50376
1975
77

N° d'ordre : 527

50376
1975
77

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(CHIMIE STRUCTURALE)

par

André DEFFONTAINE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

CONTRIBUTION A L'ETUDE D'ECHANTILLONS GAZEUX PAR SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANAL

Soutenue le 27 Mai 1975, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM.	M.	DELHAYE	Président
	M.	BRIDOUX	Rapporteur
	P.	LHONORE	Membres
	C.	REISS	Membres

DOYENS HONORAIRES de l'ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALZAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBART, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU — Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLIARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie

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. BOSCQ 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
Mle 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
Mme 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. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle 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
Mle 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 qu'il porte à mon travail. Son aide constante et les conseils qu'il m'a sans cesse prodigués ont contribué pour une large part à la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur DELHAYE qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury, de me faire bénéficier de sa haute compétence.

Je prie Messieurs REISS et LHONORE qui ont accepté d'examiner ce travail, de trouver ici l'expression de mes sincères et respectueux remerciements.

J'adresse enfin mes remerciements à tous les membres du laboratoire qui m'ont aidé à réaliser ce travail, en particulier à Messieurs DEMOL et PLOUVIER, ainsi qu'à Madame DESCAMPS qui a effectué la frappe de ce mémoire.

-ooOoo-

-. *SOMMAIRE* .-

INTRODUCTION.

CHAPITRE I : LA SPECTROMETRIE RAMAN DES GAZ ET SES APPLICATIONS.

I - INTERET DE LA SPECTROMETRIE RAMAN DES GAZ

I.1 - L'effet Raman dans les gaz.
I.2 - Récents développements de la spectrométrie Raman des gaz.
I.3 - Avantages présentés par la spectrométrie Raman des gaz.

II - ETUDE DE QUELQUES APPLICATIONS PRATIQUES RECENTES DE LA SPECTROMETRIE RAMAN DES GAZ.

II.1 - Mesures de températures.
II.2 - Visualisation d'écoulements gazeux.
II.3 - Mesure de la pollution atmosphérique
II.4 - Mesure des faibles concentrations gazeuses par analyse de la diffusion Raman antistokes cohérente.
II.5 - Spectroscopie Raman de résonance.

CHAPITRE II : SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANAL APPLIQUEE A L'ETUDE DES GAZ.

I - LA SPECTROMETRIE ELECTRONO-OPTIQUE MULTICANAL

I.1 - Principe de la spectrométrie électrono-optique multicanal.

I.2 - Avantages présentés par la spectrométrie électrono-optique multicanal.

II - PROBLEMES POSES PAR L'APPLICATION DE LA SPECTROMETRIE RAMAN ELECTRONO-OPTIQUE MULTICANAL A L'ETUDE DES PHASES GAZEUSES.

II.1 - Ordre de grandeur des signaux lumineux à détecter en spectrométrie Raman de gaz.

II.2 - Rapport Signal/Bruit des signaux lumineux à détecter en spectrométrie Raman de gaz

III - ANALYSE DE L'INFORMATION CONTENUE DANS L'IMAGE ELECTRONIQUE DU SPECTRE RAMAN.

III.1 - Evaluation du nombre de charges électriques contenues dans l'image électronique d'une raie Raman mémorisée dans la cible du tube analyseur d'images.

III.2 - Différents modes d'analyse de l'image électronique du spectre.

CHAPITRE III : *ETUDE CRITIQUE DES SPECTROMETRES ELECTRONO-OPTIQUES MULTICANAL EN VUE DE LEUR UTILISATION POUR L'ANALYSE DES SPECTRES RAMAN DE GAZ.*

I - SOURCES D'EXCITATION LUMINEUSE

- I.1 - Lasers continus.
- I.2 - Lasers en impulsions.
- I.3 - Lasers à colorants.

II - CELLULES CONTENANT L'ECHANTILLON GAZEUX.

III - CONCEPTION DE LA PARTIE OPTIQUE DU SPECTROMETRE.

IV - LES DETECTEURS PHOTOELECTRIQUES DE SPECTRES.

- IV.1 - Tubes intensificateurs d'images.
- IV.2 - Tubes analyseurs de télévision.

V - EXPLOITATION DES INFORMATIONS SPECTRALES.

CHAPITRE IV : *SPECTROMETRES MULTICANAUX REALISES AU LABORATOIRE ET APPLICATION A L'ETUDE DE QUELQUES PHASES GAZ.*

I - MONTAGES EXPERIMENTAUX.

- I.1 - Dispositif d'introduction des mélanges gazeux dans la cellule.
- I.2 - Spectromètres à basse dispersion.
- I.3 - Spectromètres à dispersion moyenne.
- I.4 - Chaîne de détection et exploitation des spectres.

II - ANALYSE MULTICANAL DES PHASES GAZ.

II.1 - Spectres analysés à moyenne dispersion.

II.2 - Spectres analysés à faible dispersion.

II.3 - Etudes dans l'ultra-violet.

III - DEFINITION DES CARACTERISTIQUES D'UN SPECTROMETRE MULTICANAL DESTINE A L'ETUDE DES GAZ.

CONCLUSION.

-ooOoo-

INTRODUCTION :

Depuis de nombreuses années, une partie des activités de notre laboratoire est axée sur l'analyse rapide des spectres Raman.

Ces activités ont conduit à la réalisation de spectromètres monocanal à balayage rapide et de spectromètres multicanal ultra-rapides permettant d'obtenir un spectre Raman complet en des temps s'échelonnant entre la seconde et quelques picosecondes.

L'objet de notre travail se situe dans le cadre du développement et des applications de la spectrométrie multicanal ultra-rapide, dans le but d'améliorer la sensibilité de cette technique et de l'appliquer au problème particulier de l'analyse spectrale des phases gaz.

Il nous a paru nécessaire, avant de présenter notre travail, de situer très rapidement les développements récents de la spectrométrie Raman des gaz en nous limitant à l'étude de quelques applications pratiques très prometteuses pour cette technique. Cette étude qui fera l'objet du premier chapitre devrait justifier la contribution que nous souhaitons apporter en appliquant notre technique particulière à l'analyse des spectres Raman de gaz.

Nous analyserons ensuite dans le second chapitre les problèmes particuliers que pose l'étude des phases gaz par spectrométrie Raman multicanal.

Le chapitre III sera consacré à une étude critique des différents éléments composant une installation de spectrométrie Raman qui se veut utilisable efficacement pour l'étude des gaz.

Enfin, nous présenterons dans un quatrième chapitre les installations de spectrométrie multicanal que nous avons utilisées et testées, quelques applications à des spectres de gaz et les différents perfectionnements qu'il y a encore lieu d'apporter à la technique.

-ooOoo-

CHAPITRE I

LES APPLICATIONS RECENTES DE LA SPECTROMETRIE RAMAN DES GAZ

La diffusion Raman possède de nombreuses propriétés spécifiques qui peuvent en faire un outil précieux pour l'analyse des phases gaz. Quelques exemples d'applications pratiques de cette technique permettent d'en mettre en évidence les développements récents.

I. INTERET DE LA SPECTROMETRIE RAMAN DES GAZ.

I.1 - L'effet Raman dans les gaz :

Raman (1) a montré en 1928 que si un faisceau de lumière monochromatique de fréquence ν traverse un milieu quelconque, la lumière diffusée présente en plus de la raie ν (diffusion Rayleigh) une série de nouvelles raies $\nu \pm \nu_1$, $\nu \pm \nu_2$...

Les raies $\nu - \nu_1$, $\nu - \nu_2$..... sont appelées raies stokes
Les raies $\nu + \nu_1$, $\nu + \nu_2$..... sont appelées raies antistokes
Les fréquences ν_1, ν_2..... correspondent à des variations d'énergie $E_1 = h\nu_1$, $E_2 = h\nu_2$ ..... représentant la différence entre les niveaux énergétiques sur lesquels se trouvent les molécules ou les ions avant et après leur intéraction avec la lumière excitatrice. Selon le type de niveau mis en jeu, les spectres Raman portent le nom de spectres Raman électroniques, vibrationnels ou rotationnels.

La théorie de la diffusion Raman spontanée suppose l'absence d'intéraction entre les particules constituant le milieu diffusant. Les spectres de vapeurs et de gaz à basse pression sont donc d'une importance fondamentale puisqu'on se rapproche alors du cas de la molécule isolée ce qui peut permettre de vérifier les résultats théoriques.

D'autre part, les molécules gazeuses sous faible pression sont pratiquement en rotation libre, ce qui permet d'obtenir des spectres de rotation pure consistant en raies régulièrement espacées de part et d'autre de la raie Rayleigh alors que les transitions vibrationnelles se manifestent par une raie simple. Lorsqu'il y a intéraction entre les mouvements de rotation et de vibration, on obtient des bandes larges qui peuvent présenter une structure fine.

Vibrations et rotations sont liées aux moments d'inertie donc à la conformation et à la symétrie des molécules et les applications les plus fréquentes de la spectroscopie Raman concernent la détermination des structures de nombreux composés.

I.2 - Récents développements de la spectrométrie Raman des gaz :

Le développement important de la spectroscopie Raman dans les gaz a commencé en 1965, date de parution du premier article relatant l'excitation par laser de l'effet Raman dans les gaz simples (2). Depuis, parallèlement aux progrès technologiques accomplis dans le domaine des lasers et des détecteurs photoélectriques de rayonnement, la spectrométrie Raman des gaz est devenue un sujet indépendant et vaste dont les applications pratiques deviennent depuis quelques années de plus en plus nombreuses et intéressantes, dans des domaines aussi variés que :

- l'analyse qualitative et quantitative des phases gaz ;
- l'étude des combustions (3) ;
- la détection et le dosage des polluants atmosphériques (4) ;
- la météorologie (5) ;
- la mécanique des fluides (6) ;
- la mesure des températures (7).

En fait la spectrométrie Raman des gaz reste toujours une technique de laboratoire utilisée à des fins d'études structurales, que ce soit en basse ou en haute résolution, mais ses applications pratiques récentes constituent vraisemblablement une voie d'avenir. En effet, la diffusion Raman possède un très grand nombre de propriétés spécifiques qui peuvent être mises à profit à des fins analytiques.

1.3 - Avantages présentés par la spectrométrie Raman des gaz :

Nous nous limiterons aux principales propriétés de l'effet Raman exploitables pour l'analyse des phases gazeuses.

a) *Sélectivité* :

Les fréquences Raman sont différentes pour des molécules différentes. Il est donc possible d'attribuer chaque raie d'un spectre Raman à un type particulier de molécule.

b) *Possibilité d'analyse quantitative d'un mélange de gaz*

L'intensité d'une raie de diffusion Raman spontanée est proportionnelle au nombre des molécules diffusantes correspondantes et indépendante du nombre des autres molécules. Ceci est particulièrement vrai dans les phases gaz où les intéractions intermoléculaires sont faibles.

La simultanéité et la multiplicité des informations font qu'il est possible d'analyser en même temps les différents composants d'un mélange gazeux tant du point de vue quantitatif que du point de vue qualitatif.

Il y a assez peu d'interférences dans les spectres Raman, c'est-à-dire que les raies de vibration de la plupart des gaz simples sont bien séparées.

c) *Le milieu n'est pas perturbé*

Les intéractions entre une radiation lumineuse excitatrice et un gaz non absorbant sont très faibles. Par conséquent, dans la plu-

part des cas, l'état thermodynamique du gaz étudié n'est pas modifié par l'excitation lumineuse.

Il faut noter toutefois que certaines précautions doivent être prises pour éviter la perturbation du milieu gazeux analysé.

- La radiation excitatrice ne doit pas correspondre à une bande d'absorption de l'échantillon (8, 9). On évite cet effet par un choix judicieux de la longueur d'onde de la radiation excitatrice.

- La densité photonique d'excitation dans l'échantillon ne doit pas dépasser un certain seuil dépendant de la nature de l'échantillon afin d'éviter le claquage électrique (10) et les effets non linéaires (11, 12).

d) Universalité de la méthode

Toute molécule possède au moins une raie Raman permise alors qu'en absorption infrarouge, les molécules n'ayant pas de moment dipolaire permanent ne donnent pas de spectres d'absorption et ne sont, par conséquent, pas identifiables.

e) Possibilité d'étude de systèmes en évolution

Selon la technique de spectrométrie utilisée, on peut suivre l'évolution d'une raie Raman en fonction du temps ou observer l'évolution du spectre complet.

f) Possibilité d'analyse à distance "in situ"

Le spectromètre utilisé pour l'analyse ne doit pas forcément se trouver près de l'échantillon. Il n'est pas nécessaire de faire des prélèvements et l'analyse "in situ" est toujours possible, moyennant un adaptateur optique entre le système étudié et le spectromètre (télescope par exemple).

g) Analyse spatiale tridimensionnelle

L'effet Raman est quasi-instantané et peut par conséquent être utilisé pour dresser une véritable "cartographie" à un instant déterminé des constituants du volume gazeux analysé.

h) Analyse temporelle

Par l'utilisation de lasers en impulsions de courtes durées, l'évolution d'un spectre Raman peut-être étudiée en fonction du temps avec une résolution temporelle de l'ordre de la nanoseconde et récemment de la picoseconde.

i) Accessibilité à des informations sur la température

Pour des gaz en équilibre thermodynamique, le spectre Raman dépend de la pression et de la température. Les modifications du spectre avec la température sont suffisamment importantes pour permettre de faire des mesures de températures très précises dans une très grande gamme.

II - ETUDE DE QUELQUES APPLICATIONS PRATIQUES RECENTES DE LA SPECTROMETRIE RAMAN DES GAZ.

Le grand nombre d'informations données par l'effet Raman et les récents développements technologiques des lasers et des détecteurs photoniques font actuellement de la spectrométrie Raman une méthode d'investigation dans un grand nombre de domaines où jusqu'à présent il n'existait pas de technique d'étude rapide non destructive et non perturbante. Passons en revue quelques uns des domaines les plus exploités actuellement.

II.1 - Mesures de températures :

La distribution d'intensité des raies du spectre Raman d'un gaz en équilibre est une fonction de la température. Une analyse du spectre

Raman permet donc d'obtenir des informations sur la température. Les méthodes développées emploient un certain nombre de processus d'analyse.

- La mesure du rapport des intensités des raies stokes et antistokes est la méthode la plus classique pour définir la température. En effet, l'intensité des raies antistokes est fonction du peuplement du premier niveau vibrationnel excité (distribution statistique de Boltzman). Cependant, les raies correspondantes se trouvent dans des domaines spectraux différents et il faut corriger les résultats en fonction des réponses spectrales du spectromètre et du récepteur (3).

- La forme des bandes varie avec la température et par comparaison du contour obtenu avec des contours calculés pour différentes températures et différentes conditions expérimentales, on peut définir avec précision la température du gaz (13).

Cette méthode nécessite l'emploi d'un calculateur assez puissant et peut être simplifiée en mesurant les rapports d'intensité de deux zones spectrales bien choisies dans une bande isolée par des filtres passe-bandes étroits.

- Les raies de rotation d'un gaz sont formées de composantes distinctes provenant de molécules dans des niveaux vibrationnels différents. Ces composantes forment une structure fine dont la distribution d'intensité permet de déterminer la température du gaz (14).

II.2 - Visualisation d'écoulements gazeux en dynamique des Fluides :

L'étude de la répartition des molécules dans une veine gazeuse pose beaucoup de problèmes car l'introduction d'une sonde provoque toujours une perturbation des écoulements. En fait l'analyse spectroscopique est le moyen d'étude idéal puisqu'il permet d'évaluer simultanément la concentration de chaque constituant ainsi que la température du gaz (15). On peut ainsi, par exemple, préciser les phénomènes de turbulence lors des mélanges de gaz (16, 17). On a baptisé cette technique "RAMANOGRAPHIE" (18).

Un pinceau de lumière excitatrice laser traverse la région d'hétérogénité créée par l'introduction d'un jet de gaz dans un autre gaz. L'image de diffusion Raman de la zone d'hétérogénité est photographiée après intensification électronique. Un filtre interférentiel permet d'isoler l'image spectrale de diffusion Raman du jet de gaz. Par cette méthode on obtient une cartographie de la répartition des molécules gazeuses au sein de l'écoulement (Fig. 1).

II.3 - Mesure de la pollution atmosphérique :

Le développement des lasers à impulsions de haute puissance a permis d'appliquer les méthodes radar au domaine optique. Le principe du radar optique ou lidar est schématisé sur la figure 2. Un faisceau laser irradie une certaine portion de l'espace et une partie de la lumière diffusée par le volume d'échantillon irradié est collectée par une optique de grande ouverture du genre télescope puis analysée. Le système analyseur peut être un monochromateur, un polychromateur ou des filtres passe-bande bien choisis, selon la résolution spectrale cherchée (19, 20, 21).

Le plus souvent on utilise des lasers à azote (3371 Å), des lasers à rubis doublés (3471 Å) ou des lasers YAG quadruplés (2650 Å). Cette dernière longueur d'onde semble particulièrement intéressante car elle n'est pratiquement pas absorbée par les basses couches de l'atmosphère et elle se trouve dans un domaine spectral où les radiations célestes sont négligeables à basse altitude ce qui permet de faire des observations de nuit comme de jour (22, 23). Des installations expérimentales permettent de doser les polluants usuels à des concentrations de l'ordre de quelques ppm, à des distances de plusieurs centaines de mètres (22, 24, 25, 26).

II.4 - Mesure des faibles concentrations gazeuses par analyse de la diffusion Raman antistokes cohérente :

La diffusion Raman antistokes cohérente est un phénomène de diffusion résonnante à quatre photons qui résulte de l'intéraction avec l'échantillon de deux ondes colinéaires très intenses de fré-

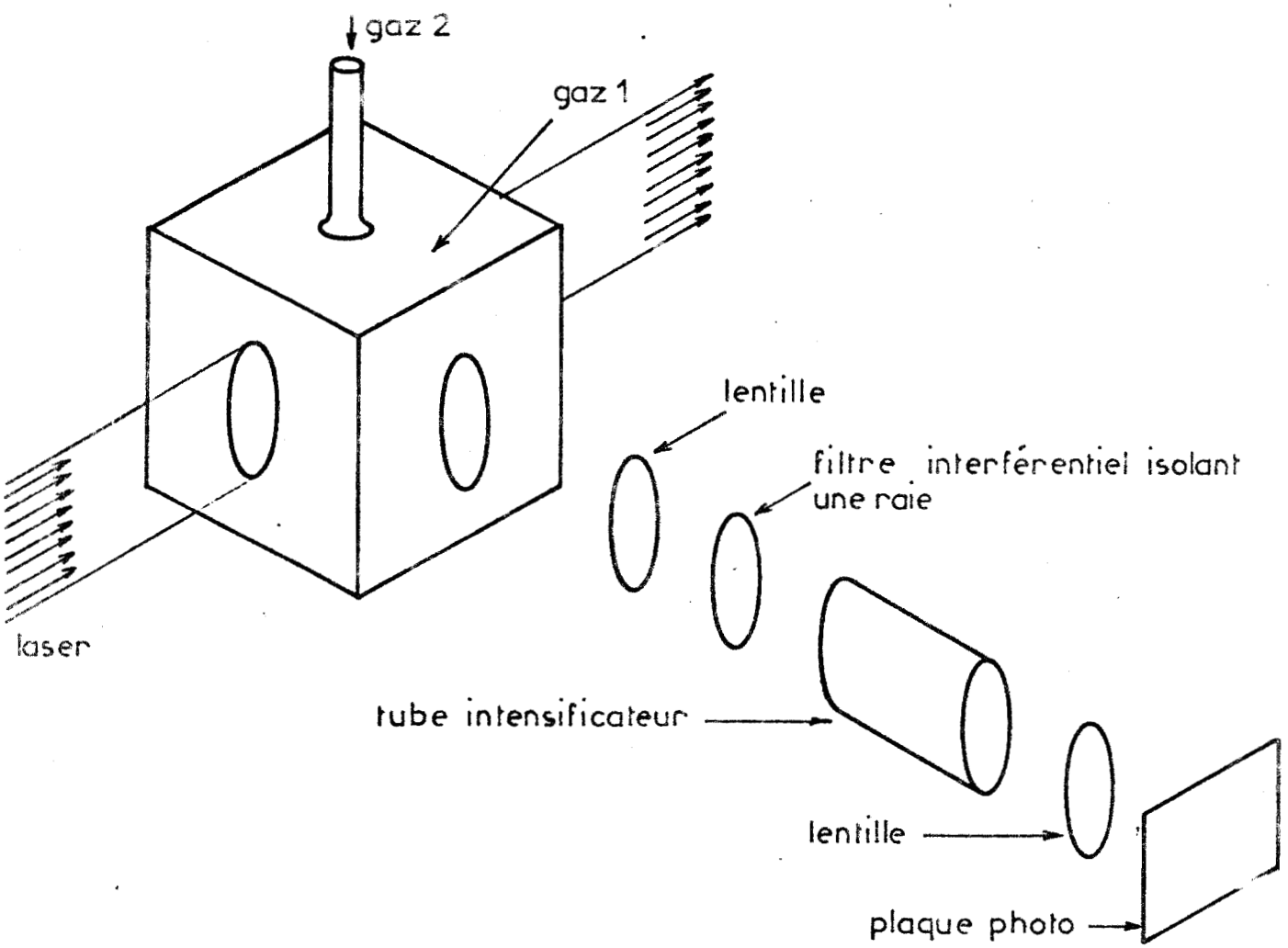
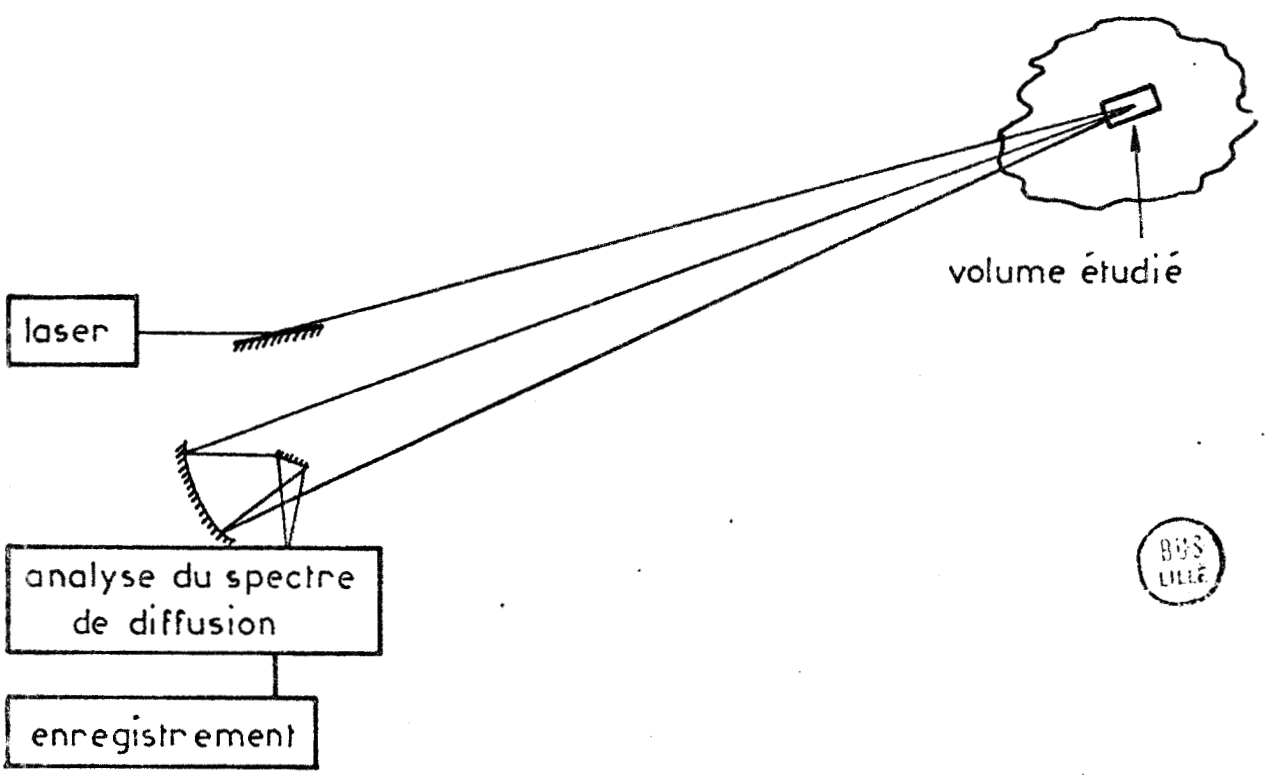


Fig : 1



BUS LILLE

Fig : 2

quences ν_1 et ν_2 telles que $\nu_1 - \nu_2 = \nu_v$ où ν_v est la fréquence d'un mode de vibration des molécules à détecter (27-30). Le battement de ces deux ondes produit une variation de la polarisation, ce qui crée dans le milieu un réseau d'indice modulé à la fréquence ν_v. L'onde laser est diffusée sur ce réseau d'indice et il y a création d'une onde à la fréquence antistokes $2\nu_1 - \nu_2$, dont l'intensité est proportionnelle au carré du nombre de molécules.

