

PRÉSERVER
SAUVEGARDER
VALORISER

SPECTROMÈTRE

FICHE N° 2165

Période de fabrication : 1925-1949

Fabricant : Inconnu

Domaines : Physique, Chimie

Sous-domaines :

Organisme : Université du Maine

Ville : Le Mans

Modèle : Raman

Matériaux :

Description

Le spectromètre Raman a la forme caractéristique d'un coude plié. Il se constitue principalement d'un logement pour l'élément à analyser, d'une source de rayonnement monochromatique (une seule longueur d'onde), d'un collimateur (dans le tube en laiton), de deux prismes qui diffusent et dispersent la lumière, d'une lentille (focalisation) et d'une plaque photographique.

La spectrométrie à effet Raman et la spectrométrie infrarouge sont complémentaires, sachant que certaines vibrations sont détectables soit par l'une et soit par l'autre.

Utilisation

C'est le physicien indien Sir Chandrasekhara Venkata Raman qui a mis en évidence, en 1928, l'effet Raman qui concerne la diffusion de la lumière par les molécules, les atomes et les ions, dans les milieux transparents.

Le spectre obtenu est une véritable empreinte structurale du composé étudié. On obtient les fréquences des vibrations des atomes dans la matière. Au laboratoire, il était utilisé à l'étude des liquides, comme le benzène.

la constante de RAYLEIGH la valeur donnée par CARR et ZIMM de $16,0 \cdot 10^{-4}$ pour $\lambda = 5.460 \text{ \AA}$. La variation de l'indice de la solution en fonction de la concentration en soluté, $\frac{dn}{dc}$, a été mesurée avec un réfractomètre PULFRICH à cuve différentielle.

Nous avons également porté dans le tableau I d'autres grandeurs caractéristiques obtenues à partir des mesures de diffusion de la lumière.

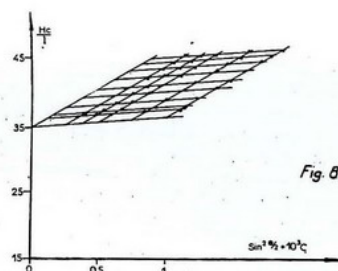


Diagramme de diffusion de la lumière.
Polystyrène. Fraction II, en solution
dans la butanone.

Ainsi B est le second coefficient du viriel déterminé par la formule :

$$\frac{Hc}{I} = \frac{1}{M} + \frac{2 Bc}{RT}$$

où H est une constante et I l'intensité diffusée par la solution à angle θ nul. h^2 est l'écart quadratique moyen entre les extrémités de la molécule de poly-

styrolène, calculé en supposant que la molécule peut être considérée comme une pelote statistique.

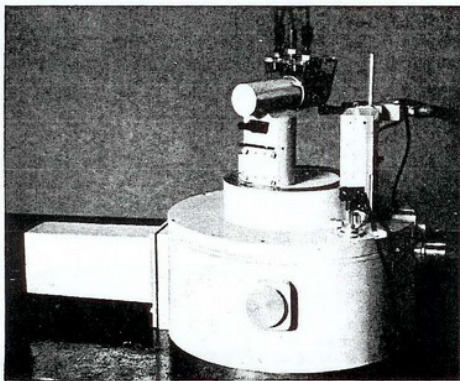
La dépolarisation, c'est-à-dire le rapport de la composante horizontale à la composante verticale de la lumière diffusée par le polymère est de l'ordre de 0,005 et peut donc être considérée comme nulle aux erreurs d'expériences près.

Nous avons également mesuré par diffusion de la lumière la masse moléculaire d'un échantillon de sérumbumine à pH 5,3 ; cette masse a été trouvée égale à 76.400 en bon accord avec les mesures publiées par ailleurs (*).

Ce travail a été exécuté au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, dirigé par M. Ch. SADRON, que nous remercions ici pour l'intérêt qu'il a porté à cette réalisation.

