Spectrophotomètre d'absorption à deux faisceaux pour l'ultraviolet lointain

M. C. Castex, M. M. P. Monlouis, J. Romand

► To cite this version:

M. C. Castex, M. M. P. Monlouis, J. Romand. Spectrophotomètre d'absorption à deux faisceaux pour l'ultraviolet lointain. *Revue de Physique Appliquée*, 1968, 3 (2), pp.175-184. 10.1051/rphysap:0196800302017500 . jpa-00242842

HAL Id: jpa-00242842

<https://hal.science/jpa-00242842>

Submitted on 1 Jan 1968

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.

SPECTROPHOTOMÈTRE D'ABSORPTION A DEUX FAISCEAUX POUR L'ULTRAVIOLET LOINTAIN ⁽¹⁾

Par Mlle M. C. CASTEX et MM. P. MONLOUIS et J. ROMAND,

Laboratoire des Hautes Pressions, C.N.R.S., Bellevue.

(Reçu le 28 décembre 1967.)

Résumé. — Un spectrophotomètre à double faisceau pour des mesures de transmission de gaz et de liquides dans l'ultraviolet lointain (1 200 Å-2 500 Å) utilisant un séparateur de faisceau fixe associé à deux récepteurs est décrit. Deux méthodes photométriques sont étudiées et comparées. Les performances de l'appareil sont discutées et quelques exemples de spectres sont donnés.

Abstract. — A double-beam spectrophotometer for measuring transmission of gaseous and liquid samples in the far ultraviolet (1 200 Å-2 500 Å) using a fixed beam-splitter associated with two detectors is described. Two photometric methods are studied and compared. The performance of the instrument is discussed and illustrated with some examples of spectra.

I. Introduction. — L'intérêt fondamental des études spectroscopiques dans l'ultraviolet lointain a particulièrement stimulé, au cours de ces dernières années, le développement des recherches et des applications dans ce domaine. Mais nombreuses ont été les difficultés à surmonter : faiblesse des sources, médiocre transparence des milieux optiques, faibles pouvoirs réflecteurs.

Ce n'est qu'en 1963 qu'apparurent les premiers spectrophotomètres à deux voies, une voie pour la mesure de l'absorption et une voie pour le contrôle de l'intensité de la source [1, 2]. L'usage, dans les deux réalisations citées, d'un séparateur de faisceau recouvert d'une substance fluorescente transformant directement en lumière visible l'un des faisceaux excluait l'utilisation d'une cuve de référence. Puis trois spectrophotomètres à double faisceau furent réalisés, utilisant chacun un séparateur mobile : deux prismes associés à un modulateur [3], un miroir oscillant [4], un miroir vibrant [5]. La mesure de l'absorption est faite électroniquement à partir d'un seul récepteur ou de deux récepteurs. Dans ces trois dernières réalisations, l'utilisation d'un séparateur mobile restreint le choix de la source aux modèles dont l'émission est continue dans le temps et élimine l'emploi des sources en impulsions à fréquence de répétition relativement faible.

Afin de réaliser un appareil pour l'ultraviolet lointain d'emploi le plus général possible, en liaison avec

une source dont l'émission dans le temps ne soit soumise à aucune condition particulière, nous avons tout particulièrement expérimenté les possibilités d'utilisation d'un séparateur fixe, ce qui constitue une des originalités du dispositif présenté. Toutefois, au cours de cette étude, nous avons également réalisé un séparateur mobile (prisme oscillant) utilisé avec un seul récepteur et une électronique appropriée, munie de portes électroniques pour le triage des signaux. La description de ce dispositif, qui n'apporte pas d'avantages particuliers par rapport aux autres, tout en impliquant une limitation pour les sources, ne rentre pas dans le cadre de cet article et sera donnée par ailleurs [6].

Partant donc d'un séparateur de faisceau fixe, auquel sont nécessairement associés deux récepteurs, on a expérimenté la possibilité d'application des deux méthodes classiques en photométrie : l'équilibrage des faisceaux au moyen d'un atténuateur dans le faisceau de comparaison; la mesure directe, par des moyens électroniques, du rapport des intensités dans les deux voies.

Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont sensiblement équivalents; toutefois, en raison de la plus grande simplicité du deuxième dispositif (en particulier l'absence d'une chaîne d'asservissement comprenant des organes électromécaniques), c'est la deuxième méthode qui semble devoir être finalement retenue.

II. Dispositif expérimental. — Indépendamment des méthodes photométriques envisagées, plusieurs

⁽¹⁾ Ce travail, qui a été effectué grâce à l'aide de la D.G.R.S.T. (contrat 64 FR 185), constitue une partie de la Thèse de Docteur-Ingénieur de Mlle M. C. Castex.

FIG. 1. — Schéma simplifié du spectrophotomètre.

raisons déterminantes ont conduit à la disposition optique de l'appareil représenté figure 1 :

a) Utilisation d'une optique ne comprenant que des miroirs afin de minimiser la limitation en longueur d'onde introduite par l'absorption des matériaux [7, 8];

b) Limitation du nombre des miroirs et choix d'angles d'incidence élevée pour réduire les pertes de lumière;

c) Réalisation d'un appareil compact pour des questions d'encombrement et surtout pour réduire le nombre des éléments modifiant la divergence des faisceaux.

1. SCHÉMA DE L'APPAREIL. — Le monochromateur utilisé est un appareil qui a été réalisé au Laboratoire. Il comprend un réseau concave de 400 mm de rayon de courbure, 2 400 traits/mm. Un principe nouveau de focalisation, en corrigeant l'aberration sphérique, lui assure une résolution de 0,3 Å entre 500 Å et 2 500 Å [9].

Derrière la fente de sortie FS de ce monochromateur est situé le séparateur de faisceaux SP. Les deux faisceaux obtenus tombent sous une incidence de 70° sur deux miroirs M_1 , M_2 qui les font converger, d'un côté à travers une cuve échantillon C_1 , de l'autre à travers une cuve de référence C_2 , sur deux récepteurs PM_1 et PM_2 associés à des couches de salicylate de sodium, substance fluorescente utilisée dans cette région spectrale, en raison de la constance de son rendement quantique [10, 11, 12]. Les signaux électriques à la sortie de ces récepteurs sont traités par une électronique qui dépend de la méthode photométrique utilisée.

2. DESCRIPTION DU SÉPARATEUR FIXE. — Le séparateur fixe (fig. 2) est constitué par une grille à maille carrée (de pas p) dont les barreaux ont une surface

FIG. 2. — Séparateur de faisceau fixe.

plane dirigée du côté de la lumière incidente et inclinée par rapport à la direction de celle-ci (69°). La grille réalisée en nickel par les techniques du microformage a été recouverte d'une couche d'aluminium pour améliorer son pouvoir réflecteur. Une partie de la lumière monochromatique se réfléchit donc sur les barreaux, tandis que l'autre partie traverse

la grille sans déviation. Afin que la séparation soit indépendante de la distribution spatiale de l'énergie dans le faisceau incident, le pas p est petit ($p = 316 \mu$). D'autre part, il est nécessaire qu'il y ait pour chaque faisceau le même nombre de réflexion, sous une même incidence, et sur des couches identiques, ceci afin que le rapport des intensités des deux faisceaux soit indépendant de la longueur d'onde. Dans ce but, on place derrière la grille un miroir plan en nickel recouvert d'aluminium présentant la même inclinaison (69°) par rapport à la direction de la lumière incidente. Dans ces conditions, on trouve que le rapport des intensités des deux faisceaux varie de moins de 4 % entre 1 200 Å et 2 500 Å (fig. 3, courbe 1). La condition d'une parfaite identité entre les deux surfaces réfléchissantes est impérative. A titre d'exemple, la courbe 2 de la figure 3 représente le cas où le miroir associé est en verre, recouvert également d'une couche d'aluminium; les variations atteignent alors 15 % dans le même domaine spectral.

FIG. 3. — Rapport des transmissions optiques des faisceaux après le séparateur.

