

50376
1979
106

N° d'ordre : 781

50376
1979
106

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(Spectrochimie et méthodes d'analyse)

par

Jean-Luc LORRIAUX

**SPECTROMETRIE RAMAN RESOLUE DANS LE TEMPS.
APPLICATION A L'ETUDE DE REACTIONS CHIMIQUES
EN PHASE LIQUIDE.**



Soutenue le 12 octobre 1979, devant la Commission d'Examen

MM.	M.	BRIDOUX	Président
	M.	DELHAYE	Rapporteur
	E.	CONSTANT	Examineur
	J.C.	MERLIN	Examineur
	P.	LECOCQ	Membre invité
	P.	COUDERC	Membre invité



030 048925 6

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique

M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. RACZY Ladislav	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

Mlle SPIK Geneviève
M. STERBOUL François
M. TAILLIEZ Roger
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. WALLART Francis
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Informatique
Biologie
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Chimie
Algèbre

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (L.P. 2631), à l'Université de Lille 1, sous la direction de Monsieur le Professeur M. DELHAYE.

Je le prie de trouver ici le témoignage de ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et fait bénéficier de sa haute compétence.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur M. BRIDOUX de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury. Toute ma reconnaissance lui est acquise pour les précieux conseils apportés dans le domaine de la spectrométrie multicanale.

Que Monsieur le Professeur E. CONSTANT, qui a accepté de juger ce travail, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur J.C. MERLIN a dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêt. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de sa grande expérience et d'avoir ainsi contribué à la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur P. LECOCQ et Monsieur P. COUDERC qui m'ont fait l'honneur de se joindre au jury.

J'adresse enfin mes remerciements à tous les chercheurs et techniciens du laboratoire qui m'ont permis de mener à bien ce travail, et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION.....p. 1

PREMIERE PARTIE :

LES TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES.....p. 4

A - LA SPECTROMETRIE MONOCANALE.....p. 6

I - LE BALAYAGE LENT.....p. 6

II - LE BALAYAGE RAPIDE.....p. 7

B - LA SPECTROMETRIE MULTICANALE.....p. 7

I - GENERALITES.....p. 8

II - INSTALLATION UTILISEE.....p. 11

DEUXIEME PARTIE :

LES TECHNIQUES CINETIQUES.....p. 47

A - LES TECHNIQUES DE MELANGE

LES CELLULES.....p. 47

I - SYSTEME DE MELANGE EXTERIEUR A LA CELLULE...	p. 47
II - SYSTEME DE MELANGE COUPLE A LA CELLULE.....	p. 51

B - COUPLAGE DE LA CELLULE A "FLUX STOPPE"

AU SPECTROMETRE MULTICANAL.....	p. 57
I - ECLAIRAGE LONGITUDINAL	p. 57
II - ECLAIRAGE TRANSVERSAL	p. 70

TROISIEME PARTIE :

ETUDE CINETIQUE D'UNE RÉACTION CHIMIQUE.....	p. 92
I - LA REACTION CHIMIQUE.....	p. 93
II - EXPLOITATION CINETIQUE.....	p. 108
CONCLUSION.....	p. 124
ANNEXES.....	p. 127

- INTRODUCTION -

La spectrométrie Raman est utilisée comme méthode analytique qualitative, quantitative ou structurale. En effet les raies de vibration d'une substance chimique sont caractéristiques de la nature, de la concentration, ainsi que de la structure de l'édifice polyatomique mis en jeu.

L'intérêt de cette technique est notamment dû à l'absence de perturbation du milieu étudié, ainsi qu'à la facilité d'échantillonnage.

Le développement des spectromètres Raman et des sources d'excitation a non seulement multiplié les exemples d'application de cette méthode d'analyse, mais a également permis de diminuer le temps nécessaire à l'obtention de spectres de vibration dans des proportions considérables : ce temps, qui était de l'ordre de plusieurs heures vers 1950, est passé de nos jours à quelques millisecondes, voire quelques picosecondes.

Nous pouvons toutefois distinguer deux techniques essentielles :

- la spectrométrie monocanale, dite "à balayage" : le temps d'obtention d'un spectre peut descendre aux environs de la seconde
- la spectrométrie multicanale : elle met en oeuvre l'enregistrement simultané d'un grand nombre d'éléments spectraux ; le temps d'enregistrement d'un spectre est réduit à la durée d'une image ou d'une ligne de télévision, soit respectivement 24 ms ou 64 μ s. Un spectre complet peut être obtenu par irradiation très brève de l'échantillon (jusque quelques picosecondes).

Cette évolution dans l'échelle des temps a permis d'envisager l'analyse temporelle. En effet le temps très court nécessaire à l'enregistrement de spectres, résultat des techniques actuelles, permet l'étude d'un grand nombre de systèmes chimiques en évolution : cinétique d'apparition ou de disparition d'espèces chimiques, mise en évidence de radicaux stables ou instables, changements structuraux, etc...

D'autre part l'électronique met actuellement à notre disposition des systèmes d'acquisition et de traitement de données de plus en plus perfectionnés. Ces derniers nous ont permis de tirer un maximum de profit des techniques évoquées précédemment.

Les objectifs de ce travail étaient les suivants :

- effectuer des études cinétiques au moyen des techniques utilisées au laboratoire, dans une large gamme de temps, et pour cela être capable d'enregistrer des spectres "rapides" à une cadence suffisamment grande pour obtenir une bonne représentation temporelle du phénomène à étudier
- étendre ce domaine de façon à obtenir une résolution temporelle de l'ordre de la milliseconde avec la possibilité d'utiliser l'effet Raman de résonance. Pour cela, il s'agissait d'apporter des aménagements à la fois aux techniques spectroscopiques existantes et aux méthodes d'échantillonnage très spécifiques à ce type d'étude.

Ce mémoire comporte trois parties.

Dans un premier chapitre, nous décrivons les différentes techniques spectroscopiques ; nous insistons plus particulièrement sur l'installation multicanale que nous avons mise au point.

La deuxième partie concerne les techniques cinétiques : nous y présentons les méthodes d'échantillonnage particulières à l'étude des systèmes évolutifs en solution et les adaptations que nous avons dû effectuer. Nous

poursuivons sur une série de tests et une application à l'effet Raman de résonance.

Dans le troisième chapitre, nous étudions la réaction d'oxydation de l'ion sulfite par l'ion bromate en milieu acide. Cet exemple a été retenu car son étude a nécessité la mise en oeuvre de toutes les techniques décrites dans les chapitres 1 et 2.

- PREMIERE PARTIE -

LES TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

Lorsqu'une espèce chimique est éclairée par une source monochromatique de fréquence ν_0 , la lumière qu'elle diffuse est composée non seulement de photons de fréquence ν_0 , mais aussi de photons correspondant à une diffusion avec changement de fréquence ; il s'agit de la diffusion Raman.

Cette lumière diffusée doit être analysée afin d'en connaître ses caractéristiques, intensités et polarisation des raies spectrales qui la composent.

Bien que différentes techniques spectroscopiques puissent être utilisées suivant la finalité de l'analyse, l'installation de spectrométrie Raman comporte toujours les différents éléments suivants :

- une source excitatrice monochromatique. Dans notre étude, nous avons utilisé essentiellement des lasers à argon ionisé.

- une platine de transfert, qui joue deux rôles importants : celui d'assurer la focalisation du faisceau laser d'excitation à l'intérieur de l'échantillon à analyser et celui de transférer la lumière diffusée à 90° sur la fente d'entrée du système optique dispersif.

- un système optique dispersif qui permet de séparer les éléments spectraux qui pourront ainsi être analysés, tout à tour ou simultanément suivant la technique employée.

- une chaîne de détection : sa réponse est proportionnelle à la quantité de photons contenus dans chaque élément spectral. Elle a pour rôle de transcrire le spectre de diffusion Raman sur papier, sur oscilloscope, ou de le transférer dans un système d'acquisition de données dans le but de le traiter ultérieurement.

Le temps nécessaire à l'obtention d'un spectre Raman est très variable et dépend de la technique utilisée.

Lorsqu'un système en évolution est étudié, il est bien évident que le temps d'analyse du spectre doit être adapté à la durée du phénomène à analyser.

Soit, dans une évolution, un évènement se produisant à un temps qui sera noté t , et d'une durée Δt . C'est cette valeur de Δt qui déterminera la technique à utiliser. La figure 1 résume les techniques spectroscopiques qui sont à notre disposition ; le choix de la méthode à employer dépendra de la limite de la résolution temporelle que l'on voudra atteindre.

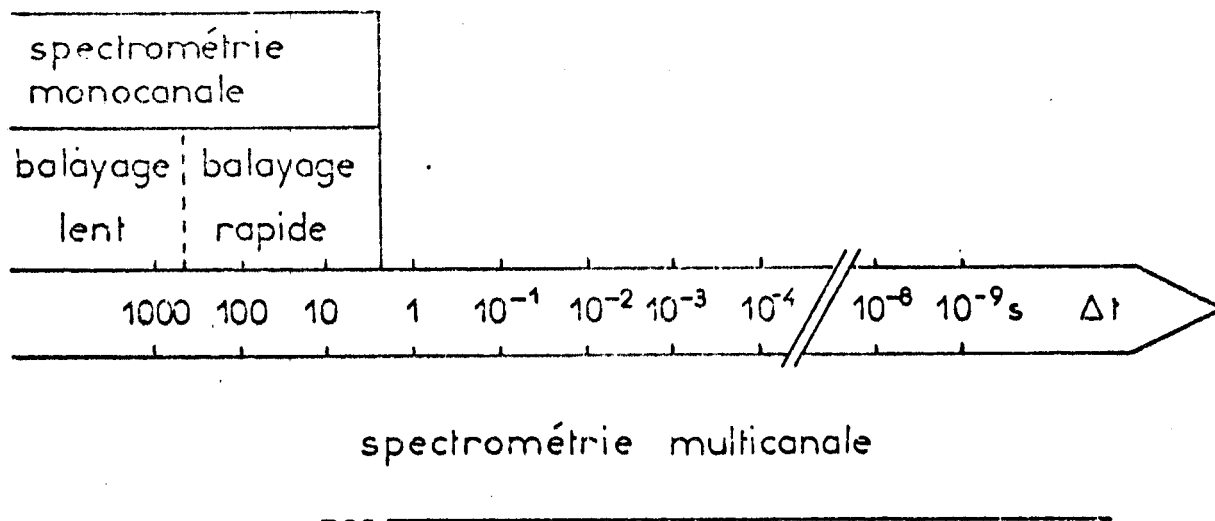


Fig. 1 : Technique à utiliser en fonction de la durée Δt du phénomène

A - LA SPECTROMÉTRIE MONOCANALE

C'est une technique qui fait appel à la méthode dite de balayage de spectre. Le système dispersif est un monochromateur à réseaux. La rotation des réseaux permet de faire défiler successivement les éléments spectraux devant la fente de sortie du spectromètre.

La détection est assurée par un tube photomultiplicateur.

I - LE BALAYAGE LENT

Une telle installation est décrite dans l'annexe I. Le spectre est tracé sur papier par un enregistreur potentiométrique.

Le mécanisme de balayage limite généralement la vitesse d'exploration aux environs de $1000 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$.

Pour ne pas déformer le profil des raies, la constante de temps R.C. du circuit de mesure doit être inférieure ou égale à $\frac{1}{5} \frac{d}{v}$ avec

d = largeur des fentes en cm
 v = vitesse de balayage en cm^{-1}/s

Ceci signifie que dans la pratique la vitesse de balayage ne pourra raisonnablement pas excéder quelques centaines de cm^{-1} par minute, la constante de temps R.C. étant généralement limitée à 0,1 s, pour des systèmes commerciaux.

Des évènements dont la durée Δt est de l'ordre de l'heure pourront donc être facilement étudiés par cette technique. Pour des durées nettement inférieures à cette valeur, cette technique devient inopérante.

II - LE BALAYAGE RAPIDE

Dès que le temps d'exploration du spectre Raman en balayage conventionnel devient trop grand devant la durée Δt de l'évènement, nous serons dans l'obligation d'employer une autre méthode.

Depuis une vingtaine d'années, le laboratoire s'est attaché à mettre au point des spectromètres à balayage rapide. L'appareillage utilisé est décrit dans l'annexe I.

Ce spectromètre permet d'explorer un intervalle spectral réglable entre 0 et 1500 cm^{-1} en un temps pouvant être de l'ordre de grandeur de la seconde.

Avec cet équipement, nous avons entrepris l'étude de systèmes évoluant dans un intervalle de temps de l'ordre de quelques minutes à quelques secondes.

Les spectres obtenus à différents temps sont soit enregistrés par un enregistreur galvanométrique rapide, soit pris en charge par un système d'acquisition et de traitement de données avant d'être transcrits sur papier au moyen d'une table traçante.

B - LA SPECTROMÉTRIE MULTICANALE

Le balayage spectral provoque inévitablement une perte d'information qui devient inacceptable lorsque l'évènement à étudier a une durée Δt de l'ordre de quelques secondes. Soient T le temps d'analyse d'un élément spectral isolé par la fente de sortie du spectromètre monocanal et n le nombre d'éléments à analyser ; nT sera donc le temps de mesure total. Nous pouvons donc considérer que $(n-1)$ éléments spectraux ne sont pas "interrogés" pendant le temps T . Pendant le temps total nT , $n(n-1)$ éléments ont échappé à l'interrogation. Ce raisonnement

très simple met en évidence le fait que la méthode multicanale est incontestablement beaucoup plus riche en information que la méthode monocanale.

I - GENERALITES

Depuis 1962, M. Bridoux (1, 2, 3) a, dans ce but, développé la technique multicanale dite encore "sans balayage".

Cette méthode de mesure est basée sur l'emploi de tubes intensificateurs d'images qui effectuent l'analyse simultanée de tous les éléments spectraux contenus dans un large domaine spectral ; l'utilisation de ces tubes a été rapidement adoptée à cause du rendement quantique des couches photoémisives bien supérieur au rendement quantique des émulsions photographiques et du gain élevé obtenu.

D'autre part, la nécessité de travailler en temps réel a imposé ce type de détecteur dans nos travaux pour étudier l'évolution des systèmes chimiques.

Le spectre, focalisé sur la photocathode P du tube intensificateur (fig. 2) est amplifié et observé sur l'écran fluorescent E avec un grandissement de 1. L'image ainsi obtenue est reprise par une optique de transfert pour être focalisée sur un récepteur secondaire. Pour les mêmes raisons (gain, rendement quantique, temps réel), ce récepteur est un tube analyseur de télévision.

Le spectre mémorisé sur la cible de ce tube peut être exploité de diverses manières (tableau I) :

- le "balayage ligne" de la cible est perpendiculaire aux raies spectrales. Dans ce cas, toute l'information spectrale

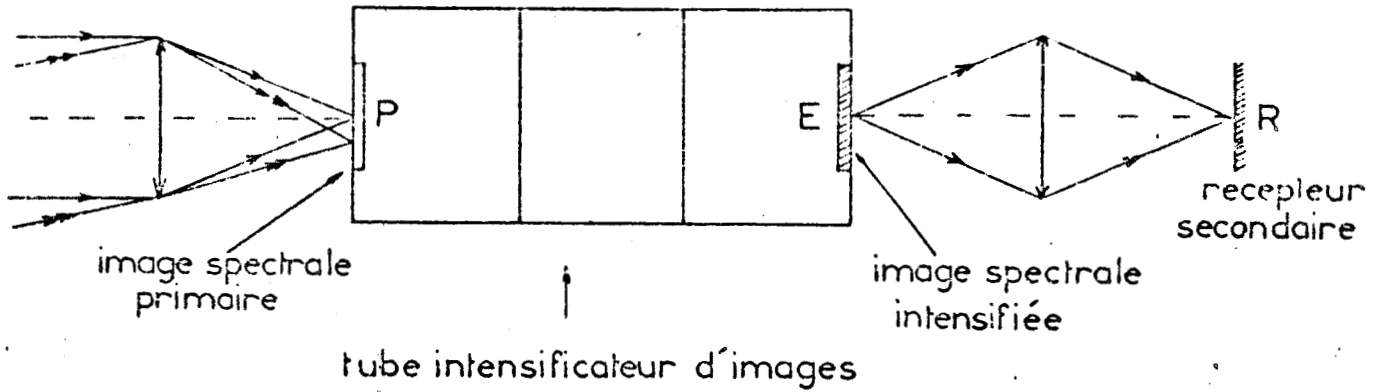


Fig. 2 : Détection multicanale de l'image spectrale

est contenue dans une seule ligne TV ($64 \mu s$).

La hauteur des raies peut donc être réduite à la largeur d'une ligne de télévision. Il sera alors possible d'analyser simultanément un grand nombre d'éléments spectraux.

Soient n_1 le nombre de lignes de balayage de la cible de la caméra et n_2 le nombre d'éléments pouvant être résolus sur une ligne ; le nombre total d'éléments analysés lors d'un balayage sera $n_1 \cdot n_2$, soit pour les bandes passantes employées dans la chaîne de détection vidéo, une valeur théorique d'environ 10^5 .

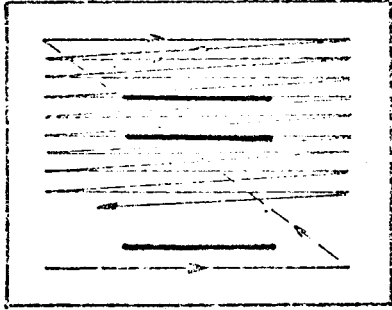
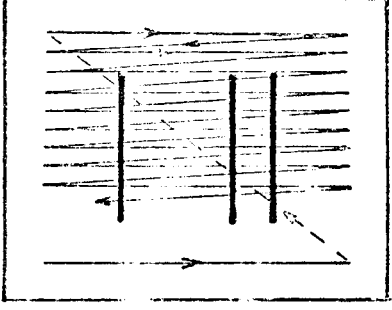
<p>type de balayage</p> <p>caractéristiques</p>		
	Balayage ligne parallèle aux raies spectrales	Balayage ligne perpendiculaire aux raies spectrales
durée de la mesure	20 ms	64 μ s
domaine spectral analysé	moyen	large
nombre d'éléments spectraux analysés	peu élevé ; théoriquement n_1	très important ; théoriquement $n_1 \cdot n_2$
analyse spectrale ou temporelle	impossible sans appareillage annexe	directement accessible. Possibilité d'analyse fixe
couplage avec un système d'acquisition	grande facilité de couplage	possible, mais nécessite l'utilisation de codeurs très rapides et donc coûteux
Applications	Détection de raies spectrales de faible intensité et traitement de signal	Analyse spatiale ou temporelle

Tableau I

Comparaison des deux types de balayage ligne d'une caméra de télévision



Si à chaque ligne correspond le spectre Raman d'une région différente de l'échantillon, un oscilloscope à base de temps retardée permettra d'exploiter chacun de ces spectres.

Malheureusement, cette méthode ne pourra s'appliquer qu'à des phénomènes lumineux suffisamment intenses car la bande passante très large nécessaire entraîne un niveau de bruit élevé.

- Le "balayage ligne" de la cible est parallèle aux raies spectrales. Ici tous les photons contenus dans un élément spectral sont intégrés sur toute la hauteur de fente pendant le temps de mesure. Le balayage d'une demi-trame (soit 20 ms) suffit pour analyser les n_1 éléments spectraux. Avant d'être visualisé sur un oscilloscope ou transféré dans un système d'acquisition, le signal vidéo est écrêté par un filtre passe-bas de bande passante ajustable entre 15 kHz et 3 kHz afin d'éliminer le résidu de signaux à la fréquence de balayage ligne.

Nous détaillons dans l'annexe II de ce mémoire, le principe des divers détecteurs multicanaux utilisables.

Il est convenu d'appeler un spectrographe équipé de tels récepteurs "spectromètre multicanal".

II - INSTALLATION UTILISEE

Notre but était d'étudier des systèmes chimiques évoluant en un temps de l'ordre de la centaine de milli-secondes avec une résolution temporelle de quelques milli-secondes. La spectrométrie multicanale était bien sûr très adaptée à notre problème ; pourtant telle que nous l'avons décrite dans le paragraphe précédent, elle

n'était pas directement applicable à l'étude de systèmes évolutifs. Nous allons décrire ici l'installation que nous avons mise au point.

Le spectromètre a été transformé de manière à ce qu'il réponde à nos besoins : luminosité, largeur du domaine spectral, réjection de la lumière parasite, tout en conservant une bonne qualité géométrique des images.

Nous décrirons ensuite le système de détection en précisant les limites qu'il nous impose dans notre cas.

Une dernière partie est enfin consacrée à la mémorisation et au traitement des signaux. Cette partie de l'installation est importante car c'est elle qui a permis réellement l'adaptation de la spectrométrie multicanale à notre problème.

1 - Le spectromètre

a - Montage d'origine

Il s'agit d'un spectromètre multicanal UF 76 Coderg (fig. 3). Le montage est constitué d'un polychromateur à 2 étages ; chaque étage du type Czerny-Turner, possède une focale de 400 mm et une ouverture relative de $f/6$.

Les deux étages forment un montage soit additif soit soustractif. Les fentes sont à ouverture symétrique. L'ouverture de la fente d'entrée F_1 est réglable de 0 à 2 mm, celle de la fente intermédiaire F_2 de 0 à 15 mm ; les largeurs de fentes sont indiquées en microns par des compteurs mécaniques.

La fente intermédiaire permet d'isoler un intervalle spectral de largeur $\Delta\bar{\nu}$. Le premier étage, mise à part sa fonction de disperseur, est équivalent à un filtre optique passe-bande et permet d'éliminer une raie forte au voisinage d'une raie faible ; cette dernière raie peut ainsi être analysée sans craindre de saturer le système de détection.

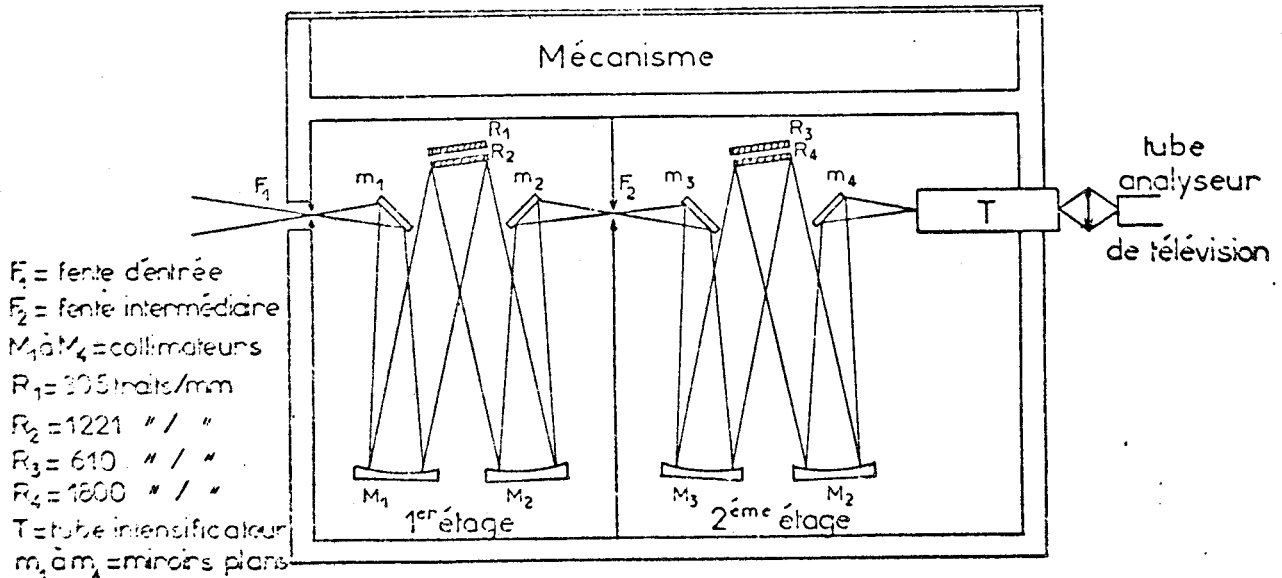


Fig. 3 : Spectromètre Coderg UF 76.
 Montage d'origine.

Chaque étage est équipé d'une tourelle comportant chacune deux réseaux plans montés dos à dos (305/610 traits/mm et 1221/1800 traits/mm). Le tableau II résume les caractéristiques des quatre combinaisons disponibles, pour la longueur d'onde $\lambda = 488$ nm.



combinaison additives ordre + 1 caractéristiques	montage d'origine				montage modifié
	305/610	610/1221	305/1800	1221/1800	miroir/1800
Dispersion linéaire $\frac{dx}{d\lambda}$ (mm/nm)	$3,66 \times 10^{-1}$	$7,32 \times 10^{-1}$	$8,42 \times 10^{-1}$	$12,08 \times 10^{-1}$	$7,2 \times 10^{-1}$
Dispersion linéaire réciproque $\frac{d\lambda}{dx}$ (nm/mm)	2,732	1,365	1,187	0,827	1,389
Dispersion linéaire réciproque $\frac{d\nu}{dx}$ (cm ⁻¹ /mm)	114,7	57,3	49,8	34,7	58,3
Champ spectral pour une largeur géométrique du détecteur de 3,5 mm (cm ⁻¹)	1089	544	473	329	554

Tableau II

Dispersion calculée en fonction de la combinaison utilisée ($\lambda = 488$ nm)

b - Montage modifié

Nous avons décidé de modifier ce montage pour deux raisons essentielles :

- les études de systèmes évolutifs en phase liquide ne nécessitent pas une résolution spectrale élevée. Par contre il est souvent intéressant d'analyser un domaine spectral relativement large (500 à 600 cm⁻¹) afin de pouvoir suivre simultanément l'évolution de plusieurs raies Raman caractéristiques du système analysé.

- une résolution temporelle élevée étant exigée par certaines expériences, nous avons décidé d'augmenter le facteur

de transmission de l'ensemble, tout en maintenant satisfaisant le critère précédent. Nous en expliquerons la raison dans la deuxième partie de ce travail.

Nous avons également inscrit au cahier des charges une géométrie la plus parfaite possible des images spectrales et un stigmatisme satisfaisant de l'ensemble optique.

Nous avons le choix entre plusieurs solutions :

- équiper le premier étage du réseau à 1800 traits/mm et supprimer le deuxième étage ; l'image de la fente intermédiaire peut alors être reformée sur la photocathode du tube intensificateur à l'aide d'un objectif au grandissement 1. L'essai a révélé que cette configuration nécessitait beaucoup de précautions, afin d'éviter d'une part des réflexions provoquant des dédoublements d'images et d'autre part une augmentation du taux de lumière parasite. Nous avons donc abandonné cette solution. Cependant le gain en transmission par rapport au montage d'origine est de l'ordre de 25 à 35 % suivant le type d'objectif utilisé.

- la deuxième solution envisagée consiste à placer la photocathode du tube intensificateur dans le plan de la fente intermédiaire, toujours en équipant le premier étage d'un réseau à 1800 traits/mm. Cette disposition doit autoriser une transmission maximale de l'ensemble tout en conservant au mieux la géométrie de l'image. Mais l'essai n'a pas encore été effectué car il nécessite une transformation importante du spectromètre.

- nous avons opté pour un compromis :

Nous avons équipé le premier étage d'un réseau de 1800 traits/mm, le deuxième réseau étant remplacé par un miroir

plan (Fig. 4). Dans cette configuration, la fonction de dispersion du spectre est confiée au premier étage, tandis que le deuxième étage ne fait que reformer l'image qui se trouve dans le plan focal de la fente intermédiaire sur la photocathode du tube intensificateur d'image. La fente intermédiaire est conservée ; elle permet comme dans le montage d'origine, de définir précisément et d'isoler le domaine spectral à analyser.

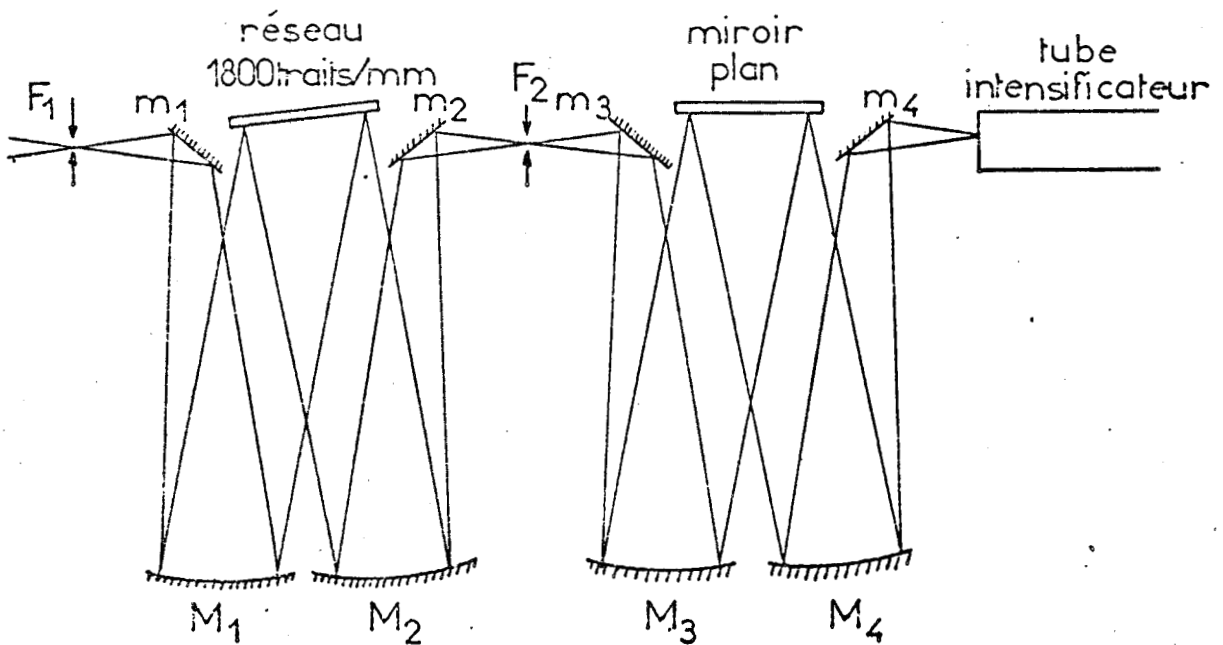


Fig. 4 : Montage modifié.

c - Caractéristiques du montage modifié

- Transmission

Les mesures de transmission de l'ensemble du système optique indiquent un gain d'environ 25 % par rapport à l'ancienne configuration ; la transmission totale est de l'ordre de 40 %.

- Dispersion

Les caractéristiques de dispersion de ce montage, calculées à 488 nm, sont spécifiées dans la dernière colonne du tableau II. Celui-ci montre que l'on peut analyser une zone spectrale d'environ 550 cm^{-1} au voisinage de 488 nm.

La largeur approximative du détecteur secondaire est de 9,5 mm et l'optique de transfert possède un grandissement voisin de 1 ; le balayage s'effectue parallèlement aux raies.

Cette valeur est d'ailleurs confirmée dans la pratique : la figure 5 représente le spectre d'un mélange de benzène et de toluène dans la zone $725-1275 \text{ cm}^{-1}$, enregistré en 20 ms.

Le spectre montre également que la résolution obtenue est suffisante pour les études envisagées : les raies situées à 992 et 1003 cm^{-1} , caractéristiques respectivement du benzène et du toluène se distinguent parfaitement. Il sera donc indispensable d'étudier des raies Raman espacées de plus d'une dizaine de cm^{-1} , pour que les mesures d'intensités soient significatives

Pour les tests préliminaires, l'optique d'entrée est constituée d'un soufflet équipé d'un objectif de 65 mm ouvert à $f/3,5$ et d'un verre dépoli destiné à effectuer la mise au point.

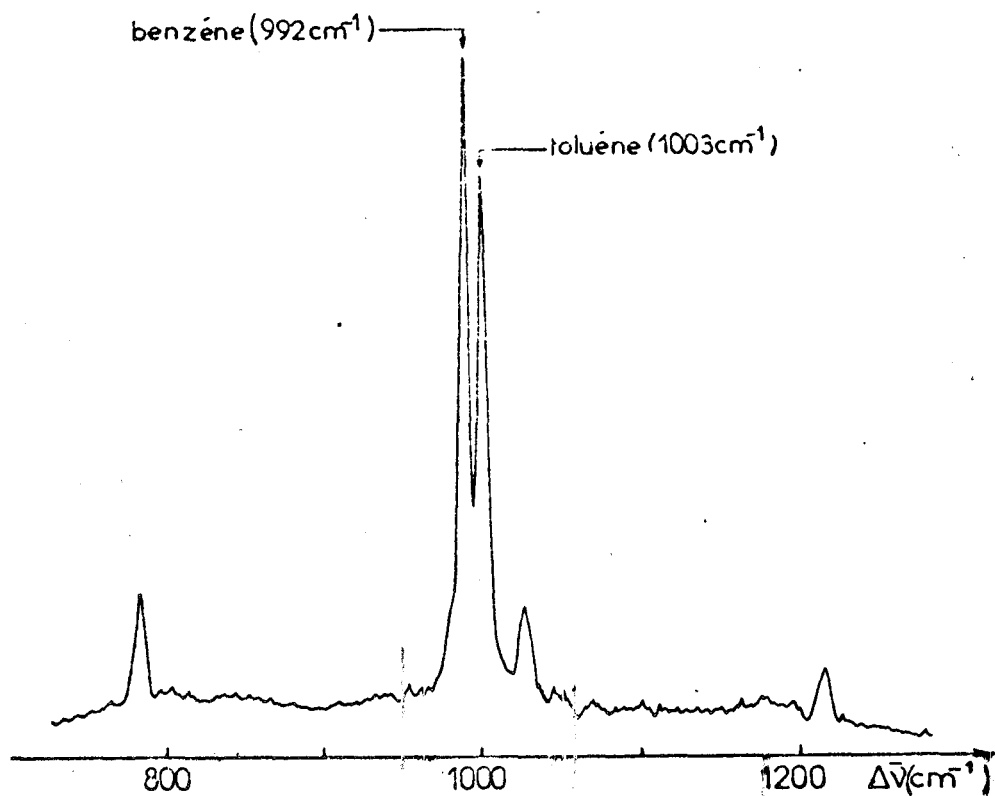


Fig. 5 : Spectre Raman d'un mélange benzène - toluène.
Laser Ar^+ 488 nm, 200 mW; fente d'entrée 1 cm^{-1} ;
fente intermédiaire 550 cm^{-1}

- Stigmatisme

La distance entre le plan focal sagittal et le plan focal tangentiel a été trouvée égale à 22 mm vers 550 nm. Nous démontrons que cela ne nous a pas gêné, tout au moins pour les premiers essais. Le stigmatisme dans chaque plan a été jugé satisfaisant dans notre cas.

- Géométrie de l'image

La photographie représentée par la figure 6 montre que la qualité géométrique des images est bonne. Le spectre est obtenu à partir d'une lampe spectrale au néon.

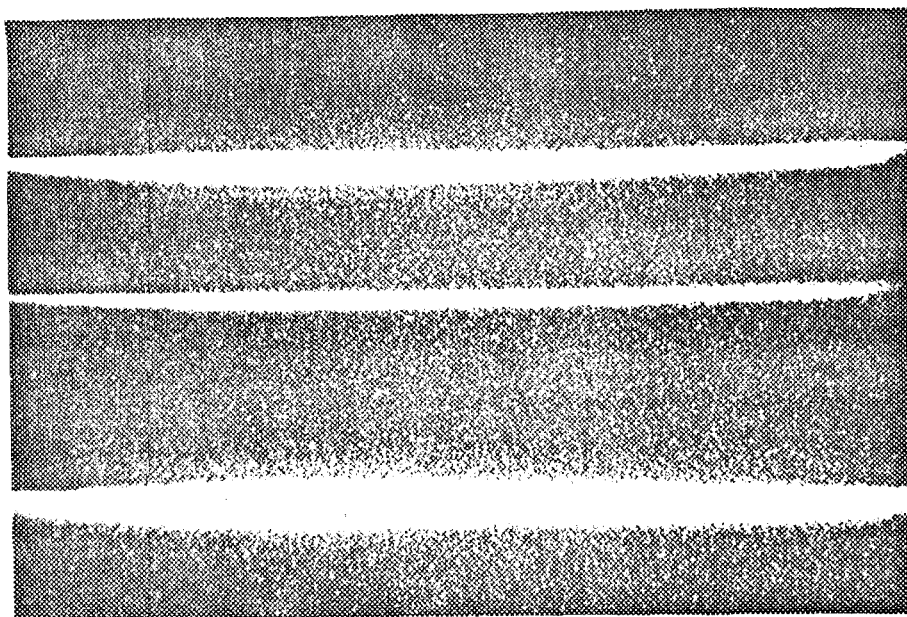


Fig. 6 : Spectre d'une lampe au néon. Image obtenue par photographie du moniteur de télévision.

- Réjection de la lumière parasite

Il restait à éclairer un dernier point important. Ayant supprimé un étage dispersif, il fallait vérifier que le taux de lumière parasite restait dans des limites acceptables. Pour cela nous avons enregistré le spectre du tétrabromure d'étain liquide

(fig. 7), spectre qui comporte des raies de basse fréquence (64 et 86 cm^{-1}). Nous constatons que ces deux dernières raies attribuables respectivement aux vibrations ν_2 (E) et ν_4 (F_2) se détachent parfaitement de la raie Rayleigh.

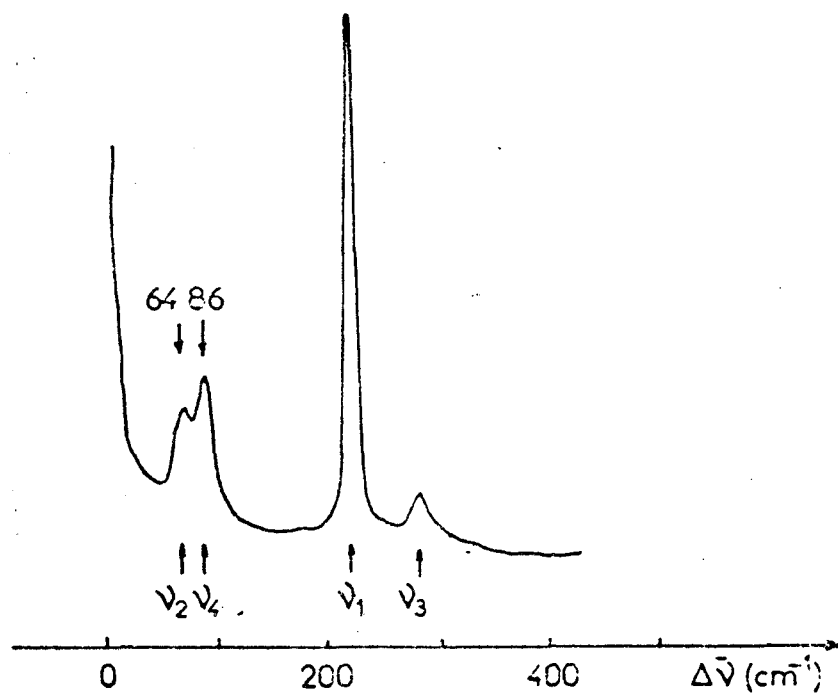


Fig. 7 : Spectre Raman de SnBr_4 . Laser Ar^+ 488 nm, 100 mW; fente d'entrée 1 cm^{-1} ; fente intermédiaire 400 cm^{-1} .

