Excitation des états triplets de n_2 par collisions avec les atomes métastables de l'argon

M. Touzeau, D. Pagnon, André Ricard

► To cite this version:

M. Touzeau, D. Pagnon, André Ricard. Excitation des états triplets de n_2 par collisions avec les atomes métastables de l'argon. Journal de Physique, 1977, 38 (7), pp.789-794. 10.1051/jphys:01977003807078900 . jpa-00208640

HAL Id: jpa-00208640

<https://hal.science/jpa-00208640>

Submitted on 1 Jan 1977

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.

Classification
Physics Abstracts
6.505 — 5.250

EXCITATION DES ÉTATS TRIPLETS DE N_2 PAR COLLISIONS AVEC LES ATOMES MÉTASTABLES DE L'ARGON (*)

M. TOUZEAU, D. PAGNON, A. RICARD

Laboratoire de Physique des Plasmas (**), Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

(Reçu le 30 décembre 1976, révisé le 10 mars 1977, accepté le 17 mars 1977)

Résumé. — Le transfert d'excitation entre les atomes métastables d'argon et l'azote est étudié dans un dispositif de post-luminescence en écoulement. Nous trouvons un rapport de branchement entre les deux états $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$ compris entre 0 et 1,3. Les valeurs trouvées sont nettement plus faibles que celles publiées par Setser (1970) : 6 ± 1 . Nous donnons une limite supérieure des coefficients de transfert pour chaque niveau vibrationnel de $N_2(B^3\Pi_g)$.

Abstract. — The excitation transfer between metastable argon atoms and the nitrogen molecule is studied in a flowing afterglow device. The limits of the branching ratio between the two states $N_2(C^3\Pi_u)$ and $N_2(B^3\Pi_g)$ are 0 and 1.3. These values are much lower than the previous value of 6 ± 1 obtained by Setser (1960). An upper value for the transfer coefficient for each vibrational level of $B^3\Pi_g$ is given.

1. Introduction. — Les transferts d'excitation argon métastable-azote ont été très étudiés ces dernières années par différentes méthodes expérimentales. Les méthodes de faisceaux [1, 2] ont montré qu'il existait une forte croissance de la section efficace aux basses énergies d'interaction. Les post-luminescences temporelles [3, 4, 5] et spatiales [6, 7] ont permis de déterminer les coefficients de réaction. L'analyse spectroscopique des états excités a été particulièrement développée dans la référence [6]. Ce travail montre que le transfert n'est pas résonnant, l'état $B^3\Pi_g$ est 6 fois plus peuplé par ce transfert que l'état $C^3\Pi_u$, l'état $C^3\Pi_u$ est excité principalement sur le niveau vibrationnel $V' = 0$ et sur des niveaux rotationnels très élevés. La connaissance du facteur de branchement entre les états $C^3\Pi_u$ et $B^3\Pi_g$ a par ailleurs une importance pratique depuis l'apparition des lasers à faisceaux d'électrons fonctionnant dans un mélange argon-azote et émettant dans l'ultraviolet sur le 2^e système positif (3 577 Å, 3 805 Å) [8, 9, 10]. Ce dernier auteur [10] a obtenu une émission laser sur la raie $\lambda = 3 371$ Å ($v' = 0$, $v'' = 0$) qui ne peut s'expliquer que si le transfert se fait uniquement sur l'état $C^3\Pi_u$. Devant ce désaccord, nous avons entrepris d'étudier le transfert sur l'état $B^3\Pi_g$. Nous avons déterminé le coefficient de transfert sur les 7 premiers niveaux de $B^3\Pi_g$ et les 4 niveaux de $C^3\Pi_u$.

2. Dispositif expérimental. — Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 1. Le plasma d'argon est produit dans un tube à décharge de 20 mm de diamètre et 40 cm de longueur. Le courant de décharge est en général fixé à 10 mA, ce qui correspond à une concentration de métastables voisine de 10^{11} cm⁻³. Les métastables d'argon sont entraînés par une pompe roots de gros débit (1 000 m³/h) dans un tube de 40 mm de diamètre. L'azote est

FIG. 1. — Schéma de l'expérience. A : anode ; K : cathode chaude ; D₁ D₂ : débitmètres thermiques ; F₁ F₂ : fenêtres en quartz ; HR2 : monochromateur (12 Å/mm) ; PMR : photomultiplicateur refroidi ; M25 : monochromateur (60 Å/mm) ; PM : photomultiplicateur ; LA : lampe spectrale source d'argon ; LW : lampe étalon à filament de tungstène.

