Nº d'ordre : 274





50376 1988

267

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention : SPECTROCHIMIE

par

Bruno DELAHAYE



AMELIORATION DE LA SENSIBILITE EN SPECTROMETRIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER : PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT

Soutenue le 12 Octobre 1988 devant la Commission d'Examen

Président :	M. P.	BOUCHAREINE
Rapporteurs :	M. P.	CRESTEY
	M. M.	DELHAYE
	M. G.	HERMANN
Examinateurs :	M. G.	GUELACHVILLI
	M. P.	LEGRAND
	M. F.	WALLART

Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS (LP 2641) dirigé par Monsieur J. CORSET, Directeur de Recherches.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur P. BOUCHAREINE, Professeur à l'Ecole Supérieure d'Optique à Orsay, de l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur P. CRESTEY de la Société Anonyme de Télécommunications à Poitiers. Ce travail n'aurait pû être mené à bien sans sa collaboration car il m'a fait bénéficier de son expérience des détecteurs infrarouges.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur M. DELHAYE, Directeur d'Institut au CNRS pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son laboratoire et de l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur G. HERMANN de la Société BRUKER à Wissembourg pour l'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail, et d'avoir bien voulu être rapporteur.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Monsieur G. GUELACHVILLI, Directeur de Recherches CNRS au laboratoire d'Infrarouge à Orsay, sa présence me touche profondément.

Cette thèse a été dirigée par Monsieur le Professeur LEGRAND, Directeur du Département Instrumentation de l'Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille. Il m'a proposé ce travail et initié à la spectrométrie IRTF, je l'en remercie vivement. Mes remerciements vont à Monsieur le Professeur F. WALLART, Délégué Régional à la Recherche et à la Technologie, qui est l'initiateur de ce projet, pour l'aide matérielle qu'il nous a apportée et d'avoir accepté de participer à ce jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur B. SOMBRET non seulement pour ses qualités humaines mais surtout pour ses qualités professionnelles qui m'ont permis de mener à bien ce projet.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à l'ensemble du personnel de la Société BRUKER et plus particulièrement à MM. VERON, BOULOU, MARFISI WENDLING et DIFFINE, pour la constance et l'efficacité de leur aide. Ils m'ont fait bénéficier de leurs compétences au cours de nombreuses discussions.

Je remercie enfin toutes les personnes du laboratoire pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée et leur aide dans la réalisation de ce travail, en particulier Mesdames M. CONSTANT et G. PETIT, Messieurs B. PAPILLON, R.DEMOL, C. LIBAERT, S. TIEBOIS.

Enfin les remerciements seraient incomplets si j'omettais Madame CORNILLE pour la dactylographie de ce mémoire et Monsieur J.P. LABAEYE pour la réalisation des figures.

Ce travail a bénéficié du financement de la Société BRUKER notamment par une convention CIFRE de l'ANVAR, du MRT et de l'EPR (pôle Génie Biologique et Médical).

SOMMAIRE

INTRODUCTION	2
Chapitre I : LA SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER ET LA SENSIBILITE	4
Chapitre II : LES DIFFERENTES APPROCHES AMELIORANT LA SEN- SIBILITE EN SPECTROSCOPIE I.R	56
Chapitre III : REASLISATION D'UN COMPARTIMENT HAUTE DE- TECTION	111
Chapitre IV : APPLICATIONS	159
Chapitre V : ETUDES PHOTOMETRIQUES	188
Chapitre VI : PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT	230
Conclusion	263
Annexes	266

INTRODUCTION

•

.

INTRODUCTION

L'amélioration de la sensibilité est une constante dans l'évolution de l'appareillage scientifique de mesures, dans de nombreux domaines. Ces vingt dernières années, les améliorations majeures ont été subordonnées aux progrès réalisés dans les composants électroniques ét électrooptiques.

La spectroscopie Infra-Rouge n'échappe pas à cette règle. Les spectromètres dispersifs peu précis dans la localisation des bandes et ayant une faible luminosité ont été progressivement remplacés par les spectromètres Infra-Rouge par transformation de Fourier (I.R.T.F.), depuis la fin des années 70. Cette évolution fut également permise par le développement rapide des ordinateurs pour traiter l'information provenant d'un interféromètre. Depuis 10 ans, ces progrès constants ont amémélioreé leur rapidité, leur précision et leur sensibilité. Ainsi, la spectrométrie IRTF est devenue un outil analytique performant pour des applications de plus en plus nombreuses.

Parallèlement en 1977, Cais proposait l'utilisation des organométalliques comme molécule sonde pour des molécules d'intérêt biologique comme les hormones, les médicaments ou les anticorps, en utilisant l'absorption atomique comme moyen de détection. Plus récemment en 1984, la spectrométrie IRTF fut proposée par G. Jaouen, comme méthode d'analyse de ces molécules marquées. Ceci présente un intérêt important, car le dosage des molécules peut être réalisé par une méthode non destructive. De plus, cette technique pourrait remplacer avantageusement les méthodes radioimmunologiques coûteuses, peu précises et présentant un aspect nocif pour le malade. L'intérêt industriel est évident, dans le sens où les spectromètres IRTF peuvent servir de support aux analyses moyennant certaines modifications mineures. Ce projet, pour une nouvelle méthode de dosage immunologique, impliquait un travail chimique consistant en la préparation des bioréactifs et un travail instrumental. La Société Bruker a décidé de soutenir ce projet devant conduire à améliorer la sensibilité d'un spectromètre I.R.T.F., afin de répondre à ces exigences. Ce travail constitue le compte-rendu de cette approche.

Dans un premier chapitre, nous développons les différents paramètres influant sur la sensibilité du spectromètre I.R.T.F. en suivant le même parcours que le signal sur la chaîne de mesure. Cette étude cerne les éléments prépondérants et donne certains moyens d'évaluation.

Ensuite, il nous a semblé intéressant d'envisager les différentes approches pour la détection de traces (Chapitre II). Nous nous sommes proposés de traiter tout d'abord le cas des spectromètres I.R.T.F. et des accessoires utilisables. Puis, de façon plus prospective, des montages performants utilisés en spectroscopie Infra-Rouge ont été examinés dans la mesure où ils peuvent ouvrir des possibilités à moyen terme.

Au Chapitre III, nous donnons les caractéristiques de l'accessoire du spec tromètre IFS 48 que nous avons développé. Il apporte un gain significatif en sensibilité. Nous analysons ses performances en utilisant les méthodes décrites au Chapitre I.

Les applications que nous avons abordées font l'objet du Chapitre IV. Elles sont principalement consacrées aux marquages de molécules par les organométalliques. Nous avons envisagé également d'autres domaines, comme les gaz et les polymères.

Au Chapitre V, une étude photométrique a été entreprise sur la source globar qui est utilisée dans de nombreux spectromètres IRTF, et pour laquelle on ne dispose que de peu d'informations. Cette étude concerne également les détecteurs afin de mieux cerner les problèmes de linéarité évoqués dans la littérature, et les conditions d'utilisation en I.R.T.F. pour l'analyse de traces.

Les perspectives de développement envisagées au Chapitre VI constituent l'étape ultime de la réflexion sur ce travail pour résoudre les problèmes apparus dan la réalisation de l'accessoire. Enfin, une approche alternative de développement instrumental pour le dosage de traces est proposée.

comme methode d'imavire de ces molecules marquees. Ceu presente un interet maportant, car le dosege des molécules peut être réalisé par une méthode non destructive. De plus, cette technique pourrait remplacer avantageusement les méthodes radiolimuturologiques coûteuses, peu précises et présentant un aspect aoul pour le malade. L'intérêt industriel est évident, dans le sens où les spectromètres IRTE peu vent servir de support aux analyses movement certaines modifications mineures. Ce fongiet, pour une nouveile méthode de dosege immunologique, impliqueit un travail Sociélé Bruker e décide de soutenir ce projet devant conduire à amétorer le schelbilité d'un spectromètre I.R.T.F., alin de réperdre à ces estigences. Ce travail bilité d'un spectromètre I.R.T.F., alin de réperdre à ces estigences. Ce travail

Dans un premier chapitré, nous développons les différents paranètres in fluent sur la sensibilité du spectromètre I.N.T.F. en suivant le même parcours que le signal sur la chaîne de mesure. Catte étude cerne les éléments prépandérants et donne certains moyens d'évaluation.

Ensuite, il nous a semblé intéressant d'envisager les différentes approches pour la détection de traces (Chopitre II). Nous nous sommes proposés de traiter tout d'abord la cas des spectromètres LR. T.E. et des accessoires utilisables. Puis, de facon plus prospective, des montages performante utilisés en spectroscopie

CHAPITRE I

LA SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE

A TRANSFORMEE DE FOURIER ET LA SENSIBILITE

I - LA CHAINE DE MESURE

A. DEFINITIONS DES PRINCIPAUX COMPOSANTS

- a) Présentation de la chaîne de mesure
 - b) Les avantages "classiques"
 - c) Les éléments d'un spectromètre I.R.T.F.
 - i. La source
 - ii. Les interféromètres
 - iii. Les détecteurs
 - iv. Acquisition et traitement de données

B. LE BRUIT ET LA SPECTROMETRIE I.R.T.F.

- a) Définitions
 - b) Conditions optimum de fonctionnement du spectromètre
 - c) Autres bruits
- II LES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DEFINISSANT LA SENSIBILITE D'UN SPECTROMETRE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER
 - A. EVALUATION DE LA SENSIBILITE ET DU RAPPORT SIGNAL/BRUIT (S/B)
 - a) Définition du S/B
 - b) Evaluation de la sensibilité par Mattson
 - B. LA DYNAMIQUE D'AMPLITUDE (D.A.)
 - a) Définition de la dynamique d'amplitude
 - b) Evaluation d'une limite, relation entre S/B et D.A
 - c) Limite de sensibilité : "N.E.S.R."
- III EVALUATION DES PARAMETRES D'ENREGISTREMENT SUR LE NIVEAU DE BRUIT
 - A. REGLE DE FONCTIONNEMENT SELON LA DEFINITION DU N.E.S.R.
 - B. INCIDENCE DE LA FONCTION D'APODISATION ET DE LA RESO-LUTION.

Les principes de la spectroscopie Infra-Rouge par transformation de Fourier (I.R.T.F.) sont largement décrits dans des ouvrages généraux tels que ceux de Griffiths (1) et Chamberlain (3), ou dans le volume faisant état des compte rendus des conférences tenues au Congrès Aspen de 1970 (23 à 29). Il ne nous est pas apparu nécessaire de développer à nouveau ces principes dans ce mémoire. Nous avons délibérément choisi de mettre l'accent dans ce premier chapitre sur tous les facteurs qui influencent la sensibilité en spectroscopie I.R.T.F.

Après avoir défini la chaîne de mesure et ses composants, les avantages ou désavantages de la spectrométrie I.R.T.F. dans le premier paragraphe, nous proposons une définition des différents bruits mis en jeu. Ensuite, dans un deuxième paragraphe, nous définissons les grandeurs qui permettent d'évaluer les possibilités d'un spectromètre. Enfin, nous insistons sur le problème du choix des paramètres d'enregistrement du Spectre Infra-Rouge qui interfèrent directement sur le niveau de sensibilité atteint.

II - LA CHAINE DE MESURE

A. DEFINITIONS DES PRINCIPAUX COMPOSANTS

a) Présentation de la chaîne de mesure

Les différentes caractéristiques d'un spectromètre Infra-Rouge par transformation de Fourier sont représentées par le bloc diagramme de la Figure I.1. Les éléments constitutifs de cette chaîne de mesure se classent en deux parties :

 les composants optiques comprenant la source, l'interféromètre et le détecteur.

- la partie électronique permettant l'acquisition et le traitement des données : l'amplification, le convertisseur Analogique Numérique, et l'ordinateur.

La forme des signaux qui est représentée correspond à la sortie de chaque élément du spectromètre. Le spectre continu d'émission de la source est modulé par l'interféromètre et donne une fonction d'interférences composée d'un signal continu et d'une composante fréquentielle. Le détecteur convertit l'énergie lumineuse en signal électrique. On amplifie l'interférogramme puis un convertisseur analogique numérique (C.A.N.) assure la digitalisation du signal. Après une opération de moyennage, un calcul par un algorithme de transformation de Fourier rapide (T.F.R.) donne le spectre digita-

AVANTAGES SIGNAL SOURCES LIMITES DES. BRUITS source Jacquinot fluctuations d'émission flux continu Jacquinot interférométre Multiplex Connes fluctuations vitesse du SIGNAL/BRUIT miroir fluctuations source fond détecteur Jacquinot RAPPORT bruit détecteur source-échantillon amplification convertisseur DYNAMIQUE d'AMPLITUDE bruit digit + bruit conver--tisseur calcul du moyennage spectre bruit calcul TFR negligea--ble

Figure I.1. : Bloc diagramme d'un spectromètre IRTF.

lisé correspondant au spectre source ou au spectre source multiplié par l'absorption de l'échantillon. Les avantages Fellgett, Jacquinot, de Connes et du moyennage apportent un gain appréciable à un système I.R.T.F. Nous avons reporté les bruits de chaque élément du spectromètre et nous les définissons dans la suite de ce chapitre.

Enfin, les limites du spectromètre sont généralement évaluées à partir de deux grandeurs :

- le rapport Signal/Bruit (S/B) mesuré expérimentalement à partir d'une ligne de base 100 %, souvent caractéristique du détecteur. C'est l'amplitude crête-crêt exprimé en transmission ou absorbance.

- la dynamique d'amplitude, quantification finie d'un signal analogique en signal numérique, et définissant le rapport entre un signal fort et un signal faible

b) Les avantages de la spectrométrie I.R.T.F.

La spectrométrie I.R.T.F. présente des avantages largement commentés dans la littérature (1) (2) (3). Nous ne détaillerons pas l'avantage de Connes. Il traduit la précision du pas d'échantillonnage de l'interférogramme et en conséquence la précision en nombre d'ondes du spectre obtenu, grâce à l'utilisation en référence d'un laser He-Ne. Il apporte ainsi un gain important comparé aux spectromètres à réseaux. Dans ce paragraphe, nous insisterons sur les avantages multiplex et d'étendue de faisceau en précisant diverses approches.

i. Avantage multiplex

Il traduit le fait que l'on puisse observer tous les éléments spectraux à la fois en spectroscopie I.R.T.F. et, qu'en conséquence, cela revient à augmenter le temps de mesure. On peut exprimer l'avantage multiplex (ou avantage de Felgett) d'un spectromètre à transformée de Fourier, par rapport à un dispersif suivant :

$$F_{g} = S/B_{FT}(v)/S/B_{SC}(v) = (\underbrace{E_{FT}/E_{SC}}_{x})N^{1/2}$$

N : nombre d'éléments spectraux

E_{FT} : efficience du spectromètre I.R.T.F.

E_{SC} : efficience du spectromètre dispersif

Le coefficient x a fait l'objet d'intenses débats et sa valeur varie de $(1/2)^{1/2}$ à $(1/16)^{1/2}$. En fait, il faut spécifier les conventions sur l'efficience de la séparatrice.

- 1) On néglige les pertes dues à la séparatrice et on définit l'avantage multiplex
- $F_{\alpha} = (N/8)^{1/2}(5)(6)$ (Harvit et Tai 1976, Treffers 1977)
- 2° On considère l'efficience de la séparatrice comme un terme séparé, avec une limite supérieure de 50 % (25 % en terme de valeur moyenne |8|).

Dans cette discussion, on peut noter un point intéressant [5,6,7] concernant la comparaison entre l'avantage Multiplex de la spectroscopie de Fourier et celle de Hadamard. Dans le premier cas, on donne un gain Multiplex de $(N/8)^{1/2}$ et de $(N/4)^{1/2}$ dans le cas de la spectroscopie par transformation de Hadamard, tout au plus, considère-t-on les avantages comme égaux. Ceci a été repris par Griffiths [9] dans un article sur la comparaison entre interféromètres et monochromateurs. On peut remarquer que la technique du multiplexage entraîne une perte d'information plus faible dans certains cas avec la transformation de Hadamard. Dans le cas du compartiment détection, nous avons réduit l'avantage de Felgett en réduisant le nombre d'éléments spectraux, mais comme le précisait Hirschfeld, il vaut mieux perdre un peu de l'avantage de Felgett et se caler correctement sur la bande spectrale désirée, amenant ainsi une baisse de la dynamique d'entrée sur le convertisseur. En effet, l'augmentation du nombre d'éléments spectraux implique une augmentation des contraintes en terme de fluctuations. Pour 50 éléments spectraux, la contrainte liée aux fluctuations en amplitude relative du système (source, échantillon, interféromètre) est de 10⁻⁴ en amplitude relative. Pour 500 éléments spectraux, on passe à une contrainte de 10^{-5} en valeur relative.

ii. Etendue de faisceau ou avantage de Jacquinot

Il traduit l'augmentation de la luminosité des instruments I.R.T.F. comparés aux spectromètres à balayage. On aura une étendue de faisceau adaptée si l'étendue de faisceau est la même au niveau de la source et du détecteur.



Figure I.2. : Schéma représentant les étendues de faisceau sur un pectromètre I.R.T.F.

Le signal arrivant sur le détecteur est donné

par : étendue facteur de

de faisceau x transmission x luminance de la source (I.R.T.F. classiqu

Dans le cas de l'interféromètre, Jacquinot a dé-

fini un angle maximum d'attaque sur la séparatrice par rapport à l'axe optique $\frac{\Delta v}{v_{max}}$, au delà de cet angle d'incidence, les rayons seront modulés avec une phase différente au reste du faisceau lumineux entraînant une perte du signal car leurs propres modulations s'annulent. L'utilisation de l'étendue de faisceau est rarement optimum, Hirschfeld (12) a montré qu'il existe une limite supérieure dans son augmentation. K Koiher et Coll. (13) ont repris ce point et développé un système dont l'étendue de faisceau varie en fonction du déplacement de miroir mobile, depuis sa valeur limite pour la différence de marche nulle, puis de façon décroissante au fur et à mesure de l'augmentation de la différence de marche. Enfin, une étendue de faisceau trop importante peut devenir un désavantage (14), notamment en couplage GC. Une réduction de cette étendue améliore les performances.

c) Les éléments d'un spectromètre IRTF

- i. la source :
- α) Rappels des lois du rayonnement du corps noir (15) (16) (17).

Planck a appliqué les lois statistiques de

Bolzmann sur les vibrateurs, selon lesquelles à une température T(K) le nombre de vibrateurs N ayant une énergie n h ν est N_o e^{-n h ν/kT} (N_o nombre de vibrateurs ayant une énergie nulle). L'énergie moyenne contenue dans un vibrateur E₀(T) est alors :

$$E(T)_{v} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} N_{o} nhv e^{-nhv/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} N_{o} e^{-nhv/kT}} = \frac{hv}{e^{hv/kT} - 1}$$

Ensuite, Planck en déduit la distribution fréquentielle de l'exitance radiale Me(T,1) d'un corps noir à une température T :

$$M_{e}(T, 1)_{v} = \frac{2\pi h v}{c^{2}} \frac{1}{e^{h v/kT}-1}$$

On peut, à partir de cette relation, exprimer la distribution spectrale de la radiance $L_e(T, 1)_{\lambda}$ d'un corps noir à la température absolue T :

$$L_{e}(T,1)_{\lambda} = \frac{2hc^{2}}{\lambda^{5}(e^{hc/kT}-1)}$$

Sur la figure 4, les courbes Le(T,1)_{λ} sont représentées pour différentes températures. Chaque courbe présente, un maximum, à une longueur d'onde λ_{max} qui est calculée à partir de la loi de Wien ; cette loi étant établie à partir de la loi de Planck :

$$\lambda_{max} \cdot T = 2,898 \ 10^{-3} m K.$$

Le produit de la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission du corps noir, par sa température, est constant.



Figure I.3 : Courbes d'émission du corps noir à différentes températures (Réf. 15).

Si Me(T,1) est intégré sur tout le domaine spectral, l'émittance totale Me(T,1) est pour un corps noir à une température T.

Me (T,1) =
$$\pi \sigma T^{4}$$
 (loi de Stefan) M
 $\sigma = 1,805 \ 10^{-8} \ W \ m^{-2} \ K^{-4}$

Si on considère une cavité dans laquelle une surface émet une radiation du côté opposé à l'ouverture, cette radiation sera dans la cavité pendant un certain temps. On aura une certaine énergie à l'intérieur de l'enceinte, à une température donnée. L'énergie par unité de volume est appelée densité d'énergie $\rho(T)$. Pour une bande de longueur d'onde d λ , on a :

$$\rho(T)_{\lambda} d \lambda = \frac{8\pi h c}{\lambda^{5} (e^{hc/k \lambda T} - 1)} d \lambda \qquad (pour 4\pi sr)$$

et une bande de nombre d'onde $d \overline{v}$ ($\overline{v} = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c}$), on obtient :

$$\rho(T) = \frac{8\pi hc^2 \overline{\nu^3}}{(e^{hc} \overline{\nu}/kT_{-1})} d \overline{\nu} \qquad (pour \ 4 \ \pi \ sr)$$

La température d'équilibre ne peut seulement exister que pour une densité d'énergie constante dans toute la cavité. De plus, l'énergie ne dépend pas de la nature des parois car elles ne transmettent pas de radiations.

β) Corps noir

- Emissivité (18)

On définit par émissivité, le rapport entre l'intensité émise d'un objet à une certaine température et celle d'un corps noir à la même température. Elle dépend généralement de la direction. En état d'équilibre, tout objet émet autant de radiation qu'il en absorbe. A partir de cette condition, Kirchoff en déduit que l'émissivité ε est égale au coefficient d'absorption spectral α_{λ} .

En conséquence, pour toute source à une température T, la radiance $L_{p}(T, \epsilon)_{\lambda}$ sera :

 $L_{e}(T, \varepsilon)_{\lambda} = \frac{2 \varepsilon hc^{2}}{\lambda^{5} (e^{hc/k \lambda T} - 1)}$

- Corps noir (17)

Le corps noir émet une radiation qui est reproductible et prévisible, et sert donc de référence. On peut réaliser des cavités dont la configuration produit une émission très proche de la courbe théorique de Planck. L'émissivité ε_{n} de la cavité est obtenue par le produit suivant :

$$\varepsilon_{1} = \varepsilon'_{1}(1 + k)$$

 ε'_{o} et (1 + k) dépendent de la géométrie de la cavité et du coefficient d'émissivité du matériau. Ils sont définis par :

$$\varepsilon'_{\alpha} = \varepsilon/\varepsilon |1 - \frac{s}{\varepsilon}| + (\frac{s}{\varepsilon})$$

et k = $(1 - \varepsilon) |(s/S) - s/S_0|$; k possède une valeur toujours proche de o.

ε : émissivité des matériaux formant la surface du corps noir.

- s : aire de l'ouverture
- S : surface intérieure du corps noir
- S_o : surface d'une sphère de même profondeur que la cavité dans la direction normale de l'ouverture.

La figure I.4 est un graphe de l'émissivité d'une cavité ayant une forme géométrique simple. Dans la partie basse du schéma, on lit la valeur de s/S en fonction du rapport I/r. La valeur de ε'_0 est ensuite lue à partir de s/S et en considérant l'émissivité du matériau du corps noir.



Figure I.4. : Emissivités de cavités coniques, sphériques et cylindriques (p 2.4 IR Hand book) (réf. 17).

Quand l'ouverture d'une cavité cylindrique ou conique est plus petite que le diamètre intérieur de la cavité, il faut multiplier s/S par $(r/R)^2$. De Vos (17) a calculé a priori l'émissivité de cavités ayant une forme simple, en utilisant deux approximations dont l'une tient compte des ouvertures de la cavité, mais toujours en négligeant les fluctuations de température. Il a montré que l'on obtient facilement un coefficient ε proche de 1, ce qui se vérifie dans la pratique, $\varepsilon = 0,996$ à 0,999. Les fabricants mettent l'accent sur trois points importants :

- l'homogénéité de température, la cavité doit être chauffée de façon uniforme pour que la radiation soit proche de la courbe de Planck.

- qualité de la régulation de la cavité influant sur le spectre d'émission de la source

- le coefficient d'émissivité

Selon ces critères, on distingue :

- les corps noirs type standard primaire ayant une uniformité de température de 0,01°C et ε = 0,999.

- les corps noirs type standard secondaire avec une fluctuation maximale en température de 0,05°C et ε = 0,999.

- Les corps noirs type standard de routine avec une température variant de 1°C et ε = 0,99 à 0,999.

Ces différents points montrent combien une source Infra-Rouge présente de paramètres décisifs dans la qualité du flux émis. Ces trois paramètres sont à prendre en compte pour les sources commerciales que nous allons définir.

 γ) Les sources commerciales (18) (16)

En réalité, les sources disponibles et utilisées ne suivent pas exactement les lois du corps noir, l'émissivité étant plus faible. Cependant, les conclusions sont similaires. On cherche souvent à utiliser des sources très intenses pour améliorer le rapport Signal/Bruit (S/B) c'est-à-dire la sensibilité du spectromètre. Le résultat escompté n'est pas toujours idéal, compte tenu des détecteurs très sensibles utilisés et d'un éventuel échauffement de l'échantillon qui peut ainsi se dégrader. Les plus couramment utilisées en spectroscopie Infra-Rouge (I.R.) sont les suivantes :

- le filament de Nernst est un tube de 2 mm de diamètre et de 3 à 4 cm de longueur. Il est constitué d'un mélange d'oxydes réfractaires (oxydes de zirconium et yttrium). Ce filament est alimenté par un courant dc ou ac, pour fonctionner à une température de 2000 K. L'alimentation est réalisée par des électrodes de platine. Cette source peut fonctionner sans refroidissement. Elle couvre tout le moyen I.R., et son émission est très proche de celle d'un corps noir à la même température.

- le globar est un bâtonnet de carborandum contenant des oxydes réfractaires, de plusieurs centimètres de long et de 6 mm de diamètre. Le globar est conducteur à froid et ne nécessite pas de système de préchauffage. Sa température de fonctionnement se situe entre 1 500 K et 2000 K , avec une consommation de 100 à 200 w. L'émissivité du globar est reportée dans l'ouvrage de R.A. Smith et coll (16).



Figure I.5. : Emissivité du Globar (Réf. 16).

Comme on peut le voir sur la Figure 1.5, le globar possède une émissivité équivalente à 80 % de celle d'un corps noir entre 6500 et 400 cm⁻¹. D'autre part, une circulation d'eau constante le refroidit, et apporte une meilleure stabilité comparée à un filament de Nernst. En effet, le système de refroidissement détermine la température d'équilibre de l'enceinte et, en conséquence, la forme et l'intensité du spectre d'émission.

- le filament de Nichrome est un fil résistant bobiné sur une plaque réfractaire et isolante dont l'émission I.R. est située entre 2 et 15 μm.

ii. Les interféromètres

L'utilisation des interféromètres, leur conception, les avantages et les inconvénients des clivers montages optiques ont longuement été discutés dans la littérature (1)(19)(22)(25)(26). L'élément principal d'un interféromètre est la séparatrice qui permet de diviser en amplitude le faisceau incident. La Figure 1.6 représente le parcours du faisceau à travers la séparatrice. L'intensité de l'interférogramme transmis correspond à 2 TR (T : Transmission de la séparatrice et R : réflexion).

Or l'efficience de la séparatrice, c'est à dire l'énergie transmise, varie avec la longueur d'onde de 0 à 50 % dans le cas où l'absorption du matériau est négligeable. Pour obtenir un bon rapport S/B, plusieurs séparatrices sont nécessaires selon le domaine spectral étudié. D'autres points sont caractéristiques de l'interféromètre utilisé :

- la résolution directement liée à l'amplitude du déplacement du miroir.

- le-mouvement latéral pour un miroir coin de cube, décalant le faisceau réfléchi.











Figure I.8. : Problème de décalage dû à une rotation du miroir plan (Réf. 1). le décalage par mouvement de rotation (ou "tilt" en anglais) du miroir mobile de l'interféromètre équipé de miroirs plan (Figure 1.8). L'utilisation de miroirs coin de cube donne une meilleure courbe de dispersion que l'utilisation de miroirs plans pour un interféromètre de Michelson (30). Ces deux derniers points sont inhérents au déplacement mécanique du miroir mobile et peuvent être compensés par certains montages optiques. Dans le cas du décalage rotationnel, Griffiths définit une grandeur qui donne fiangle maximum acceptable pour ne pas avoir de perte de résolution, par unité de déplacement du miroir (0 est exprimé en radians par cm).

$$0 < \frac{\Delta \overline{v}}{4D \overline{v}_{max}} = \frac{1}{4 D \overline{v}_{max}} \Delta_{max}$$

avec $\Delta \overline{v}$: résolution utilisée

D : taille du faisceau

 $\overline{\nu}_{max}$: nombre d'onde maximum à analyser.

Griffiths donne un exemple de la tolérance requise ; pour $\overline{v}_{max} = 5000 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta \overline{v} = 0.5 \text{ cm}^{-1}$ et D = 5 cm⁻¹, il résulte un angle maximum de décalage par rotation de 5.10^{-6} radians/cm. Si une dégradation s'est produite à cause d'un mouvement latéral du miroir, il est possible de compenser en réduisant la taille du faisceau. Le tableau 1.1 résume les caractéristiques des principaux interféromètres et leur aptitude à compenser l'un des deux décalages. Le système interférométrique pendulaire de Rippel et Coll. compense ces deux décalages, bien qu'utilisant un système de miroirs coin de cube. Un miroir plan, placé sur la séparatrice permet de retrouver le même trajet optique et s'affranchit du mouvement latéral. Cet interféromètre présente de nombreux avantages outre la compensation des décalages, à savoir l'insensibilité aux perturbations mécaniques et la possibilité de vitesses de balayage élevées avec un faible angle de déviation. Avant d'étudier les caractéristiques des détecteurs, on peut noter que, pour un déplacement d du miroir mobile, l'interféromètre de Happ-Genzel présente l'avantage d'entraîner une différence de marche optique de 4d contre 2d pour un interféromètre de Michelson classique H. Buijs (20) insiste sur ce point important lorsque la stabilité mécanique est prépondérante.

iii) Les détecteurs de rayonnement IR (15)(16) (17)(31).

Le détecteur constitue l'un des éléments clés des spectromètres I.R.T.F., car il assure la conversion d'un flux optique en

TABLEAU 1 : COMPARAISON DES DIFFERENTS INTERFEROMETRES UTILISES EN SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER.

1. . . **1**.

and the second second

2. . . .

TYPF	RESOLUTION	COMPENS	SATION	D.A.	SCHEMA	REMARQUES
D'INTERFEROMETRE		rotation	latérale			
Michelson	$\Delta \overline{v} = \frac{1}{2d}$	non	oui	non	non Réf.(1)(3)	Simple à mettre en oeuvre Possibilité double faisceau
Happ Genzel (Schéma Société Bruker. Réf. 51)	$\Delta \overline{v} = \frac{1}{4d}$	non	oui	non		Haute résolution
Utilisation de miroir en coin de cube.	résolution idem selon le principe	oui	non	non		adapté sur l'interféro- mètre Happ Genzel très haute r ésolution IFS 120 (Société Bruker)
Pendulaire schéma selon (Réf. 21)		oui	oui	non		 peu de développement industriel compense les décalages et rotations des miroirs.
Double faisceau	$\Delta \overline{v} = \frac{1}{2d}$	Fonctio l'interférom	n de ètre choisi	oui	Voir § 2-Chap. 11.	- résoud le problème de D.A., mais crée un pro- blème de détection

signal électrique. Leursprincipeset leurs utilisations sont décrits de façon détaillée, notamment dans l'ouvrage de Gaussorgues (15) et "l'Infrared Handbook" (17). Les détecteurs disponibles peuvent être séparés en deux catégories selon le phénomène physique impliqué :

- les détecteurs thermiques qui utilisent l'énergie des photons reçus pour produire une élévation de température.

- les détecteurs quantiques à effet photoconducteur ou photovoltaique, plus sélectifs.

 γ) Les détecteurs thermiques :

Le récepteur est un solide dont l'absorption du rayonnement par le réseau cristallin produit une élévation de température qui, en conséquence, modifie ces propriétés électriques. Parmi les détecteurs thermiques, on distingue les thermocouples, les thermopiles, les détecteurs pneumatiques, ceux qui nous paraissent les plus intéressants sont :

- les bolomètres basés sur une variation de conductance de l'élément sensible due à une élévation de température. Ils peuvent être métalliques ou semi-conducteurs.

- Les détecteurs pyroélectriques, constitués par des lames cristallines, qui, sous l'action d'une variation de température liée à l'éclairement, produisent des charges de surface. Le signal électrique correspond au prélèvement des charges par dépôt d'électrodes conductrices sur le cristal. Une variation dT de la température du cristal due à l'absorption d'un rayonnement pendant un temps dt, donne une variation de polarisation des charges dq

Un tel détecteur donne un signal électrique proportionnel à <u>dg</u> et ne peut être utilisé pour un flux continu. D'autre part, on tiendra compte de l'absorption du rayonnement par sa surface.

B) Les détecteurs quantiques :

Le matériau semi-conducteur est choisi en fonction de la longueur d'onde à laquelle on veut travailler. En effet, la largeur de bande interdite du semi-conducteur détermine la longueur d'onde maximum d'utilisation. Contrairement aux détecteurs thermiques, les photodétecteurs seront sélectifs et seront caractérisés par un certain rendement quantic

γ_1) <u>Les photoconducteurs</u> :

L'observation d'un signal correspond à la mesure de la conductivité d'un réseau cristallin, due à la création d'électrons semi-libres par absorption du rayonnement incident. La variation de conductivité est décelée en faisant passer un courant dans le matériau au moyen d'une source externe.

On peut obtenir :

- une photoconductivité intrinsèque avec des matériaux sans impuretés (ex. PbS PbSe, InSb, Hg (CdTe) et la longueur d'onde de coupure est donnée par $\lambda_c = \frac{hc}{E_g}$ (avec E_g : énergie de la bande interdite ou G à p). - une photoconductivité extrinsèque où des impuretés sont introduites dans le cristal, donnant un niveau permis aux électrons dans une bande normalement interdite. Considérons un semi-conducteur (Figure 1.9) dans lequel on a incorporé une impureté permettant un seul niveau d'énergie E_1 entre le bas de la bande de conduction E_c et le haut de la bande de valence E_v . L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à $u_v = E_1 - E_v$ par un électron de valence peut faire passer cet électron de la bande de valence au niveau d'impureté. De même, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à $U_c = E_c - E_1$, par un électron dans la bande d'impureté, peut le faire passer dans la bande de conduction.



Figure I.9. : Schéma illustrant le mécanisme de la photoconduction extrinsèque (Réf. 31).

La photoconductivité est faite par un seul type de porteur. En pratique, pour que le phénomène puisse avoir lieu avec un coefficient d'absorption élevé, le niveau d'impureté doit être élevé et le niveau de Fermi ζ doit être situé entre l'état initial et l'état final (Fig. 1.9a et 1.9b) Le niveau de Fermi se trouve au-dessus ou en dessous du niveau E_1 , selon l'incorporation d'impuretés de type donneur (E_D) ou accepteur (E_A).

Ce sont des détecteurs constitués d'une jonction p-n (Figure 1.10.). L'absorption de photons, d'énergie E = h v suffisante libère des porteurs (électrons ou trous), qui vont diffuser sous l'action du champ électrique \vec{E} , contribuant ainsi à un courant qui va modifier la barrière de potentiel initiale.



Figure I.10. : Diagramme d'énergie dans une jonction n-p non polarisée (Réf. 31).

γ) Caractéristiques des détecteurs
 Infra-Rouge (15) (31)

Nous allons définir un certain nombre de paramètres fondamentaux qui permettent une première évaluation des détecteurs réels.

Y1) <u>Le facteur de sensibilité</u> :

Un flux de rayonnement dF illuminant un détecteur est à l'origine d'une variation de tension électrique dV ou d'une variation de courant di en sortie du récepteur :

$$dV = \frac{\partial V}{\partial F} dF + \frac{\partial V}{\partial i} di = s_V dF + z di$$

di =
$$\frac{\partial i}{\partial F}$$
 dF + $\frac{\partial i}{\partial V}$ dV = s_i . dF + A dV



 $s_v = \frac{\partial V}{\partial F}$ est appelé sensibilité en tension

Cette grandeur traduit le rapport de transformation du signal optique dF en signal électrique dV et s'exprime en volt par watt. Si on prend les valeurs quadratiques moyennes du signal électrique S et du flux incident P, on définit de la même façon $S_V = \frac{S}{P}$. La grandeur s_V est définie, pour une certaine fréquence de modulation, pour un spectre de rayonnement donné et pour une température T_D du détecteur.

Y2) La constante de temps

Le temps de réponse τ d'un détecteur est défini comme le temps nécessaire pour que le signal en sortie atteigne 63 % de sa valeur finale, lorqu'il est soumis à un brusque changement d'éclairement.



La sensibilité à la fréquence de modulation v du signal optique est liée à la sensibilité à la fréquence 0 par la relation

$$s_{v}(v) = \frac{s_{v}(o)}{1 + 4 \pi^{2} v^{2} \tau^{2}}$$

Pour les basses fréquences de modulation $\nu \ll \frac{1}{2\pi \tau}$, la sensibilité devient indépendante de la fréquence, qui n'intervient donc plus dans la mesure de sensibilité.

> Y₃) <u>La puissance équivalente au bruit</u> (N.E.P. : Noise Equivalent Power).

La puissance équivalente au bruit permet de rendre compte de la quantité minimale de flux de rayonnement à fournir au détecteur pour obtenir un signal supérieur à son bruit propre. La mesure du signal devient difficile quand le rapport S/B tend vers 1. Avec un signal important F, l'expression de la sensibilité s'écrit :

$$s_v = \frac{V_s}{F} = \frac{V_b}{NEP}$$
 soit NEP = $F \frac{V_b}{V_s} = E.A \frac{V_b}{V_s}$

où

V_c : désigne la tension efficace due au flux F

V_b : désigne la tension efficace du bruit propre de la cellule, qui peut être due au flux correspondant au N.E.P.

E : l'Eclairement

A : la surface du détecteur

Le N.E.P. s'exprime en Watts.

On suppose dans cette relation que le signal électrique en sortie du détecteur est une fonction linéaire du signal optique d'entrée, ce qui est généralement le cas pour une grande dynamique de fonctionnement. Un détecteur est d'autant plus sensible, que son "N.E.P." est faible. Cependant, cette grandeur n'a de sens que si les conditions d'évaluation suivantes sont données :

- Nature spectrale du rayonenment incident R

- Fréquence de modulation v_m
- Bande passante Av de l'amplificateur connecté au détecteur.
- Surface A de l'élément sensible
- Température T_n de fonctionnement du détecteur.

On peut, dans certains cas, définir l'éclairement équivalent au bruit (N.E.I. : Noise Equivalent Irradiance) pour un système IR complet (en W cm⁻²).

Y4) La détectivité

La détectivité est une grandeur proportionnelle à la qualité du détecteur, car elle est définie comme étant l'inverse du N.E.P.

$$D = \frac{1}{N.E.P.} \quad (en \ \overline{W}^{-1})$$

La détermination du N.E.P. dépend des conditions de mesures définies précédemment; et doit être effectuée dans des conditions plus ou moins standardisées de reproductibilité (température, ν_m , polarisation électrique ...).

L'expérience montre que, pour la plupart des détecteurs, D décroit en sens inverse de la racine carrée de la surface A du détecteur et de la bande passante électrique Δv (si v_m est suffisamment grande pour éviter le bruit en 1/v), d'où la notation de détectivité spécifique :

D*
$$(\lambda_{\text{pic}}, \nu_{\text{m}}, \Delta \nu, T_{\text{B}}) = D\sqrt{A \Delta \nu} = \frac{\sqrt{\Delta \nu}}{\text{NEP}}$$

λ_{pic} : longueurd'onde où la réponse du détecteur est maximale en sensibilité.

Δv : bande passante électrique

avec

T_R : Température du corps noir.

Il convient de signaler que, lorsque le bruit propre du détecteur est très faible, la détection est limitée par le bruit de photons du flux incident, c'est à dire par le caractère aléatoire du débit de photons qui parviennent au détecteur. Celui-ci est dit "limité par le bruit de photons ou B.L.I.P. (Background Limited Infrared Photodetection).

Y5) Le domaine spectral de sensibilité:

Le domaine spectral de fonctionnement du détecteur impose le type de matériau constitutif de l'élément sensible. Les détecteurs thermiques présentent l'avantage de ne pas être sélectifs et d'avoir une réponse spectrale très étendue, sensiblement uniforme, au détriment de la sensibilité et de la rapidité (Fig. II.11). C'est en général la fenêtre placée devant l'élément sensible qui limite la réponse spectrale. Un détecteur pyroélectrique possède une détectivité spécifique D* égale à 6,5 10⁸ cm Hz^{1/2} W⁻¹. Enfin, il est parfois nécessaire d'ajouter une couche de noir de carbone pour augmenter l'absorption du rayonnement par l'élément sensible.

Les détecteurs quantiques sont spectralement plus sélectifs (Fig. 1.11), et possèdent des performances en sensibilité et rapidité bien meilleures. Celles-ci compte tenu de la modélisation de la courbe de réponse spectrale sous forme de rampe (6), sont limitées sur une bande de longueur d'onde faible. Il existe des détecteurs sensibles pour chaque domaine du spectre Infra-Rouge

Photodiodes	Ge	:	0,8	à	1,8	μm
Pb Se		:	2	à	5	μm
In Sb		:	3	à	5,5	μm
Hg Cd Te		:	2	à	14	μm
Pb Sn Te		:	2	à	12	μm

Les détecteurs tels que $Hg_{(1-x)} Cd_x$ Te ou $Pb_{(1-x)} Sn_{(x)}$, Te, photoconducteurs ou photovoltaiques présentent un maximum de sensibilité spectrale variant avec la concentration x en cadmium ou en étain (x = 0,2, D* maximum pour $\lambda_{pic} = 10 \ \mu$ m).



Figure 1.11. : Performance de détecteurs en fonction des limites du bruit de fond (Réf. 15).

Enfin, la température de fonctionnement conditionne fortement la détectivité et en déplace légèrement la distribution spectrale. Le tableau 2 suivant illustre ces caractéristiques pour trois types de détecteurs, un détecteur thermique TGS, un détecteur quantique M.C.T. et un bolomètre.

Détecteurs	R(λ)	τ	D* en cm Hz ^{1/2} W ⁻¹	^v modulation ^{en Hz}
TGS	0,1 à 300 µm	1 ms	109	15
мст	6 à 15 µm	10 ns	510 ¹⁰	900
Bolomètre	0,2à 40 µm	2 ms	10 ⁸	15

Tableau 2 : caractéristiques de quelques détecteurs.

Lors du choix d'un détecteur, il faut trouver le meilleur compromis entre la sensibilité et l'étendue spectrale désirée.

iv) Acquisition et traitement de données

Y) L'acquisition de données

Dès que l'énergie lumineuse est transformée en signal électrique, le traitement est plus facile. Après le capteur électrooptique, que constitue le détecteur, ce signal est amplifié, parfois filtré. Mais des difficultés peuvent apparaître car le filtrage analogique peut introduire des déphasages supplémentaires en fonction de la fréquence électrique. Un soin particulier doit donc être apporté à la réalisation de l'amplification afin de minimiser son bruit. Il faut, d'autre part, s'assurer que le mode de réjection en mode commun de l'amplificateur reste important, et que l'alimentation n'ajoute pas d'importantes fluctuations sur l'ensemble de la chaîne de mesure. Le signal analogique est ensuite numérisé, à l'aide d'un convertisseur analogique numérique (C.A.N.). Cet élément est très important, car il constitue, avec le détecteur, une limite physique à l'augmentation de sensibilité. Les caractéristiques les plus importantes en sont :

- la résolution, c'est à dire le nombre de bits pour effectuer une conversion d'une tension analogique en mot binaire.
- la vitesse de conversion essentielle pour les techniques de couplage chromatographique en phase gaz, et donnant par le théorème de Shannon; la vitesse maximum de déplacement.du miroir.
- les paramètres de linéarité, de dérives thermiques; Baghdadi et
 Coll (33) ont réalisé une étude sur les effets de nonlinéarité des
 C.A.N. où ils ont relevé une erreur allant jusqu'à 8 % sur l'amplitude des bandes due à une erreur sur le dernier LCS.B. ("Least
 Signifiant Bit" ou bit le moins significatif).

Les C.A.N. les plus utilisés en spectrométrie I.R.T.F. actuellement, ont 16 bits de résolution, une fréquence de conversion de 100 KHz (500 KHz en utilisation spécifique) et fonctionnant selon le principe de conversion par approximation successives. La longueur des mots du bus de données de l'ordinateur peut également influencer la sensibilité du système et limiter très vite l'intérêt de l'accu mulation et du moyennage des interférogrammes pour améliorer le rapport S/B. Longtemps limitée à 16 bits, et parfois 20 ou 24 bits, l'évolution de la micro et miniinformatique tend à développer l'utilisation des microprocesseurs ayant un bus de données de 32 bits, rendant notamment les techniques de soustraction de spectres trèsfiables (Figure 1.12).

B) Traitement de données

Afin d'obtenir un spectre, on applique un algorithme de Transformation de Fourier Rapide (TFR) sur l'interférogramme digitalisé, puis on fait le rapport entre le spectre simple faisceau de l'échantillon et celui de la référence pour obtenir le spectre en transmission du composé analysé. Avant d'effectuer l'opération de TFR, il est nécessaire d'effectuer deux opérations sur l'interférogramme :

- l'apodisation qui consiste à pondérer les différentes valeurs de l'interférogramme pour atténuer ou modifier la fonction d'appareil.
 Pour cela, il est possible d'utiliser différentes fonctions (34).
- la correction de phase car l'interféromètre, le détecteur, l'amplification et le filtrage électrique introduisent des déphasages rendant l'interférogramme asymétrique. Nous allons développer dans le paragraphe suivant les différentes méthodes de correction de phase.



Figure I.12. : Incidence de la longueur des mots sur la qualité d'un spectre de différence. Spectre d'une solution aqueuse de myoglobine 1% avec la bande d'absorption de l'eau éliminée par soustraction : - SP simple précision - DP double précision sur un ordinateur de 16 bits. (Enregistrement à 4 cm⁻¹ de résolution

et 400 balayages, l'amélioration du rapport S/B malgré la bande d'absorption de l'eau à 1640 cm⁻¹ est évidente (Réf. 4).

γ) Correction de phase

Y1) Origine du déphasage

Quelle que soit la cause de la déformation de l'interférogramme, son asymétrie devra être corrigée en déterminant une fonction de correction de phase et en l'appliquant sur le spectre de l'interférogramme selon la méthode retenue.

Le déphasage de l'interférogramme

enregistré sur un interféromètre à déplacement continu peut avoir différentes origines (35) :

- non coincidence du maximum échantillonné avec le maximum vrai pour x = 0
- mauvaise compensation dans un des bras de l'interféromètre dû à la lame compensatrice qui n'a pas l'épaisseur requise
- introduction de déphasages liés aux circuits électroniques
- dissymétrie de l'interférogramme augmentant avec la vitesse de déplacement du miroir.

La figure 1.13. représente un interférogramme déformé et l'une des causes des erreurs de phase : le décalage entre le maximum vrai et le maximum échantillonné.

γ₂) <u>Les différentes méthodes de</u> <u>correction de phase</u> : (36),(37

Dans le cas idéal, l'interférogramm

enregistré sur un spectromètre I.R.T.F. est une fonction symétrique par rapport à l'axe des y représentant l'intensité. Le spectre est obtenu à partir d'une transformation de Fourier en cosinus d'un seul bras de l'interférogramme :

$$B(\overline{v}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) e^{-j2\pi\overline{v} \cdot x} dx = 2 \int_{0}^{\infty} F(x) \cos 2\pi\overline{v} \cdot x dx \quad [1]$$
$$F(x) = 2 \int_{0}^{+\infty} B(\overline{v}) \cos 2\pi\overline{v} \cdot x dx \quad [2]$$

ou



a) Partie centrale d'un interférogramme du Polyéthylène. b) Déphasage dû au décalage du maximum échantillonné et du maximum vrai.

[5]

Figure I.13. : Distorsions d'un interférogramme lors de son enregistrement (Réf. 36).

Pratiquement, pour les raisons énoncées précédemment, l'interférogramme enregistré est asymétrique, et ne peut donner directement le spectre par une transformation de Fourier en cosinus. La fonction de phase $\phi(v)$ modifie les expressions |1 | et |2 |.

$$F'(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\overline{v}) e^{j \phi(\overline{v})} e^{j2\pi \overline{v} x dx} d\overline{v} \qquad [3]$$

 $= \int_{-\infty}^{+\infty} B^{*}(\overline{\nu}) e^{j2\pi\overline{\nu} \times dx} d\overline{\nu} \qquad [4]$

et $B^{i}(\overline{v}) = B(\overline{v}) e^{j\phi(\overline{v})}$

avec

F' : interférogramme asymétrique

B' : spectre avec les erreurs de phase

B : spectre sans les erreurs de phase.

- Calcul du spectre avec un interférogramme double (28), (38)

On peut obtenir un spectre à partir d'un interférogramme asymétrique en calculant le module de la transformation de Fourier d'un interférogramme double tel que :

$$\mathsf{B}(\overline{\nu}) = |\mathsf{B}'(\overline{\nu})| = \sqrt{\mathsf{B}_r^2(\overline{\nu}) + \mathsf{B}_i^2(\overline{\nu})}$$

avec

B_r: transformation en cosinus de l'interférogramme F'.
 B_i: transformation en Sinus de l'interférogramme F'.

Cependant ce procédé nécessite un temps d'enregistrement double pour obtenir les deux bras de l'interférogramme. Le bruit dans le spectre est positif et augmente au moins d'un facteur $\sqrt{2}$.

$$F'(x) = \int_{0}^{\infty} B(\overline{\nu}) \cos (2 \pi \overline{\nu} [x + \delta(\overline{\nu})]) d\overline{\nu}$$
$$= \int_{0}^{\infty} \left[B(\overline{\nu}) \cos 2 \pi \overline{\nu} \delta(\overline{\nu}) \cos 2 \pi \overline{\nu} x - B(\overline{\nu}) \right]$$
$$\sin 2 \pi \overline{\nu} \delta(\overline{\nu}) - \sin 2 \pi \overline{\nu} x d\overline{\nu}$$

La transformation de Fourier en cosinus de F'(x) donne $C(\overline{v}) = B(\overline{v}) \cos 2\pi \overline{v} \delta(\overline{v})$

et la transformation de Fourier en sinus :

 $S(\overline{v}) = -B(\overline{v}) \quad \sin 2 \pi \overline{v} \quad \delta(\overline{v})$

On peut donc calculer la fonction de phase à partir d'un nombre de points réduits autour du maximum, à partir du rapport :

 $\frac{S(\overline{\nu})}{C(\overline{\nu})} = - \tan 2 \pi \overline{\nu} \delta(\overline{\nu})$

Le spectre est obtenu par les relations

$$B(\overline{\nu}) = C(\overline{\nu})/\cos(2\pi\overline{\nu}\delta(\overline{\nu}))$$

ou alors par :

$$B(\overline{\nu}) = C(\overline{\nu}) \cos 2\pi \overline{\nu} \delta(\overline{\nu}) - S(\overline{\nu}) \sin 2\pi \overline{\nu} \delta(\overline{\nu})$$

Cette méthode (2) corrige efficacement les erreurs de phase linéaires, mais laisse des résidus sur la correction d'erreurs de phase non linéaires.

- Méthode de convolution ou méthode de Forman (40) (41)

Le spectre corrigé sans erreur de phase peut être obtenu en modifiant l'équation (5) :

$$B(\overline{\nu}) = B'(\overline{\nu}) e^{-j\phi(\overline{\nu})}$$
$$= e^{-j\phi(\overline{\nu})} \int_{-\infty}^{+\infty} F'(x) e^{-j2\pi\overline{\nu} x} dx$$

Lorsqu'on prend la transformée de cette expression, l'interférogramme correspondant au spectre sans erreur de phase apparaît comme le produit de convolution de l'interférogramme symétrique et de la fonction de phase $\phi(x)$

$$F(x) = F'(x) + \phi(x)$$

$$\phi(x) = T F^{-1} \left[e^{-j \phi(\overline{v})} \right]$$

avec

Cette méthode donne l'interférogramme symétrique et permet le calcul du spectre à partir d'une transformation en cosinus sur un bras de l'interférogramme.

Cette technique proposée par Forman possède une bonne efficacité pour corriger les erreurs de phase linéaires et non linéaires. Cependant lorsque la déformation est importante il faut itérer la procédure pour symétriser l'interférogramme.

Fan Shi Fu et al (36) ont développé une version nécessitant un interférogramme double et une seule convolution en cosinus. Avant d'effectuer le produit de convolution, il faut moyenner l'interférogramme et son symétrique par rapport à l'axe des y.

B. LE BRUIT ET LA SPECTROMETRIE I.R.T.F. (3)

a) Définitions (24)

Les différents bruits que l'on trouve sur un spectromètre se répartissent en deux espèces (Figure 1.14) :

- les bruits multiplicatifs : fluctuations de source, fluctuation de fond, dont l'intensité croît avec le signal.
- les bruits additifs : bruit de détecteur, d'amplification, bruit de digit, bruit de calcul, dont l'intensité est indépendante du signal.


Figure I.14. : Bruits additif et multiplicatif dans le cas simple d'un spectre d'émission large bande.

La mesure de spectre par Transformation de Fourier doit inclure les fluctuations dues aux bruits de diverses origines.

i) Le bruit de détecteur

C'est un bruit généré par le détecteur. Dans la plupart des cas de fonctionnement, ce bruit prédomine et conditionne la précision et la sensibilité des mesures. Il est très important de noter qu'il est insensible au niveau du signal de la radiation arrivant sur le détecteur, le niveau de bruit étant inchangé quelle que soit l'intensité du signal. L'interférogramme en I.R.T.F. représente un signal arrivant sur le détecteur, d'un domaine spectral souvent large, avec une variation d'intensité très importante lors du balayage.

Le bruit du détecteur a de multiples sources. Le détecteur reçoit l'énergie lumineuse comprenant le flux utile et le flux parasite ou rayonnement ambiant assimilable au corps noir à 290 K. A cette température, les fluctuations du signal optique sont négligeables devant le rayonnement ambiant. Dans le cas général, la source ultime de bruit est donnée par le B.L.I.P. à 290 K, dont la courbe est tracée sur la Figure I.11 pour un angle de vue de 2π stéradians. Cependant, cette condition idéale ne peut être atteinte que pour les photodétecteurs notamment du type photovoltaïque.

Le bruit d'un détecteur quantique résulte de la superposition de différents facteurs.

- Le bruit de génération-recombinaison (bruit G-R) est lié au principe de fonctionnement des photoconducteurs. Il définit la génération et la recombinaison aléatoire de charge libre résultant des interactions avec les vibrations des atomes dans la maille cristalline. Son évolution est donnée par l'équation :

$$V_n = R_d \quad i \left[\frac{2\tau \Delta v}{\overline{N} (1 + 4\pi^2 v^2 \tau^2)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

où

 \overline{N} : nombre moyen de porteurs de charge libres dans l'élément sensible.