3. MÉTHODE D'ÉQUILIBRAGE. — La figure 4 représente le schéma de principe dans le cas de la méthode d'équilibrage. Un atténuateur de flux A est déplacé

FIG. 4. — Schéma de principe dans le cas de la méthode d'équilibrage.

dans le faisceau de référence au moyen d'un dispositif d'asservissement, de façon à rétablir l'égalité des courants photoélectriques respectivement proportionnels aux flux reçus par les photomultiplicateurs PM_1 et PM_2 . Dans une telle méthode, la précision et la sensibilité des mesures dépendent essentiellement du dispositif atténuateur dont nous allons faire la description.

a) *Le réducteur de flux.* — Le réducteur de flux représenté figure 5 est un diaphragme à plusieurs ouvertures triangulaires (5 ouvertures), de hauteur 15 mm, de longueur 100 mm, d'épaisseur 80μ , qui a été réalisé, tout comme la grille du séparateur, par microformage. Il se déplace perpendiculairement à la direction du faisceau et dans le plan où se forme l'image tangentielle

FIG. 5. — Réducteur de flux.

de la fente de sortie du monochromateur donnée par le miroir sphérique M_2 , qui, éclairé sous une incidence élevée (70°), présente un fort astigmatisme.

Afin que la transmission ne dépende pas de la répartition de brillance dans l'image, le peigne devrait avoir le plus grand nombre possible d'ouvertures. Toutefois, la technique du microformage fixe, pour la largeur 15 mm du peigne, le nombre maximum d'ouvertures : en effet, en augmentant ce dernier, on diminue leur angle au sommet et il peut en résulter un empatement des angles, qui serait la cause d'une

variation non linéaire de l'atténuation pour les faibles transmissions. Nous avons donc utilisé le fort astigmatisme du miroir sphérique, éclairé sous incidence oblique, pour obtenir une distribution uniforme d'intensité sur une hauteur relativement grande, et ce en conservant un grandissement voisin de 1, c'est-à-dire sans augmenter les dimensions de l'appareil.

b) *Circuits électroniques.* — Après compensation des courants d'obscurité par les circuits potentiométriques Po_1 et Po_2 , les signaux des photomultiplicateurs PM_1 et PM_2 sont amplifiés par les amplifica-

TABLEAU I

HAUTEUR DES FOCALES TANGENTIELLES ET DISTANCES D'ASTIGMATISME
CORRESPONDANT A UN POINT DE LA FENTE D'ENTRÉE DU MONOCHROMATEUR

λ (Å)	496,5	990,9	1 964,9	2 905,1
RÉSEAU	$R = 400,7$			
—	—			
$-t = t'$	390,4	388,3	380,2	366,9
s	390,4	388,3	380,2	366,9
s'	434,6	442,6	478,5	553,1
d	44,1	54,3	98,2	186,1
h	3,0	3,7	6,2	10,1
MIROIR M_2	$R = 406$	$T = 160$	$T' = 134$	$i = 69^\circ$
—	—	—	—	—
s	— 115,9	— 105,7	— 61,8	+ 26,1
s'	— 145	— 129	— 694	+ 27
d	44,1	54,3	98,2	186,1
d'	279	263	203	106
H	15	14,5	11,5	5,5

TABLEAU II

HAUTEUR DES FOCALES TANGENTIELLES ET DISTANCES D'ASTIGMATISME
CORRESPONDANT A UN POINT SOURCE (cas d'une source astigmatique)

λ (Å)	496,5	990,95	1 964,9	2 905,1
RÉSEAU	$R = 400,7$			
—	—			
$-t = t'$	390,4	388,3	380,2	366,9
s	— 162,4	— 160,3	— 152,2	— 138,9
s'	— 772,2	— 712,2	— 540,5	— 375,1
d	1 162,6	1 100,5	920,7	742,7
h	10,7	10,8	11,4	12
MIROIR M_2	$R = 406$	$T = 160$	$T' = 134$	$i = 69^\circ$
—	—	—	—	—
s	— 1 322,6	— 1 260,5	— 1 080,7	— 902
s'	+ 990,7	+ 1 028,6	+ 1 190,2	+ 1 522,3
d	— 1 162,6	— 1 100,5	— 920,7	— 742
d'	+ 856,7	+ 894,6	+ 1 056,2	+ 1 388,3
H	9,8	10,0	10,4	11,0

teurs A_1 et A_2 et présentés à l'entrée de l'amplificateur différentiel A_3 dont le signal de sortie, après passage dans l'amplificateur de puissance A_4 , commande le déplacement du réducteur par le moteur d'asservissement M auquel est associé le réducteur $1/N$. Un potentiomètre, solidaire du peigne, permet d'afficher sur un enregistreur à chaque instant la position de celui-ci.

