



HAL
open science

Appareils cryostatiques pour étude de l'absorption et de l'effet Raman

Janine Mayence

► **To cite this version:**

Janine Mayence. Appareils cryostatiques pour étude de l'absorption et de l'effet Raman. Journal de Physique et le Radium, 1951, 12 (7), pp.744-750. 10.1051/jphysrad:01951001207074400 . jpa-00234468

HAL Id: jpa-00234468

<https://hal.science/jpa-00234468>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

APPAREILS CRYOSTATIQUES POUR ÉTUDE DE L'ABSORPTION ET DE L'EFFET RAMAN

Par JANINE MAYENCE.

Laboratoire de Physique-Enseignement. Sorbonne.

Sommaire. — Après un rapide examen de quelques appareils déjà utilisés, on décrit les trois cryostats que l'on a mis au point. Un est spécial pour effet Raman; un autre entièrement métallique peut servir à la fois pour l'étude de l'absorption, pour l'effet Raman ou pour des mesures photochimiques. On décrit également le régulateur à dilatation de gaz utilisé pour maintenir la température constante. Les mesures seront exposées ailleurs.

Notre but a été de réaliser des dispositifs permettant d'obtenir n'importe quelle température comprise, par exemple, entre $+20^{\circ}\text{C}$ et -190°C et de maintenir la température désirée constante à $\pm 1/10^{\circ}$ de degré.

Les difficultés ne sont pas exactement les mêmes dans le cas des mesures d'absorption et dans le cas de l'effet Raman. Les poses Raman étant toujours très longues, il est nécessaire ici d'avoir un appareil de grande capacité. Pour les spectres d'absorption, comme nous étudions le domaine de l'ultraviolet, il est nécessaire d'avoir une optique de quartz, et même de fluorine si nous voulons utiliser l'appareil dans la région de Schumann. Ces difficultés rendent la réalisation de tels appareils délicate; parmi les cryostats déjà réalisés, nous en décrirons succinctement quatre dont nous nous sommes inspirés pour la construction des nôtres. On peut les classer en deux catégories :

- les cryostats à point fixe;
- les cryostats à compensation électrique.

Parmi les premiers nous pourrions citer le dispositif de Hemptinne [3] amélioré par Sutherland [7]. La cuve Raman fermée par deux fenêtres de quartz est entourée d'un tube concentrique également fermé par deux fenêtres de quartz et soudé à un tube vertical; un vase de Dewar contenant le réfrigérant (air liquide) est soudé à l'ensemble, la paroi extérieure étant soudée sur le tube concentrique à la cuve et la paroi intérieure sur le tube vertical; le gaz est liquéfié dans le tube vertical et descend ensuite dans la cuve Raman où la température est suffisamment basse pour qu'il reste liquéfié.

Glockler et Renfrew [2] refroidissent un vase de Dewar horizontal et non argenté par un courant d'air sec et débarrassé de CO_2 , refroidi au préalable par passage dans deux serpentins plongés dans deux vases de Dewar contenant, l'un de la glace carbonique et de l'acétone, l'autre de l'air liquide.

Les cryostats permettant de réaliser des tempé-

ratures stables en dehors des points fixes sont des appareils où le refroidissement de l'enceinte est compensé par un chauffage électrique. Le dispositif de Keesom [4] comprend deux vases de Dewar concentriques : le vase externe est rempli avec de l'air liquide, le vase interne avec du pentane; le vase interne peut être pompé extérieurement. A l'intérieur est placé un tube de bakélite sur lequel est enroulée une résistance chauffante de 30Ω . Le courant est réglé par un relais photoélectrique.

Thomas [9] a utilisé le système suivant : un vase en cuivre contient de l'air liquide, sur le fond duquel est vissé, pour assurer la protection contre le rayonnement, un cylindre en cuivre fermé à son extrémité inférieure; à l'intérieur un petit vase contient le réfrigérant qui peut être de l'air ou de l'hydrogène liquide; dans le fond est vissé le support du cristal à étudier. Un dispositif permet le pompage et le remplissage du vase intérieur.

Les différents appareils que nous avons mis au point sont à compensation électrique.