- τ : durée de vie d'un porteur
- R_d: résistance du détecteur
- I : courant continu (d'c)
- Δv : bande passante électrique.

- Le bruit en 1/v (ou bruit de courant ou bruit de modulation) dont le mécanisme physique n'est pas très bien compris. Il a été observé pour des contacts non ohmique, à la surface et parfois à l'intérieur du cristal. Son évaluation est donnée par :

$$V_n \cong \left[\frac{l^2}{\nu \cdot A} \Delta \nu\right]^{1/2} Rc$$

I est le courant continu à travers l'élément sensible

A la surface du détecteur.

- Le bruit Johnson apparaît en raison du mouvement aléatoire des porteurs de charge libre dans l'élément sensible et les collisions qui en résultent avec les atomes du réseau cristallin. Comme le taux de déplacement dans les sites de ce réseau dépend de la température, le niveau de bruit Johnson en dépend :

$$V_n = \sqrt{4 k T_D R_D} \Delta v$$

où

T_D: température de l'élément sensible k : constante de bolzmann.

- Le bruit de grenaille ou bruit de Shot : la discrétion des paires électon-trou provoque le bruit de Shot lors de leur passage à travers la jonction p-n et correspond à l'émission aléatoire des électrons par effet thermoionique. Le bruit total dans un photoconducteur, suivant le principe de superposition est donné par :

$$V_{n \text{ total}} = \sqrt{(V_{n})_{\rho h}^{2} + (V_{n})_{\tau}^{2} + (V_{n})_{1/\nu}^{2} + (V_{n})_{G-R}^{2}}$$

Pour un photoconducteur, le bruit de grenaille n'existe pas car il n'y a pas de jonction p-n. Le spectre fréquentiel, somme de tous ces bruits est donné sur la Figure 1.15.



Figure I.15. : bruit d'un photoconducteur (Réf. 17).

ii) Bruit de photons :

Il provient de la source, et dépend du flux de photons en provenance d'une source thermique :

intensité = $\sqrt{(intensité moyenne flux source)}$

Ce bruit de photons détermine la précision ultime, la limite de la mesure. En infrarouge, il est très faible dans la plupart des cas, exception faite de l'observation d'une radiation de faible intensité avec un détecteur très sensible, à basse température, ceci rejoint ce qu'Hirschfeld (4) disait dans l'une de ses publications. Quand le D* du détecteur s'approche de la limite théorique du B.L.I.P., le détecteur devient sensible au bruit de photons. Dans le cas du bruit de fond de photons, se pose le problème d'un interféromètre chaud émettant une intense radiation IR vers le détecteur refroidi. Le signal vu par le détecteur est représenté Figure 1.16. Si le bruit résultant du spectromètre est lié aux fluctuations du fond lumineux, et non au bruit du détecteur, on peut y remédier en partie en augmentant le temps de mesure. Le problème du fond continu vu par le détecteur (5) a été soulevé récemment dans le couplage GC d'un spectromètre IR et présenté comme l'une des limites. Il s'ajoute le bruit de photons que l'on ne peut pas voir avec la plupart des détecteur IR, car ils ne sont pas assez sensibles.

iii) Bruit de fluctuation de source

C'est une lente dérive du niveau d'intensité à l'entrée de l'interféromètre. Il est proportionnel linéairement à l'intensité du signal. Il amène une dégradation du spectre, car il affecte l'information de l'interférogramme.

Comme le bruit de digit, on peut supprimer son effet par compensation en agissant sur les paramètres suivants :

- "ratio recording"
- balayage rapide
- modulation interne.

On peut supprimer (19) cette dérive en effectuant une régulation de la source en se calant sur une plus haute fréquence. Si on régule sur $2\mu m$, près du maximum d'émission, ainsi on obtient une très bonne stabilité pour les plus grandes λ .

iv) Bruit de digit :

Il correspond au dernier quantum du convertisseur analogique numérique. Si l'on a q bits, et une tension d'entrée pleine échelle, maximum, V_{PF}, alors la quantification du dernier digit correspond à

 $\Delta = LSB = \frac{V_{PE}}{2^{q}} \cdot Lorsqu'on digitalise une tension V on ne peut mieux la con$ $naître qu'à <math>v_{0-}^{+}$ 1/2 LSB. En numérisant le signal on introduit une erreur, qu'on appelle limite de digit, qui se répartit après transformation comme une fluctuation aléatoire dans le domaine spectral. Sa déviation standard est donnée par :



Figure I.16. : Bruit de fond de photons (Background photon noise) d'un interféromètre (Réf. 24).

Le bruit de digit, ajouté après transformation dans le spectre calculé, n'affecte fortement la résolution et la qualité du spectre, que dans le cas où le bruit de détecteur est inférieur au bruit de digit (42). Généralement, pour ne p avoir une dégradation de l'information, Griffiths | 12 | recommande d'utiliser les deux derniers bits du convertisseur pour digitaliser le bruit.

b) Règles de fonctionnement du spectromètre

Les conditions optimales de fonctionnement sont obtenues lorsque le bruit du détecteur prédomine les autres sources de bruits, car il est indépendant du signal reçu par le détecteur.

Sans signal

Avec signal

Figure I.17. : Bruit de détecteur

De plus, le bruit du détecteur dominant est la condition à remplir pour avoir la réalisation de l'avantage Multiplex. Si le bruit est non limité par le bruit de détecteur, celui du spectromètre n'est pas indépendant du niveau du signal (43) et les calculs sur l'avantage de Felgett cessent d'être valablespour des signaux limités par un bruit de photons proportionnel à: v signal total et par des fluctuations liées aux bruits multiplicatifs (13).

La TF propage uniformément le bruit à travers tous les éléments spectraux et peut annuler l'avantage de Felgett (42), comme par exemple, dans le cas du signal limité par le bruit de grenaille qui augmente avec N. En pratique, ce dernier est rarement limitatif, sauf dans des cas particuliers comme l'utilisation de détecteurs cryogéniques avec des sources chaudes et une optique ayant une haute transmission.

c) Autres sources de bruits en I.R.T.F.

D'autres bruits ou erreurs peuvent être introduits lors de l'enregistrement d'un spectre :

- erreurs dans les intervalles d'échantillonnage pouvant entraîner des pics parasites aléatoires lors de l'enregistrement d'un interférogramme avec impossibilité d'échantillonner aux bons endroits, et entraînant un décalage du maximum (24).

- erreurs liées à la troncation dans le calcul de la TFR et effets du caractère fini de l'enregistrement sur le bruit (24).

- correction de phase

- caractéristiques finales du bruit dans les mesures I.R.T.F. en tenant compte du flux de la purge et des gradients thermiques dans l'interféromètre.

- Limite des caractéristiques des C.A.N. commerciaux amenant le problème de la dynamique d'amplitude et du S/B limité en pratique par le bruit de digit dû à la résolution finie du convertisseur. Hirschfeld (4). signalait qu'il serait intéressant d'avoir un convertisseur 20 bits, pour effectuer des mesures quantitatives précises. Ce souhait est aujourd'hui proche d'être réalisé.

II - LES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DEFINISSANT LA SENSIBILITE D'UN SPECTROMETRE I.R.T.F.

A. EVALUATION DE LA SENSIBILITE DU SPECTROMETRE (44)(45)

a) <u>Définition</u>

La limite de sensibilité d'un spectromètre I.R.T.F. est théoriquement donnée par le rapport Signal sur Bruit (S/B, encore noté I/A1). Expérimentalement, ce rapport est donné par l'inverse du niveau de bruit dans une ligne de base 100 %. Celle-ci est obtenue par le rapport entre deux spectres source enregistrés sur le spectromètre, sans échantillon. Dans la littérature, ce rapport donne en réalité le niveau minimum de signal en transmission (ou absorbance) que l'on peut espérer atteindre avec S/B égal à 1, ceci pour des conditions précises de résolution, d'apodisation de temps de mesure et de type de détection utilisée. Le niveau de bruit dont on déduit la limite de sensibilité expérimentale, est évalué à partir du bruit crête-crête dans la ligne de base 100 %. Dans notre travail, les concentrations minimales correspondront à des bandes spectrales ayant un rapport S/B égal à 2.

b) Evaluation de la sensibilité selon Mattson (44) (12)

Pour évaluer le rapport S/B d'un spectromètre, il faut tenir compte de l'énergie émise par la source, du temps d'observation, de l'efficience du spectromètre, des caractéristiques du détecteur, le NEP, et de la résolution $\Delta \overline{v}$. Au mieux, la relation reliant la résolution à la différence de marche est $\Delta \overline{v} = 1/_{\Delta \max}$, Δ_{\max} retard maximum de l'interféromètre. Le rapport S/B, ou sensibilité l/ Δl , peut être évalué de la façon suivante :

$$I/\Delta I = S/B = \frac{U_{\nabla}(T) \cdot \theta \cdot t^{1/2} \eta}{N.E.P. \times \Delta_{max}}$$

 $U_{\overline{v}}$ (T) est le terme d'émission du corps noir ou terme de densité spectrale d'énergie du corps noir qui s'exprime suivant :

$$U_{\overline{v}}(T) = \frac{c.\overline{v}^3}{\exp(-C_2 \overline{v}/T) - 1} = \frac{2 h c^2 \overline{v}^3}{\exp(h c \overline{v}/kT) - 1}$$

avec $C_1 = 2 h C^2$ et $C_2 = h C/k$, h constante de Planck, k constante de Bolzmann, C vitesse de la lumière.

- θ : étendue de faisceau du spectromètre
- t : temps d'observation

1

 η : efficience du spectromètre, elle est évaluée par le produit des efficiences des composants du spectromètre :

$$\eta = \eta_0 \times \eta_s \times \eta_M \times \eta_D$$

- où
- η_{o} : rendement de l'optique donné par le coefficient de réflexion du miroir.
- n_s : efficience de la séparatrice.
- η_{M} : efficience de la modulation
- n_D : rendement du détecteur (rendement quantique pour un photodétecteur ou absorption du rayonnement pour un détecteur thermique.

L'expression de la sensibilité devient, en l'exprimant de façon différente (44) :

$$S/B = I/\Delta I = \left[\frac{t}{N.E.P.(\nu,\overline{\nu})}\right] \left[\frac{2 hc^2 \overline{\nu^3}}{exp (\frac{hc}{\nu}) - 1}\right] (A \Omega) \cdot \Delta \overline{\nu}/\eta$$

On peut constater l'équivalence des deux relations si $\Delta \overline{v} = 1/\Delta_{max}$ sinon $\Delta \overline{v} = (1/2 \Delta_{max})$. Expérimentalement, on peut considérer comme une bonne évaluation, le rapport S/B obtenu dans une ligne de base 100 %.

Dans un article établissant une comparaison entre les spectromètres dispersifs et les spectromètres I.R.T.F. Griffiths, Sloane et Hannah précisent que le bruit d'un spectromètre I.R.T.F. varie de façon identique à la résolution, alors que le bruit a une fréquence beaucoup plus faible que la largeur de fente pour un dispersif. Ceci impose un S/B de 3 au minimum pour la détection de traces sur un spectromètre I.R.T.F. Hirschfed considère qu'un rapport de S/B est nécessaire pour pouvoir effectuer des mesures quantitatives, alors que dans le cas des dispersifs un S/B de 2 est suffisant.

B. LA DYNAMIQUE D'AMPLITUDE (D.A.)

a) Le problème de la dynamique d'amplitude

Le maximum de l'interférogramme, obtenu pour un retard de phase nul ($\delta = 0$) représente la somme des amplitudes de toutes les fréquences avec un S/B très élevé | 1 | dans le cas d'un corps noir ou d'une source étendue comme le globar. Par contre, ce rapport S/B peut être bas pour les régions écartées du point de retard 0. Il faut optimiser l'amplification qui se trouve devant le convertisseur pour obtenir la meilleure conversion possible des ailes de l'interférogramme sans avoir un maximum hors échelle. Ceci a pour conséquence de limiter la précision (3) sur la conversion à un intervalle compris entre + 1/2 V'_{AD} et - 1/2 V'_{AD} où V'_{AD} est le niveau de tension correspondant au dernier quantum du convertisseur, soit V'_{AD} = $\frac{V}{Dleine}$ échelle le nombre de bits du convertisseur. Griffiths | 1 | 2^{q} mentionne que les deux informations spectrales suivantes sont dégradées lorsque la résolution du C.A.N. est insuffisante :

- la résolution en fréquence
- l'intensité.

L'effet d'une résolution du C.A.N. insuffisante est mis en évidence pour des spectres d'absorption. Cette précision est définie indépendamment du niveau de bruit, et cette erreur sera elle-même intégrée lors du calcul de TFR comme du bruit. Ce bruit de digit est lié au problème de la dynamique d'amplitude (1)(4)(40). Il ne sera donc pas possible de visualiser une variation de signal inférieure à cette valeur. La limite de la dynamique d'amplitude en I.R.T.F. vient des caractéristiques des C.A.N. commerciaux (3) dont la résolution est limitée à 16 bits (dont 1 bit de signe). Ce problème serait quasiment résolu avec un convertisseur de 20 bits, convertisseur pas encore assez fiable dans l'état actuel de la technologie. Différents artifices que nous développerons dans la suite de ce mémoire, parfois spécifiques à la spectroscopie I.R.T.F. sont utilisables pour résoudre ce problème lorsqu'on veut visualiser de faibles bandes d'absorption étant donné que les spectromètres sont généralement optimisés pour la détection de fortes absorptions (4). La détection de bandes de très faible absorption est donc difficile à réaliser en utilisant l'interféromètrie en spectroscopie d'absorption, car la dynamique d'amplitude représente l'une des principales difficultés : on doit faire une conversion analogique digitale d'un signal faible superposé à un signal fort.

b) Evaluation d'une limite : relation entre S/B et D.A.

Griffiths |9| définit l'échelle dynamique comme le rapport de l'intensité du signal à $\delta = 0$ sur la racine carrée du niveau moyen de bruit. L'ordre de grandeur pour l'interférogramme d'un corps noir, généré par un interféromètre de Michelson et détecté par un bolomètre pour infrarouge moyen est de 10^4 . Dans l'état actuel, la résolution des C.A.N. est de 15 bits + bit de signe, soit 16 bits, soit $\frac{1}{2}2^{15}$ (32768 niveaux). Dans le cas d'une échelle dynamique de l'interférogramme de 10000 on a uniquement les deux derniers bits pour digitaliser le bruit. Si la dynamique d'entrée diminue une partie de l'information réelle de l'interférogramme serait perdue. Nous reviendrons sur ce point important de l'échantillonnage de l'interférogramme et du bruit de digit.

Griffiths, dans son ouvrage, donne deux façons d'évaluer la dynamique d'amplitude de l'interférogramme, soit à partir du S/B et du nombre d'éléments spectraux, soit à partir de la méthode de Perry et coll (46).

Dans le premier cas, une bonne approximation de l'échelle dynamique de l'interférogramme est :

> Echelle dynamique interférogramme = $\sqrt{N \times S/B}$ N, nombre d'éléments spectraux = $\frac{(\overline{v} \max - \overline{v}\min)}{\Delta \overline{v}}$

Selon la méthode de Perry et Coll, la dynamique d'amplitude nécessaire pour détecter une faible bande d'absorption est déterminée par le rapport :

D.A. =
$$\frac{\sigma_b}{\alpha \sigma_s}$$

où

où

 $\sigma_{\mathbf{b}}$: largeur d'émission de la source à 50 % du maximum d'énergie.

α : coefficient de l'énergie absorbée par l'échantillon.

 $\sigma_{\rm e}$: largeur à mi hauteur de la raie.

Ainsi, pour un rapport de 5.10^5 , une échelle dynamique de 2^{19} , soit 19 bits de résolution pour un C.A.N., est nécessaire pour détecter la bande d'absorption. Comme cette dynamique est bien au-delà de la linéarité de la plupart des détecteurs, il faut réduire σ_b par filtrage optique, ou par accumulations. C'est ce que nous avons réalisé en construisant un compartiment qui sera décrit dans le chapitre III. L'étude de la linéarité des détecteurs I.R. nous permettra de vérifier les courbes de réponse et de situer leur point de fonctionnement réel.

C. LIMITE DE SENSIBILITE : N.E.S.R. (1)

Le N.E.S.R. est une relation qui définit le rayonnement spectral équivalent au bruit (Noise Equivalent Spectral Radiance). Il exprime la densité spectrale d'énergie pour laquelle S/B = 1, pour une combinaison interféromètre détecteur. Il est défini comme suit (1) :

N.E.S.R. = N.E.P.
$$\frac{\Delta \max}{\theta_{0.\eta, t} t^{1/2}}$$

$$= \frac{\Delta \max}{D^*. \theta.\eta.t^{1/2}}$$

Cette grandeur permet d'évaluer les performances du spectromètre compte-tenu des conditions opératoires comme la résolution ou le temps de mesure mais également des paramètres instrumentaux sans tenir compte de la température de la source. On peut ensuite retrouver le rapport S/B du spectromètre à l'aide de la relation suivante :

$$S/B = \frac{U_{\nu}(T)}{N.E.S.R.}$$

On peut illustrer ces formules dans le cas d'un spectromètre I.R.T.F. à balayage rapide, équipé d'un détecteur T G S de 2 mm dont la détectivité spécifique D* est de $10^9 \text{ W}^{-1} \text{ cm Hz}^{1/2}$. La sensibilité globale du système n est de 0,1 et la durée de la mesure est de 900 s. On obtient N.E.S.R. = 2,210⁻⁴ W/Sr cm² cm⁻¹. Connaissant le rayonnement de la source assimilée à un cops noir, on peut évaluer S/B ; si la température de la source est de 150°C, on a U_{1000} (423) = 410⁻⁶ W/Sr cm² cm⁻¹ et S/B = 180.

Le paramètre le plus important dans l'expression du NESR est l'étendu optique, définie de façon générale par $\theta = A \Omega$, et surtout la détermination de sa li pratique. Elle est définie de face. On peut considérer 3 cas avec les valeurs des ét dues de faisceau de l'interféromètre θ_1 et celle du détecteur θ_D , selon que l'une supérieure ou égale à l'autre.

Dans un premier cas, si $\theta_{|} < \theta_{D}$, l'étendue de faisceau du spectromètre est limitée par l'angle maximum autorisé par le faisceau sur l'interféromètre qui est défini par la relation :

$$\alpha_{max} = (\frac{\Delta \overline{\nu}}{\overline{\nu}max})$$
 selon Griffiths

L'angle solide du faisceau à travers l'interféromètre est donné par :

$$\Omega_{\parallel} = 2\pi \left(\frac{\Delta V}{\nabla max}\right)$$

et l'étendue de faisceau vaut :

$$\theta_{\parallel} = \frac{2\pi A_{\rm M} \Delta \overline{\nu}}{\overline{\nu} max}$$

où A_M est la surface des miroirs de l'interféromètre. On se trouve dans ce cas pour les enregistrements de spectres haute résolution.

Dans le deuxième cas, si $\theta_1 > \theta_D$, la contrainte physique de l'optique, plus particulièrement la taille du détecteur et la focale f du condenseur devant le détecteur déterminent l'étendue limite notée θ_D et définie par :

$$\Theta D = A D \Omega D$$

où

A_D : représente la surface du détecteur

 Ω_{D} : l'angle solide du faiceau focalisé sur le détecteur.

Cette configuration est communément rencontrée pour des mesures à basse résolution où une grande étendue est permise par l'interféromètre.

Lorsque $\theta_{\parallel} = \theta_{D}$, on dit que l'optique est adaptée en étendue de faisceau. Ce cas représente la meilleure condition opératoire pour n'importe quel spectromètre à T.F., car le détecteur est exactement couvert par l'image de la source alors que le faisceau passe à travers l'interféromètre avec l'angle solide maximum autorisé. Cependant, il est préférable de laisser θ_{\parallel} légèrement supérieur à θ_{D} , afin de couvrir entièrement le détecteur et éviter les problèmes d'alignement optique et d'effet de bord sur la surface de l'élément sensible du détecteur.

En conclusion de ce paragraphe, nous possédons maintenant plusieurs relations numériques qui relient les différents composants du spectromètre afin d'évaluer rapidement avec une bonne approximation les possibilités d'un spectromètre I.R.T.F. en terme de sensibilité et de dynamique d'amplitude du signal à mesurer. Il serait intéressant d'extrapoler la sensibilité théorique du spectromètre afin de caractériser en terme photométrique la bande d'absorption minimale observable.



Figure I.18. : Etendue de faisceau constante (Ref. 1). a) Spectre simple faisceau de la vapeur d'eau à une résolution de 4 cm⁻¹ et 2 cm⁻¹ b) 100 % source b₁) résolution 4 cm⁻¹, 1 balayage, b₂) résolution 2 cm⁻¹, 2 balayages



Figure I.19. : Etendue de faisceau variable (Réf. 1)

100 % source avec des résolutions différentes. Les niveaux de bruit sont identiques pour 4 balayages et 2 cm⁻¹ de résolution et 0,5 cm⁻¹ de résolution avec 256 balayages.

III - EVALUATION DES PARAMETRES D'ENREGISTREMENT SUR LE NIVEAU DE BRUIT

Lors de l'enregistrement d'un spectre, le spectroscopiste doit choisir un certain nombre de paramètres selon l'échantillon et le niveau de sensibilité requis. La résolution, le temps d'enregistrement et la fonction d'apodisation influent sur le niveau de bruit d'une mesure et de la ligne de base 100 %. Ces divers points sont détaillés dans les deux paragraphes suivants. Ensuite, le diaphragme doit être ajusté en fonction de la résolution et du nombre d'ondes maximum \overline{v}_{max} . L'opérateur choisit le nombre de points autour du maximum pour la correction de phase selon la méthode de Mertz, ainsi que le nombre de points nuls (ou "zero filling") que l'on met après l'enregistrement pour une interpolation lors du calcul de T.F.R.

A. REGLE DE FONCTIONNEMENT SELON LA DEFINITION DU N.E.S.R. (1)

La relation quantitative entre S/B, la résolution et le temps de mesure est très facilement mise en évidence en utilisant l'équation exprimant le N.E.S.R. Pour tout spectromètre classique ou spectromètre à T.F, le rapport S/B est proportionnel à \sqrt{t} pour un spectre mesuré à une résolution donnée et en conséquence, il en est de même pour N.E.S.R. Pour changer le temps de mesure avec un interféromètre à balayage rapide, on peut modifier :

- la vitesse de balayage du miroir en veillant à accorder la fréquence de coupure v_c des filtres électroniques.

- le nombre de balayages pour moyenner, soit l'interférogramme, soit le spectre calculé par TF sur chaque interférogramme. Le moyennage spectral présente l'avantage d'une dynamique d'amplitude plus faible. Le rapport S/B augmente de \sqrt{N} , N étant le nombre d'accumulations, c'est à dire si S/B croit d'un facteur 2, il faut multiplier le nombre d'accumulations par 4.

L'effet de la différence de N.E.S.R. sur le rapport S/B du spectre doit être examiné aussi bien pour une étendue optique constante que pour une étendue variable.

a) Cas de l'étendue constante : $\theta_1 > \theta_D$

Nous allons examiner l'augmentation de résolution à vitesse constante. Prenons par exemple l'augmentation de Amax d'un facteur 2, dans ce cas, t est aussi multiplié par 2. Comme la grandeur N.E.S.R. est proportionnelle

à $\Delta_{max}/t^{1/2}$ elle augmente donc de 2. Si on veut garder le même N.E.S.R., il faut multiplier par 4 le temps d'enregistrement de l'interférogramme. Cette règle a été vérifiée avec un spectromètre F TS 14 Digilab fonctionnant avec une étendue constante. Sur la figure 1.18, deux spectres à 2 et 4 cm⁻¹ de résolution sont représentés, il faut deux fois plus d'accumulations (temps de mesure x 2) pour avoir le même niveau de bruit.

b) Etendue de faisceau variable ($\theta_1 < \theta_D$)

Les mêmes règles sur le N.E.S.R. s'appliquent, mais le signal arrivant sur le détecteur diminue quand $\Delta \overline{v}$ augmente. Prenons l'exemple suivant, si $\Delta \overline{v}$ augmente d'un facteur 2, l'angle solide du faisceau à travers l'interféromètre et, en conséquence, le signal sur le détecteur doit être réduit d'un facteur 2 selon la relation donnant l'angle maximum autorisé du faisceau sur l'interféromètre $\alpha_{max} = (\frac{\Delta \overline{v}}{\overline{v}_{max}})^{1/2}$. Le temps de mesure doit être augmenté d'un facteur $2^2 = 4$ par rapport au cas de l'étendue de faisceau constant, ce qui entraîne un temps de mesure multiplié par 16, afin de garder le même rapport S/B. L'exemple de la figure 1.19 illustre cette règle. Finalement, la relation de N.E.S.R. est la même pour les spectromètres dispersifs et I.R.T.F. dans ce cas où la sensibilité diminue toujours quand la résolution augmente.

c) Détection de bandes

L'incidence des règles de fonctionnement sur la détection des bandes d'absorption d'un composé est très importante et change selon la largeur des bandes à mi-hauteur et la configuration dans laquelle le spectromètre fonctionne en étendue de faisceau.

Dans le cas d'une bande de faible absorption et de largeur à mi hauteur étroite, l'intensité de la bande d'absorption augmente avec la résolution, et vaut A % pour une résolution de 4 cm⁻¹ et 2 A % pour une résolution de 2 cm⁻¹. On considère que l'on a un niveau de bruit B égal à x % dans le spectre mesuré avec $\Delta \overline{v} = 4$ cm⁻¹. Etudions l'évolution du rapport S/B (ou l'intensité sur bruit I/N). Dans le cas d'un interféromètre à étendue variable, on a une perte de sensibilité lorsque la résolution augmente. Le rapport S/B diminue passant de A/x à A/2 x

Dans le cas où l'étendue de l'interféromètre est constante, on a une légère amélioration du rapport S/B qui passe de A/x pour une résolution de 4 cm⁻¹ à 2 A/x pour une résolution de 2 cm⁻¹, avec le même nombre d'accumulations. Si la bande mesurée possède une largeur à mi hauteur importante par rapport à la résolution, une telle amélioration n'est pas observée car l'intensité n'augmente pas avec $\Delta \overline{v}$. Dans ce cas, on a le maximum de sensibilité selon Pickett et Strauss (52) avec les mesures basses résolutions, tel que $\Delta \overline{v}$ soit égal à la largeur à mi hauteur. En réalité, il est nécessaire de prendre une résolution un peu plus élevée, surtout si le bruit a la même période. L'augmentation du temps de mesure qui en découle apporte une interprétation plus certaine. Cette méthode n'est pas utilisable pour les gaz et les spectres avec des bandes très étroites.

B. INCIDENCE DE L'APODISATION SUR LA SENSIBILITE DU SPECTROMETRE

Avant de poursuivre, rappelons qu'une fonction d'apodisation est une fonction de pondération multiplicative appliquée à l'interférogramme pour atténuer les effets d'un enregistrement limité entre -L et +L. La fonction d'appareil est obtenue par transformation de Fourier de cette fonction d'apodisation ; son appplication dans le domaine spectral nécessite un produit de convolution.

a) Exemple (1)

On suppose que le spectromètre fonctionne avec une étendue de faisceau constante. Nous allons comparer le niveau de bruit B, le temps de mesure t_m et la résolution $\Delta \overline{v}$ entre deux fonctions d'apodisation. La première est une fonction rectangulaire, c'est à dire la fonction d'appareil, et l'autre une apodisation triangulaire. Dans le cas des enregistrements 100 %, le bruit obtenu avec une fonction rectangulaire est $\sqrt{2}$ fois plus important que le bruit obtenu avec une apodisation triangulaire. Comme on peut le voir sur la Figure 1.20, le temps de mesure est mutiplié par deux dans le premier cas. Cependant, l'apodisation triangulaire diminue la résolution d'environ 50 %. En conséquence, pour garder la même résolution, le temps de mesure est multiplié par 2, car δ passe de $1/\Delta_{max}$ à 1/2 Δ_{max} . Un compromis doit être trouvé entre une baisse de bruit de $\sqrt{2}$ avec une fonction d'apodisation triangulaire et une baisse de résolution de 50 %, gênant pour les bandes d'absorption de largeur à mi hauteur faible.

b) Critère de choix des fonctions d'apodisation

Ces fonctions ont été largement étudiées dans la littérature et plus particulièrement par A. S Filler (47), R.H. Norton et R. Beer (48). Quatre critères sont employés pour les distinguer.

- la largeur à mi hauteur comparée à la fonction Sinc (c'est à dire le cas non apodisé. On le définit par le rapport W/W_o .

- la hauteur absolue du maximum secondaire le plus important comparée à celle d'un Sinc, mesuré par | h/ho|

- la rapidité de la convergence des maxima secondaires vers 0. Ce critère est important lorsqu'on applique la correction de la fonction d'appareil sur un spectre calculé afin de diminuer le temps de calcul.

- Le degré de destruction de l'indépendance statistique des points spectraux apodisés. Les zéros de la fonction d'appareil apodisée doivent être le plus près possible de ceux de la fonction Sinc pour diminuer l'altération de l'indépendance des points.

De façon générale, on effectue une première sélection à l'aide des critères 1 et 2, en représentant un diagramme de Filler $|h/ho| = f(W/W_0)$ (voir figure 1.21.). Norton et Beer ont étudié les fonctions représentées sur ce diagramme, qui se trouve sur la limite théorique représentant le compromis entre résolution et diminution de l'intensité des pics secondaires.



Figure I.20 : Effet de l'apodisation (Réf. 1).

- a) Spectre simple faisceau calculé à partir d'interférogrammes enregistrés avec la même différence de marche (Res = 2 cm⁻¹) calculé avec une fonction triangulaire (al) et une fonction rectangulaire (a2).
- b) 100 % avec la même résolution

Le 100 % en (b1) est calculé avec une apodisation triangulaire et 1 balayage. Le 100 % en (b2) est calculé avec une apodisation rectangulaire et 2 balayages pour obtenir le même rapport S/B.



Largeur à mi-hauteur normalisée (W/W_o)

Figure I.21. : Diagramme de Filler pour les fonctions d'appareils optimales (Beer-Norton) la ligne représente la limite de h/h_o pour une valeur de W/W_o (Réf. 48).

Tableau	3	:	Largeurs	spectrales	des	fonctions
			d'apparei	ils en mode	ampl	litude.

	Largeur spectrale à					
Fenêtre s	50 %	10 응	18	0,1 %	0,01 %	
	du pic central					
Rectangle Blackman-Harris,3 term Blackman-Harris,4 term Gaussian Hamming Kaiser-Bessel Kaiser-Bessel,4 term	0,6 1,1 1,3 1,3 0,9 1,3 1,2	2.7 1.9 2.3 2.3 1.5 2.2 2.1	31,2 2,6 3,1 3,3 1,9 3,0 2,7	> 32 2,8 3,6 4,1 > 32 3,4 3,0	> 32 > 32 3,8 18,5 > 32 3,6 5?7 > 32	

Norton et Beer ont étudié des fonctions I_0 , I_1 , I_3 et I_3 très proches de la limite théorique donnée par l'équation :

$$Log_{10}$$
 | h/h | ~ 1,39 - 1,40 | (W/W) - 5,97 (W/W)²

Cette limite est représentée sur la figure 1.21. par la courbe en trait plein. Aucune des fonctions proposées par A.S. Filler n'atteint cette limite (47) (48). Les fonctions I_1, I_2 , et I_3 constituent un bon compromis selon les 4 critères définis précédemment. Plus récemment, J.P. Lee et M.B. Comisarov (49) ont étudié les fonctions d'apodisation selon le critère d'amplitude pour la spectroscopie de façon générale en introduisant un terme d'amortissement (surtout valable pour la spectroscopie RMN, car en spectroscopie Infra-Rouge, cet amortissement est nul). Leur étude consiste à étudier les fenêtres qui produisent le moins d'interférences dans la détection d'un pic faible en intensité qui est adjacent à un pic important. Les fonctions sont classées en fonction de la dynamique d'amplitude spectral possible. Le tableau II résume les principaux résultats correspondant au cas non amorti. La fenêtre de Hamming (ou Happ Genzel) est bien adaptée pour une dynamique d'amplitude de 100 : 1, car la largeur à 1 % l'intensité du pic central est faible. La fonction en trois termes de Blackmann Harris permet un rapport 1000 : 1 entre un signal fort et un signal faible et la fenêtre de Kaiser Bessel un rapport 10 000 : 1. L'apodisation affecte d'autres paramètres. La sensibilité ou S/B est affectée d'un facteur 20 % pour l'ensemble des fenêtres en comparaison à la fenêtre rectangulaire (3). En atténuant les pics secondaires de la fonction d'appareil rectangulaire, les fonctions d'apodisation qui améliorent le rapport S/B, entraînent un élargissement de la largeur à mi hauteur de la raie. Enfin, le choix d'une fonction d'apodisation influe fortement la soustraction de spec tres en introduisant éventuellement des aberrations dans les bandes d'absorption. Les artéfacts introduits varient de 0,8 à 0,1 et 0,05 unités d'absorbance respective ment par une fenêtre triangulaire, rectangulaire et de Happ-Genzel, qui apparaît comme la meilleure des trois.

En conclusion, le choix d'une fonction d'apodisation n'est pas très aisé et doit être étudié avec attention. Il ne faut pas négliger la dépendance statistique (48) entre les points en utilisant une fenêtre. Avec une fonction rectangulaire, si l'échantillonnage est correct, on considère que l'on a indépendance statistique des points. L'évolution de la sensibilité théorique et expérimentale de l'appareil est ainsi plus précise. La fonction d'apodisation rectangulaire ne constitue pas le plus mauvais choix. Donc, l'analyse critique que nous avons essayée de développer tout au long de ce chapitre nous a permis de montrer que bien des paramètres sont à prendre en compte pour aboutir au but que nous nous sommes fixés, c'est à dire l'amélioration de la sensibilité d'un spectromètre I.R.T.F. Dans la partie optique, chaque élément joue un rôle actif dans l'obtention de l'interférogramme et en se référant à notre étude sur les bruits, il nous semble que l'on peut espérer obtenir l'amélioration de la détection et un gain important en sensibilité. Le traitement de l'interférogramme pour obtenir le spectre n'est pas non plus à négliger, car il modifie fortement l'information digitalisée après le préamplificateur de la détection. Le travail que nous avons réalisé a donc été entrepris sur ces bases de départ, mais avant de l'exposer, nous montrerons au chapitre II toutes les études déjà entreprises pour améliorer la sensibilité des mesures effectuées en spectrométrie I.R.T.F.

Avant de conclure ce chapitre, nous voulons encore insister sur le fait que le choix des paramètres d'enregistrement doit être opéré avec circonspection selon le produit à analyser. Il faut veiller à trouver un bon compromis entre la résolution, le temps de mesure, la fonction d'apodisation, pour tirer le maximum de performances de la chaîne de détection. Notons que le paramètre de remplissage de 0 ou "zero filling" sera toujours fixé à 2, et n'interviendra pas dans la suite de notre travail.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

P.R. Griffiths, "Chemical Infrared Fourier Transform spectros-(1)copy, Chemical analysis collection, Vol. 43, Ed. Wiley Interscience, 1975. (2) G.A. Vanasse and H. Sakai, "Fourier Spectroscopy", p. 259, collection progress in Optics vol. 6 , Ed. E. Wolf, North Holland, 1967 (3)J. Chamberlain, the principles of interferometric spectroscopy, Ed. J. Wiley, 1979. T. Hirschfeld, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol. 2 (4) Ed. Ferraro et Basile, 1979 R. Treffers, Applied Optics, 16, nº 12, p. 3103, 1977. (5) M. H. Tai and M. Harwitt, Applied Optics, 15, nº 15, p. 2664, (6)1976. M. H. Tai and M. Harwitt, Applied Optics, 11, nº 16, p. 3071, (7) 1971. (8) T. Hirschfeld, Applied Optics, 16, nº 12, p. 3070, 1977. (9) P.R. Griffiths, H. J. Sloane, and R. W. Hannah, Applied Spectroscopy, 31, nº 6, 1977. (10)J.A. Decker, M. Harwitt, "modulation technique in spectrometry", p. 101, collection Progress in Optics, Vol.12, Ed. E. Wolf, North Holland, 1974. (11)T. Hirschfeld, Applied Spectroscopy, 30, n° 2, p. 234, 1976. T. Hirschfeld, Applied Optics, 31, nº 5, p. 471, 1977. (12)K. Körner and A. Röseler, Infrared Physics, 23, nº 6, p. 297, (13)1983. T. Hirschfeld, Applied Spectroscopy, 39, n° 6, p.1086, 1985. (14)(15) G. Gaussorgues, "La thermographie Infra-Rouge", Ed. Tec et Doc. Lavoisier, 1984. R. A. Smith, F.E. Jones, R.P. Chasmar, "The detection and mea-(16)surement of Infrared radiation", 2^d Edition, Oxford University press, 1968. (17)Infrared Handbook, Office of Naval Research Department of the Navy, Arlington, U.A., Ed. W.L. Wolfe and G.J. Zissis.

(18)	A.A. Kwitbof, "Modern light Source" advanced optical techniques edited by A.C.S. Van Heel North Holland, 1968?
(19)	A.E. Martin, Infrared interferometric spectrometers, coll. Vibra- tionnal spectra and structure, Vol. 18, Ed. J. R. Durig, Ed. Elsevier, 1980
(20)	T. Theophanides "Fourier Transform Infrared Spectroscopy", Ed. D. Reidel Publishing Company, 1984.
(21)	H. Rippels and R. Joaks, poster B.S. 19., FTS Vienna. August, 1987.
(22)	W.H. Steel, "two Beams interferometry, p. 145, Coll Progress in optics, Ed. E. Wolf, North Holland, 1966.
	1970 International conference in Fourier Spectroscopy 16-20 march 1970, Aspen Institute conference center. Aspen Colorado U.S.A.
(23)	E. Lowenstein, "Fourier Spectroscopy : an outline" p. 1.
(24)	H. Sakai : "Consideration on S/N in Fourier Spectroscopy", p. 29.
(25)	W. Steel : "Interferometers for Fourier Spectroscopy", p. 83.
(26)	J. Dowling : "Double Beaming in Fourier Spectroscopy", p. 116.
(27)	E. Bell : "Amplitude Spectroscopy", p. 160.
(28)	J. Connes : "Computer problems in Fourier Spectroscopy", p. 289.
(29)	P. Richards : "The impact of New I.R. sources and detectors in the future of Fourier Spectroscopy" p. 267.
(30)	R.L. White, Applied Spectroscopy, Vol. 39, nº 2, p. 320, 1985.
(31)	F. Desvignes, "Détection et détecteurs de rayonnements optiques", Ed. Masson, 1987.
(32)	O.M. Williams, Infrared Physics
(33)	A.S. Baghdadi, W.K. Gladden, D.R. Flach, Applied Spectroscopy, Vol. 40, p. 617, 1986.
(34)	Werner Herres and Joein Gröukolz. "Understanding FT-IR data processing". Bruker Analystische Messtechnik. G.m. b. H. Karlsruhe.
(35)	J.W. Brault, "High Precision Fourier Transform Spectrometry : the critical rôle of Phase", L. 12, 7 th FTS Congress, Vienna, August 1987.

(36)	Fan Shi Fu and Xu Xia Chu, "A new method for interferogram correction in FTS", (tiré à part).
(37)	J.E. Bertie, Analytical applications of FT-IR to molecular and Biological systems, edited by J.R. Durig. Nato advances study institutes series.
(38)	E.V. Lowenstein, Applied Optics, 2, n°5, p. 491, 1963.
(39)	L. Mecty, Infrared Physics, 7, 17, 1967.
(40)	M. L. Forman, W.H. Steel and G.A. Vannasse, J. of the Optical Society of America, 56, p. 59, 1966.
(41)	H. Sakai, G. A. Vanasse and M. L. Forman, J. of the Optical Society of America, 58, p. 84, 1968.
(42)	C. Foskett, Applied Spectroscopy, 30, 531, 1976 (Noise effect Register).
(43)	T. Hirschfeld, Applied Spectroscopy, 30, nº 5, 1976.
(44)	D.R. Mattson, Applied Spectroscopy, 32, nº 4, 335, 1978.
(45)	P.R. Griffiths, chemical FT-IR spectroscopy, chemical analysis collection, 2 ^d Ed, Ed. Wiley intersciences, 1987.
(46)	C.H. Perry, G. Geik, E. Young, Applied optics, 5 11 71, 1966.
(47)	A.S. Filler, Journal of the optical Society of America. Vol. 54, n° 6, p. 762, 1964.
(48)	R. H. Norton and R. Beer, J. opt. Soc. Ann, Vol. 66, nº 3, p. 259, 1976.
(49)	J.P. Lee and M.B. Comisarow, Applied Spectroscopy, Vol. 41, p. 93, 1987.
(50)	R.S. Bretzlaff and T.B. Bahder, Revue de physique appliquée, 21, p. 833, 1986.
(51)	Documentation Constructeur, Bruker, Wissembourg.
(52)	H.M. Pickett and H.L. Strauss, Analytical chemistry, 44, 265 (1972).

ı

CHAPITRE II

LES DIFFERENTES APPROCHES AMELIORANT LA SENSIBILITE EN SPECTROSCOPIE I.R.

.

I	-	TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE	57
		A. SOLIDES	57
		B. LIQUIDES	61
		C. GAZ	63
		D. PHOTOACOUSTIQUE	68
II	-	TECHNIQUES INSTRUMENTALES EN I.R.T.F	70
		A. DETECTION	70
		B. LE SPECTROMETRE DOUBLE FAISCEAU	77
		C. LA MODULATION DE POLARISATION	82
		D. TECHNIQUES SPECIFIQUES EN I.R.T.F	87
II	-	TECHNIQUES NUMERIQUES	87
		A. TECHNIQUE DE CORRELATION	88
		B: LES DIFFERENTES SOLUTIONS POUR LA DYNAMIQUE D'AMPLITUDE	90
		C. LES NOUVEAUX CONVERTISSEURS 18 et 22 bits	92
IV	-	AUTRES APPROCHES EN SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE.	97
		A. TECHNIQUE D'HETERODYNAGE OPTIQUE	97
		B. TECHNIQUES DE FILTRAGE	101
		C. UTILISATION DES DIODES LASERS ACCORDABLES EN INFRA-	
		ROUGE	102

Après avoir défini les conditions de fonctionnement de la technique I.R.T.F., et abordé la diversité des paramètres à maîtriser pour obtenir une sensibilité maximum sur un spectromètre I.R.T.F., nous allons essayer de résumer les différentes approches possibles que l'on trouve dans la littérature pour la détection de traces en spectroscopie I.R. On peut y parvenir de différentes façons : par une augmentation de la détectivité à partir des performances d'un appareil, par l'amélioration de la sensibilité et/ou de la dynamique d'amplitude d'un spectromètre I.R.T.F., ou enfin en utilisant des montages optiques particuliers.

L'augmentation de la sensibilité de l'appareil, pour une utilisation au maximum de ces possibilités, s'effectue par des accessoires qui vont augmenter la quantité d'échantillon vu par le faisceau optique, dont la taille sera adaptée à l'échantillon. La conception de montages optiques spécifiques, ou de détecteurs très performants peut améliorer les caractéristiques intrinsèques d'un appareil I.R.T.F. D'autre part, des techniques numériques comme la corrélation, la modification de la dynamique d'amplitude, amènent également une amélioration de la sensibilité. Enfin, la spectroscopie I.R. ne s'arrête pas à la Technique I.R.T.F. ; l'hétérodynage optique, l'utilisation de filtres tournants ou de diodes lasers I.R. donnent également des résultats très satisfaisants.

I - LES TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE

L'utilisation d'accessoires pour détecter de faibles quantités de matière s'est fortement développée en I.R.T.F. ces dernières années. Bon nombre de ces techniques déjà envisagées sur les spectromètres I.R. dispersifs, sans toujours avoir été concluantes à cause des aspects énergétiques, doivent être réhabilitées avec la sensibilité accrue apportée par l'I.R.T.F. On peut séparer ces différentes techniques selon l'état physique de l'échantillon. Elles évoluent de plus en plus vers l'observation des micro-échantillons. Pour les faibles absorptions, on peut également chercher à augmenter le trajet du faisceau optique.

A. LE MICRO-ECHANTILLONNAGE : LES ECHANTILLONS SOLIDES

a) Les techniques de réflexions (1) (2)

i. L'ATR

L'ATR (Attenuated Total Reflexion ou réflexion totale atténuée), est une méthode adaptée à l'étude de surfaces, de poudres, ou de films, car elle augmente la quantité d'échantillon vue par le faisceau par multiré-

flexion. Son principe, représenté sur la Figure 2.1., consiste à focaliser le faisceau sur un cristal selon un angle $\theta_i < \theta_c$, et à placer l'échantillon à analyser



Figure 2.1. Principe de l'A.T.R.

entre le cristal et la surface du support, l'indice n_1 étant supérieur à l'indice n_2 de l'échantillon. Si l'échantillon placé en contact du prisme est absorbant, une partie de la radiation sera absorbée pour produire la réflexion totale atténuée. La pénétration du faisceau dans l'échantillon est de l'ordre de quelques microns. Cette méthode d'analyse est particulièrement adaptée pour l'analyse du profil de profondeur dans les échantillons multicouches et la mesure de l'orientation moléculaire des surfaces de polymères. Cependant l'A.T.R. n'a pas été utilisée pour les problèmes de sensibilité, car elle présente un certain nombre de limitations d'emplois liées au cristal et à l'état de surface de l'échantillon pouvant entraîner des soustractions sur le spectre, des distorsions dans le profil des bandes et des difficultés importantes pour des mesures quantitatives. Actuellement, les accesssoires d'A.T.R. spécifiques à l'I.R.T.F. effectuent six réflexions. Une amélioration de la détectivité serait possible si les montages à vingt-cinq réflexions, utilisés en spectrométrie dispersive étaient optimisés pour la spectrométrie I.R.T.F. La micro-A.T.R. existe, mais n'est pas développée.

ii. La réflexion diffuse

Elle est adaptée aux échantillons difficilement pastillables et présente a priori une bonne sensibilité. Son principe théorique et les aspects expérimentaux sont développés dans la littérature (3) (4). La conception des montages commerciaux permet de collecter la composante diffuse et d'éliminer au maximum la réflexion spéculaire. La réflexion diffuse a été utilisée dans tous les domaines, proche I.R., M.I.R., L.I.R., pour des applications comme la catalyse (5) (6) (8). Cependant, le champ d'application de la réflexion diffuse reste essentiellement qualitative, car différents facteurs la limitent :

- La composante spéculaire n'est jamais entièrement éliminée, quel que soit le type de montage.

- Le phénomène est peu énergétique. L'utilisation de détecteurs très sensibles peut pallier cet inconvénient. Cependant, le phénomène de flux parasite, lorsqu'on utilise une cellule chauffante avec un montage de réflexion, est à prendre en compte dans le cas de détecteurs quantiques.
- L'apparente facilité d'échantillonnage reste critique, si la taille des particules n'est pas uniforme. Il peut en effet avoir des distorsions dans la largeur et l'intensité des bandes. Enfin, la composante spéculaire augmente avec la taille des particules et l'indice du matériau.

Il en résulte que les mesures quantitatives ne sont pas simples à réaliser. La conception des accessoires n'est pas optimale pour la réflexion diffuse et un axe commence à être développé : la micro-réflexion diffuse présente un intérêt à la fois en sensibilité et en échantillonnage. D.F. Garka et coll. (7) ont réalisé en 1986, les premières expériences pour l'identification du tétrachlorodibenz dioxine et de ses isomères en l'associant à la technique d'isolation de matrice. Cette méthode permet la différenciation des isomères de ce composé toxique à de faibles concentrations puisque la limite semble inférieure au nanogramme.

b) <u>Le micro-échantillonnnage</u>

Il est possible de travailler avec de faibles quantités d'échantillons à l'aide d'un accessoire condenseur de faisceau ou d'ultra-microéchantillonnage (9). C.J. Curry et coll. ont placé l'échantillon dans de petites ouvertures dont la forme est similaire à une tête d'épingle. Un spectre exploitable a été obtenu à partir de 2 ng de polyéthylène térephtalate avec un appareil haut de gamme et un détecteur M.C.T. Récemment, Harrick (10) a développé un accessoire de micro et nanoéchantillonnnage utilisant la technique de réflexion interne. Le montage optique utilisé résoud les problèmes rencontrés liés au masquage du faisceau pour avoir une taille compatible avec l'échantillon ou son positionnement dans le faisceau, par un diaphragme placé en sortie dont la taille varie de 20 µm à 1 µm Une fibre d'un diamètre de 20 µm a été analysée par cette méthode avec un bon rapport S/B. Compte-tenu de la profondeur de pénétration, la quantité d'échantillon analysé est d'environ 1 ng. Ce montage se rapproche fortement de la taille mise en oeuvre en microscopie. Dans les deux cas, il semblerait que les limites énergétiques (10), et des effets de diffraction limiteraient l'utilisation des ouvertures à environ 20 - 30 µ. Le temps d'enregistrement s'avère assez long en général.

c) La microscopie (1)

La microscopie I.R. s'est développée avec les interféromètres à 2 ondes, de type Michelson, car l'énergie mise en jeu est faible. Les avantages felgeff et Jacquinot permettent d'obtenir des spectres avec un bon S/B. Le montage d'un microscope I.R. est du type cassegrain. En réflexion ou en transmission, on peut analyser de faibles quantités d'échantillons de petites dimensions (10 à 100 μ m). Les seuils définis par la diffraction limitent la résolution spatiale (12). A 3 300 cm⁻¹, 80 % de l'énergie se trouve concentrée dans la tâche d'Airy (Figure II.2), dont le diamètre est de 5 μ m. Ce diamètre croît linéairement en fonction de la longueur d'onde ; pour un nombre d'ondes égal à 1 000 cm⁻¹, le disque d'Airy a un diamètre de 15 μ m.



a) tâches

b) intensité.

Figure II.2. Franges d'interférences d'un interféromètre de Michelson avec une radiation quasi-monochromatique (Réf. 13).

B. LES LIQUIDES

a) Analyse classique par transmission (1) (6)

L'étude de solutions pose les mêmes problèmes en I.R.T.F. qu'en spectrométrie dispersive. Il faut essayer d'éliminer les bandes d'absorption du solvant et de déterminer la longueur optimum de la cellule à liquide. Vidrine (16) a représenté la longueur optimum d'une cellule en fonction de la longueur d'onde pour différents solvants, et indique que l'épaisseur de la cellule ne doit pas excéder cinq fois la longueur recommandée, si on ne veut pas avoir une absorption complète du faisceau. Lorsque les solutions sont faiblement concentrées, il est possible de faire le rapport entre l'enregistrement référence (cellule + solvant) et l'enregistrement échantillon (cellule + solvant + soluté). Pour de fortes concentrations, une correction est nécessaire. Comme l'indigue la figure 11.3., l'ensemble solvant plus trajet optique de la cellule doit être optimisé pour obtenir une absorbance proche de 0,4, car cela correspond au maximum du rapport S/B, quel que soit le niveau de bruit en transmission. Dans le cas des liquides, le solvant se trouve être le facteur le plus limitatif, car même s'il présente peu de bandes d'absorption, au moins deux solvants doivent être utilisés pour couvrir I'I.R. moyen (ex : CCI_{μ} et CS_{2}). Le problème se traite en terme de dynamique d'amplitude (D.A.). La transmission dans la région des bandes d'absorption du solvant s'évalue à environ 1 % de l'énergie incidente. Bien que cette valeur soit largement suffisante pour mesurer un spectre de transmission dans les bandes d'absorption du solvant, le bruit dans le spectre est plus important que prévu. En effet, pour la plupart des solvants, la majorité des radiations arrivant sur le détecteur et contribuant au maximum de l'interférogramme à $\delta = 0$, provient des fenêtres spectrales entre les bandes d'absorption. La proportion du signal due aux autres régions spectrales liées à une absorption du liquide est relativement faible, sorte que la dynamique d'amplitude du C.A.N. (2¹⁶) ou du moyennage numérique de l'ordinateur est limité. Les effets sont particulièrement importants pour les solutions aqueuses. Griffiths prend l'exemple d'une protéine en solution aqueuse et veut détecter la bande amide l'située à quelques cm⁻¹ de l'une des bande d'absorption de l'eau à 1640 cm⁻¹. Si la cellule a un trajet supérieur à 15 μ m, T_{eau} est inférieur à 1 %. Une solution consiste à employer un filtre étroit calé sur la bande d'absorption du solvant pour mesurer la bande d'absorption du solvant avec un bon S/B (figure 11.4). Cependant, on perd l'avantage multiplex, et le résultat devient identique à celui obtenu avec un système dispersif. On retrouve l'ensemble de ces problèmes en couplage chromatographie liquide - I.R.T.F. (16) où l'obtention de chromatogrammes de faibles quantités d'échantillon est rendue difficile par l'absorption des solvants, la colonne et le trajet de la cellule. La limite de la



Figure II.3. : Relation entre les mesures de rapport Signal/Bruit, l'absorbance et le niveau de bruit de l'appareil. Pour un bruit instrumental et une contrainte en S/B, ces courbes donnent la gamme des valeurs d'absorbance utilisables. (Réf. 1).





Figure II.4. : Spectre de l'eau (a) autour de 2 120 cm⁻¹ montrant une transmission minimale de 1 % (trajet 100 µm). (Réf. 1).

sensibilité des liquides demeure difficile à évaluer, car elle est fonction du volume de la cellule, du diamètre et de la longueur optimale. Généralement, on fixe une limite de dilution correspondant à une concentration de 10^{-6} M. La limite de détection doit être définie comme une certaine quantité de vibrateur vu dans le faisceau.

b) <u>A.T.R. liquide</u>

L'A.T.R. liquide fonctionne sur le même principe que l'A.T.R. solide. Elle n'apporte pas d'amélioration par rapport aux cellules classiques, de faible trajet optique, utilisées en transmission. Une cellule d'un trajet de 5 à 10 µm donne de meilleurs résultats qu'un accessoire A.T.R. liquide, notamment dans le cas de solutions aqueuses. Koenig et Coll (17) ont enregistré des spectres de protéines dans l'eau de cette façon. Les systèmes A.T.R. liquide (16) (18) présentent des limitations dues à :

- une étendue de faisceau plus petite,
- une sensibilité à l'indice de réfraction et donc à la pression.
- une sensibilité aux distorsions de profil de bandes engendrées par les changements d'indice de réfraction,
- un coût plus élevé.

Nous avons comparé les deux principaux accessoires fabriqués, respectivement par Harrick et Specac, pour des produits en solution aqueuse et observé ces différents phénomènes près des bandes d'absorption de l'eau. De plus, les résultats obtenus ne permettent pas d'espérer une bonne sensibilité lors d'une analyse sur tout le domaine spectral (19).