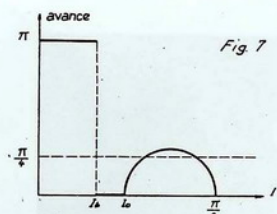
BIBLIOGRAPHIE

- (1) PUTZEYS et BROSTEAUX. — *Trans. Far. Soc.* (1935), **31**, 1314.
H. J. HADOW, H. SCHEFFER et J. C. HYDE. — *Canadian J. Research* (1949), **27**, 791.
B. A. BRICE, M. HALWER et R. SPEISER. — *J. Optical Soc. Am.* (1950), **40**, 768.
BISCHOFF. — *Thèse Liège*.
C. I. CARR et B. J. ZIMM. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 1616.
P. BOSWORTH, C. R. MASSON, H. W. MELVILLE et F. W. PEAKER. — *J. Pol. Sci.* (1952), **IV**, n° 6, 565-574.
- (2) HORN, BENOIT et OSTER. — *J. Chim. Phys.* (1952), **48**, 11-12.
H. BENOIT. — *C. R. Ac. Sc.* (1953), **10**, 319.
- (3) J. J. HERMANS et S. LEVINSON. — *J. Opt. Soc. Am.* (1951), **41**, n° 7, 460.
- (4) B. H. ZIMM. — *J. Chem. Phys.* (1948), **16**, 1093-1107.
- (5) Ch. SADRON. — *Progress in Biophysics*, **3**, p. 284. Pergamon Press, London (1953).



Remarque. — Avant de terminer la description de cet appareil, nous voudrions attirer l'attention sur le fait suivant :

Lorsque l'on impose à un faisceau de lumière polarisée une réflexion sur un prisme, il faut avant tout se demander si cette réflexion ne modifiera pas l'état de polarisation du faisceau. On sait, en effet, qu'il s'introduit une avance apparente de phase de la composante dans le plan d'incidence du vecteur lumineux sur la composante perpendiculaire à ce plan.



Avance de la vibration réfléchie située dans le plan d'incidence (d'après J. LEMOINE et A. BLANC, *Traité de Physique*).

Cette avance est fonction de l'angle d'incidence. Elle est égale à π jusqu'à l'angle brewstérien, puis nulle jusqu'à l'angle limite ; elle augmente ensuite, passe par un maximum et s'annule de nouveau quand l'incidence devient égale à $\frac{\pi}{2}$ (fig. 7).

Mais, dans les mesures de diffusion de la lumière, les seules vibrations intéressantes sont les vibrations contenues dans le plan des faisceaux incident et diffusé ou perpendiculaire à ce plan.

Par conséquent, la traversée des prismes ne dépolarisera pas le faisceau. Ce raisonnement serait rigoureusement exact si le faisceau était uniquement constitué de rayons parallèles.

Nous avons vu qu'il n'en était rien. A la sortie du prisme, le faisceau contiendra donc une faible quantité de lumière polarisée elliptiquement. Nous avons toutefois vérifié que l'extinction du faisceau incident, lorsqu'on l'observe directement avec le système récepteur se faisait à mieux de 3.10^{-4} . Ce qui est plus que suffisant puisque, dans ces conditions, le facteur qui limite la précision des mesures de dépolarisation est la convergence des faisceaux incidents.

Le faible pourcentage de lumière elliptique a, par contre, l'avantage de permettre un réglage facile et précis de la position des glazebrooks.

En effet, lorsque les glazebrooks sont à l'extinction et que les vecteurs lumineux ayant traversé les polariseurs sont soit dans le plan d'incidence soit perpendiculaire à ce plan, et seulement dans ce cas, on observe en regardant directement le faisceau incident, une raie noire centrale sur un fond légèrement éclairé.

Correction de volume diffusant en fonction de l'indice de réfraction de la solution.

Les rayons lumineux subissent à leur entrée dans la cellule de mesure une déviation qui est fonction de l'indice de réfraction de la solution.

Par conséquent, le volume diffusant observé dépend lui aussi de cet indice.