c) *Problèmes posés par cette méthode.* — La mise en œuvre de cette méthode d'équilibrage, très couramment utilisée dans le visible, est plus délicate dans l'ultraviolet lointain où les restrictions imposées par la limitation des composants optiques ne laissent que peu de possibilités pour maîtriser les faisceaux.

Dans notre cas, un problème supplémentaire se pose : celui des variations de l'astigmatisme du réseau en fonction de la longueur d'onde, variations qui entraînent des modifications considérables de la hauteur H de la focale tangentielle finale que nous voulons utiliser avec le peigne atténuateur. L'astigmatisme est si important qu'il a pu être calculé en termes d'optique géométrique. Soient t et t' les distances des focales tangentielles objet et image au sommet du réseau, soient s et s' les distances des focales sagittales objet et image au sommet du réseau, le principe de focalisation s'exprime dans le cas de notre montage par :

$$\frac{\cos^2 \beta}{t'} - \frac{\cos^2 \alpha}{t} = \frac{\cos \alpha + \cos \beta}{R} \quad (-t = t')$$

$$\frac{1}{s'} - \frac{1}{s} = \frac{\cos \alpha + \cos \beta}{R}$$

où l'astigmatisme du réseau est caractérisé par la distance d'astigmatisme $d = t' - s'$.

De même pour les miroirs situés derrière le séparateur de faisceau, les équations de focalisation tangentielle et sagittale s'expriment par :

$$\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} = \frac{2}{R \cos i}; \quad \frac{1}{S'} - \frac{1}{S} = \frac{2 \cos i}{R}.$$

Les valeurs de l'astigmatisme correspondant à un point de la fente d'entrée du monochromateur sont données dans le tableau I. On constate des variations importantes de $T' - S'$ et de la hauteur H de la focale tangentielle finale en fonction de la longueur d'onde.

Dans ce cas, le facteur de réduction du peigne atténuateur dépend de la longueur d'onde. Cependant, on a pu montrer par le calcul [6] qu'il était possible de minimiser les variations d'astigmatisme en créant avant le réseau une source astigmatique, ce qui a été réalisé en interposant entre la source et la fente d'entrée un miroir sphérique sous une incidence convenable. Les valeurs de d et H obtenues dans ces conditions (tableau II) montrent que la hauteur de l'image finale correspondant à un point source ne varie pas de plus de 10 %.

La linéarité de la fonction de transmission du

FIG. 6. — Enregistrement simultané, pour un signal de référence constant, du signal échantillon (trait pointillé) et de la transmission correspondante.

réducteur a été vérifiée expérimentalement. La figure 6 représente l'enregistrement simultané sur un enregistreur potentiométrique à deux voies, d'une part de la valeur de la transmission résultant de la position du réducteur, d'autre part de l'amplitude du signal dans la voie échantillon; on a fait varier l'absorption dans la voie échantillon par variation de pression d'un gaz absorbant. On constate que les écarts restent inférieurs à 1 % (un décalage systématique des traces a été fait pour un meilleur repérage). Un contrôle de la dimension de la focale tangentielle image finale en fonction de la longueur d'onde a été réalisé photographiquement; les valeurs mesurées sur le film sont en accord avec les valeurs calculées.

Compte tenu des divers paramètres, la constante de temps correspondant à la course totale du peigne

est de 1 s environ, ce qui impose dans le cas où on demande la résolution maximum de l'appareil une vitesse de balayage de l'ordre de 5 A/mn (pour une résolution de 0,3 Å).