C. LES GAZ

L'analyse des gaz en spectroscopie d'absorption I.R. est a priori la plus facile à réaliser quant au mode d'échantillonnnage. Nous nous attacherons à préciser les limites dans le cas de la détection de polluants gazeux par absorption I.R., rendues possibles grâce à la conception de cellules multi-réflexic Les limites de détection et les problèmes rencontrés varient selon le polluant étudié. P.L. Hanst (20) dans un article de revue sur les polluants atmosphériques les classent en deux catégories. La première concerne les composés non séparables en raison de leur instabilité et qui ne peuvent être étudiés qu'''In Situ'' (ex 0_3 , H_20_2 , ...). Dans ce cas, la cellule possédera un trajet aussi long que possible, ϵ pourra avoir un volume important car toute l'atmosphère ambianteest considérée comm un échantillon. Dans une deuxième catégorie, on place les mélanges stables, non solubles dans l'eau, que l'on peut séparer par des tensions de vapeur différentes (21). La quantité de gaz extraite de l'air est relativement faible puis placée dans une cellule de taille plus petite car plus concentrée. Cela est équivalent à une technique de préconcentration. Tout gain en sensibilité provenant des cellules se traduira dans le premier cas par une augmentation de la longueur de la cellule, et dans le deuxième cas, on s'intéresse au rapport trajet/volume qui aura une incidence directe sur la sensisiblité.

a) Les cellules

La première cellule multipassage efficace fut construite par White en 1942 (22), basée sur un système de 3 miroirs. Le point le plus important introduit dans ce concept est le miroir de champ pour éviter une diminution de l'ouverture de faisceau de la cellule figure 11.5. Les montages ultérieurs ne sont que des variantes de ce principe de base, telles que la cellule de Gilby (21) avec un écartement fixe entre les miroirs 0_1 et 0_2 , la cellule de Hanst avec des tableaux de miroirs pour des trajets très longs. Le tableau 2.1. résume les avantages et inconvénients de chaque type de cellule. En pratique, les performances sont limitées par les pertes de réflexion, mais également par diffusion, aberration optique, taille de la source. La perte d'énergie par réflection du faisceau lumineux est de I-Rⁿ, R étant le coefficient de réflection du miroir (R = 95 % pour un miroir aluminium, et 99 % pour un miroir multicouche), n représentant le nombre de réflexions. Un trajet maximum utile est défini comme étant la fraction d'augmentation du trajet qui est égale à la fraction de perte d'énergie. Dans la littérature, n vaut (4/I-R) - 1 ou (-I/Log R) selon les auteurs. Les longueurs maximales utiles varient de 21 réflexions pour R = 95 % à 101 réflexions pour R = 99 %.

b) Limite de détection

Comme le précise Lavery (21), on suppose que la sensibilité est limitée par le rapport S/B pour un système analytique. J. D. Ingle (24) définit le niveau de signal nécessaire pour qu'il soit distinct du bruit, comme un multiple du bruit crête-crête : 1/6, 1/2, 1, 2 ou 3. Nous supposerons par la suite que les concentrations minimales correspondront à des bandes spectrales tel que le rapport S/B soit égal à 1. En utilisant le rapport S/B et les coefficients d'absorption des gaz, il est possible de déterminer la limite de détection pour un trajet donné suivant :



Figure II.5. : Cellule à gaz de White avec une longueur physique 1.

- (a) diagramme pour un trajet optique de 4x1,
- (b) plan image pour un trajet total de 8x1.
- (c) plan image pour un trajet total de 36x1.

A et B sont les centres de courbure des miroirs 0_1 et 0_2 . (Réf. 21).

Polluants	Esp stable	èce instable	Nombre d'ondes (cm ⁻¹).	Coefficient d'absorption cm ⁻¹ Atm ⁻¹	Limite de détection C _{min} en ppb d'Atm
Ammoniac (NH ₃)	x		930 967	27 35	0,2
Monoxyde de Carbone (CO)	x		2 170	∿ 10 variable	0,6
Tetrachlorure de carbone (CC1 ₄)	x		793	110	0,05
Formaldehyde (H ₂ CO)		x	2 780	∿ 10 variable	0,5
Acide Formique (H CO 0 H)		x	1 105	13	0,7
-Chlorure d'hydrogène HCl	X		2 820	∿ 10 variable	0,6

Tableau 2.2. Coefficient d'absorption et limite de détection de polluants gazeux (Réf. 20).

Type cellule	Avantages	Inconvénients	Références et Commentaires
Cellule de White	Système à 3 miroirs évitant la ré- duction d'ouverture du faisceau par perte à chaque trajet.	 Ajustement difficile car déplace- ment angulaire très faible. Sensible aux vibrations et aux changements de température. 	J.U. White - Réf. 22 - (1941)
Cellule de Gilby	Même principe que la cellule de White. Séparation fixe des miroirs 0 ₁ et 0 ₂	Limité par le coefficient de ré- flexion des miroirs. (ex. l _{totale} = 21,75 m R = 0,984 et nombre de passage = 57	D.S. Lavery (Réf. 21)- (1977)
Cellule de Hanst	Mosaíques de miroirs pour des cel- lules long trajet avec 8 miroirs. Ajustement moins critique Diffusion de la lumière moins im- portante quand les miroirs vieillis- sent.	Pas intéressant pour les cellules ayant untrajet de 30 à 40 m. Coincidence entre la limite de la superposition des images et limi- tes des pertes par réflection. Ratio trajet/volume peu attractif en routine. ex n = 254 l _{base} = 10 m, trajet = 2,54 km	P.L. Hanst (Réf. 23) - (1971)
Micro cellule de Hanst	Détermination à partir de $\alpha_{max} = (\Delta \overline{\nu} / \overline{\nu}_{max})^{1/2}$ Compacité de la cellule, trajet 2 cm 40 passages T = 35 % Rapport trajet/volume = 50	 Diminution de l'énergie car di- minution de l'étendue de faisceau. Compromis S/B et compacité. 	P.L. Hanst (Réf. 20) (Ferraro et Basile)

Tableau 2.1. Résumé et historique des différentes cellules à gaz.

$$C_{\min} = \frac{(1-P) N_1}{0.37 a L}$$

P : Transmission de la cellule pour un passage

a : Coefficient d'absorption de l'espèce

N₁: Niveau de bruit pour un passage, obtenu à partir de S/B expérimental.

L : Trajet optique dans la cellule.

Le tableau 2.2. indique des exemples de seuil de détection en IR pour quelques polluants gazeux. Bien que le coefficient d'absorption couvre une gamme très large, ce seuil est inférieur au ppb d'un atmosphère. Pour les limites données dans le tableau 2.2., une dégradation de la sensibilité d'un facteur 10, due aux interférences des différentes espèces et aux problèmes expérimentaux doit être prise en compte. En général, une cellule avec un trajet optique de 10 m est suffisante, car la quantité à détecter est généralement plus grande que les limites du tableau 2.2.

c) Problèmes d'étalonnage

Souvent, les spectres IR des gaz ne suivent pas la loi de Beer-Lambert, et il est nécessaire de construire une œurbe de calibration (21) d'absorbance en fonction de la concentration sur une gamme allant de quelques ppb à 1 ou 2 % pour les études d'environnement. Les mêmes conditions expérimentales lors de la calibration et de l'analyse doivent être reproduites car les effets de pression, de température, de débit, et la nature du diluant influent sur l'intensité des bandes d'absorption d'une espèce considérée.

d) <u>Problèmes expérimentaux dans la détection de traces</u> (21).

Lorsque la concentration de l'échantillon gazeux est inférieure au ppm, la superposition des bandes d'absorption des espèces majoritaires gêne la détermination du composé étudié. C'est notamment le cas de l'eau. Plusieurs solutions peuvent être envisagées :

- Effectuer le rapport du spectre référence avec le spectre échantill pour éliminer les bandes de l'espèce interférente lorsque l'absorpti n'est pas trop forte,
- Augmenter la résolution pour obtenir les raies spécifiques entre les bandes d'absorption de l'eau.
- Enlever le gaz interférant par condensation, en utilisant les tensions de vapeur différentes dans le cas d'espèces stables.

On peut obtenir un facteur d'amplification important de la limite de détection en enlevant une espèce majoritaire comme CO_2 ou H_2O . Ce facteur peut atteindre 10^6 pour l'étude de N_2O .

En résumé, la spectrométrie I.R.T.F. permet en raison de sa grande sensibilité, l'utilisation de cellule à gaz multipassage. Il faut selon l'application trouver un compromis entre le trajet maximum possible, le coefficient de réflexion des miroirs et la taille de la source afin d'avoir une énergie adéquate. Dans d'autres cas, il faudra plus s'attacher à optimiser le rapport trajet/volume pour une meilleure optimisation des éléments instrumentaux, sans préjuger d'autres interférences.

D. LA DETECTION PHOTOACOUSTIQUE

Cette technique est utilisée sur un échantillon solide, liquide ou gazeux (25), lorsqu'aucune autre technique décrite précédemment ne peut être utilisée, et s'il présente une diffusion interne importante pour l'obtention d'un signal photoacoustique. Son principe (26), résumé sur la figure II.6., consiste en une absorption de la radiation IR par l'échantillonqui est convertie en chaleur par un processus non radiatif. Cette chaleur est ensuite transmise au gaz environnant, entrainant une variation de pression, liée à la variation de température, que l'on détectera par un microphone. On obtiendra un signal modulé sur ce détecteur acous-



Figure II.6. : Schéma de principe de la spectroscopie photoacoustique.

tique car le faisceau IR, envoyé sur l'échantillon, est modulé par l'interféromètre à une fréquence $f = 2 \sqrt{v}$. Avec les échantillons solides, la profondeur utile, donnant le signal P.A dépendra de la fréquence de modulation (27). De plus, celle-ci augmente à mesure que le nombre d'ondes diminue, donnant ainsi au spectre I.R.T.F. - P.A une ressemblance avec le spectre A.T.R.
Deux grandeurs définissent le processus, la longueur de diffusion thermique μ et la longueur de trajet optique τ avec :

- $1 : (2 K/p C \omega)^{1/2}$
- K : conductivité thermique

ρ : densité

- C : chaleur spécifique
- ω : fréquence de modulation

= 1/Bτ

et

 β : coefficient d'absorption optique.

Il est possible d'étudier divers types d'échantillons que Krishnan (2 a séparé en six catégories, selon leur transparence optique et l'épaisseur thermique Des effets de saturation peuvent apparaître sur un spectre IRTF-PA. Il est possible de faire des études de profil de profondeur, car elle varie comme $\omega^{-1/2}$ (ou f^{1/2}). Donc, pour changer la profondeur analysée de l'échantillon de 10 µm à 1 µm, la vélocité du miroir mobile d'un interféromètre de Michelson devrait être augmentée d'un facteur 100, pour passer d'une fréquence de modulation de 320 Hz pour un nombre d'ondes de 1000 cm⁻¹, à une fréquence de modulation de (8,43)² x 320 = 22,74 KHz. Il n'est malheureusement pas possible d'obtenir un signal P.A. correct compte tenu de la fréquence de modulation et de la quantité d'énergie très limitée de la plupart des sources IR (28). Il semble que les limites pour l'identification de composés peuvent atteindre des concentrations 10⁻⁸M pour des échantillons très absorbants. Cette technique, qui pourrait être intéressante pour les études de surfaces en employant des sources plus énergétiques, ou des sources cohérentes, ne saurait être retenue, car certains aspects la limitent fortement.

Le phénomène est peu intense , avec un faible rapport S/B qui implique un temps d'acquisition très long, entre 1000 et 6000 balayages. Il semble possible d'améliorer S/B car la détection phonique n'est pas optimisée pour cette méthode.

D'autre part, toute mesure quantitative est impossible, car si $\mu \cong \tau$ des effets de saturation peuvent apparaître sur certaines bandes. Le signal P.A. dépend de facteurs comme la granulométrie (28), la fréquence de modulation. En résumé, la spectrométrie P.A. ne peut être utilisée qu'en analyse qualitative pour des composés dont l'étude est impossible par les autres techniques d'échantillonnage Nous ferons abstraction de la photodéflection Laser et de l'effet mirage dont l'utilisation reste marginale.

II - TECHNIQUES INSTRUMENTALES EN I.R.T.F.

A. DETECTEURS

a) Détecteurs idéaux (31) (32)

Les facteurs permettant d'améliorer la sensibilité d'un détecteur I.R. diffèrent selon sa nature (thermique ou quantique). La définition des valeurs de D^{*} et du N.E.P. dans un cas idéal va nous permettre de mieux les cerner.

i. Détecteur thermique

- Principe général de fonctionnement

On suppose que l'élévation de température du détecteur ne dépend que de la puissance absorbée et rayonnée par celui-ci (figure 11.7). L'équation de l'énergie cinétique du système s'écrit :

$$\frac{dU}{dt} = C \frac{dT}{dt} = W_s + W_a - W_d$$

W₂ : énergie due au signal

W₂ : énergie due à la température ambiante

W_d : énergie rayonnée par le détecteur



Figure II.7. : échange de flux pour un récepteur thermique (Réf. 32).

A l'équilibre thermodynamique C $\frac{dT}{dt}$ = 0 et F = 4 A σ_s T³, la variable observée étant la variation thermique ΔT , la sensibilité d'un détecteur thermique s'exprime par :

$$S_{F} = \frac{\Delta T}{F} = \frac{1}{4 A \sigma_{c} T^{3}}$$

A : surface du détecteur

T : Température

 σ_{e} : constante de Stefan.

- Le rapport Signal/Bruit

Le signal proportionnel à ΔT conduit à une puissance de signal décrite par :

 $W_{s} = (\Delta T)^{2} = (S_{F}.F)^{2}$

Quand il y a adaptation d'impédance entre le détecteur et le circuit de détection, la puissance due au bruit s'écrit :

$$W_{b} = \int_{0}^{\infty} \frac{dT^{2}}{\delta v} \cdot dv = \frac{4 k T^{2}}{4 A \sigma_{s} T^{3}} \Delta v$$

 Δv :: bande de fréquence de filtrage de la chaine de mesure. Pour un détecteur thermique, le rapport Signal/Bruit s'écrit : $\frac{W_s}{W_b} = \frac{(S_F \cdot F)^2}{4 \text{ k } T^2 \Delta v} 4 \text{ A } \sigma_s T^3$

- La puissance équivalente au bruit est le flux lumineux équivalent au bruit, tel que :

$$\frac{W_s}{W_b} = 1 \rightarrow \text{N.E.P.} = \sqrt{F_o^2} = \sqrt{4 \text{ A k } \text{T}^5 \sigma_s \Delta v}$$

- la détectivité définie par l'inverse du N.E.P. s'écrit :

$$D = \frac{1}{F} = \sqrt{\frac{1}{4 + A + \sigma_s T^s \Delta v}}$$

Comme la détectivité est inversement proportionnelle à la racine carrée de la surface A du détecteur, on utilise également la détectivité spécifique l définie au chap. I. Cette détectivité spécifique pour un détecteur thermique ne dépend que de sa température.

ii. Les détecteurs quantiques.

Les détecteurs quantiques sont ceux pour lesquels le signal correspond à la mesure de \cdot ^[1] excitation directe de ses particules par les photons incidents. Le rapport Signal/Bruit (S/B ou (W_s/W_b) pour un détecteur quantique s'établit suivant :

$$S/B = \frac{W_s}{W_b} = \frac{\pi F^2}{2 u \sigma_s T^4 f(\lambda_o) \Delta v}$$

 $f(\lambda_0)$: est une fonction sans dimension indépendante de T, qui traduit l'existence du seuil photoélectrique à λ_0

$$u = \frac{hC}{\lambda}$$

Δν : bande de fréquence pour le filtrage
T : température de l'élément sensible
F : flux incident
G : π A sin² θ/2



Le flux équivalent au bruit est obtenu (figure 11.8. : angle solide, pour une puissance lumineuse incidente tel que le rapport S/B = 1, ce qui équivaut à une puissance électrique en sortie équivalente du bruit :

N.E.P. =
$$\sqrt{\frac{2 \text{ hC}}{\lambda}} \text{ A. } \Delta v \sigma_{s} T^{4} f(\lambda_{o}) \sin^{2} \theta/2$$

d'où on déduit la détectivité $D = \frac{1}{N.E.P.}$ et la détectivité spécifique :

$$D^* = \frac{1}{\sqrt{2 \ hC/\lambda \ \sigma_s T^* f(\lambda_o) \ sin^2 \ (\theta/2)}}$$

Pour un détecteur quantique, la détectivité spécifique ne dépend que de la température T, du seuil photoélectrique et du demi-angle au sommet du faisceau conique tombant sur le détecteur.

Pour améliorer la détectivité, il faut :

- diminuer T, donc refroidir le détecteur (azote liquide, refroidissement à cycle fermé) diminuer les sources de rayonnements parasites (diaphragme, filtre froids).

- rendre la fonction $f(\lambda_0)$ minimale en opérant une limitation spectrale pour avoir un seuil $U_0 = \frac{hC}{\lambda_0}$ élevé.

- diminuer l'ouverture du faisceau irradiant le détecteur par une limitation spatiale qui influe directement sur D* (figure 11.9), cela se faisant au détriment de l'avantage Jacquinot en IRTF. Cependant, il faut trouver un compromis avec le rapport S/B.



Figure II.9. : Relation entre le demi angle d'ouverture $\theta/2$ et D* (Réf. 31).



Figure II.10. : Courbe de D* en fonction de la température de fond, pour les longueurs d'onde λ_c , lorsque le détecteur est limité par le bruit de photon (Réf. 31).

b) Optimisation des paramètres

Nous allons montrer l'influence de certains paramètres sur un exemple concret. Les pertes de signaux en couplage GC-IR ont été mises en évidence par Brown et Coll (34). Lorsque la température augmente, la détectivité du détecteur IR diminue. Les auteurs ont utilisé une plaque métallique chauffée provoquant une perte de signal de 70 %, contre moins de 25 % à température ambiante, car cela entraîne une diminution de la détectivité illustrée sur la figure 11.10. L'utilisation d'une palque métallique simule le couplage GC-IR pour $T = 300^{\circ}C$. Une amélioration de 20 % a été obtenue en ajustant l'étendue de faisceau à l'aide d'un diaphragme limitant le cône de collection du fond parasite à la sortie du "light pipe", diminuant ainsi le bruit du système. Un autre système se développe actuellement en utilisant un miroir refroidi qui piège le rayonnement thermique du "light pipe" (39). Cette technique appelée "cryotrapping" semble donner d'assez bons résultats. Birk et Brault (35) ont mis l'accent sur la nécessité de prendre en compte le rendement quantique d'un système de détection. Ce rendement est défini par le rapport entre le nombre d'électrons libérés et le nombre de photons incidents, dont l'expression se définiti suivant :

$$n_{q}(\overline{\nu}) = 2 \overline{\nu} D^{*}(\overline{\nu}) \quad h^{2} c^{2} \sin^{2} \theta / 2 \int_{0}^{\infty} \overline{\nu} D^{*}(\overline{\nu}) M(T_{B}, \overline{\nu}) d\overline{\nu}$$
$$= D^{*}(\overline{\nu}) \times cste$$

avec $M(T_B, \overline{v}) = \frac{2 \pi c \overline{v}^2}{(e^{hc \overline{v}/kT}B_1)}$ radiance du corps noir.

Le tableau 2.3.a et 2.3.b résume les différentes valeurs de η_q pour des détecteurs photoconducteurs ou photovoltaiques. Avec un rendement de 39 %, on considère que le détecteur Ge : Cu refroidi à l'hélium liquide présente l'un des plus hauts rendements quantiques des photoconducteurs. La linéarité des détecteurs n'est pas à écrter, surtout en spectroscopie d'absorption, où l'on veut mettre en évidence de faibles flux absorbés. Coron (37) définit la dynamique d'amplitude d'un détecteur, comme étant le rapport $W_B/N.E.P.$ (W_B flux du fond thermique.)

D'autre part, la courbe de <u>réponse</u> en sensibilité des détecteurs quantiques est importante, car elle est modélisée par une rampe croissante, le max. se situe peu avant λ (33). Il convient, en conséquence, de choisir le détecteur présentant le maximum de sensibilité dans la zone spectrale étudiée.

Enfin,, lorsque la valeur de D* est telle qu'on est limité par le B.L.I.P., on peut augmenter la valeur de la détectivité spécifique par un système

Matériau	T _{max} fonction- nement lim. par le BLIP	.50 % (µm)	λ pic (μm)	coefficient d'absorption (cm ⁻¹)	rendement quantique	résistance (Ω)	D* peak (cm-Hz ^{1/2} /₩)	Temps de réponse (seconde)
InAs InSb Ge:Au Ge:Cu	110 60 17	3,6 5,6 9 27	3,3 5,3 6 23	∿3x10 ³ ∿3x10 ³ ∿2 ∿4	0,5-0,8 0,2-0,3 0,2-0,6	10 ³ -10 ⁴ 4x10 ⁵ 2x10 ⁴	3×10 ¹¹ 6×10 ¹⁰ 1×10 ¹¹ 3×10 ⁹ -10 ¹⁰ 2-4×10 ¹⁰	5×10^{-7} 5×10^{-6} 3×10^{-8} $3 \times 10^{-4} - 10^{-8}$
Ge:Cu(Sb Hg:Cd,Te x=0,2 Pb:Sn,Te x=0,17-0,2) 17	27 14 11 15	23 12 10 14	∿10 ³ ∿10 ⁴	0,05-0,3	2x10 ⁵ 60-400 20-200 42 52	2×10^{10} 10^{10} 6×10^{10} 3×10^{8} $1,7 \times 10^{10}$	$4 \times 10^{-9} - 1,3 \times 10^{-9}$ $< 2,2 \times 10^{-9}$ $< 10^{-8}$ $< 4 \times 10^{-4}$ $1,5 \times 10^{-8}$ $1,2 \times 10^{-4}$

Tableau 2.3.a. : Caractéristiques de détecteurs photoconducteurs. (Réf. 36).

Matériau	Température fonctionnement en k	λ _{pic} en μat	sensibilité A/W	Rendement optique	Résistance (K Ω)	D* pic cm hz ^{1/2} w ⁻¹	Surface
Pb _{0,8} Sn _{0,2} Te	77	11	4	0,45		2,3 10 ¹⁰	0,25
In Sb	77	5	2,06		250	1,7 10 ¹¹	1
MCT	77	5		0,86	100	1,3 10 ¹¹	0,785

Tableau 2.3.b. : Caractéristiques de détecteurs photovoltaïques (Réf. 35).

Tableaux 2.3. : Caractéristiques de photodétecteurs.

de diaphragmes froids (31), ou de filtres refroidis (32) pour limiter au maximum le flux parasite. Dans ce cas, D^{*} est inversement proportionnel à la racine carrée de l'éclairement E du détecteur, cet éclairement est lui-même proportionnel à l'angle solide d'ouverture Ω_{n}

$$\Omega_{D} = \frac{S_{p}}{f^{2}} , S_{p} \text{ surface de la pupille}$$

$$D^{*} \sim \frac{1}{\sqrt{E}} \sim \frac{1}{\sqrt{\Omega_{D}}}$$

Figure II.11.

La limitation par le bruit de photon permet la définition d'une détectivité spécifique référencée à un angle solide de π stéradians

$$D^{**} = \sqrt{\Omega_D / \pi D^*}$$

Le choix d'un détecteur doit se faire en fonction de l'application et l'optimisation des paramètres s'avère prépondérante sur la sensibilité d'un spectromètre I.R.T.F.

c) Nouveaux composants.

Lrs matériaux composites sont actuellement utilisés pour l'obtention de détecteurs bolométriques. En I.R. lointain, les détecteurs utilisant du Ge : Cu permet d'atteindre des N.E.P. allant jusqu'à 5.10⁻¹⁷ W à 2 K (83). Le N.E.P. varie selon le flux de fond du système et la température de refroidissement de l'élément sensible. Son domaine spectral se situe entre 100 et 170 µm. Le développement de bolomètre composite s'étend à l'I.R. moyen (37) et peut s'appliquer en photométrie : détection de 10^{-16} à 10^{-17} W Hz^{-1/2}s. La réponse de ce détecteur composite à base de Ge, est plate, il possède une bonne efficacité et une dynamique de signal de 10⁷. Récemment, l'utilisation de Ge pour la réalisation de bolomètres composite, a permis la réalisation d'un détecteur ayant un N.E.P. de 2 à 3 10⁻¹⁴ W à 100 KHz. Cela permet d'envisager des applications en détection hétérodyne, mais également en modulation de polarisation appliquée à l'IRTF. Ces détecteurs composites ont également été utilisés en astrophysique (40). Cependant, des détecteurs ayant une telle sensibilité imposent des contraintes d'utilisation plus importantes, et il faut envisager les aspects théoriques et pratiques de la spectroscopie multiplex cryogénique (38), pour une meilleur utilisation de cette technologie. L'interférométrie cryogénique n'étant pas obligatoire.

B. LE DOUBLE FAISCEAU DE GRIFFITHS ET KUEHL (41)

a) <u>Généralités</u>

Pour mesurer des signaux très faibles et essayer de respecter la prédominance du bruit de détecteur, il est possible d'envisager différentes modifications :

- interféromètre à balayage rapide
- source incandescente
- détecteur bolométrique
- utilisation de la double précision pour le calcul et le moyennage.

Ainsi, une augmentation du rapport S/B dans l'interférogramme d'un ordre de grandeur de 1 à 2 est possible (1). Cependant, la linéarité des détecteurs quantiques comme le M.C.T., la dynamique d'amplitude du convertis seur analogique numérique, et le bruit peuvent devenir les points limitatifs.

Enfin, on peut adapter la vitesse de déplacement du miroir pour diminuer le S/B et être limité par le bruit de détecteur. Par exemple, pour diminuer S/B de X, il faut augmenter la vitesse de X² ; cela nécessite de passer d'une fréquence d'échantillonnage de 5 KHz à IMHz pour diminuer S/B d'un facteur I5. Cette fréquence est bien supérieure aux possibilités actuelles des C.A.N. Une autre solution est de réarranger la configuration expérimentale pour mesurer des interférogrmmes soustraits optiquement en utilisant des détecteurs quantiques, sans dépasser la D.A. d'un C.A.N. de 15 bits (43).

b) Principe

Le système I.R.T.F. double faisceau (D.F.) a été propos pour la première fois en 1966 par Coleman et réalisé en 1967 par Bar-Lev (I). Depuis, de nombreux essais ont incorporé le principe du double faisceau en IR moyen et lointain.

En IR Iointain, R.J. Douglas et T. Timisk (44) ont proposé la modification d'un système interférométrique de type Michelson classique, à l'aide d'un chopper tournant, afin d'éliminer le bruit multiplicatif lié aux fluctuations de sources, le bruit diminuant d'un facteur 10.

En IR moyen, diverses solutions s'avèrent possibles en DF, utilisant une ou deux sources, un ou deux détecteurs. Prenons le cas d'un interféromètre de Michelson classique, équipé d'un détecteur et d'une seule source On a un faisceau en entrée, et deux faisceaux en sortie (Figure 11.12) :





Figure II.12. : Forme des interférogrammes sur un Michelson classique a) et c). Le signal b) de la soustraction optique est obtenu par un montage analogue à la figure II.14. (Réf. 1 et 41).

Figure II.13. : Schéma optique sur un interféromètre de Michelson lorsque le faisceau entrant est légèrement décalé (Réf. 1).



Figure II.14. : Schéma optique d'un spectromètre à Transformée de Fourier double faisceau (Réf. 41).

- un faisceau perpendiculaire au faisceau entrant utilisé en spectrométrie simple faisceau,
- un faisceau dans la même direction que le faisceau entrant.

Pour une séparatrice parfaite, les deux fonctions d'interférences s'écrivent :

- faisceau transmis :

$$I_{t}^{\prime}(\delta) = \frac{1}{2} \int_{0}^{\infty} I(\overline{\nu}) d\overline{\nu} + \frac{1}{2} \int_{0}^{\infty} I(\overline{\nu}) \cos 2\pi \overline{\nu} \delta d\nu \qquad (1)$$

- faisceau réfléchi :

$$l'_{r}(\delta) = \frac{1}{2} \int_{0}^{\infty} l(\overline{\nu}) d\overline{\nu} - \frac{1}{2} \int_{0}^{\infty} l(\overline{\nu}) \cos 2\pi \overline{\nu} \delta d\overline{\nu}$$
(2)

La sommation de ces deux fonctions suit la loi de conservation de l'énergie, puisque l'énergie totale en sortie des deux bras de l'interféromètre est égale à l'énergie entrante dans les conditions idéales :

$$l'_{t}(\delta) + l'_{r}(\delta) = \int_{0}^{\infty} l(\overline{\nu}) d(\overline{\nu})$$
 (3) (Figure II.12.b.)

Dans un interféromètre à balayage rapide, qui équipe la plupart des spectromètres en I.R. moyen, seule la composante ac est amplifiée. En conséquence, aucun signal ne sera détecté car l'expression (3) donnera un signal dC. Les radiations proviennent de la même source et le trajet optique est identique dans les deux bras. Le faisceau entrant doit être légèrement décalé par rapport à l'axe optique, et former un angle de 49,5° (4) (Figure II.13), par rapport à la séparatrice, au lieu de 45°. Un échantillon de transmission $T(\overline{v})$ (figure II.14) placé dans le bras B, crée une faible différence donnant l'interférogramme :

$$I(\delta) = \frac{1}{2} \int_{0}^{\infty} I(\overline{\nu}) [I - T(\overline{\nu})] \cos [2\pi\overline{\nu}\delta \ \theta(\overline{\nu})] d\overline{\nu}$$

et

TF $[I(\delta)] = I(\overline{\nu}) [I - T(\overline{\nu})]$

avec

 $I(\overline{v})$: spectre source

 $\theta(\overline{v})$: fonction de phase

Trois enregistrements sont nécessaires pour obtenir pratiquement le spectre \top (\vec{v}) caractéristique de l'échantillon : le spectre de référence en double faisceau, le spectre de l'échantillon en double faisceau et un spectre source simple (faisceau. On construit le spectre de référence D.F. un spectre échantillon, puis le résultat obtenu est divisé par le spectre source simple faisceau. Enfin, il reste à soustraire par moins un et multiplier par moins un.

Cette technique amène une réduction de la D.A. à l'entrée du C.A.N, sans diminuer le flux énergétique total arrivant sur le détecteur. Selon L.A. Nafie et D.W. Vidrine (53), cette approche double faisceau en spectroscopie à transformation de Fourier est l'analogie optique de la modulation de polarisation en IRRAS-FT, car les deux faisceaux ont une modulation complémentaire dans l'espace de Fourier, soit un déphasage de 90°. L'interférogramme résultant est le même que l'interférogramme différentiel obtenu en double modulation et ces deux méthodes constituent chacune une approche pour la conception d'une spectroscopie différentielle.

c) Applications

Lors de leurs premiers essais, Kuehl et Griffiths (41) ont obtenu un gain en sensibilité d'un facteur 9, par rapport à un système simple faisceau. La précision photométrique, testée sur un film de polyéthylène s'avère satisfaisante. Cependant, deux problèmes sont mentionnés, à savoir un problème de correction de phase, notamment pour la bande fine à 720 cm⁻¹ et un gain en sensibilité inférieur aux prévisions. Plus récemment, Kemmeny et Griffiths (45) ont repris le montage et apporté certaines solutions au problème de correction de phase avec un nouveau système interférométrique Digilab. Ils ont analysé un spectre d'anisole à 10 ppm dans CCl_4 ayant une intensité de 2 10^{-5} unité d'absorbance (U.A.), avec une résolution de 8 cm⁻¹ et un temps d'enregistrement de 5 mn. L'utilisation d'un échantillon fortement absorbant comme le butyl méthacrylate a permis de visualiser une solution contenant 5 ppm de ce produit dans CCl_4 avec la même résolution et une heure d'enregistrement.

L'étude de films minces sur des surfaces métalliques constitue l'application la plus significative de l'utilisation d'un double faisceau en I.R.T.F. avec la technique de réflection absorption, car même sous incidence rasante, le S/B de l'interférogramme peut être limité par la D.A. du C.A.N., le bruit de digit si un détecteur trop sensible est utilisé, et la linéarité de ce détecteur. Kemmeny et Griffiths ont ainsi montré la faisabilité de l'étude d'adhésifs sur des surfaces métalliques par spectrométrie IRTF-DF. Ils ont visualisé une couche d'Epoxy de 15 Å avec un S/B supérieur à celui obtenu par les techniques de

multiréflexions. Le niveau de bruit est inférieur à 10⁻⁵ U.A. Nous verrons au paragraphe suivant l'utilisation d'une autre méthode de spectroscopie différentielle pour l'étude des films minces donnant de meilleurs résultats et sans contraintes liées aux fluctuations extérieures.

Le système D.F. a également été utilisé pour étudier l'absorption de phonons à la surface de films de Ge amorphe (46). Cette technique peut s'avérer intéressante pour l'analyse de traces quand la méthode d'échantillonnage donne une perte d'énergie inférieure à 90 %. Elle est directement applicable pour des séparations chromatographiques gaz ou liquide. Un système d'analyse des effluents d'un chromatographe en phase gaz a été réalisé (42). Les auteurs n'ont obtenu qu'un gain d'un facteur 4 comparé au système simple faisceau équipé d'un détecteur MCT. Ils se heurtent toujours au même problème de diminution de la sensibilité du détecteur IR quand la température du "ligtht pipe" augmente. Dans ce cas, elle s'est caractérisée par une diminution de la grandeur définissant l'intensité des deux interférogrammes pour la différence de marche nulle de 100 à 15. En ce qui concerne la chromatographie en phase liquide, il a été montré que la technique double faisceau était tout simplement décevante.

d) Les problèmes rencontrés

Kemmeny et Griffiths (45) indiquent que le problème de purge existe toujours. L'alignement optique dans toutes les expériences décrites précédemment reste critique, car il faut faire l'enregistrement du zéro D.F. et le soustraire au spectre échantillon D.F. L.A. Nafie et D.W. Vidrine (53), dans des mesures de dichroisme circulaire par double faisceau, indiquent également qu'une attention considérable doit être prise pour équilibrer les faisceaux dans les deux bras. Griffiths et Kuehl avaient eu-un problème d'erreur de correction de phase imputée à l'interféromètre et à la méthode de Mertz peu adaptée pour les spectres d'émission du type double faisceau. L'utilisation d'un nouvel interféromètre n'a pas permis de remédier à ce problème.

En résumé, les différentes solutions avancées ne sont pas évidentes pour obtenir le maximum de sensibilité du système D.F. en I.R.T.F. Cet méthode diminue néanmoins la D.A. du signal à l'entrée du C.A.N. et évite le brui de digit, si on utilise un détecteur sensible. Cependant, ce système D.F. amène le problème sur la détection. Le flux continu important entraîne une non linéarité du détecteur quantique utilisé, diminuant la sensibilité de la technique. Deux explications sont avancées (41) : la variations du D* du détecteur MCT avec la racine carrée du flux de fond à partir d'un certain seuil, et un flux de photons important entrainerait un bruit de photons (ou photon Shot Noise).

C. LA MODULATION DE POLARISATION

Il s'agit d'une technique spécifique à l'analyse de surfaces, mais intéressante dans son principe pour l'amélioration de la sensibilité. Tout d'abord l'IRRAS (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) a été développée sur un spectromètre dispersif avant d'être reprise en I.R.T.F. Actuellement, la modulation de polarisation en IRRAS (IRRAS-PM) a une incidence importante pour l'étude de surface, car elle permet de détecter une sub-monocouche de vibrateur sur une surface.

a) <u>L'IRRAS</u>

La technique de réflexion absorption est la plus répandue pour l'étude de couches ou Submonocouches où le nombre de molécules peut être inférieur de plusieurs ordres de grandeurs $(10^2 à 10^3)$ par rapport à une expérience en IR conventionnel. Les différentes équations régissant l'interaction entre le champ électrique et les composés adsorbés à la surface d'un support métallique ont été développées (47) (51) (52) (53). Une onde électromagnétique, de nombre d'ondes \overline{v} est absorbée par une molécule adsorbée sur une surface si sa composante du moment dipolaire dans la direction du vecteur champ électrique est non-nulle.

On décompose le champ électrique en deux composantes : une composante perpendiculaire à la surface Ep (parallèle au dipôle électrique de la molécule adsorbée), et une composante parallèle à la surface E_s . Comme on peut le voir sur la figure II.15, la composante parallèle ne dépend pas fortement de l'angle d'incidence. Par contre, on peut constater une influence sur la composante perpendiculaire, avec un maximum d'absorption Ap pour un angle de 88°. En pratique, l'absorption de la composante perpendiculaire sous incidence rasante est linéaire pour des films d'épaisseur allant jusqu'à 100 Å (5). Dans le cas de l'IRRAS, l'IRTF apporte un gain en sensibilité et en résolution. On peut noter, pour l'étude conventionnelle de surface, qu'un polariseur doit être placé avant ou après la surface, afin de sélectionner la composante perpendiculaire. Cela impose deux enregistrements successifs pour normaliser le spectre (figure II.16.).

Les applications sont très diverses, depuis l'étude d'un film mince de silicone sur une feuille d'aluminium, jusqu'aux monocouches de Langmuir Blodgett qui présentent un intérêt dans la lubrification des surfaces, ou comme modèle de systèmes biologiques et de membranes synthétiques, ou encore l'étude de système CO HNi 100 (54). Cependant, l'une des difficultés majeures des mesures IRRAS conventionnelles avec un spectromètre IRTF, réside dans le fait



Figure II.15. : Coefficients de réflexion (R) et changement de phase (δ) des composantes parallèle (s) et perpendiculaire (p) de l'onde infrarouge réfléchie sur une surface métallique (n = 3, k = 30) (Réf. 55).





M : miroirs



Figure II.17. : Courbe log-log du rapport S/B en fonction de la fréquence de modulation. Le signal continu est une rotation de 3 10⁻⁴ degrés (Réf. 49). que l'amplitude du signal intéressant soit extrêmement faible comparée à l'énergie totale arrivant sur le détecteur (50). De ce fait, le rapport S/B de l'interférogramme peut être limité par la D.A. du C.A.N. ou par le bruit de digit, même en utilisant de la lumière polarisée.

b) La modulation de polarisation (P.M.)

La modulation de polarisation (P.M- a été associée avec la technique IRTF afin d'obtenir une méthode sensible donnant accès à des informations spectrales sur des films monocouches déposés sur une surface métallique de faible dimension. Elle réduit efficacement la dynamique d'amplitude de l'IRRAS et peut être utilisée avec un spectromètre simple faisceau, car elle consiste en une double modulation du faisceau. D'autre part, la sensibilité s'accroît fortement en utilisant des fréquences de modulation élevées (figure II.17) (49). Le signal polarisé est généralement détecté à des fréquences comprises entre 30 et 100 KHz, ce qui est beaucoup plus rapide que la modulation du signal produite par le balayage du miroir mobile de l'interféromètre.

L'étude de la réflectivité sur substrat métallique, en lumière polarisée sous incidence rasante avec un montage IRRAS, est associée à une modulation rapide de la polarisation du faisceau incident entre les polarisations linéaires p et s, au moyen d'un modulateur photoélastique (PEM) disposant d'un angle d'ouverture important de 40°. Ceci permet, après filtrage, démodulation et calcul, d'obtenir les signaux Rp-Rs et Rp + Rs, et enfin le rapport dichroique ou signal de réflectivité différentielle normalisée :

$$(Rp - Rs) / (Rp + Rs).$$

Ce rapport a été exprimé à partir des relations développées en dichroisme circulaire, compte tenu des modifications propres au dichroisme linéaire (53).

$$\frac{Rp - Rs}{Rp + Rs} = \frac{TF \left[V_{ac}(\delta)\right]}{TF \left[V_{dc}(\delta)\right]} \sim 2 J_2 \left[\alpha_0(\overline{\nu})\right] \exp\left[-(2 V \overline{\nu})\tau\right] \times 1.1513 \Delta A(\overline{\nu})$$

V_{ac} : expression de l'interférogramme démodulé représentant la différence entre les deux états de polarisation.

V_{dc} : interférogramme normal représentant la transmission moyenne.

 $H_2[\alpha_0(\overline{\nu})]$: fonction de Bessel du 2ème ordre correspondant à la plus basse fréquence ac (détection synchrone sur 2 f_m , f_m fréquence de modulation du P.E.M.) (7).

$$A(\overline{v}) = Ap(\overline{v}) - A_{c}(\overline{v})$$

exp [- (2 V \overline{v}) τ] : approximation de l'atténuation complexe de la détection synchrone, τ constante de temps, est un paramètre important.

La figure II.18. donne un schéma synoptique d'un montage PM-IRRA Le temps de réponse du détecteur doit être rapide, inférieur à la micro-seconde et la œurbe de gain du préamplificateur est indispensable avant de choisir la fréquence de modulation f_m du P.E.M. A la sortie du détecteur, les deux signaux (Rp-R_s) et (Rp + R_s) sont extraits au moyen d'un ensemble de filtres électroniques et d'une détection synchrone afin de limiter la bande passante au domaine spectral étudié. L'électronique d'échantillonnage et de conversion analogique digitale doit être modifiée afin de réaliser l'acquisition simultanée des interférogrammes $V_{ac}(\delta)$ et $V_{dc}(\delta)$. Un exemple d'utilisation de cette technique a été réalisé par A.E. Dowrey et Coll.(50) pour un film de 10 Å d'acétate de cellulose adsorbée sur une plaque de cuivre. D'autre part, W.G. Colden (51) a résumé l'interprétation du signe des bandes d'absorption des espèces à caractériser aux interfaces en fonction du signe de la différente Rp - R_s.

c) Interféromètres à lumière polarisée

Récemment, H. Ishida et Coll ont réalisé une expérience de modulation de polarisation sur un spectromètre Bomem en utilisant une lumière polarisée (49). Cependant, les résultats obtenus ne sont pas meilleurs que ceux décrits dans le paragraphe précédent. Martin et Puplett (57) avaient été les premiers à concevoir un interféromètre à lumière polarisée à balayage rapide. Enfin, L. Nafie et W.R. Vidrine (53) ont utilisé un interféromètre en double faisceau pour les mesures de dichroisme linéaire, un bras ayant une polarisation circulaire gauche, l'autre, une polarisation circulaire droite. Les auteurs insistent sur la difficulté considérable pour équilibrer les faisceaux. L'obtention du gain théorique en utilisant la modulation de polarisation sur un interféromètre est rendu difficile à cause des réglages mécaniques en comparaison au montage précédent (interféromètre modulateur photoélastique) En résumé, la limite de sensibilité de l'IRRAS sous sa forme conventionnelle, est principalement liée aux dérives et instabilités qui se produisent inévitablement entre les enregistrements de Rp et R_s du fait de la faible intensité des signaux de surface nécessitant un temps d'accumulation très long. La limite en IRRAS conventionnelle se situe à environ 100 Å . Bien que la spectroscopie IRTF présente un excellent compromis résolution/sensibilité, il s'avère nécessaire d'utiliser une technique de double modulation, comme la modulation de polarisation, avec un montage IRRAS pour privilégier les effets de surface. Ceci permet l'étude



Schéma de principe d'un montage PM -IRRAS (à partir des Réf. (51)(53)(56))

Principaux facteurs de la méthode PM-IRRAS

la fréquence de modulation f_m

la réponse du détecteur t (temps de réponse inf. à la us pour un InSb et un MCT).

courbe de gain et de phase, G = f(v) et $\theta(v)$ pour l'amplificateur placé derrière le détecteur.

- constante de temps, T du système de détection synchrone.

t faible pour que l'interférogramme ac soit présent en sortie.

Figure II.18. : Synoptique général d'un montage de modulation de polarisation en spectrométrie I.R.T.F.

de Submonocouche. De plus, la PM élimine pratiquement tous les signaux parasites, dus à l'environnement de l'échantillon ou aux dérives de l'appareillage. Enfin, les essais d'interféromètre à lumière polarisée ne sont pas concluants pour l'instant.

D. TECHNIQUES SPECIFIQUES EN I.R.T.F.

a) Méthodes développées pour l'analyse de surfaces

Deux autres techniques beaucoup moins répandues peuven être signalées (55). La première d'entre elles est une spectroscopie d'absorption IR, utilisant un principe identique à la microcalorimétrie, selon lequel l'échantillon constitue le détecteur IR. Elle est très sensible, détection de 10⁻³ monocouche de CO, mais limitée à l'étude de films métalliques minces évaporés.

La deuxième technique repose sur le principe de l'émissior IR. L'échantillon métallique monocristallin, recouvert de molécules adsorbées, sert de source éméttrice de photons. La détection n'est possible que par refroidissement de l'environnement de l'échantillon à la température de l'azote liquide et le refroidissement d'un spectromètre à réseau à la température de l'hélium liquide.

b) Cryogénie en couplage GC IRTF

Enfin, nous évoquerons le système Cryolect de chez Mattson (58) qui effectue un couplage GC à basse température, à savoir la température de l'azote liquide. Ce système permet une amélioration très nette de la sensibilité. Dans le cas d'un produit fortement absorbant comme l'isobutyl-méthacrylate la limite de détection passe de 10 ng à 75 pg. En accumulant le système de couplage GC cryogénique permet d'atteindre le picogramme de produit analysé, ce qui est équivalent au couplage GC-MS.

III - TECHNIQUES NUMERIQUES

La numérisation d'un signal et les traitements mathématiques qui en découlent sont importants en terme de quantité minimale d'échantillon analysée et de diminution de bruit du système d'analyse.

Une première approche améliore la détectivité du système, en exploitant au maximum les performances d'un appareil, sans améliorer le bruit, parfois même en le dégradant. La technique de corrélation des interférogrammes améliore la sensibilité de l'appareil en diminuant le bruit propre de la chaine d'analyse

Enfin, la numérisation du signal est limitée par la dynamique d'amplitude du convertisseur. Son augmentation peut améliorer la sensibilité, donc nous permettre de visualiser des quantités de matière encore plus faibles. De nombreux moyens augmentant artificiellement la résolution des convertisseurs existent dans la littérature. Puis surtout, ce problème est très dépendant de l'apparition de nouveaux composants sur le marché comme les convertisseurs analogiques numériques 18 et 22 bits de chez Analog Device. Le constructeur Nicolet obtient des résultats encourageants avec un C.A.N. 18 bits.

A. , ALGO RITHMES SPECIFIQUES

a) Amélioration de détectivité par calcul

i) Dérivées secondes

M.R. Whitbeck (63) a montré, dans le cas des dérivées secondes, que l'intensité du maximum des pics est linéaire avec la concentration, pour de faibles bandes d'absorption, selon la formule :

$$\frac{d^2 I}{d\overline{v}^2} = -I \left[c\right] \frac{d^2 \alpha(\overline{v})}{d\overline{v}}$$

On peut l'utiliser pour l'analyse de traces ou de molécules hautement symétriques.

La figure 11.19. nous montre un exemple de calcul de dérivée seconde sur un spectre CO.



Figure II.19.a. Spectre du Monoxyde de carbone entre 2090 et 2100 cm⁻¹ Res = 0,25 cm⁻¹, expansion d'échelle 40 fois.

b. Dérivée Seconde du spectre sans expansion d'échelle.

Ce spectre a été enregistré sur un Digilab FTS-20 C avec une résolution de $0,25 \text{ cm}^{-1}$, et une apodisation triangulaire. Le

calculateur possède une longueur de mot de 32 bits.

Cette technique apporte une amélioration dans la localisation des raies du CO. L'étude de polluant avec diode laser IR accordable semble être un champ d'application adéquat à cet outil numérique.

Cependant, des rapports S/B très élevés sont nécessaires, car après chaque ordre de dérivée on a une augmentation du bruit sur le spectre IR.

ii. Autres.

G. Grasseli (60) a résumé les possibilités d'analyse quantitative et d'analyse de traces, liées au développement de la spectrométrie IRTF et des modèles compacts pour effectuer des analyses "in situ", notamment sur des additifs dans l'essence. On peut noter également que Mantz (61) a réussi à détecter moins d'un ppb de Nickel carbonyle en présence de CO. D'autre part, il est possible d'utiliser efficacement une instrumentation performante et le traitement numérique d'un spectre pour obtenir une augmentation de la sensibilité. Haaland (62) a utilisé des méthodes de moindres carrés pour améliorer la détection et la précision dans l'analyse de traces de gaz en IRTF, comme le montre la table suivante :

Limites de détection pour des traces de gaz (Réf. 62).						
gaz	A limite de détection ppm (S/B = 3)	B limite de détection (ppm).(S/B = 3)				
со	2,6	0,6				
N ₂ O	1,5	0,2				

Conditions d'enregistrement : I = 10 cm, P tot = 640 torr, tm = 35 mn. A : conditions normales ; B : méthode des moindres carrés.

On peut également signaler l'utilisation de la technique de corrélation sur les spectres Infra-Rouge des gaz (59).

b) Technique de corrélation

La corrélation des interférogrammes permet d'améliorer le rapport S/B du spectromètre IRTF. On évite le bruit de calcul de l'algorithme TFR (Transformée de Fourier Rapide) et on obtient une meilleure sensibilité. Hirschfeld (30) développa cette technique en spectroscopie d'émission pour la détection de polluants atmosphériques. Le tableau 4 indique les niveaux atteints qui se situent aux environs du ppb.

Composé	Sensibilité en ppb (d'Atm)
со	5
NH ₃	10
сн _ц	0,6
NO ₂	2

Tableau 2.4. : Détection locale de polluants atmosphériques (Réf. 30).

La détection de ces polluants par corrélation en spectroscopie IRTF d'émission a été réalisée avec une cellule de 5 m de trajet optique et une température de source de 200°C.

B. LA DYNAMIQUE D'AMPLITUDE DU CONVERTISSEUR

On peut réduire l'échelle dynamique d'un interférogramme afin que le signal soit échantillonné correctement par différentes approches (1).

- La vitesse de balayage du miroir, dont les limites restent fonction de la fréquence d'échantillonnage du convertisseur et éventuellement du temps de réponse du détecteur.

- L'utilisation d'un amplificateur à gain programmable (1) (Fig. 11.20) encore appelé "switch gain". Il s'agit d'une amplification sélective de l'interférogramme. Cette méthode a été développée par Forman ; pour un convertisseur 8 bits, les valeurs inférieures à 10 % de la tension pleine échelle sont digitalisées sur 256 niveaux, les autres sont divisées par 10, et ensuite digitalisées sur le même nombre de bits. Cette solution nécessite un développement logiciel et matériel pour piloter le gain de l'amplificateur.

- L'écrétage ou la suppression du pic central de l'interférogramme (Fig. II.21), entraînant une perte d'information, et des difficultés dans la reconstitution du signal.

Dans chaque cas, on peut utiliser un gain très élevé, de sorte que les ailes de l'interférogramme soient échantillonnées plus précisément. Cependant, ces techniques présentent le désavantage d'amener une discontinuité dans l'interférogramme, ajoutant un bruit à toutes les fréquences du spectre. Des convertis-



Figure II.20. : Système d'amplification à gain programmable (Switch gain) (Réf.1).



Figure II.21. Amélioration de la dynamique d'amplitude par a) écrêtage





Figure II.23. Adapatation de l'échelle dynamique. Méthode de déphasage des composantes spectrales.

- a) Interférogramme avec déphasage optique
- b) Spectre source calculé à partir de a)
- c) Interférogramme calculé à partir de b).



Figure II.22. : Dispersion des nombres d'ondes pour deux possibilités de déphasage (Réf. 1).

seurs montés en série ou en parallèlle permettent d'améliorer la résolution d'une conversion analogique numérique (64).

Une solution optique a été envisagée pour résoudre ce problème numérique par T.P. Sheaken (65). Les interférogrammes ont un maximum important, donnant un signal intense, au point de retard zéro. Il est possible de modifier l'interférogramme, de sorte que chaque longueur d'onde ait sa propre origine. Ce décalage s'obtient avec un filtre dont l'indice de réfraction varie avec le nombre d'ondes, comme l'Itran 4 ou 5 (Fig. II.22.). Des lames optiques d'épaisseurs différentes, placées dans chaque bras de l'interféromètre, donnent le même résultat. L'interférogramme qui en résulte est décalé (fig. 2.23 a) et bénéficie toujours de l'avantage multiplex. Cet interférogramme donne un spectre source correct (fig. II.23.b), et la T.F. inverse donne un interférogramme normal. Enfin, des systèmes optiques de compression de dynamique d'amplitude commencent à être utilisés dans le proche IR (70), pour une diode laser à 1,15 µm. Ce système est placé avant la détection et évite sa saturation. Le développement de nouveaux matériaux pourrait amener son utilisation dans le moyen IR.

C. LES NOUVEAUX CONVERTISSEURS

a) Les composants d'Analog Devices

L'importance de la dynamique d'amplitude du système de conversion du spectromètre IRTF est illustré sur la figure 11.24. L'augmentation de la résolution numérique du convertisseur permet de l'accroître. Actuellement, depuis le début de l'année 1988, la Société Analog Device propose deux convertisseurs analogiques numériques de 18 et 22 bits. (66) (67). Ces C.A.N. (Fig. 11.25 et 11.26.) sont des circuits à éléments discrets possédant en commun, un microprocesseur, un circuit CMOS de contrôle de bus et une Eprom.

i. Le convertisseur 18 bits (AD 1170)(66).

Le principe est basé sur une conversion tension fréquence. La mesure du signal d'entrée s'effectue en équilibrant deux courants inverses :

- un courant proportionnel au signal d'entrée,

- un courant lié à un train d'impulsion contrôlé par la référence.

Le microprocesseur et un compteur, avec un programme en point flottant déterminent la période des pulses par interpolation avec un signal d'horloge de 12 MHz et donnent le résultat binaire de la conversion. Le

temps d'intégration programmable de 1 à 350 ms fixe le format des données de 7 à 18 bits. Une autocalibration interne périodique, et une faible dérive thermique ne dépassant pas 9 ppm/°C, assurent stabilité et précision des résultats.



Figure II.24. : Influence de la résolution du C.A.N. sur l'information spectrale. Les interférogrammes A, C, E et G sont mesurés avec un C.A.N. dont la résolution est respectivement 13,8 6 et 4 bits. B D F et H sont le interférogrammes respectifs (Réf. 1).

L'erreur liée au bruit de calibration et de mesu détermine l'écart de linéarité et la résolution correcte du convertisseur. L'intégrale de non-linéarité de l'équaliseur de charge C est de $\frac{1}{2}$ 0,001 % (voir figure 11.27.). La résolution que l'on peut utiliser est déterminée par le bruit crête-crête dont les valeurs déterminantes sont $T_{(cal)}$ et $T_{(int)}$. Les valeurs minimales des temps de calibration pour une période d'intégration donnée sont reportées Figure 11.27., et la figure 11.28. fournit l'équivalence entre bruit crête-crête, non linéarité différentielle et résolution adéquate. Ces divers éléments rendent l'utilisation du convertisseur AD 1170 souple, précise, avec une résolution de 7 à 18 bits, et une fréquence d'échantillonnage de 9 à 250 conv/s (tableau 2.5).

ii. Le convertisseur 22 bits (l'AD 1175) (67)

Ce système est utilisable pour les systèmes nécessitant une bonne résolution, comme l'utilisation de Bolomètre en spectroscopie IRTF. La résolution fixe de 22 bits lui assure une grande dynamique d'amplitude, soit 4,6 $10^5/1$ ou 133 dB ; sa non linéarité est très faible : $\frac{1}{2}$ 1 ppm maximum. Ce convertisseur utilise une conversion double rampe dont le principe se résume i













Figure II.27. : Précision relative et intégrale de non linéarité après calibration 1.

