

50376
1975
168

N° d'ordre : 504

50376
1975
168

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(CHIMIE STRUCTURALE)

par

Hervé TOURBEZ

APPLICATIONS DU TUBE INTENSIFICATEUR D'IMAGES
A L'ETUDE SPATIALE ET A L'ANALYSE SPECTRALE
MULTICANAL DES PHENOMENES LUMINEUX
DE FAIBLE INTENSITE ET DE COURTE DUREE



Soutenu le 27 Janvier 1975, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM.	M. DELHAYE	Président
	M. BRIDOUX	Rapporteur
	R. SCHILTZ	} Membres
	M. LUCQUIN	
	J.P. SAWERYSYN	

M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEUR SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAUT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MIGEON Michel	Chimie
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie Animale
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BROUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénonni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie
M ^{le} DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M ^{me} EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
M ^{le} KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{le} LEGRAND Denise	Mathématiques
M ^{le} LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées

M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'Guyen Van Chi Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire des
Méthodes Spectrochimiques dirigé par Monsieur le Professeur BRIDOUX.

Je tiens à lui exprimer ici ma profonde gratitude et mes
plus vifs remerciements pour l'intérêt constant qu'il a porté à mes
recherches et les précieux conseils qu'il m'a sans cesse prodigués.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur DELHAYE
d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Monsieur le Professeur LUCQUIN et Monsieur le Professeur
SCHILTZ ont accepté d'examiner ce travail. Je les prie d'accepter
mes sincères et respectueux remerciements.

Monsieur Jean Pierre SAWERYSYN m'a fait l'honneur de se
joindre au jury. Je le remercie très sincèrement de m'avoir fait
bénéficier de sa compétence et pour les marques de sympathie qu'il
m'a montrées tout au long de notre collaboration. Qu'il veuille
bien trouver ici, l'expression de ma reconnaissance et le témoigna-
ge de mon amitié.

Je remercie le personnel du laboratoire de Cinétique et
Chimie de la Combustion pour son accueil très sympathique et en
particulier Monsieur Bernard LHOYEZ qui m'a fait bénéficier aimable-
ment de son assistance technique.

Les prises de vues et le film réalisés sur le "Comporte-
ment des phénomènes d'oxydation et de combustion en système stati-
que non agité" n'auraient pu être effectués sans le concours effi-
cace et les précieux conseils de Monsieur GUILLON, responsable du
"Service de Production de Cinéma Scientifique" de l'Université,

à qui j'adresse tous mes remerciements. Que Madame LEROY trouve également ici l'expression de ma sympathie pour son active participation aux prises de vues.

Toute ma reconnaissance est acquise aux membres du laboratoire et en particulier à Monsieur Michel LECLERCQ pour sa collaboration enthousiaste et à qui j'exprime toute ma sympathie.

J'adresse enfin mes remerciements à tout le personnel technique du laboratoire ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué à la confection matérielle du présent mémoire et en particulier Madame DESCAMPS pour son dévouement et sa compétence.

-00000-

INTRODUCTION GENERALE :

Si l'oeil est l'instrument optique indiscutablement le plus utilisé, et si sa sensibilité se révèle remarquable, il n'en reste pas moins vrai que l'observation des phénomènes lumineux de faible intensité présente certaines difficultés dues aux imperfections optiques du récepteur oculaire.

L'apparition des récepteurs photoélectriques d'images a permis d'étendre les possibilités physiques de l'oeil humain. Elle a également rendu possible l'enregistrement photographique de ces phénomènes, ce qui restait difficilement accessible par les techniques conventionnelles.

Le couplage du tube intensificateur d'images à un spectromètre très lumineux a conduit à un nouveau type de spectrométrie appelée spectrométrie multicanal électro-optique. Celle-ci permet l'enregistrement du spectre complet d'un phénomène lumineux de faible intensité ou de courte durée.

Le présent travail est divisé en cinq parties.

Dans le premier chapitre, nous montrons l'intérêt présenté par le tube intensificateur d'images pour l'observation visuelle et l'enregistrement photographique des phénomènes lumineux de faible intensité.

Le second chapitre a trait à l'utilisation du tube en spectrométrie multicanal. Nous examinons les principales caractéristiques du tube intensificateur, dont la connaissance est précieuse pour en faire une meilleure utilisation.

Dans le troisième chapitre, nous proposons une nouvelle méthode d'étude de l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et de combustion, basée sur l'émission lumineuse qui les accompagne.

Simultanément, nous avons effectué l'analyse spectrale de ces mêmes phénomènes par spectrométrie multicanal électro-optique. Cette analyse est développée dans le quatrième chapitre.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous décrivons l'étude spectrale multicanal des phénomènes lumineux de courte durée entreprise sur les décharges pulsées dans un gaz.

Ces différentes études ont été réalisées dans le cadre du Centre de Spectrochimie de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

CHAPITRE I

INTERET DES TUBES INTENSIFICATEURS D'IMAGES POUR L'EXAMEN
GLOBAL DES PHENOMENES DE FAIBLE INTENSITE LUMINEUSE.

I. - INTRODUCTION

I.1 - OBSERVATION VISUELLE DIRECTE DES PHENOMENES DE FAIBLE INTENSITE
LUMINEUSE.

I.1.1 - Resolution visuelle.

I.1.2 - Perception des contrastes.

I.2 - OBSERVATION VISUELLE ASSISTEE AU MOYEN DU TUBE INTENSIFICATEUR
D'IMAGES.

I.2.1 - Principe du tube intensificateur d'images.

I.2.2 - Gain du tube intensificateur d'images.

I.2.3 - Gain apporté par le tube intensificateur dans l'observation
visuelle des phénomènes de faible intensité lumineuse.

I.2.4 - Bruit de fond du tube intensificateur d'images.

I.3 - INTERET DU TUBE INTENSIFICATEUR D'IMAGES POUR LA CINEMATOGRAPHIE
DES PHENOMENES DE FAIBLE INTENSITE LUMINEUSE.

CONCLUSION

CHAPITRE I

INTERET DES TUBES INTENSIFICATEURS D'IMAGES POUR L'EXAMEN GLOBAL DES PHENOMENES DE FAIBLE INTENSITE LUMINEUSE.

INTRODUCTION :

Bien que l'oeil humain soit indiscutablement l'instrument optique le plus utilisé, la qualité des images qui peuvent nous être fournies par ce récepteur est encore sujette à caution.

Le mécanisme de la vision est en effet assez complexe et de nombreux travaux ont été ou sont actuellement menés dans ce domaine, qui doivent permettre de préciser les divers éléments de ce mécanisme restés obscurs jusqu'à présent. Néanmoins, de nombreux auteurs sont parvenus partant de données expérimentales ou de calculs menés sur les valeurs trouvées dans la littérature, à des résultats qui nous sont précieux pour une meilleure compréhension du mécanisme de la vision. La connaissance approfondie de certains paramètres fondamentaux doit nous permettre d'augmenter ou d'améliorer dans une certaine mesure les possibilités physiques de l'oeil humain.

Aussi, avant de montrer l'intérêt que présentent les tubes intensificateurs d'images pour l'examen global des phénomènes de faible intensité lumineuse, nous allons envisager le cas de l'observation visuelle directe. Nous donnerons quelques précisions sur le récepteur oculaire notamment la réponse en fonction de la longueur d'onde, la limite de résolution et le contraste attendus en fonction de la luminosité de l'objet.

I.1 - OBSERVATION VISUELLE DIRECTE DES PHENOMENES DE FAIBLE INTENSITE LUMINEUSE.

Comme tout récepteur qui est par définition même, destiné à convertir l'énergie reçue (énergie lumineuse pour le récepteur oculaire) en un

signal détectable, l'oeil possède une courbe de réponse qui nous renseigne sur le rendement de conversion de l'énergie en fonction de la distribution énergétique, qui est ici une distribution en longueur d'onde.

Toutefois, le problème se présente ici sous un aspect légèrement différent car cette courbe de réponse n'est pas unique mais dépend du flux lumineux à analyser. Il faut en effet distinguer deux types de vision suivant le niveau lumineux du phénomène que l'on observe :

- La vision photopique ou vision diurne qui intéresse les hauts niveaux lumineux ;
- la vision scotopique ou vision nocturne qui correspond aux faibles niveaux lumineux.

Ces deux visions présentent des différences bien marquées et font appel à deux mécanismes distincts.

Les courbes de la figure I indiquent la réponse spectrale de l'oeil humain moyen pour ces deux types de vision (1).

Sont portées en ordonnées, les valeurs relatives V_λ de l'efficacité lumineuse pour les différentes longueurs d'onde :

$V_\lambda = \frac{K_\lambda}{K_m}$ où K_λ représente l'efficacité de l'oeil pour la longueur d'onde λ et K_m l'efficacité maximale (les maxima étant normalisés à l'unité).

Pour la vision photopique, on admet pour K_m la valeur 680 lm/W alors que pour la vision scotopique $K_m = 1750$ lm/W (2). L'efficacité relative des radiations monochromatiques n'est pas la même en vision diurne et en vision nocturne. Le maximum de sensibilité pour la vision photopique se situe à 5550 Å alors que le maximum correspondant à la vision scotopique se trouve à 5100 Å, c'est-à-dire déplacé vers les courtes longueurs d'onde. Cet accroissement de sensibilité de l'oeil en lumière bleue aux faibles éclairagements est connu sous le nom de phénomène de PURKINJE.

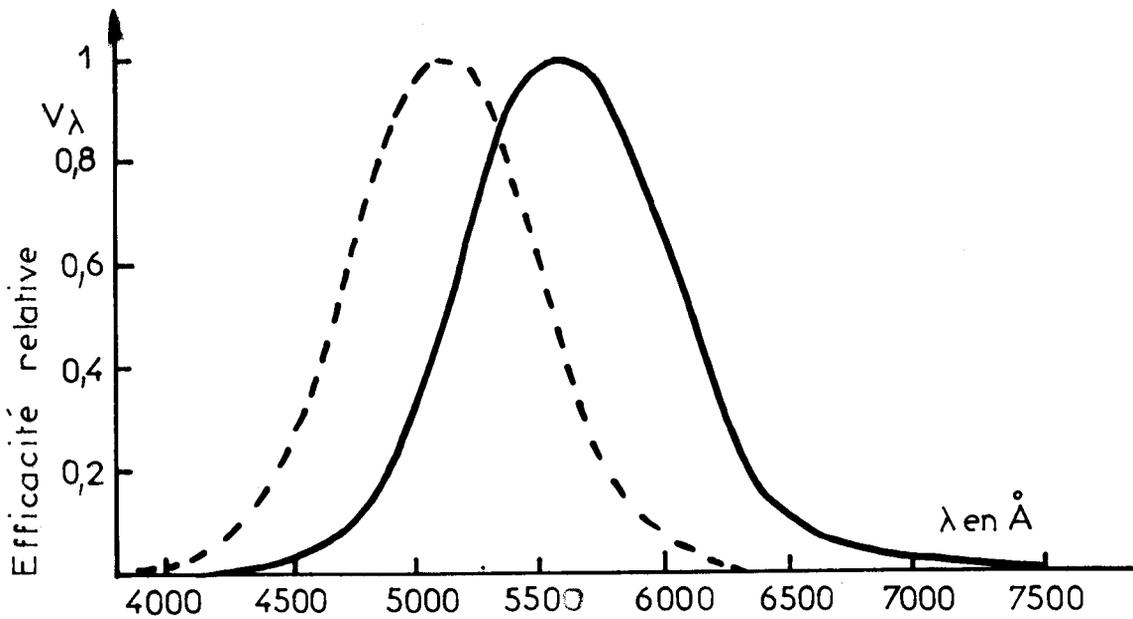


Fig:1 Courbe de réponse spectrale de l'œil humain moyen
 trait plein: vision diurne
 trait interrompu: vision nocturne

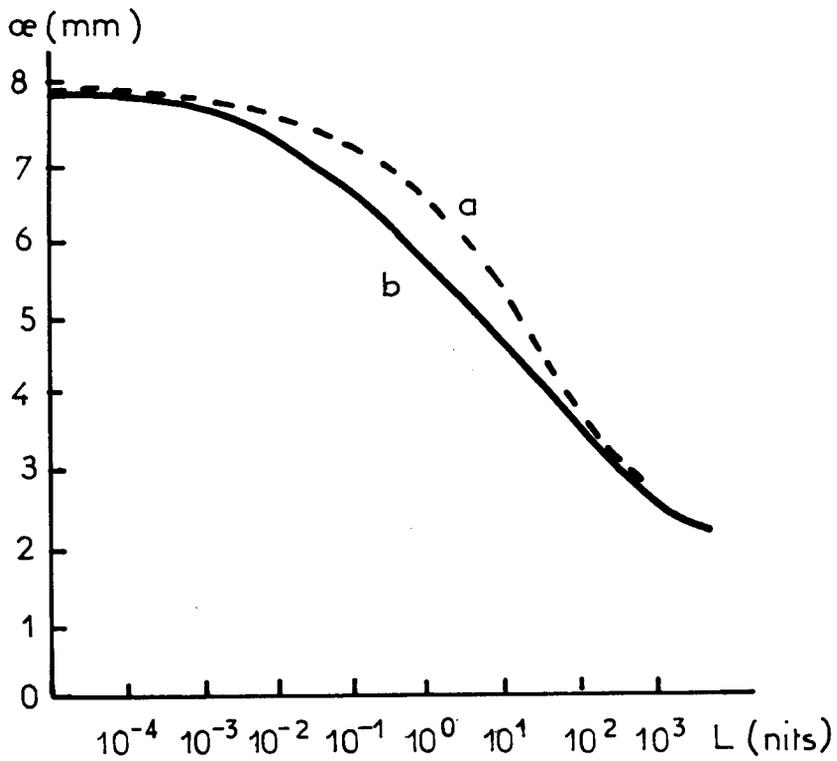


Fig:2 Variation du diamètre pupillaire α pour l'œil moyen
 en fonction de la luminance L
 a) un seul œil ouvert
 b) les deux yeux ouverts



R.L. BEURLE (3-4) indique pour le récepteur oculaire une efficacité quantique rétinienne égale à : $S_0 = 2,5 \%$ vers 5500 \AA c'est aussi la valeur moyenne correspondant aux résultats indiqués par ALVIN SCHNITZLER (5).

Si l'on regarde $1/S_0$ comme le nombre de quanta nécessaires pour qu'un phénomène soit enregistré par la rétine, on peut alors évaluer le nombre minimum de photons pour obtenir une information à $\frac{1}{0,025}$, soit 40 photons.

I.1.1 - Résolution visuelle :

La résolution visuelle se dégrade aux luminances plus faibles et ceci est dû essentiellement à la diminution du rapport Signal sur Bruit du flux de photons qui est détecté par la rétine, et à cause des changements dans l'organisation spatiale du système de vision dans ces conditions (6).

On définit habituellement l'aptitude d'un récepteur d'images à transmettre les différents détails d'une image avec une valeur donnée du contraste par une grandeur appelée fonction de transfert de modulation (f-t-m) (en anglais t-m-f).

La variation chromatique du foyer (qui est pratiquement la même pour chaque individu) est l'aberration la plus importante du système optique que constitue l'oeil : cette aberration qui est plus importante dans le domaine spectral de la vision scotopique, réduit considérablement le transfert de modulation, notamment lorsque l'ouverture de la pupille est supérieure à 2 mm (7), ce qui est souvent le cas aux faibles luminances (Fig. 2).

Les courbes de la figure 3, représentent la fonction de transfert de modulation de l'oeil pour la vision scotopique et la vision photopique. A. VAN MEETEREN (7) indique que ce sont les défauts optiques qui réduisent la fonction de transfert de modulation de façon notable dans la vision aux faibles luminances et ce, même pour le domaine des basses fréquences spatiales.

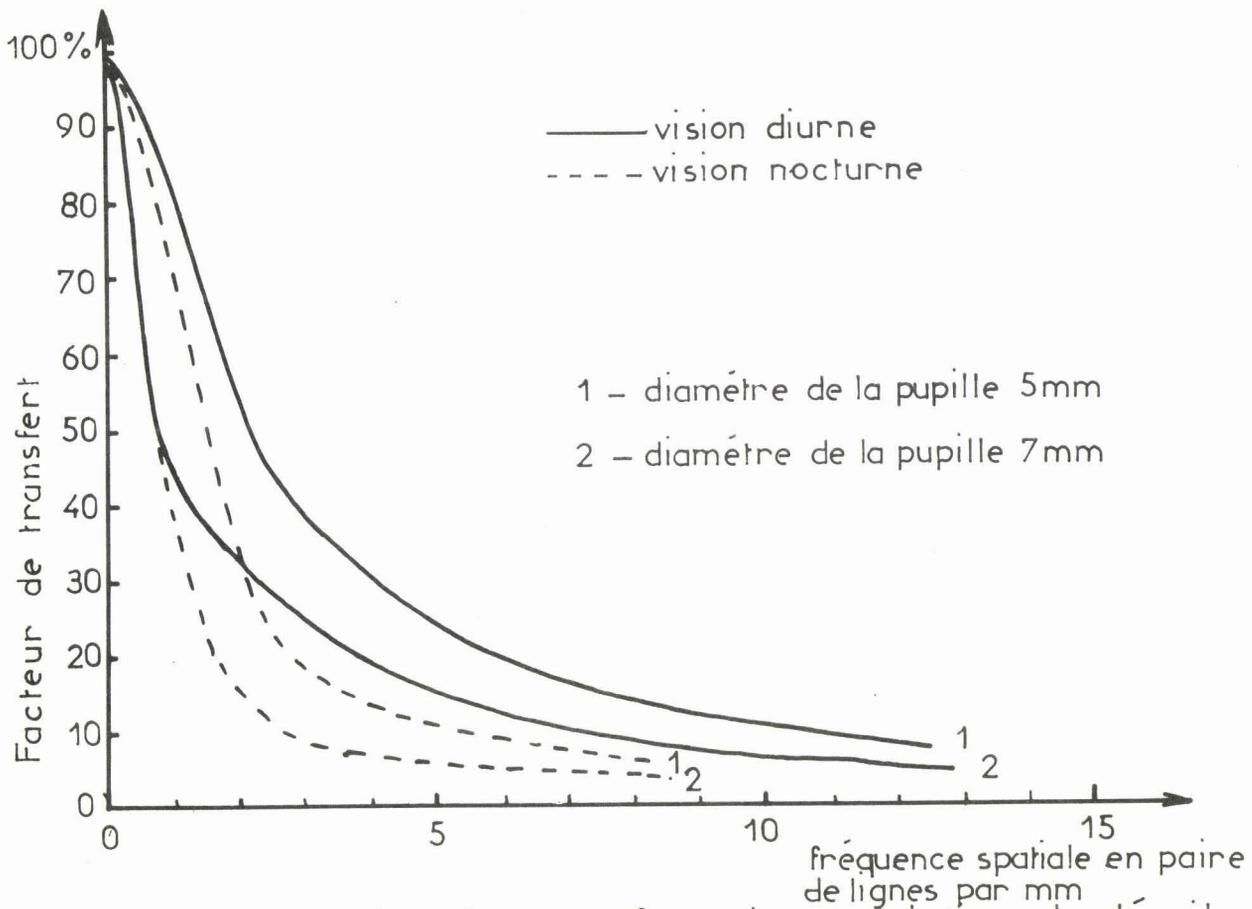


Fig:3 Courbe de transfert de modulation de l'œil en lumière blanche

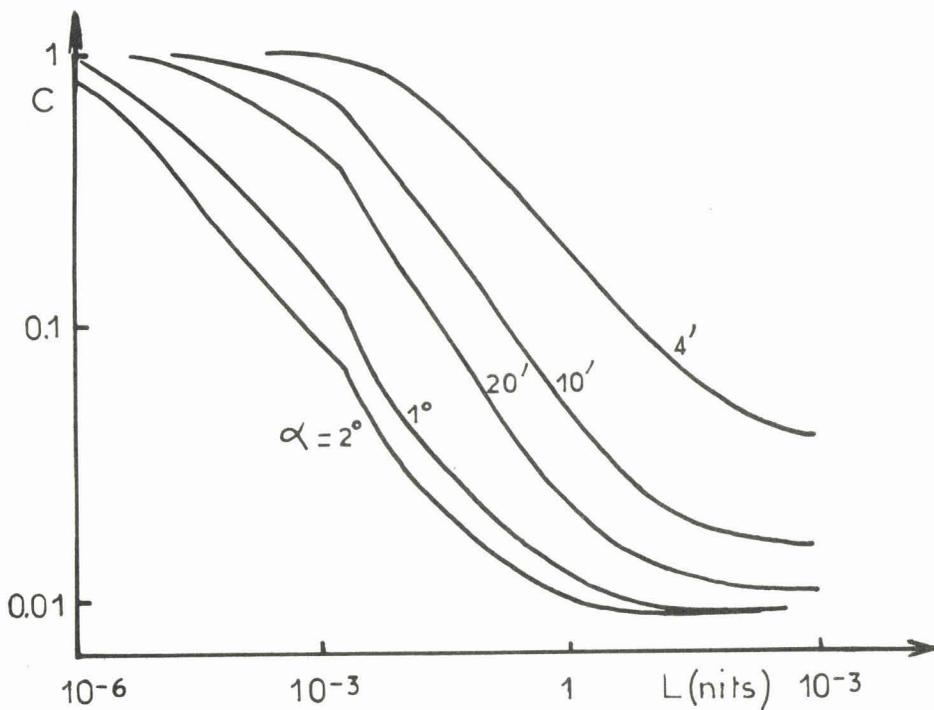


Fig:4 Contraste minimum perceptible C en fonction de la luminance L, pour l'œil moyen observant un disque de diamètre apparent α



I.1.2 - Perception des contrastes :

La visibilité d'un objet étendu dans plusieurs dimensions dépend de la différence ΔL entre la luminance propre L et la luminance L_0 du fond sur lequel il doit se détacher.

Pour chaque récepteur, la variation ΔL cesse d'être perceptible lorsqu'elle tombe au-dessous d'un certain seuil qui peut dépendre des dimensions de l'objet et de sa luminance (1) (3) (4).

On est alors conduit à faire intervenir la différence relative des luminances L_0 et L de deux plages juxtaposées que l'on définit comme étant le contraste. Le contraste d'un objet de luminance L par rapport au fond de luminance L_0 sur lequel il est observé est défini comme étant égal au rapport :

$$C = \frac{L - L_0}{L_m} \quad L_m \text{ étant la plus grande des deux valeurs } L \text{ et } L_0$$

C'est un nombre sans dimension qui varie de $+1$ à -1 lorsque l'on passe d'un objet lumineux sur fond complètement noir à un objet complètement noir sur fond lumineux.

La perception des images n'est possible que si le contraste dépasse une certaine valeur appelée seuil de contraste.

Pour l'œil moyen normal, le seuil de contraste en vision photopique est voisin de $\pm 0,01$. Ce seuil de contraste est sensiblement indépendant de la luminance lorsque celle-ci est élevée, mais augmente notablement quand elle diminue (1), (3).

D'autre part, le seuil de contraste est à peu près indépendant des dimensions apparentes de l'objet tant qu'elles sont grandes mais croît de plus en plus à mesure que celles-ci deviennent plus petites. Ceci est illustré par les courbes de la figure 4. (Le point anguleux sur ces courbes correspond au passage de la vision diurne à la vision nocturne).

Une autre cause d'altération des contrastes est la lumière parasite, c'est-à-dire la lumière qui a subi une diffusion ou de multiples réflexions et correspond généralement à un point de l'image sans provenir d'un point objet correspondant.

Par ailleurs, l'adaptation de l'oeil aux faibles luminances (après une exposition si courte soit-elle aux fortes luminances) ne s'effectue que très progressivement et peut demander un temps de l'ordre de 20 à 30 mn, allant parfois jusqu'à 60 mn. Cette adaptation se fait d'ailleurs d'autant mieux si la lumière intense ne comporte que des radiations rouges.

Le seuil de perception des objets brillants ponctuels sur fond complètement noir est extrêmement faible une fois cette adaptation réalisée ; il correspond à un éclat apparent de l'ordre de 10^{-9} Lux, variable selon les sujets (1). Il en est de même du seuil de luminance des plages étendues sur fond complètement noir, qui descend aux environs de 10^{-5} , 10^{-6} Nit. Le tableau (I) permet de situer la sensibilité de l'oeil.

En conclusion, il ressort de cette étude qu'il existe deux types de vision bien distinctes, l'une correspond aux hauts niveaux lumineux (vision diurne ou photopique) l'autre aux bas niveaux lumineux (vision nocturne ou scotopique), la courbe de réponse en fonction de la longueur d'onde étant particulière à chacune d'elles. D'autre part, il apparaît que si l'oeil est un récepteur très sensible (seuil de perception visuelle de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} Nit) il reste finalement assez mal adapté à la vision aux faibles luminances où la qualité des images laisse beaucoup à désirer. Aussi a-t-on cherché à améliorer cette qualité d'image, notamment dans le cas de l'observation globale des phénomènes de faible intensité lumineuse.

I.2 - OBSERVATION VISUELLE ASSISTEE AU MOYEN D'UN TUBE INTENSIFICATEUR D'IMAGES.

Puisque la qualité des images analysées par le récepteur oculaire s'améliore à mesure que la luminance augmente, comme nous l'avons vu au paragraphe I.1, on a donc cherché à accroître la lumi-

Luminance en Nit (candéla par m ²)	Eclairement en Lux (Lumen par m ²)
Soleil au zénith 1,65 10 ⁹	
Soleil à l'horizon 6 10 ⁶	Plein soleil 4000
Lampe à vapeur de mercure basse pression 2 10 ⁴	Eclairement domestique moyen 100
Flamme de bougie 10 ⁴	Nuit claire 0,1
Ciel clair 8 10 ³	Nuit sombre 10 ⁻⁴
Lune 2,5 10 ³	Seuil de sensibilité du récepteur oculaire 10 ⁻⁹
Ecran fluorescent du tube intensificateur 3 à 30	
Seuil de sensibilité du récepteur oculaire 10 ⁻⁵ à 10 ⁻⁶	

Tableau: I Ordres de grandeurs de luminances et d'éclairements comparés au seuil de sensibilité de l'œil.

nance du phénomène à étudier avant de procéder à l'observation oculaire. Ceci conduit à l'amplificateur de brillance, encore appelé tube intensificateur d'images.

I.2.1 - Principe du tube intensificateur d'images :

Le tube intensificateur d'images est un récepteur photoélectrique qui permet de réaliser une amplification de la luminance du phénomène que l'on observe lorsque celle-ci est trop faible pour être analysée convenablement à l'oeil. Le schéma de principe est représenté figure 5. Le tube intensificateur d'images est muni d'optiques d'entrée et de sortie à grande ouverture.

La lumière issue de l'objet à étudier est collectée par l'optique d'entrée pour donner une image focalisée sur la photocathode du tube. Celle-ci réalise la conversion de cette image optique primaire en une image électronique avec un rendement quantique qui peut atteindre 20 % au maximum de sa sensibilité.

Les électrons ainsi créés sont accélérés par un champ électrique convenable et viennent frapper l'écran fluorescent où ils donnent naissance à l'émission d'un grand nombre de photons. L'écran fluorescent du premier étage est couplé à la photocathode de l'étage suivant par l'intermédiaire de fibres optiques, qui améliorent la qualité de l'image transmise en réduisant la diffusion des photons au sein de la matière constituant l'écran de sortie.

Le même processus d'amplification se répète dans les différents étages du tube. Il existe des tubes à 1, 3 ou 4 étages montés en cascade. Les différents tubes intensificateurs modernes peuvent être classés en utilisant le schéma indiqué par le tableau (II) (8).

La focalisation de l'image électronique sur l'écran fluorescent au sein des différents étages, est assurée soit électrostatiquement, soit magnétiquement suivant le type de tube utilisé.

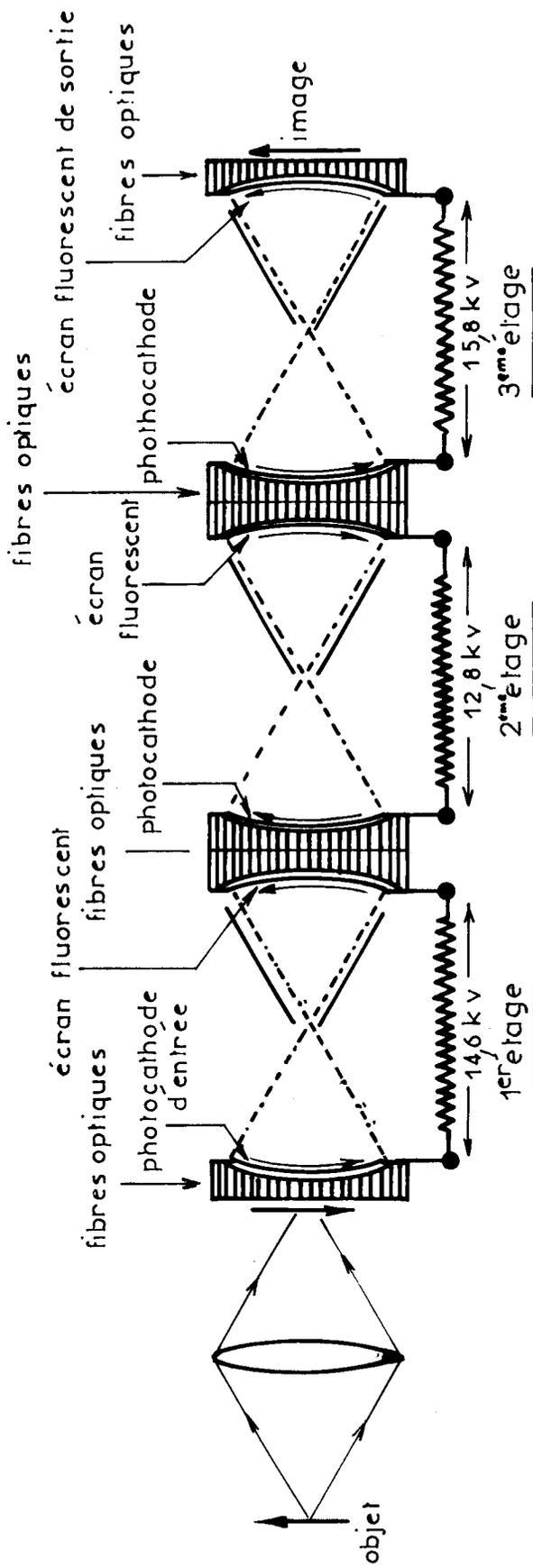


Fig: 5 Schéma du tube intensificateur type 3 étages en cascade RCA 4549

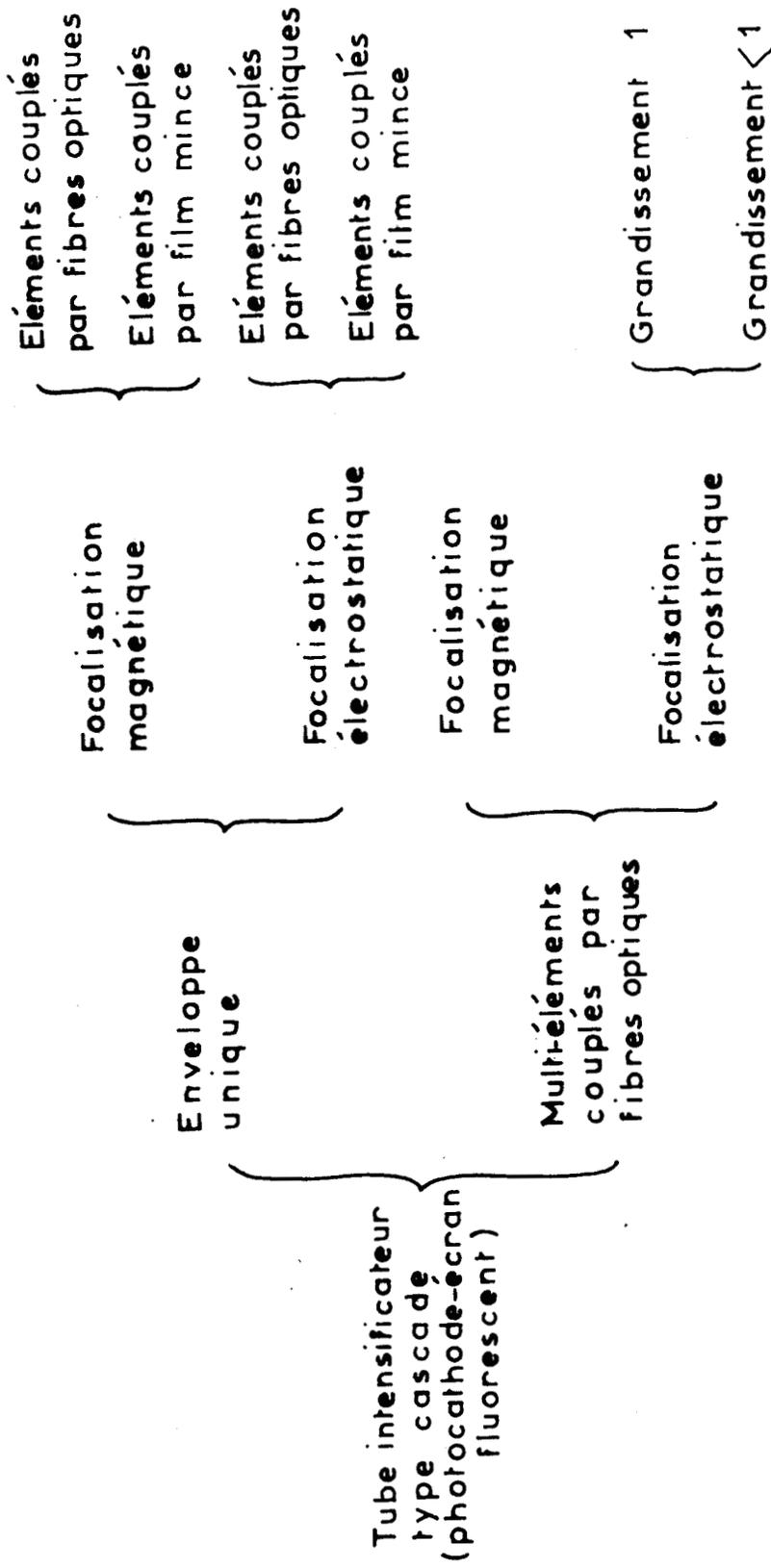


Tableau II. Classification des tubes intensificateurs d'images.



Finalement, apparaît sur le dernier écran fluorescent, une image "amplifiée" qui reproduit les caractéristiques photométriques et géométriques de l'image primaire formée sur la photocathode. Le grandissement du tube (qui exprime le rapport entre la taille de l'image observée sur l'écran fluorescent et la taille de l'image formée sur la photocathode) est en général voisin de l'unité. (γ peut varier de 0,8 à 1).

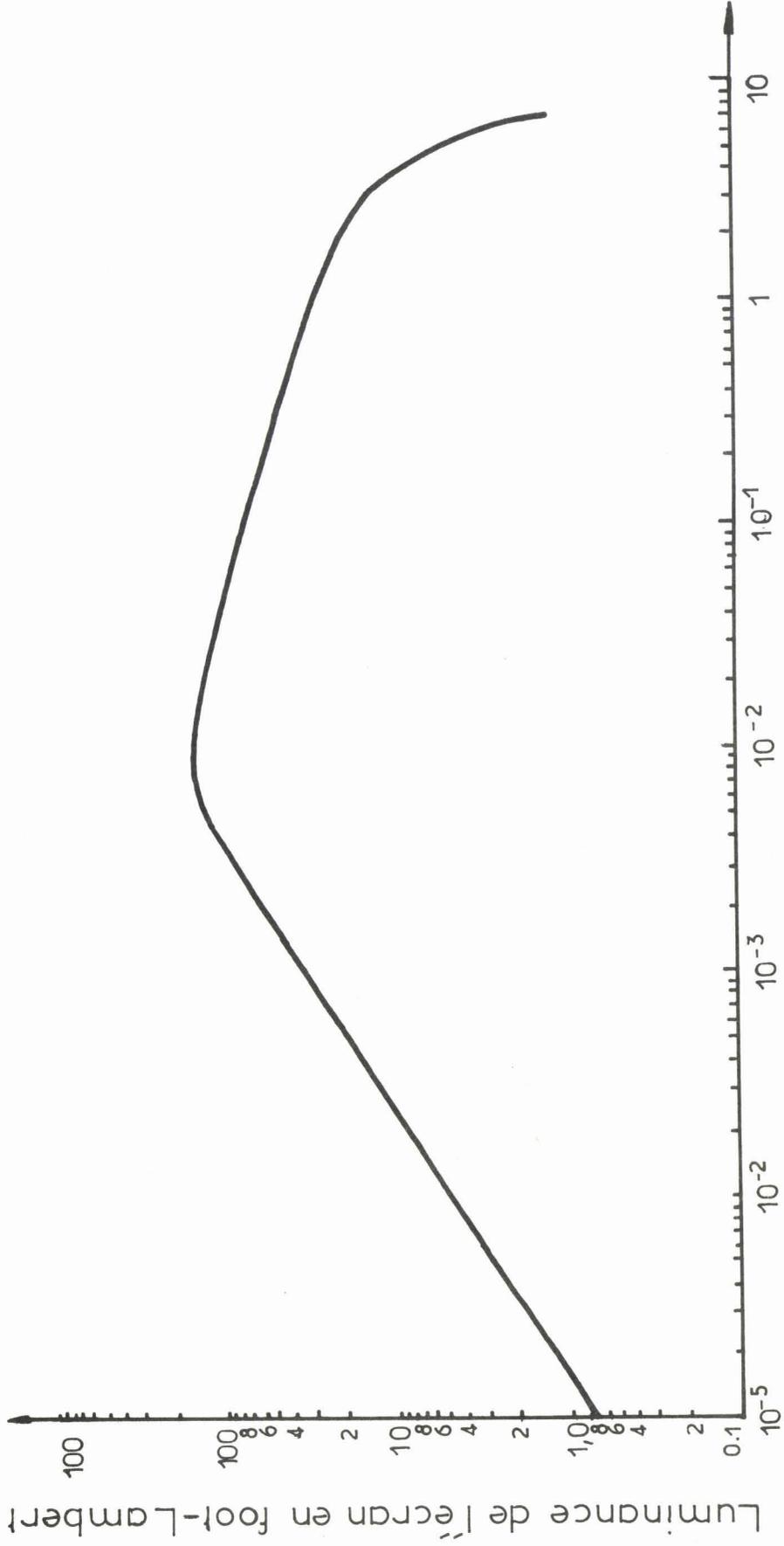
I.2.2 - Gain du tube intensificateur d'images :

Lorsque l'on utilise le tube intensificateur d'images dans l'observation des phénomènes de faible intensité lumineuse, on donne en général dans la littérature, la valeur du gain en luminance. Le gain en luminance du tube est défini comme étant le rapport de la luminance de l'image formée sur l'écran fluorescent de sortie, à l'éclairement de l'image focalisée sur la photocathode d'entrée (le flux lumineux à l'entrée ayant une composition spectrale définie par sa température de couleur en °K (voir fig. 8 et annexe).

La figure 6 illustre la variation de la luminance de l'écran (en foot-lambert) en fonction de l'éclairement de la photocathode d'entrée (en foot-candle- pour le tube R.C.A. 4549.

Le gain en luminance varie avec la tension d'alimentation du tube, les constructeurs donnent en général la valeur du gain à tension maximale d'utilisation. Il est indépendant de la valeur de l'éclairement de l'image d'entrée pour autant que cette valeur ne dépasse pas un seuil appelé seuil de saturation, pour lequel la réponse du tube n'est plus linéaire. On s'arrange alors pour que le tube soit utilisé dans cette zone de linéarité.

Le gain n'est généralement pas constant sur toute la surface utilisée pour la formation de l'image (9), toutefois, cela n'est pas gênant dans la plupart des utilisations qui ne nécessitent pas des mesures photométriques (où il faut alors effectuer un étalonnage préalable).



Eclairage de la photocathode d'entrée en foot-candle



Fig: 6 Luminance de l'écran en fonction de l'éclairage de la photocathode d'entrée

1.2.3 - Gain apporté par le tube intensificateur dans l'observation visuelle des phénomènes de faible intensité lumineuse.

Nous allons montrer sur un exemple, le gain apporté par le tube intensificateur d'images dans l'observation visuelle à bas niveau. Supposons que la source lumineuse soit un petit élément de surface dS centré sur le point A (Fig. 7) et soit L sa luminance, Nous allons maintenant envisager successivement l'observation de cette source par l'oeil avec ou sans l'aide du tube intensificateur.

1) Observation visuelle directe :

Soit le schéma de la figure 7.a : l'oeil observe un objet de surface dS et de luminance L.

L'éclairement rétinien peut s'écrire (10) $E = kLa^2$ (Eq 1). Il est proportionnel à la luminance L de l'objet observé, et au carré du rayon a de la pupille d'entrée de l'oeil.

2) Observation à l'aide du tube intensificateur

Soit le schéma de la figure 7.b : l'optique à grande ouverture placée à l'entrée du tube, donne de l'objet à observer, de surface dS et de luminance L, une image de surface dS' sur la photocathode d'entrée. Si P et P' sont les pupilles d'entrée et de sortie de l'optique utilisée, o et o' leurs ouvertures respectives, α et α' les demi-angles au sommet des cônes de sommet A et A' s'appuyant sur P et P' et τ le facteur de transmission de l'optique, l'éclairement de l'image formée sur la photocathode est égal à :

$E' = \frac{d\phi_S}{dS'}$ (Eq. 2) où $d\phi_S$ est le flux lumineux transmis par l'optique, α étant supposé petit, on peut écrire (1) :

$$E' \approx \tau L \pi \alpha^2 \frac{\sin^2 \alpha'}{\sin \alpha} \quad (\text{Eq. 3})$$

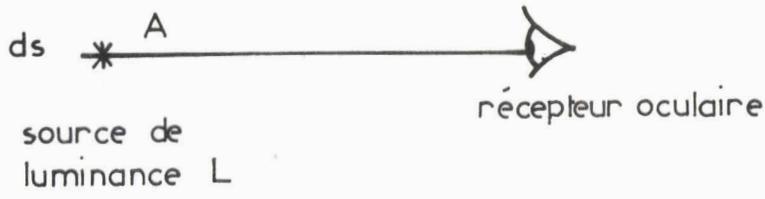


Fig:7 a

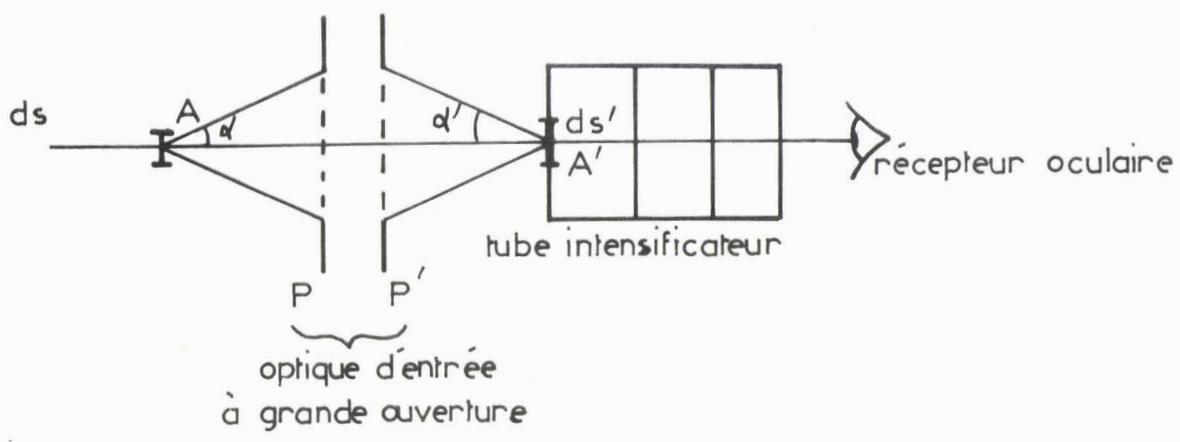


Fig:7 b

- Fig:7 a) Observation visuelle directe
 b) Observation visuelle au moyen du tube intensificateur d'images

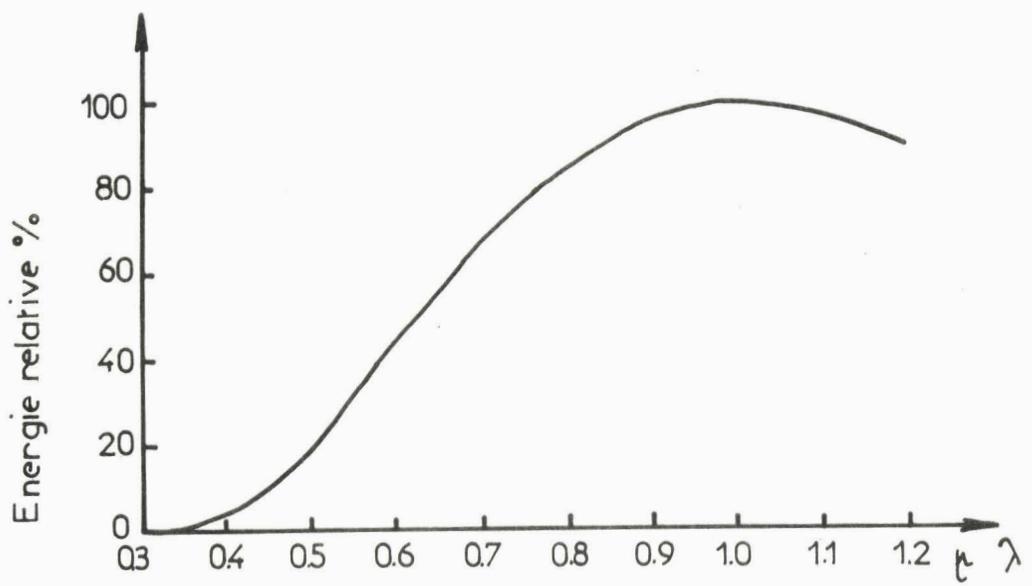


Fig:8 Courbe d'émission spectrale d'une lampe à tungstène à 2854°K

On a défini au paragraphe I.2, le gain en luminance du tube comme étant le rapport :

$$G_L = \frac{\text{luminance de l'écran fluorescent de sortie}}{\text{éclairement de la photocathode d'entrée}}$$

$$\text{soit : } G_L = \frac{L_E}{E'}$$

on peut alors écrire : $L_E = G_L \times E'$

$$\text{soit : } L_E = G_L \cdot \tau \cdot L \cdot \Pi \alpha^2 \frac{\sin^2 \alpha'}{\sin^2 \alpha}$$

L'oeil observant l'objet par l'intermédiaire du tube, regarde donc sur l'écran fluorescent une image de surface dS' (si le grandissement du tube est égal à l'unité, ce qui est généralement le cas) et de luminance L_E .