1. Cryostat pour effet Raman. — Ce dispositif est construit comme suit [10] (*fig. 1*). Un grand vase de Dewar A de 195 mm de diamètre et 500 mm de hauteur est désargenté suivant un anneau circulaire de 75 mm environ à 110 mm du fond du vase pour permettre le passage de la lumière. Dans le fond de ce premier vase se trouve un bouchon en forme de calotte sphérique légèrement évidé pour permettre de placer un second vase de Dewar B concentrique au premier. Ce dernier a un diamètre de 80 mm et 550 mm de hauteur et n'est argenté qu'à sa partie supérieure; d'autre part, on peut réaliser dans son enceinte un vide variable.

Le vide dans l'enceinte du vase B se fait à l'aide d'une pompe à palettes simple; pour améliorer le vide on dispose sur la canalisation un piège à charbon que l'on peut plonger dans l'air liquide. D'autre part, un robinet à trois voies permet de faire arriver dans l'enceinte du vase B de l'air sec ou de l'hydrogène. Suivant la conductibilité ther-

mique plus ou moins grande que l'on désire entre les deux vases de Dewar, il est nécessaire d'avoir un vide plus ou moins poussé. La cuve Raman se trouve à l'intérieur du vase B où la température

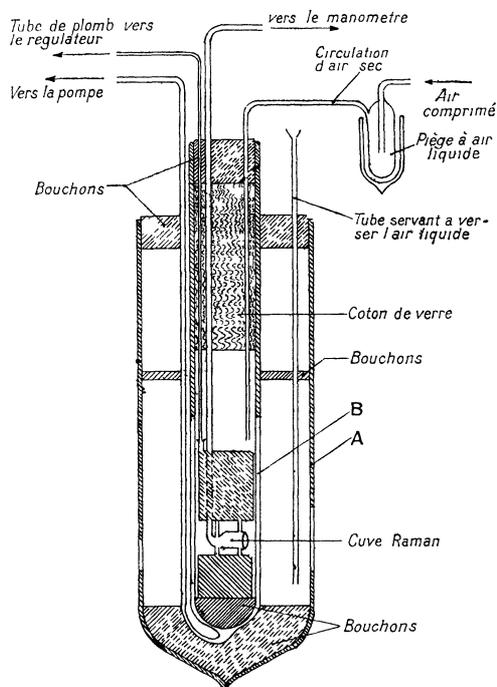


Fig. 1.

est contrôlée par un couple thermoélectrique cuivre constantan.

La régulation de la température est assurée par un régulateur à dilatation de gaz.

Le réfrigérant est l'azote liquide. Il faut absolument éviter que l'humidité de l'air ambiant ne pénètre dans l'appareil lorsqu'il est en fonctionnement sous peine de produire un givre sur la paroi intérieure désargentée du vase B. Le remplissage initial demande environ 15 l de réfrigérant. On peut atteindre la température de -160°C à partir de la température ambiante en 45 mn. En régime, la température du cryostat étant de -150°C , la consommation est de 6 à 7 l par 24 h.

2. Cryostat à circulation d'air. — Cet appareil était destiné à des mesures d'absorption dans l'ultra-violet et l'infrarouge proches (fig. 2).

Un vase de Dewar argenté est muni à son extrémité de deux fenêtres en quartz soudées sur le pyrex. De l'air froid circule dans un serpentin à spires jointives soudé entre deux cylindres d'aluminium contenus dans le vase de Dewar; l'aluminium a l'avantage d'être à la fois léger et bon conducteur. Deux spires consécutives étant parcourues par l'air dans deux sens différents on a une bonne uniformité de température. La cuve

d'absorption est placée à l'intérieur du bloc cryostatique.

L'air refroidi qui pénètre dans l'appareil sort d'un serpentin en cuivre plongé dans un vase de Dewar contenant de l'azote liquide.

L'air froid sortant du bloc cryostatique passe alors dans un échangeur également en cuivre rouge composé de deux tubes concentriques enroulés en spires. Cet échangeur est placé dans un vase de Dewar; l'air chaud pénètre dans l'échangeur par le tube intérieur, circule dans les spires et se dirige vers le serpentin réfrigérant et de là dans le bloc cryostatique. Puis cet air froid revient dans l'échangeur à travers lequel il circule dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes. L'air qui circule dans les différents serpentins est l'air comprimé de la ville. Il doit être au préalable parfaitement desséché pour éviter l'obstruction des tubes refroidis par la glace et la glace carbonique.

