

N 79-19478

TM-75427

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE
DE L'ENSEIGNEMENT TECHNIQUE (E.N.S.E.T.)
61, avenue du Président-Wilson. F 94230 Cachan (France)

APPLICATION DE LA CORRÉLATION INTERFÉRENTIELLE DE SPECTRES A LA DÉTECTION DE POLLUANTS ATMOSPHÉRIQUES

G. FORTUNATO

KEY WORDS :

Interferometry
Correlation
Pollution

MOTS CLÉS :

Interférométrie
Corrélation
Pollution

Application of interferential correlation of spectrum to the detection of atmospheric pollutants

SUMMARY : The double beams interferometers give, in the plane of fringes, the Fourier transform interferogram of the spectral distribution of energy in the source. A. Marechal showed the various possibilities resulting from the access to this interferogram and the application of the mathematical properties of the Fourier transform in particular : Fourier correlation with a reference spectrum, Fourier correlation of derivatives. This technical offers interesting possibilities to routine spectral analysis in chemistry, biology, pollution detection...

In this last domain we have realized a mounting of interferential correlation to detect SO₂. This gas has in the U.V. a quasi periodic absorption spectrum and this has an immediate consequence on the interferogram which has a noticeable contrast (fringes reappearing) for a given value of the optical path difference Δ. Utilizing this property we have realized a very simple device to detect SO₂ : the mounting comprises essentially a birefringent plate which thickness is calculated in order to obtain the characteristic optical path difference of SO₂. This device permits us to study the evolution, in a real case (chimney-stalk) of concentration of SO₂ with a sensibility equal to 30 p.p.m. for a middle concentration equal to 3 000 p.p.m. and with an optical path equal to 14 cm and a time constant equal to 1 s.

RÉSUMÉ : Les interféromètres à deux ondes fournissent, dans le plan des franges, la transformée de Fourier (interférogramme) de la densité spectrale d'énergie de la source. A. Maréchal a montré les différentes possibilités qui résultent de la matérialisation de cet interférogramme dans un plan et des propriétés mathématiques de la transformation de Fourier ; en particulier, cela permet de réaliser des corrélations de spectres et des corrélations de dérivées de spectres. Cette technique offre des possibilités intéressantes dans l'analyse courante en chimie, biochimie, détection de la pollution...

Dans ce dernier domaine nous avons réalisé un corrélateur en vue de la détection du SO₂. Ce gaz présente dans l'ultra-violet au voisinage de 0.3 μ un spectre d'absorption quasi périodique, ce qui se traduit dans l'interférogramme par une recroissance du contraste des franges pour une valeur donnée de la différence de marche Δ. En utilisant cette propriété nous avons réalisé un montage très simple pour la détection du SO₂ : ce montage comprend essentiellement une lame en quartz à faces parallèles et taillée parallèlement à l'axe ; l'épaisseur de cette lame est calculée de façon à obtenir au centre du champ d'interférence la différence de marche caractéristique de l'absorption périodique du SO₂. Ce montage nous a permis d'étudier l'évolution de la concentration du SO₂ dans un cas réel (cheminée d'usine) avec une sensibilité de 30 p.p.m. pour une concentration moyenne de 3 000 p.p.m. et avec un trajet optique de 14 cm et une constante de temps égale à 1 s.

INTRODUCTION

Lorsque l'on recherche la présence d'un composé dans un mélange, il peut être avantageux de faire appel à des techniques spectrométriques. On peut, en particulier, comparer le spectre fourni par un disperser à prismes ou à réseaux avec le spectre connu de la substance recherchée, cette reconnaissance pouvant se faire directement en plaçant dans le plan du spectre un masque dont la transparence représente le spectre recherché, et en analysant le flux émergent de ce

masque. Plutôt que de comparer les spectres eux-mêmes on peut également comparer leur transformée de Fourier. Or, cela est théoriquement simple à réaliser puisque l'on sait qu'un interféromètre à deux ondes fournit un phénomène d'interférences dont l'éclairement est lié à la transformée de Fourier de la répartition spectrale d'énergie de la source qui l'éclaire. Cette technique semble *a priori* plus intéressante que la première car l'on sait depuis les travaux de P. Jacquinot [1] l'avantage que l'on peut retirer de l'utilisation d'interféromètres en spectrométrie, avan-

tage permettant d'obtenir à résolution égale une plus grande luminosité qu'avec les spectromètres à prismes ou à réseaux.

D'autre part, nous montrerons dans cet article qu'en utilisant la transformée de Fourier du spectre on peut réaliser simplement la comparaison non pas de deux spectres mais de leurs dérivées, technique qui semble plus efficace lorsque l'on est en présence de spectres continus. C'est dans cette optique que nous avons réalisé un montage en vue de la détection des polluants atmosphériques, en particulier du dioxyde de soufre par absorption U.V.

I. — CHOIX DE L'INTERFÉROMÈTRE

Il existe de nombreux interféromètres permettant de matérialiser dans un plan la transformée de Fourier de la densité spectrale d'énergie. Si les interféromètres nécessitant une fente d'entrée ne sont pas à retenir du fait de leur très faible luminosité, par contre les interféromètres à partage de luminance peuvent être pris en considération.

— On peut utiliser les interféromètres fournissant des interférences à distance finie, par exemple les franges du coin d'air. Mais, dans ce cas, l'angle solide Ω sous lequel on voit la source supposée à l'infini doit être d'autant plus petit que la différence de marche que l'on veut atteindre est plus grande. En particulier si l'on veut que la variation de différence de marche des vibrations issues des différents points de la source et qui interfèrent en un point où cette différence de marche est égale à Δ n'excède pas $\lambda/4$, Ω doit être tel que

$$2 \cdot \frac{\Delta}{\lambda} \cdot \Omega < \pi.$$

Or, plus les variations de densité spectrale d'énergie $L(\sigma)$ ($\sigma = 1/\lambda$) sont fines, plus il est nécessaire de connaître la transformée de Fourier de $L(\sigma)$ sur un intervalle en Δ grand.

Cependant, pour des problèmes à basse résolution, inférieure à 10^3 , ces interféromètres ne sont pas à écarter et un exemple en sera donné ci-dessous.

— On peut également utiliser les interféromètres à dédoublement transversal par translation et partage de luminance, qui fournissent à l'infini des franges rectilignes dont le contraste est indépendant de l'étendue de la source.

