

CEA-R 2462 - DEVILLERS Claude

REALISATION D'UN APPAREIL DE PHOTOLYSE-ECLAIR A FAIBLE
DUREE DE DECHARGE.

Sommaire. - La photolyse-éclair cherche à atteindre directement les mécanismes primaires résultant de l'action de la lumière sur une matière absorbante. Ceci amène à produire un éclair aussi bref et intense que possible.

Notre effort s'est porté sur la réduction de durée de l'éclair par diminution de la self-induction du circuit de décharge.

Une description de ce circuit et une étude des caractéristiques de l'appareil précèdent une brève description des deux méthodes d'analyse ; spectrographie éclair et spectrophotométrie d'absorption à longueur d'onde choisie.

1964

18 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 2462 - DEVILLERS Claude

CONSTRUCTION OF A FLASH-PHOTOLYSIS APPARATUS HAVING A
SHORT DISCHARGE TIME.

Summary. - Flash photolysis aims at reaching directly the primary mechanisms resulting from the action of light on an absorbant matter. This makes it necessary to produce a flash as short and as bright as possible.

Our main effort was directed towards reducing the duration of the flash by decreasing the self-inductance of the discharge circuit.

A description of this circuit and study of the characteristics of the apparatus are followed by a short description of the two analytical methods : flash spectrography and absorption spectrophotometry at a given wave-length.

1964

Commissariat à l'Energie Atomique - France

18 p.

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

CEA - R 2462

**RÉALISATION D'UN APPAREIL DE
PHOTOLYSE-ÉCLAIR A FAIBLE DURÉE
DE DÉCHARGE**

par

Claude DEVILLERS

Rapport CEA - R 2462

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS-8^e.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS-8^e.

- Rapport C E A -R 2462 -

Département de Physico-Chimie - Service de Chimie-Physique

REALISATION D'UN APPAREIL DE PHOTOLYSE-ECLAIR

A FAIBLE DUREE DE DECHARGE

par

Claude DEVILLERS

- 1964 -

REALISATION D'UN APPAREIL DE PHOTO-ECLAIR

A FAIBLE DUREE DE DECHARGE

I. - BUT ET PRINCIPE DE LA PHOTOLYSE-ECLAIR

L'utilisation d'éclair lumineux de forte intensité permet d'obtenir de fortes concentrations d'espèces de courte durée de vie. Ces espèces, radicaux ou molécules excités, peuvent être alors étudiées par leur spectre d'absorption. Leur décroissance en fonction du temps, suivie par spectrophotométrie permet l'étude cinétique de réactions rapides.

Cette méthode mise au point par NORRISH et PORTER (1) en 1949, largement utilisée depuis, a subi de nombreuses améliorations visant particulièrement à la réduction de durée de l'éclair photolytique. Cette réduction permet en effet d'étudier des réactions plus rapides, et d'atteindre avec plus de précision les mécanismes de réactions primaires.

Il est apparu, et ceci a été précisé par PORTER (2), qu'un éclair lumineux provoqué par une décharge électrique de l'ordre de quelques milliers de joules était suffisant dans bon nombre d'études. L'appareil décrit ici tient compte de ces deux idées :

- énergie maximum de la décharge = 10.000 joules,
- réduction de la durée de décharge grâce à un circuit de self-induction très faible.

II.- REALISATION D'UN ECLAIR LUMINEUX INTENSE ET BREF

A) ASPECT THEORIQUE SIMPLIFIE

Considérons le circuit représenté par la Fig. 1. La condition de décharge optimum correspond à la limite entre le régime oscillatoire amorti et le régime apériodique.

Si T est la période d'oscillation, cette condition s'exprime par :

$$T = \infty \quad \text{soit} \quad \frac{2 \pi}{T} = 0$$

qui donne une impulsion de durée minimum, sans oscillations, avec

$$\frac{2 \pi}{T} = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{4L}{C} - R^2} \quad \text{formule (1)}$$

$$\frac{2 \pi}{T} = \frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2} \quad \text{formule (2)}$$

$$\text{soit} \quad \frac{2 \pi}{T} = \frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2} = 0$$

$$\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2} = 0$$

$$L = \frac{R^2 C}{4}$$

Le courant de décharge s'exprime alors par :

$$I = I_0 e^{-\frac{2t}{RC}} = I_0 e^{-\frac{Rt}{2L}}$$

La largeur de l'impulsion de courant, τ , mesurée à 1/e est alors :

$$\tau = \frac{RC}{2} = \frac{2L}{R}$$

Diminuer τ revient :

- soit à augmenter R; or R était déterminé par notre choix d'une lampe de 50 cm de longueur, 1,5 cm de diamètre intérieur, susceptible de supporter une décharge électrique de 14.000 joules (3);
- soit diminuer L, en adoptant un circuit de décharge de self-induction faible.

B) ASPECT PRATIQUE

1.- CIRCUIT DE DECHARGE

Le schéma du circuit de décharge est représenté figure 2. Une batterie de dix condensateurs (*) de 7,73 μ F en parallèle, chargée par une alimentation haute tension (**), permet d'emmagasiner 10.000 joules.

Un coupe-circuit de haute tension disposé dans le circuit de charge évite le retour d'une onde de haute tension sur le redresseur lors de la décharge, et, par là, d'une impulsion parasite sur le secteur.

La décharge des condensateurs dans la lampe est assurée par un éclateur disposé en série, déclenché par une impulsion de haute tension d'environ 4.500 V appliquée à son électrode d'amorçage (Figure 3).

L'éclateur dont la distance entre électrodes est variable, permet d'ajuster aisément la tension de charge des condensateurs et, par là, l'énergie emmagasinée, à la valeur voulue. Le fonctionnement de cet éclateur à espace interélectrodes variable est identique à celui d'un éclateur fixe (Voir TAQUET (4) pour le fonctionnement de ce dernier).

Les conducteurs, tôles de laiton de 20 cm de largeur, sont séparés par quatre feuilles d'isolant souple (***) de 0,25 mm d'épaisseur chacune. Ils sont très fortement serrés afin d'éviter tout déplacement lors de la décharge.

La lampe est disposée à l'intérieur d'un cylindre de laiton de 150 mm de diamètre servant de conducteur de retour.

Un aspect schématique de l'ensemble est donné sur la figure 4 (****)

- (*) 10 condensateurs BOSCH KO/MPS 1/1250 K 18 000/2 de 7,73 μ F chacun.
- (**) T.A.E. (transformateurs et applications électroniques) 15 000 V, 20 mA.
- (***) Feuilles d'isolant "Mylar" (produit Dupont de Nemours, U.S.A.)
- (****) La suspension souple de la lampe indiquée sur la figure 4 s'est, par la suite, montrée inutile.

Il apparaît qu'à l'inductance liée à la géométrie du montage, il faut ajouter une inductance propre à la lampe. Pour mettre en évidence cette dernière nous avons mesuré la pseudo-période T du courant de décharge correspondant à deux lampes plus courtes, mais dont les autres dimensions restaient inchangées.

Ayant (formule 2) :

$$\frac{1}{T^2} = \frac{1}{4\pi^2 L} + \frac{1}{C} - \frac{R^2}{4L}$$

faisant varier la capacité C , on construit, pour chaque lampe, les droites $1/T^2$ fonction de $1/C$ dont les pentes sont égales à $1/4\pi^2 L$; d'où les valeurs de self-inductance suivantes :

Ecartement des électrodes des lampes (mm)	Inductance L μH $\pm 20 \%$	Résistance R $\pm 50 \%$
450	0,24	0,10
150	0,12	0,05
30	0,10	0,02

L'inductance calculée de l'ensemble lampe-cylindre, assimilé à deux conducteurs métalliques est de 0,12 μH . On voit donc qu'à cette inductance s'ajoute, pour une lampe de 50 cm une inductance supplémentaire d'environ 0,12 μH .

Ainsi, une diminution de self-induction du circuit de décharge n'est souhaitable que si parallèlement on diminue la self de la lampe.

2.- LAMPE PHOTOLYTIQUE

Réalisée d'après les indications de CLAEISSON et LINDQUIST (3), elle se présente sous forme d'un tube de silice transparente de 50 cm de long, 18 mm de diamètre, 1,5 mm d'épaisseur, dont les extrémités supportent deux culots d'acier inoxydable scellés à l'araldite, dans lesquels sont fixés les électrodes de tungstène de 4 mm de diamètre. L'un des culots est percé d'un trou permettant de remplissage de la lampe (Voir Figure 5).

Une telle lampe supporte, d'après CLAEISSON et LINDQUIST (3) une énergie de décharge de 14.000 joules en 100 μs de durée (*) environ. Nous avons constaté que, pour une décharge de 20 μs , cette lampe ne supportait que 6.000 joules.

