G. Fortunato *
A. Maréchal**
A. Galais**
D. Laurent*

Une nouvelle technique interférentielle de détection des petites molécules en phase gazeuse

Les méthodes de reconnaissance de petites molécules par leurs spectres d'absorption sont le plus souvent basées sur des principes de spectrographie classique : dispersion géométrique de la lumière ou encore balayage du spectre par laser accordable. La spectrographie par transformation de Fourier offre également des possibilités, mais on peut la simplifier beaucoup si l'on exploite le fait que les raies d'absorption des petites molécules sont le plus souvent régulièrement espacées dans le spectre, ce qui donne à ce dernier un caractère périodique : c'est le cas de nombreux spectres dans l'ultraviolet, dus à une transition électronique accompagnée d'une transition de vibration ainsi que dans l'infrarouge où l'on rencontre souvent une transition de vibration accompagnée d'une transition de rotation (spectre rovibronique).

I. Le principe

Nous avons cherché à réaliser un appareil détecteur de faibles concentrations de petites molécules, par exemple pour la détection de la pollution atmosphérique (détection de SO_2, NO, NO_2, HCl...).

Les qualités requises sont principalement :

– absence d'"interférences" (au sens chimique) ; pour éviter toute confusion, nous parlerons plutôt de sélectivité ;

– grande sensibilité ;

– fiabilité, simplicité...

Les méthodes interférentielles fournissent une solution particulièrement intéressante ; le problème peut être formulé ainsi : lorsque la concentration est faible le spectre global obtenu peut être considéré comme la somme algébrique :

– du spectre S_o continu de la source utilisée ;

– d'un ensemble de signaux négatifs S_1 (σ) traduisant l'absorption moléculaire égal au produit du spectre d'absorption moléculaire A (σ), de la concentration et du trajet optique l : $A(\sigma) \times c \times l$.

Pour isoler et exploiter le faible spectre S_1 qui contient toutes les informations intéressantes, on remarque que son caractère périodique incite à examiner sa transformée de Fourier, c'est-à-dire l'interférogramme I(△) ou plus exactement la partie variable de cet interférogramme, $i(\triangle) = I(\triangle) - I_o$: on prévoit ainsi que i(△) doit avoir une amplitude appréciable pour une valeur de △ voisine de la valeur $\triangle_o = \frac{1}{s}$ si s est la distance entre les diverses composantes de S_1 (σ) (fig. 1), alors que la transformée de Fourier de S_o (σ) n'a d'amplitude appréciable que pour les très faibles valeurs de △ : on peut ainsi séparer S_1 (σ) du spectre continu S_o.

L'interférogramme typique de la lumière transmise en présence d'une petite molécule se présente comme l'indique la figure 2 :