Cependant, pour des cas défavorables, nous disposons d'un jeu de filtres passe-haut afin de couper la radiation excitatrice ; dans ce cas, les raies situées au-dessous de 800 cm^{-1} sont sacrifiées. Ces filtres sont disposés sur le faisceau lumineux diffusé avant la fente d'entrée du spectromètre.

Ils sont fabriqués par la société MTO. Ils sont caractérisés par la position de leur courbe de transmission (fig. 8) dans le spectre visible. Nous avons repéré au-dessous de ces courbes les écarts de nombres d'onde par rapport aux trois radiations excitatrices les plus couramment utilisées.

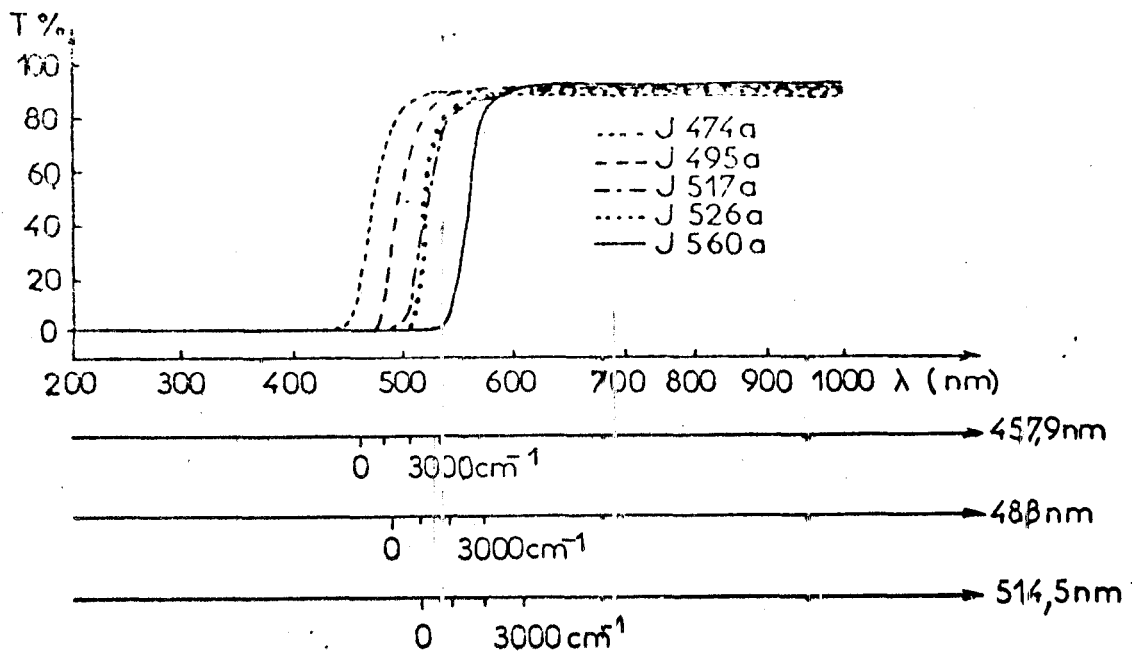


Fig. 8 : Position des courbes de transmission des filtres passe - haut MTO par rapport aux radiations excitatrices les plus couramment utilisées.

Les filtres sont alors choisis en fonction de ces dernières et de la zone spectrale à analyser.

2 - La détection

a - Le tube intensificateur d'images

Nous avons utilisé un tube RCA type 4549 (numéro de série : 7207-1494). Il comporte trois étages en cascade. La photocathode est une couche multicalcaline du type S 20 R ; sa réponse s'étend de 320 nm à 900 nm et présente un maximum de sensibilité vers 460 nm (fig. 9a). La haute tension nécessaire à l'alimentation du tube est obtenue à partir d'un oscillateur alimenté sous une tension type de 6,75 V. L'ensemble est enrobé d'un élastomère aux silicones et protégé par un cylindre en plastique. La focalisation est électrostatique.

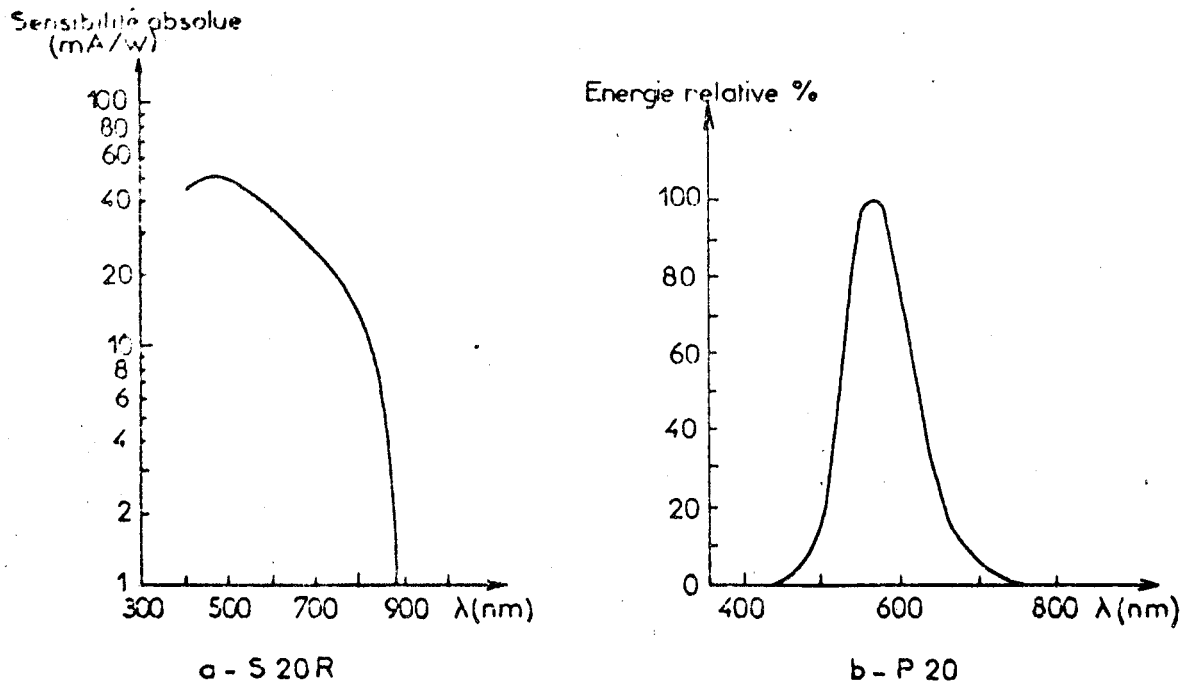


Fig. 9 : a - Courbe de réponse spectrale d'une photocathode S20R
b - Courbe d'émission d'un écran fluorescent P20

A une température de couleur de 2854 K, la sensibilité de la photocathode est évaluée par le constructeur à $265 \mu\text{A/lm}$, ce qui correspond à $21,1 \text{ mA/W}$ à 800 nm ou à $11,9 \text{ mA/W}$ à 850 nm. Le gain en luminance annoncé est de 84000. En effet, le fabricant préfère mentionner ce gain plutôt que le gain photonique ; le gain en luminance est mesuré à partir d'une source lumineuse dont la répartition énergétique en fonction de la longueur d'onde correspond à une certaine température de couleur. H. Tourbez (4) a mesuré le gain pratique d'un tube RCA 4549, dans des conditions proches des conditions expérimentales. Le principe de cette expérience est de mesurer à l'aide de photomultiplicateurs les flux lumineux entrant et sortant du tube intensificateur ; le gain pratique est obtenu en effectuant le rapport entre ces deux valeurs ; la mesure s'effectue à flux incident constant, pour différentes tensions d'alimentation du tube et à une longueur d'onde donnée. De cette manière H. Tourbez a trouvé un gain pratique de l'ordre de 1500 pour une longueur d'onde $\lambda = 491,6 \text{ nm}$ et une tension de 6,75 V ; il a également montré que le gain était pratiquement nul pour une tension d'alimentation inférieure à 3 volts et sensiblement linéaire au delà de 5,5 V. Par une série d'expériences du même type, il a mesuré la dynamique d'un tel tube, dynamique qui s'avère ne pas être supérieure à 300.

La résolution est de 36 paires de lignes par millimètre au centre du tube ; la distorsion atteint 12 % à 7 mm du centre de la photocathode.

Les écrans fluorescents équipant ce tube sont du type P 20 et présentent un maximum d'émission vers $\lambda = 560 \text{ nm}$ (fig. 9b).

b - La caméra de télévision

Il s'agit d'une caméra du type SEC fabriquée par la société Sofretec (type CF152NV). Elle se compose de deux parties :

- une tête comportant le tube analyseur de télévision et ses circuits d'amplification annexes. Elle est couplée optiquement au tube intensificateur par deux objectifs de 50 mm de focale, d'ouverture $f/0,95$ et dont le grandissement est voisin de 1.

- un boîtier de commande : il regroupe les diverses entrées et sorties, ainsi que les commandes de la caméra. La sensibilité de la photocathode est de l'ordre de 100 à 150 $\mu\text{A}/\text{lm}$; le gain de cible est d'environ 10^2 .

La résolution du tube n'est guère supérieure à 200 points par ligne de balayage. Nous avons évalué cette caractéristique au moyen d'une mire éclairée très faiblement afin que la caméra fonctionne dans ses conditions normales d'utilisation, c'est à dire à bas niveau.

La rémanence du tube analyseur a également fait l'objet de mesures dans les conditions expérimentales. Il s'agit ici d'une caractéristique très importante. En effet, après la lecture de la cible par le pinceau d'électrons, il reste une certaine quantité de charges qui ne disparaîtront qu'après plusieurs lectures (Annexe II). La rémanence limite donc la résolution temporelle dans la mesure où l'analyse consiste à enregistrer une succession de spectres Raman.

Pour effectuer cette mesure nous avons enregistré le spectre du tétrachlorure de carbone ; le faisceau laser est modulé à l'aide d'un disque tournant, de façon à n'éclairer l'échantillon que pendant 20 ms environ, temps de lecture d'une

demi-trame. Une succession de cinq demi-trames a été mémorisée au moyen d'un système d'acquisition (fig. 10). L'enregistrement des quatre demi-trames suivant l'éclairement montre qu'il reste environ 5 % des charges accumulées sur la cible pendant 20 ms l'illumination.

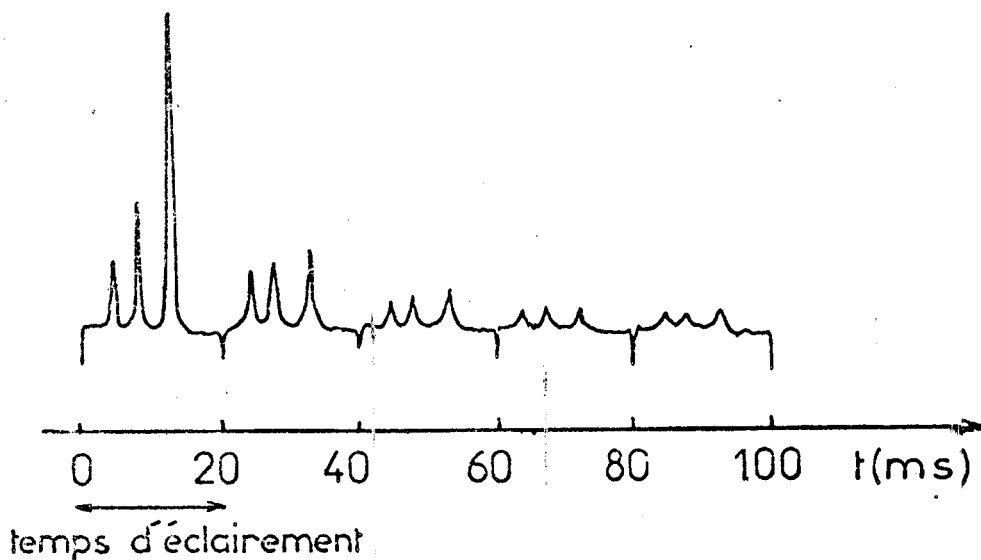


Fig. 10 : Mesure de la rémanence du tube SEC utilisé - Spectre de CCl_4

Le gain vidéo est ajustable par l'intermédiaire de la tension appliquée entre la photocathode et la cible du tube analyseur. Cette caméra peut également fonctionner en régime d'intégration, par commande interne ou externe. La commande interne permet de sélectionner un temps d'intégration compris entre 0,5 s et 50 s.

L'intégration peut être déclenchée par un signal externe en forme de créneau à l'état + 5 V ; l'intégration dure autant que le créneau. Dès que l'intégration est terminée, la caméra donne un signal d'autorisation de lecture au système de mémorisation décrit plus loin.

Le pinceau de lecture décharge alors la cible ; la première demi-trame contenant l'essentiel des informations accumulées pendant l'intégration est visualisée.

Ayant l'intention d'utiliser cette fonction d'intégration pour certaines mesures, nous avons testé l'ensemble tube intensificateur + caméra afin de connaître le temps à partir duquel le bruit propre de ces éléments devient prépondérant. Nous avons effectué cette étude pour des temps d'intégration compris entre quelques centaines de millisecondes et 2 s, valeurs correspondant à nos besoins particuliers.

Toutes les mesures ont été faites pour un gain maximum de la caméra, en l'absence de signal lumineux sur la photocathode du tube intensificateur.

Il s'est révélé que le bruit de fond de la caméra était négligeable vis-à-vis de celui du tube intensificateur ; ce dernier étant coupé, le bruit mesuré est très faible à la sortie de la caméra, même pour une intégration durant quelques dizaines de secondes.

Par contre, nous reportons (fig. 11) la valeur moyenne du bruit de fond de l'ensemble tube intensificateur + caméra en fonction du temps d'intégration pour trois valeurs de la tension d'alimentation à basse tension du tube intensificateur d'images (6 V; 6,5 V; 7 V) ; nous nous apercevons que le bruit dû à ce dernier est loin d'être négligeable. Cette valeur moyenne est exprimée

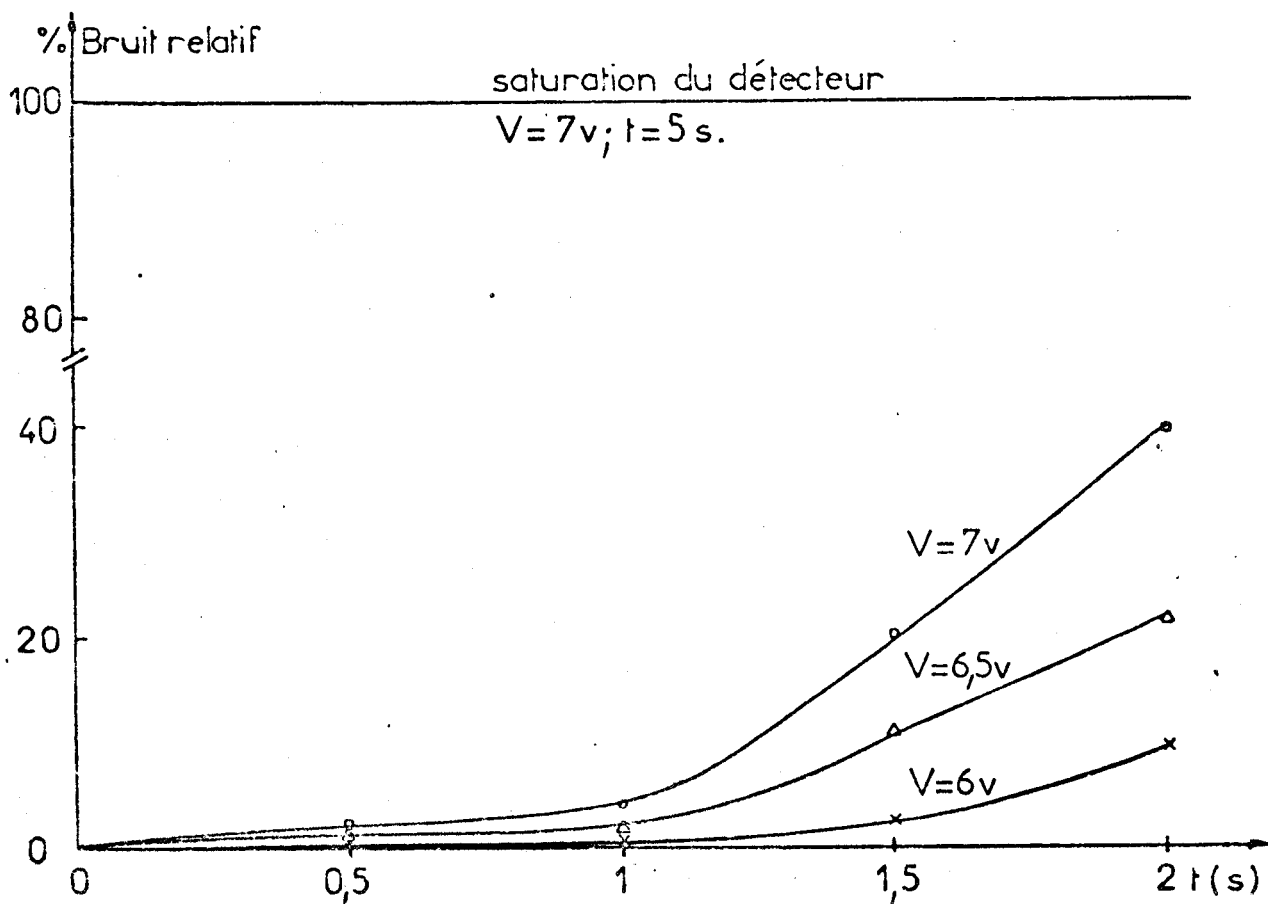


Fig. 11 : Relation entre la valeur moyenne du bruit de fond et la tension d'alimentation du tube intensificateur d'images.
Gain de la caméra maximum.

en pourcentage par rapport à la saturation du détecteur ; cette saturation est obtenue pour une tension d'alimentation du tube $V = 7$ volts et un temps d'intégration égal à 5 secondes. Nous analysons globalement les images après différents temps d'intégration ; c'est-à-dire que pour chaque image obtenue, la valeur moyenne du bruit de fond atteignant la photocathode du tube SEC est mesurée.

Il s'avère que le bruit augmente considérablement au-delà de 1 seconde d'intégration et pour des valeurs élevées de la tension d'alimentation du tube intensificateur ; ce dernier phénomène s'explique par le fait que l'ionisation des molécules de gaz résiduel s'accroît fortement pour un gain élevé de ce tube.

Pour des intégrations relativement longues ($t > 1$ s), nous avons intérêt à travailler avec un gain de tube assez faible, de façon à ne pas dégrader le rapport signal/bruit de l'image obtenue.

Ces mesures ne sont que relatives, mais elles ont l'avantage d'être exécutées dans des conditions extrêmement proches des conditions expérimentales.

La dynamique du système de détection a été testée en enregistrant le spectre du benzène dans la région $800-1350$ cm^{-1} (fig. 12). Nous y trouvons une raie se situant à 992 cm^{-1} , attribuable à la vibration ν_1 (A_{1g}) dite de "respiration" du cycle et une autre à 1178 cm^{-1} correspondant aux déformations des liaisons C-H dans le plan. Le gain de la caméra est ajusté de façon à ce que la première raie soit à la limite de la saturation du système de détection. Le rapport d'intensité est de 13 ; ce qui signifie qu'il sera difficile de distinguer des raies qui posséderont un rapport d'intensité supérieur à 15 ou 20. Dans les meilleures conditions, il ne sera pas possible d'espérer une dynamique supérieure à 20, tout au moins si une bonne précision dans les mesures d'intensité doit être obtenue.

Au terme de ce paragraphe concernant l'utilisation des détecteurs multicanaux, nous devons tirer des conclusions quant aux limites imposées par leurs caractéristiques. La sensibilité d'un tube intensificateur d'images impose bien sûr son application

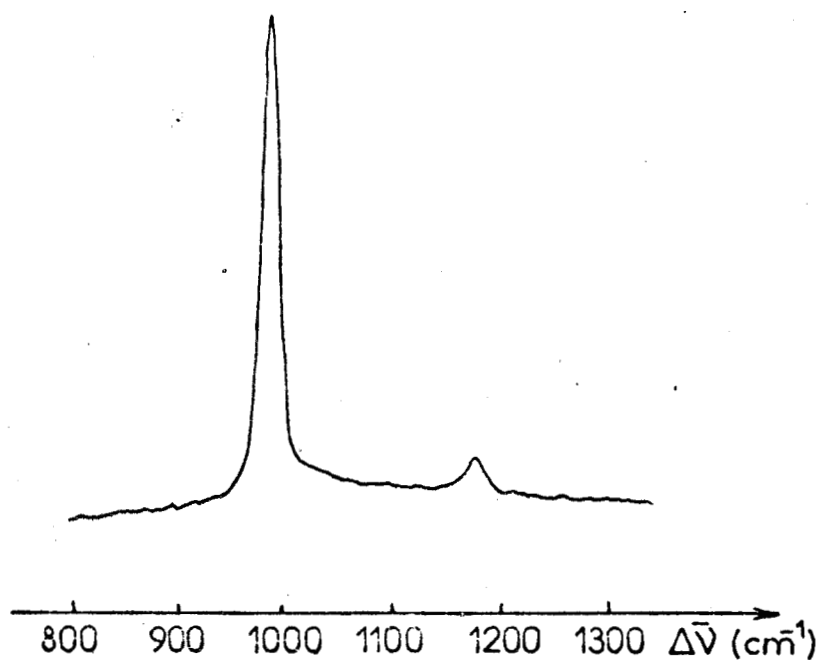


Fig. 12 : Spectre Raman du benzène dans la région $800 - 1350 \text{ cm}^{-1}$.
 L'intensité de la raie située à 992 cm^{-1} est ajustée de façon à ce que le détecteur soit à la limite de la saturation.

à des phénomènes lumineux aussi peu intenses que ceux rencontrés au cours de nos expériences. Cependant, certaines précautions devront être prises :

- la surface utile de la photocathode devra être réduite à un strict minimum à cause des distorsions introduites et qui s'accroissent fortement en s'éloignant du centre de la photocathode.

- le bruit introduit par le tube limitera le temps d'intégration à quelques secondes ; les différentes mesures que nous avons effectuées permettront de choisir les conditions de travail idéales.

Quant à la caméra, elle imposera les limites suivantes :

- limite de résolution temporelle : la rémanence est telle que la résolution temporelle ne pourra être inférieure à 120 ms.

- la résolution et la dynamique de la caméra sont inférieures à celles du tube intensificateur, et sont donc celles de l'ensemble caméra + tube. Dans notre cas, la résolution du détecteur limitera peu les analyses temporelles ou spatiales. Par contre, la dynamique obligera l'utilisateur à choisir un domaine spectral à l'intérieur duquel les raies Raman du mélange réactionnel seront du même ordre de grandeur au moins de vue intensité ; d'autre part, les réactifs devront être très propres de manière à ne pas saturer rapidement le système de détection.

3 - Les systèmes de mémorisation et de traitement

a - Le vidéodisque

C'est un dispositif permettant de mémoriser une image. L'appareil utilisé est un MS200 fabriqué par la firme CVI. Il s'agit ici d'une mémoire magnétique à lecture mécanique. La mise en mémoire peut s'effectuer de deux manières :

- par une commande interne : l'appareil mémorise l'image qui suit l'ordre de mise en mémoire ("freeze").

- par une commande externe : le vidéodisque peut recevoir un signal de mise en mémoire provenant de la caméra, après une intégration. Le moniteur visualise alors l'image résultant de cette intégration.

D'autre part, un inverseur permet soit de visualiser l'état de la mémoire, soit de suivre le phénomène observé en temps réel.

La bande passante de l'appareil n'excède pas 4 MHz ; il faut donc s'attendre à une résolution de l'ordre de 250 points par ligne, de toute façon supérieure à celle de la caméra.

b - Le magnétoscope

Le vidéodisque ne pouvant mémoriser qu'une seule image, il est intéressant de pouvoir enregistrer chaque image au moyen d'un magnétoscope. Après une série d'expériences, l'utilisateur peut ainsi exploiter à loisir chaque image en les réinjectant une par une dans le vidéodisque.

Il s'agit d'un magnétoscope fabriqué par Hitachi, type SV630. Il accepte des cassettes. En noir et en blanc, il possède une résolution de plus de 300 points par ligne de balayage. Côté dynamique, le rapport signal/bruit du signal vidéo est plus élevé que 40 dB, soit un rapport de 100 en tension, valeur bien supérieure au chiffre annoncé précédemment. L'image est donc très peu dégradée.

Les systèmes de mémorisation n'altèrent pratiquement pas les images car ils offrent une meilleure résolution que la caméra elle-même.

c - Le "masque" électronique

α - Description

Nous avons décrit dans un paragraphe précédent les deux manières d'analyser une image :

- les raies Raman sont perpendiculaires aux lignes de balayage ; dans ce cas, il est très facile d'obtenir une résolution spatiale, en analysant l'image ligne par ligne à l'aide

d'un oscilloscope à base de temps retardée. Cependant, ce principe ne peut s'appliquer qu'à des phénomènes lumineux intenses ; de plus les systèmes d'acquisition courants ne permettent pas la mise en mémoire d'une ligne de télévision (64 μ s). Nous avons donc opté pour la seconde solution moins coûteuse mais suffisante au point de vue résolution spatiale, qui est de toute façon limitée par l'astigmatisme du spectromètre.

- les raies Raman sont parallèles au balayage lignes. La solution la plus pratique pour atteindre la résolution spatiale est alors de pouvoir découper artificiellement des bandes verticales perpendiculairement aux lignes de balayage.

Un tel dispositif, que nous appellerons "masque électronique", a été mis au point au laboratoire par F. Grase (5).

Dans la pratique, l'utilisateur règle le retard (fig. 13) afin de déplacer la bande verticale, laquelle a une largeur ajustable à volonté : elle peut, au maximum, recouvrir l'ensemble de l'écran, sa valeur minimale représente environ 1/40ème de la largeur de l'image. Cette bande est visualisée, en plus sombre, sur le moniteur de télévision ; cette partie correspond à la fraction d'image contenant les informations désirées. Le signal contenant ces informations est ensuite filtré et visualisé sur un oscilloscope ou envoyé sur un système d'acquisition de données.

La bande passante du filtre passe-bas incorporé au masque est réglable entre 3 kHz et 8 kHz.

β - Exemple d'application

Si la cible est partagée optiquement en trois domaines spectraux A, B et C correspondant à trois zones différentes de l'échantillon (fig. 14), il est possible d'analyser ces trois

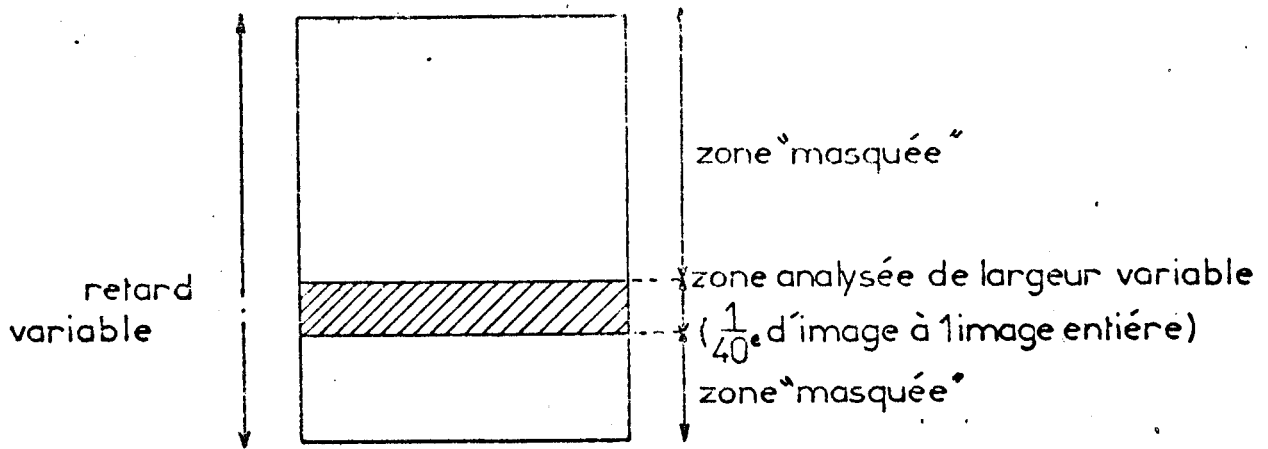


Fig. 13 : Ecran du moniteur TV : les deux paramètres, retard et largeur, du "masque électronique".

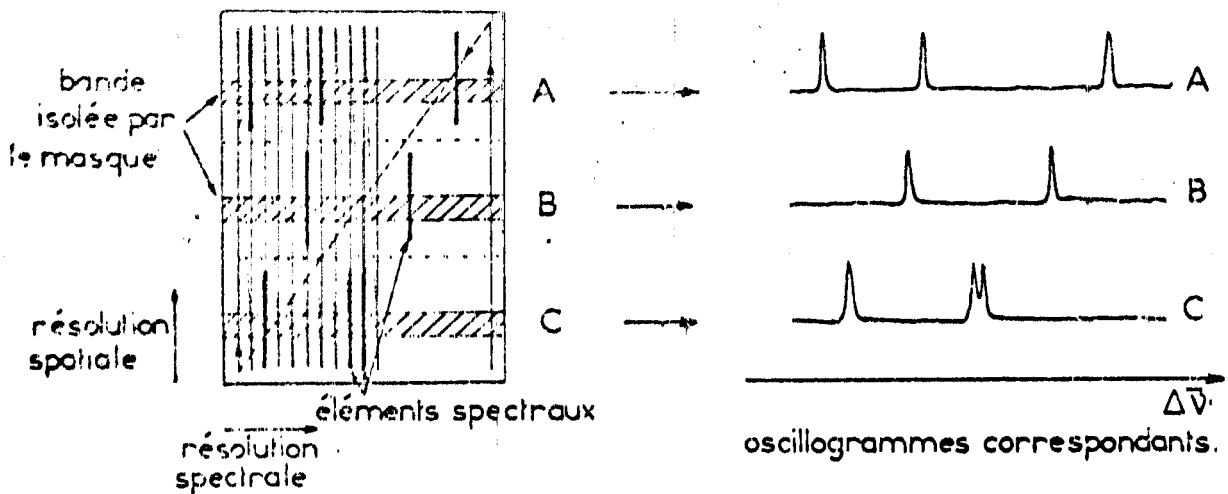


image obtenue en un balayage.

Fig. 14 : Accessibilité de la résolution spatiale au moyen du "masque électronique".



zones à l'aide du "masque" électronique. Lorsque la bande verticale sombre est déplacée dans la zone A, l'oscillogramme obtenu est celui représenté en A ; il en va de même pour les zones B et C.

Il est ainsi possible d'obtenir un grand nombre d'éléments porteurs d'information en un seul balayage, 40 bandes environ pouvant être découpées dans une image.

d - Le système d'acquisition et de traitement de données

L'ensemble multicanal a été couplé à un système du type Plurimat S, fabriqué par Intertechnique (6).

α - Description

Cet appareil comprend :

- un convertisseur analogique-digital
- une horloge
- une unité de visualisation
- un clavier spécialisé
- des unités périphériques (lecteur optique, télétype perforateur, table traçante).

Le tout est géré par un petit ordinateur Multi 20.

La figure 15 représente la configuration type.

- Convertisseur analogique-digital CT135

L'entrée analyse admet des signaux analogiques de ± 2 volts. Ces signaux sont transformés en signaux digitaux compatibles avec l'ordinateur. La durée totale de la conversion est inférieure à 5 μ s. Il est possible de choisir la pente de conversion entre

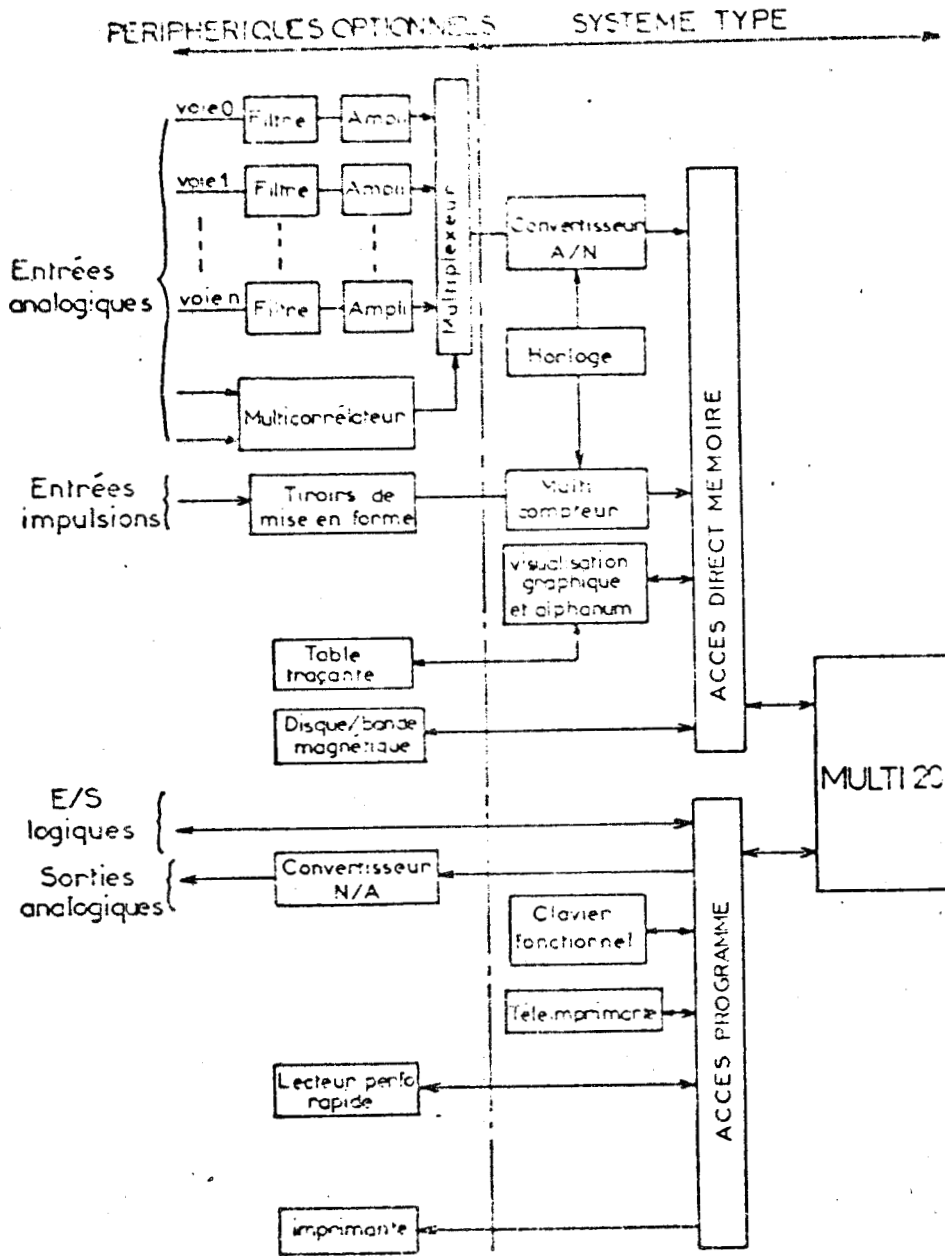


Fig. 15 : Configuration type du Plurimat S.

les valeurs suivantes : ± 32 , ± 128 , ± 512 ou ± 2048 niveaux de sortie pour un signal de ± 2 volts.



- L'horloge HT135

Elle est en relation directe avec le convertisseur qu'elle commande.

Elle permet de sélectionner la fréquence d'échantillonnage (20 mHz à 1 MHz) au pas de 2,5 et 10).

Elle peut être pilotée par une horloge externe (diviseur fournissant des fréquences d'échantillonnage intermédiaires par exemple).

Elle admet un signal d'autorisation : il suffit d'annuler la tension résiduelle de la prise correspondante pour déclencher l'acquisition ; le codeur se bloque dès que cesse le créneau d'autorisation.

Une prise de synchronisation externe est prévue. Elle permet de synchroniser les acquisitions avec le signal à observer. Dans ce but, le signal de synchronisation "image" fourni par la caméra est injecté à l'horloge, après inversion afin d'être compatible.

Notons enfin une possibilité intéressante pour nous, la sortie du signal stimulus :

nous y trouvons une impulsion large de 1 μ s qui est générée lorsque l'horloge travaille en position "synchro externe". Cette impulsion correspond à une demande de synchronisation externe, c'est-à-dire que chaque impulsion indique le début d'une acquisition.

La visualisation d'un train de stimulus par un oscilloscope à mémoire peut rendre de grands services afin de situer précisément

les acquisitions dans le temps, lorsque le système travaille en temps réel.

- L'unité de visualisation

Elle permet de connaître à tout moment l'état du système. La zone de mémoire réservée aux acquisitions y est visualisée en entier.

Une fonction très utile est celle du point surbrillant. Celui-ci peut être déplacé le long des courbes, canal par canal. Il est possible de connaître le numéro et le contenu du canal correspondant à ce point, par impression sur la télétype.

- Le clavier spécialisé

Il permet de commander le calculateur : visualisation, format, traitement, programmation, etc.

- Les unités périphériques

Elles sont constituées par les différents organes d'entrée et de sortie.

Les spectres mis en mémoire peuvent être tracés sur papier à l'aide d'une table traçante X-Y (Hewlett-Packard 7004A). Il est possible également de les transcrire sur bande perforée et d'imprimer la valeur de chaque canal par l'intermédiaire de la télétype.

Il est ainsi facile de réinjecter toutes les données à l'ordinateur à l'aide du lecteur optique, pour traitement ultérieur par exemple. Ce lecteur permet aussi d'entrer les programmes de base du Multi 20, ou les programmes correspondant au fonctionnement en mode programmé.

- Le Multi 20

Il coordonne l'ensemble. Il s'agit d'un calculateur numérique rapide à logique microprogrammable.

Sa capacité mémoire est actuellement de 32 K. Les programmes Plurimat S sont écrits en langage assembleur. Le programme de base que nous avons utilisé occupe 24K octets, c'est-à-dire que les acquisitions et les traitements se feront sur 8K octets, soient 4096 canaux, chaque canal étant numérisé par un mot de 16 bits = 2 octets.

Cette zone de mémoire constituée de 4096 canaux est fractionnable jusqu'à 64 blocs de 64 canaux.

Les signaux à analyser sont rangés obligatoirement dans le premier bloc, appelé par convention bloc 0, et cela quelque soit la taille des blocs.

β - Applications à la technique multicanale

Nous décrirons ici les fonctions du Plurimat S principalement employées dans notre cas particulier.

- Accumulation

J.M. Beny (7) a démontré l'intérêt de cette fonction. Il s'agit d'une méthode d'intercorrélation par des impulsions synchrones. Elle permet d'extraire le signal, fonction reproductible, du bruit qui, lui, est aléatoire.

Si n accumulations sont pratiquées, le rapport signal/bruit est amélioré de \sqrt{n} .

- Lissage

Le Plurimat S met à notre disposition cinq filtres numériques. Chacun peut comporter 3, 5, 7, 9 ou 11 coefficients. Le bruit est réduit, de cette façon, comme la racine carrée du nombre de points utilisés. Les coefficients du filtre peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou encore être choisis à priori par l'utilisateur.

