Dispositif à deux faisceaux pour études d'absorption de gaz coniiensés dans la région 2 000 Å-500 Å

E. Boursey, J.-Y. Roncin, H. Damany, N. Damany

► To cite this version:

E. Boursey, J.-Y. Roncin, H. Damany, N. Damany. Dispositif à deux faisceaux pour études d'absorption de gaz coniiensés dans la région 2 000 Å-500 Å. *Revue de Physique Appliquée*, 1971, 6 (2), pp.111-115. 10.1051/rphysap:0197100602011100 . jpa-00243509

HAL Id: jpa-00243509

<https://hal.science/jpa-00243509>

Submitted on 1 Jan 1971

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.

DISPOSITIF A DEUX FAISCEAUX POUR ÉTUDES D'ABSORPTION DE GAZ CONDENSÉS DANS LA RÉGION 2 000 Å-500 Å (*)

par E. BOURSEY, J.-Y. RONCIN, H. DAMANY
et N. DAMANY

Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., 92, Bellevue, France

(Reçu le 13 novembre 1970)

Résumé. — On décrit un dispositif à deux faisceaux pour études d'absorption optique jusqu'à 500 Å de gaz condensés. La source est une étincelle initiée sous vide et l'échantillon est déposé sur un substrat fluorescent. Le fonctionnement de l'électronique de détection est décrit en détail. Les performances de l'instrument sont illustrées par deux exemples.

Abstract. — A double beam monochromator for optical absorption studies of condensed gases down to 500 Å is described. The source is a triggered vacuum spark and the sample is deposited on to a cooled fluorescent substrate. The electronic detection device is described in detail. The performance of the instrument is illustrated by two examples.

I. Introduction. — L'étude des spectres d'absorption de gaz condensés dans l'ultraviolet lointain en dessous de 900 Å n'avait jamais pu être réalisée jusqu'à présent pour diverses raisons techniques qui peuvent être rappelées comme suit.

Dans la méthode spectrographique classique, on condense le jet gazeux sur un substrat refroidi placé entre la source de lumière et le spectrographe. On analyse la lumière transmise par l'ensemble de l'échantillon et du substrat ; la transparence du substrat limite par conséquent le domaine spectral à la région de Schumann [1]. En effet, le fluorure de lithium, qui est le matériau le plus transparent sous une épaisseur de quelques millimètres, absorbe complètement au-dessous de 1 050 Å.

Baldini avait pu s'affranchir de cette limitation en condensant les gaz directement sur une substance fluorescente, convertissant ainsi le rayonnement ultraviolet immédiatement après traversée de l'absorbant [2]. Ceci exige l'emploi d'un monochromateur et d'un dispositif de réception photoélectrique. Toutefois, Baldini utilisait une lampe à hydrogène sans fenêtre, dont le spectre de raies ne descend pas en dessous de 900 Å. En outre, sans un pompage différentiel énergique, on ne peut guère éviter qu'une partie de l'hydrogène de la source aille se condenser sur l'échantillon, lorsque celui-ci est refroidi à la température de l'hélium liquide. Or l'absorption de l'hydrogène moléculaire solide débute vers 1 100 Å et présente un maximum vers 940 Å [3].

Nous avons repris la même technique, mais avec une source déjà utilisée au Laboratoire pour des études analogues dans la région de Schumann [1], [4]. Cette source fonctionnant sous un vide de 10^{-6} torr, les risques de condensation parasite sont éliminés ; d'autre part, elle fournit un spectre continu depuis l'infra-rouge jusqu'aux rayons X mous [5]. Ceci permet d'une part de ne pas laisser échapper des structures d'absorption, d'autre part d'éliminer l'imprécision sur le pointé des profils et celle liée à l'utilisation d'une source de raies pour des mesures d'absorption. Toutefois, son adaptation au balayage du monochromateur et à la réception photoélectrique posait des problèmes délicats.