4. MÉTHODE DE MESURE DIRECTE DU RAPPORT DES TRANSMISSIONS OPTIQUES. — Dans cette méthode, il n'est plus fait appel à un réducteur de flux dans le faisceau de comparaison. Un circuit électronique approprié donne directement la valeur du rapport des courants photoélectriques dans les deux voies. Cette méthode est plus simple en principe et elle ne comporte pas de composants optiques dans la chaîne d'asservissement. Du point de vue particulier de l'ultraviolet lointain, elle présente l'avantage de ne pas nécessiter un étalement de la focale comme dans la méthode précédente : elle permet donc, en corrigeant l'astigmatisme à l'entrée du monochromateur et dans le photomètre (miroir torique pour M_1 comme pour M_2), d'obtenir un gain de lumière d'un facteur 4. Mais le fonctionnement d'un quotientmètre potentiométrique dans une échelle étendue d'intensité de signal nécessite un certain nombre de précautions.

a) *Circuits électroniques.* — Après compensation des courants d'obscurité par les circuits Po_1 et Po_2 (fig. 7), les courants des récepteurs PM_1 et PM_2 sont amplifiés par A_1 et A_2 , les gains, identiques, étant réglables par palier à 6 valeurs possibles. Le quotient est ensuite obtenu au moyen d'un enregistreur potentiométrique transformé en quotientmètre. Le signal provenant de la voie de mesure [1] est appliqué par l'intermédiaire d'un diviseur de tension et d'un circuit RC à l'entrée de l'enregistreur. Le courant correspondant à la voie de référence [2] est appliqué au circuit du potentiomètre P, la résistance série R' ayant pour rôle d'éviter un débit trop élevé de l'amplificateur A_2 , ce qui risquerait d'une part de provoquer un échauffement du fil du potentiomètre, et d'autre part de déplacer le point de fonctionnement hors de la zone de linéarité

de A_2 . Compte tenu de l'utilisation d'une source présentant de fortes variations d'intensité (même dans le cas d'une source de spectre continu), la valeur du dénominateur du quotient change dans de larges limites. Ceci entraîne une translation verticale sur la fonction de transfert en chaîne ouverte, d'où la nécessité d'une correction de cette fonction; celle-ci a pu être faite en intercalant un circuit RC, calculé de façon à satisfaire les critères de stabilité du système.

L'appareil est actuellement équipé d'un potentiomètre linéaire donnant par conséquent directement la transmission. L'adaptation d'un potentiomètre logarithmique devant donner les densités optiques est en cours.

5. ACCESSOIRES. — a) *Récepteurs.* — Les récepteurs utilisés sont d'un modèle classique à cathode CsSb. Un dépôt de salicylate de sodium sur un disque de verre est utilisé comme transformateur de longueur d'onde. Il est bien certain que cet élément supplémentaire peut introduire une cause d'erreur, mais on a vérifié, par permutation, que les écarts entre les propriétés des dépôts restent dans des limites acceptables.

b) *Cuves.* — Les mesures d'absorption par différents gaz ont été réalisées en utilisant une cuve à circulation comprenant deux compartiments d'épaisseurs différentes ($l = 2$ mm et $l = 15$ mm) fermés par des fenêtres en fluorure de lithium. Celles-ci sont collées sur des pièces mécaniques filetées qui permettent un démontage aisé. L'étanchéité de la cuve est assurée par des joints en viton.

Des mesures d'absorption sur des liquides ont pu être faites à l'aide d'une cuve d'épaisseur continûment variable entre 3μ et 300μ , pour laquelle la question d'étanchéité au vide a été la principale difficulté à résoudre : la solution adoptée ici consiste à utiliser la compression d'une membrane souple à l'aide d'un levier. En outre, la cuve a été conçue de façon à éviter au maximum la pollution du liquide étudié,

FIG. 7. — Schéma de principe dans le cas de la méthode de mesure directe du rapport des transmissions optiques.

en particulier par le ciment de scellement; pour cette raison, le liquide circule entre les fenêtres et en aucun cas ne peut venir en contact avec les matériaux de scellement avant de passer dans le chemin optique.

c) *Sources.* — Les expériences ont été faites en utilisant deux sources émettant de façon continue dans le temps : une lampe à hydrogène (pression : 2 torrs) dont l'alimentation est faite en courant continu (300 mA, 1,5 kV) et une lampe à gaz rare [13] (krypton 200 à 300 torrs) excité par micro-onde (2 450 Mc) dont le spectre continu d'origine moléculaire s'étend entre 1 260 Å et 1 650 Å. L'expérience a montré que le riche spectre de raies de la lampe à hydrogène suffisait, avec la résolution maximum possible de cet instrument (0,3 Å), pour faire des mesures photométriques dans cette région [14].