L'éclairement rétinien vaut alors :

$$E'' = k L_E a'^2 \quad (\text{Eq. 4}) \quad \text{où } a' \text{ est le rayon de la pupille d'entrée de l'oeil.}$$

On peut alors définir le gain qui en résulte pour l'oeil, comme le rapport g de l'éclairement rétinien dans l'observation visuelle au tube intensificateur, à l'éclairement rétinien dans l'observation visuelle directe soit :

$$g = \frac{E''}{E} \quad (\text{Eq. 5})$$

d'où :

$$g = \frac{k L_E a'^2}{k L a^2} = \frac{L_E a'^2}{L a^2}$$

soit encore :

$$g = G_L \cdot \tau \cdot \Pi \cdot \alpha^2 \frac{\sin^2 \alpha'}{\sin^2 \alpha} \cdot \frac{a'^2}{a^2} \quad (\text{Eq. 6})$$

Nous pouvons alors évaluer l'ordre de grandeur de ce gain g dans deux exemples pratiques.

a) Le récepteur oculaire regarde une image de même taille dans l'observation directe et dans l'observation au tube intensificateur.

On a dans ce cas $dS = dS'$ (grandissement optique égal à l'unité). L'optique d'entrée que nous utilisons est un objectif CANON $f/0.95$ $F = 50$ mm pour lequel $\tau = 0,8$.

Nous admettrons que dans l'exemple choisi $\frac{a'}{a} = \frac{1}{2}$

Pour le type de tube utilisé au laboratoire (R.C.A. 4549) le gain en luminance G_L est de 54800 Foot-Lambert/Foot-Candle soit environ 1 7400 Nit/lux. Au grandissement utilisé, nous avons pour α et α' les valeurs suivantes :

$$\alpha = \alpha' \approx 27,7 \cdot 10^{-2} \text{ rd}$$

En reportant ces différentes valeurs dans l'équation (6), on obtient pour g : $g \approx 840$.

b) On effectue une réduction de la taille de l'image formée sur la photocathode du tube.

Dans ce cas, le grandissement optique est inférieur à l'unité. Dans l'application pratique que nous considérons ici (observation de l'évolution spatiale d'un phénomène d'oxydation dans un réacteur sphérique), nous avons utilisé un grandissement voisin de 0,12 ($\gamma = 0,117$) pour lequel nous avons les valeurs suivantes pour α et α' :

$$\begin{aligned} \alpha &\approx 58,74 \cdot 10^{-3} \text{ rd} \\ \alpha' &\approx 52,2 \cdot 10^{-2} \text{ rd} \end{aligned}$$

les autres paramètres restant identiques.

Nous obtenons alors pour g la valeur suivante :

$$g \approx 2,710^3$$

Le gain g ainsi calculé est alors supérieur à celui que l'on obtenait dans l'exemple précédent (a). Ceci indique que l'on aura intérêt à réduire la taille de l'image formée sur la photocathode d'entrée du tube, à condition toutefois, que la résolution spatiale de l'image observée sur l'écran fluorescent soit suffisante pour l'étude envisagée.

N.B : Les calculs précédents ont été menés dans le cas d'un point objet situé près de l'axe ; lorsque le point objet, et par suite son image, s'écartent notablement de l'axe optique du système, les résultats obtenus restent valables (cf équation (3) mais l'éclairement E' diminue en fonction de l'obliquité des faisceaux et de la réduction des pupilles de l'optique d'entrée (1). Toutefois, dans nos utilisations du tube intensificateur, l'angle θ sous lequel on voit le point objet extrême, du centre P de l'espace interpupillaire, reste inférieur à 5° , et la correction à apporter aux résultats obtenus est minime.

Nous voyons donc à la suite de ces deux exemples numériques que le gain apporté par le tube intensificateur dans l'observation visuelle des phénomènes de faible intensité lumineuse est appréciable.

En conclusion, il ressort de ce qui a été dit précédemment, que lorsque l'on utilise le tube intensificateur dans l'observation visuelle d'un phénomène de faible luminance L , tout se passe comme si l'oeil regardait le même phénomène, mais avec une luminance L_E 100 à 1000 fois plus grande que la luminance propre L de l'objet initial. Nous avons vu au paragraphe I.1, l'importance que revêt la luminance de l'objet dans le

contraste de l'image définitive fournie par le récepteur oculaire. Ainsi, si l'oeil est un récepteur très sensible, capable de détecter des objets de luminance très faible, il n'en reste pas moins que l'on a intérêt à augmenter cette luminance propre de l'objet, au moyen du tube intensificateur d'images si l'on veut accroître le nombre des détails perceptibles c'est-à-dire finalement la qualité de l'image.

I.2.4 - Bruit de fond du tube intensificateur d'images.

Dans tout ce qui précède, nous n'avons envisagé le problème de l'observation visuelle du phénomène lumineux que sur le plan de l'information utile. Or, comme tout signal issu d'un détecteur photoélectrique, cette information est entachée d'un bruit dont l'importance peut rendre parfois l'information difficilement exploitable.

Dans le cas du tube intensificateur, le bruit a deux causes principales :

- *L'émission thermique de chacune des photocathodes des différents étages du tube ;*

- *l'ionisation des molécules du gaz résiduel subsistant dans chacun des étages du tube intensificateur.*

a) Emission thermique des photocathodes

A la température ambiante, des électrons peuvent être arrachés de la couche photoémissive qui constitue la photocathode et donner naissance à un certain nombre de photons au niveau de l'écran fluorescent. Ce processus physique se produit dans chaque étage du tube et on peut alors observer sur l'écran fluorescent de sortie, une multitude de petits points brillants qui apparaissent de façon aléatoire (voir Fig. 9). Cet effet augmente avec

la température (l'émission thermique de la photocathode étant fonction de la température) et avec le gain du tube (l'énergie des électrons thermiques ainsi accélérés augmentant avec le champ électrique appliqué sur chaque étage).

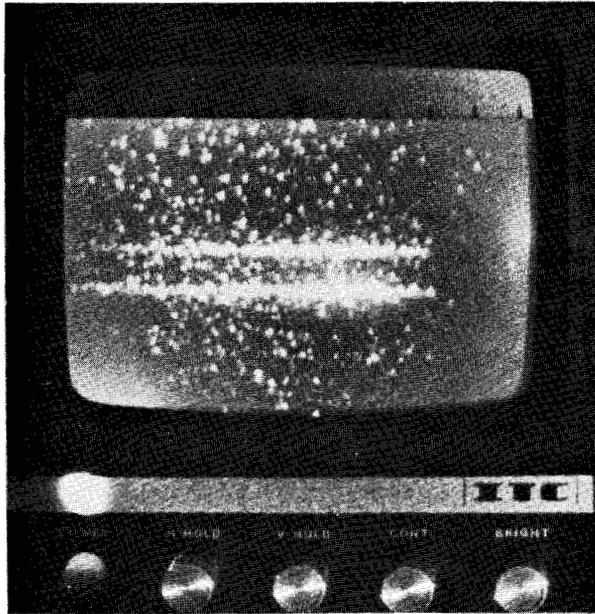
b) Ionisation du gaz résiduel

Par ailleurs, pour les valeurs élevées du gain du tube, le champ électrique appliqué dans chaque étage est suffisant pour que soit atteint le potentiel d'ionisation des molécules de gaz résiduel : les ions ainsi créés possèdent une énergie supérieure à celle des électrons et donnent naissance, au niveau de l'écran fluorescent de sortie, à des points brillants de dimension beaucoup plus importante (voir Fig. 9).

MAC GEE (11) mentionne également comme origine possible pour ces points brillants très larges, les rayons X mous engendrés par les hautes tensions mises en jeu pour l'amplification. HASEGAWA (12) indique qu'à gain élevé, le bruit quantique est prédominant alors qu'à gain faible, la granulation de l'écran de sortie est prépondérante.

Réduction du bruit de fond :

Il est possible de diminuer l'émission thermique des différentes photocathodes en refroidissant l'ensemble du tube, ce qui nécessite quelques précautions compte-tenu de la fragilité du tube intensificateur. Ceci a été réalisé par CHANG à l'Université de YALE (U.S.A.) (communication privée) sur un tube VARO à trois étages : le tube intensificateur d'images est enfermé dans une double enveloppe métallique, munie à ses deux extrémités d'une fenêtre en verre et à l'intérieur de laquelle circule un courant d'azote refroidi à -20°C . La descente en température jusqu'à cette valeur doit se faire très progressivement afin d'éviter les chocs thermiques susceptibles d'endommager la structure constituant le tube intensificateur.



Exploitation du signal délivré par le tube intensificateur d'images à l'aide d'un tube analyseur de télévision très sensible.

Multitude de points brillants

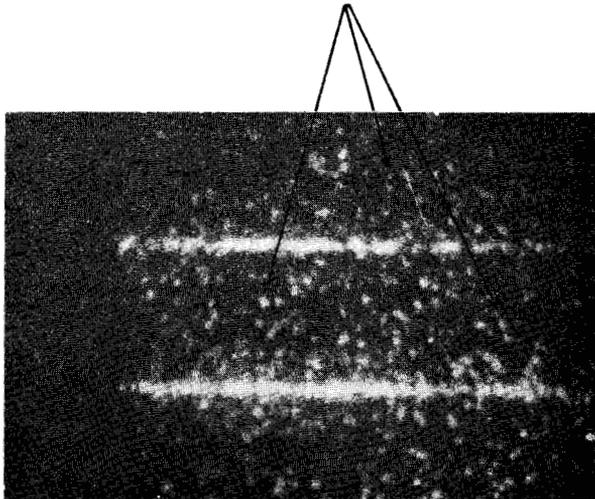


Fig:9

Bruit de fond du tube intensificateur d'images (cliché obtenu en photographiant l'écran du moniteur de télévision).



CHANG obtient par ce procédé, une amélioration sensible de la qualité de l'image. Toutefois, il n'est pas possible de réduire, à l'aide de ce dispositif, le bruit de fond dû aux ions.

La seule façon de diminuer leur importance au niveau de l'écran fluorescent consiste à travailler avec des valeurs plus faibles du champ électrique au niveau de chaque étage, c'est-à-dire finalement à ne pas utiliser des valeurs du gain trop élevées. Cette dernière condition nécessite néanmoins de réaliser un compromis lorsque la luminosité du phénomène à étudier est trop faible.

Fond lumineux parasite :

Le fond lumineux parasite que l'on peut observer sur le tube en présence de signal est dû en partie au niveau de l'écran fluorescent, à la diffusion des photons au sein de la couche qui constitue le matériau fluorescent; chaque point de l'image se trouve ainsi élargi.

L'utilisation d'une galette de fibres optiques plaquée directement sur la surface extérieure de l'écran fluorescent (et servant dans les étages intermédiaires du tube, au couplage avec la photocatode de l'étage suivant) a permis de réduire sensiblement la diffusion des photons au sein de la couche constituant le matériau fluorescent. On diminue alors la lumière parasite, ce qui a pour effet d'augmenter sensiblement le contraste de l'image observée.

I.3 - INTERET DU TUBE INTENSIFICATEUR D'IMAGES POUR LA CINEMATOGRAPHIE DES PHENOMENES DE FAIBLE INTENSITE LUMINEUSE.

Pour fixer un ordre de grandeur au gain apporté par l'emploi du tube intensificateur d'images dans la cinématographie des phénomènes de faible intensité lumineuse, nous allons comparer l'analyse de ce phénomène au moyen du récepteur photographique utilisé seul et l'ana-

lyse au moyen du récepteur photographique utilisé en sortie du tube intensificateur d'images.

Le dispositif adopté pour cette étude est représenté schématiquement sur la figure 10, (10 a et 10 b.)

Nous allons supposer que le nombre de photons incidents frappant l'élément photosensible par unité de surface est identique au niveau de l'émulsion et au niveau de la photocathode (Fig. 10 b) soit N_1 ce nombre. Nous admettrons dans la suite de notre calcul, que le grandissement du tube intensificateur est voisin de l'unité ce qui est le cas des tubes que nous utilisons, et que d'autre part, l'optique placée en sortie du tube (combinaison de deux objectifs identiques à grande ouverture, montés tête-bêche) travaille également au grandissement un.

Le nombre de photons frappant l'émulsion photographique étant égal à N_1 par cm^2 dans le cas d'une cinématographie directe, voyons ce que devient ce nombre, au niveau de la même émulsion photographique placée en sortie du tube intensificateur d'images (cf. Fig. 10 b). L'émulsion photographique ainsi que la photocathode du tube constituent des récepteurs sélectifs, en ce sens que leur réponse n'est pas constante dans tout le domaine spectral mais fonction de la longueur d'onde. Aussi nous fixerons nous une longueur d'onde correspondant à une réponse moyenne des détecteurs. L'extrapolation du calcul ainsi effectué pour une longueur d'onde, à une certaine bande spectrale (correspondant à la bande spectrale de la source étudiée) si elle n'est pas rigoureuse, aura du moins l'avantage de nous fournir un ordre de grandeur de la sensibilité du système. A cette longueur d'onde moyenne, nous pouvons définir le gain photonique du tube $G(\lambda)$.

$$G(\lambda) = \frac{\text{nombre de photons émis par l'écran fluorescent}}{\text{nombre de photons incidents de longueur d'onde } \lambda \text{ sur la photocathode}}$$

on peut alors calculer le nombre de photons émis par l'écran fluorescent su tube, soit :

$$N_2 = G(\lambda) \cdot N_1 \quad (\text{par cm}^2)$$

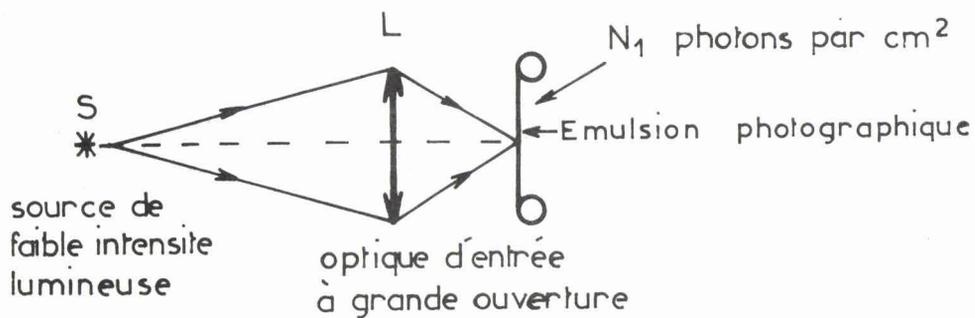


Fig10 a

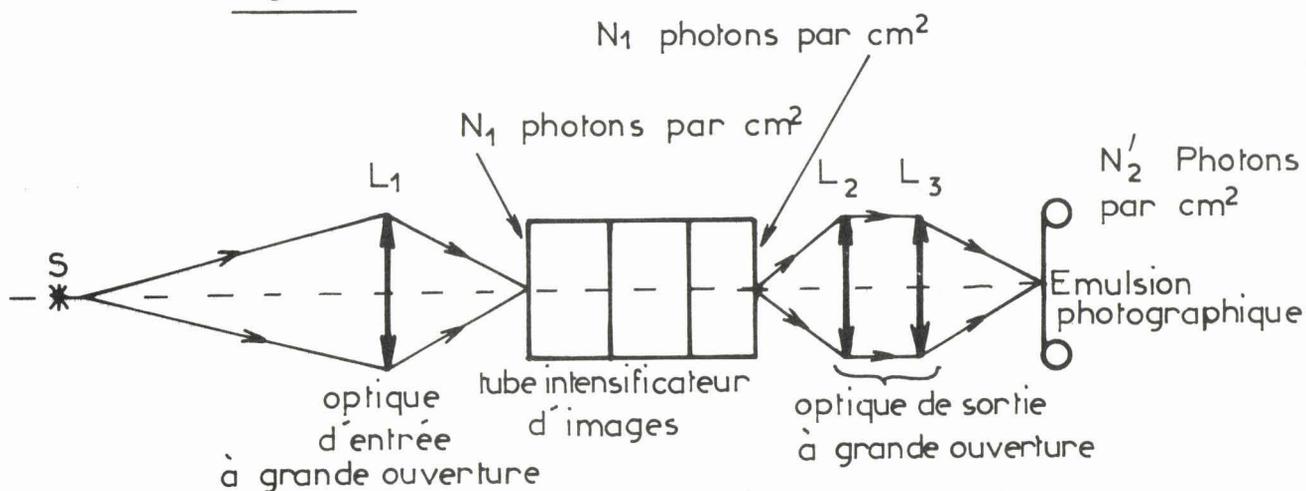


Fig:10 b

- Fig10 : a) Analyse directe par le récepteur photographique seul.
 b) Analyse au moyen du tube intensificateur et du récepteur photographique.

Le nombre de photons N_2' frappant l'émulsion photographique placée en sortie du tube est donné par la transmission T de l'optique utilisée.

$$\begin{aligned} N_2' &= T N_2 \quad (\text{par cm}^2) \\ &= G(\lambda) N_1 T \end{aligned}$$

On a donc un gain en photons au niveau de l'émulsion égal à :

$$g = \frac{N_2'}{N_1} = G(\lambda) T$$

L'efficacité quantique d'une émulsion photographique est définie comme étant le rapport du nombre de photons efficaces, c'est-à-dire servant à fournir une image latente développable, au nombre de photons incidents (13).

H. THIRY (13) indique que cette efficacité quantique est difficilement applicable et qu'il est préférable d'utiliser la notion de sensibilité quantique définie comme le nombre de quanta qu'un gain de l'émulsion photographique doit absorber pour devenir développable (pour chaque longueur d'onde, on peut définir une sensibilité quantique de l'émulsion).

Si l'on suppose la sensibilité quantique de l'émulsion utilisée égale à 0,1 % pour la longueur d'onde moyenne 4600 Å (11), on peut alors estimer l'ordre de grandeur du gain résultant de l'emploi du tube intensificateur d'images dans la cinématographie des phénomènes de faible intensité lumineuse.

Nous verrons au Chapitre II, paragraphe II.2.2, que pour le type de tube utilisé $G(\lambda)$ est de l'ordre de 10^6 vers $\lambda = 4600 \text{ Å}$ et que la "transmission" de l'optique de sortie du tube est d'environ 7 % (compte-tenu de l'efficacité de collection de l'énergie lumineuse).

$$\text{On a alors : } g = 10^6 \times \frac{7}{100} = 7 \cdot 10^4$$

On admet en général (11) que pour obtenir une image détectable sur l'émulsion photographique, il faut en moyenne 10 grains développables. Aussi, compte-tenu de la faible sensibilité quantique de l'émulsion photographique (0,1 %), on voit tout l'intérêt que peut tirer de ce gain g la cinématographie des phénomènes de faible intensité lumineuse. Dans certains cas, en effet, lorsque l'intensité lumineuse du phénomène est trop faible, seule l'utilisation du tube intensificateur rend possible la cinématographie.

Le problème peut d'ailleurs se présenter sous un aspect différent lorsque le niveau lumineux de la source à étudier, n'étant plus très faible, présente les phases d'évolution rapide ; le gain g résultant de l'utilisation du tube intensificateur à des fins cinématographiques, peut permettre d'augmenter dans des proportions notables la vitesse de prise de vues, ce qui revient à multiplier les informations dont on pourra disposer.

CONCLUSION :

Nous avons montré au cours de ce chapitre que si le récepteur oculaire s'avère très sensible, puisque le seuil de perception visuelle se situe à un niveau lumineux très bas (10^{-6} Nit), il reste finalement assez mal adapté à la vision aux faibles niveaux, pour lesquels les images se révèlent d'une qualité médiocre. L'utilisation du tube intensificateur a permis d'améliorer sensiblement la qualité des images dans le domaine de la vision à bas niveaux.

Par ailleurs, lorsqu'il s'agit de photographier ou de cinématographier un phénomène de faible intensité lumineuse, le tube intensificateur est un auxiliaire très précieux, voire indispensable. En effet, le rendement quantique du récepteur photographique devient suffisant lorsqu'on l'associe à un tube intensificateur ayant un gain photonique élevé comme c'est le cas pour un tube à 3 étages.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE :

- 1 - P. FLEURY et J.P. MATHIEU.
Images optiques, p.64-66, 401-403, 408-409, Edit. EYROLLES, Paris.
- 2 - G. BROUSSAUD.
Optoélectronique, p.XVI et XVII, Edit. MASSON et Cie, Paris.
- 3 - R.L. BEURLE, M.V. DANIELS, B.L. HILLS.
Adv. in EEP, 28 B, 635, 1969.
- 4 - R.L. BEURLE, R.M. HODGSON, G.A. GELADE.
Adv. in EEP, 33 D, 631.
- 5 - A. SCHNITZLER.
J. Opt. Soc. Amer. 63, 11, 1357, 1973.
- 6 - A. VAN MEETEREN, J.J. VOS. *Vision Res.*, 12, 825 (1972).
A. VAN MEETEREN, *Thèse* 1973, UTRECHT.
- 7 - A. VAN MEETEREN.
Optica Acta, 21, 5, 395-412 (1974).
- 8 - P.R. COLLINGS, R.R. BEYER, J.S. KALAFAUT, G.W. GOETZE.
Adv. in EEP, 28, 105, 1969.
- 9 - J. BARDES, C. CHANCEL, P. JOURDE.
Act. Electron. 15, 4, 351-356, 1972.

10 - E. GRAY, M. CAGNET.

Electricité et Optique, p. 267-269, 282, Ed. A. COLIN.

11 - Mc GEE, R.W. AIREY, B.P. VARMA.

Adv. in EEP 28, 89, 1969.

12 - S. HASEGAWA.

Adv. in EEP, 28, 553, 1969.

13 - H. THIRY.

Appl. Opt. 11, 2945, 1972.

-00000-

CHAPITRE II

UTILISATION DES TUBES INTENSIFICATEURS D'IMAGES
EN SPECTROMETRIE

II.1 - SPECTROMETRIE MULTICANAL

II.1.1 - Analyse monocanal.

II.1.2 - Analyse multicanal.

II.2 - CARACTERISTIQUES FONDAMENTALES DU TUBE INTENSIFICATEUR D'IMAGES

II.2.1 - Etude de la dynamique du tube.

II.2.2 - Calcul du gain photonique du tube RCA type 4549.

II.2.3 - Mesure du gain pratique du tube intensificateur
d'images RCA 4549.

II.2.4 - Résolution spatiale du tube intensificateur
RCA type 4549.

II.3 - EXPLOITATION DE L'INFORMATION DELIVREE PAR LE TUBE INTENSIFICATEUR

II.3.1 - L'émulsion photographique utilisée comme récepteur
secondaire.

II.3.2 - Mesures photométriques à l'aide du tube intensificateur
et de l'émulsion photographique.

II.3.3 - Utilisation des tubes analyseurs de télévision comme
récepteur secondaire.

II.3.3.1 - Principe de fonctionnement des tubes analy-
seurs de télévision.

II.3.3.2 - Propriétés du tube analyseur S.E.C.

II.3.3.3 - Exploitation du signal

II.3.3.4 - Résolution temporelle

CONCLUSION

CHAPITRE II

UTILISATION DES TUBES INTENSIFICATEURS D'IMAGES EN SPECTROMETRIE

Dans les paragraphes précédents, nous avons utilisé le tube intensificateur d'images pour réaliser l'étude globale du phénomène lumineux à étudier et nous avons mis l'accent sur le gain apporté par l'utilisation d'un tel dispositif. Nous allons nous tourner maintenant vers un autre domaine d'activités où l'utilisation du tube intensificateur d'images s'est avérée très efficace, à savoir la spectrométrie.

II.1 - SPECTROMETRIE MULTICANAL

Dès 1962, BRIDOUX s'est attaché à utiliser la grande sensibilité des tubes intensificateurs dans le domaine de la spectrométrie RAMAN, ce qui l'a conduit à réaliser un nouveau type de spectromètre qu'il a appelé spectromètre ELECTRONO-OPTIQUE (1-5).

Cet appareil est conçu suivant le principe de la spectrométrie multicanal. Nous avons déjà comparé ce type de spectrométrie à la spectrométrie monocanal dans un précédent mémoire (6) et nous allons en résumer ici les principaux avantages.

Rappelons tout d'abord ce qui différencie ces deux types de spectrométrie :

- En *spectrométrie monocanal*; grâce à un système de balayage qui réalise le défilement des raies spectrales sur la fente de sortie, derrière laquelle est placé le détecteur, un photomultiplicateur très sensible, on analyse successivement chaque élément spectral.

- En *spectrométrie multicanal* ; tous les éléments du spectre sont analysés simultanément par le détecteur, constitué initialement par une plaque photographique.

II.1.1 - Analyse monocanal :

Dans la première méthode, le spectre à étudier est découpé en n intervalles étroits de largeur $\delta\lambda$, et l'analyse successive de ces n éléments spectraux est réalisée grâce à la rotation du système dispersif. Si t est la durée d'analyse d'un élément spectral $\delta\lambda$, la durée nécessaire à l'enregistrement complet du spectre est alors égale à $T = n \times t$.

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans l'importante perte d'informations puisque le détecteur ne voit chaque élément spectral que pendant le temps t alors que la durée totale de l'analyse est égale à T . Il en résulte une perte d'informations : cette perte est égale à $(n - 1)$ éléments spectraux pendant le temps t , soit $n(n - 1)$ éléments pour la durée totale de l'analyse. L'information perdue varie donc sensiblement comme le carré du nombre d'éléments spectraux à analyser. La résolution temporelle est limitée ici par le temps t d'intégration du nombre de photons correspondant à une raie spectrale $\delta\lambda$.

II.1.2 - Analyse multicanal :

On réalise ici l'analyse simultanée des n éléments spectraux à l'aide d'un récepteur unique comportant n canaux d'information. Ce récepteur était constitué initialement par le récepteur photogra-

phique qui permet l'accumulation de toutes les informations spectrales pendant le temps T' nécessaire à l'obtention du spectre. Ceci présente certains avantages : grande quantité d'informations stockées, conservation et exploitation aisée des clichés, précision des mesures de fréquence.

Malheureusement, la durée d'enregistrement T' est en général bien supérieure à la durée d'analyse T de l'ensemble des éléments spectraux, ceci étant dû au rendement quantique très faible des émulsions photographiques. Aussi a-t-on cherché à remplacer l'émulsion photographique par un récepteur comportant également un certain nombre de canaux d'information et dont le rendement quantique est suffisant pour rendre T' inférieur ou égal à T . Or, nous avons vu au chapitre I les avantages que l'on pouvait tirer du tube intensificateur d'images (conservation des caractéristiques géométriques et photométriques de l'image et gain important). Le choix du tube intensificateur comme détecteur multicanal est donc tout à fait indiqué.

Nous avons résumé dans le tableau III, les différents mérites de chacune de ces deux techniques.

Deux cas sont à distinguer :

1° *Le temps total d'analyse T est identique pour les deux techniques (T' est alors égal à T).*

Nous voyons alors que si la résolution temporelle est inchangée (le nombre d'éléments spectraux analysés effectivement par chaque technique est égal à n). Le rapport Signal sur Bruit est multiplié par \sqrt{n} , et la précision de la mesure sur un élément spectral augmente d'un facteur égal à \sqrt{n} , ceci en faveur de la spectrométrie multicanal, dont le gain en informations peut être évalué à (n^2-n) éléments spectraux.

2° *Le temps total d'analyse du spectre est égal à t pour les deux techniques ($T' = t$).*

	Spectrométrie monocanal	Spectrométrie multicanal n canaux
Temps d'analyse d'1 élément spectral	$t = \frac{T}{n}$	T
Précision de la mesure sur 1 élément spectral	$\frac{\Delta I}{I} \sim \sqrt{\frac{T}{n}} / \frac{T}{n} = \sqrt{\frac{n}{T}}$	$\frac{\Delta I}{I} \sim \frac{\sqrt{T}}{T} = \sqrt{\frac{1}{T}}$
Rapport S/B	$\frac{S}{B} \sim \frac{T}{n} / \sqrt{\frac{T}{n}} = \sqrt{\frac{T}{n}}$	$\frac{S}{B} \sim \frac{T}{\sqrt{T}} = \sqrt{T}$
Nombre d'éléments spectraux analysés	pendant le temps t: 1	pendant le temps t: n
	pendant le temps T: n	pendant le temps T: n ² (gain en information n ² ·n)

Nombre d'éléments spectraux: n
Temps total d'analyse du spectre: T

	Spectrométrie monocanal	Spectrométrie multicanal n canaux
Nombre d'éléments spectraux analysés	1	n (gain en information n-1)
Précision de la mesure sur 1 élément spectral	$\frac{\Delta I}{I} \sim \frac{\sqrt{F}}{t} = \frac{1}{\sqrt{F}}$	$\frac{\Delta I}{I} \sim \frac{\sqrt{F}}{t} = \frac{1}{\sqrt{F}}$
Rapport S/B	$\frac{S}{B} \sim \frac{t}{\sqrt{F}} = \sqrt{F}$	$\frac{S}{B} \sim \frac{t}{\sqrt{F}} = \sqrt{F}$

Nombre d'éléments spectraux: n
Temps total d'analyse du spectre: $t = \frac{T}{n}$



Dans ce cas, la précision de la mesure sur un élément spectral, ainsi que le rapport Signal sur Bruit sont équivalents dans chacune des deux techniques. La résolution temporelle est par contre multipliée par n pour la spectrométrie multicanal et le gain évalué à $(n - 1)$ éléments spectraux.

L'utilisation de la spectrométrie multicanal plutôt que la spectrométrie monocanal peut donc apporter un gain appréciable sur le nombre d'éléments spectraux analysés.

Ce résultat est important surtout si l'on s'intéresse à des phénomènes en évolution ou dont la durée de vie est courte : pour l'étude de ces phénomènes, il est en effet souhaitable de minimiser le plus possible la perte d'information et l'erreur sur la précision des mesures.

II.2 - CARACTERISTIQUES FONDAMENTALES DU TUBE INTENSIFICATEUR D'IMAGES

Le tube intensificateur d'images que nous utilisons dans nos montages expérimentaux est un tube en cascade R.C.A. à 3 étages, du type 4549 (n° de série : 7124 1394).

Réponse spectrale :

Il est muni d'une photocathode S.20 couche multialcaline (Na-K-Cs-Sb) dont la réponse est étendue vers le rouge (type A sur la courbe de la figure 11). Le domaine de sensibilité spectrale s'étend de 3200 à 9000 Å et présente un maximum vers $\lambda = 4600 \text{ Å}$ pour lequel la sensibilité de la photocathode est évaluée à 50 mA/W.

Les écrans fluorescents qui équipent ce tube sont du type P-20 (habituellement utilisés pour l'observation visuelle) et présentent un maximum d'émission vers $\lambda = 5600 \text{ Å}$ (cf. Fig. 12).

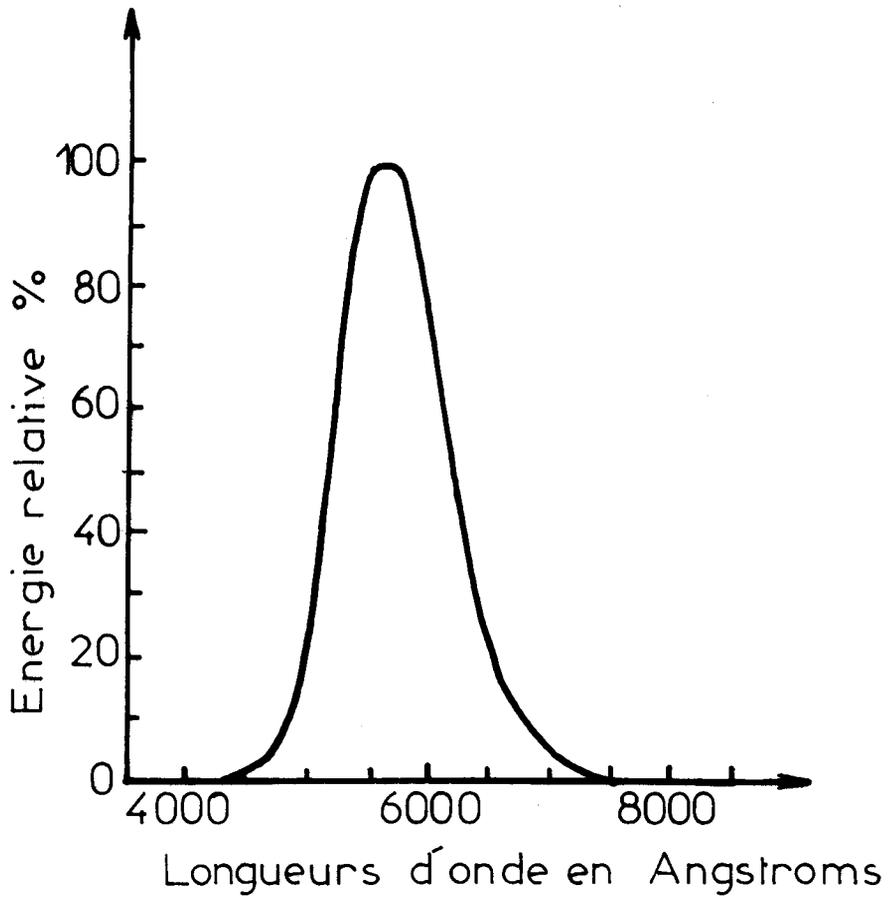


Fig:12 Courbe de réponse spectrale de l'écran P.20



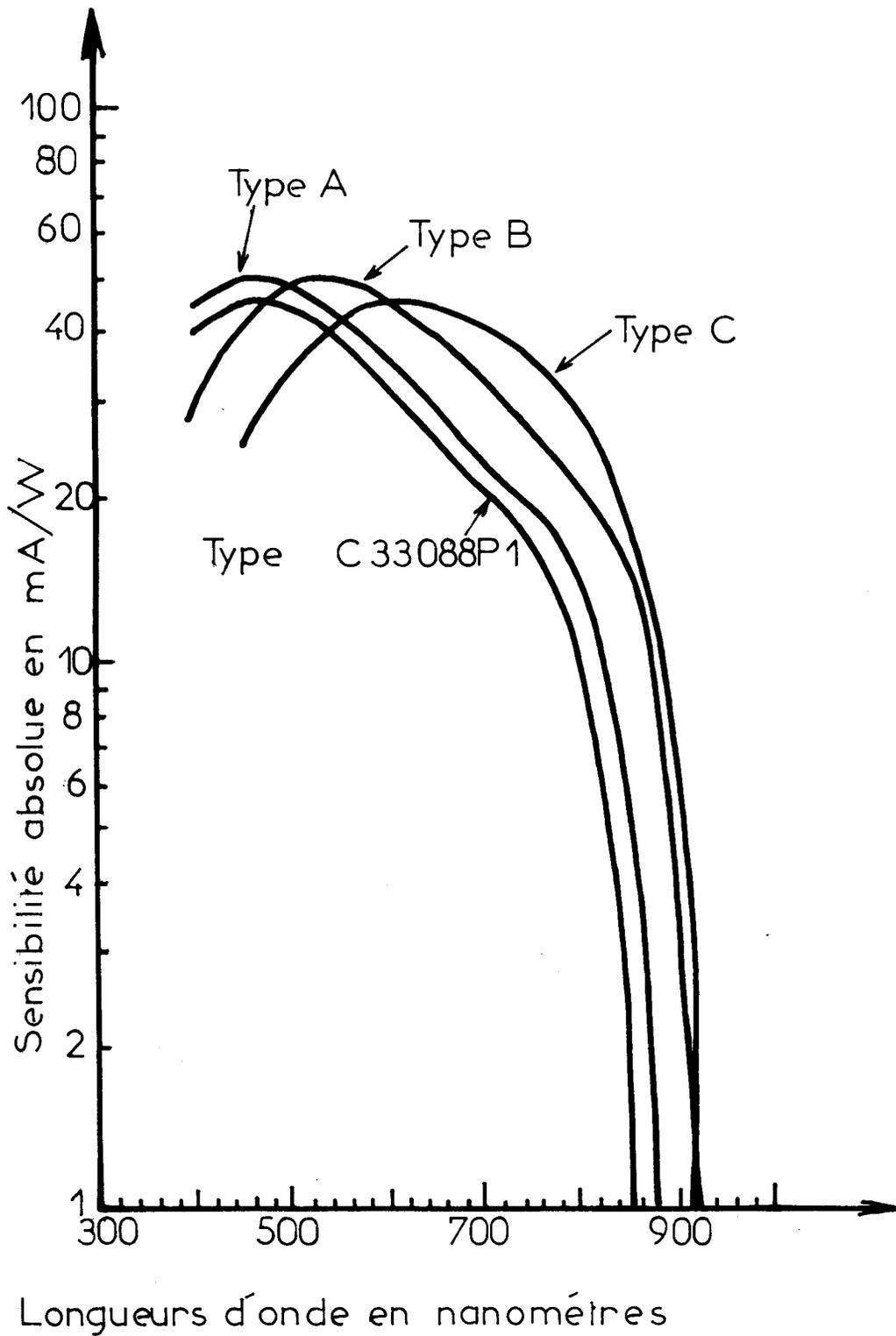


Fig:11 Courbe de réponse de la photocathode S 20R

Il est intéressant lorsque l'on désire utiliser le tube dans les meilleures conditions de fonctionnement et notamment lorsque l'on doit effectuer des mesures photométriques (7) de connaître certaines caractéristiques du tube, en particulier la dynamique et le gain.

Nous en avons donc effectué une série de mesures afin de préciser ces différents paramètres.

II.2.1 - Etude de la dynamique du tube.

Nous avons utilisé le montage de la figure 13. La source utilisée est une lampe spectrale à vapeur de mercure basse-pression PHILIPS.

Pour étudier les caractéristiques du tube en lumière monochromatique, nous avons sélectionné une radiation lumineuse en utilisant notre spectromètre multicanal en monochromateur double. Un filtre atténuateur (KODAK WRATTEN Densité 3) placé sur le trajet du faisceau lumineux incident permet de se placer dans la partie linéaire de la courbe de réponse des détecteurs (photomultiplicateurs et tube R.C.A.).

Le miroir escamotable M permet de diriger le flux lumineux à mesurer soit sur le premier photomultiplicateur (PM_1) qui mesure le flux à l'entrée du tube R.C.A. soit sur le tube lui-même (la mesure du flux sortant du tube étant faible par le deuxième photomultiplicateur PM_2).

Les diaphragmes D_1 et D_2 placés sur les fenêtres d'entrée de PM_1 et du tube limitent la zone éclairée à la largeur de la raie spectrale issue du disperser.

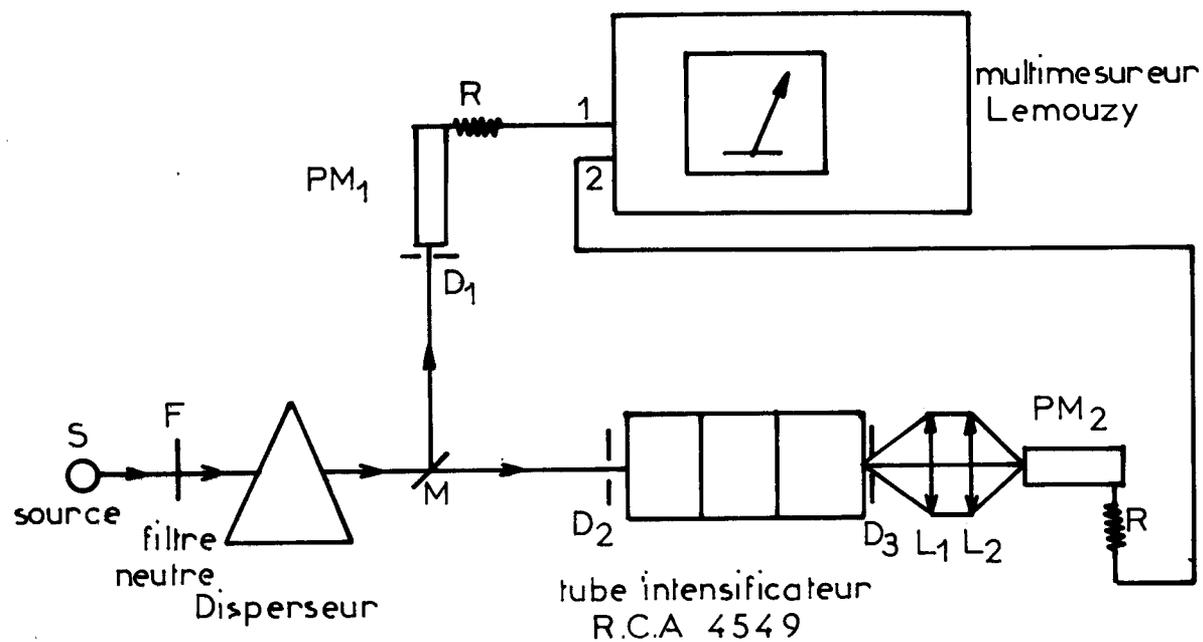


Fig: 13 Montage expérimental utilisé pour étudier les caractéristiques du tube intensificateur

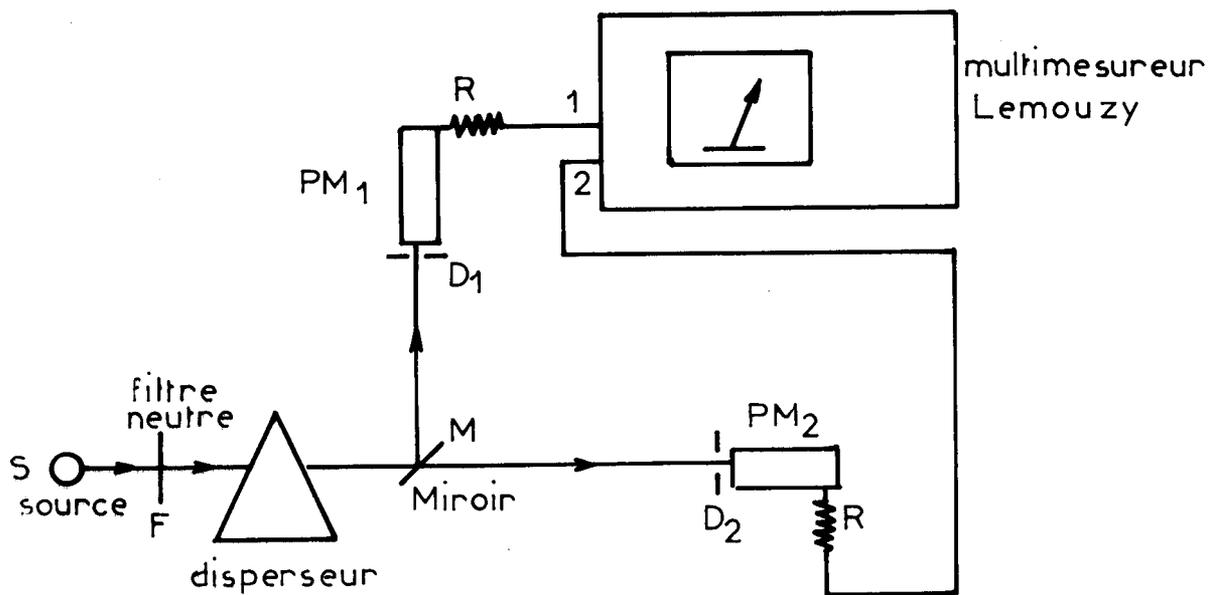


Fig: 14 Montage expérimental utilisé pour comparer la sensibilité des photomultiplicateurs.