[Diagram of the discharge flow device. A : anode ; K : hot cathode ; D₁ D₂ : thermal flowmeters ; F₁ F₂ : quartz windows ; HR2 : 12 Å/mm monochromator ; PMR : cooled photomultiplier ; M25 : 60 Å/mm monochromator ; PM : photomultiplier ; LA : argon spectral lamp ; LW : tungsten filament lamp.]

(*) Communication présentée au Congrès National de Physique des Plasmas, Paris, 6-10 décembre 1976.

(**) Laboratoire associé au C.N.R.S.

introduit en aval de la décharge à 20 cm par une injection tangentielle ou à 27 cm par une injection centrale. Ce montage peut fonctionner entre 0,2 et 2 torr. La pression est mesurée en amont et en aval du tube d'écoulement, le débit d'azote est mesuré avec un microdébitmètre thermique préalablement étalonné au volumètre. Le débit d'argon est mesuré avec un débitmètre semblable en dérivation (1/100) sur le circuit principal. Le spectre de la flamme est enregistré avec un monochromateur HRS2 (Jobin-Yvon). La région du spectre entre 3 100 Å et 8 000 Å est analysée avec un photomultiplicateur à photocathode *trialcaline* refroidi à environ -10°C . Les domaines spectraux 3 300–4 500 Å et 7 500–10 800 Å sont enregistrés avec un photomultiplicateur à réponse SI refroidi à -20°C . Pour l'étude du 2^e système positif de l'azote, on utilise une résolution de 1 Å pour éviter le chevauchement des raies vibrationnelles. Pour le 1^{er} système positif on utilise une résolution de ≈ 10 Å. Pour déterminer l'intensité des raies on mesure la surface des raies vibrationnelles et on corrige de la réponse spectrale du système de détection (fenêtre, spectromètre, photomultiplicateur). Cette réponse est mesurée à l'aide d'une lampe étalon à filament de tungstène dont la température est mesurée au pyromètre. Nous avons pris soin dans l'étalonnage de corriger la réponse obtenue dans l'ultraviolet de la diffusion de la lumière parasite du monochromateur. Un exemple de spectre est donné par la figure 3.

3. Détermination du coefficient de réaction. — Nous avons mesuré par absorption optique la concentration des métastables $^3\text{P}_2$ en plusieurs endroits du tube d'écoulement (Fig. 2). Cette concentration décroît

FIG. 2. — Concentration des métastables $^3\text{P}_2$ de l'argon en fonction du débit d'azote $[\text{N}_2]$. Caractéristiques de la décharge : pression : 0,2 torr ; courants de décharge : 10 mA ; débit d'argon : $18,5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ T.P.N. ; vitesse du gaz dans la zone de réaction : $v = 43 \text{ ms}^{-1}$; absorption de la raie : $\lambda = 7 635 \text{ Å}$. [Metastable argon $^3\text{P}_2$ concentration versus nitrogen flowrate $[\text{N}_2]$. Discharge characteristics : pressure : 0.2 torr ; discharge current : 10 mA ; argon flowrate : $18.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ T.P.N. ; gas velocity in the reactive zone : $v = 43 \text{ ms}^{-1}$; spectral line absorption : $\lambda = 7 635 \text{ Å}$.]

FIG. 3. — Spectre émis par la réaction $\text{Ar}^* + \text{N}_2$ (mêmes paramètres expérimentaux que pour la figure 2). 3a : 2^e système positif de N_2 ; fentes 0,1 mm, photocathode *trialcaline*. 3b : 1^{er} système positif de N_2 ; fentes 1 mm, photomultiplicateur refroidi à réponse SI (AgOCs).