(*) Largeur de l'impulsion lumineuse mesurée à mi-hauteur.

3.- LA DECHARGE LUMINEUSE

a) Distribution spectrale

L'utilisation d'un gaz rare, argon ou krypton, et même d'oxygène, provoque, grâce à l'élargissement des raies spectrales dû à la décharge, l'apparition d'un continuum particulièrement riche dans l'ultraviolet (4 000 Å à 1 850 Å, limite de transparence de la silice).

CLAESSON et LINDQUIST (3) constatent que, à pressions égales d'argon ou d'oxygène et dans des conditions de décharge identiques, les rendements lumineux sont très voisins. Cependant, l'argon, dont le potentiel disruptif est inférieur à celui de l'oxygène, permet, pour une même tension de charge, l'emploi de pressions environ dix fois plus fortes et assure ainsi un rendement lumineux accru de 30 % environ par rapport à l'oxygène : pour cette raison nous utilisons l'argon. Il présente cependant l'inconvénient d'obliger à renouveler fréquemment le gaz de remplissage de la lampe, car la dissociation de silice avec formation d'oxygène, lors de la décharge, provoque une augmentation importante du potentiel disruptif (La limite d'utilisation d'un remplissage est atteinte au bout de cinquante éclairs environ).

b) Caractéristiques de la décharge en fonction du temps et des paramètres électriques (lampe de 50 cm de longueur remplie sous une pression de 10 torrs d'argon)

- (i) Intensité lumineuse en fonction du temps

L'intensité de l'éclair en fonction du temps est mesurée par un photomultiplicateur et un oscilloscope; le circuit de mesure présente une constante de temps inférieure à la microseconde.

La pseudo-période de la décharge électrique est mesurée par un bobinage placé autour de la lampe. La durée de l'impulsion lumineuse mesurée à moitié de l'intensité maximum correspond très sensiblement au tiers de la pseudo-période du courant de décharge (Voir, Figure 6, la variation de l'intensité de l'éclair en fonction du temps). Pour une capacité donnée, la durée de l'impulsion lumineuse est constante lorsque la tension d'alimentation des condensateurs varie; les durées correspondant à différentes capacités sont indiqués sur la figure 7.

- (ii) Intensité lumineuse en fonction de capacité et tension (Figure 7)

On voit que pour une capacité donnée et par conséquent une durée d'impulsion donnée l'intensité maximum est une fonction sensiblement linéaire de la tension de charge.

- (iii) Energie lumineuse totale en fonction de la capacité

L'examen de la figure 8 montre que l'énergie lumineuse émise est approximativement

égale au produit de l'intensité maximum par la durée de l'impulsion (Fig. 8).

La figure 8 montre encore qu'il est avantageux, lorsqu'on opère à une énergie lumineuse donnée, d'augmenter la tension en diminuant la capacité, l'énergie lumineuse produite étant alors dissipée dans un temps minimum, puisque la durée de l'éclair croît avec la capacité (Fig. 7).

- (iiii) Energie lumineuse en fonction de l'énergie électrique emmagasinée.

La figure 9 représente la variation du rapport : $\frac{\text{énergie lumineuse totale}}{\text{énergie électrique emmagasinée}}$. On constate que ce rapport atteint une valeur sensiblement constante pour des énergies électriques supérieures à 3 000 joules, quelles que soient les conditions de décharge. Nous ignorons pour l'instant de quoi dépend cette énergie de saturation.

4 - REMARQUE

Il est apparu, au cours de manipulations avec l'appareil décrit ici, qu'un chemin optique plus grand était nécessaire. L'emploi d'une cuve à réflexion multiple nous a amenés à porter la longueur de la lampe photolytique à 1 mètre. Le retour du courant n'est plus assuré par le réflecteur coaxial mais par deux conducteurs métalliques, situés très près (1 cm) et de part et d'autre de la lampe. Pour une capacité de 37,5 μF chargée à 15kV, soit 4 200 joules, la durée d'éclair mesurée à mi-hauteur est alors de 13 μs .

L'étude systématique de ce montage n'est pas encore faite; il est cependant raisonnable de penser que l'augmentation de self-inductance due à la lampe est compensée par la diminution de self-inductance assurée par la géométrie des conducteurs de retour.

III.- ENREGISTREMENT DE SPECTRE D'ABSORPTION

Les espèces transitoires produites par la décharge lumineuse peuvent être identifiées par enregistrement de leur spectre d'absorption. Afin d'obtenir une bonne résolution dans le temps, ce spectre est enregistré sur plaque photographique, au moyen d'un autre éclair de faible durée déclenché un temps donné après l'éclair photolytique (Fig. 10).

A) LAMPE SPECTROGRAPHIQUE ET CIRCUIT DE DECHARGE (FIGURE 11)

Un fort élargissement des raies d'émission et, par là, un bon continuum est obtenu

par décharge dans un capillaire de silice (diamètre 3 mm, longueur 40 mm). La fenêtre de sortie de lumière est située à dix centimètres environ du capillaire afin de réduire au maximum les dépôts de silice provoqués par la vaporisation du verre lors de la décharge (6). La décharge électrique de 100 joules est obtenue à l'aide d'un éclateur du même type que celui de la figure 3, mais de dimensions réduites de moitié. La durée de l'impulsion lumineuse, mesurée à mi-hauteur, est de 3 μ s. La variation de l'intensité en fonction du temps est représentée figure 12; la bosse enregistrée sur cet éclair disparaît lorsque l'énergie électrique de la décharge est inférieure à 90 joules (fig. 13). L'interprétation de ce phénomène n'est pas connue.

B) CIRCUIT DE RETARDS (FIG. 14)

Un circuit "ligne à retard" de type classique produit deux impulsions de 250 volts séparées de l'intervalles de temps désiré (de 0,1 μ s à 10 μ s suivant le cas). Ces deux impulsions, envoyées sur les grilles de deux thyratrons (3C45), provoquent la décharge de deux condensateurs (2 μ F, 450 V), et ainsi la production de deux impulsions électriques d'environ 1 500 volts crête. Celles-ci provoquent l'amorçage des éclateurs des circuits de décharge (lampe photolytique, puis lampe spectrographique) par l'intermédiaire de deux transformateurs d'isolement.

IV.- DISPOSITIF DE SPECTROPHOTOMETRIE

Les régions spectrales intéressantes ayant été identifiées par la spectrographie-éclair, on peut souhaiter suivre l'évolution des densités optiques correspondantes en fonction du temps. A cet effet l'éclair spectrographique est remplacé par une lampe continue de forte brillance; la lumière ayant traversé la cuve contenant le produit photolysé est reçue sur la fente d'entrée d'un monochromateur réglé sur l'une des longueurs d'onde choisies; un photomultiplicateur disposé à la fente de sortie permet l'enregistrement sur oscilloscope de la variation d'intensité lumineuse produite au cours du temps par l'espèce transitoire correspondante.

Le monochromateur peut être remplacé par le spectrographe utilisé précédemment, son système porte-plaque étant modifié de façon à recevoir le photomultiplicateur (Fig. 15).

- REMARQUES

1. Il peut être intéressant, pour l'étude d'espèces à vie très brève, de les observer durant

l'éclair photolytique même. La lumière parasite provenant de l'éclair photolytique, et atteignant le spectrographe par suite de réflexions sur les fenêtres de la cuve, nécessite alors l'emploi d'une source de très grande brillance afin d'augmenter au maximum le rapport signal sur bruit.

La lampe utilisée ici OSRAM HBO 100 W/2, à "super haute pression" de mercure, atteint grâce à son arc de $0,3 \times 0,3$ mm une brillance de 140 kilostilb.

2. L'emploi de telles intensités lumineuses nécessite de diminuer la sensibilité des photomultiplicateurs; ceci est réalisé en alimentant les différentes dynodes à la tension minimum (80 V) permettant de conserver une relation linéaire entre le courant anodique et le flux lumineux.

V. - CONCLUSION

L'utilisation des lampes photolytiques de 1 m à parois plus épaisses, et d'une alimentation de haute tension de 18 kV permettra, on l'espère, de dispenser un maximum de 12 000 joules dans une décharge de 20 μ s de durée environ.

Ces caractéristiques sont analogues à celles des appareils existant dans les laboratoires du Prof. HERZBERG (*) (15 000 joules en 20 μ s dans une lampe de 1 m) qui sont à notre connaissance (5), les meilleures obtenues dans ce domaine d'énergies.

Ces essais à fortes énergies ne seront entrepris qu'à l'occasion d'une interruption de nos travaux; les énergies mises en jeu convenant parfaitement pour l'heure.

Nous remercions vivement M. B. TAQUET pour les conseils précieux qu'il nous a apportés dans la réalisation de ce montage.