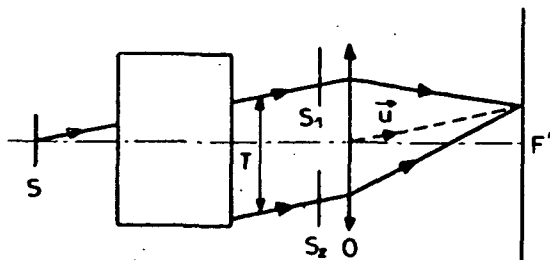


FIG. 1. — Le principe d'un interféromètre à dédoublement transversal.

En effet, considérons un tel interféromètre (figure 1), il donne d'une source S deux images S_1 et S_2 qui se déduisent par une translation T achromatique. Dans ces conditions, tout rayon incident donne naissance à deux rayons émergents parallèles. Les interférences sont localisées à l'infini et la différence de marche des vibrations qui interfèrent dans la direction u , $\Delta = T \cdot u$, est indépendante de l'étendue de la source. On obtient donc, T étant orthogonal à l'axe optique du dispositif, des franges rectilignes de contraste unitaire et très lumineuses dans le plan focal de l'objectif o .

De nombreux auteurs [2, 3] ont mis en œuvre des interféromètres isotropes à dédoublement transversal ; mais, pour des problèmes à basse résolution, les interféromètres biréfringents offrent des solutions intéressantes tant en ce qui concerne la simplicité de réglage que la compacité. Les deux interféromètres que nous avons utilisés ont été mis en œuvre par G. Nomarski dans d'autres montages.

a) Interféromètre à deux Wollastons d'épaisseurs différentes

L'interféromètre comprend deux prismes accolés d'angle θ_1 et θ_2 disposés comme cela est indiqué sur la figure 2. Dans ces conditions, pour que le plan de localisation soit réel, il est nécessaire que l'angle θ_2 du second prisme rencontré par la lumière soit supérieur à l'angle θ_1 du premier ; d'autre part, l'angle que fait ce plan avec la direction moyenne du faisceau lumineux dépend de la différence des angles θ_2 et θ_1 . Nous avons choisi les angles θ_2 et θ_1 égaux respectivement à 40° et 30° de telle sorte que le plan de localisation soit incliné à 45° sur l'axe du système, afin de pouvoir éventuellement utiliser pour le traitement de ces franges une grille par réflexion.

Application numérique : Les deux prismes utilisés ont une section carrée de 40×40 mm, ce qui permet d'obtenir un champ de franges de 40×60 mm avec 10 franges par mm à 0.3μ . Comme nous l'avons dit, ces franges étant localisées à distance finie, il est nécessaire de limiter l'angle solide sous lequel on voit la source à une valeur égale à

$$\Omega = 5 \cdot 10^{-3} \text{ steradian.}$$

L'avantage essentiel de cet interféromètre est sa compacité, alliée à une grande stabilité, puisqu'il est constitué par le bloc rigide des deux Wollastons sans nécessiter l'utilisation d'un objectif.

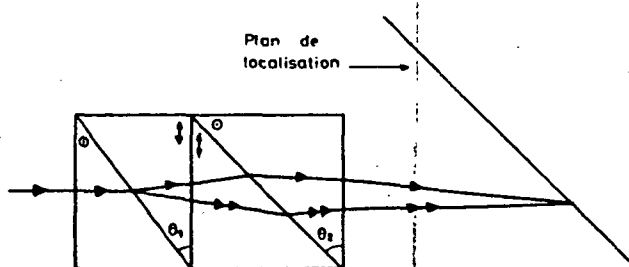


FIG. 2. — Interféromètre à deux Wollastons différents.

b) Interféromètre à deux Wollastons identiques

La disposition relative des deux Wollastons est indiquée sur la figure 3.

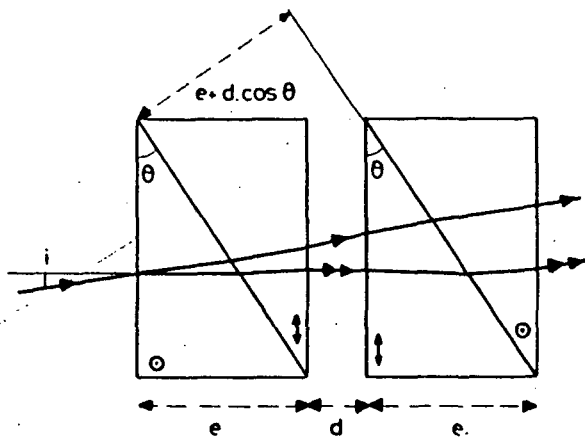


FIG. 3. — Interféromètre à deux Wollastons identiques.

Pour calculer la différence de marche on peut procéder de la façon suivante : une onde plane incidente donne naissance, quelle que soit l'inclinaison i de son vecteur d'onde, à deux ondes planes émergentes parallèles et polarisées perpendiculairement ; on peut décomposer l'ensemble de ces deux Wollastons distants de d en trois lames à faces parallèles :

- une lame d'indice n_0 (ou n) d'épaisseur $2e + d$ (n_0 et n étant les indices correspondant à la direction de propagation dans le milieu) ;
- une lame d'indice n (ou n_0) d'épaisseur $e + d \cdot \cos \theta$ inclinée d'un angle θ sur la direction moyenne ;
- une lame d'épaisseur d d'indice 1.

Pour calculer la différence de marche des vibrations émergentes, on calcule pour chaque vibration se propageant dans les trois lames à faces parallèles décrites ci-dessus la différence de marche par rapport à une vibration qui ne traverserait pas le système.

On trouve ainsi entre les deux vibrations émergentes s'étant propagées dans un plan de section principale des prismes :

$$\Delta = \frac{2 \Delta n}{n_0} \operatorname{tg} \theta (e + d n_0) i - \frac{\Delta n}{2 n_0^2} \operatorname{tg} \theta (e + 4 d n_0) i^2$$

i étant l'angle d'incidence, $\Delta n = n_e - n_0$ la biréfringence, n_0 l'indice ordinaire du cristal, n_e l'indice extraordinaire.

Pour des rayons se propageant dans un plan perpendiculaire au précédent la différence de marche est nulle au 4^e ordre près en prenant comme infiniment petit principal l'angle d'incidence. On n'aura donc pratiquement pas de courbure des franges. Par contre, on se rend compte à partir de l'expression de Δ que le pas des franges ne sera pas constant par suite de la présence du terme en i^2 . Cependant, cela n'est pas un inconvénient lorsque ce montage est utilisé pour réaliser des corrélations de spectres.

