

Utilisation des Cellules Multiplicateurs d'Electrons en Spectrographie Raman. I

PER-OLOF KINELL et PHILIPPE TRAYNARD

Institut de Chimie-Physique, Université d'Upsal, Suède

L'apparition des cellules multiplicateurs d'électrons est récente, et, dès le début, elle a suscité un grand nombre de travaux. Les spectroscopistes ont été les premiers à s'en emparer, heureux de pouvoir remplacer la plaque photographique par un nouveau récepteur qui convenait particulièrement bien pour les mesures des faibles intensités (grossièrement, celles qui peuvent donner une image photographique en moins de deux heures).

En analyse spectrochimique minérale, les travaux de Boettner¹, Diecke² et leurs collaborateurs ont conduit Saunderson³ et coll. à donner la description d'un spectrographe à réseau donnant directement la teneur en un constituant donné d'un alliage déterminé. En spectrographie Raman, les travaux que Rank et son école^{4, 5, 6} mènent depuis 1942 sont très importants et ont abouti dernièrement à la publication⁷ de 172 enregistrements de spectres Raman d'hydrocarbures. En dehors de ces deux grandes applications on a essayé aussi d'appliquer les cellules multiplicateurs d'électrons en radioactivité⁸, en astronomie^{9, 10}, et en roentgenographie¹¹.

Comme on le voit, le domaine d'utilisation est très grand et, bien que la sensibilité des cellules soit rapidement limitée vers le rouge, on peut penser que ce domaine ira encore en s'aggrandissant, tellement, ces cellules offrent d'avantages en comparaison de la plaque photographique.

Dans les travaux spectrographiques on peut distinguer trois façons principales d'examiner un spectre avec une cellule:

1) emploi d'un spectrographe à réseau. C'est la solution de Rank⁴⁻⁷. Elle est la plus simple. En effet, la cellule peut être fixe, l'examen se faisant simplement, par suite de la focalisation automatique, en tournant le réseau. On évite ainsi, au maximum, les complications mécaniques;

2) emploi d'un spectrographe à prisme. On peut envisager deux solutions: a) le travail que l'on a à faire est toujours le même (par exemple, analyse d'un alliage déterminé). Il semble alors que le plus simple soit une solution analogue à celle de Saunderson³ qui emploie autant de cellules qu'il y a de raies à examiner. Ces cellules sont fixées une fois pour toutes, mais, évidemment, cela exige que l'alliage ne soit pas trop riche en constituants sinon on se heurte à un sérieux problème d'encombrement. b) On ne veut examiner qu'une petite portion du spectre et l'on peut se ramener à la solution de Diecke¹² qui emploie des cellules semi-fixes.

Le but de cet article est de combler une lacune et de décrire un spectrographe à prisme dans lequel toute l'étendue du spectre est examinée avec une seule cellule. (Une telle solution a, peut être, été réalisée par Chien et Bender¹³ mais ils ne donnent aucun détail.) Nous avons appliqué ce spectrographe à l'étude de l'effet Raman, et, pour cela, nous avons été amené à construire un organe d'illumination, dérivé de celui de Rank⁵, mais beaucoup plus puissant.

CARACTERISTIQUES GÉNÉRALES DES CELLULES MULTIPLICATEURS D'ÉLECTRONS

Par suite de la guerre, puis des difficultés d'importation, les cellules multiplificateurs d'électrons sont peu connues, aussi croyons-nous utile de donner ici les caractéristiques principales de ces nouvelles lampes, cependant que pour plus de détails on pourra se rapporter à l'article d'Engstrom¹⁴.

Une cellule multiplificateur d'électrons se compose comme une cellule ordinaire d'une couche sensible à base de Césium d'où le flux lumineux arrache des électrons. Alors que dans les cellules ordinaires les électrons sont immédiatement collectés par une plaque, ici, ils sont accélérés et dirigés sur une électrode auxiliaire appelée dynode, portée à un potentiel positif par rapport à la couche sensible. Sur cette première dynode les électrons rebondissent en arrachant d'autres électrons (phénomène de l'émission secondaire) et l'ensemble est à nouveau accéléré et dirigé sur une seconde dynode où le processus se renouvelle.