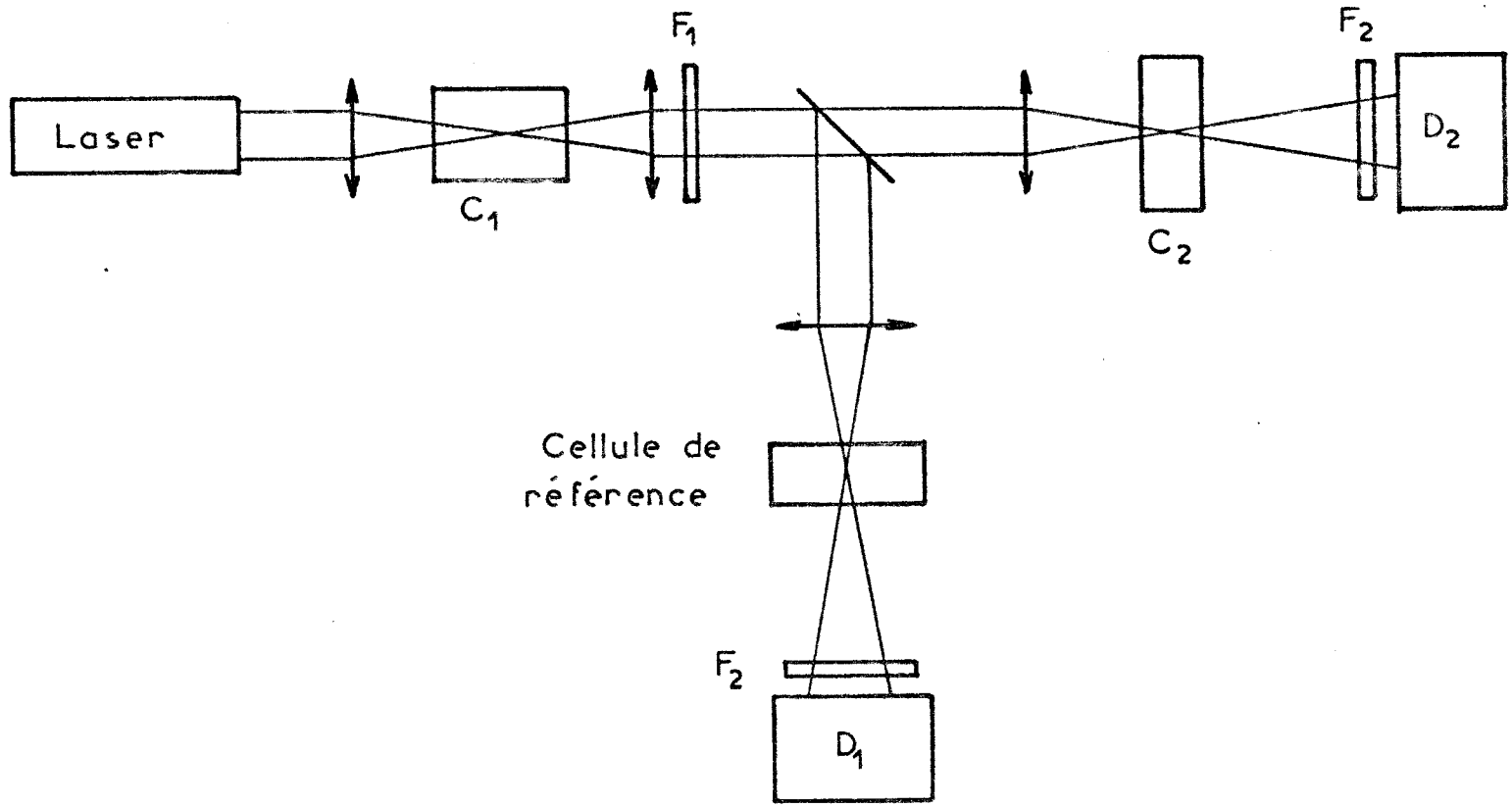
L'émission Raman antistokes cohérente est beaucoup plus intense que la diffusion Raman spontanée, donc plus facilement détectable avec précision.

Notons que cette émission dont le mécanisme est apparenté à celui de l'effet Raman stimulé (35), présente le même inconvénient en ce qui concerne la reproductibilité des mesures. Comme tous les phénomènes non linéaires, la diffusion Raman antistokes cohérente dépend de façon critique de la puissance du laser et des caractéristiques physiques du milieu étudié (31 à 34), si bien que son utilisation à des fins d'analyse quantitative est très délicate.

La technique expérimentale utilisée pour la mesure des concentrations de gaz par analyse de la diffusion Raman antistokes cohérente est schématisée sur la figure 3 (36, 37, 38).

Le laser (rubis déclanché par exemple) émet une impulsion qui engendre un effet Raman stimulé dans la cellule C_1 remplie de gaz G sous pression élevée. La lumière sortant de la cellule C_1 se compose de la radiation excitatrice ν_1 et d'un certain nombre de radiations stokes et antistokes de divers ordres. Le filtre F_1 ne laisse passer que la radiation laser ν_1 et la radiation stokes fondamentale du gaz G. Le faisceau est ensuite focalisé dans la cellule d'étude C_2 où le constituant G génère une raie de diffusion antistokes stimulée.

Une partie du faisceau est focalisée dans une cellule de référence. Les filtres F_2 isolent la radiation antistokes correspondant au gaz G. Les détecteurs photoélectriques D_1 et D_2 fournissent les intensités antistokes pour l'échantillon et la référence. Cette technique



BUS LILLE

Fig: 3

permet actuellement de détecter des gaz en concentration très faible (10 à 100 ppm) et on espère détecter des gaz à des pressions aussi faibles que 10^{-6} torr (39).

Une technique très récente permet actuellement d'envisager l'analyse par effet Raman antistokes cohérent de n'importe quel échantillon. Cette technique consiste à utiliser deux lasers, dont l'un au moins est à fréquence variable (laser à colorant), pour générer les ondes colinéaires et simultanées aux fréquences ν_1 et ν_2 dans l'échantillon. L'ajustement d'une des fréquences ν_1 ou ν_2 permet en particulier de s'affranchir du déplacement des raies Raman sous l'effet de la pression (40).

Signalons que la diffusion Raman antistokes cohérente est aussi utilisée pour des études de relaxation vibrationnelle dans les gaz et pour la mesure des susceptibilités non linéaires du troisième ordre (28, 29).

II.5 - Etude de l'effet Raman de résonance :

Les spectres Raman observés quand la fréquence excitatrice coïncide avec la région d'absorption électronique de la molécule, sont appelés spectres Raman de résonance et se distinguent des spectres Raman ordinaires par des facteurs de dépolarisation différents, l'observation d'harmoniques et de raies de combinaison et surtout par une exaltation des raies dont l'intensité peut être multipliée, dans les cas les plus favorables par un facteur de l'ordre de 10^6.

Les études ont surtout porté sur des molécules gazeuses simples (41, 42), ce qui permet de donner une interprétation théorique des phénomènes observés (43, 44) : selon la longueur d'onde d'excitation et la pression du gaz, on peut observer l'effet Raman de résonance, la fluorescence de résonance ou une combinaison de ces deux effets (45).

Ces études présentent un gros intérêt théorique mais aussi pratique car elles permettent dans la mesure où on bénéficie de l'effet de résonance, d'envisager l'étude par spectrométrie Raman de réactions en phase gazeuse diluée ou sous faible pression.

CONCLUSION :

Cette étude rapide des récentes applications de la spectrométrie Raman de gaz que nous avons réalisée nous a permis de montrer le très grand intérêt présenté par cette technique et de situer l'apport que les techniques spectroscopiques particulières dont nous disposons permettaient d'envisager.

-ooOoo-

CHAPITRE II

SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANAL APPLIQUEE A L'ETUDE DES GAZ

Le champ d'application recent de la spectrométrie Raman des gaz que nous avons résumé au chapitre précédent constitue une voie en plein développement qui semble offrir à cette technique la possibilité de sortir des frontières du laboratoire de recherches fondamentales.

Il nous a semblé qu'il était utile que nous apportions notre contribution au domaine des applications pratiques de la spectrométrie Raman des gaz et nous nous sommes proposés d'appliquer la technique de spectrométrie multicanal développée au laboratoire à l'analyse des phases gazeuses.

I - LA SPECTROMETRIE ELECTRONO-OPTIQUE MULTICANAL.

I.1 - Principe de la spectrométrie électrono-optique multicanal :

Dès 1963, BRIDOUX et DELHAYE (46) ont montré qu'il était possible de remédier à la faible sensibilité des plaques photographiques habituellement utilisées pour l'analyse simultanée de tous les éléments d'un spectre Ramana en realisant une "intensification" électronique des images spectrales avant de les photographier. Cette idée est à l'origine du spectromètre électrono-optique multicanal développé initialement et perfectionné régulièrement dans notre laboratoire.

Nous rappelons rapidement le principe de cet appareil ainsi que ses avantages par rapport aux techniques de spectrométrie monocanal et multicanal conventionnelles.

Un spectromètre électrono-optique multicanal résulte essentiellement de la combinaison d'un spectromètre lumineux et d'un tube intensificateur d'images suivi d'un récepteur photographique ou d'un tube analyseur de télévision pour très bas niveaux lumineux (Fig. 4).

Par cette technique, le spectre Raman dispersé par le spectrographe est focalisé sur la photocathode d'un tube intensificateur d'images qui assure la conversion de l'image photonique en une image électronique.

L'optique électronique du tube intensificateur d'images transfère l'image électronique du spectre Raman sur un écran fluorescent où s'effectue une conversion électron-photon. L'énergie des électrons ayant été considérablement augmentée par la tension d'accélération appliquée entre la photocathode et l'écran fluorescent du tube intensificateur d'images, on peut observer au niveau de l'écran du tube une image optique "intensifiée" du spectre.

En effet, pour un tube intensificateur d'images très performant utilisé au voisinage de la longueur d'onde où il présente le maximum de sensibilité, un photon intéragissant avec la photocathode d'entrée donne lieu à l'émission de 10^5 à 10^6 photons au niveau de l'écran fluorescent.

L'image intensifiée du spectre est transférée par des objectifs à grande ouverture ou au moyen de fibres optiques sur un photodétecteur secondaire capable de mettre en mémoire l'information contenue dans le spectre complet. Le photodétecteur secondaire peut-être soit une plaque photographique soit un tube analyseur de télévision.

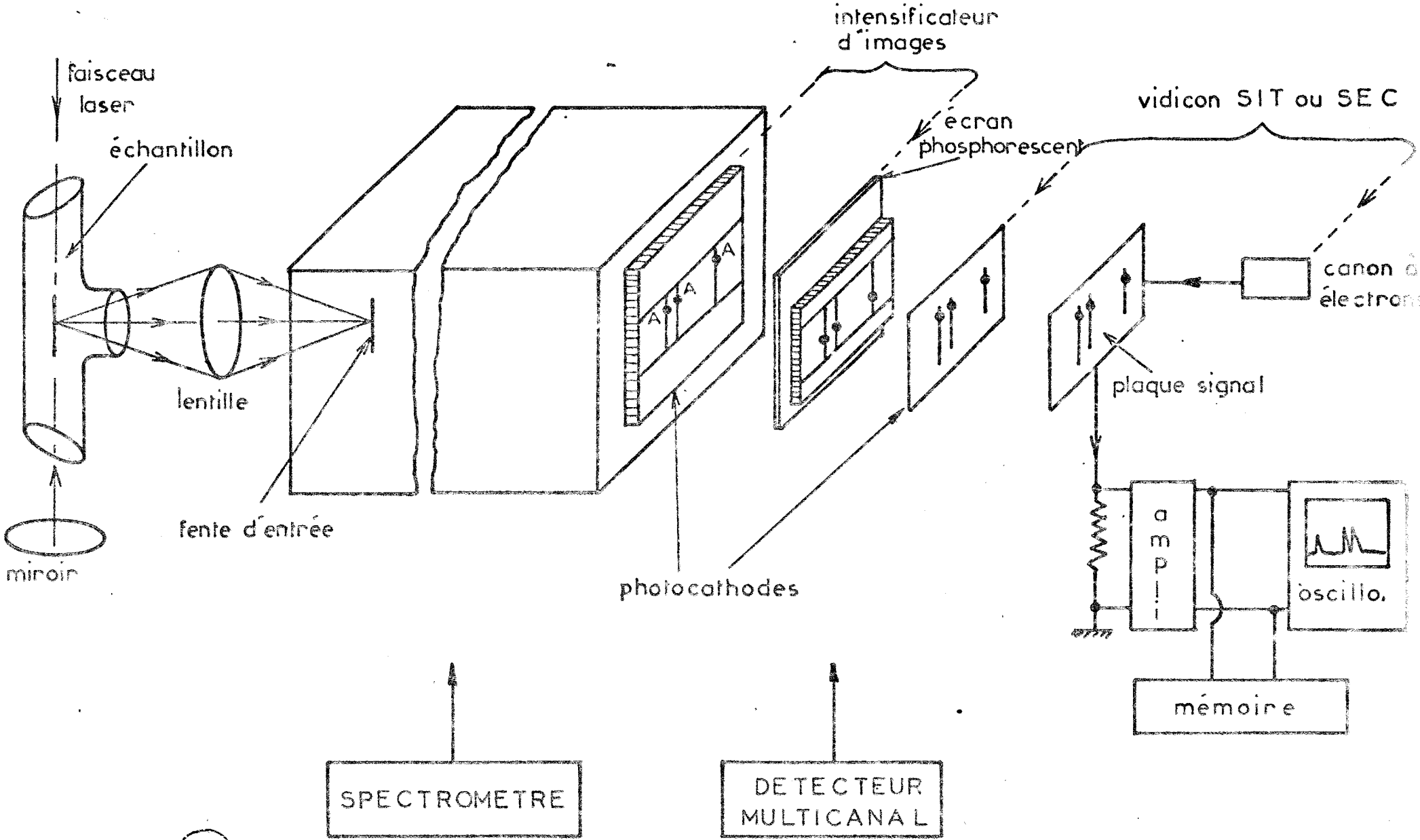

intensificateur d'images
faisceau laser
échantillon
écran phosphorescent
vidicon SIT ou SEC
canon à électrons
lentille
plaque signal
fente d'entrée
photocathodes
miroir
ampli
oscillo.
mémoire
SPECTROMETRE
DETECTEUR MULTICANAL

Fig: 4

Pour des raisons de rapidité et de facilité de traitement des informations spectrales, nous utilisons le plus souvent un tube analyseur de télévision. L'image électronique du spectre "intensifié" est mise en mémoire sur la cible du tube analyseur. Cette image est lue par un pinceau d'électrons lents et le signal vidéo prélevé sur la plaque signal du tube analyseur peut-être utilisé pour produire une image sur un moniteur de télévision, être analysé à l'oscilloscope ou mis en mémoire et donner lieu à n'importe quel traitement de l'information.

I.2 - *Avantages présentés par la spectrométrie électrono-optique multicanal* :

L'introduction de cette technique a considérablement élargi le domaine des temps nécessaires pour étudier un spectre Raman, car elle réalise l'analyse simultanée de tous les éléments du spectre par un récepteur unique comportant autant de canaux d'information indépendants que d'éléments spectraux à résoudre (quelques centaines).

Cette technique présente plusieurs avantages par rapport aux techniques de spectrométrie classiques photographique et photoélectrique. Quelques caractéristiques de ces techniques sont résumées dans le tableau 1.

- La spectrométrie électrono-optique multicanal permet un enregistrement simultané des éléments spectraux du spectre Raman en un temps quelques centaines de fois plus court que par la technique de spectrographie photographique.

- La simultanéité d'analyse de tous les éléments spectraux du spectre entraîne qu'aucun évènement spectral détectable apparaissant dans le spectre n'est perdu alors que dans la spectrométrie monocanal, la probabilité de détection d'un évènement spectral apparaissant dans le spectre est forcément très faible.

Remarquons à titre d'exemple que dans les cas très précis de spectrométrie ultra-rapide où l'objectif est d'obtenir un spectre

	Spectromètre multicanal à récepteur photographique	Spectromètre monocanal à récepteur photoélectrique	Spectromètre multicanal électrono-optique
Sensibilité	Faible	Bonne	Bonne
Nombre d'éléments spectraux analysés à un instant donné	n	1	n
Nombre d'informations recueillies à un instant donné	Limité par la faible sensibilité du récepteur	Les informations spectrales détectables relatives à un seul élément spectral sont mémorisées.	Toutes les informations spectrales détectables de tous les éléments spectraux sont mémorisées simultanément
Traitement des informations spectrales	Peu commode et long	Commode avec une très bonne précision	Commode avec une précision moyenne

TABLEAU 1

complet en quelques microsecondes ou quelques picosecondes, le spectromètre monocanal ne peut qu'analyser un élément spectral alors que le spectromètre électrono-optique analyse tous les éléments spectraux simultanément.

- Utilisée pour résoudre un problème analytique, la spectrométrie électrono-optique multicanal permet la caractérisation et le dosage simultanés des espèces chimiques présentes dans un échantillon.

- Un autre avantage très intéressant de cette technique réside dans la possibilité de realiser une étude spatiale de la composition de l'échantillon.

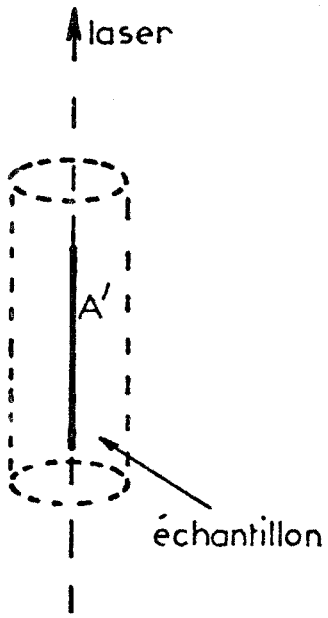
En effet, l'image électronique d'un élément spectral A mémorisé sur la cible du tube analyseur (Fig. 5) comporte trois sortes d'informations différentes :

- Sa situation dans un élément spectral déterminé repéré par l'abscisse x permet de caracteriser la nature de l'édifice chimique présent dans l'échantillon ,

- sa densité de charges électriques renseigne sur la concentration de l'édifice chimique dans l'échantillon ;

- enfin, sa situation sur l'axe Oz nous renseigne sur la position de l'édifice chimique dans l'échantillon puisque l'image A correspond à un élément bien déterminé A' de l'échantillon.

Le spectromètre multicanal électrono-optique permet donc, après traitement des images électroniques spectrales, d'effectuer une cartographie analytique complète de l'échantillon.



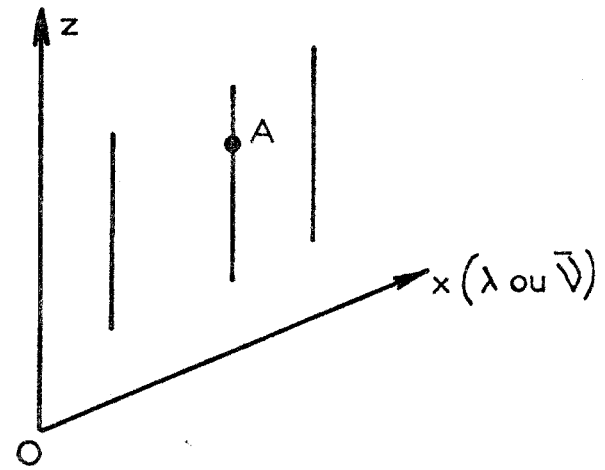
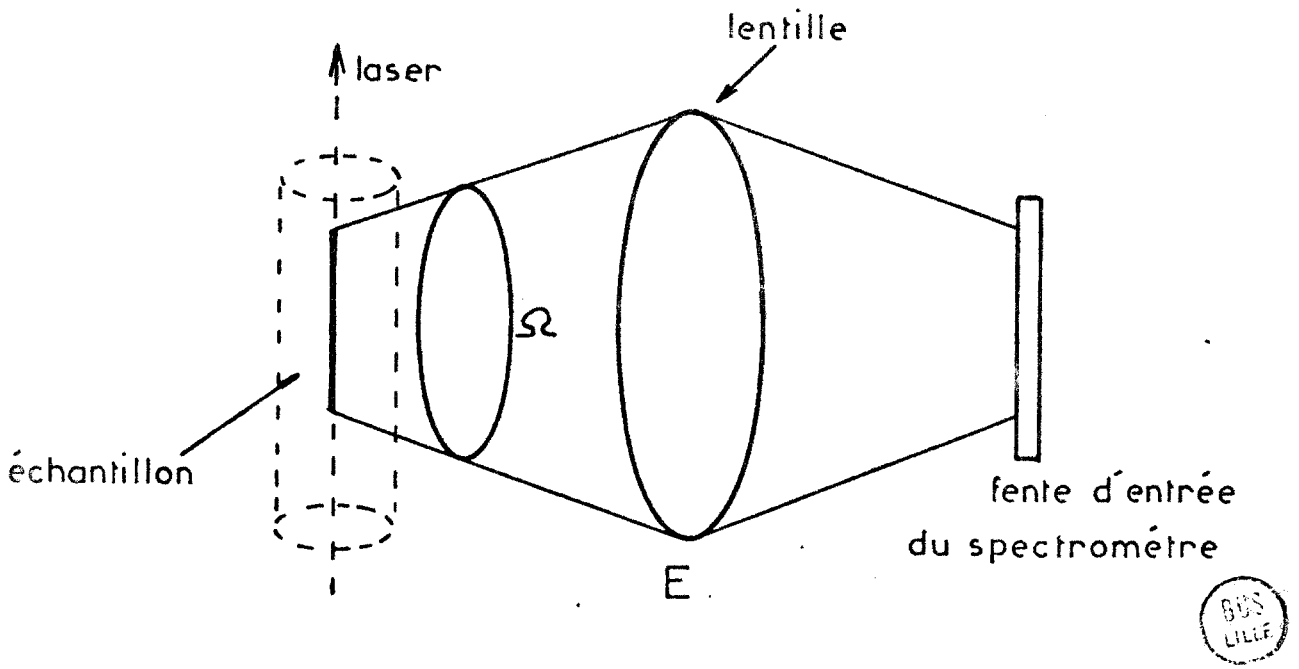


image spectrale de l'échantillon
sur la cible du tube analyseur

Fig:5



BUS LILLE

Fig:6

II - PROBLEMES POSES PAR L'APPLICATION DE LA SPECTROMETRIE RAMAN ELECTRONO-OPTIQUE MULTICANAL A L'ETUDE DES PHASES GAZEUSES.