[Spectrum emitted from the reaction $\text{Ar}^* + \text{N}_2$ (same parameters as in the figure 2). 3a : 2nd positive system of N_2 ; slits 0.1 mm, trialkali photocathode. 3b : 1st positive system of N_2 ; slits 1 mm, cooled SI photocathode (AgOCs).]

exponentiellement en fonction du débit d'azote $[\text{N}_2]$. L'analyse de cette décroissance est étudiée en détail dans la référence [11], elle s'exprime :

$$[\text{P}_2]_0^z = [\text{P}_2]_{[\text{N}_2]}^z \exp\left(-\frac{k\Gamma[\text{N}_2]z}{\pi R^2 \bar{v}^2}\right)$$

où z est la distance le long du tube de rayon R comptée à partir du point d'injection, $\bar{v}$ la vitesse moyenne du gaz, k le coefficient de réaction et Γ une constante qui tient compte du glissement du gaz sur les parois. Nous avons calculé Γ pour nos conditions expérimentales ; la valeur de la vitesse est obtenue à partir des mesures de débit et pression. Nous obtenons

$$k = 3,6 \pm 0,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

valeur qui est en bon accord avec les valeurs obtenues précédemment [6, 7].

4. Excitation des états $C^3\Pi_u$ et $B^3\Pi_g$. — Nous avons étudié le spectre émis par la flamme de diffusion entre 3 000 et 11 000 Å. Nous observons les raies du premier et du deuxième système positif, respectivement ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) et ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) et quelques raies de l'argon (4p-4s) provenant probablement de la recombinaison des ions d'argon (l'intensité de ces raies augmente avec la pression et le courant de décharge). Comme par ailleurs l'analyse du spectre entre 1 200 et 20 000 Å [5] n'a pas permis d'observer d'autres états que $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$, et $A^3\Sigma_u^+$ ni de mettre en évidence la dissociation de l'azote, il semble que seuls ces états sont peuplés à la suite du transfert argon-azote.

4.1 MODÈLE CINÉTIQUE. — Nous allons donc considérer le modèle suivant à 3 niveaux schématisé sur la figure 4 :

A l'équilibre, la population d'un niveau $\text{N}_2(\text{C}, v')$ s'écrit :

$$\sum_{v''} [\text{N}_2(\text{C}, v')] A_{v'v''} = k_c^{v'} [\text{Ar}^*] [\text{N}_2] \quad (1)$$

où les crochets désignent la concentration des espèces considérées.

Pour un niveau $\text{N}_2(\text{B}, v'')$ nous avons :

$$\sum_{v'''} [\text{N}_2(\text{B}, v'')] A_{v''v'''} = R_{CB}^{v''} + k_b^{v''} [\text{Ar}^*] [\text{N}_2] \quad (2)$$

où

$$R_{CB}^{v''} = \sum_{v'} [\text{N}_2(\text{C}, v')] A_{v'v''}.$$

FIG. 4. — Schéma des niveaux d'énergie de N_2 . Modèle cinétique. [Diagram of the N_2 energy levels. Kinetic model.]

De même nous utiliserons :

$$R_{BA}^{v''} = \sum_{v'''} [\text{N}_2(\text{B}, v'')] A_{v''v'''}.$$

$R_{CB}^{v''}$ et $R_{BA}^{v''}$ représentent les flux de photons *entrant* et *sortant* du niveau vibrationnel $\text{N}_2(\text{B}, v'')$. Ces flux s'expriment en fonction de la concentration des métastables par :

$$\begin{aligned} R_{CB}^{v''} &= K_c^{v''} [\text{Ar}^*] [\text{N}_2] \\ R_{BA}^{v''} &= (K_c^{v''} + k_b^{v''}) [\text{Ar}^*] [\text{N}_2] \end{aligned}$$

avec

$$K_c^{v''} = \sum_{v'} k_c^{v'} \frac{A_{v'v''}}{\sum_{v'''} A_{v'v'''}} \quad (3)$$