Le vase de Dewar contenant le bloc cryostatique et la cuve d'absorption est placé en position horizontale; ce montage a l'avantage que l'on peut éclairer directement la cuve sans réflexion sur des prismes, ce qui occasionne toujours des pertes de lumière. Cependant un inconvénient en résulte : les pertes de froid sont plus importantes que dans un montage vertical.

Si l'on veut obtenir une température suffisamment basse sans employer un débit d'air trop fort et de purification très difficile, le calcul montre qu'un entraînement d'air liquide est indispensable. Pour l'obtenir, la jonction entre le serpentin réfrigérant et le bloc cryostatique a été faite en tube fin de 5 mm de diamètre; on a alors une assez forte pression d'air comprimé, une liquéfaction au moins partielle et entraînement d'air liquide. L'efficacité de ce système a été prouvée puisque nous avons pu descendre ainsi jusqu'à -175°C .

D'une façon générale le temps nécessaire pour descendre à -160°C à partir de la température

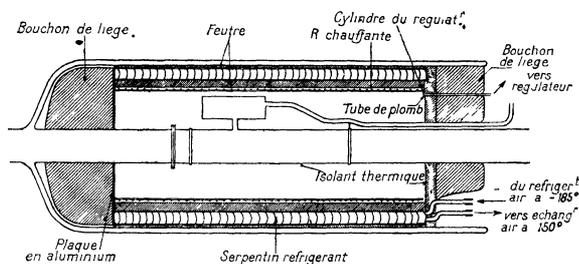


Fig. 2.

ambiante est d'environ 2 h. La consommation d'azote très importante au début, pendant la période de refroidissement, devient ensuite beaucoup plus faible (approximativement 2 l/h). On pourrait également envisager une injection directe d'azote liquide dans le bloc cryostatique.

Il est facile de montrer quel est le procédé le plus avantageux à employer pour obtenir la même température, soit par exemple -160°C . Nous nous contenterons d'un calcul très élémentaire.

Appelons m la masse d'air liquide évaporé dans le vase de Dewar réfrigérant et m' la masse d'air véhiculé dans les serpentins. Nous supposons dans le calcul suivant que le bloc cryostatique est à la température de -160°C , que le réfrigérant est à -185°C et que l'air qui passe dans le serpentin réfrigérant y prend exactement cette température. Soit Q la quantité de froid perdue par heure par le bloc cryostatique et les connexions. Voici quels sont les résultats obtenus pour les divers modes d'utilisation de l'appareil :

a. Courant d'air sans condensation. — Sans échangeur

$$q = m C_s (185 - 160),$$

C_s = chaleur spécifique moyenne de l'air $\neq 0,25$;

$$m' = q \times 0,16,$$

$$m C_v = m' C_s (185 + 20),$$

C_v = chaleur de vaporisation de l'air = 50 cal;

$$m = q \times 0,164.$$

Si l'on a un échangeur qui permet d'envoyer dans le serpentin réfrigérant un courant d'air à la température de -140°C , on a

$$m' = q \times 0,16,$$

$$m C_v = m' C_s (185 - 140),$$

$$m = q \times 0,036.$$

b. Courant d'air avec condensation dans le serpentin réfrigérant et vaporisation dans le bloc cryostatique. — Sans échangeur

$$q = m' C_v + m' C_s (185 - 160),$$

$$m' = q \times 0,018,$$

$$m C_v = m' C_s (185 + 20) + m' C_v$$

$$m = q \times 0,037.$$

Si l'on a le même échangeur que précédemment

$$m' = q \times 0,018,$$

$$m C_v = m' C_s (185 - 140) + m' C_v,$$

$$m = q \times 0,022,$$

c. Injection directe d'air liquide dans le bloc cryostatique en créant une surpression dans le vase contenant le réfrigérant. — Il n'y a à considérer ici que la masse de liquide injecté et il n'y a pas d'échangeur à prévoir. On a

$$q = m C_v + m C_s (185 - 160),$$

$$m = q \times 0,018.$$

On voit que les modes de fonctionnement les plus avantageux sont ceux du courant d'air avec condensation et échangeur et de l'injection directe.

La régulation de la température est également assurée par un régulateur à dilatation de gaz.