Les travaux réalisés antérieurement au laboratoire au moyen de cette technique avaient surtout porté sur l'étude des phases liquides. L'extrapolation de l'utilisation de notre technique de spectrométrie électrono-optique multicanal à l'étude des phases gaz demandait que nous redéfinissions les caractéristiques optimales du spectromètre à utiliser. En effet, les raies Raman des spectres de gaz à basse pression sont beaucoup moins intenses que les raies Raman des spectres de liquides et leur détection nécessite comme va le montrer l'étude suivante, de disposer d'un spectromètre très sensible, capable de réaliser l'analyse spectrale avec un rapport signal/bruit acceptable.

II.1 - Ordre de grandeur des signaux lumineux à détecter en spectrométrie Raman de gaz :

Il est possible d'évaluer la puissance lumineuse diffusée par effet Raman que l'on peut transférer à un spectromètre (Fig. 6). Nous ferons le calcul pour une raie Raman d'un gaz excité par un laser continu. La puissance s'exprime par la relation suivante (47) :

$$P_R = P_{ex} \cdot N \cdot \Omega \cdot E \cdot \sigma \cdot L$$

avec
- P_{ex} = puissance lumineuse de la radiation excitatrice
- N = densité moléculaire
- Ω = angle solide de collection de la lumière diffusée
- E = transmission du dispositif optique de la lumière diffusée vers le spectromètre
- σ = section efficace de la molécule gazeuse diffusante
- L = longueur de l'image de la trace du faisceau laser dans l'échantillon focalisée sur la fente du spectromètre.

Nous prenons comme exemple l'azote à la pression atmosphérique excité par la raie 5145 Å d'un laser à Argon ionisé.

Les valeurs des paramètres que nous avons choisies apparaissent dans le tableau suivant et correspondent à des conditions expérimentales typiques en spectrométrie Raman.

P_{ex}	N	Ω	E	σ (48)	L
0,5 W	3.10^{19} cm^{-3}	5.10^{-2} sr	0,5	5.10^{-31} cm^2/sr	1 cm

On calcule que $P_R = 2.10^{-13}$ W

La raie de vibration de l'azote excitée par la raie 5145 Å du laser à argon ionisé est émise à 5846 Å. L'énergie d'un photon à 5846 Å correspond à 3.10^{-19} J. On calcule que la puissance lumineuse photonique due à l'émission de la raie Raman de l'azote entrant dans le spectromètre est $P_R = 6.10^5$ photons.s^{-1}.

Cette valeur correspond à une puissance lumineuse photonique à peu près 10^3 fois plus faible que la puissance lumineuse photonique correspondant à une raie Raman diffusée par un liquide. Le tableau 2 permet de comparer le nombre de photons diffusés par effet Raman pour quelques gaz courants.

Le nombre de photons que nous avons à détecter est faible, nous pouvons l'augmenter en utilisant un laser plus puissant mais de toute façon il nous faudra utiliser un spectromètre très lumineux et des détecteurs de photons très sensibles.

Molécule	Section efficace à 4880 Å (observation à 180°) cm^2 $molécules^{-1}$	Nombre d'onde (cm^{-1})	Longueur d'onde(Å)	Nombre relatif de photons diffusés Raman
N_2	$7,0\ 10^{-30}$	2331	5506	100
SO_2	$9,7\ 10^{-29}$	1120	5162	1380
H_2	$4,4\ 10^{-29}$	4160	6122	600
CH_4	$5,0\ 10^{-29}$	2914	5689	700
C_2H_6	$3,9\ 10^{-29}$	2650	5605	550
NH_3	$2,8\ 10^{-29}$	3340	5830	400
N_2O	$2,0\ 10^{-29}$	1290	5208	300
NO	$5,6\ 10^{-31}$	1887	5375	8
CO	$5,7\ 10^{-30}$	2143	5450	80
C_6H_6	$6,0\ 10^{-28}$	992	5128	8500

TABLEAU 2

BUS LILLE

II.2 - *Rapport signal/bruit des signaux lumineux à détecter en spectrométrie Raman de gaz* :

Avant de parvenir au détecteur final de spectres qui dans notre technique est la cible d'un tube analyseur de télévision, le signal estimé par la valeur de P_R calculée précédemment va subir un certain nombre de dégradations.

Le signal utile qui va arriver sur le détecteur final sera accompagné de signaux parasites. C'est le bruit de ces signaux parasites qui limitera la précision avec laquelle nous pouvons analyser les spectres Raman. Il y a deux sortes de signaux parasites prépondérants : la lumière parasite dans le spectromètre d'une part et les signaux électriques générés dans le détecteur de spectres et les dispositifs électroniques qui lui sont associés, d'autre part.

a) *Lumière parasite dans le spectromètre* :

Le spectromètre électrono-optique multicanal, de par son principe possède, comme nous le verrons dans les montages expérimentaux des fentes très larges afin de permettre l'analyse simultanée de tous les éléments spectraux. Cette configuration entraîne une élimination de la lumière diffusée par les pièces optiques beaucoup moins bonne que dans un spectromètre monocanal fonctionnant avec des fentes fines. La lumière diffusée par toutes les pièces optiques dans le spectromètre éclaire plus ou moins uniformément le détecteur de spectres et constitue un "voile de fond" dont le bruit, c'est-à-dire les fluctuations quantiques diminue le rapport signal/bruit des informations spectrales utiles à détecter.

b) *Signaux parasites générés dans les détecteurs de spectres et les circuits électroniques* :

- Les détecteurs de spectres, intensificateurs et tubes analyseurs d'images que nous utilisons sont générateurs de signaux électriques parasites dus à l'émission thermique des photocathodes

et à l'émission ionique des matériaux et de l'atmosphère résiduelle des tubes. Par exemple, une photocathode de qualité courante émet quelques milliers d'électrons thermiques par cm^2 et par seconde. Ces électrons constituent un signal qu'il n'est pas toujours aisé de distinguer des signaux utiles représentés par les photoélectrons.

- Les préamplificateurs et amplificateurs électroniques nécessaires pour la lecture des densités de charge apparaissant sur la cible sont également générateurs de signaux parasites que nous devons minimiser le mieux possible. Ainsi lorsqu'on utilise un tube analyseur d'images de télévision classique pour la détection d'images à faible niveau lumineux, c'est le bruit du préamplificateur qui limite la détection. Une solution consiste à réaliser des tubes analyseurs d'images ayant une fonction d'amplification électronique à bas niveau de bruit. Nous verrons plus loin que c'est le cas des tubes S.E.C. et S.I.T. qui comportent une cible à gain électronique élevé (respectivement 100 et 2500).

III - *ANALYSE DE L'INFORMATION CONTENUE DANS L'IMAGE ELECTRONIQUE DU SPECTRE RAMAN.*

III.1 - *Evaluation du nombre de charges électriques contenues dans l'image électronique d'une raie Raman mémorisée dans la cible du tube analyseur d'images* :

Nous avons vu au paragraphe II.1 que le nombre de photons correspondants à l'émission d'une raie Raman et pouvant être transférés sur la fente d'entrée du spectromètre avait pour expression :

$$(N_R) = \frac{P_{ex}\ N\ \Omega\ E'\ \sigma\ L\ \lambda}{hc} \quad \text{photons } S^{-1}$$

Si on désigne par E' le facteur de transmission du spectromètre ;

G le gain photonique à la longueur d'onde λ du tube intensificateur d'images utilisé ;

E" le facteur de transmission de l'optique qui assure le transfert de l'image intensifiée sur la photocathode du tube analyseur d'images ;

ρ_λ le rendement quantique de la photocathode du tube analyseur d'images à la longueur d'onde λ ;
G' le gain électronique de la cible du tube analyseur d'images.

Le nombre d'électrons apparaissant dans l'image électronique de la raie Raman considérée a pour expression :

$$(N_R)_e = \frac{P_{ex}\ n\ \Omega\ E\ \sigma\ L\ \lambda}{hc}\ E'\ G\ E''\ \rho_\lambda\ G'\ \text{électrons}\ S^{-1}$$

Reprenons l'exemple de l'azote à la pression atmosphérique excité par la radiation 5145 Å d'un laser à argon ionisé. Dans les conditions expérimentales typiques décrites au paragraphe précédent et en prenant pour les différents paramètres intervenant dans l'expression de $(N_R)_e$ les valeurs suivantes :

E'	G	E"	ρ_λ	G'
0,5	10^5	10^{-2}	0,08	10^2

Le nombre d'électrons apparaissant dans l'image électronique de la raie Raman peut être évalué à 3.10^9. Remarquons qu'un couplage par fibres optiques du tube intensificateur et du tube analyseur d'images permet d'augmenter considérablement l'efficacité de collection des photons, c'est-à-dire le facteur E", qui pourrait alors atteindre une valeur de l'ordre de 0,5.

III.2 - Différents modes d'analyse de l'image électronique du spectre :

Les cibles des tubes analyseurs d'images que nous utilisons en spectrométrie électrono-optique multicanal ont la propriété de conserver en mémoire l'image électronique du spectre. Cette image n'est "effacée" qu'après analyse, c'est-à-dire après lecture par le pinceau

d'électrons lents. Nous avons pour réaliser l'analyse de l'image électronique du spectre mémorisé, différents modes de lecture de la cible qu'il est intéressant d'étudier afin de préciser leurs mérites et champs d'application respectifs.

a) *L'analyse de l'image du spectre est réalisée en plaçant le balayage ligne du tube analyseur parallèlement aux raies spectrales :*

Dans ce mode d'analyse le spot de lecture se déplace suivant une succession de lignes parallèles aux raies spectrales (Fig. 7). Ce mode d'analyse est le plus favorable à l'analyse spectrale d'un grand nombre d'éléments de l'échantillon gazeux car il permet de faire l'intégration du nombre total de photons diffusés par effet Raman par la portion de l'échantillon excité par le faisceau laser. Nous pouvons calculer le signal électrique obtenu au niveau de la cible pendant la lecture de l'image d'une raie spectrale.

Si t est la durée de lecture de toute la cible
S la surface totale balayée de la cible
s la surface de l'image de la raie spectrale

la durée de lecture de l'image de la raie spectrale est égale à $\frac{t\,s}{S}$.

Appelons T la durée d'intégration de l'information contenue dans une raie spectrale. Le courant à détecter I pour analyser une raie spectrale étant égal au quotient de la charge à mesurer divisée par le temps de mesure, nous en déduisons :

$$I = \frac{(N_R)_e \,.\, T.\, S}{t\, s}$$

T et t sont fixés par la vitesse de lecture de la cible. Si nous adoptons le mode de balayage adopté en télévision t = 40 ms, le balayage de la cible se répète 25 fois par seconde donc la durée d'intégration est T = 40 ms.

$$I = \frac{(N_R)_e \;\; S}{s}$$

Pour une cible de surface donnée S, nous aurons un signal d'autant plus important à détecter que la surface de la raie est plus petite.

Les images électroniques des raies spectrales que nous avons à détecter comportant un petit nombre $(N_R)_e$ de charges, nous avons intérêt à utiliser des spectromètres qui donnent de la fente d'entrée une image spectrale réduite en dimension, tout en conservant néanmoins une limite de résolution spectrale acceptable.

Cette remarque importante devra être prise en considération lors de la définition d'un spectromètre multicanal destiné à l'analyse des phases gazeuses.

Nous pouvons remarquer également qu'il est superflu d'effectuer l'analyse des portions de la cible sur laquelle n'apparaît aucun élément spectral et qu'il est logique de limiter la surface S analysée à la surface effectivement occupée par le domaine spectral analysé. En effet, balayer des portions de cible extérieures au domaine spectral aurait pour effet de lire des signaux parasites qui dégraderaient le rapport signal/bruit des informations utiles.

Il sera donc logique de réduire l'amplitude des lignes de balayage à la hauteur L' des raies spectrales. Dans ce cas S diminue, l'intensité I du signal à mesurer diminue également mais par contre, on peut constater que la lecture de l'image d'une raie spectrale se fait plus lentement et ceci est très favorable à l'enregistrement du signal correspondant.

b) L'analyse de l'image est réalisée par bandes successives

Ce mode d'analyse consiste à découper le spectre en bandes perpendiculaires aux raies spectrales et à faire l'analyse successive de chacune de ces bandes par un balayage ligne parallèle aux raies spectrales (Fig. 8).

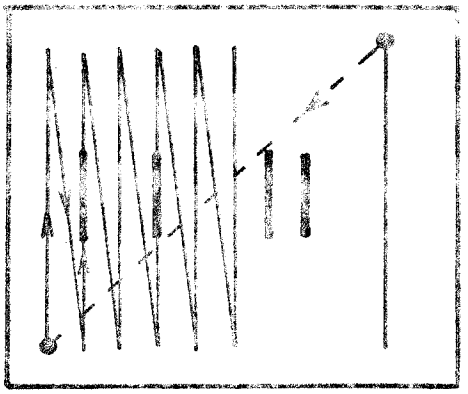


Fig: 7 Balayage ligne paralléle aux raies spectrales

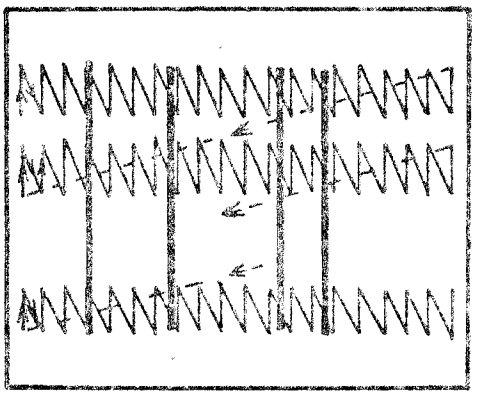


Fig: 8 Balayage de bandes succéssives

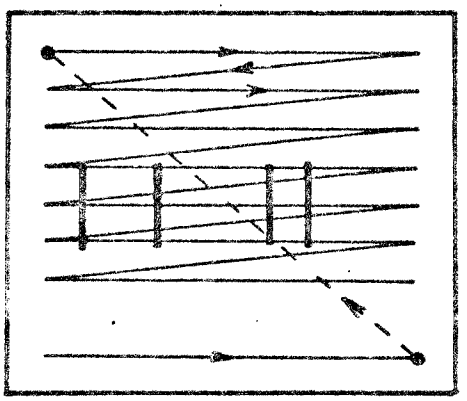


Fig: 9 Balayage ligne perpendiculaire aux raies spectrales

BUS LILLE

- Ce mode d'analyse est particulièrement bien adapté à l'étude spatiale des constituants présents dans un échantillon. En effet, à chaque bande correspond un élément de volume de l'échantillon analysé.

On peut dans la pratique envisager pour une image spectrale correspondant à des raies de 10 mm de hauteur, un découpage en 10 bandes successives et obtenir ainsi 10 spectres permettant de caractériser au même instant dix éléments de volume différents de l'échantillon.

- Ce mode d'analyse permet également de réaliser l'analyse temporelle de l'évolution d'un échantillon.
En effet, nous pouvons isoler un élément de volume diffusant de l'échantillon et focaliser son image sur une portion de la fente d'entrée du spectromètre. Si par un système opto-mécanique, nous déplaçons cette image le long de la fente d'entrée, chaque portion de fente est éclairée à des instants différents par le même volume diffusant. Au niveau de l'image spectrale mémorisée sur la cible du tube analyseur, chaque bande successive analysée est porteuse d'informations spectrales émises à des instants différents. En réalisant une déflexion opto-mécanique de l'image d'un élément diffusant de l'échantillon le long de la fente d'entrée du spectromètre pendant une durée de une microseconde et en analysant ensuite dix bandes successives de l'image spectrale, on atteint une limite de résolution temporelle de 100 nanosecondes.

Notons toutefois que cette méthode sera moins favorable que la méthode précédente pour la détection des faibles concentrations. Le nombre d'électrons à détecter dans chaque élément spectral devient plus faible puisque chacun est découpé en autant d'éléments plus petits qu'il y a de bandes.

c) *L'analyse de l'image est réalisée en plaçant le balayage ligne du tube analyseur perpendiculaire aux raies spectrales*

Ce mode d'analyse permet d'obtenir en principe autant de spectres qu'il y a de lignes de balayage de la cible du tube analyseur

(Fig. 9). Si on considère un balayage standart de télévision de 625 lignes, il est possible d'obtenir 625 spectres correspondant soit à 625 éléments de volume diffusant de l'échantillon, soit à 625 spectres émis à des instants différents si on envisage une déflexion de l'image d'un élément de volume diffusant le long de la fente d'entrée du spectromètre.

Ce mode d'analyse constitue en fait un cas idéal d'exploitation difficile parce qu'il suppose la possibilité de traiter un très grand nombre d'informations. D'autre part, le nombre d'électrons à détecter devient extrêmement faible pour les raisons évoquées précédemment et ce mode d'analyse ne semble pas immédiatement applicable à l'étude des phases gaz.

CONCLUSION :

Nous avons résumé dans le tableau 3, les différents modes d'analyse de l'image électronique du spectre Raman ainsi que leurs champs d'application respectifs.

Nous pouvons remarquer la très grande richesse d'informations que peut nous apporter la spectrométrie électrono-optique multicanal puisque en plus de la simultanéité d'analyse des éléments spectraux, elle permet de mémoriser et d'exploiter des informations spatiales et temporelles.

-ooOoo-

Mode d'analyse des raies spectrales	Champ d'application	Avantages	Inconvénients
Balayage ligne parallèle aux raies spectrales	Détection des raies spectrales de faible intensité	Détection des constituants à faible concentration	Analyse spatiale impossible
Balayage ligne par bandes successives	- Etude spatiale des constituants présents dans un échantillon. - Analyse de l'évolution temporelle d'un échantillon.	Analyse au même instant de la distribution des constituants dans un échantillon	
Balayage ligne perpendiculaire aux raies spectrales	Analyse spatiale et temporelle "fines"	Grand nombre d'informations	Difficulté de traiter le grand nombre d'informations

TABLEAU 3

BUS LILLE

CHAPITRE III

ETUDE CRITIQUE DES SPECTROMETRES ELECTRONO-OPTIQUES MULTICANAL EN VUE DE LEUR UTILISATION A L'ANALYSE DES SPECTRES RAMAN DE GAZ

INTRODUCTION :

Nous avons au chapitre précédent exposé les grands principes de la spectrométrie électrono-optique multicanal et mis en évidence son intérêt pour l'étude des phases gaz.

Nous nous proposons, dans ce chapitre, de faire une étude des différents éléments qui doivent entrer dans la constitution d'un ensemble complet de spectrométrie multicanal destiné à l'analyse des spectres Raman de gaz.

I. SOURCES D'EXCITATION LUMINEUSE

Les sources couramment utilisées pour l'excitation de l'effet Raman sont actuellement les lasers. Leur intérêt pour la spectrométrie Raman est maintenant bien connu et nous nous limiterons à l'étude de quelques lasers que nous avons utilisés pour la spectrométrie Raman de gaz.

Nous avons utilisé des lasers fonctionnant en continu, des lasers fonctionnant en régime d'impulsions ainsi que des lasers à colorant à fréquence accordable.

I.1 - Lasers continus :

Nous avons principalement utilisé des lasers à argon ionisé délivrant des puissances lumineuses pouvant atteindre le Watt dans les radiations 4880 Å et 5145 Å.

Les lasers à gaz ionisés de cette puissance conviennent à l'excitation des spectres Raman des phases gaz et à leur analyse par spectrométrie multicanal. Ces lasers présentent l'avantage d'une très grande stabilité et autorisent par conséquent des déterminations quantitatives précises.

Notons que ces lasers peuvent actuellement atteindre des puissances lumineuses de l'ordre de la centaine de watt (49). Des travaux actuellement réalisés dans notre laboratoire, doivent conduire à la construction de lasers de grande puissance (50) qui seront particulièrement adaptés à l'excitation des échantillons gazeux.

I.2 - Lasers en impulsions :

Les lasers en impulsions présentent l'avantage d'émettre une radiation excitatrice pouvant atteindre une énergie importante pendant un temps très court de l'ordre de quelques nanosecondes et même quelques picosecondes.

Ces lasers se prêtent particulièrement bien à l'analyse très rapide des spectres Raman puisqu'une seule impulsion laser permet par spectrométrie multicanal l'enregistrement de tous les éléments d'un spectre Raman.

Nous avons, dans nos travaux, utilisé un laser pulsé à azote émettant la radiation 3371 Å avec une énergie par impulsion de l'ordre de la centaine de microjoules pendant une durée de 3 ns. La cadence de répétition des impulsions lumineuses était de 5 coups par seconde.

Ce type de laser présente l'avantage de pouvoir effectuer une excitation dans le proche ultra-violet et de bénéficier par conséquent dans certains cas, de l'effet Raman de résonance. L'énergie émise par un tel laser reste cependant faible. L'analyse des phases gaz avec ce type de laser nécessite l'accumulation d'un grand nombre d'impulsions d'excitation ainsi que l'utilisation de récepteurs photoélectriques pulsés afin de conserver un rapport signal/bruit acceptable. La technique expérimentale d'analyse multicanal du spectre devient compliquée et ne se prête pas à l'étude rapide des spectres.

Plus adaptés à nos problèmes sont les lasers à rubis doublés ou les lasers YAG doublés qui émettent des énergies par impulsions beaucoup plus importantes. Nous avons utilisé avec profit l'excitation des spectres Raman de gaz avec le premier harmonique (5300 Å) d'un laser YAG. L'énergie disponible dans la radiation 5300 Å peut atteindre 1 joule par impulsion, cette énergie étant libérée pendant une durée qui varie entre 20 ps et 15 ns. Une seule impulsion d'un tel laser permet l'analyse simultanée de tous les éléments d'un spectre de gaz.

I.3 - *Lasers à colorant à longueur d'onde d'émission lumineuse variable* :

Contrairement aux matériaux laser gazeux et solides, les solutions de colorants présentent un spectre de fluorescence large, ce qui permet de faire varier de façon continue la longueur d'onde d'émission dans un large intervalle spectral. Le pompage optique des molécules de colorant peut-être réalisé par un laser ou une lampe flash. Dans le résonateur, en plus de la cuve contenant le colorant, on place un prisme ou un interféromètre qui sert à diminuer la largeur du spectre d'émission et à sélectionner une fréquence déterminée.

