

50376  
1975  
96

N° d'ordre : 502

50376  
1975  
96

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

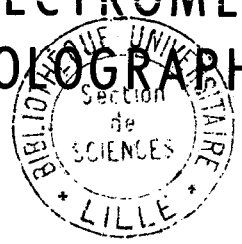
DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(CHIMIE STRUCTURALE)

par

Michel LECLERCQ

ETUDE DE PREMONOCHROMATEURS SOUSTRUCTIFS  
ET DE SPECTROMETRES RAMAN  
A RESEAUX HOLOGRAPHIQUES CONCAVES



Soutenu le 13 Janvier 1975, devant la COMMISSION D'EXAMEN

- |                |   |               |
|----------------|---|---------------|
| MM. M. DELHAYE | } | Président     |
| M. BRIDOUX     |   | Examineurs    |
| M. BECART      |   |               |
| F. WALLART     |   |               |
| E. DA SILVA    |   | Membre invité |

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. GABILARD 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. SEQUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BROUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénonni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie
M <sup>le</sup> DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M <sup>me</sup> 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
M <sup>le</sup> KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M <sup>le</sup> LEGRAND Denise	Mathématiques
M <sup>le</sup> LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées

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

Ce travail a été effectué à l'U. E. R. de Chimie de l'Université des Sciences et Techniques de Lille dans le laboratoire de Spectroscopie Raman dirigé par Monsieur le Professeur DELHAYE.

Monsieur le Professeur DELHAYE m'a accueilli dans son laboratoire. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches et les précieux conseils qu'il m'a sans cesse prodigués.

Monsieur le Professeur BECART et Monsieur le Professeur BRIDOUX ont accepté de juger ce travail. C'est non seulement un honneur pour moi mais aussi un témoignage de confiance auquel je suis sensible.

Monsieur WALLART, Docteur ès Sciences, m'a accueilli au sein de l'équipe qu'il anime et a dirigé ce travail avec un intérêt continu. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma plus vive reconnaissance et d'y joindre mes sentiments de respectueuse amitié.

Je remercie également Monsieur DA SILVA, Président de la Société Lirinord, qui m'a fait l'honneur de se joindre au jury.

Toute ma reconnaissance est acquise aux membres du laboratoire, en particulier à P. DHAMELINCOURT et H. TOURBEZ, pour leur étroite et sympathique collaboration.

J'adresse enfin mes remerciements au Personnel spécialisé du laboratoire ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué à la confection matérielle du présent mémoire dont l'impression a été effectuée avec compétence par Madame DESCAMPS.

- . INTRODUCTION . -

Pendant très longtemps, le domaine de la Spectrométrie Raman fut réservé à quelques rares laboratoires spécialisés et cette technique accusa un retard croissant sur la spectroscopie Infrarouge qui avait conquis le droit de cité dans le domaine de l'analyse industrielle.

Les sources de lumière employées, qui rendaient les mesures lentes et peu commodes, étaient à l'origine de cette désaffection. Ces inconvénients ont disparu avec l'apparition des lasers, nouvelles sources de lumière monochromatique de grande puissance et d'emploi facile. La technique Raman-Laser prit dès lors un essor considérable et de nombreuses études furent réalisées pour mettre au point des appareils capables de satisfaire les utilisateurs les plus exigeants.

Le travail que nous présentons s'insère dans un ensemble de recherches menées au laboratoire dans deux directions principales : le perfectionnement de certains spectromètres existants et la mise au point de nouveaux appareils bénéficiant des techniques les plus avancées.

Le chapitre I sera plus particulièrement consacré à l'étude des prémonochromateurs soustractifs jouant le rôle de filtres optiques et capables d'étendre au domaine des basses fréquences le champ d'application de certains appareils dont nous disposons au laboratoire.

Après quelques rappels succincts sur les réseaux et les progrès technologiques réalisés dans ce domaine (Chapitre II), nous présentons au Chapitre III les résultats obtenus en utilisant des réseaux holographiques concaves en spectrographie Raman.

Nous terminerons en présentant au chapitre IV les deux applications de ce type de disperseur développées au laboratoire : le double monochromateur RAMANOR HG 2 et la microsonde à effet Raman.

. . Chapitre I . . -

LES PREMONOCHROMATEURS

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

L'utilisation de spectrographes ou spectromètres classiques se trouve rapidement limitée lorsqu'il s'agit de mettre en évidence des raies Raman de basses fréquences, notamment lorsqu'on étudie des solides polycristallins.

L'enregistrement s'avère alors inexploitable du fait de la présence de "ghosts" et de l'intensité importante de la raie Rayleigh par rapport aux raies Raman.

Pour atténuer fortement la lumière parasite diffusée, nous avons étudié la possibilité d'adjoindre à différents spectromètres existants un prémonochromateur jouant le rôle de filtre optique passe-bande.



I - COMPARAISON ENTRE LES MONOCHROMATEURS DOUBLES ADDITIF ET SOUSTRACTIF.  
ETUDE EN FONCTION DU TAUX DE LUMIERE PARASITE  $\mathcal{C}$ .

Pour un prémonochromateur double, nous avons le choix entre deux solutions :

- soit un montage à dispersions additives ;
- soit un montage à dispersions soustractives.

Dans le premier cas, le signal à analyser est dispersé successivement par le premier et le second réseau. Si nous bénéficions alors d'une grande dispersion, un tel système, en spectrographie, nous oblige à travailler avec des fentes intermédiaire et de sortie dont les largeurs seront liées à l'intervalle spectral exploré.

Dans le cas d'un montage soustractif, les diverses composantes de la lumière diffusée par l'échantillon sont recombinaées par le second réseau après avoir été dispersées par le premier. Les fentes d'entrée et de sortie sont alors identiques et seule la fente intermédiaire se trouve fixée par le domaine spectral que l'on désire étudier.

La figure 1 schématise les deux combinaisons possibles. En supposant les deux monochromateurs identiques, nous nous sommes livrés à un calcul en vue de comparer le taux de lumière parasite suivant le montage adopté. Le taux de lumière parasite  $\mathcal{C}$ , proportionnel au produit des surfaces de fente, s'exprime par la relation :

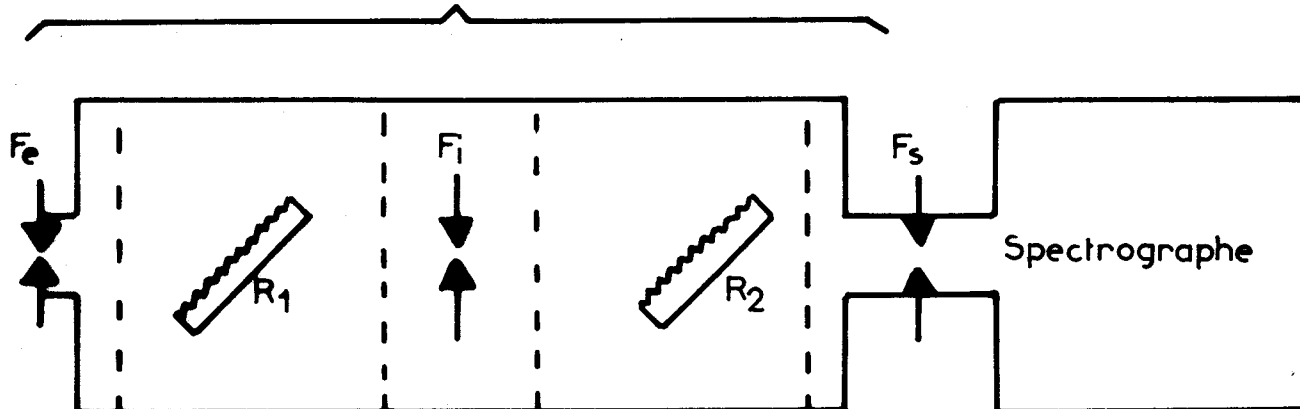
$$\mathcal{C} = k. (S_e \cdot S_i \cdot S_s)$$

Pour un domaine spectral fixé, la largeur de la fente intermédiaire est imposée, soit  $l_2$ . En imposant la valeur  $S_e = l_1 \cdot H$ , où  $l_1$  est la largeur de fente et H la hauteur, nous pouvons calculer  $\mathcal{C}$  dans les deux cas :

$$\tau = k \cdot (S_e \cdot S_i \cdot S_s)$$

Monochromateur double

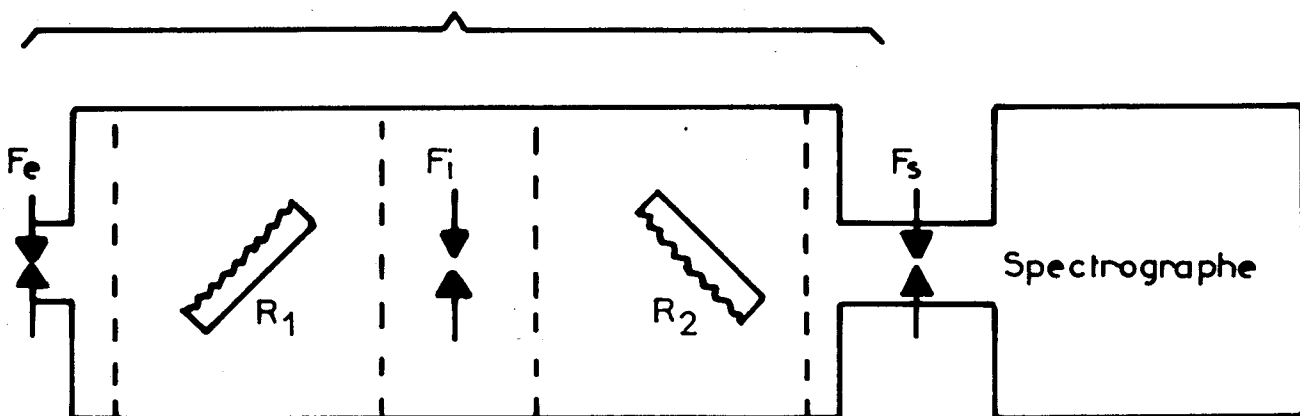
ADDITIF



(a)

Monochromateur double

SOUSTRACTIF



(b)

$\tau$  = taux de lumière parasite  
 $S_e$  = surface de la fente d'entrée ( $F_e$ )  
 $S_i$  = surface de la fente intermédiaire ( $F_i$ )  
 $S_s$  = surface de la fente de sortie ( $F_s$ )

BUS  
LILLE

Fig:1 Comparaison monochromateur double additif et soustractif

- Montage additif :

$$S_e = l_I \cdot H, S_i = l_2 \cdot H \text{ et } S_s = 2 l_2 \cdot H$$

d'où :

$$\mathcal{C}_+ = k \cdot (l_I \cdot H) \cdot (l_2 \cdot H) \cdot (2 l_2 \cdot H)$$

- Montage soustractif :

$$S_e = l_I \cdot H, S_i = l_2 \cdot H \text{ et } S_s = l_I \cdot H$$

soit :

$$\mathcal{C}_- = k \cdot (l_I \cdot H) \cdot (l_2 \cdot H) \cdot (l_I \cdot H)$$

finalement :

$$\frac{\mathcal{C}_+}{\mathcal{C}_-} = \frac{2 l_2}{l_I}$$

Pour un intervalle spectral de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , la largeur de la fente intermédiaire est de l'ordre de 20 mm pour des réseaux de 1200 traits par millimètre et des collimateurs de 300 mm de focale. Si nous envisageons une fente d'entrée de 0,5 mm (ce qui correspond à une résolution de  $5 \text{ cm}^{-1}$  au niveau du spectrographe), nous obtenons :

$$\frac{\mathcal{C}_+}{\mathcal{C}_-} = \frac{2 \cdot 20}{0,5} = 80$$

L'utilisation d'un système soustractif donne donc un taux de lumière parasite beaucoup plus faible et se trouve par conséquent mieux adaptée aux problèmes posés par la spectrométrie Raman de basses fréquences.

## 2 - LE PREMONOCHROMATEUR DOUBLE APPLIQUE EN SPECTROGRAPHIE

La figure 2 donne le schéma de principe de ce prémonochromateur soustractif. Il est constitué de deux monochromateurs du type Littrow équipés chacun d'un réseau plan de 1200 traits par millimètre

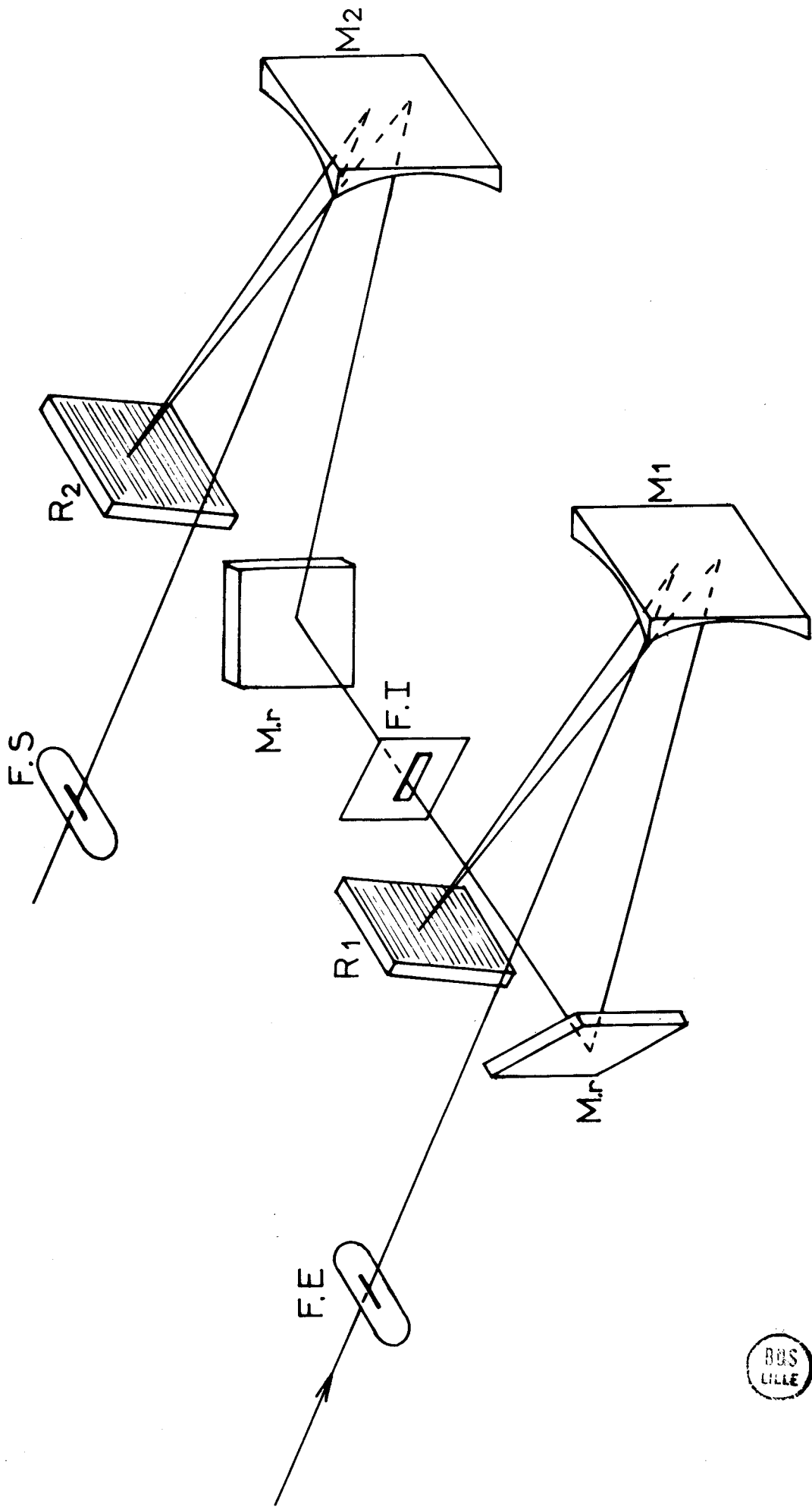


Fig 2 : Prémonochromateur double à dispersion nulle

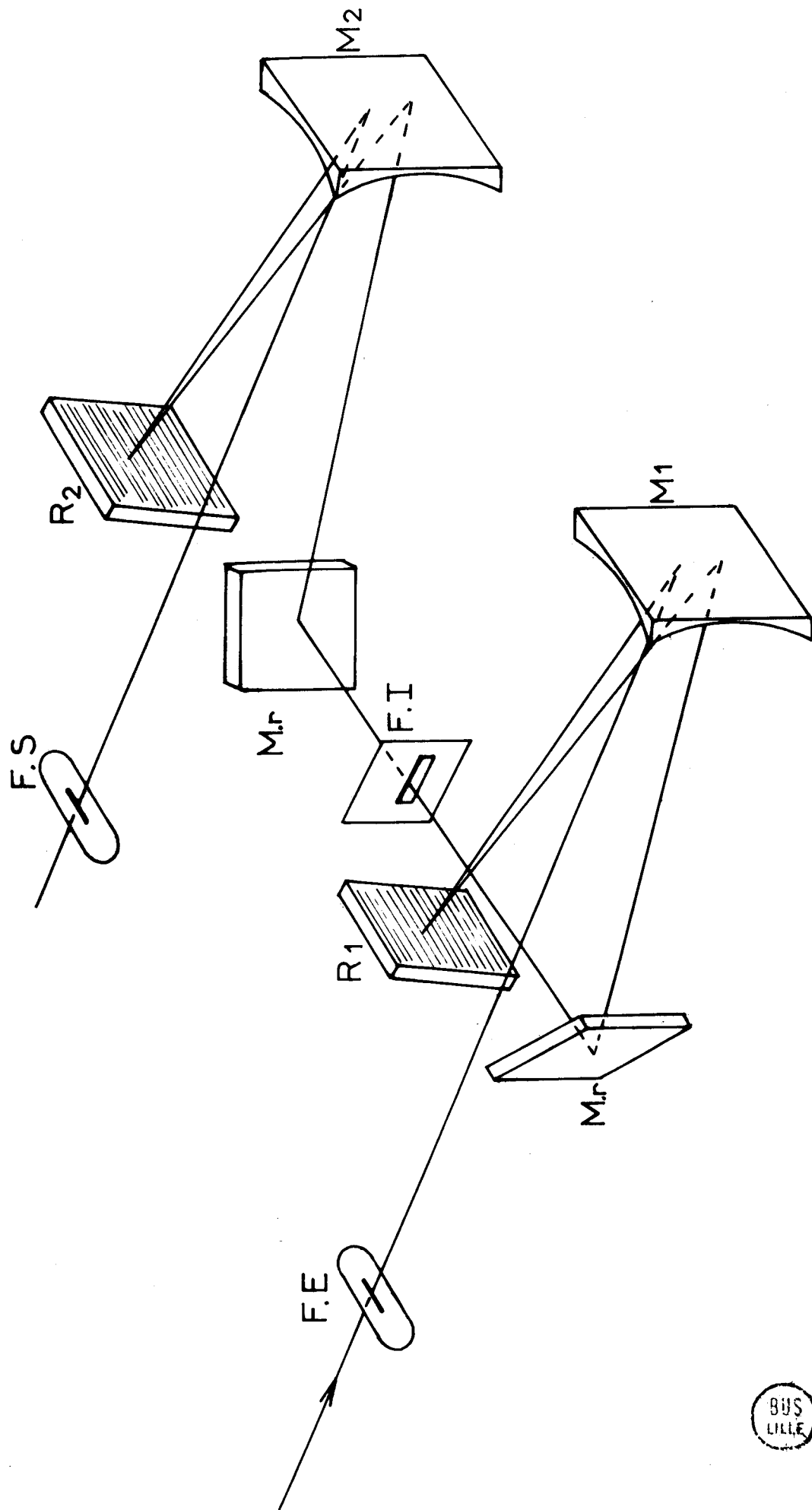


Fig 2 : Prémonochromateur double à dispersion nulle

et d'un collimateur de distance focale 300 mm et d'ouverture  $f/5$ . Le premier disperse la lumière diffusée par l'échantillon et le second recombine les radiations filtrées par la fente intermédiaire dont chacune des deux lèvres est conjuguée avec celles des fentes fines d'entrée et de sortie pour une longueur d'onde déterminée et joue le rôle de filtre optique "passe bas" ou "passe haut".

Un mécanisme commande l'ouverture simultanée des fentes d'entrée et de sortie, cette dernière étant utilisée comme fente d'entrée du spectrographe. L'intérêt de ce montage est de pouvoir limiter l'intervalle spectral utile et d'affaiblir très fortement la lumière parasite qui ne peut atteindre la fente de sortie que par diffusion sur les pièces optiques ou les montures. On sélectionne le domaine spectral en tournant les réseaux et on détermine la largeur de la bande passante en réglant l'ouverture de la fente intermédiaire. L'information utile est ensuite transmise, par l'intermédiaire d'une optique appropriée, de la fente de sortie du prémonochromateur au réseau du spectrographe (1).

Le spectrographe utilisé (figure 3) est équipé d'un réseau Bausch and Lomb de 1800 traits/mm que l'on peut faire pivoter pour enregistrer dans l'une ou l'autre des deux chambres photographiques dont on dispose :

- la première équipée d'un objectif à 4 lentilles, de focale 80 mm, d'ouverture effective  $f/1,1$  ;

- la seconde munie d'un objectif à 4 lentilles, de distance focale 250 mm, d'ouverture  $f/3,5$  donnant une dispersion réciproque de  $30 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  vers  $6500 \text{ \AA}$  avec une excellente résolution.

En utilisant ce dernier objectif, le spectre Raman de l'iode mercurique solide de structure quadratique, excité par la raie  $6328 \text{ \AA}$  d'un laser Hélium-Néon de 100 mW de puissance, est obtenu sur film Kodak HIE 135 avec une pose de l'ordre de 5 s. Nous mettons facilement en évidence les deux premières raies à  $18$  et  $30 \text{ cm}^{-1}$  avec un excellent contraste (2).

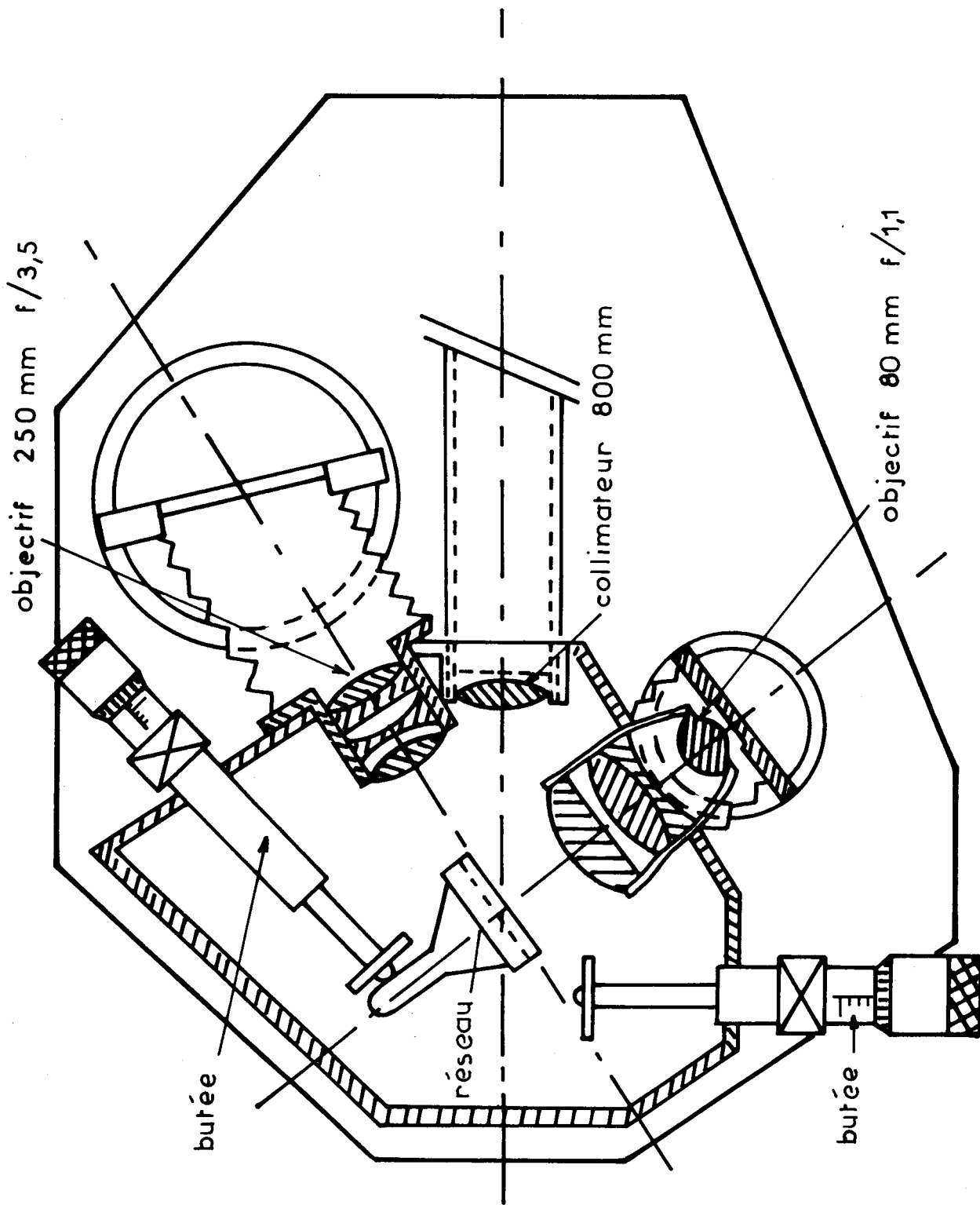


Fig 3: SPECTROGRAPHE

La figure 4 illustre bien l'intérêt de cet étage supplémentaire : nous avons enregistré le spectre Raman de  $\text{HgCl}_2$ , excité par la raie 5145 Å d'un laser Spectra-Physics à Argon ionisé, en utilisant le spectrographe sans prémonochromateur (Fig. 4 a). Le cliché est alors inexploitable du fait du haut niveau de lumière parasite et de la présence de "ghosts" masquant tout le domaine des basses fréquences. En utilisant le prémonochromateur, la raie Rayleigh peut alors être éliminée et l'on obtient facilement le spectre Raman de basses fréquences (Fig. 4 b).

Ce dispositif nous permet donc de descendre à quelques  $\text{cm}^{-1}$  de l'excitatrice et de mettre ainsi en évidence dans cette région spectrale, avec un excellent rapport signal/bruit, des phénomènes peu intenses en bénéficiant de l'accumulation sur plaque photographique (3). De plus, la photographie présente, par rapport à la mesure photoélectrique, l'avantage d'enregistrer simultanément tous les éléments spectraux.

### 3 - PREMONOCHROMATEUR SIMPLE A DOUBLE PASSAGE SOUSTRACTIF - APPLICATION AU SPECTROMETRE $\text{CH}_1$

Les résultats encourageants obtenus avec le dispositif décrit précédemment, nous ont amenés à réaliser un autre prémonochromateur de conception légèrement différente. La figure 5 en donne le schéma de principe. Il est constitué d'un simple monochromateur de type "Czerny-Turner" équipé d'un réseau Bausch and Lomb de 1220 traits/mm et d'ouverture f/5. La fente intermédiaire se situe dans le plan bissecteur d'un système de deux miroirs à  $45^\circ$  dont le rôle est de renvoyer sur le réseau, par l'intermédiaire du second collimateur, les radiations filtrées par la fente intermédiaire. Ce dispositif permet d'obtenir au niveau de la fente de sortie du prémonochromateur le signal utile, c'est-à-dire le signal total dont on a éliminé la majeure partie de la raie Rayleigh et les longueurs d'onde extérieures au domaine de travail. Un système de miroirs escamotables permet de filtrer ou non le signal suivant les conditions de travail. Les dimensions de



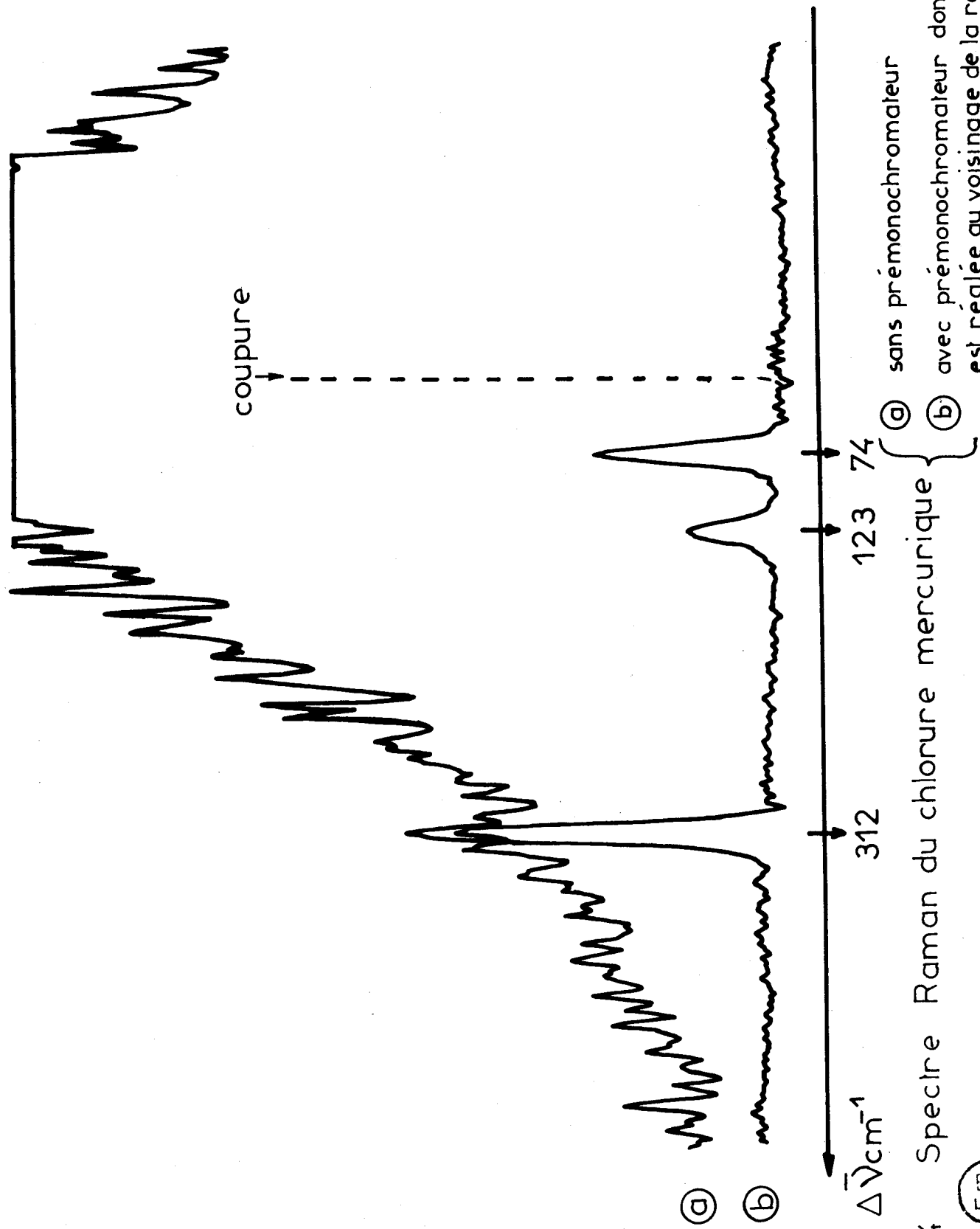


Fig:4 Spectre Raman du chlorure mercurique { (a) sans prémonochromateur  
 (b) avec prémonochromateur dont la coupure est réglée au voisinage de la raie Rayleigh

F. I

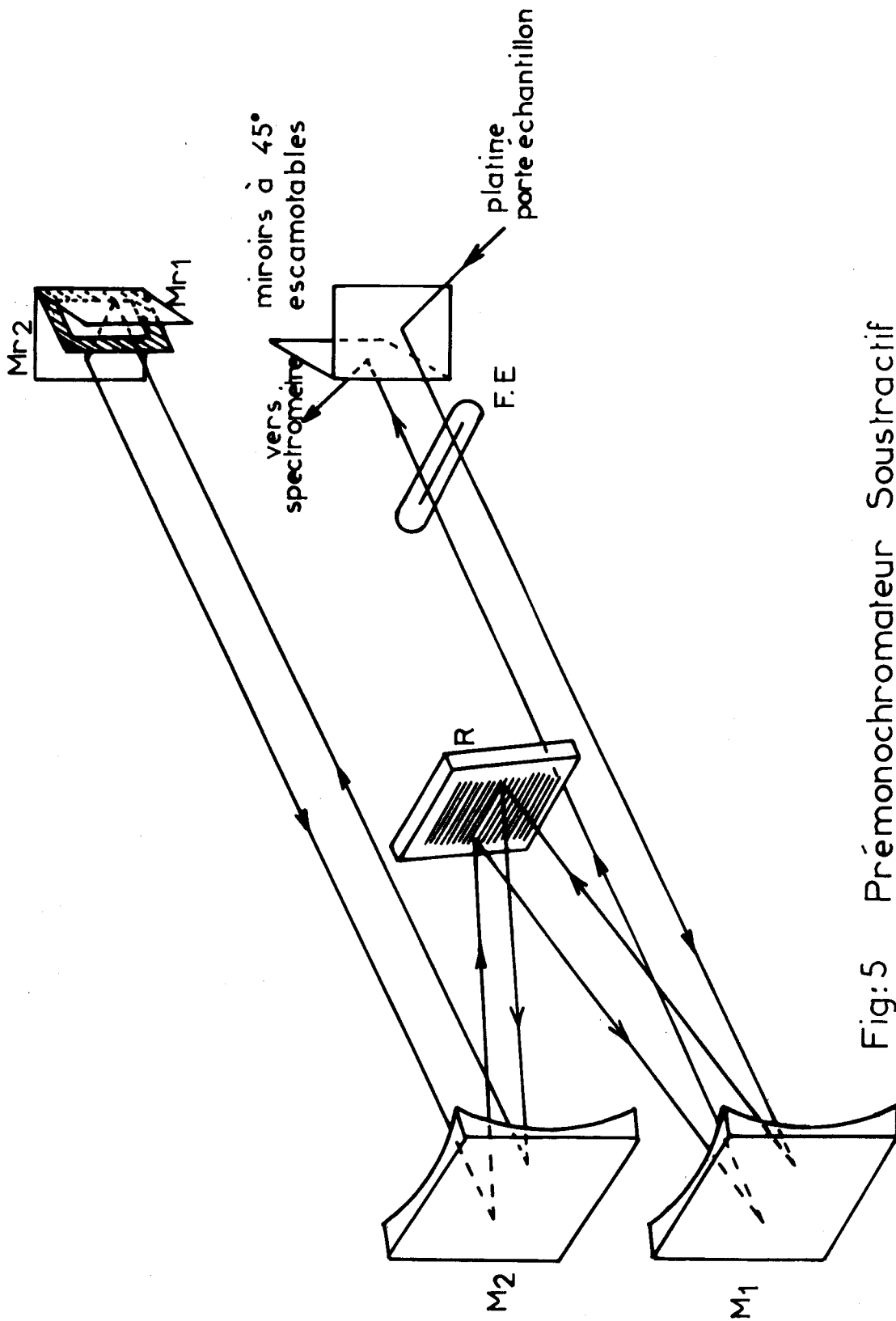


Fig:5 Prémonochromateur Soustractif

R : 1220 traits/mm

$M_1, M_2$  : 60 x 80mm f : 300mm



l'appareil ont été choisies de telle sorte qu'il puisse prendre la place de la platine équipant les spectromètres dont nous disposons au laboratoire.