- Transformée de Fourier

Une autre technique de lissage existe ; il s'agit du lissage par transformée de Fourier. Elle est particulièrement bien adaptée à des signaux provenant de caméras de télévision.

Comme le bruit est un phénomène aléatoire, son spectre en fréquence s'étend bien au-delà des fréquences du signal observé. Il suffit donc de supprimer les fréquences les plus hautes de la transformée de Fourier du spectre Raman.

D'autre part, les caméras de télévision produisent toujours, malgré le filtre interposé, des fréquences gênantes, provenant du système de balayage. Il s'agit, là aussi, de fréquences plus hautes que celles responsables de l'"enveloppe" du spectre Raman ; ce sont généralement des fréquences bien précises, ou des harmoniques qui se retrouvent périodiquement lorsque la transformée de Fourier est visualisée.

De plus, de par sa périodicité, ce signal acquiert une amplitude particulièrement gênante au bout de quelques accumulations.

Pour illustrer ce phénomène, nous avons accumulé dix fois le spectre Raman du benzène à l'aide du spectromètre multicanal

précédemment décrit (fig. 16a). Soient F_M la fréquence maximale de la transformée de Fourier et F_e la fréquence d'échantillonnage. D'après la relation de Shannon (8) :

$$F_e = 2 F_M, \text{ avec ici } F_e = 51,2 \text{ kHz}, \text{ d'où } F_M = 25600 \text{ Hz.}$$

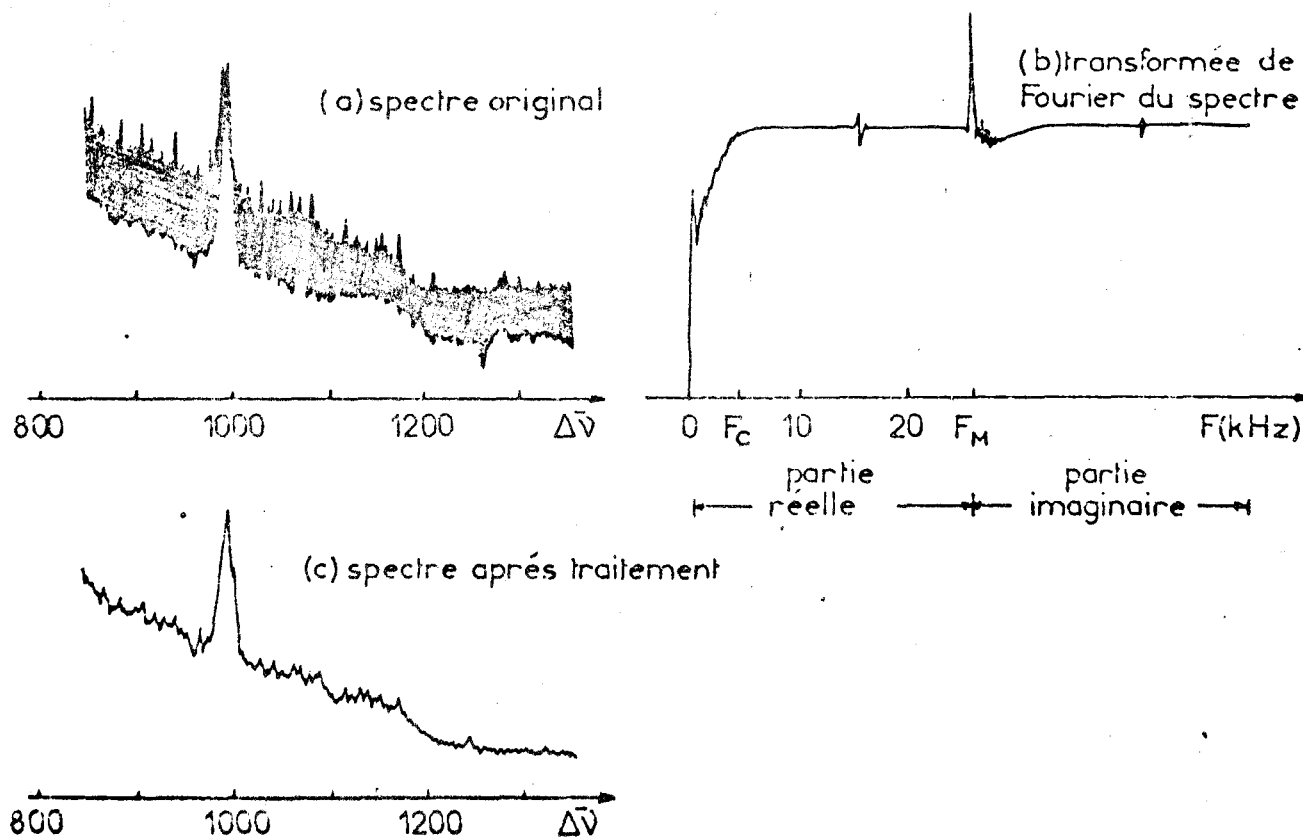


Fig. 16 : Suppression de la fréquence ligne de la caméra de télévision par la méthode de la transformée de Fourier.

La transformée de Fourier du spectre Raman (16b) montre la présence d'une fréquence parasite à 15625 Hz, valeur de la fréquence de balayage ligne de la caméra ; cette mesure confirme la valeur de la fréquence de coupure F_c du filtre passe-bas interposé, qui est de l'ordre de 4 kHz.

La remise à zéro des canaux correspondants suffit à éliminer une grande partie du bruit ; la transformée de Fourier inverse permet d'obtenir de nouveau le spectre Raman (16c).

- Opérations sur blocs

Il est possible d'effectuer toutes les opérations élémentaires entre un bloc de données et une constante ; cette possibilité sera intéressante toutes les fois, par exemple que nous aurons à introduire un facteur correctif sur l'ensemble d'un spectre. Les mêmes opérations peuvent agir entre blocs.

Nous présentons (fig. 17) un exemple typique de la méthode de détection multicanale. Il s'avère en effet que le classique couplage optique du tube intensificateur à la caméra au moyen de deux objectifs provoque un effet de "vignettage" sur les bords du champ. Cela entraîne une courbe en "cloche" en ce qui concerne la réponse globale du système de détection. Les mesures quantitatives sont alors faussées. Il est donc indispensable de corriger les spectres obtenus en fonction de la connaissance de la courbe de réponse.

Nous avons réalisé ceci de façon très simple : le spectre désiré, ici le doublet orange fourni par une lampe à mercure (fig. 17a), est mis en mémoire dans un bloc du Plurimat S ; nous enregistrons ensuite le spectre d'une lumière blanche produite par une lampe au tungstène (17c) ; nous admettrons que l'intensité d'une telle émission est constante dans une zone de 500 cm^{-1} , soit 15 à 20 nm dans cette région spectrale ; ce spectre reflète donc la courbe de réponse du détecteur ; il suffit ensuite de diviser le spectre obtenu dans un premier temps par le spectre de la lumière blanche (17b). La même expérience a été réalisée en différents endroits du détecteur, de façon à vérifier la validité de la méthode. L'expérience montre que le rapport d'intensité des

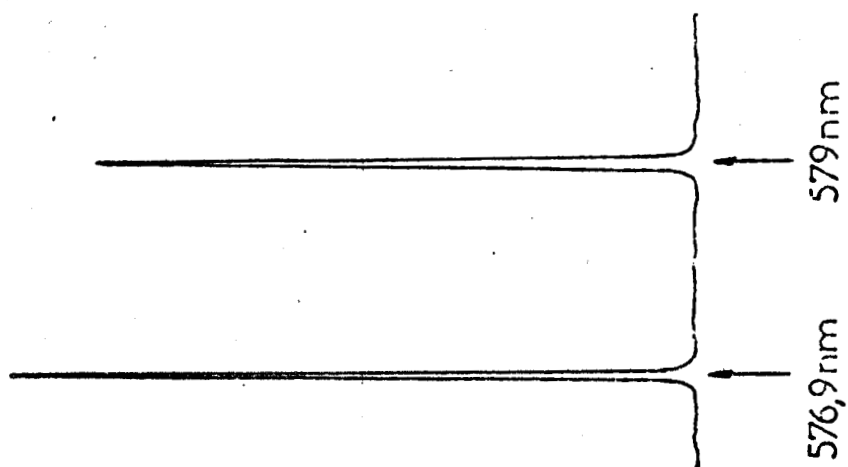


Fig. 18 : Spectre d'émission d'une lampe spectrale au mercure, enregistré par un spectromètre monocanal.

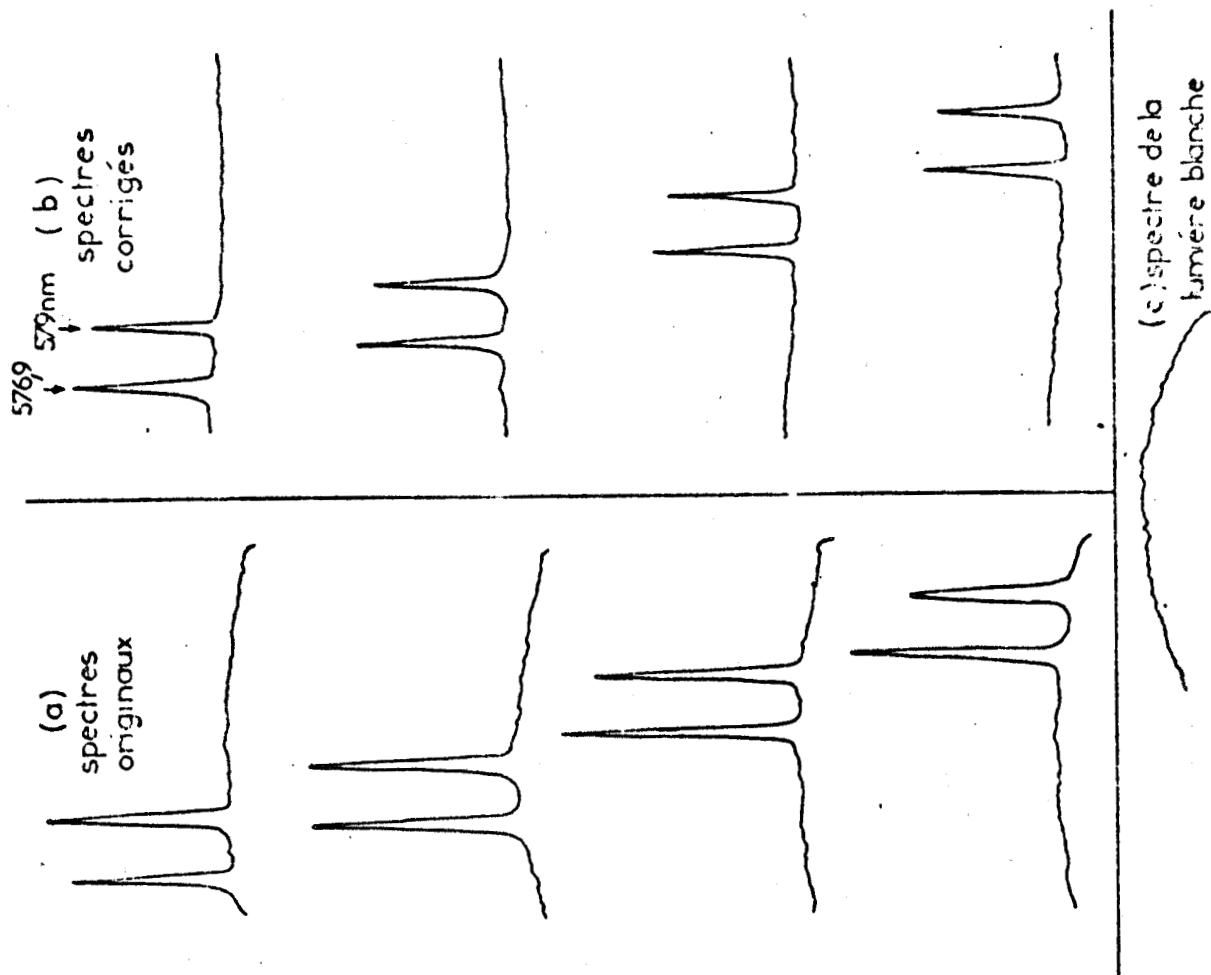


Fig. 17 : Correction en intensité des spectres enregistrés au moyen d'une installation de spectroscopie multicanale.



deux raies est conservé quel que soit l'endroit de la photocathode. La figure 18 représente le même spectre enregistré cette fois en balayage conventionnel : nous nous apercevons que le rapport d'intensité entre les deux raies obtenu par spectrométrie multi-canales est tout-à-fait juste.

Cette méthode offre l'avantage qu'elle pourra tenir compte, entre autres, de la courbe d'absorption des filtres passe-haut interposés avant la fente d'entrée du spectrographe.

Les opérations sur blocs permettent également de sommer des spectres enregistrés dans différents blocs, ou encore de soustraire d'un spectre un fond continu ou un fond de fluorescence. La figure 19 illustre un cas de soustraction de spectres.

- Fonction aire-sous-pic

L'ordinateur est capable de calculer la surface se situant sous une courbe (fig. 20). Il suffit de lui préciser les numéros de canaux C_1 et C_2 ; l'aire calculée est celle comprise entre la courbe et la droite passant par les points C_1 et C_2 ; elle correspond à l'"intensité intégrée" de la raie.

- Mode programmé

Le Plurimat S peut fonctionner en mode programmé. Ce mode de fonctionnement permet à l'utilisateur de composer un programme et d'en demander l'exécution ultérieurement. Ce programme peut comporter toutes les opérations possibles en mode d'exécution immédiate.

Il est donc possible de programmer des calculs, ou des acquisitions, ou encore une séquence comportant une alternance d'acquisitions et de traitement de signal.

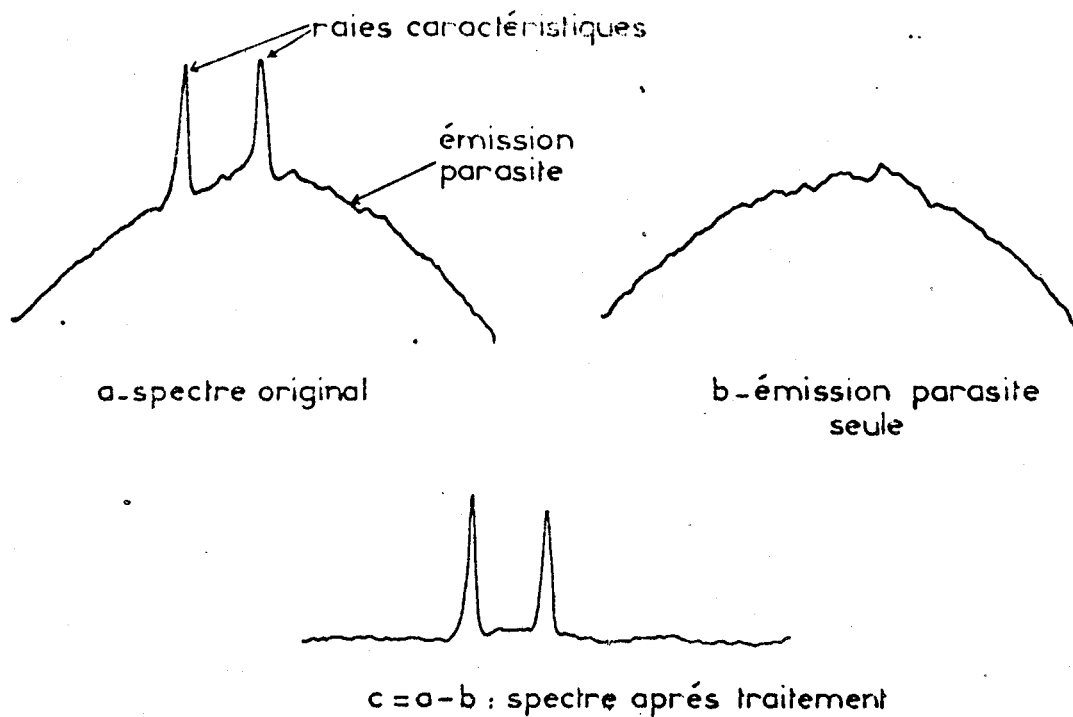


Fig. 19 : Exemple de soustraction de spectres par un système de traitement de données.

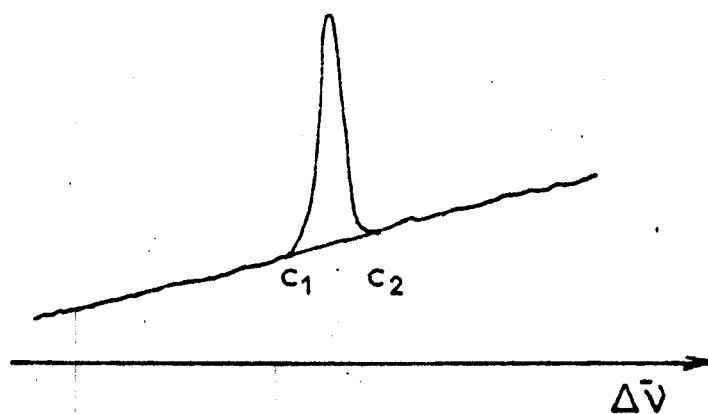


Fig. 20 : Calcul d'une aire sous pic au moyen d'un système de traitement de données.

Il faudra cependant tenir compte du temps demandé par le traitement.

Le mode programmé autorise un gain de temps appréciable lors d'opérations répétitives sur des spectres mis en mémoire. Cependant le plus gros avantage de cette technique est de permettre à l'utilisateur de suivre son expérience en temps réel, sans pertes d'information, ce qui est important lors d'études de systèmes évolutifs.

Ce mode nous a permis de réaliser des manipulations alors impossibles à suivre par des moyens classiques.

En conclusion, nous présentons (fig. 21) un schéma typique de l'installation complète, de la caméra jusqu'au système d'acquisition et de traitement de données.

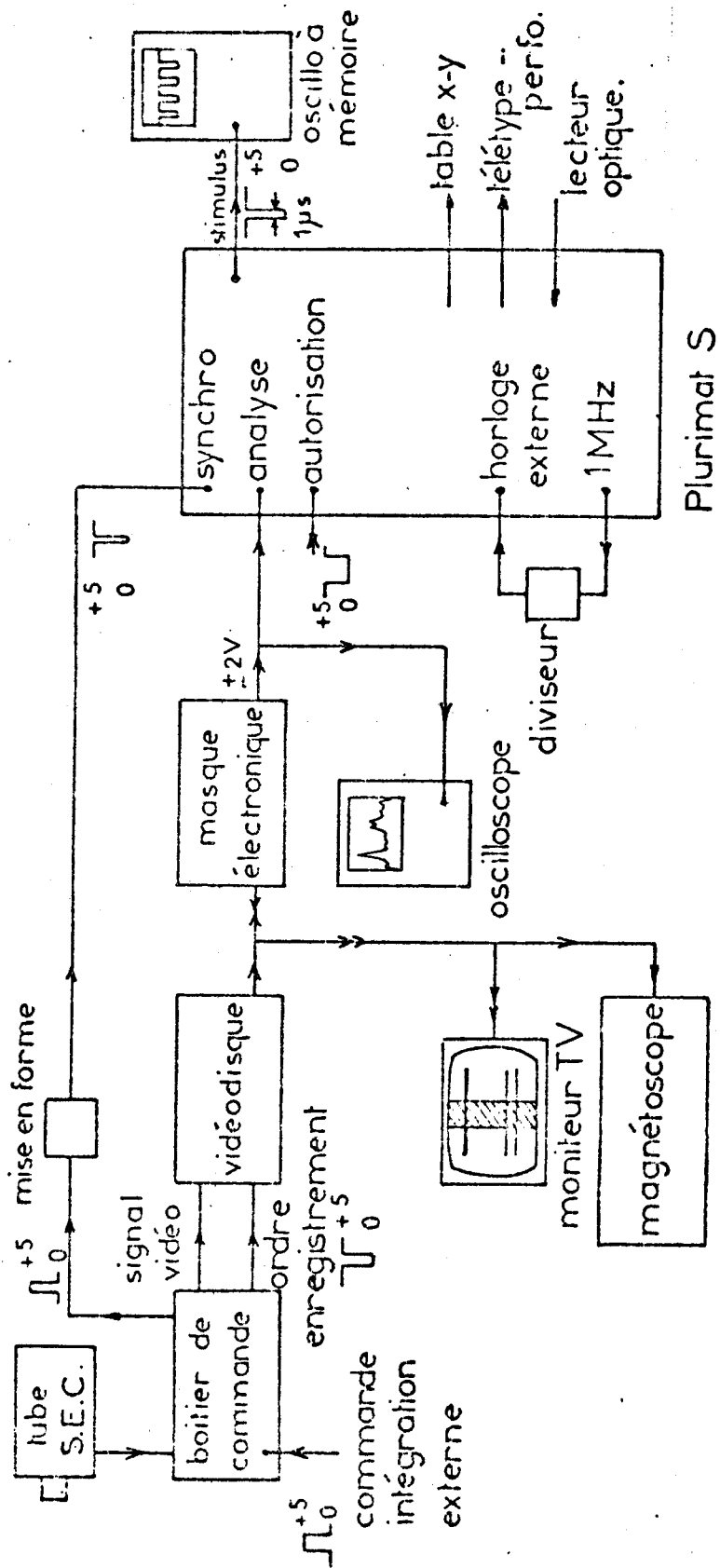


Fig. 21 : Schéma type de l'installation.



- DEUXIEME PARTIE -

LES TECHNIQUES CINÉTIQUES

Les études de systèmes chimiques évolutifs, en solution, nécessitent des techniques d'échantillonnage un peu particulier. L'analyse spectroscopique s'effectue généralement postérieurement au mélange de deux réactifs que nous appellerons A et B. Il est clair, pour que les mesures aient un sens, que le temps θ du mélange doit être négligeable vis-à-vis de Δt , durée de l'évolution à étudier.

La technique de mélange sera choisie en fonction du système à étudier.

A - LES TECHNIQUES DE MÉLANGE - LES CELLULES

La forme et les dimensions des cellules Raman dépendront essentiellement du spectromètre, de la platine de transfert et de la technique de mélange employés.

I - SYSTEME DE MELANGE EXTERIEUR A LA CELLULE

Il s'agit de la technique la plus rudimentaire. Le mélange est effectué à l'aide de deux seringues dont les pistons sont couplés et d'une chambre de mélange (fig. 22) ; nous avons réalisé celle-ci en téflon, matière facilement usinable et suffisamment inerte aux agents chimiques.

Le temps de mélange est de l'ordre de la seconde.

1 - Cellule simple

La cellule Raman à l'intérieur de laquelle le mélange A + B sera injecté puis analysé peut être un simple tube en pyrex de diamètre 8 à 10 mm en général. La platine de transfert du spectromètre maintient la focalisation du faisceau laser à l'intérieur de ce tube.

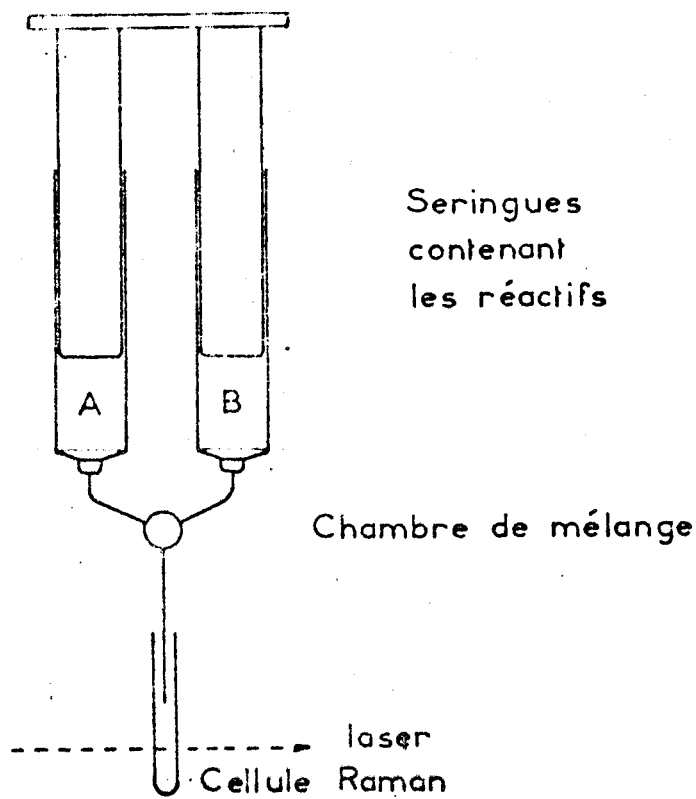


Fig. 22 : Dispositif de mélange rapide.

2 - Contrôle de température et de pH

Il se peut que la réaction chimique étudiée nécessite un contrôle de pH ou une régulation en température ou les deux en même temps, par exemple. Il est alors possible d'utiliser une cellule plus élaborée que nous représentons sur la figure 23.

Nous utilisons une cellule à recyclage ; le mélange circule en circuit fermé à l'aide d'une pompe peristaltique. La cellule Raman se situe le plus près possible du récipient thermostaté contenant le mélange réactionnel. Le pH peut être contrôlé en permanence.

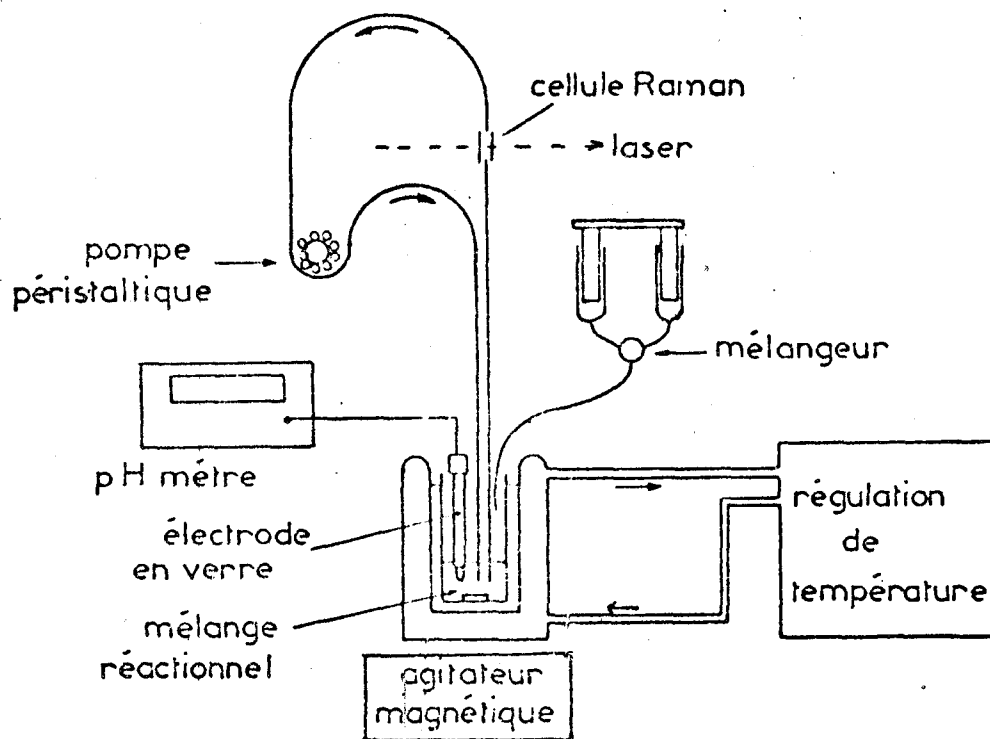


Fig. 23 : Dispositif à recyclage permettant le contrôle de paramètres à l'extérieur de la cellule d'analyse.

L'intérêt de cette méthode réside dans la possibilité de contrôler les paramètres, à l'extérieur de la cellule d'analyse ; nous n'en avons donné ici qu'un exemple qu'il sera facile d'étendre à d'autres facteurs.

Un autre avantage de ce type de cellule est de permettre l'étude des systèmes chimiques par Raman de résonance sans les perturber soit par l'échauffement dû au faisceau laser, soit par une éventuelle action photochimique. A l'aide d'une telle cellule l'échantillon est constamment renouvelé devant le faisceau laser.

Afin de tester l'efficacité de ce dispositif, nous avons enregistré le spectre Raman de résonance de l'azobenzène en solution dans l'acide chlorhydrique 10 N (fig. 24).

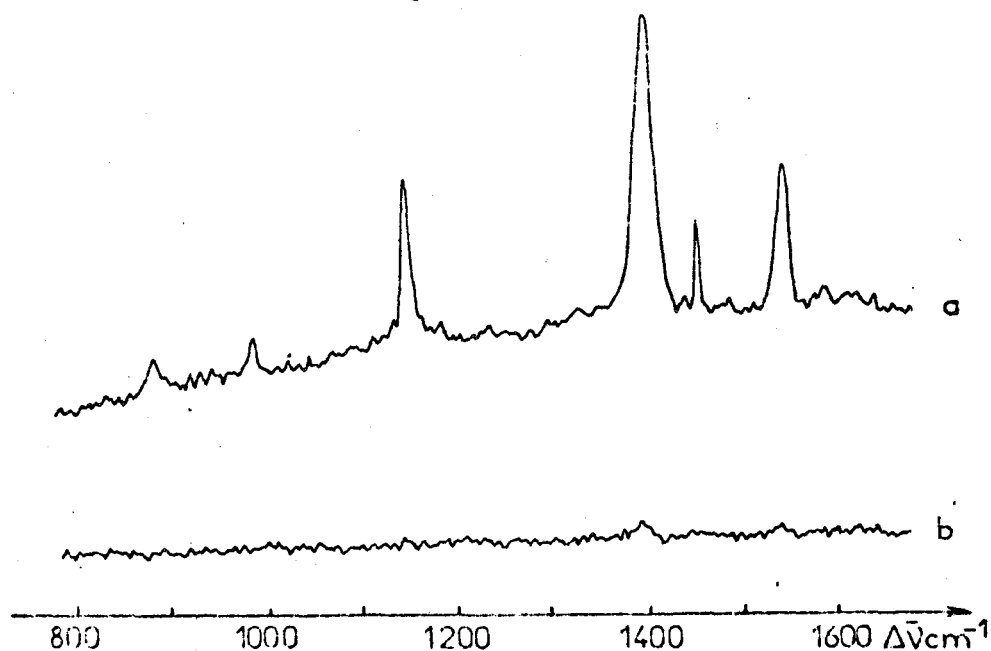


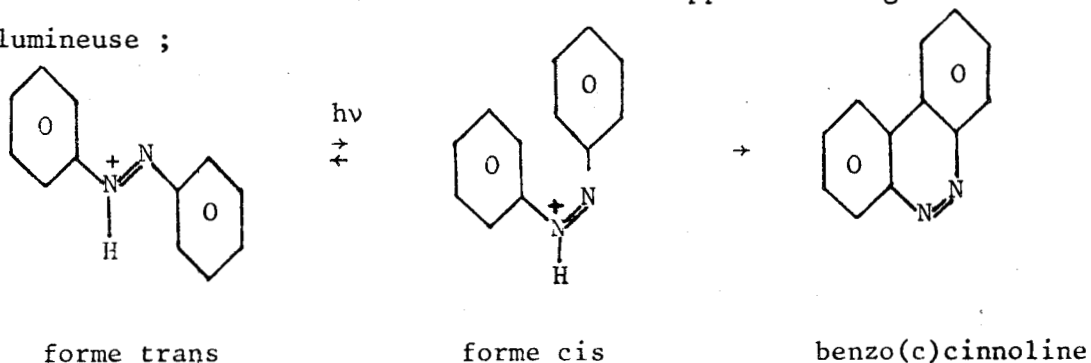
Fig. 24 : Spectre Raman de résonance de l'azobenzène (10^{-4} M) en solution dans HCl (10N). Excitatrice 488 nm - 50mW; fente 5 cm^{-1} .

a - cellule à flux continu; b - échantillon immobile

Le spectre a est obtenu par accumulation de dix spectres successifs balayés chacun pendant cinq secondes. Chaque molécule est éclairée pendant environ $100 \mu\text{s}$ en maintenant un flux continu à l'intérieur de la cellule à la vitesse linéaire de 50 cm/s .

Le spectre b résulte également de l'accumulation de dix spectres commencée après seulement quelques secondes d'irradiation par le faisceau laser, l'échantillon étant maintenant immobile.

En effet, selon Badger (10, 11) un équilibre cis \rightleftharpoons trans s'établirait en milieu très acide et avec apport d'énergie lumineuse ;



si l'irradiation continue, l'équilibre conduit à une cyclodéshydrogénation en donnant de la benzo(c)cinnoline.

Le spectre 1 est caractéristique de la forme trans ; le spectre 2 montre qu'il ne reste plus qu'une faible proportion d'isomère trans après une irradiation de quelques secondes. Le spectre de la forme cis n'est pas observé à cause de sa très faible concentration (la cyclodéshydrogénation est très rapide) ou encore de mauvaises conditions de résonance. Cette dernière raison explique que le spectre Raman de la benzo(c)cinnoline ne soit pas observé.

Le spectromètre à balayage rapide permet, grâce à la visualisation constante du spectre, de vérifier qu'aucune dégradation n'apparaît en cours d'accumulation et que le spectre obtenu à la fin de l'expérience est bien significatif de l'espèce étudiée.

II - SYSTEME DE MELANGE COUPLE A LA CELLULE

La technique de mélange précédemment décrite est satisfaisante tant que la durée Δt de la réaction est supérieure à la minute ; au-dessous de cette valeur l'imprécision sur l'échelle de temps augmente considérablement ; il devient alors

nécessaire d'employer un mélangeur couplé à la cellule, afin de diminuer le temps de mélange.

1 - La cellule à flux continu

a) Principe : La cellule à flux continu utilisée est représentée par la figure 25a.

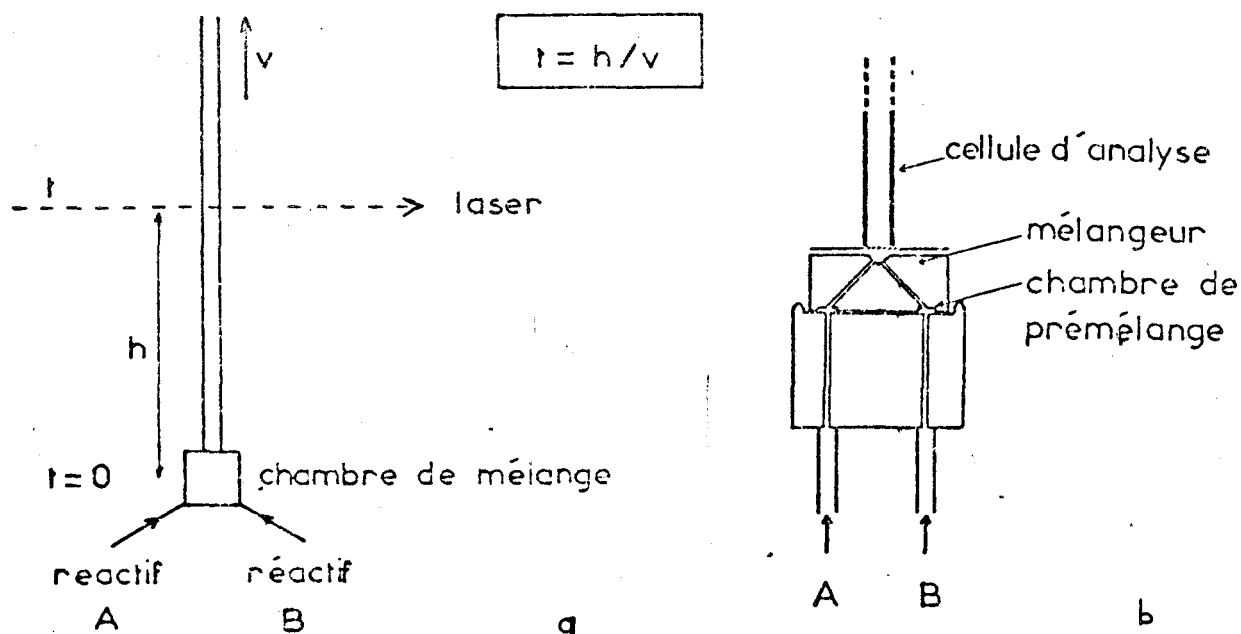


Fig. 25 : Principe de la cellule à flux continu (a) et détails de la chambre de mélange (b)

Le mélange réactionnel A + B s'écoule à vitesse constante dans une cellule cylindrique ; il est alors possible de connaître, pour chaque point de la cellule, le temps écoulé depuis le mélange.

b) Réalisation : La chambre de mélange est réalisée en téflon ; elle est constituée d'un prémélangeur et d'un mélangeur (fig. 25b).

Afin d'obtenir un mélange aussi homogène que possible, les conduits du mélangeur et du prémélangeur sont croisés de 90° les uns par rapport aux autres.

Nous utilisons une pompe peristaltique Gilson afin de propulser les deux réactifs. La vitesse de rotation du rotor est variable de façon continue ; elle est contrôlable par un compteur mécanique monté sur le potentiomètre de commande de la pompe. Avec le montage utilisé, le débit peut varier de 14 à 1040 $\mu\text{l/s}$ avec des canalisations en polyvinyl possédant un diamètre intérieur de 4 mm.

L'ensemble cellule-chambre de mélange peut être déplacé verticalement par rapport à la platine de transfert. Le retard imposé par la distance mélangeur-point d'analyse est donc ajustable et facilement accessible. L'amplitude du déplacement est de 20 cm.

Il est également possible de faire varier ce retard en changeant la vitesse d'écoulement du mélange.

La durée du mélange est déterminée par le temps qui s'écoule entre l'entrée des réactifs A et B et la sortie du mélange réactionnel vers la cellule d'analyse.

Le volume total de la chambre de mélange a été trouvé égal à 30 μl ; cela correspond à un temps de mélange compris entre 29 ms et 2,1 s, pour un débit allant de 1040 $\mu\text{l/s}$ à 14 $\mu\text{l/s}$ respectivement.

La cellule d'analyse proprement dite est constituée d'un tube de verre cylindrique. La vitesse linéaire du mélange dépendra évidemment du diamètre intérieur du tube. Nous avons utilisé lors de nos expériences deux cellules, l'une de 1 mm et l'autre de 2,8 mm de diamètre intérieur ; leurs caractéristiques

pour les deux vitesses extrêmes de la pompe sont résumées dans le tableau III. La résolution est temporelle est calculée en fonction de l'espacement des points d'analyse dans la cellule, espacement que nous avons pris dans l'exemple égal à 0,5 cm. L'erreur relative sur l'échelle des temps a été estimée à $\pm 2\%$ environ, compte tenu de l'imprécision sur les mesures de débit de la pompe, de diamètre de la cellule et de la hauteur du faisceau laser par rapport au mélangeur.

Nous nous apercevons que dans le cas de la cellule de faible diamètre, le temps de mélange devient important vis-à-vis de la durée du phénomène. Elle peut néanmoins apporter des renseignements intéressants.