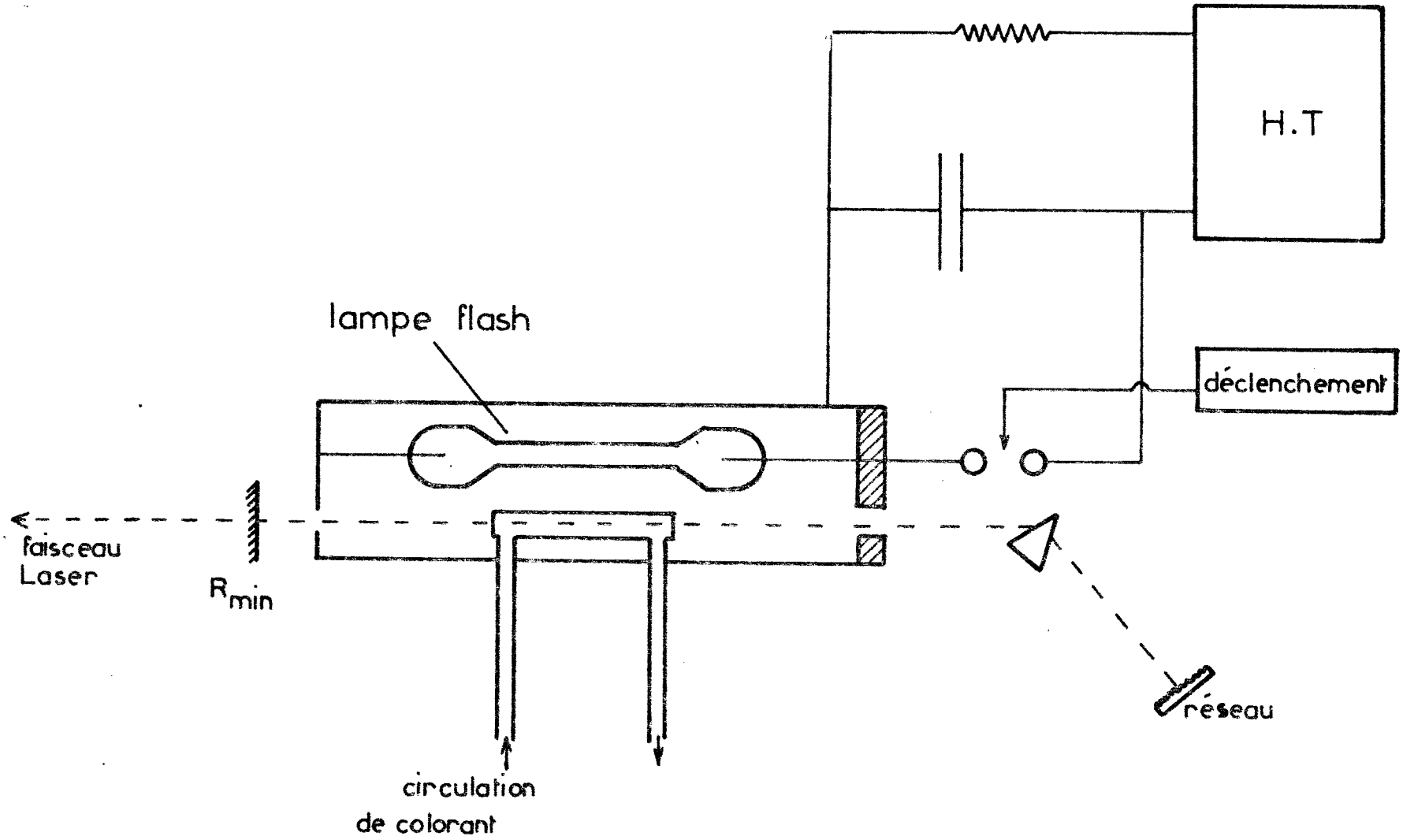


Fig:10

BUS LILLE

Nous avons réalisé au laboratoire un laser à colorant (Rhodamine 6 G) pompé par une lampe flash fonctionnant en impulsion (Fig. 10) dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Energie par coup de l'ordre de quelques millijoules ;
- durée d'impulsion : 3 µs
- domaine d'émission lumineuse : 5700 Å - 6100 Å

Ce montage demanderait à être perfectionné afin de pouvoir disposer d'énergies lumineuses plus importantes et d'augmenter la cadence de tir limitée dans notre montage à trois coups par minute.

II. CELLULES CONTENANT L'ECHANTILLON GAZEUX.

Les sections efficaces pour l'effet Raman étant très faibles, il y a intérêt à utiliser au mieux l'énergie d'excitation lumineuse fournie par le laser. Plusieurs techniques ont été proposées pour augmenter "l'efficacité" de l'excitation.

Parmi les solutions couramment utilisées, signalons la technique qui consiste à placer la cellule contenant l'échantillon gazeux à l'intérieur de la cavité laser (excitation intra-cavité) et qui a pour effet de pouvoir exciter l'échantillon avec une puissance qui peut être de l'ordre de 30 fois supérieure à celle disponible extra-cavité (51, 52). Signalons également la technique qui consiste à faire passer le faisceau laser un grand nombre de fois à travers l'échantillon (cuve à multipassage) (53, 54, 55).

Notre but étant de pouvoir analyser des phases gaz quelconques, nous n'avons pu retenir ces solutions et nous nous sommes attachés à utiliser des cellules à gaz très simples, indépendantes de l'installation de spectrométrie, pouvant se coupler éventuellement à une installation de production de gaz ou à un réacteur et même constituer le réacteur lui-même.

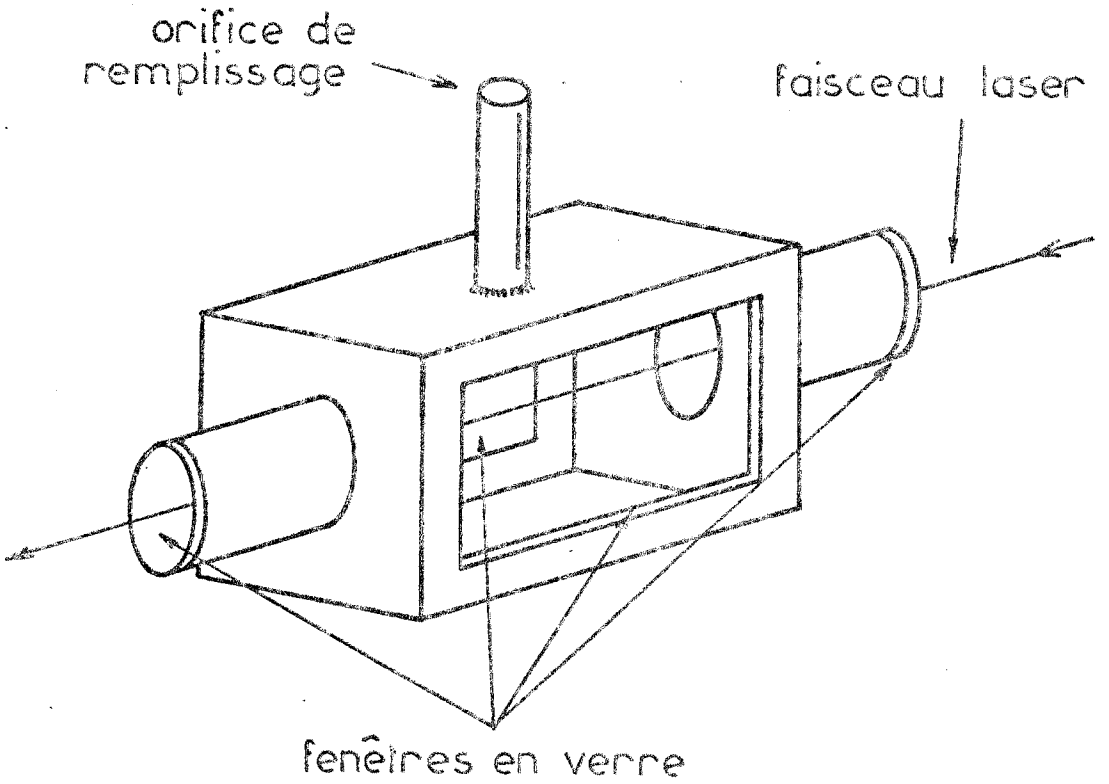


Fig : 11

BUS
LILLE

Pour les premiers essais, nous avons utilisé une cellule rudimentaire métallique de petites dimensions, comportant des fenêtres en verre pyrex collées à l'araldite (Fig. 11). Les parties métalliques intérieures de la cellule ont été recouvertes de peinture noire mate. Cette cellule de conception très simple présentait cependant de nombreux inconvénients :

- certains gaz corrosifs et les vapeurs des solvants organiques attaquent la peinture, ce qui implique de démonter la cellule très souvent pour la nettoyer et interdit même l'étude de certains composés ;

- chaque nettoyage de la cellule nécessite le décollage des faces, la dissolution complète de la peinture et les opérations de remontage longues et délicates ;

- le taux de lumière parasite généré dans la cellule est trop important dans bien des cas du fait des réflexions parasites sur les faces et de la fluorescence de la peinture dont la tension de vapeur n'était pas négligeable.

Ces remarques nous ont conduits à définir les caractéristiques d'une cellule qui répondrait mieux à nos exigences :

- taux de lumière parasite très faible ;
- commodité d'emploi.

Pour réduire le taux de lumière parasite, il faut noircir l'intérieur de la cuve mais la peinture ne convenant pas, nous avons réalisé une cuve en duralumin que nous avons oxydé anodiquement. La couche d'alumine a été teintée en noir mat et colmatée à l'eau bouillante, les molécules de colorant sont ainsi emprisonnées dans le réseau d'alumine hydratée et restent inertes vis à vis de tous les agents chimiques.

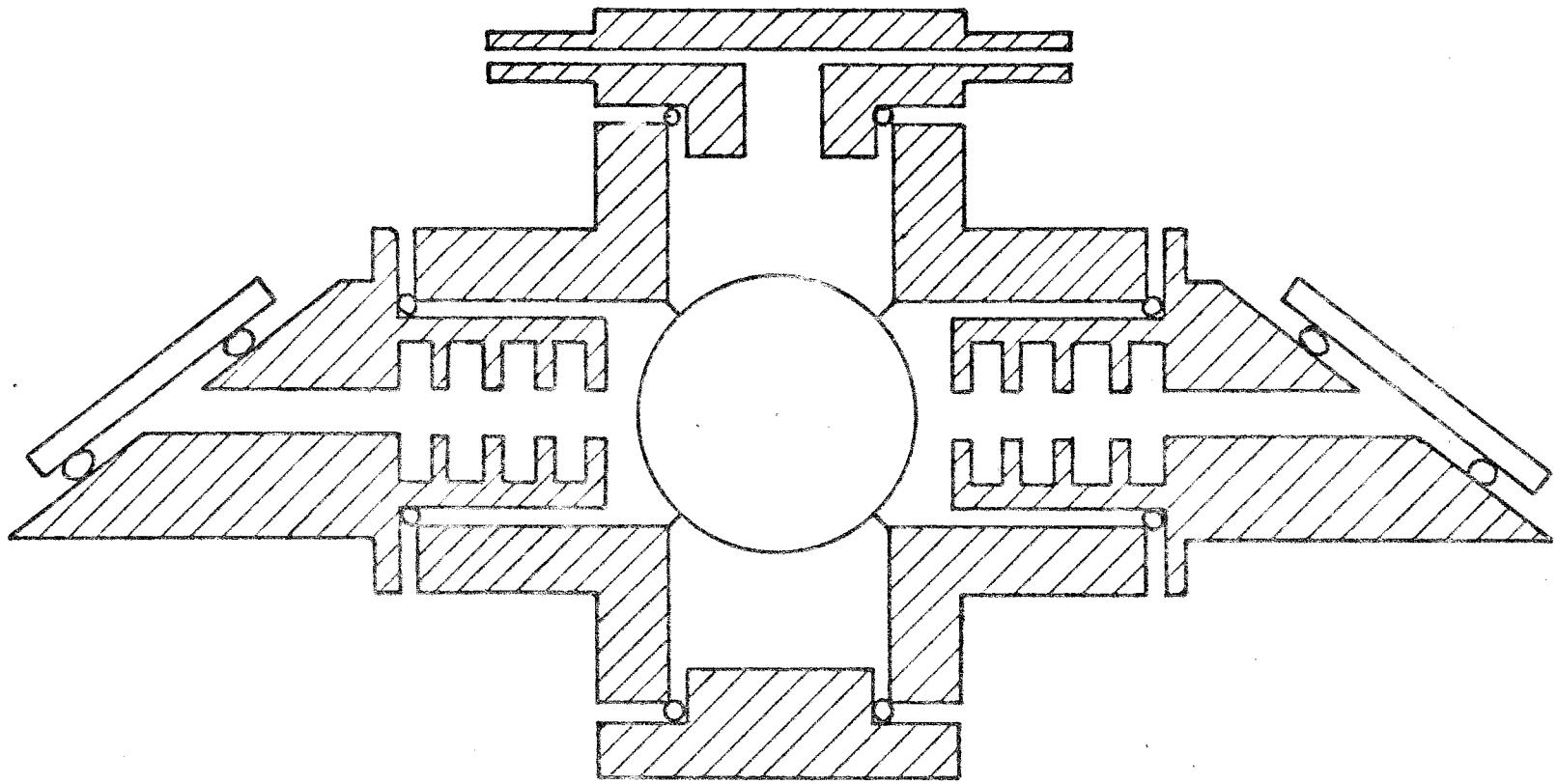


Fig : 12

Pour réduire au minimum les réflexions parasites sur les faces d'entrée et de sortie du faisceau laser, nous avons placé celles-ci à l'incidence de Brewster et nous avons placé des pièges à lumière c'est-à-dire des diaphragmes sur le trajet du faisceau laser à l'intérieur de la cuve. Les faces sont en quartz de façon à permettre une excitation dans l'U.V. éventuellement.

Dans l'optique d'une étude spatiale des mélanges gazeux, les fenêtres d'observation de la lumière diffusée ont été choisies de grandes dimensions.

Nous avons également prévu la possibilité de faire des études à température variable grâce à un circuit étanche qui permet de faire circuler autour de la cuve un fluide à température donnée. Enfin, nous avons réalisé une tête d'arrivée des gaz à quatre ajutages qui permet de faire des mélanges de gaz directement à l'intérieur de la cuve.

Pour la commodité d'entretien, la cuve est entièrement démontable. Les fenêtres permettant l'entrée du faisceau laser et l'observation de la lumière diffusée sont réunies à la cellule métallique par l'intermédiaire de joints toriques assurant une excellente étanchéité (Fig. 12).

III. CONCEPTION DE LA PARTIE OPTIQUE DU SPECTROMETRE.

Pour les raisons évoquées au chapitre II.2, le spectromètre doit :

- être le plus lumineux possible ;
- avoir un faible taux de lumière parasite ;
- présenter le minimum d'aberrations de stigmatisme dans le domaine spectral analysé ;
- être le plus stigmatique possible dans une direction parallèle à la fente d'entrée de façon à pouvoir mettre à profit la possibilité d'analyse spatiale ou temporelle de l'échantillon.

Rappelons également, comme nous l'avons signalé au chapitre II.4, qu'une réduction optique de la hauteur de l'image spectrale de la fente d'entrée est souhaitable puisqu'elle a pour effet d'augmenter l'intensité des signaux à mesurer.

Toutes ces conditions devront évidemment être prises en considération et optimisées dans la mesure du possible après avoir défini la largeur du domaine spectral à analyser simultanément et la limite de résolution recherchée.

Nous avons résumé dans le tableau 4 les évaluations qualitatives des divers facteurs cités précédemment et ceci pour différents types de spectromètres qu'il est actuellement possible d'envisager. Notons que par double spectromètre, nous entendons deux spectromètres en série. La fente de sortie du premier étage servant de fente d'entrée au second. Le premier étage joue principalement le rôle de filtre optique passe-bande. Nous en verrons un exemple dans le paragraphe consacré à l'étude des montages expérimentaux réalisés au laboratoire.

L'examen de ce tableau nous permet de tirer quelques conclusions intéressantes :

- les spectromètres à réseaux holographiques conduisent à des appareils à faible taux de lumière parasite, qui peuvent être très lumineux. Toutefois, certains d'entr'eux possèdent des abérrations de stigmatisme et ne peuvent être retenus pour les études d'analyses spatiales et temporelles ;

- le spectromètre à réseau holographique concave semble le mieux adapté à nos problèmes. Ce type de spectromètre, comme nous le verrons plus loin, ne nécessite en effet l'utilisation que d'un très petit nombre de pièces optiques, ce qui a pour conséquence de réduire de façon substancielle la lumière parasite générée par les imperfections des pièces optiques (56).

Type de spectromètre	Luminosité	Taux de lumière parasite	Stigmatisme	Champs d'application
Spectromètre à un prisme et à optique à lentilles	Bonne	Important	Bon	Limité à la spectrométrie à très basse résolution
Spectromètre à réseau holographique plan et à optique à lentilles	Bonne	Moyen	Bon	La résolution est fixée par le nombre de traits du réseau utilisé
Spectromètre à réseau holographique plan et à optique à miroirs	Bonne	Moyen	Mauvais	
Double spectromètre à réseaux holographiques plans et à optique à miroirs	Moyenne	Faible	Mauvais	
Spectromètre à réseau holographique concave conigé spécialement en stigmatisme	Bonne	Très faible	Bon	

SCD LILLE 1

TABLEAU 4

IV - LES DETECTEURS PHOTOELECTRIQUES DE SPECTRES.

L'analyse simultanée de tous les éléments du spectre Raman est réalisée comme nous l'avons vu au chapitre précédent par l'utilisation d'un tube intensificateur d'images optiquement couplé à un tube analyseur de télévision.

IV.1 - Tube intensificateur d'images :

Son rôle est de transformer une image optique à densité photonique faible en une image optique à densité photonique plus élevée tout en respectant les caractéristiques géométriques et photométriques de l'image initiale et en générant le minimum de signaux parasites. D'autre part, le tube intensificateur d'images doit avoir un gain photonique tel que chaque photon "actif" qui frappe sa photocathode donne lieu au niveau de son écran fluorescent, à l'émission d'un nombre suffisant de photons pour obtenir un signal détectable par le tube analyseur de télévision (57, 58, 59).

Moyennant l'utilisation des tubes intensificateurs d'images à 3 ou 4 étages actuellement commercialisés, on dispose de gains photoniques de l'ordre de 10^4 à 10^6 au voisinage de leur longueur d'onde de maximum de sensibilité et le photon "actif" est détectable par un tube analyseur de télévision pour bas niveaux lumineux.

Nous avons résumé dans le tableau 5 les caractéristiques des tubes intensificateurs d'images qui nous semblent les mieux adaptés à la spectrométrie multicanal.

Remarquons que les tubes intensificateurs d'images E.M.I. sont caractérisés par un gain photonique très élevé et un bruit faible. Bien que plus coûteux et plus difficiles à mettre en oeuvre que les tubes R.C.A. et I.T.T., ces tubes semblent actuellement ceux qui permettent de réaliser une "intensification" d'image avec le meilleur rapport signal/bruit.

	RCA 4549	ITT F 4742	EMI 9914	EMI 9912
Diamètre de la photocathode (mm)	40	38	47	47
Nombre d'étages amplificateurs	3	3	3	4
Gain photonique maximum	10^4	10^4	5.10^5	4.10^6
Grandissement	0,85	0,84	0;95	
Sensibilité spectrale	S 20	S 20 R	S 20 ou bialcaline	
Sensibilité lumineuse (µ A/lm)	265	175	140 (S 20) 50 (bialcaline)	
Bruit (lm/cm^2) Bruit thermique (élect. $cm^{-2}s^{-1}$) Bruit ionique (ions $cm^{-2}s^{-1}$)	$0,9.10^{-11}$	$1,6.10^{-11}$	10^{-13} (S 20) 200 (S 20) 2 (bialcaline) 1 (S 20) 0,1 (bialcaline)	
Résolution au centre (p.l/mm)	36	28	50	35
Résolution périphérique (p.l/mm)	30	25 (à 11 mm du centre)	42 (à 12,5mm du centre)	30 (à 12,5mm du centre)
Distorsion	12 % à 7 mm du centre	4 % à 7 mm du centre 20 % à 18 mm du centre	2 % (à 20 mm du centre)	

TABLEAU 5

IV.2 - Tubes analyseurs de télévision :

Le tube analyseur de télévision constituant un élément très important du spectromètre électrono-optique multicanal, nous examinerons les différents types de tubes que l'on peut envisager d'utiliser pour notre technique, ainsi que leurs mérittes respectifs.

Le tube analyseur de télévision, encore appelé vidicon est l'élément du spectromètre qui permet la traduction des informations spectrales en signaux électriques (vidéo). Les tubes modernes permettent d'assurer :

- une fonction de photodétection ;
- une fonction d'accumulation spatiale de charges assurée par une cible ;
- une fonction de lecture du signal assurée par un canon à électrons qui analyse les charges accumulées entre deux balayages successifs de la cible.

Selon le type de tube, les deux premières fonctions sont assurées par un même élément (cible photoconductrice) ou deux éléments disjoints (photocathode et cible possédant la propriété de multiplier et de mémoriser les charges électriques). Les tubes analyseurs de télévision sont caractérisés par un certain nombre de paramètres dont les plus importants sont :

- la sensibilité ;
- la réponse spectrale ;
- le pouvoir de résolution ;
- la rémanence ;
- le courant d'obscurité ;
- la dynamique d'utilisation, c'est-à-dire le rapport entre l'éclairement maximal admissible et l'éclairement minimal détectable ;
- l'homogénéité de sensibilité de la surface photoconductrice ou photoémissive.

Nous ferons une distinction entre les tubes analyseurs de télévision à cible photoconductrice et les tubes à couche photoémissive.

a) Tubes à cible photoconductrice :

Le principe de fonctionnement de ces tubes est le suivant :

Une couche photoconductrice continue est balayée par un faisceau d'électrons convenablement concentré et dévié (Fig. 13). Cette cible est déposée sur une électrode de signal et joue les rôles de détection et d'accumulation des charges. Sa grande résistivité permet de la considérer comme un grand nombre d'éléments R-C aux bornes desquels est appliquée une différence de potentiel (d.d.p. entre la cathode et l'électrode de signal). Les capacités élémentaires des différents points de la cible se trouvent chargées après balayage par des électrons de faible énergie (quelques eV). Par intéraction photon-matière, les porteurs n et p créés dans le volume de ces capacités migrent vers les électrodes et déchargent les capacités selon l'éclairement reçu. Par balayage, le faisceau restitue l'état initial et dépose les charges compensatrices fournissant un courant dans la résistance de charge de l'amplificateur vidéo auquel est connectée l'électrode de signal.

Dans l'obscurité, des porteurs de charges existent, provenant de la génération thermique et provoquent un courant d'obscurité variable avec la température et la tension de la cible.

Les tubes classiques utilisés en télévision se caractérisent par une sensibilité relativement faible, de l'ordre de 5 µA/lm à 200 µA/lm. Ils possèdent une grande dynamique de fonctionnement de l'ordre de 10^3 et la résolution est très bonne (supérieure à 1000 lignes TV). Enfin la rémanence définie comme le pourcentage de signal résiduel 60 ms après extinction de l'éclairement est d'environ 15 %.