3. Cryostat métallique. — En examinant la description rapide que nous venons de donner des deux appareils précédents, nous pouvons faire les remarques suivantes : le premier appareil, d'un emploi pratique, que nous avons utilisé pendant plusieurs centaines d'heures sans arrêt pour l'effet Raman n'est pas adapté aux mesures d'absorption. Le second ne peut pas servir pour des mesures prolongées puisqu'il faut remettre de l'air liquide toutes les heures; d'autre part, le dessèchement de l'air comprimé est délicat et la consommation d'air liquide trop importante. De plus, les fenêtres ne sont pas adaptées pour l'étude de l'ultraviolet lointain.

Ces quelques remarques nous ont guidés dans la construction d'un cryostat entièrement métallique qui peut être utilisé avec des cuves d'absorption usuelles. Il est destiné à l'étude de l'ultraviolet, mais on peut également l'utiliser dans les autres régions spectrales avec des fenêtres appropriées. Il peut également servir en effet Raman ou pour des mesures photochimiques, car il comporte la possibilité d'une observation ou d'un éclairage transversal de la cuve.

Basé sur le principe du refroidissement par conductibilité thermique, il est construit de la façon suivante [5] :

a. Principe. — La cuve d'absorption est placée dans une enceinte cylindrique F dans laquelle on peut faire le vide, mais où l'on introduit ensuite une faible pression (1 cm) d'air sec ou d'hydrogène. Elle est entourée par une chemise remplie d'air liquide ou d'azote liquide de préférence. Entre les parois de ces deux enceintes on peut faire un vide réglable qui permet de faire varier la conductibilité avant le refroidissement; on introduit dans cette enceinte D de l'hydrogène sous une pression notable; lorsque la température désirée est atteinte, on fait un bon vide pour isoler la cuve de la source des frigorifères.

Enfin une enceinte extérieure C dans laquelle on fait le meilleur vide possible (10^{-3} mm) isole le cryostat du milieu extérieur; elle isole également la réserve d'azote liquide constituée par un vase de forme sphérique d'une capacité d'environ 5 l A, analogue aux bidons commerciaux, et en communication directe avec le bain liquide annulaire; cette réserve contient en outre du charbon actif qui, une fois refroidi, permet d'améliorer le vide (fig. 3).

On peut facilement descendre à -180°C en 1 h 30 mn, à condition toutefois que l'on ait introduit de l'hydrogène et non pas de l'air dans l'enceinte intermédiaire. L'expérience a prouvé que, si l'on mettait de l'air, la température de -150°C n'était

pas atteinte au bout de plusieurs heures. D'autre part, il est nécessaire que l'enceinte où se trouve la cuve soit isolée et que l'on puisse y introduire une faible pression d'hydrogène. Si, en effet, on y fait un bon vide, les échanges thermiques ne peuvent se faire que par rayonnement, la conductibilité devient nulle, le repérage et le contrôle de la température sont impossibles.

La consommation d'air liquide, assez importante pendant la période de refroidissement en raison de la masse métallique, devient ensuite assez réduite. La capacité de 5 l du réservoir permet de tenir 12 h

à -160°C . En mesurant le débit on trouve une perte de 0,25 l d'air liquide par heure.

On peut calculer théoriquement les pertes des vases à air liquide à double paroi; le pouvoir réflecteur d'un métal chromé (ici du cuivre chromé) est d'environ 0,60 [8].

La proportion du rayonnement incident absorbé par le métal chromé est donc $\alpha = 0,40$ (1).

Les constantes de rayonnement pour ces surfaces sont obtenues en multipliant les constantes du corps noir par α . On suppose que le rayonnement renvoyé par chaque surface est réfléchi alternative-