Mais il est certain qu'une source de spectre continu ne présentant pas, par ailleurs, les fortes variations d'intensité de la lampe à hydrogène (à cause de son spectre de raies) reste préférable. Aussi l'adaptation des circuits électroniques à l'utilisation de sources en impulsions [15, 16] est-elle envisagée.

III. **Résultats.** — Les performances respectives des deux méthodes photométriques ont été analysées en enregistrant les spectres de différents gaz, principalement ceux dont l'absorption est déjà connue dans l'ultraviolet lointain. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont comparables : la précision sur les mesures de transmission étant de 2 % à 3 % pour la première, et de 1 % à 2 % pour la seconde. Cette précision est obtenue après correction de la ligne de 100 %, qui a été enregistrée entre 1 200 Å et 2 000 Å, la cuve échantillon étant vidée de tout absorbant : le rapport des transmissions optiques dans ces conditions accuse en fonction de la longueur d'onde une variation inférieure à 10 %. Les causes principales de cette variation sont essentiellement dues aux différences entre les facteurs de transmission des fenêtres, les efficacités des couches de salicylate de sodium et les pouvoirs réflecteurs des miroirs, différences d'autant plus sensibles que la longueur d'onde est plus courte. Une autre cause d'erreur, électronique cette fois, pourrait provenir d'un signal insuffisant. Nous avons déterminé expérimentalement la valeur limite i_m ($i_m = 1,6 \times 10^{-8}$ A) du courant dans la voie de référence, au-dessus de laquelle le quotient-mètre est rigoureusement linéaire; les mesures sont toujours faites dans les conditions où $i > i_m$. Enfin, nous avons considéré une dernière cause d'imprécision due à la présence de la lumière parasite produite soit par les réflexions multiples de la lumière dans le corps du monochromateur, soit, et ceci est plus caractéristique du photomètre décrit, par la diffusion, dans le photomètre lui-même, de la lumière de fluorescence des couches de salicylate. L'évolution du niveau de cette lumière diffusée a été faite expérimentalement avec des filtres pour plusieurs longueurs d'onde, et

on a trouvé que le taux, qui est inférieur à 2 % à 1 200 Å, n'est plus mesurable au-dessus de 1 300 Å.

Un contrôle a été réalisé sur la ligne de 0 % de transmission avec la cuve de longueur $l = 15$ mm et différents gaz sous une pression suffisante pour qu'ils soient totalement absorbants. Cette ligne indique effectivement 0 % sur l'enregistreur dans le cas où le signal de référence est plus grand que i_m . La linéarité du photomètre a été vérifiée en utilisant de l'oxygène à pression variable (dans des limites telles qu'il n'y ait pas d'effet de pression sur le spectre) dans la cuve de 15 mm. La pression était mesurée à 1 % près à l'aide d'un manomètre à huile. La figure 8 représente les valeurs des densités optiques, déduites des transmissions

FIG. 8. — Vérification de la linéarité de réponse du photomètre, par variation de la pression d'un gaz (oxygène) dans la cuve $l = 15$ mm.

mesurées, en fonction de la pression pour trois points du spectre d'absorption de l'oxygène ($\lambda = 1\,350$ Å, $1\,425$ Å et $1\,625$ Å). Les points expérimentaux définissent pour une longueur d'onde donnée une droite passant par l'origine; les trois droites obtenues nous permettent ainsi de vérifier la linéarité de l'appareil. Les écarts des points expérimentaux par rapport aux droites sont représentatifs d'une limite supérieure d'incertitude.