$K_c^{v''}$ représente un coefficient de réaction fictif alimentant le niveau vibrationnel v'' de $B^3\Pi_g$ à partir des différents niveaux vibrationnels v' de $C^3\Pi_u$. Il peut s'écrire en fonction du coefficient de transfert sur le niveau $v = 0$ de $C^3\Pi_u$ par :

$$K_c^{v''} = \frac{k_c^0}{\sum_{v'''} A_{0v'''}} \sum_{v'} \frac{[\text{N}_2(\text{C}, v')]}{[\text{N}_2(\text{C}, 0)]} A_{v'v''}. \quad (4)$$

On peut donc comparer les coefficients de transfert vers les niveaux (B, v'') à ceux vers les niveaux (C, v') en comparant les flux *entrant* et *sortant* du niveau (B, v'') .

D'après les relations (2) et (3) on a en effet :

$$k_b^{v''} = K_c^{v''} \left(\frac{R_{BA}^{v''}}{R_{CB}^{v''}} - 1 \right). \quad (5)$$

On peut vérifier sur cette relation que le transfert est nul lorsque les flux *entrant* et *sortant* sont égaux.

4.2 DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT SUR LES NIVEAUX $\text{N}_2(C^3\Pi_u, v)$. — A partir de la mesure des intensités des raies du deuxième système positif :

$$I_{CB}(v', v'') = C(v', v'') [\text{N}_2(\text{C}, v')] A_{v'v''} h\nu_{v'v''}$$

on peut calculer le rapport des populations des niveaux vibrationnels de $C^3\Pi_u$:

$$\frac{N_2(\text{C}, v')}{N_2(\text{C}, 0)} = \frac{I_{CB}(v', v'') \lambda_{v'v''} A_{0v''}}{I_{CB}(0, v'') \lambda_{0v''} A_{v'v''} C(v', v'')}.$$

$\nu_{v'v''}$ et $\lambda_{v'v''}$ sont les fréquences et les longueurs d'onde des raies émises et $C(v', v'')$ le facteur de réponse spectrale du système optique.

D'après la relation (1) :

$$\frac{k_c^{v'}}{k_c^0} = \frac{[\text{N}_2(\text{C}, v')] \sum_{v''} A_{v'v''}}{[\text{N}_2(\text{C}, 0)] \sum_{v''} A_{0v''}}.$$

Puisque les durées de vie des niveaux vibrationnels de $C^3\Pi_u$ sont pratiquement égales [12]

$$\frac{k_c^{v'}}{k_c^0} = \frac{[N_2(C, v')]}{[N_2(C, 0)]}.$$

Les valeurs de $k_c^{v'}/k_c^0$ sont données dans le tableau I avec les rapports des concentrations des 4 niveaux de la configuration $3p^5 4s$ de l'argon.

L'incertitude sur la valeur de la population des niveaux vibrationnels, déterminée au moyen de plusieurs raies issues du même niveau (en général 3 ou 4), est de l'ordre de 20 %.

Ce qui nous permet d'estimer l'erreur faite sur la mesure de la surface des raies, de la correction d'étalement et sur les valeurs de probabilités d'émission.

Nous avons vérifié que les rapports des coefficients de transfert trouvés ne dépendent pas de la pression d'argon entre 0,1 et 2 torr ni de la proportion d'azote entre 1 et 10 %.

Il a été vérifié dans la référence [6] que la répartition vibrationnelle ne dépendait pas non plus de la température entre 77 K et 300 K.

Il faut remarquer que le niveau $v' = 3$ ne peut être peuplé que par le niveau résonnant 1P_1 de l'argon. On vérifie dans ce tableau que les diverses approches expérimentales donnent des valeurs très proches.