- -	T(cval) =	1 ms	10ms	16.7ms	20ms	100ms	166.7ms	300ms		UNIT <u>+</u> ppm
T(int) =	lms	208	115	115	114	113	112	111	110	
	10 ms		24	18	16 _	13	13	13	12	
	16.7 ms			14	13	8	8	8	8	
	20 ms				12	7	7	7	7	
	100 ms					4.0	4.0	3.5	3.5	
	166.7 ms						4.0	3.5	3.5	
	300 ms							3.5	3.5	
1										

Figure II.28 : bruit crête crête en ppm de la valeur pleine échelle en fonction du temps d'intégration (T_{int}) et du temps de calibration (T_{cal}) .

Charge =
$$\int_{0}^{t} i dt = \frac{I}{R} \int_{0}^{t} V dt$$

donc

où

T_{Ref} est mesuré

Avg (

V_{Ref} et T_{sig} sont constants

BRUIT ppm Pleine Echelle	RESOLUTION pour 1/2 LSB d'erreurs en NDL (Nbre de bits)	RESOLUTION pour I LSB d'erreurs en NDL (Nbre de bits)	NON LINEARITE DIFFERENTIELLE (NDL) (% pleine échelle)		
244	11	12	0,024		
122	12	13	0,012		
61	13	14	0,006		
31	14	15	0,003		
15	15	16	0,0015		
8	16	17	0,00076		
4	17	18	0,00038		
2	18	19	0,00019		

Tableau 2.5. : Conversion du bruit crête en non linéarité différentielle (NDL) et résolution utile.

b) Applications

La Société Nicolet a mis en oeuvre un sytème de conversion 18 bits qui équipe les nouveaux spectromètres de la série 700. Comme on peut le voir sur la figure 11.29, le rapport S/B est d'environ 1000 : l (68). Il faut tenir compte d'un facteur $\sqrt{2}$ en moins lié à la résoltuion et un autre facteur $\sqrt{2}$ lié à l'apodisation Happ-Genzel, comparé à un test standard avec une résolution de 2 cm⁻¹ et une apodisation rectangulaire. Avec une correction d'un facteur 2, le rapport S/B est de 500 : 1 (ou 0,2 % en transmission sur la ligne de base 100 %)





Ce résultat est meilleur que celui obtenu avec un convertisseur 16 bits et un détecteur TGS. Cependant, le temps de mesure n'est pas indiqué. Le C.A.N. est un système 18 bits pouvant travailler à une fréquence de 50 KHz (69). Ce convertisseur autorise apparemment des vitesses de balayage élevées, nécessaires aux différents couplages, tels que le GC-IR. Ces résultats ont été obtenus postérieurement à notre travail et conforte nos propres conclusions. Il a d'ailleurs été signalé qu'un C.A.N. d'Analog Device restera limité aux détecteurs ayant un temps de réponse lent, comme les bolomètres. En effet, le temps de conversion relativement long implique une vitesse lente de déplacement du miroir mobile. Aussi, par exempl si on travaille avec une résolution de 18 bits pour le C.A.N. 1170, le temps de conversion est 100 ms ; 4000 points sont nécessaires pour obtenir un interférogram entre 4000 et 400 cm⁻¹, pour une résolution spectrale de 4 cm⁻¹. Ainsi, le temps de mesure sera de 400 s et la vitesse de balayage vaudra 0,625 10⁻³ cm/s. Avec ces C.A.N. lents, l'augmentation de résolution sera finalement équivalente à une intégration du signal.

IV - AUTRES APPROCHES EN SPECTROSCOPIE I.R.

Dans ce paragraphe, nous allons développer des techniques qui s'écartent sensiblement de la spectrométrie IRTF, mais qui peuvent donner d'excellents en terme de sensibilité pour la détection de molécules à l'état de traces (72).

A. DETECTION HETERODYNE OU COHERENTE

a) Principe (72) (73)

Le principe est similaire au récepteur classique de change ment de fréquence. En utilisant un oscillateur local de fréquence v_{LO} , on peut convertir l'amplitude et la phase de l'onde incidente d'un signal v_s en une fréquence dans le domaine des radios Fréquences ou des micro-ondes. Selon les principes développés dans la théorie, il est possible de calculer l'efficience de ce mélange pour n'importe quelle surface qui intercepte toutes les radiations de l'oscillateur local et du signal. La seule condition est d'avoir un état de surface dont les défauts sont inférieurs à λ_{iF} , longueur d'onde intermédiaire suite à la détection cohérente. On peut voir sur la figure II.30., un système de détection hétérodyne utilisant une sépartrice. L'utilisation d'une lentille permet de calculer l'efficience en S ou S'. La forme du faisceau à la réception, associée à l'oscillateur local quittant la séparatrice est définie par l'intégrale de Fraunhofer. Par exemple, pour un champ constant, on obtient une fonction d'Airy pour l'image d'une ouverture circulaire d'intensité constante.

On suppose que les vecteurs champs électriques des deux ondes



Système détection hétérodyne. efficience du mélange des fréquences calculables



Représentation fréquentielle (à partir Réf. 71).

Figure II.30. Hétérodynage optique.

Détecteur	T°K	λen μ	D* en ω ⁻¹ cmHz ^{1/2}	Alen mm²	Rendement quantique η en %	Détection directe P _D en ω	Détection hétérodyne P _H en ω	gain
TGS	300	apério- dique	3 10 ⁶	1	-	3 10 ⁻⁵	3 10 ⁻⁹	10 ⁴
MCI	77	10	3 10 ⁹	1	10	3 10 ⁻⁸	2 10 ⁻¹³	_~ 10 ⁵
Si	300	1	2 10 ¹²	1	10	5 10 ⁻⁴	2 10 ⁻¹²	∿ 10
Photo Multiplicateur	300	0,5	10 ¹⁴	100	10	10 ⁻¹¹	410 ⁻¹²	~ 1

Tableau 2.6. Gains obtenus avec la détection hétérodyne. (à partir Réf. 71).

planes de l'oscillateur local et du signal sont dans le plan de la surface S' et parallèle l'un par rapport à l'autre. Dans le cas d'un photodétecteur, le courant résultant s'écrit (73) :

 $i(t) = \frac{\rho \eta A}{Z_o h \nu} (E_{LO} \cos \omega_{LO} t + E_s \cos \omega_s t)^2$

 $E_{I,o}$: champ électrique de l'oscillateur local de fréquence $v_{I,O}$

: charge de l'électron ٥

E : Champ électrique du signal de fréquence v

Α : surface du photodétecteur

: rendement quantique du détecteur n

Z : impédance du vide

h ν : énergie des photons fournis par l'oscillateur local, le terme ω_{c} étant beaucoup plus petit que ω_{LO} justifie l'utilisation d'une seule valeur.

Les variations en courant des termes de ω_{10} , ω_{s} et ω_{10} + ω_{s} peuvent être ignorées car trop rapides pour être vues par le détecteur. On obtient ainsi :

$$i(t) = i_{dc} + i_{iF}(t)$$

 $i_{dc} = i_{1,0} + i_{s}$ composante continue du signal.

 $i_{iF}(t) = 2$ $i_{LO} i_{s} \cos (\omega_{s} - \omega_{LO}) t$ composante alternative du courant à la fréquence $v_{iF} = v_s - v_{iO}$

Le rapport Signal/Bruit en terme de puissance devient :

$$(\frac{S}{b}) = \frac{i_{iF}}{i^2} = \frac{\eta P_s}{b v B}$$
 (Réf. 71).

Avec i_N : bruit dans le processus de détection (bruit de shot ou de grenaille principalement)

V : bande passante du canal it suivant le détecteur

P_z: puissance du signal.

Trois points s'avèrent importants en détection cohérente :

- 1. Le signal à la fréquence intermédiaire v_{iF} (égale à $v_{s} v_{LO}$) est directement proportionnel au signal optique à l'entrée.
- 2. Le rapport S/B est inversement proportionnel à la largeur de bande passante du canal i_F suivant le détecteur.
- 3. Le spectre iF en sortie, pour un signal large bande est la réplique exacte de la distribution spectrale du signal d'entrée si l'oscillateur local est monomode et sans fluctuation de phase. Comme on peut le voir sur la Fig. II.30. b, le spectre optique centré sur v_{e} est transposé autour de la fréquence intermédiaire v_{iF} .

Il est possible de développer une formulation plus générale en introduisant un angle faible entre les champs électriques de l'oscillateur local et du signal, et en définisssant une efficience du mélange des deux signaux.

La comparaison du rapport Signal sur Bruit entre la détection di- $\left(\frac{S}{B}\right) = \frac{P_s^D}{B}$ recte : et la relation hétérodyne : $\left(\frac{S}{B}\right)_{H} = \frac{P_{s}^{H} P_{LO}}{B}$

donne la relation : $(P_s^D)^2 = P_s^H P_{LO}$ avec :

P^D : puissance du signal en détection directe P_H : puissance du signal en détection hétérodyne P_{LO} : puissance de l'oscillateur local.

Cette relation permet de déduire le gain entre les deux méthodes. Le tableau 2.6. donne les différentes valeurs de signaux détectables dans le domaines IR et visible en détections directe et hétérodyne. La détection cohérente donne un gain compris entre 10^4 et 10^5 , alors gu'il est inexistant pour le visible et le proche IR. De plus, bien qu'étant une application limitée, la détection hétérodyne est parfaitement réalisable avec un détecteur thermique, notamment aux grandes longueurs d'onde où les détecteurs photoniques nécessitent des systèmes de refroidissement contraignants.

b) Application

Cette technique très sensible a été utilisée pour détecter des molécules à l'état de trace en phase gazeuse (72). On détecte de façon cohérente un faible changement de phase d'un laser He-Ne, provoqué par le passage à travers un milieu transparent, dont l'indice de réfraction a changé, suite à l'absorption, puis à la relaxation des gaz. L'échantillon gazeux à étudier se trouve dans une cellule d'un trajet de 10 cm, placée dans un des bras de l'interféromètre de Mach-Zender. Ce montage est similaire à celui proposé par Martin (57) pour l'étude de l'indice de réfraction des liquides.

L'échantillon gazeux est excité par un laser CO, T.E.A. pulsé. C.C. Davis (72) définit le changement minimum d'indice de réfraction que

l'on puisse détecter, pour un rapport S/B = 1

$$\Delta n_{min} = (C/2 \pi I \nu) (2 h \nu B/\eta P_s)^{1/2}$$

I : longueur de la cellule.

Dans les conditions expérimentales de l'auteur, Δ_{min} est égal à 3,1 10⁻¹⁴ (B)^{1/2} Hz^{-1/2}. D'après ces données, il est aisé de prévoir que le système est très sensible aux vibrations mécaniques et des mouvements de 1 Å sont facilement décelables. L'étude de faisabilité de ce système permet la détection de 10 ppb de SF₆ dans l'air avec une bande passante de 20 MHz et un S/B de 100, ou encore 40 ppb de CH₃ 0H dans l'hélium avec une bande passante de 20 MHz.

Le montage expérimental n'est guère plus compliqué qu'un système photoacoustique et possède deux avantages :

- la diffusion du laser d'excitation n'est pas un problème.

- Les faibles fenêtres d'absorption ne sont pas gênantes.

Cependant, le montage expérimental doit être placé sur un coussin d'air et monté sur une plaque très lourde. Le laser à CO_2 , par son manque de reproductibilité dans son fonctionnement, limite fortement cette technique. Enfin, les limites actuelles en détection cohérente se situent entre 10^{-17} et 10^{-20} W en terme de variation de flux (75).

B. TECHNIQUE DE CORRELATION ET DE FILTRAGE.

La spectroscopie de corrélation est surtout employée dans le cas des gaz (23). H. Walter Jr et al ont développé une technique de corrélation pour la détection de polluants atmosphériques. Le système est équivalent à un spectromètre muni d'un filtre circulaire variable, d'un détecteur MCT, et d'un traitement numérique par la méthode d'optimisation simplex. Ils ont obtenu, dans la fenêtre 8-13 µm, un signal, du gaz cible : le diméthylméthylphosphonate, deux à trois fois plus intense que le fond. Cela équivaut à 200 mg de produit par m². Plus récemment, A. Galais et al (77) ont étudié les performances de corrélateurs spectraux non dispersifs en Infrarouge, pour des mesures continues"in situ" d'une espèce chimique dans un mélange de gaz. Les deux configurations possibles sont : corrélateur par filtrage du gaz étudié, composé d'une cellule pour le mélange, d'une cellule référence et d'un filtre, ou un corrélateur interférométrique utilisant un système de filtre tournant, de lame biréfringente et de polariseur. Les deux systèmes tirent avantage des bandes d'absorption de l'espèce recherchée. La sensibilité d'un tel système, mesurée en terme de puissance de réjection des espèces interférentes (gaz ou fond large), est supérieure au système d'analyse large bande. Le choix entre les deux systèmes et les limites de sensibilité sont à traiter cas par cas. Ce système de corrélation et de filtrage est utilisé pour l'étude de l'atmosphère de Mars (78) afin de fournir des renseignements sur les profils de pression, de température, de vapeur d'eau. Le système diffère par l'utilisation de cellules à modulation de pression (pour CO₂ et H₂O) à travers lesquelles le faisceau est transmis, et permet la séparation entre la radiation provenant du fond, du gaz à analyser. La résolution spectrale est limitée par la largeur Doppler des raies, typiquement 10^{-3} cm⁻¹ à 1000 cm⁻¹.

Chaque canal utilisé est défini comme étant un filtre passe bande large ; 50 à 100 raies peuvent être observées simultanément. En conséquence, un radiomètre à pression de modulation bénéficie de l'avantage Multiplex. Cependant, aucune limite en terme de quantité détectable n'est donnée. La spectroscopie de corrélation peut s'avérer intéressante pour détecter l'émission d'un gaz en présence d'interférences. La technique de corrélation en spectroscopie IRTF, bien que peu utilisée, mériterait d'être développée (30), car elle est plus sensible qu'en étudiant le spectre calculé à partir de l'interférogramme.

C. UTILISATION DES DIODES LASER ACCORDABLES EN INFRA-ROUGE

L'utilisation de diodes laser accordables commence à se développer en spectroscopie I.R. pour l'obtention de spectres de gaz. Un spectromètre IRTF a été couplé avec une diode laser dans le domaine 1250-1380 cm⁻¹ pour mesurer les largeurs de bande de rotation de la bande fondamentale v_4 du méthane ¹²C H₄ (79). Ces cources ont été utilisées pour la détection de constituants gazeux, comme NO, NO₂ et CH₄ dans les phénomènes de combustion, par prélèvements ou"in situ"(75). Les seuils dans la détection de NO varient de 26 ppm pour 5,5 cm de trajet optique à 1,43 ppm pour un mètre à 300 K. Ce seuil est légèrement amélioré en utilisant les spectres dérivés et varie de 17 ppm pour 5,5 cm à 0,93 ppm d'Atm pour 1 m de trajet optique.

L'absorption différentielle de radiations entre deux modes longitudinaux d'émission d'une diode laser, permet la détection locale de gaz (80). Ce système permet la détection de 2000 ppm de CH₄ ou 1 torr, pour un trajet optique de 1 m. La stabilité de ce système est en-dessous d'un torr sur plus de 10 h.

L'utilisation de diode laser est plus aisée dans le proche IR. Un spectromètre laser à absorption (SAL) a été réalisé en utilisant un module destiné aux télécommunications (82). Il est équipé d'une diode laser Ga ASP émettant à 1,3 μ m et d'une fibre optique monomode pour collecter la lumière. Il permet de détecter des harmoniques de constituants atmosphériques, sans interférences. Les absorbances minimales détectées sont 5 10⁻⁵ à 10⁻⁴ U.A. pour des concentrations allant de 0,5 ppm à 500 ppm selon les gaz.

1

Enfin, une dernière utilisation des sources laser IR mérite d'être citée, car elle peut préfigurer un axe de développement de la spectroscopie IR. Le laser CO_2 peut être utilisé pour tracer des spectres de réflectance de minéraux dans un temps relativement court, variant entre 2,5 et 22 ms (81). Le schéma de ce montage (Figure II.31), est basé surun miroir polygonal tournant et un réseau de diffraction fixe. On peut ainsi balayer rapidement les 110 bandes d'émission du laser CO_2 entre 9,2 et 11 µm. La vitesse de balayage du spectre d'émission dépend du nombre de facettes du miroir polygonal et de sa vitesse de rotation.



Figure II.31. : Schéma d'un laser accordable rapide
A : anode, B : fenêtre sous angle de Brewster, C : cathode,
CD : variation de courant, CS : mesure du courant, G : réseaux,
M : miroir de couplage, P : miroir polygonal, SC : écran.

L'enregistrement d'un spectre de réflectance pour un composé minéral a été réalisé en utilisant deux détecteurs MCT, l'un pour la référence, l'autre pour l'échantillon, et une séparatrice. Ce système pourrait être utilisé en IR classique. En conclusion, parmi les méthodes d'échantillonnage, les techniques ATR, réflexion diffuse, photoacoustique peuvent être améliorées techniquement dans la conception des montages et l'optimisation de composants. Cependant, des limites intrinsèques les destinent essentiellement aux analyses qualitatives. L'analyse des gaz par les cellules multipassages met en évidence des quantités inférieures au ppb. L'analyse des liquides est dépendante des solvants, de la D.A. et se limite à des solutions 10^{-6} M. Enfin, il semble que la microscopie IR poursuive son développement avec celui de la microanalyse.

D'un point de vue instrumentation, la détection et son utilisation adéquate peuvent encore apporter beaucoup à la spectrométrie IRTF. Il semble que la spectroscopie cryogénique multiplex puisse conduire à un gain en sensibilité important, comme le cryolect. Le système double faisceau perd sa raison d'être si la technologie des composants nous permet d'utiliser des C.A.N. 19, 20 ou 22 bits.

Quant aux techniques de surfaces, l'IRRAS-PM suscite un intérêt très important car elle permet d'analyser une submonocouche de molécule adsorbée. De plus, comme c'est une méthode de spectroscopie différentielle avec des fréquences élevées dues à la double modulation, elle est insensible aux perturbations extérieures et aux instabilités. Les techniques spécifiques d'analyse de surface, malgré leur côté marginal, suivront le développement de la spectroscopie IRTF cryogénique. D'autres techniques restent limitées quant aux applications, comme la détection hétérodyne et les techniques de corrélation. Enfin, les composants électrooptiques offrent des perspectives à moyen terme, en fonction du développement de nouveaux matériaux. On peut espérer voir apparaître des montages plus compacts.

Les différentes techniques que nous venons de décrire améliorent la détectivité pour la caractérisation de faibles quantités d'échantillon, on augmente la sensibilité du spectromètre IRTF, où enfin des techniques spécifiques donnent des performances en sensibilité importantes. D'autre part, en spectroscopie IRTF, l'augmentation en sensibilité implique des temps de mesure plus importants, une préparation délicate de l'échantillon et un aspect limité de certaines techniques comme l'IRRAS-PM. En ayant le souci du point de vue industriel, nous avons donc essayé de développer un système IRTF à partir d'un appareil commercial, performant en sensibilité facile d'utilisation, nécessitant un temps de mesure court. Ensuite, il est toujours possible d'envisager l'utilisation d'accessoires.
TECHNIQUES	LIMITES	COMMENTAIRES	POTENTIALIT		
THEREAR	ECHANTI	LLONNAGE	A		
ATR	Fonction de l'échantillon	Amélioration des accessoires			
Réflexion diffuse	Paramètres difficiles à maîtriser	Analayse qualitative	Microréflexi diffuse		
Microscopie	Inférieure au ng. limites dues à la détection et l'échantillon	Echantillon faible taille Temps de mesure long	+ développen microanaly		
Liquide	Solution 10 ⁻⁶ pour un détecteur MCT large bande	Problème de D.A. et de solvant	-		
Gaz	Limite inférieure au ppb	Réglage délicat cellule multipassage	- 71 - 71 - 71 - 71 - 71 - 71 - 71 - 71		
Photoacoustique	Limite 10 ⁻⁸ M, nombreux paramètres à maîtriser	Utilisation qualitative pour des cas difficiles	Optimisation microphone		
infille and	INSTRU	MENTATION	ai -		
Détection	Paramètres à optimiser bolomètre Moyen IR - NEP de 10 ⁻¹⁴ W à 10 ⁻¹⁷ W.	Point crucial pour améliorer la sensi- bilité	+ Cryogénie		
Double Faisceau	Détection d'intensité de bande I = 2 10 ⁻⁵ U.A. réglage critique	Le problème de D.A. est résolu, mais se déplace en problème de détection	Peu intéres: - avec CAN 18 b:		
sorbée. De	TECHNIQU	JES DE SURFACE	m -		
IRRAS	Courbe de 100 À limité par D.A. du CAN et bruit de digit		10		
IRRAS-PM	Submonocouche	Spectroscopie différentielle insensible aux perturbation extérieures	+ analyse de surface		
Spécifique (cf. Texte)	Très sensible 10 ⁻³ monocouche	délicat el monsilia indiguem el	développeme avec détect très sensib		
	AUTRES	5 TECHNIQUES	M .		
GC-IR cryogénique	De l'ordre du pg avec accumulation	Aussi performant que le couplage GCMS mais coût élevé.	+ couplage Gc-IR-MS		
Technique de corrélation	ppb pour les gaz	Système simple et performant	négligé en mais intére sur interfé		
C.A.N.	18 à 22 bits	Solution pour de nombreux problèmes D.A. composants lents	Perspective 20 bits rap		
Détection Hétérodyne	40 ppb avec un $X/B = 100$	Très sensible mais spécifique	Coût élevé problème mécanique		
parts a freehours	un sepect litelté de certaines ter		NE		
électooptiques	ppm pour les gaz	Perspective intéressante fonction des nouveaux matériaux	systèmes compacts ?		
	that being allong transports will all	Supercondent La sustaina 1878 1 home have	ch		

Tableau 2.7. : Résumé des caractéristiques des différentes techniques.

BIBLIOGRAPHIE

DU CHAPITRE II

(1)	P. Griffiths, Chemical analysis, Vol. 43 : Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy, Ed. Wiley Interscience, 1975.
(2)	K. Krishnan and J.R. Ferraro, Fourier Transform Spectroscopy, Vol. 3, p. 149, Ed. J.R. Ferraro and L.J. Basile, Ed. Academic Press 1982.
(3)	J.R. Ferraro and A.J. Rein, Fourier Transform Spectroscopy, Vol. 4, p. 244, Ed. J.R. Ferraro and L.J. Basile, Ed. Academic Press, 1985.
(4)	C. Depecker, Thèse de doctorat, Université de Lille I, Juin 1988.
(5)	R.J. Jakobsen, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol. 2, p. 165, Ed. Ferraro et Basile, Ed. Academic Press, 1979.
(6)	E. Denneulin, Thèse de Doctorat, Université de Lille I, mai 1988.
(7)	D.F. Gurka, J.W. Brasch, R.H. Barnes, C.J. Riggle and S. Bourne, Applied Spectroscopy, Vol. 40, p. 978, 1986.
(8)	I.M. Hamadech and P.R. Griffiths, Applied Spectroscopy, 41, p. 682, 1987.
(9)	C.J. Curry, M.J. Whitehouse and J.M. Chalmers, Applied Spectroscopy, 39, n° 1, p. 174, 1985.
(10)	N.J. Havrick, Applied Spectroscopy, 41, nº 1, p. , 1987.
(11)	Infrared Microspectroscopy, theory and application. Ed. by R.G. Messerschmidt, M.A. Hartcock, Ed. M. Dekker, Inc, 1988.
(12)	J.P. Forgerit, séminaire Bruker, mai 1987.
(13)	Principles of Optics, by M. Born and E. Wolf - 5è édition, Pergamon Press, 1975.
(14)	E.G. Bartick, Applied Spectroscopy, 39, n° 5, p. 885, 1985.
(15)	R. Cournoyer, J.C. Shearer, and D.H. Anderson, Analytical Chemis- try, 49, nº 14, p. 2275, 1977.
(16)	D.W. Vidirne, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol. 2, p. 129, Ed. J.R. Ferraro and L.J. Basile, Ed. Academic Press, 1979.
(17)	J. L. Koenig and D.L. Tabb Biopolymers, 1975.
(18)	E.H. Brame Jr, and M.G. Pannelia, Applied Spectroscopy, 41, n° 6, p. 1057, 1987.

B. Delahaye, B. Sombret, P. Legrand, "Comparison of two accessorie (19)in ATR liquid - ATR" (à paraître) P.L. Hanst, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol. 2, p. 79, (20) Ed. J.R. Ferraro and L.J. Basile, Ed. Academic Press, 1979. (21)D.S. Lavery, Infrared and Raman Spectroscopy, Vol. 1, part B, p. 565, Ed. E.G. Brame Jr and J.G. Grasseli. J.U. White, J of the optical society of America, 32, p. 285, 1942. (22)P.L. Hanst, Advances in environmental Science and Technology, Vol.3 (23)Ed. J.N. Pitts, R.L. Metcaff, Ed. Wiley, 1971. (24)J.D. Ingle Jr, J of Chemical Education 51, p. 100, 1974. K. Krishnan and J.R. Ferraro, Fourier Transform Infrared Spectros-(25)copy, Vol. 3, p. 149, Ed. J.R. Ferraro and L.J. Basile, Ed. Academ Press, 1982. D.W. Vidrine, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol. 3, (26) p. 125, Ed. J.R. Ferraro and L.J. Basile, Ed. Academic Press, 1982. A. Rosenwaig and A. Gersho, J. Applied physic, 47, p. 64, 1976. (27) K. Krishnan, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, p. 139, Ed. (28)T. Theophanides, Ed. D. Reidel Publisching Company, 1984. R.M. Miller, University of Manchester, communication privée, novem-(29)bre 1985? T. Hirschfeld, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol. 2, (30) p. 193, Ed. J.R. Ferraro and L.J. Basile, 1979. (31)I.R. Handbook, Office of Naval Research Department of the Navy, Arlington, V.A., Ed. W.L. Wolfe and G.J. Zissis, 1978? G. Gaussorgues, "La thermographie Infra Rouge", Ed. Tec et Doc, (32) Lavoisier, 1984. O.M. Williams, Infrared Physics, 26, nº 3, p. 141, 1986. (33) (34)R.S. Brown, J.R. Cooper and L.L. Wilkins, Analytical Chemistry, 57, p. 2275, 1985. M. Birk, J.W. Brault, communication B 5.4, 6th International confe-(35) rence on Fourier Transform Spectroscopy, Vienna, Austria, 1987. (36)H. Levinstein and J. Madar, Proceeding of the I.E.E.E., 63, p. 6, 1975.

(37)	N. Coron, séminaire au laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Université de LIIIe I, Juin 1987.
(38)	G. Wijntjes, S.P.I.E. proceedings, Vol. 245, Cryogenically cooled Sensor Technology, p. 138, 1980.
(39)	P.R. Griffiths and J.A. de Haseth, Chemical Infrared Fourier Trans- form Spectroscopy, p. 565, Ed. Wiley Interscience, 2 ^d Edition, 1987.
(40)	V.I. Moroz, J.F. Crifo, J.P. Bibring, N. Coron, J. Crovisier et al, Ad in space Res, Vol. 5, nº 12, p. 127, 1985.
(41)	D. Kuehl and P.R. Griffiths, Analytical chemistry, 50, nº 3, p. 418, 1978.
(42)	M. M. Gomez Taylor and P.R. Griffiths, Analytical chemistry, 50, n ^o 3, p. 422, 1978.
(43)	G. J. Kemmeny and P.R. Griffiths, Applied Spectroscopy, 34, n ^o 1, p. 95, 1980.
(44)	R. J. Douglas and T. Timsk, Applied Optics, 13, n° 4, p. 273, 1974.
(45)	G. J. Kemmeny and P.R. Griffiths, Applied Spectroscopy, 35, nº 1, p. 128, 1981.
(46)	S.C. Chen, T. Welker, J. Kuhl and L. Genzel, Infrared Physics, 20, p. 277, 1980.
(47)	H.P. Jensen, J.A. Schellman and T. Troxel, 32, n ^o 2, p. 192, 1978.
(48)	H. Ishida, Y. Ishido, H. Buijs, C.Tripp and M.J. Dignam, Applied Spectroscopy, 41, nº 8, p. 1288, 1987.
(49)	D.R. Bobitt and E.S. Yeung, Applied Spectroscopy, 40, nº 3, p. 407, 1982.
(50)	A.E. Dowrey and C. Marcott, Applied Spectroscopy, 36, nº 4, p. 414, 1982.
(51)	W.G. Golden, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol. 4, p. 315, Ed. J.R. Ferraro et L.J. Basile, Ed. Academic Press, 1985.
(52)	J.D. Swalen and J.F. Rabott, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol. 4, p. 283, Ed. J.R. Ferraro and L.J. Basile, Ed. Academic Press, 1985.
(53)	L.A. Nafie and D.W. Vidrine, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol. 3, p. 83, Ed. J.R. Ferraro and L.J. Basile, Ed. Academic Press, 1982.

B.E. Haydn, R.K. Klausen and A.M. Bradshaw, Surface Science, (54)183, nº 1-2, L. 279, 1987. P. Dumas, Conf. S.E.T.A.R., Lasir, Paris-Thiais, mars 1988. (55)T. Tuffeteau, B. Desbat and J.M. Turlet, Communication B 1.6, 6th (56)International conference on Fourier Transform Spectroscopy, Vienna, Austria, 1987. A.E. Martin, Infrared Interferometric Spectrometers, Collection Vibra-(57) tionnal Spectra and structure, Vol. 8, Ed. By J.R. Durig, Ed. Elsevier. Cryolect, Documentation constructeur Mattson. (58)R. Beer and R.H. Norton, Applied Optics, 27, nº 7, p. 1255, 1988. (59)J.G. Grasseli, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Ed. (60) T. Theophanides, Ed. R. Reidel Publishing Company, 1984. A.W. Mantz, Applied Spectroscopy, Vol. 30, p. 539, 1976. (61) D.M. Haaland and R.G. Easterling, Applied Spectroscopy, 34, nº 5, (62) p. 539, 1980. M.R. Whitbeck, Applied Spectroscopy, 35, nº 1, p. 93, 1981. (63)(64) T.T. Lang, électronique des systèmes de mesure, Ed. Masson, 1984. (65) T.P. Shealen, Applied Optics, 13, nº 12, p. 2907, 1974. Note technique, High resolution programmable integrating A/D con-(66)verter, AD 1170, S^{te} Analog Device. Note technique, High-Accuracy 22 bits integrating A/D converter, (67) AD 1175, S^{te} Analog Device, 1988. Note technique, S^{te} Nicolet, 1988. (68) B. Brocart, communication privée, S^{te} Nicolet, mai 1988. (69) K. Kuanglia and Li-Jen Cheng, Applied Optics, 27, nº 6, p. 1006, (70) 1988. L. Tran Tien, Science et Technique de l'Ingénieur, R. 1045, § 1.23,1 (71)C.C. Davis, Applied physics Letters, 36, nº 7, p. 515, 1980. (72) R. H. Kingston, "Detection of Optical and Infrared Radiation", Ed. (73)Springer-Verlag, 1978. P. Crestey, communication privée, S.A.T., 1988. (74) P. Prastault, Thèse de Docteur Ingénieur Centre d'Orsay, 1983. (75)

(76)	H. Walter Jr and D. Flanigan, Applied Optics, 14, n° 6, p. 1423, 1975.
(77)	A. Galais, G. Fortunato and P. Chavel, Applied Optics, 24, nº 14, p. 2127, 1985.
(78)	D.J. Mc Cleese, J.T. Schofield, R.W. Zarek, J.V. Martouchik, R.D. Haskins, D.A. Paige, R.A. West, D.J. Diner, J.R. Locke, M.P. Chrisp, W. Willis, C.B. Leovy and F.W. Taylor, Applied Optics, 25, n° 23, p. 4232, 1986.
(79)	V.M. Devi, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, D.C. Benner, Applied Optics , 24, nº 17, p. 2788, 1985.
(80)	A. Mobebati and T.A. King, J of Optics 35, nº 3, p. 319, 1988.
(81)	J.E. Ebechardt, J.G. Haub, and L.B. Whitbrourn, Applied Optics, 27, n° 5, p. 879, 1988.
(82)	D.T. Cassidy, Applied Optics, 27, nº 3, p. 610, 1988.
(83)	D. Lutz, D. Lemke and J. Wolf, Applied Optics, 25, nº 10, p. 1698, 1986.

b)	Comparaison avec les performances des autres	
and the second	spectromètres	140
IV - LES FLUCTUAT	IONS : AUGMENTATIONS DES CONTRAINT	ES
MATERIELLES		142
A. LE PROB	LEME DES FLUCTUATIONS SUR UN EXEMPLE	142
B. DEFINITI	ONS DE VAN KASTEREN	144
a)	Etude qualitative de la stabilité des composants du	
	système Infra-Rouge	144
b)	Etude de la stabilité du compartiment et du spectro-	
	<u>mètre</u>	146
c)	Analyses des causes de fluctuations : interprétation	150
e)	<u>Vérifications de S/B = f (\sqrt{N}).</u>	154
Conclusion		156

CHAPITRE III

1

REALISATION D'UN COMPARTIMENT

HAUTE DETECTION

I - CHOIX DU SP	ECTROMETRE	1
A. CONS	IDERATIONS GENERALES	1
B. TEST	S	1
C. LE SF	PECTROMETRE IFS 48	1
II - REALISATIO	N DE L'ACCESSOIRE	1
A. EXPE	RIMENTATION	1
	a) Compartiment : réalisation du montage optique	1
	b) <u>Le détecteur bande étroite</u>	1
	c) <u>Le montage électronique du système</u>	1:
B. RESU	LTATS	1:
	a) <u>Tests 100 %</u>	1:
	b) <u>Solutions tests</u>	1
III - EVALUATIO	N ET COMPARAISON DES CARACTERISTIQUE	ES
III - EVALUATIO INSTRUMEN	ON ET COMPARAISON DES CARACTERISTIQUE	1
III - EVALUATIO INSTRUMEN A. AMEL	TALES	1: 5
III - EVALUATIO INSTRUMEN A. AMEL DU SI	DN ET COMPARAISON DES CARACTERISTIQUE TALES	1: 5 1:
III - EVALUATIO INSTRUMEN A. AMEL DU SI	TALES	1 5 1 1
III - EVALUATIO INSTRUMEN A. AMEL DU SI	ON ET COMPARAISON DES CARACTERISTIQUE ITALES	1: 5 1: 1: 1:
I - CHOIX DU SPECTROMETRE A. CONSIDERATIONS GENERALES B. TESTS C. LE SPECTROMETRE IFS 48 II - REALISATION DE L'ACCESSOIRE A. EXPERIMENTATION a) Compartiment : réalisation du montage optique b) Le détecteur bande étroite c) Le montage électronique du système d) Tests 100 % a) Tests 100 % b) Solutions tests III - EVALUATION ET COMPARAISON DES CARACTERIST INSTRUMENTALES A. AMELIORATIONS ET MODIFICATIONS DES CARACTERIST DU SPECTROMETRE IFS 48 a) Jacquinot b) Felgett (ou multiplex) c) Evaluation de la sensibilité du spectromètre : d) Incidence sur la dynamique d'amplitude e) Vérifications f) Détermination de la sensibilité spectrale équiva au bruit : NESR B. CONSEQUENCES DES MODIFICATIONS DU SPECTROMET a) Pertes-gains entre la nouvelle configuration et configuration normale	ON ET COMPARAISON DES CARACTERISTIQUE PTALES	1: 5 1: 1: 1: 1:
III - EVALUATIO INSTRUMEN A. AMEL DU SI	ON ET COMPARAISON DES CARACTERISTIQUE PTALES .IORATIONS ET MODIFICATIONS DES CARACTERISTIQUES PECTROMETRE IFS 48 a) Jacquinot b) Felgett (ou multiplex) c) Evaluation de la sensibilité du spectromètre : S/B d) Incidence sur la dynamique d'amplitude	1: 5 1: 1: 1: 1: 1:
III - EVALUATIO INSTRUMEN A. AMEL DU SI	ON ET COMPARAISON DES CARACTERISTIQUE TALES .IORATIONS ET MODIFICATIONS DES CARACTERISTIQUES PECTROMETRE IFS 48 a) Jacquinot b) Felgett (ou multiplex) c) Evaluation de la sensibilité du spectromètre : S/B d) Incidence sur la dynamique d'amplitude e) Vérifications	1 5 1 1 1 1 1 1
III - EVALUATIO INSTRUMEN A. AMEL DU SI	ON ET COMPARAISON DES CARACTERISTIQUE TALES .IORATIONS ET MODIFICATIONS DES CARACTERISTIQUES PECTROMETRE IFS 48 a) Jacquinot b) Felgett (ou multiplex) c) Evaluation de la sensibilité du spectromètre : S/B d) Incidence sur la dynamique d'amplitude e) Vérifications f) Détermination de la sensibilité spectrale équivalente	1: 5 1: 1: 1: 1: 1: 1:
III - EVALUATIO INSTRUMEN A. AMEL DU SI	ON ET COMPARAISON DES CARACTERISTIQUE PTALES LIORATIONS ET MODIFICATIONS DES CARACTERISTIQUES PECTROMETRE IFS 48 a) Jacquinot b) Felgett (ou multiplex) c) Evaluation de la sensibilité du spectromètre : S/B d) Incidence sur la dynamique d'amplitude e) Vérifications f) Détermination de la sensibilité spectrale équivalente au bruit : NESR	1: 5 1: 1: 1: 1: 1: 1: 1: 1:
III - EVALUATIO INSTRUMEN A. AMEL DU SI B. CONS	DN ET COMPARAISON DES CARACTERISTIQUE DTALES LIORATIONS ET MODIFICATIONS DES CARACTERISTIQUES PECTROMETRE IFS 48 a) Jacquinot b) Felgett (ou multiplex) c) Evaluation de la sensibilité du spectromètre : S/B d) Incidence sur la dynamique d'amplitude e) Vérifications f) Détermination de la sensibilité spectrale équivalente au bruit : NESR	1: 5 1: 1: 1: 1: 1: 1: 1: 1: 1: 1: 1: 1: 1:
III - EVALUATIO INSTRUMEN A. AMEL DU SI B. CONS	ON ET COMPARAISON DES CARACTERISTIQUE ITALES IORATIONS ET MODIFICATIONS DES CARACTERISTIQUES PECTROMETRE IFS 48 a) Jacquinot b) Felgett (ou multiplex) c) Evaluation de la sensibilité du spectromètre : S/B d) Incidence sur la dynamique d'amplitude e) Vérifications f) Détermination de la sensibilité spectrale équivalente au bruit : NESR SEQUENCES DES MODIFICATIONS DU SPECTROMETRE a) Pertes-gains entre la nouvelle configuration et la	1 5 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1

Le but de ce travail est d'améliorer la sensibilité d'un spectromètre I.R.T.F. de routine sans en augmenter sensiblement le coût. L'amélioration des performances a été obtenue par la conception d'un accessoire complet d'échantillonnage et l'utilisation de composants spécifiques que nous décrirons dans une première partie. Les résultats de ce montage sont évalués en terme de bruit sur une ligne de base 100 % et de quantité d'échantillons analysés. Enfin, dans un dernier paragraphe, nous comparerons les performances de ce montage, et examinerons les limites de cette approche. Le domaine spectral choisi , 2000 - 1800 cm⁻¹, coincide avec une application biologique qui utilise des composés organométalliques carbonylés. Ils possèdent une fréquence de vibration d'élongation v_{CO} , dans ce domaine et servent de marqueurs de molécules biologiques.

I - CHOIX DU SPECTROMETRE

A. CONSIDERATION GENERALE

La spectroscopie IR par transformation de Fourier a connu un développement rapide, dû, en partie à la précision et la reproductibilité du balayage lors d'un enregistrement qui permet l'accumulation et le moyennage des interférogrammes. Même avec les systèmes très perfectionnés, diverses limites existent, comme la résolution, la vitesse de balayage et la détection de faibles bandes d'absorption. Dans ce dernier cas, la détection de faibles signaux peut être obtenue en effectuant un grand nombre d'accumulations pour obtenir un rapport S/B suffisamment élevé ; mais cela nécessite un temps d'enregistrement très long.

Le but initial de nos investigations est d'augmenter le rapport S/B d'un spectromètre de routine pour la détection de traces dans des solutions faiblement concentrées. Le problème est de savoir si un système de routine permet de faire une telle mesure. Cela peut apparaître comme un non-sens, car l'augmentation de l'étendue de faisceau (5) (1), a été reconnue très tôt comme étant un avantage de la spectroscopie I.R.T.F. en augmentant la luminosité du système. Donc, une optique et une séparatrice très large, avec un détecteur ayant une très grande ouverture, devraient permettre d'avoir un optimum dans le cas d'une très grande étendue de faisceau. Mais, selon Hirschfeld (2), l'étendue de faisceau est beaucoup plus faible dans la procédure d'échantillonnage, que ce qui est permis par l'état de la technique I.R.T.F. De plus, alors qu'une augmentation conséquente de l'étendue de faisceau au niveau de l'optique, améliorera légèrement les performances, le niveau de bruit augmentera linéairement avec le diamètre de l'étendue de faisceau.

L'impossibilité d'utiliser pleinement cette étendue de faisceau,

peut être considérée par certains comme un désavantage. En conclusion, après quelques tests de vérifications qui sont décrits dans le paragraphe suivant, nous avons décidé d'utiliser un spectromètre I.R.T.F., avec une étendue de faisceau équivalente à celle des échantillons en gardant (2) ainsi le nouvel avantage de la spectrométrie I.R.T.F., à savoir le niveau réduit des aberrations optiques de coma dans un interféromètre de Michelson possédant peu de miroirs de transfert, et limitant également les pertes par réflexion.

B. TESTS

Afin de vérifier ce qui a été mentionné précédemment par Hirschfeld, nous avons effectué une comparaison entre un spectromètre IFS 113 V et un spectromètre IFS 48 pour des échantillons solides et liquides, avec les mêmes paramètres d'enregistrement (Res=2cm⁻¹, APF = 4P, pip = 64, 200 balayages). Le spectromètre IFS 113 V est un appareil haut de gamme travaillant sous vide avec un interféromètre de Happ-Genzel (6), permettant des résolutions de l'ordre de 10^{-2} cm⁻¹. Le spectromètre IFS 48 est un spectromètre de routine, équipé d'un interféromètre de Michelson sous air purgé. Les échantillons étudiés sont des solutions de Cr(CO)₆ dans CCI₄ ainsi que des composés biologiques marqués par des organométalliques.

La comparaison du rapport S/B des spectres de solutions, donne un niveau de bruit plus mauvais pour le spectromètre IFS 113 V . On perd un facteur allant jusqu'à 3 en terme de S/B par rapport à l'IFS 48, sans doute dû à un nombre plus important de miroirs sur le 113 V, (il possède six miroirs supplémentaires). Dans le cas des échantillons solides, et dans les mêmes conditions d'enregistrement, l'écart maximum est d'un facteur 2 à 3 en faveur du spectromètre IFS 113 V.

La comparaison de ce résultat avec celui des échantillons liquides montre que la surface plus importante des miroirs du spectromètre 113 V collecte davantage la lumière diffusée par les échantillons solides. Dans le cas des solutions de Cr(CO)₆ qui servent de référence, le phénomène de diffusion est moins important. Ces expériences mettent en évidence les limites de chaque appareil ; la résolution et l'optique de collection du 113 V n'apportent rien de plus pour des solutions faiblement absorbantes.

La détection des échantillons faiblement concentrés implique l'amélioration de la sensibilité de l'appareil, ce qui n'est pas nécessairement compatible avec la résolution, caractéristique principale de l'appareil haut de gamme.

Nous avons choisi un spectromètre IFS 48 équipé d'un interféromètre de Michelson. L'interféromètre génère simultanément trois interférogrammes : l'in-

terférogramme du laser He-Ne pour l'horloge d'échantillonnnage, l'interférogramm lampe blanche qui déclenche le début de l'enregistrement, son absence entraînan certaines fluctuations dans la localisation du maximum, et l'interférogramme IR. L'utilisation d'un système purgé, bien que correct dans le résultat des lignes de base 100 %, est susceptible d'entraîner des problèmes pour retrouver le même niveau de purge, afin d'obtenir un rapport de spectres correct. Les résidus des bandes d'absorption de rotation - vibration de l'eau ont une intensité équivalent en absorbance aux concentrations à détecter. Le spectromètre IFS 48 donnerait les mêmes résultats pour des échantillons solides en utilisant une optique de collection large entre l'échantillon et le détecteur, ou en le rapprochant du détecteur.

C. LE SPECTROMETRE IFS 48 (6)

Son schéma optique est représenté Figure III.1. Une source globar refroidie par un serpentin d'eau, émet à une température d'environ 1500 K. Un miroir parabolique collecte cette énergie lumineuse et envoie un faisceau parallèl



Figure III.1. : Schéma du spectromètre IFS 48 (Document constructeur Bruker) (a) Initialement deux miroirs paraboliques montés tête-bêche. vers l'interféromètre de Michelson. En sortie, un miroir parabolique identique au premier, de focale 150 mm, focalise le faisceau au point échantillon, puis sur le détecteur, à l'aide de deux miroirs paraboliques montés tête-bêche. Initialement, le spectromètre était équipé d'un détecteur Hg Cd Te (ou M.C.T.) large bande 4000, 400 cm⁻¹, avec une détectivité spécifique D^*_{max} égale à 1,6 10¹⁰ cm Hz^{1/2} W^{-1} pour une longueur d'onde de 10 µm. Le système informatique est un Aspect 1000 ayant un bus de données de 24 bits. Cette longueur de mots permet un nombre d'accumulations important, avec un convertisseur analogique numérique de 16 bits. Cela constitue la version normale de ce spectromètre. Nous avons réalisé une nouvelle version dans un compartiment annexe.

II - REALISATION DE L'ACCESSOIRE

A. EXPERIMENTATION

a) Compartiment : réalisation du montage optique

i. Cahier des charges

Notre compartiment est un module auxiliaire espérimental relié au spectromètre IFS 48, de façon à avoir un dispositif optique simple assimilable à une architecture ouverte en spectrométrie I.R.T.F. II permet de recevoir l'ensemble des accessoires optiqes utilisés sur un spectromètre, dont la navette qui permet d'alterner l'enregistrement de l'échantillon et de la référence. Cet ensemble permet d'avoir un compartiment plus stable et plus petit, donc moins sensible au problème de purge. De plus, l'un des critères pour sa réalisation fut la simplicité du schéma optique en essayant d'utiliser des éléments standards de chez Bruker.

ii. Réalisation (Figure 111.2).

Le faisceau de rayons parallèles sortant de l'interféromètre est envoyé dans le compartiment par deux systèmes de miroirs plans en toit. Le faisceau parallèle est focalisé au point échantillon par un miroir parabolique de focale 150 mm, pour obtenir une tache de 6 mm de diamètre. Le faisceau est ensuite repris par un miroir elleiptique dont le rapport de grandissmeent est 5 : 1, la grande focale étant de 200 mm, la courte focale de 40 mm. Nous obtenons une image de l'échantillon de 1,2 mm. Le rapport des focales et la distance disponible à l'intérieur du caisson ne nous permettent pas de tirer toute l'énergie don on dispose et d'avoir une adaptation de l'étendue de faisceau. On pourrait essayer le montage ave cun rapport de dis-



Figure III.2. : Schéma optique du compartiment haute détection.

tance focale plus grand du miroir elliptique, pour focaliser davantage le faiscea IR sur le détecteur utilisé qui a une surface S égale à 0,785 mm². Un rappo 6 : 1 permettrait de garder une tache supérieure à la surface du détecteur S.A.T. en évitant ainsi les effets de bords. Cependant, il faudrait avoir des distances focales plus importantes, afin de ne pas perdre trop d'énergie liée à l'angle de vue fixe du détecteur.

b) Le détecteur bande étroite

Si on regarde de près un spectromètre I.R.T.F., le composant principal de cet instrument est le détecteur dont le bruit est le plus fon damental et inévitable dans un spectre mesuré par cette technique (1). Ce brui comme nous l'avons rappelé au Chapitre I, dans les conditions normales de fonc tionnement, doit dominer les autres, afin que l'on puisse bénéficier de l'avantag multiplex. Nous avons remplacé un détecteur large bande par un détecteur banc étroite.





Figure III.3. : Schéma de principe d'un photoconducteur. Figure III.4. : Schéma de principe d'un détecteur photovoltaïque.

Le détecteur large bande MCT d'Infrared Associated est un photoconducteur dont le schéma de principe est donné Figure III.3. L'échauffement (8) (9) sur le détecteur, par l'absorption d'énergie h v provoque une variation de résistance, et le courant délivré varie de 10 à 50 mA. Grâce à une collaboration avec la S.A.T., nous avons pu disposer d'un détecteur performant possédant une détectivité spécifique D* de 1,3 10¹¹ cm Hz^{1/2} W⁻¹ pour λ_{pic} = 4,5 µm. Ce détecteur de la S.A.T. est constitué d'un élément sensible MCT, dont le principe Figure III.4 est basé sur l'effet photovoltaique d'une jonction polarisée en inverse, et délivrant un courant de 20 µA. Le fonctionnement est équivalent à une photodiode en polarisation inverse. Celle-ci donne l'optimum des caractéristiques de ce détecteur à 0 mV. Ce détecteur est la combinaison d'un élément sensible Hg Cd Te, qui a une fréquence de coupure basse à 1700 cm⁻¹ (Figure III.5) et un filtre optique de fréquence de coupure haute à 2 500 cm⁻¹. Cela donne une détection passe bande qui a un maximum de sensibilité vers 5 μ m (2000 cm⁻¹ (Figure II.6)). La réalisation d'un détecteur bande étroite ayant une sensibilité très élevée sur un domaine spectral étroit est possible, car la modélisation de la sensibilité R, est assimilable à une rampe (Figure II.7). Sa valeur est supérieure à celle d'un détecteur thermique sur un domaine étroit.

L'adjonction d'un filtre optique permet de se caler sur la bande spectrale présentant la caractéristique de sensibilité la meilleure (Figure III.8).



Figure III.5. : Courbe de sensibilité de l'élément MCT (Réf. 33).





Figure III.7. : Courbe théorique de la sensibilité d'un photodétecteur IR (Réf. 10). Figure III.8. : Représentation de la supe position d'un filtre et d détecteur quantique.

c) Le montage électronique du système

Le montage qui permet de représenter les différentes étapes du traitement analogique et numérique du signal est schématisé ci-dessous



Figure III.9. : Schéma général de l'électronique du système.

Dans le cas du détecteur de la S.A.T., nous avons véri fié le niveau de bruit du détecteur et du préamplificateur avec une résistance équivalente de 50 Ω. Comme on peut le voir figure III.10, le bruit du détecteur, sans filtre électrique, est supérieur au bruit de résistance pur ou bruit Johnson (II). Certains feront remarquer qu'il est possible de filtrer numériquement le signal afin d'éviter les problèmes de phase, mais il est préférable, selon l'ancienne école, de digitaliser un signal analogique "propre". D'autre part, il est possible d'augmenter les performances du système d'amplification, selon M. Leclercq (16) de l'observatoire de Paris, en éliminant le 50 Hz, et en évitant l'effondrement du taux de réjection de mode commun. Pour cela, il faut placer des circuits suiveurs sur les alimentations de l'amplificateur pour avoir une variation symétrique des tensions continues.

B. RESULTATS

a) Tests 100 %

Nous avons déterminé la limite de sensibilité de l'IFS 48. La principale caractéristique utilisée pour déterminer les performances du spectromètre IRTF est le rapport S/B (3). En conséquence, nous nous sommes intéressés au bruit de l'ensemble du système en mesurant les lignes de base 100 %. Toutes les mesures ont été effectuées à 2000 cm⁻¹, car le spectromètre IR est optimisé dans cette région. Les paramètres d'enregistrement sont : une résolution de 2 cm⁻¹, une apodisation trapézoidale (BPC = 1.0), le paramètre de correction de phase égal à 64 points, un nombre d'accumulations entre 200 et 2000, et sans lissage. La fonction d'apodisation, compte tenu des conditions précédentes, peut être assimilée à une fonction rectangulaire. Le temps d'enregistrement d'un spectre est de 0,22 s.

Dans un premier temps, nous avons mesuré le niveau de bruit d'un 100 % pour le spectromètre IFS 48, en version normale. Le niveau de bruit B varie de 2,5 10⁻⁴U.A (Figure III.11) pour 200 balayages à 5 10⁻⁵U.A avec 2000 balayages.

Ensuite, le détecteur MCT de la S.A.T., bande étroite, a remplacé le détecteur large bande. L'estimation du gain qu'apporte ce changement a d'abord été faite en utilisant un montage spécifique à l'intérieur du compartiment échantillon du spectromètre IFS 48. Les valeurs des lignes de base 100 % avec le nouveau détecteur bande étroite de la S.A.T. sont de 6 10⁻⁵ U.A pour 200 balayages à 1,8 10⁻⁵ U.A pour 2 000 accumulations. Cela représente un gain de 4,2. La température de fonctionnement à l'intérieur du spectromètre est élevée, environ 34°C. De plus, le volume de purge est important. Enfin, l'emploi d'un montage à l'intérieur du compartiment échantillon bloque l'utilisation du spectromètre. C'est pourquoi, dans un deuxième temps, nous avons développé le compartiment auxiliaire du spectromètre IFS 48. Il présente, en effet, une meilleure stabilité et des conditions de fonctionnement en température plus favo-

10,1 m V 10,1 m V

a) Bruit en sortie de la chaîne d'amplification
 b) détecteur obturé.

b) bruit en sortie de la chaîne d'amplificatio R équivalent 50 Ω .

Figure III.10. : Bruit du détecteur MCT de la S.A.T. et de son préamplificateur.

Ensuite, nous avons placé un filtre passe bande, constitué d'un filtre passe bas et d'un filtre passe haut. Ces deux filtres sont du type "Butterworth" second ordre (12) et leurs fréquences de coupure, détermi-, sont respectivement 6,2 KHz et 3,4 KH nées par la relation pour la coupure basse et la coupure haute. L'utilisation d'un filtre passe bande atténue le signal et ajoute un déphasage supplémentaire au signal sortant du détecteur et du préamplificateur (13), près des fréquences de coupure du filtre. Cependant, cela permet de supprimer le bruit des basses fréquences, notamment le 50 Hz, ce qui se traduit par une amélioration dans la ligne de base 100 %. Un soin particulier a été apporté pour choisir les résistances et les capacités à 1 %, afin d'obtenir des caractéristiques précises. La largeur du filtre est surestimée pour minimiser les éventuels problèmes près de la fréquence de coupure. Enfin, nous avons changé le convertisseur 16 bits PCM 75 JG de Burr Brown (14), par le convertisseur AD 376 KM d'Analog Device (15). Le changement ne donne en apparence aucune différence, car ils possèdent les mêmes caractéristiques, si ce n'est que le convertisseur d'Analog Device possède une meilleure linéarité et qu'il est dans un boitier d'aluminium, point important pour la stabilité thermique. Cette partie du spectromètre est très importante car elle conditionne le signal. Des détails sur les circuits sont donnés dans l'annexe du chapitre III.