Les spectres présentés par la suite ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre CODERG CH 1 équipé de ce prémonochromateur. Notre choix s'est porté sur ce type d'appareil car il ne comporte qu'un seul étage dispersif et ne permet pas à lui seul d'étudier les spectres Raman de basses fréquences d'échantillons polycristallins par exemple : il se trouve de ce fait tout indiqué pour montrer l'intérêt et les possibilités du prémonochromateur dans des cas semblables.

La figure 6 présente un enregistrement de bande passante pour un réglage donné de la fente intermédiaire du prémonochromateur : nous avons enregistré simultanément le spectre continu émis par une lampe à tungstène et la radiation  $6328 \text{ \AA}$  d'un laser Hélium-Néon. On peut noter la netteté de la coupure de ce filtre optique, tout à fait indispensable pour un appareil de ce type.

La figure 7 montre les enregistrements obtenus lorsqu'on coupe progressivement la raie  $6438 \text{ \AA}$  d'une lampe spectrale à Zn/Cd/Hg. Nous pouvons faire les mêmes remarques que précédemment et envisager la possibilité d'atténuer une raie intense pour mettre en évidence les raies faibles qui seraient sans cela noyées dans la lumière parasite.

Nous avons enregistré, à titre d'exemple, le spectre Raman de l'iodure mercurique en poudre (4), excité par la raie  $6328 \text{ \AA}$  d'un laser Hélium-Néon de 20 milliwatts de puissance ; cet échantillon se présente, à température ordinaire, sous forme d'une poudre polycristalline rouge, de structure quadratique, appartenant au groupe d'espace  $D_{4h}^{15}$  et présente deux raies de basses fréquences à  $18$  et  $30 \text{ cm}^{-1}$ .

La figure 8 montre l'enregistrement obtenu ; en éliminant presque totalement l'excitatrice, nous mettons facilement en évidence les deux premières raies attendues à  $18$  et  $30 \text{ cm}^{-1}$ .

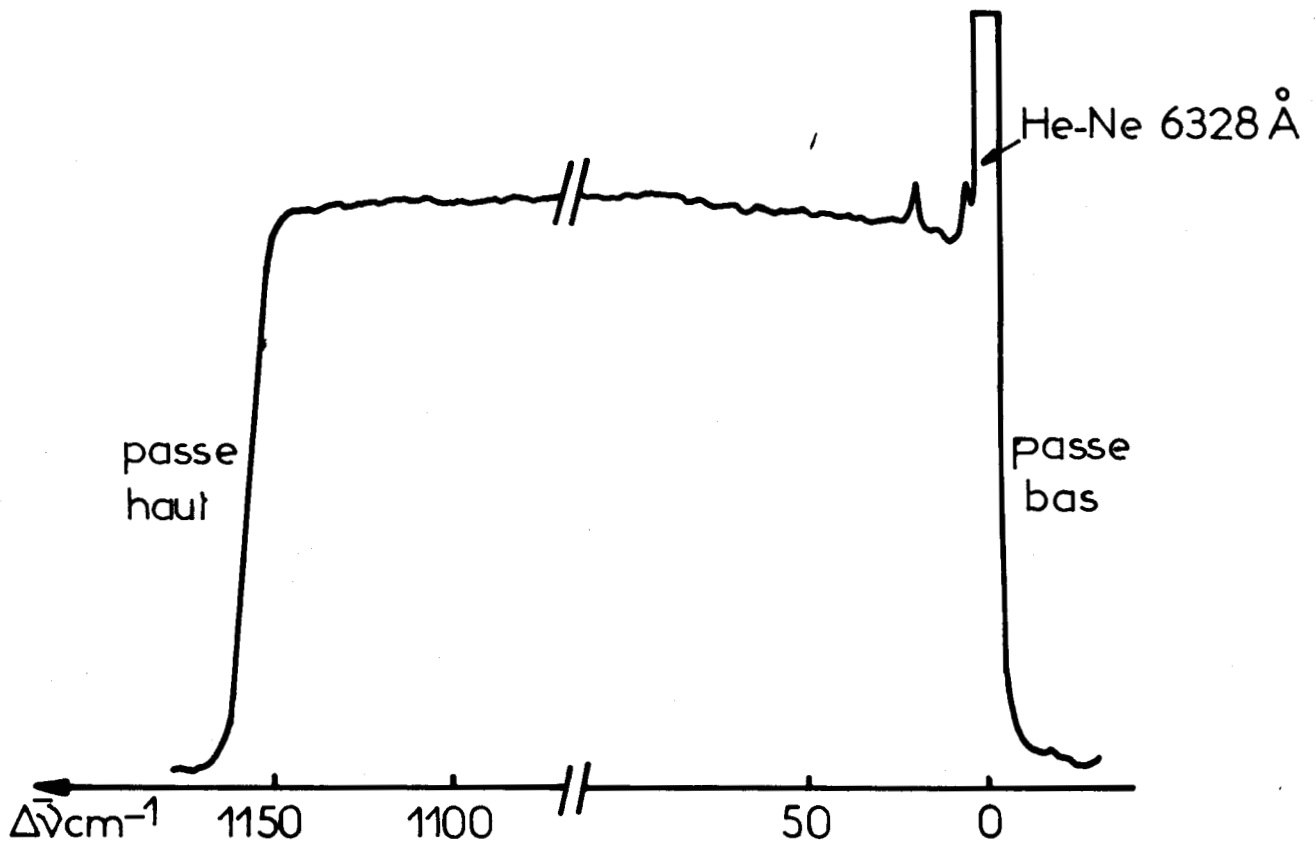


Fig:6 Exemple de bande passante du filtre optique

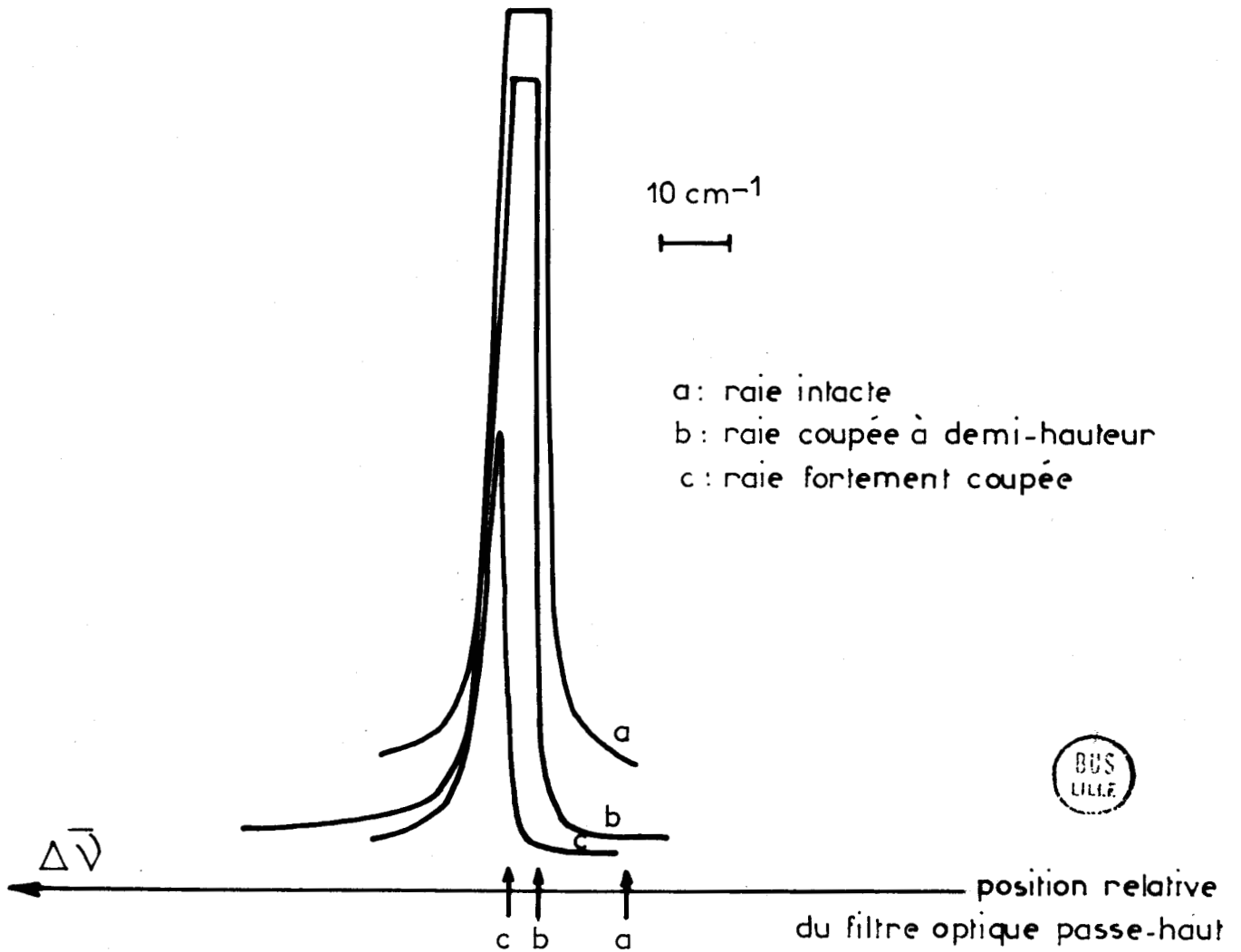


Fig:7 Exemple de coupure progressive d'une raie spectrale

Spectromètre Coderg CH<sub>1</sub>  
muni du prémonochromateur  
Excitatrice 6328Å 20mW  
Fente 4cm<sup>-1</sup>

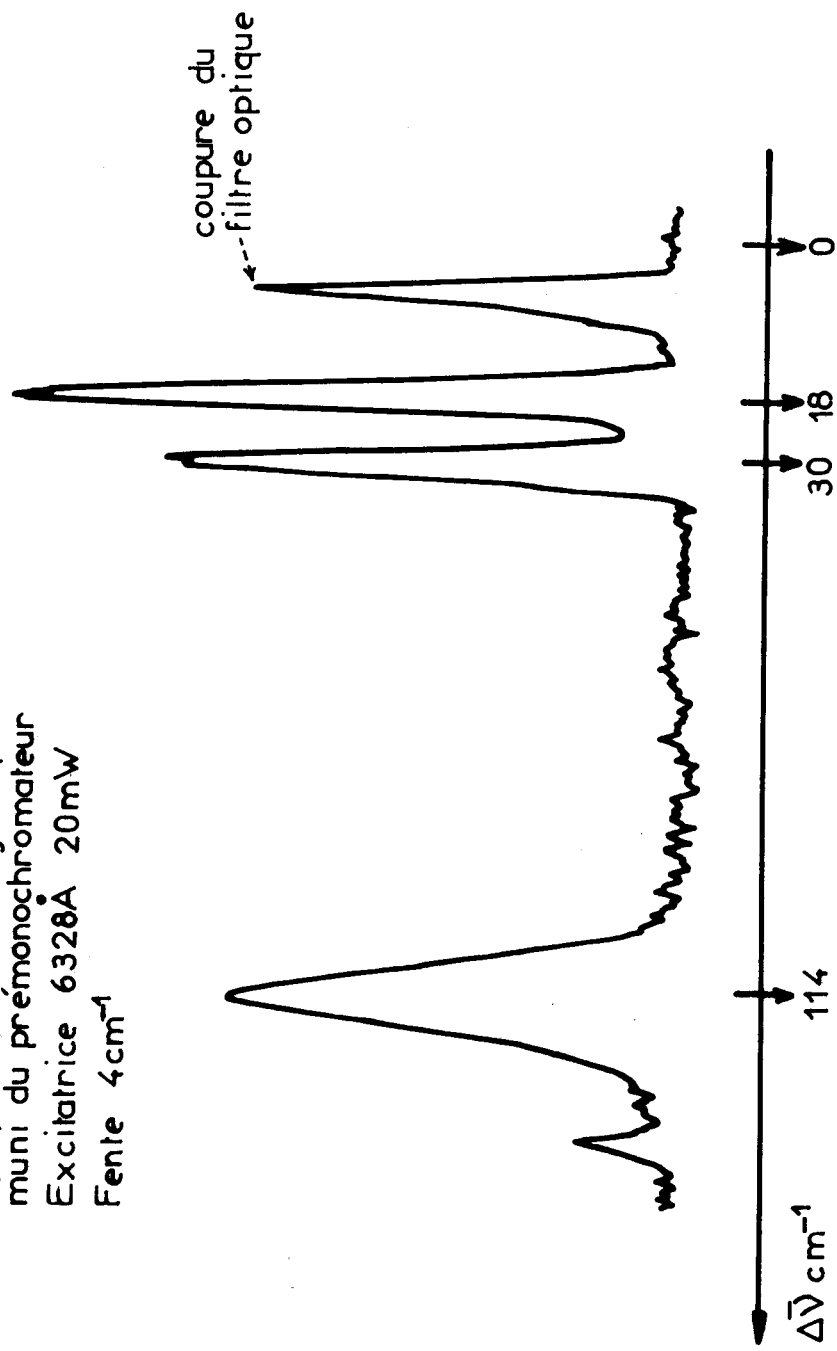


Fig:8 Spectre Raman de HgI<sub>2</sub>



Ce prémonochromateur, couplé à un spectromètre muni d'un simple monochromateur, nous a permis d'étudier les spectres Raman de basses fréquences de solides polycristallins et d'observer, pour de tels échantillons, des raies Raman à quelques  $\text{cm}^{-1}$  de la raie Rayleigh.

Nous avons reporté sur la figure 9, un diagramme donnant le rapport R d'intensité entre la lumière parasite instrumentale et les diffusions Rayleigh et Tyndall en fonction des fréquences Raman ( 5 ) et du type d'appareil utilisé. On voit nettement l'impossibilité d'étudier des échantillons à l'état de poudre au moyen d'un simple monochromateur.

Rapport R d'intensité entre la lumière parasite instrumentale et les diffusions RAYLEIGH et TYNDALL en fonction des fréquences Raman (d'après la réf. 5)

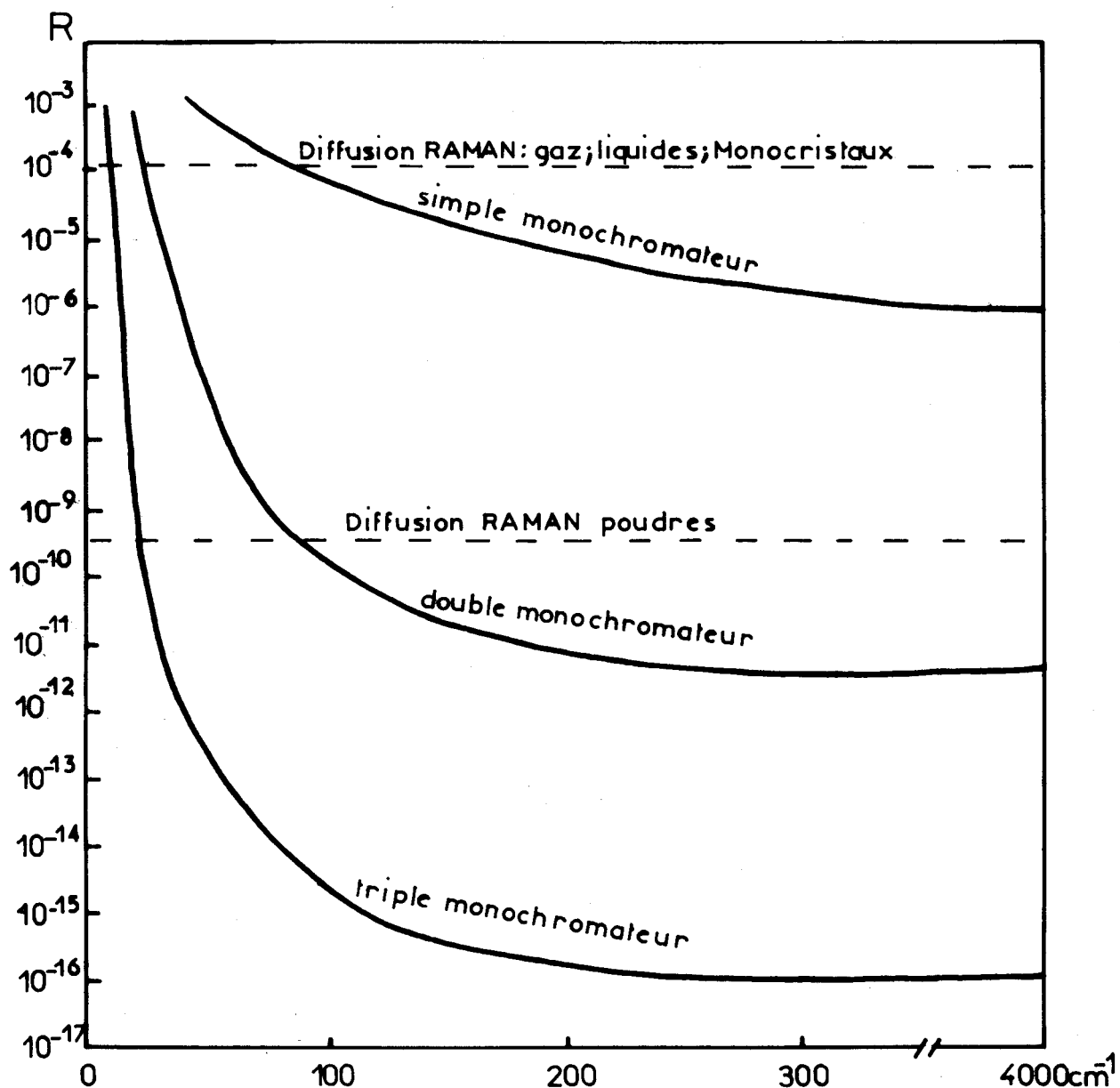


Fig: 9

Cette étude nous a permis de montrer qu'il était possible d'étendre au domaine des basses fréquences le champ d'application des spectromètres Raman munis d'un seul étage dispersif.

Quelques essais réalisés sur un double monochromateur CODERG PH 1, nous ont aussi prouvé que, même dans ce cas, l'utilisation d'un prémonochromateur soustractif pouvait être intéressante, surtout lorsqu'on étudie des échantillons solides très diffusants.

Cependant, les progrès réalisés dans la technologie des réseaux nous ont amenés à envisager l'étude de nouveaux monochromateurs simples et doubles dont les caractéristiques optiques permettraient d'éviter l'emploi de prémonochromateur en spectrométrie Raman.





Les défauts présentés par les réseaux gravés mécaniquement peuvent être très divers. Ils concernent d'une part les surfaces sur lesquelles les réseaux sont tracés, d'autre part, la forme, le parallélisme et l'équidistance des traits.

Les erreurs périodiques de position des traits sont parmi les plus importantes autant par leurs conséquences ("ghosts") que par les difficultés que l'on rencontre pour les éliminer. Ces "ghosts" sont des images des raies disposées par paires symétriques par rapport à la raie principale, à une distance qui croît en raison inverse du pas de l'erreur de tracé. Deux ghosts d'ordre opposé sont symétriques par rapport à la raie principale et ont même intensité, l'intensité de chaque ghost étant proportionnelle au carré de l'ordre du spectre.

En dehors des ghosts, on constate l'existence d'autres raies parasites, situées plus près de la raie principale que les précédentes et distribuées irrégulièrement : ce sont les raies "satellites" dues à des déformations non périodiques de la surface d'onde diffractée, produites elles-mêmes par des erreurs de position des traits ou des imperfections de la surface sur laquelle le réseau a été tracé.

Par ailleurs, des défauts aléatoires dans la position et la forme des traits, ainsi que les irrégularités inévitables de la surface des sillons, donne naissance à un flux de lumière diffusée qui croît rapidement avec la fréquence. L'élimination aussi parfaite que possible de la lumière diffusée est d'importance primordiale pour l'utilisation correcte des réseaux, notamment en spectroscopie Raman.

Enfin, le profil des sillons n'a jamais exactement la forme idéale souhaitée. Or, cette forme conditionne directement l'efficacité des réseaux et la répartition de l'énergie diffractée entre les différents ordres.

Dès lors, on conçoit aisément que les qualités d'un réseau vont dépendre de la méthode d'enregistrement adoptée et de la précision qu'on peut en attendre.

- Les réseaux holographiques :

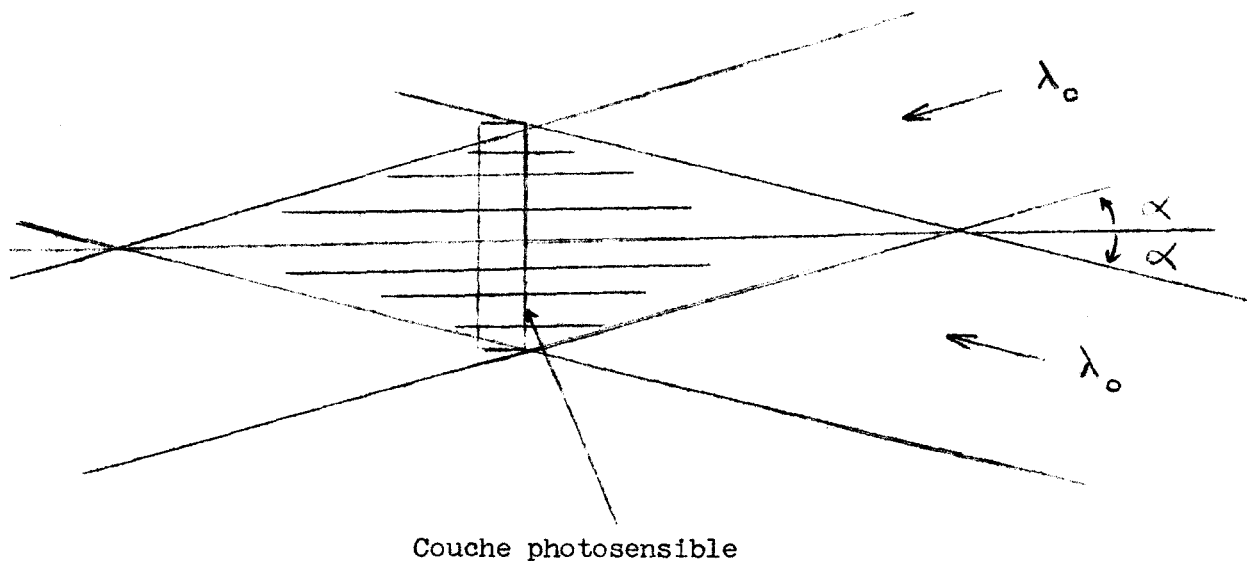
La possibilité théorique d'obtenir de tels réseaux a été mentionnée dès l'origine du laser. Cette nouvelle méthode de production de réseaux a été développée et mise au point dans les laboratoires de la Société Jobin & Yvon à partir de travaux effectués par A. Labeyrie et J. Flamand (6).

Dans son principe, la méthode consiste à enregistrer dans l'épaisseur d'une couche photosensible d'un type particulier, un système de franges d'interférences dont le pas a été rendu égal à celui du réseau que l'on veut réaliser. Un traitement chimique fait alors apparaître, par dissolution sélective à la surface du support, un relief modulé qui constitue les sillons du réseau. Par métallisation sous vide de cette surface, on obtient un réseau par réflexion analogue aux réseaux classiques.

Divers revêtements métalliques et diélectriques peuvent être déposés sur le réseau suivant le domaine spectral dans lequel on compte l'employer. La méthode holographique permet de graver un réseau sur une surface de forme à peu près quelconque, en particulier sur un support sphérique concave.

Si on se réfère aux normes de fabrication de la Société Jobin & Yvon, on peut engendrer différents types de réseaux holographiques suivant le mode d'éclairage utilisé.

Dans le cas des réseaux holographiques plans ou concaves de type I, les deux faisceaux sont parallèles et symétriques par rapport à la normale au réseau comme le montre le schéma suivant :



Les réseaux concaves de ce type ont exactement les mêmes aberrations que les réseaux concaves gravés mécaniquement. Ils peuvent cependant être préférés à ces derniers dès l'instant où le niveau de lumière parasite ou le rapport signal/bruit sont d'importants facteurs.

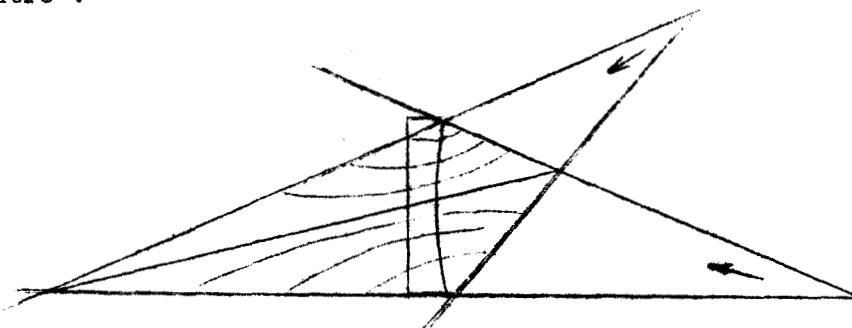
Si on se place dans le cas de ce schéma, la distance "a" entre deux franges successives (pas du réseau) est donnée par la relation :

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \alpha}$$

où  $\lambda$  représente la longueur d'onde utilisée pour engendrer le réseau.

En faisant varier  $\alpha$ , on obtient différents pas. Comme la valeur  $a = \frac{\lambda}{2 \sin \alpha}$  est une constante du réseau dont le maximum théorique est obtenu pour  $\alpha = 90^\circ$ , le pas minimum que l'on peut obtenir est  $\frac{\lambda}{2}$ .

Dans le cas des réseaux holographiques concaves de type II et III, les faisceaux ne sont pas parallèles comme l'indique le schéma ci-contre :



#### - Réseaux de type II :

Il est possible de réaliser par holographie des réseaux concaves fonctionnant sur le cercle de Rowland. Le spectre est alors, comme dans le cas classique, toujours dépourvu de coma mais l'astigmatisme peut être fortement réduit dans de larges intervalles spectraux. On peut donc utiliser un réseau holographique concave de type II de la même façon qu'un réseau concave gravé possédant les mêmes caractéristiques, c'est-à-dire sur le cercle de Rowland, et on bénéficie alors de la correction des aberrations.

- Réseaux de type III :

La théorie de ce nouveau type de réseau montre qu'il bénéficie de propriétés entièrement nouvelles par rapport aux réseaux concaves classiques. En effet, ces derniers travaillent en général sur le cercle de Rowland où la surface d'onde est alors entâchée d'un fort astigmatisme ; le réseau holographique concave, au contraire, peut être rendu parfaitement stigmatique pour trois longueurs d'onde et cela quelle que soit l'ouverture numérique à laquelle il travaille. Deux de ces longueurs d'onde sont liées à la longueur d'onde  $\lambda_0 = 4880 \text{ \AA}$  servant à l'enregistrement du réseau. Si la troisième  $\lambda_H$  peut être choisie arbitrairement, la configuration d'enregistrement du réseau nous impose alors la valeur du pas "a". Entre ces points stigmatiques, la qualité du spectre se dégrade légèrement mais le taux d'aberration peut rester dix fois inférieur à celui d'un réseau classique travaillant sur le cercle de Rowland. Le lieu du spectre ( focale tangentielle ) n'est plus le cercle de Rowland mais une courbe en forme d'S ( figure 10 ).

Si on appelle D, C, H, les points de stigmatisme, la théorie montre que ces trois points sont alignés et déterminent le lieu de la focale sagittale. Il faut remarquer qu'il n'y a stigmatisme qu'en ces points et à condition de placer la source à analyser en l'un d'eux. Le point D est toujours choisi au centre de courbure du réseau.

Soit  $\lambda_H = m \lambda_0$  la longueur d'onde de stigmatisme en H lorsque la source est en D. On a alors les relations :

$$\sin \gamma = \frac{\lambda_0}{a} ; DC = \frac{R}{m} ; DH = m.R$$

avec :

- a : pas du réseau
- R : rayon de courbure
- $\lambda_0$  : longueur d'onde servant à l'enregistrement du réseau.

