

RECENTS DEVELOPPEMENTS EN SPECTROSCOPIE INSTRUMENTALE

MICHEL SOUTIF

Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Domaine Universitaire, 38400 Saint-Martin-D'Hères, Grenoble, France

Abstract—The three main functions of spectroscopic instruments are considered in relation to certain important improvements which are discussed. (i) In the field of monochromators and dispersive systems, improvements due to the use of holographic gratings have their origin mainly in the shape of the grating, rather than in its size or regularity of ruling. (ii) The second field is that of new light sources. The use of narrowly monochromatic and tunable lasers may suppress all dispersive system. However, this raises the problem of the accurate measurement of the source frequency. Here, standard lasers and non-linear detection systems have an important role to play. (iii) Finally, an improved treatment of the electric output allows us to obtain better sensitivities. Besides the well-known method of the sinusoidal modulation followed by a synchronous detection, we now have techniques of fast Fourier transforms following rectangular pulse modulation, stochastic modulation or chirp pulse modulation.

Grâce aux travaux de recherche fondamentale des quinze dernières années, nous assistons à l'apparition sur le plan industriel de perfectionnements importants pouvant conduire à une très profonde mutation. Dans le domaine de la spectroscopie, ces progrès affectent les trois grandes fonctions: les sources, les éléments dispersifs, la détection et l'enregistrement du signal. Nous allons passer successivement en revue ces trois domaines qui font appel à des technologies très différentes en commençant par l'étude des éléments dispersifs fondamentaux que sont les réseaux.

1. LES RESEAUX

Je dirai peu de choses sur les réseaux gravés, utilisés depuis très longtemps, bien que des progrès très importants aient pu être réalisés dans ce domaine et que leur qualité ait très largement progressé. Ces progrès sont obtenus grâce aux améliorations apportées aux systèmes de duplication et surtout aux machines à graver. Non seulement les déplacements sont maintenant asservis à un contrôle par laser, les conditions de température et de pression mieux corrigées, mais le mécanisme même de l'action du diamant sur le métal et la forme à donner à l'outil ont été étudiés en détail. Une progression constante de la qualité a été ainsi obtenue et le réseau gravé, comme nous le verrons plus loin, continue dans certains cas à être le plus performant.

La réalisation des réseaux holographiques a bouleversé récemment les données du problème bien que l'idée en soit très ancienne.¹ Il a fallu cependant attendre que les lasers fournissent un système de franges d'interférence de grandes dimensions et trouver des résines photosensibles susceptibles, après exposition, de faire correspondre aux franges un relief en forme de sillon. Le domaine de sensibilité des résines conduit à employer des lasers à courte longueur d'onde (argon, krypton, hélium-cadmium) et le pas du réseau, proportionnel à cette longueur d'onde, est ajusté suivant l'angle sous lequel interfèrent les deux ondes. Pour des pas plus serrés, en l'absence de lasers disponibles, il est possible de produire les interférences dans un milieu réfringent (on atteint ainsi 6500 traits/mm).

Comparaison de réseaux plans gravés et holographiques

Nous allons utiliser les résultats obtenus par Flamand, Labeyrie et Pieuchard.²⁻⁴

(a) *Rapidité de fabrication.* Les temps d'exposition ne dépendent que de la surface du réseau et non du nombre de traits, si bien qu'il est possible d'obtenir des réseaux de très grandes dimensions (400 mm) possédant jusqu'à 3600 traits/mm et des réseaux de 200 mm ayant jusqu'à 6500 traits/mm. Par gravure la durée d'obtention de tels réseaux serait de plusieurs mois (stabilité impossible) et la longueur du tracé de plus de 100 km (dégradation du diamant).

(b) *Taux de ghost et de lumière parasite.* Ces défauts sont dus, dans un réseau gravé, aux erreurs périodiques et aléatoires du tracé. Ces erreurs portent sur toute la longueur du trait et la lumière parasite se trouve concentrée le long du spectre. Au contraire dans le réseau holographique, seule reste la lumière parasite isotrope due au grain de la résine et à des micro-imperfections aléatoires. C'est ainsi que des mesures comparatives entre réseaux standards ont donné des taux de lumière parasite 10 à 20 fois plus faibles pour le réseau holographique autour de 4000 Å et 20-40 fois plus faibles à 2000 Å. Cette propriété se conserve dans l'u.v. lointain (100-600 Å) en incidence rasante (Fig. 1).