Application numérique. Nous avons utilisé deux Wollastons en quartz avec $e = 20$ mm, $\theta = 45^\circ$ et $d = 50$ mm, on obtient, en utilisant comme objectif un doublet de 600 mm de focal, 400 franges sur un champ de 60 mm à $\lambda = 0.3 \mu$.

Dans ces deux montages on doit placer l'interféromètre entre polariseur et analyseur. Si la direction du polariseur est à 45° d'un des axes des Wollastons et si α est l'angle de l'analyseur avec le même axe, l'éclairement des franges est proportionnel à :

$$E = \int L(\sigma) d\sigma + \sin 2\alpha \int L(\sigma) \cos 2\pi\sigma\Delta d\sigma$$

Si l'on fait tourner l'analyseur à la fréquence f , E , que nous appellerons dans la suite interférogramme, est modulé à la fréquence $2f$ avec une amplitude

$$I(\Delta) = \int L(\sigma) \cos 2\pi\sigma\Delta d\sigma$$

qui représente la transformée de Fourier en cosinus de $L(\sigma)$.

II. — TRAITEMENT DE L'INTERFÉROGRAMME

De nombreux auteurs ont proposé des solutions pour le traitement de cet interférogramme. Les plus courantes sont celles qui consistent à faire une analyse harmonique de cet interférogramme en plaçant dans le plan des franges une grille périodique et en faisant varier soit le pas de la grille, soit le dédoublement T de l'interféromètre [3, 4, 5].

D'autres consistent à enregistrer cet interférogramme sur une plaque photographique et à procéder *a posteriori* à la transformation de Fourier de cette répartition en lumière monochromatique [6, 2].

Enfin, A. Barringer [7] a eu l'idée de comparer cet interférogramme à un interférogramme de référence en plaçant dans le plan des franges une grille représentant l'interférogramme de référence. C'est dans cette voie que se sont orientées nos recherches [8] et nous allons montrer qu'en procédant de cette dernière façon on peut obtenir effectivement des informations sur la corrélation de deux spectres et, en poussant un peu plus loin l'analyse faite jusqu'à présent, avoir également des informations sur la corrélation des dérivées de spectres.

a) Corrélation de deux spectres

Supposons que la substance recherchée présente une densité spectrale d'énergie $L_0(\sigma)$, il lui correspond un éclairement dans le plan des franges fournies (par exemple en utilisant un des deux interféromètres biréfringents décrits ci-dessus et dans lequel $\alpha = 45^\circ$) proportionnel à :

$$E = I_0(0) + I_0(\Delta)$$

Si l'on enregistre cet éclairage sur une plaque photographique on obtient après traitement une grille de transparence proportionnelle à

$$\tau = (I_0(0) + I_0(\Delta)) \cdot c(\Delta)$$

$c(\Delta)$ caractérisant le contour de cette grille nous supposons que $c(\Delta)$ est paire : en particulier $c(\Delta) = 0$ si $|\Delta| > \Delta_m$ différence de marche maximum.

Si l'on forme sur cette grille les franges correspondantes à la densité spectrale $L(\sigma)$, c'est-à-dire un éclairage proportionnel à :

$$E = I(0) + \sin 2\alpha l(\Delta) \quad \text{avec} \quad 2\alpha = 2\pi f t$$

le flux émergent de cette grille et capté par un récepteur photoélectrique fournit un signal proportionnel à :

$$S = \langle c(\Delta) \cdot (I_0(0) + I_0(\Delta)) \cdot (I(0) + \sin 2\alpha l(\Delta)) \rangle$$

le symbole $\langle \rangle$ signifiant valeur moyenne sur Δ or $\langle I_0(\Delta) \rangle = 0$ et $\langle l(\Delta) \rangle = 0$, de sorte que la partie modulée de S à la fréquence $2f$ est :

$$s = \langle c(\Delta) \cdot I_0(\Delta) \cdot l(\Delta) \rangle.$$

D'après les propriétés classiques de la transformation de Fourier, si $R(\sigma)$ est la transformée de Fourier (correspondant à $\sigma > 0$) de $c(\Delta) \cdot l(\Delta)$, s est également proportionnel à :

$$s = \langle R(\sigma) \cdot L_0(\sigma) \rangle$$

s est donc proportionnel au centre de la fonction de corrélation de $R(\sigma)$ et $L(\sigma)$.

$R(\sigma)$, transformée de Fourier du produit $c(\Delta) \cdot l(\Delta)$, donc égale au produit de convolution $C(\sigma) \otimes L(\sigma)$, est la réponse du dispositif dans le cas où la grille est périodique de période variable et munie du contour $c(\Delta)$.

$C(\sigma)$ n'est autre que la fonction d'appareil du dispositif fonctionnant en spectromètre. Si la largeur de cette fonction est faible devant les « détails » de la répartition $L(\sigma)$, s représente avec une bonne approximation le centre de la fonction de corrélation de $L(\sigma)$ et de $L_0(\sigma)$.

b) Corrélation des dérivées de deux spectres

On conçoit que si $L(\sigma)$ et $L_0(\sigma)$ fonctions positives ne sont pas toutes les deux nulles dans certains intervalles de σ , s sera également différent de zéro même si $L(\sigma)$ et $L_0(\sigma)$ ne sont pas identiques : c'est le cas, par exemple, de deux spectres d'absorption présentant une région d'absorption commune.

Par contre, les dérivées de $L(\sigma)$ et $L_0(\sigma)$ ne prennent des valeurs importantes que dans des domaines spectraux plus limités et la fonction de corrélation de ces dérivées ne prendra en son centre une valeur appréciable que si ces dérivées $L'(\sigma)$ et $L'_0(\sigma)$ se manifestent simultanément dans le même domaine de σ . Le critère de comparaison des dérivées semble donc plus précis et plus sûr.

Pour réaliser cette comparaison de dérivées on peut mettre à profit des propriétés générales de la transformation de Fourier : en effet si $L_0(\sigma)$ a comme transformée de Fourier $I_0(\Delta)$, $L'_0(\sigma)$ aura comme transformée de Fourier $\Delta I_0(\Delta)$; de même $L'(\sigma)$ aura comme transformée de Fourier $\Delta l(\Delta)$.