4.3 DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT SUR LES NIVEAUX VIBRATIONNELS DE $B^3\Pi_g$. — Par la technique de spectroscopie d'émission exposée au paragraphe 2, il est possible de mesurer les flux de photons $R_{CB}^{v''}$ et $R_{BA}^{v''}$:

$$R_{CB}^{v''} = \sum_{v'=0}^3 I_{CB}(v', v'') \lambda_{v', v''} / hcC(v', v'')$$

$$R_{BA}^{v''} = \sum_{v''=0}^{10} I_{BA}(v'', v''') \lambda_{v'', v'''} / hcC(v'', v''').$$

Pour le premier système positif comme pour le deuxième nous disposons de plusieurs raies issues d'un même niveau supérieur v'' , sauf pour $v'' = 0$ où nous ne pouvons mesurer que la raie 10 510 Å (0-0). Les intensités non mesurées sont calculées à partir de

celle d'une raie mesurée ayant même niveau émetteur en tenant compte des facteurs de Franck-Condon publiés dans les références [16] et [17]. Les rapports des flux de photons arrivant et partant sont reportés dans le tableau II. Dans la comparaison des intensités émises par le deuxième et le premier système positif, intervient l'erreur commise sur la surface des raies (20 %) et sur les facteurs de Franck-Condon utilisés (20 %). L'erreur sur la réponse spectrale est importante puisqu'on compare des raies très éloignées dans le spectre. Cette erreur est principalement due à l'incertitude sur la température de la lampe étalon à filament de tungstène. On peut montrer qu'un écart de 50 K sur la température du filament à 2 400 K produit une variation de 20 % du facteur de correction spectrale lorsque l'on compare deux raies situées aux extrémités du spectre à 10 500 Å et 3 800 Å. L'erreur totale sur le rapport des flux peut donc être estimée à 60 %. Ce chiffre correspond à la dispersion des résultats que nous avons obtenus sur plusieurs séries de mesures.

Les équations (4) et (5) permettent de comparer les coefficients de transfert $k_b^{v''}$ à k_c^0 par :

$$k_b^{v''} = k_c^0 \beta(v'') \left(\frac{R_{BA}^{v''}}{R_{CB}^{v''}} - 1 \right) \quad (6)$$

avec

$$\beta(v'') = \sum_{v'} \left(\frac{N(C, v')}{N(C, 0)} \frac{A_{v', v''}}{\sum_{v''} A_{0v''}} \right) = \frac{A_{0v''} + 0,23 A_{1v''} + 0,05 A_{2v''} + 0,005 A_{3v''}}{\sum_{v''} A_{0v''}}.$$

Les valeurs de $\beta(v'')$, $k_b^{v''}$ et une valeur maximale de $k_b^{v''}$ calculée avec une erreur de 60 % sur $R_{BA}^{v''}/R_{CB}^{v''}$ sont données dans le tableau II.

La valeur du rapport de branchement total entre les états $C^3\Pi_u$ et $B^3\Pi_g$ est donnée par :

$$k_b = \sum_{v''} k_b^{v''} = 0,6 k_c^0 \quad (< 1,7 k_c^0)$$

$$k_c = \sum_{v'} k_c^{v'} = 1,3 k_c^0.$$

TABLEAU I

Rapports des coefficients de transfert $Ar^* + N_2 \xrightarrow{k_c^{v'}} Ar + N_2(C^3\Pi_u, v')$.
Les proportions des différents métastables et résonnants sont données pour les différentes expériences.

[Transfer coefficient ratio for the reaction $Ar^* + N_2 \xrightarrow{k_c^{v'}} Ar + N_2(C^3\Pi_u, v')$.
The ratios of metastable and resonant concentrations are given for the different experiments.]

Types de décharges	Références	k_c^1/k_c^0	k_c^2/k_c^0	k_c^3/k_c^0	$[^3P_0]/[^3P_2]$	$[^3P_1]/[^3P_0]$	$[^1P_1]/[^3P_0]$
Post-luminescence	nos résultats	0,23	0,05	0,005	0,15	< 0,1	< 0,05
spatiale	[7, 13]	0,21	0,05	0,007	0,1		
Décharge	[14]	0,27	0,058	0,014	0,11	0,18	0,02
Faisceaux de neutres	[15]	0,29					

TABLEAU II

Rapport des flux sortant et entrant $R_{BA}^{v''}/R_{CB}^{v'}$ — valeur du coefficient radiatif $\beta(v'')$ et du coefficient de transfert sur l'état $(B^3 \Pi_g, v'')$ par rapport à k_c^0 .
[Ratio of the downflux to the upflux $R_{BA}^{v''}/R_{CB}^{v'}$ — value of the radiative coefficient $\beta(v'')$ and ratio of the transfer coefficient for $(B^3 \Pi_g, v'')$ and k_c^0 .]