Des tubes de génération récente comportent une cible photosensible constituée par une mosaïque de diodes photovoltaïques au

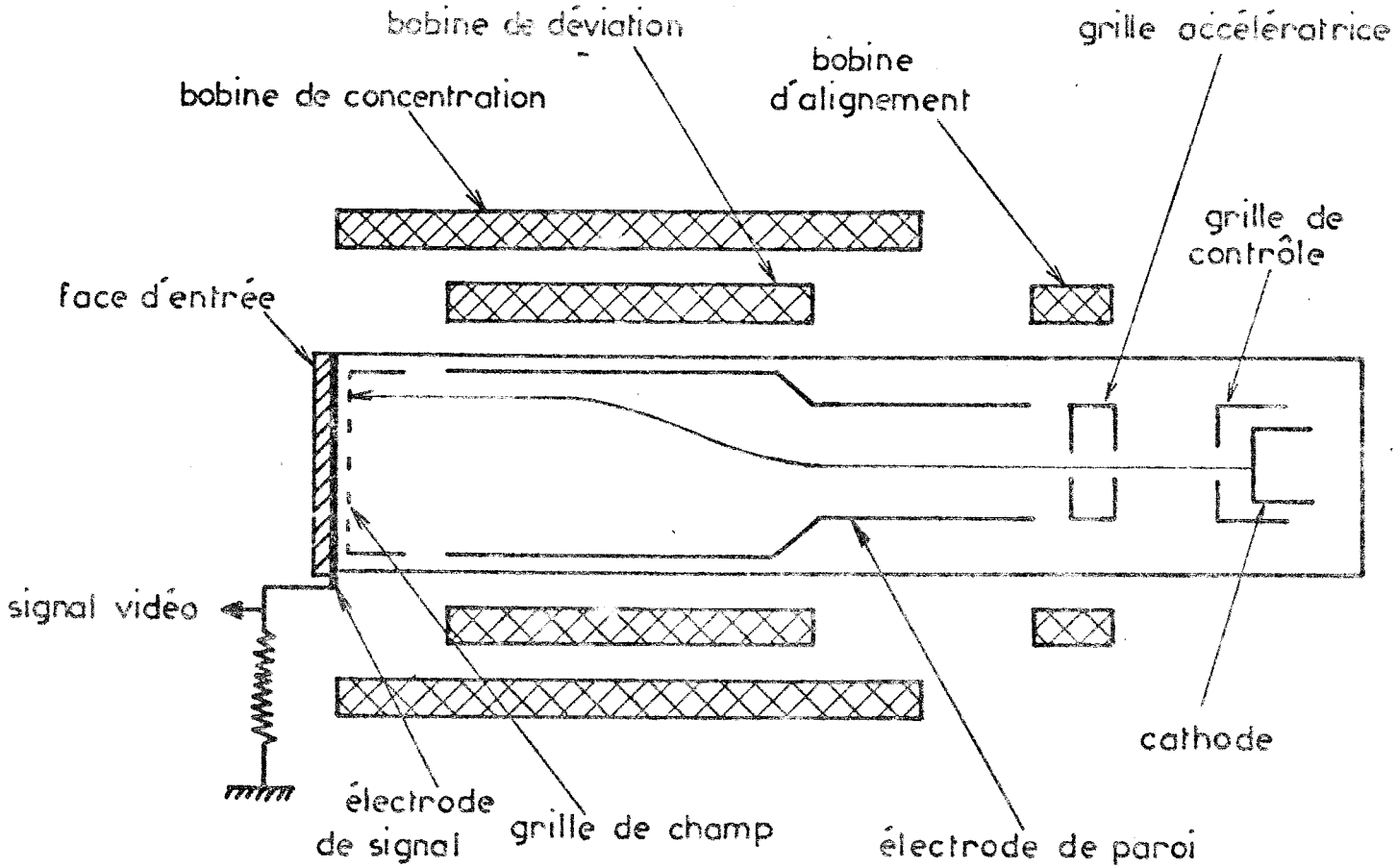


Fig:13 Vidicon à cible photoconductrice

BUS LILLE SAB

silicium. Ils offrent des caractéristiques intéressantes :

- bonne sensibilité (1 µA/lm) avec une large réponse spectrale ;
- très grande résistance aux surintensités lumineuses (cible monocristalline à grande conductibilité thermique) ;
- signal de sortie élevé (500 µA) entraînant une grande dynamique de fonctionnement ;
- faible rémanence.

b) Tubes à couche photoémissive :

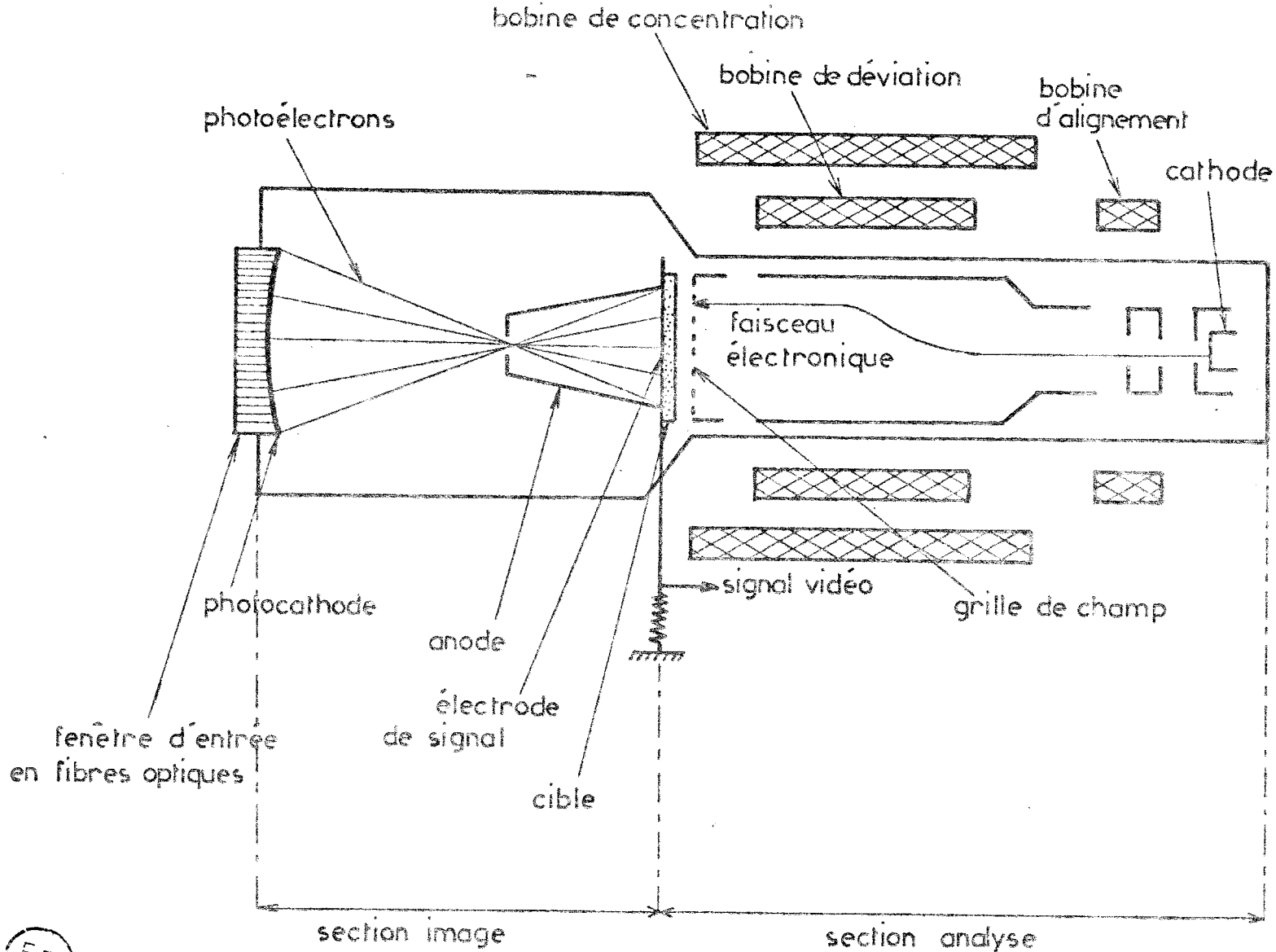
Une photocathode déposée sur la face d'entrée du tube émet des électrons qui sont accélérés et focalisés sur une cible dans laquelle ils sont multipliés et accumulés entre deux balayages successifs (Fig. 14). La cible peut-être constituée d'un matériau semi-conducteur (tubes S.I.T.) ou diélectrique (tube S.E.C.). Dans les deux cas, la lecture des charges accumulées au niveau de la cible est effectuée comme dans les tubes à cible photoconductrice par un faisceau d'électrons lents qui restitue l'état initial de la cible en créant le courant de signal. Ces tubes présentent les avantages suivants :

- une grande sensibilité (200 µA/lm pour les tubes S.I.T.)
  (20 µA/lm pour les tubes S.E.C.)

- un gain de cible important (100 dans le cas d'une cible diélectrique en KCl, 2500 dans le cas d'une cible semi-conductrice)

- une faible rémanence.

Contrairement aux tubes S.E.C., les tubes S.I.T. se caractérisent par une grande résistance aux éclairements intenses. Par contre, le courant d'obscurité des tubes S.E.C. est très faible, ce qui leur confère des possibilités d'intégration de longue durée (plusieurs heures).



BUS LILLE

Fig: 14 Vidicon à couche photoémissive

	Vidicon classique	Vidicon à mosaïque de Silicium	Vidicon S.I.T.	Vidicon S.E.C.
Sensibilité globale (μ A/ lm)	200	900	280 000	20 000
Emission d'obscurité (électrons $s^{-1}.cm^{-2}$)	3.10^9	10^{10}	10^{10}	10^3
Temps d'intégration (s)	2.10^{-2}	3	3	10^4
Dynamique	10^3	5.10^3	10^3	10^2
Limite de résolution (points par ligne)	500	500	500	500

BUS LILLE

TABLEAU 6

Les caractéristiques essentielles de ces tubes sont résumées dans le tableau 6. On remarque que les vidicons à couche photoémissive ont une très grande sensibilité et que le vidicon S.E.C. est caractérisé par un faible niveau de bruit qui lui autorise donc une faculté d'intégration et de mémorisation sans dégradation notable du rapport Signal/Bruit.

V - EXPLOITATION DES INFORMATIONS SPECTRALES.

Un spectromètre électrono-optique multicanal fournit les informations spectrales sous forme d'images de télévision qui peuvent être exploitées par diverses techniques. Voyons les plus courantes :

a) *Contrôle sur l'écran d'un moniteur de télévision* :

Il s'agit d'un contrôle en temps réel qui permet à tout instant d'avoir une information qualitative sur la composition de l'échantillon et éventuellement ses modifications.

b) *Analyse à l'oscilloscope des informations spectrales délivrées par le tube analyseur* :

Cette méthode permet des déterminations quantitatives sur la nature et la concentration des constituants de l'échantillon en vue d'une analyse ultérieure. Les spectres apparaissant sur l'écran de l'oscilloscope sont, soit photographiés, soit cinématographiés dans le cas de l'étude d'un système évolutif (59).

c) *Mémorisation des spectres sur bande magnétique à l'aide d'un magnétoscope* :

Cette technique, apparemment séduisante pour le stokage des informations spectrales, présente toutefois le grand inconvénient de

les dégrader et de ne pas permettre l'exploitation successive de chacun des spectres. En effet, l'examen d'un spectre particulier nécessite l'arrêt de la bande magnétique (arrêt sur l'image) et cette opération est très délicate et ne peut être réalisée qu'avec des magnétoscopes très élaborés et coûteux.

d) Stokage des informations dans un tube à mémoire enregistreur :

Les tubes à mémoire enregistreurs (T.M.E.) sont des tubes à mémoire permettant le stokage des images électroniques. Cette mémoire peut être lue de façon non destructive. Leurs caractéristiques et les possibilités qui en découlent permettent non seulement l'analyse d'une image unique, mais aussi des comparaisons d'images, des superpositions d'images ou des soustractions d'images, pour obtenir le signal différence. De plus, la fonction mémoire permet par des méthodes de corrélation ou d'intégration de signaux, d'améliorer le rapport Signal/Bruit (rappelons en effet que pour des balayages récurrents, le signal s'accroît algébriquement alors que le bruit suit une loi quadratique).

Il faut toutefois signaler que la mise en oeuvre de ces tubes est délicate et qu'ils présentent l'inconvénient de dégrader la qualité des images.

e) Utilisation d'une mémoire électronique non destructive :

Cette technique de mémorisation dans les mémoires à tores ou à circuits M.O.S. permet une lecture lente ultérieure autorisant soit un enregistrement définitif des spectres sur table traçante, soit un traitement des informations sur ordinateur, ce qui permet d'améliorer considérablement la détectivité et la sensibilité d'analyse des signaux faibles (60, 61, 62).

Cette dernière méthode d'exploitation des informations spectrales est celle qui se prête le mieux au stokage et au traitement des informations.

CONCLUSION :

Nous avons envisagé dans ce chapitre les avantages et les inconvénients des différents éléments qui peuvent entrer actuellement dans la constitution d'une installation complète de spectrométrie électrono-optique multicanal. Les spectromètres que nous avons pu utiliser pour l'analyse des phases gaz et qui seront décrits au chapitre suivant illustreront de façon concrète cette étude. Précisons toutefois dès maintenant que certains éléments décrits n'on pas pu être testés faute de pouvoir disposer du matériel correspondant.

-ooOoo-

CHAPITRE IV

SPECTROMETRES MULTICANAUX REALISES AU LABORATOIRE ET APPLICATION A L'ETUDE DE QUELQUES PHASES GAZ

Nous presentons dans ce chapitre quelques applications de la spectrometrie électrono-optique Raman multicanal à l'étude des phases gaz. Cette étude qui constitue à notre connaissance la seule qui ait été à ce jour réalisée, permettra de preciser les améliorations qu'il y a lieu d'envisager pour rendre perfectible la technique d'analyse des phases gaz que nous proposons.

I - MONTAGES EXPERIMENTAUX.

I.1 - Dispositif d'introduction des mélanges gazeux dans la cellule :

Pour les études de mélanges gazeux stables, nous avons realisé une installation de remplissage de la cuve (Fig. 15) qui comprend les éléments suivants :

- une pompe à palettes qui permet d'obtenir un vide de 10^{-2} torr ;

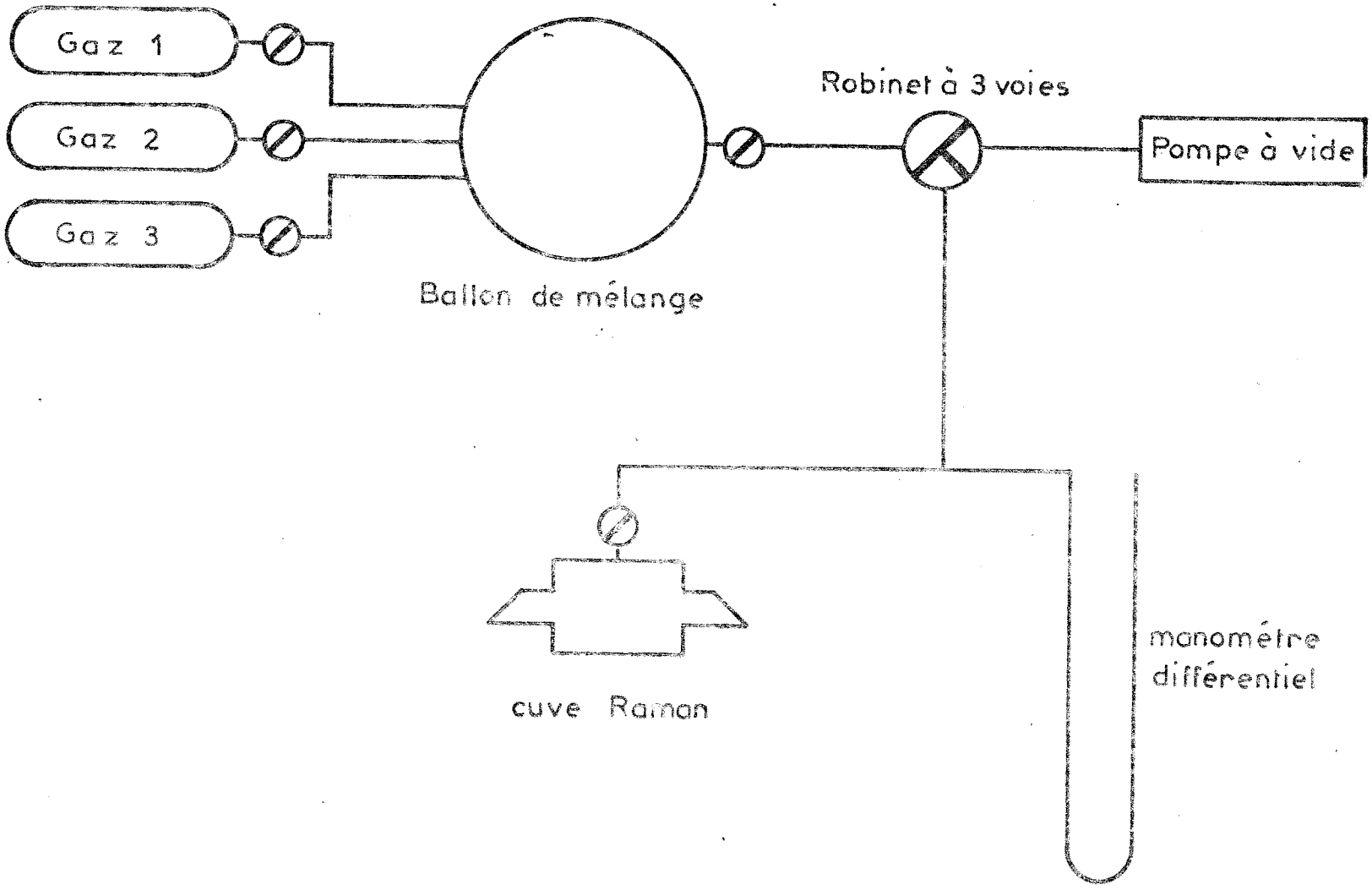


Fig: 15

BUS LILLE

- un ballon de grand volume que l'on peut relier à différentes bouteilles de gaz et dans lequel on effectue les mélanges ;

- un manomètre à mercure qui permet de mesurer la différence entre la pression atmosphérique et la pression dans l'un des éléments de l'installation.

Un robinet à trois voies permet les possibilités de communications suivantes entre les divers éléments :

- vide ⟷ ballon de mélange
- vide ⟷ cuve Raman
- vide ⟷ cuve Raman ⟷ ballon de mélange
- cuve ⟷ ballon de mélange

Nous avons également la possibilité de faire les mélanges gazeux directement dans la cuve. En effet, celle-ci est munie de quatre arrivées de gaz, sur lesquelles on peut adapter des buses d'injection de diverses formes.

I.2 - *Spectromètres à basse dispersion* :

Il s'agit de polychromateurs monoétage à prisme ou à réseau. Les schémas de principe de ces appareils sont présentés sur les figures 16 et 17.

- Le spectromètre à prisme que nous avons utilisé possède un collimateur de longueur focale 550 mm (F/6) et un objectif de chambre Wude Delft de longueur focale 65 mm (F/0,75). Le chassis porte-plaque photographique qui équipait initialement le spectrographe a été modifié de façon à pouvoir supporter le tube intensificateur d'images et placer sa photocathode dans le plan focal image du spectrographe. Il faut noter qu'avec cet appareil, nous avons dû éliminer la radiation excitatrice au niveau de la fente d'entrée au moyen d'un filtre coloré passe-haut.

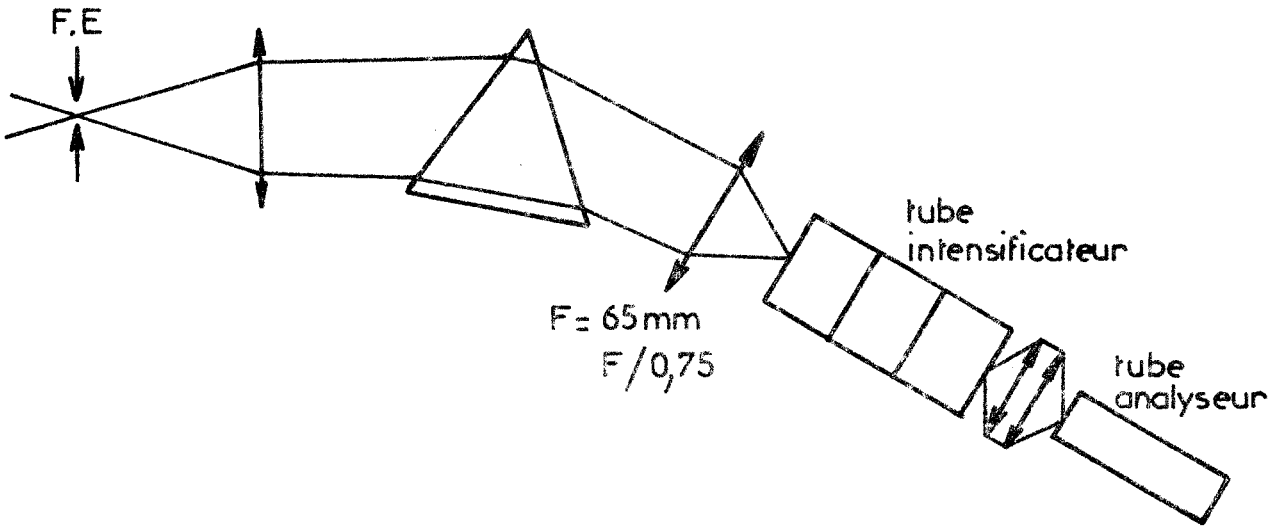
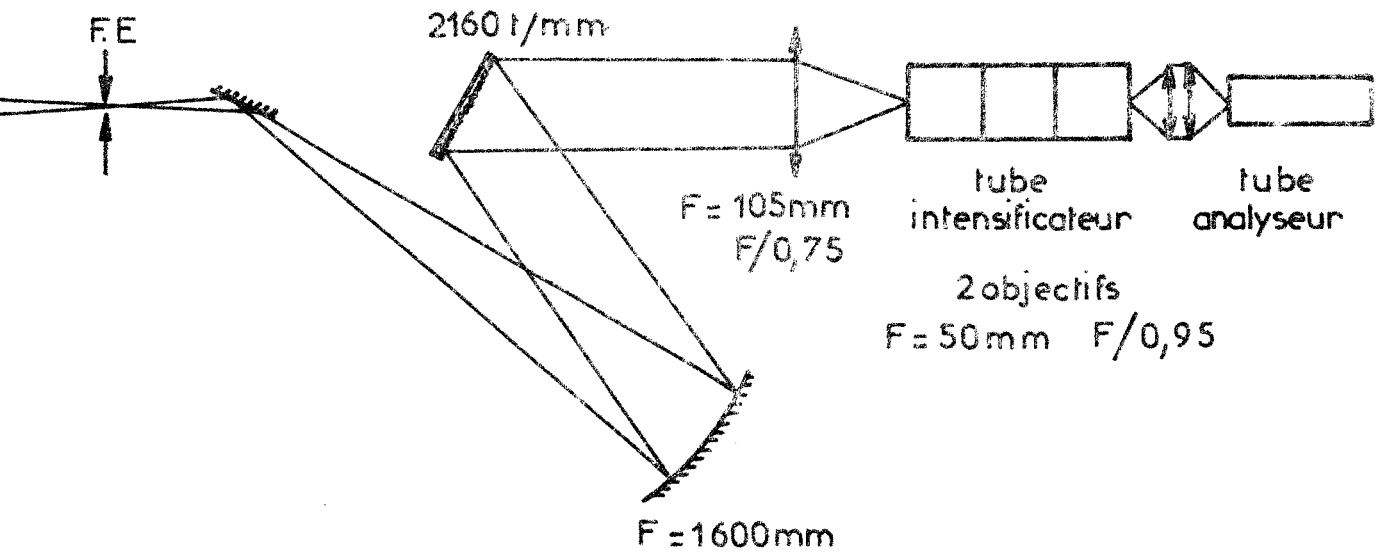


Fig: 16 Spectromètre à basse dispersion



BUS
LILLE

Fig:17 Spectromètre à basse dispersion

- Le spectromètre à réseau que nous avons utilisé est équipé d'un objectif Oude Delft de longueur focale 105 mm (F/0,75) et d'un réseau gravé plan à 2100 traits/mm.

Chacun de ces appareils possède des collimateurs et des optiques de focalisation du spectre de longueurs focales différentes. Ces appareils réduisent la hauteur de l'image spectrale de la fente respectivement d'un facteur 9 et d'un facteur 15, ce qui est très favorable à l'exploitation des spectres par les récepteurs photoélectriques d'images.

Les caractéristiques de ces spectromètres sont résumées dans le tableau 7.

I.3 - Spectromètres à dispersion moyenne :

- Nous avons modifié le spectromètre à réseau décrit précédemment dans le paragraphe I.2 en remplaçant l'objectif de 105 mm de longueur focale par un miroir sphérique de 600 mm de longueur focale, traité pour l'ultra-violet, comme toutes les autres pièces optiques de l'appareil. Nous avons ainsi étendu son domaine d'utilisation dans l'ultra-violet mais aussi diminué la dispersion du fait de l'augmentation de la longueur focale (Fig. 18).