Le diaphragme D_3 placé sur l'écran de sortie du tube, limite le bruit de fond du tube pour PM_2 à la région de l'écran fluorescent correspondant à l'image de la raie spectrale.

La combinaison optique L_1, L_2 reprend l'image formée sur l'écran de sortie pour la mesure du flux lumineux par PM_2 . Cette combinaison réalisée par deux objectifs ANGENIEUX-F = 50 mm, $f/0,95$ - est habituellement utilisée en sortie du tube ; aussi est-elle considérée comme faisant partie intégrante du tube pour nos mesures.

Les deux photomultiplicateurs utilisés sont des R.374 HAMAMATSU : photocathode S-20 - Sensibilité 80 $\mu A/m$. La tension d'alimentation des photomultiplicateurs pour nos séries de mesures est égale à 1000 V. Une résistance de charge de 20 $M\Omega$ placée dans le circuit de sortie du photomultiplicateur permet de prélever le signal (celui-ci est amplifié et mesuré à l'aide du multimesureur ERIC-LEMOUZY).

Résultats :

Les deux photomultiplicateurs R.374 n'ayant pas la même sensibilité, il est nécessaire d'effectuer une correction sur chacune des mesures. La première manipulation consiste donc à standardiser la méthode et pour cela, nous avons comparé les deux photomultiplicateurs en utilisant un montage similaire représenté par la figure 13.

Hypothèse de départ :

Nous supposons que les courbes de réponse en fonction de la longueur d'onde sont identiques pour les deux photomultiplicateurs, seules les valeurs de la sensibilité sont différentes.

Les résultats de la mesure pour deux longueurs d'onde $\lambda_1 = 4358 \text{ \AA}$ et $\lambda_2 = 5461 \text{ \AA}$ sont donnés par le tableau suivant dans lequel les mesures ont été effectuées à flux lumineux incident constant :

	(S+B) PM ₁	B PM ₁	I PM ₁	(S+B) PM ₂	B PM ₂	I PM ₂	$k = \frac{I_{PM_1}}{I_{PM_2}}$
$\lambda_1 = 4358 \text{ \AA}$	360 \pm 2,5mV	75 \pm 2,5mV	305 \pm 5 mV	90 \pm 2,5mV	15 \pm 2,5mV	75 \pm 5mV	4,1 \pm 0,3
$\lambda_2 = 5461 \text{ \AA}$	400 \pm 2,5mV	20 \pm 2,5mV	380 \pm 5 mV	100 \pm 2,5mV	12,5 \pm 2,5mV	87 \pm 5mV	4,3 \pm 0,3

Nous en déduisons que le photomultiplicateur désigné par PM₁ est environ 4 fois plus sensible que le photomultiplicateur PM₂. Nous admettons que ceci reste valable pour toutes les longueurs d'onde, ce qui ne constitue pas une trop mauvaise approximation.

Les coefficients k_{5461} et k_{4358} ainsi déterminées nous permettront d'apporter une correction aux valeurs mesurées pour chacun des photomultiplicateurs.

Dynamique du tube :

Les mesures ont été faites à $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ et à gain constant (tension d'alimentation du tube : 6,6 V), en faisant varier le flux lumineux incident grâce à une série de filtres neutres atténuateurs placés devant la fente d'entrée du système dispersif.

Les valeurs expérimentales obtenues pour I_{PM_2} ont été corrigées pour donner $I'_{PM_2} = k_{5461} \times I_{PM_2}$

Nous avons pu alors tracer la courbe $I'_{PM_2} = f(I_{PM_1})$ qui représente l'évolution du flux lumineux sortant du tube intensificateur en fonction du flux lumineux incident (Fig. 15). La partie linéaire de la courbe ainsi définie nous permet d'évaluer la dynamique du tube à $\lambda = 5461 \text{ \AA}$.

BARDES (7) définit la dynamique d'un tube intensificateur d'images comme l'étendue de la plage dans laquelle la réponse du tube (luminance de l'écran en fonction de l'éclairement de la photocathode) est linéaire, donc où le gain G_L du tube intensificateur est égal à une constante. Sur la courbe de la figure 15, nous pouvons définir un intervalle sur lequel la réponse du tube (flux lumineux sortant de l'écran fluorescent en fonction du flux incident sur la photocathode) est linéaire. Dans cet intervalle, le gain du tube est constant. Ceci nous donne un ordre de grandeur de la dynamique de notre tube au voisinage de $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ soit ≈ 290 .

Nous avons répété l'expérience en ne conservant que le diaphragme placé devant le photomultiplicateur PM_2 (en sortie du tube intensificateur). La courbe de la figure 16 illustre les résultats obtenus pour $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ et $V = 5 \text{ V}$. Nous obtenons une dynamique sensiblement égale à la précédente, soit ≈ 300 .

Cette expérience nous permet de préciser les conditions dans lesquelles nous devons travailler si nous voulons nous situer dans la partie linéaire de la courbe de réponse du tube utilisé.

II.2.2 - Calcul du gain photonique du tube R.C.A. 4549.

On peut définir le gain photonique du tube pour une longueur d'onde donnée comme le rapport entre le nombre de photons émis par l'écran fluorescent de sortie au nombre de photons incidents (de

Dynamique du tube R.C.A 4549 N°7124-1394
à $\lambda = 5461\text{\AA}$ et $v = 6,6\text{v}$

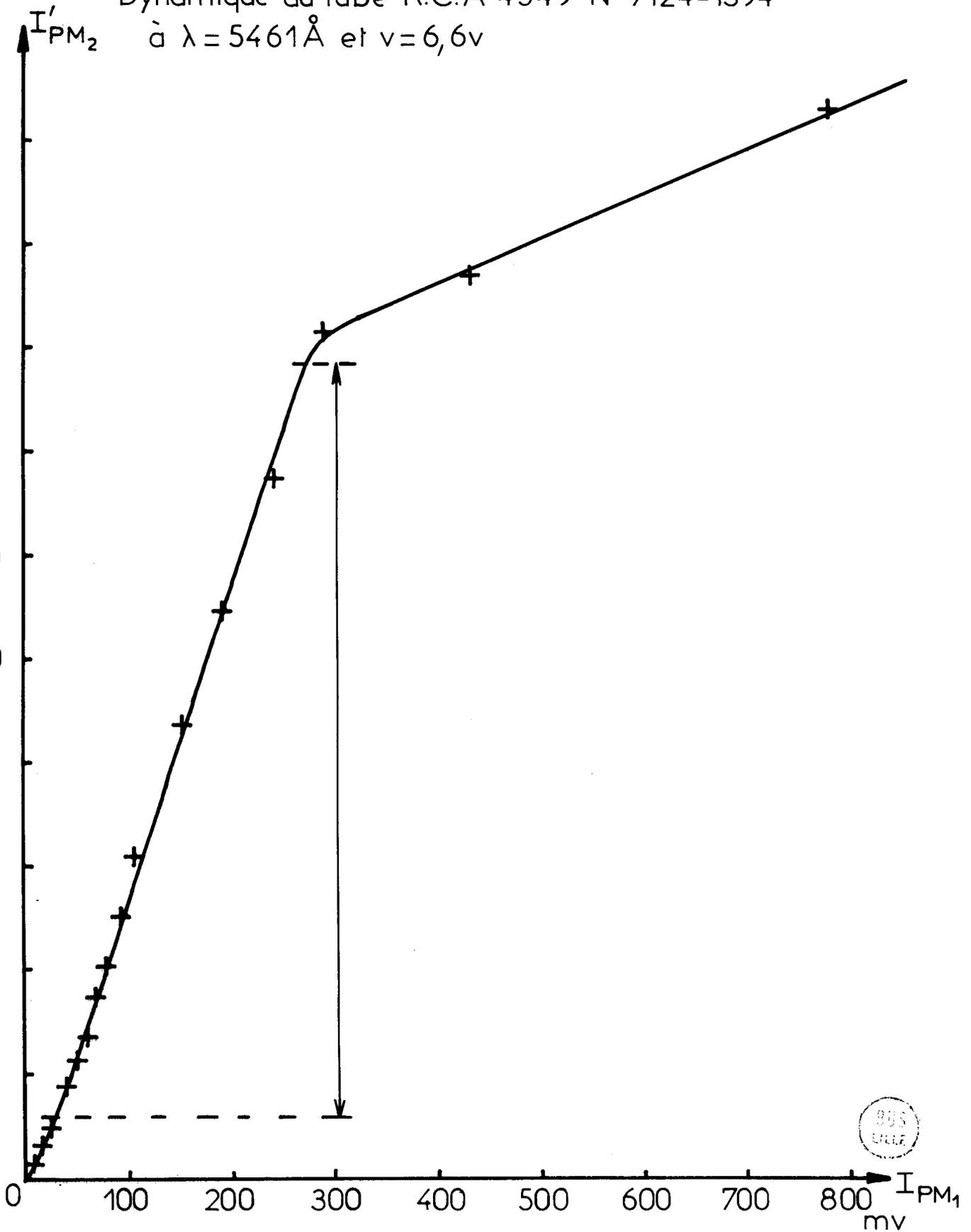


Fig. 15



Dynamique du tube R.C.A 4549 N° 7124-1394
à $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ et $v = 5v$

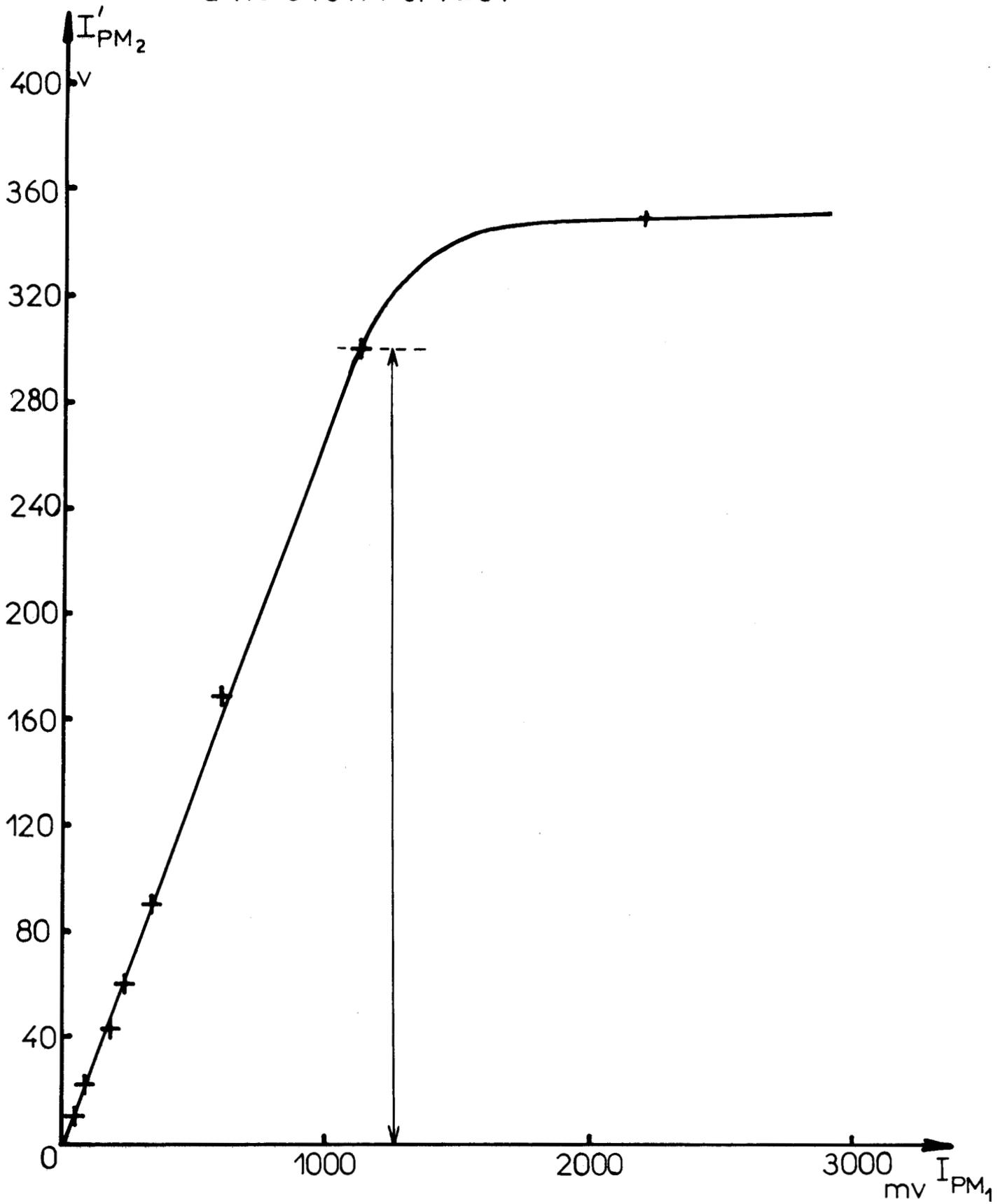


Fig. 16



longueur d'onde λ) sur la photocathode d'entrée (8).

Si l'on postule un rendement de conversion énergétique de 10 % au niveau de l'écran fluorescent, on peut alors calculer le gain photonique du tube utilisé.

Nous avons indiqué sur le schéma de la figure 5 les caractéristiques du tube utilisé. La courbe d'émission spectrale de l'écran fluorescent P 20 du tube R.C.A. 4549 est représenté sur la figure 12. Pour le calcul du gain photonique, nous postulerons une émission quasi-monochromatique de l'écran.

Si l'on se fixe $\lambda = 5600 \text{ \AA}$ pour le calcul, on a pour cette longueur d'onde une sensibilité évaluée à $\sigma : 40,9 \text{ mA/W}$ pour la photocathode S 20 R (courbe 11). L'efficacité quantique de la photocathode S 20 R est donnée par la relation :

$$S \% = 123,95 \times \frac{\sigma(\lambda)}{\lambda} \quad \text{où } \sigma(\lambda) \text{ est la sensibilité en mA/W}$$

λ la longueur d'onde en nm

soit ici :

$$S_{5600} = 123,95 \times \frac{40,9}{560} \approx 9\%$$

soit un photoélectron émis par la première photocathode S 20 R ; accéléré sous une ddp de 14,6 kv, il acquiert une énergie égale à :

$$W_e = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 14600 = 2,336 \cdot 10^{-15} \text{ J.}$$

Cet électron en frappant l'écran fluorescent va donner naissance à un certain nombre de photons ; si l'on suppose le rendement de conversion énergétique de l'écran fluorescent égal à 10 %, on peut calculer le nombre de photons émis au voisinage du maximum

d'émission de l'écran ($\lambda = 5600 \text{ \AA}$) soit :

$$N_{\nu_1}^{5600} = \frac{W_e \cdot 0,1}{h \nu} = \frac{2,336 \cdot 10^{-15} \cdot 0,1 \cdot 5600 \cdot 10^{-10}}{6,625 \cdot 10^{-34} \cdot 310^8} = 6,58 \cdot 10^2$$

Ces photons sont transmis par les fibres optiques vers la photocathode de l'étage suivant. Les pertes de lumière par transmission et par réflexion sont évaluées à 4 % (évaluation du constructeur). Le flux de photons transmis est donc égal à :

$$N_{\nu_1}^{5600} \cdot 0,96 = 6,58 \cdot 10^2 \cdot 0,96 \approx 631$$

Le calcul du nombre de photons émis pour le deuxième et le troisième étage est identique, on obtient ainsi :

$$N_{\nu_2}^{5600} = 349\,463 \text{ pour le deuxième étage.}$$

$$N_{\nu_3}^{5600} = 2,16 \cdot 10^7 \text{ pour le troisième étage.}$$

Un photoélectron émis par la première photocathode S 20 correspond à $\frac{1}{0,09} = 11,11$ photons de longueur d'onde 5600 \AA et, compte-tenu des pertes de lumière dans les fibres optiques, à un flux à l'entrée de : $N_0^{5600} = 11,11 + 11,11 \cdot 0,04 = 11,56$ photons. On peut alors évaluer le gain photonique du tube à $\lambda = 5600 \text{ \AA}$:

$$G_{\nu}^{5600} = \frac{N_{\nu_3}^{5600}}{N_0^{5600}} = \frac{2,16 \cdot 10^7}{11,56} = 1,87 \cdot 10^6$$

Au voisinage du maximum de sensibilité de la photocathode, on aurait (type A) :

$$G_{\nu}^{4600} = \frac{2,16 \cdot 10^7}{8,3} = 2,6 \cdot 10^6$$

10^6 constitue donc un ordre de grandeur du gain photonique d'un tel système.

En pratique, il faut tenir compte de la transmission de l'optique utilisée en sortie du tube et qui est d'environ 7 %, ce qui nous donne un gain photonique réel de l'ordre de 10^5 .

Par ailleurs, le gain photonique intrinsèque du tube ($\sim 10^6$) pourrait être exploité d'une façon plus rationnelle en utilisant des récepteurs secondaires placés directement en contact avec les fibres optiques dont est muni l'écran de sortie du tube (le taux de lumière collectée est alors supérieur à celui qui est obtenu en utilisant la combinaison optique classique).

Dans le cas des tubes intensificateurs d'images, le gain photonique n'est généralement pas mentionné par le constructeur qui préfère utiliser la notion de gain en luminance défini précédemment, ce dernier étant mesuré à l'aide d'une source lumineuse dont la répartition énergétique en fonction de la longueur d'onde correspond à une température de couleur donnée.

Nous allons maintenant déterminer le gain pratique apporté par le tube pour nos applications.

II.2.3 - Mesure du gain pratique du tube intensificateur R.C.A 4549 (n° 7124-1394)

- *Evaluation du gain pratique au voisinage de $\lambda = 5461 \overset{\circ}{\text{Å}}$
Variation avec la tension d'alimentation.*

Nous avons utilisé le montage décrit précédemment (Fig. 13) à flux incident constant, dans le but d'évaluer le gain pratique apporté par l'utilisation du tube. Nous avons interposé un filtre neutre atténuateur sur le trajet du faisceau lumineux incident pour nous situer dans la partie de la courbe de réponse correspondant à une zone où le tube n'est pas saturé. Les mesures ont été faites en faisant varier de 0 à 6,75 V la tension continue d'alimentation qui agit directement

sur le gain du tube (montage convertisseur-élevateur de tension), le flux lumineux incident restant sensiblement constant.

Les résultats sont représentés sur la courbe de la figure 17 où l'on a apporté la valeur du rapport $\frac{I_{PM2}}{I_{PM1}}$ en fonction de la tension d'alimentation du tube intensificateur.

On remarque que le gain du tube est négligeable au-dessous d'une certaine tension d'alimentation (seuil à environ 3 V) et augmente progressivement pour devenir sensiblement linéaire à partir de 5,5 V.

- Evaluation du gain pratique du tube au voisinage de $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ et $\lambda = 4916 \text{ \AA}$.

Les mesures ont été effectuées en utilisant le même montage que précédemment ($V = 5,5 \text{ V}$). Les résultats des mesures figurent dans le tableau suivant :

- $\lambda = 4358 \text{ \AA}$:

$(S+B)_{PM1}$	B_{PM1}	I_{PM1}	$(S+B)_{PM2}$	B_{PM2}	I_{PM2}	I'_{PM2} $= k_{4358} \times I_{PM2}$	$G' = \frac{I'_{PM2}}{I_{PM1}}$
305 ± 2,5mV	50 ± 2,5mV	255 ± 5mV	37 ± 0,5 V	560 ± 5mV	36,4 ± 0,5V	149 V	535

- $\lambda = 4916 \text{ \AA}$ ($\lambda \text{ max.} = 4600 \text{ \AA}$)

$(S+B)_{PM1}$	B_{PM1}	I_{PM1}	$(S+B)_{PM2}$	B_{PM2}	I_{PM2}	I'_{PM2} $= k_{4916} \times I_{PM2}$	$G' = \frac{I'_{PM2}}{I_{PM1}}$
175 ± 2,5mV	25 ± 2,5mV	150 ± 5mV	31 ± 0,5 V	395 ± 2,5mV	30,6 ± 0,5V	128 V	855

Si l'on veut comparer entre elles les différentes valeurs du gain ainsi obtenues, il faut tenir compte de la réponse du photomultiplicateur utilisé pour effectuer les mesures d'où le tableau suivant :

$\lambda \text{ \AA}$	4358	4916	5461
$S \text{ mA/W}$	50,1	45,1	35,3
$E \%$	14,25	12,1	8
k_λ	1	0,85	0,56
G'	585	355	485
G''	585	727	272

PM R 374 HAMAMATSU

- Photocathode : couche multicalca-line : Domaine d'utilisation 1800-8500 \AA (maximum de sensibilité de la photocathode vers 4200 \AA : 80 $\mu \text{ A/m}$)
- S : sensibilité de la photocathode
- E : efficacité quantique de la photocathode
- k_λ : facteur de normalisation

On retrouve ainsi pour les valeurs du gain, l'ordre croissant correspondant à la courbe de réponse de la photocathode S 20 (A) du tube R.C.A. soit :

$\lambda \text{ \AA}$	4358	4916	5461
$S \text{ mA/W}$	47,87	48,97	41,81
G''	585	725	272

En conclusion, cette série de mesure effectuées sur le tube intensificateur d'images R.C.A. 4549 utilisé dans notre laboratoire nous a permis de préciser, d'une part la dynamique de ce récepteur, et d'autre part, le gain pratique apporté dans nos applications par un tel dispositif.

La dynamique exprime l'intervalle d'intensité correspondant à deux signaux extrêmes, à l'intérieur duquel le gain du tube est constant ; tout signal, dont l'intensité est située dans cet intervalle, est donc amplifié sans distorsion. La dynamique du tube utilisé est évalué à 300, ce qui signifie que le rapport d'intensité de deux signaux amplifiés simultanément et sans distorsion est au maximum égal à 300.

Le gain pratique du tube R.C.A. 4549 est de l'ordre de 1500 à $\lambda = 4916 \text{ \AA}$, c'est-à-dire au voisinage du maximum de sensibilité de la photocathode. La courbe utilisant la variation de ce gain avec la tension d'alimentation (Fig. 17) montre qu'au delà d'une certaine valeur ($\approx 5,5 \text{ V}$) cette variation devient sensiblement linéaire, et qu'en deçà de 3 V, le gain pratique est sensiblement égal à zéro.

Ces caractéristiques sont importantes lorsque l'on désire utiliser le tube dans de bonnes conditions.

II.2.4 - Résolution spatiale du tube intensificateur R.C.A. type 4549.

La limite de résolution spatiale du tube intensificateur traduit la finesse des détails de l'image que l'on peut observer sur l'écran fluorescent de sortie. Toutefois, cette grandeur ne peut servir à caractériser seule le pouvoir résolvant du tube car son évaluation dépend du contraste de l'image. Aussi a-t'on été amené à introduire une nouvelle grandeur, la fonction de transfert de modulation.

Le tube intensificateur utilisé est du type "cascade" : 3 étages identiques, représentant chacun un convertisseur, sont en effet utilisés pour constituer la structure amplificatrice. Ceci n'est pas sans affecter la qualité de l'image finale ainsi obtenue : la juxtaposition de deux "galettes" de fibres optiques (celle de l'écran fluorescent de sortie d'un étage amplificateur et celle de la photocathode de l'étage suivant)

provoque une rupture dans la continuité du système, les fibres optiques de l'une des "galettes" n'étant pas nécessairement en coïncidence avec les fibres de l'autre "galette". On aboutit ainsi à une perte de définition par rapport à ce que l'on peut obtenir avec un seul étage.

D'autre part, si l'utilisation de fibres optiques permet d'atténuer la diffusion de la lumière au niveau du matériau fluorescent, cette dernière n'est pas supprimée complètement pour autant. Les caractéristiques du transfert de modulation rendent compte de ces effets sur la microstructure de l'image : des mires sinusoïdales à pas variables sont observées avec le tube intensificateur et l'image obtenue sur l'écran de sortie est enregistrée sur un film placé directement en contact avec les fibres optiques. La restitution du contraste de la mire au niveau du film diminue à mesure que la fréquence spatiale augmente, et cette diminution du contraste, mesurée au densitomètre, est représentée graphiquement par le transfert de modulation.

La figure 18 représente la variation du transfert de modulation avec la fréquence spatiale pour le tube R.C.A. 4549. Nous pouvons voir que le contraste diminue très vite à mesure que la fréquence spatiale augmente.

Le pouvoir résolvant du tube est évalué à 35 paires de lignes/mm, valeur inférieure à celles que l'on peut obtenir avec un récepteur photographique d'usage courant (voir tableau IV). Pour que la comparaison ait un sens, il faut toutefois préciser que notre problème étant soit la rapidité d'enregistrement, soit la détection à très bas niveaux, nous utilisons des émulsions photographiques "rapides" (400 ASA) dont le pouvoir résolvant est de l'ordre de 60 paires de lignes par mm.

Les figures 19 et 20 représentent les enregistrements microdensitométriques des clichés obtenus en photographiant l'écran fluorescent de sortie du tube R.C.A. 4549 (Emulsion utilisée : ILFORD HP4 ASA).

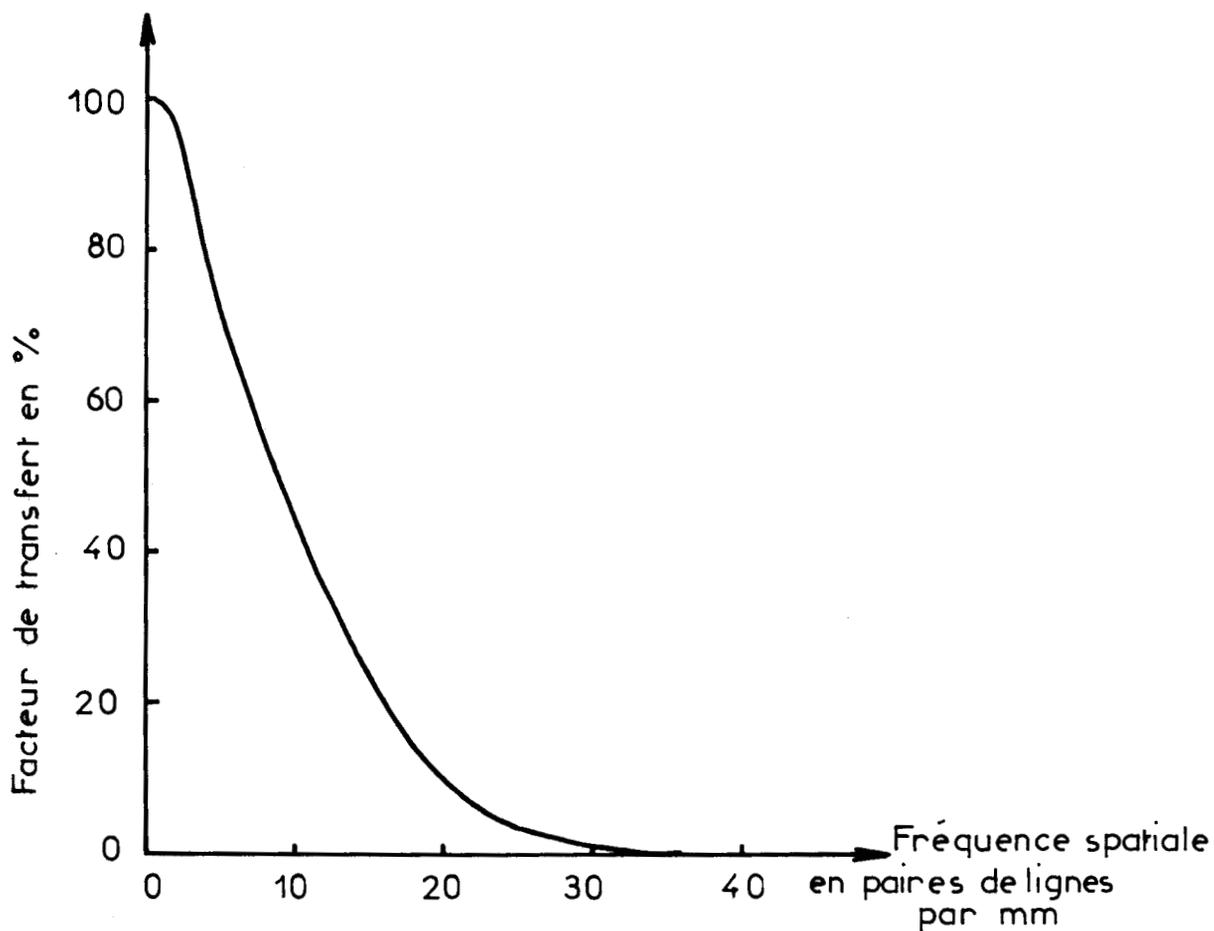


Fig:18 Evolution de la fonction de transfert de modulation du tube R.C.A. en fonction de la fréquence spatiale.



Emulsions	Domaine d'utilisation	Facteur de contraste	Résolution traits p.mm	Rapidité ASA	Caractères particuliers
Kodak 0250 Polaroid	2400-5800		555	3	U.V.
Polascope 510	3800-6500	> 2	14 à 22	10 000	
Polaroid IR 413	? - 9000		20 à 30	800	I-R
Kodak IR 135	6800-9200	0,56 à 2,4	40	400	I-R
Kodak IR aérogaphic	6800-9200		80	125	{ prises de vue à haute altitude
Gevapan 36	3700-6700		90	250	
Polaroid 55 PN	?	{ P: 1,57 N: 0,66	{ P: 30 N: 150	50	{ développement instantané N: négatif P: positif
Kodak Plus X Pan	3700-6700		140	125	
Agfa Isopan IFF13	4000-6500		185	16	
Kodak microfile	{ O: j.q. 6000 P: j.q. 7100	3,5	{ O: 180 P: 500	6	{ O: orthochro- matique P: pan chromatique

Tableau : IV - Caractéristiques de quelques émulsions photographiques.



Enregistrements des clichés obtenus à l'aide du monochromateur à réseau
holographique concave équipé du tube intensificateur d'images RCA 4549

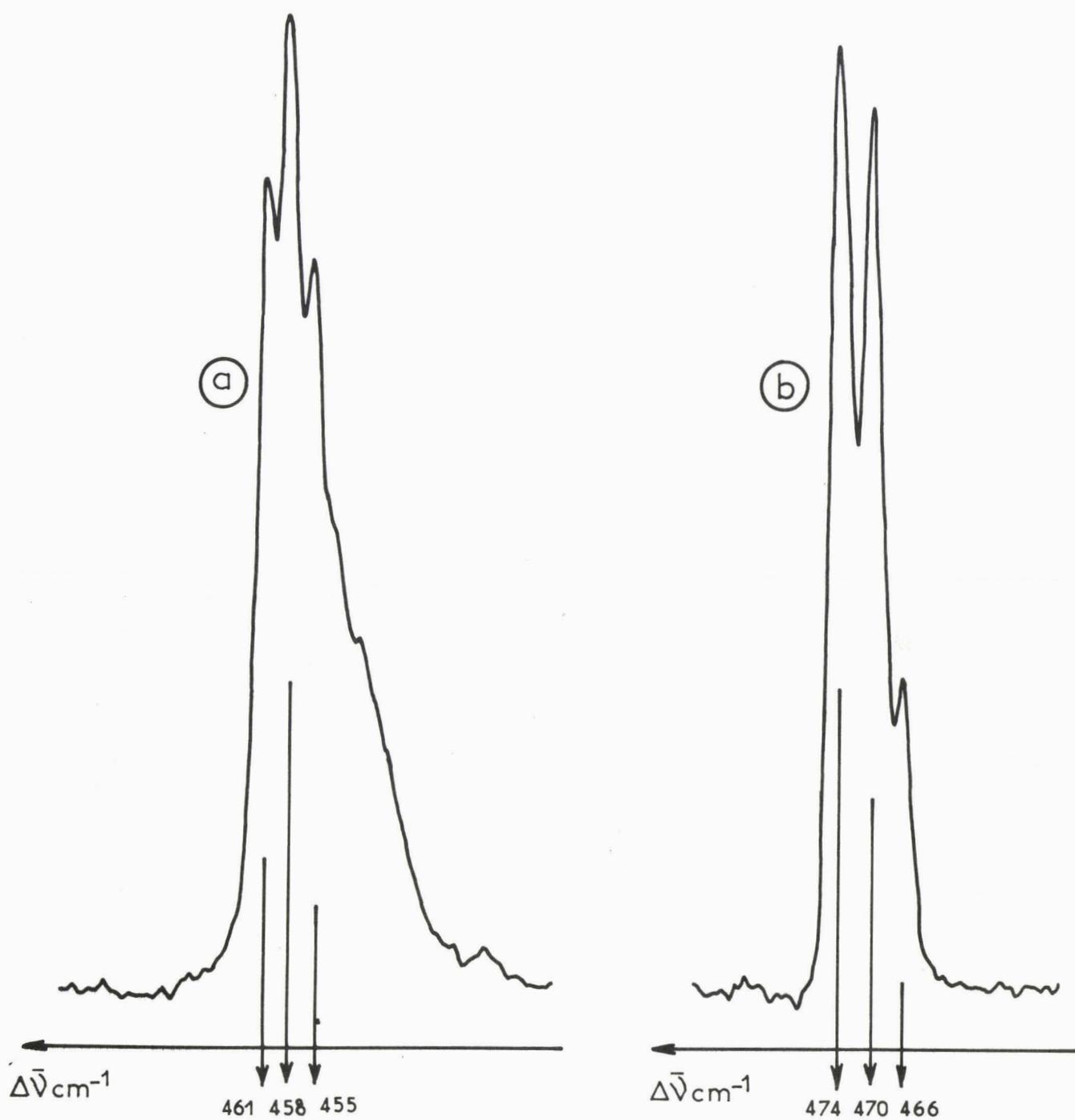
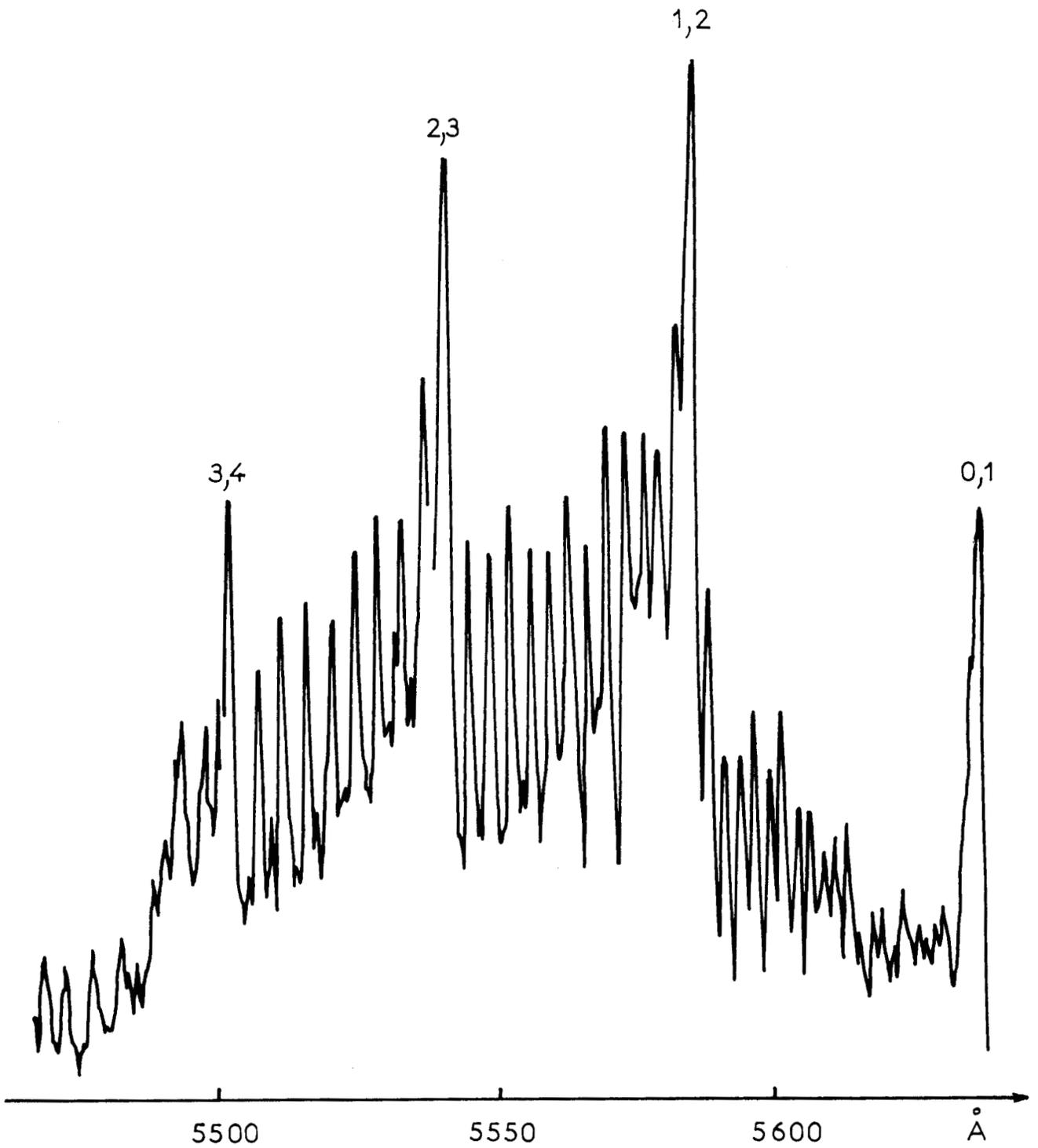


Fig:19

Structure fine des raies de vibration totalement
symétrique a - de CCl_4
b - de BCl_3





BUS
LILLE

Fig. 20 Enregistrement microdensitométrique de la séquence $\Delta v = -1$ du système ($A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$) de C_2

Nous avons enregistré à l'aide d'un montage spectrographique de focale 1000 mm mis au point par M. LECLERCQ (9) et utilisant un réseau holographique concave JOBIN et YVON type IV à 2000 traits/mm, la structure fine des raies de vibration totalement symétrique du tétrachlorure de carbone et du trichlorure de Bore (Fig. 19).

La figure 20 représente l'enregistrement du spectre d'émission électronique correspondant à la séquence $(v'-v'') = -1$ du système $A^3 \Pi_g - X^3 \Pi_u$ de C_2 sous une pression de 0,2 Torr. Cet enregistrement a été réalisé en collaboration avec O. DESSAUX, J.M. SELLE (10) à l'aide du spectromètre multicanal de focale 400 mm mis au point dans notre laboratoire en utilisant la combinaison de réseaux 300-1800 t/mm. Ces deux exemples illustrent bien la qualité des images que l'on peut obtenir à l'aide du tube intensificateur.

II.3 - EXPLOITATION DE L'INFORMATION DELIVREE PAR LE TUBE INTENSIFICATEUR.

Qu'il s'agisse d'une observation en lumière globale (on analyse la lumière émise par le phénomène sans faire appel à un système dispersif ou à des filtres) ou d'une analyse spectrale, l'image formée sur l'écran fluorescent de sortie du tube nécessite pour être exploitée commodément, l'utilisation d'un récepteur secondaire jouant le rôle d'analyseur d'images.

Nous distinguerons deux types de récepteurs secondaires habituellement utilisés en sortie du tube intensificateur : l'émulsion photographique et le tube analyseur de télévision.

II.3.1 - L'émulsion photographique utilisée comme récepteur secondaire.

Malgré son faible rendement quantique, l'émulsion photographique s'avère d'une utilisation fort commode lorsqu'il s'agit de conserver et d'exploiter l'information délivrée par le tube intensificateur. La faible sensibilité quantique des émulsions est compensée en partie par le

gain photonique important apporté par le tube intensificateur et il est alors possible de diminuer considérablement le temps de pose.

Dans certains cas, lorsque la luminosité du phénomène est vraiment très faible et nécessite une amplification importante, on peut espérer tirer parti de l'aspect aléatoire qui caractérise le bruit photonique de l'image formée sur l'écran fluorescent du tube. Ceci n'est possible que lorsque le phénomène à étudier est stationnaire, ou reproductible dans le cas d'impulsions lumineuses. Il est alors souhaitable de prendre plusieurs clichés successifs de la même image ; on montre en effet que si le nombre de clichés est multiplié par N , le rapport Signal/Bruit caractérisant la qualité de l'image ainsi obtenue est multiplié par \sqrt{N} (1). On peut ainsi par cette méthode, améliorer sensiblement la qualité de l'image lorsque les conditions de luminosité sont par trop difficiles.

Par ailleurs, on dispose actuellement d'une grande variété d'émulsions photographiques ce qui rend le choix plus aisé (cf. tableau des sensibilités d'émulsions). Nous utilisons habituellement pour photographier l'écran de sortie du tube, un appareil photographique classique muni d'une optique à grande ouverture ($f/95 - F = 50$ mm) et travaillant au grandissement 1.

Lorsqu'un grandissement 1 est nécessaire, la solution ordinairement adoptée est d'utiliser deux objectifs classiques à grande ouverture, conçus pour travailler avec un objet situé à l'infini (pour lequel ils sont bien corrigés des aberrations conventionnelles), et montés tête-bêche de telle sorte que les deux optiques travaillent dans des conditions correctes.

Ceci présente un énorme avantage : on dispose d'une grande variété de focales et d'ouverture dans ce domaine, et qui existent couramment pour un prix abordable.

Il existe néanmoins un inconvénient, qui réside dans l'effet de vignettage observé sur les bords de l'image (12) ; ici, cet effet n'est pas gênant car nous n'utilisons pas toute la surface de l'écran fluorescent ($11,1 \text{ cm}^2$ ce qui correspond à un diamètre de 37,5 mm) compte-tenu de la distorsion en "croissant" commune à ce type de tube, nous définissons une surface utile plus petite, exempte de distorsion ($1,6 \text{ cm}^2$, ce qui correspond à un diamètre de 14 mm). L'image ainsi obtenue sur le négatif peut être exploitée telle quelle, c'est-à-dire en tirant un positif sur papier, dans le cas de l'étude en lumière globale par exemple, ou fournir l'enregistrement microdensitométrique correspondant, dans le cas d'une analyse spectrale.

Le tube R.C.A. 4549 étant muni en sortie de fibres optiques, il est possible de réaliser un couplage direct en plaquant simplement l'émulsion photographique sur la surface de sortie du tube intensificateur. On s'affranchit ainsi des pertes de lumière importantes et des déformations éventuelles de l'image, consécutives à l'utilisation d'une optique intermédiaire.

L'utilisation de l'émulsion photographique en sortie du tube intensificateur amène une diminution de la dynamique de l'ensemble tube plus émulsion. Cette dynamique reste faible (de l'ordre de 100 (9) et ceci est dû principalement à deux causes :

- une diffusion des photons à l'intérieur du matériau constituant l'écran fluorescent de sortie du tube, ce qui influe également sur la résolution (cet effet est atténué si on utilise une sortie en fibres optiques (13).

- aux réflexions multiples sur la fenêtre sur laquelle est déposée le matériau fluorescent.

D'autre part, il faut mentionner l'écart à la loi de réciprocité commun à toutes les émulsions photographiques : le produit $E \cdot \Delta t$ de l'éclairement par le temps d'exposition n'est pas constant. Aussi faut-il prendre quelques précautions notamment lorsque l'on veut effectuer des mesures photométriques.

II.3.2 - Mesures photométriques à l'aide du tube intensificateur et de l'émulsion photographique.

On peut déduire de la densité mesurée en un point du film, la lamination (en $J.m^{-2}$) reçue par celui-ci, après étalonnage préalable du film considéré. Cet étalonnage nécessite toutefois quelques précautions élémentaires (13).

- Tout d'abord, en ce qui concerne l'exposition du sensitogramme, film placé derrière une échelle de densité étalonnée ; il est nécessaire d'utiliser pour réaliser ce sensitogramme une source étalonnée de répartition spectrale et de durée aussi voisines que possible de celles du phénomène à étudier.

- D'autre part, le développement de ce sensitogramme doit être effectué en même temps et dans les mêmes conditions que l'enregistrement du phénomène étudié.

- Enfin, les ouvertures des faisceaux lumineux dans l'appareil utilisé pour impressionner le sensitogramme (sensitomètre) dans le densitomètre et dans l'appareil de mesure (optiques associées au tube intensificateur d'images) devront être aussi voisines que possible.