Vitesse	Cellule de diamètre 1 mm		Cellule de diamètre 2,8 mm	
	Mini	Maxi	Mini	Maxi
Débit (cc/s)	0,014	1,04	0,014	1,04
Vitesse linéaire (cm/s)	1,8	132,5	0,23	16,9
Temps de mélange (s)	2,1	0,029	2,1	0,029
Retard pour h = 20 cm (s)	11,11 $\pm 0,22$	0,151 $\pm 0,003$	86,9 $\pm 1,7$	1,18 $\pm 0,02$
Résolution (s)	0,277	0,004	2,175	0,029

Tableau III
Caractéristiques de la cellule à flux continu

Toutes les valeurs annoncées sont valables pour des liquides dont la viscosité est proche de celle de l'eau. Dans la pratique, pour chaque expérience, nous mesurons le volume des réactifs A et B aspirés et le volume du mélange obtenu ; le débit est calculé à chaque fois.

Lorsque l'effet Raman de résonance est utilisé, cette méthode évite l'échauffement local dû à l'absorption du faisceau laser ainsi que toute dégradation photochimique, comme cela a été démontré dans le paragraphe précédent.

Cependant, le gros inconvénient de cette méthode est de nécessiter une grande quantité de réactifs. Elle n'est donc pas applicable à l'étude de produits rares ou coûteux. Notons pourtant qu'il est possible de réduire considérablement cette consommation en couplant cette cellule à un spectromètre à balayage rapide qui permet l'obtention de chaque spectre en un temps voisin de la seconde.

2 - Cellule à flux stoppé

Nous avons vu précédemment que l'étude de phénomènes dont la durée est inférieure à la seconde ne pouvait se faire qu'au prix d'une grande consommation de réactifs.

Afin de réduire très fortement cette consommation, il est possible d'utiliser une cellule à flux stoppé.

Dans un tel dispositif (fig. 26), les seringues de mélange sont remplies au préalable par les seringues-réservoirs. Une partie de chaque réactif A et B est alors injectée rapidement dans le mélangeur et traverse la cellule. Le mélange remplit la seringue d'arrêt qui provoque la fermeture d'un interrupteur. Au moment de l'arrêt du flux de liquide, cet interrupteur fait

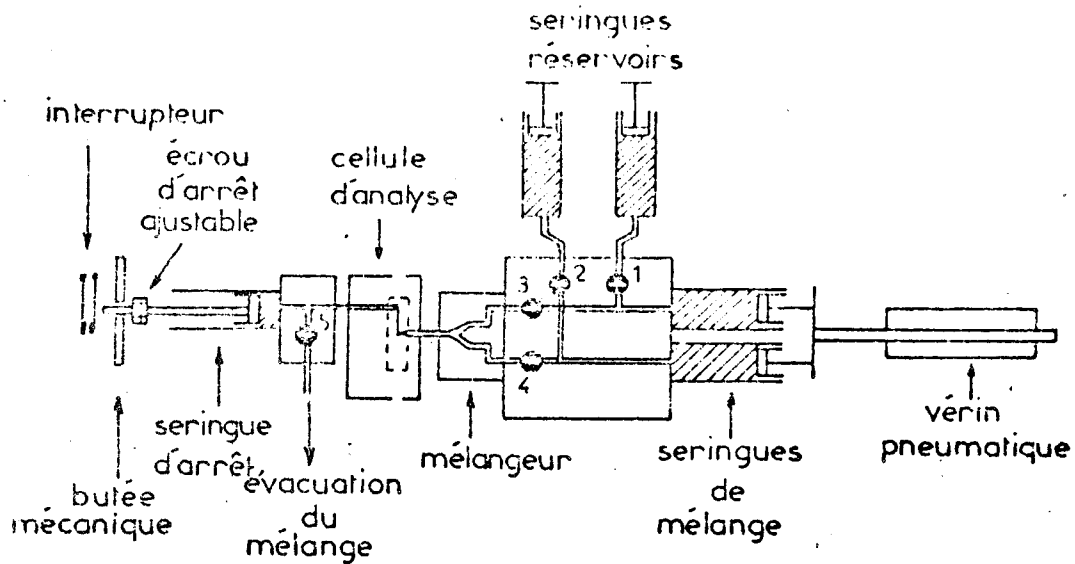


Fig. 26 : Principe de la cellule à flux stoppé.

démarrer l'analyse du spectre Raman du mélange qui se trouve à l'intérieur de la cellule.

Nous utilisons un système à "flux stoppé" fabriqué par la société Durrum-Gibson (11). Le constructeur annonce un temps de mélange ("temps mort") de 2 ms et un volume mort de 66 μl . L'efficacité du mélange annoncée est de 99,5 %. Les seringues de mélange sont actionnées par un système pneumatique commandé par une vanne électromagnétique. Le volume des seringues de mélange est de 4 cm^3 . Quelques centaines de microlitres de chaque réactif sont nécessaires à un bon mélange. Les réactifs peuvent être maintenus à une température comprise entre 2 et 80°C.

Ce matériel était prévu au départ pour effectuer des mesures d'absorption ou de fluorescence. Diverses adaptations ont été nécessaires pour le coupler à un spectromètre Raman.

B - COUPLAGE DE LA CELLULE À "FLUX STOPPÉ" AU SPECTROMÈTRE MULTICANAL

Etant donné le temps de mélange autorisé par cette cellule, les phénomènes allant de moins de 100 ms à quelques secondes pourront être étudiés, la relève étant prise au delà par des cellules moins performantes. Afin d'étudier des phénomènes aussi rapides, il était nécessaire de coupler ce système au spectromètre multicanal précédemment décrit.

Dans ce but, nous avons utilisé deux configurations différentes : l'une que nous appellerons à éclairage longitudinal et l'autre à éclairage transversal ; cette dernière exigea une transformation de la cellule elle-même.

I - ECLAIRAGE LONGITUDINAL

De par la géométrie de la cellule, il s'agissait au départ de la méthode d'éclairage la plus simple.

1 - La cellule

Le faisceau laser est focalisé à l'intérieur de la cellule qu'il traverse dans le sens de la longueur (fig. 27). Une fenêtre pratiquée sur le dessus du bloc permet de collecter la lumière diffusée perpendiculairement à cette cellule. La cellule d'analyse étant conjuguée optiquement avec la fente d'entrée du spectromètre la lumière diffusée est projetée sur cette fente au moyen d'une optique calculée pour un couplage optimum.

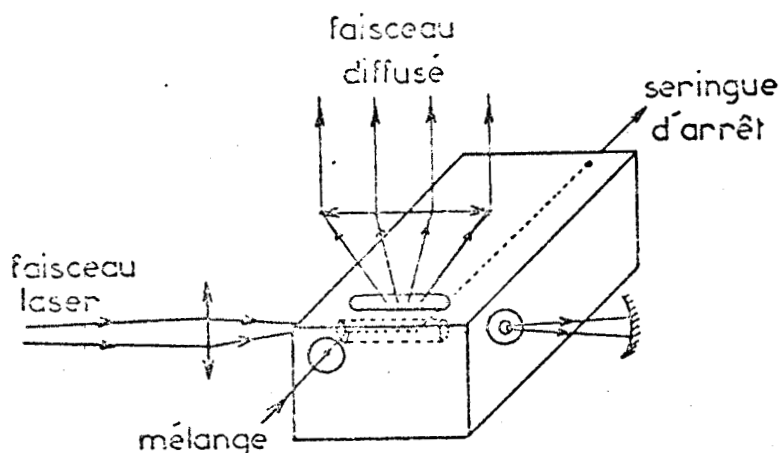


Fig. 27 : Eclairage longitudinal de la cellule à flux stoppé.

2 - L'optique de transfert

Elle devait répondre à divers critères :

- être adaptée au mieux à l'ouverture du spectromètre.
- effectuer le couplage optique de la cellule au spectromètre avec une distance objet-fente relativement élevée : la platine Durrum est disposée horizontalement et a une géométrie telle que la distance minimale séparant la cellule de la fente d'entrée est de 50 cm.
- collecter la lumière diffusée sous un angle solide le plus grand possible.
- posséder un grandissement compatible avec les dimensions de la cellule et de la fente.

Nous avons choisi une optique de transfert constituée de deux objectifs (fig. 28) ; le renvoi à 90° s'effectue au moyen d'un miroir interposé sur le faisceau de rayons parallèles.

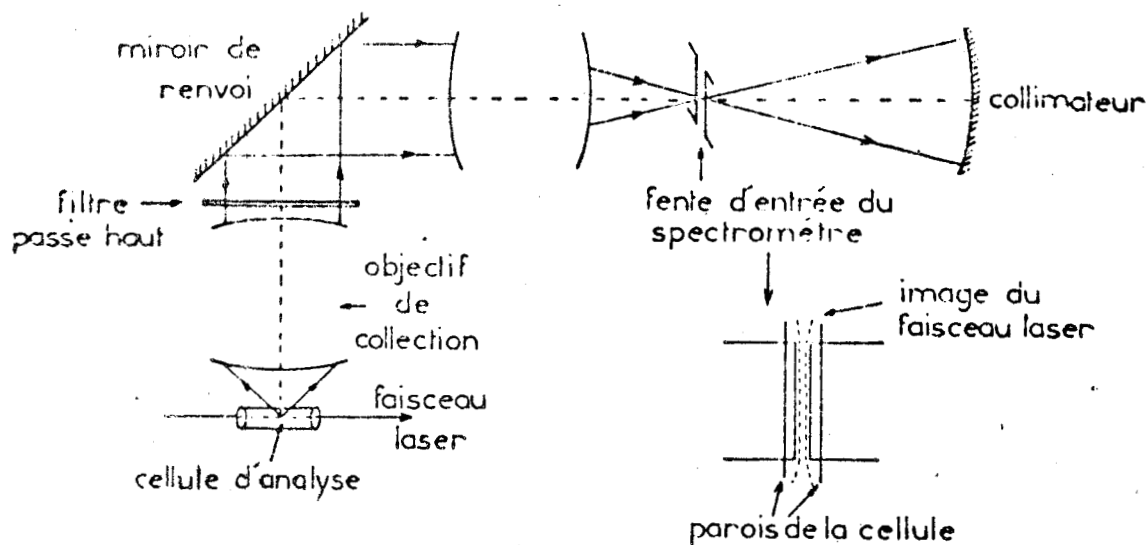


Fig. 28 : Eclairage longitudinal : optique de transfert.

Le grandissement obtenu est proche de 1,5. La longueur utile de la cellule est de 10 mm, la hauteur de la fente d'entrée de 15 mm.

3 - Principe de l'analyse

L'analyse s'effectue ici en temps réel. Etant donnée la rémanence de la caméra SEC, il est impossible sans dispositions particulières, d'effectuer les enregistrements de spectres de systèmes en évolution de façon significative.

C'est pour cette raison que nous effectuons l'analyse spectrale en trois étapes (fig. 29).

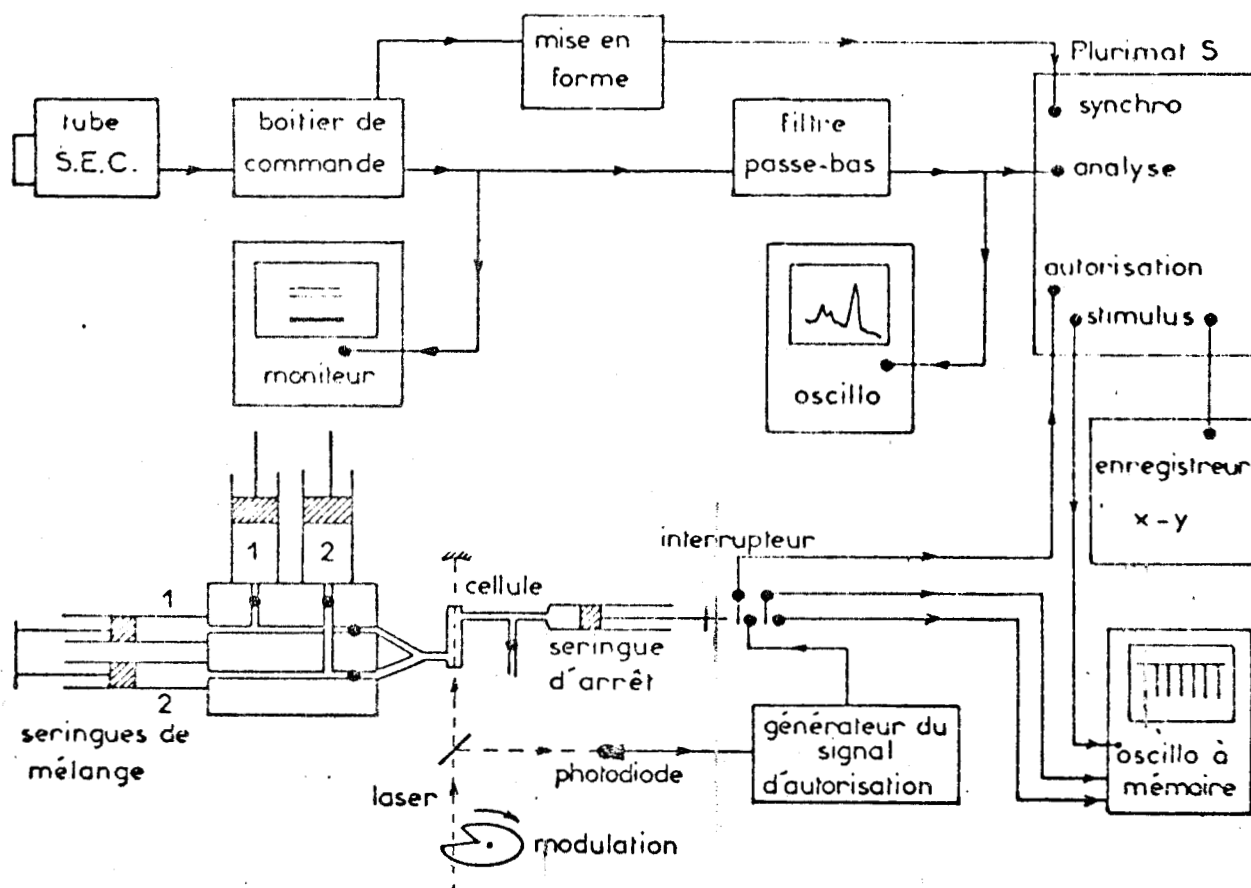


Fig. 29 : Dispositif expérimental permettant l'analyse en temps réel de réactions chimiques rapides.

- L'échantillon est irradié pendant un temps légèrement supérieur à 20 ms, durée de balayage d'une demie trame.

- On effectue ensuite la lecture de la cible de la caméra et donc l'enregistrement d'un spectre. Pour cela, une photodiode

est disposée de telle façon qu'elle ne soit éclairée que pendant l'illumination de l'échantillon. Cette photodiode fournit alors, par l'intermédiaire d'un circuit monostable, un signal qui autorisera l'acquisition des spectres par l'ordinateur.

- Le balayage de la cible continue bien sûr lorsque le faisceau laser est occulté, ce qui permet au pinceau d'électrons lents de faire disparaître les charges résiduelles.

Le cycle recommence ensuite pour le spectre suivant, autant de fois qu'il le sera nécessaire.

Ce principe d'analyse limite évidemment le nombre d'enregistrements de spectres et entraîne donc une certaine perte d'information. Nous avons décidé d'effectuer la prise de spectres avec une cadence maximale d'un enregistrement toutes les 120 ms ; l'expérience nous a en effet prouvé qu'au bout d'un tel temps, les charges résiduelles portées par la cible de la caméra utilisée pouvaient être considérées comme négligeables.

Le départ des acquisitions est donné par un des contacts de l'interrupteur monté sur la seringue d'arrêt ; cet interrupteur est donc fermé dès que le mélange est terminé, et met en circuit le générateur de signal d'autorisation.

La modulation du faisceau laser s'effectue au moyen d'un disque en rotation dont l'ouverture détermine la durée d'illumination de l'échantillon ; ce disque est entraîné par un moteur synchrone alimenté par le secteur ; le balayage de la caméra est, lui aussi, synchronisé avec le secteur. Cependant le système de mélange étant commandé manuellement, le temps zéro du mélange ne coïncidera pas avec une position donnée du disque ; cela signifie qu'il sera impossible de déterminer avec précision le temps s'écoulant entre le mélange et l'enregistrement du premier

spectre. L'incertitude absolue sera égale au temps séparant deux éclairagements successifs de la cellule d'analyse.

Le doute pourra néanmoins être levé au moyen du signal "Stimulus" généré par l'horloge de l'ordinateur. Nous visualisons ce signal sur un oscilloscope à mémoire que nous utilisons en balayage unique ; ce dernier est déclenché par un deuxième contact de l'interrupteur disposé sur la seringue d'arrêt ; le début du balayage correspondra très exactement au temps zéro du mélange. Il sera alors facile de positionner dans le temps les divers enregistrements de spectres auxquels correspondront les différentes demandes de stimulus. Dans l'exemple choisi (fig. 30), le premier spectre est enregistré 60 ms après le mélange et les autres toutes les 120 ms ; le spot balaie l'écran de l'oscilloscope en 1 seconde (0,1 s/div.).

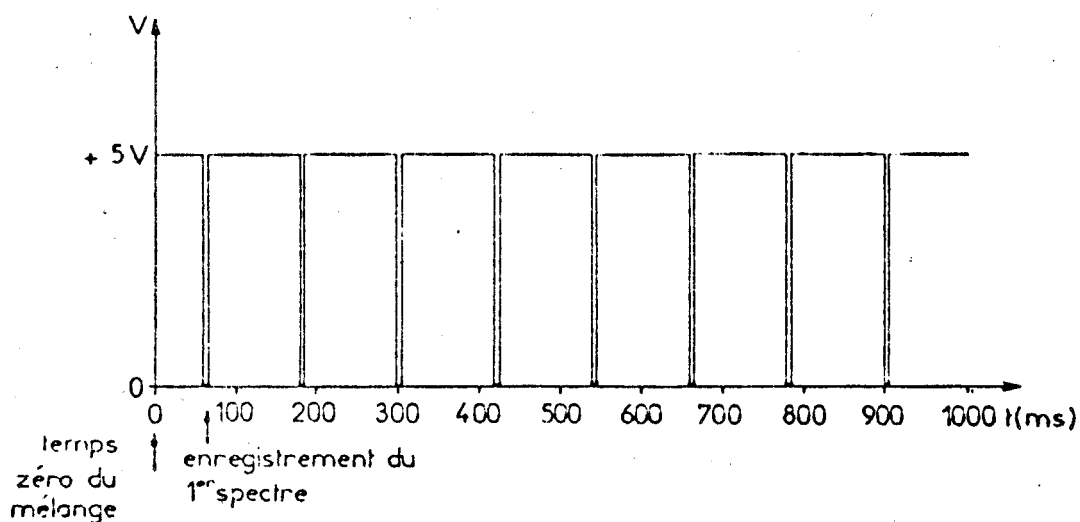


Fig. 30 : Signal stimulus correspondant à l'enregistrement de huit spectres successifs.

Enfin, le signal de synchronisation, exigé par le Plurimat S, est issu de la base de temps image de la caméra.

4 - Rôle de l'ordinateur

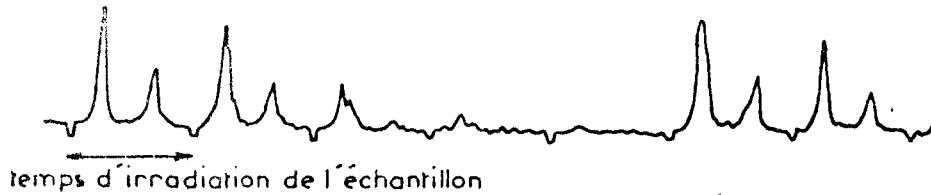
Grâce à sa possibilité de fonctionner en mode programmé, le Plurimat S nous a permis de suivre en temps réel des systèmes chimiques et de mémoriser les spectres Raman aux moments opportuns. Les acquisitions sont en effet programmées au préalable en une séquence qui se déroule en fonction des opérations qui y figurent et du signal d'autorisation que l'horloge reçoit. Nous donnons ci-dessous l'exemple d'un petit programme mis au point qui permet l'acquisition d'un spectre dans chacun des huit blocs de 512 canaux ; chaque enregistrement est déclenché par le signal d'autorisation ; les spectres sont mémorisés dans le bloc 0 puis transférés dans les blocs 1, 2, 3, etc., le dernier restant dans le bloc 0.

Taille	Exec.	Taille des blocs : 512 canaux (formatage)
RAZ 0	"	Remise à zéro du bloc 0
I 0	"	Initialisation de l'indice I à zéro
Etiqu. 1	"	Repérage d'un point d'entrée en vue d'un branchement
A.U. 0	"	Demande d'acquisition unique dans le bloc 0
Att. fin. acq.	"	Attente de la fin de l'acquisition avant tout traitement
Transf. 0,1	"	Demande de transfert du bloc 0 vers le bloc 1
RAZ 0	"	Remise à zéro du bloc 0
I I,1	"	Incrémentation de l'indice I
BØU 1,6	"	Demande de 6 branchements à l'étiquette 1
A.U. 0	"	Demande d'acquisition unique dans le bloc 0
Att. fin. acq.	"	Attente de la fin de l'acquisition avant tout traitement.

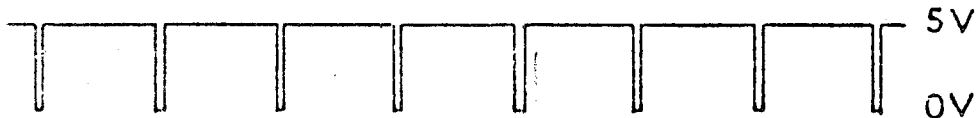
Le programme peut être mémorisé sur bande perforée.

De plus, l'ordinateur peut accumuler plusieurs spectres pendant le balayage de la cible en l'absence d'irradiation. Une amélioration notable du rapport signal/bruit peut ainsi être obtenue. Le signal d'autorisation doit alors être modifié : la durée du créneau est allongée en conséquence, par l'intermédiaire du circuit monostable (fig. 31).

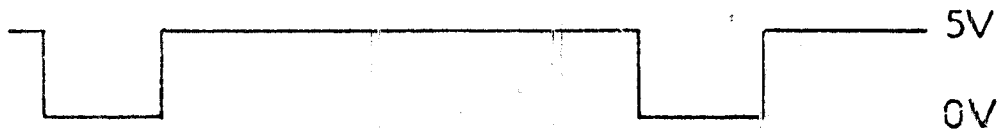
Signal vidéo filtré et écrété



Signal de synchronisation



Signal d'autorisation (un spectre)



Signal d'autorisation (accumulation de trois spectres)



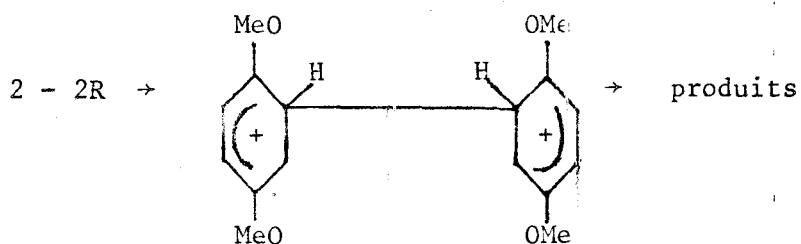
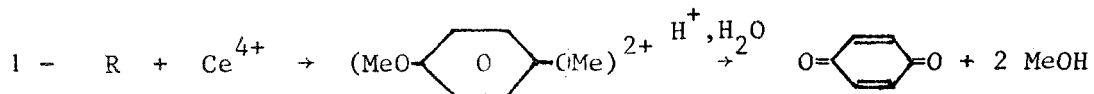
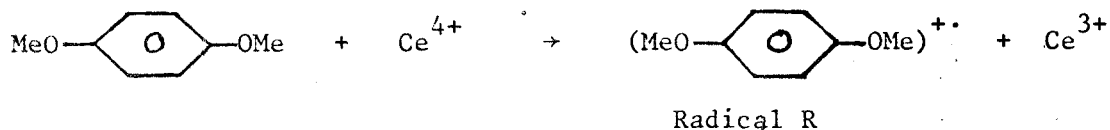
Fig. 31 : Formes des différents signaux requis par le Plurimat S.

Les spectres mémorisés peuvent maintenant être traités (corrections d'intensité, filtrage des fréquences parasites, soustraction d'un fond continu, par exemple), si cela est

nécessaire. Puis ils seront exploités directement par l'ordinateur (calcul des aires sous pic) ou encore tracés par l'enregistreur X-Y. Un téléimprimeur permet éventuellement la perforation de rubans pour conservation des résultats.

5 - Exemple d'application

Afin de tester cet appareillage, nous avons étudié l'oxydation du 1,4-diméthoxybenzène par le Cerium IV, en milieu acide. Cette étude a été effectuée en collaboration avec J.C. Merlin (12) et a été proposée par R.E. Hester (13). Cette oxydation se déroule suivant le schéma réactionnel suivant :



Le radical cation R présente une bande d'absorption dans le domaine visible ; il s'agit d'une bande large, présentant deux maxima à 430 et 460 nm, avec des coefficients d'extinction molaire ϵ respectivement égaux à 9040 et 9540 $\text{l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

L'effet Raman de résonance étant obtenu lorsque la fréquence excitatrice se trouve en coïncidence avec une bande d'absorption électronique de la molécule étudiée, nous avons choisi d'exciter

avec la raie située à 488 nm d'un laser à argon ionisé (fig. 32). Ainsi, une forte exaltation de certaines raies du spectre est observée, exaltation due au couplage des transitions vibrationnelles et électroniques.

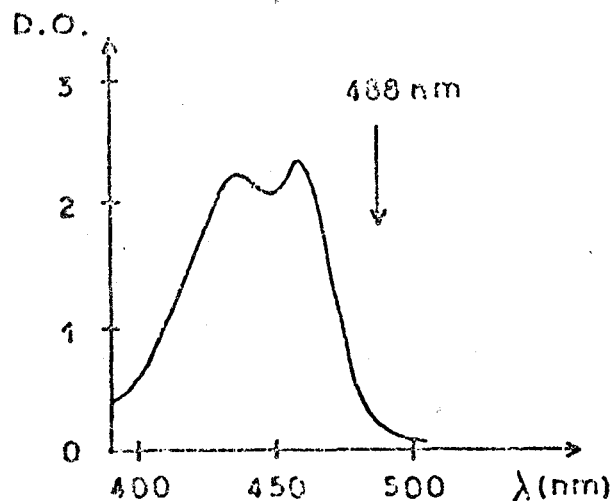


Fig. 32 : Spectre d'absorption électronique du radical cation 1,4-diméthoxybenzène

Les raies du radical R seront exaltées vis-à-vis de celles du 1,4-diméthoxybenzène.

Des études cinétiques effectuées en absorption électronique ont mis en évidence une décroissance rapide de la concentration en radical cation ; ce temps de disparition est de l'ordre de quelques secondes.

Nous avons étudié l'évolution du mélange réactionnel entre 1600 et 1750 cm^{-1} . Nous pouvons observer dans ce domaine spectral

une raie située à 1710 cm^{-1} et attribuable à l'acétone ; d'autre part, à 1650 cm^{-1} , apparaît une raie caractéristique du radical cation.

La figure 33 montre l'évolution de cette dernière raie en fonction du temps. Nous pouvons ainsi observer tout d'abord l'apparition du radical puis sa décroissance. Le temps séparant deux acquisitions est ici de 120 ms.

L'intensité de la raie attribuable à l'acétone pouvant être considérée comme constante, le rapport d'intensités $I(1650)/I(1710)$ sera significatif de la concentration en radical cation. Nous avons donc reporté, sur la figure 34, les valeurs de ces rapports en fonction du temps.

L'allure de la courbe ainsi tracée est comparable à celle obtenue par absorption électronique.

Cependant, nous avons réalisé deux séries d'expériences avec des fréquences de modulation du faisceau laser différentes (fig. 34).

Lorsque l'on espace les enregistrements de spectre (240 ms), la fréquence d'irradiation de l'échantillon diminue ; nous nous apercevons, dans ce cas, que la vitesse de disparition du radical diminue et que la quantité maximale formée se trouve ainsi augmentée. En effet, l'énergie reçue par l'échantillon, due à l'absorption du faisceau laser, se trouve diminuée, la température est moins importante et la réaction est donc moins perturbée. Le temps au bout duquel la concentration en radical est maximale passe de 475 à 750 ms.

6 - Limite de la méthode

Deux aspects sont à envisager :

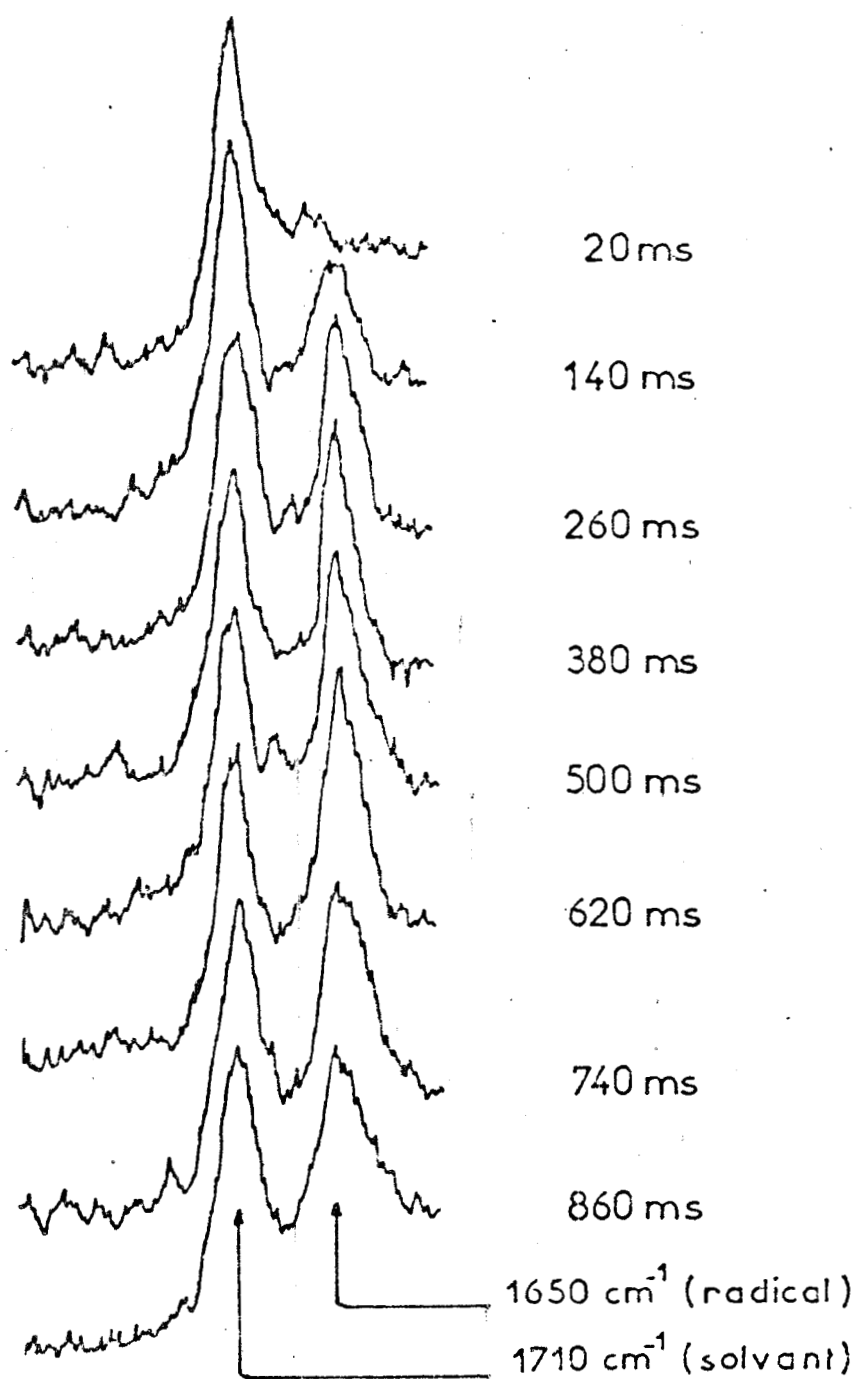


Fig. 33 : Spectres Raman d'un mélange composé d'une solution de para-diméthoxybenzène (10^{-2} M) en présence d' H_2SO_4 (0,5M) et d'acétone (20%), et d'une solution de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ($2 \cdot 10^{-3}$ M) en présence d' H_2SO_4 (0,5M). Les temps indiqués correspondent au début de chaque acquisition.

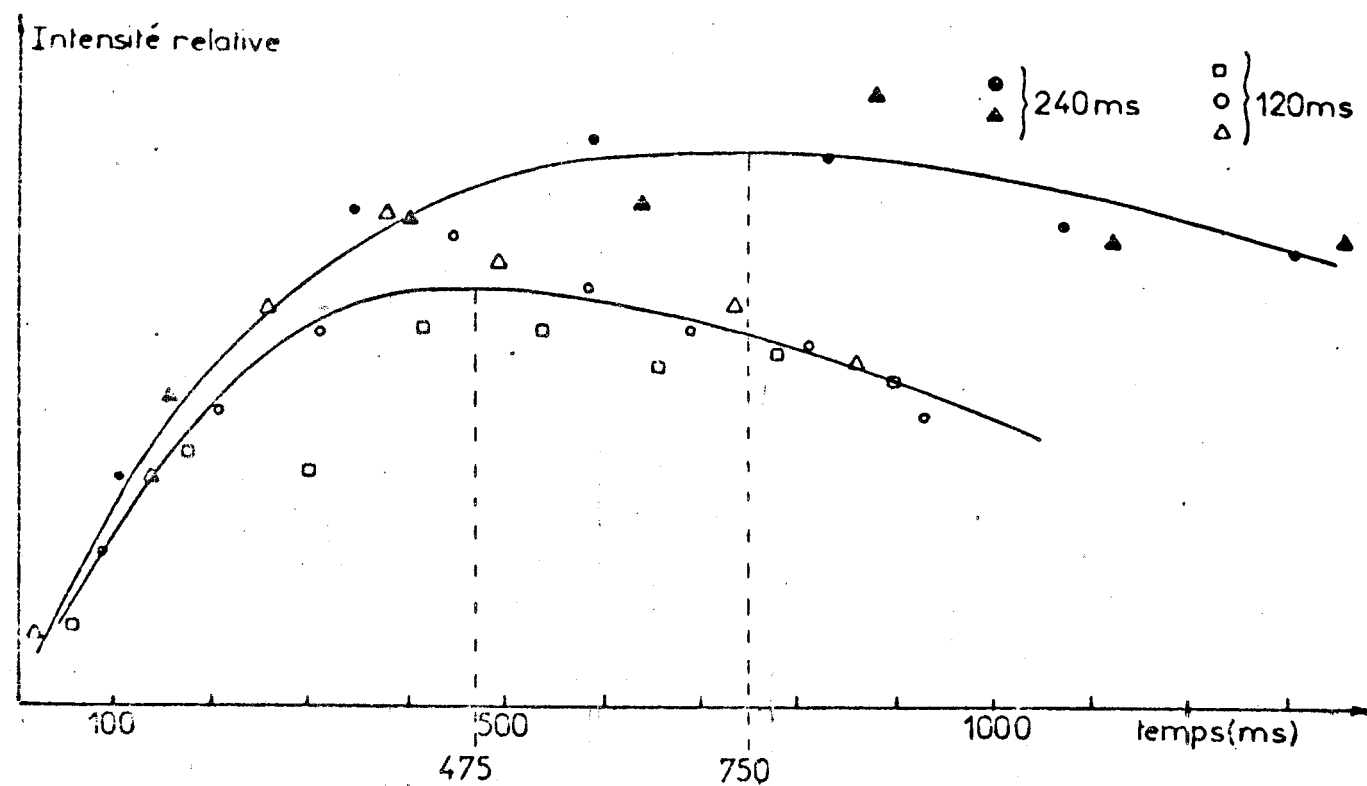


Fig. 34 : Evolution de l'intensité relative de la raie 1650 cm^{-1} du radical cation para-diméthoxybenzène en fonction du temps (120 et 240 ms correspondant aux temps séparant deux mesures consécutives)

a) Lors d'études de systèmes en évolution en Raman de résonance, la réaction pouvant être fortement perturbée, il était indispensable de trouver un autre moyen d'échantillonnage. De plus, étant donnée la géométrie de la cellule, qui était prévue

au départ pour des mesures d'absorption ou de fluorescence, le faisceau laser traverse environ 10 mm de solution avant le point d'analyse ; ceci se traduit évidemment par une diminution importante du faisceau diffusé.

- D'autre part, nous avons vu que la rémanence de la caméra utilisée limitait la résolution temporelle à 120 ms.

II - ECLAIRAGE TRANSVERSAL

Dans le but d'améliorer la résolution temporelle de l'appareillage, nous avons décidé de mettre au point un système de déflexion ; son principe est de ne focaliser le spectre Raman que sur une petite partie de la cible de la caméra et de changer le lieu où se forme ce spectre tout au long de l'analyse temporelle ; de cette manière, à tout moment, le spectre est focalisé en un endroit vierge de la cible, ce qui évite l'inconvénient de la rémanence de la caméra.

Plusieurs possibilités s'offraient à nous pour réaliser cette déflexion :

- Une déflexion magnétique, agissant au niveau du tube intensificateur d'images ou encore de l'étage d'entrée du tube analyseur SEC, c'est-à-dire entre la photocathode et la cible.

- Nous pouvions réaliser cette déflexion sur le trajet optique, à l'intérieur même du spectromètre, par exemple juste avant la photocathode du tube intensificateur. Cependant, nous avons rejeté cette solution, de crainte de dégrader le taux de lumière parasite de l'appareil.

- La déflexion peut s'effectuer sur le faisceau diffusé, entre la cellule d'analyse et la fente d'entrée du spectromètre.

- Enfin, il est possible de défléchir le faisceau laser à l'intérieur même de l'échantillon.

Dans tous les cas, la déflexion peut se dérouler de façon continue, ou discontinue, avec pour sources excitatrices des lasers continus, pulsés ou enfin modulés.

1 - Principe de la méthode utilisée

La possibilité conciliant résolution temporelle et études en Raman de résonance est celle qui consiste à déplacer le point de focalisation du faisceau laser à l'intérieur de la cuve échantillon. C'est donc cette dernière solution que nous avons retenue.

Par l'intermédiaire de l'optique de transfert, à chaque point de focalisation du faisceau laser, correspondra une image sur la fente d'entrée du spectromètre. Cela revient donc à un balayage de fente. Les éléments spectraux A' , A'' , A''' , mémorisés sur la cible du tube analyseur (fig. 35) sont caractéristiques de l'image A_2 sur la fente, et donc du point situé en A_1 dans la cellule. Nous atteignons ainsi la résolution spatiale, c'est-à-dire qu'il sera possible d'effectuer une véritable "cartographie" de l'échantillon.

Si, maintenant nous considérons que, dans la cellule, se trouve en fait un mélange en évolution, il sera aisé de passer de la résolution spatiale à la résolution temporelle. En effet, le faisceau laser se déplaçant tout au long de la cellule, nous sommes capables de faire correspondre à chaque point A_1 , B_1 , ..., un temps t compté à partir du temps zéro du mélange : il suffira pour cela de synchroniser le départ de la déflexion du faisceau laser avec le système de mélange et de connaître la vitesse de translation du faisceau qui sera la plus constante possible.