En appliquant au cas particulier de l'appareil que nous venons de décrire un calcul analogue à celui de HERMANS et LEVINSON (²), on peut montrer que le volume diffusant est proportionnel à n^{-2} (n , indice de réfraction de la solution étudiée). Nous avons contrôlé la validité de cette relation en déterminant la masse moléculaire M de fractions de polystyrène dissoutes dans les solvants d'indices différents. Les résultats expérimentaux obtenus figurent dans le tableau I. M a été calculé à partir de l'intensité

TABLEAU I

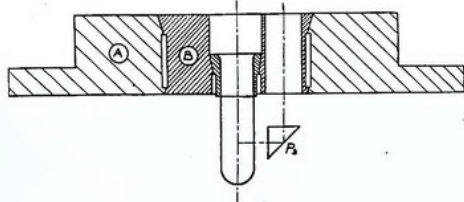
Solvant	n_0	dn/dc	M'	M	$B_{90,CGS}$	$\sqrt{\lambda^2 A}$
<i>Fraction I.</i>						
Benzène	1,500	0,106 ₆	378.000	378.000	9.10 ⁶	795
Cyclohexanone ..	1,450	0,150 ₂	378.000	353.000	7.10 ⁶	740
Dioxane	1,422	0,172 ₂	425.000	384.000	8.10 ⁶	740
Butanone	1,378	0,220 ₆	450.000	380.000	1,7.10 ⁶	615
<i>Fraction II.</i>						
Benzène	1,500	0,106 ₆	720.000	720.000	9.10 ⁶	1.110
Dioxane	1,422	0,172 ₂	778.000	700.000	8.10 ⁶	1.070
Butanone	1,378	0,220 ₆	803.000	680.000	0,9.10 ⁶	770

diffusée par la solution extrapolée à concentration et à angle de diffusion θ nuls (fig. 8), suivant la méthode de ZIMM (⁴). Dans le tableau I, M' est la valeur de la masse moléculaire que l'on obtiendrait sans tenir compte de la variation du volume diffusant. M est donc égale à $M' \cdot n^{-2}$. Précisons que nous avons pris comme étalon le benzène et admis pour

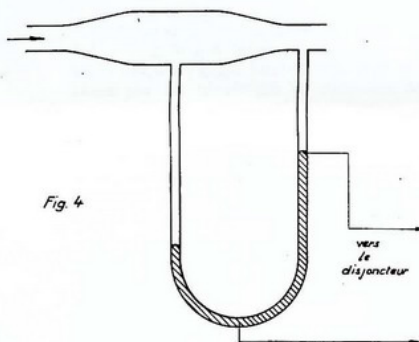
L'ossature consiste en deux pièces en duraluminium.

L'une, A (fig. 3) est fixe, l'autre, B est mobile autour de son axe à l'intérieur de A. La pièce centrale B porte la cellule de mesure et le système optique de mesure du faisceau diffusé.

Fig. 3



La source de lumière est une lampe à vapeur de mercure à surpression refroidie par eau. Elle est constituée par un brûleur de lampe Philips SP 500 monté dans un carter spécial, d'encombrement réduit et permettant également de refroidir efficacement une cuve à sulfate de cuivre, placée sur le trajet du faisceau lumineux.



Pour éviter la détérioration de la lampe en cas de diminution du débit de l'eau de refroidissement, le courant d'alimentation électrique est automatiquement coupé lorsque la différence de pression entre l'entrée et la sortie d'un venturi vient à chuter (fig. 4). Des raisons d'ordre pratique interdisent de

placer la source lumineuse directement en arrière de la fente F_1 , comme nous l'avions envisagé plus haut.

C'est pourquoi une lentille L_0 (fig. 5) qui sert en même temps de cloison à la cuve à sulfate de cuivre, projette de la source S une image sur le plan de F_1 , de telle sorte que cette image recouvre

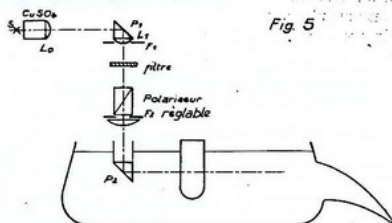


Fig. 5

totallement F_1 . Avant d'arriver en F_1 , toujours pour des raisons d'ordre pratique, le faisceau est réfléchi sur prisme P_1 , et traverse une lentille L_1 qui joue le rôle de condenseur. Entre F_1 et F_2 sont disposés, de façon accessible, des filtres (monochromes ou neutres) et le glazebrook polariseur.

Après sa réflexion sur P_2 , le faisceau continue son chemin dans le benzène, traverse la cellule de mesure et va ensuite se perdre dans un piège à lumière constitué par une corne noire. Le système optique de mesure du faisceau diffusé, logé dans la pièce B (fig. 6) est analogue à celui du faisceau incident: L_2 forme l'image de F_2 , éclairée par le volume diffusant, en vraie grandeur, sur la photocathode d'une cellule photoélectrique à multiplicateur d'électrons.