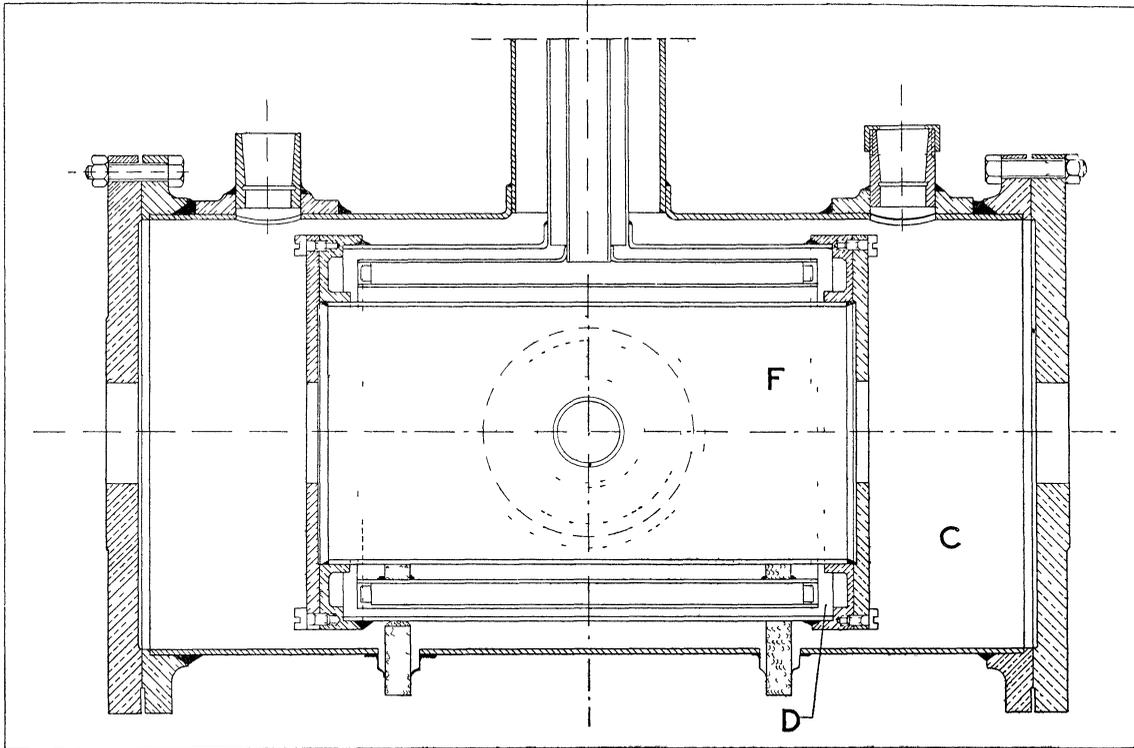


Fig. 3.

ment sur les deux surfaces jusqu'à ce qu'il soit complètement absorbé. L'énergie Q résultante est donnée par la formule suivante [6] :

$$Q = (J_1 - J_2) \times \frac{1}{2 - \alpha},$$

où J_1 et J_2 sont les constantes de rayonnement pour les surfaces chromées à leur température respective. La paroi externe est à $+20^{\circ}\text{C}$ et la paroi interne à -190°C . D'autre part, pour un corps noir on a :

$$W = \sigma T^4, \quad \text{avec } \sigma = 5,72 \cdot 10^{-8},$$

d'où

$$Q = 1,048 \cdot 10^5 \text{ ergs} : \text{cm}^2 : \text{s},$$

On obtient la perte d'air liquide en multipliant Q

par la surface de la paroi interne et en divisant par la chaleur de vaporisation de l'air (51 cal : G).

Le diamètre du vase interne est 20 cm. D'où la surface 1256 cm².

D'où la perte de réfrigérant par jour : 5,33 l.

Nous n'avons tenu compte ici que du vase sphérique contenant la réserve d'air liquide. Il faudrait y ajouter l'espace annulaire cylindrique autour de l'enceinte contenant la cuve d'absorption; mais ici nous avons plus de deux parois.

En considérant qu'une paroi intérieure forme un intervalle entre deux parois voisines, on a

$$2J_2 = J_1 + J_3.$$

(1) En réalité dans l'infrarouge le pouvoir réflecteur du chrome est très mauvais et l'on aurait certainement grand

Les parois (1) et (3) étant respectivement à 299°K et 83°K , on trouve pour la paroi intermédiaire :

$$T = 246^{\circ}\text{K}.$$

J_2 est faible et peut être négligé par rapport à J_1 et l'on a

$$J_2 = \frac{J_1}{2}.$$

Et par suite la perte d'air liquide devient moitié. L'espace annulaire contenant l'air liquide a une surface d'environ 400 cm^2 , ce qui correspond dans

ce cas à une perte de 1 l environ par 24 h. Au total nous avons donc une perte théorique de 6,5 l.