La connaissance de la lamination au niveau du cliché conduit à celle de la luminance spectrale $B(\lambda)$ de la source étudiée, en utilisant la relation :

$$L = \frac{D \cdot T_2 \cdot \Pi \cdot G \cdot T_2 \cdot \Delta t}{\{\gamma_1^2 + 4n_1^2(1+\gamma_1^2)\} \{\gamma_2^2 + 4n_2^2(1+\gamma_2^2)\}} \times \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B(\lambda) \cdot T_a(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot T_1(\lambda) \cdot \lambda$$

où G = gain en luminance du tube intensificateur
 Δt = temps d'exposition
 T_a = transmission de l'atmosphère
 $S_{(\lambda)}$ = sensibilité spectrale de la photocathode
 n_1 = ouverture numérique
 γ_1 = grandissement
 T_1 = transmission } pour l'optique d'entrée

n_2 = ouverture numérique
 γ_2 = grandissement
 T_2 = transmission } pour l'optique de sortie

Si $B(\lambda)$ n'est pas constant sur l'intervalle spectral étudié, il faut faire une hypothèse sur la répartition spectrale de la source.

L'utilisation du tube intensificateur pour des mesures photométriques suppose :

1° que les paramètres figurant dans la relation précédente soient mesurés avec une précision compatible avec la précision finale recherchée pour la mesure en question ;

2° que ces paramètres conservent pour toutes mesures et pour tout point de l'image les valeurs déterminées par l'étalonnage. Cette dernière condition est rarement remplie sur les tubes commerciaux disponibles actuellement et il faut alors apporter des corrections aux mesures ainsi effectuées.

D'autre part, l'utilisation du tube à des fins photométriques suppose que le gain défini et mesuré conservé bien la même valeur pour la mesure considérée ; cela implique que le tube est utilisé dans la zone de linéarité pour tous les niveaux d'éclairement

présents dans l'image formée sur la photocathode (étant donné la faible dynamique de l'ensemble tube + film, on sera parfois amené à exploiter les zones saturées en se reportant aux courbes d'étalonnage).

Le gain du tube intensificateur doit, en outre, être constant sur toute la surface utilisée pour la formation de l'image. Or, peu de tubes intensificateur répondent à cette condition avec une précision suffisante, il sera donc nécessaire d'effectuer un étalonnage pour exploiter correctement la mesure.

On voit donc qu'il est nécessaire de prendre un certain nombre de précautions si l'on veut donner un sens aux mesures photométriques effectuées avec le tube intensificateur.

II.3.3 - Utilisation des tubes analyseurs de télévision comme récepteur secondaire.

Il est possible d'utiliser en sortie du tube intensificateur, en remplacement de l'émulsion photographique, un tube analyseur de télévision qui joue alors le rôle de récepteur secondaire.

L'utilisation d'un tel dispositif permet d'augmenter la sensibilité du système de détection car on bénéficie du gain propre au tube analyseur tout en présentant une grande commodité d'emploi (permet l'utilisation de toutes les techniques de télévision, ce qui offre un énorme intérêt).

II.3.3.1 - Principe de fonctionnement des tubes analyseurs de télévision.

Les principaux systèmes analyseur de télévision peuvent être classés suivant le type de surface sensible utilisée ; celle-ci peut être, soit une photocathode (tube image ORTHICON (14,15) S.E.C. (17-18), S.I.T. (19-22), soit un photoconducteur (tube image VIDICON (23,24).

La figure 21 donne le schéma de principe du tube image VIDICON.

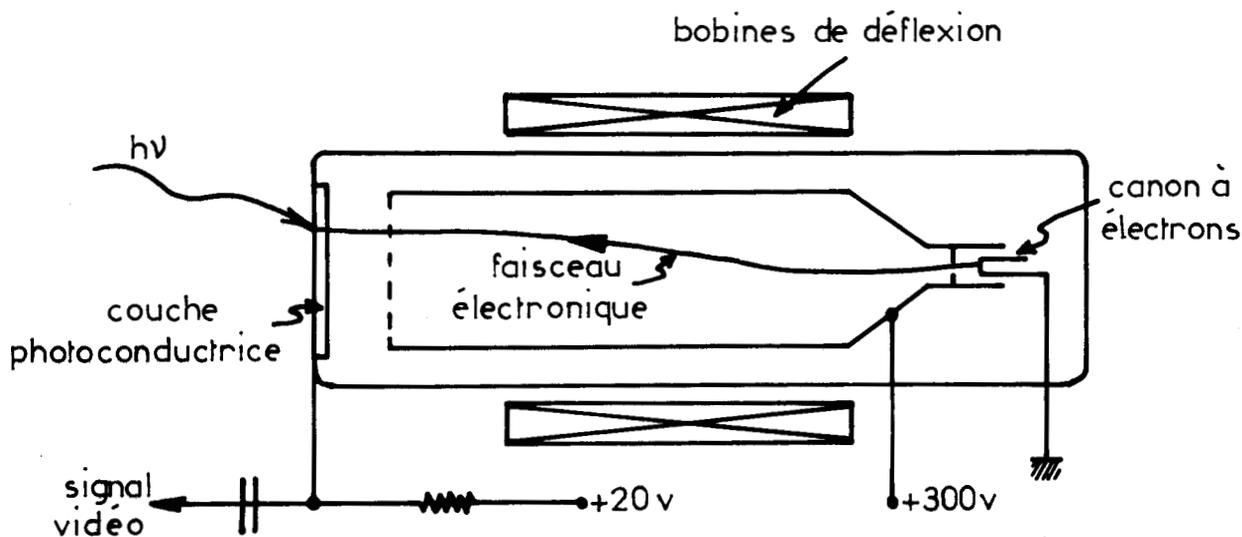


Fig: 21 Schéma de principe du tube vidicon

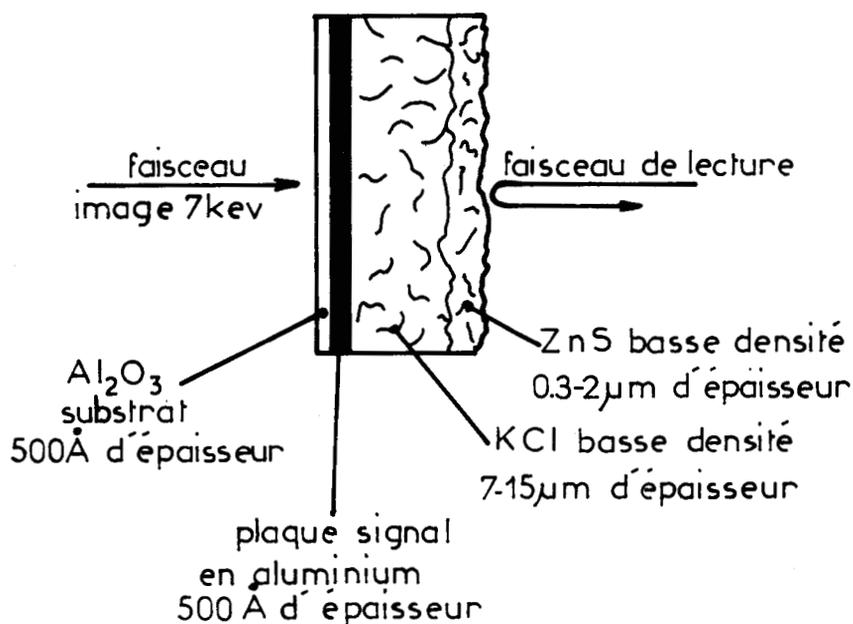


Fig: 22 Coupe schématique d'une cible de vidicon S.E.C

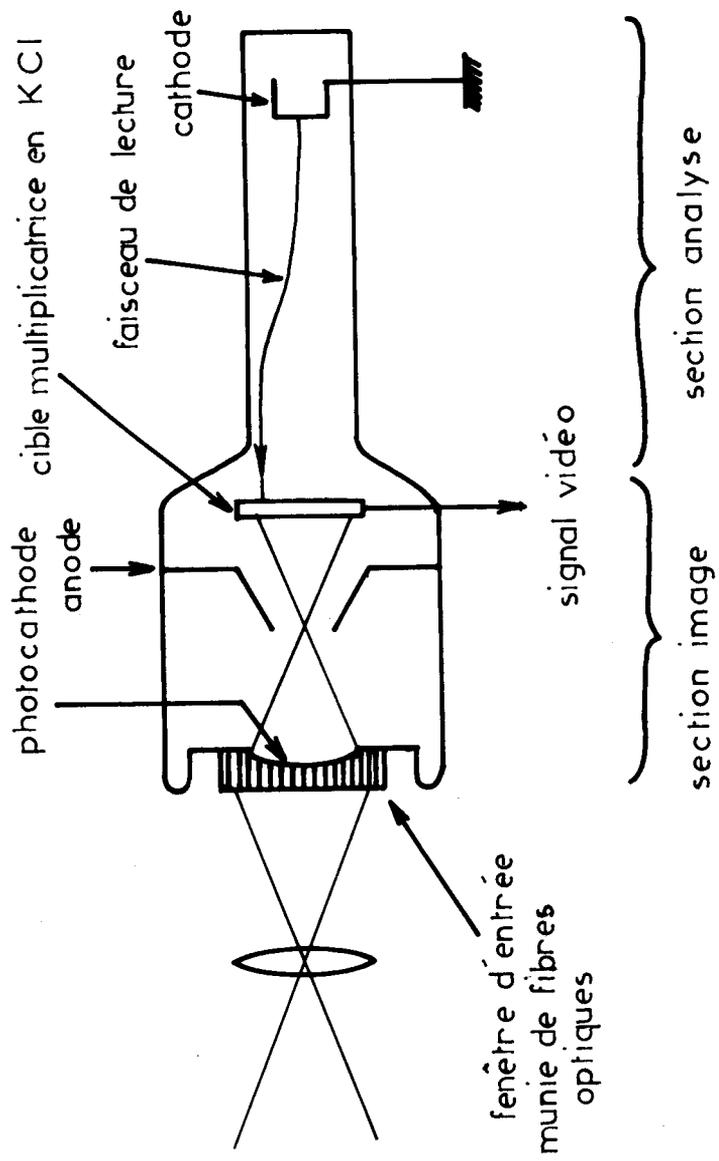


Fig: 23 Schéma de principe du VIDICON S.E.C



Tube image VIDICON :

L'image à analyser est focalisée sur la couche photoconductrice placée à l'entrée du tube. Lorsqu'aucun éclaircissement ne vient en perturber l'équilibre électrique, la couche photoconductrice est soumise à une différence de potentiel de 20 V par suite du dépôt de charges effectué par le faisceau d'électrons sur la face interne de la couche dont le potentiel se stabilise alors sur celui du canon à électrons.

En présence d'un flux de photons incidents, il se produit une décharge au sein du photoconducteur qui tend à neutraliser la différence de potentiel initiale. C'est la recharge de la couche par le faisceau d'analyse qui donne lieu dans le circuit extérieur, à un courant proportionnel à l'énergie des photons intégrés sur l'intervalle de temps qui sépare deux passages successifs du faisceau de lecture.

Tube analyseur S.E.C.

Nous utilisons actuellement dans notre laboratoire le tube analyseur S.E.C. (12) comme récepteur secondaire. Ce tube présente quelques différences avec le type de tube décrit précédemment.

La figure 23 représente le schéma de principe du VIDICON S.E.C. ; le tube comporte une photocathode munie de fibres optiques, une cible en KCl et un canon à électrons. L'image à analyser est focalisée sur la photocathode ; les photoélectrons émis sont accélérés et focalisés à leur tour sur la cible.

La partie active de cette cible est constituée par une fine couche de KCl de faible densité (voir figure 22) déposée sur une mince lame d'Aluminium servant d'électrodes de signal et portée à un potentiel positif par rapport à la couche active.

Principe de fonctionnement du tube S.E.C.

Les photoélectrons accélérés sous une tension d'environ 10 kV cèdent leur énergie en arrachant par émission secondaire à la partie active de la cible (KCl) des électrons qui sont collectés sur l'électrode de signal laissant des charges positives à l'intérieur de la cible ; ce processus est appelé conduction par électron secondaire (17-18).

La partie libre de la cible vue par le canon à électrons se charge ainsi proportionnellement au flux des photoélectrons reçus, le potentiel étant d'autant plus positif que la photocathode est éclairée.

Le balayage périodique de la cible par le canon à électrons permet de restabiliser celle-ci au potentiel de la cathode par neutralisation des charges positives sous l'apport d'électrons. L'impulsion de courant qui en résulte constitue le signal vidéo qui apparaît respectivement dans le circuit de l'électrode de signal.

II.3.3.2 - Propriétés du tube analyseur S.E.C. :

La très grande résistivité de la cible en KCl permet de conserver pendant un temps très long la distribution spatiale des charges : la cible présente un effet de mémoire.

Cet effet est mis à profit lorsque le bruit photonique devient trop important ce qui est le cas des très faibles niveaux lumineux ; il est alors intéressant de réduire le gain du tube (en diminuant la haute tension de l'étage image) et d'intégrer plusieurs trames successives ; ceci a pour effet de réduire la fluctuation quantique et d'accroître le rapport Signal/Bruit (le faisceau de lecture est alors interrompu pendant la durée d'intégration).

Donc en résumé, au niveau de la cible, on peut distinguer deux types de phénomènes :

a) Une phase de multiplication des charges par émission secondaire (avec un gain de l'ordre de 100 à 200) pendant la durée du phénomène lumineux, les charges ainsi créées sont mises en mémoire par la cible ;

b) une phase de lecture ultérieure, grâce au balayage de la cible par le pinceau d'électrons.

Ces deux phases sont indépendantes, le faisceau de lecture pouvant être interrompu à tout moment pour des temps d'intégration assez longs (pouvant aller jusqu'à plusieurs minutes).

II.3.3.3 - Exploitation du signal :

Le signal vidéo issu du tube analyseur d'images est visualisé sur un moniteur de télévision classique pour l'observation directe. L'exploitation de l'information peut se faire soit immédiatement, à la cadence de lecture de la cible, soit ici, 25 images par seconde, soit après mise en mémoire dans un enregistreur multicanaux (bandes magnétiques, tube à mémoire enregistreur (6), ordinateur). L'utilisation d'une mémoire externe peut alors permettre un traitement éventuel du signal. Lorsque la chaîne de détection constituée par le tube intensificateur et le tube analyseur d'images est utilisée à des fins spectroscopiques, le signal sortant du tube analyseur est habituellement exploité sur l'écran d'un oscilloscope. Nous avons déjà décrit dans un précédent mémoire (5) le processus utilisé pour exploiter l'information. Rappelons simplement qu'il existe deux façons de balayer la cible du tube analyseur :

- *parallèlement aux raies*, lorsque le rapport Signal/Bruit est faible. On utilise alors au mieux la luminosité du spectromètre puisqu'elle permet l'intégration du nombre total de photons contenus dans chaque élément spectral ;

- *perpendiculairement aux raies spectrales* : cette méthode permet l'analyse simultanée d'un très large domaine spectral lorsque le rapport Signal/Bruit est suffisant. Ce type de balayage est également utilisé lorsque l'on veut accroître la résolution temporelle du système.

II.3.3.4 - Résolution temporelle :

On peut en effet utiliser la propriété du système de détection qui est de conserver les caractéristiques géométriques de l'image formée sur la photocathode.

Le flux lumineux à analyser est focalisé sur un point de la fente d'entrée du spectromètre, il suffit alors de balayer la hauteur de fente utile pendant la durée du phénomène lumineux (le balayage optique peut être obtenu grâce à un prisme tournant autour d'un axe perpendiculaire à la fente d'entrée).

Les raies spectrales étant constituées par des images de la fente d'entrée, on peut affecter un temps à chaque point de cette fente, donc à chaque point d'une raie spectrale.

Au niveau de l'écran du moniteur de télévision, on retrouve ainsi une échelle des temps disposée dans le sens vertical. A chaque ligne de balayage correspond donc un temps t bien déterminé et il suffit d'extraire la ligne en question pour obtenir l'analyse spectrale du phénomène à l'instant t . (L'oscilloscope utilisé permet en effet de sélectionner chaque ligne de balayage grâce à une base de temps retardée).

CONCLUSION :

Les mesures effectuées sur le tube intensificateur utilisé dans notre laboratoire nous ont permis de préciser le gain pratique, la dynamique et le pouvoir résolvant d'un tel dispositif, caractéristiques qu'il est utile de connaître pour employer le tube dans de bonnes conditions. Le signal issu du tube intensificateur est exploité à l'aide d'un récep-

teur photographique ou d'un tube analyseur de télévision très sensible.

Nous avons vu également que l'utilisation conjointe du tube intensificateur et du tube analyseur d'images, tout en étant d'une grande souplesse d'emploi, permet d'accroître la sensibilité de détection du système d'une part, et la résolution temporelle d'autre part.

Le champ d'activité du tube intensificateur d'images se trouve ainsi étendu à d'autres domaines d'applications.

CHAPITRE II

BIBLIOGRAPHIE :

1 - M. BRIDOUX.

Thèse Lille, 1966.

2 - M. BRIDOUX.

Rev. Optique, 389, 8, 1967.

3 - M. BRIDOUX, M. DELHAYE.

Nouv. Rev. Opt. Appl. 1, 23, 1970.

4 - M. BRIDOUX, A. CHAPPUT, M. CRUNELLE, M. DELHAYE.

Proc. Third Int. Conf. on Raman Spectr.

REIMS, Sept. 1972, p. 65 Ed. HEYDEN & SON, London, N.Y.

5 - M. BRIDOUX, F. GRASE et H. TOURBEZ (Laboratoire des Méthodes Spectrochimiques)

M. CRUNELLE-CRAS et M. DELHAYE (Laboratoire de Spectroscopie Raman)
Review of the potentialities of fast electron-optical multichannel Raman spectroscopy.

J. BARBILLAT, M. BRIDOUX et A. DEFFONTAINE (laboratoire des Méthodes spectrochimiques)

PULSED RAMAN SPECTROSCOPY IN THE NEAR U.V. WITH AN ELECTRON-OPTICAL MULTICHANNEL SPECTROMETER.

4th Inter. Conf. on Raman Spectroscopy, Aug. 25-29 1974.

BRUNSWICK, U.S.A. (à paraître).

- 6 - H. TOURBEZ.
D.E.A. Lille 1972.
- 7 - J. BARDES, C. CHANCEL, P. JOURDE.
Act. Electron. 15, 4, 352-353, 1972.
- 8 - J. GRAF, M. FOUASSIER, R. POLAERT, G. SAVIN.
Adv. in EEP. 33, 145.
- 9 - M. LECLERCQ
Thèse Lille, 1975.
- 10 - M. BRIDOUX, O. DESSAUX, J.M. SELLE, H. TOURBEZ.
Can. J. of Spectros. (à paraître).
- 11 - G. BROUSSAUD.
Optoélectronique, p. 98 - Ed. MASSON & Cie.
J. MAX.
*Méthodes et techniques de Traitement du signal et applications
aux mesures physiques. Ed. MASSON & Cie.*
- 12 - C.G. WYNNE, M.J. KIDGER.
Adv. in EEP. 28, 759, 1969.
J.D. Mc GEE, R.W. AIREY, B.P. MARMA.
Adv. in EEP. 28, 89, 1969.
- 13 - J. BARDES, C. CHANCE, P. JOURDE.
Acta Electron. 15, 4, 351, 1972.
M. LEDUC.
Onde Electron. 50, 282-285, 1970.
- 14 - BARRY SINGER.
I.E.E. trans on Elect. Dev. 18, 11, 1016, 1971.

- 15 - G. BROUSSAUD.
Optoélectronique, p. 86. Ed. MASSON et Cie.
- 16 - G.W. GOETZE, A.H. BOERIO.
Proc. Inst. Elect. Electron Eng. 52, 1007, 1964.
K. SATO, M. TAKAHASHI.
Adv. in EEP. 33, 241.
- 17 - D. Mc. MULLAN, G.O. TOWLER.
Electron Lett. 4, 17 et 24, 1968.
- 18 - D. Mc. MULLAN, G.O. TOWLER.
Adv. in EEP, 28, 173, 1969.
- 19 - F.A. ROSELL.
J.opt.Soc.Amer. 59, 539, 1969.
- 20 - A. GIDE.
J. appl. opt. 9, 2230, 1970.
- 21 - A. ROSENBLATT.
Electronics. 42, 64, 1969.
- 22 - D.G. TAYLOR, P. SCHAGEN.
Adv. in EEP. 33, 945.
- 23 - J.A. HYNEK, G. BAKOS, J. DUNLAP, W. POWERS.
Adv. in EEP 22 B, 713, 1966.
- 24 - G. BROUSSAUD.
Optoélectronique, p.86, Ed. MASSON et Cie.
L.R. MALLING, J. DENTON ALLEN.
Adv. in EEP 22, B, 835, 1966
M. MARGOSHES.
Opt. Spectra, 4, 26, 1970.

CHAPITRE III

UTILISATION DU TUBE INTENSIFICATEUR D'IMAGES DANS L'ETUDE
SPATIALE DES PHENOMENES D'OXYDATION ET DE COMBUSTION.

INTRODUCTION

- III.1 - NECESSITE D'UNE ETUDE PHYSIQUE DE LA REACTION
- III.2 - METHODES UTILISEES POUR SUIVRE L'EVOLUTION SPATIALE DES PHENOMENES
D'OXYDATION ET DE COMBUSTION.
- III.3 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.
 - III.3.1 - Description de l'appareillage utilisé.
 - III.3.2 - Dispositif de visualisation.
- III.4 - PRESENTATION DES PHENOMENES ETUDIES.
- III.5 - OBSERVATION ET ENREGISTREMENT DES PHENOMENES A L'AIDE DU TUBE
INTENSIFICATEUR D'IMAGES.
 - III.5.1 - Cas des phénomènes d'oxydation et de combustion de
basse température.
 - III.5.2 - Cas des phénomènes d'oxydation et de combustion de
haute température.

CONCLUSION.

CHAPITRE III

UTILISATION DU TUBE INTENSIFICATEUR D'IMAGES DANS L'ETUDE SPATIALE DES PHENOMENES D'OXYDATION ET DE COMBUSTION.

INTRODUCTION :

Les phénomènes d'oxydation et de combustion des hydrocarbures s'avèrent d'une très grande complexité tant par la diversité de leurs comportements que par la grande variété des intermédiaires moléculaires et radicalaires mis en jeu au cours de la réaction.

Aussi ont-ils fait, et font-ils encore aujourd'hui plus que jamais, l'objet d'un grand nombre de travaux visant à préciser et à mieux connaître les divers mécanismes responsables de leur développement.

Le laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion que dirige Monsieur le Professeur LUCQUIN s'est attaché depuis un certain nombre d'années déjà à étudier en détail l'oxydation des composés hydrocarbonés par les méthodes dynamique et statique.

Lors d'une étude concernant l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et combustion en système statique non agité, au moyen de couples thermo-électriques, SAMERYSYN (1) s'est rendu compte de la nécessité de compléter les informations quasi-ponctuelles ainsi obtenues, par l'emploi d'une autre méthode basée sur l'évolution spatiale des phénomènes lumineux qui accompagnent ces réactions.

C'est ainsi qu'est née une étroite collaboration entre nos deux laboratoires, qui nous a permis de mettre au point une nouvelle méthode d'observation et d'enregistrement des phénomènes d'oxydation et de combustion, faisant appel au tube intensificateur d'images (2).

III.1 - NECESSITE D'UNE ETUDE PHYSIQUE DE LA REACTION :

L'étude de l'oxydation des hydrocarbures est essentiellement conduite dans le laboratoire, par la méthode statique, dans des conditions dites "non agitées". Il s'agit d'une adaptation de la méthode classique du "pyromètre" qui consiste à envoyer le mélange gazeux (comburant - combustible) dans un réacteur préalablement vidé et maintenu à température constante.

L'oxydation d'un hydrocarbure par l'oxygène se manifeste à l'échelle macroscopique, par une augmentation du nombre de moles, un transfert d'énergie radiatif et un effet thermique. Ces différentes manifestations qui accompagnent le phénomène d'oxydation se traduisent donc par une variation de pression, une émission lumineuse et une variation de température.

L'étude de l'évolution de chacun de ces paramètres peut donc permettre de suivre le comportement de la réaction, et conjointement avec l'analyse des produits formés au cours de l'oxydation, contribuer à la proposition d'un mécanisme réactionnel.

Il est nécessaire de faire une distinction entre les deux aspects fondamentaux, l'un physique et l'autre chimique, sous lesquels on doit envisager la réaction d'oxydation.

L'existence d'échanges thermiques pouvant avoir lieu sous différents modes (convection, conduction et rayonnement) doit être prise en considération si l'on veut décrire convenablement le phénomène.

KING (3) dès 1948, notait en effet le rôle essentiel que peuvent jouer les courants convectifs dans les phénomènes d'oxydation et de combustion. D'autre part, la présence de courants de convection dans un système réactionnel peut également expliquer l'obtention d'énergies d'activation globales apparemment plus élevées à basse température qu'à haute température, sans pour cela faire intervenir l'hypothèse d'un changement de mécanisme chimique.

L'étude systématique de l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et de combustion doit donc permettre de préciser le mode de transmission de la chaleur au cours de la réaction et s'avère nécessaire si l'on veut éviter toute erreur grossière d'interprétation.

Conjointement à une méthode thermométrique utilisée dans le laboratoire (4), nous avons été amenés (2) à exploiter l'émission lumineuse qui accompagne le phénomène d'oxydation.

Il faut toutefois souligner que l'intensité de cette émission est en général très faible, ce qui rend très difficile, voire impossible, l'observation et l'enregistrement dans des conditions satisfaisantes par les techniques conventionnelles.

Nous proposons donc une nouvelle méthode d'observation et d'enregistrement de ces phénomènes faisant appel au tube intensificateur d'images, décrit au Chapitre 1, et qui vient compléter une étude globale réalisée par SAMERYSYN (5) à l'aide d'un photomultiplicateur selon la méthode proposée par LUCQUIN (6) et perfectionnée par SOCHET (7).



III.2 - METHODES UTILISEES POUR SUIVRE L'EVOLUTION SPATIALE DES PHENOMENES D'OXYDATION ET DE COMBUSTION.

Différentes méthodes ont été proposées pour suivre l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et de combustion : les unes sont basées sur l'émission lumineuse apparaissant au cours de la réaction et permettent d'analyser ce qui se passe réellement à l'intérieur du réacteur (méthodes directes), les autres mettent à profit les variations des caractéristiques physiques du milieu réactionnel pour "matérialiser" cette évolution spatiale (méthodes indirectes).

Si les premières apparaissent comme les plus séduisantes, elles sont néanmoins les plus difficiles à mettre en œuvre, compte tenu de la faible intensité lumineuse mise en jeu. Aussi les secondes méthodes sont-elles plus volontiers utilisées, étant donné leur accès plus facile.

Ces dernières sont en général des méthodes optiques utilisant les variations d'indice du milieu réactionnel au cours de la réaction d'oxydation. Les méthodes les plus employées sont la méthode interférométrique et la méthode dite "des ombres" (8).

C'est ainsi que MELVIN (9) utilise la méthode "des ombres" pour suivre le développement et la propagation des fronts de flamme dans un réacteur cylindrique. Cette technique n'est utilisable qu'au dessous de 750°C car aux températures plus élevées, les méthodes basées sur les variations de l'indice de réfraction manquent de sensibilité. D'autre part, elle ne permet l'observation de la propagation de la flamme que suivant un diamètre.

MELVIN emploie également une méthode interférométrique (10) utilisant comme source lumineuse, un laser Hélium-Néon pour observer les transferts de chaleur transitoires par convection dans les explosions de mélanges gazeux H₂-air.

Ces méthodes permettent d'obtenir de précieuses informations sur l'aspect physique des phénomènes d'oxydation et de combustion. Toutefois, ce sont des méthodes indirectes qui ne permettent pas d'observer l'émission lumineuse proprement dite de la réaction.

L'utilisation d'un récepteur photoélectrique analyseur d'images à gain photonique élevé doit permettre l'observation et l'enregistrement de l'évolution spatiale de la réaction, malgré la faible intensité lumineuse du phénomène.

Nous avons vu au Chapitre I, le gain apporté par l'utilisation du tube intensificateur d'images à 3 étages dans la cinématographie des phénomènes de faible intensité lumineuse. C'est le gain photonique élevé d'un tel système qui nous a incité à coupler optiquement le tube intensificateur au montage initialement utilisé pour étudier les réactions d'oxydation et de combustion.

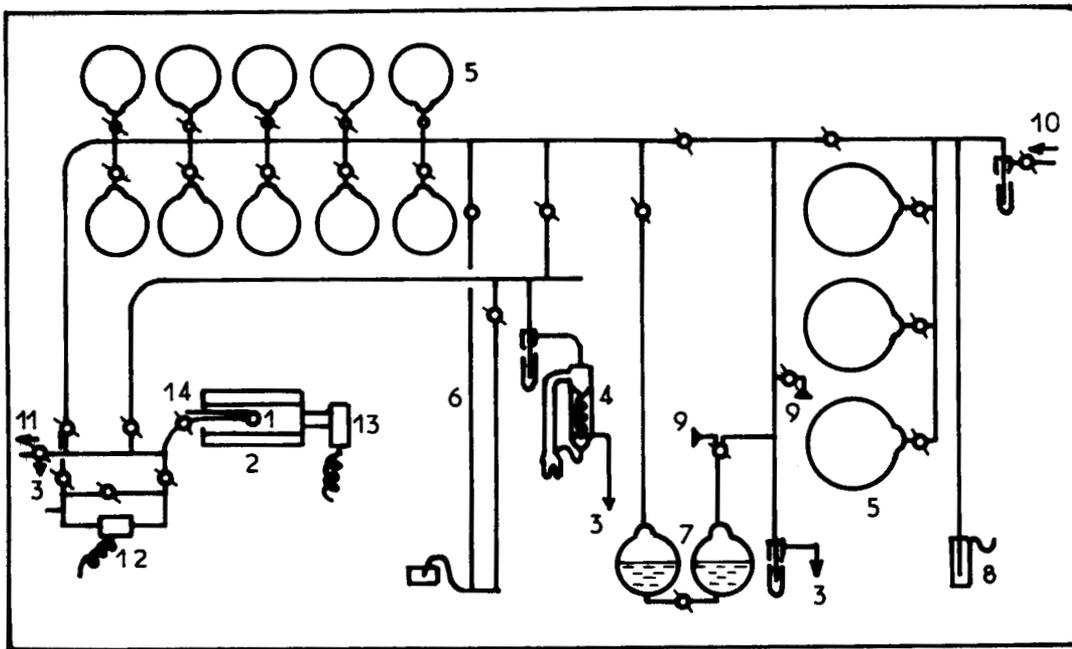
III.3 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

III.3.1 - Description de l'appareil utilisé :

Le schéma général de l'appareillage utilisé pour étudier les phénomènes d'oxydation et de combustion d'hydrocarbures en présence d'oxygène est représenté sur la figure 24.

Nous y distinguons :

- un réacteur, dans lequel le mélange gazeux est introduit, et où s'effectue la réaction ;
- trois installations de vide indépendantes ;
- une installation de stockage des gaz ;
- un manomètre à mercure et une "pompe TOPPLER".



- | | |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 1 - réacteur | 8 - soupape à mercure |
| 2 - four | 9 - entrée d'air |
| 3 - vide primaire et auxiliaire | 10 - remplissage des réserves |
| 4 - pompe à diffusion de mercure | 11 - vide auxiliaire et analyse |
| 5 - réserves de gaz | 12 - capteur de pression |
| 6 - manomètre à mercure | 13 - photo-multiplicateur |
| 7 - pompe Toppler | 14 - couples thermo-électriques |

Fig: 24 Schéma général de l'appareillage

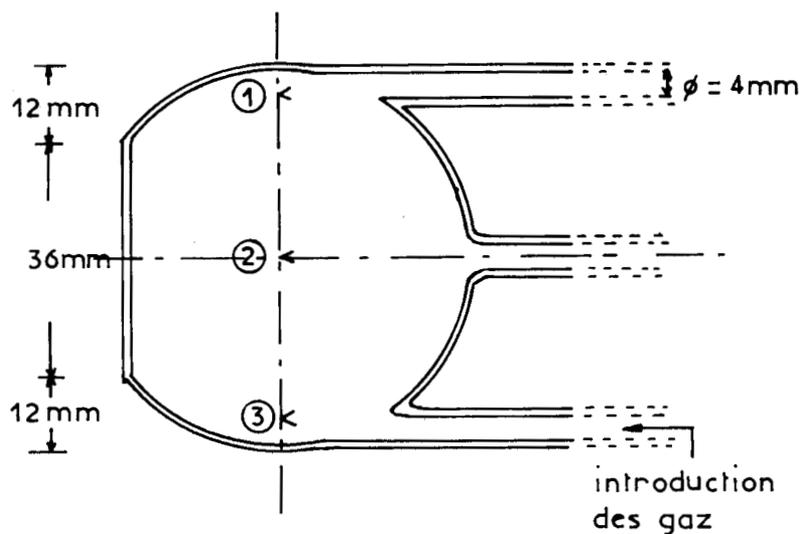


Fig: 25 Réacteur sphérique muni d'une face optique

Le mélange gazeux d'hydrocarbure et d'oxygène (en proportions fixées au préalable) est introduit dans un réacteur sphérique en pyrex de 6 cm de diamètre (de volume égal à 108 cm³ environ).

Pour les besoins de l'observation visuelle et l'enregistrement cinématographique, le réacteur a été muni sur sa partie antérieure, d'une face optique de diamètre 36 mm, ceci de façon à éviter une déformation trop importante de l'image à analyser par le dioptre sphérique que constitue la paroi du réacteur.

L'oxygène nécessaire pour réaliser le mélange gazeux est stockée après purification, dans trois ballons en "pyrex" de 10 litres. Ce mélange est effectué dans des ballons en verre de 2 litres, au nombre de dix, qui constituent une réserve de gaz et sont en communication directe avec l'enceinte réactionnelle grâce à une rampe à gaz.

Le prélèvement et l'introduction sous une pression donnée du mélange gazeux dans le réacteur, dans lequel on a réalisé préalablement le vide, est effectué à l'aide d'une pompe aspirante et foulante à mercure appelée "pompe TOPPLER" (la pression initiale des gaz étant lue sur le manomètre à mercure).

Le réacteur est placé au centre d'un four à trois bobinages, qui permet par un réglage minutieux de trois alimentations stabilisées, d'obtenir un écart axial de température de l'ordre du degré.

La température initiale de chaque expérience est relevée au centre du réacteur à l'aide d'un couple thermo-électrique chromel-alumel relié à un pyromètre potentiométrique MECI, type E.S.P.H. Ce couple thermo-électrique, ainsi que deux autres, l'un au sommet et l'autre dans la partie basse, sont introduits dans le réacteur par trois ajutages en "pyrex" comme l'indique la figure 25.

Le vide est réalisé dans l'enceinte réactionnelle grâce à une installation comprenant une pompe à palettes et une trompe à diffusion de mercure, qui assure un vide de 10^{-3} à 10^{-4} Torr au bout de 15 mn environ.

Deux pompes auxiliaires, l'une à la sortie du réacteur et l'autre en relation avec la rampe à gaz, permettent respectivement l'évacuation des produits réactionnels et la purge des canalisations lors des permutations de mélanges.

L'évolution de la réaction peut être suivie grâce à l'enregistrement simultané de la variation des trois paramètres fondamentaux qui accompagnent le phénomène d'oxydation :

- trois couples thermo-électriques mesurent la variation de température respectivement au sommet, au centre et dans le bas du réacteur ;
- une jauge de pression différentielle électromagnétique mesure la variation de pression ;
- un photomultiplicateur sensible dans le proche U.V. et le visible analyse l'émission lumineuse globale.

III.3.2 - Dispositif de visualisation :

Nous avons remplacé dans l'appareillage décrit précédemment, le photomultiplicateur R.C.A. IP 21 par un tube intensificateur d'images R.C.A. 4549. Ceci a nécessité une adaptation préalable : pour le couplage optique avec l'enceinte réactionnelle, nous avons muni le tube intensificateur d'une optique d'entrée à grande ouverture ($f/0.95$, $F = 50$ mm), travaillant au grandissement $\gamma = 0,12$.

Le schéma du montage expérimental utilisé est représenté sur la figure 20.

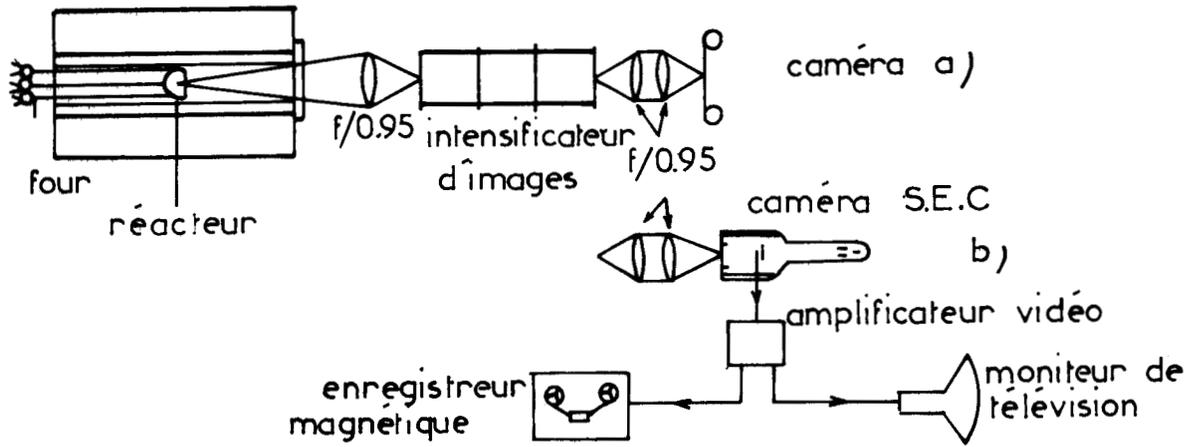


Fig: 26 Dispositif expérimental de visualisation

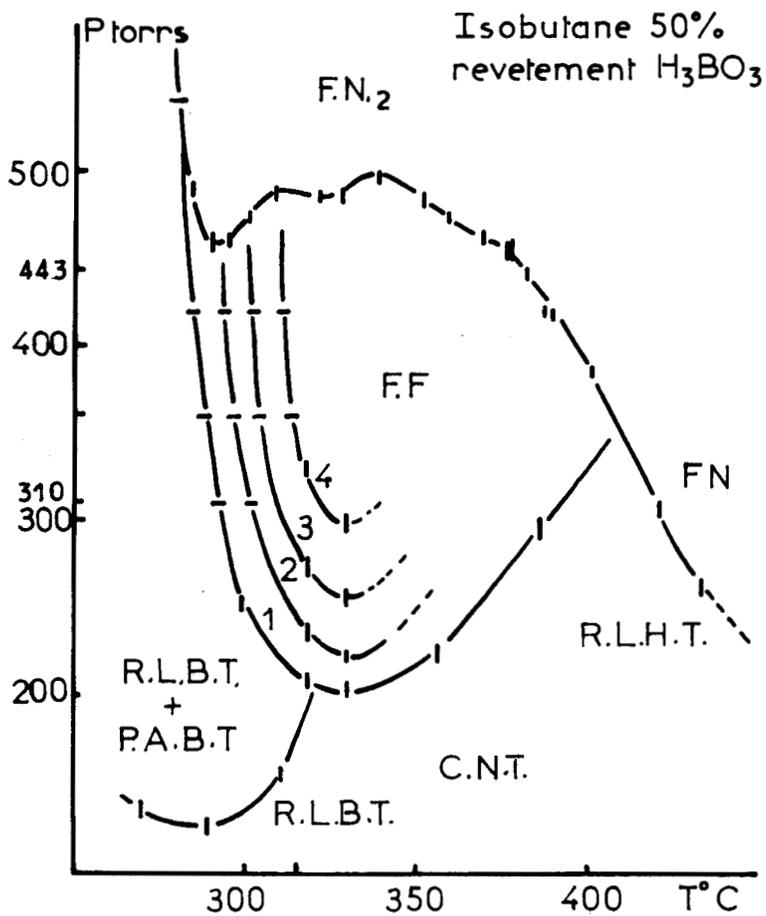


Fig:27 Diagramme isochore 50% $i-C_4H_{10}-O_2$

Le gain photonique élevé du tube intensificateur d'images rend possible l'emploi d'une caméra de cinématographie conventionnelle (BEAULIEU 16 mm) couplé optiquement au tube grâce à deux objectifs $f/0,95$, $F = 50$ mm, montés "tête-bêche" (nous avons vu au Chapitre I, les avantages présentés par une telle combinaison optique).

Le tube intensificateur que nous utilisons (R.C.A., type 4549 N° 7124-1394) ayant une sensibilité étendue vers le rouge (photocathode S 20-R, type A, cf. Fig. 11 du chapitre I), nous avons été gênés à certains moments par l'émission thermique du four ; il en résulte une diminution considérable du contraste, qui, lorsque la luminosité du phénomène étudié est faible, rend impossible l'observation et l'enregistrement de la réaction dans des conditions satisfaisantes.

Aussi avons-nous été amenés à interposer entre le réacteur et la photocathode du tube, un filtre optique passe-bas, dont la fréquence de coupure soit située vers 6500 Å.

Dans nos expériences, nous avons employé une solution aqueuse à 10 % en masse de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ par litre (11) jouant le rôle de filtre optique passe-bande (cette solution couvre le domaine 3500-6300 Å avec une transmission maximale égale à 85 % vers 4700 Å), soit un filtre optique passe-bande à réflexion NTO, type ATHERVEX T₃ ($\Delta\lambda = 4000-8000$ Å, $T_{\text{max}} = 90$ % à 5500 Å).

L'amélioration du contraste de l'image ainsi obtenue est alors très sensible et rend possible la cinématographie des phénomènes de très faible luminosité.

Par ailleurs, lorsque le phénomène est vraiment très peu lumineux (certaines réactions lentes par exemple), l'observation de la réaction dans des conditions satisfaisantes nécessite une amplification supplémentaire, car le tube se révèle alors à la limite de ses possibilités. L'emploi du tube analyseur S.E.C. comme récepteur se-

condaire en sortie du tube intensificateur, permet d'étendre les possibilités de celui-ci grâce au gain apporté par le tube S.E.C. comme nous l'avons vu au chapitre II.

Le signal vidéo est alors enregistré sur bandes magnétiques et analysé sur un moniteur de télévision (cf. Fig. 26).

Ce système est d'une grande souplesse d'emploi car il permet l'analyse du phénomène immédiatement après les prises de vues et ce, aussi souvent qu'on le désire (ce qui est parfois très utile lorsqu'on désire préciser certains points particuliers dans l'évolution spatiale d'une réaction).

III.4 - PRESENTATION DES PHENOMENES ETUDIES

Les diverses méthodes utilisées pour suivre l'évolution globale de la réaction, grâce aux manifestations physiques qui l'accompagnent (variations de température, de pression et d'émission lumineuse) conduisent à l'établissement d'un diagramme comportant plusieurs domaines où la réaction présente le même comportement.

La Figure 27 représente le diagramme isochore (Pression-Température) pour le mélange 50 % isobutane-oxygène, dans un réacteur sphérique en pyrex recouvert d'acide borique.

Ce diagramme illustre bien la très grande variété des phénomènes d'oxydation et de combustion observés en système statique non agité. Il définit en fonction de la pression et de la température initiales des réactifs, 7 domaines de réactions qui sont :

1. Le domaine de réaction lente de basse température avec pic d'arrêt (R.L.B.T. + P.A.B.T).
2. Le domaine de réaction de basse température sans pic d'arrêt (R.L.B.T).

3. Le domaine des flammes froides périodiques (F.F) dont la multiplicité s'élève à 4.
4. Le domaine d'inflammation normale de second stade (F.N₂).
5. Le domaine de l'inflammation normale (F.N)
6. Le domaine de la réaction lente de haute température (R.L.H.T)
7. Le domaine du coefficient négatif de température (C.N.T), zone de transition entre les domaines "purs" d'oxydation de basse et de haute température.

Ce coefficient exprime le fait que la vitesse globale de la réaction diminue quand on élève la température.

Le domaine d'existence du pic d'arrêt de haute température n'est pas indiqué sur le diagramme, aucune étude particulière n'ayant été faite dans ce sens.

Les enregistrements thermométriques effectués entre 280°C et 450°C environ sur les isobares 443 et 310 Torr par SAMERYSYN (1) illustrent le comportement global de ces différents types de réaction. La figure 28 représente quelques uns de ces enregistrements.

Le passage du régime d'oxydation à celui de combustion se traduit dans des conditions favorables, par une cassure sur les enregistrements thermométriques.

C₁ repère la présence d'un résidu de flamme froide ; C₂ la température maximale de la réaction lente de haute température qui conduit à l'inflammation normale.

Le pic initial sur ces enregistrements (positif ou négatif suivant les conditions opératoires), caractérise le déséquilibre thermique produit par l'introduction des gaz dans le réacteur et permet en pratique de définir correctement le temps zéro.