Manuscrit reçu le 21 Avril 1964

(*) National Research Council, Ottawa, CANADA.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) NORRISH R.G.W., et PORTER G. - Nature 1949, 164, 658
- (2) PORTER G. Z. E- Elektrochem. 1960, 64, 59-63
- (3) CLAEISSON S. et LINDQUIST L. Arkiv. F. Kemi 1957, 60, 535-559
- (4) ANDRE T. et TAQUET B. - Rapport intérieur DRP-SRFC n° 60 Septembre 1960
- (5) RAMSAY D.A. Communication privée.
- (6) DORFMAN L. M. - Communication privée.

-0-

-0-

-0-

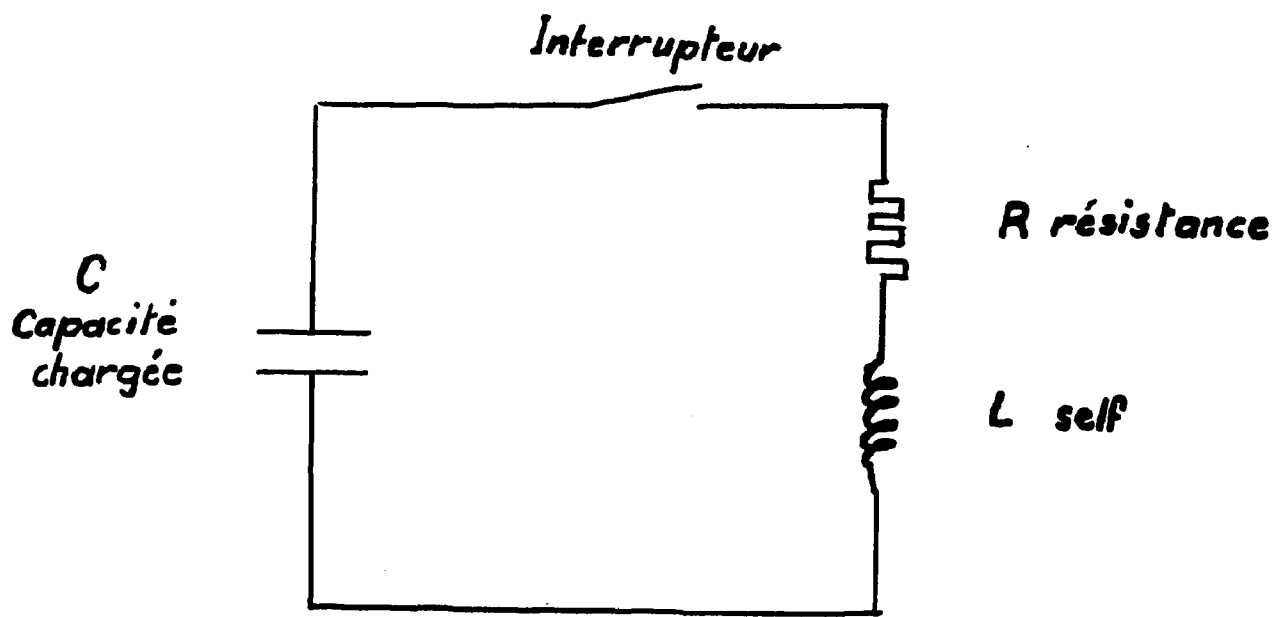


Figure 1

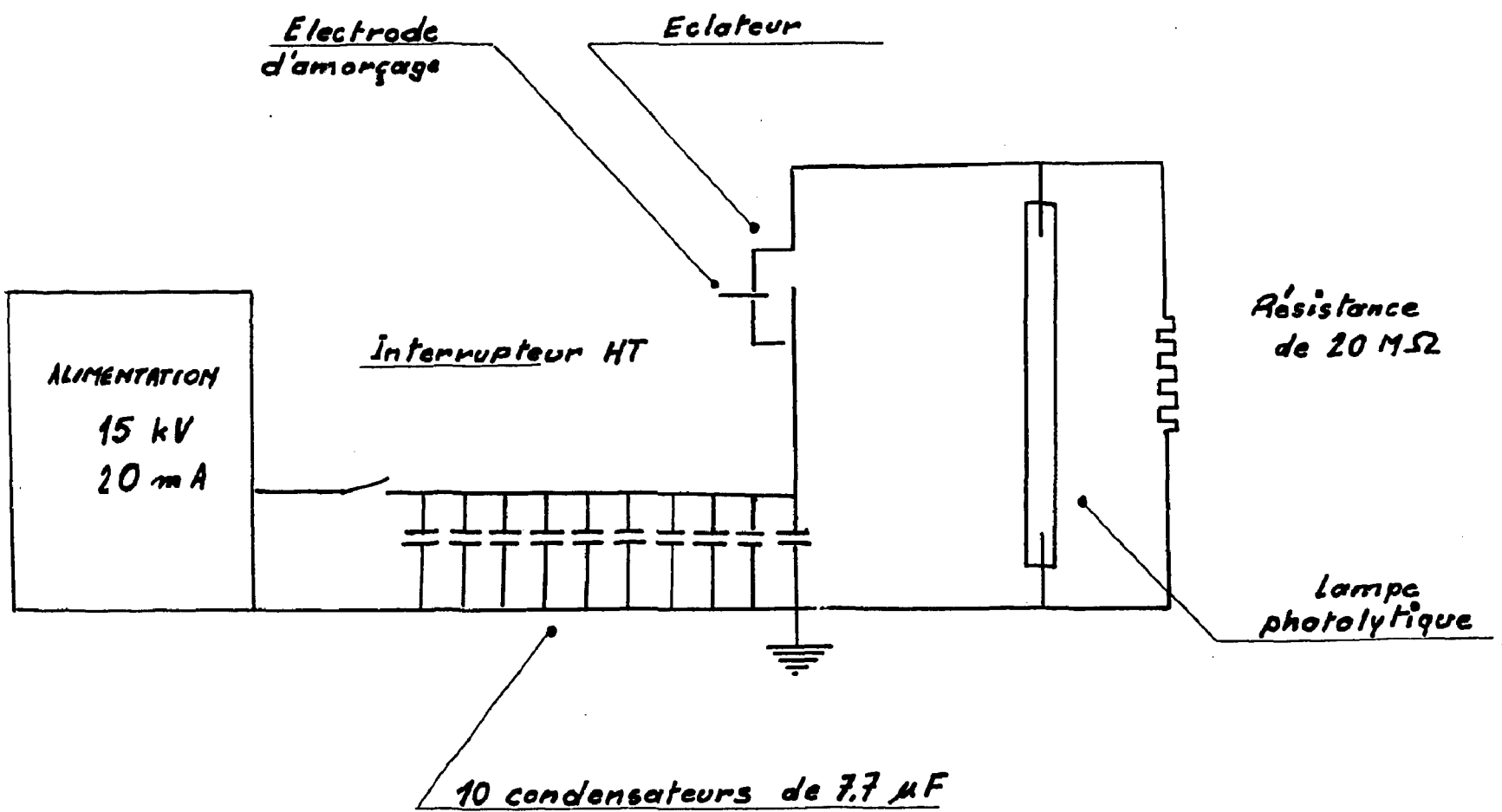
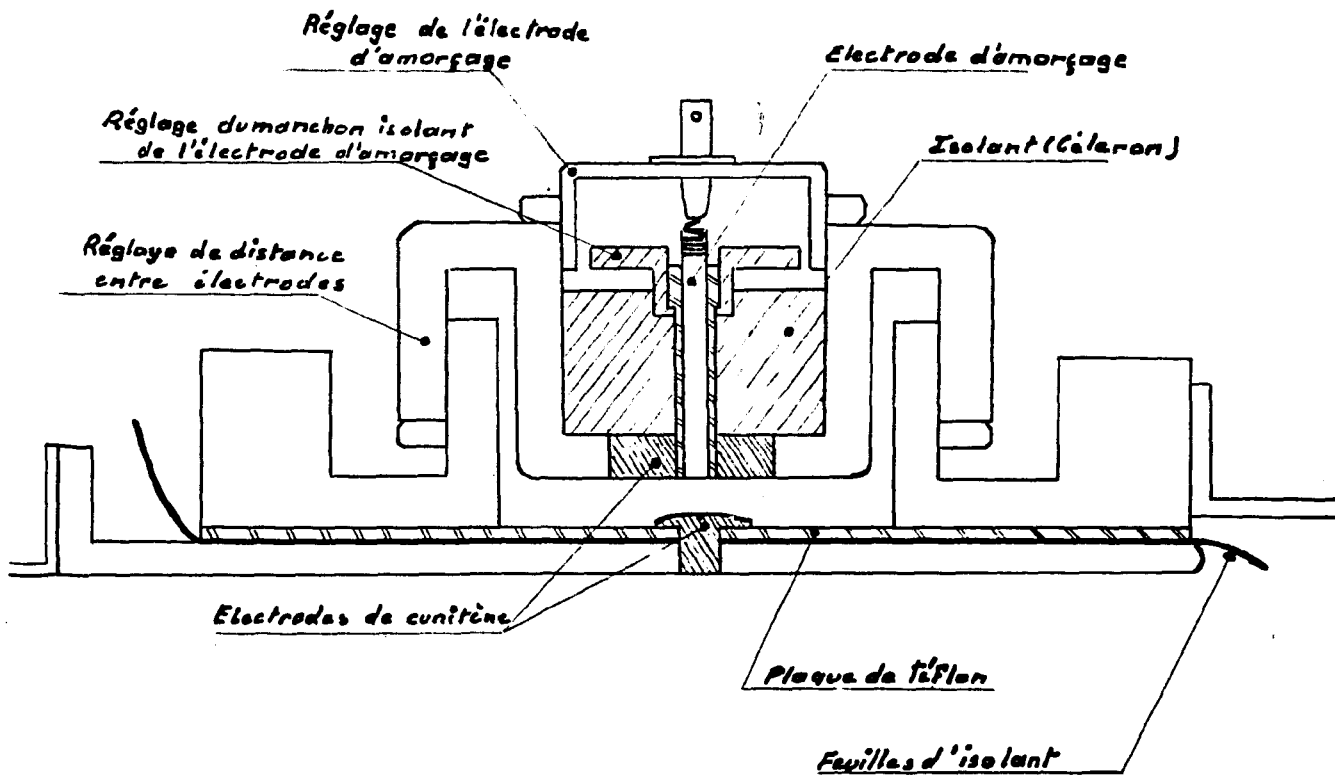
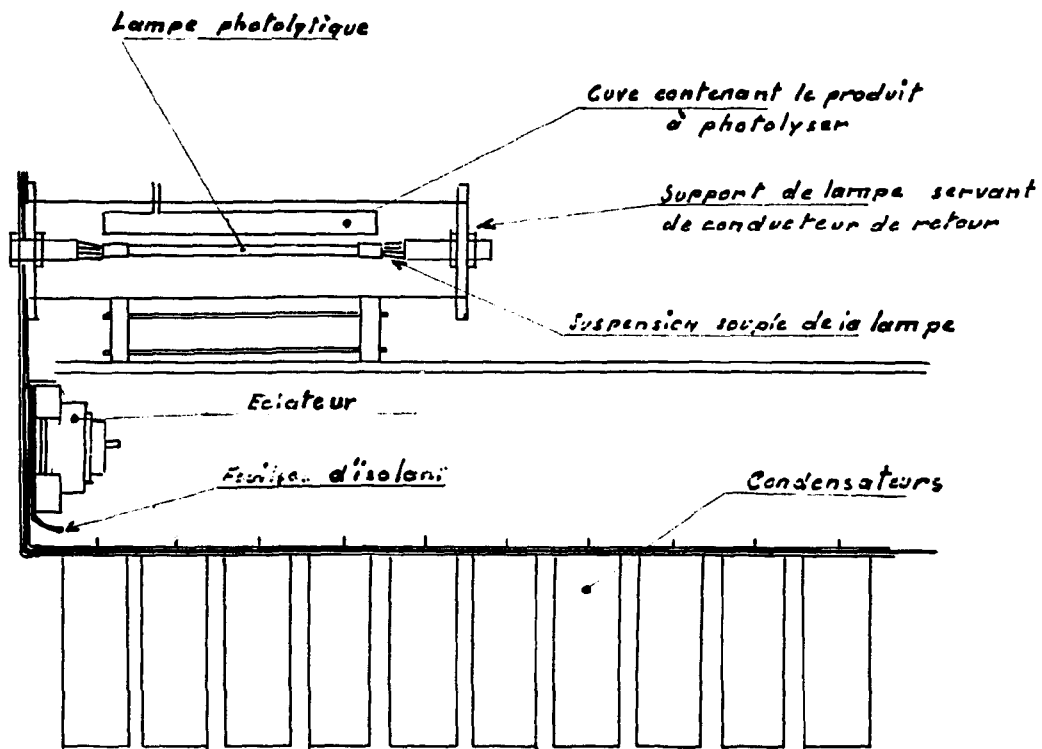