- Nous avons d'autre part, utilisé un polychromateur à deux étages à réseaux, entièrement catadioptrique, donc pouvant facilement être utilisé dans l'ultra-violet moyennant un traitement spécial des miroirs (Fig. 19). Le premier étage, qui est équipé d'un réseau à 300 t/mm joue le rôle de filtre optique passe-bande : la fente intermédiaire, de largeur réglable, placée dans son plan focal image permet d'isoler un intervalle spectral de largeur déterminée. Le principal intérêt de ce premier étage réside dans la possibilité d'éliminer la raie de diffusion Rayleigh, dont le rapport d'intensité avec les raies Raman est tel que, compte-tenu de la dynamique de nos récepteurs, on ne peut les observer simultanément.

Le second étage dispersif peut être équipé de réseaux à 600 t/mm ou 1800 t/mm, ce qui permet d'obtenir deux possibilités

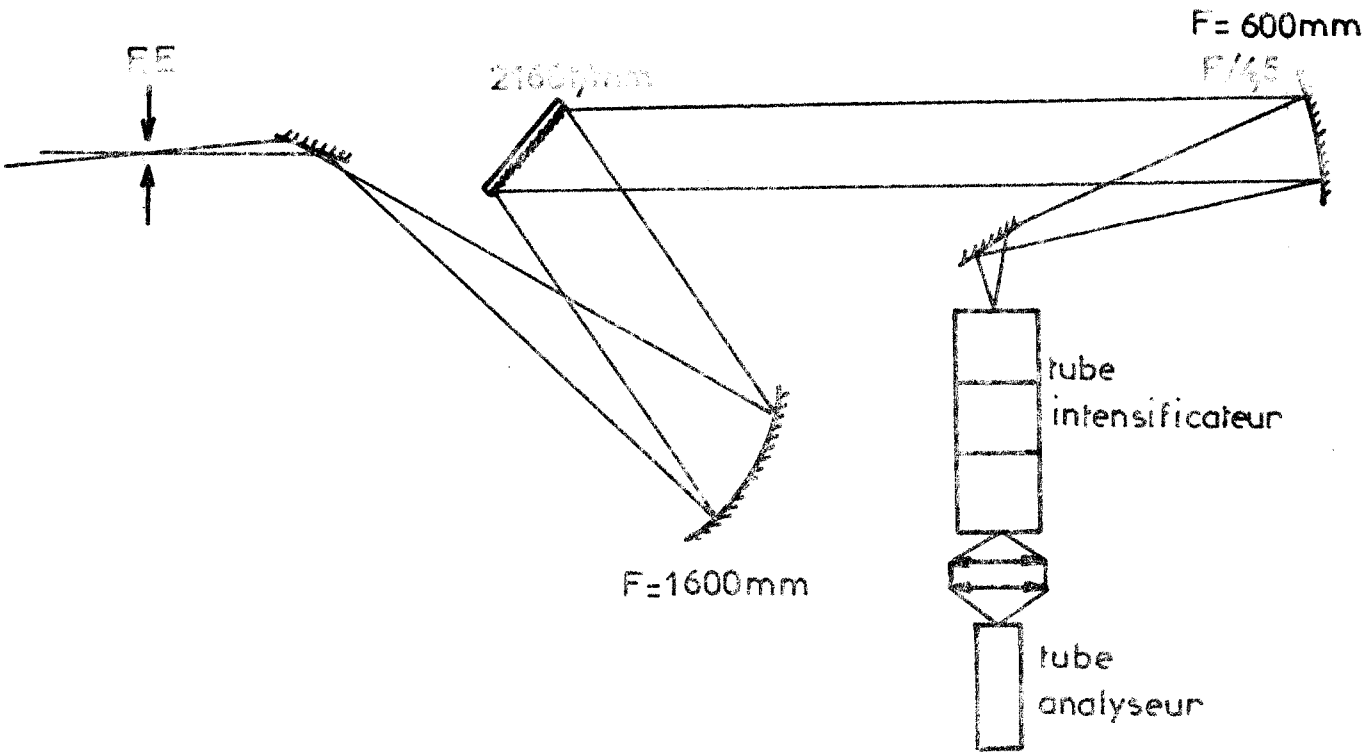


Fig:18 Spectromètre à moyenne dispersion

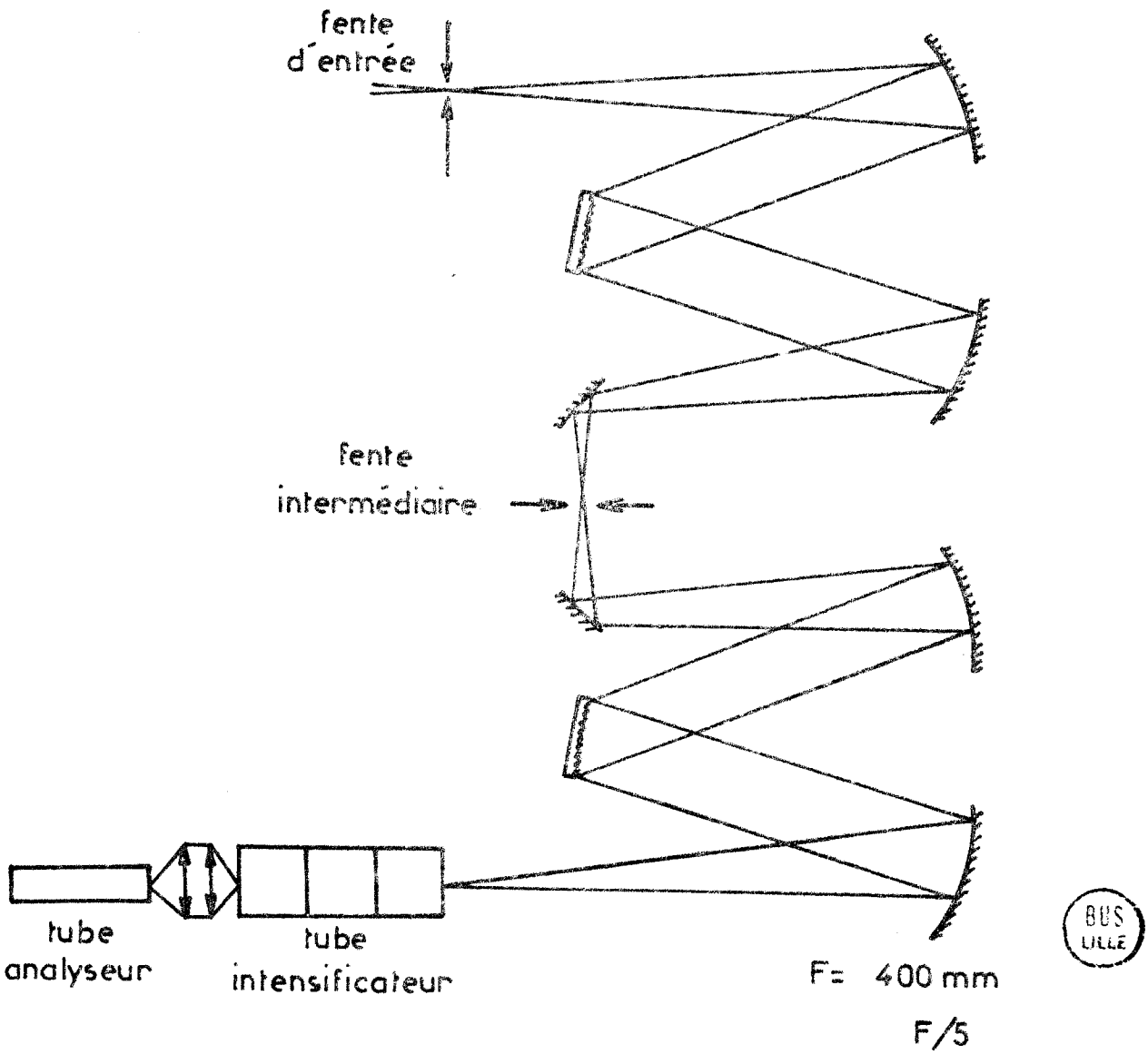


Fig:19 Spectromètre à moyenne dispersion

SPECTROMETRES	APPAREILS A BASSE DISPERSION			APPAREILSA DISPERSION MOYENNE	
Système dispersif	1 prisme	1 réseau 2160 t/mm	1 réseau 300 t/mm + 1 réseau 600 t/mm	1 réseau 300 t/mm + 1 réseau 1800 t/mm	1 réseau 2160 t/mm
Collimateur	Objectif F = 550mm	Miroir F = 1600 mm	Miroir F = 400 mm	Miroir F = 400 mm	Miroir F = 1600 mm
Objectif de focalisation du spectre	Objectif F = 65mm	Objectif F = 105mm	Miroir F = 400 mm	Miroir F = 400 mm	Miroir F = 600 mm
Ouverture	0,75	0,75	5	5	4,5
Domaine spectral d'utilisation	visible	visible	visible	visible	U.V. + visible
Dispersion linéaire réciproque à 5600 Å	2300 cm^{-1}/mm	110 cm^{-1}/mm	85 cm^{-1}/mm	35 cm^{-1}/mm	20 cm^{-1}/mm
Champ maximum analysé (autour de 5600 Å)	5000 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	1300 cm^{-1}	500 cm^{-1}	300 cm^{-1}
Résolution expérimentale (à 5600 Å)	150 cm^{-1}	30 cm^{-1}	30 cm^{-1}	10 cm^{-1}	5 cm^{-1}

BIBLIOTHEQUE

TABLEAU 7

de dispersion.

Les caractéristiques des spectromètres utilisés sont résumées dans le tableau 7.

- Signalons que nous avons effectué des tests sur un prototype de spectromètre à réseau holographique concave réalisé au laboratoire par M. LECLERCQ (56). Cet appareil possède un excellent pouvoir de résolution et un très faible taux de lumière parasite. Par contre, il est assez peu ouvert et présente un important défaut de stigmatisme, ce qui fait qu'il est mal adapté à nos problèmes.

Néanmoins, le principe de cet appareil reste à retenir pour son faible taux de lumière parasite et nous attendons de nouveaux réseaux holographiques concaves qui devraient mieux satisfaire nos exigences en ce qui concerne le stigmatisme, l'ouverture et la dispersion.

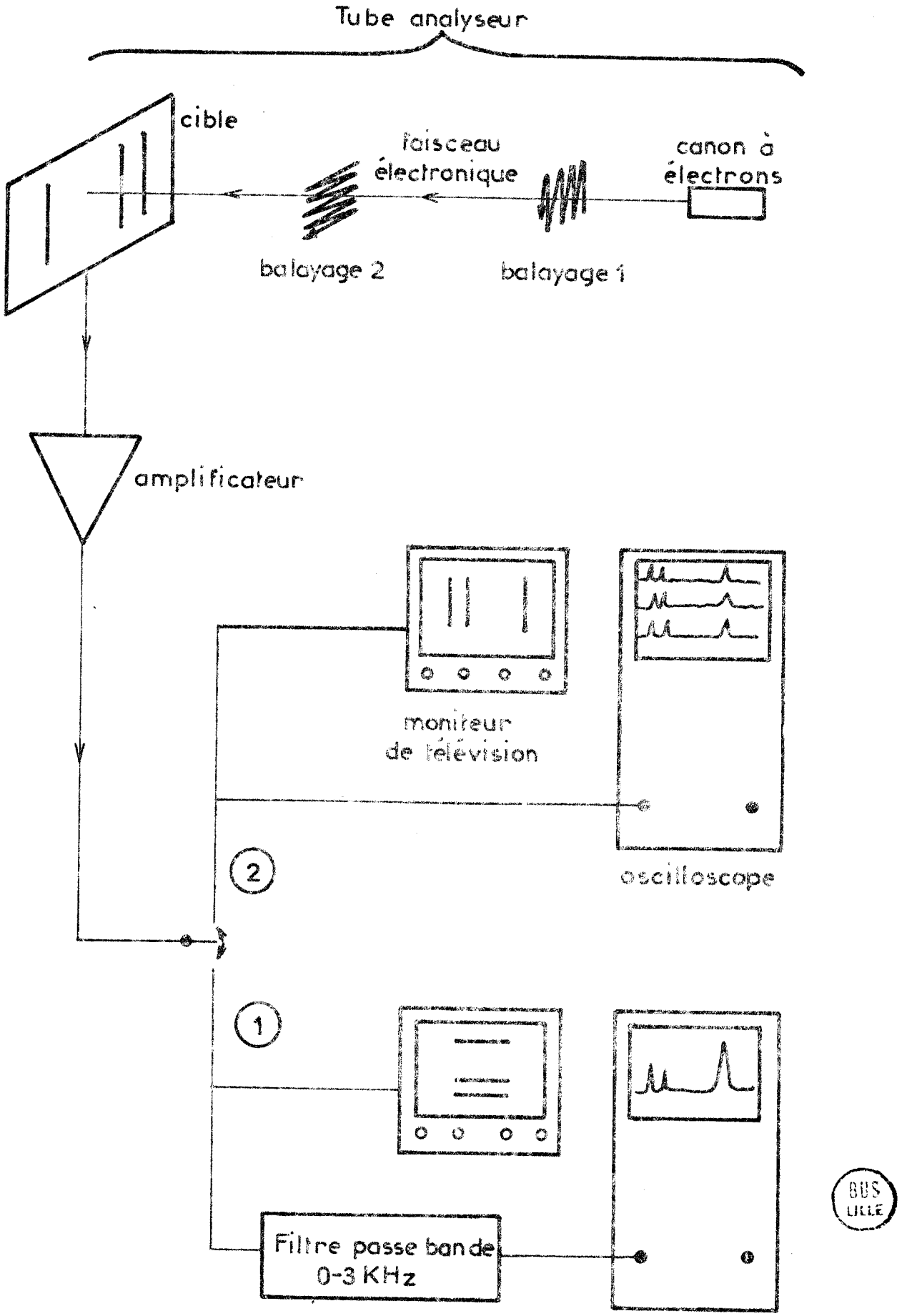
I.4 - Chaîne de détection et exploitation des spectres :

La chaîne de détection comprend un tube intensificateur d'images à trois étages RCA 4549 et un tube analyseur d'images de type SIT (Thomson Nocticon).

Le mode d'exploitation des spectres par le tube analyseur d'images est schématisé sur la figure 20. Une rotation de 90° du tube analyseur autour de son axe permet de passer du balayage ligne parallèle aux raies spectrales (voie 1) au balayage ligne perpendiculaire aux raies (voie 2). Dans les deux cas, il est possible de visualiser l'image du spectre sur un moniteur de télévision ou de l'analyseur à l'oscilloscope (Tektronix 3.B.3 ou Schlumberger type A.100). Lors d'un balayage ligne perpendiculaire aux raies spectrales, il est possible :

- d'observer l'image globale (ensemble de toutes les lignes de balayage) ;

- de sélectionner une ligne de balayage particulière au moyen de la ligne à retard de l'oscilloscope ;



BUS LILLE

Fig : 20

- de visualiser plusieurs lignes de balayage.

En fait, pour les raisons évoquées au chapitre II, nous avons essentiellement utilisé le balayage ligne parallèle aux raies spectrales. Il est alors nécessaire de filtrer le signal vidéo avant de l'analyser à l'oscilloscope de façon à limiter la bande passante. L'image électronique du spectre est lue en 40 ms, la durée d'intégration du spectre est par conséquent de 40 ms.

Les résultats sont présentés sous forme de photographies de l'écran du moniteur ou d'oscillogrammes. Le cliché 1 met en évidence la simultanéité de visualisation du spectre surle moniteur et sur l'oscilloscope.

Sur les photographies du moniteur, on remarquera un fourmillement de petits points lumineux d'une part et des tâches très brillantes d'autre part, qui correspondent respectivement au bombardement de l'écran de sortie du tube intensificateur par des électrons thermiques issus de la photocathode et par des ions créés dans le tube par chocs entre électrons et molécules du gaz résiduel.

II - ANALYSE MULTICANAL DES PHASES GAZ.

II.1 - *Spectres analysés à moyenne dispersion* :

Nous avons utilisé pour ces études le double polychromateur à réseaux (Fig. 19), le premier étage étant équipé d'un réseau à 300 traits/mm, le second d'un réseau à 600 traits/mm ou d'un réseau à 1800 traits/mm. Les domaines spectraux analysés sont respectivement de 1300 cm^{-1} ou 500 cm^{-1}, selon la combinaison de réseaux employée.

Nous avons étudié différents gaz ou mélanges gazeux de façon à évaluer la limite de détectivité de l'installation et à tester la limite de résolution qu'il est permis d'atteindre.

a) Limite de détectivité :

Le cliché 2 montre la raie de vibration C-H à 3020 cm^{-1} de l'éthylène pur sous une pression de 20 torr. Le spectre Raman est excité par la radiation 4880 Å émise avec une puissance de 1 W. Le signal obtenu à l'oscilloscope est de 20 mV, le bruit étant de 5 mV. Les photons qui constituent la raie spectrale étant accumulés pendant 40 ms, l'énergie d'excitation utilisée pour obtenir ce spectre est 1 W x 40.10^{-3} s = 40 mJ.

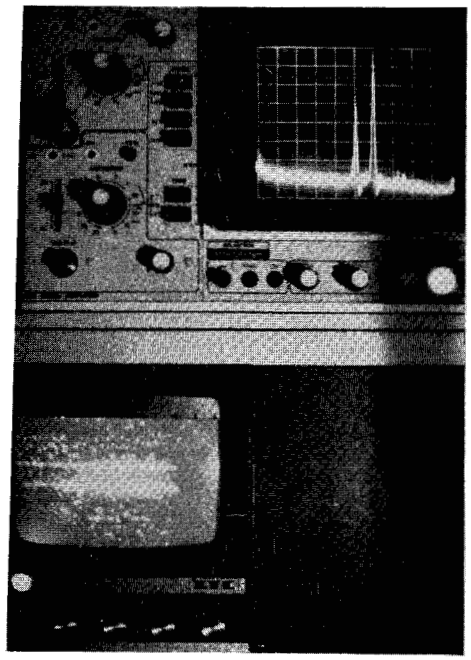
Le cliché 3 représente le spectre Raman de l'air atmosphérique où l'azote et l'oxygène sont mis en évidence par la présence des raies à 2330 et 1556 cm^{-1}. Ce spectre a été excité par la radiation 4880 Å émise avec une puissance de 380 mW.

Dans la plupart des cas, la limite de détectivité se situe aux environs de quelques dizaines de torr pour des énergies d'excitation de l'ordre de 50 mJ.

Dans la mesure où c'est toujours le bruit propre du tube intensificateur d'images qui conditionne le rapport signal/bruit, une augmentation de l'énergie d'excitation d'un facteur G augmenterait la détectivité du même facteur.

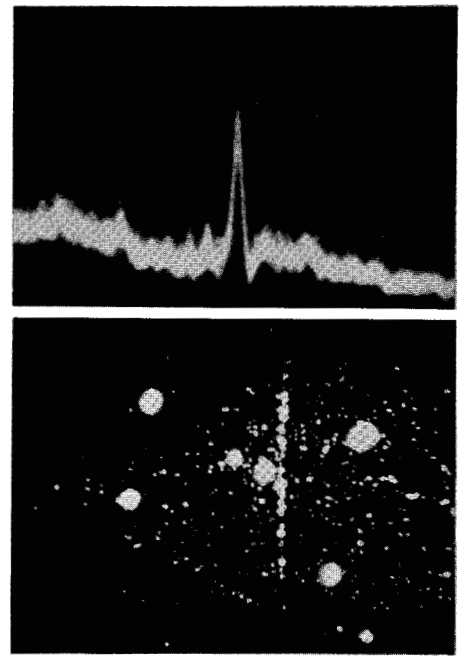
b) Résolution :

Selon la combinaison de réseaux employée, la limite de résolution varie de 30 à 10 cm^{-1}. Le cliché 4 montre le spectre de CO_2 (raies à 1285 cm^{-1} et 1388 cm^{-1}) enregistré avec la combinaison la plus dispersive (300 t/mm + 600 t/mm) que nous avons utilisée. Les spectres d'hydrocarbures que nous présentons plus loin illustrent également la résolution qu'il est permis d'atteindre avec le spectromètre utilisé.



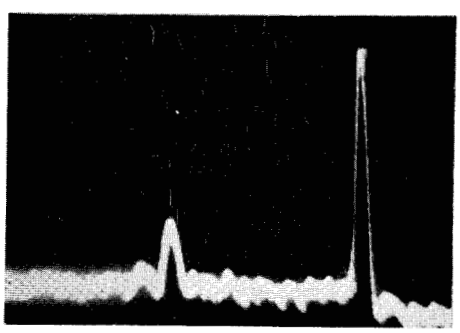
Cliché 1 : CO_2 (250 torr)

Raies : 1285 et 1388 cm^{-1}
Exc. : 5145 Å (0,5 W)



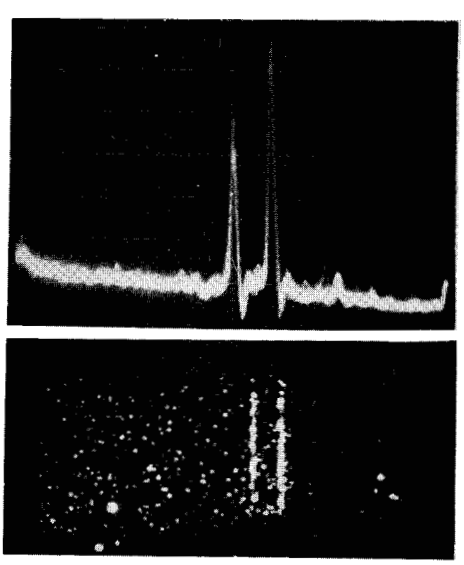
Cliché 2 : C_2H_4 (20 torr)

Raie : 3020 cm^{-1}
Exc. : 4880 Å (1 W)



Cliché 3 : Air atmosphérique

Raies : 1556 cm^{-1} (O_2)
2330 cm^{-1} (N_2)
Exc. : 4880 Å (350 mW)



Cliché 4 : CO_2 (250 torr)

Raies : 1285 cm^{-1}
1388 cm^{-1}
Exc. : 5145 Å (0,5 W)

BUS LILLE

c) *Lumière parasite :*

Bien qu'ayant isolé optiquement le compartiment échantillon vis à vis de la lumière extérieure, nous ne pouvons éviter l'entrée dans le spectromètre d'une partie de la radiation excitatrice.

La diffusion de la radiation excitatrice par les pièces optiques du premier étage provoque l'éclairement monochromatique, à la longueur d'onde d'excitation, de la fente intermédiaire et la superposition au spectre étudié d'une image parasite de diffusion. Ce phénomène se traduit par de grandes difficultés et parfois l'impossibilité d'enregistrer des raies Raman proches de l'excitatrice. Nous montrons sur le cliché 3 le spectre d'un mélange CH_3I + CH_3Br en proportions équimoléculaires, la pression totale est de 200 torr. Les raies Raman se trouvent à 525 et 594 cm^{-1} de l'excitatrice. On remarque sur le cliché, une partie de l'image parasite beaucoup plus intense que les raies Raman observées.