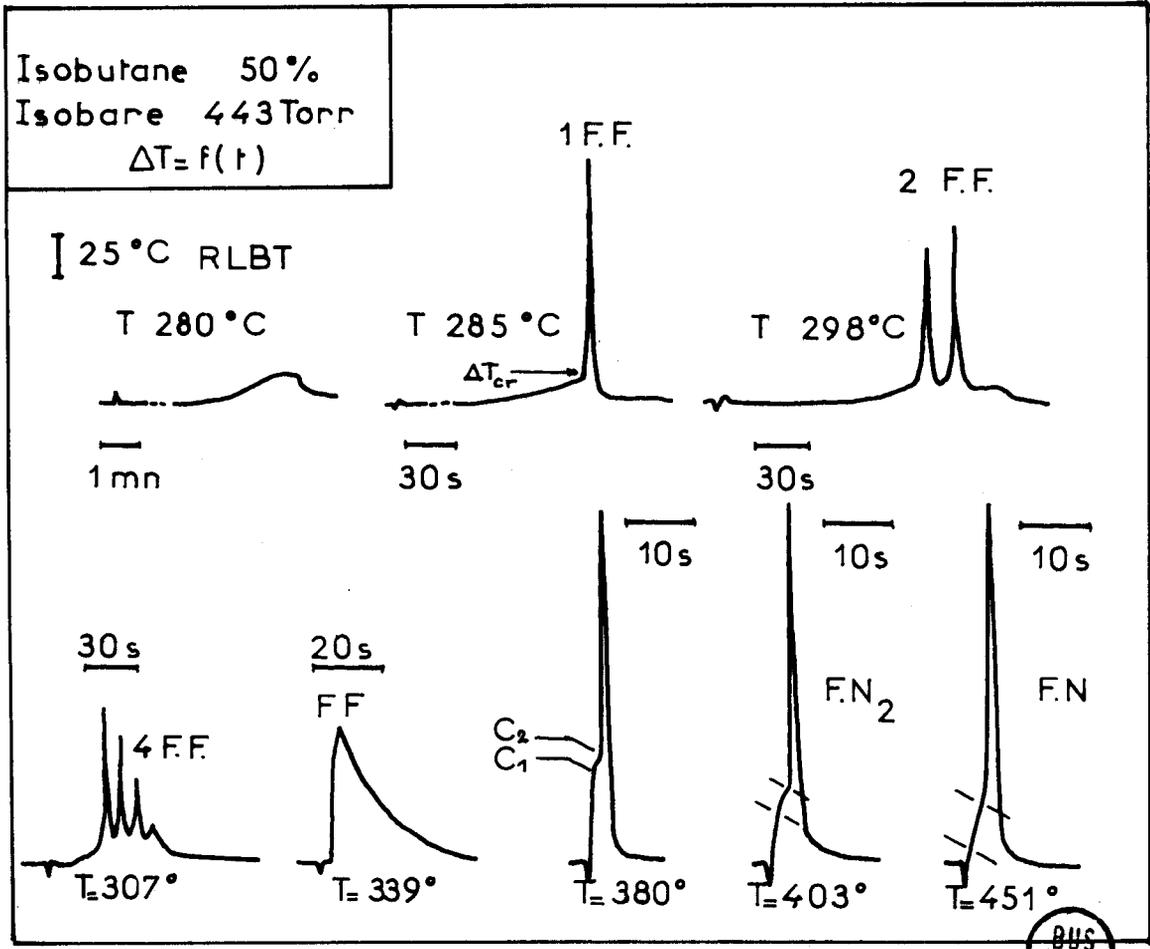
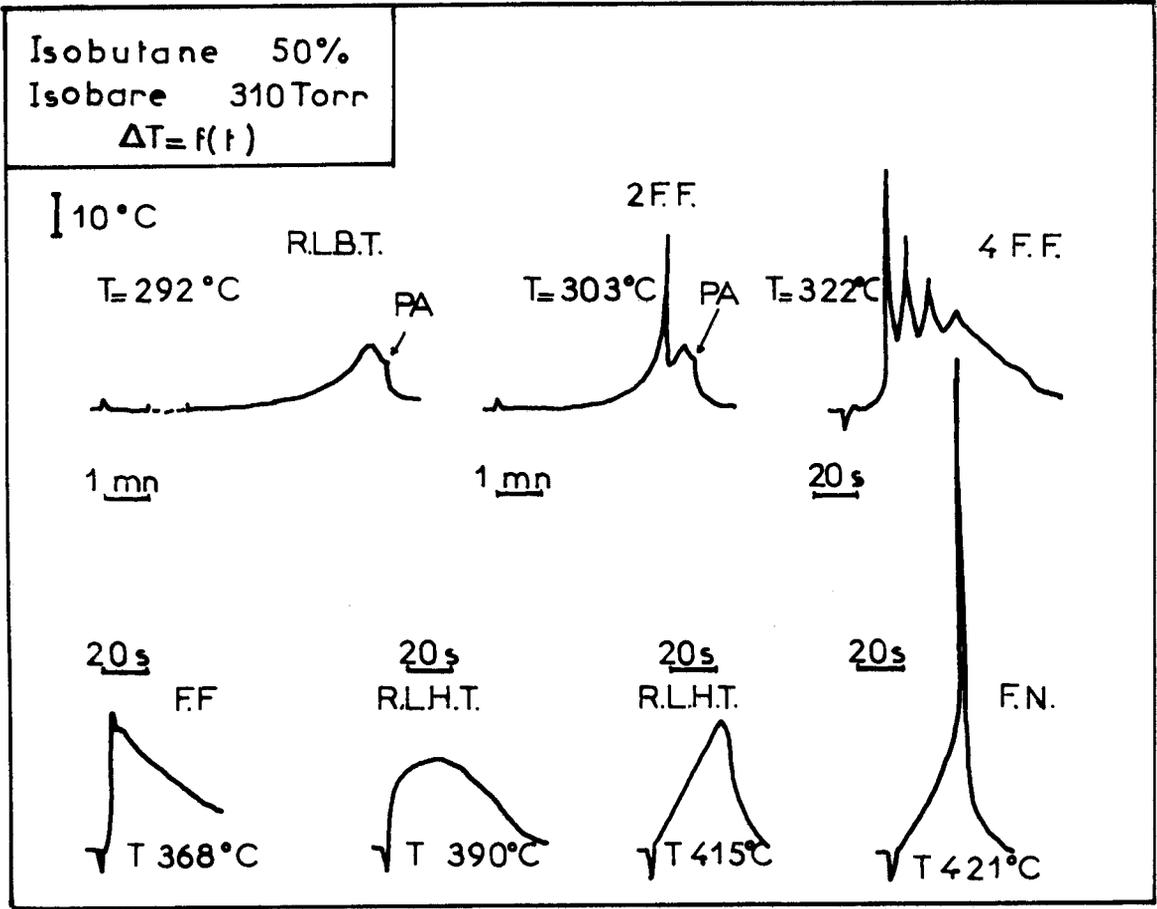


Fig.28 Enregistrements thermométriques

La fin de la réaction est caractérisée, pour des pourcentages molaires en hydrocarbures supérieurs à 35 %, par l'apparition d'un pic d'arrêt (cf. figure). Il se manifeste, conjointement à une brusque émission lumineuse, par une accélération momentanée de la vitesse, suivie d'un arrêt rapide de la réaction qui se traduit du point de vue thermique, par une chute brutale de la température (12-18).

Si les enregistrements thermométriques permettent à l'expérimentateur de suivre aisément l'évolution de la réaction, ils présentent toutefois un caractère ponctuel marqué, et ceci peut conduire à des erreurs d'interprétation. Nous voyons alors tout l'intérêt que peut présenter une méthode d'observation optique directe, puisqu'elle ne perturbe pas le système et permet de "voir" l'ensemble de l'évolution du phénomène.

III.5 - OBSERVATION ET ENREGISTREMENT DES PHÉNOMÈNES A L'AIDE DU TUBE INTENSIFICATEUR D'IMAGES.

III.5.1 - Cas des phénomènes d'oxydation et de combustion de basse température.

La planche IV représente l'évolution d'une réaction lente de basse température avec pic d'arrêt, pour le mélange 50 % i $C_4H_{10}-O_2$. Le phénomène étant peu rapide et assez peu lumineux, nous avons choisi en conséquence une cadence de prises de vues égale à 8 images par seconde.

En l'absence de réaction, (avant l'introduction du mélange gazeux ou lorsque la réaction est terminée) le fond lumineux parasite sur l'écran de sortie du tube intensificateur est si faible, que l'on distingue à peine le réacteur, dont l'intérieur n'est pratiquement pas lumineux.

A 290°C comme à 314°C, la réaction lente présente une intensité maximale au centre du réacteur à basse pression. En fin de réaction, le pic d'arrêt se manifeste par une soudaine illumination de la zone réactionnelle, confirmant son caractère essentiellement homogène.

Quand on élève la pression, la zone de réactivité maximale de la réaction se déplace progressivement du centre vers le sommet du réacteur.

A la limite des domaines de réaction lente et des flammes froides, la réaction se répartit essentiellement dans la moitié supérieure du réacteur. La première flamme froide apparaît au sommet du réacteur où elle se manifeste par une zone lumineuse bien localisée, et plus intense que celle émise par la réaction lente. Elle ne se propage pas.

Dans le domaine des flammes froides, chaque flamme prend naissance au sommet du réacteur, se propage plus ou moins vite vers la partie inférieure de ce dernier, puis son sens de propagation s'inverse et elle disparaît au sommet du réacteur.

L'évolution spatiale d'une telle flamme froide est représentée sur la planche V (clichés 1 à 60).

Etant donné la propagation plus rapide de la flamme nous avons porté la cadence de prises de vues à 48 images par seconde, afin de disposer d'un nombre de clichés suffisamment important pour la bonne compréhension du phénomène.

La naissance systématique des flammes froides au sommet du réacteur et leur retour vers le sommet suivant l'axe vertical du réacteur, peuvent facilement s'expliquer si l'on fait intervenir les courants de convection libres engendrés par l'exothermicité de la réaction.

Ces faits sont incompatibles avec l'hypothèse d'une cinétique hétérogène prépondérante comme le proposent POLLARD et Coll. (19).

Ces résultats confirment et précisent l'interprétation de l'étude thermométrique menée simultanément (1), ainsi que d'autres travaux effectués soit en thermométrie (20) soit en interférométrie (10).

Lorsqu'on augmente la pression, la périodicité des flammes apparaît beaucoup moins nettement. Seule la première flamme froide subsiste et conduit à la formation d'une flamme normale dite de second stade (F.N₂).

La planche VI représente l'évolution spatiale de deux flammes normales de second stade à 314°C-536 Torr et 385°C-478 Torr. Les clichés 1 à 3 de la première séquence montrent que ces deux stades sont bien séparés.

On constate par ailleurs, que la flamme normale prend également naissance au sommet du réacteur et se caractérise par une luminosité très intense (ce qui explique que dans les conditions opératoires de prises de vues, certaines images soient surexposées) ; il est toutefois nécessaire de travailler avec un gain relativement élevé si l'on veut observer le premier stade de la F.N₂.

En opérant dans des conditions différentes, on peut obtenir une flamme normale dite de troisième stade (F.N₃) dont l'évolution est illustrée par la planche VII.

Deux flammes froides sont devenues nécessaires pour initier l'inflammation normale. On distingue nettement les deux flammes froides et la flamme normale qui leur succède. La vitesse de propagation extrêmement élevée provoque une déformation du front de flamme quand il heurte le fond du réacteur (cf. Clichés 69 et 70).

L'absence de tout retour de flamme normale vers la partie supérieure du réacteur est probablement due à leur très grande réactivité, qui se traduit par une consommation quasi-complète des réactifs initiaux.

III.5.2 - Cas des phénomènes d'oxydation et de combustion de haute température.

Quand on élève la température, l'intervalle de temps séparant les deux stades de l'inflammation normale F.N₂ se réduit considérablement. Ces deux stades paraissent accolés à 309°C (cf. Clichés 38 à 52 de la planche VI).

La présence du thermocouple central, en contribuant aux pertes de chaleur par conduction, modifie la répartition spatiale de la flamme. C'est pourquoi nous l'avons retiré pour les expériences suivantes.

La planche VIII représente l'évolution spatiale des flammes normales.

A 407°C et 527 Torr, il n'est plus possible de distinguer si l'inflammation normale a lieu en deux stades ou non.

Le phénomène est si rapide (et nous sommes alors à la cadence maximale de prises de vues permise par la caméra dont nous disposons soit 64 i/s), que son émission lumineuse matérialise la turbulence des réactifs due à leur introduction dans le réacteur (cf. Clichés 8 à 18).

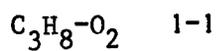
A 430°C et 210 Torr, la réaction lente de haute température est devenue suffisamment intense pour amorcer directement une flamme normale (F.N). Comme toutes les autres flammes observées jusqu'à présent, la flamme normale prend naissance au sommet du réacteur et se propage très rapidement vers le bas comme on peut le voir sur les Clichés 19 et 20 de la planche VIII.

A pression plus élevée, dans le domaine d'inflammation normale proprement dit, la flamme semble se répartir simultanément dans tout le réacteur, comme on peut le voir sur les clichés 33 à 38 de la planche VIII.

PLANCHE IV

EVOLUTION SPATIALE

D'UNE REACTION LENTE DE BASSE TEMPERATURE AVEC PIC D'ARRET

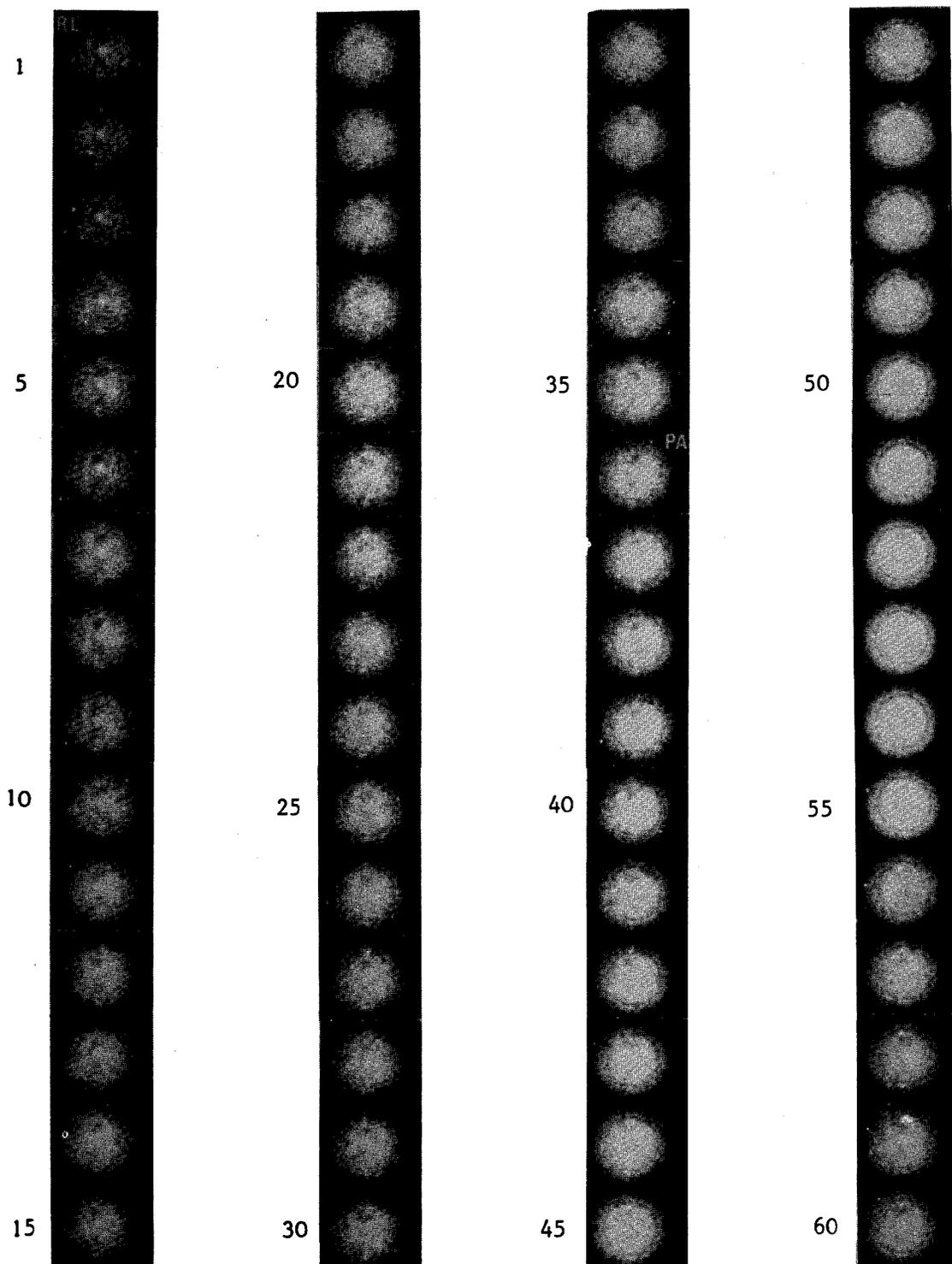


P = 239 torr

T = 290°C

8 images/s

tube intensificateur d'image. 6,5 volts



N.B. : Montage réalisé en prenant 3 images successives toutes les 48 images

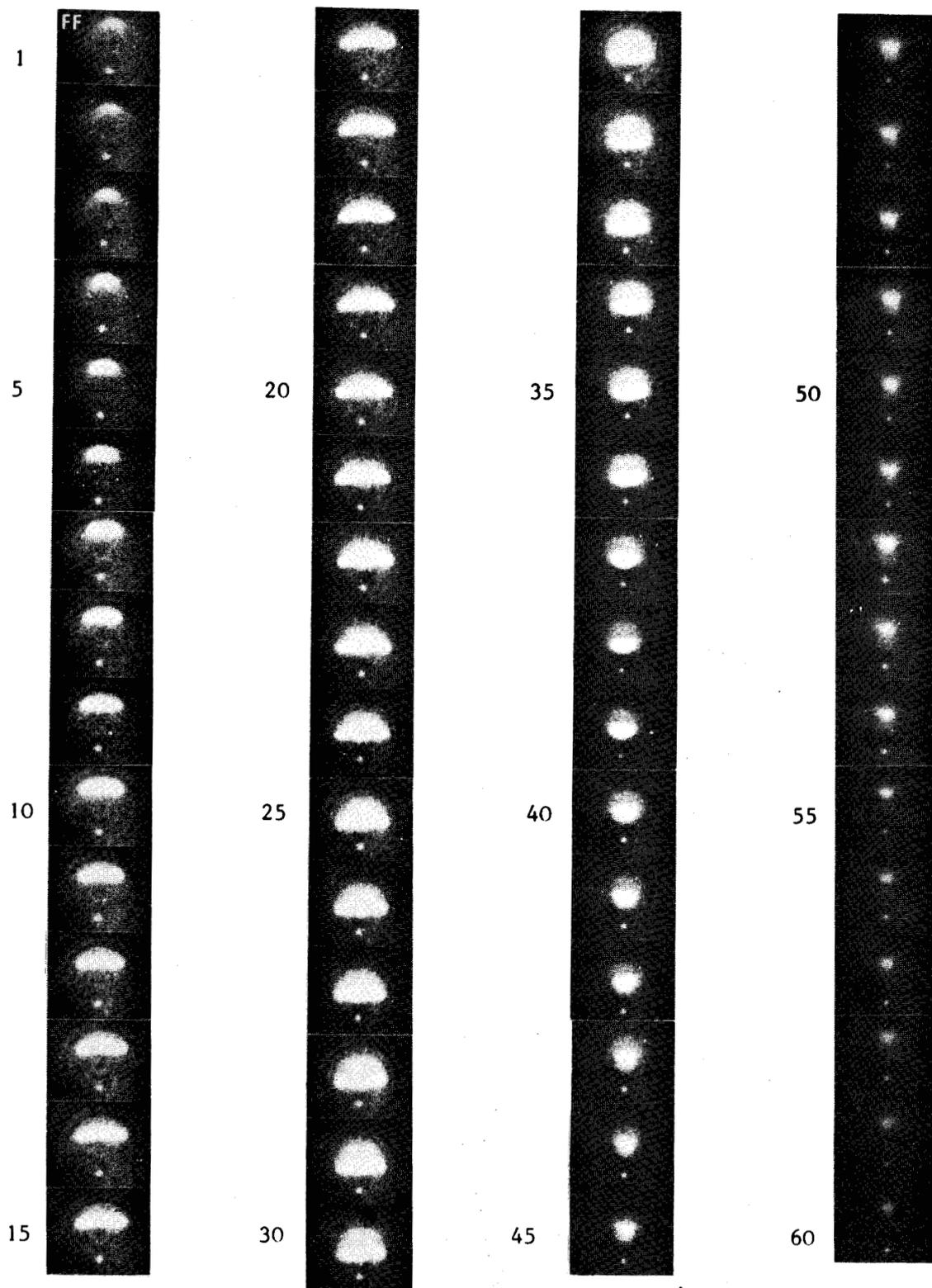
PLANCHE V

EVOLUTION SPATIALE D'UNE FLAMME FROIDE

$iC_4H_{10}-O_2$ 1-1

P = 282 torr T = 298°C

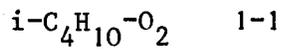
48 images/s . tube intensificateur d'image. 6,5 volts



BUS
LILLE

PLANCHE VI

EVOLUTION SPATIALE DES FLAMMES NORMALES DE SECOND STADE (FN₂)



T = 314°C P = 536 torr

T = 389°C P = 478 torr

48 images/s

6,5 volts

64 images/s

5 volts

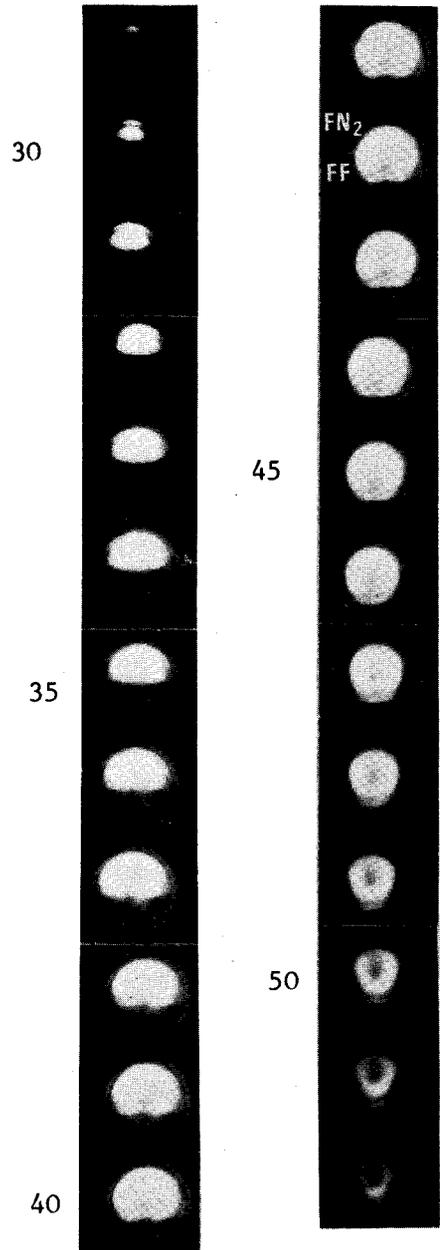
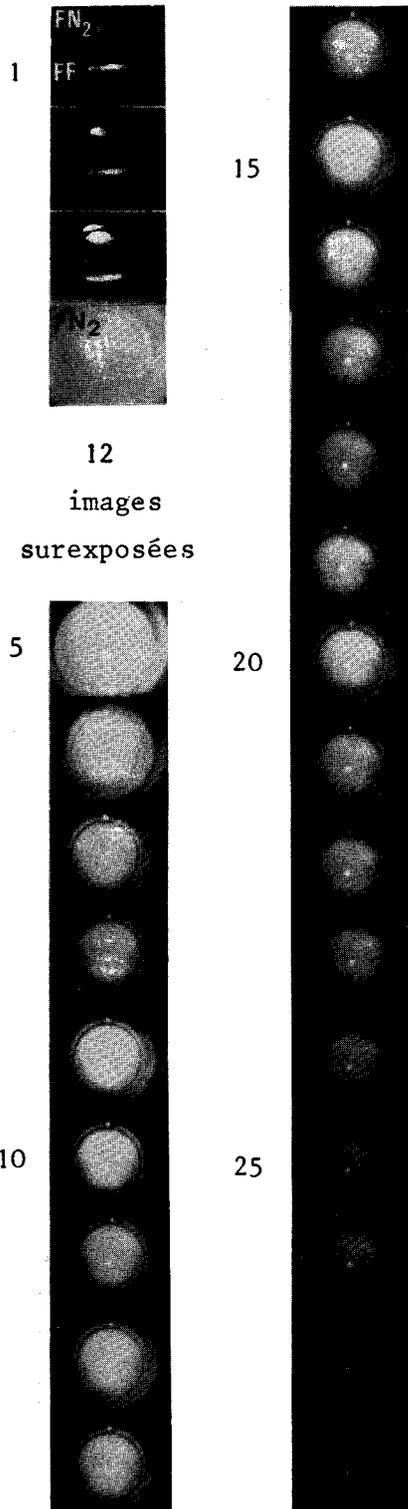
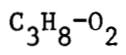


PLANCHE VII

EVOLUTION SPATIALE D'UNE FLAMME NORMALE DE TROISIEME STADE (FN₃)



1-1

P = 487 torr

T = 290°C

48 images/s . Tube intensificateur d'image . 6,5 volts

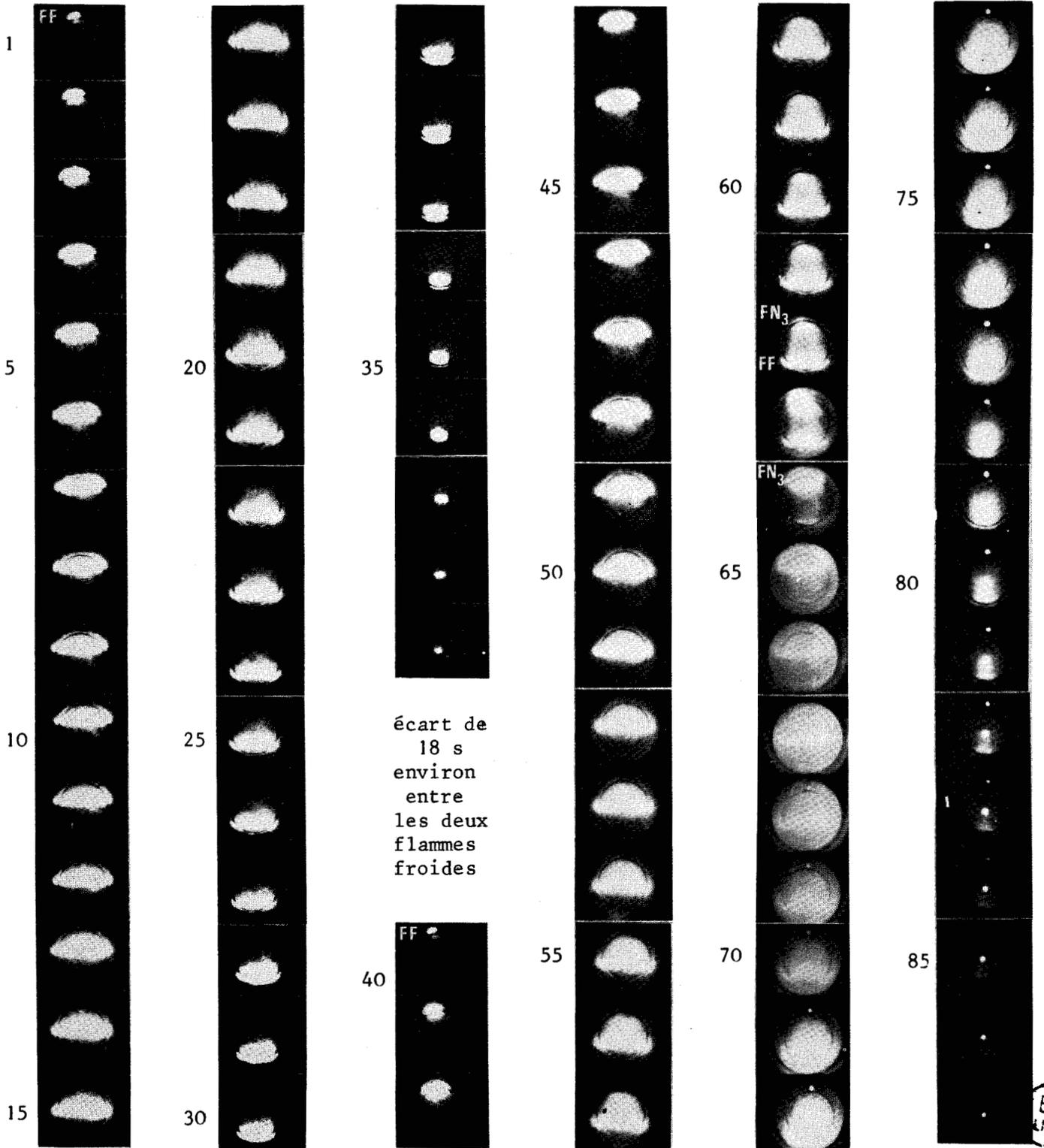
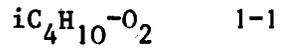


PLANCHE VIII

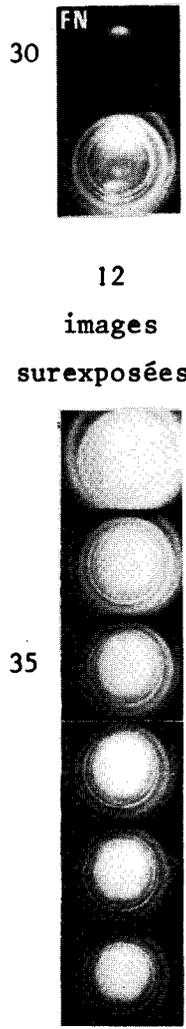
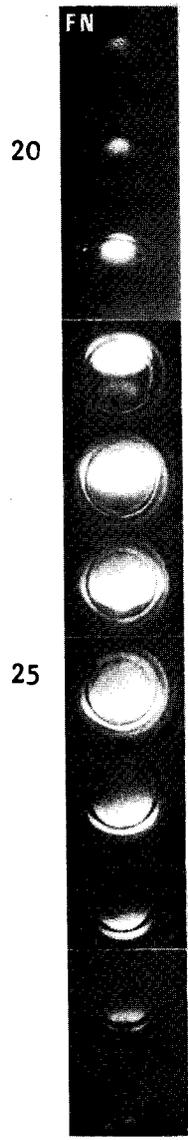
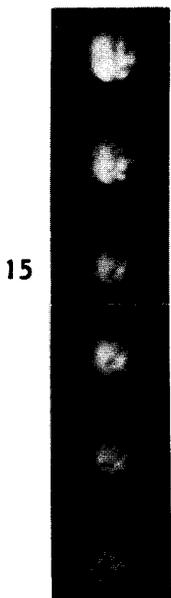
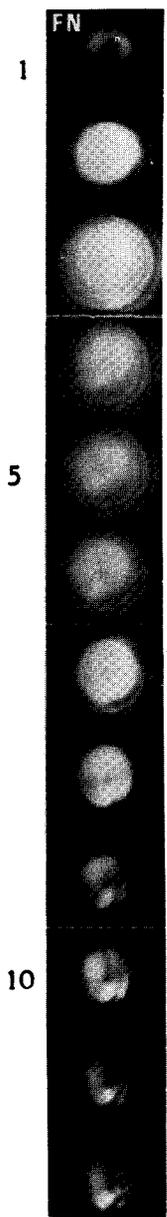
EVOLUTION SPATIALE DES FLAMMES NORMALES



T = 407°C 64 im./s
P = 527 torr 5 volts

T=430°C 16 im./s
P=210 torr 6,7 volts
(limite du domaine)

T = 430°C 64 im./s
P = 434 torr 6,7 volts



CONCLUSION :

Conjointement à une méthode thermométrique, nous proposons donc une nouvelle méthode d'observation et d'enregistrement des phénomènes d'oxydation et de combustion basée sur l'émission lumineuse qui les accompagne. Le gain photonique élevé présenté par le tube intensificateur d'images utilisé permet l'enregistrement de l'évolution spatiale des phénomènes au moyen d'une caméra cinématographique classique, et ce pour la première fois en système statique. Ceci fait d'ailleurs l'objet d'un film de diffusion réalisé en collaboration avec le "Service de Production de Cinéma Scientifique" de l'Université animé par Monsieur GUILLON.

Les clichés cinématographiques obtenus, de même que les enregistrements thermométriques effectués simultanément montrent :

- une répartition pseudo-parabolique de la réaction lente de basse température, avec un maximum situé au centre du réacteur, ce qui suggère la prépondérance des échanges de chaleur par conduction.

- un déplacement progressif de la zone de réactivité maximale vers le sommet du réacteur lorsqu'on élève la pression, ce qui suggère l'intervention de la convection libre.

Un gradient de température s'installe dans le réacteur et conduit alors à l'apparition systématique au sommet du réacteur des différents phénomènes explosifs observés (Pic d'arrêt, flammes froides, flammes à stades multiples ou non). La propagation de ces phénomènes vers le bas du réacteur est plus ou moins importante et, si le réactif minoritaire n'est pas totalement consommé, on observe une remontée vers le sommet du réacteur qui matérialise ainsi la circulation des courants de convection.

Contrairement à ce que l'on observe dans le domaine des flammes froides, le pic d'arrêt ne se propage pas dans le domaine de réaction lente à basse température et basse pression : il se manifeste par une soudaine illumination de toute l'enceinte réactionnelle, ce qui confirme son caractère essentiellement homogène.

Il résulte de tout ceci, que lorsqu'elles sont conduites en système statique non agité, les réactions d'oxydation et de combustion présentent une grande inhomogénéité.

Aussi faut-il observer la plus grande réserve en ce qui concerne l'interprétation des résultats obtenus dans de gros réacteurs, la géométrie des réacteurs sphériques favorisant par ailleurs l'apparition des courants de convection libre.

-oo0oo-

CHAPITRE III

BIBLIOGRAPHIE :

- 1 - J.P. SAMERYSYN.
Thèse Lille 1974.
- 2 - J.P. SAMERYSYN, H. TOURBEZ, M. BRIDOUX, M. LUCQUIN.
J. Chim. Phys. PARIS, Série C, 277, 331, 1973.
- 3 - DISTRIBUTION INSTITUTE EUROPEAN SYMPOSIUM
1973, 1973 Edit. F.J. WEINBERG, Acad. Press, London et New-York.
- 4 - R.O. KING. *Can. J. Research.* 26, 36, 1948.
- 5 - R.O. KING, S. SANDLER, R. STROMM. *Can. J. Techn.* 32, 102, 1954.
- 6 - R.O. KING, S. SANDLER, R. STROMM. *Can. J. Chem. Eng.* 33, 1955.
- 7 - J.P. SAMERYSYN, M. VAN DE STEENE, M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. p. 2013, 1971.
- 8 - J.P. SAMERYSYN,
Thèse 3ème cycle, Lille 1969, C.N.R.S. T. 28 659.
- 9 - M. LUCQUIN.
J. Chim. Phys. 827, 55, 1958.
- 10 - J. L. SOCHET
Thèse Lille 1967, C.N.R.S. A0 1398.

- 8 - TECHNIQUES GENERALES DU LABORATOIRE DE PHYSIQUE.
Vd. 1, p. 371-372, Centre de Documentation C.N.R.S.
- 9 - A. MELVIN.
Comb. and Flame, 199, 13, 1969.
- 10 - A. MELVIN
Comb. and Flame, 438, 13, 1969.
- 11 - A.L. OLSEN, L.W. NICHOLS, A.K. ROGERS.
Appl. Opt. 954, 11, 1972.
- 12 - M. VANPEE.
Bull. Soc. Chim. Belge., 285 et 468, 62, 1953.
- 13 - R. BEN-AIM, M. LUCQUIN.
Rev. Inst. Franc. Pétrole, 438, 4, 1958.
- 14 - A.P. ZEELENBERG, H.N. DE BROJN.
Comb. and Flame, 281, 9, 1965.
- 15 - B.H. BINNER, CA.M. TIPPER.
Comb. and Flame, 327, 9, 1965.
- 16 - A.M. DIAMY, R. BEN-AIM, P. LAFFITTE.
Bull. Soc. Chim. p.1281, 1967.
- 17 - J.C. DECHAUX, M. LUCQUIN.
J. Chim. Phys. 982, 65, 1968.
- 18 - J.P. SAWERYSYN, L.R. SOCHET, M. LUCQUIN.
C.R. Acad. Sc. Paris, Série C, 1954, 268, 1969.

CHAPITRE IV

ANALYSE SPECTRALE DES PHENOMENES D'OXYDATION ET DE COMBUSTION
EN SYSTEME STATIQUE NON AGITE, PAR SPECTROMETRIE MULTICANAL.

INTRODUCTION.

IV.1 - BUT DE CE TRAVAIL.

IV.2 - METHODES D'ANALYSE SPECTRALE HABITUELLEMENT UTILISEES.

IV.3 - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE.

IV.4 - CHOIX DU SPECTROMETRE MULTICANAL.

IV.5 - PRESENTATION DES PHENOMENES ETUDIES.

IV.6 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

IV.6.1 - Spectre de fluorescence du formaldéhyde.

IV.6.2 - Flammes froides périodiques.

IV.6.3 - Inflammation normale de troisième stade (F.N₃)

IV.6.4 - Réaction lente de basse température.

IV.6.5 - Discussion des résultats.

IV.7 - MECANISMES D'EXCITATION DU FORMALDEHYDE.

CONCLUSION.

CHAPITRE IV

ANALYSE SPECTRALE DES PHENOMENES D'OXYDATION ET DE COMBUSTION EN SYSTEME STATIQUE NON AGITE, PAR SPECTROMETRIE MULTICANAL.

INTRODUCTION :

L'analyse spectrale de l'émission lumineuse qui accompagne les phénomènes d'oxydation des hydrocarbures a fait l'objet d'un grand nombre de travaux visant à préciser la nature des émetteurs responsables de cette émission.

La connaissance de ces émetteurs est en effet souhaitable pour permettre l'élaboration, grâce à l'utilisation des autres méthodes d'analyse habituellement mises en jeu, d'un mécanisme réactionnel décrivant complètement et fidèlement le phénomène d'oxydation.

L'utilisation d'un tube intensificateur d'images à gain photo-nique élevé nous a permis de suivre et d'enregistrer l'évolution spatiale des réactions d'oxydation et de combustion.

Compte-tenu des possibilités d'un tel système, il était tout naturel d'essayer d'étendre cette étude à l'analyse spectrale de l'émission lumineuse qui accompagne ces réactions.

Ce travail, effectué dans le cadre du Centre de Spectrochimie en collaboration avec SOCHET, porte sur la combustion de basse température du propane, hydrocarbure dont l'oxydation a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études (1) au laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion.

IV.1 - BUT DE CE TRAVAIL.

La réaction d'oxydation d'un hydrocarbure est un phénomène complexe dont les manifestations physiques à l'échelle macroscopique présentent de multiples aspects.

La réaction d'oxydation s'accompagne en effet d'une variation de température, d'une variation de pression, et d'une émission lumineuse qui traduisent respectivement des échanges de chaleur, une évolution dans la concentration des réactifs et des produits finals, et des échanges d'énergie sous forme radiative.

Ces différents aspects du comportement de la réaction d'oxydation donnent lieu à de nombreuses méthodes d'étude, dont le but est de mieux connaître le phénomène et d'en préciser le mécanisme d'un point de vue cinétique.

Toutefois, si les études thermométriques et les études des variations de pression effectuées conjointement à l'analyse des produits formés en cours de réaction permettent de proposer un mécanisme réactionnel du point de vue chimique, elles n'apportent aucun renseignement sur les espèces responsables de l'émission lumineuse ; nous n'avons donc finalement aucune information sur les états énergétiques dans lesquels ces produits sont formés, ce qu'il est important de connaître si l'on veut décrire complètement le phénomène.

On voit donc l'intérêt que présente l'analyse spectrale de l'émission lumineuse apparaissant au cours de la réaction d'oxydation des hydrocarbures, celle-ci étant effectuée simultanément et parallèlement aux

autres méthodes d'étude habituellement utilisées.

Nous avons repris l'étude spectrographique entreprise en collaboration avec notre laboratoire par LOREK en 1962 (2) et qui portait sur l'oxydation du néopentane et du propane.

Ceci nous a amené à mettre au point une nouvelle méthode d'analyse spectrale de ces phénomènes faisant appel au tube intensificateur d'images.

IV.2 - METHODES D'ANALYSE SPECTRALE HABITUELLEMENT UTILISEES.

La réaction d'oxydation et de combustion d'un hydrocarbure en présence d'oxygène est habituellement effectuée et étudiée suivant deux méthodes distinctes :

- la méthode statique, dans laquelle les réactifs sont introduits dans l'enceinte réactionnelle, sous une pression et une température initiales fixées préalablement ; on suit alors l'évolution de la réaction qui a lieu dès l'introduction grâce à ses manifestations physiques ;

- la méthode dynamique, où le mélange gazeux est envoyé en continu dans le réacteur et dans laquelle le phénomène à analyser est "stabilisé" ; en adoptant des conditions opératoires convenables, on peut ainsi obtenir les différents types de phénomènes correspondant au diagramme isochore Pression-Température du mélange étudié.

Si la seconde méthode a donné lieu très tôt à une analyse spectrale, la difficulté d'observation et d'enregistrement du spectre de l'émission lumineuse accompagnant la réaction n'a pas permis jusqu'à présente l'emploi de la méthode statique dans des conditions satisfaisantes.

Il s'agit en l'occurrence de réaliser l'analyse spectrale de phénomènes généralement fugitifs (de durée inférieure à la seconde pour les flammes en particulier) et peu ou très peu lumineux, ce qui pose à priori un problème. En effet, l'utilisation de plaques photographiques sensibles est exclu du fait de l'évolution rapide du phénomène, ce qui ne permet pas les longs temps de pose nécessaires pour obtenir des enregistrements de qualité satisfaisante.

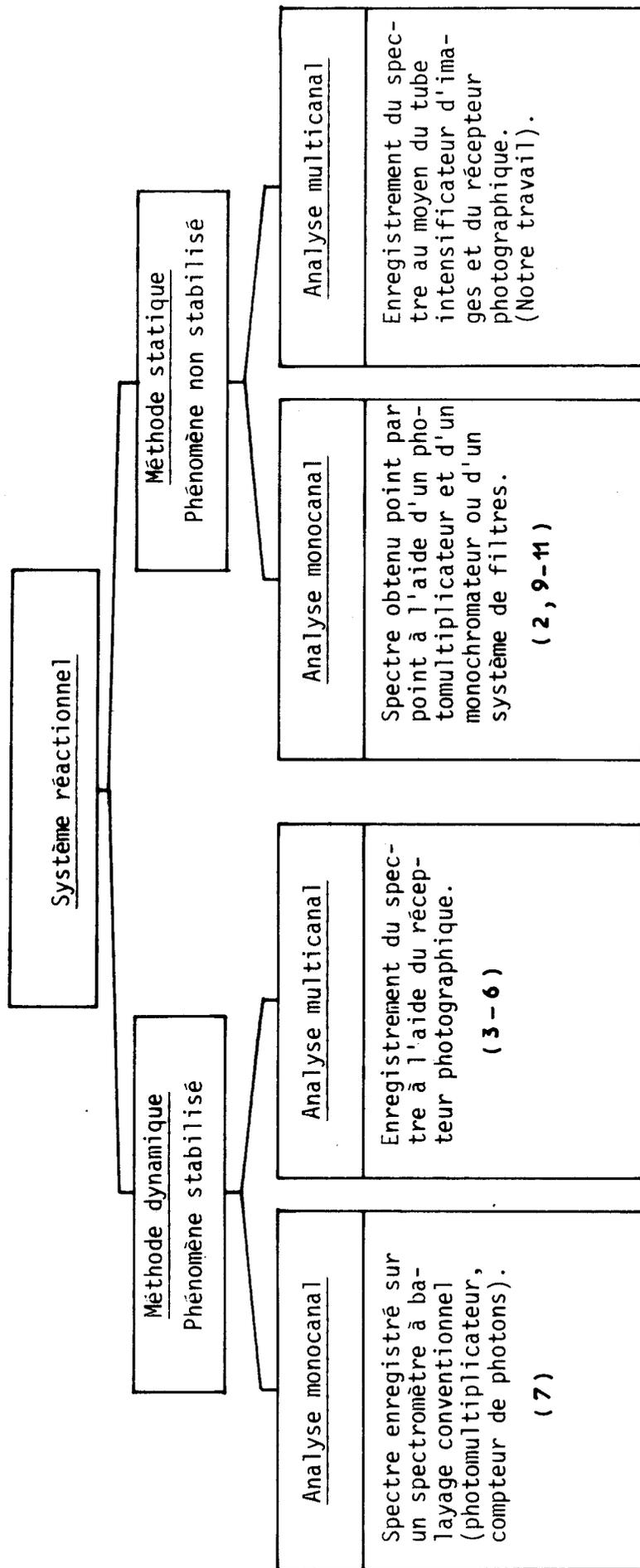
EMELEUS (3) a été l'un des premiers à avoir entrepris l'analyse spectrale des phénomènes d'oxydation de basse température en utilisant la méthode dynamique.