Figure 2



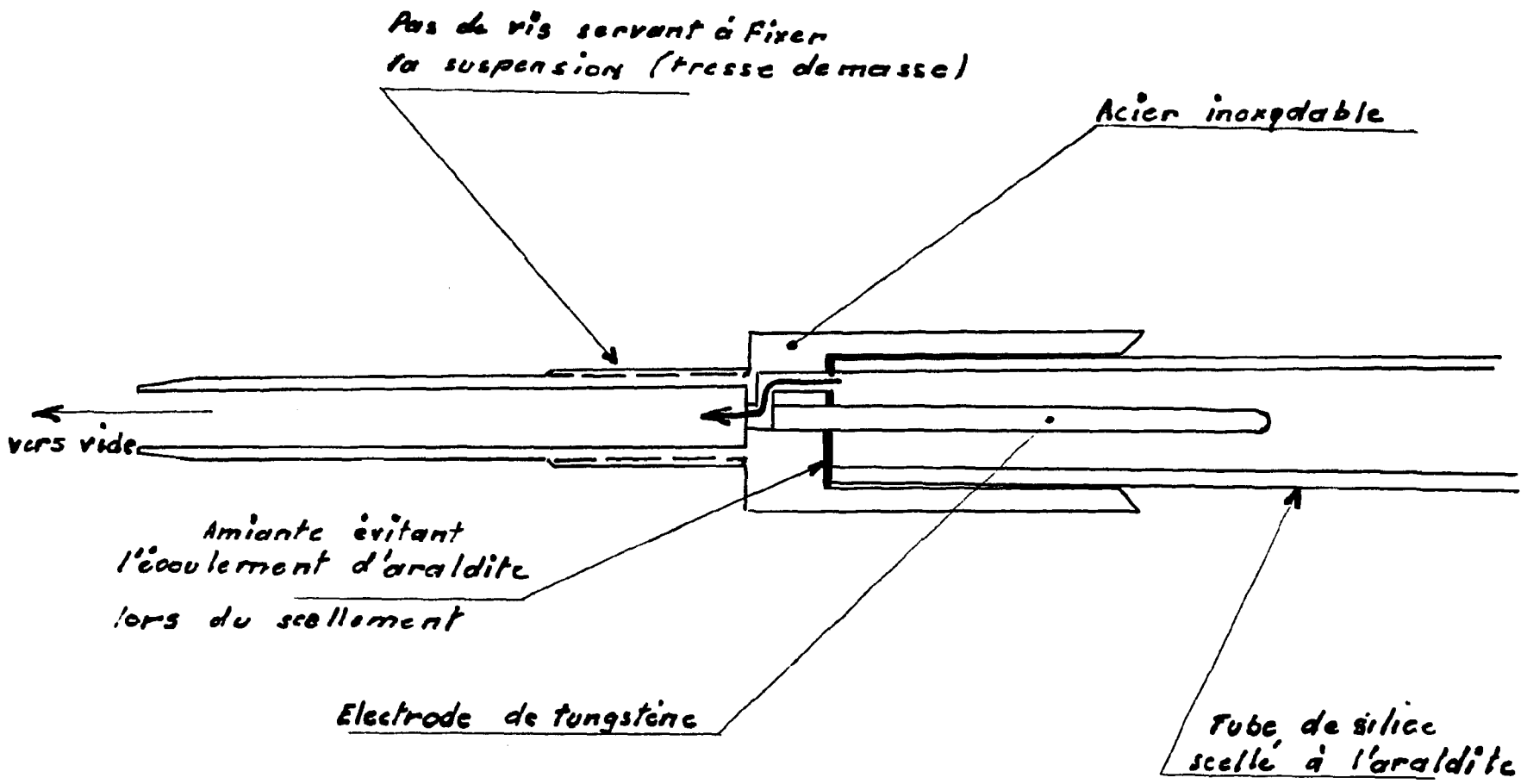
Echelle 3/4

ECLATEUR Figure 3



ASPECT SIMPLIFIE DE L'ENSEMBLE
DU CIRCUIT DE DECHARGE

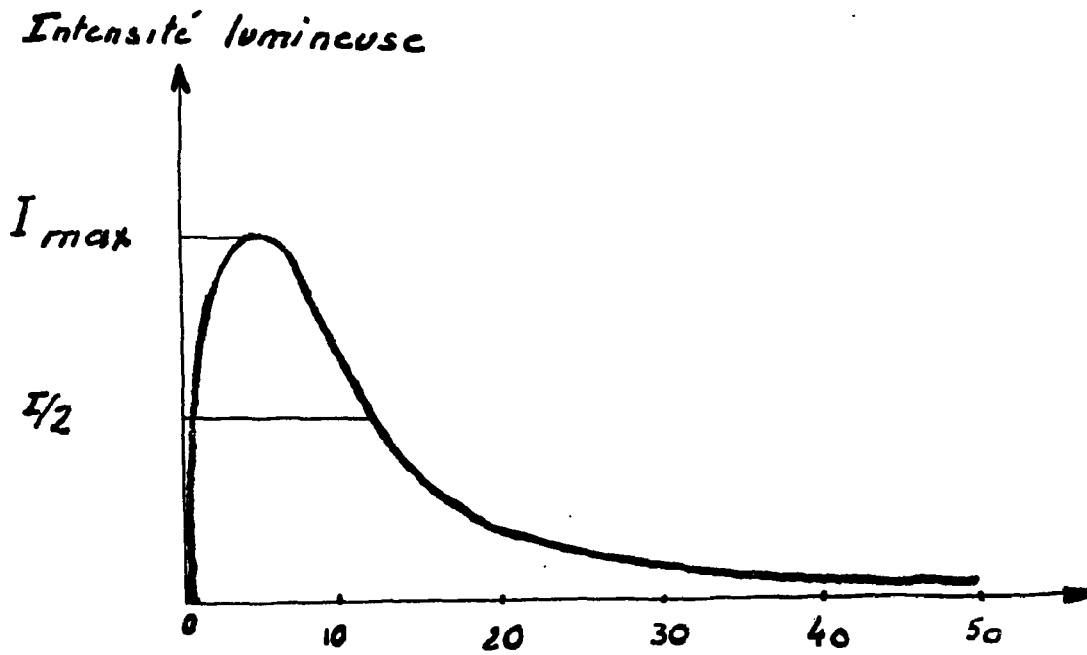
Figure 4