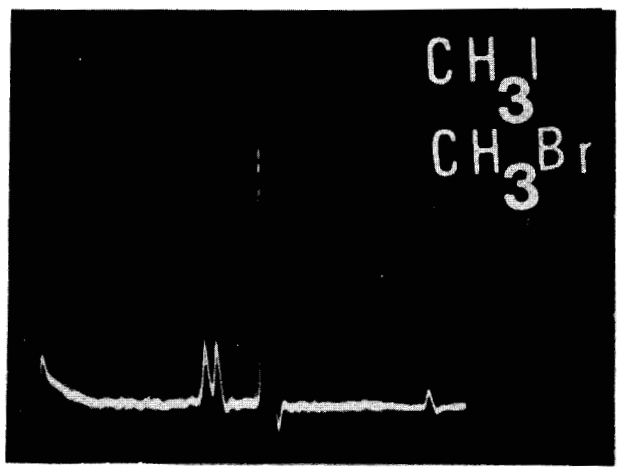
d) *Exemples de spectres Raman de gaz*

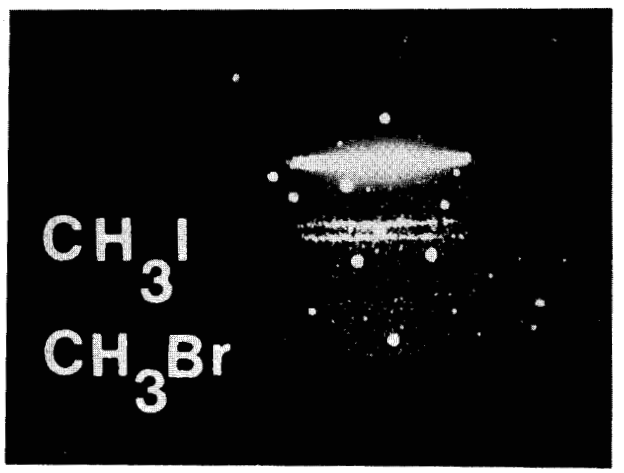
. *Spectres Raman d'hydrocarbures gazeux.*

- Les clichés 6 et 7 représentent respectivement les spectres Raman du butane et du butène dans le domaine spectral des vibrations C-H (3000 cm^{-1}).

- Le cliché 8 représente le spectre Raman d'un mélange de butane et de vapeur de benzène. Ce cliché met en évidence la possibilité d'identifier simultanément les constituants de ce mélange par repérage des différentes raies de vibration des molécules :

- 3065 cm^{-1} (C_6H_6)
- 2878 cm^{-1}
- 2910 cm^{-1} } (C_4H_{10})
- 2938 cm^{-1}

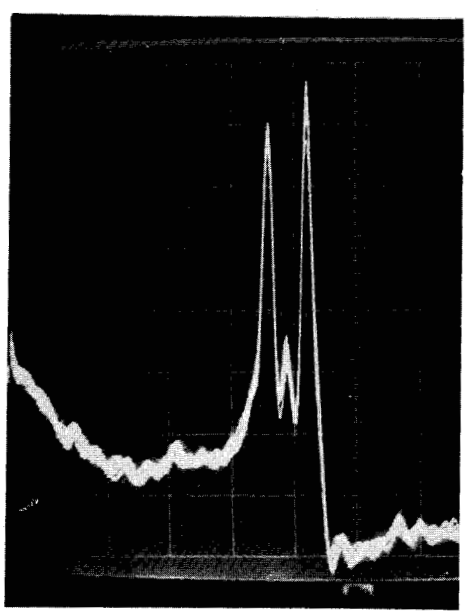




Cliché 5 : CH_3I (50 %) + CH_3 Br (50 %) P = 200 torr

Raies : 525 cm^{-1} (CH_3I) et 594 cm^{-1} (CH_3 Br)

Exc. : 4880 Å (1 W)

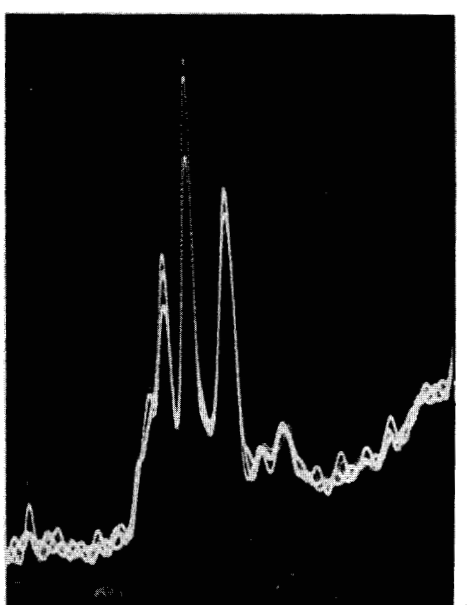


Cliché 6 : n Butane

Raies : 2878 cm^{-1}

2910 cm^{-1}

2938 cm^{-1}



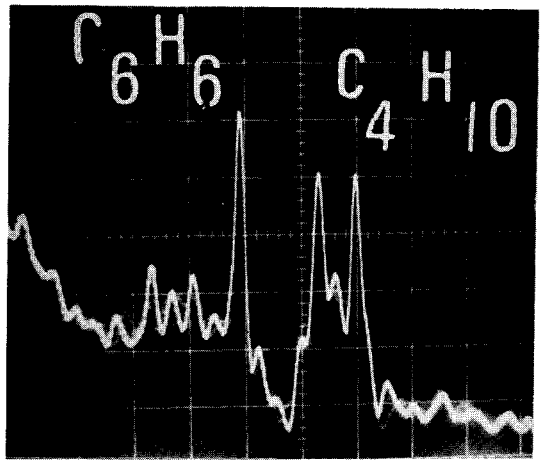
BUS LILLE

Cliché 7 : Butène 1

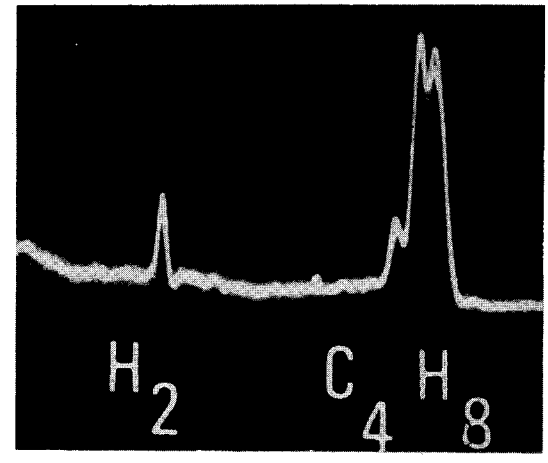
Raies : 2875 cm^{-1}

2935 cm^{-1}

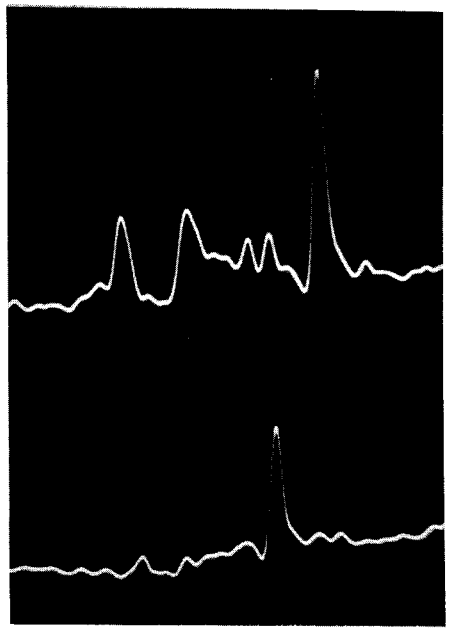
2972 cm^{-1}



Cliché 8 : C_6H_6 (80 torr)
+ C_4H_{10} (200 torr)



Cliché 9 : H_2 (100 torr)
+ C_4H_8 (200 torr)



Cliché 10 :

- Spectre supérieur : Butène 1

Raies : 1293 cm^{-1}
1416 cm^{-1}
1640 cm^{-1}

- Spectre inférieur : Oxygène

Raie : 1556 cm^{-1}

BUS
LILLE

- Le cliché 9 représente le spectre Raman d'un mélange de butène et d'hydrogène. Chacun des constituants de ce mélange est identifié sans ambiguité par repérage de la raie 4160 cm^{-1} de l'hydrogène et d'un groupe de raies vers 3000 cm^{-1} correspondant en totalité à la molécule C_4H_8. Un dosage des constituants de ce mélange peut être envisagé par intégration des informations spectrales correspondant à chacun des constituants.

- Le cliché 10 représente, enregistrés simultanément les spectres Raman du butène et de l'oxygène. Cet exemple illustre la possibilité d'analyser simultanément deux échantillons gazeux différents et d'en contrôler la composition avant mélange par exemple. Ces spectres ont été obtenus en focalisant sur deux portions différentes de la fente, la lumière diffusée par deux veines gazeuses différentes.

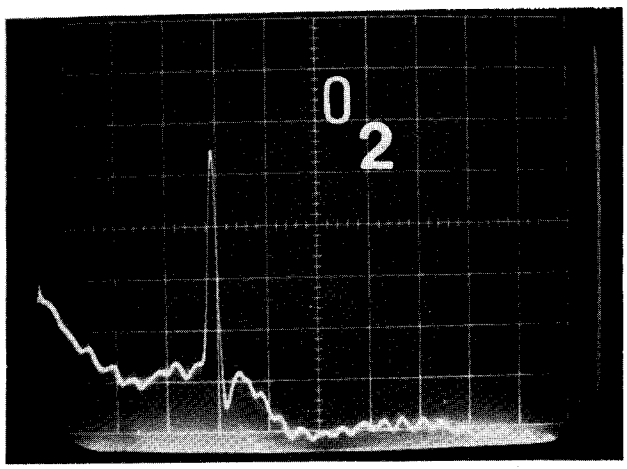
. *Spectres Raman de petites molécules minérales.*

- Les clichés 11, 12 et 13 représentent respectivement les spectres Raman de l'oxygène, du gaz carbonique et d'un mélange de ces gaz dans les proportions 1/3, 2/3.

- Le cliché 14 représente le spectre Raman du monoxyde d'azote pur identifié par la raie à 1887 cm^{-1}.

- Le cliché 15 montre l'évolution instantanée du monoxyde d'azote mis en présence d'oxygène. L'apparition du dioxyde d'azote est détectée par la présence de la raie à 1283 cm^{-1}, tandis que le monoxyde d'azote et l'oxygène sont caractérisés par les raies à 1887 et 1556 cm^{-1}. Une étude plus précise de cette réaction pourrait être envisagée, mais demanderait un spectre de meilleure qualité, exempt de la bande de fluorescence qui apparaît superposée au spectre Raman.

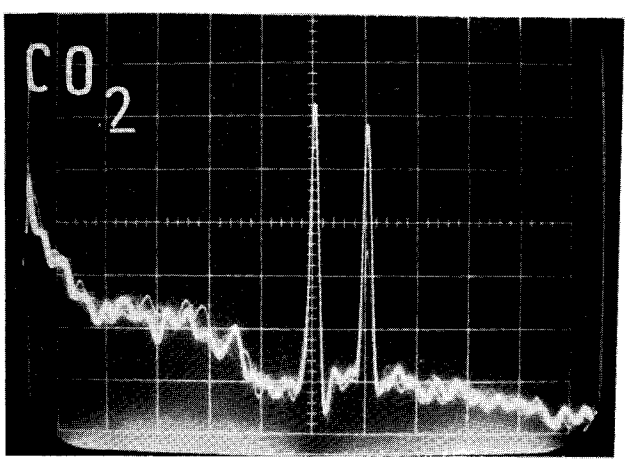
- Sur le cliché 16, sont présentés les spectres Raman de l'hydrogène pur (raie à 4160 cm^{-1}), de l'ammoniac pur (raie à 3334 cm^{-1}) et d'un mélange de ces composés, enregistrés simultanément ; la disper-



Cliché 11 : O_2 (300 torr)

Raie : 1556 cm^{-1}

Exc. : 4880 Å (1 W)

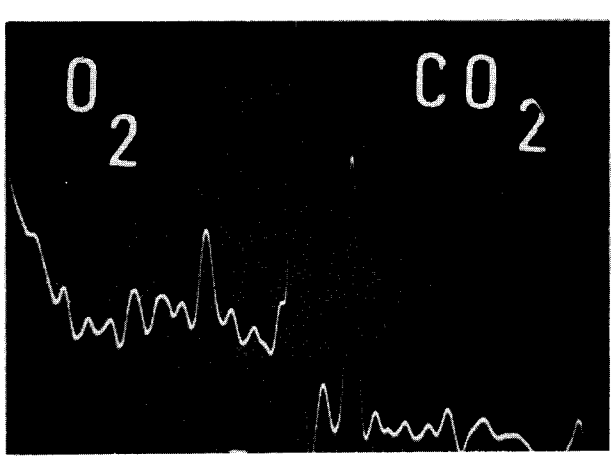


Cliché 12 : CO_2 (400 torr)

Raies : 1285 cm^{-1}

1388 cm^{-1}

Exc. : 4880 Å (1 W)



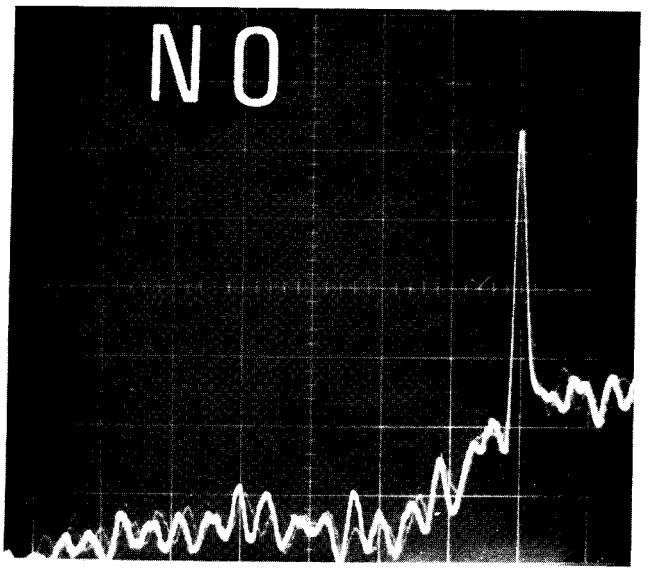
Cliché 13 : Mélange O_2 (200 torr) + CO_2 (400 torr)

Raies : 1556 cm^{-1} (O_2)

1388 cm^{-1} (CO_2)

1285 cm^{-1} (CO_2)

BUS LILLE

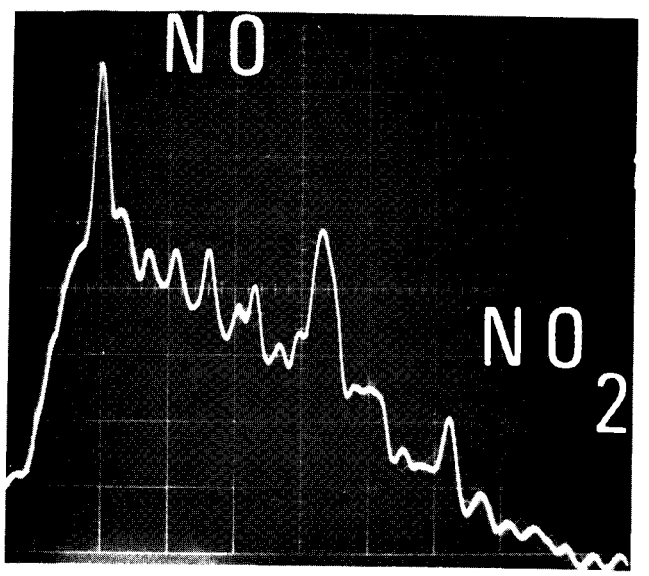


Cliché 14 : NO (200 torr)

Raie : 1887 cm^{-1}

Exc. : 5145 Å (1 W)

Domaine spectral observé : 1000 - 2000 cm^{-1}

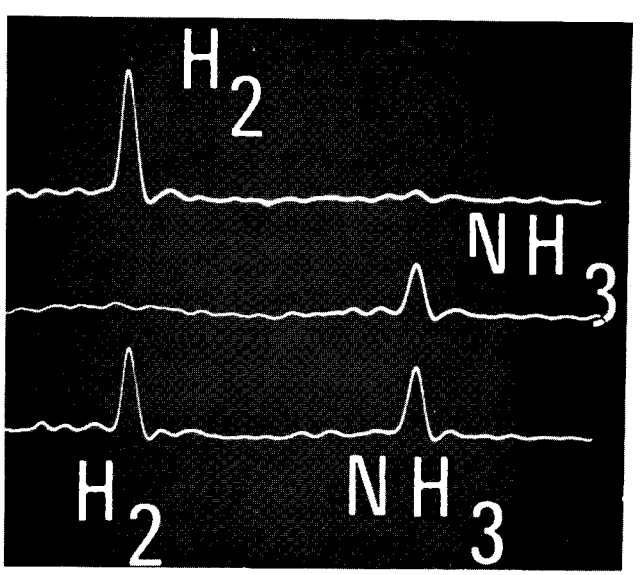


Cliché 15 : Oxydation de NO

Raies : 1887 cm^{-1} (NO)
1556 cm^{-1} (O_2)
1283 cm^{-1} (NO_2)

Exc. : 5145 Å

Domaine spectral observé : 1000 - 2000 cm^{-1}



Cliché 16 :

- H_2 (P = 200 torr)
  Raie : 4160 cm^{-1}
  Exc. : 5145 Å (0,5 W)
- NH_3 (P = 200 torr)
  Raie : 3334 cm^{-1}
  Exc. : 5145 Å (0,5 W)
- H_2 (P = 150 torr) + NH_3 (P = 250 torr)
  Raies : 4160 et 3334 cm^{-1}
  Exc. : 5145 Å (0,5 W)

BUS LILLE

sion est de 85 cm^{-1}/mm. Nous montrons par cet exemple, la possibilité d'enregistrer simultanément des spectres Raman diffusés par trois échantillons différents.

c) Discussion des résultats obtenus

Le spectromètre utilisé possède les qualités que nous avons signalées initialement, c'est-à-dire la simultanéité d'analyse des constituants d'un mélange gazeux et la rapidité, puisque tous ces spectres sont obtenus en 40 millisecondes. Toutefois, certains défauts doivent être mentionnés.

L'intérêt majeur d'un double polychromateur est de filtrer la radiation excitatrice, mais malheureusement le grand nombre de pièces optiques (quatre miroirs et un réseau par étage dans notre appareil) augmente considérablement le taux de lumière parasite et nous interdit par exemple l'analyse des raies Raman de basse fréquence.

Précisons également que les combinaisons de réseaux que nous avons utilisées limitent le champ observé à un domaine spectral étroit qu'il serait souhaitable d'élargir dans certains cas. On pourrait songer à diminuer la dispersion de l'appareil par l'utilisation de réseaux à moins grand nombre de traits, mais cette modification se ferait au détriment de la luminosité de l'appareil, les réseaux à petit nombre de traits ayant une efficience moindre que les réseaux à grand nombre de traits.

C'est pourquoi, nous avons pensé qu'il serait intéressant de comparer cet appareil à un spectromètre beaucoup moins dispersif dont nous disposions au laboratoire qui permettrait d'enregistrer simultanément tous les éléments d'un spectre Raman complet.

II.2 - Spectres Raman analysés à faible dispersion :

Nous avons enregistré les spectres Raman complets de quelques mélanges gazeux en utilisant un spectromètre à prisme très peu dispersif que nous avons décrit au paragraphe I.2. La source excita-

trice et la chaîne de détection étaient les mêmes que lors de la précédente étude. Nous avons donc pu comparer les deux appareils du point de vue de la détectivité.

Notons que la disposition du tube intensificateur est telle qu'il est difficile de masquer efficacement la raie Rayleigh au niveau de la photocathode du tube intensificateur d'images ; nous avons donc placé devant la fente d'entrée du spectromètre un filtre coloré passe-haut dont la densité optique à la longueur d'onde de l'excitatrice (5145 Å) permet d'atténuer fortement la raie de diffusion Rayleigh avant qu'elle n'entre dans le spectromètre.

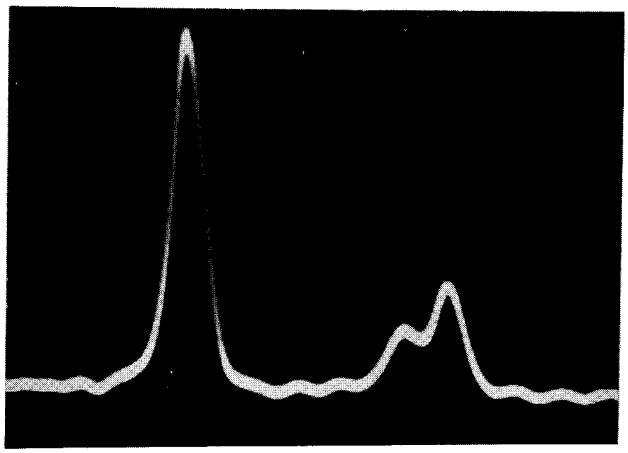
a) Limite de détectivité :

Comme nous nous y attendions, la détectivité est bien meilleure qu'avec le spectromètre à deux étages. Le gain en détectivité est de l'ordre de 15. Il s'explique par la meilleure transmission du spectromètre dont le nombre de pièces optiques est moins important et par la réduction de taille des images spectrales (gain en éclairement au niveau du récepteur). Par exemple, le spectre de l'air atmosphérique peut être obtenu avec une énergie d'excitation de 1 mJ alors qu'il faut 15 mJ pour obtenir le même résultat avec le double polychromateur (Cliché 3).

Le cliché 16 montre le spectre Raman de l'éthylène sous la pression atmosphérique (raies à 1340, 1625 et 3020 cm^{-1}). Ce spectre est excité par la radiation 5145 Å d'un laser à argon ionisé, émise avec une puissance de 4 mW, c'est-à-dire que l'obtention de ce spectre ne nécessite qu'une énergie de 160 J. Avec un laser délivrant un watt dans la radiation 5145 Å, nous pouvons enregistrer en 40 millisecondes le spectre Raman complet de l'éthylène sous une pression de l'ordre de un torr.

b) Limite de résolution :

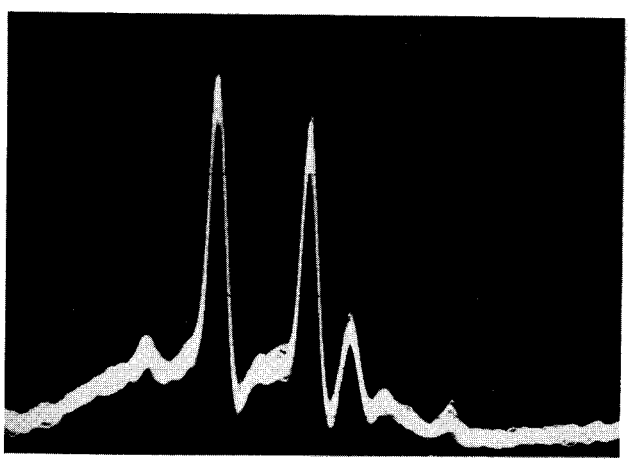
La dispersion est faible (2300 cm^{-1}/mm), par conséquent, la résolution l'est aussi (150 cm^{-1}). L'appareil présente cependant



Cliché 17 : C_2H_4 (1 atm)

Raies : 1340 cm^{-1}
1625 cm^{-1}
3020 cm^{-1}

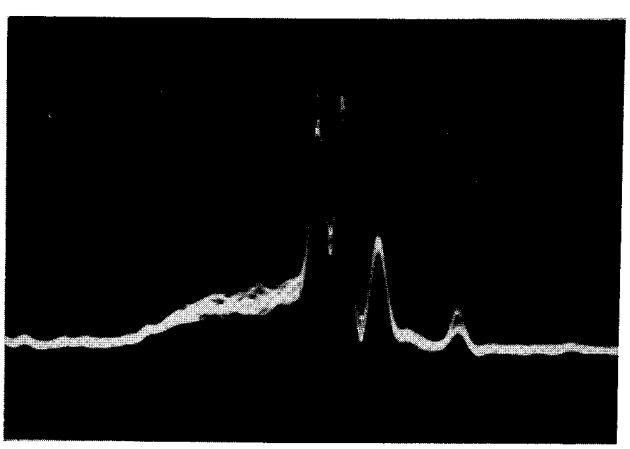
Exc. : 5145 Å (4mW)



Cliché 18 : Air (80 %) + H_2 (20 %)

Raies : 1556 cm^{-1} (O_2)
2330 cm^{-1} (N_2)
4160 cm^{-1} (H_2)

Exc. : 5145 Å (20 mW)



Cliché 19 : Air (80 %) + C_4H_8 (20 %)

Raies : 1556 cm^{-1} (O_2)
2330 cm^{-1} (N_2)
2800 à 3000 cm^{-1}
(Vib. C-H de C_4H_8)

Exc. : 5145 Å (20 mW)

BUS LILLE

un intérêt pour l'étude de réactions où interviennent des produits dont les raies caractéristiques ne sont pas proches les unes des autres.