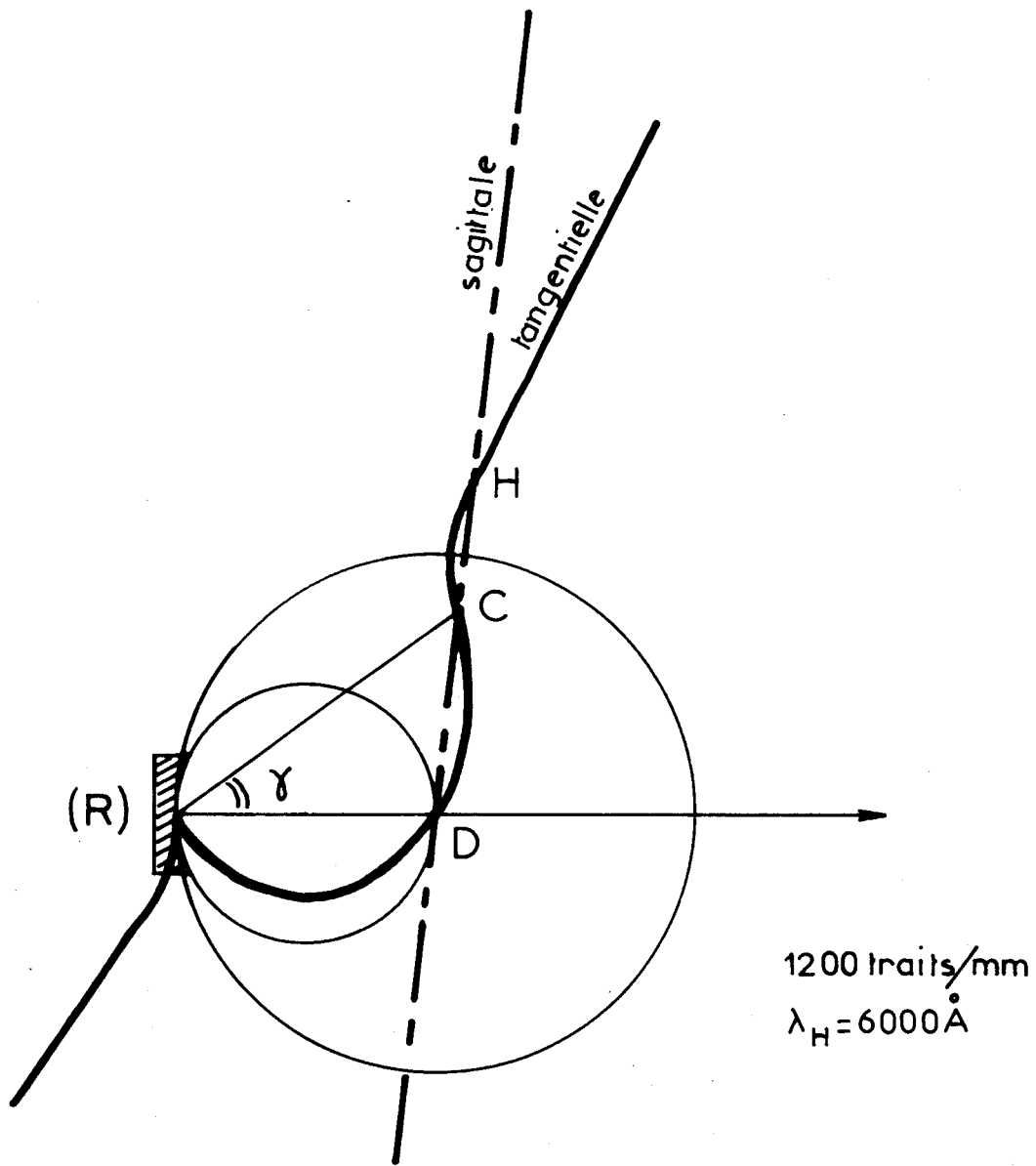


Fig: 10

Courbes focales en forme d'S pour C à l'extérieur du cercle de Rowland.



Le réseau étant réalisé, les diverses longueurs d'onde de stigmatisme sont indiquées par le tableau suivant :

Position Source / Position Stigmatisme	D	C	H
D	$\lambda = 0$ ordre 0	$\lambda = \frac{\lambda_0}{k}$	$\lambda = \frac{m \lambda_0}{k}$
C	$\lambda = \frac{\lambda_0}{k}$	$\lambda = \frac{2 \lambda_0}{k}$	$\lambda = \frac{(m+1) \lambda_0}{k}$
H	$\lambda = \frac{m \lambda_0}{k}$	$\lambda = \frac{(m+1) \lambda_0}{k}$	$\lambda = \frac{2m \lambda_0}{k}$

k : ordre du spectre auquel on s'intéresse ;  
 m : peut être choisi quelconque inférieur à  $\frac{2000}{N}$  avec  
 N = nombre de traits par millimètre.

En outre, grâce à l'emploi d'ordinateurs et de programmes appropriés, la Société Jobin & Yvon est capable d'étudier de nouvelles configurations d'enregistrement afin de répondre à toute demande spécifique (réseaux de type IV).

- Propriétés des réseaux holographiques - Comparaison avec les réseaux classiques.

Depuis leur apparition sur le marché, les réseaux holographiques ont fait l'objet de nombreuses études (7, 8, 9, 10) qui ont abouti à mieux en connaître les propriétés et les paramètres utiles. Nous ne ferons que résumer les résultats de ces études, notamment celles réalisées par l'équipe du Professeur Petit (11, 12) qui a travaillé en collaboration avec l'équipe de recherche de la Société Jobin & Yvon.

L'efficience des réseaux holographiques est liée à la forme et à la profondeur des sillons. Si on note  $\lambda$  le centre du domaine spectral étudié, l'efficience maximale du réseau dépend du paramètre  $\frac{\lambda}{a}$  ; de plus, comme  $\sin \alpha + \sin \beta = \frac{k\lambda}{a}$ , ce paramètre est toujours inférieur à 2.

La forme des sillons, liée à la valeur du rapport  $\frac{\lambda}{a}$ , est choisie pour obtenir le maximum d'efficience dans le domaine spectral que l'on désire étudier. Si la résolution recherchée n'impose pas la valeur de "a", pas du réseau, on peut aussi choisir ce dernier paramètre afin d'augmenter davantage l'efficience. Par exemple, dans le cas où  $0,8 \leq \frac{\lambda}{a} \leq 1,7$ , des efficacités relatives maximales supérieures à 60 % sont généralement garanties.

Comme nous l'avons signalé précédemment, la présence de "ghosts" dans les réseaux gravés est due à une erreur périodique dans le pas ; le procédé même de fabrication du réseau holographique élimine toute erreur de tracé, aussi le taux de "ghosts" est-il rigoureusement nul.

Pour la même raison, la lumière parasite consécutive aux erreurs aléatoires dans la position des traits est inexistante.

Du fait de l'absence de "ghosts" et de leur très faible taux de lumière parasite, les réseaux holographiques ont un rapport signal/bruit plus favorable que les réseaux gravés.

Les effets polarisants prévus par la théorie électromagnétique de la diffraction se retrouvent pour le réseau holographique ; les courbes d'efficacité spectrale en lumière polarisée parallèlement ou perpendiculairement aux traits du réseau (Fig. 11) présentent des maxima décalés, ces courbes pouvant atteindre séparément des valeurs très élevées (de l'ordre de 80 à 90 %), l'efficacité moyenne du réseau en lumière naturelle restant de l'ordre de 40 à 50 % sur un large intervalle spectral.



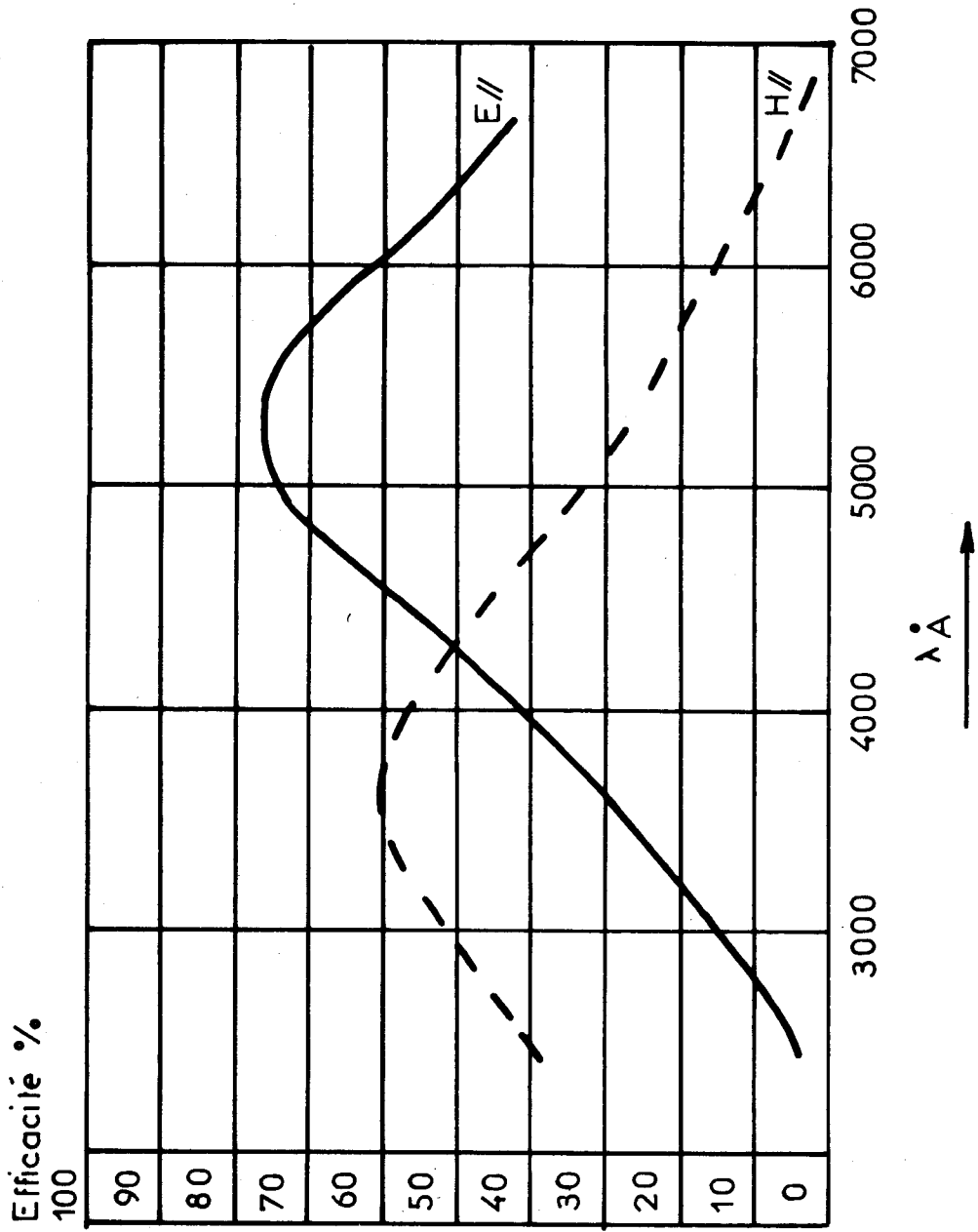


Fig:11 Exemples de courbes spectrales d'efficacité d'un réseau holographique

L'apparition sur le marché de ce nouveau type de disperseur a immédiatement attiré notre attention. Les propriétés attribuées aux réseaux holographiques :

- taux de "ghosts" nul ;
- lumière parasite très faible ;

répondent en effet parfaitement aux exigences de la spectrométrie Raman.

L'étude bibliographique faite sur ce type de réseau nous a montré que les publications traitaient toujours de leur utilisation dans l'ultraviolet ( 13, 14, 15, 16).

Comme il n'y avait, à notre connaissance, aucune étude semblable réalisée dans le domaine de la spectrométrie Raman-Laser où les radiations excitatrices appartiennent au domaine visible, nous avons orienté nos travaux dans ce sens.

- . Chapitre III . -

UTILISATION DES RESEAUX HOLOGRAPHIQUES CONCAVES

-----

EN SPECTROGRAPHIE RAMAN

-----

Depuis quelques années, on assiste à un développement de plus en plus complexe des monochromateurs utilisés en spectrométrie Raman. Après les doubles sont apparus les triples monochromateurs (17) aux performances remarquables mais d'une grande complexité et d'un prix élevé.

La réduction de la lumière diffusée, l'atténuation des ghosts et des images parasites sont à l'origine du développement de tels appareils. Nous avons cependant été surpris de constater que les propriétés remarquables des réseaux holographiques (taux de "ghosts" nul, lumière parasite très faible) n'aient pas attiré davantage l'attention des constructeurs.

En effet, ce type de disperseur, commercialisé depuis de nombreuses années, n'est que rarement utilisé dans les appareils actuels. Dans la majorité des cas, les utilisateurs ont simplement remplacé les réseaux interférométriques dans les doubles monochromateurs par des réseaux holographiques plans, ce qui a pour effet de faire disparaître les "ghosts" mais de réduire assez peu le fond continu. En effet, dans les monochromateurs, la diffusion parasite, au

niveau où elle est mesurée en spectrométrie Raman, provient plus de l'ensemble des pièces constituant le spectromètre (fentes, miroirs, lentilles....) que des réseaux.

Il nous a semblé que pour mettre en évidence les extraordinaires qualités des réseaux holographiques en spectrométrie Raman, il était nécessaire de construire des appareils dans lesquels, mis à part le réseau, il n'y avait pas de pièces optiques entre les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur.

Les réseaux holographiques plans qui nécessitent, comme les réseaux classiques, un collimateur d'entrée et un objectif à lentilles ou à miroirs, ne se prêtent pas à un tel montage.

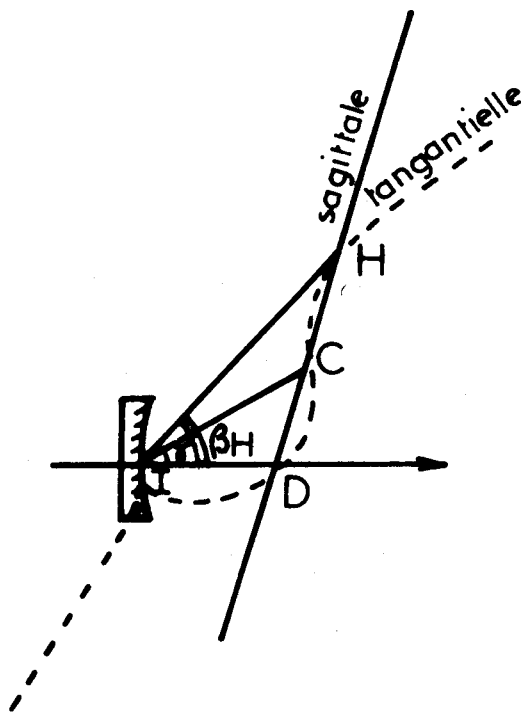
Seul un monochromateur à réseau holographique concave peut être réalisé sur de tels critères c'est-à-dire ne comporter qu'un réseau et deux fentes ; les qualités intrinsèques du disperseur sont ainsi conservées.

Nous avons donc étudié au laboratoire plusieurs réseaux holographiques concaves Jobin & Yvon en vue de les utiliser dans des spectromètres d'un type nouveau.

#### I - RESEAU HOLOGRAPHIQUE CONCAVE JOBIN & YVON "90 HC 51 III"

Ce réseau de type III a été étudié dans un montage spectrographique (18) respectant les caractéristiques précisées par le constructeur et qui correspondent aux conditions dans lesquelles le réseau a été engendré (Fig. 12). Suivant cette configuration, nous avons stigmatisme au point C pour la longueur d'onde 4880 Å lorsque la source est en D, centre de courbure du réseau, comme l'indique le tableau suivant.

position de la source points de stigmatisme	D	C	H
D	0 Å	4880 Å	7000 Å
C	4880 Å	9760 Å	11850 Å
H	7000 Å	11850 Å	14000 Å



D : centre de courbure du réseau

$ID = R = 500 \text{ mm}$

D, C, H : points de stigmatisme

$\lambda_H$  : longueur d'onde de stigmatisme en H

$\lambda_0$  : longueur d'onde servant à l'enregistrement du réseau

$\lambda_H = m\lambda_0$  (quand la source est en D) et

$\sin \alpha = \frac{\lambda_0}{a}$ ,  $DC = \frac{R}{m}$ ,  $DH = m.R$

avec :

a = pas du réseau

R = rayon de courbure du réseau

$\lambda_0 = 4880 \text{ Å}$

1200 traits/mm

$\lambda_H = 7000 \text{ Å}$

$m = 1,43$



Fig :12 Caractéristiques du réseau "90 HC 51 III"

- Etude de l'appareillage :

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 13.

Il comprend :

- une platine porte-échantillon ;
- une optique de transfert ;
- et le spectrographe, qui ne comporte d'autre optique que le réseau ouvert à  $f/8,5$ . La fente d'entrée a été positionnée en D et la chambre photographique centrée sur le point C, avec :

$$ID = R = 500 \text{ mm} ; DC = \frac{R}{m} = 350 \text{ mm} ; \sin \delta = \frac{\lambda_c}{a} = 0,5856 \text{ soit } \delta = 35^\circ 50'$$

Un montage point-trait-plan assure trois degrés de liberté au support de la plaque photographique. Plusieurs clichés de lampes spectrales (Zn/Cd/Hg, Ar, Rb) ont été enregistrés pour déterminer avec précision le lieu du spectre autour du point C.

En C, la courbe représentant la focale tangentielle passe par un point d'inflexion et il nous a paru intéressant d'estimer le domaine spectral exploitable autour de ce point lorsque le réseau est utilisé en montage spectrographique. Les différents clichés enregistrés nous ont permis de déterminer un domaine d'une largeur de l'ordre de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , centré sur  $\lambda_0 = 4880 \text{ \AA}$ , où la qualité du spectre est suffisante pour une bonne exploitation des clichés.

- Résultats expérimentaux :

Les spectres présentés ont été enregistrés au moyen du spectrographe décrit ci-dessus en utilisant comme raie excitatrice la radiation  $4880 \text{ \AA}$  d'un laser Spectra-Physics 164 AC à Argon ionisé. La transcription sur **papier** du spectre obtenu sur le film est réalisée au moyen d'un microdensitomètre JOYCE MK 11.

Rappelons que cet appareil est basé sur un système à double faisceau lumineux : la lumière émise par une source unique est divisée en deux faisceaux, l'un passant à travers l'objet à analyser, l'autre à travers un coin optique.

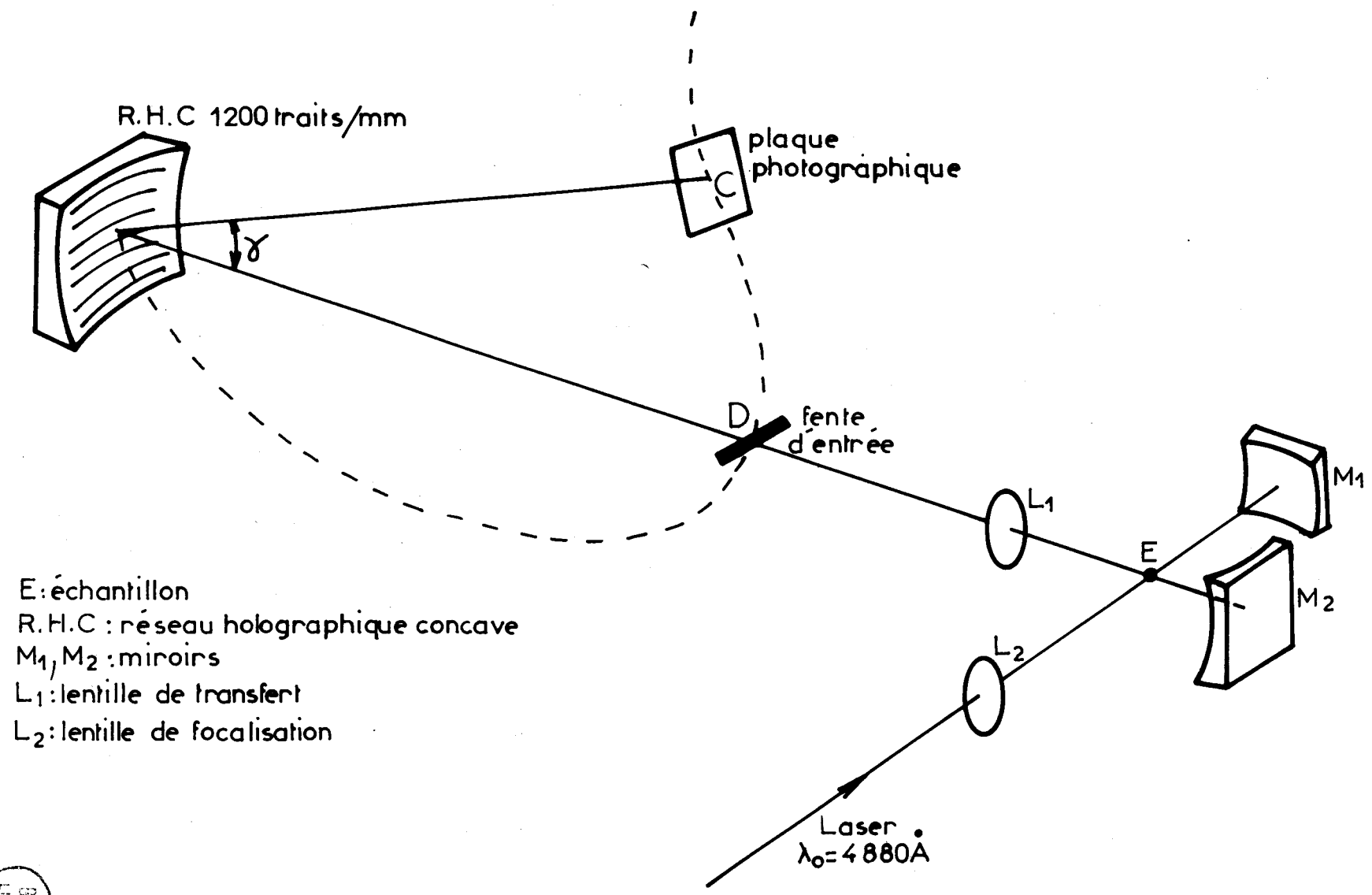


Fig:13 Dispositif expérimental

Ce sont ces deux faisceaux qui éclairent alternativement le photomultiplicateur. A la sortie du photomultiplicateur, on recueille un signal dont l'amplitude est fonction du déséquilibre. Ce signal est amplifié et soumis à un servomoteur qui commande le déplacement de l'atténuateur optique (coin optique) pour rétablir l'équilibre des éclairagements sur le photomultiplicateur.

Une plume suit le déplacement du coin optique et retranscrit le spectre réalisé.

Cet appareil est muni d'une fente d'entrée réglable et le choix judicieux de la densité optique du coin utilisé permet de sélectionner une largeur de fente compatible avec la résolution recherchée. Les objectifs sont interchangeables et permettent des grossissements jusqu'à x 400.

Nous avons testé le spectrographe décrit ci-dessus en étudiant quelques échantillons liquides et solides. Les résultats obtenus sont comparés à ceux que l'on peut tirer, dans les mêmes conditions, d'un spectrographe muni d'un réseau gravé mécaniquement.

- Cas des échantillons liquides :

Le spectre Raman du mélange tétrachlorure de carbone-chloroforme présenté à la figure 14 montre que les clichés obtenus sont exploitables dans le domaine  $0 - 500 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui ne paraît pas évident à priori lorsqu'on regarde la courbe représentant le lieu du spectre dans le cas d'un réseau holographique de type III.



R.H.C " 90 HC 51 III "

1200 traits/mm

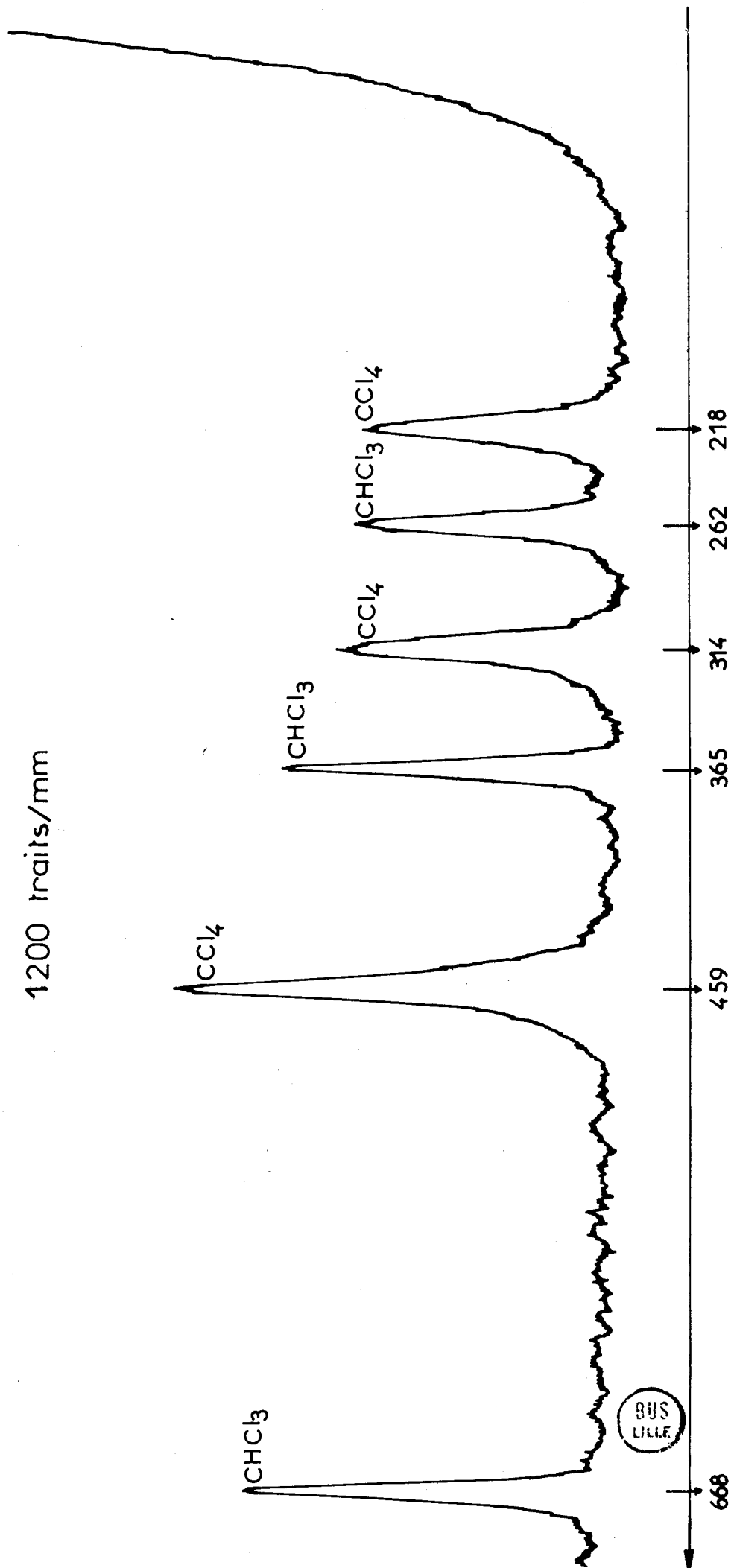


Fig 14: Spectre Raman du mélange  $\text{CCl}_4 + \text{CHCl}_3$

La figure 15 montre l'enregistrement de la structure isotopique de la raie de vibration totalement symétrique du trichlorure de bore à  $471 \text{ cm}^{-1}$  : trois des quatre composantes attendues y sont facilement mises en évidence ; les écarts en nombres d'ondes sont de  $4 \text{ cm}^{-1}$  environ.

Les performances du réseau holographique sont comparables à celles du réseau classique du point de vue de la résolution et de la dispersion. Il faut cependant préciser que pour la courbe de dispersion présentée sur la figure 16 la linéarité n'est qu'apparente : cette approximation ne se justifie que dans des domaines spectraux inférieurs à  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

- Cas des échantillons solides :

Les échantillons solides présentent des raies Raman de basses fréquences qui peuvent difficilement être observées au moyen d'un spectrographe classique en raison du taux de lumière parasite trop élevé et des "ghosts". Nous avons enregistré, à titre d'exemple, le spectre Raman du bromure mercurique en poudre en masquant la raie excitatrice pour éviter le halo qui en résulterait sur la plaque photographique. L'absence de "ghosts" et le très faible taux de lumière parasite (voisin de  $10^{-6}$  à  $50 \text{ cm}^{-1}$  de la raie Rayleigh) permettent de mettre facilement en évidence la première raie à  $57 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 17). Dans les mêmes conditions, avec le spectrographe classique décrit au chapitre I, il est impossible d'observer des fréquences aussi basses (Fig. 4 a).

De ces premiers résultats, nous avons pu conclure que l'emploi de réseaux holographiques concaves semblait particulièrement indiqué en spectrographie Raman. Nous avons donc poursuivi ce travail en comparant des réseaux holographiques différents par leurs rayons de courbure, leurs nombres de traits et leurs configurations d'enregistrement afin de définir les paramètres les mieux adaptés à la spectrographie Raman pour diverses longueurs d'onde excitatrices.