A chaque passage sur une dynode le nombre des électrons croit donc en progression géométrique. Le résultat final est une amplification d'environ 10^6 lorsque, comme c'est le cas pour les tubes RCA, on utilise 9 dynodes et une différence de potentiel de 100 volts par dynode. Le facteur d'amplification croit d'ailleurs extrêmement rapidement avec le voltage et, au voisinage de 100 volts, une variation de 10 volts par étage permet approximativement de le doubler.

Il s'en suit que si nous voulons avoir un courant total stable à 1 % il faut que le voltage soit stable à environ 1 0/100. On a donc besoin d'une source de voltage continu extrêmement stable. C'est là un inconvénient de ces nouvelles cellules.

SENSIBILITÉ SPECTRALE

On peut trouver dans le commerce quatre sortes de tubes qui se rattachent à trois régions spectrales principales, qui s'étendent de 3000 à 6500 et 7500 Å pour les types 931 A, 1P21 et 1P22 RCA et de 2000 (enveloppe en verre spécial) à 6500 Å pour le type 1P28 RCA. Pour les trois types le maximum de sensibilité se trouve vers 3500—4000 Å, mais l'extension vers le rouge du domaine de sensibilité n'a pu être réalisé qu'au dépend de la sensibilité générale, si bien que le tube 1P22 ne peut être employé que pour des flux lumineux relativement intenses. Au contraire, les tubes 931 A et 1P21 sont très sensibles et surtout sont particulièrement stables, c'est à dire que la probabilité pour en trouver un de stable dans un lot donné est relativement assez élevée (20 %), car dans l'état actuel de la fabrication on ne peut être certain de la parfaite identité de tous les tubes.

FATIGUE

Bien que dans notre travail nous n'ayons pas eu, par suite de l'extrême faiblesse des flux lumineux, à nous inquiéter de la fatigue des cellules, c'est à dire de la variation avec le temps du courant photoélectrique lorsque, à la fois, l'excitation lumineuse et le voltage sont maintenus constants, nous croyons utile de donner ici quelques indications à ce sujet.

Chaque cellule possède à cet égard une conduite spéciale et, seules, quelques considérations générales qualitatives peuvent être données.

Toutes les cellules se fatiguent assez rapidement lorsque l'intensité du courant débité dépasse dix micro-ampères, et la baisse de courant constatée peut atteindre 30 % pour des intensités plus fortes après une heure de fonctionnement. Un repos prolongé, à l'obscurité, permet à la cellule de retrouver sa sensibilité première, mais, si le courant qui a provoqué la fatigue a dépassé un milliampère la sensibilité initiale ne peut être retrouvée qu'après plusieurs jours de repos. Ainsi que l'ont montré Marshall et coll.¹¹, la fatigue ne provient pas d'une baisse des propriétés de la couche sensible, mais d'une diminution de l'émission secondaire sur les dernières dynodes.

Pour remédier à cet inconvénient, il est recommandé de n'utiliser les cellules qu'avec des intensités de l'ordre du micro-ampère et même moins si cela est possible. Dans l'appareil que nous avons conçu les courants sont de l'ordre de 0,1 micro-ampère et, par suite, la fatigue est extrêmement faible; mais il peut

se trouver en analyse spectrochimique des courants assez forts et alors la solution de Saunderson, utilisant une lampe pour chaque raie, semble être la meilleure car elle conduit aux temps d'examen les moins longs.

COURANT DE FOND

En l'absence de toute lumière les cellules multiplicateurs d'électrons fournissent tout de même un courant dont l'existence est extrêmement gênante pour la mesure des petites intensités lumineuses. Ce courant est généralement de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-7} ampère et provient de deux sources: 1) fuites ohmiques et 2) émission thermoionique de la couche sensible, amplifiée par le tube comme un courant photoélectrique ordinaire.

Les fuites ohmiques peuvent être internes à la cellule et sont dues, alors, à des traces de métal déposées sur le verre ou à toute autre cause qui réduirait l'isolement, mais, surtout elles sont dues à la résistance trop faible du diélectrique qui forme le culot de la lampe. Nous avons constaté que cette résistance est d'environ 4000 megohms, ceci permet d'expliquer un courant de fuite de l'ordre de 10^{-8} ampère.

Nous avons essayé de supprimer le culot de la lampe et nous avons réussi, de cette façon, à annuler presque complètement le courant de fond jusque vers un voltage d'alimentation de 50 volts par étage, valeur pour laquelle apparaît le courant d'origine thermoionique qui croit, ensuite, très rapidement. Cependant, ce qui est le plus gênant ce n'est pas tant l'existence de ce courant que les fluctuations qui l'accompagnent et qui limitent pratiquement la sensibilité.