CULOT DE LAMPE

Figure 5

Echelle 1



Durées

$I/2 \sim 12 \mu s$

$I/10 \sim 25 \mu s$

$I/100 \sim 55 \mu s$

Temps de montée $\sim 2 \mu s$

Figure 6

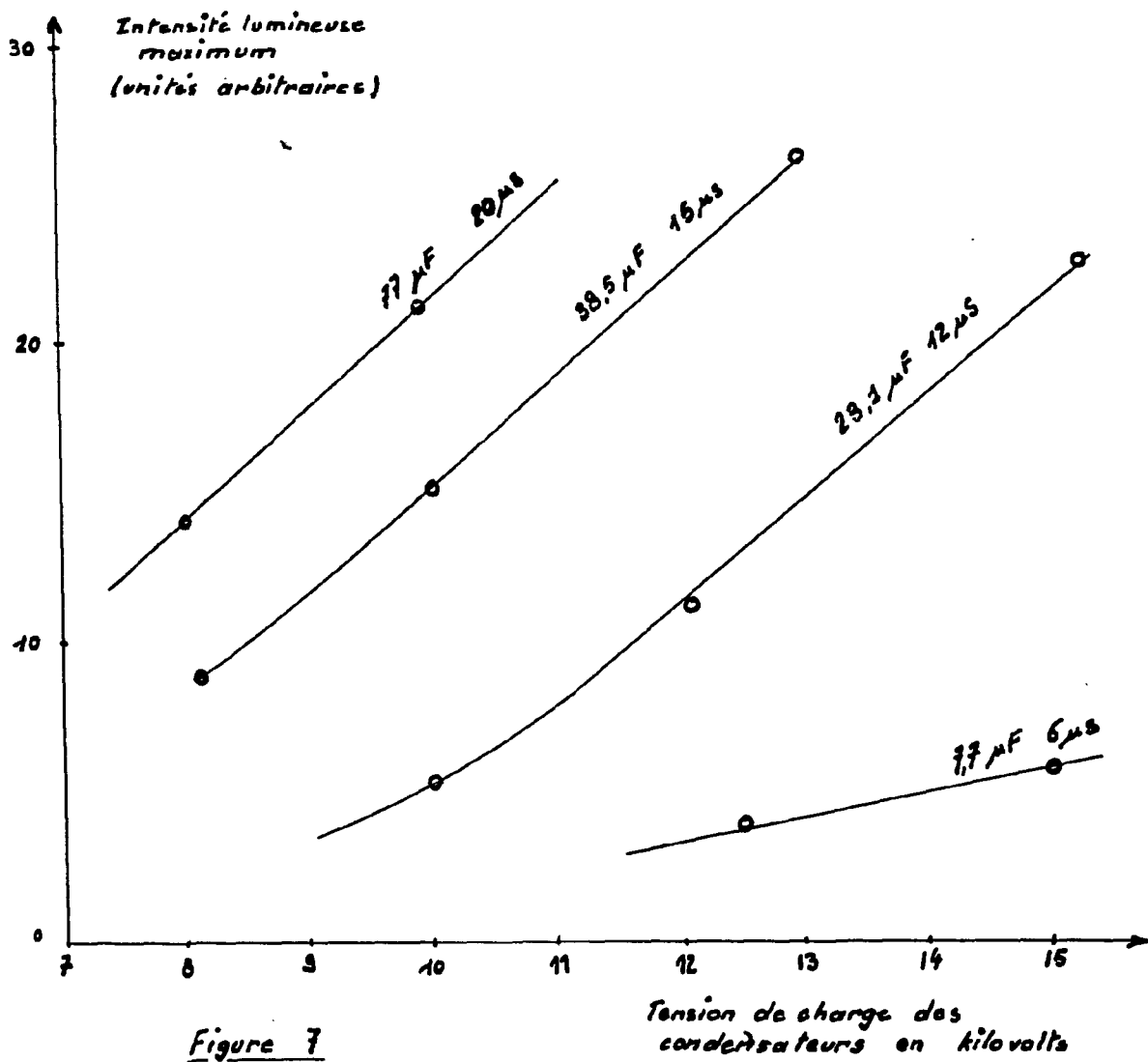