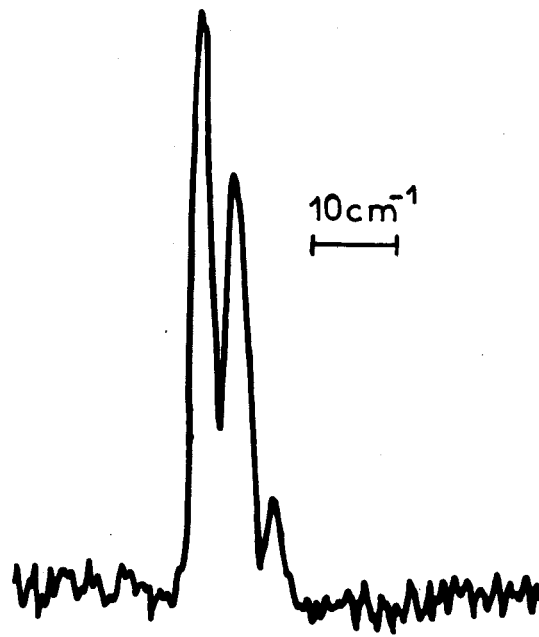


Fig:15 Structure isotopique de la raie  $471\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{BCl}_3$

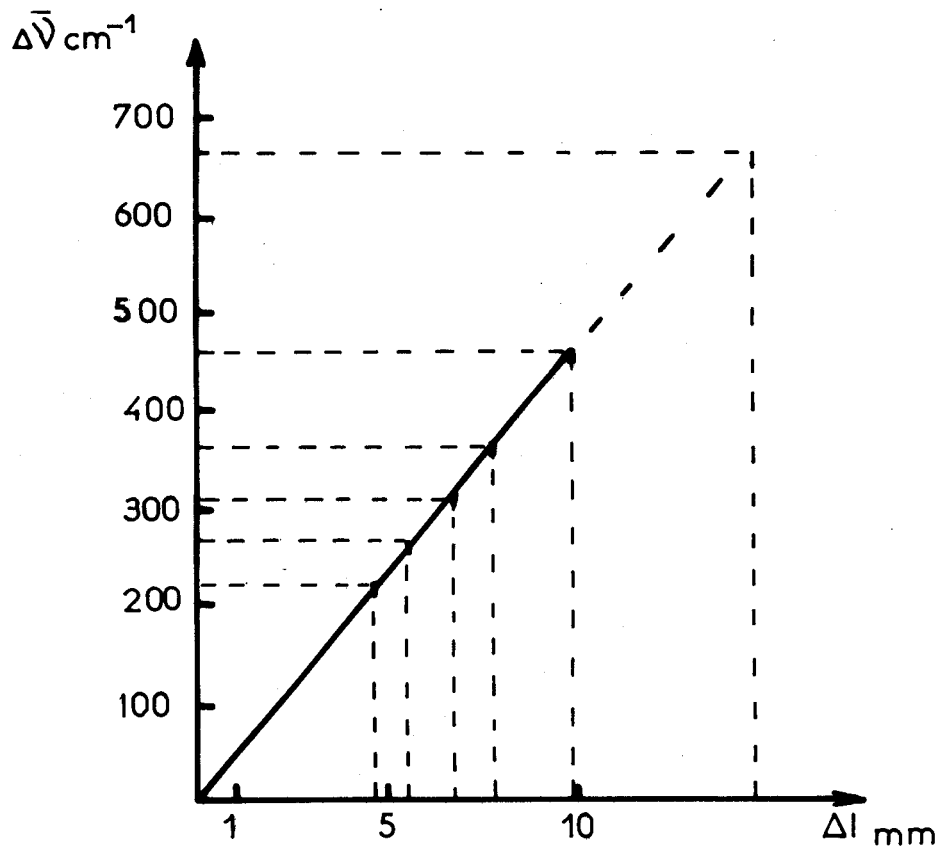


Fig:16 Courbe de dispersion

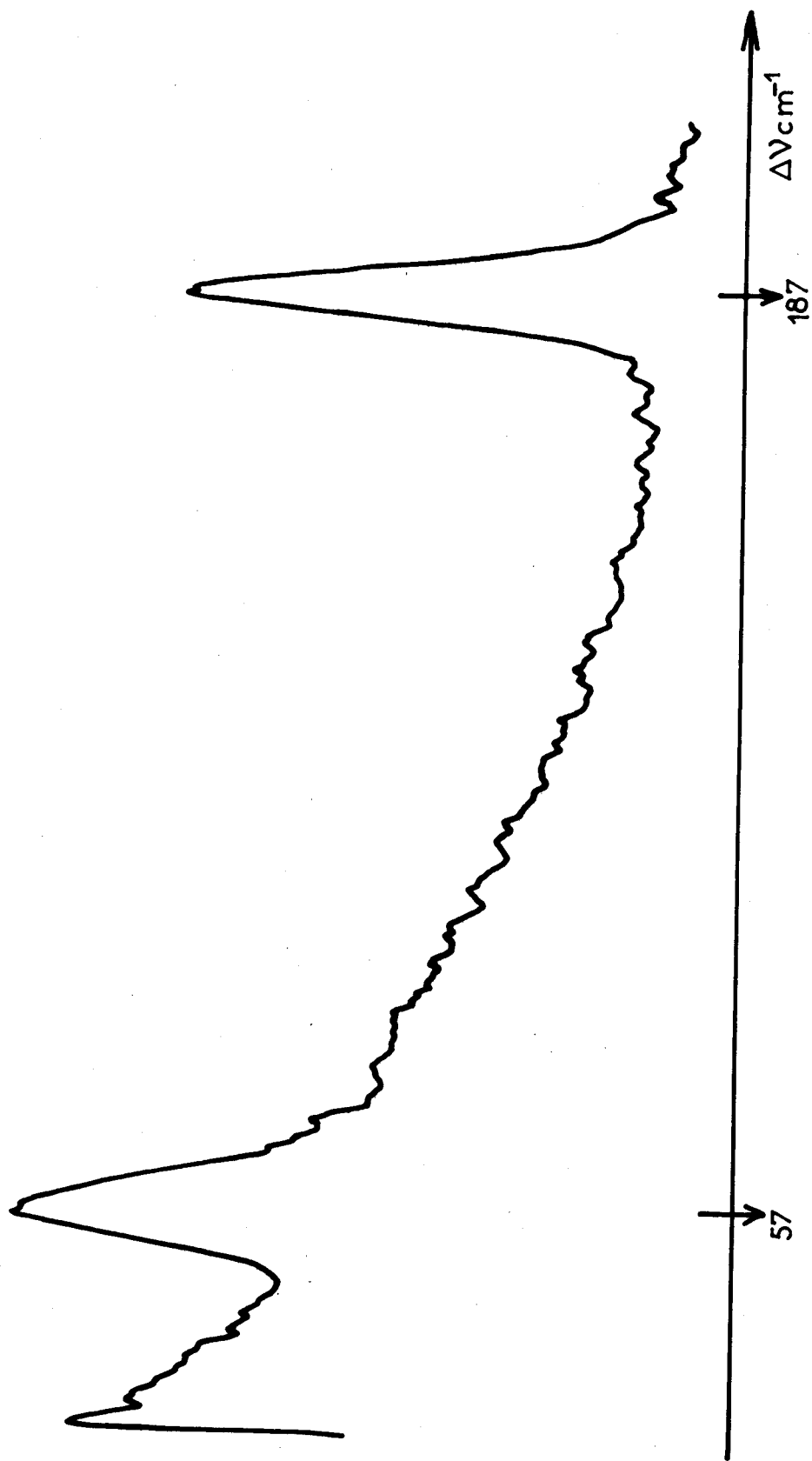


Fig:17 Spectre Raman de HgBr<sub>2</sub>



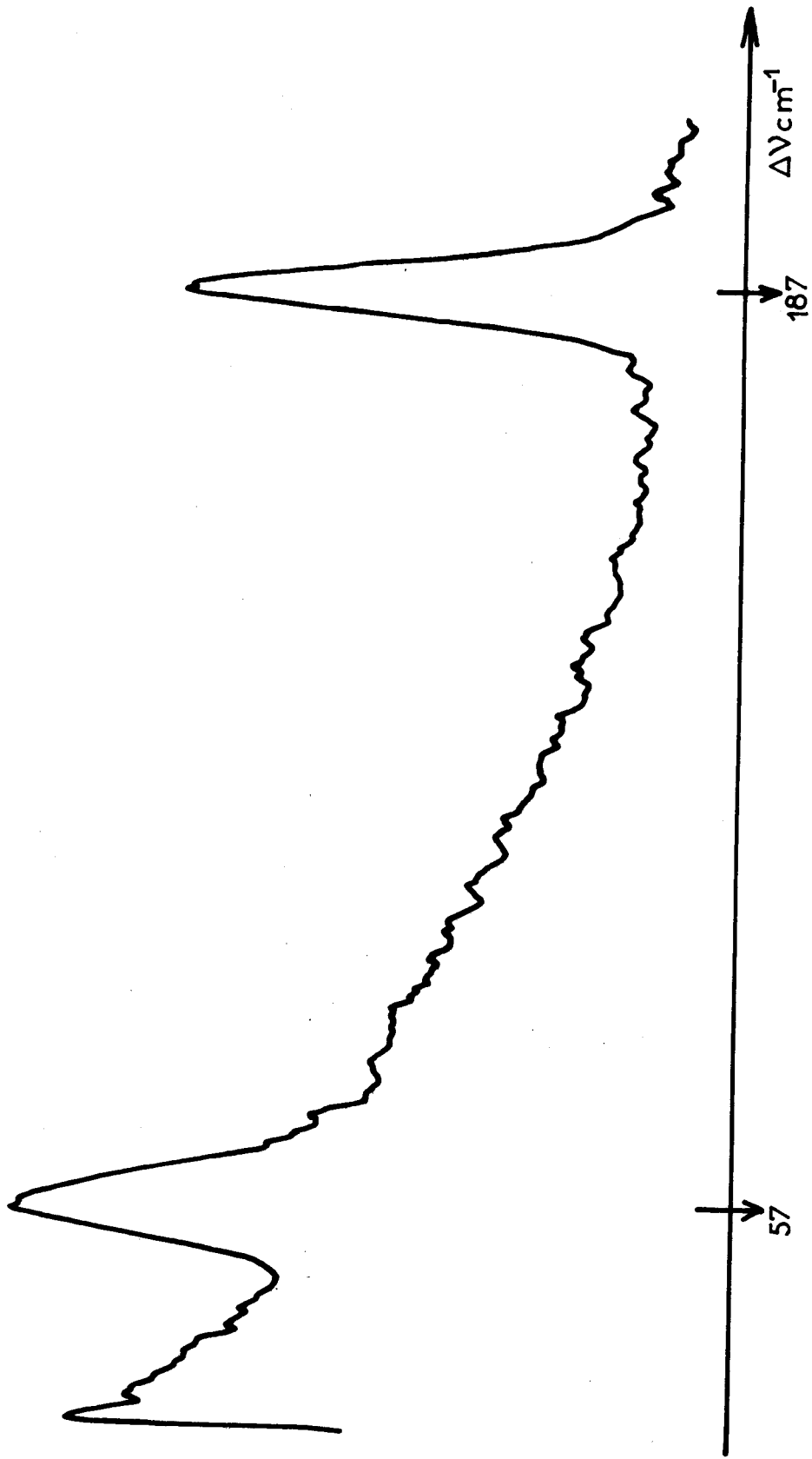


Fig:17 Spectre Raman de HgBr<sub>2</sub>



## 2 - RESEAU HOLOGRAPHIQUE CONCAVE JOBIN & YVON N° 320 - SERIE 5987

Bien que nous l'ayons étudié dans un montage spectrographique, ce réseau avait été spécialement calculé pour équiper un petit monochromateur à balayage. Cette étude avait pour but de vérifier la qualité des images dans le plan de la fente de sortie et d'apprécier la possibilité d'extension à un système à balayage.

Les caractéristiques techniques de ce réseau ouvert à  $f/5$  sont reportées sur la figure 18. Les valeurs de  $\lambda_0$ , longueur d'onde servant à l'enregistrement du réseau, et de "a", le pas du réseau, étant toujours les mêmes, la valeur de l'angle  $\gamma$  reste inchangée.

$\gamma = 35^\circ 50'$ . Par contre, la valeur du paramètre  $m = 1,62$  permet d'avoir  $IC = ID = 250$  mm.

### - Etude de l'appareillage :

Nous avons repris le même dispositif expérimental que celui représenté sur la figure 13. La configuration du spectrographe est conservée c'est-à-dire que l'on situe la fente d'entrée en D et que l'on centre la plaque photographique sur le point C, avec  $\gamma = 35^\circ 50'$  ; seuls, les paramètres  $IC = ID = 250$  mm sont différents.

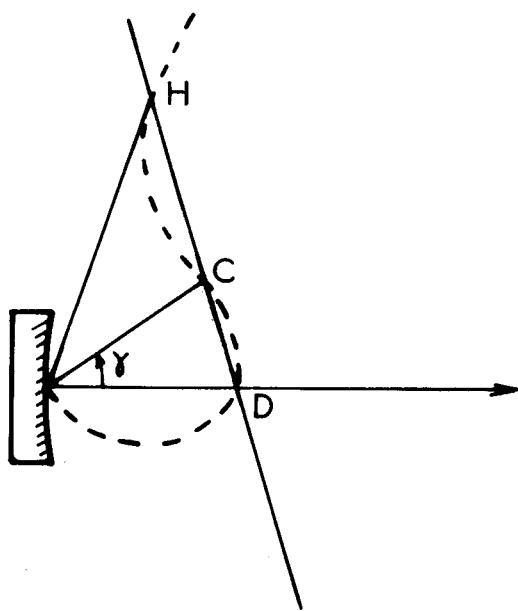
### - Résultats expérimentaux :

Les clichés enregistrés à partir d'échantillons polycristallins nous ont permis de confirmer l'absence de "ghosts" et le très faible taux de lumière parasite.

Cependant, la configuration préconisée par le constructeur et que nous avons adoptée pour ces deux montages, présente un grave inconvénient : toutes les raies ont un curieux profil, dit en "ailes de papillon", qui pose un sérieux problème pour l'utilisation de réseaux holographiques concaves en spectrométrie Raman.

R H C N°320 série 5987 1200 traits/mm

---



$$IC = R = 251,3 \text{ mm}$$

$$ID = 251,3 \text{ mm}$$

$$\sin \gamma = \frac{\lambda_0}{a} = 0,5856$$

$$\gamma = 35^\circ 50'$$

$$\sin \left( \frac{\gamma}{2} \right) = \frac{1}{2m} \Rightarrow m \neq 1,62$$

$$\lambda_H = m \lambda_0 \neq 7900 \text{ \AA}$$

Fig:18

Caractéristiques du réseau



Comme le montre l'enregistrement photographique du spectre d'émission d'une lampe spectrale à rubidium, seule la partie centrale des raies est exploitable (Fig. 19).

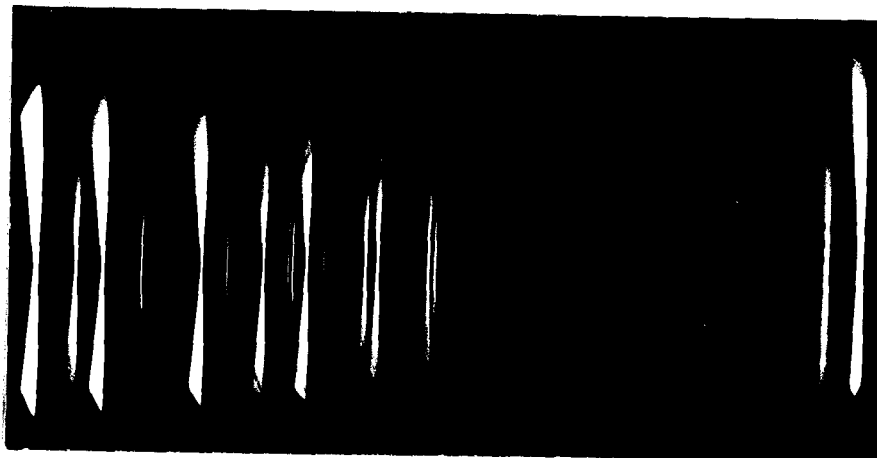


Figure 19

LILLE

Si on utilise au microdensitomètre un fort grossissement qui limite la largeur d'exploration des raies à la partie centrale, l'enregistrement est peu affecté par l'élargissement dû aux "ailes de papillon". Par contre, si on utilise un tel montage dans un spectromètre photoélectrique, le détecteur reçoit un signal fortement erroné par un tel profil (Fig. 20).

Nous avons enregistré, à titre d'exemple, le spectre Raman du trichlorure de bore :

- en analysant uniquement la partie centrale des raies (Fig. 20 a)
- en analysant les raies sur toute leur hauteur (Fig. 20 b).

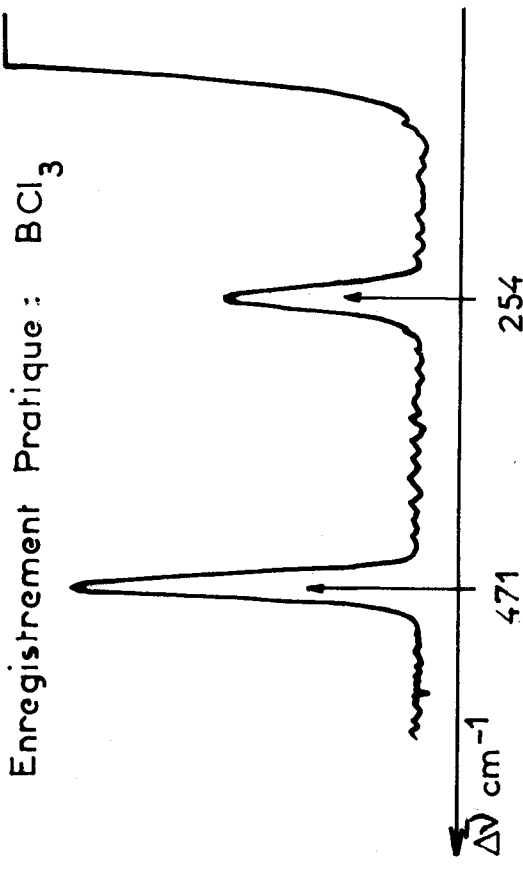
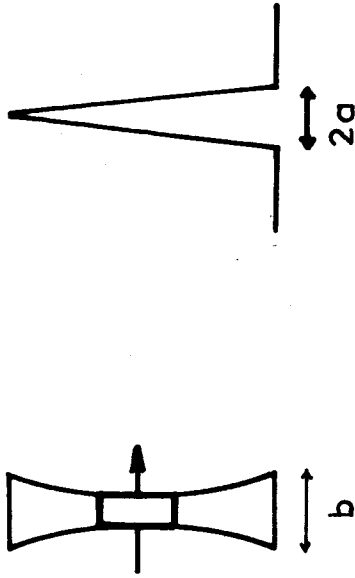
Nous remarquons nettement sur ces derniers enregistrements la perte de résolution et l'élargissement anormal des bandes. La largeur à mi-hauteur passe de  $18 \text{ cm}^{-1}$  à  $40 \text{ cm}^{-1}$  pour la raie  $\nu_1$ .

La poursuite de ce travail nécessitait donc l'étude de configurations nouvelles, mieux adaptées à nos préoccupations et nous avons orienté nos expériences dans ce sens.



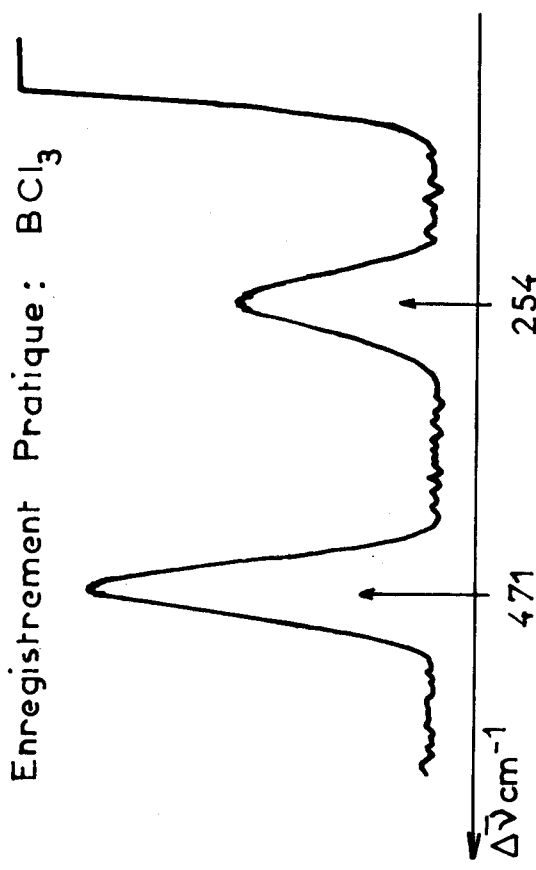
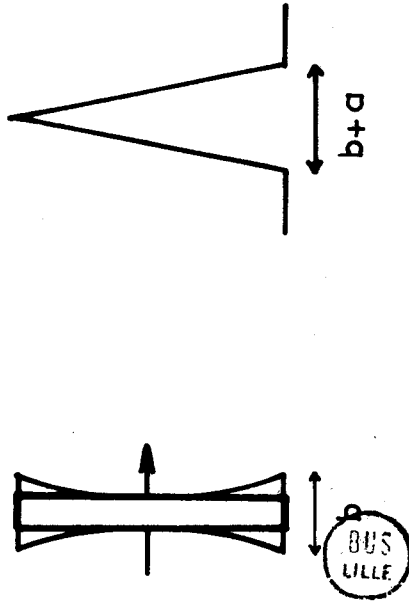
(a) 1<sup>er</sup> cas: Fente droite de faible hauteur

Enregistrement Théorique



(b) 2<sup>ème</sup> cas: Fente droite de grande hauteur

Enregistrement Théorique



NB : La largeur de la fente employée est de l'ordre de la largeur centrale de la raie explorée (a)

Fig:20

### 3 - DIFFERENTES CONFIGURATIONS

Lors de nos premières manipulations, nous avons pu constater que le profil en "ailes de papillon" est d'autant plus accentué que le rayon de courbure est plus faible, ce qui nous a naturellement amenés à reprendre le réseau précédent ( $R = 250$  mm) pour étudier les configurations les mieux adaptées à la spectrométrie Raman. Il s'agissait en effet de se placer dans le cas le plus défavorable afin d'en tirer les résultats les plus significatifs.

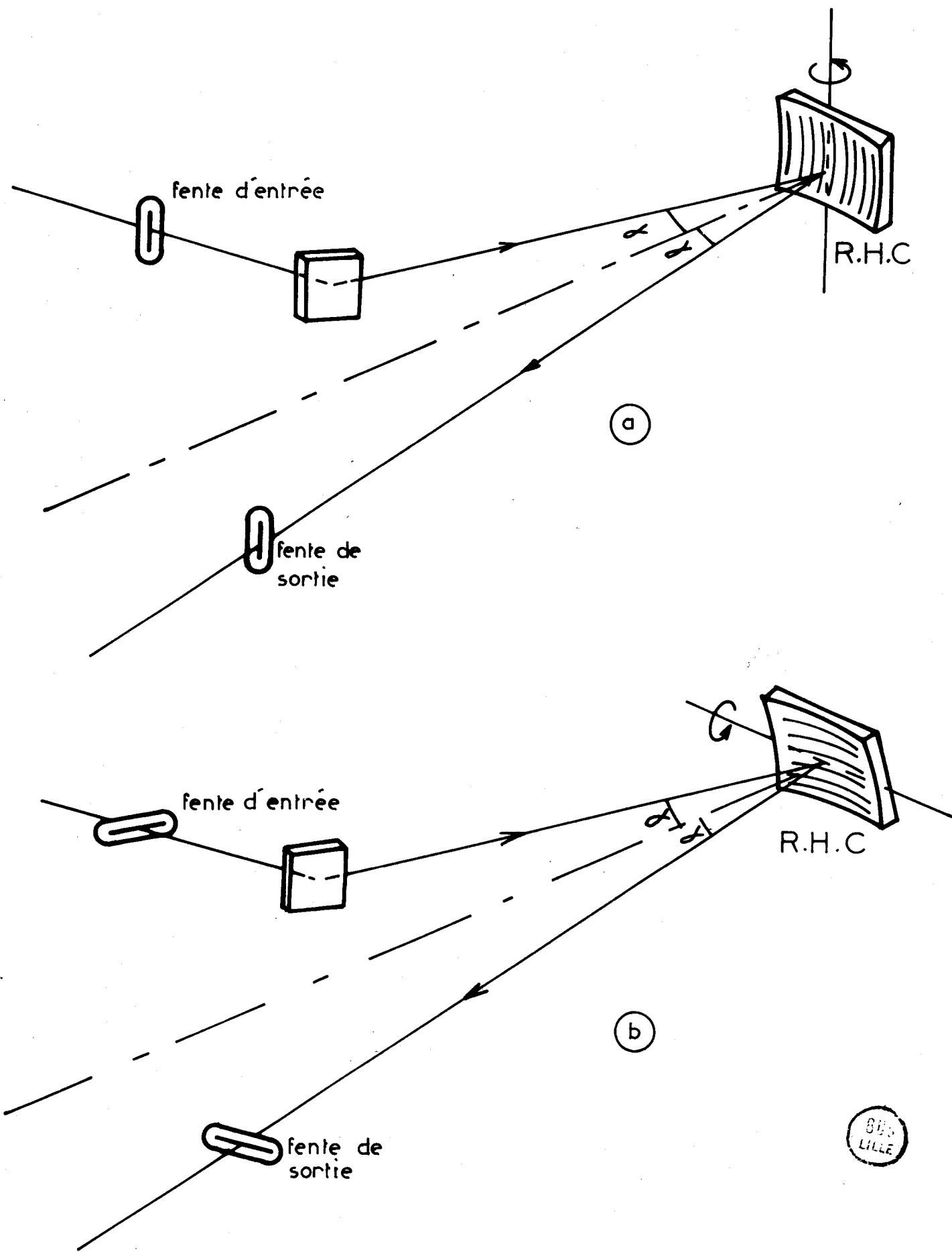
Dans la configuration "constructeur", le spectre est observé sur la focale tangentielle et le stigmatisme n'est obtenu que pour trois points D, C et H. Nous avons pu vérifier qu'autour de ces points le stigmatisme disparaît : il suffit d'éclairer le réseau à partir du point D puis de se déplacer de part et d'autre de ce point sur la fente d'entrée ; l'image ponctuelle obtenue au départ se déforme dès l'instant où la source n'est plus en D, centre de courbure du réseau. Nous avons donc orienté nos travaux vers la recherche d'une configuration qui donne des raies exploitables sur toute leur hauteur même si elles sont faiblement astigmatiques.

Pour limiter au mieux l'aberration constatée dans le profil des raies, nous avons été conduits à ne retenir que l'arrangement en "autocollimation". Les deux possibilités sont représentées sur la figure 21. Dans les deux cas, on travaille près de l'axe de symétrie du système :

- dans le montage a, le plan engendré par les rayons incident et diffracté, est perpendiculaire aux traits du réseau. Ces rayons font un angle  $\alpha$  avec l'axe de symétrie du monochromateur.

- dans le montage b, ce plan est parallèle aux traits du réseau.

On peut noter que l'axe de rotation du réseau (qui passe par le centre I du réseau) est perpendiculaire au plan engendré par les rayons dans le premier cas et qu'il lui est parallèle dans le second.



800  
LILLE

Fig: 21 Arrangements en "autocollimation"

Les différents essais réalisés nous ont amenés à choisir le deuxième arrangement (Fig. 21 b) qui donne un profil de raie plus satisfaisant dans un domaine spectral suffisamment large. Comme le montre le cliché de la figure 22, il est alors possible d'obtenir des raies exploitables sur toute leur hauteur.

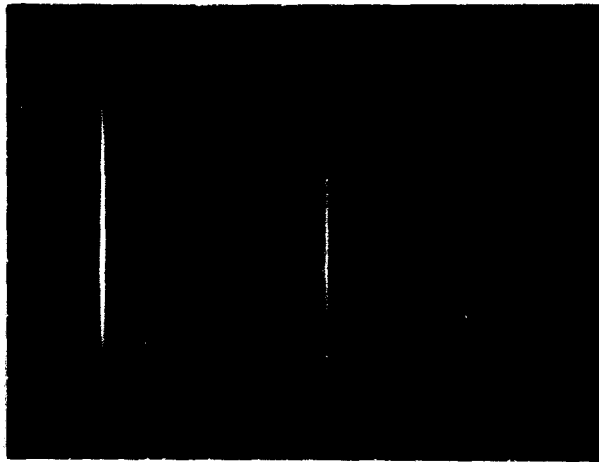


Figure 22.



Cette étude nous a aussi permis de mettre en évidence l'importance du choix de l'angle  $\alpha$  lorsqu'on désire utiliser un réseau holographique concave de rayon de courbure donné dans un tel montage. Nous remarquons que l'astigmatisme croît rapidement avec l'angle  $\alpha$  et nous oblige, pour un réseau donné, à limiter cet angle à de faibles valeurs pour avoir des images acceptables.

Il est important de noter qu'en spectrographie, on peut adapter la surface photosensible à la forme de la courbe représentant le lieu du spectre : par contre, dans un montage spectrométrique à balayage du domaine spectral, il est possible de concevoir un asservissement simple liant la rotation du réseau à la position de la fente de sortie du monochromateur mais cela complique la réalisation et risque de réduire la précision et la fiabilité de l'appareil. Le choix d'un réseau holographique concave doit donc être fait de façon à réduire au maximum la défocalisation dans le domaine spectral où l'on désire l'utiliser.

Les programmes mis au point par l'équipe de recherche de la Société Jobin & Yvon permettent maintenant de calculer la configuration d'enregistrement et le rayon de courbure d'un réseau holographique concave en fonction du domaine spectral exploré et de la géométrie de l'appareil qu'il doit équiper.

#### 4 - RESEAU HOLOGRAPHIQUE CONCAVE JOBIN & YVON DE TYPE IV

A la lumière de ces premiers résultats, nous avons réalisé un monochromateur (19) comprenant une fente d'entrée, un réseau holographique concave à longue focale ouvert à  $f/10$  et un détecteur constitué soit d'une plaque photographique, soit d'un tube intensificateur d'image. Les caractéristiques du réseau précisées par le constructeur sont reportées dans la figure 23. Son utilisation dans la configuration définie au paragraphe précédent avait deux buts principaux :

- d'abord, étudier la possibilité d'extension à un système à balayage ;
- ensuite, déterminer le domaine spectral utile en montage spectrographique et étudier les avantages que l'on peut tirer d'un tel disperser lorsqu'on l'utilise dans un appareil muni d'un tube intensificateur d'image (20, 21).

##### - Etude de l'appareillage :

Le dispositif expérimental comprend, comme précédemment :

- une platine porte-échantillon ;
- une optique de transfert ;
- et le spectrographe dont le schéma de principe est donné par la figure 24.

