

Spectromètre ultra-rapide *

A. DUCROS et M. OLIVIÉ

Laboratoire de Physique Jean Vignal
Ecole Polytechnique (Paris)

R. ZAHARIA

Département Optomeca
Société UMAS (Argenteuil)

Résumé

L'étude par les méthodes spectroscopiques de phénomènes très rapidement évolutifs n'était pas entreprise jusqu'à présent, faute de moyens instrumentaux adaptés. Des domaines scientifiques comme la cinétique chimique, la photochimie, ou techniques comme la détonique, la propulsion ou l'ablation vont désormais pouvoir être abordés grâce au spectromètre ultra-rapide qui est présenté.

1. Introduction

Le spectromètre présenté ci-dessous fonctionne aussi bien en émission qu'en absorption. En spectroscopie d'émission, il, peut servir à l'étude ou au contrôle de réactions de combustions de toutes sortes (carburants solides ou liquides), d'explosions conventionnelles ou nucléaires, de plasmas. En absorption, il permet de mieux connaître le processus intime de réactions chimiques par mise en évidence de composés éphémères.

2. Description du spectromètre

L'appareil réalisé est un spectromètre à miroirs du type Czerny et Turner (fig. 1). Le balayage rapide est assuré par quatre réseaux gravés sur les quatre faces d'un bloc cylindrique R de 50 mm de hauteur dont la base est un carré de 20 mm de côté. Le bloc est entraîné à 250 tr/s ou 125 tr/s par un moteur synchrone. Tous les chiffres qui suivront, seront donnés pour la vitesse de 250 tr/s. On obtient donc un défilement de 1 000 spectres par seconde. Les réseaux comportent 1 220 traits/mm et, par suite, diffractent une étendue spectrale de 2 600 Å dans un angle d'environ 9°. Ainsi, l'enregistrement d'un

spectre de 2 600 Å n'occupe que le dixième de la période, soit 100 µs.

Les miroirs sphériques de 200 mm de focale confèrent au spectromètre une ouverture de $f/4$ dans une direction et $f/10$ dans la direction perpendiculaire. La résolution est continûment réglable entre 4 Å et 100 Å grâce à des fentes à ouverture symétrique.

On peut éclairer le spectromètre par deux voies distinctes (fig. 1) que nous avons désignées par « voie de mesure » et « voie de référence ». Les deux faisceaux lumineux pénétrant simultanément par la fente d'entrée f_1 sont séparés de nouveau après la fente de sortie f_2 et dirigés sur deux récepteurs. Les signaux fournis par les récepteurs sont enregistrés simultanément sur un oscilloscope double trace.

Il est intéressant d'utiliser une source émettant des raies spectrales connues sur la voie « référence ». Ces raies servent à étalonner en longueur d'onde le spectre de la source inconnue placée sur la voie « mesure ».

L'appareil a été placé sous vide afin de pouvoir travailler sur une gamme spectrale s'étendant dans

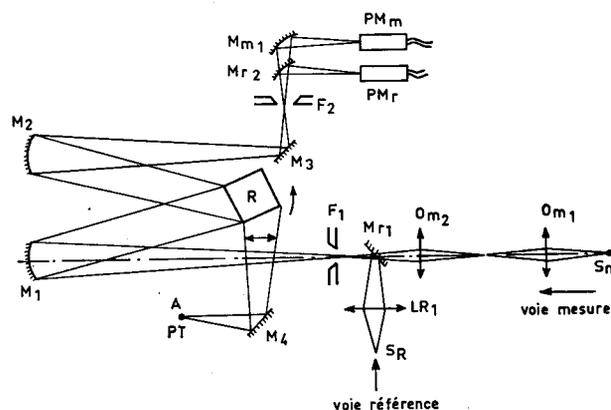


FIG. 1. — Schéma optique du spectromètre.

* Etude financée par la division optique de la Direction de Recherches et Moyens d'Essais.

Article reçu en juillet 1969.

le proche ultraviolet et le proche infrarouge. Par ce moyen, on évite également la pollution des réseaux, et l'on diminue les efforts demandés au moteur d'entraînement du bloc. Un vide de 10^{-3} mmHg est obtenu en 5 mn à l'aide d'une pompe à adsorption. Ce type de pompe présente l'avantage d'être silencieuse et de ne pas polluer l'intérieur du spectromètre par des remontées d'huile, comme c'est le cas des pompes à palettes ou des roots.