(c) *Efficacité.* C'est pour des conditions données d'incidence et d'ordre, le rapport du flux incident à la longueur d'onde λ , au flux diffracté à la même longueur d'onde. D'excellentes efficacités sont obtenues dans les réseaux classiques par un profil de sillon triangulaire, caractérisé par l'angle de blaze. Le profil des sillons holographiques est tout à fait différent. Initialement le seul profil réalisé était sinusoidal, mais en jouant sur la non-linéarité de la résine photosensible, il est maintenant possible de réaliser différentes formes de sillon, d'efficacité différente (Fig. 2). Il est alors nécessaire de résoudre numériquement sur ordinateur les équations de Maxwell pour étudier de tels réseaux. Les calculs ont été confirmés par l'expérience et montrent que dans certains cas, de bonnes efficacités sont réalisables. On peut dire rapidement que le domaine d'élection du réseau holographique est celui où la longueur d'onde λ est de l'ordre du pas a . L'efficacité est aussi bonne que pour un réseau gravé (Fig. 3). Lorsque la longueur d'onde et le pas sont tels que $0,2 < (\lambda/a) < 0,8$, l'efficacité est inférieure à celle d'un réseau classique (Fig. 4) mais se maintient plus constante lorsque λ croît. Enfin lorsque $(\lambda/a) < 0,2$, les efficacités sont faibles mais peu inférieures à celles des réseaux gravés.

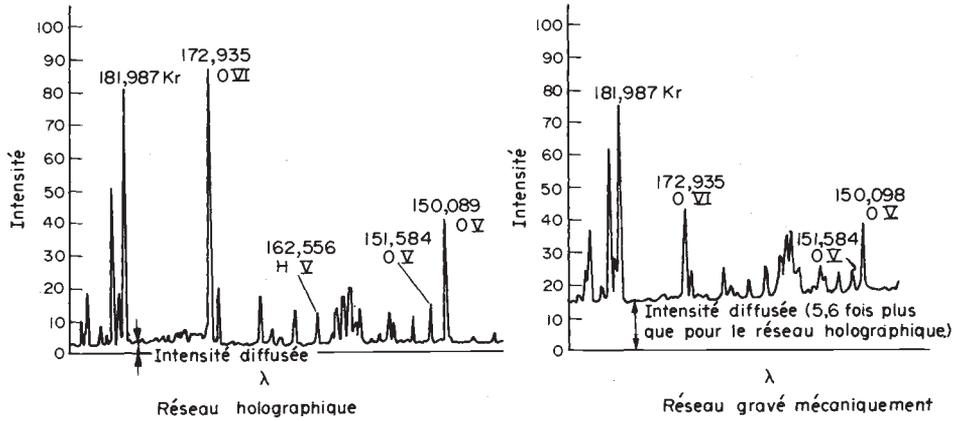


Fig.1.

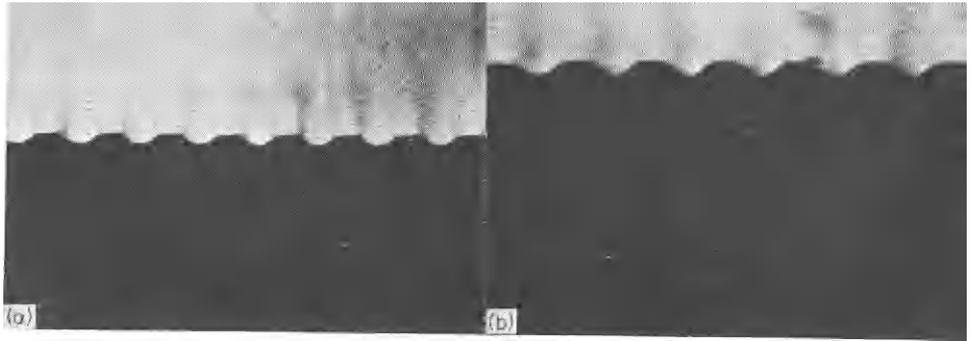


Fig.2.