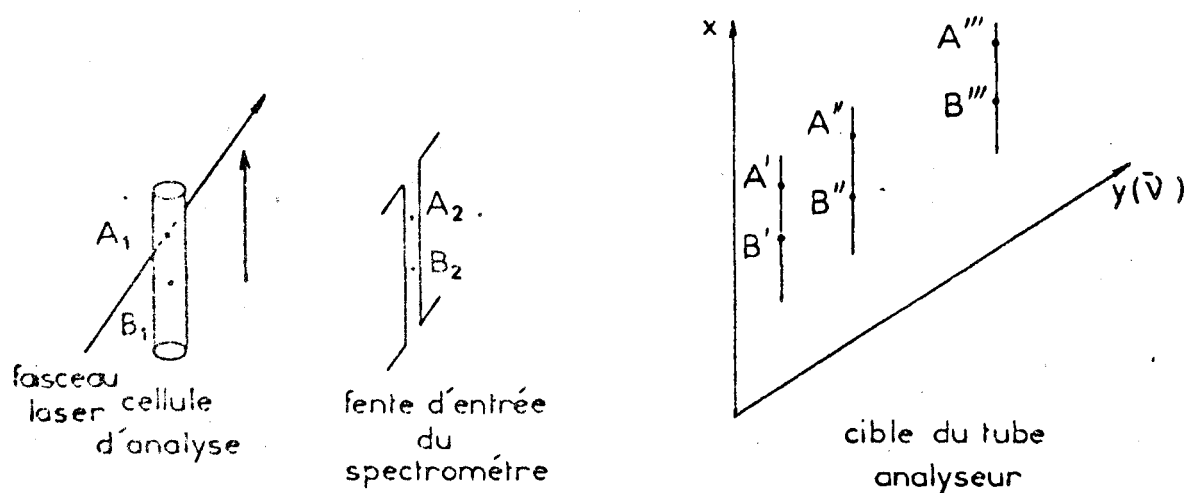


Fig. 35 : Résolution spatiale et temporelle.

Après une déflexion, les éléments spectraux mémorisés sur la cible de la caméra pourront nous fournir trois types d'informations :

- leur position suivant l'axe Ox qui est devenu l'axe du temps caractérisera l'état d'avancement de la réaction pour le point de la cellule correspondant.
- leur situation sur l'axe Oy permettra de déterminer la nature des espèces chimiques analysées.
- enfin leur densité de charges électriques nous renseignera sur la concentration des espèces.

2 - Montage utilisé

a - La cellule

Une nouvelle cellule et un nouveau bloc porte-cellule ont dû être mis au point afin de pouvoir procéder à un éclairage transversal. De manière à modifier le moins possible les caractéristiques de l'installation à flux stoppé, la géométrie et les dimensions de la cellule ainsi que des conduits à l'intérieur du bloc métallique ont été conservés dans la mesure du possible. La cellule se trouve maintenant dans le prolongement du mélangeur (fig. 36). Après divers essais nous avons retenu, pour cette dernière, un tube cylindrique en verre pyrex de 2,2 mm de diamètre intérieur, long de 20 mm. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par des pièces usinées dans du téflon.

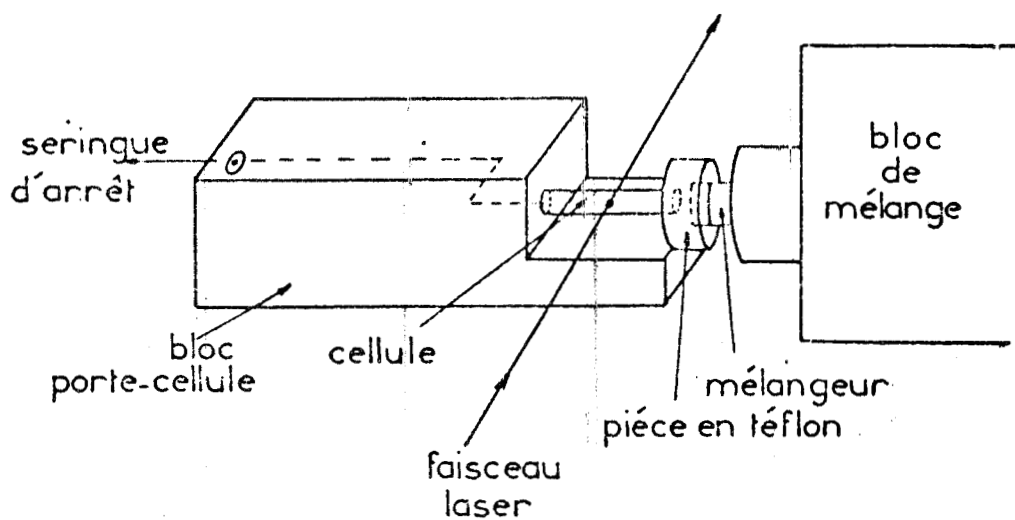


Fig. 36 : Eclairage transversal de la cellule à flux stoppé.

b - L'optique de transfert

Elle est identique à celle utilisée dans le cas de l'éclairage longitudinal. La platine de mélange à flux stoppé étant tournée de 90° par rapport à la disposition précédente, l'optique de transfert conjugue toujours la cellule d'analyse avec la fente d'entrée du spectromètre (fig. 37). Cependant, étant donné l'éclairage employé, l'image du faisceau laser est "croisée" avec cette fente.

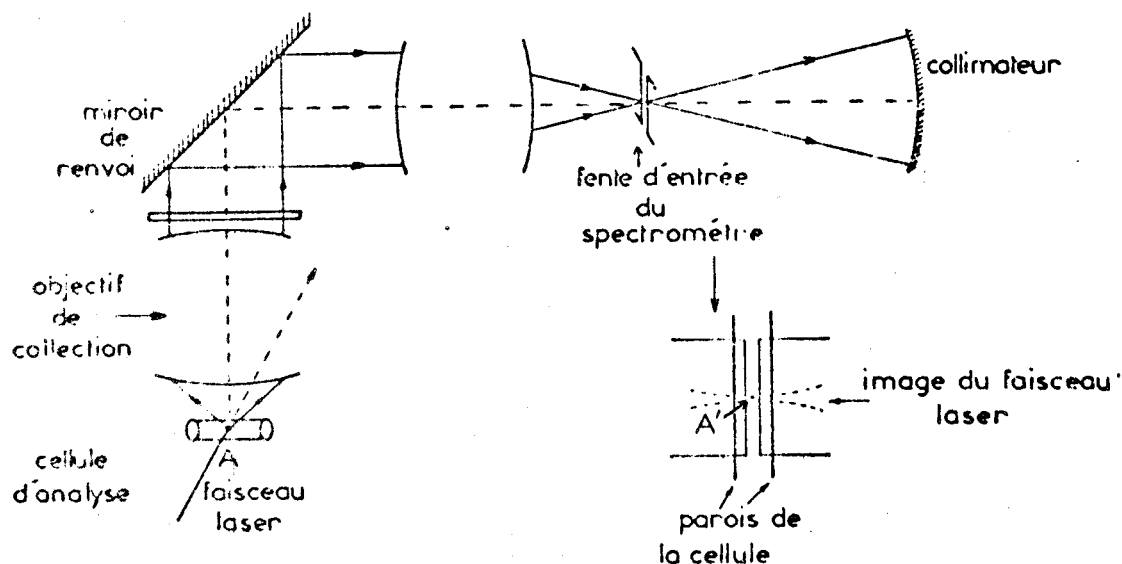


Fig. 37 : Eclairage transversal : optique de transfert.

c - Le système de déflexion

Ce système est chargé de faire décrire au point de focalisation du faisceau laser un segment de droite à l'intérieur de la cellule, le faisceau devant rester perpendiculaire à la cuve cylindrique ; le déplacement doit s'effectuer dans un plan parfaitement horizontal.

Pour des raisons de commodité et de stabilité des réglages, le montage a été effectué directement sur la platine supportant le système de mélange à flux stoppé.

Après divers essais, il s'est avéré que le montage représenté par la figure 38 répondait aux critères cités plus haut. Ce montage comprend deux miroirs fixes, un miroir tournant et une lentille.

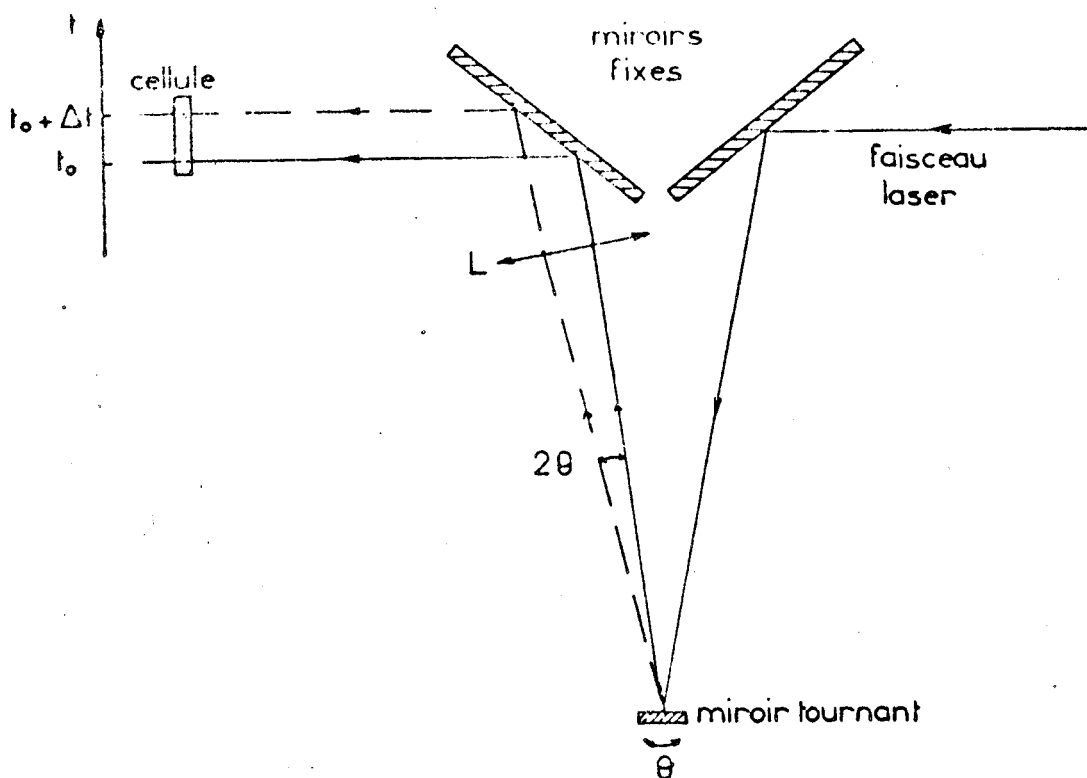


Fig. 38 : Système de déflexion utilisé.

Le miroir tournant est mû par un micromoteur à courant continu doté d'un réducteur interchangeable. Le couple ainsi obtenu permet une montée en vitesse immédiate. De plus, afin de minimiser les forces d'inertie, les dimensions du miroir et de son support ont été choisies les plus petites possibles. Le micromoteur est alimenté par une tension régulée ajustable. Le potentiomètre de commande de l'alimentation est étalonné pour plusieurs réducteurs. A l'aide de la courbe d'étalonnage, l'utilisateur peut facilement sélectionner la durée de la déflexion en fonction du phénomène qu'il a l'intention d'étudier. Un des contacts de l'interrupteur installé en bout de la seringue d'arrêt est intercalé dans le circuit d'alimentation du moteur. La déflexion débute dès que le mélange est terminé.

La lentille L possède ici deux rôles :

- Tout d'abord elle est chargée de focaliser le faisceau laser à l'intérieur de la cuve. Soit S le signal fourni par le détecteur :

$S = L \cdot \Sigma^{\Delta\nu} \cdot \tau_{\nu} \cdot T_{\nu} \cdot s_{\nu}$ (18) où τ_{ν} , T_{ν} et s_{ν} sont respectivement la transmission des optiques, l'efficacité du monochromateur et la sensibilité du détecteur à la fréquence ν . $\Sigma^{\Delta\nu}$ est l'étendue géométrique du faisceau. L représente la luminance Raman de l'échantillon. P. Dhamelincourt (14) l'a mis sous la forme :

$$L = I_0 \cdot \bar{k}_{\nu} \cdot \rho \cdot \Delta z$$

où I_0 représente l'irradiance, \bar{k}_{ν} la section efficace de diffusion Raman moyenne, ρ la densité moléculaire et Δz l'épaisseur de l'échantillon "vue" par le spectromètre.

Soient P et D la puissance et le diamètre du faisceau laser. M. Delhaye et M. Migeon (15, 16) ont établi que, dans le cas de

l'analyse à 90° de la lumière diffusée, l'irradiance I_0 était proportionnelle à P/D^2 , c'est-à-dire que la luminance variait comme P/D , Δz étant égal à D dans ce cas. Le signal fourni au détecteur est proportionnel à la luminance.

Or le diamètre du point de focalisation par une lentille est donné par la formule approchée suivante (17) :

$$D = \frac{4\lambda}{\pi} \frac{f}{a}$$

où λ représente la longueur d'onde utilisée, f la focale de la lentille utilisée et a le diamètre du faisceau laser.

La distance focale de la lentille L devra donc être petite pour obtenir un signal le plus intense possible.

- Le deuxième rôle de la lentille L est de redresser le faisceau laser afin d'éviter qu'il ne décrive un arc de cercle à l'intérieur de la cuve-échantillon. Pour cela, il suffit qu'elle possède une focale égale à la distance miroir tournant-lentille L . Son double rôle détermine sa position dans le montage, à mi-distance entre le miroir tournant et la cellule.

Afin d'optimiser le trajet du faisceau laser, les trois miroirs sont facilement réglables grâce à des supports du type point-trait-plan.

Soulignons enfin un avantage important de ce système : l'irradiance est constante en tout point de l'échantillon, ce qui est important lorsque la résolution spatiale est demandée.

3 - Déroulement des mesures

Contrairement au cas de l'éclairement longitudinal où les mesures s'effectuaient en temps réel grâce au mode programmé

de l'ordinateur, ici nous distinguerons deux phases bien distinctes : une première étape, celle de l'analyse, consiste à obtenir une image renfermant tous les renseignements à la fois temporels et spectraux ; la deuxième étape, que nous appellerons d'exploitation, a pour but d'exploiter l'image obtenue afin d'en déduire une série de spectres résolus dans le temps.

a - L'analyse

Nous utilisons l'installation décrite dans la première partie de ce mémoire (fig. 21).

Le faisceau laser est tout d'abord prépositionné au bord de la cellule. Le mélange est commandé manuellement par le système pneumatique ; dès que le mélange est terminé, la seringue d'arrêt met en marche le micromoteur qui engendre ainsi la déflexion dans la cellule. La caméra SEC intègre pendant la déflexion ; deux photodiodes ont été disposées derrière la cellule afin d'en assurer la synchronisation (fig. 39) ; le faisceau laser éclaire d'abord la photodiode D_1 qui déclenche le processus d'intégration par l'intermédiaire d'un circuit électronique, puis éclaire D_2 qui remet à zéro l'ordre d'intégration. Celle-ci dure ainsi exactement le même temps que la déflexion.

Une fois l'intégration terminée, le pinceau d'électrons lents décharge la cible du tube SEC et la caméra donne l'ordre au vidéodisque de mémoriser et de visualiser l'image obtenue. Celle-ci peut ensuite être enregistrée sur le magnétoscope ou être exploitée immédiatement.

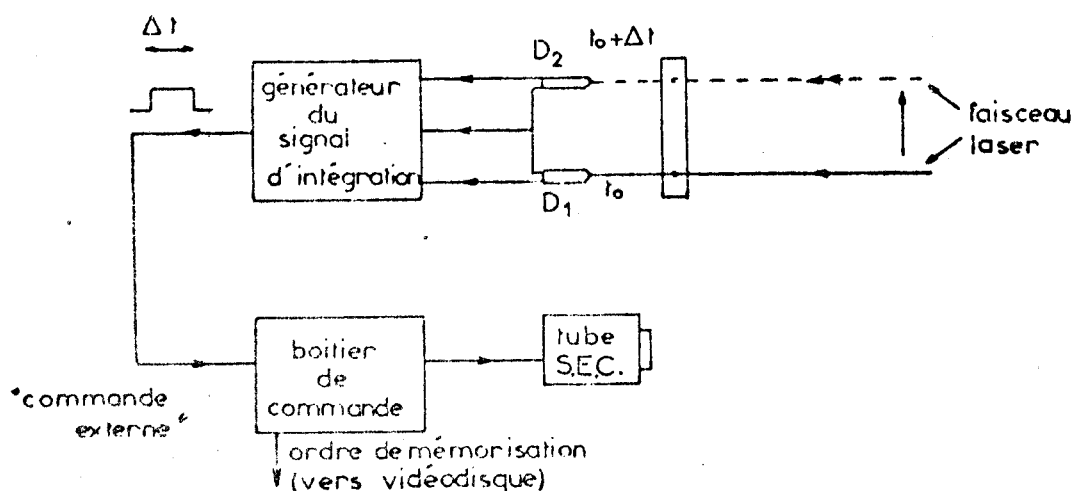


Fig. 39 : Synchronisation de l'intégration par un signal de commande externe.

b - Exploitation

Soit une réaction chimique du type :



Si nous étudions les variations des raies caractéristiques des espèces A et C par exemple, une image du type représenté par la figure 40 sera obtenue après la phase d'analyse.

L'image est ensuite "découpée" au moyen du masque électronique pour obtenir une série de spectres Raman caractérisant les temps t_1 , t_2 , t_3 , etc. Chaque spectre est stocké dans un bloc du Plurimat S à des fins de traitements ultérieurs déjà cités précédemment. Il est possible d'accumuler plusieurs images une par une, afin

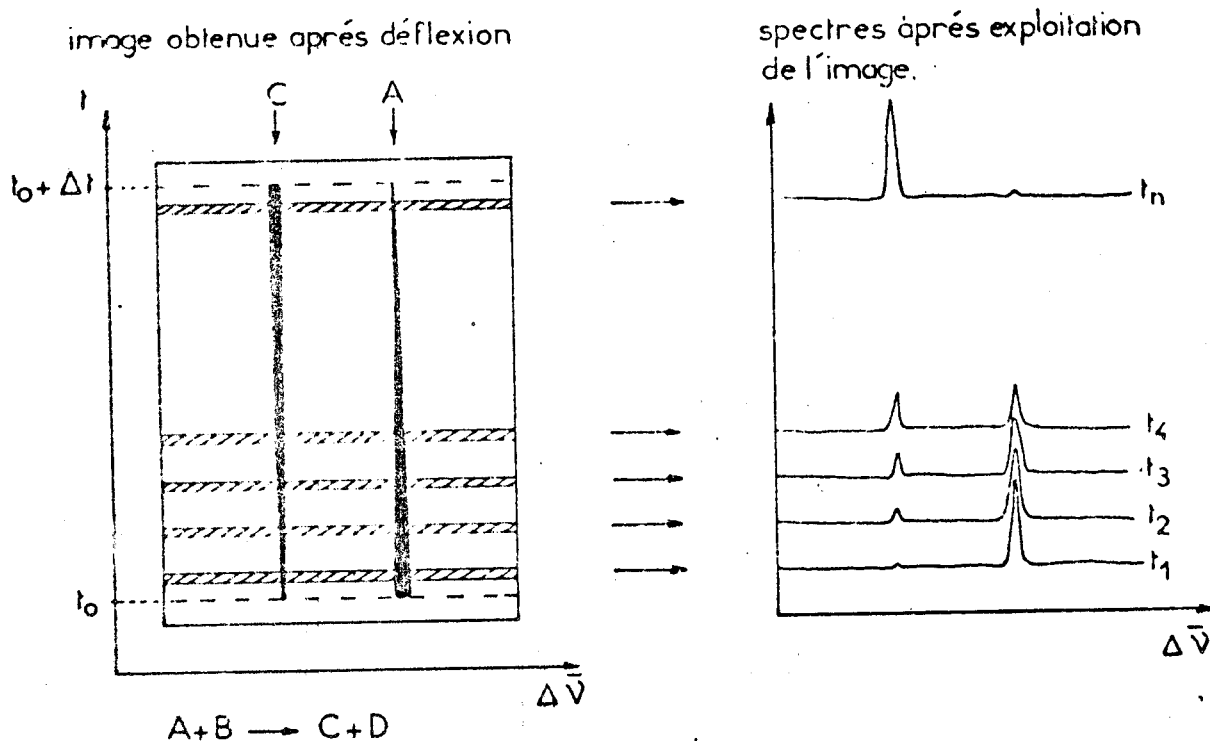


Fig. 40 : Exploitation de l'image au moyen du "masque électronique"

d'améliorer le rapport signal/bruit ; cependant cette manipulation est assez longue et fastidieuse.

L'échelle des temps du moniteur TV peut être facilement étalonnée : il suffit d'effectuer une expérience identique, dans les mêmes conditions, mais en modulant le faisceau laser. Connaissant la fréquence de modulation et le nombre de "pointillés" obtenus sur l'écran du moniteur, le temps de la déflexion pourra être ainsi déduit avec précision.

4 - Tests de l'installation

a - Durée de la déflexion

Grâce au réglage continu de la tension d'alimentation du micromoteur et à la gamme de réducteurs disponibles, il est possible de choisir une durée de déflexion allant de plusieurs secondes à 40 ms. A titre d'exemple, le réducteur 1/10600 permet de régler la durée de la déflexion entre 300 ms et 2,5 s avec un couple suffisant.

La photographie représentée par la figure 41 est celle du moniteur TV après une déflexion de 90 ms. Les seringues contenaient, une, du benzène et, l'autre, du dichlorométhane.

b - Résolution temporelle - Résolution spectrale

En modulant le faisceau laser pendant la déflexion, on recherche la limite à partir de laquelle on ne pourra plus distinguer deux "pointillés" voisins ; à partir de cette limite, il ne sera plus raisonnable de vouloir distinguer deux spectres adjacents. La photographie représentée par la figure 42 montre cette limite : la cuve est remplie au préalable de benzène ; la raie observée est celle située à 992 cm^{-1} . La déflexion s'effectue en 800 ms ; chaque irradiation ou occultation dure 20 ms. Il est possible de distinguer 20 points noirs et 20 points blancs sur l'image, ce qui signifie que 40 spectres pourront être exploités. Notons que le centre de l'image est volontairement saturé afin de discerner les points situés sur le bord de l'image.

Quand à la résolution spectrale, nous avons effectué le même test que celui pratiqué dans la première partie de ce mémoire : le spectre Raman du mélange benzène-toluène a été enregistré avec cette nouvelle configuration (fig. 43). Les raies situées à

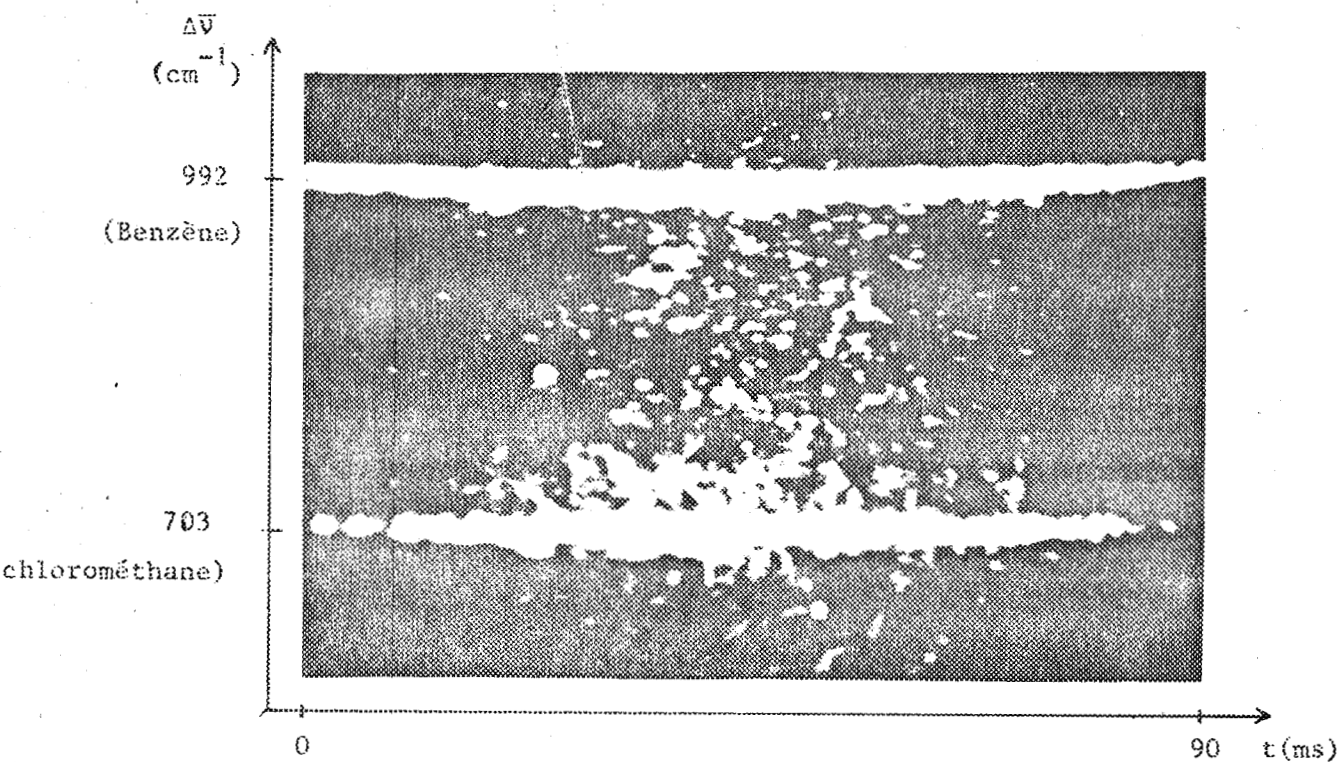


Fig. 41 : Image obtenue par photographie du moniteur TV.
Durée de la déflexion : 90 ms.

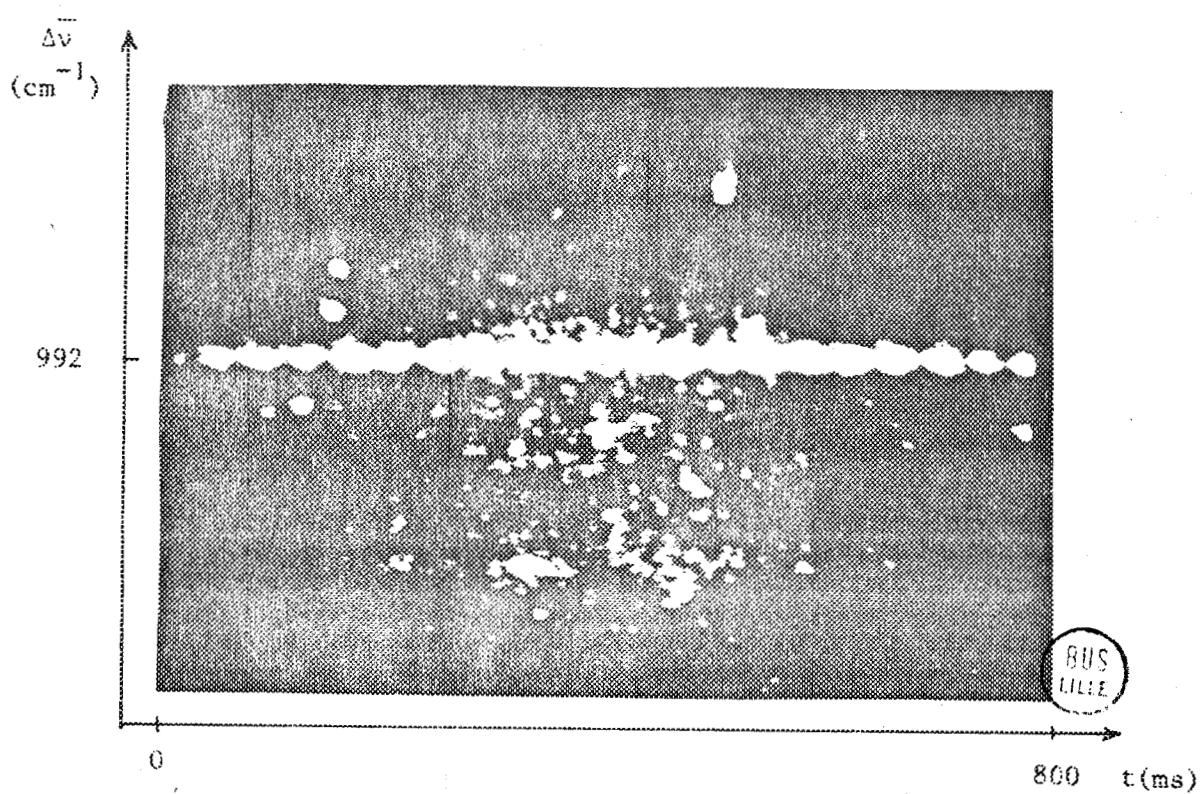


Fig. 42 : Limite de résolution temporelle : 40 spectres peuvent être discernés.

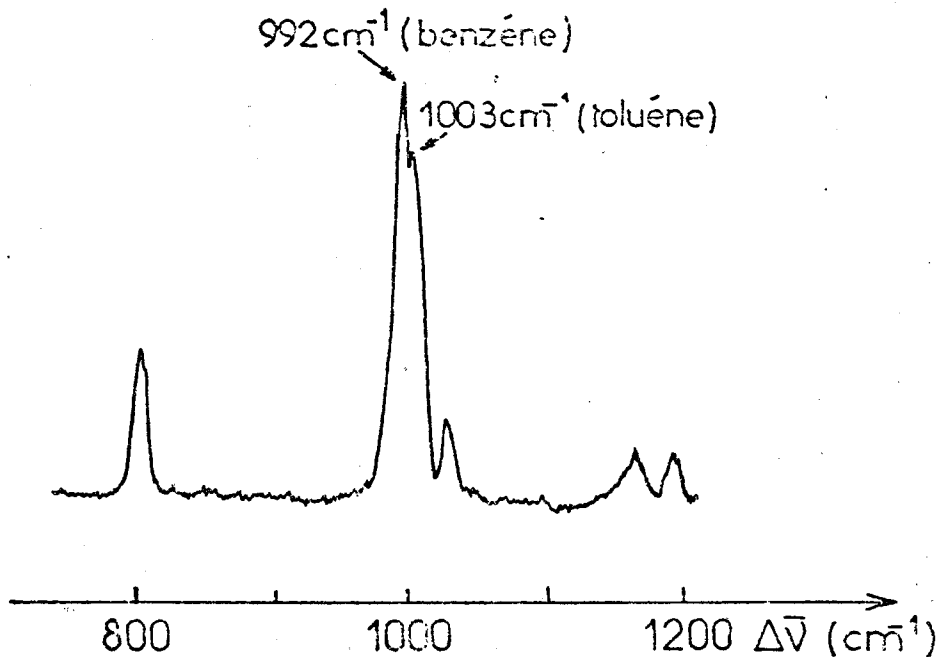


Fig. 43 : Spectre Raman d'un mélange benzène - toluène obtenu au moyen de l'éclairage transversal.

992 cm^{-1} et 1003 cm^{-1} sont maintenant difficilement discernables. Si nous désirons obtenir des mesures d'intensités relatives significatives, les raies caractéristiques des espèces chimiques devront donc être distantes de plus de 15 à 20 cm^{-1} .

c - Linéarité de l'échelle des temps

La mise en marche du micromoteur se produisant simultanément au début de l'analyse, on pouvait craindre que l'échelle des temps ne soit pas linéaire à cause d'un éventuel temps de mise en rotation du miroir. Cependant, l'expérience nous a prouvé qu'il n'en était rien et que le couple était suffisant pour assurer une bonne linéarité de l'échelle des temps (fig. 42). Sur cette photographie les points sont régulièrement espacés, la vitesse est donc constante pendant toute la déflexion.

d - Homogénéité du mélange

Pour que le principe de l'analyse soit valable, il est évident que le mélange doit être parfaitement homogène tout au long de la cellule. Nous avons effectué le mélange de deux espèces chimiques ne réagissant pas entre elles : le dichlorométhane et le benzène. L'image obtenue après une déflexion de 500 ms a permis d'enregistrer les spectres de la figure 44. Ces spectres, corrigés en intensité,

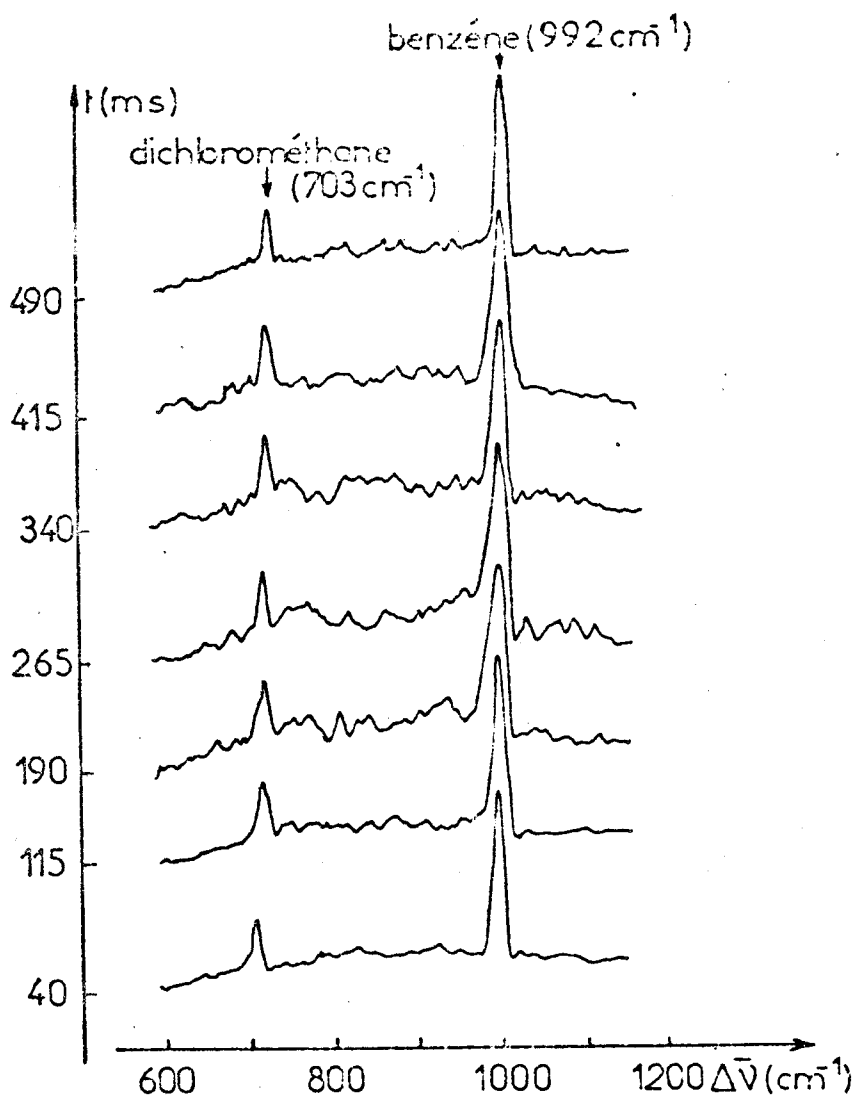


Fig. 44 : Spectres Raman d'un mélange dont les deux constituants ne réagissent pas entre eux. La déflexion dure 500 ms.

montrent que les concentrations des deux espèces sont constantes quelque soit le point de l'échantillon analysé.

5 - Exemple d'application

Afin de tester l'installation en Raman de résonance, nous avons choisi de reprendre l'expérience décrite dans le cas de l'éclairement longitudinal, c'est-à-dire l'oxydation du diméthoxybenzène par le cérium IV en milieu acide. Lors de cette dernière étude, nous avons remarqué une forte influence du faisceau laser sur l'évolution du radical.

Un temps de déflexion de 2 secondes a été choisi. Les spectres représentés sur la figure 45 sont obtenus par accumulation de cinq spectres provenant d'images différentes, afin d'atténuer certains phénomènes aléatoires et donc d'optimiser les mesures d'intensité relative des deux raies. Cependant, le phénomène lumineux est suffisamment intense pour obtenir des spectres d'assez bonne qualité à partir d'une seule image ; l'accumulation est pratiquée ici essentiellement dans un but de moyennage de plusieurs expériences.

Trois séries de déflexions ont été réalisées, avec différentes puissances de la radiation excitatrice (488 nm) : 360, 500 et 670 mW. La figure 46 nous montre que les résultats obtenus sont comparables dans les trois cas et que le faisceau laser n'a plus qu'une influence négligeable sur l'échantillon. Le temps, au bout duquel la concentration en radical cation 1,4 diméthoxybenzène est maximale, passe à 1,2 s alors qu'il n'était que de 0,475 s et 0,750 s pour les expériences effectuées en éclairage longitudinal ; la vitesse de disparition du radical diminue ici fortement.

L'élargissement des raies des spectres provenant du centre de la cible (0,67 s, 0,89 s et 1,11 s) est dû à deux facteurs :

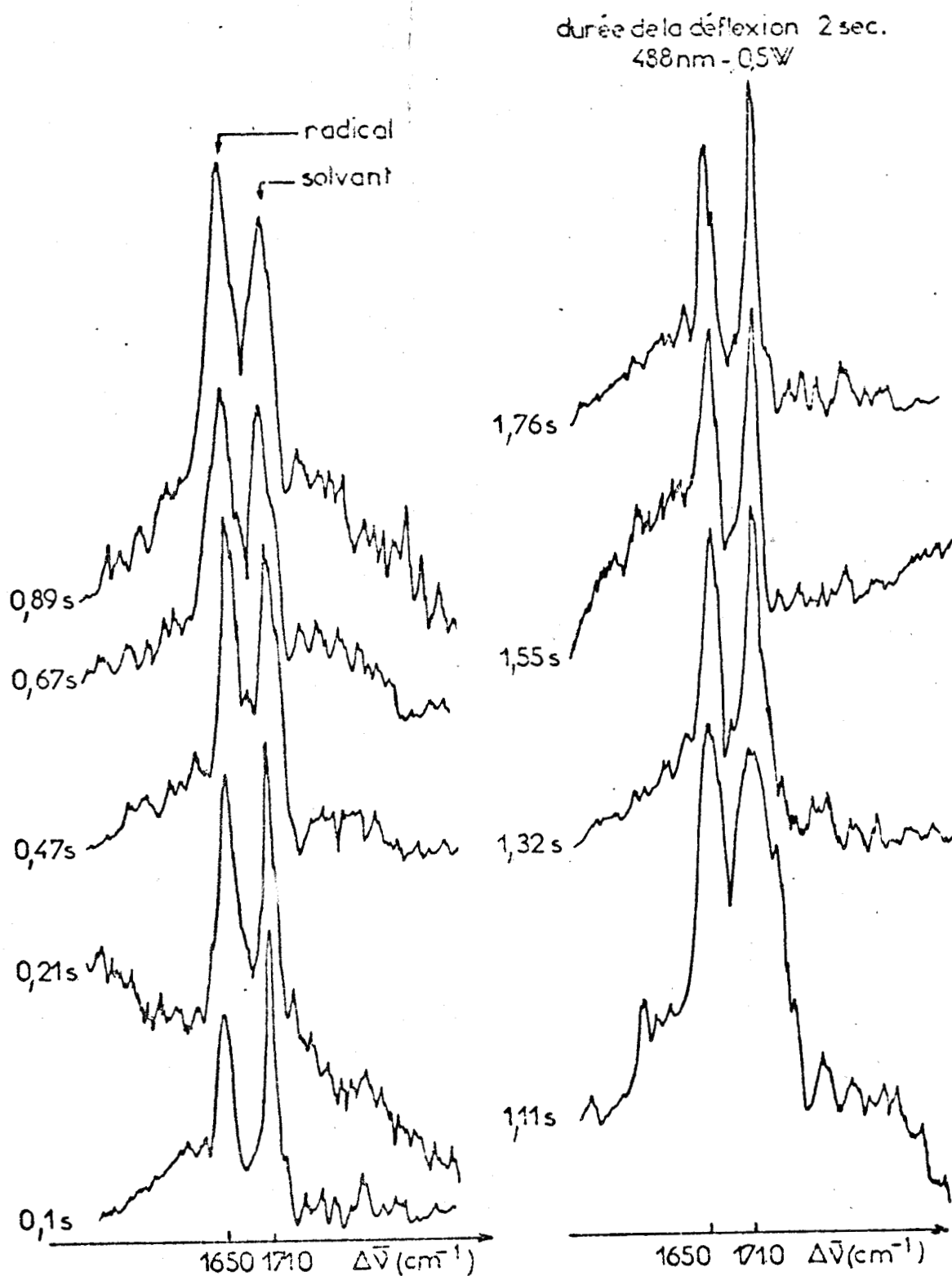


Fig. 45 : Spectres Raman d'un mélange composé d'une solution de para-diméthoxybenzène (10^{-2} M) en présence d' H_2SO_4 (0,5M) et d'acétone (20%), et d'une solution de $Ce(SO_4)_2$ ($2 \cdot 10^{-3}$ M) en présence d' H_2SO_4 (0,5M). Durée de la déflexion : 2 secondes laser 488 nm; 0,5 W.