Il s'agit d'un montage en "autocollimation" avec  $\alpha \neq 2^\circ$ . Les distances du réseau à la fente d'entrée d'une part et au plan de la plaque photographique d'autre part sont égales à 1012 mm. La fente d'entrée utilisée est du type Bouty, à réglage continu jusqu'à 1 mm

Dimension support 110x110 mm  
 Dimension tracé 106x106 mm  
 Rayon de courbure 931,10 mm  
 Nombre de traits/mm 2000  
 Ghost %  $<10^{-10}$

	$\lambda_1 = 4358\text{\AA}$ a   b	$\lambda_2 = 5460\text{\AA}$ a   b	$\lambda_3 = 7690\text{\AA}$ a   b
Flux diffracté	53   75	36   53	29   43
Flux incident	100   100	100   100	100   100

a:

b:

Conditions d'utilisation:

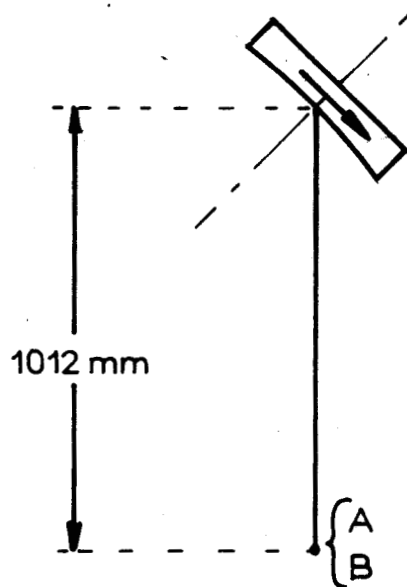
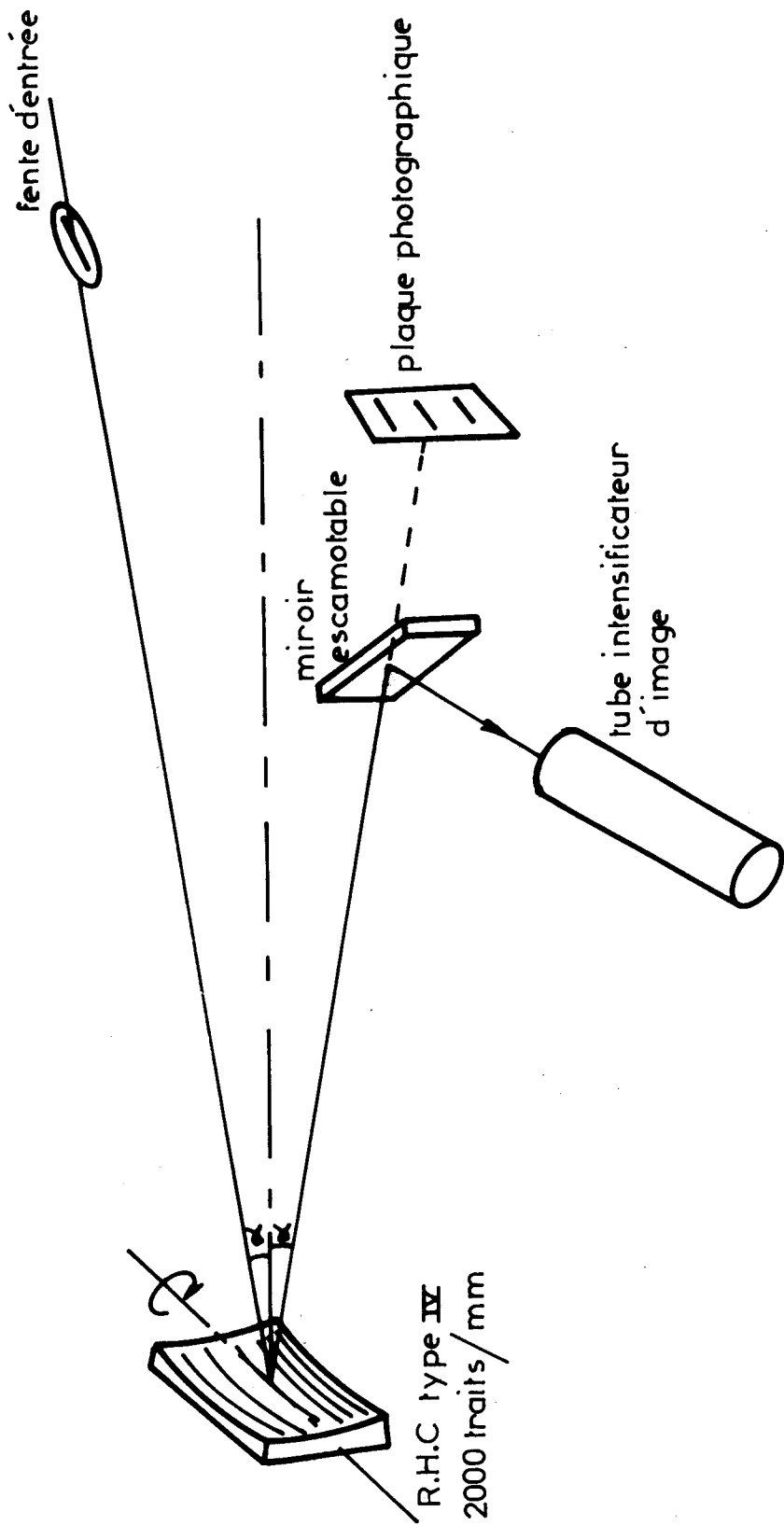


Fig:23 Caractéristiques du réseau holographique Type IV



Dispositif expérimental

Fig: 24



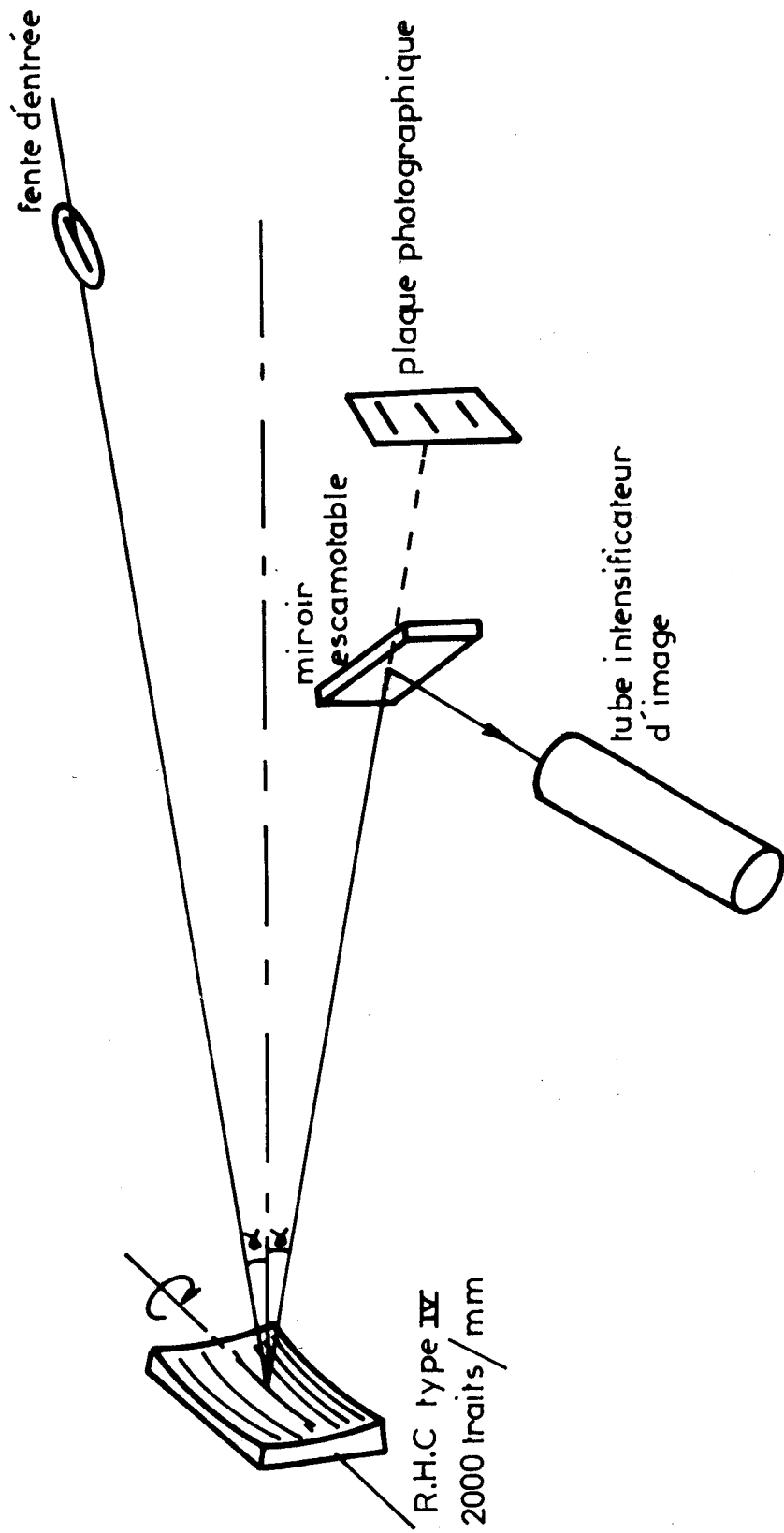


Fig: 24 Dispositif expérimental





de largeur et munie d'un diaphragme ; un système mécanique offre en outre la possibilité d'éclairer la fente en partie ou sur toute sa hauteur. Un miroir à 45° escamotable permet soit d'enregistrer le spectre sur une plaque photographique, soit de le visualiser sur l'écran d'un tube intensificateur d'image.

- Résultats expérimentaux :

Les spectres présentés par la suite ont été enregistrés avec ce spectrographe en utilisant indifféremment comme raie excitatrice les radiations 4880 Å ou 5145 Å d'un laser Spectra-Physics 164 AC à Argon ionisé.

Nous avons étudié dans un premier temps, les possibilités de ce nouveau réseau dans un montage spectrographique avec enregistrement photographique avant de le tester dans un montage utilisant un tube intensificateur d'image.

. Enregistrement photographique :

Nous présentons à la figure 25 l'enregistrement de la structure isotopique de la raie  $471 \text{ cm}^{-1}$  du trichlorure de Bore obtenu sur notre installation en utilisant la radiation 5145 Å comme raie excitatrice. Les composantes isotopiques y sont visibles.

Cependant, comme test de meilleure résolution, Stamm et Salzmann (22) préconisent soit la structure fine de la raie  $992 \text{ cm}^{-1}$  du benzène ou mieux encore, celle de la raie  $459 \text{ cm}^{-1}$  du tétrachlorure de Carbone. La figure 26 montre l'enregistrement obtenu dans ce dernier cas : on distingue nettement quatre des cinq composantes attendues ; leurs intensités relatives sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir des abondances naturelles du chlore 35 et du chlore 37 en admettant que les coefficients de diffusion sont identiques pour les différentes composantes.

A titre de comparaison, nous présentons sur la figure 27, les enregistrements obtenus pour cette même raie au moyen d'autres

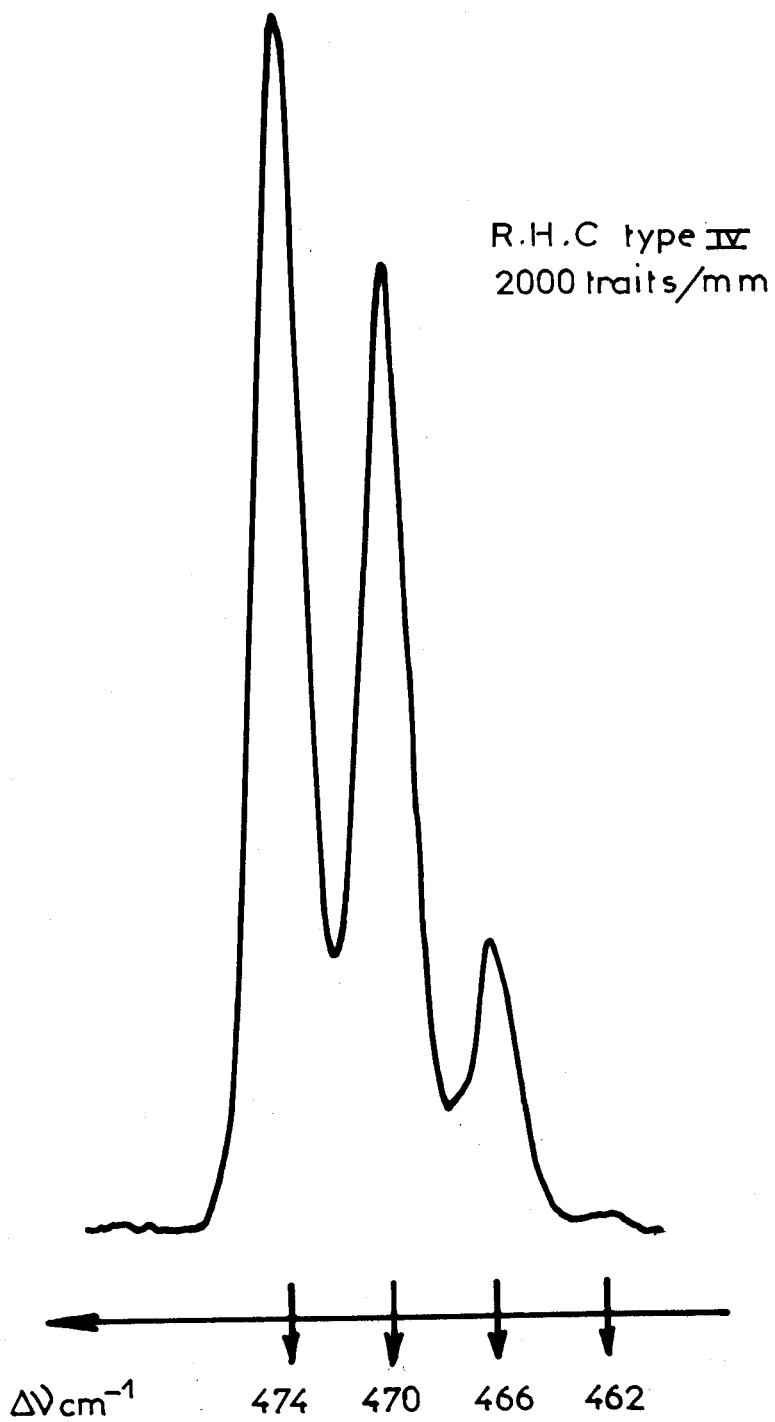


Fig:25 Structure isotopique de la raie de vibration  
totalement symétrique de  $\text{BCl}_3$



R. H. C type IV  
2000 traits/mm

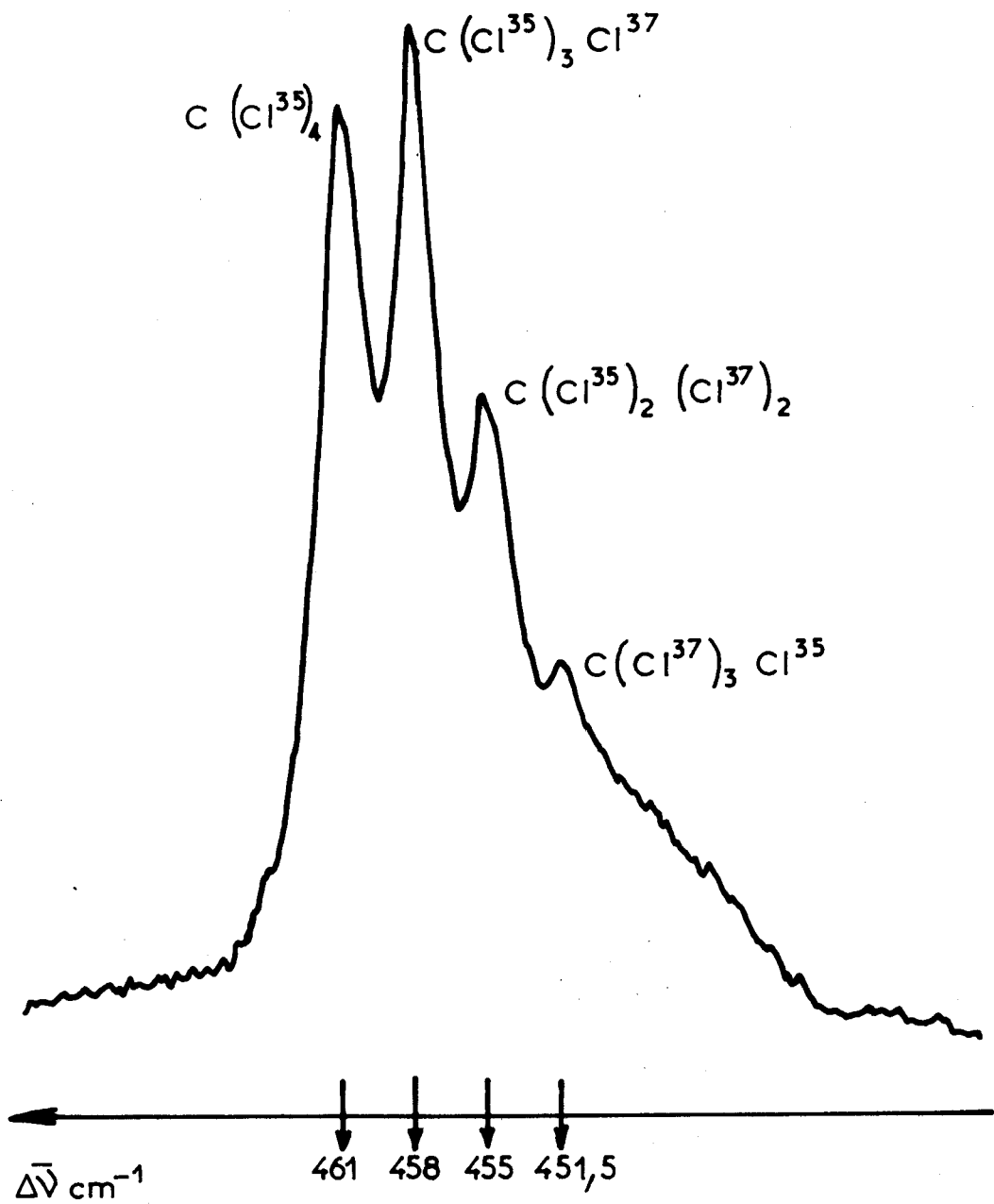


Fig:26 Structure isotopique de la raie de vibration  
totalement symétrique de  $\text{CCl}_4$



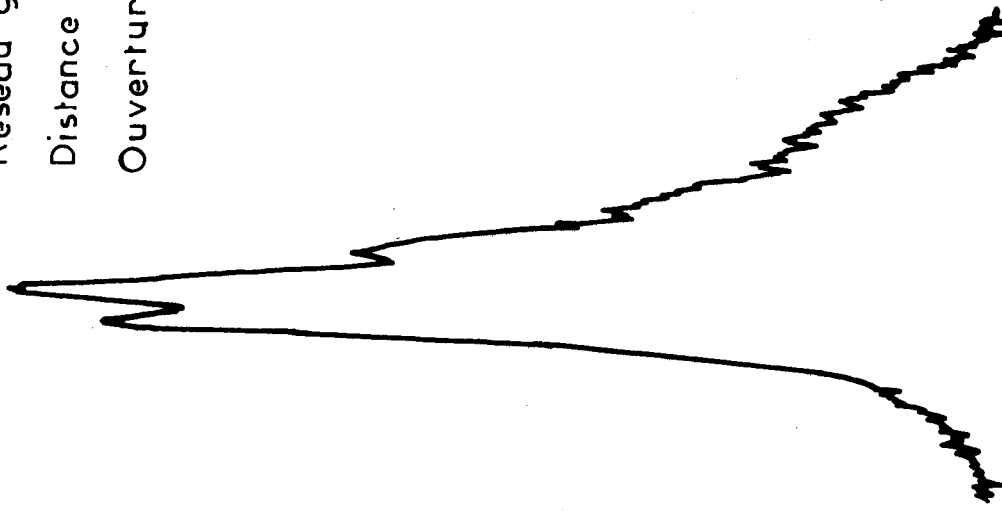
Monochromateur Simple

Réseau gravé 1200 t/mm

Distance focale 600 mm

Ouverture f/8

(a)



Monochromateur Double

Réseaux gravés 1200 t/mm

Distance focale 600 mm

Ouverture f/8

(b)

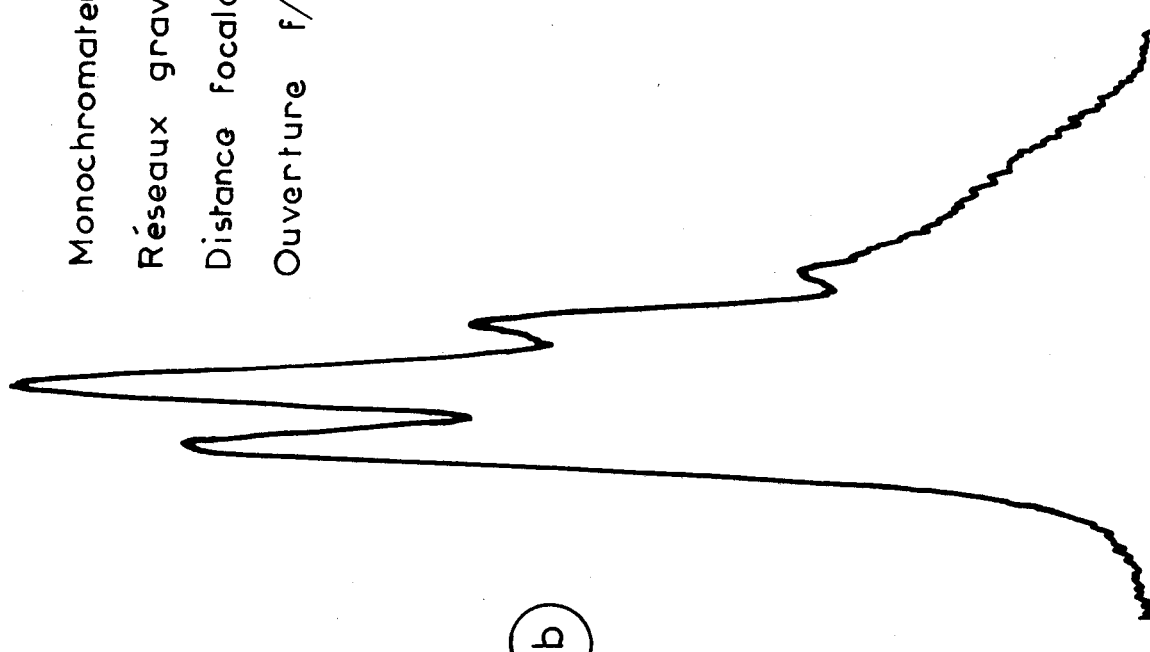


Fig:27 Enregistrements de la raie  $459 \text{ cm}^{-1}$  de  $\text{CCl}_4$

BUS  
LILLF

appareils ; le résultat obtenu avec notre spectrographe est tout à fait comparable à celui de la figure 27 b. Il faut souligner qu'à température ordinaire et sans solvant, la cinquième composante isotopique n'est jamais mieux observée.

Le spectre Raman obtenu pour un échantillon liquide tel que le tétrachlorure de Titane (Fig. 28) montre l'excellent rapport signal/bruit d'un spectrographe aussi simple.

L'étude d'échantillons solides avec cet appareil nous a permis de bénéficier non seulement de l'absence de "ghosts" et du très faible taux de lumière parasite mais aussi d'une dispersion réciproque intéressante, de l'ordre de  $18 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  pour les deux raies excitatrices utilisées (4880 et 5145 Å).

Comme nous l'avons signalé précédemment, la lumière diffusée par les solides polycristallins contient généralement pour une grande part la radiation laser directement réfléchiée par les surfaces des grains de poudre. Ces réflexions, qui se superposent à la diffusion Rayleigh, sont bien plus intenses que cette dernière. On se heurte alors au problème de l'observation de raies très faibles au voisinage d'une raie très intense. Dans ce domaine, l'absence de "ghosts" associée aux réseaux holographiques et le faible taux de lumière parasite lié à la limitation du nombre des surfaces optiques, devaient nous permettre d'enregistrer facilement des raies de basses fréquences.

Comme illustration, nous présentons sur la figure 29, le spectre Raman d'un échantillon polycristallin de tétrabromure d'étain. On met facilement en évidence les deux premières raies à 67 et 88  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans les mêmes conditions, nous avons enregistré au moyen de ce spectrographe les spectres Raman :

- du bromate de baryum monohydraté (Fig. 30)
- du tétrachloroaluminate de césium (Fig. 31)
- du tétrachloroaluminate de nitrosyle (Fig. 32).

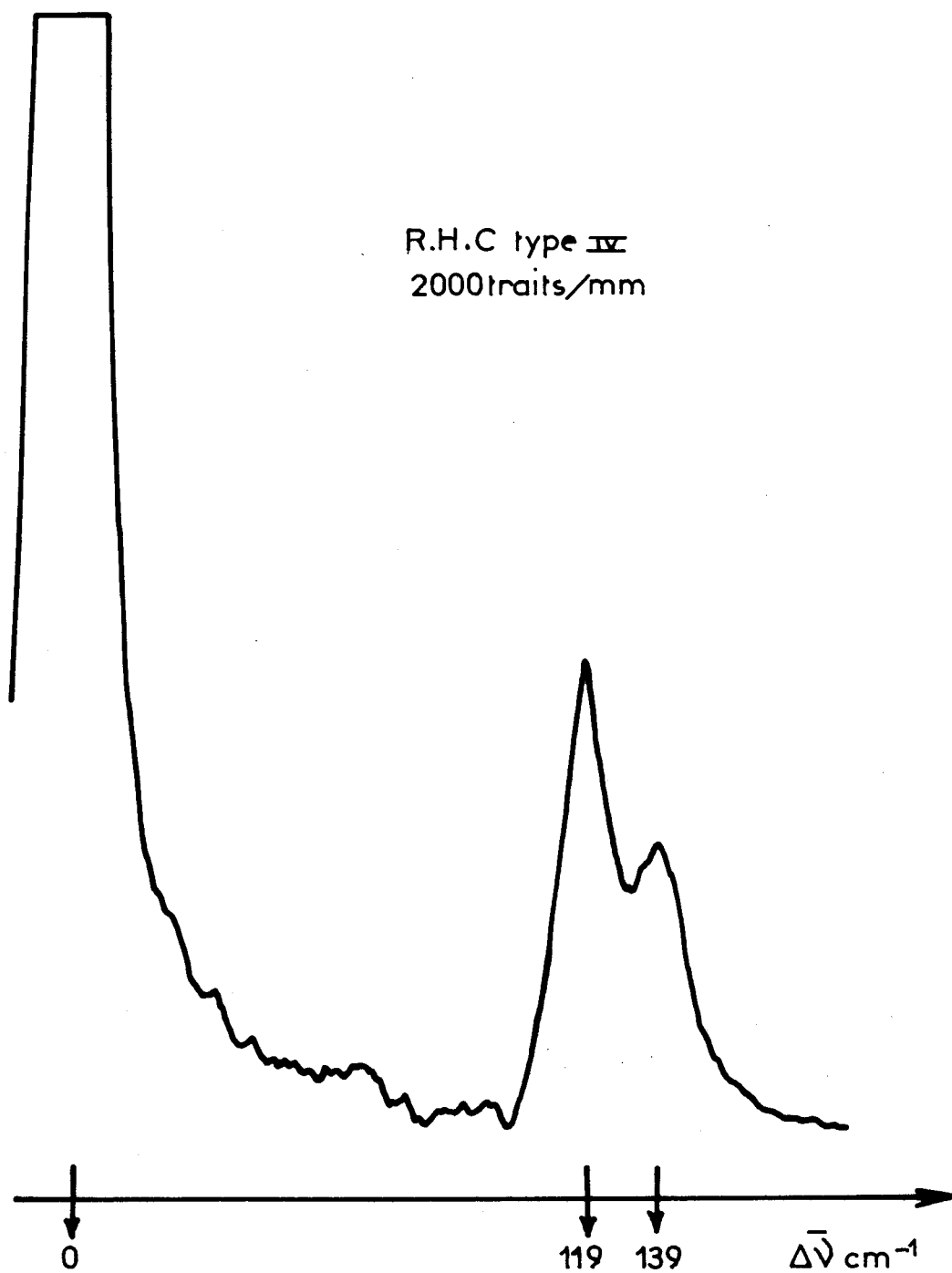


Fig:28 Spectre Raman de  $\text{TiCl}_4$



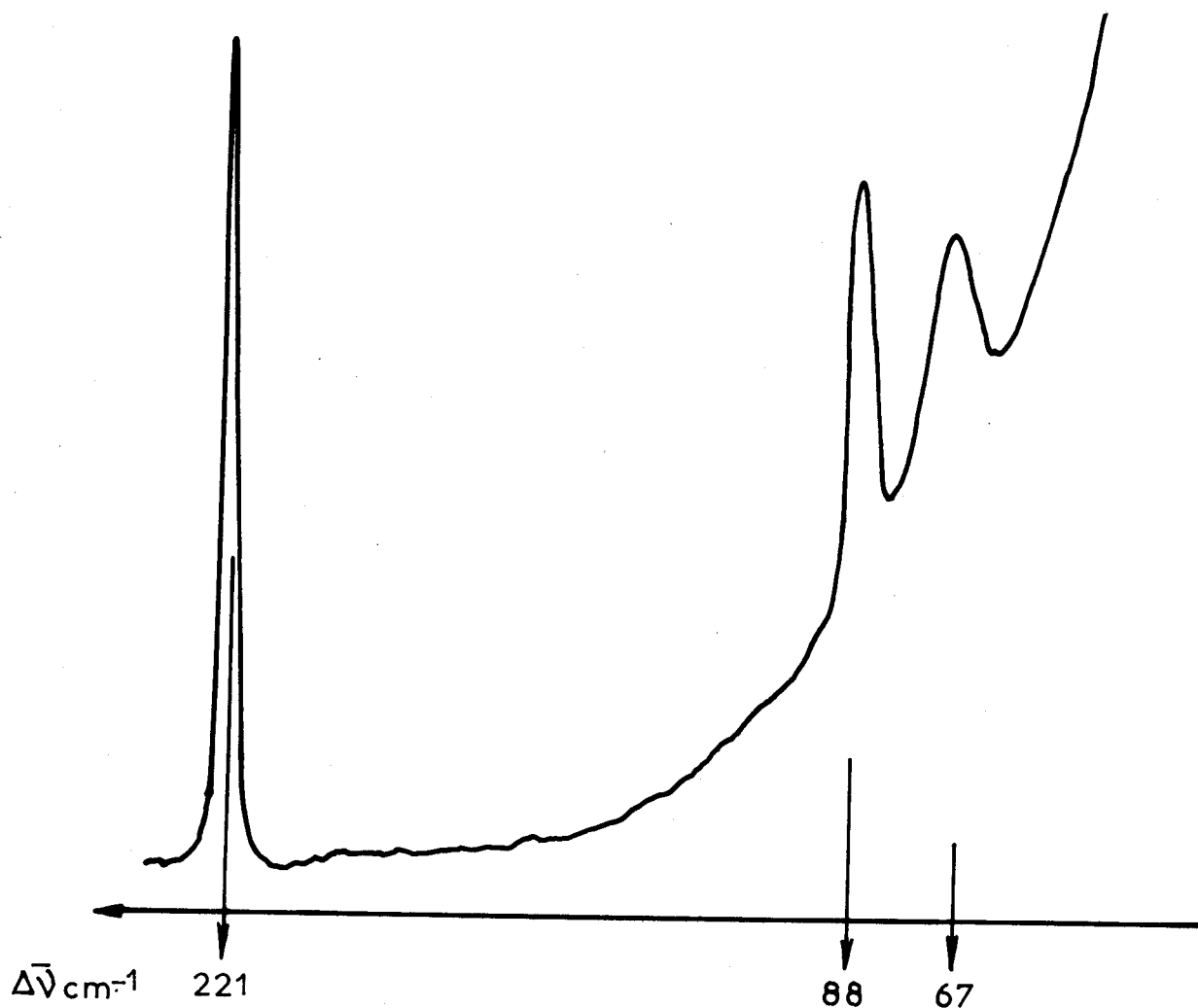


Fig: 29 Spectre Raman de SnBr<sub>4</sub>

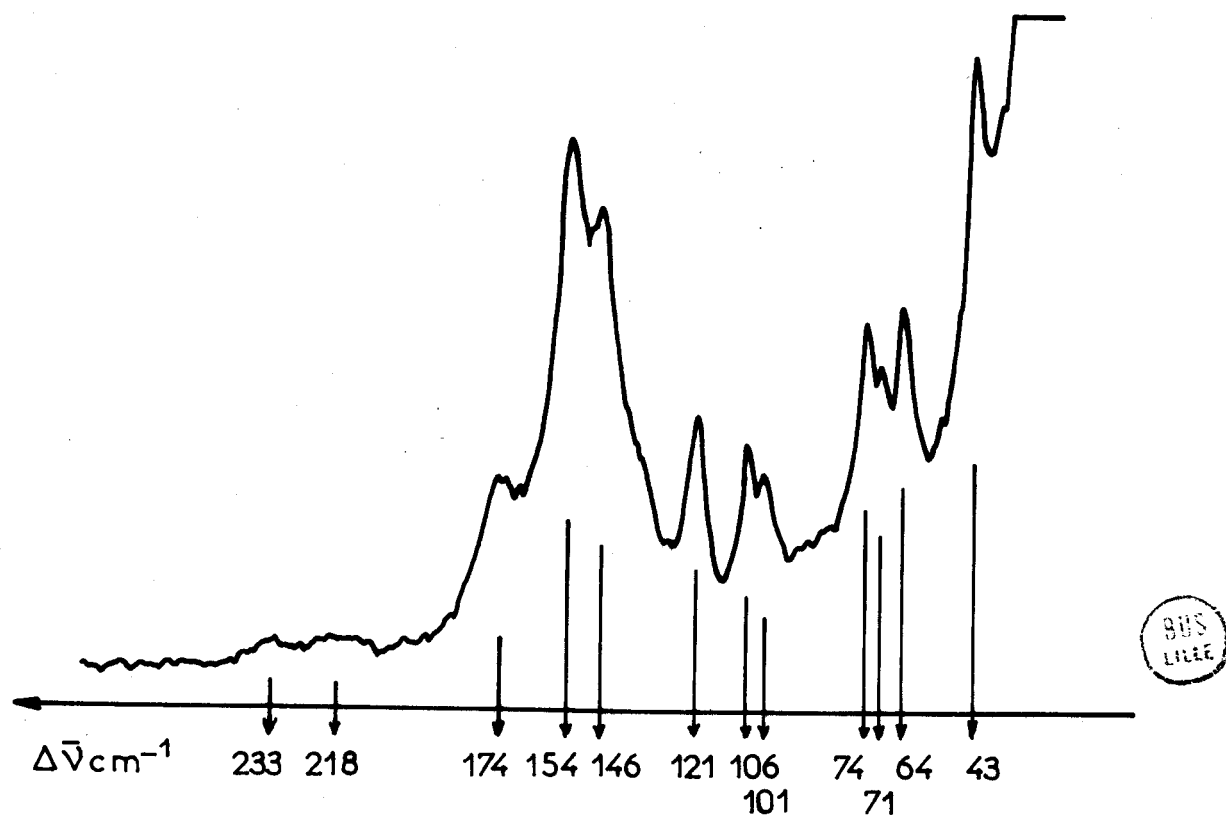


Fig:30 Spectre Raman de Ba (BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