Si l'on essaie de pousser le tube au delà de 120 volts par étage, il apparaît rapidement un courant de fond intense et tout à fait instable qui est du aux phénomènes d'ionisation accompagnés peut être de fluorescence de la paroi de verre.

Toutes ces raisons jumelées font que le pouvoir d'amplification de la cellule dans des conditions normales de travail se tient généralement aux environs de 10^6 avec 100 à 120 volts de différence de potentiel par étage.

BRUIT DE FOND

Dans les conditions normales d'utilisation, nous venons de le voir, le courant de fond est surtout d'origine thermoionique. Ce courant n'est donc pas stable, mais fluctue autour d'une valeur moyenne avec une «pseudopériode» d'environ $1/2$ seconde. Dans le procédé de mesure que nous avons utilisé c'est la valeur de ces fluctuations qui limite la sensibilité. Il est donc de la plus

grande importance de se baser pour le choix d'un tube non sur la valeur du pouvoir d'amplification, mais sur la valeur des fluctuations du courant de fond. Plusieurs auteurs et en particulier Engstrom¹⁴, ont montré que le rapport signal-bruit de fond diminuait légèrement lorsque la différence de potentiel augmentait et que l'éclairage restait constant. Il y a donc avantage à choisir le tube qui possède le meilleur rapport signal-bruit de fond et à l'utiliser avec le voltage maximum autorisé par l'apparition du courant désordonné provenant de l'ionisation intense de la cellule.

On peut utiliser deux méthodes pour réduire les fluctuations à l'enregistrement:

1) Augmenter la constante de temps du système détecteur. C'est la solution de Diecke, par exemple. Les mesures rapides sont exclues et l'examen du spectre doit se faire assez lentement: Remarquons qu'en spectrographie Raman cela n'est pas très gênant, mais cela peut la devenir en analyse spectrochimique, par exemple.

2) Refroidir la cellule pour diminuer l'émission thermoionique. C'est un moyen extrêmement efficace, mais qui complique beaucoup le dispositif mécanique. Nous avons constaté qu'à la température de la glace sèche le courant de fond était environ 100 fois plus faible qu'à température ordinaire. Les fluctuations ne sont plus décelables et le pouvoir d'amplification n'est pratiquement pas touché. C'est donc une solution de choix, cependant, les complications qu'elle entraîne, spécialement pour préserver la cellule de tout dépôt de buée qui l'opacifie, ont fait que nous lui avons préféré la première solution. Engstrom¹⁵ a donné la description d'un réfrigérateur très bien conçu mais qui s'applique surtout bien aux installations semi-fixes.

APPLICATIONS AUX MESURES D'INTENSITÉS LUMINEUSES

Après toutes les réserves que nous avons faites sur les modalités d'utilisation des cellules multiplicateurs d'électrons il reste à s'assurer que cet instrument permet non seulement de détecter mais aussi de mesurer un rayonnement lumineux.

C'est un fait maintenant bien établi que le courant photoélectrique de ces nouvelles cellules est fonction linéaire, dans la limite des erreurs expérimentales, de l'intensité de la lumière monochromatique reçue. Engstrom¹⁴ a fait des mesures depuis un flux lumineux de 10^{-13} lumen, où l'on peut compter les photons, jusqu'à 1 lumen. Le courant débité varie depuis 10^{-12} ampère jusqu'à 45 milliamperes qui se présente comme une valeur de saturation atteinte dès 10^{-3} lumens. En excluant la région de saturation, on peut tenir comme certaine la linéarité de la réponse entre 10^{-13} lumen (10^{-12} ampère) et 10^{-3} lumen (10^{-2}

ampère). Pratiquement la région de travail se situe entre 10^{-10} et 10^{-4} lumen correspondant à des courants de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-3} ampère. Dans cette région la déviation à la loi linéaire ne dépasse pas 3 %.

DESCRIPTION D'UN SPECTROGRAPHE RAMAN À PRISME ET À ENREGISTREMENT DIRECT

L'ensemble comprend trois parties:

- 1) Organe d'illumination.
- 2) Spectrographe.
- 3) Organes récepteurs.