Figure III.11.

100 % source configuration normale Apodisation trapézoïdal (4P) Résolution 2 cm⁻¹, paramètre de correction de phase (pip) = 64, 200 balayages B = 2.5 10^{-4} U.A.

Figure III.12.

100 % source, comparaison des niveaux obtenus 4 P, 2 cm⁻¹, pip = 64 1 amplificateur + filtre + détecteur S.A.T. 200 balayages, S= 24690 B = 2,6 10^{-5} U.A 2 amplificateur S.A.T. de série seul 200 balayages, S= 24110 B = 4,6 10^{-5} U.A 3 amplificateur S.A.T. proto 200 balayages, S= 31429 B = 4 10^{-5} U.A gain = 10

rables, 23°C environ. Le niveau de bruit B des 100 % diminue de 6 10^{-5} U.A à 4 10^{-5} U.A (FigureIII.12.1). On obtient une amélioration d'un facteur 1,5 du rapport Signal/Bruit et une meilleure stabilité dans les enregistrements. Dans ce cas, le détecteur est suivi d'un amplificateur prototype de la S.A.T. Le remplacement de ce prototype par un amplificateur plus compact, pouvant être intégré à notre compartiment, ne change pratiquement pas de niveau de bruit qui passe de 4 10^{-5} U.A (FigureIII.12.3) à 4,6 10^{-5} U.A (Figure III.12.2). Cette légère diminution provient de la baisse du niveau de signal à l'entrée du convertisseur analogique numérique passant de 31 429 à 24 690 en valeur relative

pour un maximum possible à 32 768. Enfin, nous avons optimisé l'amplification et ajouté à la sortie un filtre passe - bande entre 3,2 KHz et 6,4 KHz, ce qui nous amène à un niveau de bruit de 2,6 10^{-5} U.A.pour 209 balayages (Figure III.12.a). On peut constater que ce filtre ajusté sur la bande passante du détecteur procure un gain d'environ 2 dans la baisse du niveau de bruit, ceci étant en accord avec la théorie. Une réduction de la bande spectrale de X correspond à une amélioration de X^{1/2}. Dans notre cas, la bande spectrale passe de 3 500 cm⁻¹ à 800 cm⁻¹, soit un facteur 4,4 et une amélioration théorique de 2,1, qui se caractérise également par une diminution du niveau de bruit en obturant le détecteur. Ce niveau passe de 200 à 100 en valeur relative, notamment par la suppression du 50 Hz.

12

En conclusion, la Figure III.12 représente trois lignes de base 100 % correspondant aux différentes configurations décrites précédemment. Le meilleur résultat est obtenu avec l'amplificateur suivi du filtre électronique. Le rapport Signal/Bruit a ainsi augmenté d'un facteur 10 entre la configuration normale et la nouvelle configuration.

b) Les solutions tests

Le niveau de bruit 100 % que nous avons obtenu avec une cellule à liquide de trajet 100 µm munie de fenêtres en KBr, et remplie de CCl₄ est compris entre 3,7 et 5,3 10⁻⁵ U.A, valeurs très proches de l'optimum. Ensuite, nous avons effectué des dilutions successives d'une solution mère de Cr(CO)₆ dans CCl₄, afin de déterminer le seuil de détection. Dans la configuration normale, avec le détecteur large bande, cette limite est de 10^{-6} M pour 200 accumulations (Figure III.13.a) avec un rapport S/B de 2. La quantité de carbonyles (vibrateurs CO), analysée par le faisceau IR de 6 mm de diamètre au point de focalisation, correspond à 1 ng.

Pour détecter une solution dix fois plus diluée dans les mêmes conditions, on peut penser qu'il suffit d'augmenter le moyennage pour di minuer le bruit. Si on veut améliorer le rapport S/B de 10, sachant qu'il varie en fonction de la racine carrée du nombre d'accumulations, le nombre de balayages devrait augmenter d'un facteur 100. Dans le tableau 3.1., nous avons reporté le nombre de balayages nécessaires pour différentes solutions de Cr(C0) dans CCl₄ et nous constatons que cette solution est illusoire. Par contre, le changement de détecteur nous a apporté un gain d'un facteur 5. Nous avons ainsi détecté une solution 2 10^{-7} M de Cr(C0)₆. Le spectre est enregistré avec 200 accumulations, l'intensité du signal est de 9,17 10^{-5} U.A, pour un



NUITES

D'ABSORBANCE

Figure III.13.

[Cr(CO) ₆] en mole/1	A absorbance	B _{spectre}	S/B	nbre accumulation
10 ⁻⁶	2,13 10 ⁻⁴	1,19 10 ⁻⁴	2	200
10 ⁻⁷	2,13 10 ⁻⁵	1,18 10 ⁻⁵	2	20 000
10 ⁻⁸	2,13 10 ⁻⁶	1,18 10 ⁻⁶	2	1 000 000

12

Tableau 3.1. : Evaluation du nombre d'accumulations pour la détection des solutions inférieures à 10^{-6} M avec le détecteur MCT large bande.

niveau de bruit de 5,19 10⁻⁵ U.A donnant un rapport S/B d'environ 2 (Figure III.13.b). Ce spectre correspond à une quantité de 10⁻¹ à 2 10⁻¹ ng de CO dans la section efficace de la cellule traversée par le faisceau.

Le but final de ce travail est de doser les CO, afin de déterminer la quantité de produit marqué, recueillie lors d'une analyse biochimiqu Pour vérifier s'il est possible d'effectuer un tel dosage, nous avons tracé la I = f ([Cr(CO)₆]) Figure III.14 ; la loi de Beer-Lambert est vérifiée courbe pour des solutions de Cr(CO) dont la concentration est supérieure ou égale à 10⁻⁶ M. Cependant, l'intensité de la bande de vibration d'élongation v_{CO} pour la solution 2 10⁻⁷ M est plus élevée expérimentalement que la valeur extrapolée à partir de la courbe $1 = f([Cr(CO)_6])$. Ce problème peut provenir de la réponse du détecteur de la S.A.T., qui n'est plus linéaire pour ce faible flux à détecter. Enfin, il ne faut pas oublier l'erreur sur la détermination des faibles absorbances liées à la loi de Beer-Lambert. Nous avons reporté, dans le tableau 3.2, les valeurs d'intensité des bandes CO pour les deux détecteurs et les rapports S/B correspondants. L'intensité de la bande pour une solution à 10⁻⁶ M est comparable dans les deux cas. Les limites de détection dépenden de divers facteurs que nous allons étudier. Si nous comparons les spectres des solutions de $Cr(CO)_6$ correspondant à une concentration de 10^{-6} M, l'amélioration entre la version normale et la nouvelle version, est d'environ un facteur en terme de rapport S/B et de détection de Cr(CO)₆. Cependant, le résultat, pour la concentration la plus basse a été obtenu en enregistrant à la suite le spectre référence et échantillon. S'il fallait ajouter un intervalle de temps d'environ 20 mn entre la référence solvant et la mesure solvant plus soluté, il ne serait pas possible d'enregistrer un spectre dans de bonnes conditions, car les fluctuations seraient trop importantes lors du rapport des deux fichiers, interdisant toute visualisation des faibles concentrations. Nous développerons à la fin de ce chapitre les problèmes de fluctuations liés à l'amélioration de sensibilité.

TABLEAU 3.2. : LIMITE DE DETECTION DE Cr(CO)₆

Comparaison détecteur MCT Infrared Associated, large bande et Détecteur MCT, SAT, bande étroite.

	Détecteur MCT Inf:	rared Associated		Détecteur MCT SAT					
<pre>[Cr(CO)₆] en mole/1</pre>	S ₂₀₀ Estimation	B ₂₀₀ Estimation	S/B	[Cr(CO) ₆] en mole/I	s ₂₀₀	^B 200	S/B		
2,05.10 ⁻³	0,47	2,26.10 ⁻⁴	1 100	2,12.10 ⁻³	0,41	7,1.10 ⁻⁵	5800		
2,05.10 ⁻⁵	5,77.10 ⁻³	2,1.10 ⁻⁴	27	2,12.10 ⁻⁵	4,5.10 ⁻³	1,55.10 ⁻⁴	29		
2,05.10 ⁻⁶	4,43.10 ⁻⁴	2,36.10 ⁻⁴	1,9						
1,02.10-6	2,13.10 ⁻⁴	1,18.10 ⁻⁴	1,8	1,27.10 ⁻⁶	2,8.10 ⁻⁴	3,1.10 ⁻⁵	9,3		
				2,12.10 ⁻⁷	9,17.10 ⁻⁵		1,8		

* Gain en rapport S/B entre les deux détecteurs pour la solution à $10^{-6}M$: S/B_{SAT,10}-6_M/S/B_{IA.10}-6_M \neq 5 * Détection de la solution 2,12.10⁻⁷ : gain de 5.



Figure III.14. : Courbe I = f ($[Cr(CO)_6]$), solvant : CCl_4

III - EVALUATION ET COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES INSTRUMENTALES

A. AMELIORATIONS ETMODIFICATIONS DES CARACTERISTIQUES DU SPECTROMETRE IFS 48.

a) Jacquinot

Nous avons essayé de déterminer la limite et les conditions de fonctionnement en étendue de faisceau, comme nous l'avons défini au Chapitre I. L'angle de vue des détecteurs d'I.A. et de la S.A.T. est de 60° (Figure III.15). L'étendue de faisceau d'un détecteur est donnée par la relation

 $\theta_{D} = A_{D} \Omega_{D}$

Le détecteur I.A. a une surface d'élément sensible de 1 mm², et une étendue de 16 10^{-3} Sr cm². Le détecteur de la S.A.T. possède une surface d'élément sensible plus faible de 0,785 mm². L'étendue de faisceau dans ce cas est : 12 10^{-3} Sr cm².



Figure III.15. : Evaluation de l'étend de faisceau.

Afin de connaître les conditions dans lesquelles travaille le spectromètre, l'étendue de faisceau de l'interféromètre doit être évaluée en utilisant la formule :

$$\Theta_{i} = \frac{2 A_{M} \Delta \overline{\nu}}{\overline{\nu}_{max}}$$

La surface A_M des miroirs de l'interféromètre est de 7,06 cm². Nous travaillons avec une résolution de 2 cm⁻¹. Si le nombre d'ondes maximum \overline{v}_{max} est de 4000 cm⁻¹, l'étendue de faisceau vaut 0,019 Sr cm². Si on avait u lisé un système laissant passer un nombre maximum égal à 2500 cm⁻¹, θ_1 vaudrait 0,035 Sr cm². Au niveau de l'interféromètre, le nombre d'ondes maximum est de 4000 cm⁻¹; le filtre optique se trouve devant le détecteur.

On se trouve donc dans le cas du fonctionnement du spectromètre avec une étendue de faisceau fixe limitée par θ_D .

Si on augmente encore l'étendue de faisceau (19), cela a plusieurs conséquences :

- réduction du signal près de v_{max}
- légère dilatation de l'échelle des nombres d'ondes.
- en contrepartie, le signal à des longueurs d'ondes plus grandes continuera d'augmenter.

Donc, dans l'application que nous développons, il y a intérêt à garder la source avec son étendue spectrale, car on a déplacement des distorsions vers $\bar{\nu}_{max}$ à 4000 cm⁻¹, alors que l'on augmente le signal vers 2000 cm⁻¹. Un filtrage optique au niveau du détecteur, et non au niveau de la source, est correct, d'autant plus que dans ce dernier cas, des fluctuations apparaitraient par manque de stabilité du filtre (température).

b) Felgett (ou_multiplex)

Le nombre d'éléments spectraux, pour une configuration, est donnée par la relation :

$$N = \frac{\overline{v}_{max} - \overline{v}_{min}}{\Delta \overline{v}}$$

 $\overline{\nu}_{max}$, $\overline{\nu}_{min}$: Fréquences maximale et minimale du domaine spectral étudié.

 $\Delta \overline{v}$: résolution.

Nous obtenons, dans la nouvelle configuration, une valeur de N égale à 400 contre 1800 dans la version normale, soit une diminution d'un facteur 4,5. Dans notre cas, l'avantage de Felgett s'est réduit, mais Hirschfeld (17) précise qu'il vaut mieux perdre un peu de cet avantage, et se caler correctement sur la bande spectrale désirée, amenant ainsi une amélioration de la dynamique d'entrée. D'autre part, Mattson (18), dans son article sur l'évaluation de la sensibilité d'un spectromètre I.R.T.F., a utilisé un filtre passe bande très étroit, pour évaluer le rendement de la modulation de l'interféromètre en comparaison à celle d'un chopper mécanique. Ensuite, il a enregistré le spectre sur tout le domaine IR moyen, et n'a pas observé de réelle amélioration liée à l'avantage multiplex. Il serait intéressant de pouvoir évaluer le rendement de la modulation du signal IR en fonction de la bande spectrale.

c) Evaluation de la sensibilité du spectromètre : S/B

Nous avons calculé le rapport S/B (ou $I/\Delta I$) à partir de la relation de Mattson, définie au chapitre I :

$$S/B = \frac{\sqrt{t_m} H_{\overline{v}}(T) \cdot \theta \cdot \eta \cdot \Delta \overline{v}}{NEP}$$

Les caractéristiques des éléments intervenant dans ce calcul nous sont connues sauf l'efficience du spectromètre. La température d'émission du globar est déterminée au cours des manipulations relatives à l'étude de sa stabilité.

Le N.E.P. des détecteurs est calculé à partir de la détectivité spécifique (8) (9), D* en tenant compte de la bande de fréquence électrique du préamplificateur :

$$D^{*} = \frac{\sqrt{A_{D} \Delta v}}{NEP} \rightarrow NEP = \frac{\sqrt{A_{D} \Delta v}}{D^{*}}$$

Δν : bande de fréquence électrique du circuit d'amplification et filtrage.

Le temps d'enregistrement t_m d'un spectre est donné

11

$$t_m = \frac{\Delta_{max}}{v}$$
 avec $\Delta_{max} = \frac{1}{2 \Delta \overline{v}}$ et $v = v/2 \overline{v}$

Le terme d'émission du corps noir est donné par la formul du premier chapitre :

$$H_{\overline{v}}(T) = 2 hc^{2}\overline{v}^{3}/|exp|(\frac{hc\overline{v}}{kT})$$

Le globar est à 80 % noir, c'est à dire ε = 0,8, on peut supposer que la courbe d'émission du corps noir donne une bonne approximation de la courbe d'émission du globar.

<u>Applications numériques :</u>

par :

- détecteur S.A.T. : D* = 1,3 10^{11} w:⁻¹ cm Hz^{1/2} et Δv = 3,2 KH A_D = 0,785 mm²
- détecteur I.A : $D^* = 1,6 \ 10^{10} \ W^{-1} \ cm \ Hz^{1+2}$, $\Delta v = 10 \ KHz$ $A_D = 1 \ mm^2$.
- le temps d'enregistrement t_m vaut 0,22 s. Il a été enregistré à partir du spectre d'un signal sinusoidal à 3 kHz, branché sur l'entrée du S/H.

- émission de la source : 2 hc² = 1,19 10^{-12} W/cm² Sr cm⁻⁴ hc/k = 1,44 3 88 Kcm⁻¹ \overline{v} = 2000 cm⁻¹ ; T = 1000 K ; H₂₀₀₀(1000) = 5,68 10^{-4} W/cm²Sr cm⁻¹ \overline{v} = 2000 cm⁻¹ ; T = 1500 K ; H₂₀₀₀(1500) = 18 10^{-4} W/cm² Sr cm⁻¹ - Les valeurs d'étendue de faisceau ont été données au paragraphe
- III.A.a.
- Enfin, en se reportant aux valeurs relevées dans la littérature,
 l'efficience du spectromètre se situe aux environs de 10 %.

L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau 3.3. Nous y avons adjoint les calculs de Mattson pour le Nicolet 7199, qui est un appareil haut de gamme.

Nous pouvons remarquer que le gain en S/B des deux systèmes en modifiant le détecteur, l'étendue optique et l'avantage de Felgett est :

Gain théorique =
$$\frac{(1/\Delta I)S.A.T.}{(1/\Delta I)L.A} = \frac{15\ 985}{1\ 364} \neq 12$$

Sensibilité (T = 1000 K)

Gain expérimental = $\frac{(1/\Delta I)S.A.T.}{(1/\Delta I)S.A.T.} = \frac{1}{123} \neq 10$ en sensibilité

Le gain théorique en sensibilité reste le même avec une température de source globar de 1500 K. Le gain expérimental est relativement proche du gain théorique. Cependant, on peut constater un écart important dans les deux cas de figure, entre la sensibilité théorique, et la sensibilité expérimentale, en comparaison du résultat de Mattson. Cet écart s'accroît pour le compartiment équipé du détecteur S.A.T. Il augmente également avec la température. Nous pouvons en déduire qu'il n'est pas toujours nécessaire d'augmenter la température de la source si le rapport entre le résultat théorique et expérimental est supérieur à 10, et que la sensibilité du spectromètre reste limitée techni-Cet écart entre la valeur expérimentale et théorique s'explique quement. par une D.A. trop faible pour le spectromètre en configuration initiale. Dans le cas du compartiment avec le détecteur S.A.T., l'augmentation du niveau de bruit avec l'éclairement (Bruit courant > bruit Jobuson - voir chap. V. p. 224), diminue le N.E.P. du détecteur et s'ajoute au problème de la dynamique d'amplitude trop faible.

								1				l ·			1
Spectromètre	T source en K	tm	D* λpic	A _D cm ²	NEP W/Hz	étendue cm ² sr	$\Delta \overline{\nu}$	ε (b)	1/A I	Δν cm ⁻¹	Τ%	I/ΔI _{exp}	Δ _{max} -	(I/∆I)th	CAN
		en s	en µ	_									en cm	$(I/\Delta I)_{exp}$	
Nicolet (a) 7199 FT-IR	1523	3,515	20,5		1,12 10 ⁻¹⁰	2,41 10 ⁻³	2,085	0,096	5371	916 [±] 25	0,0258	3876		1,4	15 bit DR _{max}
IFS 48	1000 1500	0,22		(0,01)	6,25 10 ¹⁰	16 10 ⁻³	2	0,1	1364 4322	2000 ± 25	0,81	123	0,25	11 35	PCM755 15 bit + sog,
 IFS 48 + compartiment	1000 1500	0,22	5	(0,0785)	4,210 ⁻¹¹	12 10 ⁻³	2	0,1	15985 50656	2000 ± 25	0,084	1181	0,25	13,5 43,5	AD376K 15 bit + sign
IFS 48		0,22 x 200 = 44							19289 61122	2000 ± 25	5,710 ⁻²	1737	0,25	11 35	
IFS 48 + compartiment		44							226062 709184	2000 [±] 25	5,910 ⁻³	16704	0,25	13,5 43,5	

(a) Evaluations faites par D.R. Mattson

.

(b) Valeur moyenne de l'efficience d'un spectromètre donnée dans la littérature.

Tableau 3.3. : Evaluation de la sensibilité d'un spectromètre.

 \mathbf{k}_{i}

d) Incidence sur la dynamique d'amplitude

Griffiths, dans son ouvrage sur la spectrométrie IRTF, propose une évaluation de la dynamique d'amplitude à partir du S/B et du nombre d'éléments. Cela signifie que plus la zone spectrale sera importante, plus le signal est intense et plus le S/B est élevé à $\delta = 0$, ce qui implique une dynamique d'entrée sur le convertisseur très importante pour pouvoir visualiser un signal intense et de faibles variations. Le tableau 3.4. donne les différentes valeurs de DA :

Spectromètres	S/B calculé T = 1 000 K	S/B exp	N	DA _{th}	Nbre bits	DA _{exp}	Nbre bits
Nicolet 7199 (a)	5371	3876	1800	227872		164444	
IFS 48	1364	178	1800	57875	16	7551	13
IFS 48 compartiment	15 985	1181	400	319700	19	23620	15

Tableau 3.4. : DA = S/B x \sqrt{N} .

(a) ne peut être réellement exploité dans la mesure où on donne le temps sans le nombre d'accumulations, ce qui ne permet pas d'avoir le S/B pour un balayage et d'évaluer si la dynamique d'entrée est adaptée ou non.

La valeur de la dynamique d'entrée théorique sur le convertisseur semble supérieure à sa résolution qui est de 15 bits, plus un bit de signe. La valeur de cette dynamique, obtenue expérimentalement à partir du S/B (évalué à partir d'une ligne de base 100 %) dans le cas d'une résolution de 2 cm⁻¹, correspond à la limite du convertisseur. On peut donc en conclure dans le cas du compartiment¹ haute sensibilité de l'IFS 48 que l'on a une limite dans la détection de faibles bandes d'absorption, liée à la dynamique d'entrée sur le convertisseur, sans tenir compte du niveau de bruit à son entrée. De même, on peut estimer que le spectromètre IFS 48, équipé du détecteur large bande est limité par la D.A. du C.A.N. On peut envisager de diminuer la résolution de 2 ou plus, cela devant se répercuter sur la D.A., mais il faut que la bande d'absorption soit suffisamment large pour pouvoir être détectée. D'autre part, la diminution de la résolution amoindrit encore l'avantage de Felgett que l'on peut avoir dans ce domaine étroit. Cette limite semble cohérente, car Griffiths [1], dans le chapitre sur le double faisceau, précise que les spectromètres IRTF conçus pour les mesures d'absorption en moyen infrarouge, utilisent un détecteur TCS dont la détectivité D* est suffisamment faible pour que le S/B d'un interférogramme non atténué n'excède pas la dynamique d'amplitude d'un convertisseur analogique numérique de 15 bits. D'autre part, il faut préciser | 17 | que les spectromètres sont optimisés pour la détection de fortes bandes d'absorption et que cela est fait au détriment des faibles bandes.

D'après l'étude faite précédemment sur la sensibilité du spectromètre et la dynamique d'amplitude du système de conversion, on peut évaluer la résolution théorique du C.A.N. dans les deux versions de l'appareil, comme on peut le voir sur le tableau 3.5. (à partir du tableau 3.4.).

	S/B	N	DA	Résolution théorique du C.A.N.
Détecteur S.A.T.	2 ¹⁷	20	2 ²¹	23
Détecteur I.A.	2 ¹⁰	44	2 ¹⁶	18

Tableau 3.5.

Si on veut pouvoir visualiser l'ensemble des faibles variations sans perte d'information, et en tenant compte que les deux derniers bits doivent être réservés pour digitaliser le bruit, il est nécessaire d'avoir un convertisseur de 23 bits dans le premier cas, et 18 bits dans le deuxième cas, si on ne veut pas avoir l'effet d'une résolution du C.A.N. comme l'on montré Horlick et Malmstadt | 20 | insuffisante.

e) <u>Vérifications</u>

i. Les lignes de base 100 %

En diminuant la bande spectrale de 4000-400 cm à 2500-1700 cm⁻¹, l'étendue du domaine spectral a été diminué de 4,5. Il serait intéressant de vérifier en plaçant le filtre passe-haut de la SAT dans le compar timent échantillon du spectromètre, si on améliore le rapport S/B dans un 100 % source du même facteur que celui correspondant à la restriction du domaine spectral. Le signal doit toujours être ajusté en sortie détecteur et préamplificateur, de façon à avoir un signal proche du maximum pleine échelle à l'entrée du convertisseur.

ii. Les solutions de $Cr(C0)_6$ dans CCI_{μ}

Nous avons utilisé la relation de Perry et coll | 21 | définie au chapitre 1, donnant la dynamique d'amplitude DA, en fonction du coefficient d'absorption α , de la largeur à mi hauteur σ_s et de la largeur d'émission de la source σ_h à 50 %, de sorte que :

D.A. =
$$\frac{\sigma_{\mathbf{b}}}{\alpha \cdot \sigma_{\mathbf{s}}}$$

Tableau 3.6. : Evaluation de la dynamique d'amplitude dans le cas de solution de Cr(CO)6

[Cr(CO) ₆] en mole/1	Absorbance	σ _s en cm ⁻¹	α	DA	Nbre Balayages	N _b équiva- lent	S/B spectre
1,27 10 ⁻⁶	2,8 10 ⁻⁴	10	6,4 10 ⁻⁴	1,24 10 ⁵	1	17	9,3
2,12 10 ⁻⁷	9,17 10 ⁻⁵	10	2,1.10 ⁻⁴	3,6 10 ⁵	4	19	1,8
1,27 10 ⁻⁸ (Y)	2,8 10 ⁻⁶	10	6,4 ³ 0 ⁻⁶	1,27 10 ⁷	128	24	1,9

a) Avec le détecteur de la SAT, MCT bande étroite : nouvelle configuration $D^* = 1,3 \quad 10^{11} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1} \quad \overline{\nu}_{max} = 2500 \text{ cm}^{-1} \quad \overline{\nu}_{min} = 1700 \text{ cm}^{-1}$

b) Avec le détecteur de Infrared Associated, MCT large bande : anciennne configuration $D^* \neq 1,6 \ 10^{10} \ \text{cm} \ \text{Hz}^{1/2} \ \text{W}^{-1} \quad \overline{v}_{\text{max}} = 4000 \ \text{cm}^{-1} \quad \overline{v}_{\text{min}} = 400 \ \text{cm}^{-1}$

2,05 10 ⁻³	0,47	10	0,66	544	1	9	1100
2,05 10 ⁻⁶	4,43 10 ⁻⁴	10	10 10 ⁻⁴	2,53 10 ⁵	512	19	1,9
1,02 10 ⁻⁶	2,13 10 ⁻⁴	10	4,8 10 ⁻⁴	7,35 10 ⁵	1024 (32accum.)	20	1,8
10 ^{-7(α)}	2,13 10 ⁻⁵	10	4,9 10 ⁻⁵	7,35 10 ⁶	8192 (256accum.)	23	1,8 (β)
10 ^{-8(α)}	2,13 10 ⁻⁵	10	4,9 10 ⁻⁶	7,35 10 ⁷	32768	25	1,8 (β)

- n_b : résolution équivalente du convertisseur à la D.A. calculée.
- (α) : estimé à partir de la solution 1,02 10⁻⁶, en supposant que la loi de Beer-Lambert est suivie.

(β) : dans la littérature, les conditions de S/B sont plus draconniennes. Hirschfeld et Griffiths considèrent que S/B > 5

Si on fait le rapport entre $\frac{DA(1,27,10^{-6}, \text{ dét. SAT})}{5.9} = 5.9$ DA (1,02 10⁻⁶, dét. IA)

La diminution de l'avantage de Felgett = 4,5

On peut remarquer que ce résultat est peu différent du gain obtenu jusqu'à présent dans la détection de solutions.

Dans le tableau 3.5., nous avons calculé ce coefficient pour chaque solution de Cr(C0)₆, compte tenu de la largeur à mi-hauteur, et de l'absorband dans le cas de la nouvelle configuration (tableau 6.a) et de la configuration nor male (tableau 6.b). Ensuite, avec l'évaluation du rapport S/B, effectuée précédemment, nous avons déterminé le nombre d'accumulations nécessaires pour pouvoir visualiser ces bandes. La détection limite est une solution 2 10⁻⁷ M dans la nouvelle configuration avec le détecteur SAT, et 10⁻⁶ M dans la configuration normale avec le détecteur I.A. On peut déjà remarquer que le S/B dans le premier cas est supérieur à la résolution du convertisseur analogique numérique. Dans le second cas, le système n'est certainement pas assez sensible, et le nombre de balayages devient aberrant, car il y aurait d'autres problèmes de stabilité qui viendraient s'ajouter pour l'enregistrement de 8000 accumulations, avec une solution 10^{-7} M.

En conclusion, on peut penser que la limite de la sensibilité du spec tromètre peut venir, non seulement de la stabilité, mais aussi de l'échelle dynamique d'entrée de l'interférogramme sur le convertisseur. L'amélioration de la se sibilité est due, pour une part, à la diminution de la dynamique d'amplitude sur le convertisseur, et, pour une autre part, à l'amélioration de la sensibilité due détecteur bande étroite. L'incidence de la diminution de l'avantage de Felgett est très discutable (18), car on augmente le N.E.P. si on tient compte de son expression :

N.E.P. =
$$\sqrt{A \times \Delta v}/D^*$$

f) Détermination de la sensibilité spectrale équivalente au bruit : N.E.S.R.

Cette expression que nous avons définie au chapitre l, nous permet d'évaluer la radiance spectrale équivalente au bruit. Elle permet d'évaluer les performances intrinsèques de l'optique, de la détection, et du

système interférométrique, sans tenir compte du flux de source. En effet, l'expression de sensibilité S/B suivant Mattson peut augmenter avec la température de la source. Le N.E.S.R. est au spectromètre ce que le N.EP. est au détecteur. Pour déterminer cette expression, nous avons effectué deux calculs, l'un à partir de D* maximum, définie pour λ_{pic} , l'autre suivant le N.E.P. défini dans (8) et qui tient compte de la bande de fréquences électriques Δv du système d'amplification et de filtrage. Ces deux approches nous donnent une valeur maximale et une valeur minimale pour N.E.S.R.. Nous obtenons, dans le premier cas :

- configuration normale :

NESR =
$$\frac{0.25 \times (0.1)^2}{1.6 \ 10^{10} \times 16 \ 10^{-3} \times 0.1 \times 0.22}$$
 = 2 10⁻¹⁰ w/Sr cm² cm⁻¹ pour 0.22 s

- compartiment haute sensibilité + IFS 48

NESR =	0,25 x 0,00785	$= 2.6 \cdot 10^{-11} \text{ w/Sr} \text{ cm}^2 \text{ cm}^3$	cm ² cm ⁻¹
	$1,3 \ 10^{11} \times 0,1 \times 1,2 \ 10^{-3} \times$	0,22 pour 0,22 s	

Spectromètre	Spécifications	Théorie (3)	Expérimentation	
G 20	Détecteur MCT, 1 cm ⁻¹ 0,4° FOV ; 12, 7 cm ouverture	5,77 10 ⁻⁸	9,23 10 ⁻⁸ (NESR)	
BEI-X	Détecteur InSb, 4 cm ⁻¹	4,8 10 ⁻¹³	5,56 10 ⁻¹³ (NESR)	
IFS 48	Détecteur MCT, 2 cm ⁻¹ 3 cm ouverture	$2,10^{-10} (0,22 s)$ 9,7 10 ¹¹ (1s)		
(1) IFS 48 + Compartiment	Détecteur MCT-SAT, 2 cm ⁻¹ 3 cm ouverture	2,6 $10^{-11}(0,22 \text{ s})$ 1,25 10^{-11} (1 s)	$3,2 \ 10^{-6}(0,22 \ s)$ $3,23 \ 10^{-7} \ (44 \ s)$	
(2) IFS 48	Détecteur MCT, 2 cm ⁻¹ 3 cm ouverture	$\begin{array}{c} 2 \ 10^{-7} \ (0,22 \ s) \\ 9,17 \ 10^{-8} \ (1 \ s) \end{array}$	4 8 10 ⁻⁷ (0 22 s)	
IFS 48 + compartiment	Détecteur MCT-SAT, 2 cm ⁻¹ , 3 cm ouverture	$1,8 \ 10^{-8} \ (0,22 \ s) \\ 8 \ 10^{-9} \ (1 \ s)$	$4,410^{-8}$ (44 s)	

(1) Valeur de D* pour le calcul de NESR

(2) Valeur du NEP donnée par l'Infrared Handbook

(3) Performance à 5 μ m, temps mesure 1 s , T° corps noir = 1000 K

(4) Dérivées des mesures de performances des composants du système

(5) Valeurs calculées par Hirschfeld (Réf. 20).

Tableau 3.7. : Comparaison de la sensibilité théorique et expérimentale en IRTF, Calcul de NESR.

Dans le deuxième cas, en calculant le N.E.P., compte tenu de la bande passante du détecteur, nous obtenons les valeurs suivantes pour NESR.

En utilisant l'expression de NESR avec le NEP, et compte tenu de la bande passante du détecteur, nous obtenons :

1) IFS 45, configuration normale

NESR - 6,25 x 10¹⁰ x $\frac{0.25}{16 \ 10^{-3} \ x \ 0.1 \ x \ 0.22} = 2 \ 10^{-7} \ w/Sr \ cm^{-1}$ pour 0.22 s

2) Compartiment haute sensibilité

NESR = 4,2
$$10^{-11}$$
 x $\frac{0,25}{12 \times 10^{-3} \times 0,1 \times 0,22}$ = 1,8 10^{-8} w/Sr cm² cm²
pour 0,22 s

On peut comparer ces valeurs théoriques et pratiques (déduites à partir de la relation précédente $S/B = \frac{U_{\overline{v}}(T)}{NESR}$ pour essayer de situer les performances de l'IFS 48 en version normale et modifiée (voir tableau 3.7.) à partir des valeurs de la littérature (20), mais cela est difficile, dans la mesure où les étendues de faisceau sont différentes. On constate une amélioration d'un facteur 12, comme nous l'avons obtenue en faisant le rapport des valeurs de S/B pour l'IFS 48.

B. CONSEQUENCES

a) <u>Gains-pertes entre la nouvelle configuration et la</u> configuration normale

Nous avons résumé, dans le tableau 3.8. suivant, les modifications amenées lors de la réalisation du compartiment, ainsi que les conséquences sur les performances du spectromètre. L'ensemble des performances a été amélioré, permettant un gain de 10, or, si on se réfère au tableau, on s'aperçoit qu'on ne se trouve pas toujours dans les conditions optimales de fonctionnement. L'étendue de faisceau est limitée par l'angle de vue du détecteur, mais elle est plus faible, car la surface a diminué. Dans les deux cas, les étendues de faisceau, source et détecteur, ne sont pas adaptées. De plus, il faut remarquer que le détecteur, en nous apportant de meilleures performances, noulimite quant aux applications potentielles.

Caractéristiques	IFS 48 Normal	[FS 48 + compartiment	Gain	Pertes
Détecteur	D* = 1,6 10 ¹⁰ USI S = 1 mm ²	$D^* = 1,3 \ 10^{11}$ S = 0,785 mm ²	++ (facteur 10)	 applications spécifiques
Filtrage optique		passe haut	+ pas de repliement spectral	
Filtrage e		passe bande - 2,2 KHz-6 KHz	suppression bruit basse fréquence	
Felgett	4500 - 400	2500 - 1700		- (facteur 2,2)
Jacquinot	16 10 ⁻³ Sr cm ²	9,67 10^{-3} Sr cm ²	=	-
S/B théorique expérimental	o			
Dynamique range pour S/B=lbalayage		18 bits (théorique) 15 bits (expérimental	gain car diminution d'un facteur 5,9	résolution C.A.N. insuffisant
Bruit Détection + amplification *	2 bits	l bit		

Tableau 3.8. : Récapitulatif des modifications - Conséquences - Gains - Pertes

* Evaluation donnée en nombre de bits les moins significatifs d'un C.A.N.

Le filtrage électronique apporte une meilleure stabilité de l'interférogramme, car il permet de supprimer le 50 Hz et ses harmoniques. De plus, le bruit de la chaîne de détection semble insuffisant, car une valeur de 0,4 mV_{cc} (Figure III.10.) en sortie d'amplification, est équivalente au dernier LSB du convertisseur analogique numérique. La résolution du convertisseur de 16 bits est donc insuffisante pour ce détecteur |1|. Cependant, la courbe S/B = f (\sqrt{N}) semble correcte.

b) <u>Comparaison avec les performances des autres</u> Spectromètres

Dans le tableau comparatif 3.9., nous avons reporté les niveaux de bruit des 100 % pour les spectromètres des différentes marques.
On peut constater que la version haute détection de l'IFS 48 donne un niveau d bruit meilleur, pour un balayage d'un facteur 2 à 3. Les spectromètres concurrents sont des hauts de gamme, et le facteur que nous avons obtenu, est à peu près le même que celui donné par M. Veron (11). On peut remarquer que Perkin Elmer et Nicolet, dans les caractéristiques commerciales, donnent un bruit 100 %, avec une apodisation plus favorable que la "boxcar", c'est à dire moins bruyante, telle que l'apodisation Happ Genzel. En conséquence, on peut raisonnablement penser que ce facteur est encore supérieur. Les résultats obtenus avec la nouvelle version de l'IFS 48 correspondent au printemps 87. Il semble, d'après les essais que nous avons effectués sur un spectromètre Mattson de routine, que l'on ait des résultats sensiblement meilleurs en bruit et en stabilité, comparaison faite pour un détecteur large bande. De même, Nicolet possède actuellement un spectromètre bas de gamme très performant, surtout si il est équipé d'un convertisseur 18 bits.

1

Enfin, il convient de remarquer que ces comparaisons ne sont qu'indicatives, et ont été faites en partie avec des documents techniques et commerciaux dont nous disposions.

Appareils	S/B	Bruit 100 % en %	Nombre de balayages	$\Delta \overline{v}$ en cm ⁻¹	Fonction d'apodisation
Perkin 1800 -(22)	940	0,15 10 ⁻²	1	2	Beer Norton (faible)
Bruker IFS 48 normal		0,1 % 4 10 ⁻² 0,56	$32 \rightarrow 7,04 \text{ s}$ $200 \rightarrow 44 \text{ s}$ 1 0,22 s	2	4 P .
Bruker IFS 48 modifié		9,6 10 ⁻² 1,7 10 ⁻² 6,7 10 ⁻³	$1 \rightarrow 0,22 \text{ s}$ $32 \rightarrow 7,04 \text{ s}$ $200 \rightarrow 44 \text{ s}$	2	4 P
Nicolet 7199 (23)		0,4	1	2	HG
Digilab FTS 40-FTS 60	1400 : 1 7000 : 1 RMS		l sec	1	
Mattson	250 : 1	0,4 0,025	1 200	2	HG
Nicolet XZX	1000 : 1		l balayage mais pas Tm	4	HG [.]

1) Transmission

2) Absorbance

Bruit en unité d'absorbance

Nicolet 7199	17 10 ⁻⁴	1	2	HG
Bruker IFS 48 modifié	4,2 10 ⁻⁴	1	2	4 P

(a) Enregistrement effectué sur un appareil de routine Mattson.

 $B_{\%} = T_2 - T_1$

 $B_{Abs} = A_2 - A_1$

Tableau 3.9. : Comparaison de spectromètres I.R.T.F.

IV - LES FLUCTUATIONS : AUGMENTATION DES CONTRAINTES MATERIELLES

A. LE PROBLEME DES FLUCTUATIONS SUR UN EXEMPLE

Après la réalisation du compartiment échantillon, nous avons enretistré des spectres de solutions de Cr(C0)₆ dans CCI₄ à différentes concentrations.

Comme on peut l'observer sur la figure III.16., pour une concentration de 1,6 10^{-5} M donnant un signal "relativement intense", (I = 1,2 10^{-4} U.A et S/B = 30), la bande d'absorption des carbonyles est superposée à un fond de fluctuations. Elles sont identiques aux ondulations obtenues avec les 100 %, dont les enregistrements sont effectués à des intervalles de temps d'une heure. Dans ces conditions, on ne peut pas, à première vue, les attribuer à une modulation car leur intensité n'est pas constante au cours du temps. Pour les solutions les moins concentrées, 10^{-6} M et 2 10^{-7} M, il nous a fallu enregistrer une référence avant le spectre échantillon. L'intervalle de temps entre ces deux spectres est d'environ 20 mn, afin que le niveau de purge soit équivalent. L'autre solution consiste à enregistrer alternativement les spectres du solvant et du solvant plus soluté, si la modulation des faces des cellules ne vient pas se superposer.

Dans le cas de la configuration normale (enregistrement l - Figure 111.17., on observe une dérive, alors que pour la nouvelle version, une lente ondulation commence à apparaître (enregistrement 2 - Figure 111.17).



2100 2000 NOMBRE D'ONDES

1900

(CM-1)

1800

-0.001 [2200 Figure III.16. : Solution Cr.(CO)₆1,6.10 Compartiment détection 200 accumulations S = 15 314 le 6.11.86

 $\Delta t = 1$ h entre référenc et échantillon

Figure III.17. : Solution Cr(CO)₆ 10⁻⁷ M 1. Version normale 200

t = 1 h

2. Version nouvelle 200 accumulations

 $\Delta t = 1 h$

D'un certain point de vue, ceci confirme l'amélioration de sensibilité du spectromètre (13). En effet, plus l'instrument est bon, c'est-à-dire plus le niveau de bruit dans un balayage est bas, plus les incidences des fluctuations seront observées rapidement. Il nous faut donc essayer de classifier ces fluctuations, et d'en déterminer les causes.

B. DEFINITIONS DE VAN KASTEREN (13)

Théoriquement, la différence de deux spectres devrait être dominée par un bruit statistique (ou aléatoire), s'ils ne sont pas limités par le bruit de digit, et que le moyennage est correct. Lorsque la durée de ce moyennage augmente, le bruit résultant deviendra très faible, et finalement les absorptions restantes ou non spécifiques domineront la différence de spectres, devenant préjudiciables à la limite de détection et à l'analyse quantitative des composés mineurs. Les décalages entre les spectres proviennent de l'addition non cohérente d'interférogrammes à cause d'instabilités du spectromètre et de l'interféromètre. Ces causes de fluctuations se décomposent en trois classes :

- a) <u>fluctuations à court terme (CT)</u>, lors d'un seul balayage provoquant une déformation de l'interférogramme et alors une non cohérence partielle dans leur coaddition.
- b) <u>Variations à moyen terme (MT)</u>, avec une échelle de temps de plusieurs minutes, et au minimum équivalente à la durée d'un enregistrement.
- c) <u>Variations à long terme (LT)</u>, avec une échelle de temps plus importante, de une ou plusieurs heures entre deux spectres qui seraient identiques s'il étaient enregistrés l'un après l'autre.

Les échelles de temps entre les interférogrammes moyens et le bruit aléatoire sont différentes, et ces fluctuations invalident la relation entre le nombre de balayages et le bruit.

- C. LES FLUCTUATIONS DU COMPARTIMENT HAUTE DETECTION ET DU SPECTROMETRE IFS 48.
 - a) <u>Etude qualitative de la stabilité des composants du</u> <u>système I.R. (tableau 3.10).</u>

Cette étude est avant tout qualitative, et nous en avons

résumé les points essentiels dans le tableau sur la stabilité des différents composants d'un spectromètre. Nous avons essayé de cerner les problèmes de stabilité à long, moyen et court termes sur tous les éléments de la chaîne de mesures : source, interféromètre, détecteur, compartiments, purge, C.A.N. et S/H, laser He-Ne et logiciels.

Les points les plus importants, mis à part le détecteur et son préamplificateur, sont le problème de température dans les compartiments, la seule solution consistant en une régulation, même grossière, au 1/10 de degré

Ces variations de température entraînent une variation du trajet optique, source d'artefacts entre deux spectres enregistrés séparément. D'autre part, comme on pourra le voir dans la partie sur l'étude du globar au chapitre V, les fluctuations de la source peuvent être importantes, et d'autant plus visibles qu'on augmente la détectivité spécifique du détecteur.

Dans les fluctuations à court terme, on trouve surtout l'effet des variations de la vitesse du miroir. En principe, ces variations n'affectent pas les intervalles d'échantillonnage, car le signal monochromatique du laser He-Ne est modulé en fréquence par le déplacement du miroir mobile et permet de pallier ces fluctuations. Les déviations sont dues en fait à des déphasages entre le signal IR et le signal laser He-Ne provoquées par les constantes de temps des différents circuits. Zachor (26) a montré sur un certain nombre de filtres électriques, qu'une variation périodique de 1 % provoque déjà des artefacts dans le spectre final et des déphasages importants près des fréquences de coupure de ces filtres. Ces variations peuvent provenir directement des oscillations de l'asservissement, et d'un amortissement inadéquat, ne permettant pas au système d'atteindre rapidement une vitesse constante.

Le convertisseur analogique numérique constitue l'autre point clef, car actuellement, comme on peut le voir dans l'étude sur les bruits du spectromètre, nous obtenons un niveau de bruit important, même en mettant son entrée à 0, ainsi que pour le S/H. Nous ne pouvons pas descendre en des= sous de 3 niveaux numériques, peut être à cause de la température de fonctionnement. Ceci n'est pas correct pour la détection de bandes de faible absorp tion. D'autre part, le C.A.N. impose une limite à la dynamique du signal sortant du détecteur, en tronquant une partie decesignal sortant du détecteur de la S.A.T., car la résolution n'est pas assez importante. Tous ces points font du convertisseur l'un des points d'investigation prépondérant.

L'interféromètre, mis à part les fluctuations de la régulation de la vitesse de déplacement du miroir, présente un très bon critère de stabilité, car les trois interférogrammes sont obtenus à partir du même interfé-

14

romètre. Le laser peut amener des fluctuations sur l'horloge d'échantillonnage, car il est non monomode et non thermostaté, mais l'étude de ce phénomène nécessite l'utilisation d'un analyseur logique pour mieux cerner le fonctionnement du convertisseur. De plus, ceci va un peu à l'encontre de la bibliographie qui indique que le système Laser He-Ne permet d'obtenir une très bonne précision en nombre d'ondes d'environ²2 10⁻³ cm⁻¹.

b) Etude de la stabilité du compartiment et du spectromètre

Confrontés à ce problème de fluctuations, nous avons essayé de cerner les problèmes liés à la stabilité de l'appareil, dans son ancienne version, et dans la version haute sensibilité. Nous avons enregistré des 100 $\frac{9}{6}$ à des intervalles de temps de 1 h, en prenant une référence au temps t_0 puis en enregistrant un échantillon toutes les heures. Comme on peut le constater sur la figure III.8, les fluctuations sont assez faibles, et correspondent davantage à des fluctuations de niveau, alors que dans le cas du nouveau compartiment, nous obtenons en plus une fluctuation non linéaire (Figure III.19.), qui ne correspond pas à une modulation. D'autre part, lors de cette expérience, nous avons constaté une température moyenne de fonctionnement de 35°C dans le compartiment du spectromètre avec des fluctuations de 4°C sur 24 h. On peut déjà noter que la température est trop élevée, car les caractéristiques des composants électroniques sont données pour une température de 25°C, d'autre part, une fluctuation de 4°C est relativement importante pour entraîner des dérives ou des fluctuations sur une journée.

Le nouveau compartiment a des caractéristiques en température bien meilleures, à savoir une température de fonctionnement de 24°C, et des variations de 3°C sur une journée. Les fluctuations en température sont fortement liées à celle de la pièce. Cependant, on peut constater sur la Figure 111.20, que l'amplitude des oscillations croit et décroit au cours du temps de mesure en modifiant la température par évaporation d'azote liquide dans le spectromètre. Les essais réalisés avec le détecteur IA dans le compartiment du spectromètre (version normale) montrent une variation de niveau importante au cours du temps, en fonction de la température de fond. Elle est plus rapide que les fluctuations de niveau de la Figure III.17, liées aux modifications de la température de fonctionnement du spectromètre. Avec le détecteur de la S.A.T. (Figure III.19.b), on observe une variation de niveau plus forte en est plus sensible. Un début d'ondulations valeur relative, car le détecteur comme sur la Figure II.18. montre l'incidence de la température comme étant une fluctuation moyen et long termes.



27.10.86

Etude des fluctuations et de la stabilité du spectromé version originale détecteur I.A. 4 P, 2 cm⁻¹, pip = 64

Enregistrement à une heure d'intervalle.



Extension de la zone étudiée des spectres précédents en échelle d'absorbance

Figure III.18. : Fluctuations du compartiment spectromètre (Détecteur M.C.T. I.A.).



Etude de la stabilité et des fluctuations du compartiment haute détection :

4 P, 2 cm⁻¹, pip = 64 Z FF = 2

Enregistrement toutes les heures

21.10.86

Spectres source détecteur MCT S.A.T. Etude des fluctuations du compartiment détection 4 P, 2 cm⁻¹, pip = 64 ZFF = 2





Figure III.30. : Etude des fluctuations : incidence des variations de température Refroidissement par évaporation d'azote liquide, enregistrement de 100 % source dans les conditions opératoires suivantes : APF = 4 P , RES = 2 cm^{-1} , pip = 64 , ZFF = 2.

Dans le cas du compartiment échantillon, nous avons essayé de raccourcir l'intervalle de temps entre l'enregistrement des spectres, dans ce cas, nous commençons à voir les fluctuations au bout de 10 mn. Cela signifie que si on veut étudier des échantillons, le temps de purge entre la référence et l'échantillon ne nous permettra pas d'obtenir un spectre exploitable. Dans un premier temps, nous pouvons essayer d'y remédier en effectuant un enregistrement alternatif avec la navette, car les causes de ces fluctuations peuvent être multiples :

- Température

- Problème lié à la correction de phase. L'utilisation du même fichier de correction de phase ne change pas le résultat.
- Variation de température détectée par l'élément sensible
- Fluctuations source
- Matériaux:fenêtre, filtre mais peu probable selon
 P. Crestey (34)
- Non linéarité du convertisseur
- Séparatrice.

Nous proposerons une interprétation de ces fluctuations dans le paragraphe suivant. Cependant, on peut signaler que Perkin Elmer s'est trouvé confronté à un problème similaire, résolu en utilisant l'enregistrement alternatif.

L'autre solution serait de réaliser un vrai double faisceau, pour un système interférométrique donnant l'interférogramme de l'échantillon. Ce système a été développé par Griffiths et Khuel (27), mais reste problématique quant à l'alignement optique et à la correction de phase.

c) Analyse des causes des fluctuations : interprétation

Les ondulations observées sur les figures précédentes, qui croissent et décroissent en fonction du temps, présentent un caractère non aléatoire. Si on trace la courbe de l'intensité de la fluctuation en fonction du temps, on obtient un phénomène qui semble répétitif et qui correspond à une fluctuation à long terme. Cette courbe est similaire à celle présentée dans la bibliographie qui reporte les fluctuations du maximum de l'interférogramme en fonction du temps (13). Chamberlain précise, dans son ouvrage sur les principes de la spectrométrie interférométrique, qu'une mauvaise correction de

150



151

Figure III.23. : Interférogramme d'un spectre bande étroite 2500 - 1700 cm⁻¹ avec le détecteur MCT de la S.A.T. (D^{*} = 1,3 10¹¹ cm Hz^{1/2} W⁻¹).

aléaboirs. Si on trace la courbe de l'intensité de la fluctuation en fonction du temps, on obtiant un phénomène qui semble répétitif et qui correscond à une fluctuation àlong terme. Cette courba est similaira à celle présentée dans la publicgraphie qui reporte las fluctuations du maximum de l'intertérogramme en fonction du temps (13). Chamberlain précise, dans son ouvrage sur las princlaes de la apactrométrie interférométrique, qu'une meuvales correction de Tableau 5.10. . Misemble des lluctuations π प्पा 31 (Synthèse bibliographique). L.L. 11.46

	1	1	<u>(-)</u>		·····	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Eléments spectromètre	Stabilité LT	Stabilité MT	Stabilité CT	Effets	Gain S/B	Solution
Source	Variation température émission	Principalement si non refroidie pb avec source intense		Variation niveau Température Refroidissement eau	, Source linéarité du détecteur Evaluation bruit de fond + photons ^B spectro ^B det.	Température globar ou filtre D-O Meilleure stabilité Zone de linéarité
Interféromètre	Température		Asservissement BF Etude TBF	Mauvaise régulation v déplacement miroir Décalage dû à un tilt du miroir	Reproductibilité Interférogramme (Accumulation Stabilité des 3 in- terférogrammes car même caisson	Rapport (S/S _{basse} résolution) Interférogramme avec accéléromètre et asservissement
Détecteur	Température dewar N ₂ liquide	Bruit µ phonique dewar		Stabilité signal		Conception dewar inox
Compartiment	Température T = 4°C sur 24 H T _{moyen} = 35°C T ≠ 24°C			Variation indice air point de f ^{nt} mauvais T idéal = 25°C	Bruit dans les com- posants notamment (A.N. et S/H (+ linéarité)	Régulation température Refroidissement carte Ventilation Effet Peltier
Purge			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Pic parasite niveau 100 % varie avec T	Obtenir un 100 % - identique f(t) - max performance spectro	Enregistrement alternatif ou Dual Beam
C.AN. et S/H	Incidence tempéra- ture	Alimentation décalage offset glitch H et signaux commande		Pb codage non nul qd mise à O linéarité	bruit CAN et S/BH	Thermostater le CAN filtrage entre CAN et S/H CAN 20 bits
Laser	Température	Emission non mono- mode		interférence sur Hor- Horloge échantillonnage	stabilité Horloge Echantillonnage	Enceinte thermostatée
Logiciels			¥	Reproductibilité - Interférogramme Décalage max h/2 en- tre max échantillon- né et max réel (Sakai) Fluctuation 100 % Calcul et traitement spectre Longueur mot > 27bits	Incidence sur S/B en changeant métho- de correction de phase	Incidence sur S/B en changeant méthode de phase ou calcul du spectre Double précision (calcul, logarithme et traitement de spec- tre).

phase sur l'interférogramme peut entraîner des ondulations sur le spectre (25). Les problèmes de correction de phase sont essentiellement dûs au décalage du maximum Figure III.21. et à l'asymétrie de l'interférogramme. La méthode de Mertz, largement utilisée sur les appareils commerciaux, donne des résultats moins bons que les autres méthodes (29), pour obtenir un interférogramme parfaitement symétrique. L'interférogramme d'un spectre 4000 - 400 cm⁻¹, avec un pic fin Figure III.22. et un détecteur moins sensible, est plus facile à corriger que l'interférogramme d'un spectre 2500 - 1700 cm⁻¹ avec un maximum large Figure III.23 : la construction des franges d'interférence donnant un étalement du maximum pour un déplacement proche de $\delta = 0$, qui augmente lorsqu'on réduit le domaine spectral. De plus, la contribution du filtre électronique passe bande n'est pas à mettre en cause, car nous l'avons court circuité pour l'étude de la stabilité du système.

Il nous faut donc estimer l'amplitude des variations de trajet optique due à ces dérives thermiques et leur incidences. La distance entre la séparatrice et le miroir est de 5 cm sur l'interféromètre de Michelson que nous utilisons ; le trajet optique qui en résulte est

$$\delta = 2 \times d \times n$$
$$= 10 \times n.$$

où n est l'indice de réfraction de l'air ou de l'azote. Le coefficient de température de cet indice de réfraction est d'environ -1,0 10^{-6} ; il s'en suit que le trajet optique change de 0,1 µm pour un gradient de température de 1° C. La fréquence du laser He-Ne est de 15 800 cm⁻¹, l'échantillonnage se faisant



Figure III.21. : Erreur relative dans la mesure de la hauteur.