La pièce mobile B peut être bloquée dans des positions prédéterminées par un système d'encliquetage. On assure ainsi la reproductibilité et la définition quasi-parfaite des angles θ que font entre eux faisceau incident et faisceau diffusé.

Le bac à benzène est entouré par l'eau de thermostatation. Une résistance commandée par un thermomètre à contact maintient la cellule de mesure à la température voulue à $\pm 0,1^\circ$ près.

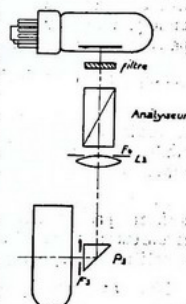


Fig. 6

par du benzène pur produise un courant d'environ $5 \cdot 10^{-7}$ A à la sortie d'une cellule photoélectrique à multiplicateur d'électrons.

La forme et les dimensions des fentes sont une conséquence du choix de la forme de la cellule de mesure, choix sur lequel nous reviendrons plus loin.

Les conditions imposées au faisceau de lumière diffusée sont identiques à celles imposées au faisceau incident. Le faisceau diffusé est donc défini par deux fentes F_2 et F_4 (fig. 2), séparées par une distance $2f$. La fente F_2 est placée à quelques mm

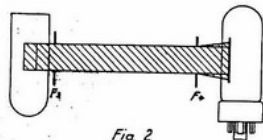


Fig. 2

de la cellule de mesure. L'intersection du faisceau incident et du faisceau diffusé définit un volume diffusant centré sur l'axe de la cellule de mesure. Le flux de lumière diffusée est mesuré à la sortie de F_4 avec une cellule photoélectrique du type à multiplicateur d'électrons. Etant donné la qualité des cellules actuelles, cette méthode nous paraît plus précise et certainement plus commode que les méthodes de mesures purement optiques.

Polarisation.

L'état de polarisation de la lumière diffusée peut fournir des renseignements sur la structure chimique des molécules étudiées (*).

Il faut donc prévoir un moyen de polarisation tant du faisceau incident que du faisceau diffusé. De nombreux auteurs ont fait appel à des polarisateurs. Cependant, nous n'avons pas choisi ce dispositif, car la polarisation de la lumière qui a traversé un polarisoid est loin d'être totale.

Ainsi, nous avons constaté que les polarisoides dont nous disposions laissaient passer 1 à 3 % de l'intensité de la vibration qu'ils auraient dû absorber totalement. Les polarisoides se sont montrés particulièrement insuffisants pour les courtes longueurs d'ondes, qui sont précisément les plus intéressantes pour les mesures de diffusion de la lumière.

D'autre part, les polarisoides ont un très mauvais coefficient de transmission ; ils absorbent près de 50 % de l'intensité de la vibration qu'ils devraient transmettre.

Tous ces inconvénients n'existent pas avec des glazebrooks et c'est uniquement à eux que nous nous sommes adressés pour notre montage.

La cellule de mesure.

La cellule cylindrique présente le maximum d'avantages. En particulier, elle évite des corrections de réfraction par trop douteuses.

Son diamètre intérieur, d'environ 30 mm, a été choisi suffisamment grand pour ne pas perturber les faisceaux lumineux.

Pour les mesures de très faible intensité, il est nécessaire que la finition de la cellule soit parfaite et seule une cellule taillée dans un bloc de verre optique peut satisfaire à toutes les exigences.

Mais, pour les mesures courantes, des globes d'ampoules électriques ont donné pleine satisfaction. Leur verre soufflé ne présente pas les filets, dus à l'étirement, que l'on rencontre inévitablement sur les tubes ordinaires. La faible épaisseur de leur paroi limite à la fois la diffusion parasite due aux inhomogénéités du verre et les déformations des faisceaux lumineux.

La lumière parasite.

Le seul reproche sérieux que l'on puisse faire aux cellules de forme cylindrique, c'est qu'elles n'empêchent pas, d'une façon absolue, les rayons réfléchis sur ses parois de pénétrer à l'intérieur du système optique de mesure de la lumière diffusée.