Supposons que l'on remplace le contour $c(\Delta)$ utilisé précédemment par le contour $\Delta^2 c(\Delta)$ (ce qui s'obtient simplement en plaçant un cache de forme parabolique contre la grille) le signal détecté présente dans ce cas une amplitude proportionnelle à :

$$s = \langle \Delta^2 \cdot c(\Delta) \cdot I_0(\Delta) \cdot l(\Delta) \rangle$$

or, si la transformée de Fourier de $c(\Delta) \cdot l(\Delta)$ est $R(\sigma)$, celle de $\Delta^2 \cdot c(\Delta) \cdot l(\Delta)$ est la dérivée seconde de $R(\sigma)$, soit $R''(\sigma)$ d'où :

$$s = \langle R''(\sigma) \cdot L_0(\sigma) \rangle$$

ou encore

$$s = \langle R'(\sigma) \cdot L'_0(\sigma) \rangle$$

or $R'(\sigma) = C(\sigma) \otimes L'(\sigma)$: si la largeur de $C(\sigma)$ est petite devant les « détails » de $L'(\sigma)$, s représente le centre de la fonction de corrélation des dérivées de $L(\sigma)$ et de $L_0(\sigma)$ ce qui était le but recherché.

On pourrait envisager la corrélation de dérivées d'ordre supérieur en utilisant le même procédé.

On peut remarquer que dans ce principe on atténue les franges centrales qui n'apportent aucune information précise au profit des domaines marginaux de l'interférogramme qui contiennent des informations sur les variations plus fines de $L_0(\sigma)$ et de $L(\sigma)$.

III. — APPLICATION A UN CAS PARTICULIER : DÉTECTION DU DIOXYDE DE SOUFRE

Nous avons choisi cet exemple car la détection du dioxyde de soufre est très importante dans les problèmes de pollution atmosphérique. Sa détection précise présente également un grand intérêt dans toute chaîne de désulfuration, afin d'augmenter le rendement de la chaîne, et par voie de conséquence de diminuer la pollution atmosphérique émise par celle-ci.

a) Spectre d'absorption du dioxyde de soufre SO_2

Le SO_2 présente dans l'ultra-violet trois régions d'absorption, respectivement entre 0.190 μ et 0.230 μ , 0.250 μ et 0.320 μ et enfin entre 0.340 μ et 0.390 μ . Dans la première bande, l'absorption maximum est environ dix fois plus forte que dans la deuxième et 3.10⁴ fois plus importante que dans la troisième. Nous avons, quant à nous, exploité la deuxième bande pour des questions de transparence de matériau, essentiellement celle des polaroïds utilisés dans les interféromètres biréfringents.

Dans cette bande, entre 0,250 μ et 0,320 μ , le dioxyde de soufre présente un spectre d'absorption représenté sur la figure 4. L'aspect périodique de ce spectre d'absorption s'interprète bien en étudiant les transitions électroniques et vibrationnelles de la molécule de SO₂. Des études théoriques [9] ont montré que les nombres d'onde de la structure fine de la bande d'absorption suivaient la loi :

$$\sigma = 29\,622 + 764 v'_1 + 317.5 v'_2 + 813 v'_3 \quad (1)$$

σ est exprimé en cm^{-1} et $v'_1 v'_2 v'_3$ sont des nombres entiers quelconques.

J. Poustis [10] a montré qu'il y avait une très bonne corrélation entre les nombres d'onde calculés à partir de cette loi et les résultats expérimentaux.

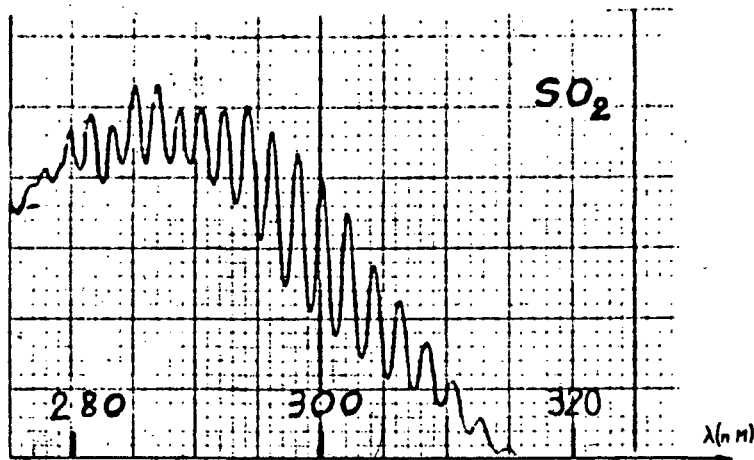


FIG. 4. — Le spectre d'absorption de SO₂ dans la bande de 0,3 μ .

b) Interférogramme relatif à l'absorption de SO₂

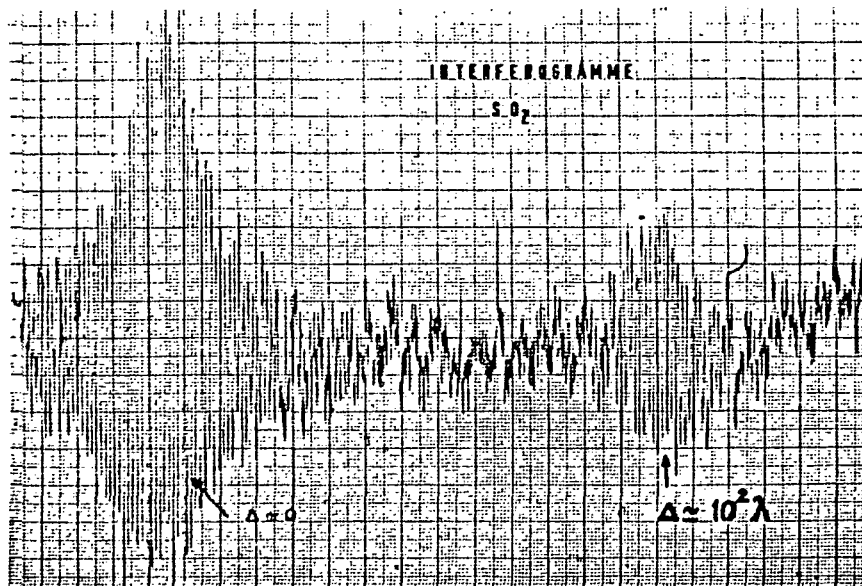


FIG. 5. — Densitogramme de l'enregistrement de l'interférogramme du spectre d'absorption du SO₂ obtenu avec l'interféromètre à deux Wollastons différents.

La figure 5 représente cet interférogamme qui a été obtenu en utilisant l'interféromètre à deux Wollastons d'épaisseurs différentes éclairé par une lampe au xénon munie d'un filtre laissant passer la deuxième bande d'absorption et en présence d'une cuve contenant du SO_2 placée devant l'interféromètre.