II. Dispositif expérimental. — 1. MONTAGE OPTIQUE (Fig. 1). — Le monochromateur a été réalisé au Laboratoire, selon un modèle décrit antérieurement [6], [7]. Il est équipé d'un réseau concave de 1 m de rayon de courbure, à 1 200 traits par millimètre, recouvert de platine et qui donne un maximum d'intensité vers 810 Å, la résolution maximale atteignant 0,5 Å.

La source d'étincelles fonctionne sous vide et comporte trois électrodes, l'une des électrodes servant au déclenchement de l'étincelle principale ; l'anode qui émet le spectre continu est en uranium. L'échauffement de l'anode entraîne une vaporisation importante de métal et il n'est donc pas possible de placer la source juste devant l'appareil dispersif sous peine de voir la fente d'entrée et le réseau se recouvrir d'un dépôt d'uranium. L'emploi d'un miroir torique permet à la fois de concentrer la lumière et de pallier cet inconvénient.

Pour bénéficier d'un meilleur pouvoir réflecteur aux courtes longueurs d'ondes, ce miroir a été choisi

(*) Ce travail a été effectué en partie grâce au concours de l'U. S. Army European Research Office, Contrat numéro DAJA 3769 C 0756.

Fig. 1. — Schéma de l'appareil. 1. Capacité 0,05 μ F. — 2. Aménée de haute-tension et liaison avec l'électrode. — 3. Electrode d'uranium. — 4. Initiateur. — 5. Grille polarisée. — 6. Miroir escamotable. — 7. Lampe à gaz sans fenêtre. — 8. Pompage différentiel. — 9. Miroir torique. — 10. Ensemble fente-vanne d'entrée du monochromateur. — 11. Réseau. — 12. Passage de la transmission pour la rotation et le déplacement du réseau. — 13. Ensemble fente-vanne de sortie du monochromateur. — 14. Passage pour les sécurités et le contrôle de la rotation de la vis. — 15. Grille séparatrice recouverte de platine. — 16. Photomultiplicateur de référence. — 17. Enceinte du cryostat. — 18. Mesure du vide extérieur au cryostat par une jauge, au niveau de l'échantillon. — 19. Ejecteur de gaz. — 20. Ecran à azote liquide. — 21. Récipient à hélium liquide. — 22. Fenêtre de saphir recouverte de salicylate de sodium. — 23. Photomultiplicateur de mesure.

pour travailler sous une incidence oblique de $69^{\circ} 30'$. Les rayons de courbure sont $R_1 = 0,124$ m et $R_2 = 0,997$ m. On a choisi les distances objet-centre du miroir et image-centre du miroir, respectivement de 0,30 m et 0,38 m, de façon à mieux couvrir le réseau dans le sens vertical. Trois paramètres de rotation permettent de régler le miroir torique comme dans le montage d'un réseau. La réalisation mécanique du support est telle que ces trois directions soient orthogonales et concourantes. Ainsi les paramètres de réglage n'interagissent pas.

L'intensité lumineuse émise par la source n'étant reproductible qu'à $\pm 10\%$ d'une étincelle à l'autre, nous avons été amenés à construire un appareil fournissant un faisceau de référence. La séparation des faisceaux est assurée comme dans un spectrophotomètre construit antérieurement au Laboratoire [8]. Le séparateur de faisceau est placé directement après la fente de sortie du monochromateur : il est constitué par une grille à maille carrée dont la trame a une surface plane dirigée du côté de la lumière incidente et inclinée à 45° par rapport à l'axe optique. La grille réalisée en nickel par microformage, a été recouverte de platine pour améliorer son pouvoir réflecteur en dessous de $1\,000\text{ \AA}$.