Erreur de 0,1, l'erreur sur la hauteur est δ h, mais avec une erreur de 0,2, l'erreur est δ h' (Réf. 28 De haseth). à chaque 2ème passage à 0 du signal sinusoidal, soit $\frac{1}{15,800}$ = 0,6 µ.m

Un gradient de 1°C provoque donc un changement de trajet optique d'environ 0,1/0,6 = 0,15 fois l'intervalle d'échantillonnage.

Dans notre spectromètre, nous avons une variation de température pouvant aller jusqu'à 4°C, soit une modification du maximum de l'interférogramme pouvant aller jusqu'à 0,66 fois l'intervalle d'échantillonnage. Comme la correction de phase est insuffisante et non itérative, on obtient les artéfacts sur le rapport des spectres, liés au gradient de température. Ce gradient peut entraîner des modifications mécaniques, même légères, changeant les réglages.

En conclusion, la limite de détection et la précision des analyses quantitatives pour un composé donné, comme nous pouvons le vérifier avec les solutions de $Cr(C0)_6$ dans CCl_4 , sont déterminées, non seulement par le niveau de bruit d'un 100 %, mais aussi par les absorptions résiduelles et les artefacts qui sont le résultat de l'instabilité instrumentale.

e) <u>Vérification</u> de S/B = $f(\sqrt{N})$

Compte tenu de la discussion précédente, nous avons voulu vérifier si la règle de fonctionnement donnant une amélioration du rapport S/B en fonction de la racine carrée du nombre d'accumulations est respectée. Nous avons effectué des enregistrements de la ligne de base 100 % en enregistrant alternativement le spectre référence et le spectre source, par paquet de 32 balayages.

La courbe S/B = $f(\sqrt{N})$ pour l'IFS 48 de routine, permet de constater que l'amélioration du S/B n'est pas linéaire et ne s'accroît pas lorsqu'on augmente le nombre d'accumulations N . De plus, on trouve certains points aberrants, ainsi que certaines fluctuations si on renouvelle les enregistrements. Mais, pour le nouveau module, nous avons tracé une courbe théorique, calculée à partir du S/B pour 1 balayage. Cette courbe, comme le notent Beduhn et Walter |30|, ne peut être obtenue qu'avec un vrai double faisceau. Nous pouvons vérifier Figure III.24. l'évolution de S/B = $f(\sqrt{N})$ dans le cas d'un pseudo double faisceau, et dans le cas d'un vrai double faisceau. Le fait de faire des enregistrements alternatifs répétés peut nous approcher de cette courbe théorique donnant une meilleure stabilité du compartiment.

Avant de tirer les conclusions de cette étude, il est important de faire deux remarques. Nous obtenons une courbe S/B = $f(\sqrt{N})$ (Figure 111.25) correcte, alors que notre système est limité par le bruit de digit. D'autre part, on peut se demander si il ne vaudrait pas mieux traiter chaque interférogramme séparément, à savoir faire la correction de phase par convolution avant de faire les co-additions, et les faire sur les spectres, si on veut éviter de perdre des informations sur les composés à l'état de traces, à cause des instabilités instrumentales.

154



Figue III.25. : Courbe S/B = $f(\sqrt{N})$ pour l'IFS 48 + compartiment

Conclusion :

Le module que nous avons réalisé contient une optique de collection et de focalisation permettant l'adaptation de l'étendue de faisceau de l'interféromètre avec celle du détecteur, de sorte que l'avantage de Jacquinot soit conservé. L'utilisation du détecteur M.C.T. bande étroite de la S.A.T., constitue l'un des points essentiels de l'amélioration de la sensibilité du spectromètre IFS 48. Un filtrage passe bande et un nouveau convertisseur ont été ajoutés, à l'électronique du système. Une évaluation de cet accessoire a été faite en mesurant le bruit de la ligne de base 100 % et une amélioration du rapport Signal/Bruit d'un facteur 10 a été obtenue. Un enregistrement alternatif de l'échantillon et de la référence est réalisé afin de minimiser les fluctuations qui constituent, outre le niveau de bruit, la principale limitation dans la précision des analyses quantitatives (13). Nous avons ensuite concrétisé cette amélioration sur des solutions de $Cr(C0)_{6}$ dans CCI_{4} et la limite correspond actuellement à une solution de 2 10^{-7} M, soit 10^{-1} ng de C0 vu par le faisceau (31). Ce résultat, avec un S/B de 2, comme la limite définie pour la configuration normale, correspond à une amélioration d'un facteur 5, lié à la limite de la dynamique d'amplitude. Le contrôle de la température de fonctionnement du spectromètre et la purge sont des facteurs importants pour améliorer les performances. Nous verrons par la suite diverses applications. Il est possible d'étendre celles-ci en utilisant une détection double élément, constituée par un sandwich de deux éléments sensibles InSb et MCT. Le détecteur InSb sert de filtre refroidi pour le second ; Anderson et coll. (32) ont étudié ce système qui permet d'avoir une détectivité élevée sur tout le domaine spectral. Ce dispositif acquis récemment permettra sans doute d'apporter une amélioration de sensibilité sur un domaine plus important. Nous avons ainsi essayé de modifier un système de routine pour la détection de faibles bandes d'absorption, alors que généralement les appareils commerciaux sont optimisés pour de fortes bandes.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

(1)	P.R. Griffiths, "Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy", Ed. Wiley, 1976, 2 ^d Ed.
(2)	T. Hirschfeld, Applied Spectroscopy 39, p. 1086, 1985.
(3)	R.O. Carter III, Applied Spectroscopy 40, 272, 1986.
(4)	C. Foskett and T. Hirschfield, Applied Spectroscopy, 31, p. 239, 1977.
(5)	P. Jacquinot, Journal of the optical Society of America, 44, p. 761, 1954.
(6)	Documents constructeur Bruker
(7)	B. Delahaye, B. Sombret, Sensitivity improvement of a low cost FTIR spectrometer, Communication privée Bruker.
(8)	I.R. Handbook, Office of Naval Research Department of the Navy, Arlington, U.A., Ed. W.L. Wolfe and G.J. Zissis, 1984.
(9)	G. Gaussorgues, "La thermographie I.R.", Ed. tec et Doc, Lavoisier 1984.
(10)	O.M. William, Infrared physics, 26, p. 141, 1986.
(11)	M. Veron, Bruker, communication personnelle.
(12)	Thomson Secosem, applications des amplificateurs opérationnels, 1974.
(13)	P.H.G. Van Kasteren, Nato advanced study institutes series, p. 203, Edited by J.R. Durig, Ed. D. Reidel, 1980.
(14)	Product data book, Burr-Brown, 1984.
(15)	Databook, Vol. 1, integrated circuits, Analog Devices, 1984.
(16)	P. Leclercq, observatoire de Paris, communication personnelle.
(17)	T. Hirschfeld, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol. 2, p. 193, Ed. J.R. Ferraro et L.J. Basile, Ed. Academic Press, 1979.
(18)	D.R. Mattson, Applied Spectroscopy, 32, p. 335, 1978.
(19)	P.R. Griffiths, H.J. Sloane, R.W. Hannah, Applied Spectroscopy, 31, p. , 1977.
(20)	G. Horlick and H.V. Malmastadt, Analytical chemistry, 42, p. 1361, 1970.

.

(21)	C.H. Perry, R. Geik and E. Young, Applied Optics, 5, p. 1171, 1966.
(22)	Documents constructeur, Perkin Elmer
(23)	Documents constructeur, Nicolet
(24)	Documents constructeur, Digilab
(25)	J. Chamberlain, "The principles of interferometric spectroscopy", Ed. Wiley, 1979.
(26)	A.S. Zachor and S.M. Aaranson, Applied Optics 18, p. 68, 1979.
(27)	D. Kuehl and P.R. Griffiths, Analytical Chemistry, 50, n° 3, p. 418,
(28)	J. De Haseth, Applied Spectyroscopy, 36, p. 544, 1982.
(29)	D.B. Chase, Applied Spectroscopy, 36, p. 240, 1982.
(30)	Beduhn et Walter, paper nº 240, 38 th Pittsbrug Conference, 1977.
(31)	B. Delahaye, B. Sombret, P. Legrand, Mikro-chimica Acta (sous presse).
(32)	C.R. Anderson et al., paper nº 323, 29 th Conference, 1978.
(33)	P. Crestey, S.A.T., communication personnelle.
(34)	P. Crestey, S.A.T., communication personnelle.

-

1

CHAPITRE IV

APPLICATIONS

I - APPLICATIONS BIOLOGIQUES	160
A. LE MARQUAGE DE MOLECULES	160
B. Cr(CO) ₆	161
a) <u>La molécule de Cr(C0)</u> 6	161
b) <u>Marquage d'une molécule par Cr(CO)</u> 6	163
c) <u>Les problèmes de stabilité de Cr(C0)</u> 6	167
C. LE CYCLOPENTADIENYLE MANGANESE TRICARBONYLE	167
a) <u>La molécule (C₅H₅) Mn(C0)</u> 3 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	167
b) <u>Tests : adaptation de l'échantillonnage</u> · · · ·	172
c) <u>La stabilité</u> · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	172
d) <u>Traceurs organométalliques en immunoanalyse</u> · ·	174
D. PERSPECTIVES	176
a) Utilisation d'un accessoire spécifique	176
b) Les produits du C.E.A. Saclay	176
c) <u>Autres exemples</u>	180
II - DETECTION DE GAZ	181
A. LA MOLECULE CO	181
B. RESULTATS	181
III - ETUDE DE POLYMERES	183

Conclusion

I - APPLICATIONS BIOLOGIQUES

A. LE MARQUAGE DE MOLECULES : UN SYSTEME DOSEUR DE RECEPTEURS HORMONAUX

Beaucoup de susbstances endogènes ne sont actives qu'en résultante d'une interaction moléculaire-clé avec un composant cellulaire spécifique, le récepteur qui déclenche la séquence des évènements biochimiques conduisant au stade ultime à la réponse biologique (1). Des modifications de concentrations du récepteur donnent souvent un état de la maladie concernée et son issue.

Les méthodes de dosages radioimmunologiques des protéines réceptrices présentent des inconvénients importants : coûts élevés, risques pour la santé, nombre limité d'isotopes utilisables, difficultés de marquage, instabilités chimiques et biochimiques. Le problème posé est ainsi double : découverte d'une technique analytique très fine, associée à des modifications chimiques subtiles des ligands associables aux récepteurs.

L'équipe du Professeur Jaouen (3) (4) a essayé sur un système important, le récepteur de l'oestradiol, de démontrer que la chimie des complexes des métaux carbonyles apporte une réponse idéale à cette question. L'existence de vibration d'élongation v_{CO} des complexes métaux carbonyles, dans le domaine 1850 - 2000 cm⁻¹, fenêtre laissée libre par les protéines, fait de la spectrométrie IRTF un outil analytique parfaitement adapté à ce type d'étude.

Initialement, le travail pour l'élaboration d'un système analytique appelé "doseur d'hormones" a été scindé en deux parties :

- une partie a été consacrée au marquage de dérivés de l'oestradiol par des métaux carbonyles, notamment par Cr(CO)₆ en des sites susceptibles de préserver l'affinité de l'hormone et possédant une bonne stabilité. Ce travail était dirigé par le Professeur Jaouen, de l'E.N.S. Chimie, Paris.
- une seconde partie, qui est à l'origine de notre travail, a consisté à développer la mise au point de la détection et du dosage des récepteurs par spectroscopie IRTF.

Nous avons testé tout d'abord le marqueur, puis une protéine marquée, afin de comparer ces résultats avec ceux de la bibliographie. Des problèmes chimiques ont limité jusqu'à présent cette application.

Ensuite, nous avons travaillée avec un organométallique plus stable, $C_5 H_5 Mn(CO)_3$, pour faire le dosage de médicaments et plus récemment pour tenter des dosages immunologiques. Nous avons également testé d'autres marqueurs organométalliques pour des applications spécifiques. L'ensemble de l'utilisation des complexes métaux carbonyles dans le marquage de molécules a été passé en revue dans le brevet de Caïs (5).

B. MARQUAGE PAR Cr(CO)

a) La molécule de $Cr(CO)_6$ (6) (8)

La molécule $C_r(C0)_6$ appartient au groupe de symétrie ponctuel O_h de géométrie octaédrique. Les atomes de chrome, de carbone et d'oxygène se trouvent sur un axe commun. La molécule contient 13 atomes, ayant 3 N - 6 = 33 degrés de liberté de vibration. Le dénombrement des modes normaux conduit à :

$$\Gamma_{vib} = 2 A_{1g} + 2 E_{g} + F_{1g} + 4 F_{1u} + 2 F_{2g} + 2 F_{2u}$$

$$v_{1} v_{2} v_{3} v_{4} v_{5} v_{6} v_{9} v_{10} v_{11} v_{12} v_{13}$$

La représentation des modes actifs en IR est :

$$\Gamma_{\rm IR} = 4 F1u_{\nu_6 - \nu_9}$$

et en diffusion Raman :

 $\Gamma_{Raman} : 2 A_{1g} + 2 E_{g} + 2 F_{2g}$ $v_{1} v_{2} v_{3} v_{4} v_{10} v_{11}$



Figure IV.1. : Structure moléculaire Cr(CO)₆

Les modes v_s (F₁), v_{12} et v_{13} (F_{2u}) sont inactifs en IR, et en Raman. La molécule Cr(CO)₆ possède finalement 13 modes de vibration, dont 2 sont totalement symétriques (A_{1g}), 2 doublement dégénérés et 9 triplement dégénérés.

La discrimination des modes d'élongation des liaisons de l'ensemble des modes normaux propres à la molécule peut

être réalisée en appliquant la méthode de dénombrement aux liaisons existantes entre les atomes considérés. On peut ainsi obtenir le nombre de modes correspondant aux liaisons carbone - oxygène :

$$\Gamma_{\nu}_{CO} = A_{1g} + E_{g} + F_{1u}$$

$$\nu_{1} \quad \nu_{3} \quad \nu_{6}$$

Les modes v_1 et v_3 sont actifs en Raman, v_6 est le mode actif en IR, que nous observons lors des tests de solutions de Cr(C0)₆ dans CCI₄. L'ensemble des modes actifs en IR est représenté dans le tableau 4.1. suivant :

SYMETRIE	FREQUENCE OBSERVEE	CALCULEE	TYPE DE VIBRATION
F V ₆ lu	2 043,7	2 043,3	v co
۷ ₇	671,4	671,7	δ _{MCO}
ν ₈	447,4	446,6	^У мс
Vg	97,2	97,3	δ смс

Tableau 4.1. : Molécule de Cr(CO)₆ , modes actifs en IR, sous matrice d'Argon (Réf. 7).

La figure IV.2. représente un spectre de $Cr(CO)_6$ dans CCl_4 pour une concentration $10^{-5}M$.





b) Marquage d'une molécule par cr(CO)₆ (3) (4)

Le spectre IR d'une protéine laisse une fenêtre libre aux environs de 2000 cm⁻¹ (Fig. IV.3.). L'utilisation de métaux carbonyles comme molécules sondes peut être envisagée pour suivre des processus biochimiques, car ils possèdent une forte absorption dans cette fenêtre liée à la bande CO. G. Jaouen et Coll. ont essayé de marquer de l'oestradiol afin de déterminer les sites récepteurs (3) (4).



Figure IV.3. : Spectre d'une protéine en IR moyen : dérivé de l'oestradiol marqué par Cr(CO)₂, fenêtre vers 2000 cm⁻¹ (échantillon 1-).



Figure IV.4. : Dérivé de l'oestradiol marqué par Cr(CO)3.

Le site de complexation (α ou β) sur la chaîne A du stérolide est un facteur important, car son activité biologique en dépend, le site α étant le plus favorable.

16:

Ces échantillons, à partir d'un chrome hexacarbonyle, sont marqués par un chrome tricarbonyle qui se trouve en position α ou β . Les problèmes de spécificité (4), les techniques de greffages sont développés dans la littérature (5). Le métal carbonyle $Cr(CO)_3$ greffé appartient à un groupe de symétrie plus faible C_{3v} . Le mode de vibration d'élongation v_{CO} passe du mode F_{1u} pour $Cr(CO)_6$ à deux composantes A_1 et E pour $Cr(CO)_3$ (6).



Mode de vibration A,

Mode de ovibration E

Figure IV.5. : Mode de vibration de Cr(CO)₃.

Nous avons enregistré, au début du projet, les spectres de divers échantillons solides avec un accessoire condenseur de faisceau. La figure IV.6. représente les bandes d'absorption des carbonyles de la molécule marquée ; le mode A_1 correspond à la bande d'absorption qui se situe à 1977 cm⁻¹, la bande à 1956 cm⁻¹ est due au mode doublement dégénéré E. Les caractéristiques en intensité, de deux des échantillons que nous avons analysés, sont reportées dans le tableau 4.2. Les concentrations de ces produits n'ont pas été communiquées.

Les limites dans la détection du marqueur métallique ont été données (40) en comparaison avec la technique d'absorption atomique et les techniques électrochimiques. Le tableau 4.3. résume ces différentes limites. Notre estimation en spectroscopie IRTF diffère de celle de G. Jaouen qui enregistre un spectre du produit contenant 50 fm d'oestradiol présentant un site où l'on peut greffer un chrome tricarbonyle. Cela correspond à 10^{-12} g/I de marqueur métallique analysé par le faisceau avec une intensité de bande à 1856 cm⁻¹ de 15.10⁻³U.A. Or, afin de vérifier s'il était possible d'effectuer un dosage, et afin de déterminer la limite de détection, nous avons enregistré les spectres de Cr(CO)₆ pour différentes concentrations (voir chapitre III). La solution, dont la concentration est de 2 10⁻⁷ M, équivaut à l'analyse de 0,1 à 0,2 mg de CO vu par le faisceau. Tableau 4.2. : Résultats micropartille échantillon solide.

;

ł

•

.

S/B \$12	22,9	38,6	3
S/B I ₁	45	87	9,5 19,01
B évalué spectre éch. 2000 cm ⁻ Í	8,28 10 ⁻⁴	4,14 10 ⁻⁴	6,50 10 ⁻⁴ 3,25 10 ⁻⁴
I2 (V=1956 cm ⁻¹)	0,019	0,016	1,95 10 ⁻³ 2,27 10 ⁻³
$(\bar{v}_{=1977 \text{ cm}^{-1}})$	0,037	0,036	6,18 10 ⁻³ 6,18 10 ⁻³
Nbre accu.	200	2000	200 2000
Signal échantillon	1456	1481	2048 2043
Echantillon	Echantillon 1	Echantillon 1	Echantillon 2

Tableau 4.3. : Limite de détection des carbonyles des marqueurs métalliques

Technique électrochimique	10 ⁻⁸ g/1	
absorption atomique	10 ⁻⁶ g/1	
Spectroscopie I.R.T.F.	Estimation G. Jaouen 10 ⁻¹² g/l solide, intensité des bandes d'absorption 15 10 ⁻³ U.A.	Notre estimation 4,45 10 ⁻⁵ g/l en solution, I = 9,17 10 ⁻⁵ U.A.
Techniques	Limites	

165



Figure IV.6. : Spectre d'un dérivé de l'oestradiol marqué par $Cr(CO)_3$, Echantillon 1, $S_{\overline{V}} = 1956 \text{ cm}^{-1} = 3.610^{-2}\text{U.A}$, $S_{\overline{V}} = 1877 \text{ cm}^{-1} = 1,910^{-2}$, B = 2.95 10⁻³.

L'intensité de cette bande à 1984 cm⁻¹ est de 9,17 10^{-5} U.A., et le rapport S/B est de 1,8 pour un bruit de 5,19 10^{-5} U.A. Ces essais de dilution ont été doublés. En utilisant la courbe d'étalonnage du chapitre III, on peut estimer approximativement la quantité de C0 analysé à 30 ng dans le cas de l'oestradiol marqué, soit 300 fois plus que la limite que nous avons obtenue. En conséquence, il s'avère qu'un problème chimique lié à la spécificité du marquage (9) de la molécule par le chrome carbonyle existe et que la quantité de C0 soit plus importante, compte tenu de l'intensité de la bande d'absorption.

x

La quantité annoncée correspond aux seuils à atteindre à partir desquels on peut envisager le dosage de récepteurs hormonaux. Ce seuil devrait même être amélioré pour concurrencer les analyses biomédicales par radioisotopes, pour les diagnostics de certaines maladies, comme le cancer du sein chez la femme. En ce cas, un facteur 10⁷ minimum en sensibilité est à ganer, ce qui est 'quasiment impossible.

D'autre part, le marquage spécifique de la protéine était l'hypothèse de départ pour un dosage possible. Or, il possède un aspect spécifique et non spécifique que l'on ne peut pas discriminer. En conséquence, toute amélioration de sensibilité est vaine, dans la mesure où le principe du dosage est erroné.

B. LES PROBLEMES DE STABILITE DU Cr(CO)6

La décomposition du chrome hexacarbonyle et des métaux carbonyles par effet thermique (10) ou photochimique, a largement été étudiée. Récemment, une note d'applications (11) sur l'étude quantitative de réactions photochimiques à basse température a été publiée. Les mesures par thermogravimétrie montrent une perte de poids maximale entre 50 et 165 °C pour $Cr(CO)_{s}$.

167

Avant d'analyser les échantillons marqués, nous avons essayé d'obtenir le spectre de Cr(COI₆ sous forme de pastille (1 mg de Cr(CO)₆ dans 100 mg KBr (Figure IV.7.a.) . On a constaté une diminution rapide de la bande liée à la vibration d'élongation v_{C0} vers 2000 cm⁻¹. La même expérience, effectuée avec 7 mg de Cr(CO), dans 130 mg de KBr montre également cette décomposition (Figure IV.7.b.). Les spectres sont enregistrés à des intervalles de temps de 300 s. Ensuite, ces tests de stabilité ont été effectués en réflexion diffuse , Les figures IV.8.a. et IV.8.b. indiquent une décomposi-(12). tion, certes plus lente, mais réelle du Cr(CO), par le faisceau IR. Cette différence de rapidité de la décomposition montre l'incidence du pastillage. On peut se demander si son utilisation n'est pas sans risque de dégradation pour les produits biologiques marqués par un métal carbonyle tel que Cr(CO)₆. Un autre aspect est la fragilité de l'échantillon marqué par un organométallique, face aux risques de dégradation thermique. Ce facteur est pris en compte dans les expériences que nous avons réalisées avec certaines personnes. Le produit doit rester le moins possible à température ambiante.

Dans l'application proposée par M. Jaouen, plusieurs problèmes se superposent. Tout d'abord, le marquage n'est pas spécifique, rendant caduque toute éventualité de dosage, la stabilité pose des problèmes cruciaux. Enfin, si ces points étaient résolus, la sensibilité de l'appareil est insuffisante, mais non déterminante.

C. LE CYCLOPENTADIENYLE MANGANESE TRICARBONYLE

a) La molécule (C_5H_5) Mn $(CO)_3$ (13)

Le cyclopentadiényle manganèse tricarbonyle est un composé jaune, dont la structure Figure IV.9 est dérivée d'une pyramide triangulaire. Le système (C_5H_5) Mn appartient au groupe de symétrie ponctuel C_{5v} , alors que le système Mn(C0)₃ est de symétrie C_{3v} . La vibration du groupement dépend



b. 7 mg de $C_r(CO)_6$ dans 130 mg de KB_r , 300 sec. entre deux mesures, Res = 4, ZFF = 2, 32 balayages.

Figure IV.7. : tests de stabilité de $C_r(CO)_6$ sous pastille KB_r .

168

- 4



a. : Test de stabilité de $C_r(CO)_6$ en réflexion diffuse Réf. KBR : échantillon dilué dans KB_r Res = 4, ZFF = 2, 64 accumulations





Figure IV.8. : Tests de stabilité de $C_r(CO)_6$ par réflexion diffuse.



Figure IV.9. : Molécule de $C_5H_5 M_n(CO)_3$.

des orbitales moléculaires, respectivement une orbitale σ , une orbitale π , tangentielle, et une orbitale π radiale. Ces orbitales ne sont pas échangées pour chacune des opérations de symétrie. Les trois types d'orbitales moléculaires des groupements carbonyles contiennent les orbitales moléculaires de la symétrie E, et les orbitales σ et π radiale forment l'orbitale moléculaire de symétrie A1.

La liaison métal - π - cyclopentadienyle est covalente. La plupart des composés de ce type sont stables à température ambiante et à l'oxydation. Comme le

système π cyclopentadienyle est en position trans par rapport au monoxyde de carbone, c'est un donneur important et un accepteur faible, comparé à C = O. Le cycle C_5H_5 stabilise la liaison M-C = O. En conséquence, les complexes (C_5H_5) Mn(CO)₃ sont résistants aux substitutions des ligands de monoxyde de carbone, sauf sous une irradiation U.V. intense. On peut obtenir différents complexes carbonylés, Cr, Mn, Mo, Co ou W, mais les dérivés du chrome sont moins stables à la chaleur et à l'oxydation.

Le groupement fonctionnel Mn (CO)₃, dans sa symétrie locale C_{3v}, contient 7 atomes et comporte 15 degrés de liberté de vibration, dont certains sont dégénérés. Le dénombrement conduit à :

 $\Gamma_{vib} = 4 A_1 + A_2 + 5 E.$

Le mode A_2 est inactif. Nous obtenons deux modes de vibration d'élongation de la liaison C = O, théoriquement visibles à la fois en IR et en Raman vers 2000 cm⁻¹

$$\Gamma_{vCO} = A_1 + E$$

A₁ correspond au mode totalement symétrique, et E au mode doublement dégénéré, comme dans le cas de la molécule marquée par Cr(CO)₃



b) Tests : adaptation de l'échantillonnage

Nous avons enregistré les spectres de solutions de $Mn(CO)_3$ (C_5H_5) dans CCl_4 , avec une cellule de 100 µm de trajet optique. La Figure IV.10. représente le spectre d'une solution 2,24 10^{-4} M, avec deux bandes d'absorption, correspondant au mode A_1 , à la fréquence de 2025,7 cm⁻¹, et un mode E correspondant à la fréquence à 1942 cm⁻¹. La limite dans la détection de solutions se situe à un niveau de dilution de 10^{-6} M. On peut améliorer cette performance et visualiser les bandes d'absorption correspondant à une solution plus diluée, en augmentant la quantité d'échantillon vue par le faisceau. Cela se réalise en utilisant une cellule de trajet plus important. Nous avons, par la suite, utilisé une cellule de 1 mm d'épaisseur. La figure IV.11. représente le spectre d'une solution 5.10⁻⁷ M de $(C_5H_5) Mn(CO)_3$ dans $GC.l_4$. Cependant, la quantité de vibrateur CO vue par le faisceau ne change pas.

Cette technique d'augmenter la longueur de la cellule suit la loi de Beer-Lambert, et a été utilisée par Bomem dans un document récent (14) lls ont analysé une solution 8.10^{-7} M de $Cr(C0)_6$ dans CCI_4 , où la bande du mode $F_{1\ddot{u}}$ de l'élongation v_{CO} , possède une intensité de 17 10^{-4} U.A. Si on se reporte à la Figure III.14. de la courbe $I = f([Cr(CO)_6])$ du chapitre III, cela équivaut à une concentration de $8 10^{-6}$ M avec une cellule de 100 µm. Donc, selon la loi de Beer-Lambert, on peut déduire qu'une cellule de 1 mm a également été utilisée pour analyser des solutions très diluées, améliorant artificiellement la sensibilité.

c) La stabilité

Le spectre correspondant à la même solution a été enregistré à différents moments. La figure IV.12. donne les enregistrements, juste après la préparation pour la trace 1, une demi journée après la préparation pour la trace 2, et enfin la trace 3 a été obtenue une journée et demie après le spectre de la trace 1. Qualitativement, on peut remarquer une baisse de l'intensité de la bande d'absorption, bien que les solutions aient été gardées à 4°C et à l'abri de la lumière. De plus, la solution pour les enregistrements 2 et 3 a été à nouveau préparée àpartir de la solution mère. Le tableau 4.4. donne les intensités l₁ et l₂ correspondant aux deux modes de vibration d'élongation v_{CO} . Le signal diminue de près de 30 % ; cela peut remettre en cause le problème de la stabilité sur une longue période et également la possibilité de visualiser de faibles concentrations. Le cyclopentadienyle manganèse tricarbonyle présente apparemment quelques problèmes de stabilité en solution pouvant avoir les mêmes conséquences que précédemment avec l'application des doseurs de récepteurs hormonaux.

172



Figure IV.12. : Enregistrements des solutions 2,4 10⁻⁴ M de (C₅H₅) Mn(CO)₃ dans CCl₄ en fonction du temps t. 1 quelques mn après la préparation

2 1/2 j après

3 1 j et 1/2 après.

afilianes a

	[C ₅ H ₅ M _n (CO) ₃] M	I _l en U.A.	I ₂ en U.A.	B en U.A.	t
(1)	2,23 10 ⁻⁴	0,034	0,033	5,29 10 ⁻⁵	qq mn aprè préparatio
(2)	2,43 10 ⁻⁴	0,028	0,028	trace 2, e de 14 tra	1/2 j
(3)	2,43 10 ⁻⁴	0,024	0,023	binde d'ai in timitre	1 j 1/2

S/B dans meilleurs des cas (1) : 642-645

Diminution du signal entre (1) et (3) : $\frac{0.01}{0.034}$ = 29 %

Tableau 4.4. : Diminution de I = f(t), des solutions 2,4 10⁻⁴ M de $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ dans CCl_4

d) Traceurs métalliques en immunoanalyse

L'utilisation de nombreuses méthodes d'immunoanalyse comme les marqueurs fluorescents, enzymatiques, ou les marqueurs organométalliques peuvent supplanter les traceurs radioactifs qui présentent des inconvénients majeurs. On peut constituer l'alternative originale que constitue les organométalliques pour essayer de doser des médicaments (anti-dépresseur, neuroleptique, ...).

Nous avons étudié un composé pharmaceutique, la Nortrine, marqué par du cymantrène, en collaboration avec P. Brossier, de l'Université de Pharmacie de Dijon. Le poids moléculaire est d'environ 500 pour une môle de produit. Nous avons enregistré les spectres correspondant à différentes concentrations pour vérifier si un dosage est possible en utilisant une courbe d'étalonnage (Figure IV.13. et IV.14). Le produit a été dilué dans l'hexane, et une cellule ayant un trajet de 1 mm a été utilisée. La solution de départ correspond à 40 µg de CO vu par le faisceau. Ensuite, nous avons dilué et enregistré le spectre de la solution 1,2.10⁻⁶ M (Figure IV.13.). Cette solution est très proche de notre seuil de détection. Or, il semble, d'après nos calculs, que la quantité de CO devrait être de 3 µq, soit un facteur 30 supérieur au seuil de détection deu système. Il semble plutôt qu'un problème de solubilité lié au solvant utilisé nous donne ce résultat : l'éthanol serait mieux adapté (7). Or, P. Brossier nous indique que cet échantillon est l'un des plus concentrés qu'il puisse utiliser en absorption atomique, afin d'éviter la saturation, pour l'évaluation de l'élément métallique. Des solutions 10⁻⁹ M peuvent être analysées. De plus, l'absorption atomique ne caractérise que l'élément métallique, et n'est pas sensible aux éventuelles dégradations. Cette technique est celle utilisée initialement par Cais, cepentdant, on ne peut pas espérer améliorer le seuil, pour des raisons inhérentes à cette technique, ce seuil étant encore insuffisant.

Hormis le problème de stabilité, l'amélioration-de la sensibilité devrait être d'un facteur 40 à 103, pour que la technique IRTF soit concurentielle dans ce cas aux autres techniques.



- --

17

(pM = 500).

E. PERSPECTIVES

a) Utilisation d'un accessoire spécifique

Dans le cas de liquides, il est possible de choisir entre une cellule à simple transmission et un accessoire à ATR liquide. Comme nous l'avons vu au chapitre II, la première solution s'avère souvent la meilleure, notamment lorsque le solvant possède de fortes bandes d'absorption. Nous avons réalisé des enregistrements de spectres en solution aqueuse pour le C.E.A. de Saclay, dont une équipe travaille sur le marquage de molécules par organométalliques. Nous n'avons pas de cellule avec un trajet suffisamment fin pour pouvoir travailler en transmission. Commercialement, il existe un accessoire d'ATR liquide qui permet de travailler en solution dans CCl_4 ou H_20 , où nous n'avons pas de bandes d'absorption dans la zone spectrale du détecteur de la S.A.T.

Le schéma optique de l'ATR liquide de chez Barnes, appelé "circle" est représenté figure IV.15. ; un système de miroirs montés en forme de Cassegrain permet de condenser le faisceau IR. sur le barreau de ZnSe et de reprendre ce faisceau en sortie. Pour vérifier le choix de cet accessoire, nous l'avons testé avec des solutions de $Cr(C0)_6$ dans CCI_4 , déjà étudiées en transmission. Le spectre d'une solution de 2,18 10⁻⁴ M de $Cr(C0)_6$ dans CCI_4 est représenté figure IV.16. Ensuite, l'incidence du remplissage de la cellule a été vérifiée, en mettant tout d'abord 5 ml de la solution puis 7 ml, sans que cela ne change l'intensité de la bande d'absorption, car la profondeur de pénétration est relativement faible. L'ensemble des points du tableau 4.5. permet d'obtenir une courbe d'étalonnage $I = f([Cr(C0)_6])$, représentéefigure IV.17.

Cependant, deux points sont à remarquer. La quantité d'échantillon vue par le faisceau est plus faible car la solution limite est de 6 10^{-6} M, soit 30 fois plus élevée qu'en transmission avec une cellule de 100 µm d'épaisseur; D'autre part, l'un des points correspondant à la solution de concentration 1,2 10^{-5} M semble aberrant et peut provenir d'un mauvais rinçage de la cellule. L'ATR présente essentiellement un aspect pratique de l'échantillonnage.

b) Les produits du C.E.A. Saclay

Nous avons réalisé des analyses de produits marqués par des métaux carbonyles, en collaboration avec une équipe du C.E.A. de Saclay. Nous avons enregistré le spectre d'une protéine marquée par du cobalt carbonyle sous forme de pastille KBr (figure IV.18). La protéine marquée possède une masse moléculaire de 1300, et l'intensité de la bande d'absorption 4 10⁻³ U.A. représente 10⁻¹⁰ moles de produit. On peut donc espérer voir 10⁻¹³ moles de ce * Equipe de M. BAUCOURT.


Figure IV.15. : Schéma optique d'un système ATR liquide : le circle.





[Cr(CO) ₆] en mole/1	1,2 10 ⁻³	2,18 10 ⁻⁴	1,2 10 ⁻⁴	2,18 10 ⁻⁵	1 2 10 ⁻⁵
I en U.A.	2,5 10 ⁻²	4 10 ⁻³	2,5 10 ⁻³	3,3 10 ⁻⁴	6,2 10 ⁻⁴

Niveau de bruit $B = 4 \ 10^{-5}$ U.A. Solution limite $6 \ 10^{-6}$ M

Tableau 4.5. : Solution de Cr(CO)₆ dans CCl₄ par ATR liquide.



Figure IV.17. : Courbe I = f ($[Cr(C0)_6]$) dans $CC1_4$ par ATR liquide.

produit, pour 10⁻¹ ng de CO vupar le faisceau. Nous avons changé le mode d'échantillonnage et analysé cette molécule marquée par du cobalt carbonyl en solu-



Figure IV.18. :

Détection de marqueurs biologiques, dosage de 10^{-10} moles de produit par un disque KB_r (\emptyset 13 mm).

Limite attendue correspondant à 10^{-1} ng : 10^{-3} moles de produit.

(masse moléculaire : 1300).

tion aqueuse (figure IV.19.). L'intensité correspondant à 10^{-10} moles de ce produit est de 8 10^{-3} U.A., soit deux fois plus que dans le cas du solide. Cet écart peut provenir des erreurs de manipulation où, là encore, d'un mauvais rinçage de



Figure IV.19. :

Utilisation d'un accessoire spécifique le "circle", dosage de 10⁻¹⁰ moles de molécule marquée en solution aqueuse.

la cellule ATR liquide. Nous n'avons pas pu connaître avec précision le type et la structure de la molécule. Il faut cependant noter qu'une grande précaution est prise pour la manipulation de ces produits dans ce cas, car l'accent a été mis sur les problèmes de stabilité de ces composés et de la méthode de marquage par des organométalliques. Une molécule marquée par un fer carbonyle que nous avons ana-

lysé par dépôt sur une face CaF_2 , présente une probabilité d'instabilité plus importante (16). Il semble que le marquage par $Cr(C0)_6$ soit l'un des plus instables. Des essais cliniques ont été réalisés tout récemment avec des résultats mitigés. Il semble que l'activité biologique de la molécule soit fortement diminuée dans certains cas.

c) Autres exemples

Enfin, nous avons essayé, dans la fenêtre spectrale que nous impose notre détecteur, d'analyser en pastille deux acides aminés, l'adémine (Figure IV.20.), et la cytosine (Figure IV.21.). L'amélioration de sensibilité est intéressante en milieu biologique, car elle peut apporter un plus pour différencier des molécules similaires. Par exemple, l'analyse de différentes bactéries pathogènes nécessite un haut rapport S/B pour effectuer dans de bonnes conditions des spectres de différence (17), ou en utilisant des accessoires spécifiques (18).



II - DETECTION DE GAZ

Nous avons déterminé les limites de sensibilité obtenuesa avec ce détecteur dans le cas d'une molécule gazeuse. Nous avons choisi le CO dont le spectre d'absorption correspond à la fenêtre du détecteur S.A.T. (2 500 - 1 700 cm

A. LA MOLECULE CO (19)

La molécule CO appartient au groupe ponctuel C $_{\infty V}$, car c'est une molécule linéaire sans centre d'inversion. Dans ce cas, on a 3 N - 5 degrés de liberté de vibration, soit un mode normal de vibration. La transition fondamentale du niveau d'énergie vibrationnelle v = 0 à v = 1 se situe à une fréquence de 2 143,3 cm⁻¹ (1). La radiation IR n'excite pas seulement la vibration d'élongation de la molécule, mais aussi les rotations, pour donner le spectre de rotation vibration suivant les règles de sélection. La figure IV.22.a. nous montre une structure de la bande CO à 2143 cm⁻¹ en phase gazeuse. On peut voir les deux branches d'absorption, la branche P et la branche R. Le spectre de rotation vibration de la figure IV.22.a. représente donc la transition v = 0 à v = 1, à laquelle se superpose la branche P liée aux transitions pour $\Delta J = -1$, c'est à dire les transitions d'énergies plus faibles, et la branche R correspondant à la transition $\Delta J = +1$. Le mode de vibration pure correspondant à la fréquence v = 2143 cm⁻¹

B. RESULTATS

Nous avons enregistré les spectres à l'aide d'une cellule remplie par une certaine quantité de CO gaz, puis purgée par un débit régulier d'environ 1 l/mn, à pression atmosphérique. La cellule est de 50 cm de long, avec un seul trajet. Le spectre de CO obtenu du remplissage de la cellule peut être estimé à $1,2 \ 10^{-3}$ atm de CO (Figure IV.22.a.). Une concentration plus faible correspond à 7 10^{-7} atm de CO (Figure IV.22.b.). Enfin, l'enregistrement limite correspond à une concentration de 3 10^{-7} atm de CO (Figure IV.22.c.). L'ensemble des spectres a été enregistré avec une résolution de 2 cm⁻¹, qui est assez faible et provoque une perte d'information, 200 balayages, soit environ 44 s de temps d'enregistrement et une apodisation trapézoidale. La pression totale de 1 Atm influe sur la limite de détection réelle ; en effet, avec une pression partielle plus faible, et une haute résolution, il est plus facile de détecter de faibles quantités de gaz. Nous avons évalué la limite de détection à partir de la relation de P. Hanst (23) du Chapitre II :







Figure IV.22. : Spectres de gaz CO. Limite de détection 6 10⁻⁹ atm de CO. un passage, cellule de 50 cm de trajet.

$$C_{\min} = \frac{(1 - P) N_1}{0.37 a L}$$

L : longueur de la cellule

a : coefficient d'absorption de l'espèce

- N. : bruit en transmission
- P = Rⁿ : transmission de la cellule après un passage, n, nombre de miroirs, R coefficient de réflection des miroirs.

AN : L = 50 cm, a = 10 cm⁻¹ atm⁻¹ (mais peut varier (22)),
N =
$$10^{-4}$$
 P = 0.01

Nous obtenons ainsi une limite de détection de 6 10⁻⁹ atm. L'amélioration de sensibilité permet d'envisager la détection de traces de gaz, ce qui intéresse de nombreux chercheurs et notamment au laboratoire, dans le cadre d'une étude contractuelle avec G.D.F.

III - ETUDE DE POLYMERES

Afin d'illustrer la sensibilité du système, et notamment du détecteur bande étroite, nous avons analysé les bandes de vibration des films de polyéthylène. Nous avons enregistré les spectres pour différentes épaisseurs, allant de 10 à 100 μ m. Dans la région 1800 - 2200 cm⁻¹, nous observons cinq bandes d'absorption qui ont été attribuées à des harmoniques et combinaisons des modes normaux. Le spectre du film de PE de 10-13 μ m d'épaisseur est montré sur la Figure IV.23. Le tableau 4.6. résume la localisation, l'intensité et l'attribution pour quatre des bandes

v en cm ^{−1}	attribution	intensité en absorbance	
2149	C , A, combinaison	15 10 ⁻⁴	
2018	C, A combinaison	5 10 ⁻³	
1897	C combinaison	4 10 ⁻³	
1820	C, A combinaison	3 10 ⁻⁴	

C = phase cristalline

A = phase amorphe.

Tableau 4.6. : Attribution des bandes de vibration du film de polyéthylènedans la région spectrale 1 800 - 2 200 cm-1

En particulier, nous pouvons détecter la bande à 1820 cm⁻¹ dont l'intensité est de 3 10⁻⁴ U.A.

On peut remarquer qu'une bande de très faible intensité existe à 1960 cm^{-1} , mais elle n'a pas été attribuée. Elle est trop faible pour être vue sur le film de 10 µm d'épaisseur, et constitue l'épaulement de la bande à 1897 cm⁻¹.

Un système aussi sensible sur un domaine spectral plus important, permet d'envisager des études d'additifs dans les polymères, afin de les identifier par soustraction de spectres nécessitant le rapport S/B maximum.



Figure IV.23. : Spectre du film de polyéthylène de 10 - 13 µm d'épaisseur.

En conclusion, la mise en évidence de traces quel que soit l'état physique de l'échantillon, se trouve confrontée à trois problèmes : un problème chimique dans le cas des organométalliques utilisés comme molécules sondes, avec la spécificité du marquage, la stabilité de l'espèce à analyser, son coefficient d'absorption, et la sensibilité de l'appareil.

En instrumentation, nous avons apporté certains éléments de réponse, en particulier, par une détection spécifique d'ailleurs repris par d'autres construçteurs (20). Bien que l'instabilité des espèces puisse être un obstacle, il faut réfléchir sur les spécificités de l'instrumentation à développer, notamment sur l'aspect

double faisceau, avec un interféromètre de Fabry-Perot (22). Il serait également intéressant d'améliorer l'échantillonnage par l'utilisation de microcellules à long trajet.

185

Nous poursuivons les travaux entrepris en collaboration avec le C.E.A. de Saclay. Nous avons d'autre part commencé des analyses afin d'essayer de quantifier les anticorps dans le sang par un marquage d'organométallique, réalisé par l'équipe des Professeurs Tartar et Serguerart, de l'Institut Pasteur de Lille. En effet, il semble que parmi tous les marqueurs testés, on peut fonder un espoir sur les produits du C.EA. qui semblent relativement stables, et pour lesquels des essais cliniques ont été tentés. Les premiers résultats obtenus avec l'Institut Pasteur semblent encourageants. Dans ces deux cas, le seuil de sensibilité semble moins critique, bien qu'une amélioration d'un facteur 10 à 100 soit souhaitable. Pour le marquage de médicaments développé par P. Brossier, ce seuil doit être amélioré d'un facteur 40 minimum pour concurrencer l'absorption atomique, 1000 pour être viable dans la plupart des cas. Dopnc, le dosage par spectroscopie Infra-Rouge ne pourra se poursuivre que si on améliore encore la sensibilité et la stabilité du système de mesure.

BIBLIOGRAPHIE

DU CHAPITRE IV

(1)	A. Ulmann, G. Teutsch et D. Philibert, Pour la science, p. 64, fév. 86.
(2)	G. Jaouen et coll, brevet ANVAR 8216024 et extension Europe 834 01848-3.
(3)	G. Jaouen, A. Vessieres, S. Top, A. Ismael and I.S. Butler, J.A.C.S., 107, p. 4778, 1985.
.(4)	G. Jaouen, A. Vessières, S. Top, I.S. Butler, "Metal carbonyl oestroaen receptor Assay", (à paraître).
(5)	M. Cais, U.S. Patent, nº 795 457, 10 mai 1977.
(6)	F.A. Cotton and C.S. Kraihanzel, J.A.C.S., 84, p. 4432, 1962.
(7)	D. Tevault and K. Nakamoto, Inorganic chemistry, 14, p. 2371, 1975.
(8)	Eric Denneulin, Thèse de Doctorat en spectrochimie, 20 mai 1988, Université de Lille I.
(9)	G. Jaouen, communication privée, réunion de travail, Bruker, avril 86
(10)	L.M. Fillman and S.C. Tang, Thermochimica Acta, 75, p. 71, 1984.
(11)	K.M. Young and M.S. Writhton, note d'application, "Use of FTIR spectroscopy in quantitative studies of low temperature photoreac- tions of Metals Carbonyls", Ste Nicolet, 1988.
(12)	J.C. Burlon, communication privée, Bruker, mai 1986.
(13)	K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordi- nation compounds, Ed. Wiley interscience, 3 nd Ed, 1978.
(14)	Document constructeur, Michelson 100, Bomem, 1987.
(15)	P. Brossier, communication privée, Lille, Janvier 1988.
(16)	M. Leborgne, communication privée, mai 1988.
(17)	D. Naumann, V. Fijula and H. Labischinski, communication A 816, 6 th International conference on FTS, Vienna Austria, August 1987.

(18)	B.V. Maltzan, and D. Naumann, communication A 9.21, 6 th Inter- national conference on FTS, Vienna, Austria, August 1987.
(19)	D.L. Harris and M.D. Bertolucci, Symetry and Spectroscopy, Ed. Oxford, 1978.
(20)	C.R. Anderson, note technique, "Environmental effects on the per- formance of an FTIR", Ste Nicolet, 1988.
(21)	J.R. Nielsen and R.F. Holland, Journal of Molecular Spectroscopy, 6, p. 394, 1961.
(22)	P. Bouchareine, communication privée, 1986.
(23)	P. Hanst, FTIR Spectroscopy, p. 79, Vol. 2, Ed. J. R. Ferraro, L.J. Basile, Ed. Academic Press, 1979.
	Pour la compréhension de la chimie des organométalliques et de leurs utilisations, le lecteur peut se reporter :
(24)	P. Maes, Thèse de Docteur ès Sciences pharmaceutiques, 11 mars 1988. Université de Lille II, Faculté de Pharmacie.
(25)	L. Pelinski, Thèse de Doctorat en Chimie, 27 avril 1988, Université de Lille 1.

CHAPITRE V

ETUDES PHOTOMETRIQUES

I - CONCEPTION DU MONTAGE OPTIQUE	190
A. BUT DU MONTAGE : DUALITE DE SON UTILISATION	190
B. LE MONTAGE OPTIQUE	190
a) <u>Le Schéma optique</u>	190
b) Une source stable : le corps noir	193
c) <u>Le système de détection</u>	194
II - ETUDE D'UNE SOURCE GLOBAR	196
A. SPECIFICITE DE LA CHAINE DE DETECTION	196
a) <u>Le détecteur</u>	196
b) Amplification et filtrage	198
c) <u>Détection synchrone utilisée</u>	201
B. BRUITS ET SOURCES D'ERREUR	202
a) <u>Bruits</u>	202
b) Sources d'erreurs possibles	204
C. ETALONNAGE DU BANC DE MESURE	205
a) <u>Courbe d'étalonnage</u>	205
b) <u>Stabilité de la chaîne de détection</u>	208
D. ETUDE DES FLUCTUATIONS DE LA SOURCE GLOBAR	208
III - ETUDE DE LA LINEARITE DES DETECTEURS I.R	211
A. GENERALITES	211
B. SENSIBILITE GLOBALE	211
a) Particularités <u>du montage</u>	211
b) Les courbes de sensibilité globale	211
i. Détecteurs illuminés par le corps noir à 900°C.	212
ii. Détecteurs illuminés par le globar	217
C. COURBES DE BRUITS	222
D. INCIDENCE EN SPECTROSCOPIE I.R.T.F	222

IV	-	INTERPRETATION
		A. DETERMINATION DE LA PUISSANCE D'EMISSION DU GLOBAR 2
		B. TEMPERATURE D'EMISSION DU GLOBAR.

Det de la contraction de la co

I - CONCEPTION DU MONTAGE OPTIQUE

A. BUT DU MONTAGE : DUALITE DE SON UTILISATION.

Le système optique que nous avons réalisé nous permet d'étudier les variations de flux émis par la source globar du spectromètre IFS 48, et de tracer les courbes d'étalonnage des détecteurs en sensibilité globale. Le montage doit permettre l'utilisation de deux sources, un corps noir montant jusqu'à 1 200 K, dont nous préciserons les caractéristiques, et la source globar. La deuxième finalité impose l'utilisation de détecteurs ayant des surfaces d'éléments sensibles différentes. Enfin, pour mesurer la réponse des détecteurs en sensibilité globale, il faut moduler le flux mécaniquement tout en le faisant varier.

B. LE MONTAGE OPTIQUE

a) Le schéma optique (Figure V.1.)

A partir du faisceau issu du corps noir, un montage optique permet de former l'image de la surface émettrice de la source sur le détecteur. Pour cela, on utilise les miroirs paraboliques 1 et 2 ayant deux distances focales identiques et donnant au point de focalisation une tâche de 6 mm de diamètre. Le miroir 1 renvoie un faisceau parallèle à partir de la source placée dans son plan focal. Le miroir 2 renvoie, à partir du faisceau parallèle, un faisceau convergent sur le détecteur placé dans son plan focal. Au point de focalisation du miroir 2, la tâche a 6 mm de diamètre, ce qui entraîne un débordement de l'image sur le détecteur, mais permet une certaine souplesse au niveau des réglages optiques en évitant les effets de bord. Pour corréler les mesures d'étalonnage et celles faites sur la source globar, il faut que dans les deux cas, ce débordement qui correspond à une perte d'énergie, soit dans les mêmesproportions.

Un modulateur (moteur à courant continu entraînant un disque à palette) sur le trajet optique, permet de moduler le faisceau par une fonction créneau, une information continue n'étant pas prise en compte par le détecteur pyroélectrique.

Les différents moyens pour modifier l'intensité lumineuse arrivant sur le détecteur, peuvent être :

- une séparatrice : celle-ci doit être orientée à 45°, de façon précise par rapport au faisceau incident pour que le faisceau transmis représente 50 % de l'énergie.
- des grilles : elles entraînent des phénomènes de diffraction en f (λ).

- un diaphragme : un grandissement doit être prévu dans le montage optique pour retrouver une image de 6 mm de diamètre recouvrant la surface sensible du détecteur
- des filtres de densité optique. Ils sont caractérisés par leur fonction de transfert. C'est la solution la plus simple à mettre en oeuvre et la plus fiable : elle a été retenue avec l'emploi de filtres de densité 0,3 et 0,6 pour l'étude de la source globar, puis 0,3 ; 0,6 et 1, pour l'étude de la linéarité des détecteurs.



Figure V.2. : Fonction de transfert des filtres utilisés.

Par combinaison des filtres entre eux, on obtient 8 transmissions différentes. Nous avons mesuré la fonction de transfert de ces filtres sur un spectromètre, le coefficient de transmission du filtre de densité 0,3 ne diminue sensiblement qu'à partir de $\lambda = 15 \,\mu m$. Les spectres de transmission des filtres sont donnés en annexe. ILs montrent que leur transmission est fortement dépendante de la longueur d'onde du flux les traversant, en particulier, pour les filtres de densité 0,3 et 0,6. Ce phénomène n'était pas observable lors de l'achat de ces filtres, ce qui tend à prouver que le revêtement des lames se dégraderait au cours du temps. En effet, le filtre de densité 1,0, commandé un an après possède un spectre de transmission plat.

On peut employer un diaphragme au niveau du corps noi pour obtenir une image de 1 mm de diamètre dans le plan focal du in roir 2, qui est i le plan focal de l'ellipsoide numéro 4 placé sur la position n° 1 du détecteur. Ce roir renvoie par l'intermédiaire d'un miroir plan sur le détecteur en position numéro 2, une image agrandie de la source. Ainsi la surface sensible de 5 mm de diamètre du détecteur reste couverte.



Une position numéro 3 a été prévue pour l'utilisation d'un détecteur MCT de surface sensible 1 mm de diamètre. On utilise pour cela le miroir elliptique numéro 5 ; la tâche de 6 mm de diamètre focalisée par le miroir 2 est reprise par sa grande distance focale. Sur sa petite distance focale, l'image est renvoyée avec un diamètre d sur le détecteur en position numéro de 3 de 6 mm.

$$\begin{array}{c} f_1 \\ \hline f_2 \\ \hline f_2 \end{array} x \ 6 \\ f_2 = \text{grande} \ \text{distance focale du miroir}, \\ f_2 = \text{grande} \ \text{distance focale du miroir}, \end{array}$$

numéro 5.

AN : $f_1 = 40 \text{ mm} - f_2 = 200 \text{ mm} - d = 1.2 \text{ mm}$.

d =

Ce montage permettra également d'étalonner d'autre détecteurs et ainsi de déterminer leur zone de linéarité. Cette donnée primordiale est rarement prise en compte par les constructeurs ou tout au moins inaccessible aux utilisateurs.

b) Une source stable : le corps noir

La source montée sur le banc d'étalonnage est un corps noir à réponse rapide (Galai BB 1001), sa plage de température peut varier de 200 à 900°C. Le système de régulation PID de la source (Galay 204) permet d'obte= nir une stabilisation de la température à [±] 0,1°C.



la luminance du pinceau délimité par dS, et dS

est définie par :

$$L_{\lambda} = \frac{d^2 F}{d^2 G}$$
 (en w.m⁻²µm⁻¹sr⁻¹)

 d^2F est l'élément de flux transporté par le pinceau d'étendue géométrique d^2G . Si le milieu est homogène et non absorbant, le flux F, la luminance L et l'étendue géométrique G sont conservatifs. Si la luminance est uniforme, ce qui est le cas pour un corps noir, le flux transporté par le pinceau optique est :

$$F_{\lambda} = L_{\lambda} G$$
 (en w μm^{-1})

Pour le corps noir, les courbes de luminance ${\sf L}_{\lambda}$ sont définies au chapitre I, Figure I.3.

Le corps noir se présente de la façon suivante :



Figure V.4. : Schéma du corps noir.