On note sur cet interférogamme des franges au voisinage de $\Delta = 0$ et des franges au voisinage de l'ordre d'interférence $\Delta_0/\lambda \approx 106$.

L'explication théorique de cet interférogamme est simple. En effet, supposons que la transparence de la cuve contenant le SO_2 soit parfaitement sinusoïdale en fonction de σ , c'est-à-dire de la forme :

$$t(\sigma) = t_0 \left(1 + \cos 2\pi \frac{\sigma}{\Delta\sigma} \right).$$

$L_0(\sigma)$ étant la densité spectrale d'énergie émise par la source, la partie modulée de l'interférogamme sera

$$I_0(\Delta) = \int L_0(\sigma) t(\sigma) \cos 2\pi\sigma\Delta \, d\sigma.$$

soit

$$I_0(\Delta) = t_0 \int L_0(\sigma) \cos 2\pi\sigma\Delta \, d\sigma + \frac{t_0}{2} \int L_0(\sigma) \cos 2\pi \left(\Delta \pm \frac{1}{\Delta\sigma} \right) \sigma \, d\sigma$$

c'est-à-dire

$$I_0(\Delta) = I_1(\Delta) + \frac{1}{2} I_2 \left(\Delta \pm \frac{1}{\Delta\sigma} \right)$$

l'interférogamme en l'absence de SO_2 est $I_1(\Delta)$ (au coefficient t_0 près). En présence de SO_2 , il s'y ajoute 2 termes centrés en $\Delta_0 = \pm 1/\Delta\sigma$ identiques aux précédents (au coefficient $1/2$ près).

Dans la mesure où la largeur spectrale de $L_0(\sigma)$ est grande devant la périodicité $\Delta\sigma$, $I_1(\Delta)$ est pratiquement nul pour $\Delta = \pm 1/\Delta\sigma$ et la présence des termes

$I_2 \left(\Delta \pm \frac{1}{\Delta\sigma} \right)$ caractérise bien une recroissance du contraste des franges pour les différences de marche $\Delta_0 = \pm 1/\Delta\sigma$ soit pour l'ordre d'interférence :

$$\frac{\Delta_0}{\lambda_0} = \pm \frac{\lambda_0}{\Delta\lambda}$$

$\Delta\lambda$ étant la périodicité en longueur d'onde et λ_0 la longueur d'onde moyenne de la bande d'absorption.

Dans le cas du dioxyde de soufre, si l'on considère le spectre d'absorption entre 0.280μ et 0.310μ on a :

$$\Delta\lambda \approx 20 \text{ \AA} \quad \lambda_0 = 0.295 \mu.$$

On doit donc trouver une recroissance des franges au voisinage de l'ordre d'interférence :

$$\frac{\Delta_0}{\lambda_0} \approx 147.$$

Or, sur l'enregistrement de l'interférogamme nous trouvons une recroissance des franges au voisinage de l'ordre 106. Il faut remarquer que dans le calcul précédent nous avons supposé que Δ était indépendante de la longueur d'onde. Dans le cas où l'interféromètre est composé de deux Wollastons d'épaisseurs différentes, Δ est proportionnelle à la biréfringence Δn du cristal qui est fonction de la longueur d'onde. Il faut donc en tenir compte et l'on aura, dans ces conditions, une recroissance des franges pour une différence de marche Δ_0 telle que $\sigma \left(\Delta \pm \frac{1}{\Delta\sigma} \right)$ est stationnaire lorsque σ varie, condition que l'on peut traduire par :

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \sigma \left(\Delta \pm \frac{1}{\Delta\sigma} \right) = 0.$$

Soit

$$\Delta_0 \pm \frac{1}{\Delta\sigma} + \sigma_0 \frac{\Delta_0}{\Delta n} \frac{\partial \Delta n}{\partial \sigma} = 0$$

or, pour

$$\begin{aligned} \lambda &= 0.280 \mu & \Delta n &= 0.010 51 \\ \lambda &= 0.310 \mu & \Delta n &= 0.010 18 \end{aligned}$$

en supposant qu'entre ces deux longueurs d'onde Δn varie linéairement on trouve

$$\frac{\sigma}{\Delta n} \frac{\partial \Delta n}{\partial \sigma} = 0.324$$

d'où

$$\frac{\Delta_0}{\lambda_0} \approx 111$$

ce qui est bien conforme à la mesure que l'on peut effectuer sur la figure 5.

c) Principe d'un corrélateur adapté à la détection du SO_2

Si l'on voulait utiliser comme grille corrélatrice la grille décrite ci-dessus et dont la transparence est représentée sur la figure 5, on utiliserait très mal le flux lumineux délivré par l'interféromètre. En effet on obtiendrait un signal dû :

1) aux franges centrales qui occupent un domaine de l'ordre de quelques millimètres mais dont l'existence est indépendante de la présence de SO_2 devant l'interféromètre :

2) aux franges situées au voisinage de l'ordre d'interférence 10^2 qui, elles, sont spécifiques de la présence de SO_2 .

On remarque donc que, à l'aide d'un cache parabolique, on élimine la partie centrale des franges pour ne laisser passer que les franges dues à la présence de SO_2 devant l'appareil. On constate donc sur cet exemple particulier le bénéfice que l'on peut retirer de la corrélation des dérivées de spectres dans le cas de spectres continus.

Il n'empêche que même en présence de ce cache on utiliserait très mal le flux lumineux émergent de l'interféromètre, les franges dues au SO₂ occupant une très faible surface de la grille.

Il est donc nécessaire d'adapter l'interféromètre afin de n'obtenir, sur l'ensemble du champ d'interférence, que les franges voisines de la différence de marche caractéristique du gaz.

Pour cela, il suffit d'une part d'amener au centre du champ la frange correspondant à cette différence de marche, et d'autre part d'augmenter l'interfrange afin que dans le champ de l'interféromètre on n'ait que quelques franges dont le nombre est fonction de la largeur de la bande d'absorption.

Nous sommes ainsi conduits à un montage dont le principe est représenté sur la figure 6. Ce montage comprend :

- un interféromètre biréfringent (par exemple constitué de deux Wollastons identiques) placé entre un polariseur et un analyseur tournant à la fréquence f .

- un objectif o dans le plan focal duquel on place une grille dont le pas p est égal à l'interfrange correspondant à la longueur d'onde moyenne de la bande d'absorption considérée.