Les clichés 18 et 19 montrent les spectres de mélanges air + butane et air + hydrogène. Le butane est caractérisé par l'enveloppe des raies de vibration C-H (entre 2800 et 3000 cm^{-1}), l'hydrogène par sa raie de vibration à 4160 cm^{-1}, l'air par celles de l'oxygène à 1556 cm^{-1} et de l'azote à 2330 cm^{-1}.

Le cliché 20 montre le spectre Raman d'un mélange de méthane (20 %), de monoxyde de carbone (40 %) et d'oxygène (40 %). Ces composants étant caractérisés par les raies à 2914 cm^{-1} (CH_4), 2143 cm^{-1} (CO) et 1556 cm^{-1} (CO_2).

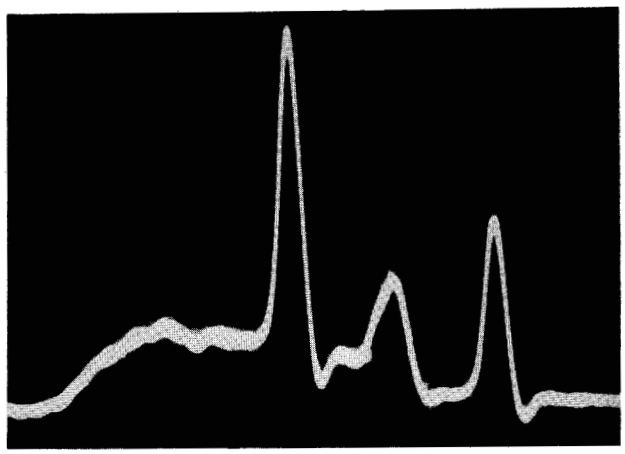
BUS LILLE

Sur le cliché 21, sont enregistrés les spectres Raman des différents composants d'un mélange d'hydrogène (10 %), d'isobutane (30 %), de monoxyde de carbone (20 %), d'oxygène (20 %) et de gaz carbonique (20 %). Dans ce spectre, on identifie les raies de vibration de H_2 (4160 cm^{-1}), de C_4H_{10} (vibrations C-H vers 3000 cm^{-1}), de CO (2143 cm^{-1}) et non résolues, celles de O_2 (1556 cm^{-1}) et CO_2 (1285 et 1388 cm^{-1}).

c) *Discussion des résultats :*

En isolant optiquement avec beaucoup de soin le compartiment échantillon du spectromètre, le taux de lumière parasite est assez faible, compte tenu du fait que la radiation excitatrice est filtrée au niveau de la fente d'entrée. Malheureusement, nous ne disposions que d'un filtre coloré qui absorbe non seulement la radiation excitatrice, mais aussi les raies Raman jusqu'à 1000 cm^{-1} environ.

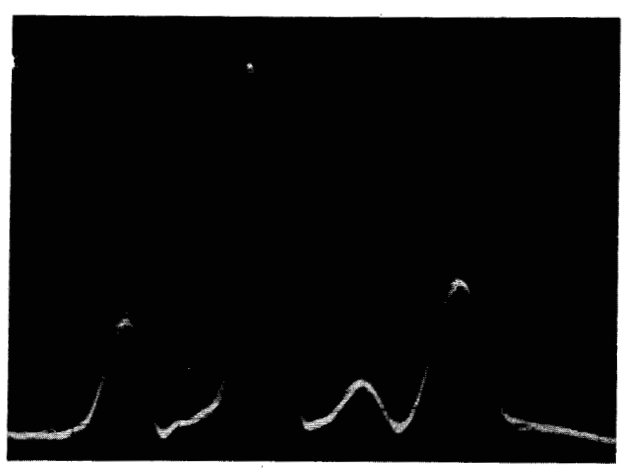
D'autre part, il faut constater que la résolution obtenue est médiocre; ceci s'explique par la très faible dispersion du spectromètre. Néanmoins, cette étude nous a permis d'apprécier la grande



Cliché 20 : CH_4 (20 %) + CO (40 %) + O_2 (40 %)

Raies : 1556 cm^{-1} (O_2)
2143 cm^{-1} (CO)
2914 cm^{-1} (CH_4)

Exc. : 5145 Å (20 mW)



Cliché 21 : H_2 (10 %) + C_4H_{10} (30 %) + CO (20 %) + O_2 (20 %) + CO_2 (20 %)

Raies : 4160 cm^{-1} (H_2)
2800 à 3000 cm^{-1} (Vib. C-H de C_4H_{10})
2143 cm^{-1} (CO)
1556 cm^{-1} (O_2), 1285 et 1388 cm^{-1} (CO_2)

Exc. : 5145 Å (50 mW)

BUS LILLE

luminosité de l'appareil associée à un taux de lumière parasite acceptable après filtrage efficace de la radiation excitatrice.

II. 3 - Etudes dans l'ultra-violet :

L'intensité des raies Raman est proportionnelle à la puissance quatrième de la fréquence de la radiation excitatrice. On conçoit donc l'intérêt d'utiliser une radiation excitatrice ultra-violette. C'est surtout dans le domaine des lasers en impulsions que l'on dispose de radiations intéressantes :

- Laser à azote : 3371 Å
- Laser à rubis doublé : 3472 Å
- Laser YAG triplé : 3533 Å
- Laser YAG quadruplé : 2660 Å

En vue d'études dans le proche ultra-violet, nous avons modifié un spectromètre électrono-optique qui existait au laboratoire et nous avons entrepris une étude de spectres Raman de gaz excités par une impulsion de laser à azote dont les caractéristiques ont été données au Chapitre III.

Des difficultés sont apparues au niveau du détecteur dont la fenêtre d'entrée est constituée de fibres de verre qui absorbent la quasi totalité des rayonnements de longueur d'onde inférieure à 3500 Å. (La figure 21 donne, par exemple, la sensibilité d'un tube intensificateur d'images pour les différentes fenêtres d'entrée disponibles).

Nous avons tenté de remédier à cet inconvénient en plaquant sur la face d'entrée du tube intensificateur une mince couche de substance fluorescente (Fig. 22). Les rendements quantiques de fluorescence des substances que nous avons pu utiliser n'étaient que de l'ordre de quelques %. Ces études devraient être reprises avec des substances fluorescentes dont le rendement quantique soit meilleur.

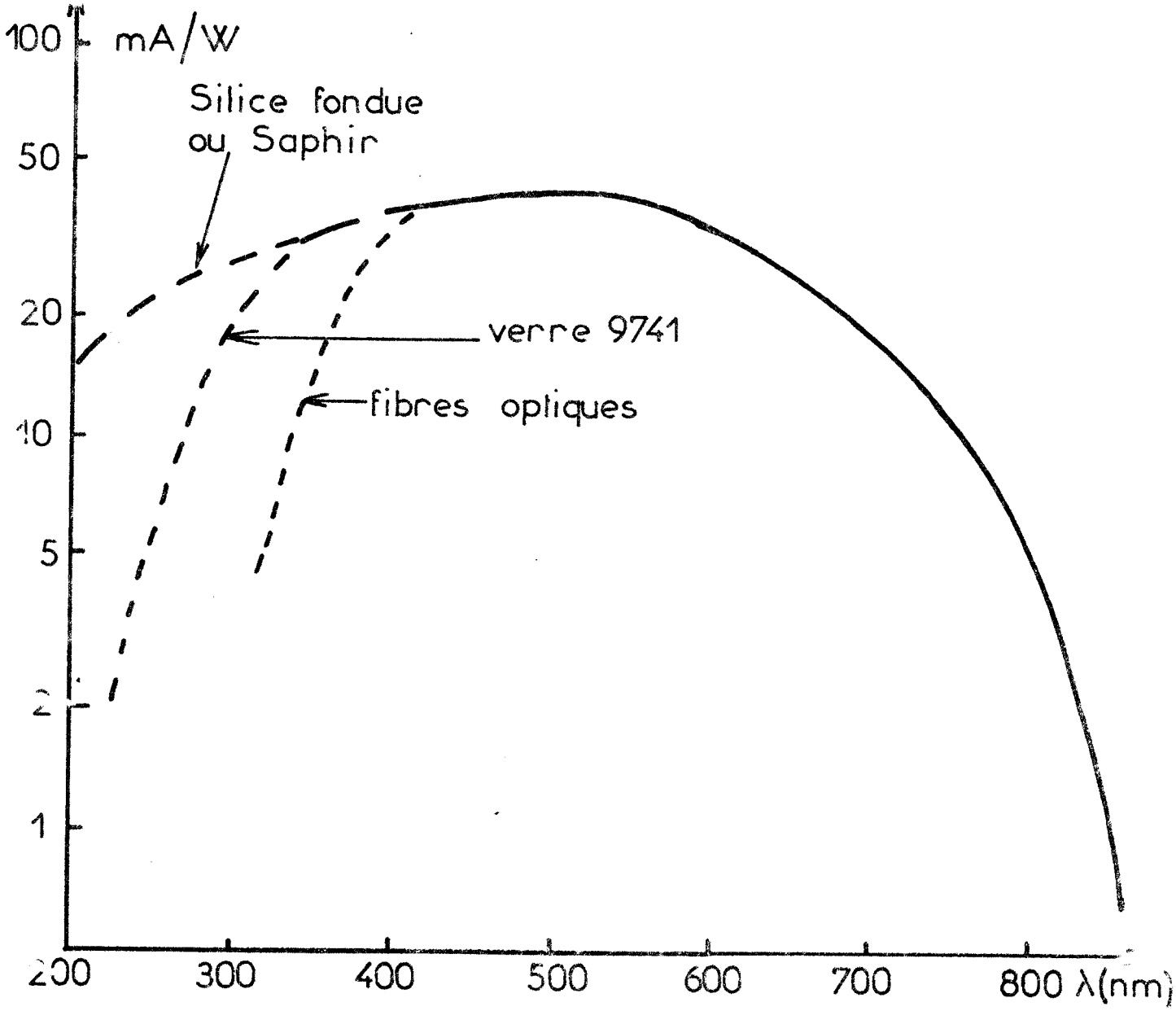
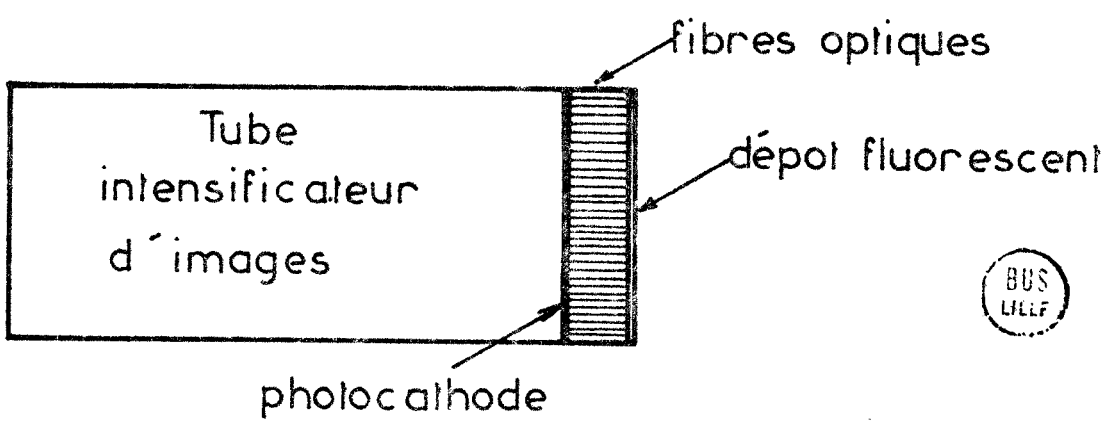


Fig : 21



BUS
LILLE

Fig : 22

III - DEFINITION DES CARACTERISTIQUES D'UN SPECTROMETRE MULTICANAL DESTINE A L'ETUDE DES GAZ.

Aucun des appareils que nous avons utilisé n'a été conçu specialement pour la spectrométrie Raman des gaz et nous avons pu, au cours de nos études, juger de leurs défauts. Ceci nous a conduit à essayer de définir les caractéristiques d'un spectromètre multicanal adapté à l'étude des gaz.

a) *Dispersion* :

Il semble souhaitable de disposer d'un choix de deux dispersions :

- l'une doit permettre d'observer simultanément tous les éléments spectraux correspondant à un spectre Raman complet (200 cm^{-1}/mm par exemple) ;

- l'autre doit être plus grande (10 cm^{-1}/mm par exemple) de façon à solutionner les problèmes où une grande résolution est nécessaire.

b) *Luminosité* :

Le spectromètre doit être le plus lumineux possible, c'est-à-dire posséder une grande ouverture relative et un petit nombre de pièces optiques pour limiter le taux de lumière parasite. L'utilisation de réseaux holographiques concaves doit permettre d'atteindre ces objectifs. Le filtrage de la lumière diffusée sans changement de longueur d'onde peut être effectué soit par un filtre sélectif, à bande passante étroite et non absorbant pour les fréquences autres que sa fréquence de coupure (filtre interférentiel par exemple), soit par un prémonochromateur très lumineux à dispersion faible ou nulle.

c) *Tube intensificateur d'images :*

Il est nécessaire d'utiliser un tube intensificateur d'images à gain photonique élevé, dont le bruit propre soit très faible, la dynamique grande, la distorsion faible. Pour être utilisable dans l'ultra-violet, le tube doit posséder une fenêtre d'entrée en quartz ou en saphir. Nous avons vu au chapitre III (paragraphe IV) que des tubes possédant ces propriétés sont actuellement commercialisés. Leur utilisation dans les spectromètres électrono-optiques doit permettre d'augmenter la sensibilité de la méthode pour l'analyse des phases gaz.

d) *Tube analyseur d'images et exploitation des informations spectrales :*

Associés à un tube intensificateur d'images à gain photonique élevé, les tubes vidicons SEC ou SIT sont théoriquement en mesure de détecter l'information spectrale correspondant à un photoélectron emis par la photocathode sur laquelle est focalisé le spectre à analyser. Ces tubes analyseurs d'images conviennent donc parfaitement à notre technique puisqu'ils détectent le maximum possible d'informations spectrales. L'exploitation des spectres reste par contre à améliorer. En effet, actuellement l'enregistrement final des spectres se fait, comme nous l'avons vu précédemment par photographie d'un oscillogramme. Nous prévoyons dans l'avenir la mémorisation des informations spectrales dans une mémoire non destructive. La lecture lente de cette mémoire autorisera le report du spectre sur un enregistreur mécanique classique.

-. CONCLUSION .-

Nous avons consacré la première partie de ce mémoire à la présentation des récents développements de la spectrométrie Raman des gaz. La description de quelques applications pratiques très prometteuses pour cette technique nous a permis de montrer le grand intérêt qu'elle présente et de situer la contribution que nous pensons apporter dans le domaine de l'analyse des phases gaz.

Après avoir exposé le principe de la spectrométrie électrono-optique multicanal et mis en évidence ses avantages, nous avons analysé les problèmes particuliers que pose l'application de cette technique à l'étude des spectres Raman de gaz. Ceci nous a amené à effectuer une étude critique des différents éléments qui composent un spectromètre électrono-optique destiné à l'analyse multicanal des spectres Raman de gaz. Nous avons ensuite présenté les montages réalisés au laboratoire que nous avons utilisés, ainsi que quelques résultats expérimentaux qui constituent un point de départ pour l'étude cinétique de réactions chimiques en phase gazeuse.

Les études réalisées ont montré les limites actuelles de la méthode et nos efforts futurs porteront principalement sur le perfectionnement de la technique utilisée en ce qui concerne la sensibilité et l'exploitation des spectres.

Nous terminerons en souhaitant que la spectrométrie Raman multicanal sorte du cadre du laboratoire de recherches fondamentales. En effet, cette technique peut constituer un excellent moyen d'analyse puisqu'elle permet une analyse in situ, de phases gaz en évolution rapide, sans apporter de perturbation au milieu réactionnel.

-ooOoo-

-; BIBLIOGRAPHIE .-

1 - C.V. RAMAN

Indian Journal of Physics 1928, 2, 387.

2 - A. WEBER, S.P.S. PORTO

J. Opt. Soc. Am., 1965, 55, 1033.

3 - M. LAPP

"Advances in Raman Spectroscopy", Vol. 1, Chap. 32 (Heyden and Son, 1973)

4 - T. HIRSCHFELD, E.R. SCHILDKRANT, M. et D. TANNENBAUM

Appl. Phys. Lett., 1973, 22, 38.

5 - G. OHRING, J. OTTERMAN, J. JOSEPH

Gates, Air and Soil Pollution, 1973, 2, 191.

6 - D.L. HARTLEY

A.I.A.A. Journal, 1972, 10, 688.

7 - M. LAPP

"Laser Raman Gas Diagnostics", p. 107, (Plenum 1974).

A.M. KARGER, R.P. ENGLISH, R.J.D. SMITH

Appl. Opt., 1973, 12, 9, 2083.

8 - M. KIEFER., M.J. BERNSTEIN

J. Mol. Spectry, 1972, 43, 366.

9 - M. KIEFER, M.J. BERNSTEIN

J. Chem. Phys., 1972, 57, 3017.

10 - C. DEMICHELIS
I.E.E.E. J. of Quantum Electronics, 1969, 4, 188

11 - G. BRET
Annales de Radioélectricité, 1967, 22, 236.

12 - R.W. MINCK, R.W. TERHUNE, W.G. RADO
Appl. Phys. Let., 1963, 3, (10), 181.

13 - L.Y. NELSON, A.W. SAUNDERS, A.B. HARVEY, G.O. NELLY
J. Chem. Phys., 1971, 55, 5127.

14 - J.J. BARRET, G.N. STEINBERG
Appl. Opt., 1972, 11, 2100.

15 - A.A. BOICERSKI, F.L. DAUM
"Laser Raman gaz diagnostics" (Plenum 1974).

16 - D.L. HARTLEY
A.I.A.A. Journal, 1972, 10, (5), 687.

17 - J.H. KELLAM, H.M. GLICK
A.I.A.A. Journal, 1972, p. 1389.

18 - D.L. HARTLEY
"Laser Raman gas diagnostics" (Plenum 1974).

19 - D.A. LEONARD
Nature, 1967, 216, 142.

20 - NAKAHARA, ITO, KAMOKYCO, INABA, KOBAYASI
I.E.E.E. J. of Quantum Electronics, Q.E., 1971, 7, 325.

21 - T. HIRSCHFELD, S. KLAINER
Opt. Spectra, 1970, 4, n° 7, 63.

22 - T. HIRSCHFELD, E.R. SCHILDKRAUT, H. et D. TANNENBAUM
Appl. Phys. Lett, 1973, 22, 38.

23 - S.H. MELFI
"Laser Raman Gaz Diagnostics", p. 231, (Plenum 1974)

24 - T. KOBAYASHI, H. INABA
Appl. Phys. Lett., 1970, 17, 139.

25 - N. KILDAL, D.L. BYER
I.E.E.E., 1971, 59, 1651.

26 - S.H. MELFI, M.L. BRUMFIELD, R.W. STOREY
Appl. Phys. Lett., 1973, 22, (8), 402.

27 - E. YABLONOVITCH, C. FLYTZANIS, N. BLOEMBERGEN
Phys. Rev. Lett., 1972, 29, 865.

28 - P.D. MAKER, R.W. TERHUNE
Phys. Rev., 1965, 137, 801.

29 - M.G. RADO
Appl. Phys. Lett., 1967, 11, 123.

30 - J. LUCASIK, J. DUCUING
Phys. Rev. Lett., 1972, 28, 1155.

31 - N. BLOEMBERGEN
Am. J. of Phys., 1967, 35, (11), 989.

32 - G. BRET et M. DENARIEZ
Phys. Lett., 1966, 22, 583.

33 - N. BLOEMBERGEN, G. BRET, P. LALLEMAND, A. PINE, P. SIMOVA
I.E.E.E. J. of Quant. Electr., 1967, 3, (5), 197.

34 - R.W. MINCK, E.E. HALENBAKER, W.G. RADO
J. Appl. Phys., 1967, 38, (5), 2254.

35 - N. BLOEMBERGEN
"Quantum Optics and Electronics" Gordon and Breach, 1965.

36 - G. MAUCHECORNE, F. KERHEVE, G. MAYER
J. Phys., 1971, 32, 47.

37 - F. de MARTINI, G.P. GIULIANI, E. SANTORATO
Opt. Comm., 1973, 5, 126.

38 - P.R. REGNIER, J.P.E. TARAN
Appl. Phys. Lett., 1973, 23, (5), 240.

39 - P.R. REGNIER, J.P.E. TARAN
"Laser Raman Gas Diagnostics", p.98, (Plenum 1974).

40 - M. AUDIBERT, C. JOFFRIN, J. DUCUING
Chem. Phys. Lett., 1973, 19, 26.

41 - W. HÖLZER, W.F. MURPHY, H.J. BERNSTEIN
J. Chem. Phys., 1970, 52, 399.

42 - W. KIEFER, H.W. SCHRÖTTER
J. Chem. Phys., 1970, 53, 1612.

43 - O.S. MORTENSEN
Chem. Phys. Lett., 1970, 5, 515.

44 - M. JACON, M. BERJOT, L. BERNARD
C.R.Acad. Sci. Paris, 1971, 273 B, 598, 956.

45 - M. BERJOT, M. JACON, L. BERNARD
"Advances in Raman Spectroscopy" Heyden 1973, p. 343.

46 - M. BRIDOUX, M. DELHAYE
Bull. Soc. Chim., 1963, 10, 2013.

47 - A.M. KARGER, R.P. ENGLISH, R.J. SMITH
Appl. Opt., 1973, 9, (12), 2063.

48 - D.G. FOUCHE, R.K. CHANG
Appl. Phys. Lett., 1972, 20, 256.

49 - J. BARBILLAT
Communication personnelle.

50 - J. BARBILLAT
Thèse de 3e Cycle (en cours de rédaction).

51 - A. CHAPPUT, M. DELHAYE, J. MROZEL
C.R. Acad. Sci. Paris, 1971, 272 B, 461.

52 - D.L. HARTLEY, R.A. HILL
Appl. Opt., 1974, 13, 166.

53 - J.J. BARRET, M.I. ADAMS
J. Opt. Soc. Amer., 1968, 58, 311.

54 - D.L. HARTLEY, R.A. HILL
J. Appl. Phys., 1972, 43, 434.

55 - M.H. RICK, H.L. WELSH
J. Opt. Soc. Amer., 1971, 61, 977.

56 - M. LECLERCQ
Thèse de 3e Cycle, Janvier 1975, Lille.

57 - M. BRIDOUX
Revue d'Optique théorique et instrumentale, 1967, 8, 389.

58 - M. BRIDOUX
Thèse, 1966, Lille.

59 - M. TOURBEZ
Thèse 3e Cycle, 1975, Lille.

60 - S. USHIODA, J.B. VALDEZ, W.H. WARD, A.R. EVANS
Rev. Sc. Inst., 1974, 45, (4), 479.

61 - S.A. JOHNSON, W.M. FAIRBANK Jr., A.L. SCHAWLOW
Appl. Opt., 1971, 10, (10), 2259.

62 - S. GORDON, K.H. SCHMIDT, J.E. MARTIN
Rev. Sc. Inst., 1974, 45, (4), 552.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section
SCIENCES
LILLE

-ooOoo-