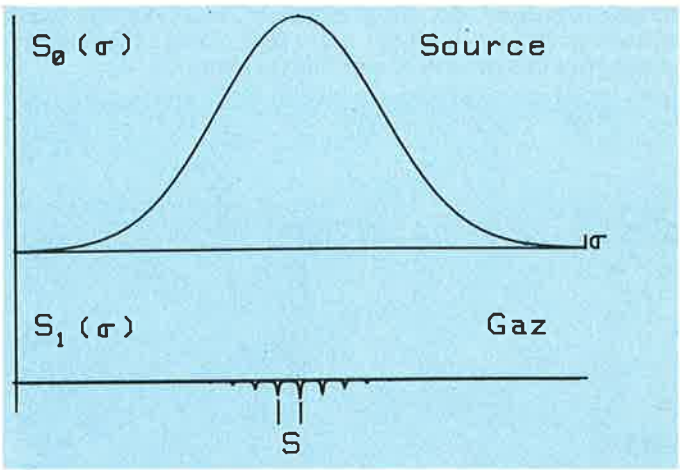

FIGURE 1. - *Composantes de la lumière transmise.*

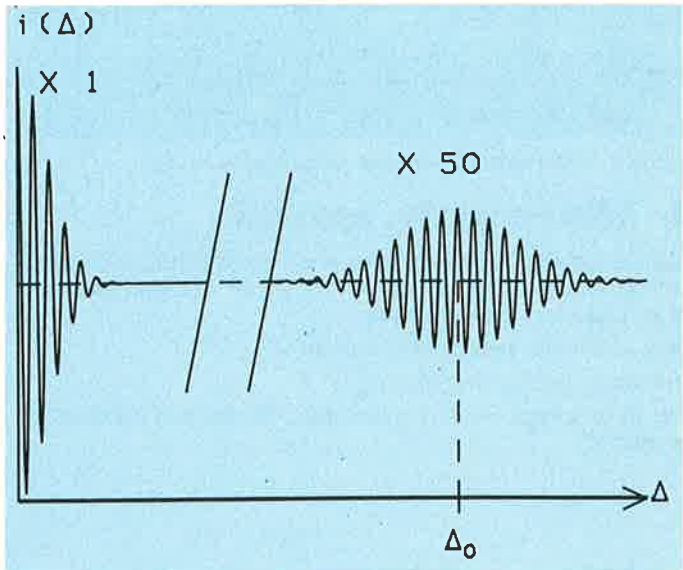

FIGURE 2. - *Réapparition de i (△) pour △ ≃ △o.*

* *ELF.*
** *IOTA.*

i(△) a une amplitude appréciable pour les faibles valeurs de △, puis disparaît pendant un long intervalle et ne reparaît qu'aux alentours de $\triangle = \triangle_o$; dans ces conditions, les informations principales concernant la présence de la molécule recherchée sont très localisées au voisinage de $\triangle_o$.

L'interprétation physique de cette propriété de la différence de marche $\triangle_o$ est d'ailleurs simple : un calcul élémentaire montre que si $\triangle_o$ est égal à un nombre entier de longueurs d'ondes pour l'une des raies (maximum interférentiel), il en va de même pour les autres raies : l'état interférentiel est alors le même pour toutes les raies d'absorption et leurs contributions s'ajoutent : on obtient un effet coopératif entre toutes les composantes de la bande d'absorption, à condition qu'elles soient régulièrement espacées en fonction de σ (dans le cas de la détection des spectres Raman, une suggestion analogue a été faite par Barrett pour l'exploitation des franges à ondes multiples de Perot Fabry).

Dans ces conditions, on peut utiliser, pour mettre en évidence une molécule :

– la différence de marche caractéristique $\triangle_o$ pour laquelle les interférences ont une amplitude appréciable, du fait de l'effet coopératif que l'on obtient entre les diverses raies d'absorption ;

– la longueur d'onde moyenne de la bande d'absorption.

Le critère de reconnaissance présente dans ces conditions *deux dimensions* (λ, $\triangle_o$) au lieu d'une seule en spectrométrie, ce qui diminue notablement les risques d'erreur. La figure 3 précise les positions respectives des divers domaines concernant quelques molécules polluantes très fréquentes : ceux-ci sont suffisamment distincts pour espérer obtenir une bonne sélectivité.

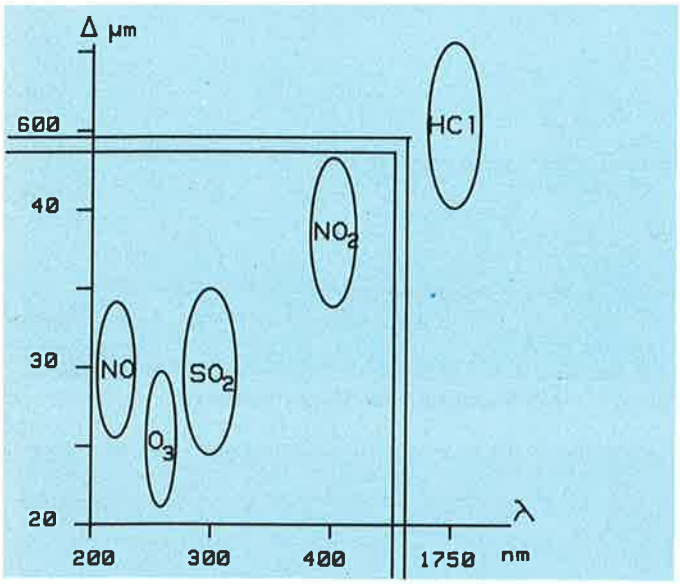

FIGURE 3. - *Domaines spécifiques dans le plan* λ, $\triangle_o$.