Le tracé moyen des trois droites obtenues peut nous servir pour la mesure des coefficients d'absorption α de l'oxygène aux trois longueurs d'onde considérées, avec une précision meilleure que dans le cas d'une mesure à partir d'un spectre unique de transmission, obtenu pour une seule pression. Nous trouvons les valeurs suivantes en accord avec celles données par d'autres auteurs [17, 18, 19] : $\alpha_{1\,350} = 216 \pm 10$ cm⁻¹, $\alpha_{1\,425} = 405 \pm 25$ cm⁻¹ et $\alpha_{1\,625} = 92 \pm 5$ cm⁻¹.

Dans les limites d'erreurs données ci-dessus rentrent l'imprécision sur la mesure de l'épaisseur de la cuve, celle sur la pression et celle sur la température. Ces dernières causes d'erreur pourraient être réduites.

Les figures suivantes donnent des exemples de spectres obtenus en utilisant la deuxième méthode, et mettent en évidence certaines performances de l'appareil. La figure 9 a représente une bande de vibration de l'oxygène dans la région de Schumann-Runge (pression de 430 torrs, cuve de longueur $l = 15$ mm). La structure rotationnelle, nettement visible, montre les possibilités du photomètre du point

FIG. 9 a. — Bande de vibration-rotation ($v' = 11$) de la molécule d'oxygène ($p = 430$ torrs, $l = 15$ mm).

de vue résolution. Ce spectre d'absorption a été obtenu en utilisant le spectre continu d'émission de la lampe à hydrogène. La figure 9 b — spectre de la vapeur de benzène entre 1 350 Å et 1 650 Å — illustre la possibilité d'utiliser dans un appareil à

FIG. 9 b. — Spectre de la vapeur de benzène entre 1 350 Å et 1 650 Å ($p = 5$ torrs, $l = 2$ mm).

double faisceau une source où les raies sont prédominantes, ce qui est le cas pour la lampe à hydrogène dans cette région spectrale. La structure complexe (nombreuses bandes de Rydberg) en dessous de 1 550 Å est bien mise en évidence et conforme à celle observée par Wilkinson [20] dans le même domaine spectral en utilisant une source continue. Un autre exemple en est donné sur la figure 9 c qui représente le spectre d'absorption de l'oxygène entre 1 200 Å et 1 650 Å. On remarque au voisinage du maximum d'absorption de la bande continue une faible structure qui représente, avec une atténuation par un facteur considérable (40 au moins), le spectre de raies de la source; ceci est dû à un léger défaut

FIG. 9 c. — Spectre de l'oxygène entre 1 200 Å et 1 650 Å ($p = 23$ torrs, $l = 2$ mm).

FIG. 9 d. — En transmission, raie de résonance 1 469 Å du xénon perturbé par le néon.

FIG. 9 e. — Courbe de transmission du trifluoroéthanol entre 1 550 Å et 1 750 Å.

de compensation des courants d'obscurité : mais on constate que les fluctuations qui en résultent restent très faibles.

A titre d'exemple d'une des utilisations pratiques

de cet instrument, la figure 9 d représente le profil de la raie de résonance 1 469 Å du xénon perturbé par le néon. Ce résultat obtenu dans le cadre d'une étude des interactions montre, outre l'élargissement de la raie, l'apparition de deux satellites bleus distants de $140 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ et $270 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ [21].

Enfin, l'une des applications de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet lointain concerne l'étude des spectres des corps en solution. La recherche d'un solvant est donc un problème important et, dans ce but, on a vérifié les limites de transmission de divers liquides pour l'épaisseur minimale de la cuve (quelques μ). Les longueurs d'onde correspondant à une transmission de 10 %, dans ces conditions, sont les suivantes : 1 690 Å pour l'eau, 1 760 Å pour l'alcool éthylique, 1 640 Å pour l'heptane, 1 700 Å pour le cyclohexane. La figure 9 e représente la courbe de transmission de trifluoroéthanol.