Le cryostat (CODERG) est monté dans une enceinte placée derrière le séparateur de faisceau : sa capacité est de 1 l de réfrigérant. Le substrat est un disque en saphir serré par l'intermédiaire d'un joint d'indium sur le porte-échantillon en cuivre solidaire du vase à hélium liquide. Le disque a été préalablement recouvert de salicylate de sodium utilisé comme substance fluorescente. Ce montage a permis en particulier de condenser le gaz le plus difficile à solidifier, le néon,

sans pomper au-dessus de l'hélium liquide. Pour que les dépôts s'effectuent dans des conditions satisfaisantes nous avons cherché à réaliser des couches fluorescentes aussi uniformes que possible. Le terphényl, que l'on dépose par évaporation sous vide, permet d'obtenir un support très uniforme, mais présente l'inconvénient de se sublimer sous un vide de 10^{-7} torr : nous avons effectivement constaté que la couche se craquelle dans le vide du cryostat. Quant au coronène, la rareté de ce produit en prohibe l'utilisation courante [9]. Après divers essais, les meilleurs résultats ont été obtenus en déposant une goutte d'une solution de salicylate de sodium, dissous dans de l'acétone ou de l'alcool méthylique, sur le substrat chaud et en laissant évaporer.

Nous avons modifié le cryostat modèle standard de telle sorte qu'il puisse tourner autour d'un axe vertical, afin d'amener la fenêtre froide en face de l'éjecteur de gaz. Dans ces conditions, il est impossible d'approcher le photomultiplicateur de mesure très près de l'échantillon et pour limiter les pertes de lumière, nous avons fixé derrière la fenêtre de saphir une fibre optique de même diamètre, de transmission 99 %, dont la face arrière s'approche à 3 cm de la photocathode du photomultiplicateur.

2. POMPAGE DE L'APPAREIL. — Pour travailler à basse température, il a fallu éliminer toute condensation parasite sur la fenêtre du cryostat (essentiellement vapeur d'eau de dégazage et huile rétrodiffusée par les pompes), aussi avons-nous pris des précautions pour que le vide soit aussi propre que possible avec les moyens dont nous disposions. L'appareil a été réalisé dans sa majeure partie en acier inoxydable, et parfois en duralumin, l'étanchéité étant assurée par des joints en viton non graissés. Chaque partie de l'appareil : chambre à étincelles, monochromateur, cryostat, est évacuée à l'aide d'une pompe à diffusion épaulée par un pompage mécanique. En plus des pièges classiques à azote liquide, nous avons adjoint des baffles à chevrons refroidis au fréon. Chaque pompe mécanique est en outre équipée d'un piège à tamis moléculaire. Ceci permet d'atteindre un vide meilleur que 5×10^{-7} torr dans le monochromateur, et 5×10^{-8} torr à l'extérieur du cryostat quand la garde d'azote liquide est remplie. Nous avons vérifié qu'aucune structure d'absorption n'est détectable tant qu'aucun gaz n'a été envoyé dans l'enceinte.

3. RÉCEPTION PHOTOÉLECTRIQUE. — L'analyse de la lumière issue du monochromateur est faite par deux photomultiplicateurs EMI 6255 S, câblés pour mesure en impulsions, avec une résistance de charge de $10^4\ \Omega$; la tension appliquée ne dépasse pas 1 200 V [10]. Le rythme lent de la source (5 à 10 étincelles par seconde, au plus) s'adapte mal aux amplificateurs synchrones ou aux amplificateurs intégrateurs à porte. Pour cette raison, nous avons choisi de traiter les impulsions électriques issues des photomultiplicateurs par une conversion analogique $\rightarrow$ digital $\rightarrow$ analogique, ce qui permet plus de souplesse dans l'exploitation des résultats.