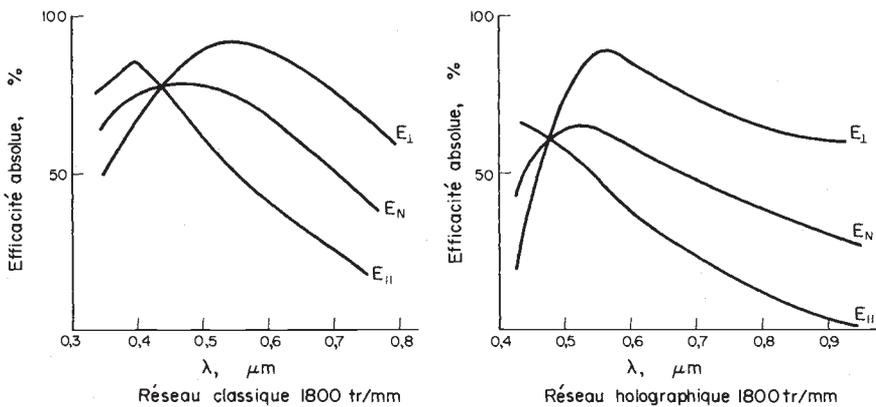


Fig.3.

En conclusion, le réseau holographique plan est parfois meilleur et souvent compétitif avec le réseau gravé. Le choix entre les deux reste fonction du travail particulier envisagé.

Réseaux concaves holographiques

Dans ce domaine par contre, la supériorité des réseaux holographiques est telle qu'une extension des appareils utilisant ce type de réseaux pour simplifier ou même supprimer l'optique associée, est prévisible. C'est ainsi qu'un spectrophotomètre et un monochromateur ont déjà

été réalisés industriellement sur le schéma très simple de la Fig. 5. La supériorité des réseaux holographiques concaves se manifeste dans deux domaines:

La réalisation. Infiniment plus aisée que la gravure des réseaux concaves, elle garantit tout le long de la surface jusqu'à des ouvertures de $f/1$ les mêmes propriétés de lumière parasite faible et d'absence de ghost que dans les systèmes plans. L'efficacité pour laquelle les propriétés précédentes ne sont pas modifiées, reste uniforme tout le long de la surface.

Les propriétés optiques. Dans les montages classiques

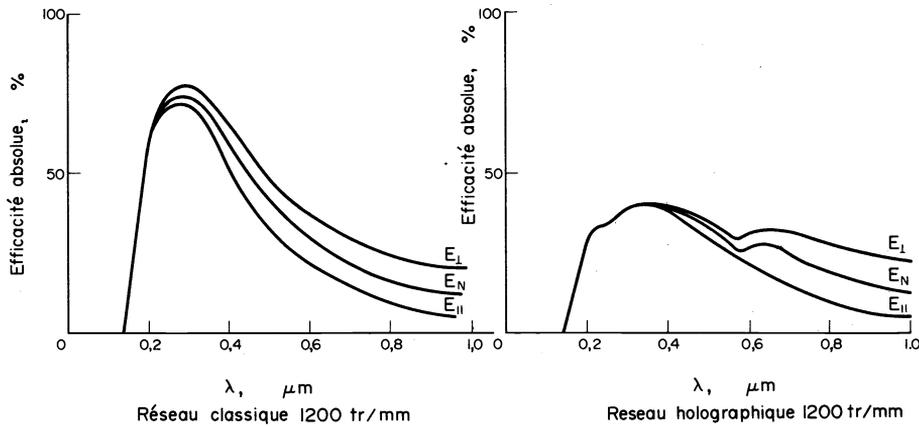


Fig. 4.

tels que celui du cercle de Rowland, on dispose de quatre paramètres: position et incidence de la source et de l'image. Dans les réseaux holographiques, on dispose de quatre paramètres supplémentaires de distances et d'angles pour les deux points servant de source à l'enregistrement du réseau. On peut ainsi obtenir des traits de réseau jouissant de propriétés géométriques prédéterminées en vue d'un usage donné. Il est ainsi possible dans un montage standard, de corriger l'astigmatisme et d'autres aberrations résiduelles ou d'envisager des montages entièrement nouveaux parfaitement stigmatiques sans limitation d'ouverture pour des longueurs d'ondes choisies à l'avance. Par exemple: soit un réseau sphérique de centre O, et deux points C et H conjugués harmoniques dans le rapport m par rapport à la sphère. Tout réseau enregistré avec 2 points sources situés en O, C ou H, diffracte en ces trois mêmes points une image parfaitement stigmatique de la source dans des conditions bien précises de longueur d'onde. En dehors des points stigmatiques, la qualité de l'image se détériore, le lieu du spectre n'est plus un cercle mais une courbe du 3e degré. Une autre possibilité, conduisant à un monochromateur très simple, permet par simple rotation du réseau autour de son sommet de faire défiler l'image d'une fente d'entrée fixe constamment au point sur une fente de sortie fixe: c'est le principe de l'appareil de la Fig. 5. De tels résultats joints à l'absence de ghosts et au faible taux de lumière parasite rendent ces réseaux particulièrement intéressants en spectrométrie Raman: des résultats en ce sens ont été obtenus chez Delhaye à Lille.⁶