v''	0	1	2	3	4	5	6	7
$\frac{R_{BA}^{v''}}{R_{CB}^{v'}}$	1,8	1	1,4	1	1,2	1,7	3	5,6
$\beta(v'')$	0,66	0,35	0,17	0,075	0,032	0,013	0,004 2	0,001 6
$k_b^{v''}/k_c^0$	0,5	0	0,07	0	6×10^{-3}	9×10^{-3}	9×10^{-3}	7×10^{-3}
valeur moyenne								
$k_b^{v''}/k_c^0$	1,2	0,2	0,2	5×10^{-2}	3×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}
borne supérieure								

On en déduit :

$$0 < \frac{k_b}{k_c} < 1,3.$$

Ces mesures ne permettent pas de conclure s'il y a ou non transfert sur $B^3 \Pi_g$, mais ce transfert est au plus égal au transfert sur $C^3 \Pi_u$.

Il faut aussi noter sur le tableau II que le transfert sur l'état $B^3 \Pi_g$, s'il existe, se fait principalement sur le niveau $v'' = 0$.

5. **Discussion.** — Plusieurs phénomènes sont susceptibles de conduire à une mauvaise interprétation des résultats.

a) Le niveau $B^3 \Pi_g$ a une durée de vie de $\tau \sim 5 \mu s$. Il peut alors se produire des transitions non radiatives

lors de collisions avec l'azote ou avec l'argon. Les valeurs des coefficients de relaxation

sont données dans le tableau III.

Nous avons calculé la proportion de transitions non radiatives $k_Q^{N_2}[N_2] \tau$ et $k_Q^{Ar}[Ar] \tau$ pour nos conditions expérimentales (mélange 10 % d'azote à 0,2 torr). Les résultats sont reportés dans le tableau III.

En ce qui concerne le coefficient de relaxation avec l'argon k_Q^{Ar} seule la valeur pour $v'' = 0$ est connue [19]. On peut vérifier que la relaxation avec l'azote est peu importante dans notre expérience sauf pour les niveaux $v'' = 6$ et 7.

TABLEAU III

Coefficient de relaxation des niveaux $(B^3 \Pi_g, v'')$ par l'azote : $k_Q^{N_2}$ et par l'argon k_Q^{Ar} . Durée de vie radiative τ des niveaux vibrationnels de $B^3 \Pi_g$. Proportions de transitions non radiatives aux pressions partielles de $N_2 = 0,02$ torr et $Ar = 0,2$ torr.

[Quenching coefficient for $(B^3 \Pi_g, v'')$ with nitrogen : $k_Q^{N_2}$ and argon k_Q^{Ar} . Radiative lifetime τ for the vibrational levels of $B^3 \Pi_g$ and ratio of quenching transitions to radiative transitions for partial pressure $N_2 = 0.02$ torr and $Ar = 0.2$ torr.]

v''	0	1	2	3	4	5	6	7
[20] $k_Q^{N_2} 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	1	1	1,9	1,7	1,8	2,3	4,1	6,6
[19] $k_Q^{Ar} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	4×10^{-13}							
[21] $\tau (\mu s)$	4,9	4,5	4,6	4,7	5,5	5,1	5,5	5
$k_Q^{N_2}[N_2] \tau$ 0,02 torr	0,035	0,031	0,06	0,056	0,07	0,08	0,15	0,23
$k_Q^{Ar}[Ar] \tau$ 0,2 torr	0,014							

b) Dans nos conditions expérimentales, la densité électronique est également trop faible ($n_e \sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$) dans la zone de réaction pour conduire à une désexcitation de $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ par des collisions superélastiques suivant la réaction :

Nous n'avons pas tenu compte d'une relaxation vibrationnelle de $(\text{B}^3\Pi_g)$ qui tendrait à alimenter le niveau $v'' = 0$. A la pression d'argon de 0,2 torr, ce phénomène est vraisemblablement négligeable.

c) Il peut aussi se produire un recyclage de l'énergie par l'intermédiaire des réactions :

$$k_1 = 2,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad \text{ref. [22]}$$

$$k_2 = 1,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Cette relation alimente de préférence l'état $\text{B}^3\Pi_g$ et a donc le même effet qu'un transfert direct à partir

des métastables de l'argon. Cet effet conduit donc à surestimer le facteur de branchement k_B/k_C .