Ce calcul peut d'ailleurs être étendu à un nombre n de parois. On est conduit à l'équation suivante :

$$(n-1)J_2 = (n-2)J_1 + J_n.$$

Si J_n est négligeable par rapport à $(n-2)J_1$

$$(n-1)J_2 = (n-2)J_1,$$

$$J_2 = \frac{n-2}{n-1} J_1,$$

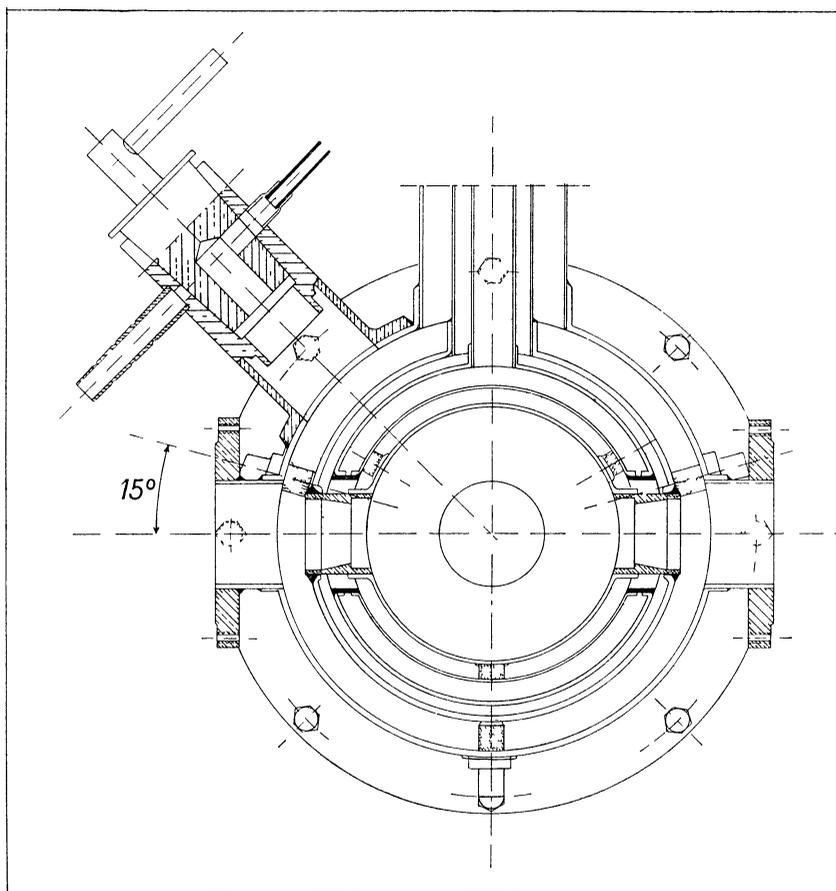


Fig. 4.

et par suite l'énergie

$$Q = (J_1 - J_2) \frac{1}{2 - \alpha}$$

devient

$$Q = \left[\frac{1}{(n-1)} \right] J_1 \times \left[\frac{1}{(2-\alpha)} \right].$$

Nous voyons donc que le calcul théorique donne des pertes un peu inférieures à l'expérience, ce qui est normal étant donné les approximations faites.

intérêt à recouvrir le cuivre d'un métal qui ne se ternisse pas à l'air, mais qui conserve un bon pouvoir réflecteur dans l'infrarouge, par exemple d'or.

La température de -180°C indiquée plus haut n'est pas la limite de l'appareil : il est en effet possible de pomper au-dessus de l'azote liquide, par une des tubulures latérales et d'obtenir ainsi une température plus basse. D'autre part, les dimensions assez importantes de l'appareil permettraient d'ajouter une enceinte supplémentaire contenant de l'hydrogène liquide.

Le repérage de la température se fait avec un thermomètre à résistance de platine étalonné au préalable et placé sur la cuve. La stabilisation est assurée par un régulateur de température électronique [1].

Le montage de vide comprend : une pompe primaire rotative à palettes et une pompe secondaire à diffusion de mercure, surmontée d'un piège à air liquide. Un robinet métallique à trois voies monté sur le cryostat permet de mettre en communication la canalisation de vide, soit avec l'enceinte C, soit avec l'enceinte D. Il permet d'isoler complètement le cryostat et, une fois la température désirée atteinte, de le détacher et de le transporter sur n'importe quel montage optique.