Pour enregistrer le spectre des inflammations qui accompagnent la réaction d'oxydation de l'éther à basse température, EMELEUS devait utiliser des temps de pose allant de 180 à 250 heures avec les plaques photographiques dont il disposait à l'époque. On se rend compte ainsi de la difficulté qu'il y a à obtenir des enregistrements exploitables.

Bien qu'il ait pu être réduit dans des proportions notables, grâce à l'apparition de spectrographes très "ouverts" et de plaques photographiques plus sensibles, le temps de pose nécessaire pour enregistrer le spectre dans de bonnes conditions reste néanmoins assez long, compte-tenu de la faible intensité lumineuse de ces phénomènes. (H.P. BROIDA 1951), 5 h. de pose (4) ; (A.G. GAYDON 1955), 1 h. de pose (5) ; (ILEAN IOSIF 1973) 5 à 7 h. de pose (6).

D'autres auteurs tels que SHEINSON (7) devant la difficulté d'enregistrer le spectre au moyen du récepteur photographique, se sont tournés vers l'utilisation du photomultiplicateur associé à un dispositif de comptage de photons.

Tout ceci explique le fait que la littérature fournisse assez peu d'exemples de l'emploi de la méthode statique pour réaliser l'étude spectrale des réactions d'oxydation.



-Tableau V-

L'étude spectroscopique entreprise par LOREK (2), en système statique avait pu être réalisée grâce à un spectromètre à balayage rapide mis au point dans notre laboratoire par DELHAYE (8), et qui permettait d'enregistrer le spectre point par point.

Le dispositif utilisé par LOREK consistait en un spectrographe à prisme modifié pour recevoir un photomultiplicateur en remplacement du récepteur photographique et spécialement adapté pour effectuer le balayage spectral en un temps très court (inférieur à 1/5 s) d'une petite bande de 100 à 200 Å.

SOCHET (9) et SHLYAPINTOKH (10) ont utilisé la méthode statique pour étudier la réaction d'oxydation d'hydrocarbures en employant un photomultiplicateur placé derrière une tourelle munie de plusieurs filtres permettant de sélectionner par rotation, une bande spectrale bien définie. Ils ont pu ainsi reconstituer le spectre de l'émission lumineuse analysée, en mesurant l'intensité du signal fourni par le photomultiplicateur pour différentes longueurs d'onde.

CATHONNET et JAMES (11) ont également employé la méthode statique pour effectuer l'étude expérimentale de la réaction lente de haute température du méthane, en utilisant un photomultiplicateur placé derrière un filtre interférentiel ou la fente de sortie d'un monochromateur.

Toutefois, ces différentes techniques, tout en présentant le mérite de pouvoir utiliser la méthode statique, ne fournissent qu'une information ponctuelle et ne permettent pas l'exploitation rationnelle de la totalité de l'information disponible.

Nous avons résumé dans le tableau V, les différentes méthodes utilisées.

L'utilisation de la spectrométrie multicanal pour étudier les réactions d'oxydation de basse température en système statique n'a été possible que grâce à l'emploi d'un tube intensificateur d'images à gain photonique élevé.

On peut ainsi obtenir en des temps très courts, l'enregistrement complet du spectre d'un phénomène non stabilisé, ainsi que son analyse spatiale, ce qui n'était pas accessible jusqu'à présent avec les méthodes habituellement utilisées.

IV.3 - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE.

La réaction d'oxydation du propane par l'oxygène a été étudiée en utilisant un montage semblable à celui que nous avons décrit précédemment pour l'observation et l'enregistrement de l'évolution spatiale de ces phénomènes.

Le mélange gazeux est introduit dans un réacteur cylindrique en silice, préalablement vidé, de diamètre intérieur 22 mm et de longueur 100 mm.

Ce réacteur muni à ses extrémités de deux faces optiques est placé horizontalement dans un four maintenu à température constante. Un ajutage formé d'un tube de 6 mm de diamètre permet de faire le vide et d'introduire le mélange. Il est placé dans la partie basse du réacteur pour éviter la rentrée de gaz frais auquel les flammes froides sont très sensibles et faciliter l'observation aux deux extrémités du four.

L'oxygène nécessaire à la confection du mélange gazeux est purifié par passage dans un piège refroidi à -80°C (mélange acétone/carboglace).

L'installation de vite comporte une pompe à palette BAUDOIN assurant un vide primaire de 0,1 Torr, et une trompe à diffusion de mercure permettant de réaliser un vide secondaire de 10^{-3} Torr, suffisant pour la plupart de nos manipulations.

Un piège à azote liquide est placé avant la trompe et améliore le vide, tout en condensant les vapeurs de mercure provenant éventuellement de cette dernière.

IV.4 - CHOIX DU SPECTROMETRE MULTICANAL.

Le flux lumineux émis au cours de la réaction est collecté grâce à une optique de transfert ($F = 120$ mm, $f/1,2$ utilisée au grandissement voisin de l'unité) et focalisé sur la fente d'entrée du spectrographe.

Dans les expériences primitives, nous avons utilisé un spectromètre multicanal à réseaux comportant deux étages de focale 400 mm et d'ouverture relative $f/6,7$ (chaque étage constituant un polychromateur du type CZERNY-TURNER).

Mais la largeur des bandes d'émission observées, compte-tenu de la plus faible dispersion dont nous disposions (combinaison de réseaux 300/600 traits par mm donnant une dispersion dans le bleu de 27 \AA/mm), ne permettait pas une analyse spectrale dans des conditions satisfaisantes, le dispositif employé s'avérant en effet trop dispersif.

Nous avons donc été amenés à adapter pour nos expérimentations un montage qui existait primitivement.

Il s'agit d'un spectrographe à prisme dont le collimateur comporte un objectif de focale $F = 550$ mm et d'ouverture relative $f/5$; il est muni d'un objectif de chambre OUDE DELFT de focale $F = 60$ mm et d'ouverture relative $f/0,75$.

Nous avons modifié le châssis porte-plaque qui équipait initialement le spectrographe de manière à pouvoir y adapter le tube intensificateur d'images R.C.A. type 4549 à 3 étages.

Le tube intensificateur est alors disposé de telle façon que le plan focal image du spectrographe coïncide avec le plan de la photocathode du tube.

La figure 29 illustre le montage expérimental réalisé pour l'étude spectrale des phénomènes d'oxydation.

La dispersion obtenue au niveau de l'écran fluorescent de sortie du tube intensificateur peut alors être évaluée à 240 \AA/mm dans le bleu (mesurée à 4200 \AA) et à 740 \AA/mm dans le jaune (mesurée à 5600 \AA).

La résolution spatiale évaluée au niveau de l'écran fluorescent de sortie à 16 \AA/mm (vers 4200 \AA) est suffisante pour nos applications, la largeur des bandes observées étant évaluée à 30 \AA (vers 4200 \AA). HERZBERG (14) indique par ailleurs qu'une dispersion plus grande n'apporte aucun avantage à l'analyse vibrationnelle. L'identification des bandes spectrales obtenues sur l'écran fluorescent de sortie est possible grâce à un spectre de référence enregistré simultanément ; à cette fin, une fibre optique permet de diriger sur une petite partie de la fente d'entrée (dans sa partie inférieure), le flux lumineux issu d'une lampe spectrale. Le spectre du phénomène à étudier et le spectre de référence sont alors juxtaposés sur l'enregistrement photographique.

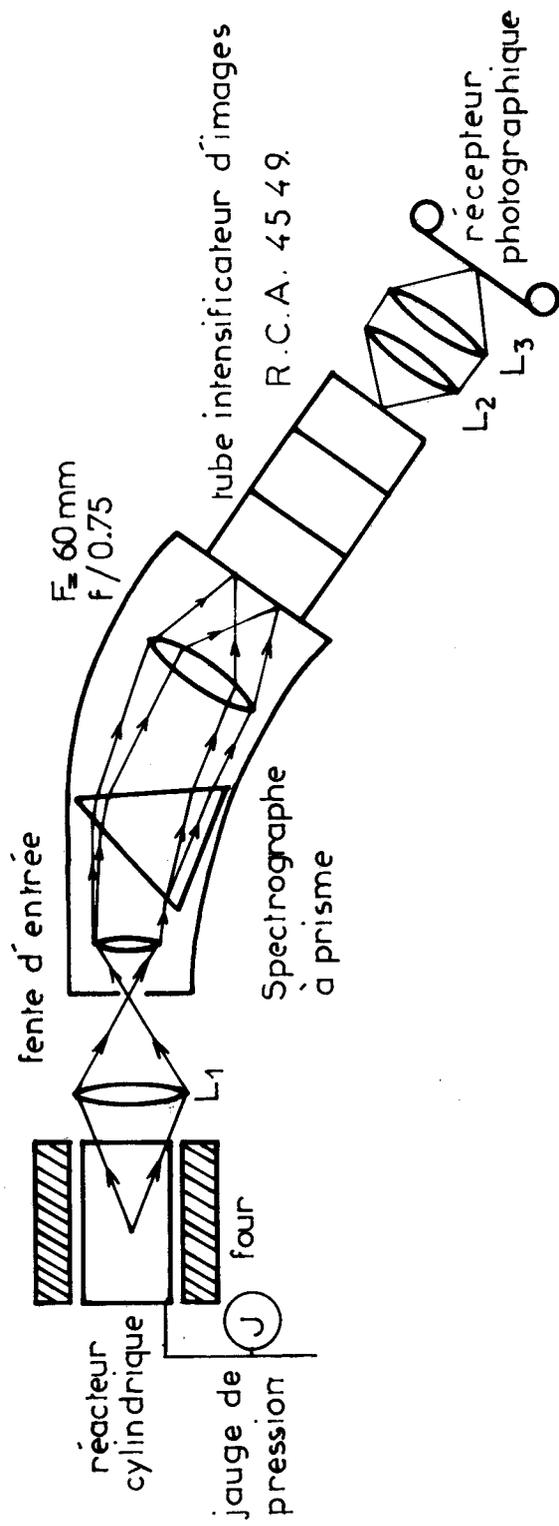


Fig:29 Montage expérimental utilisé pour réaliser l'analyse spectrale des phénomènes d'oxydation et de combustion.

Il est également possible d'utiliser un tube analyseur de télévision très sensible (tube S.E.C. ou tube S.I.T), soit seul (le plan focal image du spectrographe coïncidant alors avec le plan de la photocathode, soit en sortie du tube intensificateur lorsque le phénomène est trop faible pour pouvoir être analysé dans des conditions satisfaisantes à l'aide du récepteur photographique.

L'information peut alors être mise en mémoire sur bande magnétique en employant un magnétoscope, et visualisée sur un moniteur de télévision, l'exploitation du signal se faisant à l'aide d'un oscilloscope.

Pour notre part, nous avons utilisé ces trois possibilités, mais devant la difficulté d'obtenir des enregistrements de bonne qualité à l'aide du magnétoscope dont nous disposons, nous nous sommes bornés à employer exclusivement le récepteur photographique placé en sortie du tube intensificateur avec lequel il est couplé optiquement grâce à la combinaison de deux objectifs $f/0,95, F = 50$ mm montés tête-bêche.

Les clichés ainsi obtenus peuvent alors fournir les enregistrements microdensitométriques correspondant, ce qui se révèle d'une utilisation assez souple et très commode.

IV.5 - PRESENTATION DES PHENOMENES ETUDIES.

Nous avons étudié les réactions d'oxydation de basse température du mélange propane-oxygène dans les proportions 1-1, en système statique non agité.

Le diagramme isochore Pression-Température d'un tel mélange est représenté sur la figure 30. Il illustre les différents aspects possibles du comportement de la réaction d'oxydation suivant le domaine considéré.

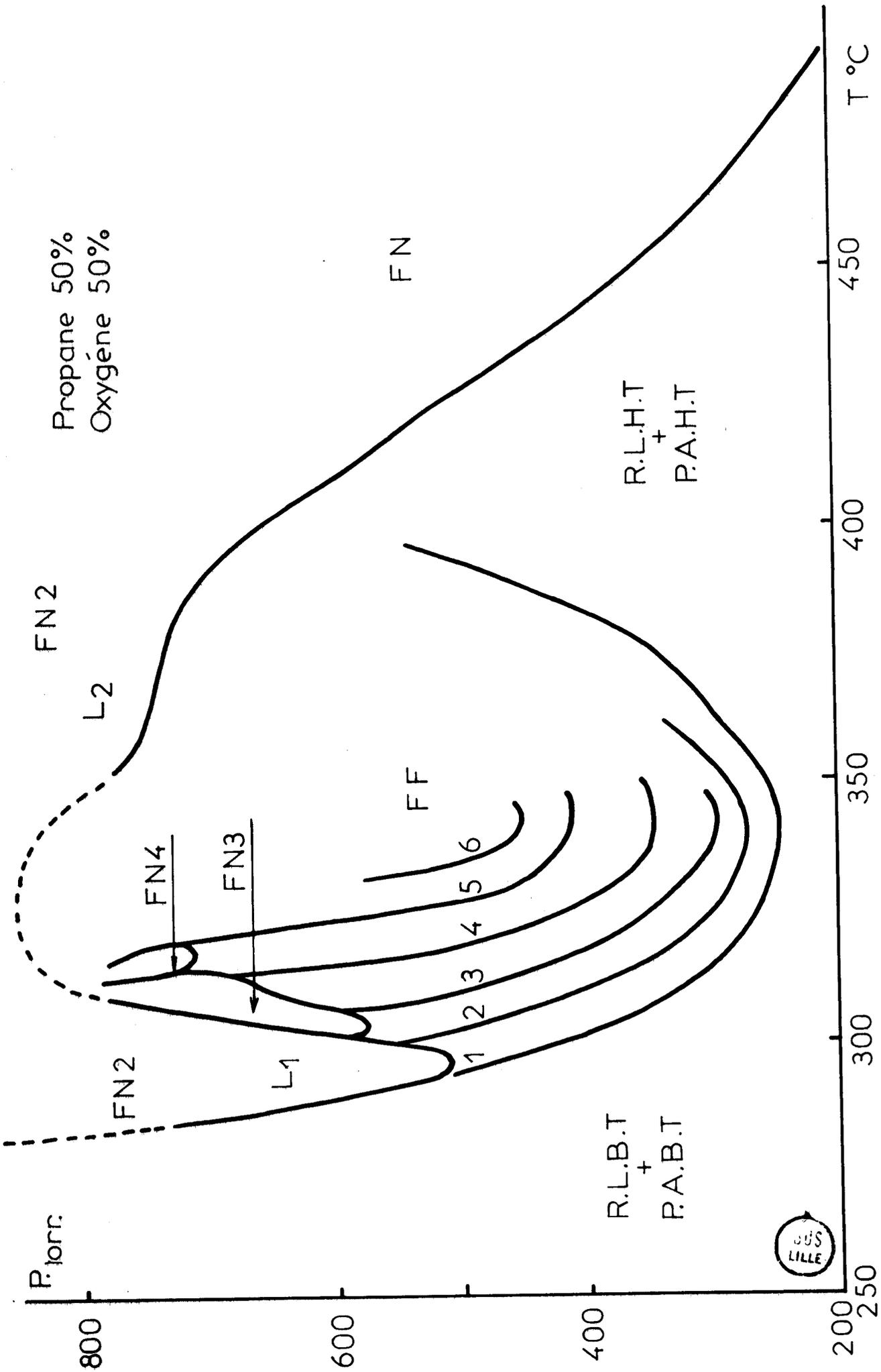


Fig: 30 Diagramme isochoire du mélange $C_3H_8 - O_2$

On y distingue 7 domaines caractérisant chacun un type donné de comportement réactionnel et qui sont :

- le domaine de réaction lente de basse température avec pic d'arrêt (R.L.B.T. + P.A.B.T.)
- le domaine des flammes froides périodiques dont la multiplicité peut aller jusqu'à six (F.F.)
- le domaine de l'inflammation normale de second stade (F.N₂) qui présente deux "lobes" L₁ et L₂ bien séparés
- le domaine de l'inflammation normale de 3ème stade (F.N₃) quasiment fermé
- le domaine de l'inflammation normale de 4ème stade (F.N₄)
- le domaine de l'inflammation normale (F.N)
- le domaine de la réaction lente de haute température avec pic d'arrêt (R.L.H.T. + P.A.H.T.).

Les phénomènes étant très diversifiés, nous nous sommes volontairement cantonnés à la moitié gauche du diagramme, qui correspond aux phénomènes d'oxydation de basse température.

IV.6 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Enregistrés pour la première fois par EMELEUS (3), les spectres correspondant aux inflammations de basse température de différents composés hydrocarbonés (alcanes, éther, aldéhydes, etc...), ont fait l'objet d'un grand nombre d'analyses.

KONDRATIEV (12) et indépendamment FOWLER et PEARSE (13) ont identifié les premiers, les bandes spectrales observées lors de ces analyses comme étant celles du spectre de fluorescence du formaldéhyde en phase gaz.

De nombreux auteurs ont enregistré depuis le spectre de l'émission lumineuse accompagnant ces réactions et ce, par des méthodes diverses.

L'analyse de ces spectres révèle constamment l'existence des bandes de fluorescence du formaldéhyde, superposées à un continuum sous-jacent. Les figures 31 à 33 représentent les spectres obtenus par SHEINSON (7) pour les flammes de l'acétaldéhyde et du n-butane.

L'intensité et le contour de ces bandes sont plus ou moins différents, mais le continuum est toujours plus intense que la structure de bande du formaldéhyde (7).

Nous nous sommes donc proposés de vérifier dans un premier temps, la présence des bandes de fluorescence du formaldéhyde dans le spectre enregistré pour les différents phénomènes envisagés (R.L.B.T., P.A.B.T., F.F., F.N₃).

IV.6.1 - Spectre de fluorescence du formaldéhyde.

L'analyse vibrationnelle du spectre de fluorescence du formaldéhyde a été réalisée par de nombreux auteurs, l'excitation de la fluorescence étant obtenue par différentes techniques (13-18).

Sous une faible dispersion, le spectre de fluorescence du formaldéhyde se compose de trois séries de bandes dont l'écart est d'environ 1740 cm^{-1} .

Ces trois séries de bandes sont repérées par HERZBERG et FRANZ (14) par les lettres $a_0, b_0, \dots ; a_1, b_1, \dots ; a_2, b_2, \dots$

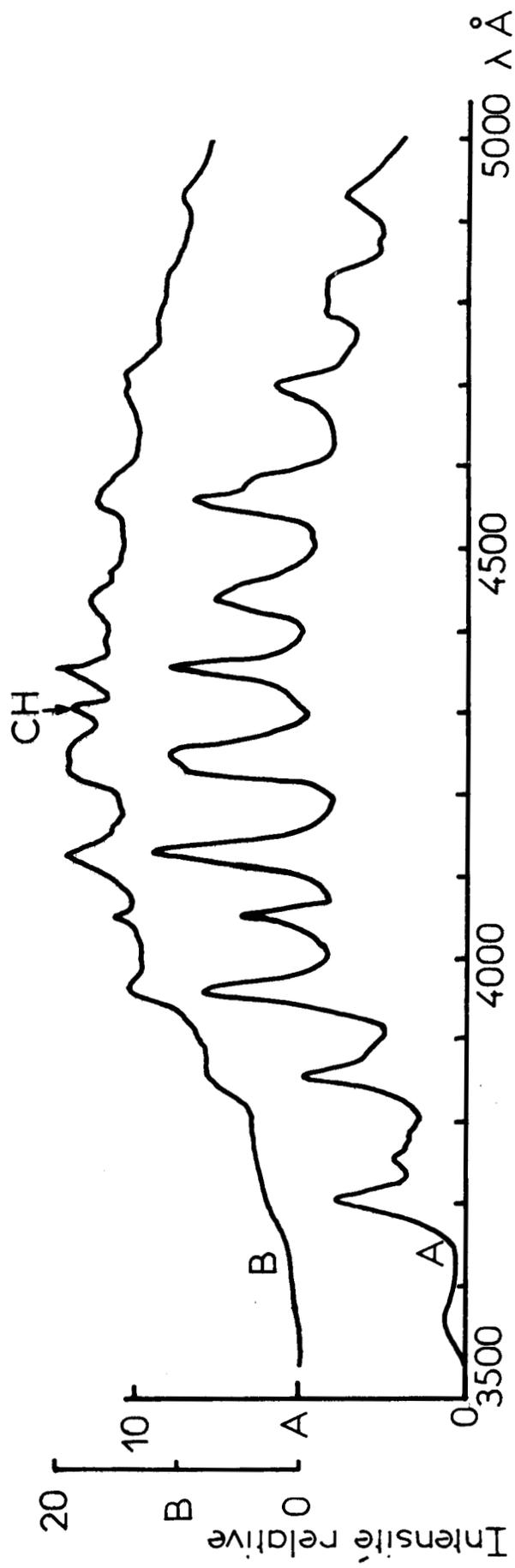


Fig. 31 Emission de la flamme d Acétaldéhyde

- A Flamme froide
- B Flamme bleue

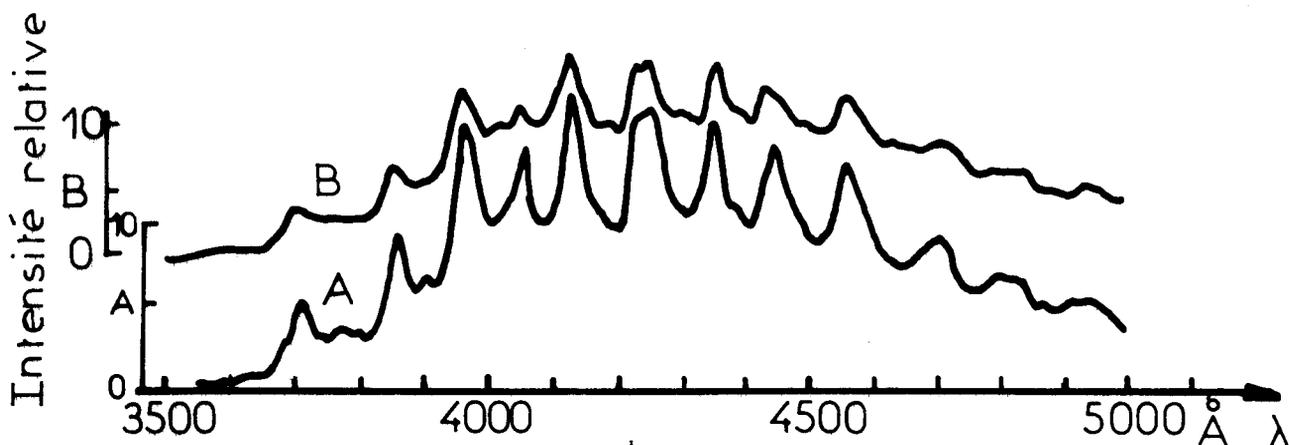


Fig: 32 Emission de la flamme de n-Butane:
 A - flamme froide
 B - flamme bleue (flamme de 2^{ème} stade)

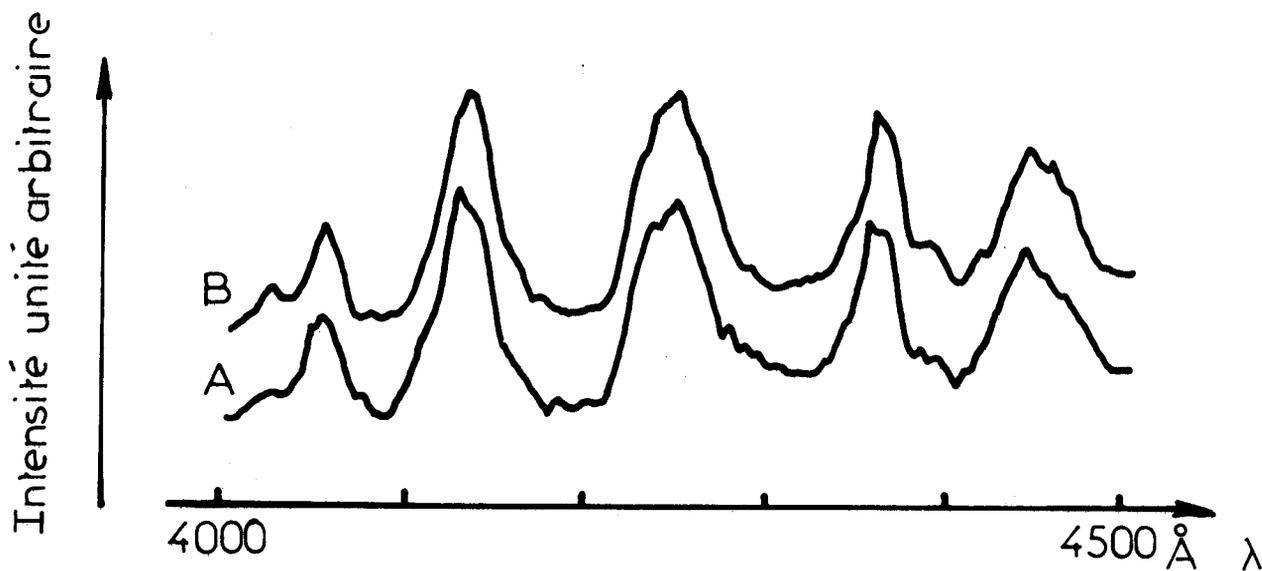


Fig: 33 Emission de la flamme froide du n Butane:
 A - non dopée
 B - dopée au CO



A faible dispersion (200 à 600 Å/mm), les bandes sont toutes plus ou moins larges, analogues aux bandes d'absorption, si bien qu'une dispersion plus grande n'apporte aucun avantage pour l'analyse vibrationnelle (14).

Contrairement aux spectres de fluorescence observés habituellement pour les molécules polyatomiques, le spectre du formaldéhyde présente une structure relativement simple.

Nous avons reporté dans le tableau VI, les longueurs d'onde des bandes observées par HERZBERG et FRANZ (14), GAYDON et PEARSE (19), et BRAND (17). Nous y avons également indiqué les longueurs d'onde des bandes observées par EMELEUS dans les flammes froides (3).

IV.6.2 - Flammes froides périodiques.

Dans cette série de manipulations, nous avons suivi la réaction d'oxydation du mélange 1 C₃H₈ - 1 O₂, par sa variation de pression et simultanément nous avons enregistré de façon globale, le spectre de l'émission lumineuse de chaque flamme froide et du pic d'arrêt.

La figure 34 représente les spectres enregistrés pour la réaction effectuée à T = 302°C et P = 507 Torr.

Pour ces conditions paramétriques, nous observons deux flammes froides, suivies d'un pic d'arrêt.

L'enregistrement de la variation de pression effectué simultanément à l'analyse spectrale est représenté sur la figure 35 ; nous avons indiqué sur ce dernier l'intervalle correspondant à l'enregistrement du pic d'arrêt.

TABLEAU VI

Longueurs d'onde en angströms des bandes de fluorescence du formaldéhyde

Bande	HERZBERG & FRANZ (14) GAYDON & PEARSE (19)	BRAND (17)	EMELEUS (3)
a ₀	3706,3	3680 3698	3670
a ₁	3767	3763 3777	3745
a ₂	3855,5	3847	3840
b ₀	3959,6	3953	3940
b ₁	4053,3	4045	4040
b ₂	4129,2	4122	4115
c ₀	4242,8	4221 4241	4210
c ₁	4359,9	4348	4345
c ₂	4447,6	4435	4425
d ₀	4566,8	4551 4570	4550
d ₁	4707,1	4674 4696	4675
d ₂	4821	--	4785
e ₀	4942	4948	4930
e ₁	5107	5099	--
	--	5228	--



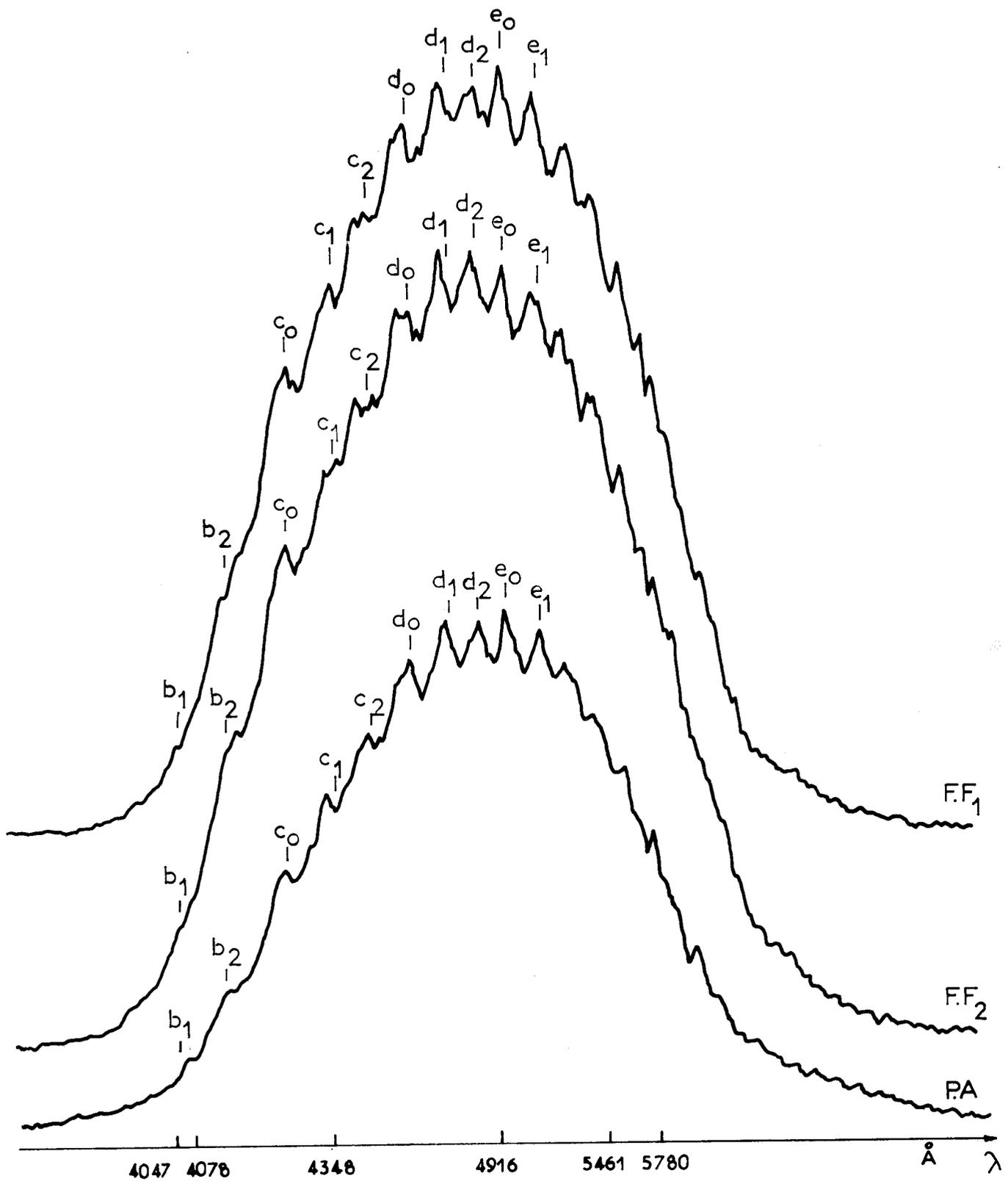


Fig. 34 Erregistrements microdensitométriques du spectre de chaque flamme froide et du pic d'arrêt obtenus dans l'oxydation du mélange 1 C₃H₈ - 1 O₂.

(T = 302°C P = 507 Torr)

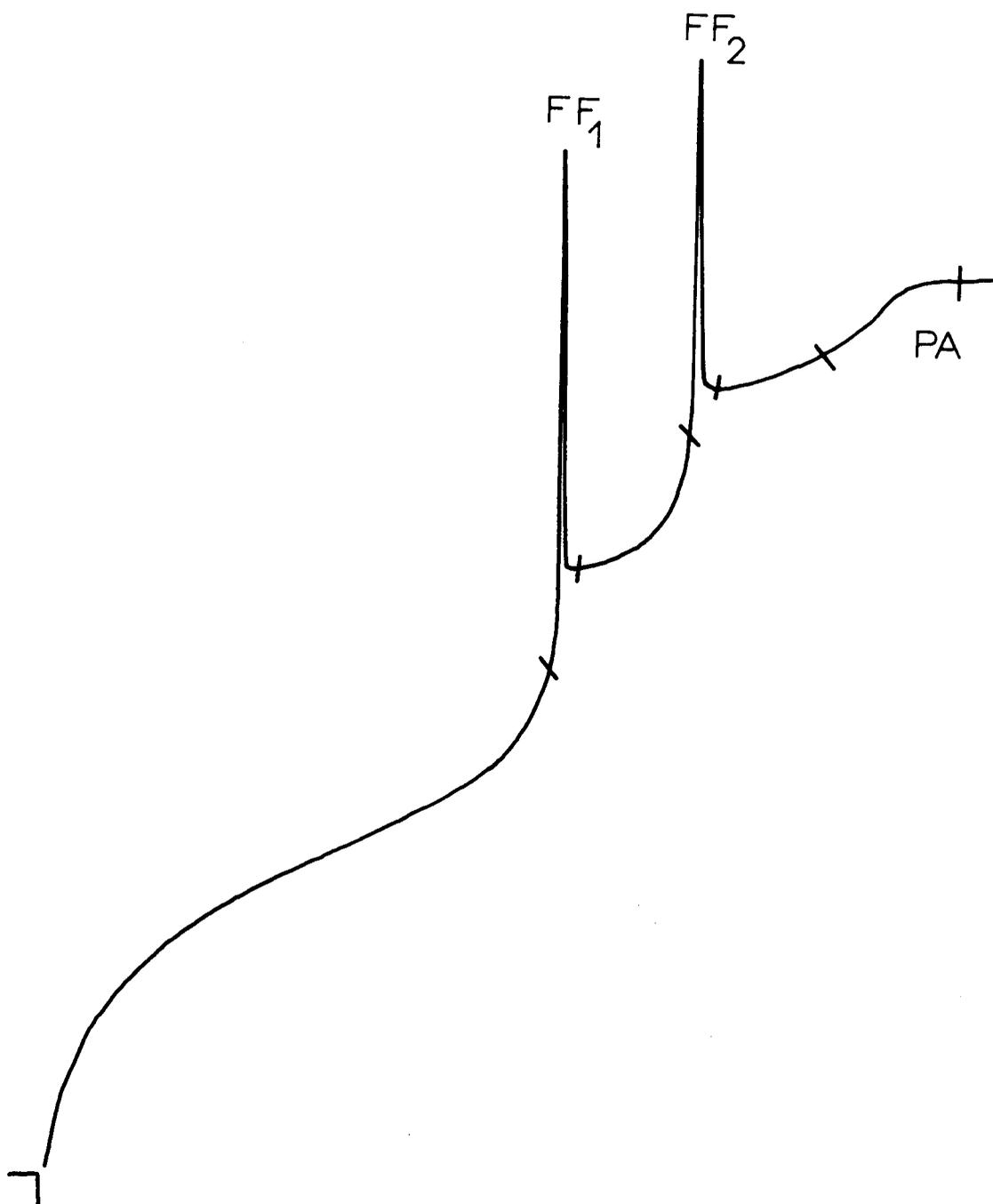


Fig : 35 Enregistrement de pression obtenu dans l'oxydation
 du mélange 1 C_3H_8 - 1 O_2 ($T = 302^\circ C$ $P = 507$ Torr)



Nous observons sur la figure 34 une structure assez bien marquée, compte-tenu de la faible intensité lumineuse du phénomène et de son aspect fugitif. Nous avons fait figurer sur ces enregistrements, les bandes de fluorescence du formaldéhyde en utilisant la notation de HERZBERG et FRANZ.

Les bandes c_0 , c_1 , c_2 , d_0 , d_1 , d_2 , e_0 et e_1 indiquées par HERZBERG comme appartenant au système de bandes du formaldéhyde sont présentes sur les spectres des deux flammes froides et du pic d'arrêt.

Les bandes b_1 et b_2 sont sans doute présentes mais apparaissent peu marquées sur les spectres. Ceci peut s'expliquer si l'on sait que le spectrographe utilisé est destiné à fonctionner dans le visible et non dans le proche U.V.

Nous ne disposons pas malheureusement pour l'instant de spectromètre adapté pour l'U.V. Par ailleurs, ceci serait insuffisant, car le tube intensificateur que nous employons ici n'est pas sensible dans le proche U.V.

D'autre part, les spectres correspondant à la lère et à la seconde flamme froide, ainsi qu'au pic d'arrêt ne semblent pas présenter de différences marquées entre eux.

De nouvelles bandes, non mentionnées par HERZBERG et les autres auteurs ont été observées au-delà de 5100 \AA ; pour les deux flammes froides, à 5245 , 5376 , 5540 , 5690 et 5749 \AA ; pour le pic d'arrêt, à 5200 , 5376 , 5540 et 5749 \AA .

La figure 36 représente les spectres enregistrés dans des conditions analogues ($T = 302^\circ\text{C}$, $P = 507 \text{ Torr}$). Nous y retrouvons les bandes du formaldéhyde mentionnées précédemment (c_0 , c_1 , c_2 , d_0 , d_1 , d_2 , e_0 et e_1) et nous pouvons faire les mêmes remarques à propos des nouvelles bandes observées.

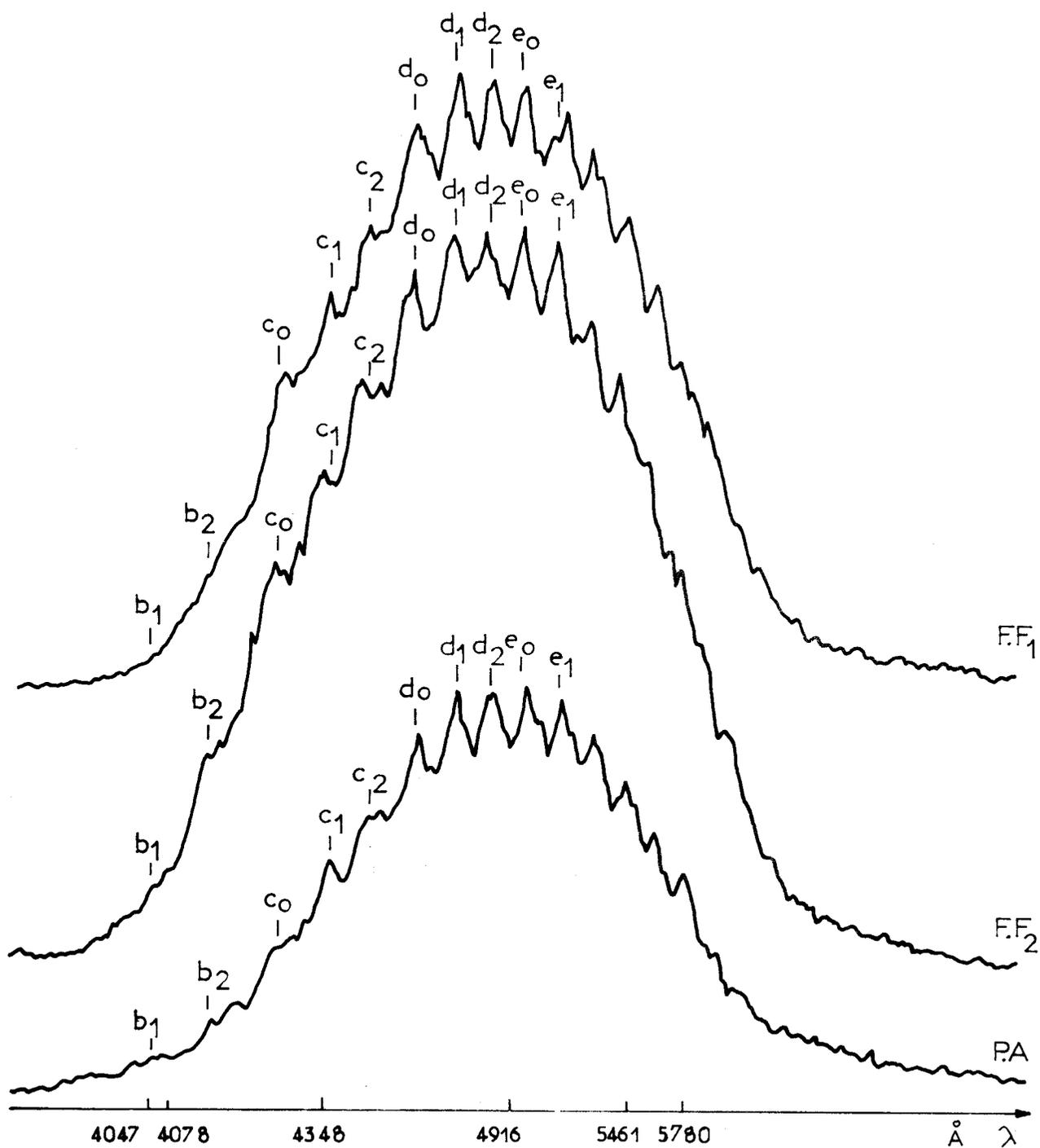


Fig. 36 Enregistrements microdensitométriques du spectre de chaque flamme froide et du pic d'arrêt obtenus dans l'oxydation du mélange 1 C₃H₈ - 1 O₂.

(T = 302°C P = 507 Torr)



La figure 37 représente les spectres enregistrés pour la réaction effectuée à $T = 308^{\circ}\text{C}$ et $P = 564$ Torr. Nous observons pour ces conditions paramétriques, 3 flammes froides suivies d'un pic d'arrêt. (Nous sommes près de la limite du domaine des F.N₃). La figure 38 représente l'enregistrement de la variation de pression correspondante.

La structure est ici encore, bien visible et apparaît mieux résolue que dans les deux exemples précédents. Ceci s'explique par le fait que nous n'avons pas utilisé le même spectrographe que précédemment. Il s'agit en l'occurrence d'un spectrographe un peu plus dispersif comme on peut le constater sur les enregistrements, et un peu plus efficient dans le bleu que notre propre appareil.

Sur les enregistrements des spectres correspondants aux trois flammes froides et au pic d'arrêt, nous retrouvons les bandes du formaldéhyde déjà mentionnées, les bandes b_1 et b_2 étant sensiblement mieux résolues ici que sur les enregistrements précédents. Nous notons à nouveau l'existence d'autres bandes apparaissant au-delà de 5100 \AA , à 5245 , 5376 , 5582 et 5749 \AA .

Ici encore, il n'existe pas de différences très sensibles entre les trois flammes froides et le pic d'arrêt.

IV.6.3 - Inflammation normale de 3^{ème} stade (F.N₃).

La réaction d'oxydation du mélange $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{O}_2$ (1/1) est effectuée à $T = 302^{\circ}\text{C}$ et $P = 550$ Torr.

On observe dans le réacteur l'apparition de deux flammes froides, la seconde donnant naissance à l'inflammation normale, qui est une flamme "bleue" dite de troisième stade.