Figure 7

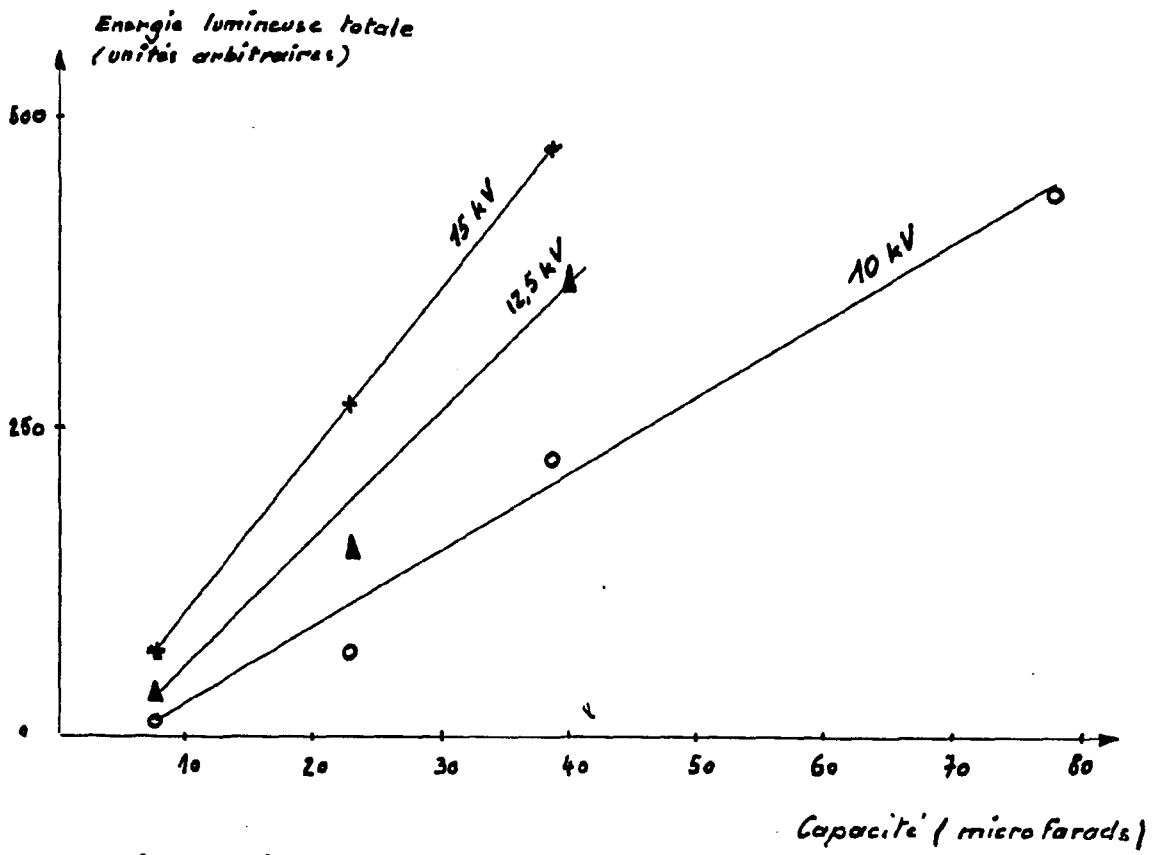


Figure 8

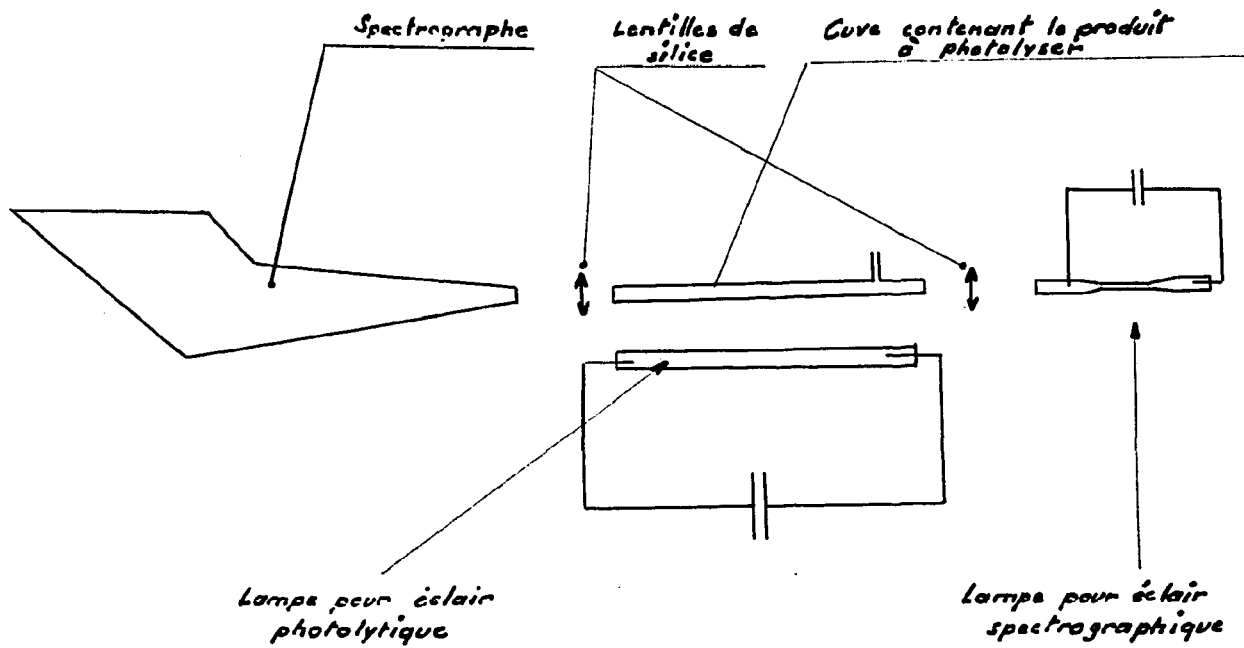
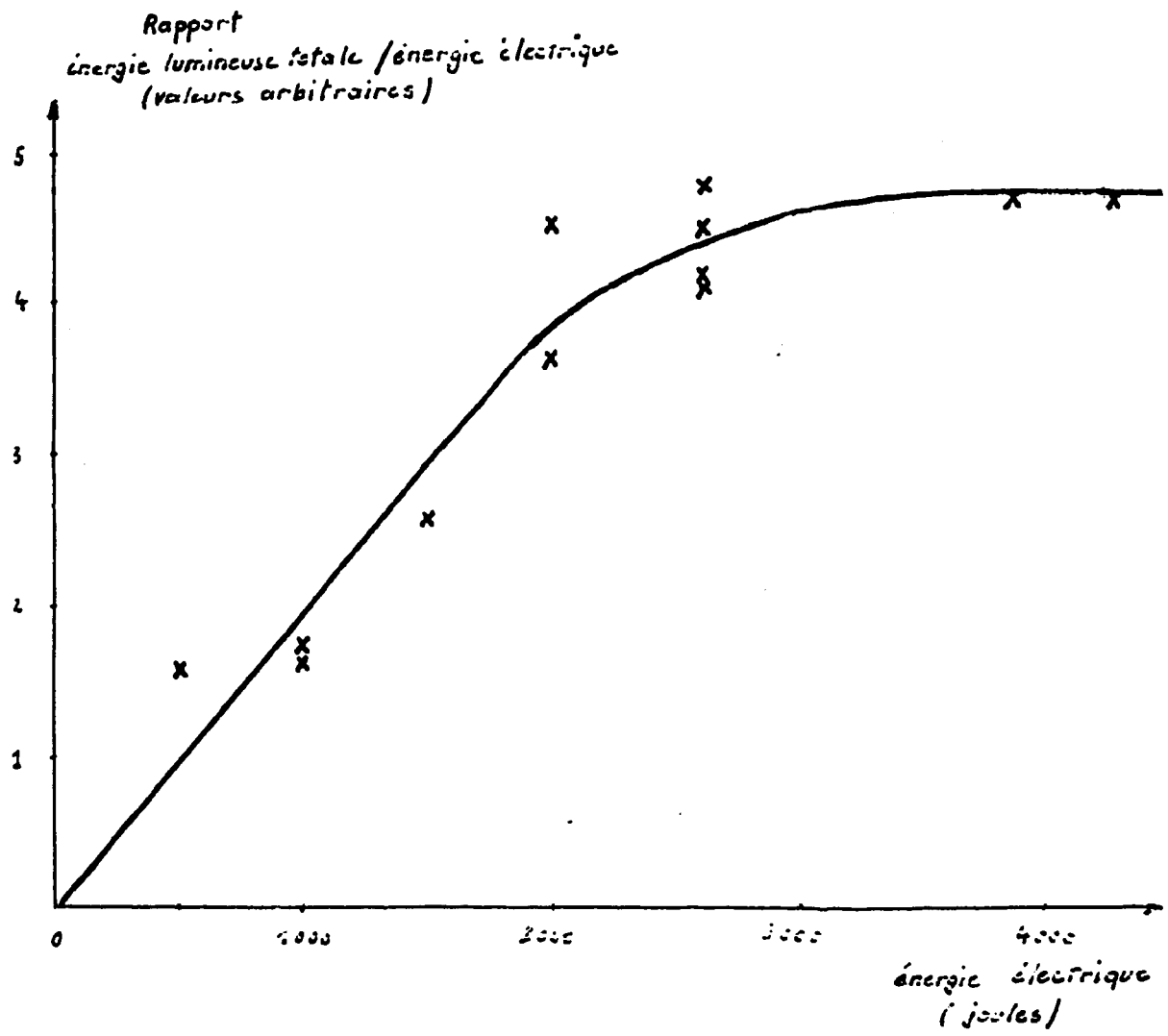
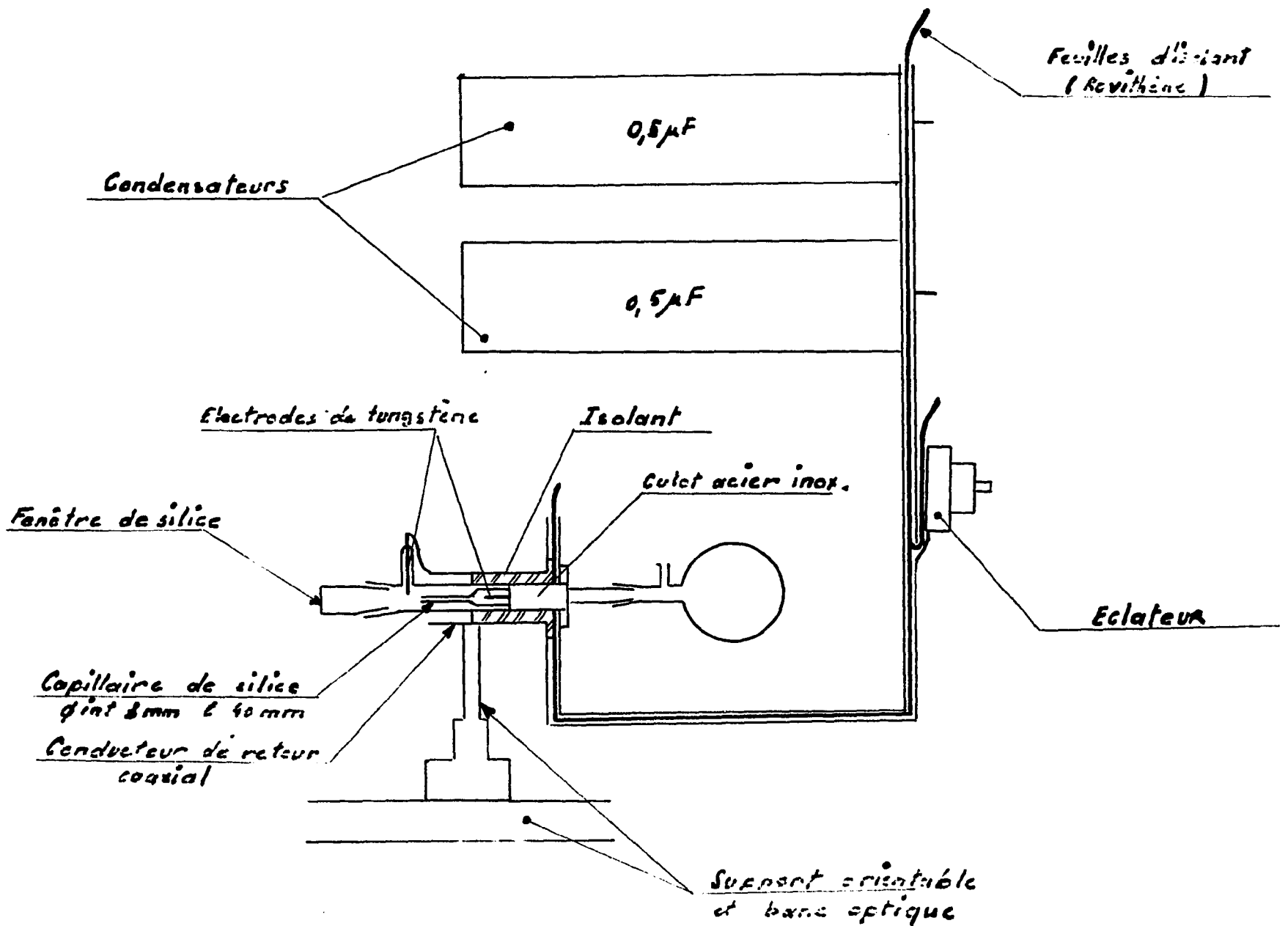