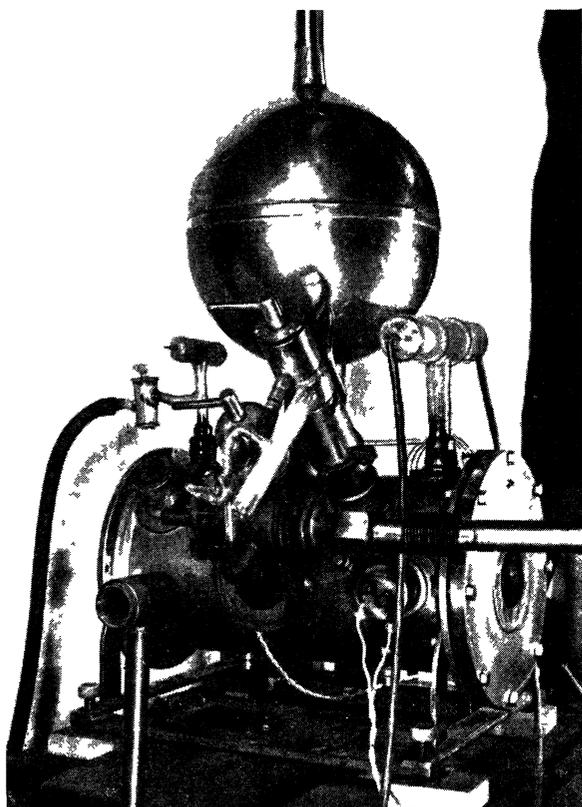


Fig. 5.

Dans la paroi externe du cryostat sont percées plusieurs ouvertures coniques de différentes dimensions. Deux servent pour les entrées de courant, les autres pour les différentes canalisations. L'enceinte contenant la cuve étant complètement enfermée dans l'enceinte C, ces deux enceintes sont fermées des deux côtés par deux flasques mobiles pour que l'on puisse accéder à la cuve. Elles sont toutes munies de rodages plans.

La canalisation de la cuve est également métallique (argent ou platine).

b. Fenêtres. — L'appareil étant construit pour laisser passer la lumière dans deux directions rectangulaires, chacune des deux enceintes C et F est munie de quatre fenêtres (fig. 4); l'appareil étant prévu

pour l'ultraviolet, ces fenêtres sont en quartz. La paroi externe étant à la température ambiante, la fixation des fenêtres sur celle-ci ne présente pas de difficultés, elles sont picéinées sur des collerettes rodées planes. Mais la paroi interne étant à basse température, un problème de collage se pose. Dans le sens longitudinal, les fenêtres sont fixées à la graisse sur des collerettes planes en laiton soudées sur les flasques; dans le sens transversal, cette possibilité n'existant pas faute de place, les fenêtres en quartz fondu de 22 mm de diamètre sont collées sur de l'invar avec du vernis « glyptal » que l'on polymérise à 180° C; ces collerettes d'invar sont brasées sur des cônes rodés en laiton qui s'emboîtent dans la paroi.

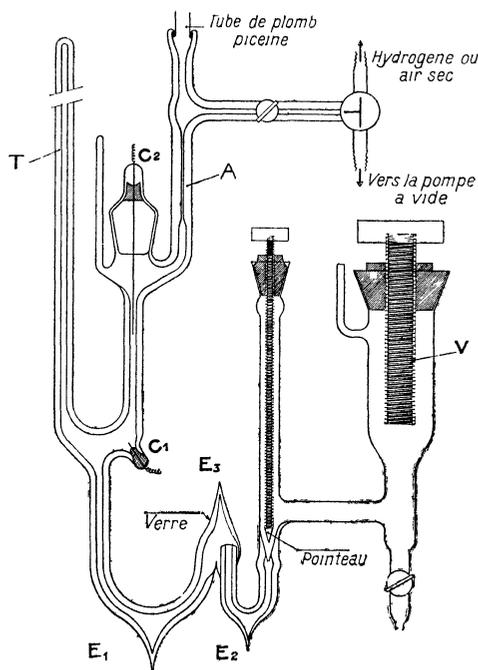


Fig. 6.