On a également placé dans le spectromètre (fig. 1) un montage de Littrow auxiliaire constitué par une ampoule *A* au foyer de la lentille *L*. Un phototransistor *PT* situé en dessous de *A* reçoit des impulsions lumineuses au passage de chaque réseau. Ces impulsions servent à repérer la position du bloc au cours de sa rotation et nous les désignerons par « impulsions de référence en rotation ». On se rend ainsi indépendant des fluctuations de rotation du moteur.

Afin d'éviter le recouvrement des ordres, on a placé des filtres sur les entrées du spectromètre. On doit changer les filtres selon que l'on étudie la plage 2 800 Å à 5 500 Å ou 4 800 Å à 1 μ. Entre 7 000 Å et 1 μ il est également nécessaire de changer de récepteurs.

3. Détection et enregistrement des signaux (fig. 2)

L'expérience est pilotée par une horloge à quartz de fréquence 10 MHz. Cette horloge est suivie par des diviseurs de fréquence qui délivrent une fréquence de 1 000 Hz et deux autres de 250 Hz et 125 Hz.

Les fréquences 250 Hz et 125 Hz attaquent l'amplificateur du moteur d'entraînement.

Du spectromètre, sortent trois signaux :

— le signal du photomultiplicateur PM_r de la voie de référence qui après amplification est dirigé directement sur la voie Y_2 de l'oscilloscope ;

— le signal du photomultiplicateur PM_m de la voie de mesure qui après amplification pénètre dans un mélangeur ;

— enfin, les impulsions de référence en rotation provenant du phototransistor *PT*.

Après amplification et mise en forme, les impulsions sont échantillonnées puis transformées en un escalier de tension. Cet escalier attaque le mélangeur qui superpose les spectres provenant du photomultiplicateur de mesure et l'escalier à raison d'un spectre par marche d'escalier.

Les impulsions échantillonnées sont également envoyées sur un système de retards piloté par l'horloge à quartz. Les impulsions retardées sont dirigées sur le trigger de l'oscilloscope et synchronisent son déclenchement avec les signaux entrés en Y_1 et Y_2 .

Un simulateur transforme la fréquence de 1 000 Hz issue du diviseur en un train d'impulsions à la fréquence de 1 000 Hz. Ces impulsions simulent celles qui sont issues du phototransistor lorsque le moteur est arrêté. Un fréquencemètre compte les impulsions venant du phototransistor ou du simulateur.

4. Fonctionnement de l'appareil

Actuellement, l'enregistrement des spectres s'effectue sur oscilloscope. L'opérateur a le choix entre la visualisation sur l'écran à mémoire qu'il peut conserver par photographie ou la photographie directe sans passer par la mémoire. En faisant varier la vitesse de balayage de l'oscilloscope, on fait apparaître sur l'écran un spectre d'une étendue spectrale d'environ 2 600 Å, 5 200 Å ou 10 400 Å. Une partie du spectre pourra être détaillée à l'aide de la loupe électronique.

Les impulsions de référence en rotation déclenchent l'oscilloscope après avoir été retardées.