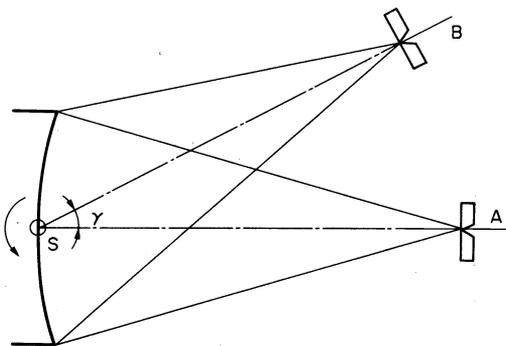


Fig. 5.

2. LES SOURCES LASER

Le caractère très monochromatique des émissions laser a été dès le début de leur apparition utilisé dans des applications particulières évidentes telles par exemple que la spectroscopie Raman. De nombreux appareils industriels de conception classique, mais avec une source laser, ont vu le jour et ont d'ailleurs permis un véritable renouveau de certaines techniques. Mais la source permettant une couverture continue de toutes les fréquences n'est apparue que plus récemment avec les lasers accordables, essentiellement les dye-lasers, qui permettent maintenant de couvrir une très large étendue spectrale (Fig. 6). On peut concevoir désormais la disparition du système dispersif ou du monochromateur des spectrographes classiques, la source remplissant également ces fonctions. C'est ainsi que par exemple certains lasers à colorants commerciaux donnent déjà des faisceaux accordables extrêmement parallèles de largeur spectrale inférieure à $0,01 \text{ \AA}$ dans tout le visible (il est vrai que de telles sources possèdent un Pérot-Fabry ou un réseau incorporé et qu'à ce titre, on peut dire que le système dispersif a simplement été déplacé et incorporé à la source). Le problème qui s'élève alors est de mesurer de façon précise la longueur d'onde de l'émetteur et éventuellement de programmer et de piloter le balayage de λ , tant pour une source continue que pour une source en impulsions. La méthode usuelle de comptage de franges dans un interféromètre de Michelson avec comparaison du nombre de franges obtenues pour la source inconnue et une source de référence est limitée à une précision de l'ordre du cm^{-1} et la durée de la mesure, de l'ordre de plusieurs dixièmes de seconde, interdit toute mesure en impulsions. Récemment un nouveau procédé a été proposé par Pinard et Juncar⁷ de l'Institut d'Optique d'Orsay, sous le nom de *sygmatètre*. Un interféromètre de Michelson à deux voies, de polarisations croisées, donne deux signaux en $\cos 2\pi\sigma\delta$ et $\sin 2\pi\sigma\delta$ (Fig. 7) où σ est le nombre d'ondes cherché et δ la différence de marche. Un traitement électronique simple donne la phase modulo 2π soit σ modulo $1/\delta$. La superposition de plusieurs interféromètres de ce type avec des différences de marche ajustées exactement à 100 cm, 10 cm, 1 cm, 0,1 cm, donne directement les chiffres des 10^{-3} , des 10^{-2} , des 10^{-1} , des cm^{-1} , du nombre d'ondes σ , l'indétermination sur les décades suivantes étant levée avec un spectromètre élémentaire. Un tel système doit être étalonné et ajusté à l'aide de plusieurs sources de