Ces réflexions sont extrêmement gênantes et, pour limiter leur importance, nous avons repris la solution de ZIMM (*) qui consiste à plonger la cellule de mesure dans du benzène, dont l'indice de réfraction est voisin de celui du verre.

De plus, pour éviter au faisceau lumineux la traversée de surfaces optiques mal définies, cause de déformation et de dépolarisation, le faisceau incident d'abord vertical pénètre dans le bac contenant le benzène et est ensuite réfléchi horizontalement par le prisme P, (fig. 5).

Le faisceau diffusé suit un trajet analogue. Cette disposition a, en outre, l'avantage de simplifier la réalisation du thermostatage et de l'étanchéité à la lumière de l'appareil.

REALISATION PRATIQUE

Pour garantir à l'appareil une stabilité mécanique suffisante, nous lui avons donné une forme très ramassée et nous avons largement fait appel à des pièces coulées.

DESCRIPTION D'UN APPAREIL POUR L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

par C. WIPPLER et G. SCHEIBLING
Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg

Manuscrit reçu le 6-3-54

Les méthodes d'analyses de solutions de macromolécules, basées sur la mesure de l'intensité de la lumière qu'elles diffusent, comptent depuis plusieurs années parmi les méthodes d'investigation les plus puissantes dans le domaine de la recherche sur les grosses molécules. C'est qu'elles permettent non seulement la détermination de la masse moléculaire, mais aussi, lorsque les conditions sont favorables, celle de la forme et de la dimension des particules en solution.

Elles donnent également des renseignements sur les diverses interactions que l'on peut rencontrer au sein d'une solution.

Nombreuses sont les descriptions d'appareils pour l'étude de la diffusion de la lumière (*). Cependant, leur diversité témoigne de la difficulté qu'éprouvent les chercheurs pour mettre au point un instrument qui leur donne pleine satisfaction.

C'est qu'en effet la construction d'un appareil est nécessairement une suite de compromis entre des qualités par ailleurs incompatibles. Dans ce qui suit, nous nous sommes efforcés de justifier le choix des solutions que nous avons adoptées.

PRINCIPE DE L'APPAREIL

On sait que le principe de l'expérience à réaliser est très simple : il s'agit d'éclairer vivement une cellule contenant la solution à étudier et de mesurer l'intensité de la lumière diffusée par cette solution dans différentes directions.

Définition des faisceaux lumineux incident et diffusé.

Afin de pouvoir déterminer avec le maximum de précision les angles que font entre eux le faisceau incident et le faisceau diffusé, on a évidemment intérêt à avoir un faisceau incident constitué par des rayons lumineux parallèles entre eux, et comme

l'on aura à mesurer des intensités de lumière très faibles, il faut que le flux lumineux incident soit aussi grand que possible.

Il semblerait qu'il suffise pour cela de placer une « source ponctuelle » au foyer d'une lentille. Mais, du fait que la source a nécessairement une surface non nulle, les rayons lumineux qui ont traversé la lentille ne sont plus parallèles entre eux. Si alors on réduit la surface de la source, il faut employer des brillances d'autant plus grandes que le parallélisme est mieux réalisé. Dès le départ, nous nous trouvons contraints à un compromis.

Parmi diverses solutions équivalentes possibles, voici celle que nous avons adoptée pour des raisons pratiques qui découleront de la suite de l'exposé.

Le faisceau incident est défini par deux fentes F_1 et F_2 (fig. 1) d'égale grandeur. F_1 et F_2 sont séparés par une distance égale à $2f$.

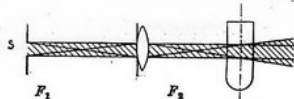


Fig. 1

La source lumineuse S est placée ou projetée en F_1 . Dans le plan de F_2 , une lentille L , de distance focale f forme de F_1 une image en vraie grandeur au centre de la cellule de mesure.