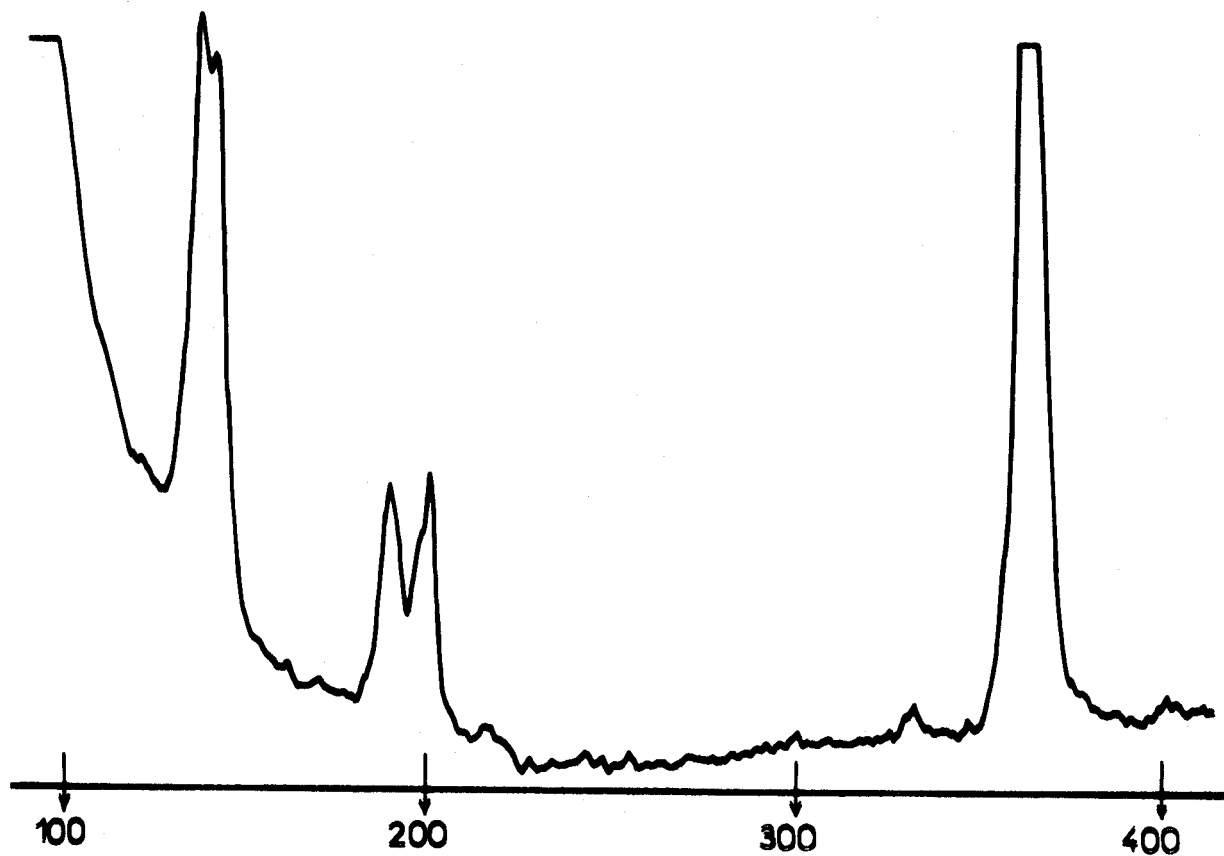


Fig:31 Spectre Raman de  $\text{Cs}^+\text{AlCl}_4^-$

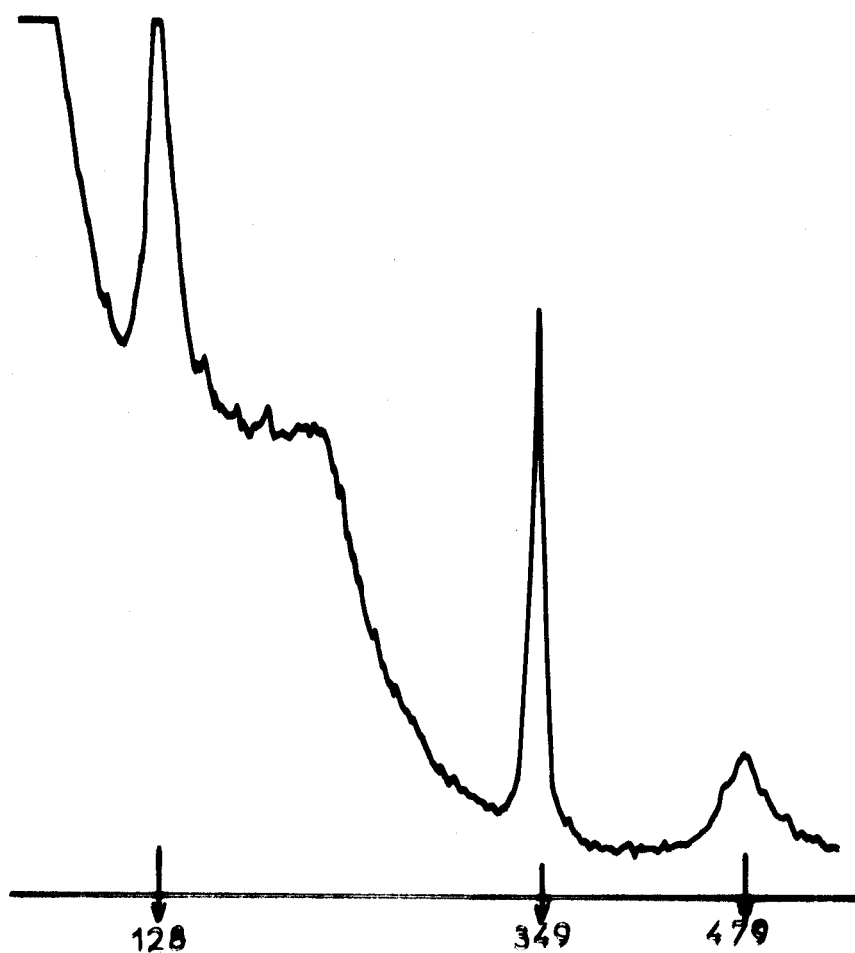


Fig:32 Spectre Raman de  $\text{NO}^+\text{AlCl}_4^-$

BUS  
LILLE



Ces trois échantillons se présentent sous forme de poudre ; tous ces enregistrements sont comparables à ceux que l'on obtient sur un double monochromateur équipé de réseaux classiques.

Dans chaque cas, nous avons placé dans le plan de sortie du spectrographe un cache étroit permettant de masquer la raie excitatrice et d'éviter ainsi le halo qui en résulterait sur la plaque photographique. Dans un montage semblable muni d'un réseau classique, la présence de "ghosts" nous oblige à utiliser un cache beaucoup plus large. En effet, l'intensité de ces raies parasites au voisinage de l'excitatrice est nettement supérieure à celle des raies Raman et susceptible de créer un halo contribuant à masquer encore davantage le spectre de basses fréquences.

#### . Enregistrement avec tube intensificateur d'image

La spectrographie électro-optique, développée depuis de nombreuses années au laboratoire du Professeur BRIDOUX (23, 24, 25) se heurte très souvent au problème de la lumière parasite diffusée. Les appareils étudiés jusqu'à présent sont des doubles monochromateurs équipés de réseaux plans classiques ou holographiques et nécessitent donc l'emploi de collimateurs et d'objectifs de sortie. La multiplication des pièces optiques dans ce type d'appareil contribue à augmenter le taux de lumière parasite. Dans ces conditions, le fait de remplacer les réseaux plans classiques par des réseaux plans holographiques permet de s'affranchir des "ghosts" mais ne provoque pas un abaissement spectaculaire du taux de lumière parasite plus lié au vieillissement des surfaces optiques et au dépôt inévitable de poussière qu'à la nature même du disperseur utilisé.

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier les avantages que l'utilisation de réseaux holographiques concaves pouvait apporter à la spectrographie électro-optique et c'est dans cet esprit que nous avons commencé l'étude de ce spectrographe muni d'un tube intensificateur d'image, en collaboration avec H. Tourbez.

Le tube intensificateur d'image RCA type 4549, que nous avons employé est un récepteur à trois étages montés en cascade ; chacun d'eux comporte une photocathode multialcaline (Na-K-Cs-Sb) S 20 R type A munie de fibres optiques, une optique électronique et un écran fluorescent également muni de fibres optiques.

Le gain photonique calculé de ce tube utilisé seul est :

$1,87 \cdot 10^6$  à  $5600 \text{ \AA}$   
 $2,6 \cdot 10^6$  à  $4600 \text{ \AA}$  (voisinage du maximum de sensibilité de la photocathode).

Lorsque le tube est équipé de son objectif de sortie, il faut faire intervenir le facteur de transmission ( $\sim 10 \%$ ) de l'optique utilisée dans le calcul du gain photonique.

La résolution de ce récepteur compte tenu du contraste de l'image est évaluée par le constructeur par la fonction de transfert de modulation, soit :

99 % à 2,5 paires de lignes par millimètre ;  
73,5 % à 7,5 paires de lignes par millimètre ;  
33 % à 16 paires de lignes par millimètre.

Notons que lorsque la résolution augmente, le contraste diminue assez rapidement ( 26).

- Principe :

Le spectre à analyser est focalisé sur la photocathode du tube. De cette image optique primaire, la photocathode donne une image électronique ; les électrons ainsi créés sont accélérés par un champ électrique convenable et viennent frapper l'écran fluorescent où ils donnent naissance à l'émission d'un certain nombre de photons.

L'écran fluorescent du premier étage est couplé à la photocathode de l'étage suivant par l'intermédiaire de fibres optiques et

le processus d'amplification se répète dans le second puis dans le troisième étage du tube.

Finalement, il apparaît sur le dernier écran fluorescent une image qui reproduit les caractéristiques photométriques et géométriques de l'image primaire formée sur la photocathode (Fig. 33).

L'image finale formée sur l'écran peut être exploitée de différentes manières : elle peut, soit être observée directement, soit impressionner une plaque photographique, soit être analysée électriquement par un tube analyseur d'image.

- Résultats expérimentaux :

La dispersion du réseau associée à la bonne résolution du tube nous permettent de visualiser facilement la structure fine des raies de vibration totalement symétrique du trichlorure de bore et du tétrachlorure de carbone (Fig. 34).

Le faible taux de lumière parasite, même au voisinage de l'excitatrice, nous a permis d'approcher à moins de  $100 \text{ cm}^{-1}$  de la raie Rayleigh dans le cas d'échantillons liquides, ce qui est très difficile à réaliser avec le spectromètre multicanal utilisé par M. Bridoux. Son monochromateur double du type Czerny-Turner est équipé de collimateurs de 400 mm de distance focale et de tourelles portant chacune deux réseaux de nombre de traits différents (300 - 1200 et 600 - 1800 traits/mm). Dans ce monochromateur, les réseaux peuvent être montés en dispersion additive ou soustractive.

Néanmoins, dans l'analyse d'échantillons gazeux, on se heurte à un problème primordial relatif à l'énergie disponible par unité de surface sensible au niveau du détecteur : contrairement au photomultiplicateur, le tube intensificateur d'image est sensible à un éclairement (énergie lumineuse par unité de surface exprimée en lux) et non à un flux (énergie lumineuse par unité d'angle solide en lumen). Dès lors, la surface de l'image revêt une importance capitale liée à la qualité de l'information spectrale obtenue.

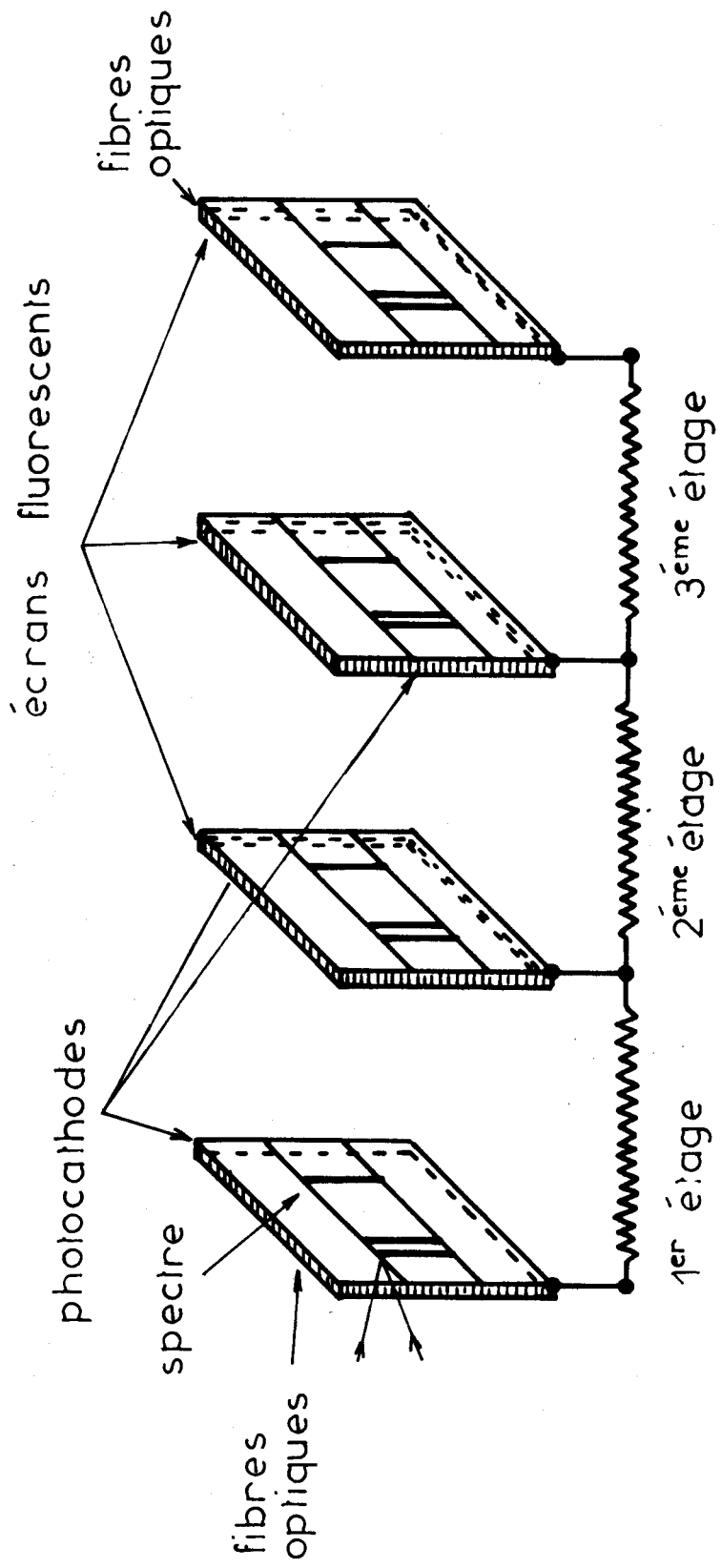


Fig:33 Tube intensificateur d'images à 3 étages



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

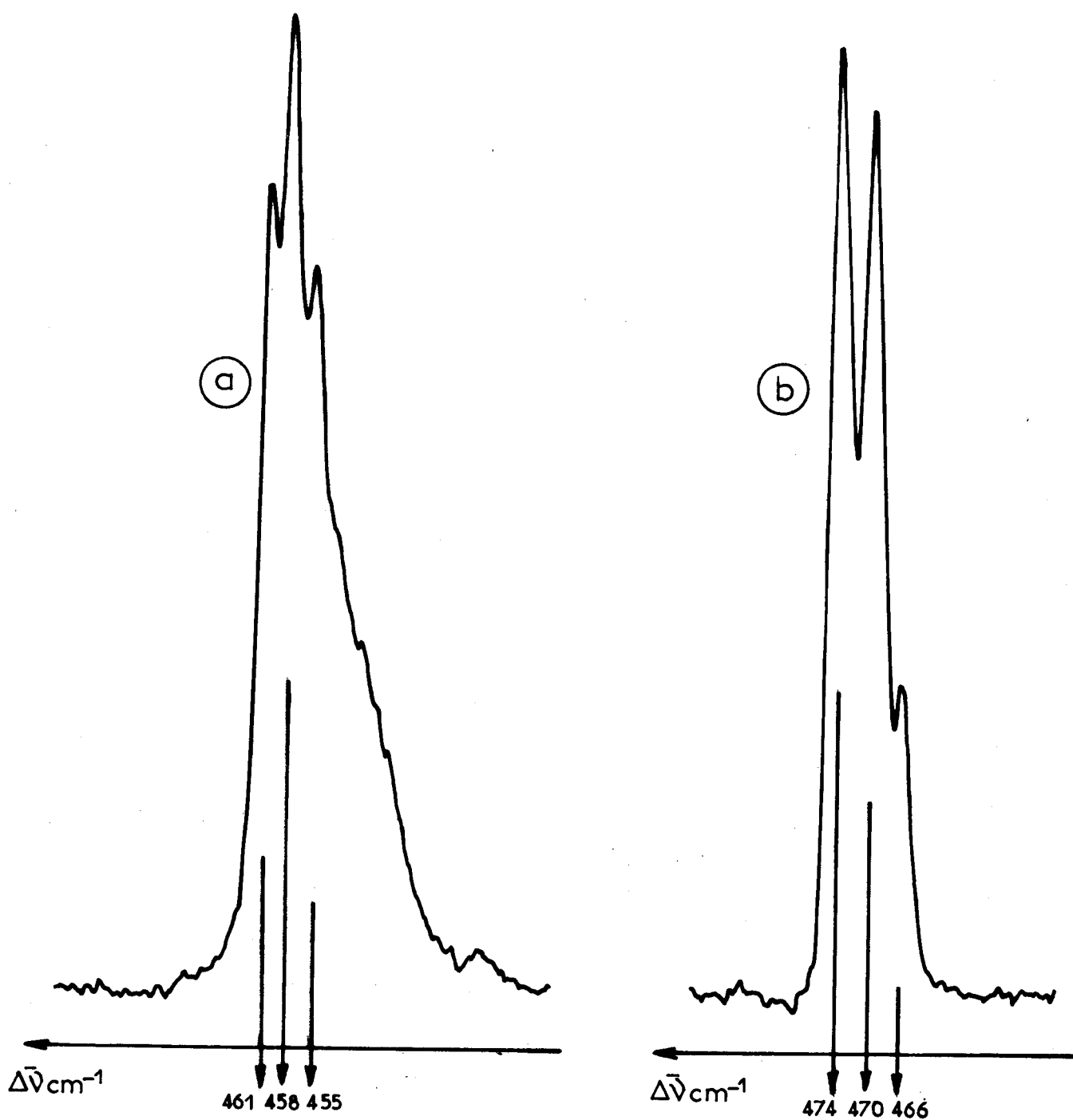


Fig:34

Structure fine des raies de vibration totalement symétrique : a - de  $\text{CCl}_4$   
b - de  $\text{BCl}_3$



Nous pensons poursuivre l'étude de tels dispositifs associant un tube intensificateur d'image à un système dispersif équipé de réseaux holographiques concaves. L'étape préliminaire consistera à remplacer le premier étage du spectromètre multicanal par un monochromateur du type étudié précédemment. Nous espérons ainsi abaisser fortement le taux de lumière parasite apporté avant tout par le premier compartiment que l'on utilise comme filtre optique à large bande.

Ces premiers résultats ont été obtenus en utilisant les réseaux holographiques concaves dans des montages spectrographiques. Nous avons pu vérifier les propriétés remarquables de ce type de disperser dont l'emploi se trouve particulièrement indiqué dans tous les cas où l'absence de lumière parasite est très importante.

L'utilisation de plusieurs réseaux dans la configuration préconisée par le constructeur nous a conduits à insister sur le profil des raies et à étudier différentes configurations. Parmi celles-ci, nous avons retenu la configuration en "autocollimation" qui répond le mieux à nos exigences.

Les essais réalisés avec le dernier montage cité donnent des résultats intéressants et permettent d'envisager l'utilisation de réseaux holographiques concaves dans des doubles monochromateurs qui atteindront des performances comparables à celles des triples monochromateurs à réseaux plans sans en posséder la complexité.





1 - LE DOUBLE MONOCHROMATEUR RAMANOR HG 2 :

Les études que nous avons faites sur les réseaux holographiques en liaison avec M. Da Silva ont intéressé la Société Lirinord<sup>‡</sup> qui a étudié et réalisé un prototype de spectromètre Raman à monochromateur double à réseaux holographiques concaves, sous la dénomination RAMANOR HG 2 (28).

Cet appareil a été testé dans notre laboratoire avant sa présentation en Août 1974 au IVème Congrès International de Spectroscopie Raman à Brunswick (U. S. A).

Actuellement, cet appareil est fabriqué et diffusé par la division Jobin & Yvon de Instruments SA<sup>‡‡</sup>.

- Description de l'appareil :

La figure 35 en donne le schéma de principe. Le montage optique adopté est du type "autocollimation" décrit précédemment. Les deux réseaux holographiques concaves qui équipent cet appareil sont identiques et présentent les mêmes caractéristiques que le dernier réseau étudié au chapitre précédent (Fig. 23).

Ce double monochromateur comporte, en plus des deux étages dispersifs, une optique intermédiaire qui n'est qu'un dispositif de couplage des fentes  $f_2$  et  $f_3$  réduisant l'encombrement de l'appareil et permettant de placer les deux réseaux sur un axe de rotation commun. Comme l'optique de couplage est parfaitement isolée des deux étages dispersifs, il ne peut y avoir passage direct de la lumière (non diffractée par les réseaux) de la fente d'entrée à la fente de sortie par diffusion ou réflexion sur les pièces qui la constituent. Cette optique de couplage intermédiaire ne jouera donc aucun rôle pour la lumière parasite, car elle est éclairée en lumière monochromatique.

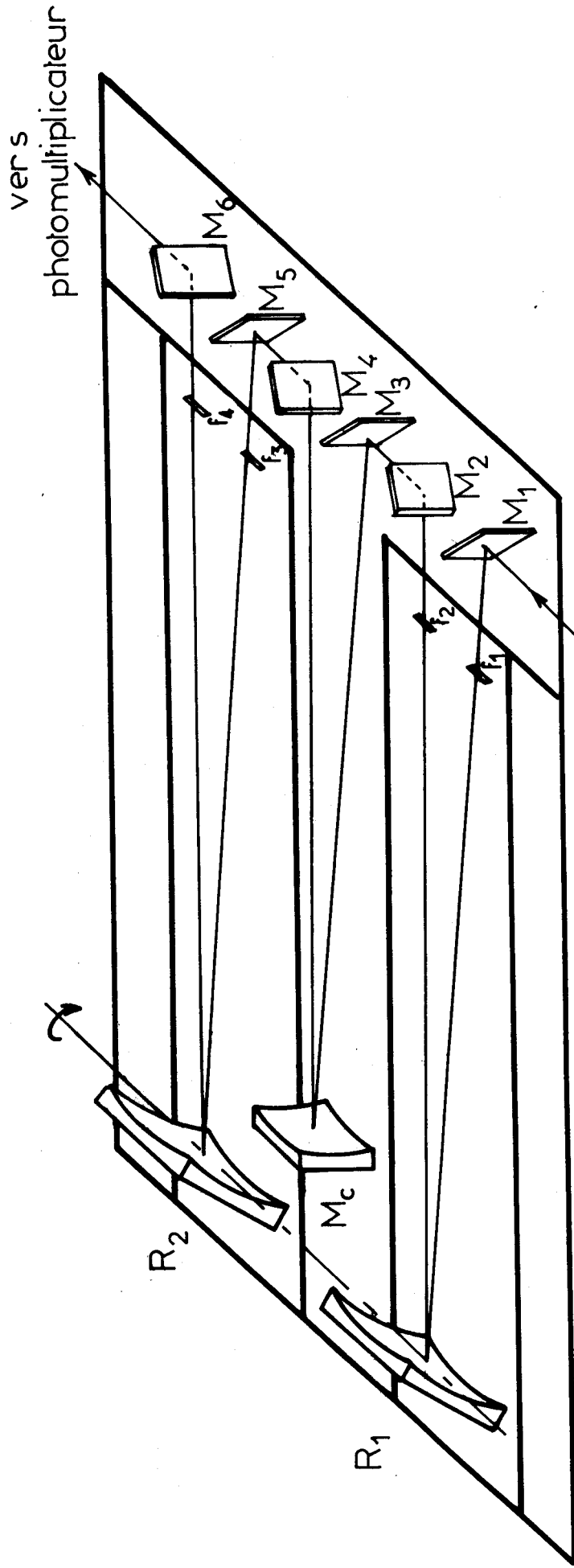
Les fentes  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  et  $f_4$  sont droites et peuvent être utilisées sur une hauteur de 15 mm. Leurs ouvertures sont symétri-

‡ Lirinord 75, rue Caumartin - 59000 LILLE

‡‡ Instruments SA 35, avenue Jean Jaurès - 94200 IVRY

$R_1, R_2$  = Réseau holographique concave (2000 traits/mm ; focale de 1 mètre)

$M_c$  = Miroir concave ( focale de 50 cm)



Platine porte-échantillon



Fig: 35 Schéma optique du double monochromateur RAMANOR HG 2

ques et indépendantes entre elles ; elles sont mues par des moteurs pas à pas et le montage électrique employé permet la télécommande et le téléaffichage de leurs ouvertures.

Chaque monochromateur comporte deux fentes et un réseau holographique concave ouvert à  $f/10$  de rayon de courbure égal à 931,10 mm et comportant 2000 traits par millimètre. Dans ces conditions d'utilisation, les fentes sont disposées symétriquement par rapport à la normale au réseau et à une distance de ce dernier égale à 1012 mm.

Les deux réseaux sont solidaires d'un même bloc, ce qui permet de réaliser une rotation extrêmement précise et simultanée autour du même axe. Ils sont montés sur des supports orientables dans trois directions qui autorisent un réglage précis des plans et des traits.

Le domaine spectral est balayé par une rotation synchrone des deux réseaux  $R_1$  et  $R_2$ . Ce mouvement est obtenu par le système mécanique de barre cosécante schématisé sur la figure 36.

La commande de rotation des réseaux est telle qu'il existe une relation linéaire liant le nombre d'onde de la radiation sélectionnée et la position de la vis micrométrique. Un compteur numérique relié à la vis micrométrique affiche directement les nombres d'onde en  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à la raie  $4880 \text{ \AA}$  prise comme origine. Le moteur d'entraînement peut fonctionner sur une gamme de vitesses très large ce qui permet aussi bien d'avoir une vue d'ensemble d'un spectre que de regarder le profil d'une raie ou d'une bande.

La détection du signal lumineux est assurée par un photomultiplicateur "EMI 9558 A S20" sélectionné pour sa bonne sensibilité cathodique (255 A/lumen) et son faible courant d'obscurité (0,8 nA à 870 volts). Il est alimenté par un générateur capable de fournir des

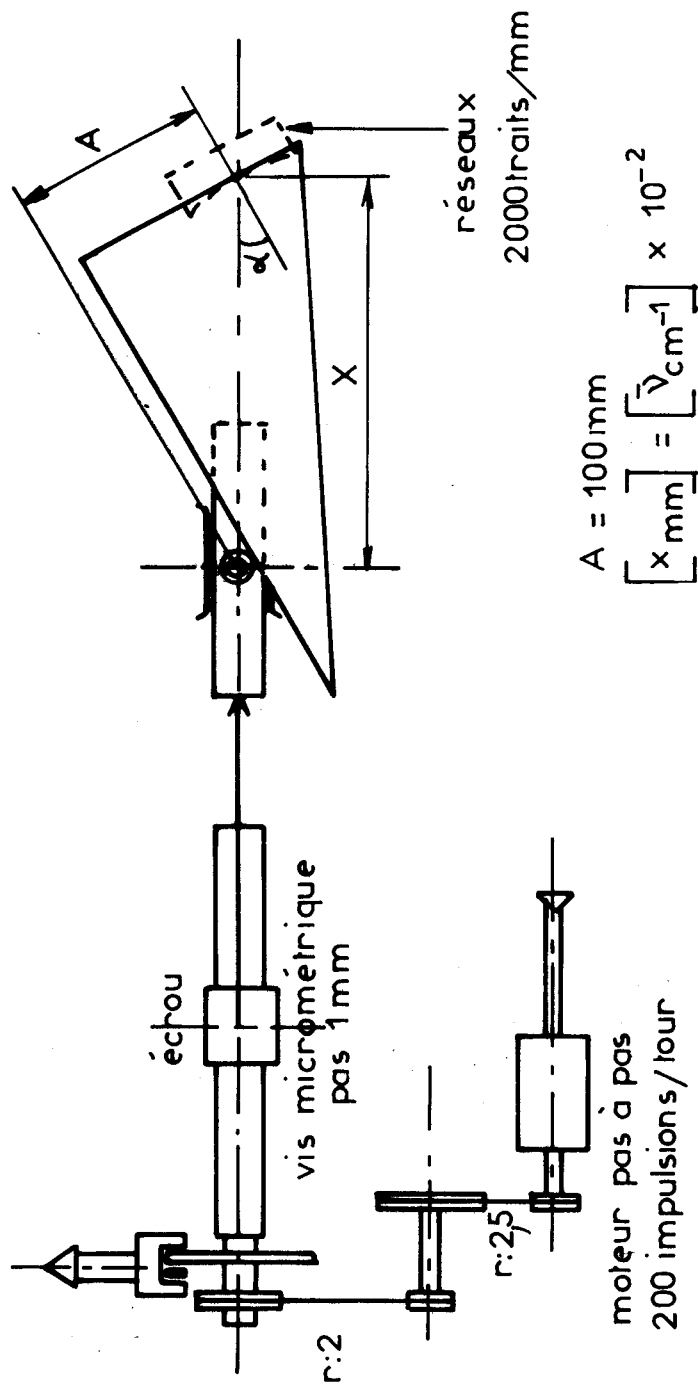


Fig : 36 Commande de rotation des réseaux



tensions stabilisées de 0 à 2,5 KVolts ; la tension d'alimentation généralement requise se situe entre 900 et 1300 Volts.

Le photomultiplicateur est monté directement derrière la fente de sortie ( $f_4$ ) avec un système de refroidissement par effet Peltier. Le diamètre de sa photocathode (40 mm) est suffisant pour recueillir correctement les informations lumineuses transmises au travers de fentes de 15 mm de hauteur sans qu'il soit nécessaire d'utiliser une optique supplémentaire.

- Réglage optique :

Il est nécessaire d'aligner séparément les deux monochromateurs et de procéder ensuite à leur couplage en réglant correctement l'optique intermédiaire.

Pour chaque monochromateur, la première étape consiste à matérialiser le segment de droite joignant le centre de la fente d'entrée au centre du réseau par le faisceau d'un laser de faible puissance, ce qui permet de régler la position du réseau sur son support. Il est en effet indispensable que le rayon lumineux émergent soit centré sur la fente de sortie. Il reste ensuite à vérifier qu'en tournant le réseau, les traces des ordres 0, + 1 et - 1 se superposent dans le plan de la fente de sortie.

La fente d'entrée est alors éclairée avec une lampe spectrale et les raies sont observées au moyen d'une lunette au niveau de la fente de sortie. Cette observation permet de positionner avec précision le réseau en amenant ses traits parallèles aux lèvres de fentes.

Les deux monochromateurs étant alignés, la seconde étape consiste à les coupler en réglant l'optique intermédiaire.

Le tableau 37 donne les valeurs des tests de résolution pour différentes combinaisons d'ouverture de fentes. Les valeurs reportées sont relatives à la raie 5461 Å d'une lampe spectrale à mercure basse pression.