L'appareil pouvant s'adapter dans la position transversale à un spectrographe à vide (région de Schumann), dans cette direction seules les fenêtres internes subsistent mais il faut alors remplacer le quartz par de la fluorine et l'invar par de l'argent.

La figure 5 représente une photographie de l'appareil.

4. Régulateur de température à dilatation de gaz. — Le gaz employé est l'hydrogène, de préférence à l'air, pour éviter l'oxydation du mercure au contact des étincelles électriques. Ce gaz est enfermé dans la double paroi d'un bloc métallique. Le gaz est en communication avec un contacteur à mercure par l'intermédiaire d'un tube de plomb. Toute cette enceinte doit être parfaitement étanche. Sur le bloc cryostatique est enroulée une résistance

chauffante de 200Ω environ; en chromel émaillé; l'intensité du courant nécessaire pour maintenir constante une température de -160°C ne dépasse pas 200 mA .

Le contacteur à mercure est construit en pyrex (*fig. 6*). Il comprend : un tube A en communication, d'une part avec l'enceinte du régulateur proprement dite et, d'autre part, avec le mercure; une canalisation latérale permet d'y faire le vide et d'y faire entrer de l'hydrogène. Un pointeau permet d'isoler un certain volume de mercure, enfin une vis V permet de faire varier le niveau du mercure dans la réserve et, par suite, lorsque le pointeau est ouvert, de le faire varier également dans le tube capillaire en communication avec le gaz de façon à l'amener au contact de la tige de tungstène; enfin, dans la chambre barométrique T il y a le vide ou une légère pression d'air dont la dilatation permet de compenser celle du volume nuisible du contacteur lorsque la température ambiante varie. Cette disposition soustrait le régulateur aux variations de la pression atmosphérique.

La sensibilité de ce régulateur est d'environ $1/30^{\circ}$ de degré, correspondant à une variation de pression $\Delta p = 0,1\text{ mm}$.

En effet la variation de volume est négligeable et l'on a approximativement

$$\Delta p = \frac{760}{273} \Delta t.$$

Nous avons maintenu l'appareil en fonctionnement continu pendant 300 h à -160°C . Nous avons pu ainsi vérifier que notre température était bien constante. On a constaté en effet que les variations de tension de vapeur de l'oxyde azotique, sur lequel nous opérons, étaient très faibles; l'écart maximum observé étant de 18 mm de mercure, ce qui correspond à une variation de température de $\pm 1/10^{\circ}$ de degré.

Le régulateur à dilatation de gaz a été utilisé avec le cryostat à effet Raman et avec le cryostat à circulation d'air.

En ce qui concerne le cryostat métallique, comme il a été dit plus haut, la température était stabilisée au moyen d'un régulateur électronique [1]. La puissance dépensée dans la résistance pour maintenir la température de -160°C est très faible, environ 3 W . Nous avons maintenu la température de -160°C constante pendant quelques dizaines d'heures à $\pm 1/20^{\circ}\text{C}$.

Manuscrit reçu le 21 février 1951.

BIBLIOGRAPHIE.

- | | |
|---|--|
| [1] AUMONI R. — <i>R. G. E.</i> , 1950, 59 , 175. | [6] ROLBUCK J. R. — <i>Rev. Sc. Instrum.</i> , 1943, 14 , 90. |
| [2] GLOCKLER G. et RENFREW M. M. — <i>Rev. Sc. Instrum.</i> , 1938, 9 , 306. | [7] SUTHERLAND G. B. M. M. et CHENG KAI WU. — <i>Proc. Roy. Soc.</i> , 1940, 176 , 491. |
| [3] HEMPTINNI M., JUNGLERS J. et DELIOSSL J. M. — <i>J. Chem. Phys.</i> , 1938, 6 , 319. | [8] TAYLOR A. H. — <i>J. Opt. Soc. Amer.</i> , 1934, 24 , 192. |
| [4] KLESOM W. H. et DAMMERS B. G. — <i>Physica</i> , 1935, 2 , 1080. | [9] THOMAS H. — <i>Ann. Physik</i> , 1940, 28 , 601. |
| [5] MAYENCE J. et VODAR B. — <i>C. R. Acad. Sc.</i> , 1950, 230 , 634. | [10] VODAR B., JARDILLIER Y. et MAYENCE J. — <i>C. R. Acad. Sc.</i> , 1946, 222 , 1493. |