L'étendue géométrique du faisceau émis est donnée par la formule $G = \pi S \sin^2 \alpha$ en sr.m², S étant la surface émettrice du corps noir : $S = 2,83 \times 10^{-5} m^2$ et α vaut Arctg $(\frac{4}{45}) = 5,08^{\circ}$.

On obtient donc : $G = 6,96.10^{-7} \text{ sr m}^2$.

En supposant le milieu de propagation homogène et non absorbant, la luminance uniforme, et à partir du flux de puissance d'une longueur d'onde λ transportée par le faisceau, on déduit le flux de puissance totale émis par le corps noir :

$$F = \int_{\lambda}^{\lambda} F_{\lambda} d\lambda = G \int_{\lambda}^{\lambda} L_{\lambda} d\lambda \quad en w$$

Les bornes d'intégration correspondent aux limites en dehors desquelles la puissance émise par le corps noir est très faible. Nous avons pris pour les calculs, les valeurs suivantes : $\lambda_{min} = 0.5 \ \mu m$ et $\lambda_{max} = 40 \ \mu m$. Nous avons utilisé la méthode des trapèzes pour le corps noir. Dans le cas de la source globar, nous estimerons le flux émis par cette source, à partir de la courbe d'étalonnage du détecteur pyroélectrique dans la deuxième partie, en assimilant sa courbe d'émission à celle d'un corps noir. Les calculs ont été refaits avec la méthode des coordonnées réduite de Wien (voir Réf. 5), dans la partie étude du détecteur IR, sans différences significatives avec la méthode des trapèzes.

c) Le système de détection

Dans les deux cas envisagés, l'étude de la source globar et la mesure de la sensibilité globale du détecteur, la chaîne de détection se compose d'un détecteur, d'un système d'amplification et d'une détection synchrone (Figure V.5).



Figure V.5. : Synoptique du système de détection.

Les caractéristiques du détecteur et de l'amplification varient avec le principe de détection utilisée(thermique, photoconducteur photovoltaique), mais également en fonction de l'utilisation.

La détection synchrone

Le principe de la détection synchrone est largement explicité dans la littérature (1).

Par une modulation à l'aide du chopper, nous avons déplacé le spectr du signal à mesurer autour de f_0 et la détection synchrone permet de ramener co spectre fréquentiel autour de f =0.

On peut observer la réponse du détecteur au moyen d'un amplificateu sélectif ou d'un filtre passe bande dont la bande passante serait centrée sur la fré quence de modulation. Cette solution a été partiellement retenue pour l'étude de la source globar, en raison de problèmes de disponibilité de matériel.

Le principal avantage de la détection synchrone sur un système sélec tif est que la fréquence de détection suit la fréquence de modulation, équivalent à un filtre suiveur à bande très étroite.



Figure V.6. : Schéma simplifié de la détectior synchrone.

Par détection synchrone, on détermine la valeur moyenne du produit de la composante alternative de la réponse du détecteur avec une fonction puremen alternative dont le fondamental est synchrone (même fréquence, même phase) avec la modulation. On peut montrer, par le calcul du produit de convolution, que le signal de sortie est maximum lorsque le signal à analyser est en phase avec le signal de référence.

Un filtre passe bas, de constante de temps réglable, permet d'éliminer les raies à 2 v_0 , ainsi que le bruit résiduel ; le réglage de ce paramètre est très important.

Nous avons utilisé deux modèles de détections synchrones, une P A R 120, et un modèle très récent, E G G 5702.

II - ETUDE D'UNE SOURCE GLOBAR

Pour étalonner le détecteur pyroélectrique, nous avons utilisé le banc de mesure décrit dans le paragraphe précédent, et une détection possédant quelques spécificités. L'utilisation d'un corps noir, dont l'émittance est stable dans le temps, nous a permis de minimiser le bruit de la chaîne de détection. Une étude de la stabilité de l'ensemble des caractéristiques détection et source globar, permet d'étudier les variations de cette source et de les plasser d'après la définition de Van Kasteren.

A. SPECIFICITE DE LA CHAINE DE DETECTION

La chaîne de détection se compose d'un détecteur, d'une chaîne d'amplification sélective, d'une détection synchrone, d'une table traçante.

a) <u>Détecteur</u>

Nous avons choisi d'utiliser un détecteur pyroélectrique car il possède une bande spectrale très large et une courbe de réponse linéaire.

Il existe, dans la série de détecteurs pyroélectriques P1-70 MOLECTRON, des détecteurs de surface active différente. Les spécifications données en annexe montrent que le détecteur de diamètre le plus faible présente la puissance équivalente au bruit la plus faible, et la réponse en courant la plus élevée. Cependant, le corps noir et la source globar ayant des dimensions d'environ 6 mm, nous avons intérêt à utiliser le P 175 (diamètre 5 mm) pour avoir :

- une optique simple et ainsi minimiser les déformations de l'image,
- une optimisation de la puissance reçue sur le détecteur,
- des conditions équivalentes à celles de l'étalonnage de la chaîne de détection.

Le détecteur P1 75 sera donc celui qui nous permettra le mieux de mettre en évidence les variations, si elles existent, du flux lumineux émis par la source globar.

Sur le même circuit intégré, le constructeur a placé un transistor à effet de champ comme nous le montre la figure V.7.a. ci-après.



a) Schéma de la tête de détection.



b) Courbe de sensibilité en fonction de la fréquence v.

Figure V.7. : Caractéristique du détecteur MOLECTRON.

La résistance existant entre les bornes 8 et 3 du composant constitue la charge du cristal pyroélectrique et réalise la conversion du courant généré par le cristal en une tension. La sensibilité S_v en Volt/Watt sera d'autant plus élevée que cette résistance R_{83} sera importante.

Cependant, R_L élevée amène deux types de problèmes :

- Il pourra exister entre les bornes 3 et 8 des résistances parasites très grandes $(10^9, 10^{10} \text{ Ohms})$ dues au circuït et qui vont modifier la valeur de la sensibilité S_v au cours du temps.

- la bande passante du composant est très faible pour $R_1 = 10^{11} \ \Omega$ et s'étend jusque 1 Hz.

On s'aperçoit, sur la figure précédente, que ce composant ne détecte pas un flux lumineux continu. Il doit être modulé par une fonction créneau à l'aide d'un chopper, dont la fréquence de découpage est réglable à l'aide du nombre de pales du disque utilisé et de la vitesse de rotation du moteur. Cette fréquence de modulation f_0 doit être suffisamment élevée pour permettre d'éliminer par une amplification sélective autour de f_0 , le bruit en 1/f des amplificateurs. Nous avons choisi $f_0 = 1 \text{ kHz}$.

Pour le choix de R_L , il faut trouver un compromis entre une bonne détectivité et la fréquence d'utilisation du chopper. Nous avons choisi $R_L = 1 \ k\Omega$.

b) Amplification et filtrage



Figure V.8. : Montage électronique de l'ensemble du système de détection.

Afin d'optimiser le rapport signal/bruit de notre chaîne de détection, nous avons choisi de monter le TEC en source commune. Ceci entraîne deux inconvénients :

- ce type de montage du détecteur introduit une grande impédance de şortie : 50 k Ω. Il faudra donc utiliser un étage adapteur (amplificateur 1).
- Optilas n'ayant pu nous fournir les caractéristiques du TEC, nous ne connaissons pas le gain de cet étage. Ce problème est résolu par le fait que nous traçons une courbe d'étalonnage.

D'autre part, le bruit généré par le détecteu et les différents éléments du montage est un bruit large bande. Il est donc très ir téressant d'améliorer le rapport signal/bruit à l'entrée de la détection synchrone p un filtrage sélectif. Le filtrage permet éventuellement la non utilisation de la détec tion synchrone.

Celui-ci permet de plus d'éliminer les harmoniques intrcdu par la modulation et une meilleure optimisation des paramètres de réglage de la détection synchrone en minimisant la saturation de l'amplificateur d'entrée, du mélangeur et de l'amplificateur de sortie.





Calculons la fonction de transfert de ce filtre :



$$V_{S} = + 2 R_{1}I_{1} \qquad I_{3} + I_{2} + I_{1} = I_{0}$$

$$I_{2} = (1 + 2 R_{1} cp) I_{1}$$

$$I_{0} = -\frac{1}{R_{2}cp} I_{1}$$

$$V_{e} = R_{1} (-\frac{1}{R_{2}cp} - 1 - 1 - 2R_{1}cp) I_{1} - \frac{1}{cp} I_{1}$$

$$-\frac{V_{e}}{V_{S}} = +\frac{1}{2R_{2}cp} + \frac{2 + 2R_{1}cp}{2} + \frac{1}{2R_{1}cp}$$

$$\frac{V_{S}}{V_{e}} = \frac{-2 R_{1}R_{2}cp}{R_{1} + R_{2} + 2R_{1}R_{2}cp + 2R_{1}^{2}R_{2}cp}$$

La fonction de transfert est représentée figure V.9. et les caractéristiques, à partir de la formule précédente sont :

fréquence centrale
$$\omega_0 = \frac{1}{R_1C}\sqrt{\frac{R_1 + R_2}{2R_2}}$$

largeur $\Delta \omega = \frac{1}{R_1C}$

Supposons que le signal lumineux que l'on veut étudier ait une amplitude dont le spectre soit compris entre 0 et f_{max} . Par la modulation nous déplacerons ce spectre autour de f_0 par un produit de convolution dans le domaine fréquentiel. Pour ne pas perdre d'information, il faut que le filtre sélectif ait une bande passante suffisamment large :

figure V.8. :

Nous avons choisi de prendre ∆f = 100 H_z sachant que nous pouvons réduire la bande de fréquence étudiée en augmentant la constante de temps de l'intégrateur existant à la sortie de la détection synchrone.

Nous avons chosi les valeurs suivantes pour le montage

$$R_{1} = 23.2 \text{ k} \Omega \qquad C = \frac{1}{2 \pi \text{ f} R_{1}} = 68 \text{ nF}$$

$$R_{2} = \frac{R_{1}}{-1 + 2 \left(\frac{\omega_{0}}{\Delta \omega}\right)^{2}} = 118 \Omega \qquad Q = \frac{\omega_{0}}{\Delta \omega} = 10$$

Les amplificateurs utilisés sont des LM 156.

Le calcul de l'impédance d'entrée nous donne :

$$Z_{e} = \frac{V_{e}}{I_{3}} = \frac{R_{1} \left(\frac{1}{R_{2}cp} + 2 + 2R_{1}cp\right) + \frac{1}{cp}}{\frac{1}{R_{2}cp} + 1 + 1 + 2R_{1}cp}$$

$$Z_{e} = \frac{R_{1} + 2R_{1}R_{2}cp + 2R_{1}^{2}R_{2}cp + R_{2}}{1 + 2R_{e}cp + 2R_{1}R_{2}c^{2}p^{2}}$$

$$Z_{e}\left(\frac{\omega}{0}\right) = R_{1} + \frac{R_{2}}{1 + 2jR_{2}\omega - 2R_{1}R_{2}c^{2}\omega_{0}^{2}}$$

$$= R_{1} + \frac{1}{2j\frac{\omega}{0} - \frac{R_{2}}{R_{1}}}$$

$$= R_{1} + \frac{R_{1}}{2jQ - 1} = R_{1}\sqrt{1 + \frac{1}{4Q^{2}}} \cong$$

A.N : $\dot{a} \omega_{0} = 1 \text{ kH}_{z} Z_{e} = 23.2 \text{ k}\Omega$

Ce résultat confirme l'utilité d'un étage adaptateur d'impédance, car Z_o pour la tête de détection est d'environ 50 k Ω , et Z_e pour le filtre sélectif vaut 23,2 k Ω .

i) Détection synchrone utilisée

R₁

Nous avons, dans un premier temps, utilisé la détection synchrone PAR 120. La fréquence de fonctionnement est réglée par modification de la valeur des éléments (Résistances et capacités).

$$f_0 = 1 \text{ kHz}$$
 pour $C_x = 33 \text{ nF}$ et $R_x = \frac{1}{2 \pi C_x f_0} - 1500 = 3.32 \text{ k}\Omega$

Parmi les quatre modes de fonctionnement de ce modèle, seul le mode "Selective External" est compatible avec le signal de référence fourni par le chopper. Il permet l'utilisation de toutes les formes de signaux si la composante fondamentale du signal de référence a une amplitude supérieure à 50 mV efficaces. Enfin, avant de terminer ce paragraphe, notons que nous avons blindé le circuit détection amplification et veillé à connecter toutes les masses en étoile.

B. BRUITS ET SOURCES D'ERREURS

a) Bruits

i) La puissance équivalente au bruit du détecteur.

La puissance de bruit apportée par le détecteur est définie par le N.E.P. On peut en déduire la f.e.m. du générateur de tension équivalent :

$$V_{h} = S_{V} F'_{h} \Delta F = S_{V} N.E.P. \Delta F$$

A.N : Nous utilisons les valeurs données par les abaques pour R₁ = 1 M Ω et f = 1 KHz, soit N.E.P. = 520 nW/ \sqrt{Hz}

La sensibilité est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage : $S_V = 0,285 V/W$. Le bruit lié au détecteur apparaissant à l'entrée de la détection synchrone est donc :

$$V_{\rm D} = V_{\rm b} = 520 \text{ x}$$
 100 x 0,285.

= 1,482 μ V Bande passante (B.P) = 100 kH₂

Après l'atténuation du filtre sélectif, on

obtient $V_D = 1,227 \mu V$.

ii) Bruits apportés par les amplificateurs

Les amplificateurs utilisés sont des

LM 156. Il existe deux origines à ce bruit :

- bruit thermique amené par les résistances,
- bruit apporté par l'amplificateur opérationnel où l'on distingue :
 - . un générateur de tension en série avec l'entrée positive
 - . un générateur de courant sur chaque entrée.

Pour calculer le bruit total des deux amplificateurs, il faut raisonner en termes de puissance de bruit .

Puisque chaque générateur de bruit est indépendant, nous appliquons le principe de superposition. Pour une bande passante de 100 H_2 , en sortie du premier amplificateur, on a :

$$V_{S}^{i} = \sqrt{V_{S_{1}}^{2} + V_{S_{2}}^{2} + V_{S_{3}}^{2}} = 0,17 \ \mu V$$

Ce bruit, compte tenu de l'atténuation dans la bande passante du filtre sélectif, vaut : $V_S = 0,142 \mu V$. Le bruit apporté par le deuxième amplificateur vaut 48 μV .

ii) Bruit apporté par la détection synchrone.

2

P.A.R. nous donne deux définitions du bruit :

 a) avec l'entrée court-circuitée, le bruit en sortie à 1kHz, calibre 50 mV, bande passante 2 Hz, est inférieur à 0,1 % RMS de la pleine échelle. Le bruit ramené à l'entrée, pour une bande passante de 100 Hz égal à 2,5 mV efficaces.

On en déduit que sur les sensibilités de l'ordre de 50 m¹ le bruit lié au détecteur et à l'amplification sera très inférieur au bruit apporté par la détection synchrone.

 b) Sur une sensibilité de 100 μV, on définit à 1kHz
 pour une bande passante de 2 Hz un facteur de bruit égal à 3 dB, l'entrée étant fermée sur une impédance 100 k Ω.

bruit impédance de 100 k Ω : 4 μ V

bruit propre à la détection synchrone : V = 28 μ V.

C'est dans une configuration proche de celle-ci que nous avons mesuré le bruit.

Bruit thérorique de l'ensemble de la détection synchrone.

 $V = 55 \mu V$ bande passante 100 Hz

le bruit a été mesuré avec le filtre passe-bas de constant de temps 0,1 s. On en déduit :

 $V' = 55 \ \mu V$. $\frac{10 \ x \ 2}{100} = 25 \ \mu V$.

Pour un bruit mesuré de 38 μ V. On voit donc que les bruits mesurés et théoriques sont très proches.

b) sources d'erreurs possibles

i) Erreurs liées à la détection synchrone.

- On nous donne une erreur de linéarité de 0,2 % pleine

échelle.

- Il existe une procédure permettant de calibrer à 1 %, la voie de sensibilité 50 mV. Dans ce cas, les gains avec d'autres sensibilités seront connus à ± 5 %. Il nous a paru incorrect de réaliser la courbe d'étalonnage de notre détecteur pyroélectrique sur le calibre 50 mV car le bruit est très important et nous dégradons le rapport signal sur bruit pour les très faibles puissances lumineuses incidentes. De plus, la courbe de réponse du détecteur pyroélectrique est parfaitement linéaire, et confirme le fait que cette valeur de ± 5 %est une valeur maximale. Enfin, l'utilisation de la détection synchrone sur le calibre 50 mV nous aurait amené à jouer sur la sensibilité de la table traçante, réintroduisant ainsi le même type d'erreur.

ii) Erreurs liées au corps noir

Celles-ci, très faibles, ne sont pas perceptibles. En effet, le corps noir est une cavité régulée en température avec une précision de 0,1°C. Cette précision implique des variations de puissance non mesurables. D'autre part, la puissance lumineuse émise n'étant pas fonction de la puissance électrique fournie, nous nous affranchissons des problèmes liés au réseau électrique.

> iii) Erreurs liées à la propagation de l'onde lumineuse

Les bandes d'absorption de l'eau, sur le trajet optique, peuvent amener une erreur qui est éliminée en purgeant notre dispositif par un faible débit d'azote (3 l/mn) pendant 20 mn, avant de démarrer une manipulation.

D'autre part, l'utilisation de dioptres optiques, comme les miroirs asphériques en IR, introduit des aberrations seulement de type coma. Dans ce cas, l'image se forme en dehors de l'axe optique, elle est caractérisée par un aspect en aigrette. A cela s'ajoute parfois une courbure de champ. En conséquence, l'image du faisceau IR doit être plus large que la surface de l'élément sensible pour améliorer le rapport S/B et éviter les effets de bord.

iiii) Erreurs liées à l'utilisation du chopper.

20

Le moteur du chopper n'est pas un moteur

synchrone. La fréquence de rotation sera donc régulée à partir du signal issu de la cellule photoélectrique, l'utilisation d'une détection élimine tout problème de fluc tuations. Il existe, par contre, une autre source de bruit

très importante liée au chopper : le bruit microphonique (Figure V.10.). Le chopper, serré sur la platine, transmet des vibrations au cristal pyroélectrique. Les détecteurs pyroélectriques étant réalisés dans le même matériau que celui utilisé pour réaliser les microphones, sont sensibles aux vibrations mécaniques et acoustiques. Pour remédier à ce problème, nous avons monté le chopper sur une semelle de caoutchouc, sans le serrer. Fred C. Gabriel (2) propose une solution de compensation de ce bruit, en utilisant deux détecteurs soumis aux mêmes vibrations, un seul des deux étant soumis à l'éclairement. A l'aide d'un montage différentiel, on réalise la suppression du bruit microphonique, mais cela présente un coût élevé. Comme on peut le voir sur la figure V.10, la variation de tension liée au chopper en sortie de la détection synchrone est de 0,125 V, soit 4,16 % en valeur relative. Il est important qu'elle soit supprimée pour la suite de l'expérience.



Figure V.10. : Caractérisation du bruit microphonique.

- Corps noir
- Tête de détection M_o électron
- Détection synchrone PAR 120.

C. ETALONNAGE DU BANC DE MESURE

a) Courbe d'étalonnage

Pour connaître les variations de flux du globar, nous avor étalonné la chaîne de mesures mise au point. Ainsi, nous avons étudié la réponse du détecteur pyroélectrique en fonction de la puissance incidente lumineuse reçue. Cette puissance est fournie par un corps noir, source qui a une caractéristique d'émission en fonction de la température connue. L'étalonnage a pu commencer aprè l'élimination de certaines sources de bruits, notamment le bruit microphonique. Lors de ces mesures, il est possible de faire varier le flux émis par le corps noir en fonction de la température, car la réponse du détecteur est plate, et indépendante de Pour les points tracés sur la courbe (figure V.11.), dans la gamme de température 500 et 700°C, nous avons fait varier le flux en utilisant deux filtres de densité 0,3 et 0,5, leur bande passante étant large. La réponse du détecteur en sensibilité globale est linéaire sur une large gamme de puissance lumineuse qui justifie le choix d'un détecteur pyroélectrique. Ces diverses caractéristiques sont d'autant plus importantes que lorsque la température varie, selon la loi de Wien, on observe entre autre un glissement en λ du flux du spectre émis. Nous pourrons ainsi, à partir d'une variation d'émission, déterminer rapidement la variation de température du corps noir.

Nous avons obtenu les valeurs suivantespour les points

de la Figure V.11.

Température d'émission du corps noir (°C)	500	700	800	850	900
Puissance émise (mW)	4,45	11,2	16,6	19,9	23,7

La constante de temps de la détection synchrone est 100 ms, soit le même ordre de grandeur que le temps de réponse du détecteur pyroélectrique.

Sur la courbe d'étalonnage, on observe un écart par rap≞ port à la réponse linéaire < 0,1 mV. Une telle stabilité est obtenue avec les précautions de manipulation suivantes :

- veiller à ce que la purge à l'azote U ait un débit cons-

tant de 3 l/mn.

- commencer l'enregistrement une demi-heure après le début de la manipulation. On évite ainsi les fluctuations dues à la variation de température lors de la mise sous tension du corps noir.

On voit apparaître des pics sur l'enregistrement dus à un défaut à la sortie du transformateur d'isolement, qui a été palié. Ils agissent sur l'électronique de détection mais n'ont pas d'influence sur l'émission du corps noir, ni sur la valeur moyenne du signal de sortie, (valeur qui est utilisée pour l'étalonnage). Sur la figure V.12., on peut constater l'existence de ces pics parasites liés au secteur et une faible dérive, probablement liée au système de détection. A partir de la courbe, figure V.11., on peut évaluer que la sensibilité globale du détecteur est 0,285 V/W.

20 [↑]Vs(mV) 900°C 850°C 5 800°C 700°C 1 500°C Pi (mv 20mW 10mw Figure V.11. : Courbe d'étalonnage de la tête de détection Molectron par 0 Table Traçante 600 mm/h 20mV Détection synchrone on observe en écert par rep beve sums to the childs's effect on T = 0,1 s effective strands Corps noir à 1123 K Débit azote U = 31/mn que la punde à l'azote U als un débit cons

commencer l'arregistrement une deni-heure après

5

On voit apprentire des pics aur l'ar registrement di du transformation d'isoleniers, qui a dié pallé. Ils aglasent sur l'électronique de section mais mont pas d'influence for l'émbasion du corps noit ni sur la vateur nevenne du signal de sortiet (valeur qui est utilisée pour l'éthonnege) sur la figure V. 12., on peur constater l'existence de ceu pice parse des lles au secteur et une faible dérive, probabienens liée su système de détection A cartir de la courbe, tiqure V. 11, on peur évaluer que la sansibilité giciere de détection est

> 10 Ven MV. Figure V.12. : Signal à la sortie de la détection synchrone sur table traçante.

f) stabilité de la chaîne de détection

Pour pouvoir évaluer correctement, et surtout classer les fluctuations de la source globar, il est important de connaître la stabilité de la chaîne de détection.

Ces vérifications ont été effectuées après avoir résolu le problème des fluctuations du secteur. Dans le paragraphe suivant, nous montrerons leur incidence dans le cas de la source globar.

Les divers points que nous avons observés sont :

- Il n'y a pas de fluctuation de la ligne de base de la chaîne de détection, en fonctionnement détecteur obturé, même avec les problèmes de secteur.
- Nous avons mesuré la variation de la tension d'alimentation du globar avec un pont diviseur de tension. Il est nécessaire d'attendre environ 30 mn, car, passé ce délai, elle se stabilise.
- La température de l'eau de refroidissement de la source globar a été mesurée à son entrée avec un thermocouple. Celui-ci a été étalonné, et la droite des moindres carrés donnant la température vaut : T = 24,65 V - 1,614 (V en mV, T en °C). La température moyenne, 24,9°C, est très proche de celle de la pièce. Elle fluctue de 5,6 %.
- Nous avons étudié la stabilité de la chaîne de détection sur plus de 12 heures, en obturant le détecteur. On obtient une fluctuation d'environ 3,3 % si on attend moins d'une heure, l'ensemble n'étant pas stabilisé. On passe à une fluctuation à long terme de 1,2 % après un délai de 2 heures.
- Pas de fluctuation à moyen terme avec l'éclairement du corps noir.

On a donc une chaîne de détection stable à moyen terme, avec une faible variation à long terme.

D. ETUDE DES FLUCTUATIONS DE LA SOURCE GLOBAR

Le but de cette investigation est de faire des mesures de stabilité de la source globar d'un spectromètre IRTF. Comme le montage Figure V.1. est réalisé pour étudier deux sources, il suffit de faire pivoter le miroir parabolique 2, symétrique du miroir parabolique 3 collectant le flux émis par la source globar. La source est diaphragmée pour avoir le même cône d'émission que le corps noir, le détecteur est couvert de la même façon. Les mêmes précautions que celles de l'étalonnage ont été suivies. Le flux de la source globar étant important, les deux filtres de densité optique 0,6 et 0,3 ont dû être utilisés simultanément pour rester dans la gamme de réponse du détecteur, obtenue lors de l'étalonnage. Nous avons une tension de sortie de 2,17 mV qui correspond à un flux atténué de la source globar de 7,2 mW. Deux fluctuations différentes ont été mises en évidence selon la définition du chapitre III.

a) Les fluctuations à long terme

Pour les fluctuations à long terme, on a observé une dérive lente sur 12 heures du flux d'émission, environ 10 %. Cette dérive est en partie liée à la baisse de détectivité du détecteur pyroélectrique, car ce système de détection n'a pas de compensation thermique par un montage différentiel approprié, la tension de sortie varie en sens inverse de la température ambiante. Cependant, il serait intéressant de mieux évaluer la part de fluctuations liées à la source, que l'on peut observer sur des variations des lignes de base 100 %. Il serait intéressan de déterminer l'incidence de la température de l'eau de refroidissement sur la temp rature de l'enceinte.

b) Les fluctuations à moyen terme

On observe des variations plus brutales du flux émis. On peut distinguer plusieurs causes.

- Sans transformateur d'isolement, on observe des pics sur la tension d'alimentation de la source globar. Sachant que la source est régulée en courant, ces brutales variations de puissance reçuessont la cause de régimes transitoires qu se répercutent sur le flux émis (Figure V.13.).

- Avec un transformateur d'isolement, les pics sur la tension d'alimenta tion ont été éliminés. Un enregistrement nous a permis de vérifier que la tension i fluctuait pas. La puissance fournie à la source régulée en courant ne varie donc pas. On observe cependant des pulses de 14 % de la valeur moyenne du flux émis sur la courbe présentant une durée de 12 s. (figure V.14.). Il semble que ces va riations viennent de la source elle-même. Elle est constituée d'une spirale chauffée à 1 500 K par la puissance électrique fournie par une alimentation stabilisée. Des modifications de la structure de la source dues à son vieillissement peuvent expliquer les phénomènes observés. Après un certain temps d'utilisation, le barreau peut se rompre dans le cas des globars.



Figure V.14. : Enregistrement flux de source.

III - ETUDE DE LA LINEARITE DES DETECTEUR I.R.

A. GENE/RALITES

Nous avons essayé d'étudier les problèmes de linéarité de détecteurs et l'incidence des conditions photométriques en I.R.T.F. Ce problème peut avoir une incidence sur le dosage de faibles quantités d'échantillons accru par une transmission très forte. Selon B. Chase (3), on peut voir les non linéarités d'un détecteur quantique IR sur sa courbe de réponse, source + détecteur, enregistrée avec un spectromètre IRTF.

Les caractéristiques des détecteurs que nous avons eus à tester se trouvent en annexe. Elles ne sont pas toujours complètes, car il est difficile de se procurer durablement l'ensemble du matériel et des détecteurs.

Nous avons enregistré les paramètres suivants :

- courbes de sensibilité globale
- les courbes de bruits N.E.B. = f(v) pour deux détecteurs MCT, avec deux éclairements différents (N.E.B, bruit ramené à la bande passante)
- les courbes de réponse des deux mêmes détecteurs MCT enregistrés sur un spectromètre IRTF, pour différents flux (ou spectres sources).

B. SENSIBILITE GLOBALE

a) Particularités du montage

Nous avons pu tester en sensibilité globale :

- le détecteur "Molectron", qui a servi lors d'une étude des fluctuations de la source Globar.
- Deux détecteurs MCT, dont un photoconducteur "Infrared Associated", et un photovoltaique "S.A.T.".
- Un détecteur In Sb photovoltaique mis à notre disposition par Bruker.

Notons que la sensibilité en fonction de λ d'un détecteur quantique est une fonction multivariable faisant correspondre au flux incident, un signal électrique délivré par l'élément sensible. Pour déterminer la linéarité d'un dé tecteur, on suppose que les réponses relatives, spatiales, instantanées, spectrales temporelles et de polarisation, sont constantes.

D'autre part, si l'on veut connaître $R_v = f$ (flux), il est nécessain de travailler avec un flux possédant une distribution spectrale constante, car la réponse des détecteurs quantiques varie en fonction de λ . Dans ce cas, on parle de comparaison homochrome. Seuls les détecteurs pyroélectriques permettent une comparaison hétérochrome, car leur réponse est indépendante de λ . En conséquence, comme nous l'avons précisé au début du chapitre, nous avons fait varier linéairement le flux lumineux, en interposant une combinaison de filtres de D.O. Nous avons effectué deux types d'enregistrement, l'un avec une température de corps noir à 900°C, et un autre avec la source globar, dont nous déterminerons le flux émis dans le paragraphe 3 ; les valeurs correspondantes de flux sont néanmoins reportées.

Sur le montage Figure V.1., la position n° 1 a été utilisée pour l'étude du détecteur Molectron PI-75 de surface 5 mm de diamètre. La position n° 3 a été utilisée pour les autres détecteurs dont la surface de l'élément sensible est inférieure ou égale à 1 mm². Le tableau 5.1. résume les principales caractéristiques de ces détecteurs.

Détecteurs	Surface en mm²	D* max cm Hz ^{1/2} W ⁻¹	pic en µm	Domaine spectral cm ⁻¹
PI-75	¢ 5 mm	2,2 10 ⁸		
MCT (S.A.T.)	0,785	1,3 10 ¹¹	5	2 500 - 1 700
MCT (I.A.)	1	1,6 10 ¹⁰	10	4 000 - 400
InSb (I.A.)	1	1,7 10 ¹¹	5	3 500 - 1 700

Tableau 5.1. : Principales caractéristiques des détecteurs IR étudiés.

Nous avons utilisé les préamplificateurs de série utilisés avec les montages des spectromètres IRTF, sauf le MCT de la S.A.T. et le détecteur Molectron, car il fonctionne avec un préamplificateur et un filtre passe-bande très étroit centré sur 1 KHz avec une largeur de bande à - 3dB de 100 Hz. Nous avons utilisé la même fréquence de modulation pour le chopper, soit 1 KHz, et réglé la constante de temps du filtre passe-bas de la détection synchrone sur 1 s.

b) Les courbes de sensibilité globale

Nous avons tracé les courbes V = f (flux), tension en sortie en fonction du flux incident pour les deux sources sans mesurer le courant de sortie du préamplificateur.
i) Détecteurs illuminés par le corps noir à 900°C α) Réponse du molectron P1-75

2

N°	Signal (mV)	Filtrage	Puissance (mW)
1	8,8	100	23,78
2	4,42	50	11,89
3	1,92	25	5,94
4	1,1	12,5	2,87
5	,705	10	2,37
6	,39	5	1,18
7	,18	2,5	,59
8	,12	1,25	,29

Tableau 5.2. : Détecteur : Molectron P1-75

T = 1173 K - Débit azote : 31/min

Sensibilité : ,338

Détecteur MOLECTRON P1-75 Source corps noir à 1173 K

V/W



Figure V.15. : Courbe de sensibilité globale pour le détecteur molectron P1-75, source corps noir à 1173 K

β) Réponse du détecteur InSb Infrared Associated

Tableau 5.3.

Détecteur : InSb Infrared Ass.	T = 117
Source Corps noir	Débit A

T = 1173 K Débit Azote : 31/min.

N°	Signal (V)	Filtrage	Puissance (mW)
1	4,927	100	23,78
2	3,825	50	11,89
3	1,652	25	5,94
4	1,1	12,5	2,97
5	,697	10	2,37
6	,3	5	1,18
7	,212	2,5	,59
8	,134	1,25	,29

Sensibilité : ,316

V/mW

sans point nº 1





Puissance émise par la source (mW)



γ) Réponse du détecteur MCT de la S.A.T.

Tableau 5.4.

Détecteur : MCT de la S.A.T. Source corps noir

T = 1	173 K		
Débit	Azote	:	31/min.

N°	Signal (mV)	Filtrage	Puissance (mW)
1	856	100	23,78
2	447	50	11,89
3	210,2	25	5,94
4	125,1	12,5	2,97
5	78,7	10	2,37
6	40,2	5	1,18
7	19,8	2,5	,59
8	10,2	1,25	,29

Sensibilité : 34,7

V/W

Détecteur MCT de la S.A.T. Source corps noir à 1173 K



FIgure V.17. : Courbe de sensibilité globale pour le détecteur MCT (S.A.T.), Source corps noir à 11.73 K.

δ) Réponse du détecteur MCT (I.A.)

```
Tableau 5.5.
```

Détecteur : MCT (I.A.)

T = 11.73 K

Source corps noir

Débit Azote : 3 1/mn

N°	Signal(V)	Filtrage	Puissance (mW)
1	1,352	100	23,78
2	0,687	50	11,89
3	0,317	25	5,94
4	0,177	12,5	2,97
5	0,115	10	2,37
6	58,6 mV	5	1,18
7	29,1 mV	2,5	0,59
8	18 mV	1,25	0,29

Sensibilité : 0,058 V/mW



Puissance émise par la source (mW).

Figure V.18. : Courbe de sensibilité globale pour le détecteur MCT (I.A)

Source corps noir à 1173 K

ii) Détecteurs éclairés par le globar

α) Réponse du molectron P1-75

21

```
Tableau 5.6.
```

Détecteur : Molectron P1-75

Source Globar

```
Débit Azote : 31/min
```

N°	Signal (mV)	Filtrage	Puissance (mW)
1	71,7	100	170
2	33,2	50	85
3	12,6	25	42,5
4	7,6	12,5	21,25
5	4,8	10	17
6	3,15	5	8,5
7	1,43	2,5	4,25
8	,72	1,25	2,125

Sensibilité : ,338 V/W



Puissance émise par la source (mW).



β) Réponse du détecteur InSb Infrared Associated

Tableau 5.7.

Détecteur : InSb Infrared Ass.

Source globar

Débit Azote : 31 1/mn

n°	Signal (V)	Filtrage	Puissance (mW)
1	4,26	100	170
2	4,51	50	85
3	4,855	25	42,5
4	4,515	12,5	21,25
5	3,072	10	17
6	1,98	5	8,5
7	, 977	2,5	4,25
8	,54	1,25	2,125

Sensibilité : ,251



sans point nº 1,2,3



V/mW





Tableau 5.8.

```
Détecteur : MCT de la S.A.T.
```

source globar

Débit Azote : 31 1/mn

N°	Signal (mV)	Filtrage	Puissance (mW)
1	2922	100	170
2	1912	50	85
3	937	25	42,5
4	550	12,5	21,25
5	355	10	17
6	242	5	8,5
7	105	2,5	4,25
8	70,5	1,25	2,125

Sensibilité : 26?0

V/W

Sans point nº 1

Détecteur MCT de la S.A.T. source globar



Figure V.21. : Courbe de sensibilité globale pour le détecteur MCT (S.A.T.), source globar. 2.

δ) Réponse du détecteur MCT (I.A.)

```
Tableau 5.9.
```

Détecteur : MCT d'I.A. Source Globar

Débit	Azote	:	3	1/mn
		•	-	

N°	Signal (V)	Filtrage	Puissance (mW)
1	4,89	100	170
2	2,605	50	85
3	1,255	25	42,5
4	0,487	12,5	21,25
5	0,635	10	17
6	0,240	5	8,5
7	0,111	2,5	4,25
8	0,101	1,25	2,12

Sensibilité : 0,027 V/mW



Figure V.22. : Courbe de sensibilité globale pour le détecteur MCT (I.A.) SOurce Globar.

Conclusion :

De ces courbes de sensibilité globale, nous pouvons déduire les observations suivantes :

21

- le détecteur Molectron est linéaire, et sa sensibilité constante, quel que soit le flux émis par le corps noir. On obtient les mêmes résultats avec le globar. Cependant, on peut constater un écart entre le point mesuré et calculé, sans l'utilisation de filtres de D.O. et il serait peut être nécessaire d'apporter une correction pour les valeurs de flux atténué. La valeur de S_V est proche de celle donne par le constructeur.

- In Sb Infrared Associated

Le détecteur est linéaire tant que le flux est inférieur à 14 mW, au delà il commence à saturer, sur la courbe tracée avec le corps noir. Lorsqu'on utilise la source globar, le détecteur sature sensiblement au-dessus d'une puissance émise de 20 mW. Dans ce cas, on observe une baisse de la réponse du détecteur pour les forts flux. Pour une utilisation en spectrométrie I.R.T.F., il faut s'assurer qu la fonction d'appareil atténue suffisamment le faisceau pour rester sur une partie linéaire de la réponse du détecteur, sur tout l'interférogramme. Sinon, on risque de voir apparaître des distorsions liées à un problème photométrique. Le détecteur ne doit pas recevoir plus de 20 mW.

Ce phénomène de saturation est dû à la limitation du taux de combinaison de porteurs de charges à l'intérieur de la jonction p.n. La sensibilité S_V obtenue sur la partie linéaire de la courbe est plus importante avec le corps noir, car sa sensibilité spectrale relative est plus faible pour la plage du spectre IR correspondant au maximum d'émission du Globar.

- Le MCT de la S.A.T.

La réponse observée à partir de l'émission du globar à 900°C est linéaire car le palier de saturation de ce détecteur est atteint pour des flux supérieurs. Dans le cas de la source globar, le détecteur perd sa réponse linéaire, lorsque le flux émis par la source est supérieur à 85 mW. Dans la littérature (4), cette faible non linéarité est parfois attribuée à la proximité de la fréquence de coupure du détecteur pouvant entraîner ces effets.

- Le détecteur MCT I.A. a une réponse non linéaire, pour les flux de la source globar de 85 et 170 mW.

C. COURBE DE BRUITS

Nous avons enregistré les courbes de bruit N.E.B. = f(v) pour deux détecteurs MCT (I.A.) et MCT (S.A.T.) pour différents flux. Nous avons utilisé le même montage que la Figure V.1. avec le miroir parabolique 3 en position pour renvoyer le flux provenant de la source. Nous avons mis en évidence l'incidence de l'éclairement en flux continu (sans modulation) sur le bruit de ces deux détecteurs MCT. Les courbes de bruit sont enregistrées à la sortie des préamplificateurs avec un analyseur de spectres HP 3561 A entre 0,03 Hz et 100 KHz. Ces détecteurs ont été soumis, dans un premier temps, à un éclairement du fond ambiant à 300 K, dont le flux est de 1,34 mW, puis à l'éclairement de la source globar émettant un flux de 170 mW.

Sur la Figure V.23., la courbe du N.E.B. = f(v) du détecteur MCT d'I.A. photoconducteur, montre une augmentation du bruit de 5 à 10 dBV/ Hz en basse fréquence entre les deux éclairements qui pourraient être attribuées au bruit de génération-recombinaison, ou à un échauffement.

D'autre part, le détecteur MCT de la S.A.T., dans les mêmes conditions d'éclairement, montre une augmentation du niveau de bruit entre 10 dBV/ Hz en basse fréquence et 20 dBV/ Hz vers 20 KHz (Figure V.24.), probablement liée à une augmentation du bruit de courant.

L'augmentation plus importante du niveau de bruit pour le détecteur MCT bande étroite est normale puisqu'il est plus sensible, tout en restant inférieure au bruit du détecteur MCT large bande. La courbe de bruit de ce détecteur sans éclairement, ou avec éclairement, est moins sensible au fond continu que l'autre détecteur.

D. INCIDENCE EN SPECTROSCOPIE IRTF

L'intérêt de tracer les courbes de sensibilité globale et de bruit, dans certains cas, se justifie en traçant les courbes de réponse des détecteurs sur un spectromètre IRTF, ou spectres source selon différentes conditions photométriques. Selon Chase, on attribue à des non linéarités tout signal qui est différent de 0 en dehors de la fréquence de coupure du détecteur. Cela peut avoir des conséquences sur la qualité des spectres obtenus.

Dans le cas du détecteur de la S.A.T., on observe des non-linéarités vers 4000 cm⁻¹ et 500 cm⁻¹ (Figure V.25). Or, nous avons tracé la courbe de sensibilité globale du détecteur qui présente une faible non-linéarité pour un signal modulé. En intercalant deux filtres de densité optique de 50 %,

et

25 % de transmission), ces effets sur le spectre source + détecteur

Figure V.23. : Courbe NEB = f(v), détecteur MCT I.A. photoconducteur

bande spectrale 4000 - 700 cm⁻¹

 $D^* = 1,6 \ 10^{10} \ \text{cm} \ \text{Hz}^{1/2}$ W⁻¹, signal pris en sortie de préamplificateur

1 Eclairement Ø = 170 mW T = 1700 K, (source globar), sans modulation

2 Sans éclairement, obturation T = 273 K.





225

Figure V.25. :

Spectres source S.A.T. conditions enregistrement : pip = 128, 4P, BPC = 1.0, Res = 2 cm⁻¹, Val = 7

1 sans atténuation

2 avec filtre de densité optique

DO 0,3 + DO 0,6 \rightarrow 12,5 % DO 0,3 \rightarrow 50 % DO 0,6 \rightarrow 25 %

Niveau signal à l'entrée du convertisseur ajusté pour avoir maximum 2 30 000 en valeur relative

 $s_1 = 230\ 071\ s_2 = 30\ 065$



disparaissent même en augmentant l'amplification qui ne semble pas nécessairement en cause. Cependant, on constate une augmentation du niveau de bruit sur les lignes de base 100 % de 3 10^{-5} U.A à 2,9 10^{-4} U.A. (pour les conditions décrites au chapitre III, 200 accumulations, Res = 2 cm⁻¹, ApF = 4 P). Cela est dû à une diminution du rapport S/B sur le détecteur IR, liée à une baisse du flux incident.

Dans le cas du détecteur MCT (I.A.), nous observons des non-linéarités vers 5500 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹. Elles disparaissent progressivement en intercalant des filtres de D.O, ou un diaphragme, ou les deux à la fois. Cependant, on peut voir sur le spectre source une augmentation du bruit, toujours liée à une diminution du rapport S/B (voir annexe 1).

Ces non linéarités montrent l'incidence des conditions d'utilisation d'un détecteur. Le signal provenant de l'interféromètre est composé d'un signal modulé et d'un flux continu. Dans le cas du MCT photovoltaique, la réponse du signal modulé est quasi linéaire ; le fond continu déplace les caractéristiques de polarisation du détecteur dans la tension de coude, partie où la réponse est non linéaire. Ce point est important pour l'analyse de traces en spectroscopie d'absorption. En effet, nous avons un signal source peu atténué moins une légère absorption. Une modification de la polarisation de 0 mV vers les tensions négatives peut résoudre ce problème.

Dans le cas du MCT (I.A.), les non linéarités dépendent de l'éclairement, mais sont plus difficiles à estimer, compte tenu du peu de renseignements obtenus.

Afin d'illustrer l'ensemble de ces points, et leur incidence sur un spectre enregistré par IRTF, nous avons étudié le spectre d'un film de P.E. de 50 µm, selon les conditions photométriques correspondant à celles du détecteur MCT large bande d'I.A dans le cas précédent (voir annexe 2). Ensuite, nous avons effectué une décomposition d'un massif de bande du polyéthylène entre 1340 et 1390 cm⁻¹, en partant de l'hypothèse d'un massif à 3 bandes, puis à quatre bandes. Les résultats et les tableaux, reportés en annexe, révèlent une variation de 20 % dans la répartition des profils entre le pourcentatge gaussien et lorenzien, selon les différentes conditions photométriques, et ceci pour des différences entre le spectre réel et le spectre calculé équivalents.

IV - INTERPRETATION

Comme on ne connaît pas la température d'émission du globar et la puissance lumineuse émise, les courbes d'étalonnage précédentes vont nous permettre de connaître la puissance d'émission du corps noir, et ensuite, à partir de la loi de Stefan, nous pourrons déterminer sa température.

A. CARACTERISTIQUES DU GLOBAR

Pour cela, on éclaire le détecteur pyroélectrique P1-75 avec la source globar du spectromètre.

Le montage optique est symétrique à celui réalisé lors de l'étalonnage avec le corps noir.

Dans ces conditions, si on réalise l'étalonnage du détecteur, on doit théoriquement retrouver une sensibilité identique à celle obtenue en éclairant le détecteur avec le corps noir, car sa sensibilité est neutre vis à vis des variations de distribution spectrale.

Dans un premier temps, on réalise cet étalonnage en posant que la puissance totale émise par le globar est 1 (échelle des puissances normalisées à 1). On obtient alors une sensibilité égale à 57,534 V/W.

Sa sensibilité réelle est égale à celle obtenue avec le corps noir, soit :

$$R_{réelle} = 0,3383$$

et la puissance totale d'émission du globar est donnée par :

 $P_{totale} = \frac{R_{relative}}{R_{réelle}} = 170,03 \text{ mW}$

Si on applique le même principe avec les réponses des détecteurs MCT et InSb, on en déduit des puissances totales d'émission respectivement de 116,32 et 108 mW. Ces résultats trop faibles sont dus au fait que les détecteurs quantiques ont une sensibilité qui diminue pour les courtes longueurs d'onde.

A l'aide de tels détecteurs, on ne peut pas comparer les flux émis par deux sources dont la distribution spectrale d'émission est différente (comparaison hétérochrome).

B. DETERMINATION DE LA TEMPERATURE D'EMISSION DU GLOBAR

Selon la loi de Stefan, nous avons :

$$R_{t} = \frac{R(\lambda,T)}{d\lambda} d\lambda = \sigma T^{4}$$

avec $\sigma = 5,67 \ 10^{-8} \ W/m^2 \ K^{-4}$ constante de Stefan et $L_{\lambda} = \frac{R(\lambda,T)}{d\lambda}$

Pour un flux émis de 170 mW, nous obtenons, après calcul, une température de 1616 K. Si on prenait le point de mesure obtenu sans les filtres de densité optique, on obtiendrait une émission de 194 mW et une température de 1670 K

Lors de l'étude de la source globar, nous avons obtenu une fluctuation moyen terme de l'émission de 14 %, correspondant à une variation de température de 60 K, car dans ce cas, la température descend à 1556 K. Cette fluctuation est importante et implique l'utilisation d'un système de régulation du flux émis par le globar.

En conclusion, les études photométriques réalisées dans ce chapitre nous montrent l'importance de ces conditions pour une utilisation optimale des détecteurs Infrarouges très sensibles. L'utilisation d'une source stabilisée est souhaitable. Enfin, pour les détecteurs, il est important d'ajuster les conditions électriques de polarisation à l'utilisation, afin de limiter les problèmes de non linéarité. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

(1)	J. Max, Méthodes et techniques de traitement de signal et applications aux mesures physiques, 4è éd. Ed. Masson, 1987?
(2)	F.C. Gabriel, Applied optics, Vol. 13, nº 6, p. 1294, 1974.
(3)	B. Chase , Applied Spectroscopy, Vol. 38, nº 4, p. 491, 1984.
(4)	O.M. William, Infrared Phusics, 26, p. 141, 1986.
(5)	G. Gaussorgues, "La thermographie Infra Rouge", p. 27, Ed. Tec. et Doc, Lavoisier, 1984.

CHAPITRE VI

PERSPECTIVES ET DEVELOPPEMENTS

I - REALISATION D'UN SYSTEME DOUBLE CONVERSION 231
A. DEFINITION DU PROBLEME
a) <u>Généralités</u>
b) <u>Les solutions proposées</u>
B. CONCEPTION DE L'INTERFACE
a) <u>Rappels sur la solution retenue</u>
b) <u>Réalisation de la partie analogique</u>
c) <u>Partie numérique</u>
d) <u>Lecture des données - leur format</u>
e) <u>Essais dynamiques avec le spectromètre</u>
f) <u>conclusion et état d'avancement de ce projet</u>
C. MODIFICATIONS A APPORTER ULTERIEUREMENT
a) <u>Carte double conversion</u>
b) <u>Convertisseur en série</u>
II - CALCUL DU SPECTRE
A. RAPPELS : COMPARAISON DES DIFFERENTES METHODES DE CALCUL
DU SPECTRE
B. PROGRAMMES DE CALCUL
C. AUTRES AMELIORATIONS
III - LES DIFFERENTES SOLUTIONS INSTRUMENTALES POUR
L'AMELIORATION DE LA SENSIBILITE 256
A. DETECTION DES BANDES CO
a) <u>Estimation de la sensibilité en IRTF</u>
b) <u>Systèmes différents de l'IRTF</u>
c) <u>Spectromètre par transformation de Hadamard</u> 258
B. AMELIORATION DE LA SENSIBILITE DANS LE MIR

I - REALISATION D'UN SYSTEME DOUBLE CONVERSION

A. ETUDE ET DEFINITION DU PROBLEME

a) <u>Cénéralités</u>

La carte actuellement en service sur le spectromètre IFS 48, permet une conversion du signal provenant du capteur IR, sur une résolution de 16 bits, dont un bit de signe. Ces 16 bits constituent la D.A. maximum du convertisseur pour le codage en valeurs numériques, correspondant aux variations de tensions analogiques allant de - 10 V à + 10 V. Cela correspond à 32 768 pas de conversion pour chaque plage de tension, soit un total de 65 536.



L'amplification des petits signaux permettant une meil-

leure D.A. n'existe pas.

Nous nous sommes proposés de réaliser une nouvelle carte de conversion améliorant la D.A. du spectromètre. Nous utilisons toujours les convertisseurs 16 bits. Nous allons décrire les différentes solutions, comprenant également la possibilité d'avoir un switch gain ou autres systèmes d'amplification devant le système de conversion. Enfin, cette carte fonctionnera en parallèle avec le spectromètre. Elle utilise les mêmes signaux de synchronisation pour l'échantillonnage, le début et la fin de conversion. Les données sont transférées sur IBM-AT3 et sont traitées sur le DPS 8, où des logiciels de calcul de spectres par la méthode de Mertz ou de Forman ont été écrits.

b) Les solutions proposées (1)

Certaines solutions ont été abordées au chapitre II. Parmi les différentes possibilités, nous pouvons distinguer les systèmes par transmission directes des valeurs numériques vers l'ordinateur, ou alors par transmission indirecte de ces mêmes valeurs. i) Préamplificateur "tout ou rien" (TOR) ou "switch gain".

Dans ce cas, un système de détection de petits signaux commande le gain d'un amplificateur placé en début de chaîne de conversion, lorsque la tension d'entrée est inférieure à une tension de référence. Ensuite, vient le convertisseur Analogique Numérique, puis l'ordinateur auquel est transmis le mot binaire à chaque fin de conversion. La Figure VI.6. représente ce système.





Avantage :

La liaison avec l'ordinateur est directe, évitant ainsi les problèmes de bruits des divers composants pouvant nuire au fonctionnement de l'ADC. Cela amène une certaine simplicité du montage.

Inconvénient :

Cette solution ne présente pas un très bon aspect de portabilité. De plus, le microordinateur est bloqué pendant le temps d'échantillonnage de l'interférogramme. Le C.A.N. envoie une valeur de tension convertie toutes les 17 µs (58 KHz). Pendant ce temps, il serait intéressant d'utiliser l'ordinateur pour d'autres tâches, comme le traitement de données.

ii) Préamplificateur logarithmique (2) (3)

Cette solution nécessite l'emploi d'un convertisseur logarithmique dit "Log Dacs". Il doit être utilisé selon le principe d'un circuit de contrôle automatique de gain (Figure VI.2.).



V_{réf} : tension de consigne V_{in} : tension provenant du détecteur

Figure VI.2. : Circuit de contrôle du détecteur.

Le schéma de principe du montage avec le circuit "Log-Dac" est donné sur la Figure VI.3.



Figure VI.3. : Schéma de principe avec amplificateur Log Dac (Réf. 3).

La tension d'entrée attaque directement le log Dac. Ensuite, elle est comparée à la tension de référence. Cette comparaison fourni au Log Dac un signal, et suivant le cas, il augmente ou atténue son gain.

Lorsque l'on a égalité des tensions V_{out} et V_{in} , le comparateur commande le début de conversion A/N. La valeur numérique est directement fournie à l'ordinateur.

Avantage :

Il est possible d'avoir plusieurs tensions de références ; ces tensions peuvent être sélectionnées par interrupteurs électroniques (ou multiplexeur) et commandées par un ou plusieurs détecteurs. Cette possibilité offre un gain bien de terminé suivant chaque valeur de la tension de référence.

Inconvénient :

Les circuits tels que comparateurs, compteurs, imposent un délai

trop important entre deux conversions, d'où une limitation de la fréquence d'échantillonnage. De même, le temps de réponse en dynamique du détecteur crête limite la cadence d'échantillonnage.

Pour le Log-Dac, le constructeur (Analog Devices) mentionne un très bon suivi du signal jusqu'à seulement 10 KHz. A cette fréquence, nous avons une variation d'amplitude de 0,35 dB, soit 8 % du signal.

Notons qu'il est nécessaire de connaître exactement la relation entre le signal et le gain du log-Dac pour la remise en forme et le traitement de ce signal par l'ordinateur.

> ii) Solution par transmission indirecte des valeurs numériques vers l'ordinateur.

Cette solution reprend certains éléments précédents, comme l'amplification T.O.R., mais on utilise, en plus, des mémoires RAM comme "boîte aux lettres" entre l'interface et l'ordinateur (Figure VI.4.).



Figure VI.4. : Solution par transmission indirecte.

Le principe est de convertir les tensions échantillonnées par le S/H du spectromètre IFS 48. Cette conversion s'effectue après l'amplification T.O.R. Les valeurs numériques du signal sont stockées dans une mémoire RAM qui sert de tampon, ceci pendant tout le cycle d'enregistrement d'un interférogramme sur le spectromètre, soit 8 192 valeurs différentes pour une résolution de 2 cm^{-1} .

Une fois ce cycle terminé, l'ordinateur vient lire le contenu des RAM. Ensuite, il libère le bus de données pour l'accès à la R.A.M. et une nouvelle acquisition peut commencer en envoyant un signal prêt.

Avantages :

Il n'y a plus de problèmes de délai et de synchronisation de la conversion et de la lecture par l'ordinateur. En effet, la carte fonctionne indépendamment de l'ordinateur, elle effectue ses conversions automatiquement en suivant la carte du spectromètre, et envoie un signal de fin d'acquisition. Le temps disponible sur l'ordinateur pour d'autres tâches est plus important. Il est possible d'avoir plusieurs gains suivant le niveau de tension fourni par le système de détecteur des petits signaux, ces gains pouvant être mémorisés dans les mémoires.