L'électronique de détection est composée d'un ensemble de tiroirs CRC (Fig. 2). Les deux impulsions, voie directe (a), et voie de référence (b), sont envoyées sur deux convertisseurs amplitude-temps MCA-10, donnant 1 000 points de mesure sur 4 V d'amplitude de

$10^N(N_b/N_a)$, 10^N étant affiché sur l'échelle M3DPM. Ainsi, au lieu de laisser passer toutes les impulsions N_a , on n'en laissera passer qu'une sur 10^N vers l'échelle décomptante. Il faudra réaliser 10^N fois plus de commutations pour obtenir le changement de signe dans l'échelle décomptante, donc pour obtenir le résultat qui sera affiché multiplié par 10^N . Les durées d'opérations sont de quelques centièmes de seconde, ce qui est suffisant puisque la fréquence des impulsions lumineuses n'est que de quelques coups par seconde. Le quotient est ensuite reconverti par un convertisseur digital → analogique en une tension analogique qui est appliquée à l'entrée d'un enregistreur potentiométrique. On obtient ainsi le rapport de l'intensité I_b du flux lumineux réfléchi par la grille sur la voie de référence à l'intensité I_a du flux lumineux qui traverse l'absorbant. Dans le cas présent, l'enregistreur indique le rapport $10(I_b/I_a)$ ou $100(I_b/I_a)$. On peut éventuellement intégrer ce rapport sur plusieurs étincelles consécutives. Le schéma opérationnel résume le déroulement des opéra-

FIG. 2. — Schéma de l'électronique de détection
(Dans M6DID 10 lire $10^N \times \frac{N_b}{N_a}$).

crête. On a alors deux trains d'impulsions N_a et N_b à la sortie des codeurs. L'opération N_b/N_a (ou $N_b = xN_a + \varepsilon$) est réalisée à l'aide d'une échelle comptante-décomptante : ceci revient à compter le nombre x de fois qu'il aura fallu soustraire N_a de N_b pour obtenir un changement de signe de la différence $N_b - xN_a$ dans l'échelle décomptante M6DD. Pour soustraire N_a de N_b dans l'échelle comptante-décomptante, il faut avoir le moyen de créer successivement des nombres d'impulsions multiples croissants de N_a . On utilise pour cela une horloge à quartz MHQ et une échelle à présélection M6DPI. Le début de l'opération est commandé par le signal de fin d'analyse délivré par le codeur MCA 10 associé à la voie de référence. On a alors N_a impulsions stockées dans M6DPI. Le signal de fin d'analyse déclenche l'horloge MHQ : sa sortie $10 \mu s$ complète l'échelle M6DPI à sa capacité fixée à 10^3 (voir Fig. 2) par exemple. Le signal de dépassement envoyé par cette échelle ouvre alors la porte de M3DPM qui dirige les impulsions excédentaires vers l'échelle décomptante M6DD. Cette porte, dont la fermeture est commandée par la sortie $10 ms$ de l'horloge, ne restera ouverte que $10 ms$. Au temps $0 + 10 ms$, 10^3 impulsions seront sorties de l'horloge : $10^3 - N_a$ vers M6DPI donc N_a vers M6DD. L'échelle M6DPI, qui était saturée, s'est remise à zéro et a compté les N_a impulsions simultanément avec l'échelle M6DD. On réalise cette opération x fois. A chaque dépassement dans M6DPI on sort une impulsion comptée dans l'échelle M6DID 10 qui donnera le résultat final. Cette opération se poursuit jusqu'à ce que la différence soit négative dans l'échelle décomptante ; à cet instant la sortie « signe » arrête le processus. Le signal de début d'analyse délivré par le codeur pour l'impulsion suivante remet à zéro les échelles. Afin d'avoir plus de précision sur le quotient, on dispose en fait du résultat

TABEAU OPÉRATIONNEL

DIMENSION N_b, N_a (1 000).

CAPACITE d'échelle M6DPI (1 000).

PM (direct) et PM (référence) envoient deux signaux aux MCA 10.

MCA 10 (réf.) envoie N_b dans M6DD.

MCA 10 (direct) envoie N_a dans M6DPI.

$J = \text{ENTIER} \geq 10 N_b/N_a$.