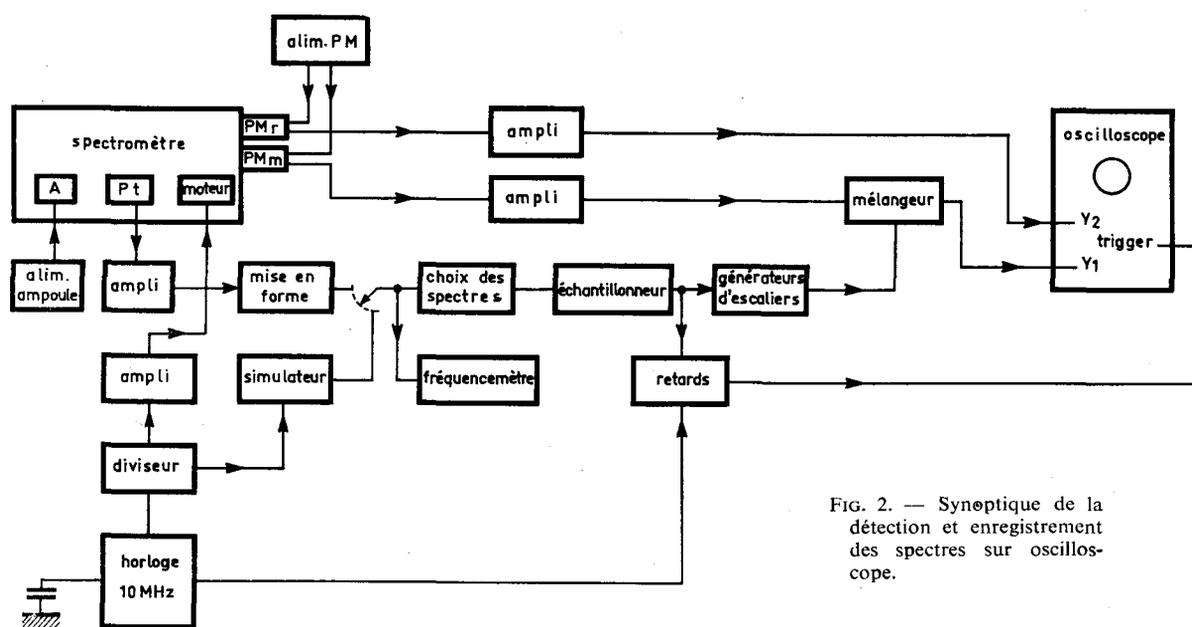


FIG. 2. — Synoptique de la détection et enregistrement des spectres sur oscilloscope.

Ce retard réglable produit des décalages spectraux par pas de 100 Å et fait apparaître sur l'écran la plage spectrale désirée.

Avant l'expérience, il est possible d'établir un programme de sélection de 16 spectres pris parmi 1 600 spectres successifs. Pour cela, on dispose d'un tableau d'interrupteurs numérotés de 1 à 16 et d'un commutateur à 7 positions (1, 2, 5, 10, 20, 50, 100). Par exemple, ayant abaissé les interrupteurs n° 1, 4, 9, 16 et placé le commutateur sur la position 10, on enregistre les 1^{er}, 40^e, 90^e et 160^e spectres. L'intérêt de ce système est de pouvoir programmer à l'avance la prise de spectres à intervalles réguliers ou en progression géométrique ou même approximativement selon une loi exponentielle. La durée maximale d'une expérience (interrupteur en position 16, commutateur placé sur 100) est de 1 600 ms soit 1,6 s. Mais, quelle que soit la durée de l'expérience, l'obtention de chaque spectre a toujours une durée de 100 µs. Les spectres sélectionnés peuvent être superposés ou décalés verticalement sur l'écran de l'oscilloscope. Ce décalage est également réglable de façon continue, par réglage de la hauteur des marches de l'escalier de tension. En fonctionnement normal, l'enregistrement s'arrête automatiquement au dernier spectre sélectionné. Cependant, le spectromètre travaille également en régime continu. En employant une source stable, cette utilisation sert essentiellement à l'étalonnage et au réglage de l'appareil.

Le moteur d'entraînement du bloc de réseaux est relativement délicat. En vue de prolonger sa durée de fonctionnement, on effectue tous les réglages électroniques (sélection des spectres, décalage, intensité de la trace, etc.) grâce au simulateur d'impulsions. L'expérimentateur ne doit mettre le moteur en

rotation que lorsque l'expérience est prête. Ainsi chaque essai ne dure-t-il que quelques secondes. Une sécurité stoppe le moteur au bout d'une minute au cas où l'expérimentateur aurait oublié de l'arrêter.

Les équipements accessoires de l'appareil sont : une alimentation pour deux photomultiplicateurs, une jauge de contrôle du vide, un amplificateur à transistors pour l'alimentation du moteur, un fréquencemètre pour le contrôle de la vitesse de rotation du moteur.

5. Appareil réalisé

Les figures 3, 4 et 5 représentent respectivement une vue d'ensemble de l'appareil et des vues détaillées du spectromètre.

On notera les dimensions réduites du spectromètre proprement dit : 30 cm × 20 cm × 15,5 cm.