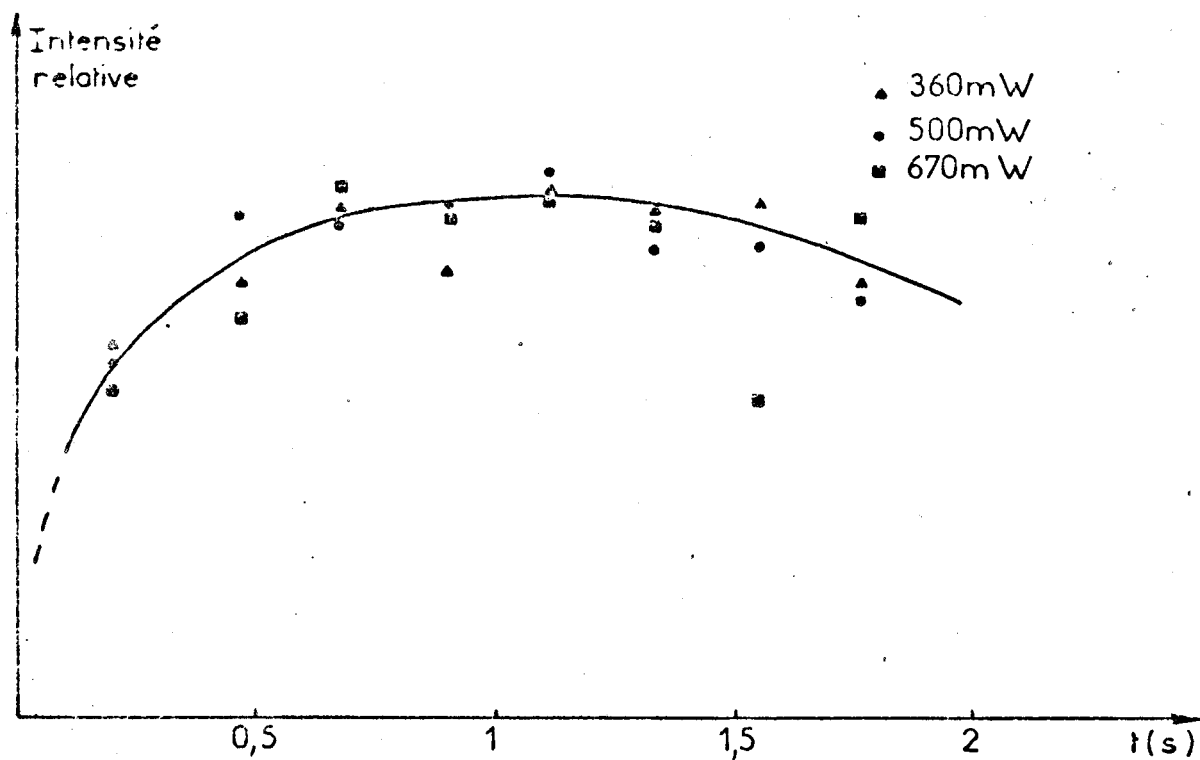


Fig. 46 : Evolution de l'intensité relative de la raie 1650 cm^{-1} du radical cation para-diméthoxybenzène en fonction du temps. Les puissances indiquées sont celles du faisceau laser au niveau de l'échantillon.

- Le vignettage des optiques de couplage des deux détecteurs est tel que le gain de ceux-ci doit être réglé de façon à ce que la limite de saturation soit pratiquement atteinte au centre de la cible, ce qui provoque un effet de halo autour des raies et donc un élargissement de celles-ci.

- La durée de la déflexion étant ici assez longue, le bruit accumulé au centre de l'image est assez important.

La précision de l'échelle des temps est essentiellement déterminée par le positionnement de départ du faisceau laser, qui se fait manuellement, tout au moins pour les expériences présentées dans ce mémoire. Nous ne pouvons compter sur une précision meilleure que 0,2 mm, ce qui représente 2 % du déplacement du faisceau laser dans la cellule, la longueur analysée étant de 10 mm. La précision sur le temps ne pourra pas être meilleure que 2 % du temps de déflexion, soit dans le cas de cette expérience, 40 ms.

6 - Limites de la méthode

Elles sont imposées par les différents éléments de l'installation et par la manière de les utiliser ; nous pensons notamment au système de mélange, au spectromètre et à la détection qui lui fait suite, et enfin au type d'éclairement de la fente d'entrée de ce spectromètre.

a - La limite temporelle

Le temps de mélange propre au système à flux stoppé n'autorise guère un temps total d'analyse inférieur à 50 ou 100 ms, suivant la précision de mesure désirée.

D'autre part, le rapport signal/bruit de l'image obtenue après une déflexion étant étroitement lié au temps d'analyse, ce dernier sera forcément limité par l'intensité du phénomène lumineux engendré par le système évolutif étudié ; plus ce phénomène sera faible, plus la résolution temporelle sera faible, à moins d'effectuer un nombre suffisamment important d'accumulations ; la résolution temporelle est fonction de l'aptitude à la détectivité du système.

Toutefois, la limite de détectivité est dégradée dans notre cas par le type d'éclairement de la fente d'entrée du spectromètre : cette fente est éclairée ponctuellement et non plus globalement. Or le signal S fourni par le détecteur peut se mettre sous la forme :

$$S = L \cdot \Sigma^{\Delta\nu} \cdot \tau_{\nu} \cdot T_{\nu} \cdot s_{\nu} \quad (18)$$

$$\text{avec } \Sigma^{\Delta\nu} = \frac{h \cdot a \cdot S}{F_c}$$

où h = hauteur de la fente d'entrée

a = largeur de la fente d'entrée.

S = surface de l'élément dispersif

F_c = focale du collimateur.

Le signal fourni par le système de détection est donc proportionnel à la hauteur de la fente.

Cela signifie que dans notre cas, le signal sera beaucoup plus faible que si toute la fente était éclairée. Si nous considérons que l'image de la trace du faisceau laser ne mesure guère plus de 50 μm d'épaisseur, seulement 1/300 ème de la hauteur de fente est utilisé. Dans la pratique, étant donnée la résolution spatiale adoptée, environ une dizaine de tels points seront intégrés pour l'obtention d'un spectre Raman. Le signal recueilli de cette manière serait donc de l'ordre de 1/30 ème de celui que l'on pourrait obtenir par éclairage longitudinal de l'échantillon.

Cette perte pourrait être partiellement compensée par l'utilisation d'une caméra SIT refroidie, permettant donc de fonctionner en régime d'intégration. Cependant l'essai n'a pas encore été effectué.

b - La résolution temporelle

Il est possible de discerner environ 40 spectres sur une image, ce qui représente une résolution de quelques millisecondes pour une déflexion s'effectuant en 100 ms.

La deuxième partie de ce travail a eu pour but d'une part d'effectuer une mise au point concernant les différentes méthodes d'échantillonnage particulières aux études de systèmes en évolution, et d'autre part de décrire l'adaptation d'une platine à flux stoppé à un spectromètre Raman. Au terme de ces deux premiers chapitres concernant l'instrumentation utilisable au laboratoire, nous proposons un récapitulatif (tableau IV) où apparaissent les domaines d'utilisation ainsi que les avantages et les inconvénients des différentes techniques.

Notons un facteur qui peut être parfois déterminant dans le choix de la méthode à employer : la faible dynamique des détecteurs multicanaux, vis-à-vis des photomultiplicateurs, est telle qu'ils peuvent être rapidement saturés par la fluorescence de certains échantillons par exemple. Lorsque la spectrométrie multicanale est choisie, les réactifs doivent être très propres et éventuellement purifiés. D'autre part, il est parfois nécessaire de dégazer soigneusement les solutions avant expérience, afin d'éliminer l'oxygène éventuellement dissous et qui a tendance à se dégager lors du mélange à cause des très grandes variations de pression imposées par la cellule à flux stoppé ; ce dégagement gazeux peut gêner fortement l'observation par diffusion de lumière parasite.

Nous soulignons enfin le rôle important des systèmes informatiques qui nous ont autorisé à étendre les études cinétiques au domaine de la milliseconde.

Techniques cinétiques Techniques spectroscopiques		Mélangeur extérieur à la cellule	Mélangeur couplé à la cellule		
			Flux continu	Flux stoppé Eclairage longitudinal	Flux stoppé Eclairage transversal
Monocanal Spectromètre	Balayage lent $T \geq 3$ mn	$\Delta t \geq 15$ mn - Temps de mélange ≈ 1 s - Spectres de très bonne qualité - Pertes d'information pendant le balayage	Possible mais consommation de réactifs prohibitive		
	Balayage rapide $T \geq 1$ s	$30 \text{ s} \leq \Delta t \leq 15$ mn - Temps de mélange ≈ 1 s - Spectres de bonne qualité - Pertes d'information pendant le balayage	$0,5 \text{ s} < \Delta t < 30 \text{ s}$ - Temps de mélange > 30 ms - Spectres de bonne qualité - Les fluctuations sont minimisées par l'accumulation - Bonne résolution temporelle - Consommation de réactifs assez importante		
Spectromètre multicanal	Ultra rapide $T = 64 \mu\text{s/ligne}$ $T = 20 \text{ ms/ligne}$ sauf intégration			$\Delta t \approx 1$ à quelques secondes - Temps de mélange ≈ 2 ms - Très faible quantité de réactifs nécessaire - Spectres de qualité moyenne - Résolution temporelle limitée par la rémanence du tube TV	$\Delta t \approx 100$ ms à quelques secondes - Temps de mélange ≈ 2 ms - Très faible quantité de réactifs nécessaire - Analyse en continu - Possibilité de travailler en Raman de résonance - Spectres de qualité moyenne - Seuil de détection limité

Tableau IV
 Résumé des techniques à notre disposition
 T = temps d'enregistrement d'un spectre
 Δt = durée de l'évènement à étudier



- TROISIEME PARTIE -

ÉTUDE CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

Munis des techniques mises au point au laboratoire et développées dans les deux chapitres précédents, nous avons entrepris l'étude de l'oxydation des ions sulfite par les ions bromate en solution aqueuse, dans une large gamme de temps allant du domaine de l'heure au domaine de la milliseconde.

Avant d'exposer cette étude, il nous semble utile de préciser les facteurs susceptibles de gêner l'observation des cinétiques et ainsi d'empêcher l'application de la spectroscopie Raman à un système chimique déterminé.

Les phénomènes pouvant gêner une étude cinétique par spectro-métrie Raman sont :

- Les dégagements gazeux : les éventuelles bulles de gaz libérées lors de la réaction provoquent une diffusion de lumière parasite importante et une instabilité du signal mesuré telles que l'enregistrement des spectres Raman devient difficile.

- La formation de précipités ou de phases hétérogènes, pour les mêmes raisons que précédemment.

- Une trop faible concentration des espèces dont on doit suivre l'évolution.

- Une trop grande densité optique du milieu réactionnel pour les longueurs d'onde excitatrice et diffusée : l'absorption du faisceau laser et de la lumière diffusée doit rester négligeable.

Toute étude cinétique par spectroscopie Raman s'effectuera de la manière suivante :

a) La connaissance des spectres Raman des produits initiaux et finaux est indispensable. Ceux-ci peuvent être enregistrés par des méthodes conventionnelles .

b) On choisit alors un intervalle spectral à l'intérieur duquel les intensités des raies caractéristiques des espèces intéressantes sont du même ordre de grandeur ; cet intervalle ne devra pas être trop large afin de minimiser la perte d'information dans le cas de l'utilisation de la technique monocanale.

Dans le cas où la technique multicanale sera utilisée, un intervalle spectral de l'ordre de 550 cm^{-1} pourra être analysé, avec le spectromètre dont nous disposons.

La présence d'une raie étalon servant de référence d'intensité est souhaitable et même indispensable dans le cas où l'effet Raman de résonance est employé. En effet, dans ce cas, le coefficient d'extinction molaire ϵ varie inévitablement pendant la réaction ; il est alors nécessaire de corriger l'intensité des raies à l'aide d'un étalon interne ; d'autre part, une méthode d'échantillonnage adéquate devra être choisie.

c) L'ordre de grandeur du temps de semi-réaction $\tau_{1/2}$ doit être connu et détermine la technique spectroscopique à utiliser. Il peut éventuellement être évalué par approches successives.

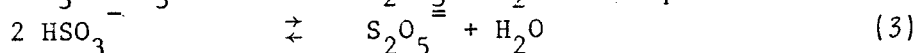
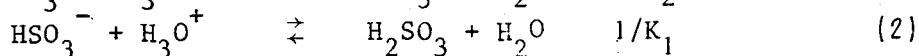
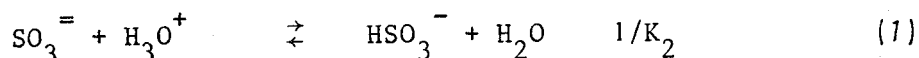
d) Après l'enregistrement des spectres à différents instants, intervient la phase d'exploitation que nous développerons dans la suite de ce chapitre.

I - LA REACTION CHIMIQUE

Nous allons tout d'abord nous intéresser à la réaction chimique proprement dite, aux espèces mises en jeu ainsi qu'à leur étude spectroscopique

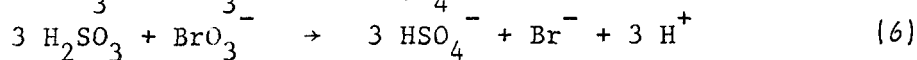
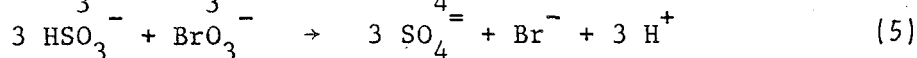
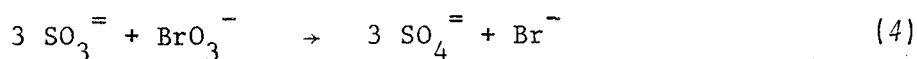
1 - Le mécanisme

En milieu acide l'ion sulfite conduit à différents équilibres (19, 20, 21) :



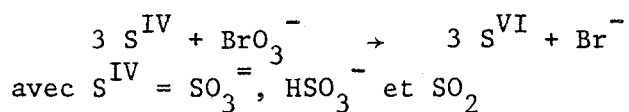
K_1 et K_2 étant les constantes de dissociation de l'acide sulfureux.

Les différentes espèces de soufre IV présentes dans les équilibres (1) et (2) sont oxydées par les ions bromates BrO_3^- suivant les réactions suivantes (22) :

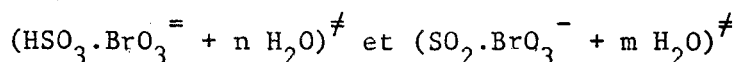


La formation des protons lors des réactions (5) et (6) favorise le déplacement des équilibres (1) et (2) vers la droite, ce qui entraîne, vers la fin de la réaction, la formation de SO_2 en présence d'un excès de sulfite. Les mécanismes (4) et (5) prédominent pendant la première partie de la réaction. La réaction (6) intervient lorsque le mécanisme (5) est suffisamment avancé.

Les réactions (4), (5) et (6) peuvent s'écrire sous une forme généralisée :



F.S. Williamson (22) a établi que la réaction était du premier ordre vis-à-vis de l'ion bromate et du premier ordre par rapport au soufre IV ; il a également proposé que le mécanisme s'effectuait via deux complexes activés différents :



La vitesse de réaction s'écrit :

$$-\frac{d|S^{IV}|}{dt} = |BrO_3^-| |S^{IV}| \left(\frac{k_1 + k_2 |H^+|}{K_1^{-1} |H^+| + 1 + K_2 |H^+|^{-1}} \right)$$

où K_1 et K_2 sont les constantes de dissociation de l'acide sulfureux et k_1 et k_2 sont respectivement les constantes de vitesse d'apparition des complexes activés formés à partir de HSO_3^- et BrO_3^- d'une part et de SO_2 et BrO_3^- d'autre part.

Nous écrirons plus généralement la vitesse de la réaction sous la forme :

$$-\frac{d|BrO_3^-|}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d|S^{IV}|}{dt} = k |BrO_3^-| |S^{IV}|$$

$$\text{avec } k = \frac{1}{3} \left(\frac{k_1 + k_2 |H^+|}{K_1^{-1} |H^+| + 1 + K_2 |H^+|^{-1}} \right)$$

Nous raisonnerons, dans la suite de cette étude, uniquement sur k constante de vitesse apparente de la réaction.

Il est prévisible, dès maintenant, que la vitesse de la réaction dépendra fortement de la concentration en protons dans la solution de départ; c'est cette dépendance que nous avons cherché à déterminer au cours de cette étude.

2 - Conditions opératoires

Quelle que soit la méthode d'échantillonnage utilisée, le mélange réactionnel est obtenu à partir de deux solutions :

- La solution A : elle contient du bromate de sodium en milieu aqueux, à la concentration 0,3 M.

- La solution B : le sulfite de sodium est dissous dans l'eau à une concentration 1 M ; de l'acide chlorhydrique est ajouté de façon à ce que la concentration soit double de celle désirée dans le mélange réactionnel.

La solution obtenue après mélange des solutions A et B contient donc du bromate et du sulfite de sodium à des concentrations respectives de 0,15 M et 0,5 M.

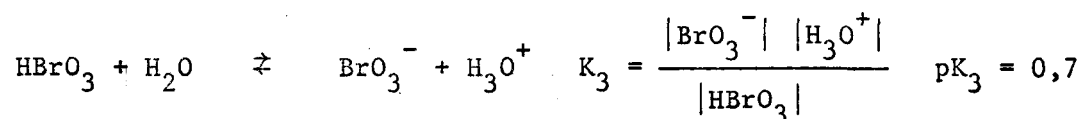
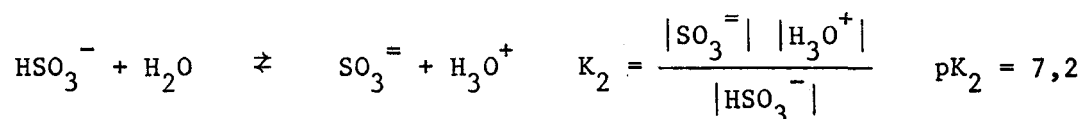
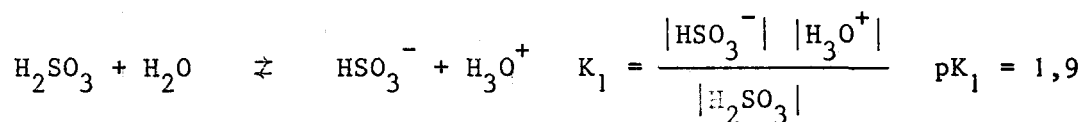
Pour les études par spectrométrie multicanale, les solutions de bromate et de sulfite sont soigneusement dégazées afin d'éviter la formation de bulles au moment du mélange.

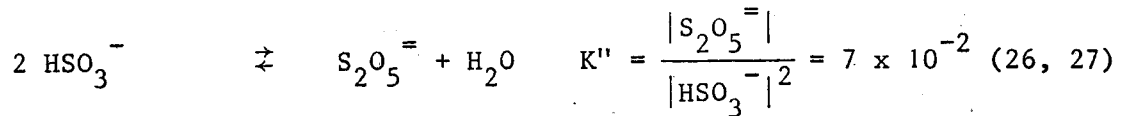
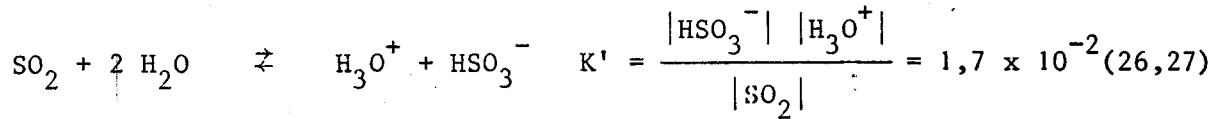
3 - Détermination du pH du mélange réactionnel

Afin de pouvoir étudier cette réaction dans différents domaines de temps, nous en avons fait varier la vitesse en ajustant la concentration de départ en protons par addition d'acide chlorhydrique.

Il nous a donc paru intéressant de pouvoir déterminer le pH de départ du mélange réactionnel en fonction des concentrations initiales en bromate, en sulfite et en acide chlorhydrique ajouté.

Ecrivons tout d'abord les différents équilibres en présence :





La conservation des masses pour la solution de sulfite peut s'écrire :

$$0,5 = |\text{SO}_3^{=}| + |\text{HSO}_3^-| + |\text{H}_2\text{SO}_3| + |\text{SO}_2| + 2 |\text{S}_2\text{O}_5^{=}|$$

d'où les trois formes suivantes :

$$0,5 = |\text{SO}_3^{=}| \left(1 + \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|}{K_2} + \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^2}{K_1 K_2} + \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^2}{K' K_2} + \frac{2 K''}{K_2^2} |\text{H}_3\text{O}^+|^2 |\text{SO}_3^{=}| \right) \quad (7)$$

$$0,5 = |\text{HSO}_3^-| \left(\frac{K_2}{|\text{H}_3\text{O}^+|} + 1 + \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|}{K_1} + \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|}{K'} + 2 K'' |\text{HSO}_3^-| \right) \quad (8)$$

$$0,5 = |\text{H}_2\text{SO}_3| \left(\frac{K_1 K_2}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2} + \frac{K_1}{|\text{H}_3\text{O}^+|} + 1 + \frac{K_1}{K'} + 2 K'' \frac{K_1^2}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2} |\text{H}_2\text{SO}_3| \right) \quad (9)$$

De même pour la solution de bromate nous pouvons écrire la conservation des masses :

$$0,15 = |\text{HBrO}_3| + |\text{BrO}_3^-|$$

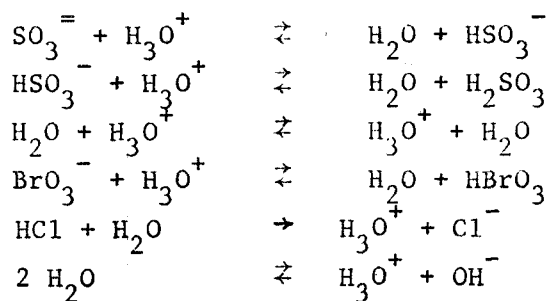
d'où les deux formes :

$$0,15 = |\text{HBrO}_3| \left(1 + \frac{K_3}{|\text{H}_3\text{O}^+|} \right) \quad (10)$$

$$0,15 = |\text{BrO}_3^-| \left(\frac{|\text{H}_3\text{O}^+|}{K_3} + 1 \right) \quad (11)$$

Les équations (7) à (11) permettent de tracer point par point les courbes des logarithmes des concentrations de chaque espèce en fonction du pH (fig. 47).

Comme nous partons de solutions aqueuses de sulfite, en présence d'acide, et de bromate, les équilibres acido-basiques sont les suivants :



La concentration totale en protons captés sera donc égale à :

$$|\text{H}_3\text{O}^+|_{\text{captés}} = |\text{HSO}_3^-| + |\text{H}_2\text{SO}_3| + |\text{H}_3\text{O}^+| + |\text{HBrO}_3|$$

La concentration totale en protons cédés s'écrira :

$$|\text{H}_3\text{O}^+|_{\text{cédés}} = |\text{Cl}^-| + |\text{OH}^-|$$

Ceci nous conduit à l'égalité

$$|\text{HSO}_3^-| + |\text{H}_2\text{SO}_3| + |\text{H}_3\text{O}^+| + |\text{HBrO}_3| = |\text{Cl}^-| + |\text{OH}^-|$$

puisque $|\text{H}_3\text{O}^+|_{\text{captés}} = |\text{H}_3\text{O}^+|_{\text{cédés}}$

Le graphe permet de connaître les espèces négligeables les unes par rapport aux autres. Ceci nous mène, pour les concentrations en HCl ici utilisées à :

$$|\text{HSO}_3^-| = |\text{Cl}^-|$$

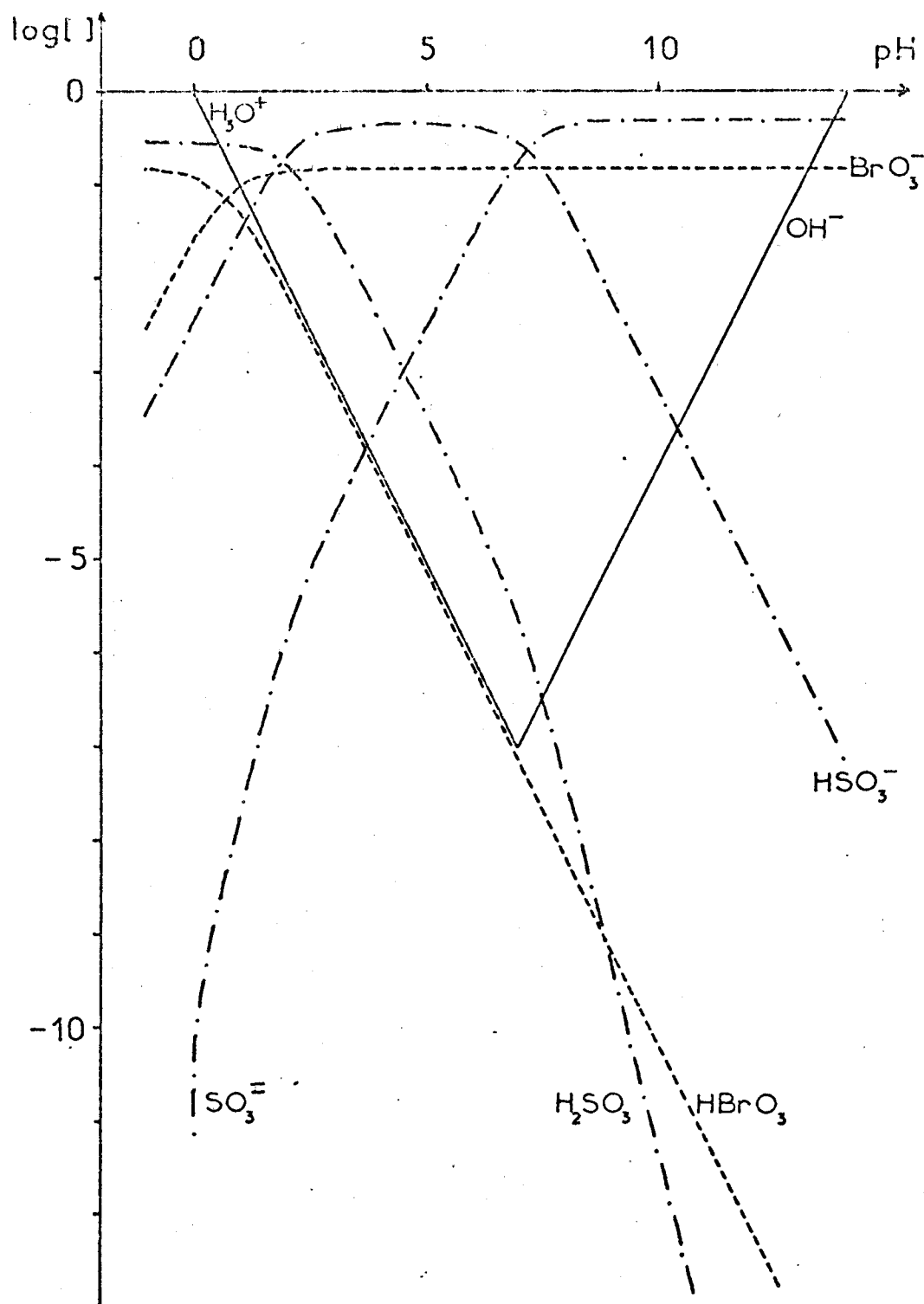


Fig. 47 : Détermination graphique du pH du milieu réactionnel au moment du mélange.

Le pH sera donc donné par l'intersection de la courbe correspondant à l'espèce $|\text{HSO}_3^-|$ et d'une droite horizontale tracée à la valeur du log. de la concentration initiale en HCl. le pH obtenu est celui du mélange réactionnel au temps zéro. Le graphe permet non seulement une estimation du pH de la solution mais aussi une visualisation de toutes les espèces présentes dans les différentes zones de pH.

4 - Spectres Raman des réactifs et des produits

La connaissance de ces spectres nous permettra de choisir l'intervalle spectral à étudier.

a - Le bromate de sodium

Son spectre Raman a été enregistré au moyen d'un spectromètre monocanal à balayage lent, dans la zone $300-1100 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 48). Nous y trouvons une raie intense située à 806 cm^{-1} ; elle résulte du recouvrement des deux raies d'espèce A_1 et E ($\nu_1 + \nu_3$) (24) ; deux autres raies peuvent également être observées à 418 et 358 cm^{-1} mais elles sont d'intensité beaucoup plus faibles.

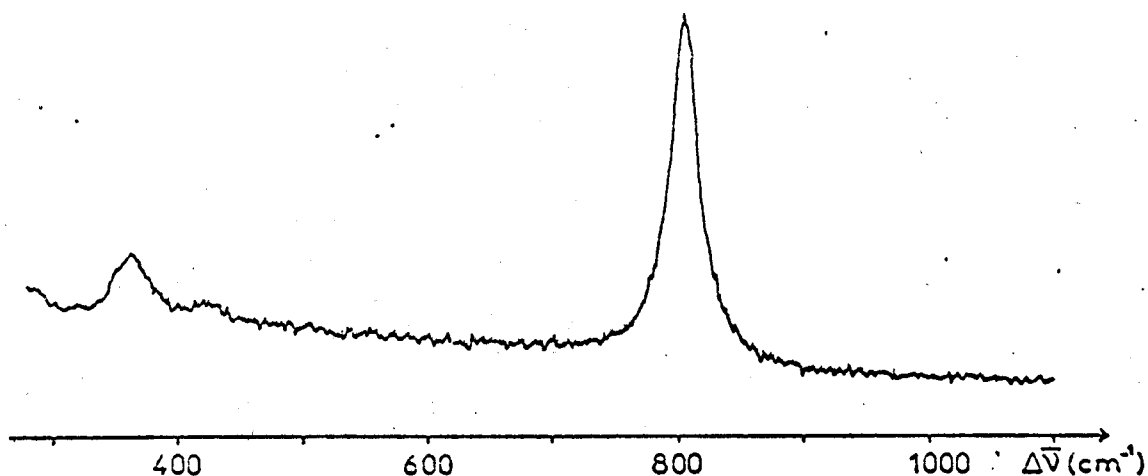


Fig. 48 : Spectre Raman du bromate de sodium (0,15 M).

b - Le sulfite de sodium

Nous avons enregistré le spectre Raman du sulfite de sodium pour différentes valeurs de pH. Les raies les plus intenses sont situées entre 800 et 1200 cm^{-1} (fig. 49).

Les spectres obtenus confirment les zones d'existence des différentes espèces délimitées par le diagramme de la figure 47. Nous distinguerons trois zones pour lesquelles nous trouverons des espèces prédominantes :

- le sulfite est dissous dans l'eau pure ; le pH de la solution est voisin de 10, soit un pH supérieur au pK_2 ; l'espèce présente ici est l'ion $\text{SO}_3^{=}$. Le spectre comporte à 967 cm^{-1} une raie attribuable à cette espèce et qui résulte d'une vibration ν_1 (25) ; la dissymétrie de cette raie est due à la vibration ν_3 (933 cm^{-1}).

- la solution de sulfite de sodium est acidifiée par de l'acide chlorhydrique de façon à ce que le pH soit voisin de 6 ; le pH est alors compris entre pK_1 et pK_2 . Les raies situées à 1026 cm^{-1} et 1055 cm^{-1} sont attribuables respectivement aux ions HSO_3^- et $\text{S}_2\text{O}_5^{=}$. La présence de ce dernier confirme l'existence de l'équilibre (3).

- le pH de la solution est amené maintenant à une valeur inférieure au pK_1 , soit 1,3. Une raie très intense apparaît alors à 1157 cm^{-1} ; elle est caractéristique du dioxyde de soufre, en solution dans le milieu ; il s'agit d'une vibration du type ν_1 (25) ; une autre raie due au SO_2 (ν_3) est observable à 1332 cm^{-1} , mais elle est beaucoup plus faible.

Les espèces $\text{S}_2\text{O}_5^{=}$ et HSO_3^- sont néanmoins encore présentes, mais en quantité moins importante.

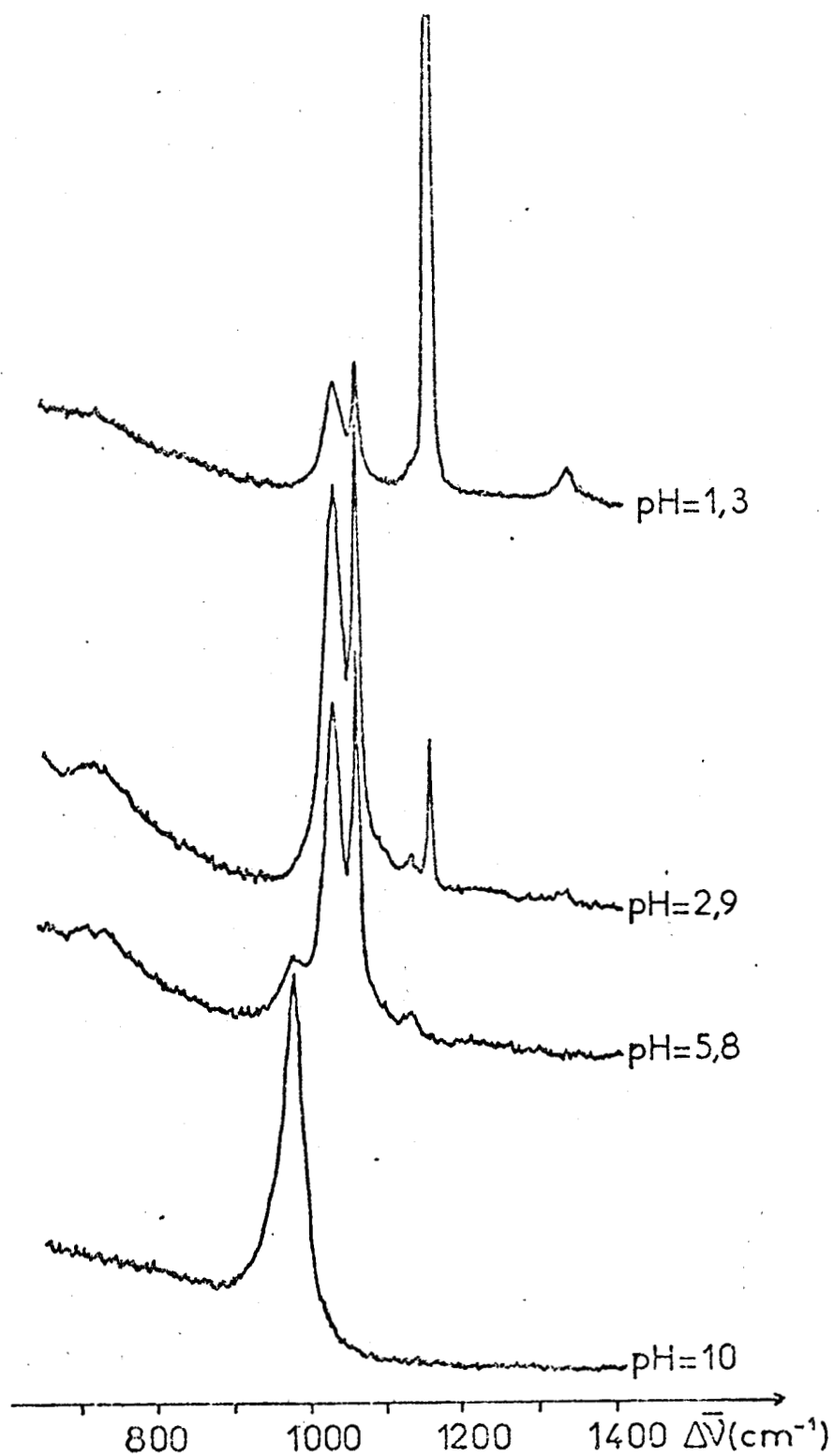


Fig. 49 : Spectres Raman du sulfite de sodium en solution aqueuse (0,5 M) à différents pH.

c - Le mélange après la réaction

Nous avons enregistré les spectres Raman des produits finaux, la réaction ayant eu lieu à différentes vitesses, c'est-à-dire pour diverses valeurs du pH initial (fig. 50).

Le pH indiqué est celui d'une solution de sulfite et éventuellement d'acide chlorhydrique, aux mêmes concentrations que dans le mélange ; le diagramme de la figure 47 indique en effet que le bromate de sodium n'influence que très peu le pH de départ ; l'erreur ainsi commise est donc négligeable.

Excepté le cas où aucun proton n'est apporté au mélange réactionnel, tous les spectres sont comparables.

Les ions sulfate $\text{SO}_4^{=}$ sont mis en évidence par la présence de la raie très intense située à 983 cm^{-1} et qui correspond à une vibration du type ν_1 .

Les spectres présentent à 895 et 1055 cm^{-1} deux raies caractéristiques de l'espèce hydrogénosulfate HSO_4^- ; la première correspond à l'élongation symétrique de la liaison S-OH et la seconde au mode ν_s de la liaison S-O. Nous trouvons enfin à 1157 cm^{-1} une raie caractéristique de l'espèce SO_2 .

Lorsque la réaction est terminée, le pH final devient égal à une valeur voisine de 3 ou inférieure à 3, ce qui explique la similitude des spectres. Nous noterons cependant une variation en intensité de la raie attribuable au SO_2 ; la quantité de SO_2 restant dissous dans le mélange final est en effet très variable suivant la vitesse avec laquelle s'est déroulée la réaction et le temps après lequel le spectre Raman a été enregistré.