→ EFFECTUER UN CYCLE EN VARIANT x DE 1 à J , avec un pas de 1.

MCA 10 (réf.) déclenche MHQ.

MHQ envoie 1 000 impulsions dans M6DPI.

Quand M6DPI, qui contenait N_a , est saturé à 1 000, M6DPI ouvre M3DPM.

MHQ envoie les N_a impulsions, excédentaires, à la fois dans M6DPI et M3DPM.

M6DPI envoie 1 impulsion dans M6DID 10.

M3DPM envoie $N_a/10$ dans M6DD.

M6DD effectue $N_b - N_a/10 = \varepsilon$.

M6DID 10 affiche J

MA3D 10 transforme J en analogique.

FIG. 3. — Spectre d'absorption de l'azote solide à 4,2 K.

tions décrites précédemment sous une forme voisine de celle d'un organigramme.

4. ETALONNAGE EN LONGUEUR D'ONDE DU SPECTROMÈTRE. — La source d'étincelles émet, selon la tension V appliquée aux bornes de la capacité, soit un spectre continu ($V \geq 20$ kV) soit un spectre riche en raies ($V \leq 15$ kV). La détection en double faisceau ne permet évidemment pas de distinguer une raie du continu puisque le rapport est toujours le même en l'absence d'absorbant. Par ailleurs, si on utilise une seule voie de mesure, l'étincelle n'est pas assez reproductible pour identifier avec certitude les raies qui sont, en outre, très nombreuses et peu connues dans le spectre de l'uranium. On a donc utilisé une source auxiliaire à circulation d'hélium fournissant des raies dont les longueurs d'onde encadrent la région spectrale étudiée. Pour cela, nous avons monté sur le bloc source, un miroir escamotable qui permet de focaliser sur la fente d'entrée la lumière émise par cette lampe sans fenêtre. Le signal du faisceau de référence est alors envoyé sur un amplificateur à courant continu relié à l'enregistreur. L'utilisation de cette voie permet d'obtenir des raies de référence même à des longueurs d'onde pour lesquelles le dépôt solide absorbe complètement sur la voie directe. L'emploi de l'hélium évite les condensations parasites et, de toutes manières, la perturbation du vide de l'ensemble monochromateur-cryostat est négligeable car on ne le met en communication avec la source que lorsque le monochromateur passe au voisinage de la longueur d'onde de la raie de référence. Pour effectuer les interpolations entre les raies de référence : HeI (584,3 Å), Lyman β HI (1 025,7 Å), $2 \times$ HeI ($2 \times 584,3$ Å), Lyman α (1 215,7 Å) (les raies L_β et L_α étant dues aux traces d'hydrogène dans l'hélium) [11]; la rotation de la vis commandant le déplacement du réseau est repérée par des impulsions qui sont inscrites parallèlement au spectre.

III. Résultats. — Nous évoquerons ici quelques

exemples des performances de cet appareil : tout d'abord le spectre du néon solide au voisinage du doublet de résonance, qui a été publié par ailleurs [12], ensuite celui de l'azote solide pur et celui d'un gaz : l'ammoniac, cette dernière étude ayant été faite après adjonction d'une cuve à fenêtre de fluorure de lithium. (Pour des études de gaz dans certaines régions en dessous de 1 050 Å, on peut envisager d'utiliser une fenêtre de collodion supporté.)