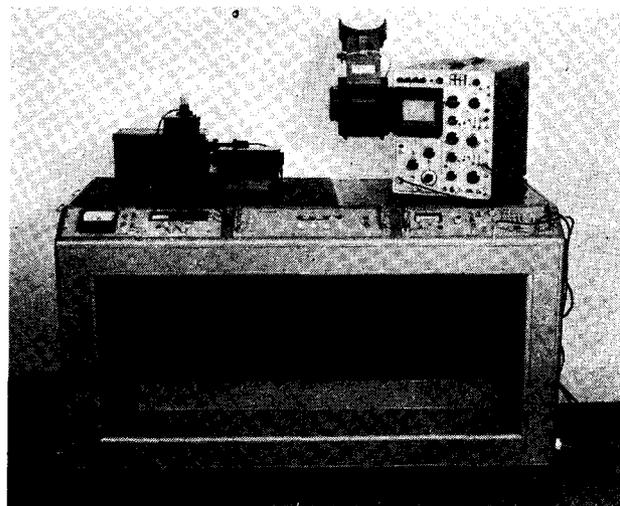


FIG. 3. — Vue d'ensemble de l'appareil réalisé.

— Sur le plateau en noir : le spectromètre ; la lampe spectrale de référence (devant) ; le système optique pour l'absorption (à droite).

— Les panneaux de commande (de gauche à droite) : jauge du vide et alimentation spectrale ; alimentation PM ; ampli moteur ; fonctions électroniques de l'expérience.

— A l'intérieur : pompe à vide.

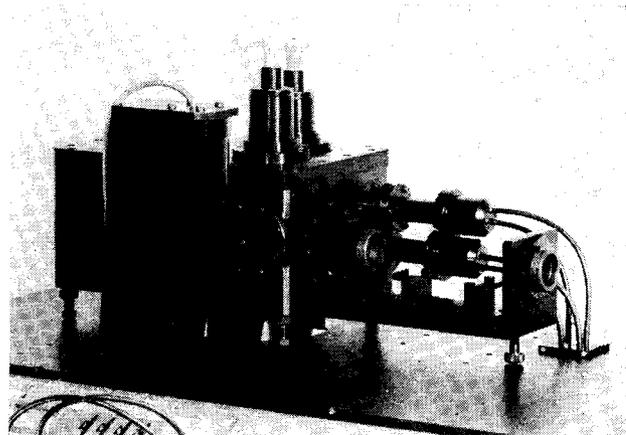


FIG. 4. — Vue détaillée du spectromètre. On aperçoit les deux entrées (mesure et référence). Derrière et à droite les deux photomultiplicateurs. Devant et à droite l'optique du système d'absorption ; devant à gauche la lampe spectrale de référence. Au-dessus, les commandes d'ouvertures des fentes.

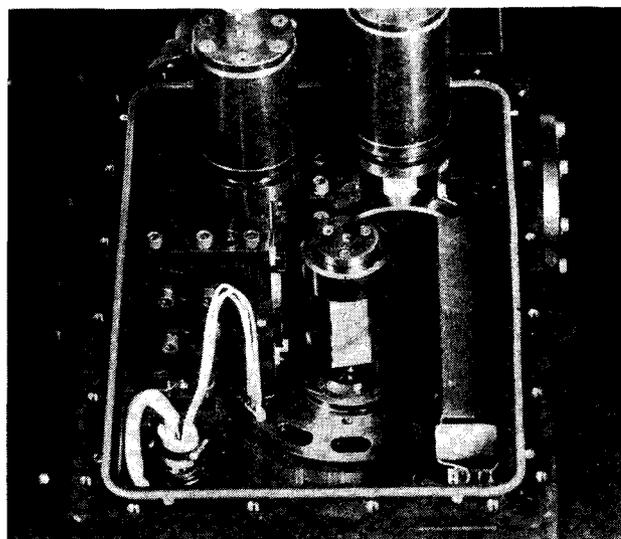


FIG. 5. — Vue interne du spectromètre ouvert. Au centre, le bloc de réseaux tournants.

6. Résultats obtenus

Il s'agit des résultats obtenus avec le prototype, au cours du premier mois qui a suivi la réalisation de l'appareil, en mars 1969.