Nous poursuivons actuellement notre expérience de façon à mettre en évidence le rôle de la relaxation collisionnelle à des pressions d'argon plus élevées et l'action des molécules métastables $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$.

6. Conclusion. — En comparant les flux de photons des 1^{er} et 2^e systèmes positifs de l'azote produits à la suite du transfert d'excitation argon métastable-azote, nous avons montré que le transfert sur l'état $\text{B}^3\Pi_g$ était beaucoup plus faible que celui obtenu précédemment [6] dans une expérience similaire.

Nous montrons que le transfert favorise l'état $\text{C}^3\Pi_u$ qui se trouve en quasi-résonance énergétique tandis qu'il existe une grande différence d'énergie entre les métastables d'argon (11,6 eV) et le niveau $\text{B}^3\Pi_g$ ($\approx 7,4 \text{ eV}$). Une publication très récente [23] confirme nos résultats pour les niveaux vibrationnels $v'' \geq 2$ de $\text{B}^3\Pi_g$. Ces auteurs montrent que ces niveaux sont alimentés principalement par la cascade radiative ($\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$), le transfert direct à partir des atomes métastables de l'argon n'intervenait seulement que dans des proportions de 0 à 5 %.

Bibliographie

- [1] LEE, W., MARTIN, R. M., *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 962.
- [2] SANDERS, R. A., SCHWEID, A. N., WEISS, M., MUSCHLITZ, E. E., *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 2700.
- [3] LE CALVE, J., BOURENE, M., *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 1446.
- [4] CALO, J. M., AXTMAN, R. C., *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 4961 ; *J. Chem. Phys.* **55** (1972) 682.
- [5] BOCHKOVA, O. P., CHERNYSHEVA, N. V., TOLMACHEV, Y. A., *Opt. Spectrosc.* **36** (1974) 19.
- [6] SETSER, D. W., STEDMAN, D. H., COXON, J. A., *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1004.
- [7] PIPER, L. G., VELAZCO, J. E., SETSER, D. W., *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 3323.
- [8] SEARLES, S. K. and HART, G. A., *Appl. Phys. Lett.* **28** (1976) 384.
- [9] BASOV, N. G., *et al.*, *J.E.T.P. Lett.* **20** (1974) 53.
- [10] PUECH, V., Thèse 3^e cycle, Orsay (1976).
- [11] BOLDEN, R. C. *et al.*, *J. Phys. B* **3** (1970) 45.
- [12] WAYNE JOHNSON, A., FOWLER, R. G., *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 65.
- [13] STEDMAN, D. H., SETSER, D. W., *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 2256.
- [14] BOCHKOVA, O. P., CHERNYSHEVA, N. B., *Opt. Spectrosc.* **31** (1971) 359.
- [15] SCHWEID, A. N., FLUENDY, M. A. D., MUSCHLITZ, E. E., *Chem. Phys. Lett.* **42** (1976) 103.
- [16] MCCALLUM, JARMAN, W. R., NICHOLLS, R. W., *C.R.E.S.S. Spectroscopie Report n° 3* (1972).
- [17] SHEMANSKY, D. E., BRADFOOT, A. L., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **11** (1971) 1385.
- [18] YOUNG, R. A., BLACK, G., SLANGER, T. G., *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 303.
- [19] HEIDNER, R. F., SUTTON, D. G., SUCHARD, S. N., *Aerospace report* (15 sept. 1975).
- [20] SHEMANSKY, D. E., *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 565.
- [21] CHEN, S. T., ANDERSON, R. J., *Phys. Rev. A* **12** (1975) 468.
- [22] HAYS, G. N., OSKAM, H. J., *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 1507.
- [23] KRENOS, J., BEL BRUNO, J., *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 11.