Organe d'illumination

C'est un cylindre vertical à parois internes réfléchissantes de 20 cm de haut et de 60 cm de diamètre. Il est muni d'un waterjacket. Sur la périphérie interne sont montées 6 lampes Philips à vapeur de mercure (H 2000) émettant chacune 2000 lumens spécialement dans le bleu et le vert. Le spectre compris entre le triplet 4358 et la raie vert-chou 4960 Å est relativement assez pur, mais au delà de 4960 Å il présente des raies étrangères au mercure qui rendent difficile l'examen des raies Raman dont le nombre d'onde dépasse 2000, sauf si on utilise, comme nous le faisons des filtres lumineux qui nettoient cette région.

La lumière de chacune des lampes est focalisée au centre du cylindre par 6 lentilles cylindriques (6 cm de diamètre) parcourues par un courant d'eau.

Au centre du cylindre se trouve le tube Raman. C'est un tube de pyrex, de 1 cm de diamètre et de 22 cm de haut, muni d'une chemise qui peut être rempli par un filtre lumineux ou parcourue par un courant d'eau à température constante. Autour du tube se trouvent encore 2 autres cylindres concentriques destinés à recevoir éventuellement, l'un un filtre lumineux et l'autre un courant d'eau froide pour maintenir la température du filtre dans des limites convenables. Les filtres utilisés sont des filtres à éosine et nitrite de soude indiqués par Taboury¹⁶.

Enfin, l'ensemble est parcouru par un violent courant d'air provoqué par un ventilateur. Toutes les précautions prises pour assurer la réfrigération sont nécessaires. L'eau du water-jacket évacue environ 20 grandes calories par minute et le ventilateur à peu près autant moyennant quoi la température, au centre du cylindre, se maintient aux environs de 25° C.

Le tube Raman occupe une position verticale, la lumière diffusée est donc reprise par un miroir à 45° et, par l'intermédiaire d'une lentille, projetée sur la fente du spectrographe.

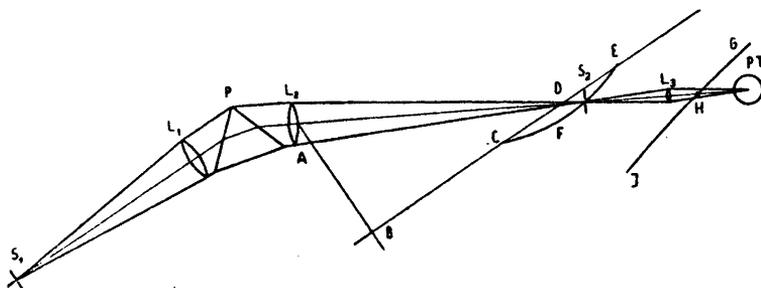


Fig. 1. Schéma de principe du montage d'une cellule dans un spectrographe à prisme.

Spectrographe

C'est un spectrographe Hilger à un seul prisme de verre et d'ouverture assez faible. Sa dispersion dans la région bleue-bleu-vert est d'environ 30 Å par millimètre, mais, concurremment avec cette faible dispersion il possède une bonne luminosité, ce qui permet d'utiliser des fentes d'entrée relativement étroites (1/10 mm).

Il est conçu pour être utilisé avec des plaques photographiques en verre mince, car la courbe focale CFE (fig. 1) n'est pas rectiligne mais présente une nette courbure. Le châssis peut, bien entendu, être facilement enlevé et remis.

Organes récepteurs

Les organes récepteurs sont constitués par tout un ensemble massé autour de la cellule photoélectrique.

Pour des raisons d'encombrement, il n'est pas possible de placer la couche sensible de la cellule sur la courbe focale CFE. On est donc obligé de reprendre le spectre par une fente S_2 suivie d'une lentille L_3 et de la cellule PT. Au fur et à mesure que le point F décrit la courbe focale, il faut, bien entendu, que l'axe optique soit constamment aligné avec le rayon lumineux incident, il faut donc que l'ensemble S_2L_3PT , lorsque le point S_2 se déplace, tourne autour du point A centre de la lentille L_2 d'où l'on peut, en première approximation supposer issus tous les rayons lumineux.

Ceci représente un problème de mécanique difficile à résoudre. Notre solution présente un intérêt général qui nous pousse à en donner une description plus complète.