Inconvénients :

Il est nécessaire d'utiliser des R.A.M. de taille importante (8 K/16 bi Pendant les conversions, l'ordinateur doit venir scruter l'information de fin de conver sion provenant de l'interface, à moins d'utiliser un mode d'interruption.

De par ses avantages, ses possibilités d'extension au niveau des différents gains et sa portabilité, cette solution a été retenue.

iv) autres

Dans notre étude bibliographique, nous avons

noté d'autres systèmes qui permettent de résoudre le problème de la dynamique d'en trée d'un signal :

- un amplificateur à compression de gain, non utilisé, principalement à cause de ses caractéristiques trop limitées en fréquence (5).
- un système avec 2 C.A.N. en parallèle et un gain différent selon les voies.



Figure VI.5. : Schéma de principe utilisant 2 C.A.N. en parallèle.

On peut obtenir une augmentation artificielle de la résolution, mais cette solution présente des inconvénients pour obtenir une valeur binaire correcte sans dérive.

B. CONCEPTION DE L'INTERFACE

a) Rappels sur la solution retenue :

Nous nous sommes proposés de réaliser une nouvelle carte avec les caractéristiques suivantes.

- Le système double conversion utilise des C.A.N. 16 bits, mais les 16 bits du premier C.A.N. sont utilisés pour la plage de tension positive 0 ; + 10 V, et les 16 bits du deuxième C.A.N. sont utilisés pour les tensions négatives 0 ; - 10 V.
- Le signe est donné par un circuit analogique, sa valeur doit être mémorisée.
- A cela s'ajoute une amplification T.O.R. d'un facteur 10 pour les petits signaux inférieurs à 1V. La mémorisation de la valeur du gain pour chaque valeur de tension convertie est nécessaire.
- L'interface est dite indépendante, car elle doit convertir automatiquement toutes les tensions échantillonnées sans autre information de contrôle extérieur que les signaux de début et fin de conversion du spectromètre et son signal d'horloge.
- Il faut envoyer une information de fin d'enregistrement de l'interférogramme à l'ordinateur.

b) Réalisation de la partie analogique (4)

Elle comprend la détection, l'amplification des faibles signaux, et la détection du signe de la tension d'entrée.

Chaque information, mis à part le signal analogique, devra **être compatible TTL**.

i) Détection des petits signaux

On prend la valeur moyenne du signal que l'on compare à une tension de référence. Lorsque la valeur moyenne est inférieure à cette tension, on vient commander le gain du signal d'un facteur 10.



Figure VI.6. : Schéma du Moyenneur.

Le moyenneur est en fait un simple redresseur double alternance, suivi d'un redresseur composé d'un condensateur qui moyenne le signal.

Calcul de la fonction de transfert du redresseur bi-alternance. Pour simplifier le résultat, on choisit :

R5 = R3 = R4 = RR1 = R2 = R8 = R9 = R'

-itu troe .M.A

* Soit le schéma pour Ve < O



Figure VI.6. : Schéma équivalent du redresseur pour Ve < 0

- noeud en A : $\frac{V_e}{R} + \frac{V_{A'}}{R+R'} + \frac{V_h}{R} = 0$

$$V_{B'} = \frac{R'}{R'+R'}$$
. V_{h} soit $V_{h} = 2V_{B'} = 2V_{A'}$

d'où
$$\frac{V_e}{R} + V_{A'}(\frac{1}{R+R'} + \frac{2}{R}) = 0$$
 (1)

$$V_e + V_{A'} \left(\frac{\kappa}{R+R'} + 2 \right) = 0$$

- noeud en A' : $\frac{V_{A'}}{R+R'} + \frac{V_{A'} + V_s}{R'} = 0$

d'où
$$V_{A'} = V_s \frac{(R+R')}{2R'+R}$$

de (1) et (2) il vient : $\frac{V_s}{V_e} = \frac{-2R'+R}{3R+2R'}$

* Soit le schéma pour V > 0



Figure VI.7. : Schéma équivalent du redresseur pour V > 0.

Par symétrie avec le montage précédent, on en déduit :

$$\frac{V_{s}}{V_{e}} = \frac{2 R' + R}{3 R + 2 R'}$$

ii) Comparateur

Ensuite, le signal moyenné vient attaquer l'étage comparateur constitué d'un ampli opérationnel. Le potentiomètre P₁ permet le réglage de la tension de seuil sur 1V.



Figure VI.8. : Schéma du comparateur, de l'amplifiction T.O.R. et du Signe.

En sortie du comparateur, on vient commander un relais (ou multiplexeur), qui shunte ou non la résistance de contre réaction d'un amplificateur non inverseur. On obtient ainsi un ampli dit T.O.R. :

- Résistance shuntée : gain = 1

- Résistance non shuntée : gain = 10.

iii) Essais de la partie analogique

Dans un premier temps, les réglages consistent à ajuster la tension d'offset de chaque amplificateur opérationnel. Pour cela, on relie les entrées V+ et V- de chaque ampli à la masse, et on ajuste les potentiomètres pour avoir une tension nulle en sortie.

On vérifie que l'on obtient une valeur moyenne correcte aux bornes du condensateur pour les tensions en entrée de quelques mV à IO V, et ce pour les fréquences allant jusqu'à 30 KHz.

La tension de référence du comparateur est ajustée pour commander le gain lors d'une tension d'entrée de 1V crête. Le gain de 10 est obtenu à l'aide du potentiomètre P_2 .



On utilise le potentiomètre P_3 en contreréaction sur l'ampli opérationnel inverseur A_5 de façon à obtenir un gain de 1. Le signal doit être le même en entrée et sortie de l'inverseur. La tension inversée ne doit avoir aucun déphasage dans la plage de fréquence 10 Hz - 30 KHz, afin d'éviter les problèmes de correction de phase supplémentaires pour les signaux négatifs.

La détermination du signe devra suivre sur toute la plage de fréquences considérée.

ii) Problèmes rencontrés et solutions apportées.

Un mauvais rapport des résistances a entraîné la chauffe des amplificateurs constituant le Moyenneur. La littérature conseille un rapport très grand, il faut donc $R_1/R_u > 1000$.

Dans un premier temps, nous avons utilisé un interrupteur électronique CD 4056 pour commander le gain. Il a été rapidement abandonné car le signal sinusoïdal appliqué à l'entrée saturait sur toute sa partie négative. Il a été remplacé par un mini relais 5V. Ce mini relais très rapide possède néanmoins un inconvénient, car son nombre d'actions est limité à 50 millions.

Pour le détecteur de zéro, la sensibilité de l'amplificateur opérationnel n'est pas suffisante et entraîne un déphasage du signal de détection par rapport au signal détecté.



Le circuit LMS 11 se charge de la détection du zéro supprimant ainsi les problèmes rencontrés. Cependant, une porte ET est nécessaire pour la mise en forme du signal.

Le schéma final de la partie analogique est donné Figure VI.9., et les composants qui la constituent sont en annexe.

b) Partie numérique (schéma figure VI.10).

i) Les convertisseurs (6)

Les deux convertisseurs 16 bits sont des

PCM 75 KG de "Burr Brown", l'un se charge de la tension positive, l'autre de la tension négative.



Figure VI.10. : Schéma de la partie numérique.

lls sont configurés sous 16 bits et cadencés par une horloge externe permettant une conversion continue.

Le constructeur indique certaines conditions sur la fréquence d'horloge. Le C.A.N. commence une nouvelle conversion après la (n + 2)ième impulsion d'horloge, avec n représentant la résolution du convertisseur. De plus, on a la condition suivante :

> Temps de conversion < $(n + 2)T_{clock} < T_{e}/2$. n = 16 bits dans ce cas Temps de conversion = 17 µs sur 16 bits.

T : période d'échantillonnage du signal



17 μ s < T_iclock < 926 ns 50 KHz < F_{clock} 1 MHz

Figure VI.11. : Chronogramme des signaux d'horloge du C.A.N. PCM 75 KG.

Une remise en forme de l'horloge imposée par le constructeur pour obtenir la forme de signal T_e (Figure VI.11.), se fait par l'intermédiaire du circuit 74 LS 123. Le début de conversion est commandé par le signal T_e appliqué sur la broche 31.

Cependant, dans notre cas, nous prenons le signal sur la broche 31 du C.A.N. du spectromètre. Il est déjà conditionné, permettant la suppression de la porte N 1 et du composant IC 19. Rappelons que le laser He-Ne, après mise en forme, donne le signal d'horloge du spectromètre.

A chaque fin de conversion, le C.A.N. fournit un signal E O C, actif au niveau bas, qui commande le "write" des RAM et incrémente le compteur d'adresse. ii) Synchronisation avec le spectromètre

Deux signaux sont envoyés :

- début d'acquisition,

- fin d'acquisition.

Ils commandent une bascule R/S qui valide les CS "Chip Select", et valide la prise en compte de l'horloge externe des C.A.N., déclenchant ainsi le cycle des conversions.

En fin de cycle d'acquisition, lors du basculement, on déconnecte le bus de données et le bus d'adresse, respectivement des C.A.N. et des compteurs pour relier les R.A.M. et décodeur d'adresse avec l'ordinateur.

Lorsque l'ordinateur termine la lecture des RAM. il envoie une impulsion sur la carte. D'une part, elle initialise le bus d'adresse en remettant à 0 les compteurs par la broche clear, et, d'autre part, elle valide l'horloge externe des C.A.N., par l'intermédiaire de la bascule R/S

iii) Conversion

Le signal provenant du détecteur de zéro vient commander les tampons correspondant au C.A.N. à utiliser. Ce signal et celui de la commande de gain sont directement reliés à la RAM IC via un tampon. La broche "write" de cette RAM est complémentée par rapport à celles des autres mémoires, ainsi ces deux bits sont bien sauvegardés avant l'enregistrement de la valeur numérique du signal.

A chaque période d'échantillonnage, nous avons tout d'abord détection et amplification du signal, puis conversion, d'où l'intérêt de ralentir les débuts de conversion des C.A.N., afin d'éviter la prise en compte c signal avant le traitement analogique. Cette temporisation se fait par l'insertion de deux portes en série avec l'horloge externe du C.A.N.

iv) Les R.A.M. et leur lecture

Lorsque le cycle d'acquisition de l'interférogram est terminé, le spectromètre envoie le signal qui remet à zéro la bascule R/S. Cett bascule met en état haute impédance tous les tampons.

Ensuite, l'ordinateur envoie sur son bus, l'adresse de sélection des R.A.M. de la carte. Un décodeur d'adresse sur les poids forts les sélectionne.

Notons que trois R.A.M de

8 bits x 8 K ont été utilisées pour ce travail. En effet, l'acquisition pour un déplacement complet du miroir mobile du spectromètre demande un total de 8 192 points de mesures, pour une résolution théorique de 2 cm^{-1} . De ce fait, on utilise deux de ces R.A.M. en parallèle pour garder les 16 bits de données.

La troisième sert à la mémorisation du gain et du signe, et n'aura que ces deux bits de données de poids faible (D'o D'i).

La lecture se fait en deux temps, car l'IBM-PC-AT3 est équipé d'un microprocesseur 80 286 ayant un bus d'adresse de 20 bits et un bus de données de 16 bits. Pour lire les 18 bits de données, on sélectionne les mémoires indépendamment. Un premier bloc d'adresse de 8 Koctets de mémoire vient sélectionner les deux mémoires vives contenant les valeurs numériques de l'interférogramme.

mémoire.

Un second bloc de 8 Koctets sélectionne la troisième

v) L'adressage

Le constructeur du microordinateur définit un bloc d'espace mémoire libre de 128 Ko, de l'adresse 80 000_H à l'adresse 9 FFFF_H. Nous avons besoin d'utiliser 2 x 8 Ko de mémoire adressable. On effectue le décodage d'adresse sur les 4 bits de poids le plus fort, soit :

Le décodage d'adresse validant la carte est réalisé par le circuit 74 LS 688. Néanmoins, cette solution présente l'inconvénient de mobiliser entièrement les 128 Ko libres.

vi) Essai de la partie numérique.

On doit s'assurer de la conformité de l'horloge envoyée au C.A.N., avec les normes constructeur, soit _{un} niveau bas pendant 200 ns. Il faut vérifier également le bon fonctionnement de la bascule, du compteur ainsi que les décodeurs d'adresses.

Pour le réglage de l'offset des C.A.N. on met une tension de 153 μ V à l'entrée, puis on ajuste le potentiomètre d'offset de façon à obtenir la transition du M.S.B.

Le bit E.O.C. ne doit pas changer d'état plus d'une fois pendant une période d'échantillonnage. Enfin, un analyseur logique nous aurait été utile pour réaliser des essais complets de toute la carte, avec un signal sinusoidal.



SCHEMA PARTIE LIAISON INTERFACE/IBM

Figure VI.12. : Schéma de la carte des tampons entre l'IBM-PC-AT3 et la carte double conversion.

vii) Problèmes rencontrés et solutions proposées.

L'ordinateur ayant accès directement aux bus d'adresse et de données de la carte, cela entraîne un mauvais fonctionnement de celui-ci, lorsque la carte double-conversion est en train d'acquérir des données.

En conséquence, il nous a fallu ajouter des buffers trois états entre la carte et l'ordinateur (Figure VI.12.) qui la rendent indépendante pendant les conversions. Seuls les quatre bits de poids le plus fort du bus d'adresse sont reliés directement aux décodeurs.

d) Lecture des données - leur format

Nous utilisons un programme en langage C pour lire le contenu des RAM et le transférer dans un fichier sur disque dur. Le format des données est le suivant :

> RAM 182 (80000->80FFF) 05RAM 3 (90000->90FFF) $1X_1X_1X_1X_1X_10_10_1$

Figure VI.13. : Format de chaque valeur numérique.

Ces données sont sous forme binaire. Il faudra compléter le programme pour en faire la conversion en code ASC II afin de les transférer sur le DPS 8 pour le calcul du spectre. Nous avons développé deux programmes de calcul du spectre en Fortran selon la méthode de Mertz et selon la méthode de Forman. Ils seront abordés dans le paragraphe suivant. On peut espérer utiliser ces programmes sur l'IBM-PC-AT3, en se procurant un compilateur Fortran adéquat.

e) Essais dynamiques avec le spectromètre

Le chronogramme Figure VI.14. représente les signaux de synchronisation présents sur le spectromètre.

Pour les derniers essais que nous n'avons pas pu réaliser, nous utiliserons deux d'entre eux : TKDA et FWLS.

La mise à zéro par la broche clear se fera en faisant passer ces deux signaux par une porte EXOR (ou exclusif) :

TKDA	FWDLS	Clear compteur
0	0	0
0	• 1	1
1	0	1
1	1	0

Les informations de début et de fin de conversion se font par le signal TKDA et son complément.



Figure VI.14. : Chronogramme des signaux de synchronisation du spectromètre IFS 48.

f) Conclusion et état d'avancement de ce projet.

Nous avons réussi à faire fonctionner la partie analogique et résoudre les principaux problèmes de réglage ou de composants. Nous avons résolu les problèmes d'interférences entre la carte et l'IBM-PC-AT3 en ajoutant des tampons 3 états. Le programme en langage C permet la lecture et l'écriture des mémoires. Il reste à effectuer des tests de conversion avec un signal sinusoidal à l'entrée et ensuite faire les essais dynamiques avec le spectromètre. Pour cette dernière partie, il faut étendre le programme afin de gérer la synchronisation des échanges de données entre la carte, le spectromètre et l'IBM-PC-AT3, notamment en utilisant les modes d'interruption.

Le système double conversion donne ainsi un coefficient multiplicateur de 2 avec l'utilisation d'un détecteur de signe. Cela est équivalent à un système de conversion de 17 bits avec une D.A. de 131 072. Le système d'amplification de type "switch gain" pour les faibles signaux d'un facteur V0 nous donne l'équivalent d'un 20 bits. Ce système peut fonctionner jusqu'à 30 KHz. Si, on compare aux autres dispositifs du marché, on sait qu'il existe un C.A.N. 18 bits effectifs pouvant fonctionner jusque 50 KHz. D'autre part Analog Devices propose des systèmes de 18 et 22 bits de résolution mais beaucoup plus lents. Pour être complet, il serait nécessaire de comparer la précision et la linéarité des différents systèmes, outre les autres paramètres.

C. MODIFICATIONS A APPORTER ULTERIEUREMENT

a) Carte double-conversion

Le relais 5 V est à remplacer par un multiplexeur de type CD 4052. Le système de détection des faibles signaux peut être remplacé par un dispositif de détection de la valeur crête. Le temps de réponse, dans ce cas, est plus rapide. Enfin, il est envisageable de n'utiliser qu'un seul C.A.N. pour faire la conversion de la tension positive et négative.

b) <u>Convertisseurs en parallèle</u> (7)

Il est possible de réaliser un système proche d'un 32 bits effectifs, en utilisant deux C.A.N. en série, un échantillonneur-bloqueur (S/H) et un C.N.A. (Convertisseur numérique analogique).



Figure VI.15. : Amélioration de la résolution d'un C.A.N.

Ainsi, pour réaliser un C.A.N. à n bits, le premier C.A.N. à p bits de résolution donne les p bits les plus significatifs. Un C.N.A. a p bits
placé en avai du premier C.A.N. reproduit la tension analogique E'_x convertie. Le deuxième C.A.N. à q bits effectue la conversion de $E_x - E'_x$, et fournit les q bits les moins significatifs. Le système équivaut à un C.A.N. à n = p + q bits. Il est évident que E_x et $E_x - E'_x$ sont issues de la même tension d'entrée. Il est donc nécessaire de garder cette tension pendant la durée de la conversion.

24

Ce système fournirait au maximum un 32 bits effectifs. Mais on peut émettre des réserves sur les problèmes de dérives du S/H, ainsi que sur la lenteur d'un C.N.A. de 16 bits. Il sera nécessaire d'apporter beaucoup de soin au réglage des offsets des convertisseurs, et du soustract^{eur} qui suit le C.N.A.

II - CALCUL DU SPECTRE

A. RAPPELS : COMPARAISON DES DIFFERENTES METHODES DE CALCUL DU SPECTRE.

Nous avons défini au chapitre II les méthodes corrigeant l'asymétrie de l'interférogramme. Le tableau 6.1. les résume en donnant leurs différents avantages et inconvénients, en rapport S/B, en résolution fréquentielle (RF), en résolution dynamique (RD). La résolution dynamique traduit la possibilité de visualiser un signal faible proche ou superposé à un signal fort.

La méthode de Mertz effectue la correction de phase par mutliplication sur le spectre. Les calculs sont rapides, cependant, elle est inefficace pour les déphasages non linéaires, car des fluctuations subsistent. La méthode de Forman corrige l'asymétrie de l'interférogramme par convolution. L'itération possible entraîne un temps de calcul plus long. L'enregistrement d'un interférogramme-double pour le calcul du spectre apporte une précision sur l'intensité et la localisation des bandes d'absorption. Dans ce cas, le temps d'enregistrement est multiplié par 2 ; on a une augmentation du bruit d'un facteur V? . Les trois méthodes présentent un compromis S/B, RF, que l'on choisit selon le cas, mais la résolution dynamique reste moyenne.

B. PROGRAMMES DE CALCUL

Nous avons développé des logiciels de calcul de spectre en Fortran, sur un système "DPS 8 Bull", travaillant sur des mots de 32 bits. Ces programmes doivent traiter l'interférogramme enregistré à partir de la carte double conversion, et résoudre le problème des fluctuations entre deux enregistrements 100 % par une méthode de correction de phase itérative. Nous avons utilisé les logiciels de traitement de signaux disponibles en bibliothèque qu CITI* . Ces programmes sont commentés dans un ouvrage de la Société I.E.E.E. (7). Nous avons écrit les programmes principaux les appelant.

Des sous-programmes spécifiques au calcul du spectre ont également été créés. La routine FAST (radix 4-2) a été utilisée pour la TFR, et le programme FASTFILT a servi de base pour la convolution de l'interférogramme avec la fonction phase. L'arbre programmatique relatif à la méthode de Mertz est représenté Figure VI.16. Dans un premier temps, nous entrons les données et paramètres classiques demandés à tout utilisateur avant de lancer un enregistrement (nombre de points, $\bar{\nu}_{max}$, $\bar{\nu}_{min}$, résolution, apodisation) par la lecture d'un fichier. Ensuite, nous calculons la fonction de phase à partir d'un certain nombre de points autour du maximum. On effectue une rotation des points, de sorte que le premier point du fichier commence par le maximum. Le dernier point est également le maximum, en conséquence, on divise son intensité par deux, pour éviter de modifier

* Centre Interrégional de traitement de l'information



Figure VI.16 : Arbre de calcul du spectre par la méthode de Mertz.

Tableau 6.1. : Résumé des différentes méthodes de calcul de spectres.

Les différentes méthodes	Correction de phase	R.D.	avantages R.F.	S/B	R.D	inconvénients R.F	S/B	
MERTZ	Multiplication	compromis S/B-RF	Limite A(∨)	qd RF	Fluctuations dans correction de			
		calc	uls rapides		ризе			
FORMAN	Convolution intef. par Fn	compromis S/B-RF	LimiteA(v)	qd RF	Temps de calcul long			
		Possibilités d'iteration						
F.D.S.I.		Intensité et localisation précises		Temps regi	Perte résolut V ₂ de calcul plus lo strements x par 2	S/B faibles signaux S/B de $\sqrt{2}$ A B de $\sqrt{2}$ ng, temps d'en-		

A () : F^n d'apodisation

R.D : Résolution dynamique

RF : Résolution fréquentielle

FDSI :"Full Double Side Interferogramm", ou interférogramme double.

l'information spectrale. L'enregistrement de l'interférogramme est multiplié par une rampe qui va de 0 à 1 pour les points qui ont été utilisés lors du calcul de la fonction de phase, ce qui évite de compter les points deux fois. On effectue une rotation de ces points entre 0 et 1/2 pour les placer à la fin du fichier, afin de périodiser l'enregistrement. Enfin, le spectre calculé est multiplié par la fonction de phase $\delta(v)$ pour obtenir le spectre corrigé. Ensuite, nous avons écrit un programme transformant ces données de sortie dans un format compatible avec le programme Courben Fortran qui visualise le résultat sur un traceur Benson.

Un exemple de calcul de spectre source est représenté Figure VI.17. Il est possible de l'améliorer, notamment en réduisant la résolution de la fonction phase, pour choisir une interpolation des points, et en apodisant la fonction phase.

Le calcul du spectre par la méthode de Forman est représenté Figure VI.18. La lecture des données et le calcul de la fonction phase $\delta(\overline{v})$ sont identiques au programme précédent, sauf qu'il faut indiquer la longueur du filtre pour la convolution.

On calcule la transformation de Fourier inverse (TF^{-1}) afin d'effectuer le produit de convolution avec l'interférogramme, ce qui est équivalent à un filtrage. On peut itérer cette procédure, c'est à dire calculer $\delta(\overline{v})$, TF^{-1} , et la convolution. Le spectre est calculé en prenant l'enregistrement à partir du maximum. Eventuellement, on peut envisager l'utilisation d'une fonction rampe. Ce programme tourne à la compilation, mais le test pour le calcul des données n'est pas terminé à ce jour.

C. AUTRES AMELIORATIONS

Le problème de la spectroscopie par absorption est la superposition d'un signal faible non transmis à un signal fort transmis, dans le cas des faibles quantités d'échantillon. Une étude comparative a été faite dans la littérature (8) en terme de résolution dynamique et résolution fréquentielle. La figure VI.19. situe les différentes méthodes. La méthode de calcul par apodisation et TFR apporte



Figure VI.19. : Comparaison des différentes méthode de calcul (Réf. 9).





(a) même sous programme que pour Mertz.

Figure VI.18. : Calcul du spectre par convolation.

une résolution fréquentielle correcte, mais la résolution dynamique est faible. La RD liée aux différentes fonctions d'apodisation est importante, car elles affectent le niveau de bruit, seule la fonction d'apodisation de Blackmann-Harris n'ajoute que peu de bruit au pied des bandes.

La méthode de Welsh (ou méthode des périodogrammes) consiste à diviser le signal en différentes portions, et apporte un gain appréciable en terme de RD. Cette méthode est intéressante, car elle évite des enregistrements trop longs, où les fluctuations peuvent entraîner une perte d'information de faible intensité. Cela peut être utilisé pour des signaux faibles, mais également pour des solutions, où l'on a une forte bande d'absorption du solvant superposée au produit. Cette méthode ne supprime pas la saturation et la non linéarité d'undétecteur MCT, ainsi que les problèmes de D.A. du C.A.N.. Cependant, cela peut être pris en considération pour la spectroscopie IRTF, notamment avec des bandes d'absorption étroites.

II - LES DIFFERENTES SOLUTIONS INSTRUMENTALES POUR L'AMELIORATION DE LA SENSIBILITE

A. DETECTION DES BANDES CO

a) Estimation de la sensibilité en IRTF

A partir de l'expression de Mattson définie au Chapitre I, on peut évaluer le NEP du détecteur afin de visualiser les solutions les plus diluées.

NEP = $\frac{U_{\overline{v}}(T) \theta t^{1/2} \eta \Delta \overline{v}}{S/B}$

En fixant différentes conditions expérimentales, on calcule les valeurs du tableau VI.2.

Cr(CO) ₆ M	l en U.A	N en U.A	S/B	NEP en W	Résolution du C.A.N
2 10 ⁻⁷	9,17 10 ⁻⁵	3 10 ⁻⁵	10 ³	2,5.10 ⁻¹⁰	18 bits
2 10 ⁻⁸	9,17 10 ⁻⁶	3 10 ⁻⁶	10 ⁴	2,5.10 ⁻¹¹	20-23 bits
2 10 ⁻⁹	9,17 10 ⁻⁷	3 10 ⁻⁷	10 ⁵	2,5 10 ⁻¹²	
2 10 ⁻¹⁰	9,17 10 ⁻⁸	3 10 ⁻⁸	10 ⁶	2,5 10 ⁻¹³	
]	1			8

paramètres :

 $U_{\overline{v}} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ (T = 1000 K) = 5,68 10⁻⁴ W/cm² S_r cm⁻¹; $\theta = 10^{-2}$ S_r cm²; t = 0,22 s; n = 0,1 et $\Delta \overline{v} = 2 \text{ cm}^{-1}$

(a) Selon deux estimations dont le chapitre III.

Tableau 6.2. : Evaluation du NEP du détecteur pour différentes solutions.

On suppose que le rapport entre l'intensité de la bande et le niveau de bruit est de 3, et que les échantillons sont stables. Le problème des fluctuations, qui devrait croître au fur et à mesure de la dilution des solutions et de l'augmentation de S/B, n'est pas pris en compte. On s'aperçoit que le rapport S/B devient très grand pour les solutions faiblement concentrées, le N.E.P. est supérieur à la valeur du B.L.I.P. à 300 K. La dynamique des signaux possibles sur le détecteur risque de devenir un problème crucial. Les solutions les plus diluées nécessiteraient une détection bolométrique, un spectromètre IRTF cryogénique et un système de conversion analogique numérique très performant.

Dans un premier temps, l'utilisation d'un C.A.N. plus performant devrait nous permettre de voir la solution $2 \, 10^{-7}$ M de Cr(CO)₆ dans CCl₄ avec un détecteur MCT large bande. Cela peut être un C.A.N. 18 bits ou une double conversion. Pour analyser la solution $2 \, 10^{-8}$ M, il est nécessaire d'envisager un C.A.N. 20 bits minimum pour l'utilisation du détecteur de la S.A.T, afin d'obtenir un gain 10. Il est possible d'améliorer la sensibilité de ce détecteur, qui est un MCT photovoltaique, en le refroidissant à une température inférieure à l'azote liquide à l'aide d'un système à cycle fermé (9).

Enfin, il ne faut pas oublier que toute amélioration en sensibilité implique la prise en compte de tous les paramètres. L'augmentation de la résolution à 18 bits reste accessible, alors qu'une augmentation à 20 bits risque de poser des problèmes.

b) Systèmes différents de l'IRTF (non multiplex)

Afin de réaliser un dosage ou une identification qualitative, des deux bandes caractéristiques de la sonde CO du marqueur métallique sur les médicaments ou les protéines, il n'est peut être pas nécessaire d'utiliser un système--multiplex avec un tel seuil de détectivité. En effet, le domaine spectral qui nous intéresse pour cette application biomédicale, se situe entre 2100 et 1900 cm⁻¹, soit 200 cm⁻¹ d'intervalle spectral. L'avantage multiplex est réduit assez considérablement dans les conditions de fonctionnement avec les détecteurs photoélectriques.

Si on utilise un détecteur très sensible dans des conditions d'analyse de traces, on a un flux continu important provenant de la source qui peut modifier les caractéristiques de fonctionnement et amener une augmentation du bruit. Cela peut nuire à l'avantage multiplex.

On peut envisager un système de dosage sous forme de spectrophotomètre avec une diode laser, un système optique de transfert du faisceau IR et un détecteur quantique ou bolométrique. P. Bouchareine (10) proposait une

technique comparable à celle utilisée pour stabiliser en fréquence un laser sur un pic d'absorption saturé . Il faudrait effectuer une modulation de fréquence et déterminer par détection synchrone la dérivée du facteur de transmission par rapport au nombre d'ondes au voisinage de la fréquence intéressante. Il préconisait l'utilisation d'une technique de type Fabry-Pérot, dont l'intervalle entre ordre serait adapté à l'intervalle entre les deux pics caractéristiques du radical détecté.

c) Spectromètre par transformation de hadamard

Les principes de la spectrométrie par transformation de Hadamard (HTS) ont été résumés récemment dans la littérature (11). La principale différence, avec un spectromètre dispersif, est le masque pour effectuer le codage de Hadamard. Ce masque remplace la fente de sortie. On effectue le codage par une succession de combinaisons entre une position passante pour le faisceau IR, ou réfléchissante des différents éléments. Ces combinaisons sont obtenues à partir des matrices de Hadamard. Un calcul matriciel permet de retrouver l'information spectrale. Les masques sont des systèmes mécaniques entraînant des problèmes comme par exemple un mauvais alignement. Ces problèmes mécaniques sont moins contraignants de deux à trois ordres de grandeur par rapport à l'IRTF. La solution idéale est d'utiliser un masque fixe pour le codage. Actuellement, on peut utiliser des matériaux comme V_2O , Nb₂ O_5 ou Ag₂ S dans le M.I.R., dont la possibilité de transmettre ou non une radiation change avec une excitation.llpeut être électrique ou thermique. Ces matériaux sont appelés respectivement électrodiachromatique : ou thermodiachromatique. Ainsi, on supprime tout mouvement mécanique. Des essais de caches électrooptiques, limités à quelques éléments ont été réalisés. On obtient des vitesses de commutation entre deux états, compte tenu de l'hystérisis, d'un peu plus de 20 ns.

Le tableau 6.3. donne une comparaison entre trois techniques instrumentales, la spectrométrie par transformation de Fourier, la spectrométrie dispersive et la spectrométrie par transformation de Hadamard. Certains avantages importants amènent à choisir la technique HTS par rapport à la DS ou FTS pour certaines applications.

L'observation d'une région limitée est une possibilité.intéressante dans le cas des vibrations d'élongation CO pour certains matériaux. Notre application biomédicale entre tout à fait dans ce cadre.

La méthode HTS possède l'avantage multiplex, l'avantage de Connes pour des caches fixes, mais pas l'avantage de Jacquinot, quoique pour les détecteurs très sensibles, il est parfois considéré comme un inconvénient. De plus, la D.A. du signal sur le détecteur est faible. La réponse pour un interférogramme passe de 8000 en unités arbitraires au point de retard 0, à 80 unités arbitraires sur les ailes, alors que l'encodégramme, pour différentes combinaisons des masques

CARACTERISTIQUES	INSTRUMENTS				
	FTS	DS	HTS		
Avantage Jacquinot	+	-	89		
Avantage de Felgett	+	-	+		
Avantage de Connes	+ '	-	+		
Simplicité de l'électronique		+	+		
Sensibilité du détecteur	+	+/-	+/,-		
Temps de réponse du détecteur	+	-	₽,		
Résolution	+	+	-		
S/B	+	-	+		
Ordinateur, coût	-	+/-	+		
Stabilité, mouvement mécanique		+/-	+		
Observation d'une zone spectrale					
limitée	-	+	+		
Simplicité de l'opération	-	+	+		
	1		1		

+ indique un avantage et - un désavantage de la méthode instrumentale.

FTS = spectromètre par transformation de Fourier

DS = spectromètre dispersif.

HTS = spectromètre par transformation de Hadamard.

Tableau 6.3. : Comparaison des caractéristiques de différentes méthodes instrumentales (Réf. 11).

reste dans le même ordre de grandeur, soit entre 0 et 80. Cette variation plus faible de la réponse du détecteur est un avantage réel, car :

- la linéarité du détecteur sur plusieurs ordres de grandeur pour enregistrer ce signal n'est pas nécessaire.
- l'amplification est plus simple et plus efficace pour des signaux d'amplitude limitée provenant du détecteur.
- en conséquence, il n'est pas nécessaire d'avoir une D.A. du C.A.N. très importante.

Cependant, les détecteurs utilisés en HTS ne présentent pas tous les aspects de sensibilité que l'on peut en attendre. Les détecteurs TGS et MCT sont courants et possèdent une réponse assez rapide en FTS. Comme en HTS, avec un système de masque mécanique, les fréquences de modulation sont basses et les détecteurs utilisés en FTS présentent une sensibilité réduite par rapport à un détecteur de Golay et aux thermocouples. Ces détecteurs n'ont pas la sensibilité requise pour notre application. Si nous voulons utiliser des détecteurs quantiques, il est nécessaire d'avoir une double modulation, à l'aide d'un chopper pour travailler à une fréquence plus élevée . Cela entraîne une diminution de l'avantage multiplex d'un facteur V 2. Ce chopper peut être électrooptique en utilisant une face transparente en IR recouverte par un film de matériau électrochromatique ou thermodiachromatique.

On peut envisager, dans un proche avenir, d'avoir un système d'analyse, certes limité spectralement et avec une résolution médiocre, mais sans aucune partie mobile, entraînant une certaine souplesse et facilité d'utilisation. Un spectromètre par transformation de Hadamard combine les meilleurs avantages des dispersifs et certains avantages liés aux spectromètres interférométriques

B. AMELIORATION DE LA SENSIBILITE DANS LE M.I.R.

La technique IRTF reste actuellement la plus sensible sur un domaine spectral large. On peut améliorer la sensibilité sur tout le M.I.R., malgré des problèmes de stabilité et de D.A. au niveau du C.A.N.

L'utilisation de détecteurs spécifiques, notamment en double éléments, devrait permettre l'amélioration de la sensibilité du spectromètre IRTF, car dans ce cas, on aura deux zones où la détection est optimisée. Cependant, ceci reste insuffisant, car on ne possédera pas une sensibilité constante et maximum sur tout le domaine spectral étudié. Or, il est apparu des systèmes bolométriques permettant de couvrir le M.I.R. et l'infra-rouge lointain, par un système de filtres refroidis. Ces détecteurs possèdent des NEP pouvant aller de 10^{-14} W à 10^{-16} W dans un large domaine spectral ; dans le cas d'un NEP équivalent à 10^{-14} W, le détecteur peut recevoir des signaux modulés jusqu'à 100 KHz. Si la sensibilité augmente, les signaux détectés correspondent à une modulation de quelques Hz maximum. Ils présentent un dynamique d'environ 10^7 , alors que pour un détecteur normal, elle est 10^4 . Cela permet d'un point de vue thérorique un gain de deux ordres de grandeur minimum dans la détectivité, en supposant que les espèces étudiées soient stables.

Il est possible d'envisager l'utilisation de ces détecteurs en spectroscopie multiplex pour les applications suivantes :

- spectroscopie infra-rouge par émission
- étude de surfaces
- microéchantillons
- couplage GC permettant d'obtenir des résultats équivalents au couplage GC-MS
- modulation de polarisation (couches minces, polymères, surfaces).

L'utilisation de ces détecteurs doit être envisagée avec des convertisseurs très performants (double conversion, 18 bits, 22 bits), et d'un système informatique ayant une longueur de mots de 32 bits, afin de garder l'avantage d'une conversion performante, et d'ajouter le minimum de bruit de calcul. Cependant, il faut remarquer que le flux thermique de fond (BLIP) risque de poser des problèmes avec une telle détectivité. Même si leur utilisation avec un spectromètre sous vide donnera une amélioration certaine, il est souhaitable d'envisager un interféromètre cryogénique. Une solution intermédiaire consisterait à réaliser un système de cryotrapping. Les spectromètres cryogéniques IRTF ont été présentés pour la première fc au congrès Aspen de 1970 (12).

Actuellement, le développement des nouveaux matériaux permet de disposer fibres optiques M.I.R, alors que leur utilisation a longtemps été limitée au proche IR pour les télécommunications. En conséquence, il serait peut être possible d'envisager la réalisation d'un interféromètre à fibres otpiques dans le M.I.R. Ceci per mettrait de disposer d'un spectromètre compact, que l'on peut refroidir et dont le coût ne serait pas prohibitif, comme il risque de l'être pour la cryogénie en IRTF.

BIBLIOGRAPHIE

DU CHAPITRE VI

P.R. Griffiths, Chemical Analysis, Vol. 43, Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy, Ed. Wiley Interscience, 1975.

T.T. Lang, électronique des systèmes de mesures, 1984, Ed. Masson.

(1)

(2)

(3) J.P. Andreotti, Electronique industrielle, nº 96 - 1985. Doc. Thomson Secosem, 1974. (4)(5) P. de Halleux, électronique applications, nº 28, p. 5, 44, oct-nov. 85 (6) Data book, Burr Brown, 1984. (7) Programs for Digital Signal processing, Ed. by the Digital signal processing Commitee, IEEE Acoustics, Speech and Signal processing Society, IEEE Press. (8) M. Kunt, traitement numérique des signaux, p. 290, Ed. Dunod, 1981. (9) P. Crestey, communication privée, septembre 1988. (10)P. Bouchareine, communication privée, fév. 1986. (11) R.M. Hammaker, J.A. Graham, D.C. Tilotta and W.G. Fateley, in Vibrationnal spectra and structure, Vol. 15, Chap : What is Hadamard Transform Spectroscopy ?, Ed. J.R. Durig, Elsevier Press, 1986. (12)J. Engel and G. Wijntjes, Proc. Aspen Int. Conf. Fourier Spectro. Aspen Colorado, 1970 AF CRL, Spec. Rep, nº 114, p. 289, 1971.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons examiné les différents problèmes parfois complexes qui surgissent lorsque l'on cherche à améliorer la sensibilité d'un spectromètre IRTF. Deux points essentiels prédominent : la détection et le conditionnement du signal. Les solutions pour augmenter les performances sont très diverses et l'utilisation d'accessoires spécifiques constitue un plus, néanmoins non déterminant.

Dans nos réalisations, nous avons conçu un compartiment qui améliore la sensibilité d'un spectromètre IRTF d'un facteur 10 en terme de S/B et d'un facteur 5 pour les solutions de $Cr(C0)_6$ dans CCl_4 . L'utilisation d'un détecteur spécifique bande étroite de la S.A.T. permet ce résultat. L'analyse détaillée montre que les performances sont limitées par le système de conversion. Les problèmes de stabilité, longtemps "tabous" ou ignorés avec des spectromètres utilisant des détecteurs moins sensibles (DTGS ou MCT large bande), sont à prendre en compte dans tout objectif d'amélioration de sensibilité. Les résultats du chapitre III nous permettent maintenant d'évaluer les possibilités de succès d'une application, compte tenu des éléments technologiques utilisés sur un appareil. Eventuellement, une expérience préliminaire peut conforter cette approche. On peut également en déduire l'utilité d'une accumulation prolongée.

Lors des applications développées sur ce type de compartiment, nous avons testé différentes molécules marquées par des organométalliques. Celle qui a constitué le point de départ de ce projet s'est avérée inexploitable. Hormis les problèmes instrumentaux, il ne faut pas oublier la stabilité chimique de l'espèce, notamment avec Cr(CO), ou ses dérivés, la spécificité du marquage pour avoir une méthode de dosage fiable et reproductible, et enfin le coefficient d'absorption. Les autres applications ont été plus concluantes. Les produits du C.E.A. offrent une bonne stabilité et ont déjà fait l'objet d'essais cliniques préliminaires. Les problèmes de sensibilité sont moins cruciaux, mais demeurent. La collaboration avec l'Institut Pasteur vient de s'amorcer, et il serait prématuré de tirer des conclusions sur les essais préliminaires qui n'en demeurent pas moins prometteurs. Pour le marquage de médicaments, il est indispensable de poursuivre en instrumentation pour être compétitif avec l'absorption atomique. Les applications induites par une amélioration de sensibilité sont diverses ; les analyses de faibles quantités sur les polymères, les gaz ou les molécules biologiques sont importantes pour l'étude d'additifs ou la différenciation de deux conformations voisines.

Les résultats de l'étude photométrique montrent combien il est important d'utiliser une source stabilisée pour éviter les fluctuations de 14 % du flux émis. Cela entraîne des problèmes pour les lignes de 100 %, et la détection d'éléments à l'état de traces avec un détecteur sensible dont le D* est supérieur à 10¹¹ cm Hz^{1/2} W⁻¹. D'autre part, l'utilisation des détecteurs en spectroscopie IRTF n'est pas encore optimale et les problèmes de linéarité sont inhérents en partie à l'éclairement du fond provenant de la source. Cela change le point de fonctionnement pour l'analyse et le dosage de faibles quantités peu absorbantes. Les conséquences sont importantes si on veut faire des études de profils de bandes en dynamique moléculaire. Il serait peut être intéressant de modifier la source afin d'utiliser une géométrie circulaire de diamètre plus faible, et non un bâtonnet. De plus, on pourrait essayer un système IRTF avec une étendue de faisceau variable au niveau de la source, mais également au niveau du détecteur.

Enfin, nous avons poursuivi notre travail d'amélioration du spectromètre IRTF, en développant un système double conversion avec "switch gain" pour résoudre le problème de dynamique d'amplitude du chapitre III. Cette carte de conversion possède 17 bits de résolution, et 3 bits pour le "switch gain", soit environ 20 bits.Elle permet l'échantillonnage de signaux ayant une fréquence inférieure ou égale à 30 KHz. Ce travail n'a pas pu être terminé à ce jour, faute de temps et des moyens nécessaires à sa mise en oeuvre, mais constitue une solution correcte, d'autant qu'un constructeur vient de commercialiser un système fonctionnant à 50 KHz sur 18 bits. Une solution existe pour la réalisation d'un convertisseur ayant une résolution maximale de 32 bits.

L'amélioration de la sensibilité par un C.A.N. 18 bits est concevable et viable. Cependant, on peut se demander si une amélioration, avec un C.A.N. de résolution égale ou supérieur à 20 bits, ne risque pas d'être annulée par les fluctuations qui domineront. Comme nous l'avons observé au chapitre III, toute amélioration ne doit pas être ponctuelle, mais globale. Il est important d'utiliser, pour obtenir des intensités de bandes d'environ 10⁻⁶, voire 10⁻⁷ unités d'absorbance, une source régulée, un interféromètre compensant les défauts de décalage et de rotation (comme l'interféromètre pendulaire). Cela est nécessaire pour éviter que le bruit amené par la fluctuation soit plus important que le signal à détecter. Le système de conversion et le logiciel devront être performants avec, par exemple, un C.A.N. de 20 bits et la méthode de Forman pour le calcul des spectres. L'apparition de détecteurs bolométriques MIR nécessiterait l'utilisation de ces différentes améliorations en y adjoignant, de plus, la cryogénie. La spectroscopie cryogénique multiplex permet, en effet, de développer la spectroscopie d'émission, les techniques de couplage, notamment avec la spectrométrie de masse.

Quant au travail d'amélioration de la sensibilité pour les applications biomédicales, il devrait se poursuivre d'un point de vue chimique, pour le marquage

par des organométalliques réalisé par le C.E.A., l'Institut Pasteur, et éventuellement la Faculté de Pharmacie de Dijon, et d'un point de vue instrumental nous concernant. Compte tenu des caractéristiques instrumentales et des seuils à atteindre pour prétendre à un dosage, il faut réfléchir sur la méthode instrumentale. L'axe de développement, utilisant la spectrométrie IRTF pour une application très limitée d'un point de vue spectral, présente plusieurs inconvénients qui risquent de croître avec les exigences analytiques. D'autre part, l'appareil capable de réaliser ces performances peut atteindre un coût prohibitif pour ce genre d'application. De plus, les interféromètres sont parfois difficiles à utiliser en analyse classique de laboratoire. En conséquence, un personnel qualifié est nécessaire pour la maintenance et le fonctionnement continu des appareils. Ce point est à prendre en considération, si l'on envisage l'implantation des instruments dans les laboratoires d'analyses médicales. Il serait peut être intéressant de développer en parallèle avec les progrès en cours de l'IRTF, des techniques instrumentales spécifiques, comme un spectromètre par Transformation de Hadamard ou un spectrophotomètre, sachant que la simplicité, la maintenance minimale et les performances sont les trois points essentiels du cahier des charges. L'évolution des composants électrooptiques est à suivre, car elle devrait conduire à la conception de systèmes originaux et compacts.

En conclusion, notre travail nous permet de faire un premier bilan sur une nouvelle méthode de dosage intéressante dans son principe, et mieux cerner les applications potentielles. Il reste à poursuivre le travail instrumental, et conforter les collaborations avec d'autres équipes pour le marquage des molécules.

SELON DIFFERENTES CONDITIONS PHOTOMETRIQUES D'INFRARED ASSOCIATED LARGE BANDE

VINEXE J







0.045

-0.01

Pas de

6กออ

NL

5000

4000

NOMBRE

3000

D'ONDES

2000

UNITÉS

et filtre D.O 0,3 x 0,6

S = 5200

Conditions expérimentales 4P, pip = 128

Res = 2 cm^{-1}

pas d'effet de non linéarité, ma augmentation du bruit.

NL de

Pas

ANNEXE 2

DECOMPOSITIONS D'UN MASSIF DE BANDES POUR UN FILM POLYETHYLENE Nous avons enregistré le spectre d'un film de polyéthylène selon différentes conditions photométriques :

- + Condition 1 : spectre sans atténuation
- + Condition 2 : filtre de densité optique 0,6 + 0,3 placé devant l'échantillon.
- + Condition 3 : diaphragme de Ø 1,5 mm placé devant la source (diamètre initial environ 6 mm).
- + Condition 4 : diaphragme de Ø 1,5 mm placé devant la source et filtre de densité optique 0,6 + 0,3 placé devant l'échantillon.

Ensuite, nous avons effectué une décomposition du massif de bandes entre 1340 - 1385 cm⁻¹ selon deux cas :

+ en supposant que le massif possède trois bandes (tableau 1)

+ en supposant (tableau 2) que le massif possède quatre bandes.

La figure 1 représente un exemple de décomposition de massif pour trois bandes, le spectre étant enregistré selon la condition photométrique 1.

Le tableau 1 et 2 représente les valeurs obtenues pour les bandes après l'opération de décomposition, à savoir :

- la position en fréquence
- le coefficient d'extinction
- la largeur à mi hauteur
- le pourcentage de gaussien dans le profil de bande
- la valeur de l'intégrale de la bande d'absorption
- la racine carrée du carré des écarts (RMS) entre le spectre réel et le spectre calculé.

Il est intéressant de noter, pour différentes conditions photométriques, des variations importantes dans la répartition du profil de la bande.



b) Représentation de la racine carrée du carré des écarts.

Figure 1 : Exemple de décomposition du massif de bandes d'un film de PE de 50 µm d'épaisseur, avec trois bandes pour la simulation.

Tableau 2 : Décompositions à 4 bandes

N° bande	Position	Coefficient d'extinction	largeur à mi-hauteur	% Gaussien	int	RMS	RMS th
1	1379	0,173	6,230	19	1,591	1,610 ⁻³	10 ⁻⁴ 10 ⁻³
2	1368	0,144	11,476	98	1,774		
3	1353	0,094	17,143	98	1,734		
4	1339	0,0081	5,197	98	0,049		
1	1379	0,156	5,750	60	1,136	1,610 ⁻³	10 ⁻⁴ 10 ⁻³
2	1368	0,143	11,788	98	1,813		
3	1353	0,103	18,074	98	2,000		
4	1339	0,015	7,008	2	0,164		
1 .	1379	0,178	6,018	28	1,535	1,710 ⁻³	10 ⁻⁴ 10 ⁻³
2	1368	0,152	11,675	98	1,910		
3	1353	0,104	17,550	98	1,959		
4	1339	0,009	6,184	98	0,061		
1	1379	0,161	5,702	18	1,356	1,610 ⁻³	10 ⁻⁴ 10 ⁻³
2	1368	0,130	11,419	98	1,604		
3	1353	0,077	15,884	98	1,326		
4	1340	0,008	5,467	98	0,051		
	N° bande 1 2 3 4 1 2 3 4 1 2 3 4 1 2 3 4 1 2 3 4 1 2 3 4 1 2 3 4 1 2 3 4 1 2 3 4	N° bande Position 1 1379 2 1368 3 1353 4 1339 1 1379 2 1368 3 1353 4 1339 2 1368 3 1353 4 1339 1 1379 2 1368 3 1353 4 1339 1 1379 2 1368 3 1353 4 1339 1 1379 2 1368 3 1353 4 1339 1 1379 2 1368 3 1353 4 1339 1 1379 2 1368 3 1353 4 1340	N° bande Position Coefficient d'extinction 1 1379 0,173 2 1368 0,144 3 1353 0,094 4 1339 0,0081 1 1379 0,156 2 1368 0,143 1 1379 0,156 2 1368 0,143 3 1353 0,103 4 1339 0,015 1 1379 0,178 2 1368 0,152 3 1353 0,104 4 1339 0,009 1 1379 0,161 2 1368 0,130 3 1353 0,009 1 1379 0,161 2 1368 0,130 3 1353 0,077 4 1340 0,008	N° bande Position Coefficient d'extinction largeur à mi-hauteur 1 1379 0,173 6,230 2 1368 0,144 11,476 3 1353 0,094 17,143 4 1339 0,0081 5,197 1 1379 0,156 5,750 2 1368 0,143 11,788 3 1353 0,003 18,074 4 1339 0,015 7,008 2 1368 0,152 11,675 3 1353 0,104 17,550 4 1339 0,009 6,184 1 1379 0,161 5,702 3 1353 0,009 6,184 1 1379 0,161 5,702 2 1368 0,130 11,419 3 1353 0,077 15,884 4 1340 0,008 5,467	N° bande Position Coefficient d'extinction largeur à mi-hauteur & Gaussien 1 1379 0,173 6,230 19 2 1368 0,144 11,476 98 3 1353 0,094 17,143 98 4 1339 0,0081 5,197 98 1 1379 0,156 5,750 60 2 1368 0,143 11,788 98 3 1353 0,103 18,074 98 4 1339 0,015 7,008 2 1 1379 0,178 6,018 28 2 1368 0,152 11,675 98 3 1353 0,104 17,550 98 4 1339 0,009 6,184 98 1 1379 0,161 5,702 18 2 1368 0,130 11,419 98 3 1353 0,077 15,884 <td>N° bande Position Coefficient d'extinction largeur à mi-hauteur & Gaussien int 1 1379 0,173 6,230 19 1,591 2 1368 0,144 111,476 98 1,774 3 1353 0,094 17,143 98 1,734 4 1339 0,0081 5,197 98 0,049 1 1379 0,156 5,750 60 1,136 2 1368 0,143 11,788 98 1,813 3 1353 0,015 7,008 2 0,164 1 1379 0,178 6,018 28 1,535 2 1368 0,152 11,675 98 1,910 3 1353 0,009 6,184 98 0,061 4 1339 0,009 6,184 98 0,641 1 1379 0,161 5,702 18 1,356 4 1339</td> <td>N° bande Position Coefficient d'extinction largeur à mi-hauteur & Gaussien int PMS 1 1379 0,173 6,230 19 1,591 1,610⁻³ 2 1368 0,144 11,476 98 1,774 1 3 1353 0,094 17,143 98 1,734 1 4 1339 0,0081 5,197 98 0,049 1 1 1379 0,156 5,750 60 1,316 1,610⁻³ 2 1368 0,143 111,788 98 1,813 1 3 1353 0,015 7,008 2 0,164 1 4 1339 0,015 7,008 28 1,535 1,710⁻³ 2 1368 0,152 11,675 98 1,910 1 3 1353 0,104 17,550 98 1,959 1 4 1339 0,009 6,184 98</td>	N° bande Position Coefficient d'extinction largeur à mi-hauteur & Gaussien int 1 1379 0,173 6,230 19 1,591 2 1368 0,144 111,476 98 1,774 3 1353 0,094 17,143 98 1,734 4 1339 0,0081 5,197 98 0,049 1 1379 0,156 5,750 60 1,136 2 1368 0,143 11,788 98 1,813 3 1353 0,015 7,008 2 0,164 1 1379 0,178 6,018 28 1,535 2 1368 0,152 11,675 98 1,910 3 1353 0,009 6,184 98 0,061 4 1339 0,009 6,184 98 0,641 1 1379 0,161 5,702 18 1,356 4 1339	N° bande Position Coefficient d'extinction largeur à mi-hauteur & Gaussien int PMS 1 1379 0,173 6,230 19 1,591 1,610 ⁻³ 2 1368 0,144 11,476 98 1,774 1 3 1353 0,094 17,143 98 1,734 1 4 1339 0,0081 5,197 98 0,049 1 1 1379 0,156 5,750 60 1,316 1,610 ⁻³ 2 1368 0,143 111,788 98 1,813 1 3 1353 0,015 7,008 2 0,164 1 4 1339 0,015 7,008 28 1,535 1,710 ⁻³ 2 1368 0,152 11,675 98 1,910 1 3 1353 0,104 17,550 98 1,959 1 4 1339 0,009 6,184 98

Tableau 1 : Décomposition à 3 bandes

r

036 117 862

Ø émis par la source	N° bande	Position	Extinction	largeur à mi-hauteur	% Gaussien	int	RMS	R t
Condition 1	1	1379	0,139	5,80	83	0,934	3,28 ₋₃ 10 ⁻³	10 10
Condition 2	2	1368	0,162	12,65	2	3,213		Ī
Condition 3	3	1352	0,072	17,04	98	1,333		T
Condition 2	1	1379	0,135	5,63	98	0,821	4,25 10 ⁻³	10 10
Condition	2	1369	0,147	11,09	2	2,547]
Condition 2	3	1353	0,088	21,38	98	2,022		
Condition 3	1	1379	0,145	5,76	98	0,896	4,10 ⁻³	10
Condition 3	2	1368	0,170	12,41	2	3,297		
Condition 3	3	1353	0,082	18,17	98	1,613		T
Condition 4	1	1379	0,130	5,29	85	0,792		
Condition 4	2	1368	0,145	12,66	2	2,875		
Condition 4	3	1352	0,058	15,68	98	0,983		

Manipulation incidence du flux sur l'intensité et la linéarité, pour différentes épaisseurs de polyéthylène, non-concluantes.