- Exemples de spectres Raman de basses fréquences enregistrés avec le double monochromateur RAMANOR HG 2 :

. Spectres Raman d'alcanes :

Les premiers enregistrements ont été réalisés par G. Vergoten qui étudie au laboratoire les spectres Raman de basses fréquences d'une série d'alcanes linéaires  $C_n H_{2n+2}$  et de substances mésomorphes (29,30).

Nous présentons sur la figure 38 le spectre Raman de basses fréquences du composé  $C_{24} H_{50}$  à l'état de poudre polycristalline excité par la raie 5309 Å d'un laser CRL à Krypton ionisé obtenu avec le double monochromateur équipé de réseaux holographiques concaves.

Les raies à 21 et 23  $cm^{-1}$  sont facilement mises en évidence et n'apparaissent pas en épaulement de la raie Rayleigh comme cela se produit pour un double monochromateur classique.

. Spectre Raman du soufre  $S_8$  :

Nous présentons sur la figure 39, le spectre Raman de basses fréquences Stokes et anti-Stokes du soufre  $S_8$  excité par la raie 4880 Å d'un laser CRL à Argon ionisé et enregistré à l'aide du double monochromateur RAMANOR HG 2.

OUVERTURE DES FENTES $f_1$ $f_2$ $f_3$ $f_4$	LARGEUR A DEMI-HAUTEUR		EXAMEN DU PREMIER MONOCHROMATEUR
	Moyenne Résolution	Haute Résolution	
$\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	3,15 $\text{cm}^{-1}$	1,5 $\text{cm}^{-1}$	EXAMEN DU SECOND MONOCHROMATEUR
$\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	2,45 $\text{cm}^{-1}$	1,26 $\text{cm}^{-1}$	EXAMEN DES DEUX MONOCHROMATEURS (On vérifie l' <u>additivité</u> du montage)
$\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	1,69 $\text{cm}^{-1}$	0,7 $\text{cm}^{-1}$	



Tableau 37

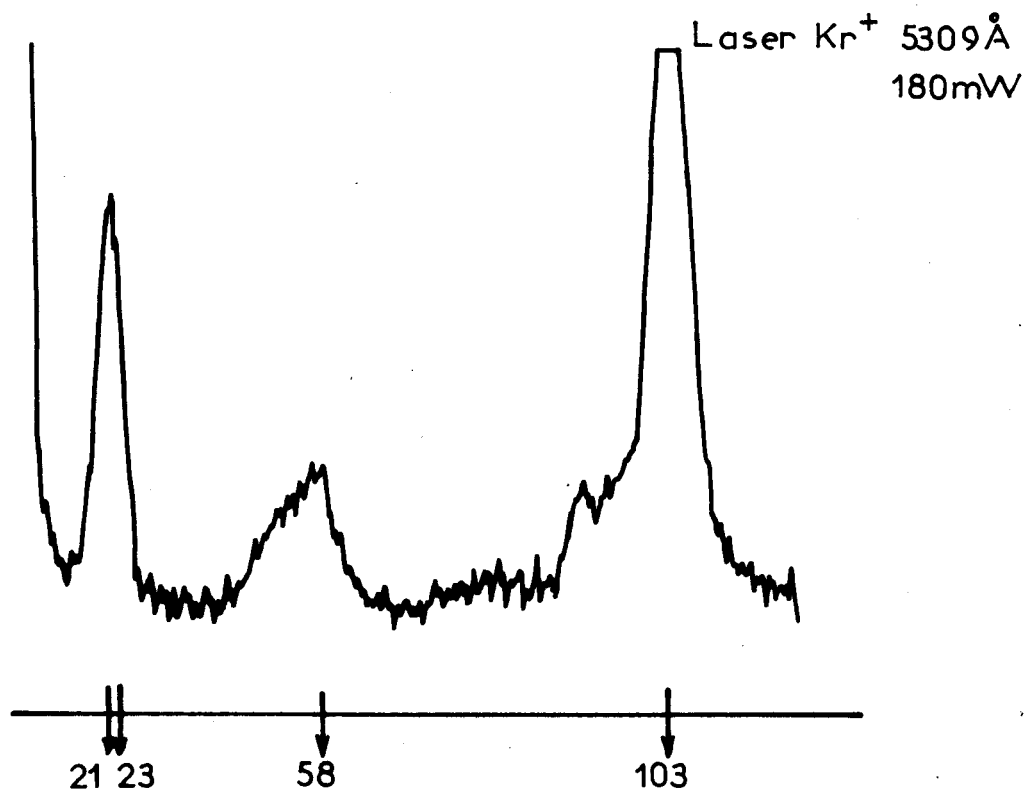


Fig:38 Spectre Raman de C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>

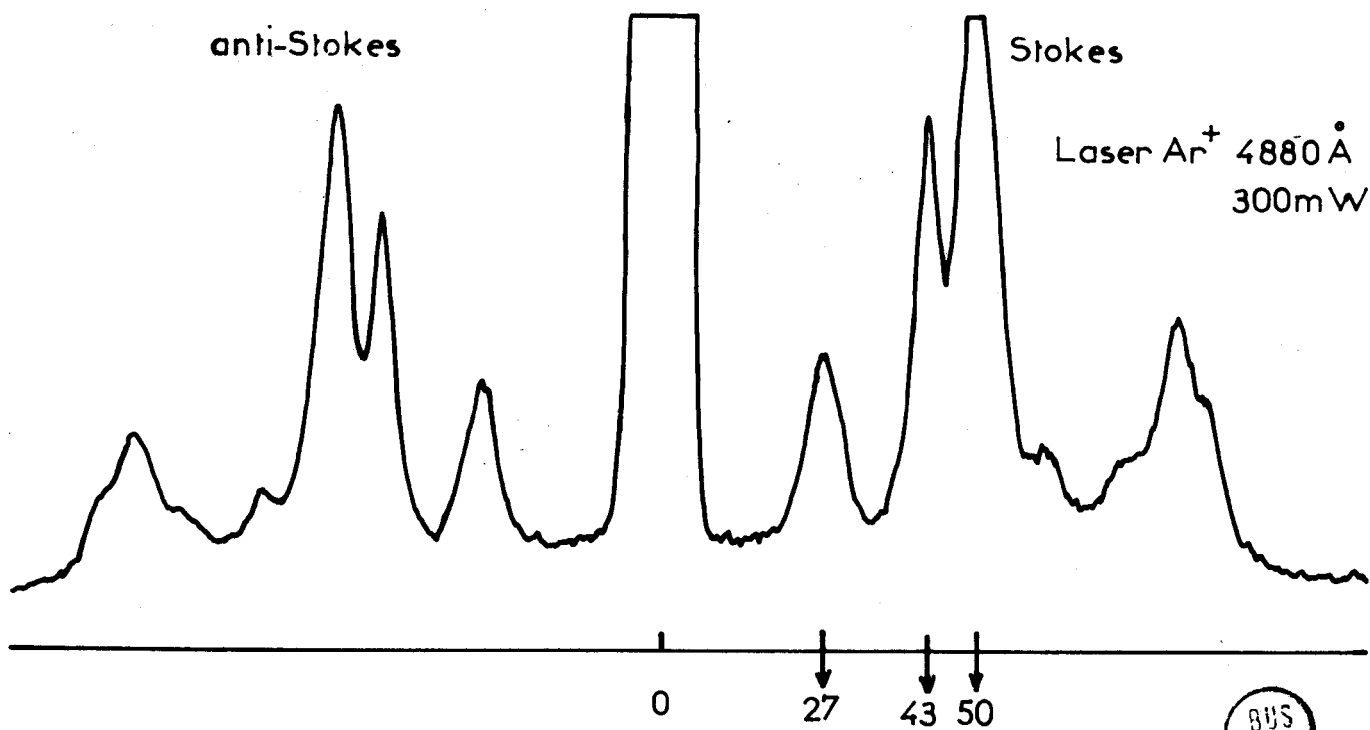


Fig:39 Spectre Raman du soufre S<sub>8</sub>





Cet échantillon a été étudié par G. Michel ( 31) qui fut le premier à mettre en évidence la raie à  $27 \text{ cm}^{-1}$  : il utilisait un double monochromateur équipé de réseaux classiques gravés à 600 traits/mm et de collimateurs de 2006 mm de distance focale. Comme source d'excitation, il disposait d'un laser Hélium/Néon de 150 mW de puissance. Sur l'enregistrement qu'il présente, cette raie à  $27 \text{ cm}^{-1}$  apparaît en épaulement de la raie Rayleigh.

Comme nous l'avons précisé auparavant, l'utilisation de réseaux holographiques concaves permet de bénéficier d'un très faible taux de lumière parasite et le spectre que nous présentons est tout à fait comparable à celui enregistré à l'aide du spectromètre triple monochromateur ( 17).

Les mêmes remarques peuvent être faites au sujet des spectres Raman de l'aspirine et de l'iodure de Plomb reportés respectivement sur les figures 40 et 41. Ces spectres ont été enregistrés sans interruption de balayage et couvrent les domaines Stokes et anti-Stokes.

La figure 42 présente un exemple de spectre de très basses fréquences. Les deux raies à 10 et  $17,5 \text{ cm}^{-1}$  y sont nettement mises en évidence.

La figure 43 illustre le spectre de basses fréquences de l'iodure mercurique ( 4 ) excité par la radiation  $6328 \text{ \AA}$  d'un laser Hélium/Néon de 15 mW de puissance. Bien que nous ne soyons pas dans les conditions optimales d'utilisation du réseau, l'enregistrement est d'excellente qualité.

Fig: 40 Spectre Raman de l'aspirine  
Laser Kr<sup>+</sup> 5309Å  
200mW

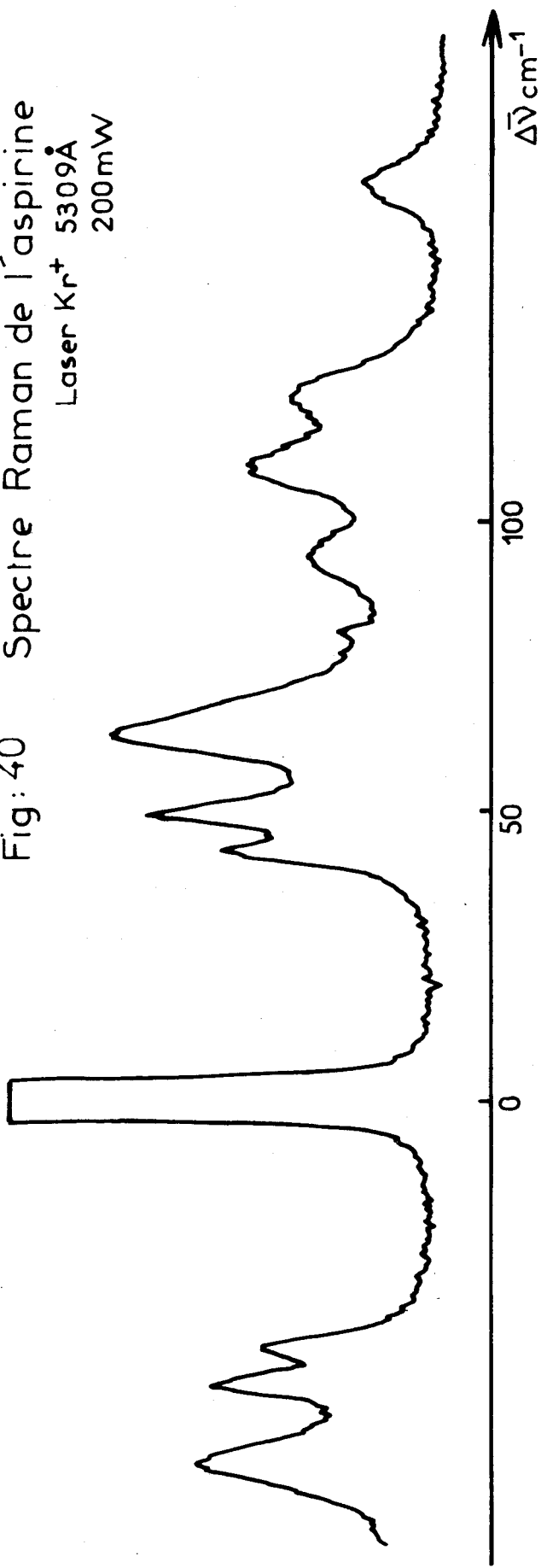
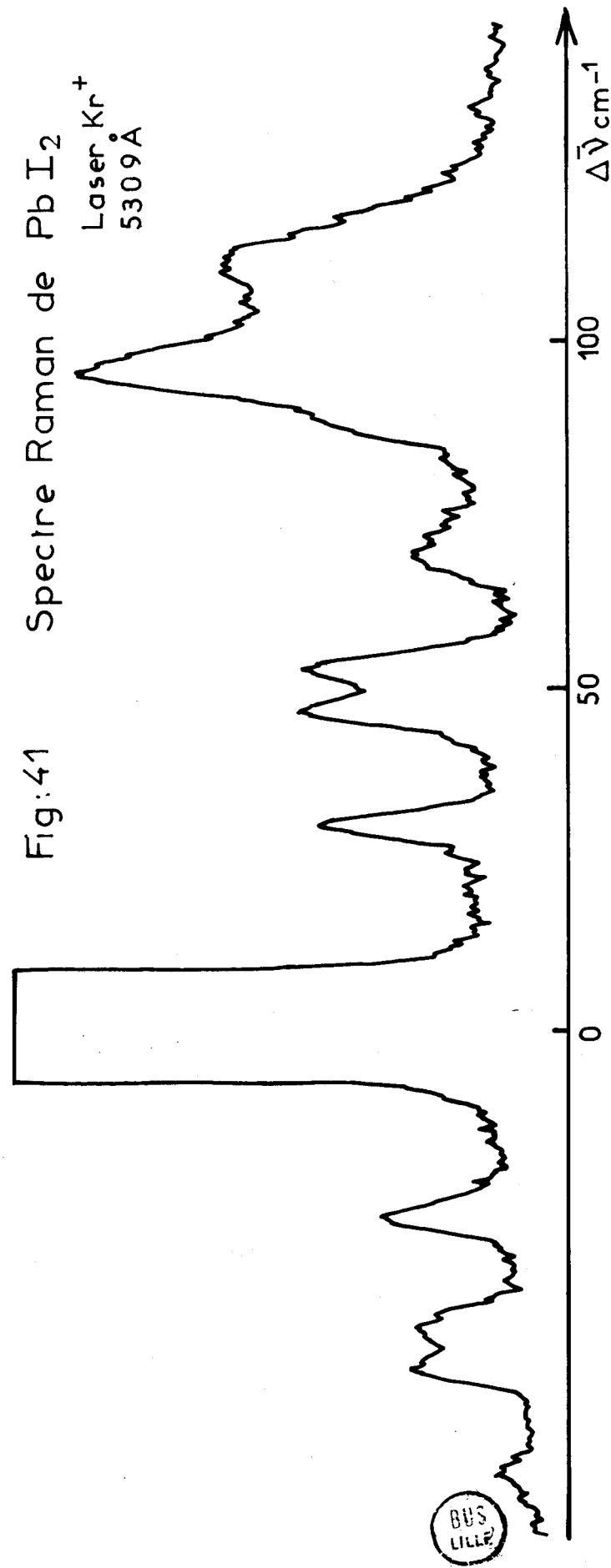


Fig: 41 Spectre Raman de Pb I<sub>2</sub>  
Laser Kr<sup>+</sup>  
5309Å



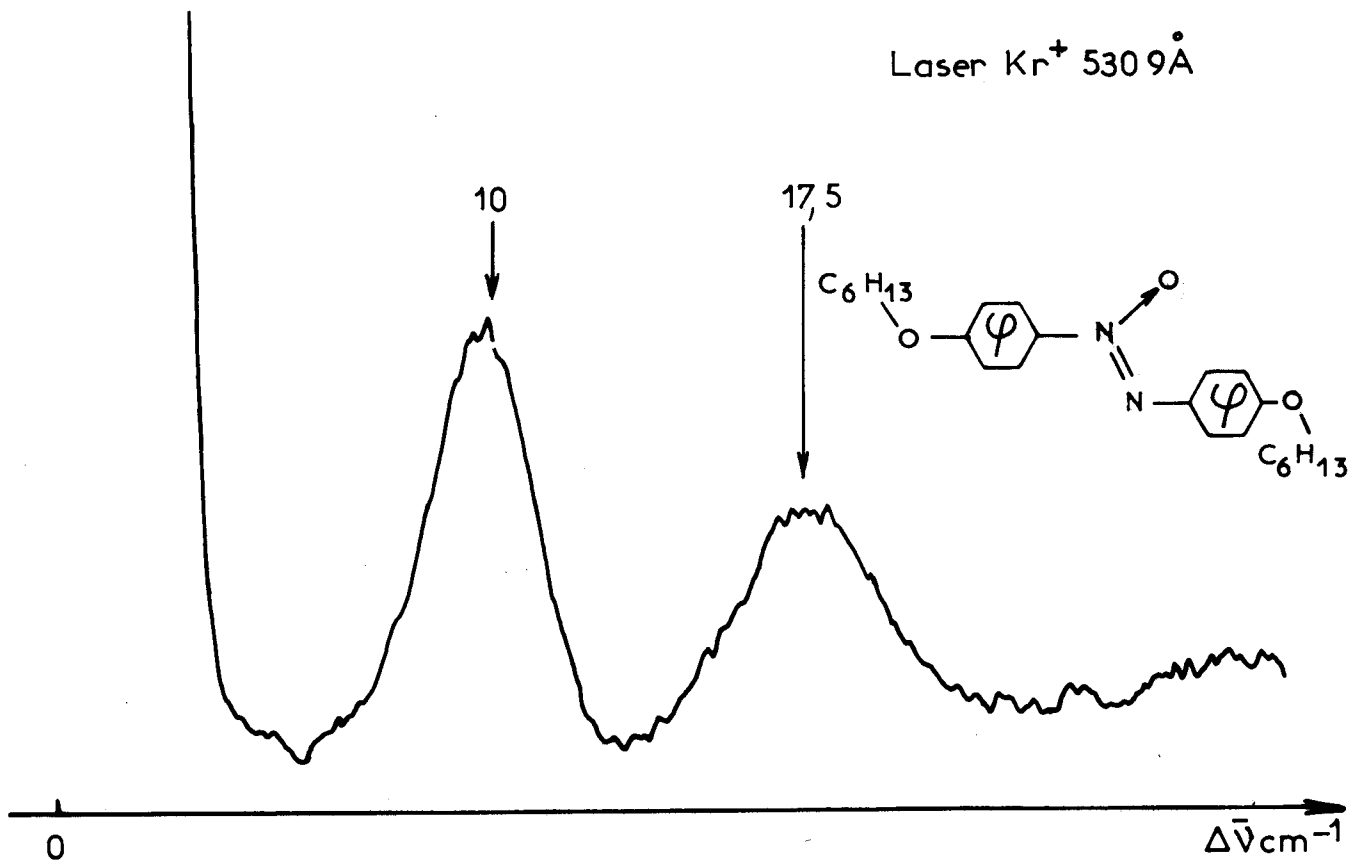


Fig:42 Spectre Raman du HAB

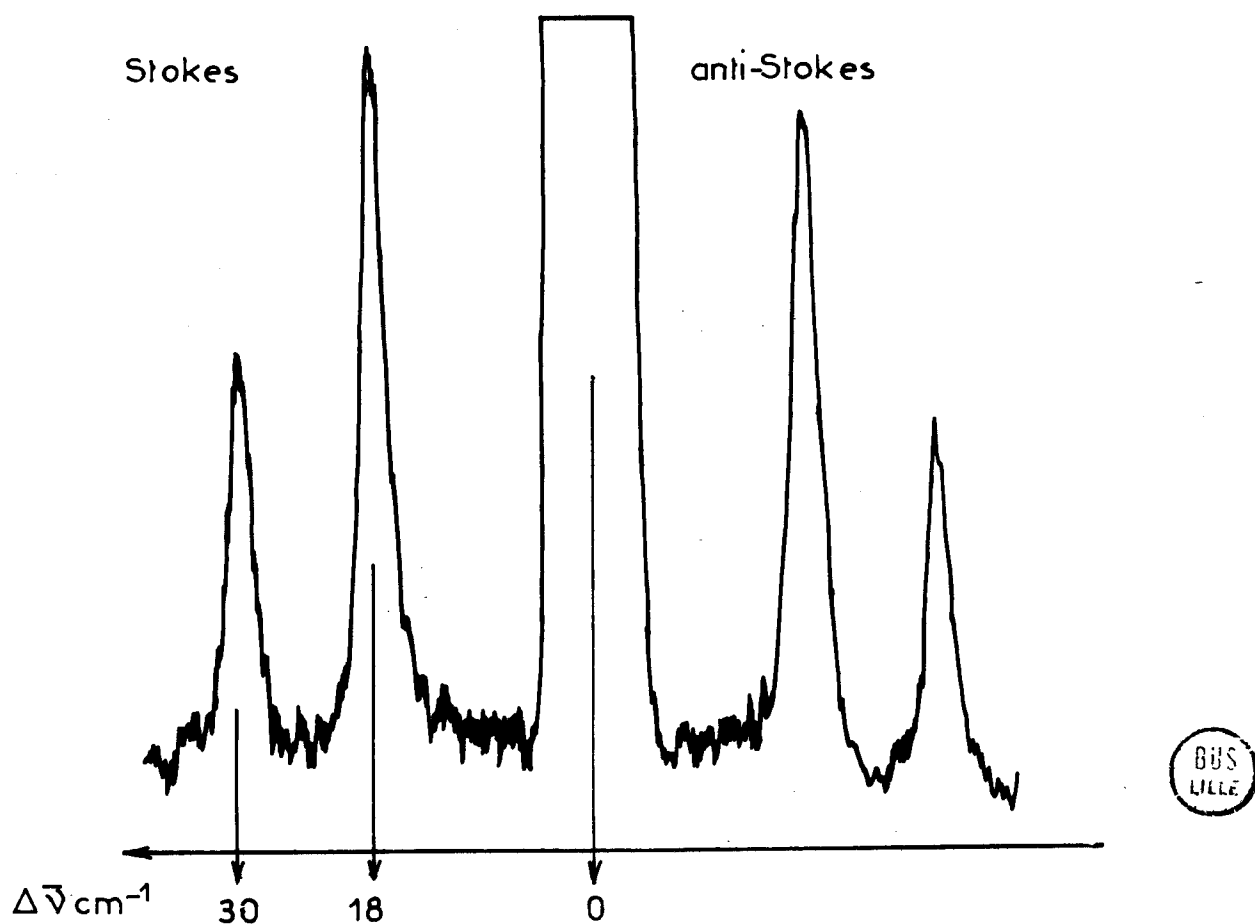


Fig:43 Spectre Raman de l'iodure mercurique  
Excitatrice 6328Å 15mW

- Comparaison du double monochromateur RAMANOR HG 2 avec d'autres types d'appareils existants :

Il nous a paru intéressant de comparer les enregistrements obtenus dans les mêmes conditions pour un même échantillon en utilisant les trois appareils suivants :

- le double monochromateur CODERG PH 1 équipé de deux réseaux classiques de 1800 traits/mm et de collimateurs de 600 mm de distance focale, assurant une dispersion réciproque de  $18,3 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  à  $4880 \text{ \AA}$  ;

- le triple monochromateur réalisé au laboratoire qui comporte trois étages dispersifs munis de réseaux gravés de 1800 traits/mm et de collimateurs de 800 mm de focale et donne une dispersion réciproque de  $9,5 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  à  $4880 \text{ \AA}$  ;

- enfin, le spectromètre RAMANOR HG 2 à réseaux holographiques concaves, de dispersion réciproque de l'ordre de  $9 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  à  $4880 \text{ \AA}$

Nous avons réalisé cette étude comparative sur un échantillon de bromate de Zinc hexahydraté synthétisé au laboratoire par B. Sombret (32).

Les différents spectres enregistrés sont reportés sur les figures 44 et 45 : les raies à  $58$  et  $74 \text{ cm}^{-1}$  qui apparaissent en épaulement dans le pied de la raie Rayleigh sur l'enregistrement fait au moyen du double monochromateur CODERG PH 1 sont nettement mises en évidence lorsqu'on utilise le double monochromateur muni de réseaux holographiques concaves.

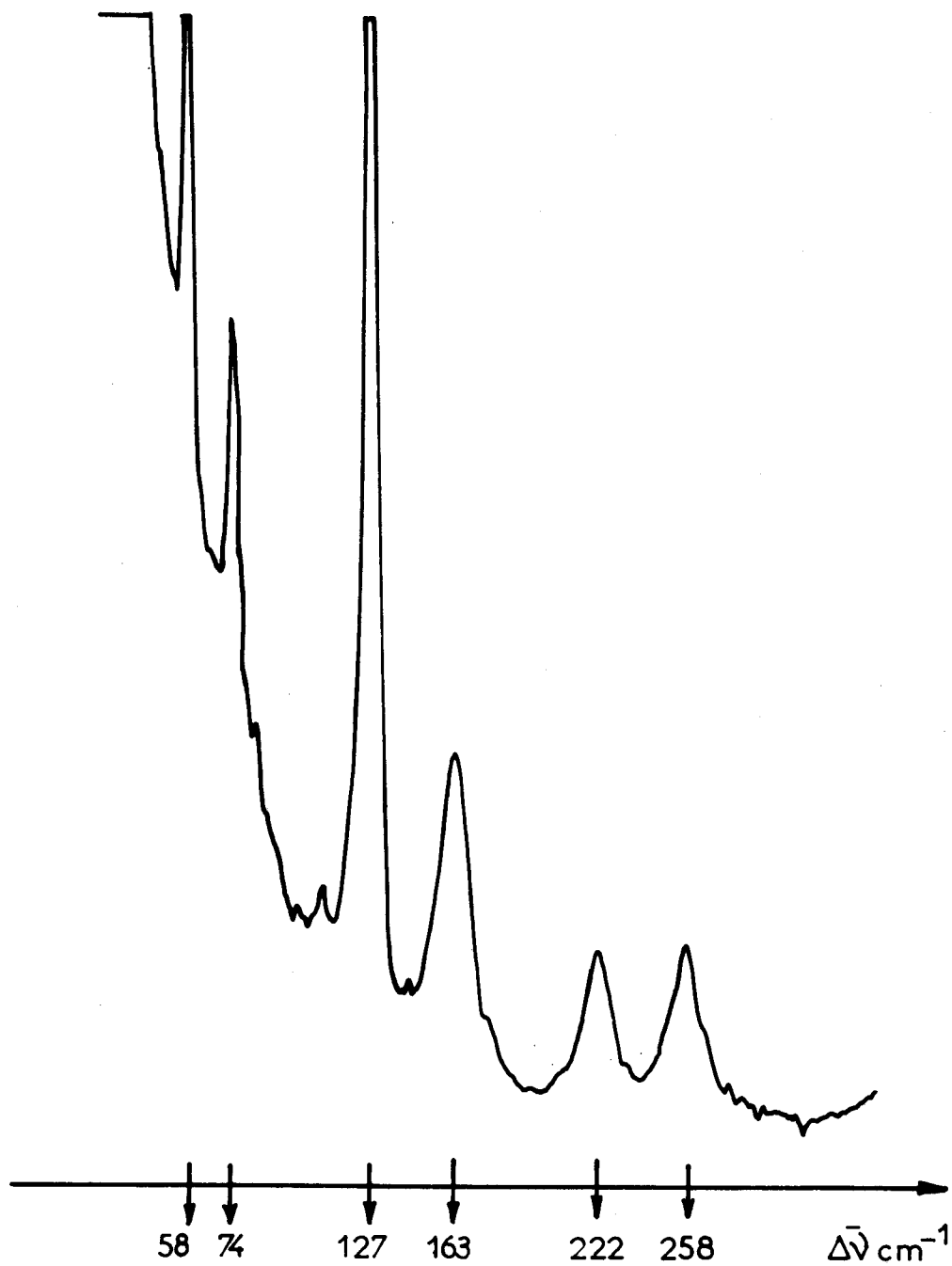


Fig: 44

Spectre Raman de  $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
Double monochromateur Coderg PH 1



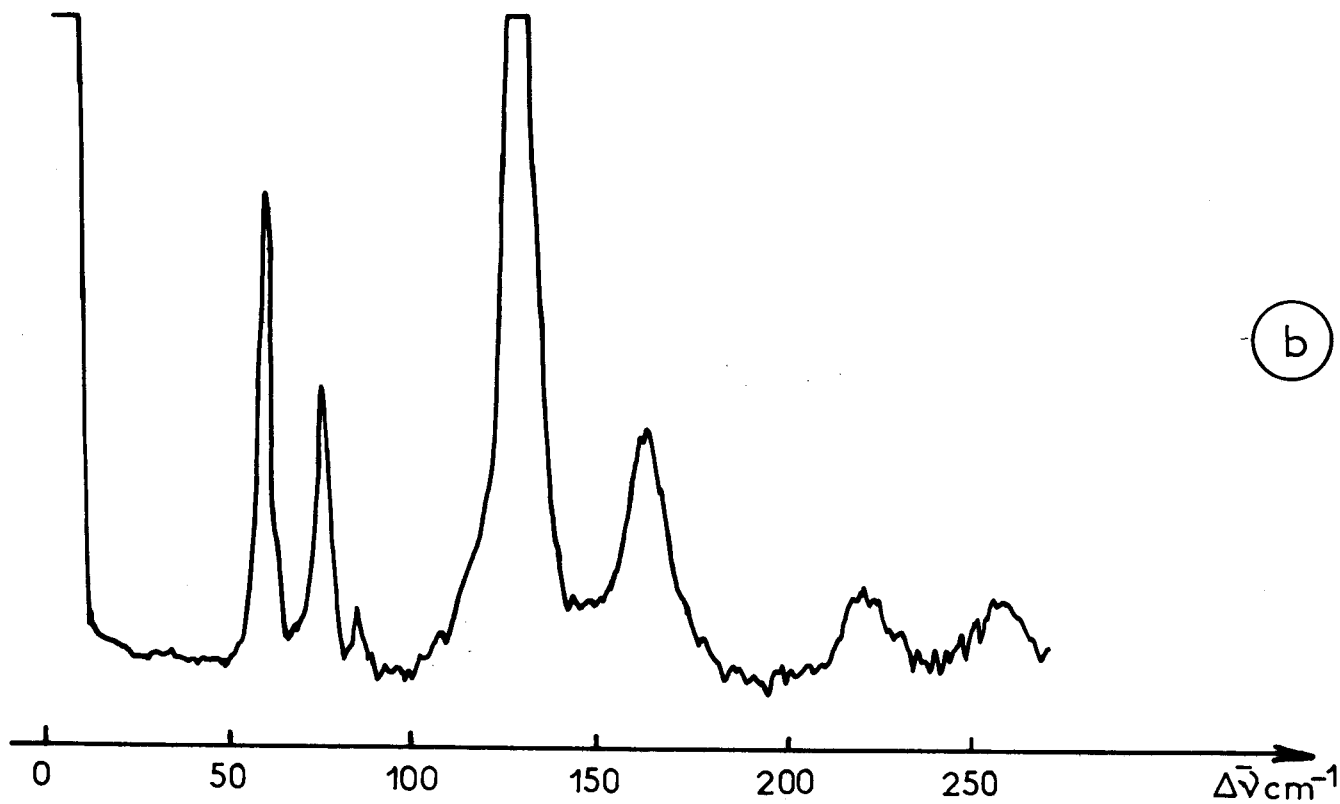
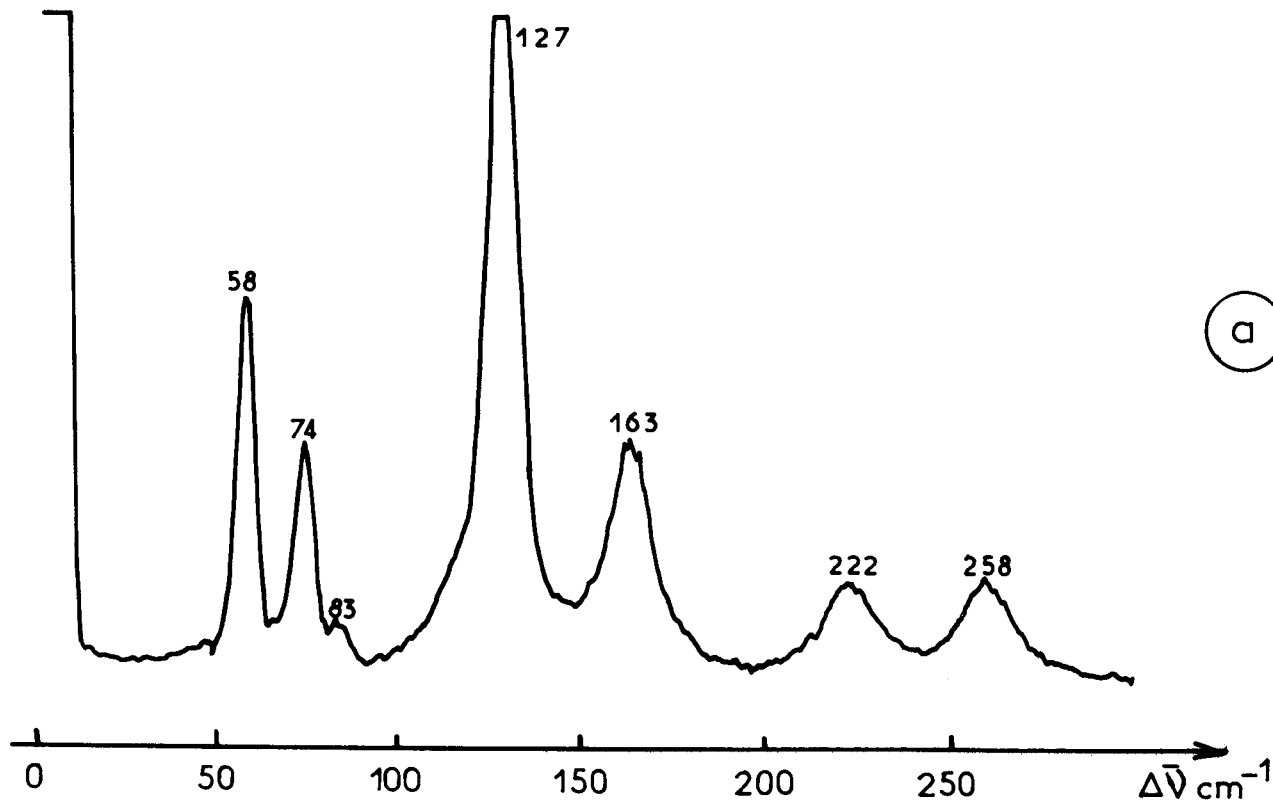


Fig:45 Spectre Raman de  $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$

(a) triple monochromateur

(b) Ramanor HG 2

BUS  
LILLE

L'enregistrement obtenu dans ce dernier cas (fig. 45 b) est tout à fait comparable à celui réalisé sur le triple monochromateur (Fig. 45 a).