L'axe optique du système récepteur est matérialisé par deux points D et H. Le point D est le point d'attache d'un écrou qui est assujéti à se déplacer

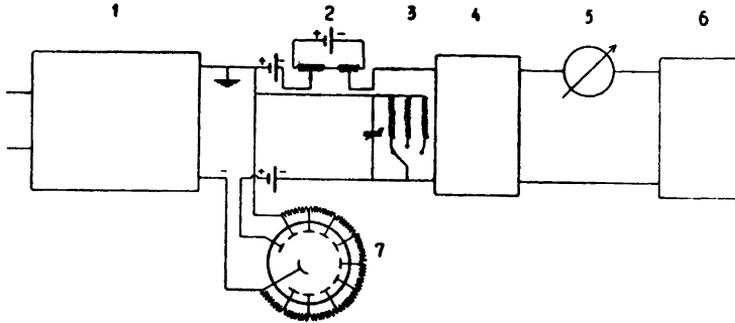


Fig. 2. Schéma de principe du montage électrique d'une cellule multiplicateur d'électrons : (1) stabilisateur de voltage, (2) voltage de compensation, (3) résistances et condensateur d'amortissement, (4) amplificateur, (5) milliampèremètre, (6) enregistreur et (7) cellule.

sur la droite CE matérialisée par une vis. La distance DH étant constante, si D décrit une droite, H décrit la conchoïde de cette droite par rapport au point A, soit la courbe JHG. L'axe optique étant de cette façon toujours dirigé vers le point A il reste à faire décrire à la fente S_2 la courbe focale CFE. Dans ce but, un premier chariot C_1 solidaire de D et de H supporte un deuxième chariot C_2 qui porte la fente S_2 , la lentille L_3 et la cellule PT. C_2 peut glisser sur C_1 dans la direction ADH grâce à un roulement à bille. Un ressort appuie constamment S_2 sur la courbe focale.

L'ensemble doit être réalisé avec grande précision, en particulier, la vis BCE et l'écrou D doivent permettre d'atteindre un mouvement dont la précision soit de l'ordre du 1/100 de millimètre. Les jeux doivent être réduits au minimum car, pour certaines cellules, la surface sensible n'est pas uniforme et un très léger déplacement peut donner de grandes variations dans l'intensité du courant débité.

Alimentation de la cellule. Amplification du courant photoélectrique

Ainsi que nous l'avons déjà dit, la cellule (7) (fig. 2) est alimentée en courant continu stabilisé au 1‰. Le stabilisateur (1) permet de faire varier le voltage depuis 300 volts jusqu' à 2000 volts couvrant largement le domaine d'utilisation de la lampe.

Les courants sont extrêmement faibles, 10^{-9} à 10^{-7} ampère et nécessitent une amplification de 10^6 pour être enregistrés avec facilité.

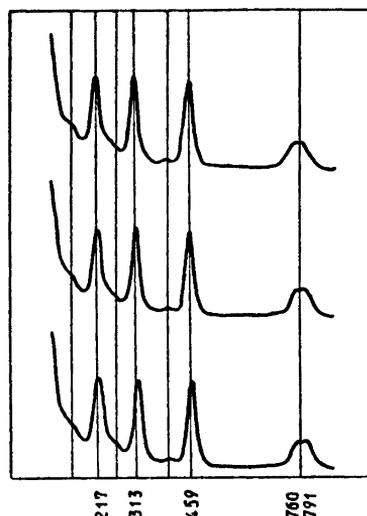


Fig. 3. Spectres Raman du tétrachlorure de carbone.

L'amplificateur (4) que nous utilisons est en réalité un amplificateur de voltage. Le courant à mesurer circule à travers une grande résistance de 2 à 100 mégohms (3) et c'est le voltage résultant qui est repris par un montage dont nous donnerons ultérieurement la description. Ce montage permet de mesurer avec précision un voltage compris entre 0 et 0.9 volt, limites entre lesquelles la réponse est linéaire. Or, si le courant de fond est de l'ordre de 10^{-8} ampère et la résistance utilisée de 10^8 ohms, le voltage du au courant de fond est déjà de 1 volt. Il faut donc, avant tout, compenser ce voltage et ne mesurer que l'excédent.

Cette compensation est produite très simplement (2). Le courant à mesurer circule à travers une grande résistance (3) dont une extrémité est à la terre et l'autre est reliée à l'une des bornes d'entrée de l'amplificateur. L'autre borne est portée à un potentiel voisin grâce à une pile dont l'extrémité négative est à la terre. Un accumulateur (2) permet d'avoir entre les deux bornes un voltage aussi proche que possible de zéro.