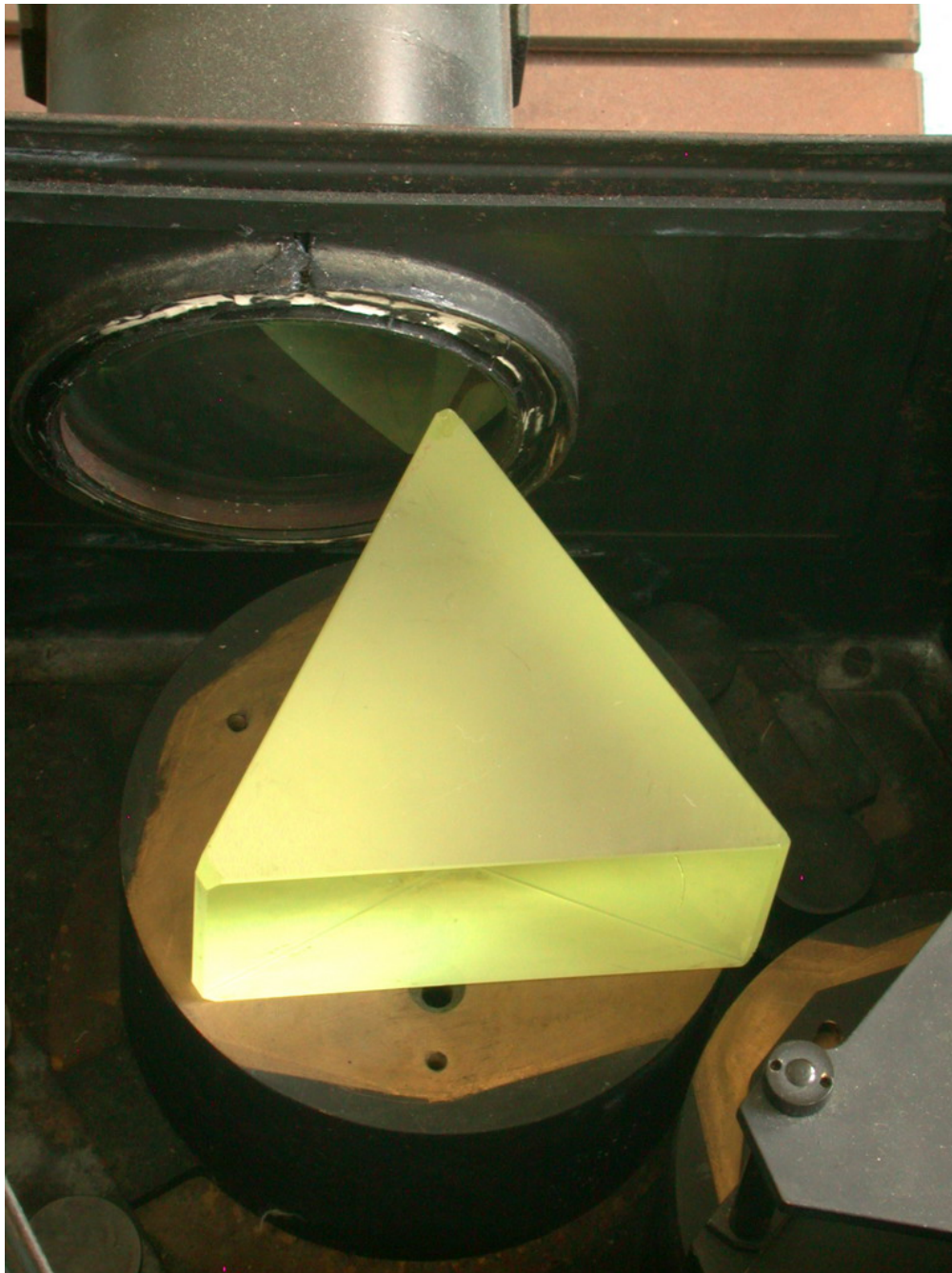
Les critères qui nous ont conduits au choix des dimensions sont les suivants :

θ étant l'angle moyen entre les directions du faisceau incident et du faisceau diffusé, nous nous sommes imposé un angle $\theta \pm d\theta$ entre les rayons extrêmes des faisceaux.

Cet angle $d\theta$ a été pris égal à $1^\circ 30'$, c'est-à-dire de telle sorte que l'intensité de la lumière diffusée







Pour nous citer :

Base de la Mission nationale de sauvegarde et de valorisation du patrimoine scientifique et technique contemporain, PATSTEC, Spectromètre (Inconnu),
<https://www.patstec.fr/ressources/objets/detail?id=2747>, consulté le 2026-07-22