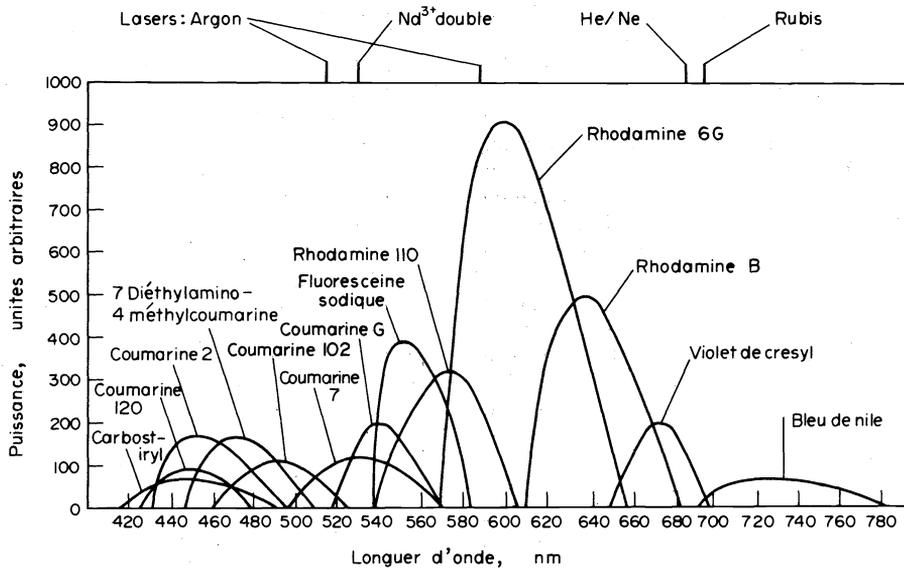


Fig. 6.

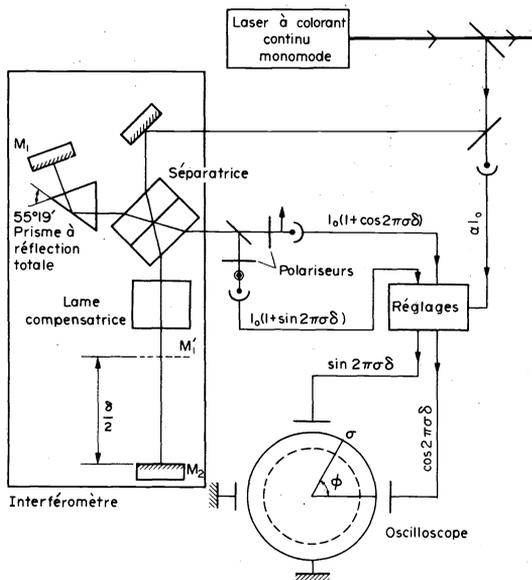


Fig. 7.

l'on déplace en fréquence, soit en illuminant par un spectre blanc et en analysant ensuite la superposition complexe de fréquences que représente la lumière émergente. Dans le domaine hertzien, on procède de même, mais deux phénomènes, négligeables en optique, limitent les possibilités d'accroître la sensibilité: la saturation de l'absorption qui contraint à n'employer que des énergies d'excitation faibles, les temps de relaxation qui augmentent les durées d'enregistrement. C'est pourquoi l'ancienne méthode d'irradiation monochromatique avec balayage de fréquence (ou de champ magnétique en RMN), qui est encore employée sur beaucoup d'appareils commerciaux, tend à être abandonnée au profit de méthodes plus élaborées. Nous prendrons l'exemple de la RMN pour étudier 3 solutions actuellement en présence.

1. La méthode impulsionnelle

Lorsqu'on excite par une impulsion radiofréquence l'aimantation nucléaire d'un système de spins, le signal de précession libre obtenu est la transformée de Fourier du spectre de raies de résonance. Ceci a été démontré dès 1957 par Lowe et Norberg.⁸ On peut le voir simplement dans le cas d'un système de spins identiques résonnant à ω_0 . Une impulsion à 90° conduit à un signal de précession libre qui décroît exponentiellement avec le temps de relaxation du système. On a donc dans l'espace du temps $G(t) = e^{-t/T} \cos \omega_0 t$. La transformée de Fourier d'une telle fonction est $\Omega(\omega) = 1/[(1/T)^2 + (\omega - \omega_0)^2]$. C'est l'expression de la raie hertzienne que l'on obtient par la méthode du balayage lent. Dans le cas d'un spectre complexe $G(t)$ est la superposition de toutes les réponses impulsionnelles et $\Omega(\omega)$ est l'ensemble du spectre, sous réserve que toutes les fréquences ω_0 soient excitées par l'impulsion radiofréquence. La réponse à une seule impulsion contient donc toute l'information cherchée dans le domaine spectral choisi. Le gain de temps ainsi réalisé est mis à profit en répétant périodiquement la mesure et en additionnant de manière cohérente les spectres de chaque impulsion. Ainsi pour une même durée totale d'enregistrement, la sensibilité est multipliée par rapport à la méthode du balayage lent dans le rapport des racines des temps d'obtention du spectre. On voit clairement que cela

haute précision et stabilité (10^{-8}), l'ajustement des miroirs s'effectuant à l'aide de céramiques piézoélectriques. Il peut alors atteindre lui-même à la précision de 10^{-8} avec un temps de réponse extrêmement faible permettant toute mesure en impulsions. Il permet également en utilisant une source de référence étalon, un pilotage de la source suivant une loi quelconque. Bien entendu ce type de spectroscopie exige des sources étalons constituées de lasers monomodes très stabilisés, mais de telles réalisations existent et ont été déjà décrites. Je n'y reviendrai donc pas.