Ce dispositif permet entre autre, de traiter la fluorescence, qui est un sérieux inconvénient de la spectrographie Raman, comme un courant de fond et d'obtenir un spectre « pur » avec des substances qui ne donneraient rien sur une plaque photographique.

L'emploi d'une grande résistance rend toute simple l'augmentation de la constante de temps du système grâce à un condensateur placé en parallèle. Comme nous l'avons expliqué, on est alors obligé de réduire la vitesse d'examen du spectre (1 mm par minute).

R e s u l t a t s

Nous nous sommes surtout intéressés aux mesures d'intensités lumineuses et, à titre d'exemple, nous donnons trois enregistrements successifs du spectre Raman du tétrachlorure de carbone (fig. 3), qui montrent que la précision obtenue dans la mesure des intensités atteint facilement 2 %. La présence des raies satellites (excitation par le triplet 4358) est aussi une preuve de la sensibilité de l'appareil.

Notre travail s'oriente maintenant vers l'étude de certains problèmes pour la résolution desquels la mesure des intensités peut présenter un grand intérêt, par exemple, étude des mélanges anormaux, mesures de certaines vitesses de réactions, étude des processus de polymérisation.

R É S U M É

Après avoir donné les principales caractéristiques des cellules multiplificateurs d'électrons, telles qu'elles résultent de la littérature et de notre expérience personnelle, nous avons décrit un spectrographe Raman à prisme utilisant ces cellules comme organe récepteur. L'organe d'illumination est particulièrement puissant, mais nous avons surtout insisté sur le dispositif utilisé pour permettre à la cellule de parcourir toute l'étendue du spectre. Après amplification convenable, les courants photoélectriques, enregistrés sur un voltmètre enregistreur à plume, permettent d'obtenir des spectrogrammes sur lesquels les mesures d'intensités sont possibles à environ 2 % près.

Nous tenons tous deux à remercier le Professeur The Svedberg pour l'intérêt et les facilités de toutes sortes qu'il a mises à notre disposition, l'un de nous désire surtout souligner la généreuse hospitalité qu'il a reçue dans ses laboratoires et l'en remercier ici vivement.

Les conseils de E. Blomgren dans toutes les questions qui touchent l'électronique, nous ont été particulièrement précieux.

BIBLIOGRAPHIE

1. Boettner, E. A., et Brewington, G. R. *J. Optical Soc. Am.* **34** (1944) 330.
2. Diecke, G. H., et Crosswhite, H. M. *J. Optical Soc. Am.* **35** (1945) 471.
3. Saunderson, J. L., Caldecourt, V. J., et Peterson, E. W. *J. Optical Soc. Am.* **35** (1945) 681.
4. Rank, D. H., Pfister, R. J., et Coleman, P. D. *J. Optical Soc. Am.* **32** (1942) 390.
5. Rank, D. H., Pfister, R. J., et Grimm, P. *J. Optical Soc. Am.* **33** (1943) 31.
6. Rank, D. H., et Wiegand, R. V. *J. Optical Soc. Am.* **36** (1946) 325.
7. Rank, D. H., Fenske, N. R., Braun, W. G., Wiegand, R. V., Quiggle, D., et McCormick, R. H. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **19** (1947) 700.

8. Blau, M., et Dreyfus, B. *Rev. Sci. Instruments* **16** (1945) 24.
9. Kron, G. E. *Astrophys. J.* **103** (1946) 324.
10. Whitford, A. E., et Kron, G. E. *Rev. Sci. Instruments* **8** (1937) 78.
11. Marshall, F. H., Coltman, J. W., et Hunter, L. P. *Rev. Sci. Instruments* **18** (1947) 504.
12. Diecke, G. H. *War Production Board, Washington, Research Report No. W-193-PB-32156* May 1 (1945).
13. Chien, J.-Y., et Bender, P. *J. Chem. Phys.* **15** (1947) 376.
14. Engstrom, R. W. *J. Optical Soc. Am.* **37** (1947) 420.
15. Engstrom, R. W. *Rev. Sci. Instruments* **18** (1947) 587.
16. Taboury, F. J. *Bull. soc. chim.* **10** [5] (1943) 205.

Manuscript reçu le 9 Février 1948.