IV. Conclusion. — De l'étude précédente on peut conclure que l'utilisation d'un séparateur de faisceau fixe est tout à fait possible pour la réalisation d'un spectrophotomètre autorisant des mesures d'absorption avec une précision suffisante. Ce type de séparateur entraîne l'obligation d'utiliser deux récepteurs, ce qui introduit, en principe, des difficultés supplémentaires. Toutefois, dans le cas particulier envisagé, l'identité des caractéristiques spectrales des deux récepteurs est sensiblement réalisée par l'utilisation des couches fluorescentes, les photomultiplicateurs travaillant sur une bande spectrale invariable. La difficulté essentielle provient des courants d'obscurité, dont on envisage de réaliser la compensation de façon automatique à intervalles réguliers. Il est bien certain, et l'expérience l'a montré, que la qualité des mesures dépend essentiellement de l'intensité de la source, qui gagnerait à être augmentée, soit par un accroissement de la puissance dans des sources de modèle classique, soit par l'adaptation de la source à étincelles [15], dont la puissance instantanée est élevée et qui, par ailleurs, constitue une extension vers les courtes longueurs d'onde. L'adaptation du photomètre lui-même, dans ce domaine, où les spectres d'absorption sont particulièrement riches, et où l'on trouve en particulier la plupart des séries de Rydberg des molécules, ne demandera que des modifications limitées, en particulier la mise en œuvre d'une cuve d'absorption, sans fenêtre, équipée d'un dispositif de pompage différentiel.

V. Remerciements. — Nous tenons à remercier tout particulièrement M. Martin, ingénieur, à qui nous devons l'étude de la partie mécanique de l'appareil, ainsi que le Docteur Lombos avec qui nous avons eu des discussions constructives.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ONAKA et EJINI, *Appl. Optics*, 1963, **2**, 321.
- [2] SYS (A.), ALEMANY (C.) et JACOB (G.), *Rev. Sci. Instr.*, 1965, **36**, 385.
- [3] ENARD (D.) et POULEAU (J.), *Rev. Optique*, 1965, **44**, 557.
- [4] SCHMITT (R. G.) et BREHMN (R. K.), *Appl. Optics*, 1966, **5**, 1111.

- [5] LOMBOS (B. A.) et SAUVAGEAU (P.), *J. Molec. Spectr.*, à paraître.
- [6] CASTEX (M. C.), Thèse, Paris, 1968.
- [7] HEATH (D. F.) et SACHER (P. A.), *Appl. Optics*, 1966, **5**, 937.
- [8] CANFIELD (L. R.), HASS (G.) et WAYLONIS (J. E.), *Appl. Optics*, 1966, **5**, 45.
- [9] POUEY (M.), *Rev. Optique*, 1965, **44**, 445.
- [10] ALLISON (R.), *J.O.S.A.*, 1964, **6**, 747.
- [11] KNAPP (R. A.) et SMITH (A. M.), *Sci. of Light*, 1965, **14**, 87.
- [12] MASUDA (F.) et SEYA (M.) *Sci. of Light*, 1965, **14**, 87.
- [13] WILKINSON (P. G.) et BYRAM (E. T.), *Appl. Optics*, 1965, **4**, 581.
- [14] LOMBOS (B. A.) et SAUVAGEAU (P.), *J. Molec. Spectr.*, à paraître.
- [15] DAMANY (H.), RONCIN (J. Y.) et DAMANY-ASTOIN (N.), *Appl. Optics*, 1966, **5**, 297.
- [16] MORLAIS (M.) et ROBIN (S.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1964, **258**, 862.
- [17] METZGER et COOK, *J. Quant. Spectr. Radiative Transfer*, 1964, **4**, 107.
- [18] HUFFMAN, TANAKA et LARRABEE, *Discussions Faraday Soc.*, 1964, **37**, 159.
- [19] LOMBOS (B. A.) et SAUVAGEAU (P.), *J. Mol. Spectroscopy*, à paraître.
- [20] WILKINSON (P. G.), *Can. J. Phys.*, 1956, **34**, 596.
- [21] GRANIER (R.), CASTEX (M. C.), GRANIER (J.) et ROMAND (J.), *C. R. Acad. Sci.*, 1967, **264**, 778.
-