3. LES METHODES DE TRAITEMENT DU SIGNAL

En spectroscopie optique, on trace un spectre d'absorption soit à partir d'une irradiation monochromatique que

correspond à la racine du rapport de la largeur totale du spectre couvert à celle d'une raie individuelle. Le gain en sensibilité ainsi obtenu est capital, car il permet maintenant d'obtenir les spectres du carbone -13, du deutérium, du phosphore-31 dans la concentration isotopique naturelle et accroît ainsi de façon spectaculaire le champ d'action de la RMN (Fig. 8). La méthode est cependant soumise à des conditions très strictes de réalisation que nous pouvons préciser en remarquant que la propriété de répondre par la transformée de Fourier du spectre de fréquence lors d'une attaque impulsionnelle est caractéristique des filtres linéaires. Un tel filtre est défini par sa réponse $G(t)$ à une impulsion de Dirac $\delta(t)$. La réponse à un signal quelconque $E(t)$ est le produit de convolution (noté symboliquement $*$): $S(t) = G(t)*E(t)$ (ainsi pour $\delta(t)$: $S(t) = G(t)*\delta(t) = G(t)$) et comme un produit de convolution dans l'espace du temps conduit à un produit simple dans l'espace des fréquences et réciproquement (théorème de Plancherel) on a: $s(\omega) = \Omega(\omega) \times e(\omega)$ (ainsi pour $\delta(t)$: $s(\omega) = \Omega(\omega) \times 1$). Le signal transformé de Fourier $s(\omega)$ n'est donc la réponse impulsionnelle du filtre que si l'attaque est une fonction de Dirac. Physiquement il faut approximer cette condition par une impulsion de durée très faible devant la réponse du système. Cependant si $E(t)$ est une impulsion, $E(t) = 1$ pour $0 < t < T$, $e(\omega)$, sa transformée, vaut

$$e(\omega) = T \frac{\sin \frac{\omega T}{2}}{\frac{\omega T}{2}} e^{-i\omega T}$$

et $s(\omega)$ est entaché d'une erreur proportionnelle à cette fonction. Pour une erreur max. de 1%, il faut prendre $T = 0,16/\nu_0$ et corriger la phase que tourne déjà de 30% à l'intérieur d'une telle impulsion. On remarque que, dans ces conditions, une grande partie du spectre de l'impulsion est inutilisée. Il est nécessaire d'utiliser des impulsions de grande amplitude pour que les énergies des fréquences utiles soient optima pour le phénomène de résonance. Il faut en conclusion:

- Une durée d'impulsion faible devant la réponse temporelle du système.
- Un spectre d'excitation constant à l'intérieur de la bande passante utile.

L'inconvénient de la méthode précédente est que ces deux conditions sont liées entre elles.