- un détecteur photoélectrique qui capte le flux émergent de la grille, la tension délivrée par ce détecteur étant analysée par un détecteur synchrone.

- une lame L de quartz à faces parallèles d'épaisseur e_0 taillée parallèlement à l'axe, son axe étant parallèle à l'un des axes des Wollastons.

Cette lame a pour effet de déphaser les deux vibrations transmises par l'interféromètre de la quantité :

$$\varphi = \frac{2 \pi e_0 \Delta n}{\lambda_0}$$

Si e_0 est telle que $e_0 \Delta n = 106 \lambda_0$ on localise au centre du champ d'interférence, les franges dues à l'absorption de SO₂. En prenant $\lambda_0 = 0.295 \mu$ et $\Delta n = 10^{-2}$ on est conduit à une épaisseur e_0 égale à 3.12 mm, donc facilement réalisable.

D'autre part, le nombre de franges nécessaires est, comme nous l'avons dit, fonction de la largeur de la bande d'absorption, soit dans le cas présent de l'ordre d'une dizaine, ce qui peut être obtenu dans le montage décrit ci-dessus en prenant deux Wollastons identiques

accollés de 20 × 20 mm de section et d'une épaisseur égale environ à 7 mm.

On peut remarquer que l'on utilise bien ainsi les caractéristiques du spectre d'absorption de SO₂ :

- La différence de marche Δn au voisinage de laquelle on se place, caractérise la structure fine du spectre.

- La grille associée à l'interféromètre caractérise quant à elle, du fait de la dimension de son pas, la longueur d'onde moyenne de ce spectre d'absorption.

Il est cependant nécessaire de disposer dans le montage un filtre interférentiel dont la bande passante coïncide au mieux avec la bande d'absorption de SO₂ considérée, afin d'éliminer la partie du spectre de la source extérieure à cette bande d'absorption et qui n'apporte que du bruit lors de la détection.

On peut se demander alors s'il n'est pas surabondant d'utiliser à la fois la grille associée à l'interféromètre et ce filtre interférentiel.

En effet, supposons que l'on utilise le montage de la figure 7 qui diffère du montage précédent uniquement par le fait que l'on a supprimé l'interféromètre et la grille, on peut dire aussi que l'on a fait tendre l'épaisseur des deux Wollastons vers zéro, donc l'interfrange vers l'infini, et que l'on a ainsi une différence de marche égale à $e_0 \Delta n$ constante sur l'ensemble du champ, la grille n'étant plus nécessaire dans ces conditions.

En fait, cela n'est pas rigoureusement exact, car on sait qu'avec ce montage on obtient à l'infini des franges de forme hyperbolique, avec une différence de marche en chaque point $M(x, y)$ du plan focal égale à :

$$\Delta = e_0 \Delta n \left[1 + \frac{1}{2 n_0} \left(\frac{y^2}{n_c} - \frac{x^2}{n_0} \right) \frac{1}{F^2} \right]$$

La différence de marche au centre est bien égale à $e_0 \Delta n$. Si l'on cherche un domaine dans lequel cette différence de marche varie en valeur absolue de moins de $\lambda/4$ on trouve le domaine représenté sur la figure 8 limité par les deux hyperboles d'équations (en prenant $n_c \approx n_0$) :

$$\frac{e_0 \Delta n}{2 n_0^2 F^2} (x^2 - y^2) = \pm \lambda/4$$

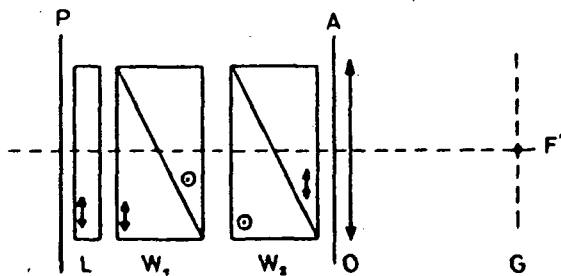


FIG. 6. — Le principe d'un corrélateur pour la détection de SO₂ utilisant deux Wollastons identiques, une grille et une lame en quartz à faces parallèles.

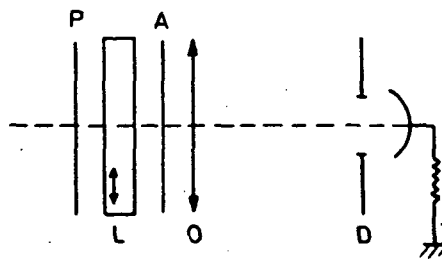


FIG. 7. — Le principe d'un corrélateur pour la détection de SO₂ utilisant une simple lame en quartz à faces parallèles et un filtre interférentiel.

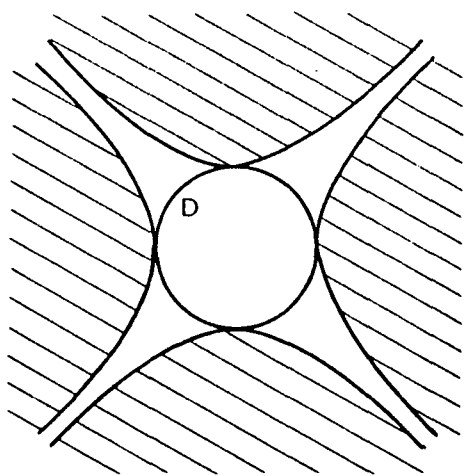


FIG. 8.

cela reste *a fortiori* vérifié à l'intérieur du diagramme de contour D de rayon ρ tel que :

$$\left(\frac{\rho}{F}\right)^2 = \frac{n_0^2 \lambda}{2 e_0 \Delta n}$$

avec

$$\frac{e_0 \Delta n}{\lambda} \approx 106$$

d'où

$$\frac{\rho}{F} \approx 10^{-1}$$

Dans l'application qui nous intéresse cela permettra d'obtenir une étendue de faisceau suffisante.

Cependant si l'on veut augmenter cette étendue, on pourra remplacer le diaphragme D par une grille représentant les franges hyperboliques fournies par la lame d'épaisseur e_0 , éclairée par la longueur d'onde moyenne λ_0 du spectre d'absorption considéré.

A l'aide de ce montage, on obtiendra bien un signal, en présence de SO_2 devant le dispositif, avec une modulation maximum si $e_0 \Delta n = K \lambda_0$, K nombre entier voisin de 106, λ_0 longueur d'onde moyenne de la bande d'absorption.