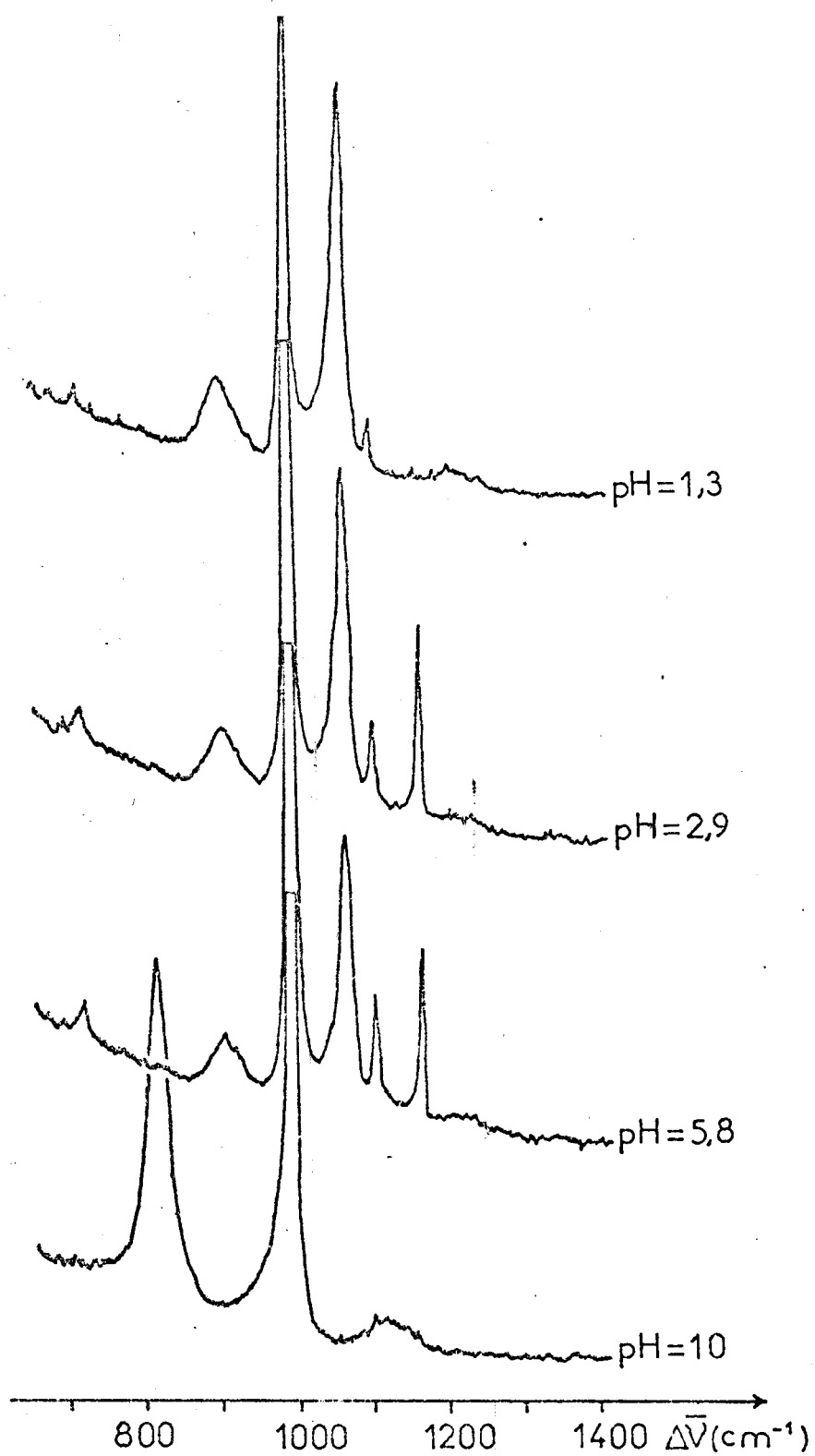


Fig. 50 : Spectres Raman des produits finaux. Les pH indiqués sont ceux du mélange réactionnel au temps zéro de la réaction.



Lorsqu'aucun proton n'est ajouté, seul l'équilibre (4) a lieu, puisque l'ion $\text{SO}_3^=$ est seul présent dans le mélange ; la réaction ne peut donc se dérouler entièrement, aucun proton n'étant formé pendant la réaction ; nous notons l'apparition d'une certaine quantité de sulfate et une disparition partielle de bromate et de sulfite.

En milieu acide, les raies caractéristiques des ions bromate, hydrogénosulfite et $\text{S}_2\text{O}_5^=$ disparaissent alors qu'apparaissent les raies caractéristiques des ions sulfate, hydrogénosulfate et éventuellement du SO_2 en solution.

Aucune raie étalon n'étant ici disponible, il est nécessaire de suivre la décroissance d'un réactif et l'apparition d'un produit (fig. 51). Pour le réactif, nous avons choisi d'étudier la variation d'intensité de la raie due au bromate ; cette raie est la plus intense parmi les réactifs et n'est pas sujette à variation en fonction du pH ; la variation de concentration en soufre IV est beaucoup plus difficile à suivre à cause des différentes espèces mises en jeu.

La raie située à 983 cm^{-1} a été choisie afin de mesurer la quantité de sulfate formé. L'étude de la variation d'intensité de cette raie est tout au moins significative au début de la réaction.

Le domaine spectral à analyser sera, au minimum, compris entre 700 et 1050 cm^{-1} .

5 - Etudes cinétiques

Après ces études préliminaires nous avons pu entreprendre l'étude cinétique proprement dite. Pour cela, nous avons effectué un grand nombre d'expériences, pour des pH allant de 10 à 0,2 c'est-à-dire des concentrations initiales en protons comprises respectivement entre 0 et 0,565 M.

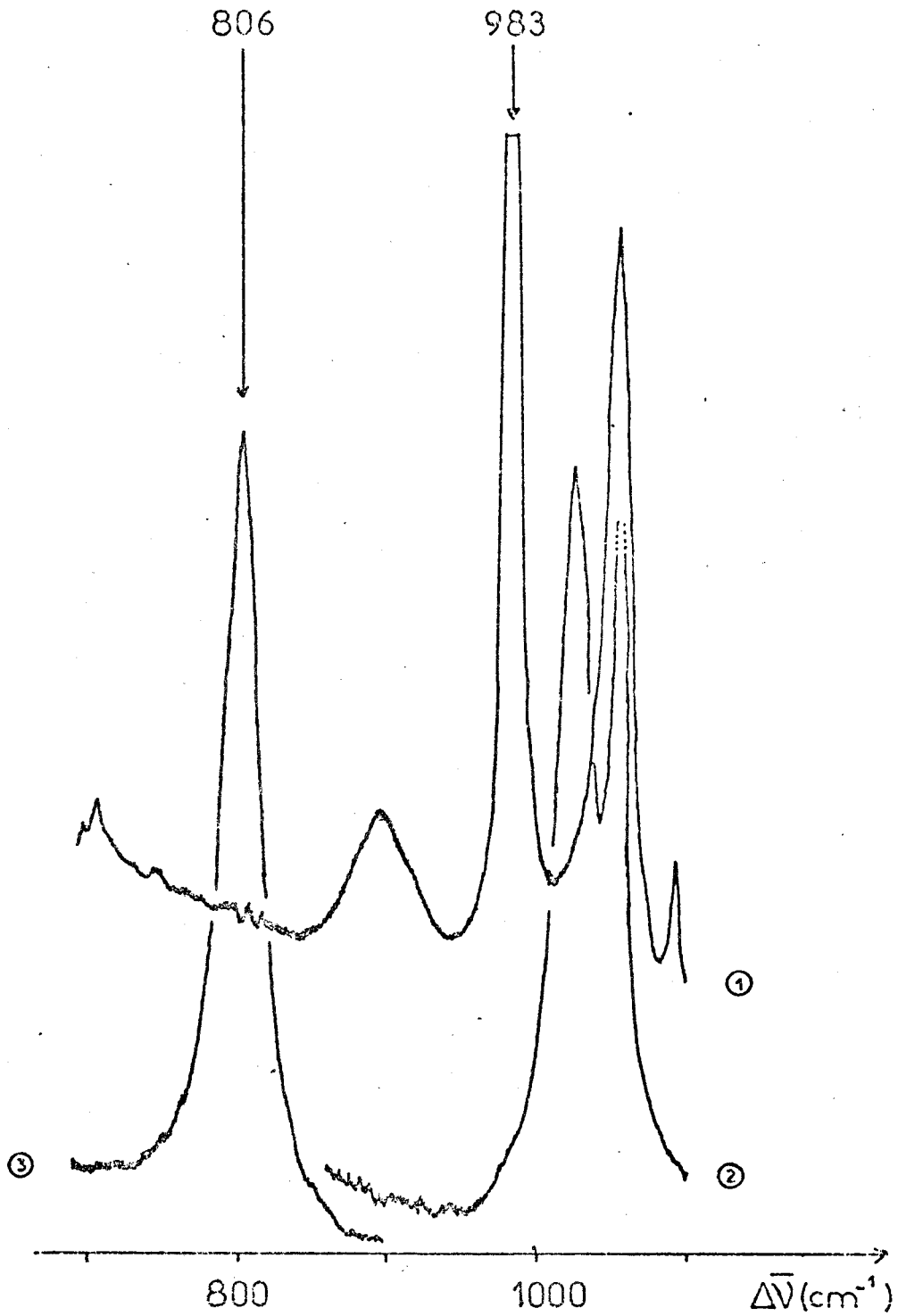


Fig. 51 : Domaine spectral choisi pour les études cinétiques

- 1 - Spectre final
- 2 - Spectre du sulfite de sodium en milieu acide
- 3 - Spectre du bromate de sodium.



Nous avons été amenés à utiliser toutes les méthodes décrites précédemment: balayage lent, balayage rapide, cellule à flux continu, cellule à flux stoppé employée dans les deux types d'éclairage.

Nous donnons (fig. 52) un exemple d'évolution de cette réaction : la concentration en acide chlorhydrique dans le mélange réactionnel est de 0,058 M ; l'expérience a été suivie au moyen d'un spectromètre monocanal à balayage rapide. Nous n'avons représenté sur cette figure que quelques enregistrements issus d'une série de spectres Raman balayés pendant l'évolution de la réaction. Ces spectres ont été tracés au moyen d'un enregistreur rapide. Les temps indiqués correspondent au début de chaque spectre.

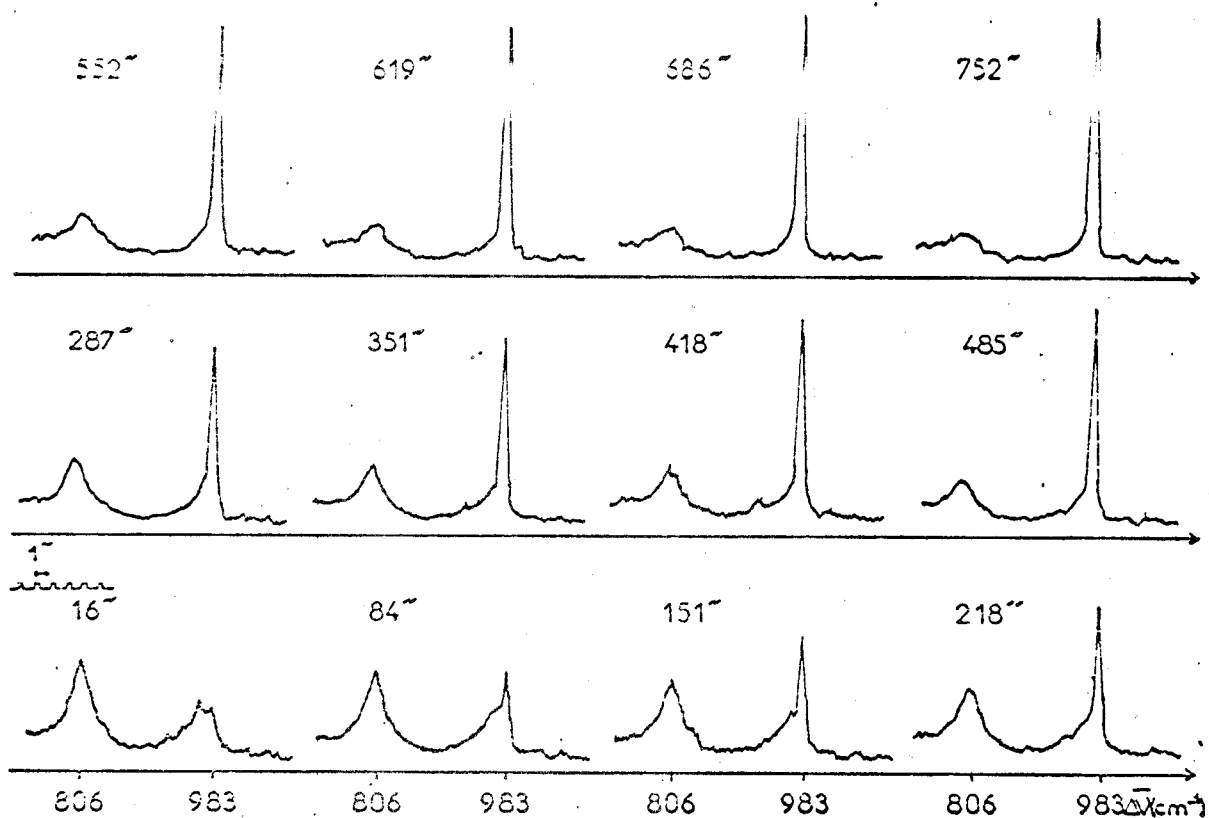


Fig. 52 : Evolution du spectre Raman d'un mélange de bromate et de sulfite de sodium en milieu légèrement acide ($c = 0,058 \text{ M}$)

Pour cette concentration initiale en HCl (pH \approx 8,1), il y a prédominance de l'espèce SO_3^- ; nous voyons disparaître progressivement les raies attribuables aux ions bromate et sulfite et apparaître les raies caractéristiques du sulfate. Cependant, l'apport initial de protons n'est pas suffisant pour que la réaction soit complète : la raie du bromate subsiste au bout d'un temps très grand.

Lors de l'utilisation de la cellule à flux continu, nous avons effectué l'accumulation de cinq spectres pour chaque position de la cellule, afin d'améliorer le rapport signal/bruit, et de minimiser les fluctuations toujours possibles avec ce type de cellule.

Les résultats des études cinétiques seront résumés dans le paragraphe suivant.

II - EXPLOITATION CINÉTIQUE

Nous possédons maintenant un grand nombre de séries de spectres Raman résolus dans le temps, chaque série correspondant à certain pH initial de la solution.

Il s'agit d'en effectuer l'exploitation cinétique et de relier les résultats à la concentration en protons.

1 - Relation concentration-intensité

Le flux élémentaire diffusé sous un angle solide $d\Omega$ par un petit volume dv d'échantillon peut s'écrire sous la forme :

$$d\phi = I_0 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\nu \cdot d\Omega \cdot \rho \cdot dv \quad (23)$$

où I_0 , $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\nu$ et ρ représentent respectivement l'irradiance, la section efficace différentielle de diffusion et la densité moléculaire.

L'intensité d'une raie Raman sera donc proportionnelle à la densité moléculaire, et donc à la concentration de l'espèce considérée dans l'échantillon, si tous les autres paramètres demeurent constants, ce qui est vrai au cours d'une même série d'expériences, lorsque les interactions moléculaires ne sont pas modifiées.

Cela signifie que, connaissant à différents instants, les intensités des raies Raman correspondant aux espèces chimiques représentatives de la réaction, nous serons capables d'en préciser la loi cinétique.

L'intensité d'une raie Raman est, par définition, l'intensité intégrée de cette raie ; pour obtenir l'intensité réelle d'une raie Raman, il sera donc nécessaire de mesurer l'aire comprise entre la courbe et le fond continu (fig. 20, 1ère partie). Ceci est possible au moyen du Plurimat S (fonction "aire sous pic") ou d'un planimètre par exemple.

Dans notre cas, il est apparu suffisant de mesurer la hauteur de raies correspondant au bromate (806 cm^{-1}) et au sulfate (983 cm^{-1}), car les profils de celles-ci ne varient pas pendant la réaction chimique.

La précision obtenue de cette manière est essentiellement liée au rapport signal/bruit des spectres, et donc à la technique spectroscopique utilisée. Plus la résolution temporelle exigée est élevée, et plus le rapport signal/bruit est faible. Pour une raie d'intensité moyenne, l'incertitude relative sur la hauteur d'un pic peut aller de $\pm 1 \%$ à $\pm 8 \%$, ces chiffres correspondant respectivement à une technique monocanale à balayage lent et à une méthode multicanale.

Tout ceci n'est bien sûr plus valable lorsque l'effet Raman de résonance est utilisé ; dans ce cas la relation

concentration-intensité n'est plus linéaire et des corrections sont alors nécessaires, en fonction de l'absorption du milieu.

2 - Détermination de la loi cinétique

Les déterminations graphiques données ci-dessous correspondent aux spectres de la figure 52.

La connaissance des intensités des raies correspondant aux espèces BrO_3^- et S^{VI} à différents instants permet de tracer les courbes $I(\text{BrO}_3^-) = f(t)$ et $I(\text{SO}_4^{2-}) = f(t)$ (fig. 53). L'intensité

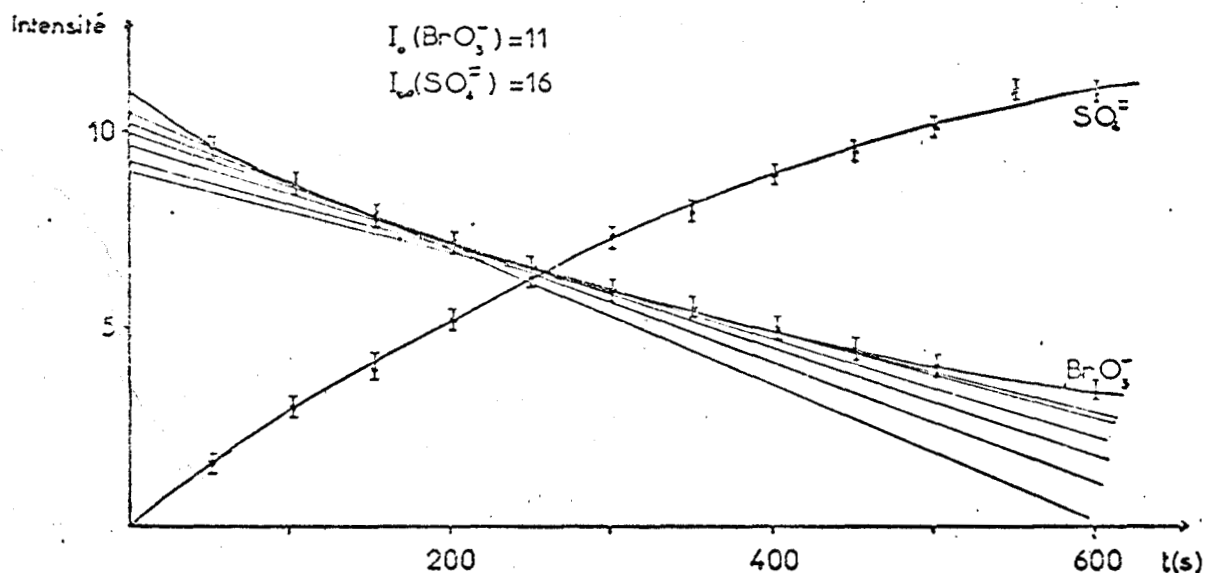


Fig. 53 : Variation des intensités de raies correspondant au bromate et au sulfate en fonction du temps.

Exploitation graphique ($c = 0,058 \text{ M}$).

initiale de la raie du bromate (I_0), et celle au temps infini de la raie caractéristique du sulfate (I_∞) sont déduites de ces deux courbes,

en sachant que trois moles de sulfate apparaissent lorsqu'une mole de bromate est consommée. Les concentrations en bromate et en ion S^{IV} à l'instant t peuvent ainsi être calculées ; nous donnons ci-dessous les relations permettant ce calcul, connaissant les concentrations initiales utilisées lors de nos expériences :

$$|\text{BrO}_3^-|_0 = 0,15 \text{ M et } |S^{IV}|_0 = 0,5 \text{ M.}$$

- à partir de la raie du bromate :

$$|\text{BrO}_3^-|_t = \frac{0,15 \times I_t}{I_0}$$

$$\text{et } |S^{IV}|_t = 0,05 + 3 |\text{BrO}_3^-|_t$$

- à partir de la raie de l'ion sulfate :

$$|\text{SO}_4^{=}|_t = \frac{0,45 \times I'_t}{I_\infty}$$

avec I'_t = intensité de la raie caractéristique du sulfate au temps t .

Cette valeur permet de calculer :

$$|S^{IV}|_t = 0,5 - |\text{SO}_4^{=}|_t$$

$$\text{et } |\text{BrO}_3^-|_t = 0,15 - \frac{1}{3} |\text{SO}_4^{=}|_t$$

Notons cependant que l'utilisation de la raie caractéristique du sulfate n'est pas valable à la fin de la réaction à cause de l'équilibre entre les ions $\text{SO}_4^{=}$ et HSO_4^- .

Pour la suite du raisonnement, deux méthodes sont utilisables :

a - Première méthode

Elle consiste à tracer des tangentes aux courbes tracées précédemment, à divers instants t .

Les pentes de ces tangentes permettent de calculer les vitesses de réaction correspondantes (tableau V). Le même tableau a été dressé à partir de la courbe $I(\text{SO}_4^{=}) = f(t)$; les valeurs sont comparables.

t (s)	Pente	$-\frac{d \text{BrO}_3^- }{dt}$ (mole.l ⁻¹ .s ⁻¹)	$ \text{BrO}_3^- \text{S}^{\text{IV}} $ (mole ² .l ⁻²)
100 \pm 1	$(1,71 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$(2,33 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	$(4,81 \pm 0,49) \cdot 10^{-2}$
150 \pm 1	$(1,49 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$(2,03 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$	$(4,02 \pm 0,43) \cdot 10^{-2}$
200 \pm 1	$(1,34 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$(1,89 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$	$(3,38 \pm 0,39) \cdot 10^{-2}$
250 \pm 1	$(1,22 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(1,66 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$(2,88 \pm 0,35) \cdot 10^{-2}$
300 \pm 1	$(1,07 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(1,46 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	$(2,42 \pm 0,31) \cdot 10^{-2}$
400 \pm 1	$(1,01 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(1,38 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$(1,74 \pm 0,25) \cdot 10^{-2}$

Tableau V

Détermination de la vitesse de réaction à partir de la figure 53

La courbe $v = f(|\text{BrO}_3^-||\text{S}^{\text{IV}}|)$ est tracée avec les valeurs du tableau V (fig. 54). La réaction est bien d'ordre global 2 ; la droite obtenue a pour pente k , puisque

$$v = -\frac{d|\text{BrO}_3^-|}{dt} = \frac{d|\text{SO}_4^{=}|}{dt} = k |\text{BrO}_3^-| |\text{S}^{\text{IV}}|.$$

$$\text{d'où } k = (5,18 \pm 0,39) \cdot 10^{-3} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le résultat est donc connu avec une incertitude relative de $\pm 7,5\%$. Les premiers points ($|\text{BrO}_3^-||\text{S}^{\text{IV}}| < 0,025 \text{ mole}^2 \cdot \text{l}^{-2}$) correspondent à la fin de la réaction ($t > 250$ s) et s'écartent

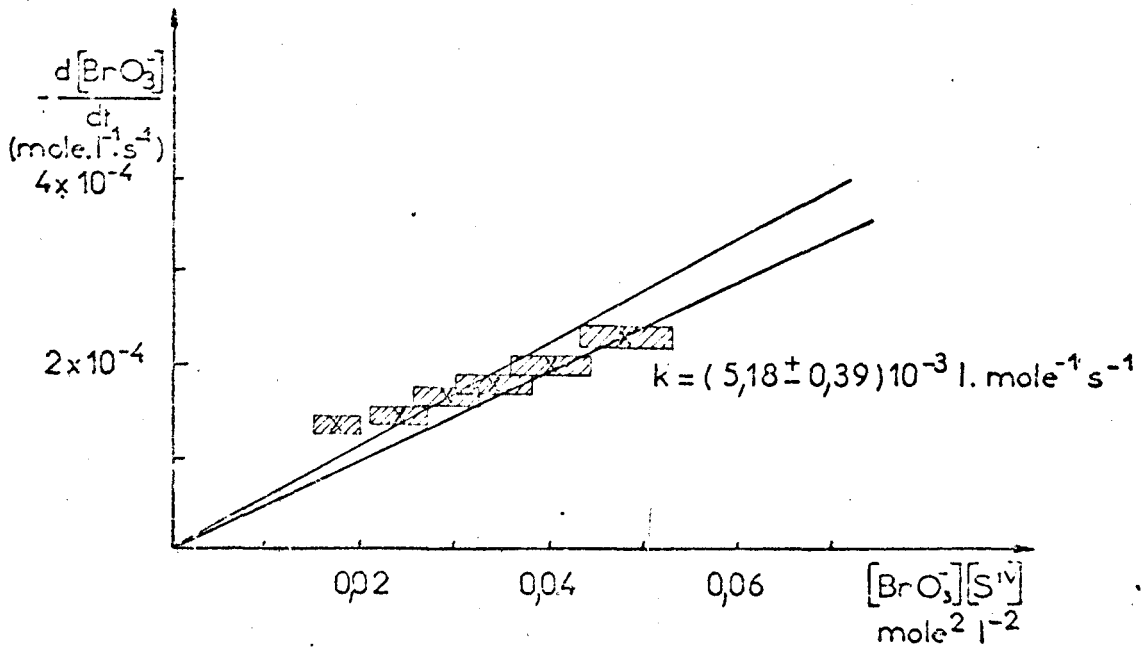


Fig. 54 : Détermination graphique de la constante de vitesse.
1^{ère} méthode ($c = 0,058 \text{ M}$).

notablement de la droite ; pour toutes nos exploitations, nous n'avons tenu compte que du début de la réaction. Nous montrerons dans la suite de cette étude que la constante de vitesse ainsi déterminée correspond effectivement au mécanisme réactionnel de départ.

b - Deuxième méthode

En posant $x = [\text{BrO}_3^-]_t$, et connaissant les concentrations initiales en bromate et sulfite, nous pouvons écrire l'expression de la vitesse de réaction sous la forme :

$$v = - \frac{dx}{dt} = kx (0,05 + 3x)$$

soit, en intégrant :

$$\frac{2,303}{0,05} \log \left(\frac{0,05 + 3x}{x} \right) - 24,079 = kt$$

ou encore :

$$46,052 \log \frac{|S^{IV}|_t}{|BrO_3^-|_t} - 24,079 = kt \quad (12)$$

Si nous traçons la courbe $\log \frac{|S^{IV}|_t}{|BrO_3^-|_t} = f(t)$ et si l'ordre de la réaction est bien 1 par rapport à chaque réactif, nous devons obtenir une droite de pente $a = \frac{k}{46,052}$.

Dans notre exemple (fig. 55), nous trouvons :

$$k = (5,24 \pm 0,34) \cdot 10^{-3} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'incertitude relative est ici un peu inférieure ($\pm 6,5\%$) car la méthode est un peu plus directe ; il n'y a pas cette fois l'incertitude sur les pentes des tangentes.

Les incertitudes proviennent essentiellement des mesures d'intensités des raies Raman. L'incertitude sur le temps est due principalement au temps de mélange.

Nous pouvons également déduire de la figure 55 le temps de demi-réaction ; pour $\log \frac{|S^{IV}|_{\tau_{1/2}}}{|BrO_3^-|_{\tau_{1/2}}} = 0,5642$, nous obtenons

$$\tau_{1/2} = 370 \pm 25 \text{ s}$$

3 - Influence du pH sur le mécanisme

En exploitant toutes les expériences, nous nous apercevons que la courbe $\log \frac{|S^{IV}|_t}{|BrO_3^-|_t}$ s'écarte de la droite pour des valeurs

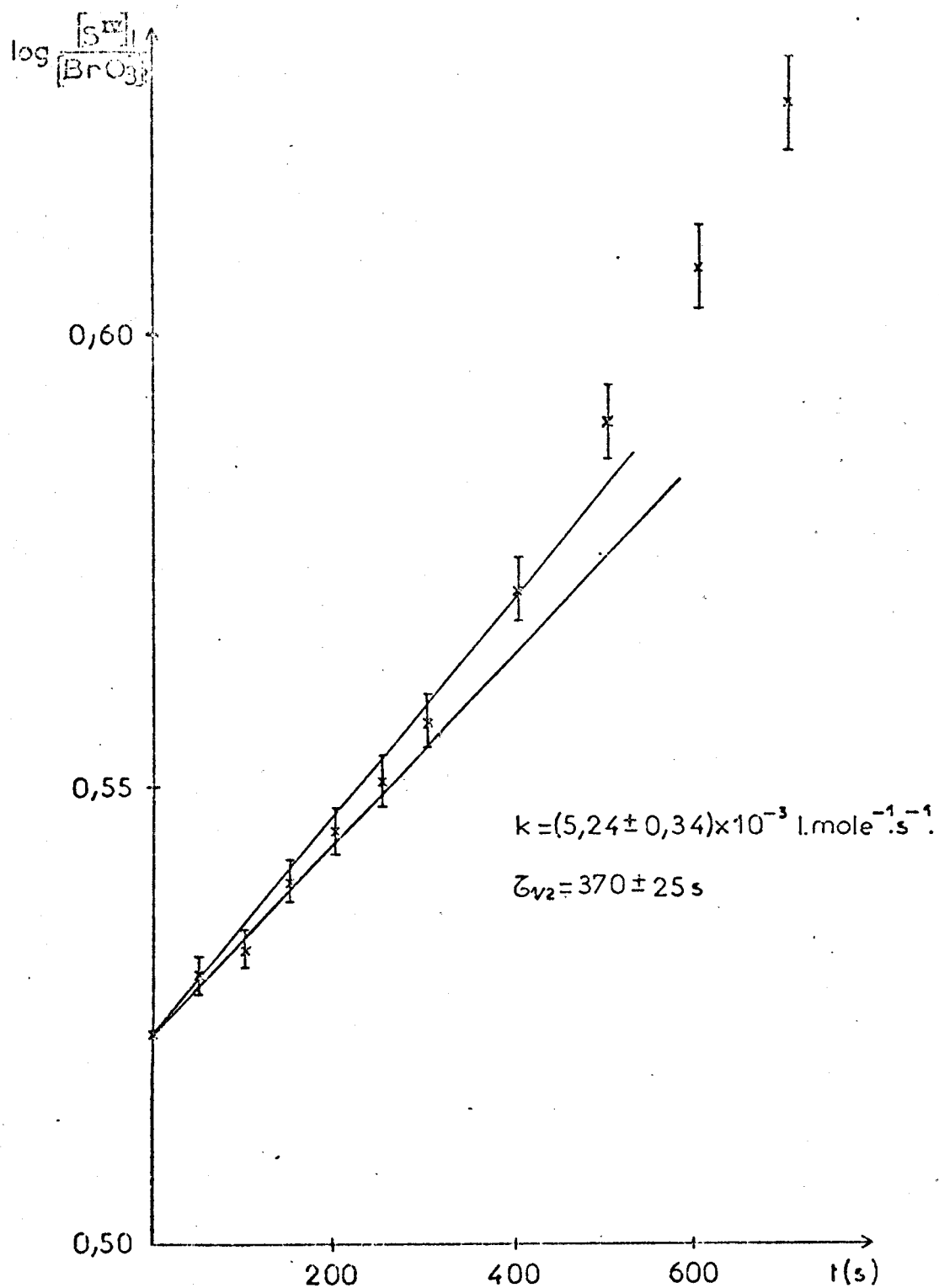


Fig. 55 : Détermination graphique de la constante de vitesse et du temps de demi-réaction. 2^{nde} méthode (c = 0,058 M)



de t supérieures au temps de demi-réaction ; généralement un changement de pente brutal intervient dans la deuxième partie de la réaction. Deux hypothèses sont alors à envisager :

- un changement de mécanisme réactionnel peut intervenir en cours de réaction.

- le mécanisme réactionnel est celui proposé précédemment, mais l'augmentation brusque de la vitesse de réaction est due à un changement de pH, d'ailleurs prévisible par les équilibres mis en jeu.

a - Variation du pH en fonction du temps

Pour quelques valeurs de la concentration initiale en protons, nous avons suivi l'évolution du pH au cours de la réaction au moyen d'un pHmètre Tacussel, type MINISIS BS, relié à un enregistreur potentiométrique Servogor (fig. 56). Les courbes obtenues montrent effectivement une forte et rapide variation de pH vers la fin de la réaction.

b - Expérience à pH constant

Afin de lever le doute sur les résultats cinétiques, nous avons suivi l'évolution de la réaction à pH constant. Nous avons, dans ce but, utilisé le dispositif à recyclage décrit dans la deuxième partie de ce mémoire (fig. 23); le pH est maintenu constant au moyen d'un titrimètre automatique Tacussel (Ensemble Titrimax TT 100 + TT 200 + TT 300), couplé à une burette type Electroburex. Le pH ayant ici tendance à diminuer, nous versons dans le mélange réactionnel une solution de soude au moyen de la burette automatique. Avec ce matériel, il est possible d'afficher une "consigne", c'est-à-dire un pH que la burette tend constamment à corriger par des ajouts successifs de soude.

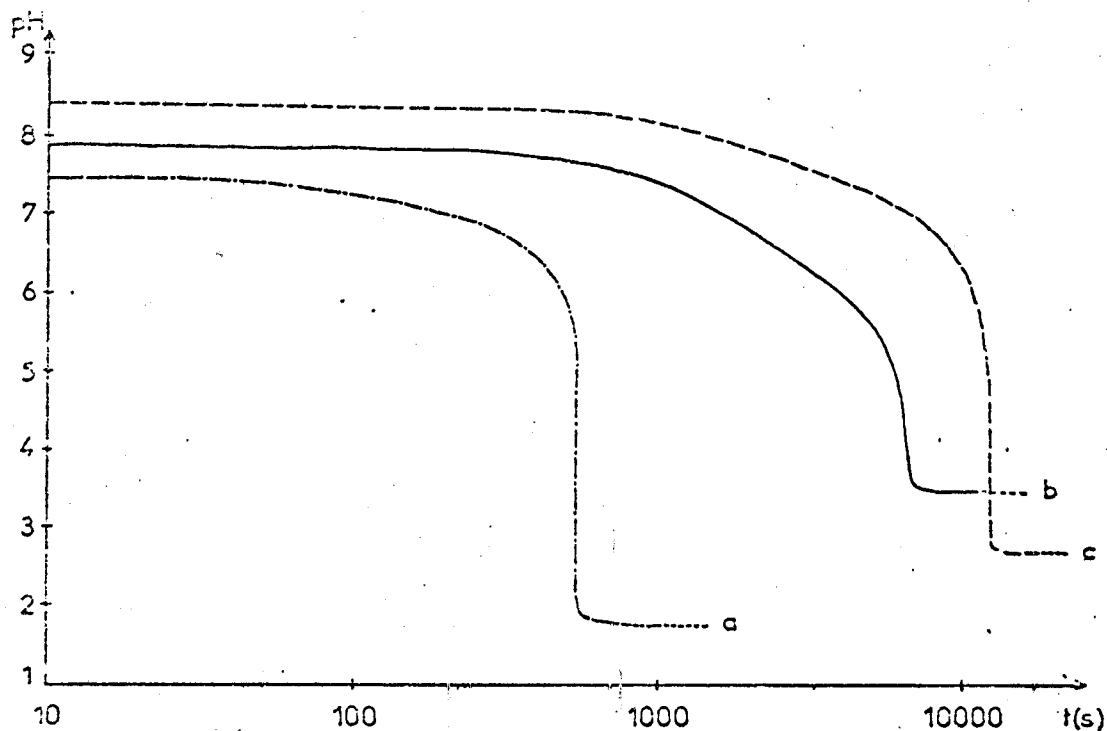


Fig. 56 : Variation du pH en fonction du temps.

a - pH initial = 7,45; $c = 0,0648$ M

b - pH initial = 7,9 ; $c = 0,024$ M

c - pH initial = 8,4 ; $c = 0,012$ M

Le pH initial est celui de la solution au moment du mélange des deux réactifs; c est la concentration en acide chlorhydrique ajouté.

Dans un premier temps, nous avons effectué une expérience sans compensation de pH, afin de connaître le pH de départ. Nous avons suivi simultanément l'évolution des spectres Raman au moyen du spectromètre à balayage rapide, et l'évolution du pH au moyen du titrimètre utilisé en fonction pHmètre. Nous avons rassemblé la variation du pH en fonction du temps et la détermination de la constante de vitesse sur un même graphe (fig. 57). L'expérience a été faite pour une concentration en acide chlorhydrique égale à 0,0648 M.

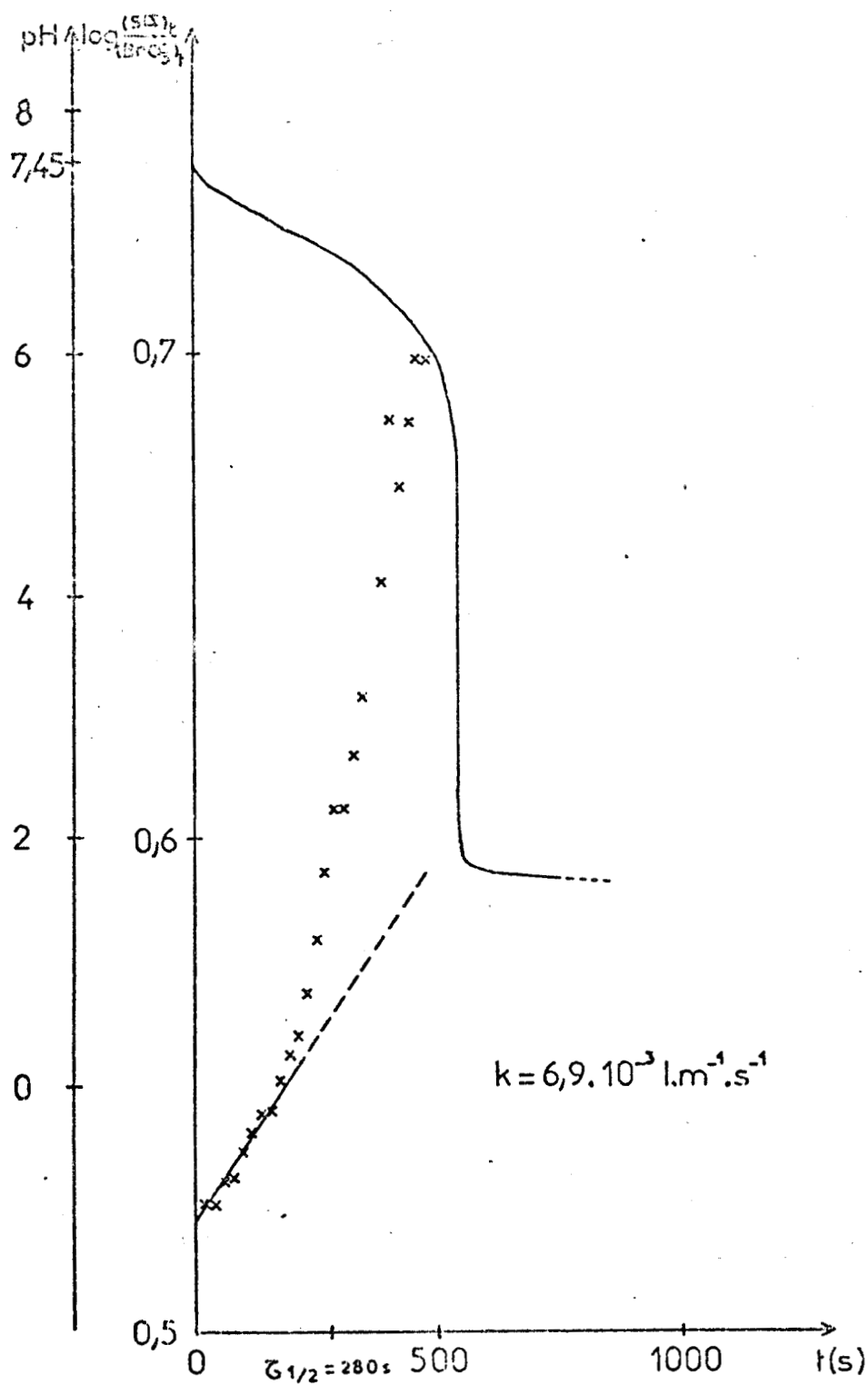


Fig. 57 : Variation du pH en fonction du temps; détermination graphique de la constante de vitesse ($c = 0,0648 \text{ M}$).