2. La méthode stochastique

Le procédé précédent revient à remarquer qu'une impulsion brève est équivalente à toute une bande de fréquences simultanées qui peut aisément couvrir tout le spectre de fréquence du phénomène. Mais un bruit blanc aléatoire couvre également de façon complète une plage de fréquence donnée et si l'on fait battre un générateur de fréquence ν_1 avec un tel générateur de bruit, de bande ν_M , on disposera d'un spectre d'excitation continu, d'amplitude constante dans l'intervalle $\nu_1, \nu_1 + \nu_M$. Plusieurs auteurs: Dunand,⁹ Ernst¹⁰ et Kaiser¹¹ ont simultanément proposé cette méthode en 1970. La détection du signal qui se présente sous forme d'un bruit modifié résulte des considérations suivantes.—Le signal d'entrée $E(t)$ est une variable aléatoire stationnaire centrée, définie par sa fonction d'autocorrélation $\Gamma_{EE}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t) \times E^*(t - \tau) dt$.—Le signal de sortie $S(t)$, réponse du phénomène considéré comme un filtre linéaire au signal d'entrée, possède une fonction d'intercorrélation avec $E(t)$ donnée par $\Gamma_{SE}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} S(t) \times E^*(t - \tau) dt$ qui peut s'écrire par application du théorème des interférences $\Gamma_{SE}(\tau) = G(\tau)*\Gamma_{EE}(\tau)$ où $G(t)$ est la réponse impulsionnelle du filtre (ou du phénomène d'absorption dans notre cas) précédemment définie. En prenant la transformée de Fourier des deux membres, nous avons (théorème de Plancherel): $\gamma_{SE}(\nu) = G(\nu) \times \gamma_{EE}(\nu)$. Or $\gamma_{EE}(\nu)$ est égal à 1 si $\Gamma_{EE}(\tau)$ est bien la fonction de Dirac caractéristique du bruit blanc, et nous avons ainsi le spectre cherché $G(\nu)$. On peut montrer que le gain en sensibilité par rapport à la méthode classique de balayage, est dû non plus à l'accumulation des impulsions, mais à l'intégration pendant la durée de calcul de la fonction de corrélation: il est du même ordre de grandeur.

Mise en oeuvre. Le développement précédent suggère de calculer la fonction d'intercorrélation en temps réel entre le signal d'entrée $E(t)$ et le signal de sortie $S(t)$ puis de prendre la transformée de Fourier de cette fonction. C'est la méthode suivie par Delayre.¹² On peut également obtenir le même résultat en prenant les transformées de Fourier indépendamment de $E(t)$ et $S(t)$ et en faisant le produit complexe. C'est la solution d'Ernst.¹⁰ De toute manière, le générateur de bruit utilisé physiquement ne fournit qu'un pseudo-bruit étant donné qu'il répète des trains de bruit de durée θ . Il s'ensuit que dans la transformée de Fourier $\gamma_{EE}(t)$ intervient un facteur $\{[\sin(\pi\nu\theta)]/\pi\nu\theta\}^2$ qu'il faut rendre aussi voisin de 1 que possible dans l'intervalle spectral utilisé en choisissant θ suffisamment grand. La méthode stochastique permet aisément des manipulations mathématiques de la fonction

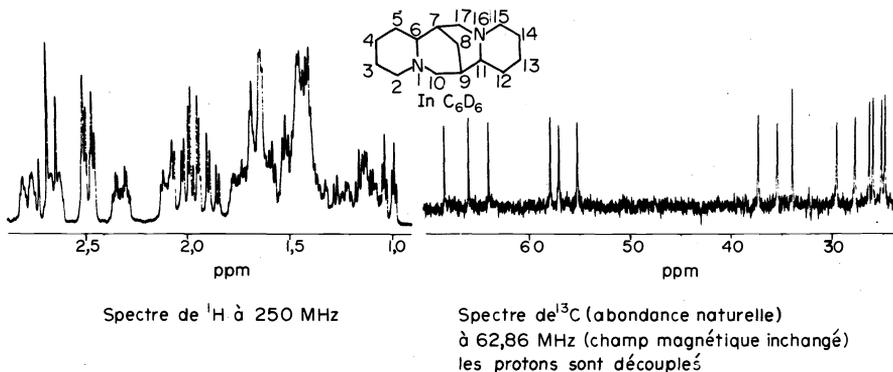


Fig. 8.

de corrélation qui peuvent soit augmenter la sensibilité aux dépens de la résolution, soit faire l'inverse. Elle est cependant limitée actuellement par la capacité des corrélateurs en temps réel dans la première méthode et par l'exigence d'un très gros transformateur de Fourier analogique dans la seconde.