AZOTE SOLIDE PUR. — L'azote illustre particulièrement bien l'intérêt de la méthode puisque celle-ci a permis d'observer 4 termes supplémentaires de la transition $w^1\Delta_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$. Par la méthode spectrographique cette transition, renforcée dans le solide, avait pu être observée jusqu'au terme $v' = 17$, la limitation venant de l'emploi du fluorure de lithium [13]. La figure 3 et le tableau I montrent que, par la méthode décrite, nous avons pu pointer les termes jusqu'à $v' = 21$. Le tableau I donne les positions v' , les écarts vibrationnels $v_i - v_j$. (Cette progression n'a pu être analysée dans le gaz que jusqu'à $v' = 11$ du fait de sa très faible intensité dans le gaz aussi avons nous calculé la position des termes suivants à l'aide de la formule

TABLEAU I

$v'' = 0$	$w^1\Delta_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$		N_2 solide	
v'	N_2 gaz	N_2 solide	$v_i - v_j$	
	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$		
12	88 637	88 253		
13	89 894	89 574	1 257	1 321
14	91 128	90 769	1 234	1 195
15	92 338	92 005	1 210	1 236
16	93 525	93 197	1 187	1 192
17	94 689	94 120	1 164	1 123
18	95 829	95 538	1 140	1 118
19	96 947	96 684	1 118	1 146
20	98 041	97 867	1 094	1 183
21	99 112	99 020	1 071	1 153

FIG. 4. — Spectre d'absorption de l'ammoniac dans la région de Schumann. Attributions d'après [15], [16], [17].

établie par Tanaka et al.) [14]. L'analyse plus bas que 1 000 Å du spectre de N_2 solide, pur et en matrice de néon, à fait l'objet d'une publication séparée [18].

AMMONIAC. — La figure 4 montre le spectre d'absorption du gaz sous une pression de 1 torr (longueur de cuve 6 cm) dans la région de Schumann.

Remerciements. — Nous tenons à remercier tout particulièrement M. Deglaves, ingénieur à la Compagnie CRC, à qui nous devons l'étude de la partie « division » de l'électronique de détection, ainsi que M. J. Depraetère qui a effectué le montage et le réglage mécanique du monochromateur.

Bibliographie

- [1] RONCIN (J.-Y.), DAMANY (N.) et ROMAND (J.), *J. Molecular Spectr.*, 1967, **22**, 154.
- [2] BALDINI (G.), *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 1562.
- [3] BALDINI (G.), *Japan J. Appl. Phys.*, 1965, **4**, suppl. 613.
- [4] BOURSEY (E.), RONCIN (J.-Y.) et DAMANY (N.), *Chem. Phys. Letters*, 1970, **5**, 584.
- [5] DAMANY (H.), RONCIN (J.-Y.) et DAMANY (N.), *Appl. Optics*, 1966, **5**, 297.
- [6] ROBIN-SALOMOND, *Rev. Opt.*, 1954, **33**, 193.
- [7] ROMAND (J.) et VODAR (B.), *Rev. Opt.*, 1960, **39**, 168.
- [8] CASTEX (M. C.), MONLOUIS (P.) et ROMAND (J.), *Rev. Phys. Appl.*, 1968, **3**, 175.
- [9] INOKUCHI (H.), HARADA (Y.) et KONDON (T.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1964, **54**, 842.
- [10] MICHELS (D. J.) et HUNTER (W. R.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1967, **6**, 385.
- [11] SAMSON (J. A. R.), *Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy*, 1967, John Wiley and Sons, Inc.
- [12] BOURSEY (E.), RONCIN (J.-Y.) et DAMANY (H.), *Phys. Rev. Letters*, 1970, **25**, 1279.
- [13] RONCIN (J.-Y.) et DAMANY (N.), *C. R. Acad. Sci., Paris*, 1965, **260**, 6069.
- [14] TANAKA (Y.), OGAWA (M.) et JURSA (A. S.), *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 3690.
- [15] WALSH (A. D.) et WARSHOP (P. A.), *Trans. Farad. Soc.*, 1961, **57**, 345.
- [16] WATANABE (K.) et SOOD (S. D.), *Science of Light*, 1975, **14**, 36.
- [17] DOUGLAS (A. E.) et HOLLAS (J.-M.), *Canad. J. Phys.*, 1961, **39**, 479.
- [18] BOURSEY (E.) et RONCIN (J.-Y.), *Phys. Rev. Letters*, 1971, **26**, 308.