Figure 10



MONTAGE DE LA LAMPE SPECTROGRAPHIQUE

Figure 11

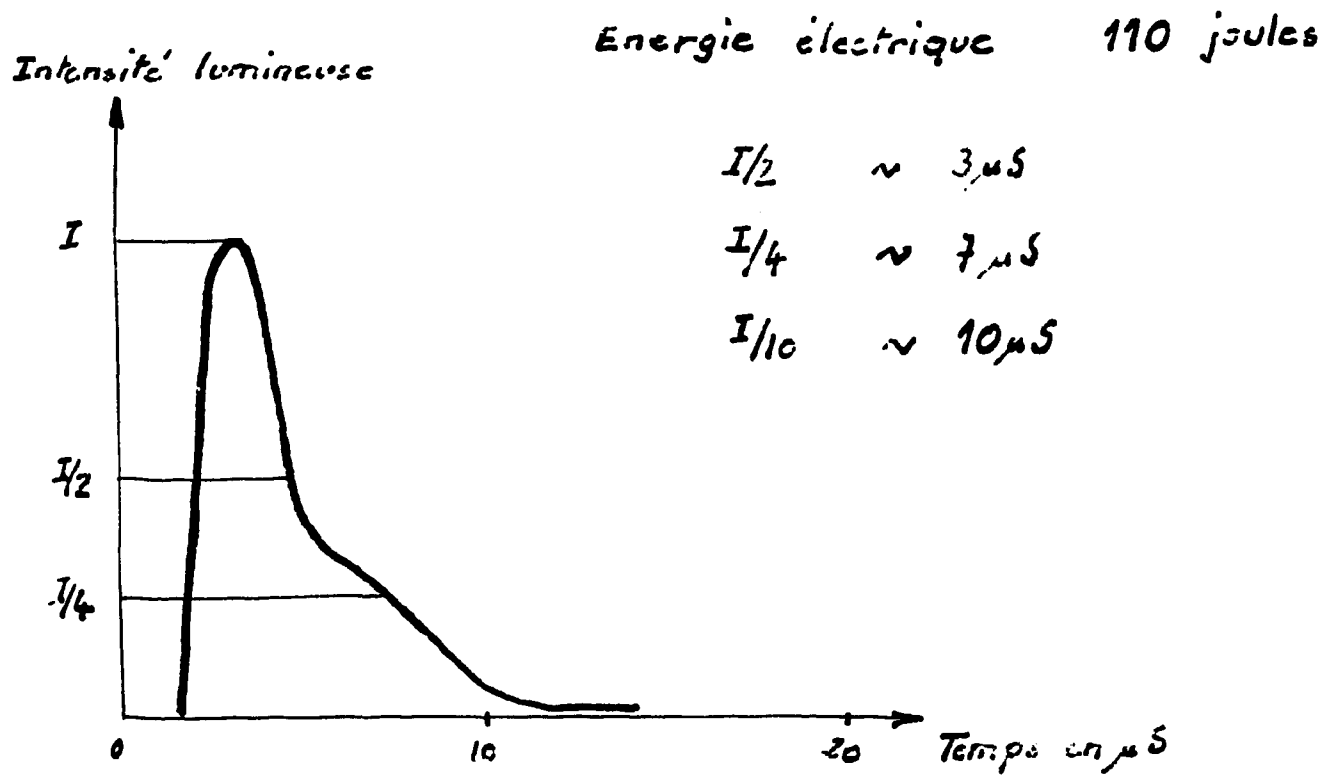


Figure 12

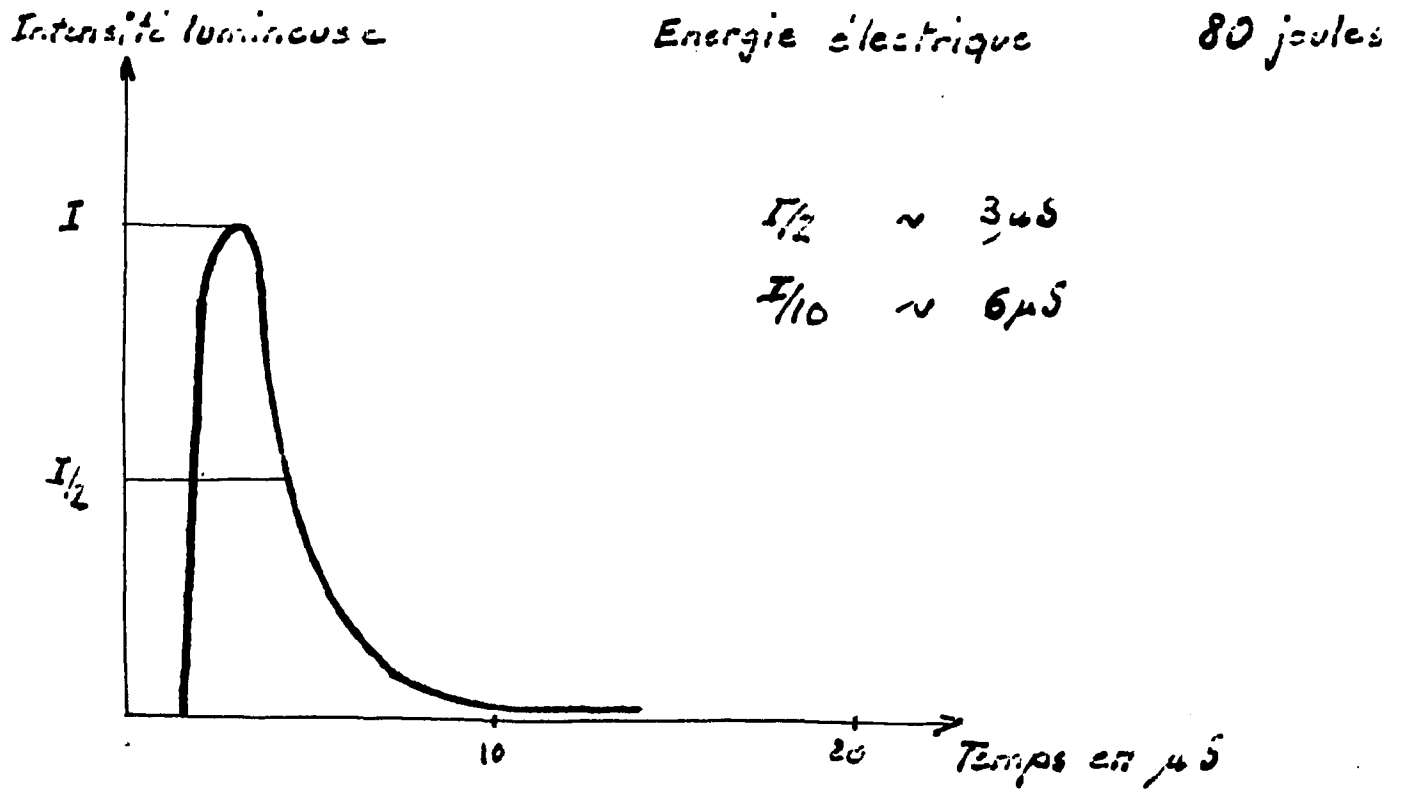