3. La méthode des impulsions gazouillées (chirp pulses)

Dans la méthode impulsionnelle standard, la durée de l'impulsion doit être d'autant plus courte que le spectre à étudier est large et la puissance nécessaire doit être élevée, bien qu'une grande partie de cette puissance soit perdue. D'où l'idée d'employer une impulsion modulée (ou gazouillée) à l'image de celle proposée pour accroître la portée des radars.¹³ Cette impulsion modulée est un signal sinusoïdal dont la fréquence centrale est balayée linéairement pendant toute la durée de l'impulsion, soit $E(t) = A \sin 2\pi t[\nu_0 + (\Delta t/2T)]$ $-T/2 < t < T/2$. Δ est donc la différence entre la fréquence de départ et la fréquence finale, la caractéristique de l'impulsion est le facteur de dispersion $D = T \times \Delta$. Les spectres de Fourier de telles impulsions, centrées autour de ν_0 , sont d'autant plus larges et plats que D est grand. Une difficulté rencontrée par Delayre¹² réside dans la perte de phase d'une impulsion à l'autre interdisant l'accumulation des spectres de chaque impulsion, avantage essentiel du procédé. Pour éviter cela, cet auteur répète immédiatement ses impulsions et travaille ainsi sur un système périodique (Fig. 9). Le spectre de l'excitation devient alors discret avec des composants distants de $1/T$. Pour augmenter la densité spectrale, on superpose à la modulation principale une lente dérivé de durée T_0 suffisante pour que l'intervalle $1/T_0$ soit petit par rapport aux détails du spectre étudié. Ce procédé conduit à une très grande économie de puissance et permet mieux

d'ajuster les caractéristiques de la source grâce aux paramètres indépendants T et Δ . Il sera très intéressant lorsqu'on cherchera à fabriquer des spectromètres RMN de très haute fréquence.

Remarque générale. Ces procédés font tous appel à des calculs de transformées de Fourier. Pour des raisons évidentes d'exploitation, ceux-ci doivent être exécutés en un temps très court. Cela peut être fait dans des conditions raisonnables d'échantillonnage et de capacité de calcul, grâce à un algorithme développé depuis une dizaine d'années¹⁴ sous le nom de 'Fast Fourier Transform'. D'autre part le fait que le calcul de la transformée s'effectue physiquement entre 0 et T et non entre $-\infty$ et $+\infty$, convolue le résultat par le facteur habituel en $(\sin x)/x$ ($x = T$) ce qui introduit des lobes au niveau de chaque raie et peut masquer de petits satellites. Pour éviter ce défaut, on apodise les raies grâce à une fonction de pondération appliquée avant la transformée de Fourier. Cet artifice a l'inconvénient d'élargir les raies.

CONCLUSION

Tous ces appareils nouveaux qui apparaissent ou vont apparaître, permettront de réaliser des progrès au niveau des connaissances fondamentales grâce à leur performance. Sans aucun doute, ces progrès comme ceux des années passées, permettront à leur tour de concevoir de nouveaux appareils plus performants. Cet enchaînement montre bien l'étroite dépendance de l'instrumentation et de son industrie avec la recherche pure et ses laboratoires.

REFERENCES

- ¹Rayleigh, *Proc. Roy. Soc. A.* **20**, 414 (1872).
- ²A. Labeyrie et J. Flamand, *Opt. Com.* **1** (1969).
- ³G. Pieuchard, J. P. Laude, J. Flamand, A. Thevenon et D. Lepere, *4e J. d'Optique*, Marseille, Editions du CNES (1973).
- ⁴M. Pouey, D. Lepere et J. Flamand, **18 C.S.I. Communication** No. 173.
- ⁵G. Pieuchard et J. Flamand, *Proc. Pittsburg Conference* (1971).
- ⁶M. Leclercq, B. Sombret et F. Wallart, *C.R. Acad. Sci.* **277B**, 377 (1973).
- ⁷J. Pinard et P. Juncar, *Opt. Comm.* à paraître.
- ⁸I. J. Lowe et R. E. Norberg, *Phys. Rev.* **107**, 46 (1957).
- ⁹J. J. Dunand, *Rap. Int. DISN*, Th. C.S.F.
- ¹⁰R. R. Ernst, *J. Mag. Res.* **3**, 10 (1970).
- ¹¹R. Kaiser, *J. Mag. Res.* **3**, 28 (1970).
- ¹²J. Delayre, Thèse de Dr. Ing. USMG (1975).
- ¹³J. R. Klauder, *Bell Syst. Tech. J.* **39**, 745 (1960).
- ¹⁴IEEE Trans. on Audio. and El. AU-15, 2 (juin 1967).

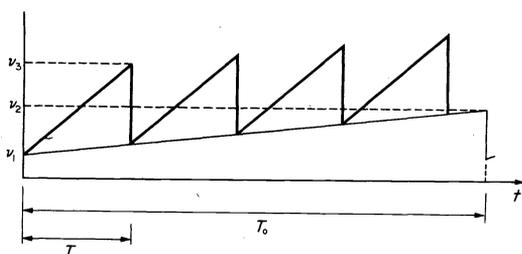


Fig. 9.