METHODE D'ILLUMINATION D'UN ECHANTILLON PAR UN FAISCEAU LASER.	
II. A. Focalisation du faisceau laser dans l'échantillon....	17
II. B. Conséquences et intérêts de la focalisation du faisceau laser.....	27
Chapitre III. - ETUDE ET REALISATION D'UN SPECTROGRAPHE SPECIALEMENT CONCU POUR L'ENREGISTREMENT DES SPECTRES EXCITES PAR 6943 Å.....	36
III. A. Géométrie générale et éléments constitutifs d'un spectrographe très lumineux.....	37
III. B. Choix des différents paramètres déterminant le do- maine spectral d'utilisation et la fonction du spectrographe.....	44
Chapitre IV. - ENREGISTREMENT DES SPECTRES RAMAN EXCITES PAR LES LASERS A RUBIS.....	58
IV.A. Monochromateur à enregistrement photoélectrique.....	58

IV.B. Spectrographe à récepteur photographique.....	69
IV.C. Spectrographe électrono-optique.....	73

II PARTIE

EXEMPLES D'APPLICATIONS A QUELQUES MOLECULES MINERALES

INTRODUCTION.....	78
I. - Spectre Raman d'un produit décomposé par la source excitatrice : le chlorure de chromyle.....	80
II. - Spectre Raman du peroxyde d'azote.....	81
III. - Détermination des fréquences vibrationnelles et du groupe de symétrie de NCl_3 à partir de son spectre Raman.....	85
IV. - Spectre du chlorure de nitrosyle NOCl	87
V. - Spectre du chlorure de nitryle.....	90
VI. - Spectre du brome et du chlorure de brome en solution dans le benzène et le tétrachlorure.....	92
CONCLUSION.....	95

Seconde Thèse

Propositions données par la Faculté

DIFFRACTION DES ELECTRONS LENTS