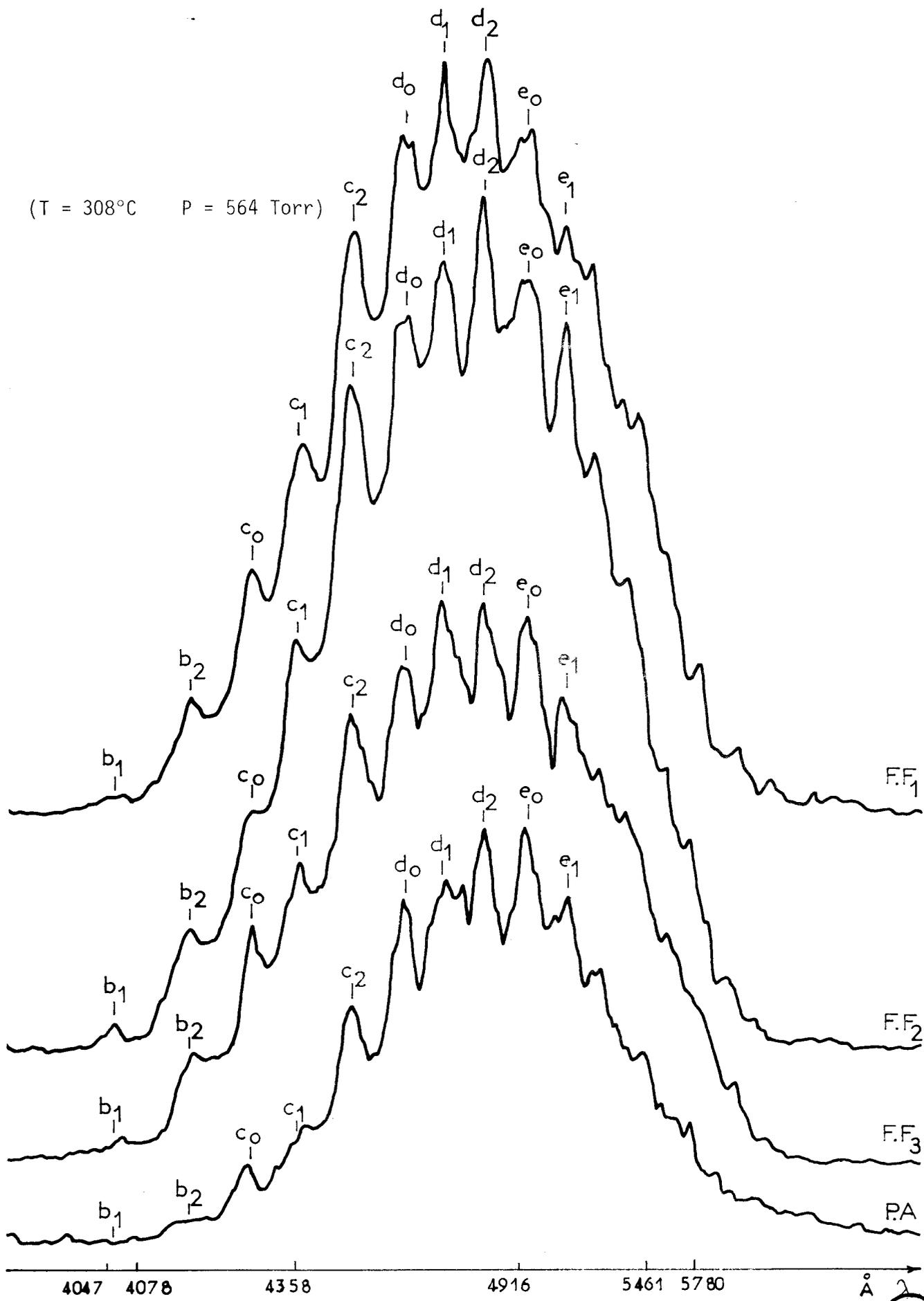


Fig. 37 Enregistrements microdensitométriques du spectre de chaque flamme froide et du pic d'arrêt obtenus dans l'oxydation du mélange $1 \text{ C}_3\text{H}_8 - 1 \text{ O}_2$



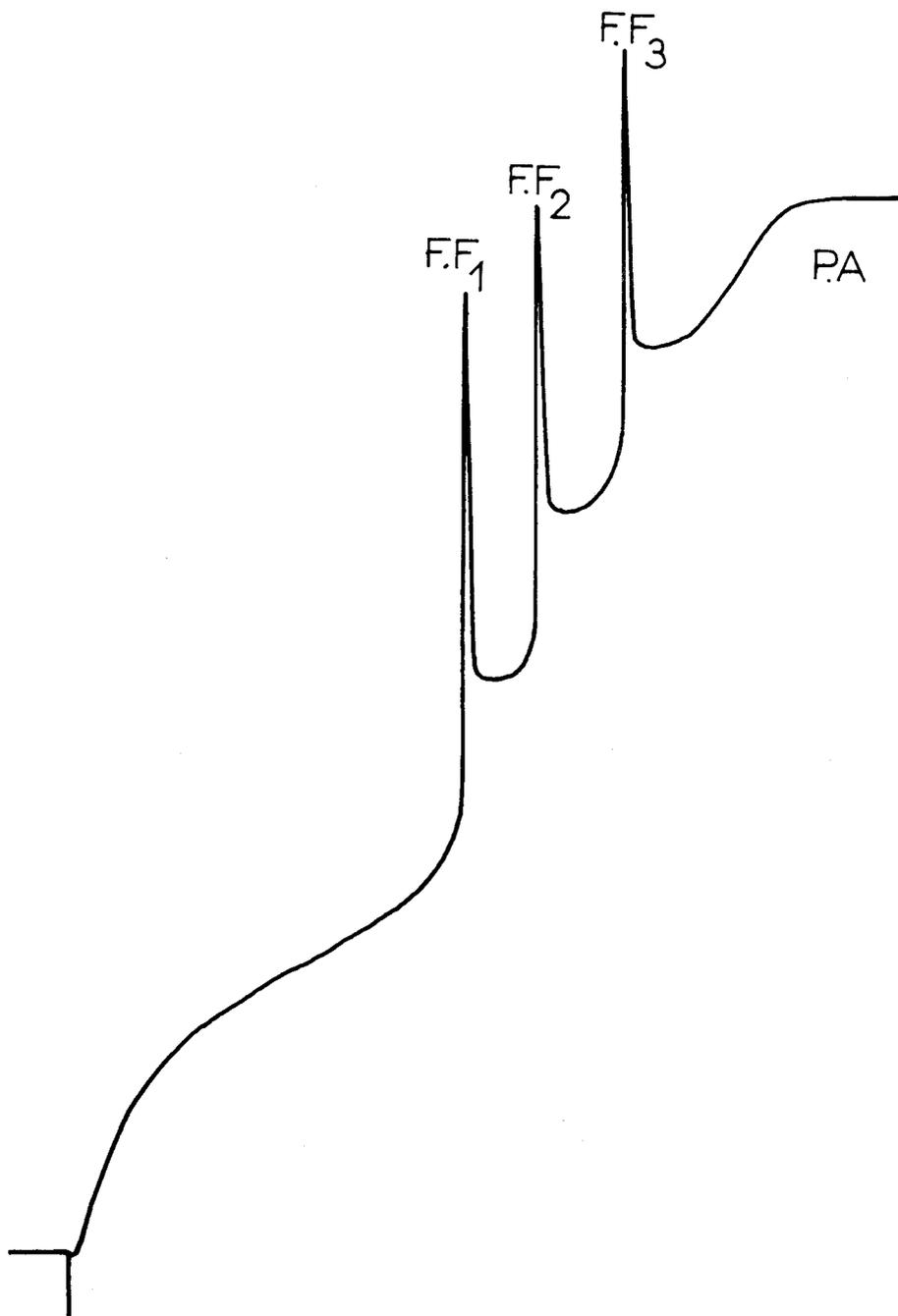


Fig : 38 Enregistrement de pression obtenu dans l'oxydation
du mélange $1 \text{ C}_3\text{H}_8 - 1 \text{ O}_2$ (T = 308°C P = 564 Torr)



L'évolution d'un tel phénomène étant très rapide, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nous avons remplacé le récepteur photographique par une caméra cinématographique de manière à enregistrer plusieurs spectres et à distinguer notamment les deux derniers stades de la réaction (à savoir, la seconde F.F. et la flamme normale qui lui succède).

Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 39. Ils correspondent à un temps d'exposition de l'ordre de 1/16 s.

Nous avons juxtaposé les enregistrements microdensitométriques correspondant à la seconde flamme froide (spectres 1 et 2₁) et à la flamme normale (spectres 2₂ à 6).

Sur les clichés correspondants, nous retrouvons l'évolution spatiale observée au chapitre III.

Nous obtenons donc simultanément une information relative à l'analyse spectrale et à l'analyse spatiale (le spectre 2₁ correspond en effet à l'analyse spectrale de la seconde flamme froide, se propageant dans la partie inférieure du réacteur, sur le cliché obtenu, alors qu'apparaît à la partie supérieure l'inflammation normale à laquelle elle a donné naissance, et dont le spectre est représenté par l'enregistrement 2₂).

L'enregistrement de la variation de pression effectuée simultanément à l'analyse spectrale est représenté par la figure 40. La structure apparaît plus marquée sur les spectres obtenus pour la seconde flamme froide, et en particulier sur le spectre 1. Nous y retrouvons les bandes c₀, c₁, d₀, d₁, d₂, e₀, e₁ du formaldéhyde, de nouvelles bandes à 5245, 5376, 5430, 5582 et 5690 Å ainsi qu'une bande à 4315 Å qui présente une évolution au cours du développement du phénomène.

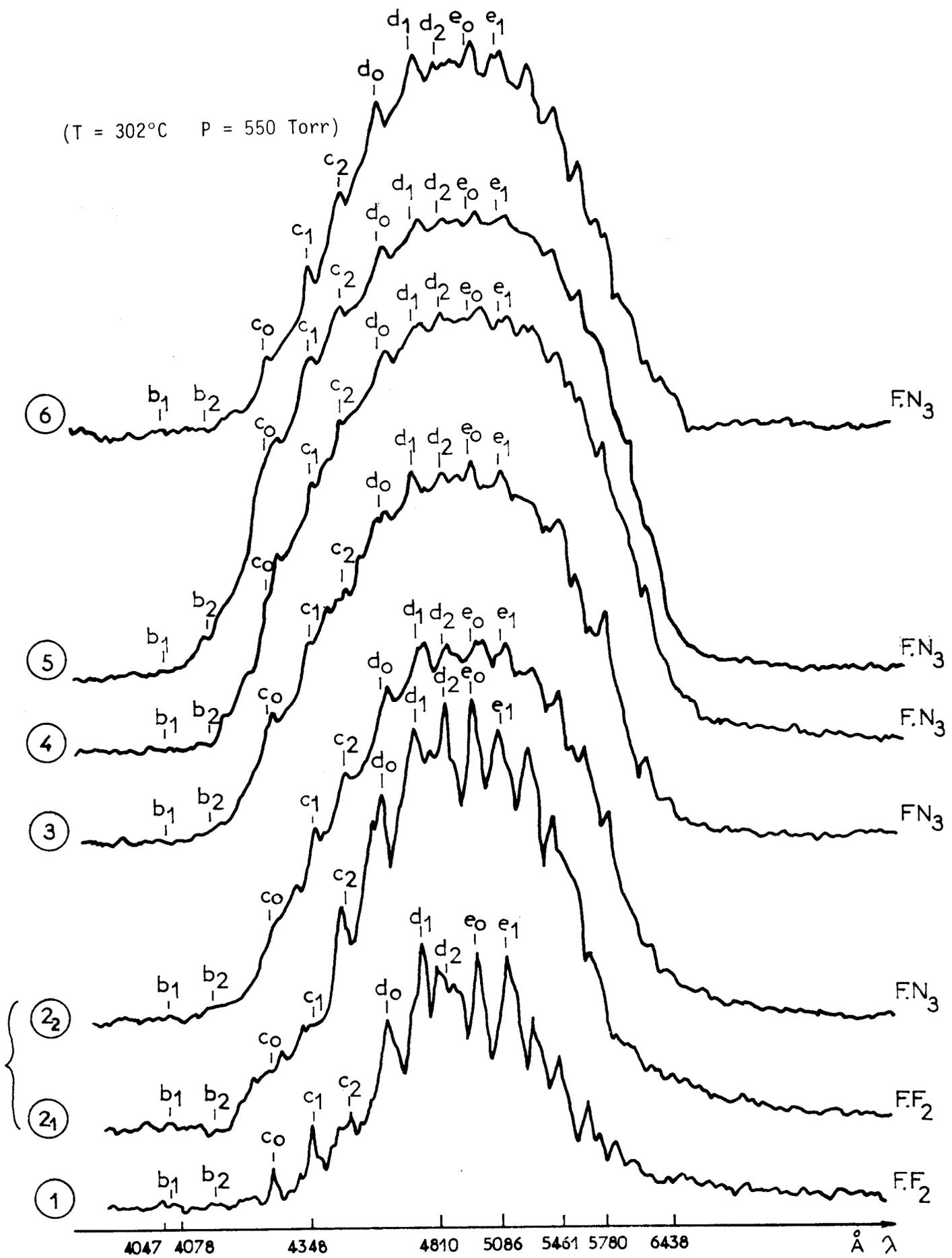


Fig. 39 Enregistrements microdensitométriques du spectre de la seconde flamme froide et de l'inflammation normale obtenus dans l'oxydation du mélange 1 C₃H₈ - 1 O₂



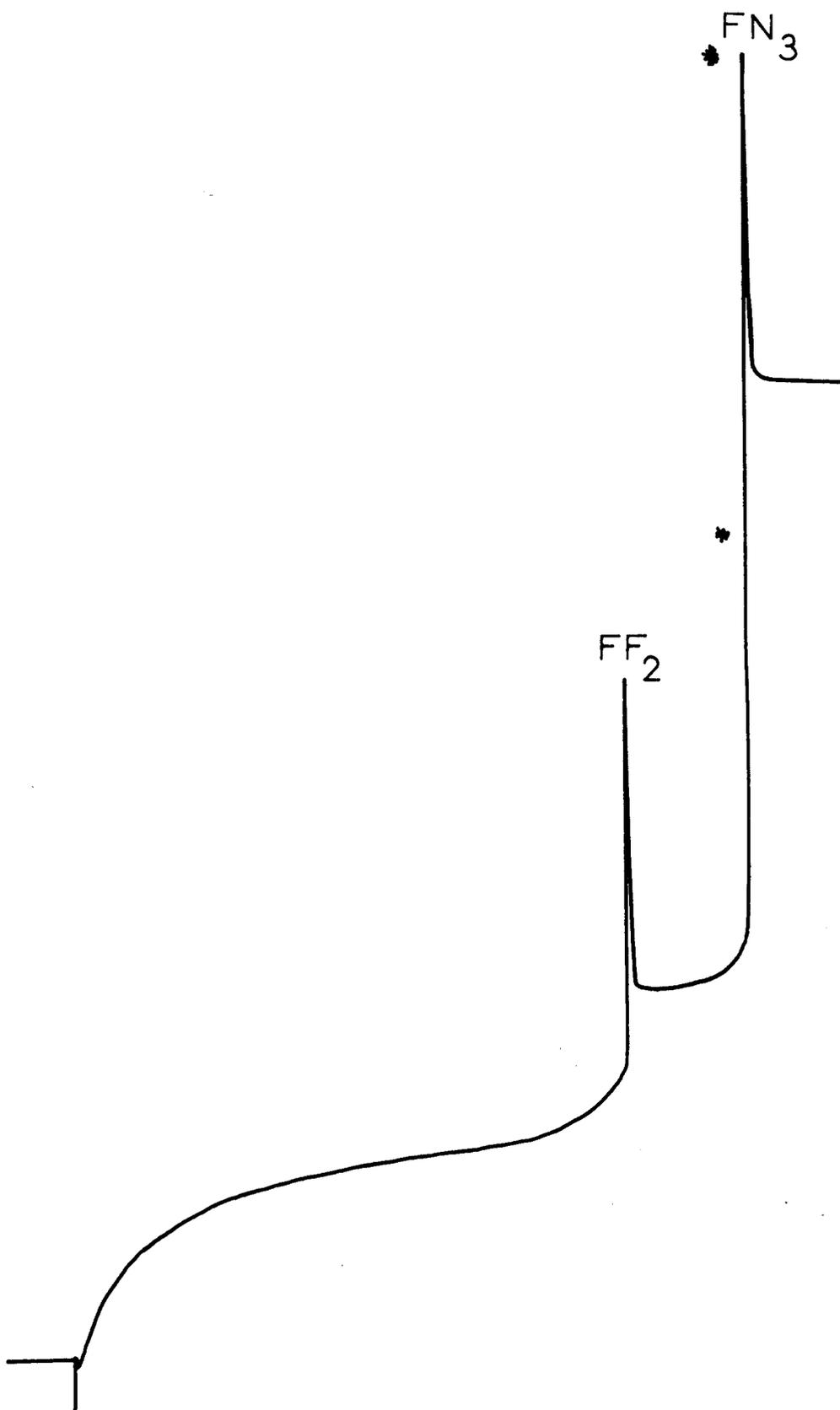


Fig:40 Enregistrement de pression obtenu dans l'oxydation
du mélange $1 C_3H_8 - 1 O_2$ (T = 302°C P = 553 Torr)

IV.6.4 - Réaction lente de basse température.

Dans cette expérience, l'oxydation du mélange $C_3H_8 - O_2$ (1/1) est effectuée à $T = 288^\circ C$ et $P = 550$ Torr.

Les enregistrements de la variation de pression (Δp) et de sa dérivée ($d(\Delta p)/dt$) sont représentés sur la figure 41.

L'intensité lumineuse correspondant à ce type de phénomène est très faible et nous sommes obligés d'une part, de travailler à gain maximum pour le tube intensificateur, et d'autre part, d'utiliser une émulsion photographique plus sensible.

Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 42 ; le spectre 1 correspond à l'analyse spectrale de la réaction lente jusqu'à sa partie haute sur l'enregistrement de la variation de pression ; le spectre 2 correspond à l'analyse spectrale de la réaction lente jusqu'à l'apparition du pic d'arrêt.

La structure apparaît ici assez peu marquée ; le spectre supérieur présente les bandes d_1 , d_2 , e_0 et e_1 du formaldéhyde, et une nouvelle bande à 5245 \AA . Le spectre inférieur comporte les bandes c_2 , d_0 , d_2 et e_0 du formaldéhyde et deux nouvelles bandes à 5245 et 5376 \AA .

Nous sommes ici à la limite des possibilités de notre système d'analyse, tel qu'il est utilisé actuellement ; il faut envisager une augmentation de la détectivité pour pouvoir être en mesure d'enregistrer le spectre de telles réactions dans des conditions plus satisfaisantes.

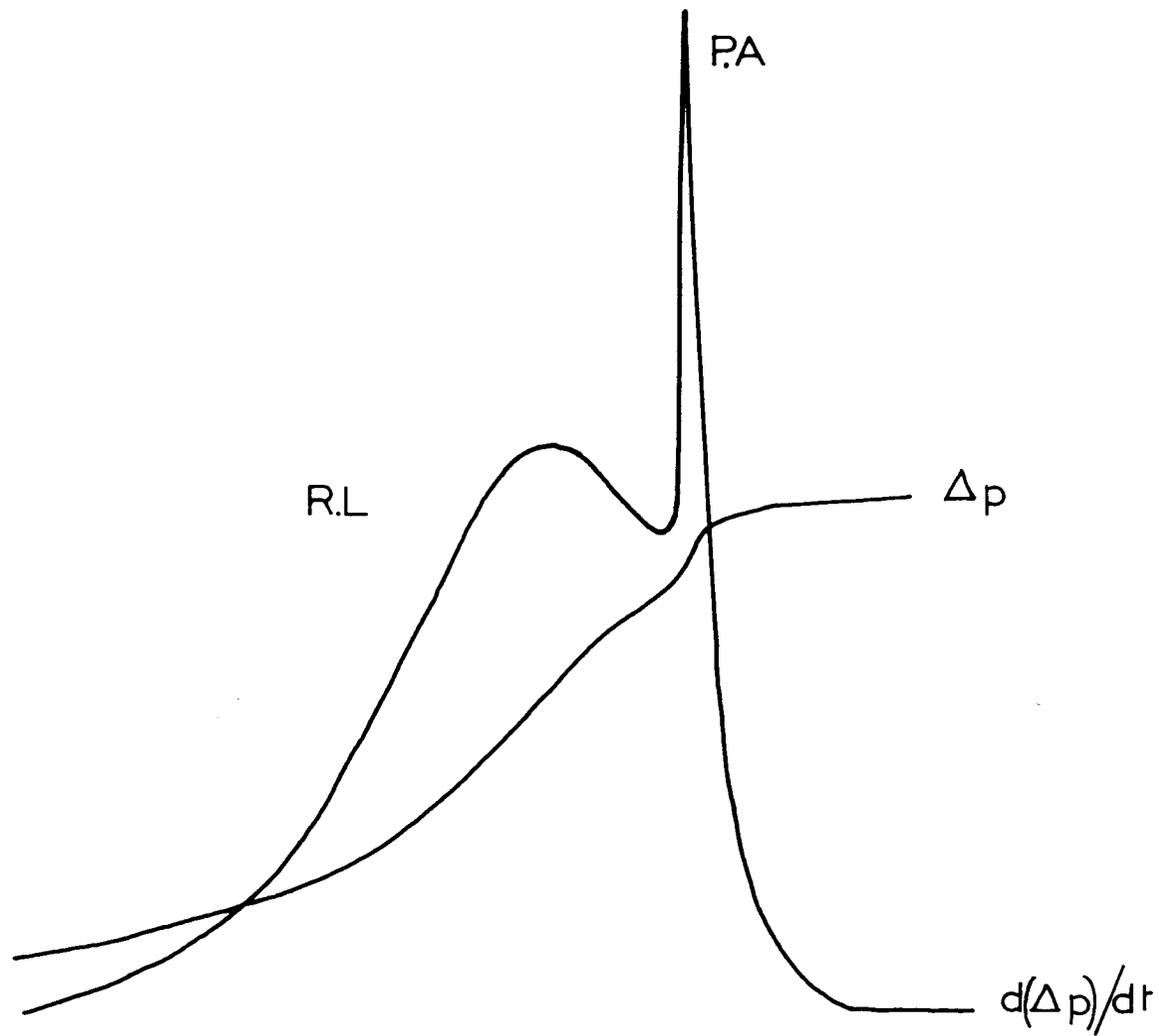


Fig: 41 Enregistrements de pression obtenus dans l'oxydation du mélange
 $1 \text{ C}_3\text{H}_8 - 1 \text{ O}_2$ (T = 288°C P = 550 Torr)



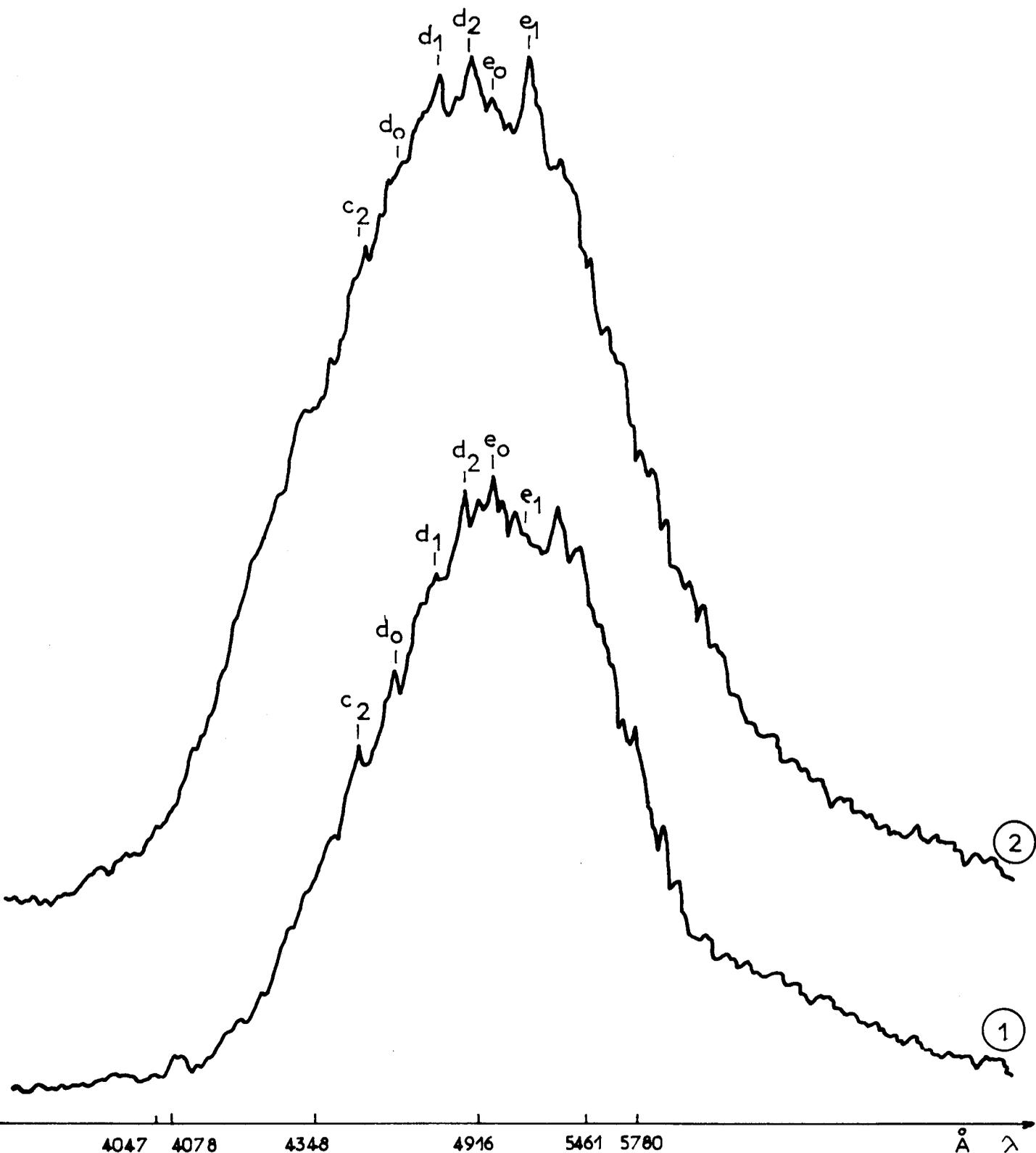


Fig.42 Enregistrements microdensitométriques du spectre de la réaction lente obtenus dans l'oxydation du mélange
 $1 \text{ C}_3\text{H}_8 - 1 \text{ O}_2$ (T = 288°C P = 550 Torr)



IV.6.5 - Discussion des résultats.

Nous avons résumé les résultats observés sur les différents spectres obtenus dans le tableau VII.

Nous remarquons, d'une part, que l'ensemble des spectres obtenus présentent les bandes de fluorescence du formaldéhyde généralement observés par les différents auteurs. Il s'agit des bandes du système (a_0-e_1) étudié par HERZBERG et FRANZ (14).

Nous observons d'autre part, de nouvelles bandes au-delà de 5100 Å. Celles-ci ne sont mentionnées ni par les auteurs ayant étudié la fluorescence du formaldéhyde (ces derniers s'étant généralement intéressés plus spécialement à la partie U.V. du spectre), ni par ceux qui ont analysé les luminescences des réactions de combustion.

Nous avons recalculé les positions des bandes du formaldéhyde, en utilisant la relation donnée par HERZBERG et FRANZ (14), pour des longueurs d'onde supérieure à 5100 Å. Les valeurs ainsi trouvées coïncident avec la plupart des nouvelles bandes observées. Il semble donc que le seul émetteur identifié sur ces différents spectres soit le formaldéhyde. Il n'est toutefois pas exclu que d'autres émetteurs soient présents, en particulier pour l'inflammation normale, mais la résolution obtenue ne permet pas de nous prononcer pour l'instant.

L'analyse temporelle de l'inflammation normale de troisième stade (F.N₃) montre néanmoins l'existence d'une bande à 4315 Å qui correspondrait à l'émission du radical CH observée dans d'autres conditions par différents auteurs.

Conditions paramétriques	Phénomène observé	4053Å b ₁	4130Å b ₂	4243Å c ₀	4360Å c ₁	4448Å c ₂	4567Å d ₀	4707Å d ₁	4821Å d ₂	4942Å e ₀	5107Å e ₁	Observations Nouvelles bandes observées
T = 302°C P = 507 Torr Figure 34	1 ^{ère} FF 2 ^{nde} FF P. A	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	5245 5376 5540 5690 5749 6230 4535 5245 5376 5540 5690 5749 5886 5245 5376 5540 5749 6215
T = 302°C P = 507 Torr Figure 36	1 ^{ère} FF 2 ^{nde} FF P. A	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	5135 5245 5430 5582 5749 5245 5376 5540 5690 5749 6210 4165 5245 5430 5582 5749
T = 308°C P = 564 Torr Figure 37	1 ^{ère} FF 2 ^{ème} FF 3 ^{ème} FF P. A	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	5245 5376 5430 5582 5749 5245 5376 5582 5749 5245 5376 5582 5245 5376 5430 5749
T = 302°C P = 550 Torr 8 images/s Figure 39	FF ₂ spectre 1 { FF ₂ spectre 2 ₁ FN ₃ spectre 2 ₂ FN ₃ spectre 3 FN ₃ spectre 4 FN ₃ spectre 5 FN ₃ spectre 6	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	5245 5376 5582 5749 5245 5376 5582 4315 5245 5430 5582 5749 5430 5540 5749 6215 5245 5430 5540 5582 5749 6215 5135 5430 5582 5245 5430 5582 5690 5749 5886
T = 288°C P = 550 Torr Figure 42	R. L spectre 1 R. L spectre 2	-	-	-	-	+	+	(+)	+	+	-	8060(?) 5245 5376 5245 5430 (?) 5540(?)

(+ raie présente dans le spectre)
(- raie absente dans le spectre)



TABLEAU VII

D'autre part, les bandes observées apparaissent superposées à un fond continu dont l'importance est plus ou moins marquée. (L'importance de fond pourrait d'ailleurs être influencée par l'effet de vignettage de la combinaison optique utilisée en sortie du tube intensificateur).

La présence de ce fond continu s'explique d'après SHEINSON (7) et GAYDON (5), par un recouvrement dans la structure de bandes du formaldéhyde.

La variation d'intensité des bandes observées, de même que celle du fond continu peut être expliquée par la différence de température correspondant aux divers phénomènes étudiés.

IV.7 - MECANISMES D'EXCITATION DU FORMALDEHYDE.

L'émission du formaldéhyde dont l'origine se situe à 28188 cm^{-1} (7) nécessite une énergie d'activation de l'ordre de 81 kcal par mole. Or, à la température à laquelle nous avons effectué nos réactions ($\sim 300^\circ\text{C}$) l'énergie d'origine thermique peut être évaluée à $kT = 400 \text{ cm}^{-1}$ celle-ci est donc trop faible pour produire l'excitation des molécules de formaldéhyde formées au cours de la réaction.

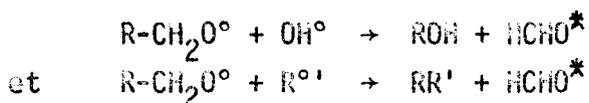
La question des mécanismes de formation du formaldéhyde excité a été étudiée dans la littérature principalement en relation avec les observations faites sur les flammes froides. Il a été impossible de répondre à cette question sans ambiguïté étant donné que les cinétiques d'oxydation des flammes froides sont très complexes.

Cependant, à la suite d'une série d'études cinétiques, il est apparemment établi que l'excitation a lieu dans les réactions mettant en jeu les radicaux alkoxy.

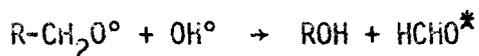
Ainsi par exemple, BARDWELL et HINSHELWOOD (20) concluent à la suite d'études cinétiques portant sur les flammes froides, que celles-ci sont dues à la décomposition des peroxydes, dont l'acte élémentaire est la formation des radicaux alkoxy.

KNOX et NORRISH (21) en étudiant la chimiluminescence des hydrocarbures et autres composés subissant l'oxydation dans les conditions des flammes froides, ont montré qu'il existe un bon accord entre le taux de lumière provenant du formaldéhyde excité et le taux d'alcool méthylique formé, sur un grand domaine de concentrations du mélange réactionnel. Ils considèrent que ceci indique le rôle joué par les radicaux méthoxy, dont la plus grande partie est transformée en alcool méthylique, tandis qu'une petite partie prend part à une réaction fortement exothermique conduisant à la luminescence.

Selon GAYDON (22), les réactions les plus probables sont les suivantes :



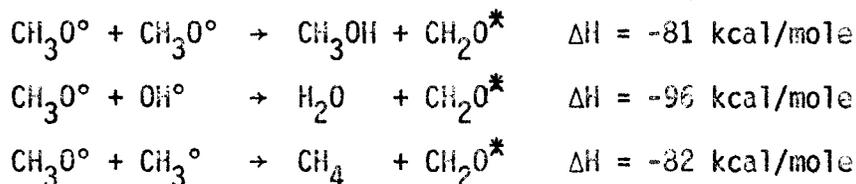
WALSH (23) donne une préférence à la réaction du type :



à cause de l'effet thermique important, qui dans le cas du radical méthoxy (R=H) s'élève à 96 kcal/mole.

GRAY (24) considère que le rôle des radicaux alkoxy dans la formation du formaldéhyde excité est maintenant indiscutable.

Appliquées aux radicaux méthoxy, les réactions suivantes peuvent être considérées comme les plus probables :



leurs effets thermiques étant très proches de l'énergie d'activation du formaldéhyde.

CONCLUSION :

La luminescence des réactions d'oxydation d'hydrocarbures à basse température a été étudiée jusqu'ici, soit globalement, soit par analyse spectrale en système stabilisé. Les études spectroscopiques effectuées à l'aide de la méthode statique n'ont fourni jusqu'à présent qu'une information ponctuelle.

Nous décrivons une nouvelle méthode d'analyse spectrale multi-canal de l'émission lumineuse qui accompagne ces réactions d'oxydation et de combustion, faisant appel à un tube intensificateur d'images à gain photonique élevé.

Les expériences réalisées dans le domaine du visible ont permis de spectrographier pour la première fois en système statique, les diverses luminescences associées à la réaction lente, au pic d'arrêt, aux flammes froides et de distinguer les divers stades des inflammations de n-ième stade.

Les déplacements des fronts de flammes dus aux courants de convection libre à l'intérieur du réacteur ont été confirmés également par cette méthode.

Les résultats obtenus jusqu'ici sont encourageants et nous incitent à perfectionner la méthode dans l'intention d'augmenter sa sensibilité et sa résolution temporelle.

Nous comptons par ailleurs étendre très prochainement cette technique au proche U.V, ce qui nous permettra de compléter ces travaux par la détection en émission des molécules excitées et des radicaux OH, CH, C₂, HCO, d'une part, et d'autre part, d'entreprendre par spectroscopie d'absorption, la détection d'espèces intermédiaires à courte durée de vie.

-oo0oo-

CHAPITRE IV

BIBLIOGRAPHIE :

- 1 - M. LEFEBVRE, M. LUCQUIN. *J. Chim. Phys.* 62, 775, 1965.
J. Chim. Phys. 62, 784, 1965.
L.R. SOCHET, M. LUCQUIN. *J. Chim. Phys.* 62, 796, 1965.
- 2 - G. LOBEK.
D.E.S. Lille 1962.
- 3 - H.J. EMELEUS. *J. Chem. Soc.* 2948, 1926.
J. Chem. Soc. 1733, 1929.
- 4 - H.P. BROIDA, W.J. LEVEDAHL, F.L. HOWARD.
J. Chem. Phys. 19, 797, 1951.
W.J. LEVEDAHL, H.P. BROIDA.
Analytical Chemistry 24, 1776, 1952.
- 5 - A.G. GAYDON, F.R.S. et N.P.W. MOORE,
Proc. Roy. Soc., A, 233, 184, 1955.
- 6 - ILEANA IOSIF, I.A. SCHNEIDER, G. VOLANSCHI.
Rev. Roum. de Chimie, 18, 2, 195, 1973.
- 7 - R.S. SHEINSON, F.W. WILLIAMS. *Comb. and Flame*, 21, 221, 1973.
Comb. Inst. Europ. Symp. 1973.
Edit. F.J. WEINBERG, Acad. Press
London et New-York, p. 707.

- 8 - M. DELHAYE.
Thèse Lille 1960, Série A, n° 3506, N° Ordre 104.
- 9 - L.R. SOCHET, M. LUCQUIN. *J. Chim. Phys.* 62, 786, 1965.
L.R. SOCHET. *Thèse Lille 1967, C.N.R.S. AO 1398.*
- 10 - V.F. SHUVALOV, R.F. VASILIEV, L.M. POSTNIKOV, V.Ya. SHLYAPINTOKH
Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 148, 388, 1963.
CHEMILUMINESCENCE TECHNIQUES IN CHEMICAL REACTIONS
Edit. Acad. N.M. EMANUEL', USSR, Moscou
Trad. CONS. BUREAU, N.Y. 1968. p. 194.
- 11 - M. CATHONNET, H. JAMES.
J. Chim. Phys. n° 7-8, 1171, 1973.
- 12 - V. KONDRATIEV.
Act. Phys. URSS, 4, 556, 1936.
- 13 - A. FOWLER, R. PEARSE.
Proc. Roy. Soc. A, 152, 354, 1935.
- 14 - G. HERZBERG, K. FRANZ.
Zeit. für Phys. 76, 720, 1932.
- 15 - S. GRADSTEIN.
Zeit. Phys. Chem. B, 22, 384, 1933.
- 16 - H. SCHULER, L. REINEBECK.
Zeit für Natur. 5, 604, 1950.
- 17 - J.C.D. BRAND.
J. Chem. Phys. 19, 377, 1951.

- 18 - P.J. DYNE.
J. Chem. Phys. 29, 811, 1952.
- 19 - R.W.B. PEARSE, A.G. GAYDON.
The Identification of Molecular Spectra.
Ed. CHAPMAN et HALL, London 1950.
- 20 - J. BARDWELL, C. HINSHELWOOD.
Proc. Roy. Soc. A, 205, 375, 1951.
- 21 - J.H. KNOX et R.G.W. NORRISH.
Proc. Roy. Soc. A, 221, 151, 1954.
- 22 - A.G. GAYDON.
Spectroscopy and Combustion Theory.
Edit. CHAPMAN et HALL, London (1948) 2^{nde} Edition.
- 23 - A.D. WALSH.
Trans. Farad. Soc. 43, 297, 1947.
- 24 - P. GRAY, A.D. YOFFE. *Proc. Roy. Soc. A*, 200, 114, 1949.
P. GRAY, A.R. HALL, H.G. WOLFHARD. *Proc. Roy. Soc. A*, 232, 389, 1955.
P. GRAY. *Proc. Roy. Soc. A*, 221, 462, 1954.

CHAPITRE V

UTILISATION DU SPECTROMETRE MULTICANAL ELECTRONO-OPTIQUE POUR L'ETUDE DES DECHARGES PULSEES

INTRODUCTION

V.1 - METHODES DE PRODUCTION DES RADICAUX LIBRES

V.2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE.

V.2.1 - Tube à décharge

V.2.2 - Choix du spectromètre à utiliser

V.3 - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA DECHARGE PULSEE DANS UNE ATMOSPHERE D'AZOTE.

V.3.1 - Emissions observées

V.3.2 - Distribution vibrationnelle du système ($B^2\Sigma - X^2\Sigma$) de CN

CONCLUSION

CHAPITRE V

UTILISATION DU SPECTROMETRE MULTICANAL ELECTRONO-OPTIQUE POUR L'ETUDE DES DECHARGES PULSEES

INTRODUCTION :

D'un point de vue pratique, les réactions qui produisent des espèces réactionnelles électroniquement excitées sont du plus haut intérêt pour des domaines aussi divers que la physique des plasmas, la technologie des lasers et la chimie de la haute atmosphère ou de l'espace.

Aussi ces réactions font-elles l'objet depuis quelque temps déjà d'une attention toute particulière.

Parmi les différentes méthodes utilisées pour produire les radicaux libres, on peut citer : la flamme atomique (1,2), la photolyse éclair (3), la décharge électrique pulsée (4), la radiolyse pulsée (5) et le tube à onde de choc (1,2).

Les deux premières méthodes présentent certaines insuffisances, notamment quant à la concentration des espèces obtenues qui reste toujours très faible. L'utilisation des autres procédés offre certains avantages qui résident dans la rapidité de l'impulsion, la forte concentration des espèces obtenues et le caractère pure-

ment thermique de l'excitation.

La simplicité et l'aspect économique présentés par la décharge pulsée, comparativement aux deux dernières méthodes, ont guidé le laboratoire de Physico-Chimie des Etats Excités et des Radicaux Libres dans le choix préférentiel de cette technique.

L'étude spectroscopique de ces décharges est effectuée dans le but de proposer un mécanisme de formation pour les diverses espèces observées.

Toutefois, au cours d'expériences réalisées antérieurement dans ce laboratoire, il s'est avéré que l'enregistrement du spectre de l'émission lumineuse qui accompagne ces décharges pulsées par des méthodes conventionnelles (spectrométriques ou spectrographiques), se heurtait à des difficultés d'ordre technique, relatives à la brièveté du phénomène.

C'est ainsi que nous avons été amenés, dans le cadre du Centre de Spectrochimie, à travailler en collaboration avec Mademoiselle Odile DESSAUX, du laboratoire de Physico-Chimie des Etats Excités et des Radicaux Libres.

Nous avons entrepris une étude préliminaire de la décharge pulsée dans une atmosphère d'azote à basse pression, et en présence de traces de carbone.

V.1 - METHODES DE PRODUCTION DES RADICAUX LIBRES.

Parmi les diverses techniques employées pour étudier les ions ou les radicaux libres polyatomiques, il faut distinguer les méthodes dites "naturelles" (qui font l'objet de nombreuses analyses en astrophysique) et les méthodes de laboratoire.

Avant les travaux de HERZBERG sur les décharges pulsées (4), aucun spectre d'absorption d'ions moléculaires n'avait pu être observé et enregistré au laboratoire. Seul le spectre de CH^+ était connu et avait pu être observé dans les milieux interstellaires.

De nombreuses techniques sont employées en laboratoire pour produire et étudier les radicaux libres. On peut distinguer principalement :

- *la flamme atomique* (1) qui consiste à faire réagir sur un combustible en régime dynamique rapide, un jet de gaz activé dans une décharge (surtout pour H_2 , O_2 et He). Elle est étudiée essentiellement en émission ,

- *la photolyse par éclair*, où le composé parent stable est excité dans l'U.V. On peut alors observer le spectre de fluorescence émis par les radicaux libres ainsi produits (OH , NH , OH , CN , NH_2 , NCO) (3).

La difficulté réside ici dans l'obtention de radicaux libres en quantité suffisante pour observer le spectre d'émission dans de bonnes conditions. Par ailleurs, la photolyse éclair ne produit pratiquement pas d'ions moléculaires.

- *la décharge électrique*, étudiée surtout en émission et qui peut être produite de différentes manières :

- a) arc électrique entre électrodes de graphite, pour lequel les hautes températures ainsi obtenues ne donnent pas lieu à un équilibre thermodynamique ,
- b) décharge électrique non condensée à travers un gaz sous pression réduite ,
- c) décharge dite "condensée". Elle résulte de la décharge d'un condensateur à travers un tube contenant un gaz ou

un mélange gazeux. C'est ainsi que l'on peut observer le spectre d'émission de nombreux radicaux (C_2 , OH , He_2 , N_2 , O_2 , NO , SO) et d'ions (N_2^+ , CO^+ , CO_2^+).

- *la radiolyse pulsée*, qui utilise une impulsion de forte intensité (de l'ordre de 1000 A) et très brève (quelques nanosecondes). Le développement récent de cette technique a permis d'obtenir les spectres d'absorption d'ions moléculaires en un temps extrêmement court et dans des conditions voisines mais mieux contrôlées que la décharge pulsée (5).

- *le tube à onde de choc*, c'est un long tube divisé en deux parties par un diaphragme complètement étanche : une chambre basse pression, la plus longue, dans laquelle est introduit le gaz expérimental sous une pression de quelques millibars, et une chambre haute pression, la plus courte, dans laquelle de l'hydrogène ou de l'hélium sont introduits sous une pression de quelques bars. La rupture du diaphragme sous l'effet de la pression provoque la formation d'une onde de choc qui s'accompagne d'une émission lumineuse (1).

La technique de la décharge pulsée présente de grandes analogies avec celle du tube à onde de choc. Dans les deux dispositifs, l'excitation est produite dans un délai de l'ordre de quelques microsecondes, l'éclair obtenu étant relativement intense.

L'inconvénient majeur des décharges ordinaires réside dans la faible concentration des radicaux libres obtenus, ce qui rend difficile l'analyse spectroscopique.

Par contre pour les décharges pulsées, dans lesquelles un gaz froid est excité par des électrons fortement accélérés entre deux électrodes portées à un potentiel élevé, on obtient des concentrations suffisamment importantes. En outre, la décharge pulsée produit une excitation conduisant à des niveaux électroniques hautement excités, lesquels ne peuvent être obtenus d'ordinaire qu'à haute température, où les molécules se dissocient. On voit donc tout l'intérêt que présente ce type de décharge.

Par ailleurs, cette technique se révèle d'une réalisation plus simple et moins coûteuse que la radiolyse pulsée ou le tube à onde de choc.

D'un point de vue historique, la mise au point de la décharge pulsée a été initialement effectuée en astrophysique, au cours d'études visant à mettre en évidence l'existence d'espèces telles que H_3^+ ou CH_4^+ , qui n'étaient supposés apparaître que dans le milieu interstellaire, particulièrement riche en hydrogène.

C'est ainsi qu'en 1967 HERZBERG a utilisé pour la première fois la décharge pulsée pour identifier certaines émissions situées vers 4430 Å (4) et que les astrophysiciens avaient observées dans le spectre d'étoiles lointaines.

V.2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE

V.2.1 - Tube à décharge.