Nous pouvons remarquer que la vitesse de la réaction augmente considérablement au moment où le pH commence à diminuer fortement. Lorsque le pH descend brusquement à une valeur inférieure à 2, la réaction est terminée.

La pente de la droite tracée uniquement à partir des premiers points ($t < 0,6 \tau_{1/2}$) permet de trouver une valeur plus proche de la constante de vitesse réelle : $k = (6,90 \pm 0,45) \cdot 10^{-3} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Nous pouvons également déduire le temps de demi-réaction : $\tau_{1/2} = 280 \pm 18 \text{ s}$.

Une deuxième expérience, dans les mêmes conditions, mais cette fois-ci à pH constant et égal à 7,45, a conduit au graphe de la figure 58. Ce graphe montre qu'aucun changement de pente n'est observé et que le mécanisme est conservé jusqu'à ce que la réaction soit terminée.

Nous déduisons dans ce cas la valeur de la constante de vitesse :

$$k = (6,4 \pm 0,42) \cdot 10^{-3} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

ainsi que le temps de demi-réaction : $\tau_{1/2} = 295 \pm 19 \text{ s}$.

Ces valeurs sont assez proches de celles trouvées précédemment; pour toutes les autres exploitations, nous pourrions considérer que la pente de la droite correspondant à la première partie de la réaction est significative du mécanisme réactionnel considéré.

4 - Synthèse des résultats

Les résultats des études cinétiques sont consignés dans le tableau VI, pour des réactions effectuées à 20°C.

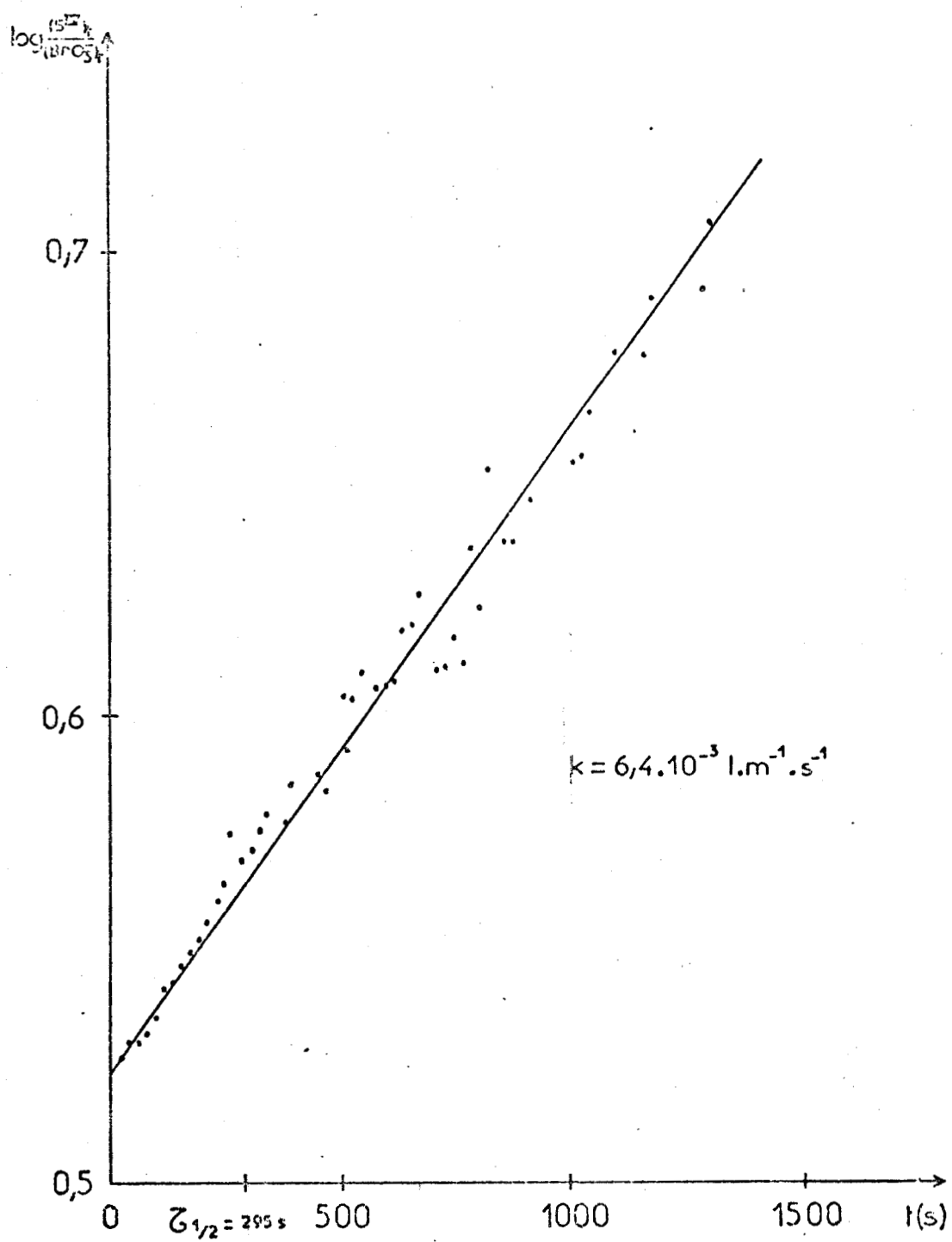


Fig. 58 : Détermination graphique de la constante de vitesse; le pH est maintenu à sa valeur initiale (7,45), (c = 0,0648 M).



Concentration initiale en HCl c(mole/l)	pH initial	Constante de vitesse k (1.mole ⁻¹ .s ⁻¹)	log k	Temps de demi-réaction τ _{1/2} (s)	log τ _{1/2}	Technique utilisée	Incertitude relative sur k et τ _{1/2}
0	10,4	(3,50 [±] 0,17).10 ⁻⁵	- 4,45 [±] 0,03	54485 [±] 2725	4,73 [±] 0,02	Balayage lent	4,9 %
0,0023	9,5	(1,44 [±] 0,07).10 ⁻⁴	- 3,84 [±] 0,02	13200 [±] 660	4,12 [±] 0,02	"	4,9 %
0,013	8,7 <u>8,5</u>	(1,24 [±] 0,06).10 ⁻³	- 2,91 [±] 0,02	1600 [±] 80	3,20 [±] 0,02	"	4,9 %
0,013	8,7	(1,18 [±] 0,06).10 ⁻³	- 2,93 [±] 0,02	1700 [±] 85	3,23 [±] 0,02	"	5 %
0,058	8,1	(5,20 [±] 0,35).10 ⁻³	- 2,29 [±] 0,03	370 [±] 25	2,56 [±] 0,03	Balayage rapide	6,7 %
0,0648	8 <u>7,5</u>	(6,65 [±] 0,45).10 ⁻³	- 2,18 [±] 0,03	290 [±] 19	2,46 [±] 0,03	"	6,6 %
0,0945	7,8	(8,00 [±] 0,52).10 ⁻³	- 2,10 [±] 0,03	190 [±] 12	2,28 [±] 0,02	"	6,4 %
0,152	7,55	(1,56 [±] 0,10).10 ⁻³	- 1,81 [±] 0,03	105 [±] 7	2,02 [±] 0,03	"	6,5 %
0,4	6,5	2,35 [±] 0,19	0,371 [±] 0,034	0,810 [±] 0,065	-0,097 [±] 0,040	Balayage rapide+Cellule à flux continu	8 %
0,435	6	1,5 [±] 0,1	0,176 [±] 0,028	1,1 [±] 0,1	0,04 [±] 0,03	Balayage rapide+Cellule à flux continu	7,9 %
0,46	5,8	3,2 [±] 0,5	0,505 [±] 0,063	0,660 [±] 0,090	- 0,18 [±] 0,06	Multicanal-Flux stoppé (26)	14,6 %
0,5	4,8	3,89 [±] 0,31	0,59 [±] 0,03	0,485 [±] 0,039	- 0,31 [±] 0,03	Balayage rapide+Cellule à flux continu	8 %
0,5	4,8	3,68 [±] 0,55	0,57 [±] 0,06	0,520 [±] 0,078	- 0,28 [±] 0,06	Multicanal-Flux stoppé	15 %
0,565	~0,2	89,9 [±] 13,5	1,95 [±] 0,06	0,022 [±] 0,003	- 1,66 [±] 0,06	(deflexion)	14,3 %

Tableau VI

Résultats des études cinétiques effectuées à divers pH ; les réactions ont été menées à 20°C. Les pH soulignés ont été mesurés dans la solution au temps zéro



A partir de ces résultats, nous avons essayé de relier la constante de vitesse k et le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ avec la concentration en protons présents dans le mélange réactionnel. Dans ce but, nous avons tracé les graphes $-\log k = f(\text{pH})$ et $\log \tau_{1/2} = f(\text{pH})$ (fig. 59). Nous distinguerons trois zones A, B et C délimitées par deux droites verticales correspondant aux valeurs de $\text{p}K_1$ et $\text{p}K_2$ de l'acide sulfureux.

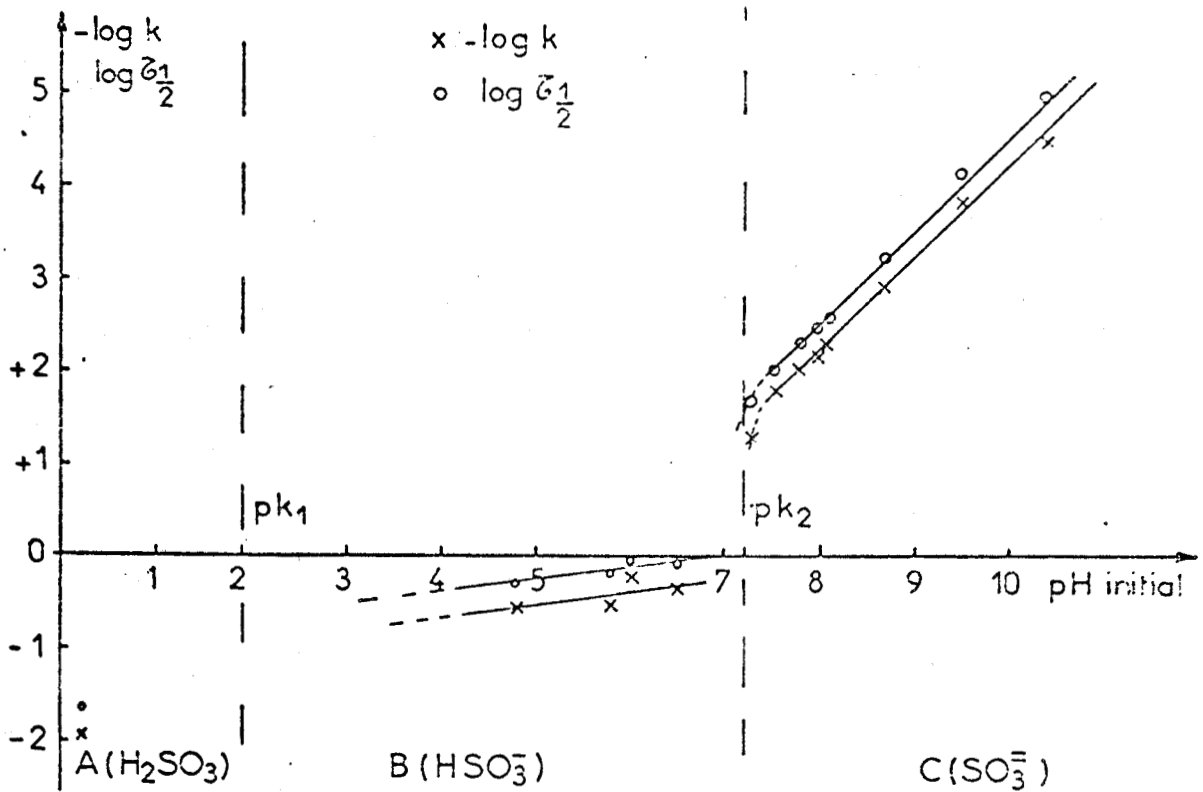


Fig. 59 : Relation entre la constante de vitesse ainsi que le temps de demi-réaction et le pH du milieu réactionnel.

Nous obtenons, dans les zones B et C, deux paires de droites de pentes différentes. Etant donnée la forme intégrée (12), le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ est inversement proportionnel à la constante de vitesse k ; ceci explique que les droites $-\log k = f(\text{pH})$ et $\log \tau_{1/2} = f(\text{pH})$ soient parallèles.

Au vu de ces résultats, il apparaît que la constante de proportionnalité entre $-\log k$ (ou $\log \tau_{1/2}$) et le pH initial varie en fonction de l'espèce S^{IV} prédominante dans le milieu; en effet une discontinuité dans les courbes est observée pour une valeur du pH voisine de pK_2 . Ceci semblerait indiquer une différence de réactivité entre les ions SO_3^- et HSO_3^- ; la concentration en ions H_3O^+ ne serait donc pas la seule variable influençant la constante de vitesse k .

Nous ne pouvons faire la même conclusion pour la zone A ($\text{pH} < \text{pK}_1$) pour laquelle nous ne disposons actuellement que d'un seul point; cependant un résultat analogue peut être attendu.

Nous nous proposons, pour pouvoir compléter cette étude, d'effectuer des mesures correspondant à la zone A du graphe, ainsi qu'au voisinage des valeurs pK_1 et pK_2 où des points d'inflexion semblent intervenir dans les courbes.

La précision obtenue est variable suivant la technique utilisée ; l'incertitude relative sur la détermination de la constante de vitesse k et du temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ varie de 5 à 15 %. La technique qui permet la meilleure précision est celle mettant en jeu la spectrométrie monocanale à balayage lent ; cette dernière fournit en effet des spectres Raman de très bonne qualité. La spectrométrie multicanale, moins précise que les spectrométries monocanales (balayages lent et rapide), permet toutefois d'obtenir des résultats intéressants lorsque la durée de l'évènement à étudier est très courte.

- CONCLUSION -

Les études que nous avons réalisées montrent que la spectrométrie Raman est une technique bien adaptée à l'étude de l'évolution des réactions chimiques ou à la caractérisation d'espèces intermédiaires de courte durée de vie dans un domaine de temps très large.

Cette méthode peut fournir des renseignements aussi bien quantitatifs que qualitatifs ou structuraux, pour toutes les espèces en présence, sans prélèvement.

Cependant la méthode à employer, autant spectroscopique que cinétique, devra être choisie en fonction non seulement de la résolution temporelle exigée, mais aussi de certains paramètres imposés par la réaction chimique elle-même (vitesse, phase étudiée...).

L'adaptation d'une cellule à flux continu à un spectromètre monocanal à balayage rapide a permis d'étudier des événements dont la durée était inférieure à la demi-seconde.

Afin de diminuer dans des proportions considérables la consommation importante de réactifs, nous avons effectué le couplage d'une cellule à flux stoppé à un spectromètre multicanal. La durée de l'évolution étudiée ne peut cependant pas être très inférieure à la seconde avec les détecteurs utilisés couramment, si une résolution temporelle suffisante est requise.

Dans le but de reculer cette limite, nous avons mis au point un dispositif de déflexion du faisceau laser à l'intérieur de la cellule d'analyse. Cependant, la technique multicanale a dû être aménagée de façon à permettre ces adaptations. Un événement se produisant en un temps de l'ordre de la centaine de millisecondes peut alors être étudié avec une résolution temporelle de quelques

millisecondes. En outre cette installation permet l'utilisation de l'effet Raman de résonance sans perturbation notable de l'évolution de la réaction chimique par absorption du faisceau laser; dans ce cas particulier, un gain en intensité pouvant atteindre 10^4 à 10^6 est constaté.

Soulignons l'apport très fructueux des techniques informatiques de traitement des signaux à nos expériences : non seulement cela a permis l'amélioration du rapport signal/bruit par la fonction accumulation et traitement de données, mais cela a rendu possible la mémorisation, au moment opportun, des séries de spectres Raman grâce à la fonction programmable de l'ordinateur utilisé.

Après les quelques expériences effectuées par spectrométrie Raman multicanale, il s'avère que plusieurs éléments peuvent être améliorés afin d'optimiser les résultats attendus de cette technique. Nous pensons notamment aux points suivants :

- automatisation du système de déflexion du faisceau laser. Il serait en effet plus rationnel de déclencher le système de mélange au moyen du faisceau laser; ceci peut être effectué à partir d'une photodiode qui commanderait l'électrovanne du dispositif pneumatique. Ce procédé entraînerait une bonne reproductibilité du temps zéro du mélange.

- il serait possible de connaître exactement le temps mort de la cellule à flux stoppé au moyen d'un capteur de déplacement (27). Connaissant le volume mort V_d de la cellule, la vitesse linéaire v et la surface globale S des pistons de seringues, il est aisé de déduire le temps mort t_d :

$$t_d = \frac{V_d}{v.S}$$

La connaissance de t_d est importante, surtout lorsque l'évènement étudié est très bref.

- des améliorations notables du système de détection peuvent être envisagées (seuil de détectivité, dynamique) : refroidissement du tube intensificateur, adaptation d'une caméra S.I.T. refroidie ou de barrettes de photodiodes, etc...

- nous chercherons également à rendre plus facile l'accumulation de signaux provenant d'images différentes. Ceci devrait être permis par l'apparition de nouveaux systèmes de mémorisation d'images; le vidéodisque pourrait être remplacé par un dispositif à mémoires MOS, directement compatible avec un ordinateur.

Malgré tous ces perfectionnements possibles, les installations que nous avons mises au point peuvent dès à présent répondre aux exigences des cinéticiens et apporter de précieux renseignements structuraux et cinétiques sur l'évolution de systèmes chimiques en solution.

- ANNEXES -

ANNEXE 1

LES INSTALLATIONS DE SPECTROMÉTRIE MONOCANALE

Nous avons utilisé pour nos expériences deux types de spectromètre monocanal : l'un à balayage lent et l'autre à exploration rapide du spectre.

La figure 60 résume les deux installations de spectrométrie monocanale disponibles au laboratoire.

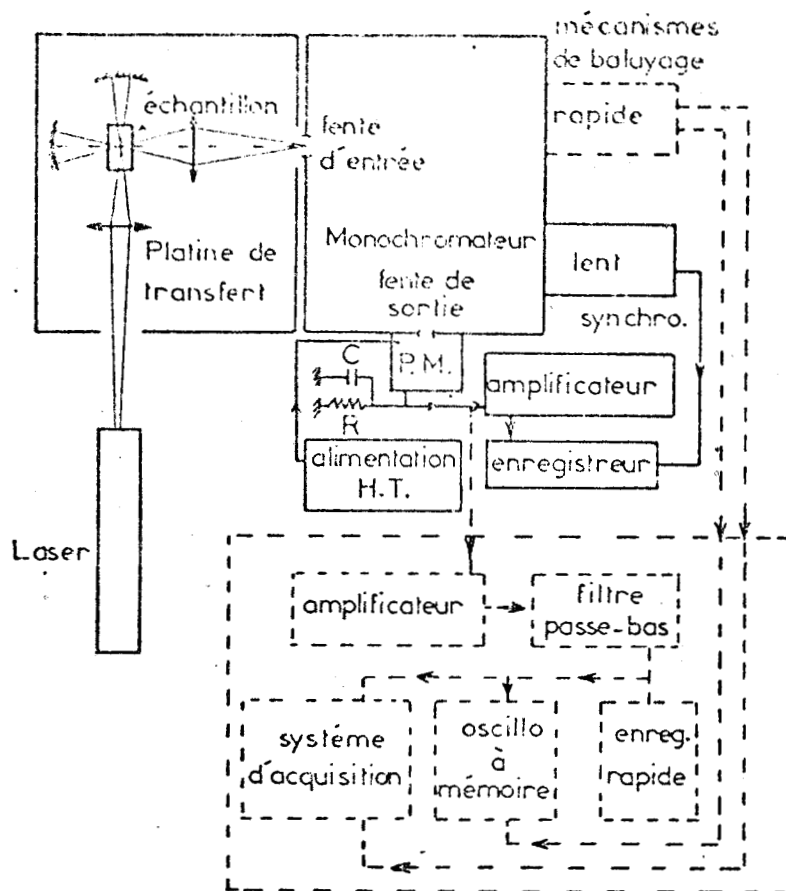


Fig. 60 : Schéma général d'une installation de spectrométrie monocanale.

Nous y avons représenté en pointillés les éléments particuliers au dispositif à balayage rapide.

Dans les deux cas, le flux lumineux atteignant la photocathode du photomultiplicateur est transformé en un courant électrique qui engendre une tension aux bornes du circuit RC. Cette tension est ensuite amplifiée et peut ainsi être enregistrée.

Les deux techniques diffèrent essentiellement par le mécanisme de balayage, les constantes de temps, le filtrage des signaux et les éléments permettant la visualisation des spectres.

I - DISPOSITIF A BALAYAGE LENT

Le spectromètre à balayage lent utilisé comporte un monochromateur triple. Il s'agit d'un prototype mis au point au laboratoire (28) qui a donné naissance à la série des spectromètres T 800 Coderg.

C'est un montage additif constitué de trois monochromateurs de 800 mm de focale, possédant chacun un réseau plan de 1800 traits/mm. Les quatre fentes s'ouvrent de façon continue.

Ce spectromètre possède un taux de lumière parasite très faible et la réjection de la radiation excitatrice est donc excellente.

La détection est assurée par un photomultiplicateur EMI 9558 A refroidi par effet Peltier afin d'en diminuer fortement le bruit thermique. La tension engendrée aux bornes du circuit RC est amplifiée puis enregistrée sur papier au moyen d'un enregistreur potentiométrique du type Servogor. Le dispositif de balayage mécanique assurant la rotation des réseaux est synchronisé avec l'enregistreur.

II - SPECTROMETRE A BALAYAGE RAPIDE

Depuis une vingtaine d'années, le laboratoire a développé ce type d'appareillage. En 1960, M. Delhayé (29) réalisa un spectromètre à balayage rapide afin d'étudier des systèmes chimiques en évolution rapide. En 1970, F. Wallart (30) entreprit l'étude de systèmes physico-chimiques évoluant avec la température ; pour cela, il mit au point un spectromètre à double monochromateur équipé d'un système de balayage spectral rapide ; chacun des monochromateurs possédait un réseau plan gravé.

Plus récemment, en 1978, J.M. Beny (7) adapta un tel mécanisme à un spectromètre composé de deux monochromateurs à réseaux holographiques concaves. C'est avec ce dernier équipement que nous avons entrepris l'étude de systèmes évoluant dans un intervalle de temps de l'ordre de quelques minutes à une trentaine de secondes.

Le spectromètre utilisé est le prototype réalisé par Lirinord, de la série des Ramanor HG2 (ISA-Jobin-Yvon). Les réseaux holographiques qui l'équipent ont une focale proche de 1 m et possèdent 2000 traits/mm. De par leur fabrication, ils ont un taux de "ghosts" nul, ce qui confère au spectromètre un taux de lumière parasite extrêmement faible.

L'ouverture des fentes s'effectue de manière continue.

Le mécanisme de balayage rapide adapté sur cet appareil permet d'explorer un intervalle spectral réglable entre 0 et 1500 cm^{-1} environ, en un temps pouvant atteindre un minimum de une seconde. Ce dispositif transmet à la barre cosécante et donc au porte-réseaux un mouvement de rotation alternatif. Un capteur linéaire permet de connaître à tout moment la valeur du nombre d'onde.

La détection est assurée par un photomultiplicateur Hamamatsu R 943. Celui-ci est suivi d'un amplificateur à courant continu possédant des constantes de temps RC adaptées à ce type de balayage. Le signal sortant de l'amplificateur est ensuite filtré afin d'éliminer les hautes fréquences inutiles. Ce filtre passe-bas possède différentes fréquences de coupure comprises entre 10 et 1650 Hz.

Le mécanisme de balayage rapide fournit un signal en dent de scie qui assure le balayage horizontal d'un oscilloscope à mémoire. Le signal issu du filtre passe-bas est envoyé sur l'amplificateur vertical du même oscilloscope, ce qui permet ainsi la visualisation constante du spectre Raman.

Les spectres peuvent également être tracés au moyen d'un enregistreur rapide.

Il est possible de transférer les spectres Raman dans un système d'acquisition et de traitement de données, en vue de les accumuler ou de leur faire subir diverses opérations (soustraction du spectre du solvant ou d'un fond de fluorescence, lissage, etc...). Nous avons à notre disposition deux appareils : le Plurimat S et un système moins complet, l'Interzoom S.E.I.N. Ils sont synchronisés sur le signal à analyser grâce à des impulsions issues du mécanisme de balayage. Les spectres sont ensuite tracés au moyen d'une table traçante X-Y.

ANNEXE II

LES DÉTECTEURS MULTICANAUX

I - LE TUBE INTENSIFICATEUR D'IMAGES

1 - Principe de fonctionnement

Le tube RCA 4549 est un modèle composé de trois étages montés en cascade (fig. 61) ; chacun d'entre eux comporte une

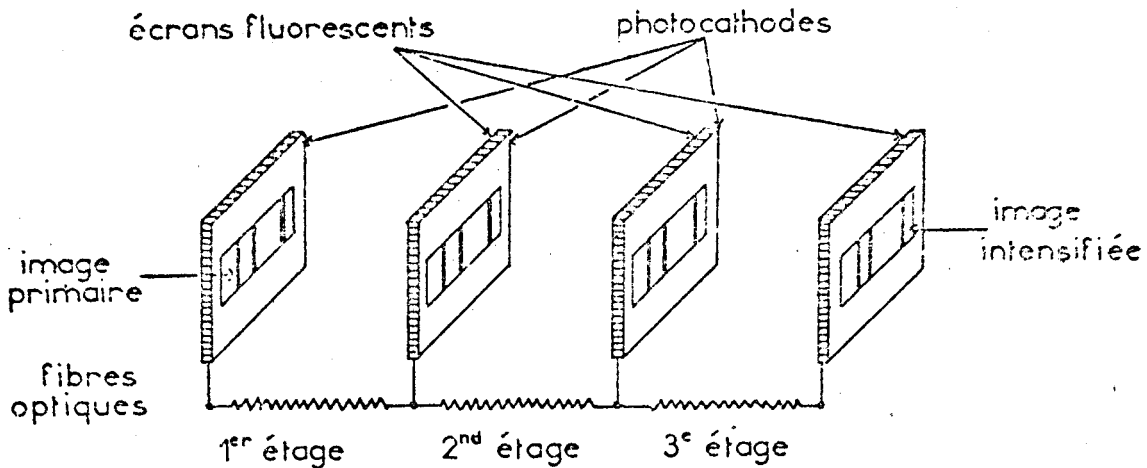


Fig. 61 : Schéma de principe d'un tube intensificateur d'images à 3 étages.

photocathode, une optique de focalisation électrostatique et un écran fluorescent. L'image optique primaire formée sur la photocathode du premier étage est convertie par celle-ci en une image électronique, au rendement quantique de la photocathode près. Les électrons formés sont ensuite accélérés par un champ électrique

et viennent frapper l'écran fluorescent en donnant naissance à une nouvelle image optique plus intense que l'image primaire. Le même processus se répète à l'intérieur des autres étages car ils sont couplés par fibres optiques ; le transfert entre la fenêtre d'entrée et la photocathode ainsi qu'entre le dernier écran fluorescent et la fenêtre de sortie s'effectue également au moyen de fibres optiques.

2 - Bruit de fond

Nous avons vu dans la première partie que les tubes intensificateurs engendraient un bruit de fond non négligeable pour des expériences telles que les nôtres (fig. 62). Ce bruit a en fait deux origines essentielles :

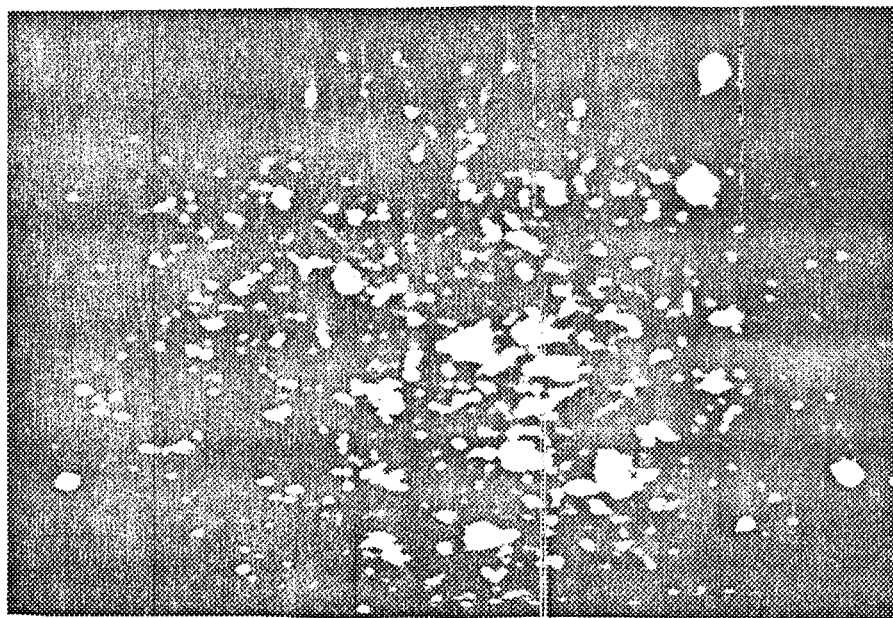


Fig. 62 : Cliché obtenu par photographie de l'écran du moniteur TV, après un temps d'intégration de une seconde.

- l'émission thermique des photocathodes : des électrons peuvent être arrachés à la photocathode sous le simple effet de la température ; ces électrons viennent frapper l'écran fluorescent pour donner naissance, à la sortie du tube, à une multitude de petits points brillants.

- l'ionisation des molécules de gaz résiduel : le champ électrique peut être suffisant pour que le potentiel d'ionisation des molécules de gaz résiduel soit atteint ; ces ions possèdent une énergie plus importante que celle des électrons, et entraîne la formation de grosses taches sur l'écran fluorescent de sortie.

Ce bruit de fond pourrait être réduit par refroidissement de l'ensemble du tube intensificateur. Cependant, il s'agit d'une opération délicate à mener car des contraintes thermiques risquent d'endommager le tube ; le refroidissement doit s'effectuer de manière très progressive.

II - LES TUBES ANALYSEURS DE TELEVISION

Il existe deux catégories essentielles de tubes analyseurs de télévision adaptés à la détection de phénomènes lumineux très faibles : les types S.E.C et S.I.T.

Ils sont tous les deux à couche photoémissive. Ils comportent deux parties (fig. 63) : une section image et une section analyse.

- la section image : le fenêtré d'entrée est couplée à la photocathode par des fibres optiques. Le spectre est focalisé sur cette photocathode qui transforme les photons en photoélectrons, eux-mêmes focalisés électrostatiquement sur la cible ; ces électrons fortement accélérés par une tension de l'ordre de 10 kV, sont multipliés et accumulés dans cette cible.

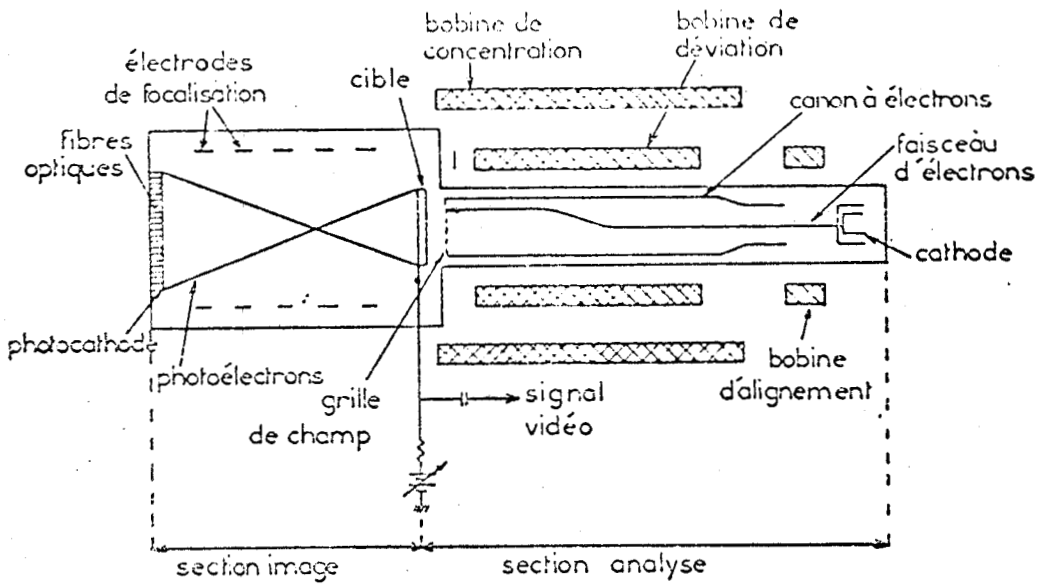


Fig. 63 : Schéma de principe d'un tube analyseur de télévision à couche photoémissive.

- la section analyse : elle est constituée d'un canon à électrons fournissant un faisceau de lecture. Ce pinceau électronique balaie la cible en 20 ms et supprime ainsi les charges qu'elle a accumulées ; il crée de cette façon un courant de signal qui sera traité de façon adéquate pour fournir un signal vidéo. Le cycle recommence continuellement, toutes les 20 ms. Cependant, en régime d'intégration, ce balayage peut être interrompu pendant un temps ajustable ; lorsque l'intégration est terminée le faisceau de lecture supprime les charges accumulées pendant le temps d'intégration.

Les tubes S.E.C. et S.I.T. diffèrent par la nature de leur cible. Pour les premiers, elle est constituée d'une couche de KCl de faible densité déposée sur une très fine lame d'aluminium (31, 32). Quant aux tubes S.I.T., la cible est fabriquée dans un matériau semi-conducteur.

Les tubes S.I.T. sont environ deux fois plus sensibles que les tubes S.E.C. (33) ; ils possèdent une grande résistance aux éclairagements intenses, contrairement aux tubes S.E.C. Par contre, ces derniers, grâce à un courant d'obscurité très faible, permettent une intégration de longue durée (plusieurs heures, contre quelques secondes seulement pour un tube S.I.T. à température ambiante).

- BIBLIOGRAPHIE -

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - M. BRIDOUX
Thèse, Lille (1966)
- 2 - M. BRIDOUX
Revue d'optique, 8, 389-416, (1967)
- 3 - M. BRIDOUX, M. DELHAYE
Nou. Rev. d'Optique Appliquée, 1, 23-24, (1970)
- 4 - H. TOURBEZ
Thèse de 3ème cycle, Lille (1975)
- 5 - F. GRASE
Thèse à paraître
- 6 - Notice Intertechnique
- 7 - J.M. BENY
Thèse de 3ème cycle, Lille (1978)
- 8 - J. MAX
Méthodes et Techniques de traitement de signal et applications
aux mesures physiques, 1 (1972)
- 9 - G.M. BADGER, R.J. DREWER, G.E. LEWIS
Aust. J. Chem., 17, 1036 (1964)
- 10 - G.M. BADGER, N.C. JAMESON, G.E. LEWIS
Aust. J. Chem., 18, 190 (1965)
- 11 - Notice Durrum-Gibson Corporation, 925 East Meadow, Drive,
Palo Alto, California, U.S.A.

- 12 - J.C. MERLIN
Thèse, Lille (1979)
- 13 - R.E. HESTER
Proceeding of the fifth international conference on Raman
Spectroscopy, 13-22 (1976)
- 14 - P. DHAMELINCOURT
Thèse, Lille (1979)
- 15 - M. DELHAYE et M. MIGEON
C.R. Acad. Sc., 262 (1966)
- 16 - M. MIGEON
Thèse, Lille (1968)
- 17 - J.J. BARRETT-ADAMS
J. Opt. Soc. Amer. 58 (3), 311-19 (1968)
- 18 - DEVORE et R. ANNEQUIN
Cours de physique, Optique II (1964), Ed. Vuibert.
- 19 - M. EIGEN, K. KUSTIN et G. MAAS
Z. Physik Chem. Neue Folg, 30, 130-136 (1961)
- 20 - M. FALK et P.A. GIGUERE
Can. J. Chem., 36, 1121-1125 (1958)
- 21 - A. SIMON et K. WALDMANN
Z. Anorg. Allg. Chem., 283, 359-364 (1956)
- 22 - F.S. WILLIAMSON et E.L. KING
J. Am. Chem. Soc. 79, 5397-5400 (1957)

- 23 - G. PLACZEK
Handbuch der Radiologie, Vol. 6, Ed. F. Marx, Akad. Volgs,
Leipzig (1934).
- 24 - B. SOMBRET
Thèse de 3ème cycle, Lille (1975)
- 25 - Kazuo NAKAMOTO
Infrared of Inorganic and coordination compounds, John Wiley
and Sons, Inc., New York, London
- 26 - M. CRUNELLE-CRAS, J.C. MERLIN
J. Raman Spectrosc., 6, 5, 261 (1977)
- 27 - F.J. HOLLER, S.R. CROUCH and C.G. ENKE
Analytical Chemistry, Vol. 48, n° 9, 1429-1430, August (1976)
- 28 - R. DEMOL
D.E.S. Lille (1974)
- 29 - M. DELHAYE
Thèse, Lille (1960)
- 30 - F. WALLART
Thèse, Lille (1970)
- 31 - G.W. GOETZE et A.H. BOERIO
Proceedings of the I.E.E.E., Vol. 52, n° 9, September (1964)
- 32 - G.W. GOETZE, R.R. BEYER, A.H. BOERIO, D.D. DOUGHTY, M. GREEN
Communications, Third Symposium on Photoelectronic, Image
Devices as Aids to Scientific Observation, Imperial College
London, Sept. (1965)
- 33 - A. DEFFONTAINE
Thèse de 3ème cycle, Lille (1975)