II. Mise en œuvre, appareil

Pour des raisons d'ordre pratique, on a choisi d'utiliser les interférences en lumière polarisée ; le schéma de base est représenté sur la figure 4 où l'on remarque :

– une source de rayonnement continu S_o ;

– une veine gazeuse à analyser S_1 ;

– un filtre à large bande F permettant d'isoler une bande d'absorption ;

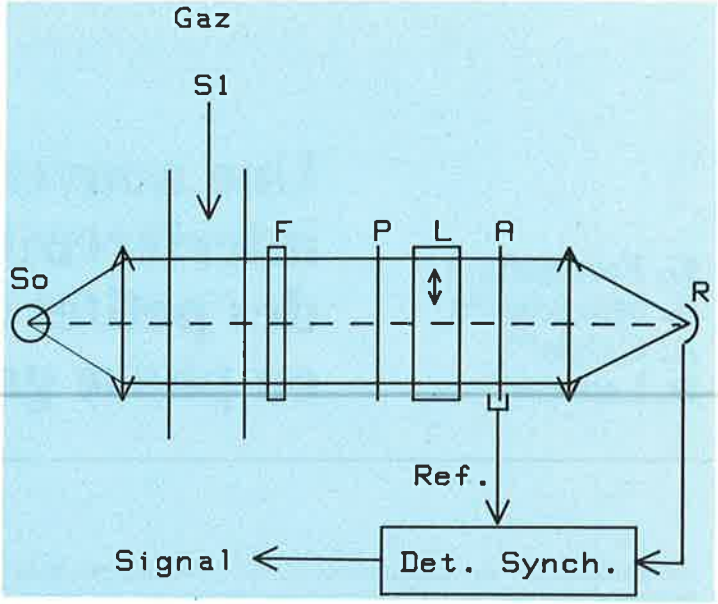

FIGURE 4. - *Détecteur interférentiel.*

– un dispositif interférentiel comprenant principalement une lame biréfringente L taillée à une épaisseur convenable pour qu'elle introduise la différence de marche $\triangle_o$. Elle est précédée d'un polariseur P, suivie d'un analyseur A ;

– un récepteur R produisant un courant qui est ensuite traité par détection synchrone, le signal de référence étant fourni par la rotation de l'analyseur (ou du polariseur).

On peut bien entendu imaginer de nombreuses variantes de ce schéma, en particulier :

– si l'on veut traiter simultanément plusieurs gaz caractérisés par des valeurs assez voisines de Δ_o (cas de SO_2, NO, NO_2) on peut utiliser une lame unique, mais remplacer F par un petit monochromateur (par exemple à réseau holographique) muni de plusieurs fentes de sortie qui assure la séparation des 3 signaux ;

– si l'on veut augmenter la sensibilité, on peut moduler à fréquence plus élevée (pour diminuer le bruit) en utilisant un modulateur photoélastique de biréfringence.

La sensibilité de détection est de l'ordre de 10^{-6} (ppm) si l'on utilise le schéma de la figure 4 (analyseur tournant), mais peut atteindre 10^{-8} (10 ppb) avec un modulateur de biréfringence que l'on a utilisé en particulier pour la détection simultanée de trois polluants majeurs : SO_2, NO, NO_2 dans un appareil multigaz utilisant une lame unique et présentant une très bonne sélectivité.

III. Conclusion

L'utilisation de la différence de marche caractéristique $\triangle_o$ permet d'introduire une deuxième dimension dans le critère d'identification : la signature spectrale est ainsi plus précise et plus sélective. La technique interférométrique permet par ailleurs une séparation immédiate des composantes spectrales de la source et de l'absorbant. Elle permet d'obtenir une grande sensibilité sans être gêné par la diffusion des petites particules.

Enfin ces dispositifs peuvent être utilisés pour le pilotage de réactions industrielles impliquant des molécules à spectres périodiques : c'est ainsi que l'appareil représenté sur la figure 4 a servi à Lacq pour les réactions de désulfuration du gaz naturel.