La figure 6 représente le doublet jaune du mercure (5 770 Å et 5 790 Å). L'appareil fonctionne en régime continu et les spectres n'ont pas été décalés. Des milliers de spectres, à raison d'un toutes les millisecondes, ont été superposés sans que l'on puisse déceler de fluctuations de leur position sur l'écran de l'oscilloscope. La vitesse de balayage est de $1 \mu\text{s}$ par carreau soit environ 26 Å par carreau. Chaque doublet est donc enregistré en moins de $1 \mu\text{s}$ (770 ns). Le même doublet du mercure a été enregistré sur écran à mémoire (fig. 7). La source est une lampe à vapeur de mercure haute pression alimentée en alternatif. Elle émet donc un flux lumineux modulé de période 10 ms. Nous avons sélectionné les spectres 1, 3 et 5 (1 spectre toutes les 2 ms). L'appareil fonctionne en régime normal dit de « salve », c'est-à-dire que l'enregistrement s'arrête au dernier spectre sélectionné ; soit ici le cinquième. La durée d'enregistrement de chaque doublet est toujours de 770 ns.

Nous avons également voulu illustrer le fonctionnement de l'appareil en absorption. Ne possédant pas de mélangeur d'absorbants rapide, nous avons utilisé un absorbant stable et une source rapidement variable. L'absorbant est un verre dopé à l'ion néodyme et la source, un flash au xénon. Les figures 8 et 9 montrent respectivement les spectres du flash sans absorption et avec absorption. Les conditions d'expérience sont : fonctionnement en salve et superposition ; un spectre toutes les millisecondes, spectres 1, 2, 3, 4, 5 ; plage explorée 3 100 Å à 5 900 Å.

La figure 10 montre la même expérience d'absorption et, en plus, sur la deuxième voie, un spectre de référence en longueurs d'ondes. La plage explorée est ici comprise entre 4 400 Å et 6 900 Å. Le spectre de référence est celui d'une lampe à vapeur de mercure cadmium et zinc. Les raies enregistrées ont pour longueur d'onde 5 085 Å, 5 461 Å et 5 780 Å (doublet jaune).

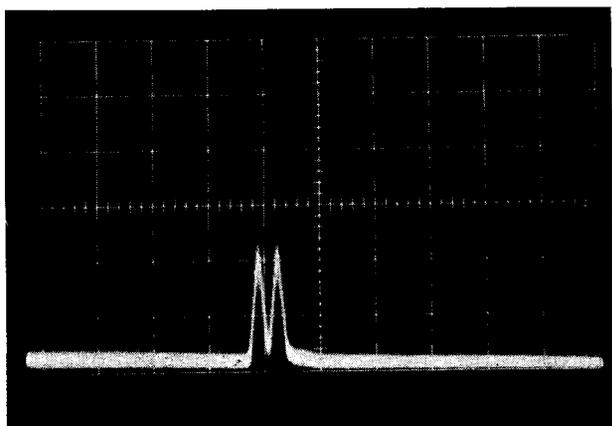


FIG. 6. — Des milliers d'observations du doublet jaune du mercure (5770 Å, 5790 Å) superposées à raison d'un toutes les millisecondes. Durée d'enregistrement d'un doublet 770 ns (26 Å par carreau, $1 \mu\text{s}$ par carreau). Régime continu et superposition.

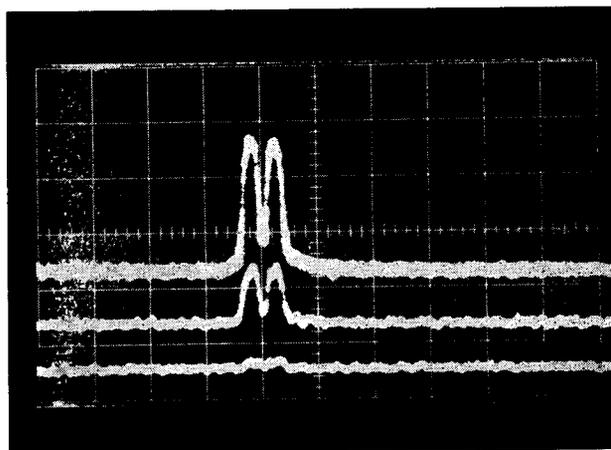


FIG. 7. — Doublet jaune d'une lampe à vapeur de mercure alimentée en alternatif. Spectres 1, 3, 5 ; un spectre toutes les 2 ms. Durée d'enregistrement d'un doublet 770 ns. Régime de salve et spectres décalés.