Mais peut-on avoir avec ce montage un signal en l'absence de SO_2 ? Pour cela, compte tenu que l'on utilise une source présentant un spectre d'émission continu dans la bande passante utilisée (lampe au xénon, lampe au deutérium, lampe quartz iode) il faudrait qu'il existe un autre gaz présentant dans le même domaine spectral une périodicité d'absorption voisine de celle du SO_2 . Or, une étude systématique faite par J. Poustis a montré que ce n'était pas le cas des gaz susceptibles d'être présents en même temps que le SO_2 (NO , H_2S , H_2O , etc...).

On dispose donc avec ce dernier montage extrêmement simple et qui dérive de l'étude générale de la corrélation de spectres et de dérivées de spectres par interférométrie, d'un moyen spécifique de détection du dioxyde de soufre.

d) Etude du rapport signal sur bruit de cette méthode

Le flux tombant sur le récepteur est la somme de deux termes : un flux Φ_0 indépendant de la structure fine d'absorption du gaz considéré, et le flux Φ modulé à la fréquence $2f$ qui dépend de cette structure fine : le rapport signal sur bruit est alors, dans le cas où le bruit du récepteur est négligeable, proportionnel à $\Phi/\sqrt{\Phi_0}$. Si nous effectuons la même étude à l'aide d'un spectromètre à réseau, en plaçant dans le plan du spectre une grille périodique qui correspond à la périodicité de ce gaz, et en faisant vibrer cette grille, on obtient également un flux non modulé ϕ_0 indépendant de la structure fine du gaz, et un flux ϕ qui en est fonction. Les bandes spectrales étant les mêmes dans les deux cas, les rapports des flux Φ/ϕ et Φ_0/ϕ_0 sont proportionnels au rapport des étendues utilisables dans ces deux types de corrélateur. Or, toutes choses étant égales par ailleurs, on sait qu'un interféromètre à partage de luminance permet d'obtenir à résolution égale un gain d'étendue G important (de l'ordre de 100) par rapport à un spectromètre à fentes, si bien que le gain en rapport signal sur bruit du corrélateur interférentiel par rapport au corrélateur utilisant un spectromètre classique à fentes sera dans le cas qui nous intéresse égal à \sqrt{G} .

En plus des avantages qui ont été mis en évidence en ce qui concerne la spécificité pour un gaz tel que le SO_2 , ce montage présente donc un avantage fondamental en ce qui concerne le gain obtenu en rapport signal sur bruit par rapport à un spectromètre corrélateur à fente.

IV. — RÉALISATION PRATIQUE ET RÉSULTATS

a) Plan du prototype

Le prototype que nous avons réalisé présente les caractéristiques suivantes (figure 9) :

Un objectif σ_1 (non représenté) en silice de 200 mm de focale et 40 mm de diamètre forme l'image de la source sur la lame L de 3.12 mm d'épaisseur moyenne, dont une des parties peut être translaturée afin d'ajuster son épaisseur pour obtenir à l'intérieur du diaphragme D un maximum d'éclairement en présence de SO_2 devant le détecteur : la partie fixe de la lame a une section de 20 x 20 mm. Les autres composants sont tout à fait classiques : on distingue un polaroïd U.V. (P) fixe dont la direction est à 45° de l'axe de la lame, un filtre F de bande passante 0.280 μ à 0.310 μ , un polaroïd (A) tournant à la vitesse de 600 t/mn, un objectif (σ_2) en silice de 50 mm de focale et 30 mm de diamètre dans le plan focal duquel est disposé un diaphragme de 10 mm de diamètre : le récepteur est un photomultiplicateur Hamamatsu I.P. 28, dont le signal de sortie modulé (en présence de SO_2) à la fréquence de 20 Hz est traité par un détecteur synchrone classique.

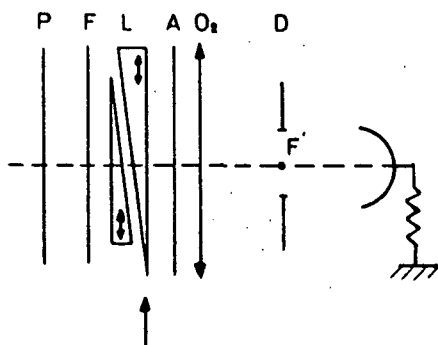


FIG. 9. — Le schéma du prototype réalisé pour la détection du SO₂.

b) Premiers essais en laboratoire

Nous avons tout d'abord vérifié qu'en présence de SO₂ entre la source et l'appareil nous avons bien apparition d'un signal au voisinage d'une différence de marche correspondant à l'épaisseur moyenne de la lame. Ce que confirme la figure 10, obtenue lorsque, pour une concentration donnée de SO₂, on fait varier l'épaisseur de la lame de façon continue en translatant la partie mobile de celle-ci.

Cette expérience permet de déterminer et de fixer l'épaisseur optimale de la lame, cette épaisseur correspondant au signal maximum en présence de SO₂.

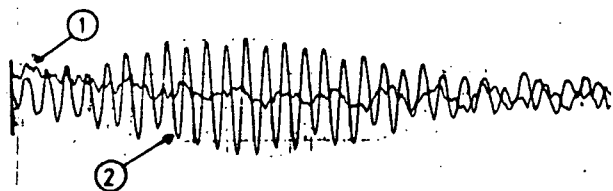


FIG. 10. — L'interférogramme du SO₂ : courbe 1 sans SO₂, courbe 2 avec SO₂.

Ce réglage étant effectué, la courbe d'étalonnage (figure 11) du détecteur a été réalisée en utilisant une cuve de 14 cm de trajet optique, maintenue à une température de 408 K, c'est-à-dire dans les conditions où ont été effectuées les mesures sur une chaîne à soufre, mesures qui seront décrites ci-dessous. Dans cette cuve circule de façon continue un mélange connu de SO₂ et d'air et l'on repère la concentration de SO₂ en p.p.m. volume, c'est-à-dire par le rapport des volumes de SO₂ et d'air en partie par million :

$$\text{une p.p.m. de SO}_2 = \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ de SO}_2}{1 \text{ m}^3 \text{ d'air}}$$