Les spectres Raman enregistrés dans le cas des bromates de Baryum :

- monohydraté :  $\text{Ba} (\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Fig. 46 a)
- et déshydraté :  $\text{Ba} (\text{BrO}_3)_2$  (Fig. 46 b)

donnent comparativement des résultats similaires.

Nous avons reporté, dans le tableau 47, les valeurs du taux de "Ghosts", du fond continu à  $50 \text{ cm}^{-1}$  de la raie Rayleigh et de l'efficacité du montage pour les trois appareils cités.

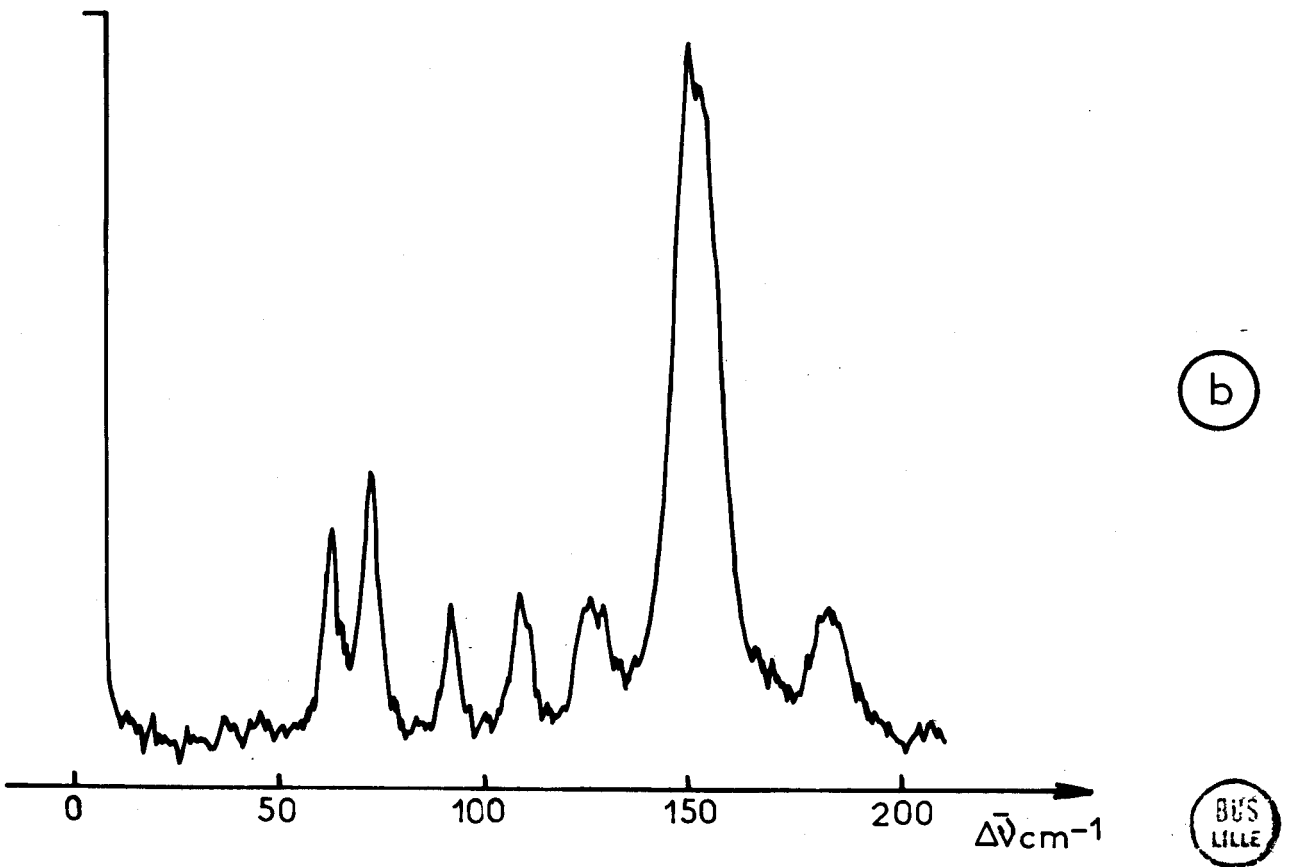
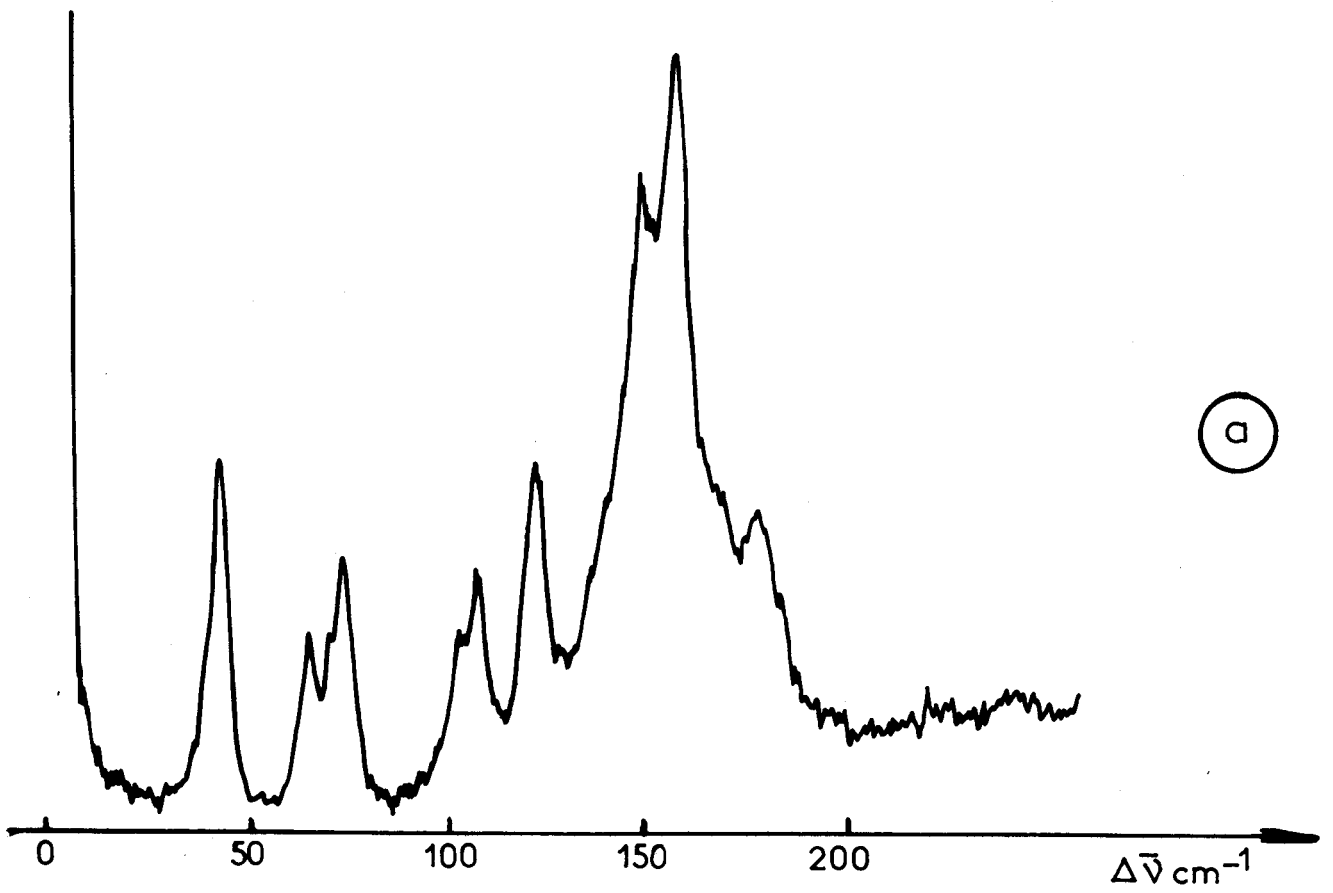


Fig:46 Spectres Raman du Bromate Baryum

(a) monohydraté

(b) déshydraté



TYPE DE MONTAGE	LISEAUX	"GROSSES"	Fond continu à 50 cm <sup>-1</sup>	EFFICACITE
Double monochromateur	- gravés plans - holographiques plans	10 <sup>-7</sup> (I)	10 <sup>-8</sup> 10 <sup>-9</sup>	42% 25%
Triple monochromateur	- gravés plans - holographiques plans	(I) (I)	10 <sup>-12</sup> < 10 <sup>-12</sup>	27% 15%
Double monochromateur à miroir FG	- holographiques concaves	(I)	< 10 <sup>-12</sup>	25%



(I) non observable.

La mise au point de cet appareil montre qu'il est possible de réaliser au moyen de réseaux holographiques concaves un double monochromateur aussi performant que les triples monochromateurs classiques, Les divers enregistrements le prouvent aisément.

Même si l'utilisation de réseaux holographiques concaves en spectrométrie Raman pose encore quelques problèmes (tels que la dissymétrie des raies observée à haute résolution), on peut cependant estimer qu'ils offrent une voie d'avenir pour toute une génération de monochromateurs.

Nous pensons que l'appareil mis au point au laboratoire répond bien aux besoins et constitue, par la simplicité du montage réalisé, un progrès intéressant dans la famille des spectromètres Raman.

## 2 - LA MICROSONDE A EFFET RAMAN

Cette étude a été entreprise au laboratoire par M. Delhayé et P. Dhamelin-court et la microsonde à effet Raman a fait l'objet d'un brevet ANVAR ( 33). L'étude de faisabilité dans le domaine biomédical a été entreprise sur contrat INSERM ( 34).

La réalisation d'une microsonde optique laser basée sur l'effet Raman pour l'analyse d'échantillons hétérogènes solides présente un très grand intérêt : l'avantage fondamental d'un tel dispositif sur tous les autres procédés existants et en particulier, la microsonde de Castaing est de permettre l'étude non destructive des substances à l'air libre, sous atmosphère contrôlée ou même en immersion dans un liquide pourvu qu'il soit transparent à la longueur d'onde d'excitation utilisée.

Rappelons que le principe de la microsonde électronique de Castaing repose sur l'analyse des rayonnements secondaires émis par un échantillon placé sous vide sous l'impact d'un faisceau d'électrons. Les différents éléments sont identifiés et localisés grâce à une propriété atomique, le plus souvent par leur émission de rayons X.

Dans la microsonde à effet Raman, nous utilisons un faisceau de photons générés par un laser pour l'excitation et l'effet Raman est le rayonnement secondaire qui permet l'identification et la localisation non plus des éléments mais des molécules ou des ions contenus dans l'échantillon.

- Principe :

Dans le procédé adopté, la surface observée de l'échantillon est éclairée dans son ensemble et l'image agrandie de cette surface, obtenue par un objectif de microscope, est vue au travers d'un filtre optique que l'on règle successivement sur les raies caractéristiques des substances contenues dans l'échantillon.

Le récepteur est un tube intensificateur d'images suivi d'une caméra électronique ou photographique.

Pour mettre au point cette microsonde à effet Raman, le problème est de réaliser un filtre optique à longueur d'onde et résolution variable, à taux de lumière parasite très bas et capable de transmettre des images de bonne qualité dans un champ étendu. Tous ces impératifs ont pu être respectés en utilisant, comme élément de base du filtre, un réseau holographique concave. Nous avons donc réalisé un filtre optique utilisant un tel disperser dans la configuration en "autocollimation" décrite précédemment. Ce dispositif présente un intérêt certain en dehors des avantages directement liés au type de réseau employé : en effet, comme le montre l'excellente qualité des images Raman obtenues, les défauts d'anamorphose et d'astigmatisme sont négligeables (Fig. 49, 50 51).

- Etude de l'appareillage :

La figure 48 donne le schéma de principe du montage réalisé. L'image (O') de la pupille d'entrée de l'objectif du microscope (O) est formée sur la fente d'entrée du filtre tandis que l'image (S') de l'échantillon (S) est formée en deux étapes sur le réseau au moyen d'une lentille de 150 mm de distance focale.

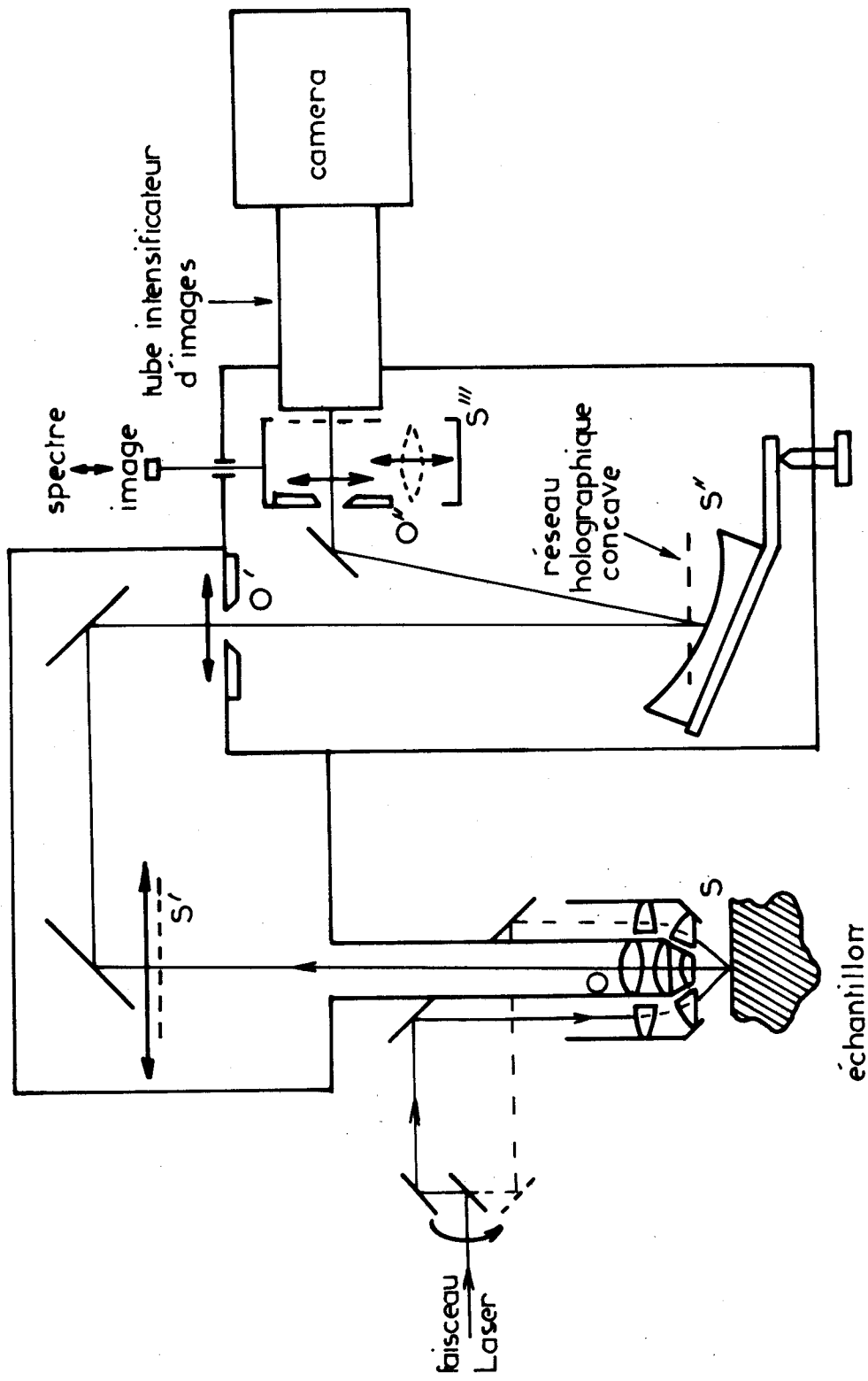


Fig :48 Schéma optique de la microsonde à effet Raman

Une troisième image réelle ( $S'''$ ) est alors produite à travers la fente de sortie sur la photocathode du détecteur à l'aide d'une lentille identique à la précédente.

De plus, le système optique peut facilement être converti pour donner une image du spectre sur la photocathode du tube, permettant ainsi de sélectionner une raie Raman caractéristique de l'échantillon en cours d'étude. Ce filtre est équipé d'un réseau holographique concave Jobin & Yvon de type IV comportant 2000 traits/mm et de distance focale égale à 1012 mm.

Il faut noter que le système fonctionne également comme un microscope classique ou un microscope à fluorescence très sensible, ce qui permet l'étude d'une même préparation par effet Raman, microscopie classique ou à fluorescence et la comparaison des résultats.

Cette description concerne en fait l'une des trois versions de microsonde Raman, correspondant à l'illumination de l'ensemble du champ et à l'observation de l'image intégrale par un détecteur à multicanaux. Les deux autres solutions correspondent au balayage point par point ou ligne par ligne de la surface de l'échantillon et nécessitent l'utilisation d'un spectromètre à faible taux de lumière parasite du type triple monochromateur ou double monochromateur à réseaux holographiques concaves décrit précédemment (35, 36).

- Résultats :

Les clichés suivants montrent quelques résultats obtenus sur des composés minéraux.

Le cliché présenté sur la figure 49 a été obtenu en observant de petits cristaux de pentabromure de phosphore dans une raie Raman caractéristique. On peut remarquer que l'image Raman est de bonne qualité et même plus détaillée que l'image classique.

Grâce à cet instrument, il a été possible :

- d'observer les défauts de surface d'un cristal (dislocations, inhomogénéités, ....) : ces défauts, difficilement observables en microscopie classique (Fig. 50 a), apparaissent très nettement dans l'image Raman (Fig. 50 b). De plus, l'image agrandie d'une des zones observées montre que la résolution spatiale de l'instrument est de l'ordre de quelques microns.

- de mettre en évidence l'inclusion de particules dans un matériau ;

- de localiser les différents composants d'un mélange hétérogène et obtenir leur spectre Raman. (Fig. 51).

x Les clichés présentés sur les figures 49 à 51 ont été enregistrés au laboratoire par P. Dhamelincourt.

Microscopie  
conventionnelle

(a)

Image obtenue dans une raie  
de diffusion Raman caractéristique

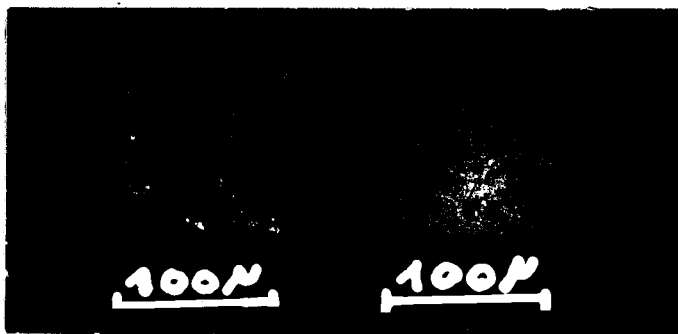
(b)



PBr<sub>5</sub>

PBr<sub>5</sub>  
480 cm<sup>-1</sup>

Fig 49



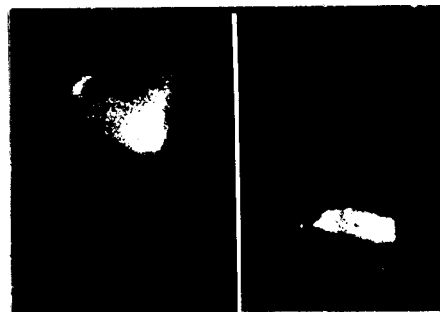
KNO<sub>3</sub>

KNO<sub>3</sub>  
1030 cm<sup>-1</sup>

Fig 50



Fe(CN)<sub>6</sub> K<sub>4</sub>  
+  
CrO<sub>4</sub> K<sub>2</sub>



CrO<sub>4</sub> K<sub>2</sub>  
850 cm<sup>-1</sup>

Fe(CN)<sub>6</sub> K<sub>4</sub>  
2056 cm<sup>-1</sup>

Fig 51



Cette microsonde permet donc d'obtenir non seulement le spectre Raman de microéchantillons mais aussi leur forme et leur position. Il est ainsi possible d'enregistrer l'image de très petits objets dans une raie de diffusion Raman caractéristique. Les différentes substances qui sont présentes dans un échantillon inhomogène peuvent être séparément identifiées en choisissant correctement les raies Raman.

Les principales limitations de cette méthode sont liées à la faible intensité de l'effet Raman. L'utilisation de lasers puissants est déconseillée pour les microéchantillons du fait que l'échauffement local consécutif à l'absorption du rayonnement exciteur peut causer leur décomposition. Dans certains cas, la fluorescence émise par l'échantillon peut aussi gêner sa détection.

Malgré ces quelques limitations, l'utilisation de cette technique permet d'envisager de nouvelles études et la microsonde à effet Raman devrait trouver un large domaine d'applications.

- . CONCLUSION . -

Dans ce mémoire, nous avons d'abord montré qu'il était possible d'étendre au domaine des basses fréquences le champ d'application des monochromateurs Raman classiques simples ou doubles. Nous avons décrit deux prémonochromateurs soustractifs réalisés au laboratoire et présenté les résultats obtenus en utilisant de tels filtres optiques.

Les progrès réalisés dans la technologie des réseaux, nous ont ensuite amenés à envisager l'étude de monochromateurs d'un type nouveau dont les caractéristiques optiques permettraient d'éviter l'emploi de filtres passe-bande.

L'étude de réseaux holographiques concaves montre que ce type de disperseur bénéficie de propriétés tout à fait nouvelles répondant parfaitement aux exigences de la spectrométrie Raman.

Les divers essais en montage spectrographique ont conduit à la réalisation d'un double monochromateur aussi performant que les triples monochromateurs classiques.

De plus, nous avons pu avec la microsonde moléculaire, décrire une application particulière de l'utilisation de tels disperseurs. Cette dernière technique qui permet d'obtenir à la fois le

spectre Raman de microéchantillons mais aussi leur forme et leur position, ouvre une voie nouvelle pour l'utilisation de l'effet Raman.

Nous pensons que les résultats obtenus prouvent aisément que l'utilisation de réseaux holographiques concaves offre une voie d'avenir pour une nouvelle génération de monochromateurs.

Ces travaux nous permettent d'envisager maintenant plusieurs directions de recherche qui semblent intéressantes, notamment l'utilisation de réseaux holographiques concaves en spectrographie ultra-rapide (37) et dans un montage spectrométrique muni d'un mécanisme de balayage spectral rapide (38).

- . BIBLIOGRAPHIE . -

- (1) F. WALLART  
C.R. Acad. Sc. Paris, 258 (1964) 5390
- (2) F. WALLART et M. LECLERCQ  
IIIème I.C.O.R.S., Reims, Septembre 1972
- (3) M. LECLERCQ et F. WALLART  
J. Raman Spect., I (1973) 587
- (4) Astri ROGSTAD  
Acta Chemica Scandinavica, 27 (1973) 57
- (5) D.O. LANDON and P.R. REED  
The Spex Speaker, XVII n° 2 (1972) 4
- (6) A. LABEYRIE et J. FLAMAND  
Optics Comm., I (1969) 5
- (7) H. NODA, T. NAMIOKA et M. SEYA  
J. Opt. Soc. Amer., 64, 8 (1974) 1031
- (8) H. NODA, T. NAMIOKA et M. SEYA  
J. Opt. Soc. Amer., 64, 8 (1974) 1037
- (9) H. NODA, T. NAMIOKA et M. SEYA  
J. Opt. Soc. Amer., 64, 8 (1974) 1043
- (10) R.C. Mc PHERAN et D. MAYSTRE  
Optica Acta, 21, 5 (1974) 413
- (11) R. PETIT  
Thèse, Orsay (1966)
- (12) D. MAYSTRE et R. PETIT  
Optics Comm., 4, 1 (1971) 25
- (13) J.M. MORAN et I.P. KAMINOW  
Optics Comm., 12, 8 (1973) 1964

- (14) M. POUHEY  
Optics Comm., 3, 4 (1971) 201
- (15) M. POUHEY  
C.R. Acad. Sc. Paris, 276 B (1973) 531
- (16) M. POUHEY  
C.R. Acad. Sc. Paris, 277 B (1973) 459
- (17) R. DEMOL  
D. E. S., Lille (1974)
- (18) M. LECLERCQ, B. SOMBRET et F. WALLART  
C.R. Acad. Sc. Paris, 277 B (1973) 377
- (19) F. WALLART, M. LECLERCQ, A. RUBBENS et B. SOMBRET  
IVème I.C.O.R.S., Brunswick, Août 1974
- (20) M. BRIDOUX et M. DELHAYE  
Nouv. Revue d'Optique Appliquée, n° 1 (1970) 23
- (21) H. TOURBEZ  
D. E. A., Lille (1972)
- (22) R. STAMM et C. SALZMANN  
J. Opt. Soc. Amer., 43 (1953) 126
- (23) M. BRIDOUX  
C.R. Acad. Sc. Paris, 258 (1964) 5620
- (24) M. BRIDOUX et M. DELHAYE  
International Spectroscopy Colloquium, Exeter (1965)
- (25) M. BRIDOUX  
Extrait de la Revue d'Optique, n° 8 (1967) 389
- (26) H. TOURBEZ  
Thèse 3ème cycle, Lille (1975) à paraître
- (27) M. DELHAYE et P. DHAMELINCOURT  
IVème I.C.O.R.S., pap. 5.B, Brunswick, Août 1974
- (28) E. DA SILVA et G.S. HAYAT  
IVème I.C.O.R.S., Brunswick, Août 1974

- (29) G. VERGOTEN, G. FLEURY, M. TASUMI et T. SHIMANOUCI  
Chem. Phys. Lett., 19, 1 (1973)
- (30) H. TAKEUCHI, M. TASUMI, T. SHIMANOUCI, G. VERGOTEN et G. FLEURY  
Chem. Phys. Lett., 28, 2 (1974)
- (31) G. MICHEL  
Spectrochim. Acta, 25 A, 3 (1969) 517
- (32) B. SOMBRET  
Thèse 3ème Cycle, Lille (1975) à paraître
- (33) Brevet n° 7 342 945 par M. DELHAYE, P. DHAMELINCOURT et Y. MOSCHETTO
- (34) Contrat I.N.S.E.R.M. ATP n° 37 324
- (35) M. DELHAYE, P. DHAMELINCOURT et E. DA SILVA  
32ème Congrès du G.A.M.S., 9-13 Décembre 1974
- (36) M. DELHAYE et P. DHAMELINCOURT  
J. Raman Spect. à paraître
- (37) M. BRIDOUX, A. CHAPPUT, M. CRUNELLE et M. DELHAYE  
"Advances in Raman Spectroscopy" J.P. Mathieu, Editeur  
I (1972) 65
- (38) F. WALLART  
Thèse, Lille (1970)

- . SOMMAIRE . -

Introduction.....	1
<b>CHAPITRE I</b> : Les prémonochromateurs.....	2
1. Comparaison entre les monochromateurs double additif et soustractif, Etude en fonction du taux de lumière parasite $\zeta$ .....	3
2. Le prémonochromateur double appliqué en spectrographie.....	5
3. Prémonochromateur simple à double passage soustractif. Application au spectromètre CH. I.....	9
<b>CHAPITRE II</b> : Comparaison des différents types de réseaux	
* Les réseaux classiques.....	18
* Les réseaux holographiques.....	20
* Propriétés des réseaux holographiques. Comparaison avec les réseaux classiques.....	24
<b>CHAPITRE III</b> : Utilisation des réseaux holographiques concaves en spectrographie Raman.....	28
1. Réseau holographique concave Jobin & Yvon "90 HC 51 III"....	29
* Etude de l'appareillage.....	31
* Résultats expérimentaux.....	31
- Cas des échantillons liquides.....	33
- Cas des échantillons solides.....	35
2. Réseau holographique concave Jobin & Yvon n° 320 Série 5987.....	38
* Etude de l'appareillage	
* Résultats expérimentaux	

3. Différentes configurations.....	42
4. Réseau holographique concave Jobin & Yvon de type IV.....	45
⊗ Etude de l'appareillage.....	45
⊗ Résultats expérimentaux.....	48
- Enregistrement photographique.....	48
- Enregistrement avec tube intensificateur d'image.....	56
<b>CHAPITRE IV : Applications des réseaux holographiques concaves.....</b>	<b>63</b>
1. Le double monochromateur Ramanor HG 2	
⊗ Description de l'appareil.....	64
⊗ Réglage optique.....	68
⊗ Exemples de spectres Raman de basses fréquences enre- gistrés avec le double monochromateur Ramanor HG 2.....	69
⊗ Comparaison du double monochromateur Ramanor HG 2 avec d'autres types d'appareils existants.....	75
2. La microsonde à effet Raman.....	82
⊗ Principe.....	83
⊗ Etude de l'appareillage.....	83
⊗ Résultats.....	85
Conclusion.....	89
Bibliographie.....	91