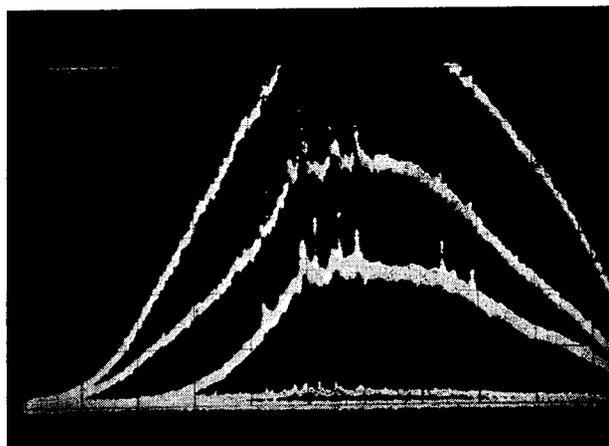


FIG. 8. — Flash au xénon. Plage 3100 Å à 5900 Å, un spectre toutes les millisecondes. Spectres 1, 2, 3, 4, 5. Régime de salve et superposition. Vitesse de balayage 10 ms/carreau.

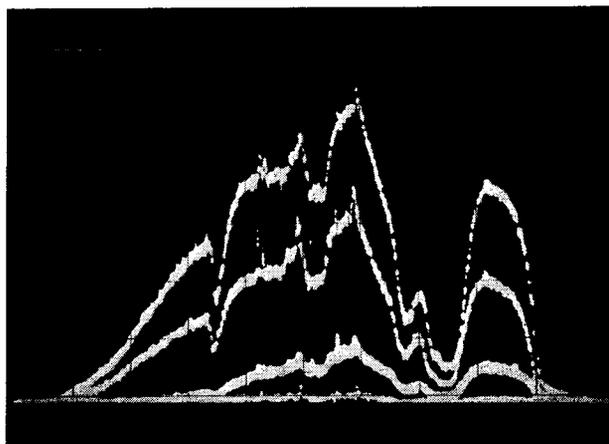


FIG. 9. — Le même flash qu'à la figure 8 absorbé par un verre dopé au néodyme.

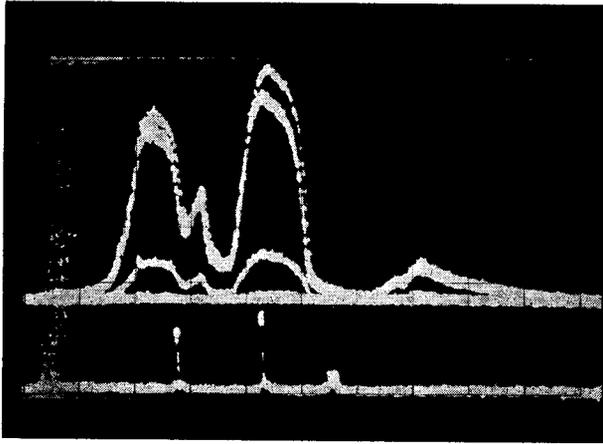


FIG. 10. — Spectre supérieur. Flash au xénon absorbé par un verre au néodyme. Plage 4400 Å à 6900 Å mêmes conditions d'expériences qu'à la figure 8.

Spectre inférieur. Spectre de référence, lampe à vapeur de HgCdZn. Les raies enregistrées ont pour longueur d'onde λ 5085 Å, 5461 Å, 5780 Å.

En absorption, on a prévu, en outre, l'emploi de la technique « double faisceau ». Il suffit pour cela de prélever une partie de la lumière provenant de la

source qui ne traverse pas l'échantillon absorbant et de la diriger sur la deuxième voie d'entrée du spectromètre.

On forme ensuite le rapport des signaux sortant des deux photomultiplicateurs, lequel donne directement la transmission de l'absorbant, indépendamment de la répartition spectrale de la source, de ses fluctuations d'intensité au cours du temps et des variations de transmission de l'instrument avec la longueur d'onde.

Une étude a montré la possibilité d'enregistrer des spectres sur bande magnétique et la numérisation des données, indispensable pour une exploitation rationnelle des performances de l'instrument.

7. Conclusion

Tant du point de vue instrumental que du point de vue exploitation, cet appareil, fonctionnant sous vide, a été conçu dès le départ avec le souci d'intéresser la plus grande gamme possible d'utilisateurs. Les physiciens, les chimistes, les pyrotechniciens bénéficient désormais d'un moyen de mesure entièrement nouveau. Le premier modèle industriel a été présenté au Pavillon français de l'Exposition Industrielle de Berlin, en septembre 1969.