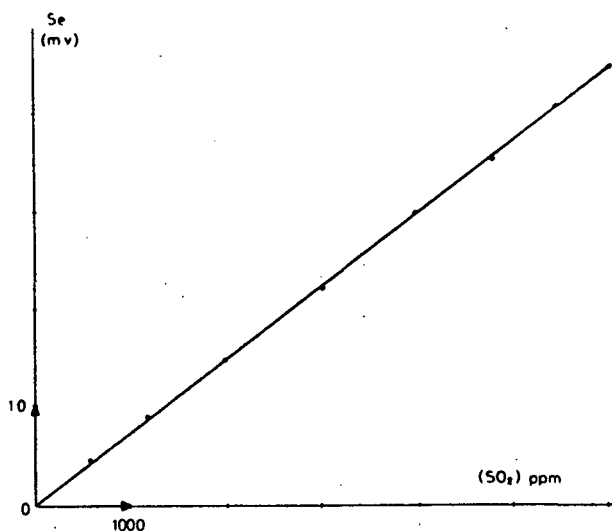


FIG. 11. — Courbe d'étalonnage du prototype : en ordonnées la tension d'entrée du détecteur synchrone pour une tension continue égale à 1 volt.

c) Mesures de la concentration de SO₂ dans les effluents de sortie d'une chaîne à soufre

Ces mesures ont été effectuées dans le cadre d'un contrat de recherche du comité scientifique Pollution atmosphérique du Ministère de la Culture et de l'Environnement.

Elles ont été effectuées sur les effluents de sortie d'une chaîne à soufre pilote de la Société Nationale Elf-Aquitaine du centre de Lacq avec la collaboration de G. Bonometti, G. Desgrandchamps, J. Poustis et N. Wolffer.

Les mesures obtenues à l'aide de notre détecteur ont été comparées aux résultats fournis par la méthode employée jusque-là sur la chaîne, méthode utilisant la chromatographie en phase gazeuse. Des mesures effectuées durant plusieurs jours montrent (figure 12) que les résultats fournis par les deux méthodes sont tout à fait comparables.

D'autre part, l'expérimentation qui se poursuit depuis plusieurs mois à Lacq a permis d'apprécier les qualités propres de ce montage, en particulier sa fiabilité et sa spécificité : sa réponse est indépendante de la présence d'autres gaz, des poussières présentes dans l'effluent de même que des dépôts inévitables de substances telles que le soufre sur les faces de la cuve de mesure.

De plus, ce montage présente dans ces mesures de pollution à l'émission un avantage important par rapport à la méthode chromatographique : son temps de réponse est beaucoup plus court (de l'ordre de la seconde) alors que par chromatographie la mesure ne peut être que séquentielle avec un résultat toutes les cinq minutes environ, ce qui permet d'envisager une meilleure régulation des chaînes à soufre.

CONCLUSION

Nous avons mis en évidence les principes généraux de corrélation de spectres et de dérivées de spectres en utilisant la transformée de Fourier de la densité spectrale d'énergie d'une source éclairant un interféromètre à deux voies et à dédoublement transversal par partage de luminance. Dans cette technique de corrélation l'emploi d'un tel interféromètre présente l'avantage, par rapport à un spectromètre à fentes, d'une plus grande luminosité. Cependant, l'exemple de corrélation que nous avons traité nous montre qu'il est nécessaire d'adapter le corrélateur au cas particulier considéré, en vue d'obtenir le meilleur gain en rapport signal sur bruit. Dans le cas de la

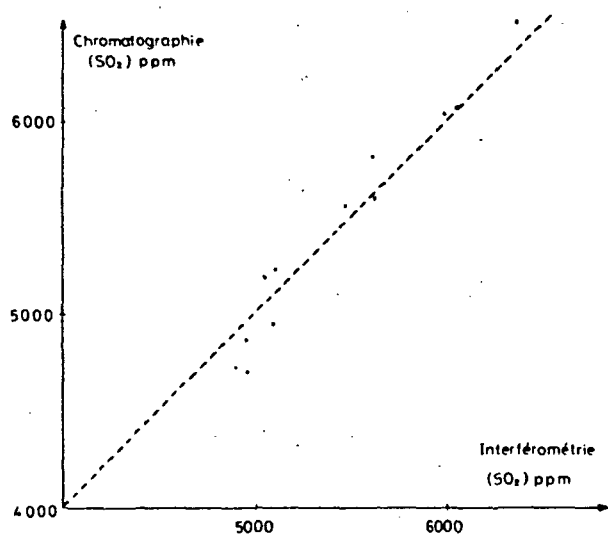


FIG. 12. — Comparaison des résultats fournis par le corrélateur et le chromatographe.

détection du dioxyde de soufre, nous avons abouti à un montage très simple et susceptible d'applications industrielles intéressantes.

Ce montage peut être utilisé chaque fois que la substance à analyser présente un spectre d'absorption quasi périodique: c'est en particulier souvent le cas des spectres d'absorption des gaz, et un montage identique à celui décrit pour le dioxyde de soufre s'est avéré efficace pour la détection des oxydes d'azote.

* * *

BIBLIOGRAPHIE

- [1] JACQUINOT (P.). — *J. opt. Soc. Amer.*, 1954, *44*, 761-765.
- [2] LOWENTHAL (S.) et al. — *C. R. Acad. Sci.*, 1969, *268*, 1481.
- [3] PRAT (R.). — *Opt. Acta*, 1971, *18*, 213.
- [4] FORTUNATO (G.), MARÉCHAL (A.). — *C. R. Acad. Sci., B.* 1972, *274*, 931.
- [5] FORTUNATO (G.). — *Thèse*, Orsay, 1976.
- [6] STOKES (G. W.), FUNKHOUSER (A. T.). — *Phys. Letters*, 1965, *16*, 272.
- [7] BARRINGER (A. R.). — *Ninth conference Air pollution*, Pasadena, 1968.
- [8] MARÉCHAL (A.), FORTUNATO (G.). — *C. R. Acad. Sci., B.* 1973, *527*, 276.
- [9] HERZBERG (G.). — *Electronic Spectra and Electronic structure of polyatomic molecules*, D. Van Nostrand 1967 (3).
- [10] POUSTIS (J.). — *Thèse*, Rennes, 1978.

REMERCIEMENTS : Je suis très reconnaissant aux personnels du bureau d'études et des ateliers de l'*Institut d'Optique* qui ont réalisé le prototype décrit. Je remercie très vivement les chercheurs de la Société *Elf-Aquitaine* à Lacq grâce à qui ce prototype a pu être expérimenté sur un site réel. Je remercie également M. DETAILLE pour les discussions fructueuses que j'ai eues avec lui.

J'exprime ma gratitude à M. le Pr. A. MARÉCHAL, Directeur Général de l'*Institut d'Optique* qui m'a prodigué ses conseils et ses encouragements tout au long de ce travail.

(Manuscrit reçu le 22 mai 1978.)