Figure 13

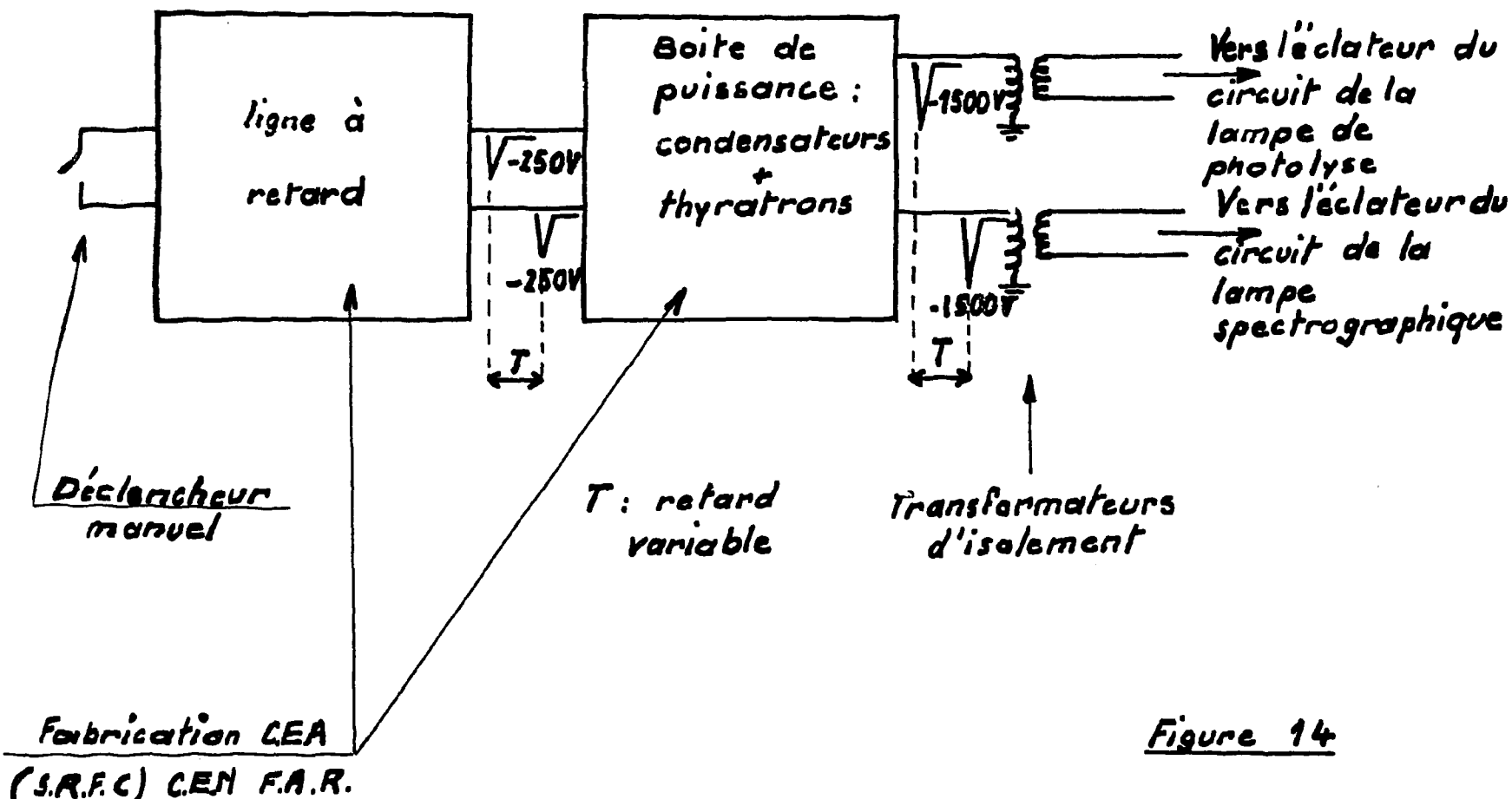
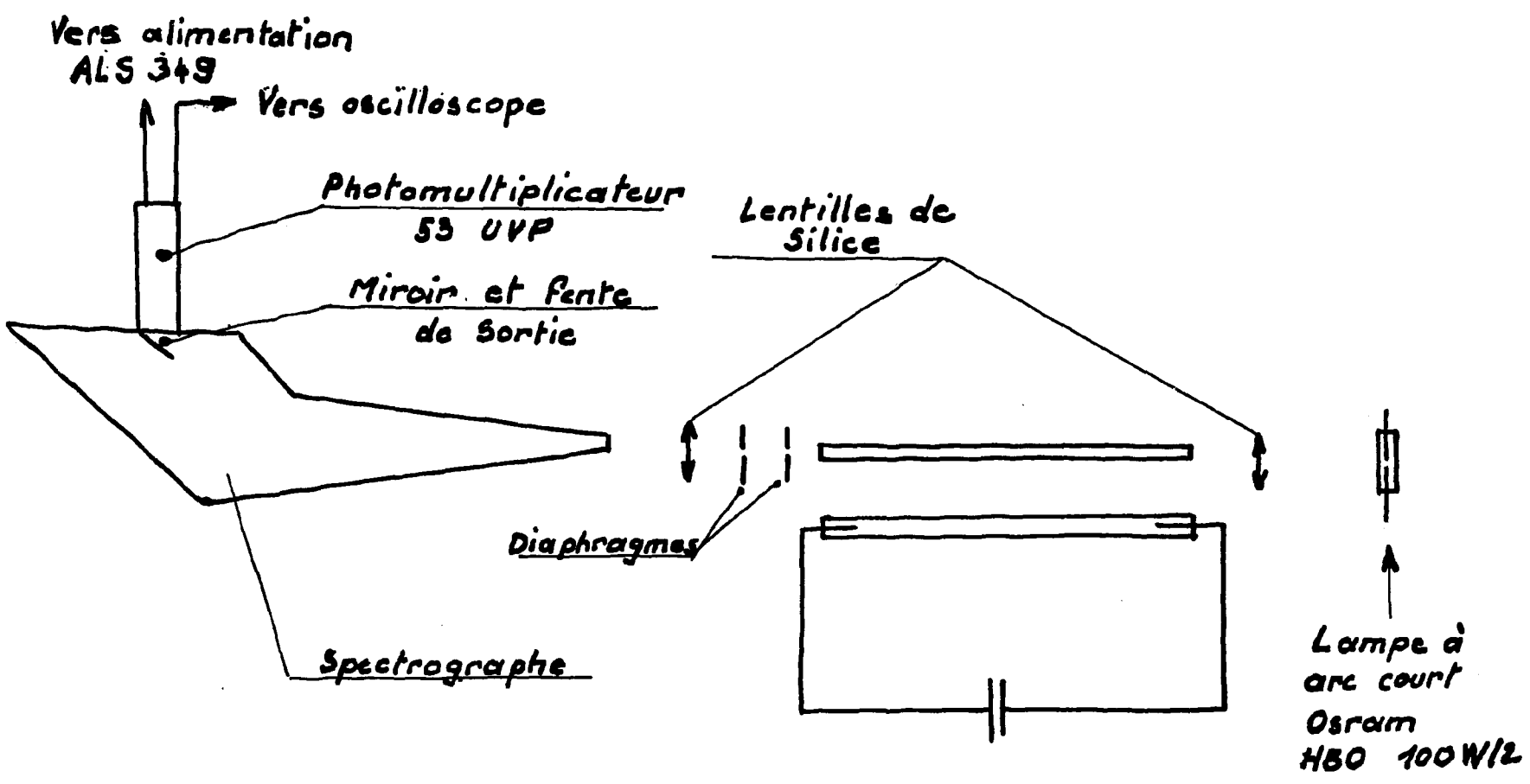


Figure 14



DISPOSITIF DE SPECTROPHOTOMETRIE

Figure 15

FIN