Le dispositif que nous avons utilisé pour produire la décharge pulsée est représenté sur la figure 43.

Il s'agit essentiellement d'un tube en "pyrex" de 20 cm de long et de diamètre intérieur égal à 1 cm environ. Le tube comporte à chaque extrémité, deux électrodes en tungstène, distantes de 10 cm environ et entre lesquelles a lieu la décharge électrique.

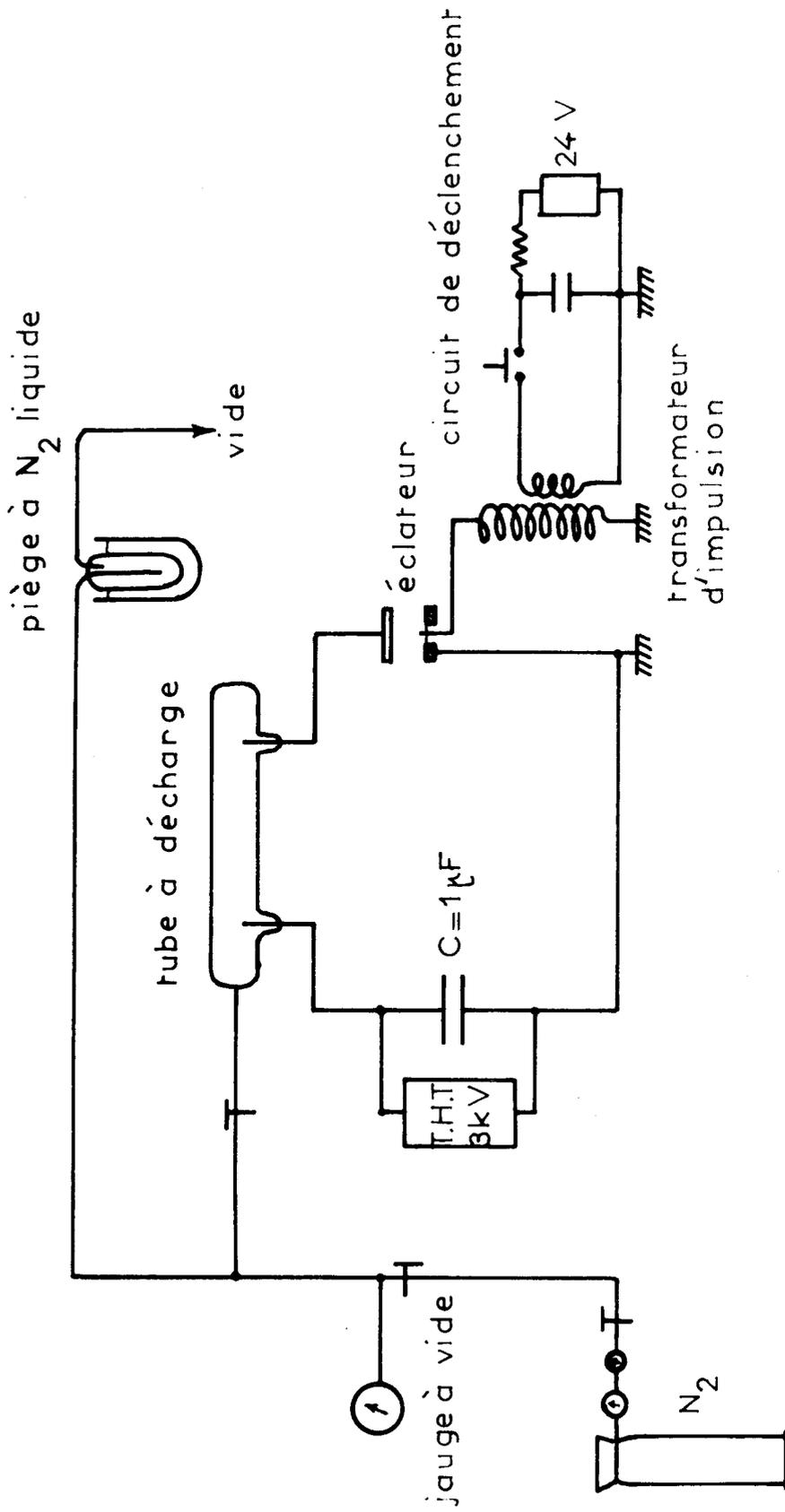


Fig. 43 Schéma général de l'appareillage.

Celle-ci résulte de la décharge d'un condensateur de $1\mu\text{F}$, chargé sous une tension maximale de 3 kV.

Pour effectuer la décharge en un temps très court, un éclateur est utilisé pour produire l'impulsion de déclenchement du circuit. L'impulsion de commande est obtenue en déchargeant une capacité dans le primaire d'un transformateur d'impulsions.

Une installation de vide primaire et secondaire permet de réaliser un vide de 10^{-4} à 10^{-5} Torr dans le tube à décharge. Un piège refroidi à l'azote liquide est placé avant l'installation à vide pour condenser les impuretés éventuelles.

V.2.2 - Choix du spectromètre à utiliser

Si la décharge pulsée présente l'avantage de produire une concentration en ions et en radicaux libres polyatomiques assez importante, elle soulève en revanche un problème technique quant à l'enregistrement du spectre de l'émission lumineuse obtenue.

Cette difficulté réside en effet dans la brièveté de la décharge. Nous avons effectué une mesure de la durée de l'impulsion lumineuse qui nous a permis d'évaluer celle-ci à 25 μs environ.

Le temps de pose correspondant à une décharge est donc trop faible pour permettre l'enregistrement complet du spectre du phénomène observé par le récepteur photographique classique.

Par ailleurs, l'analyse par un spectromètre à balayage conventionnel utilisant comme détecteur un photomultiplicateur sensible placé derrière une fente de sortie est exclu, étant donné la brièveté du phénomène lumineux.

La solution en pareil cas consiste à accumuler au niveau du récepteur photographique, un certain nombre de spectres de décharges successives, de manière à obtenir un rapport Signal sur Bruit suffisant pour rendre l'information exploitable.

Toutefois, les premières expériences réalisées au laboratoire de Physico-Chimie des Etats Excités et des Radicaux Libres, à l'aide d'un spectrographe HUET B.2, ont montré qu'une succession de 200 éclairés dans une atmosphère d'azote à basse pression ne permettait l'enregistrement d'aucune émission moléculaire.

Nous avons alors repris les expériences précédentes en utilisant le spectromètre multicanal mis au point au laboratoire (6) et décrit dans un précédent mémoire (7). Rappelons brièvement les principales caractéristiques de cet appareil.

La figure 44 représente le schéma de principe du spectromètre multicanal électro-optique.

Il s'agit d'un double polychromateur comprenant deux étages symétriques. Chaque étage constitue un polychromateur du type CZERNY-TURNER, de 400 mm de focale et d'ouverture relative $f/6,7$.

Les deux étages sont utilisés en montage "additif". Chacun d'eux est équipé d'une tourelle munie de deux réseaux (305/610 traits par mm et 1221/1800 traits par mm) montés dos à dos. Nous disposons ainsi de quatre combinaisons dispersives différentes dont le choix est dicté en fonction du problème à étudier (les longueurs d'onde de blaze sont respectivement $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ pour les réseaux 305, 610 et 1800 t/mm, et $\lambda = 7500 \text{ \AA}$ pour le réseau 1221 t/mm).

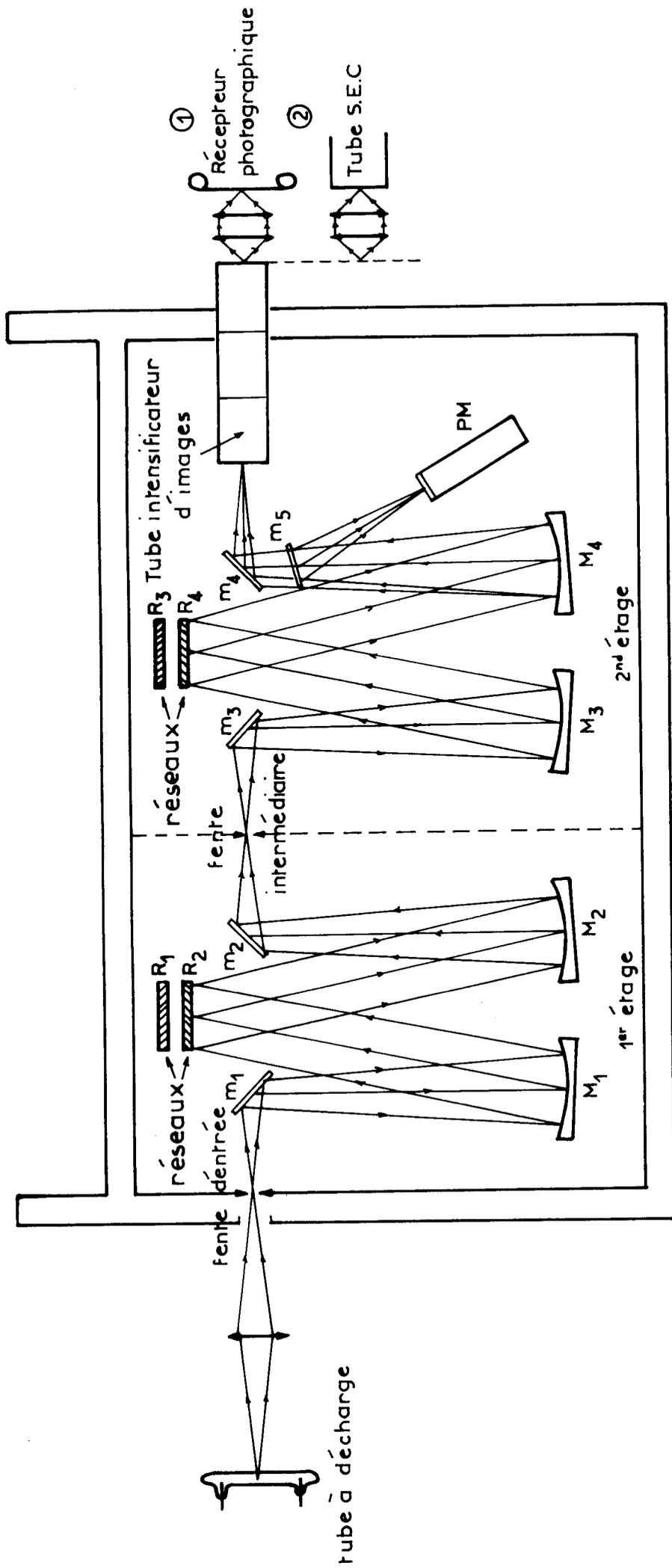


Fig. 44 Schéma de principe du spectromètre multicanal électro-optique.

Nous avons résumé dans le tableau VIII, les dispersions obtenues et le domaine spectral exploré pour les combinaisons de réseaux utilisables et pour différentes longueurs d'onde. Nous nous sommes limités aux combinaisons 305/610 et 305/1800 car pour celles-ci, la longueur d'onde de blaze (5000 Å) est plus en rapport avec le domaine spectral que nous explorons ($\Delta\lambda = 3900 - 5700 \text{ Å}$).

Nous avons d'ailleurs essentiellement employé la combinaison de réseaux 305/1800 t/mm car nous recherchions à la fois une efficacité et une dispersion importantes. La limite de résolution spatiale obtenue est de l'ordre de 0,5 Å.

Dans ce dispositif, le premier étage est utilisé comme premier système dispersif et joue le rôle de filtre optique passe-bande. La fente intermédiaire, dont l'ouverture est symétrique permet en effet un filtrage optique en isolant un intervalle spectral de largeur $\Delta\lambda$ donné.

Le système de détection se compose d'un tube intensificateur d'images à 3 étages identiques à celui que nous avons décrit dans les chapitres précédents et d'un récepteur photographique. Le tube intensificateur est couplé optiquement au récepteur photographique au moyen d'une combinaison de deux objectifs ($F = 50 \text{ mm } f/0.95$) montés tête-bêche.

Il est d'ailleurs possible (comme nous l'avons mentionné au chapitre II) d'utiliser un tube analyseur d'images très sensible pour exploiter l'information obtenue sur l'écran de sortie du tube intensificateur, en particulier lorsque le niveau lumineux à l'entrée est très faible.

Le couplage du tube intensificateur d'images au spectromètre que nous venons de décrire, constitue le spectromètre multicanal électro-optique.

305/610 traits/mm	$\lambda=4000 \text{ \AA}$	$\lambda=4880 \text{ \AA}$	$\lambda=5145 \text{ \AA}$	$\lambda=6471 \text{ \AA}$	$\lambda=8500 \text{ \AA}$
$d\lambda/dx$ $\text{\AA} / \text{mm}$	27,16	27,21	27,22	27,27	27,27
$d\bar{\nu}/dx$ cm^{-1}/mm	169,7	114,3	102,8	65,1	37,7
$\Delta\lambda$ (12 mm)	326	326,5	326,7	327,2	327,2
$\Delta\bar{\nu}$ (12 mm)	1883	1285	1161	744	436

(montage additif-ordre+1)

305/1800 traits/mm	$\lambda=4000 \text{ \AA}$	$\lambda=4880 \text{ \AA}$	$\lambda=5145 \text{ \AA}$	$\lambda=6471 \text{ \AA}$	$\lambda=8500 \text{ \AA}$
$d\lambda/dx$ $\text{\AA} / \text{mm}$	11,72	11,53	11,45	10,94	9,48
$d\bar{\nu}/dx$ cm^{-1}/mm	73,2	48,4	43,3	26,1	13,1
$\Delta\lambda$ (12 mm)	140,6	138,3	137,4	131,2	113,8
$\Delta\bar{\nu}$ (12 mm)	849	565	506	307	155

(montage additif-ordre+1)

V.3 - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA DECHARGE PULSEE DANS UNE ATMOSPHERE D'AZOTE.

L'identification des longueurs d'onde a pu être réalisée sur les enregistrements photographiques obtenus en juxtaposant sur chaque cliché, le spectre de la décharge et un spectre de référence (lampe spectrale).

Les spectres ont été enregistrés à partir des clichés photographiques à l'aide du microdensitomètre JOYCE MK III B.

V.3.1 - Emissions observées.

Nous avons étudié le domaine 3850-5700 Å en opérant à deux pressions, 0,2 et 2 Torr.

Pour ces deux pressions, nous avons pu observer les émissions des différents émetteurs suivants.

- CN ($B^2 \Sigma - X^2 \Sigma$), qui présente une distribution vibrationnelle très différente à 0,2 Torr et à 2 Torr.

L'apparition du système violet de CN dans l'enregistrement des spectres de l'azote activé en présence d'impuretés carbonées est très souvent observée (8-10).

Les figures 45 et 46 représentent le spectre de CN ($B^2 \Sigma - X^2 \Sigma$) enregistré pour ces deux pressions.

- CH ($A^2 \Delta - X^2 \Pi$), nous avons pu enregistrer les bandes 0,0 1,1 et 2,2.

L'enregistrement du spectre obtenu est représenté sur la figure 47.

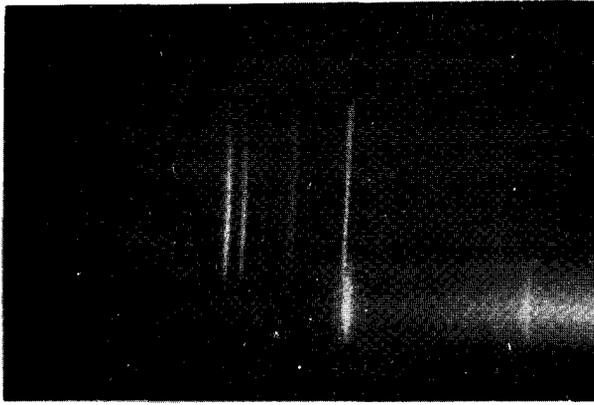


Fig.45 Enregistrement microdensitométrique du spectre du système ($B^2\Sigma - X^2\Sigma$) de CN obtenu à la pression de 0,2 Torr.

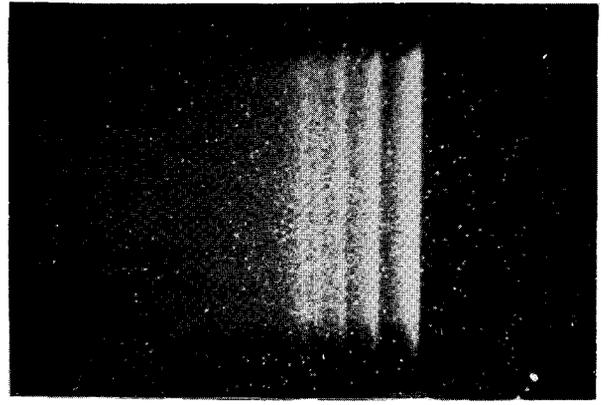


Fig.46 Enregistrement microdensitométrique du spectre du système ($B^2\Sigma - X^2\Sigma$) de CN obtenu à la pression de 2 Torr.

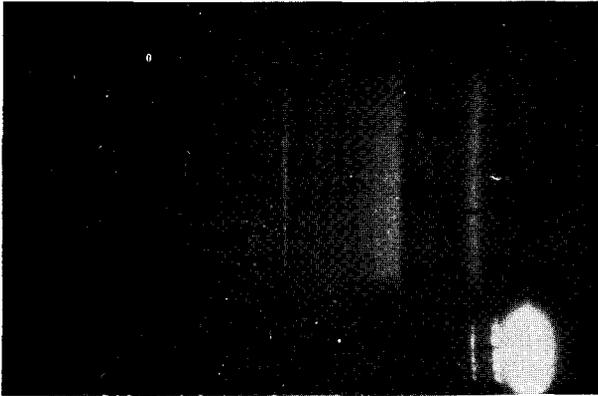


Fig.47 Enregistrement microdensitométrique du spectre du système ($A^2\Delta - X^2\Pi$) de CH obtenu à la pression de 0,2 Torr.

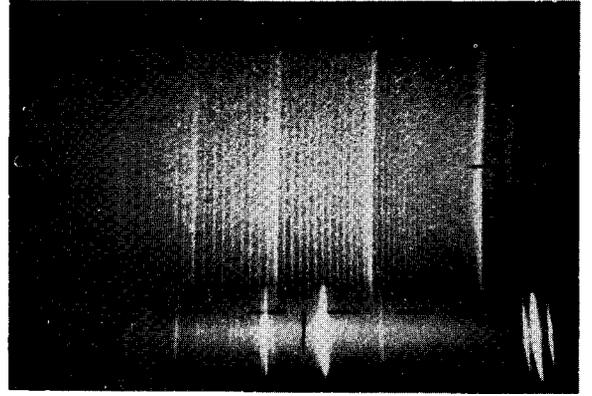


Fig.48 Enregistrement microdensitométrique du spectre du système ($A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$) de C_2 obtenu à la pression de 0,2 Torr.

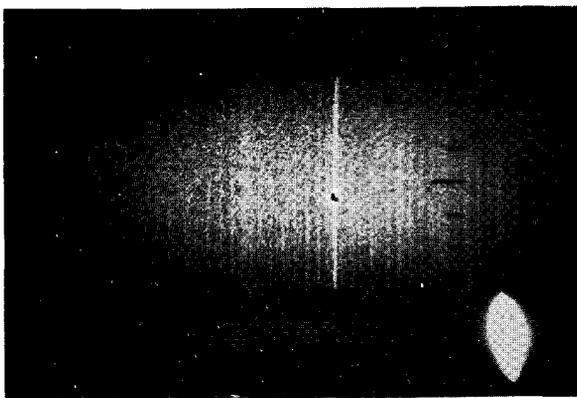


Fig.49 Enregistrement microdensitométrique du spectre du système ($A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$) de C_2 obtenu à la pression de 0,2 Torr.

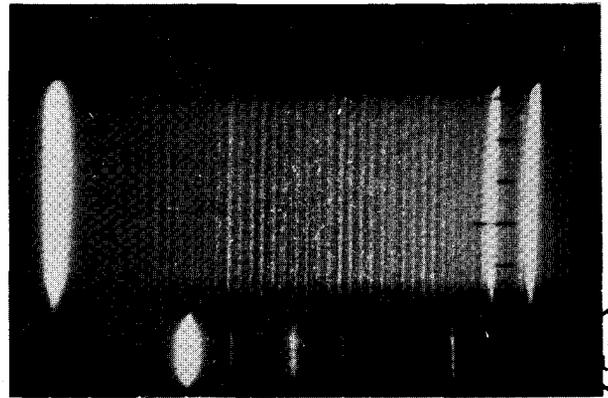


Fig.50 Enregistrement microdensitométrique du spectre du système ($A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$) de C_2 obtenu à la pression de 0,2 Torr.

BUS
LILLE

- $C_2 (A^3\Pi_g - X^3\Pi_u)$. Les séquences $\Delta v = 0$ et $\Delta v = \pm 1$ montrent une structure rotationnelle bien résolue à $P = 0,2$ Torr.

Les figures 48 à 50 représentent les enregistrements obtenus.

Nous n'avons pas observé au cours de nos expériences le second système positif de $N_2 (C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$ et le premier système négatif de $N_2^+ (B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$.

Nous observons également des émissions atomiques telles que C, Si, W, N^+ et H. Pour ces deux dernières espèces, les spectres montrent de grandes différences d'intensité à 0,2 Torr et à 2 Torr.

- à $P = 0,2$ Torr, nous n'observons qu'une raie faible de N^+ à $\lambda = 4530 \text{ \AA}$ tandis qu'à 2 Torr, nous retrouvons les raies les plus intenses de N^+ .

- à $P = 0,2$ Torr, nous observons les raies de l'hydrogène à 4102, 4340 et 4861 \AA , alors qu'à $P = 2$ Torr, n'apparaissent que les deux dernières raies.

V.3.2 - Distribution vibrationnelle du système $(B^2\Sigma - X^2\Sigma)$ de CN.

- à $P = 2$ Torr, les séquences $\Delta v = 0, -1$ et -2 du système $(B^2\Sigma - X^2\Sigma)$ de CN sont émises avec une distribution d'intensité très proche de celle qui correspond à l'équilibre thermodynamique (séquence $\Delta v = 0$ sur la figure 51 a).

- à $P = 0,2$ Torr, seule la séquence $\Delta v = 0$ de ce même système est observée ; les bandes 3,3 et 2,2 apparaissent très intenses ; les bandes 1,1 et 0,0 sont très faibles et la bande 4,4 est absente (figure 51 b).

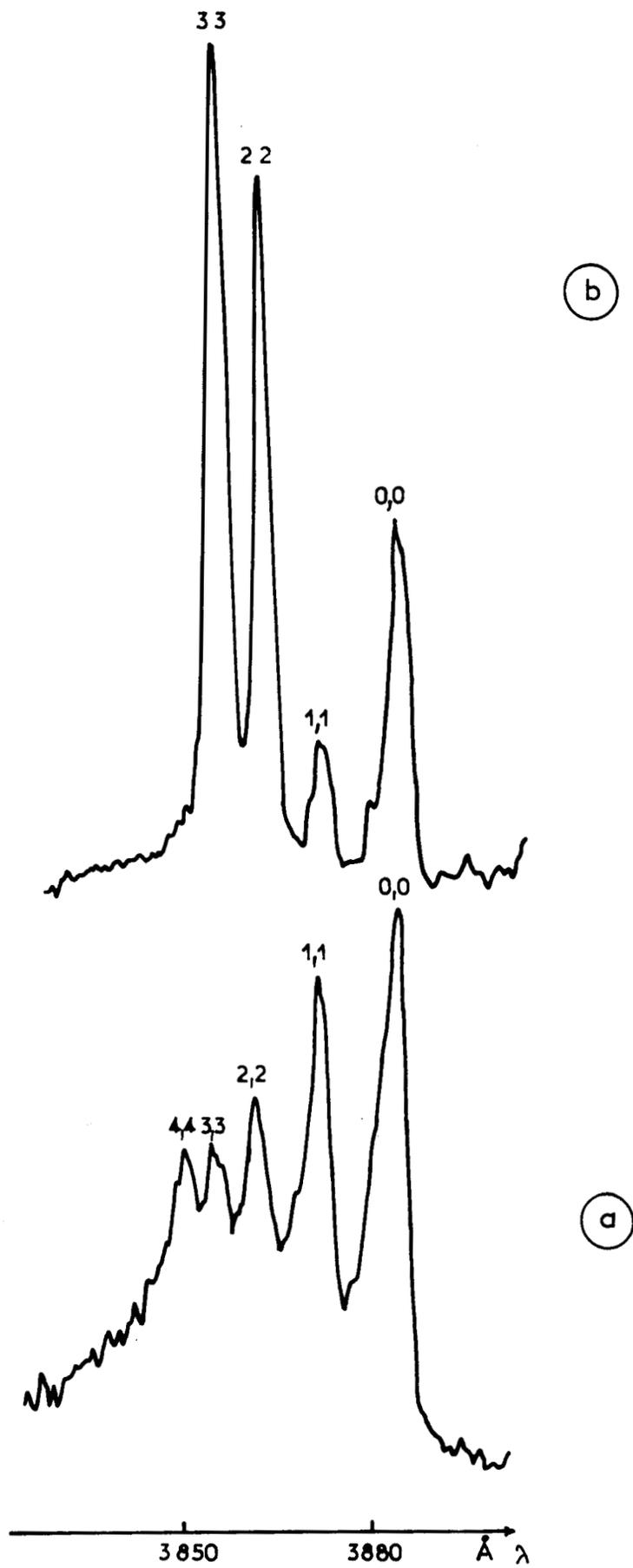


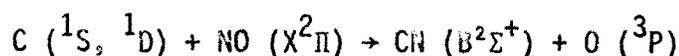
Fig.51 Spectre de $CN(B^2\Sigma-X^2\Sigma)$

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation et l'excitation de CN dans l'état $B^2\Sigma^+$ au cours des réactions de l'azote activé avec les composés organiques (11-12).

L'état fondamental N (4S) (13), l'état métastable N (2D) (14) des atomes d'azote ainsi que les états vibrationnellement excités N_2 ($^1\Sigma_g^+$) $_v^*$ (15) et l'état électronique excité ($A^3\Sigma_u^+$) (8-13) des molécules d'azote sont souvent considérés comme étant des pré-curseurs de l'émission violette du radical CN.

Plus récemment, SCHMIDT et CLERC (5) ont étudié des mélanges $CH_4 + N_2$ par radiolyse pulsée. Ils en concluent que la formation de CN est reliée à celle de N_2^+ et à la recombinaison dissociative de cet ion avec les électrons thermalisés pour donner des atomes d'azote.

BRANDT et OTTINGER (16) ont enregistré le spectre d'émission résultant des collisions en phase gazeuse (à 10^{-2} Torr) de C^+ avec NO. Ils indiquent que CN ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) résultent de la réaction de chimiluminescence suivante :



dans laquelle les atomes de C sont produits par transfert de charge.

Ces auteurs ont observé une inversion de population des niveaux vibrationnels de CN ($B^2\Sigma^+$) avec une intensité maximale pour $v' = 4$.

Dans nos expériences, nous n'avons détecté aucune émission du système β de NO et l'attribution de l'émission de CN à la réaction précédente semble discutable.

Les premières expériences que nous avons réalisées par décharge pulsée nous donne un aperçu incomplet de la question car nous

n'avons pas effectué de mesures photométriques précises sur les spectres enregistrés. C'est pourquoi, il ne nous a pas été possible pour le moment d'évaluer la population des états excités et par conséquent l'inversion de population.

Toutefois, nous avons pu estimer l'ordre de grandeur des rapports de population et les comparer avec les valeurs correspondant à l'équilibre thermodynamique.

Nous avons résumé les résultats dans le tableau IX.

La très forte intensité des bandes 2,2 et 3,3 nous amène à penser que la formation de CN a lieu dans les niveaux $v' = 2$ et $v' = 3$ de l'état électronique excité $B^2\Sigma^+$.

L'inversion de population observée disparaît lorsqu'augmente le nombre des collisions entre espèces dans la décharge électrique.

La distribution vibrationnelle observée est très différente de celle que l'on obtient pour les états stationnaires de l'azote activé (8, 13, 15, 17, 18). Dans ces conditions, la courte durée de vie de l'état $B^2\Sigma^+$ de CN ($\approx 10^{-8}$ s) (19) suppose que les radicaux CN formés dans la décharge à l'état fondamental sont excités en dehors de celle-ci par les espèces énergétiques à longue durée de vie telles que $N_2 (X^1\Sigma_g^+)_v^*$, $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$, $N (^4S)$.

Par radiolyse pulsée (5) et par décharge pulsée, les observations sont réalisées "in situ". Dans ces conditions, les électrons et les espèces de très courte durée de vie, en particulier les ions, peuvent être mis en jeu dans la formation et dans l'excitation de CN.

La formation de CN ($B^2\Sigma^+$) dans les niveaux $v' = 3,2$ pourrait être l'étape élémentaire d'une réaction qui mettrait en jeu le Carbone, l'Azote et les électrons.

	Résultats expérimentaux	Valeurs calculées à l'équilibre thermodynamique
$\frac{N_{V'} = 3}{N_{V'} = 1} \approx 1$	$\left[\frac{N_{V'} = 0}{N_{V'} = 1} \right]^3$	$\left[\frac{N_{V'} = 1}{N_{V'} = 0} \right]^2$
$\frac{N_{V'} = 2}{N_{V'} = 1} \approx 1$	$\left[\frac{N_{V'} = 0}{N_{V'} = 1} \right]^2$	$\frac{N_{V'} = 1}{N_{V'} = 0}$
$\frac{N_{V'} = 3}{N_{V'} = 2} \approx 1$	$\frac{N_{V'} = 0}{N_{V'} = 1}$	$\frac{N_{V'} = 1}{N_{V'} = 0}$

BUS
LILLE

CONCLUSION :

L'emploi du tube intensificateur d'images couplé à un spectrographe très lumineux rend possible l'analyse spectrale multicanal d'un phénomène lumineux aussi bref que la décharge pulsée, ce que ne permettent pas les techniques spectrométriques conventionnelles.

L'étude préliminaire réalisée à l'aide de cette méthode sur la décharge pulsée dans une atmosphère d'azote en présence de traces de carbone semble constituer une approche intéressante du mécanisme de formation du radical CN dans l'état électronique excité $B^2\Sigma^+$.

Il est probable que le mécanisme de formation du radical CN puisse être élucidé en étudiant ce type de décharge en présence de capteurs d'électrons (17-20).

Par ailleurs, l'analyse de l'émission observée nous a permis de caractériser une inversion de population du système $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ de CN.

Les résultats obtenus nous incitent à perfectionner la méthode pour l'étendre au proche U.V. d'une part, et d'autre part pour reculer la limite de résolution temporelle dans le but d'étudier la post-luminescence de LEWIS-RAYLEIGH.

L'utilisation d'une décharge plus puissante devrait en outre augmenter la sensibilité de cette technique.

CHAPITRE V

BIBLIOGRAPHIE :

1 - P. GOUDMAND.

Thèse Paris 1965.

2 - O. DESSAUX.

Thèse Paris 1968 C.N.R.S. A0.2829.

3 - G. PORTER.

Proc. Roy. Soc. 200, 284, 1950.

P. BOURLET.

Thèse 3ème Cycle, Lille 1973.

4 - G. HERZBERG.

Invited Talks international conference on spectroscopy p.41.

Bombay 1967. - Quarterly Reviews, 2, 25, 204, 1971.

5 - M. SCHMIDT, M. CLERC.

J. Chim. Phys. 70, 9, 1214, 1973.

6 - M. BRIDOUX, M. DELHAYE.

Nouv. Rev. Opt. Appl. 1, 23, 1970.

7 - H. TOURBEZ.

D.E.A. Lille 1972.

- 8 - J.C. BODEN, B.A. TRUSH.
Proc. Roy. Soc. A 305, 93, 1968.
- 9 - I.M. CAMPBELL, B.A. TRUSH
Proc. Chem. Soc. 410, 1964.
- 10 - R.A. YOUNG, R.L. SHARPLESS.
J. Chem. Phys. 39, 1071, 1963.
- 11 - A.N. WRIGHT, G.A. WINKLER.
Active Nitrogen, 1968, Acad. Press. London et N.Y.
- 12 - B. BROCKLEHURST, K.R. JENNINGS.
Proc. React. Kin. 4, 1, 1967.
- 13 - D.W. SETSER, B.A. TRUSH
Proc. Roy. Soc. A. 288, 256, 1965.
- 14 - S.N. GOSH, S.K. JAIN, S.K. GUPTA.
Ind. J. Chem. 10 182n 1972.
- 15 - G.M. PROVENCHER, P.J. Mc. KENNEY
Chem. Phys. Lett. 10 (4), 365, 1971.
- 16 - D. BRANDT, C. OTTINGER.
Chem. Phys. Lett. 23, 257, 1973
D. BRANDT, C. OTTINGER, J. SIMONIS.
Ber. Bunsenges Phys. Chem. 77, 648, 1973.
- 17 - T. IWAI, M.I. SAVAPATTI, H.P. BROIDA.
J. Chem. Phys. 47, 10, 3861, 1967.

18 - J.A. MEYER, D.W. SETSER.

J. Chem. Phys. 74, 3452, 1970.

19 - R.C. BENNET, F.W. DALBY.

J. Chem. Phys. 36, 399, 1962.

20 - D.H. STEDMAN, J.A. MEYER, D.W. SETSER.

J. Chem. Phys. 48, 4320, 1968.

-oo0oo-

CONCLUSION GENERALE :

Nous avons montré au cours de ce travail, que si l'oeil constitue un récepteur très sensible, l'utilisation d'un tube intensificateur d'images à gain photonique élevé permet d'augmenter notablement ses possibilités.

Lorsqu'on associe un tel dispositif à un récepteur photographique classique, le rendement quantique de ce dernier devient alors suffisant pour permettre l'enregistrement des phénomènes lumineux de faible intensité.

C'est ainsi que nous proposons une nouvelle méthode d'étude de l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et de combustion, basée sur l'émission lumineuse qui les accompagne. L'utilisation du tube intensificateur d'images couplé à une caméra cinématographique a permis de montrer l'importance des courants de convection libre et le caractère fortement inhomogène des réactions d'oxydation conduites en système statique non agité.

Parallèlement à cette étude, nous avons réalisé simultanément l'analyse spectrale multicanal des réactions d'oxydation de basse température du propane. L'enregistrement du spectre de ces phénomènes généralement fugitifs (de durée inférieure à la seconde pour les flammes en particulier), pose à priori un problème technique qui a pu être résolu par l'emploi du tube intensificateur d'images. Nous mettons ainsi en évidence dans les spectres obtenus, les bandes de fluorescence du formaldéhyde, lesquelles ont été observées par d'autres auteurs en système stabilisé, ainsi que de nouvelles bandes qui n'ont pu être attribuées jusqu'à présent dans leur totalité.

Enfin, l'utilisation du spectromètre multicanal électro-optique résultant du couplage d'un tube intensificateur à un spectrographe très lumineux, permet l'étude des systèmes de courte durée. Le travail que nous avons entrepris sur une décharge pulsée dans une atmosphère d'azote à basse pression et en présence de traces de carbone, constitue une approche intéressante du mécanisme de formation du radical CN dans l'état électronique excité $B^2\Sigma^+$. L'analyse de l'émission observée nous a permis de caractériser une inversion de population du système $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ de CN.

Les divers résultats obtenus prouvent tout l'intérêt que présente l'utilisation du tube intensificateur d'images, tant pour l'étude de l'évolution spatiale, que pour l'analyse spectrale des phénomènes lumineux de faible intensité et de courte durée.

Nos efforts, dans un proche avenir, porteront principalement sur le perfectionnement des techniques utilisées, notamment en ce qui concerne la limite de résolution temporelle et la sensibilité de la méthode. Par ailleurs, nous prévoyons l'extension de ces techniques au domaine de l'U.V.

Les études réalisées ont en effet montré les limites de la méthode et la nécessité d'étendre les possibilités du dispositif employé aussi bien dans le domaine de l'observation et de l'enregistrement des phénomènes proprement dits que dans celui de l'analyse spectrale.

Unités photométriques MKS	Grandeurs	Unités photométriques visuelles		
		Dérivées de MKS	Dérivées de CGS	Autres unités
Watt (W)	flux énergétique flux lumineux	lumen (lm)	lumen (lm)	lumen (lm)
Watt / stéradian (W/sr)	intensité énergétique intensité lumineuse	candela (cd=lm/sr)	candela (cd=lm/sr)	candela (cd=lm/sr)
Watt par stéradian et par mètre carré (W/sr, m ²)	luminance énergétique ou radiance luminance (ex brillance)	nit (nt=cd/m ²)	stilb (sb=cd/cm ²)	Apostilb (asb=1/πnt) Lambert (L=1/πsb) Foot lambert (fl=1/πcd/ft ²)
Watt par mètre carré (W/m ²)	éclairage et émittance énergétiques éclairage et émittance	Lux (lx=lm/m ²)	phot (ph=lm/cm ²)	footcandle (fc=lm/ft ²)

Tableau : X - Principales unités photométriques.

Equivalences simples

1 apostilb = 0,318 cd/m²

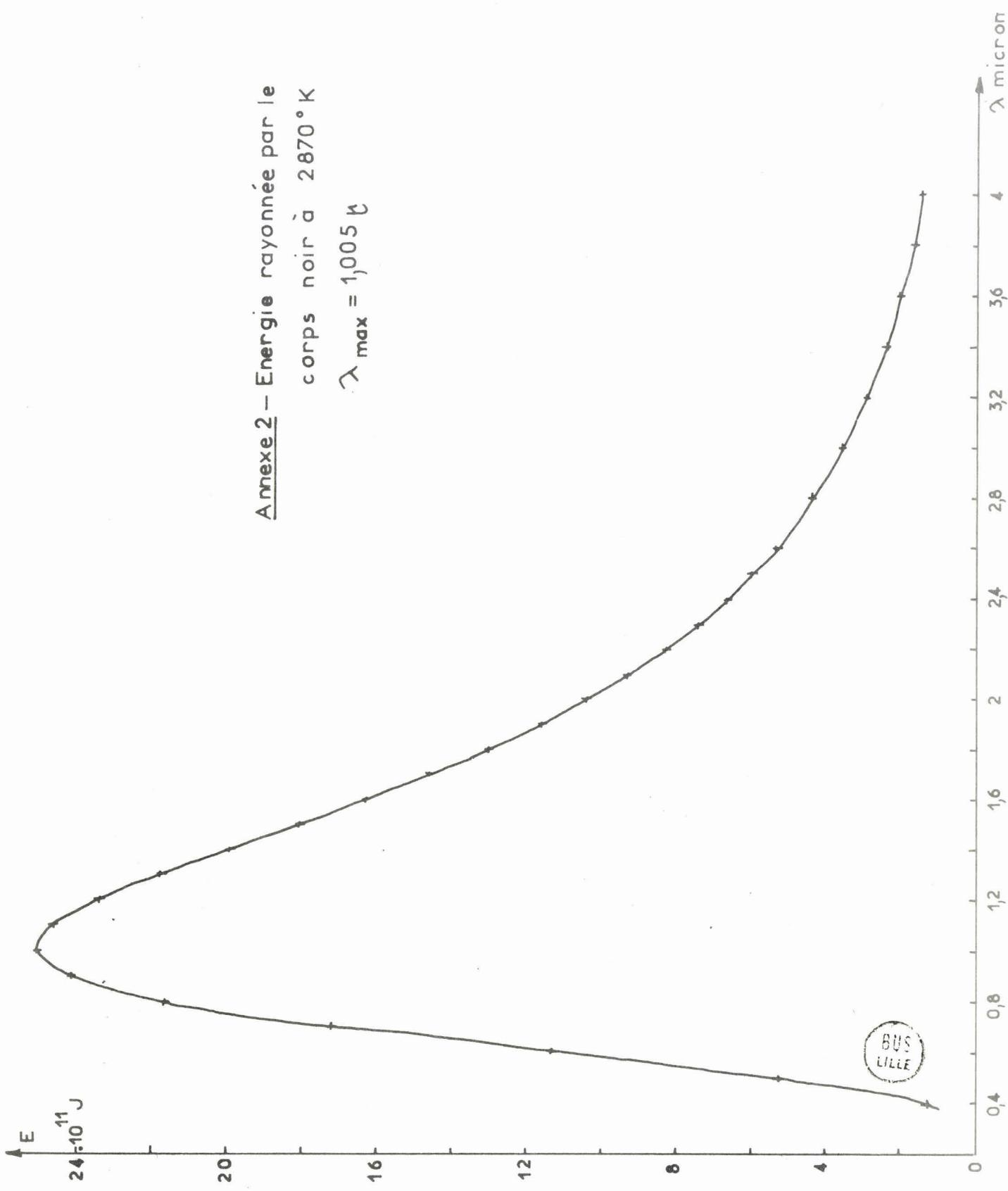
1 lambert = 3 180 cd/m²

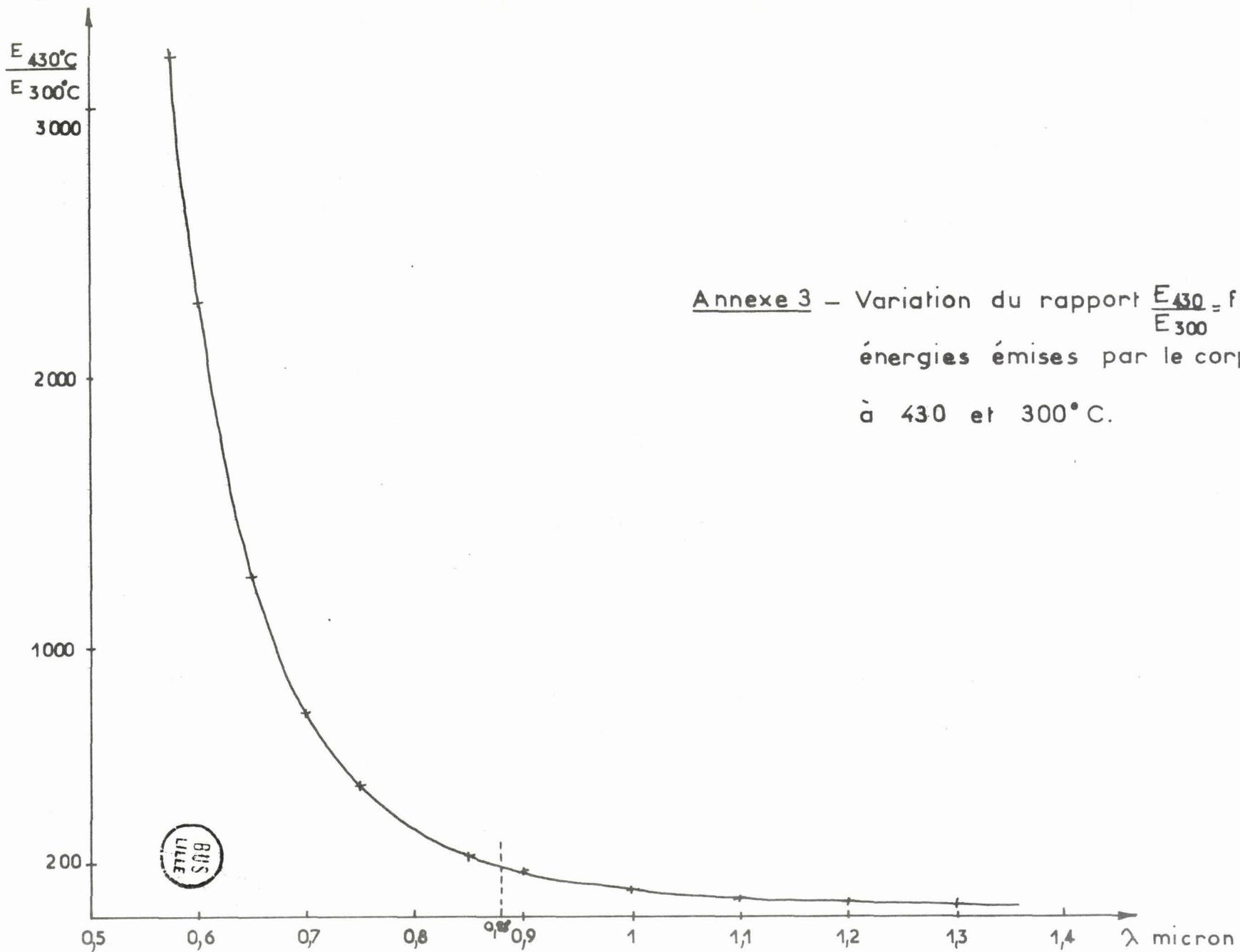
1 foot lambert = 3,426 cd/m²

1 footcandle = 10,764 lm/m²



Annexe 2 – Energie rayonnée par le
corps noir à 2870°K
 $\lambda_{\text{max}} = 1,005 \mu$





Annexe 3 – Variation du rapport $\frac{E_{430}}{E_{300}} = f(\lambda)$ des énergies émises par le corps noir à 430 et 300° C.