TRANSFERTS D'ÉNERGIE ENTRE ÉTATS EXCITÉS

André Ricard

► To cite this version:

André Ricard. TRANSFERTS D'ÉNERGIE ENTRE ÉTATS EXCITÉS. Journal de Physique Colloques, 1977, 38 (C3), pp.C3-239-C3-247. 10.1051/jphyscol:1977326 . jpa-00217114

HAL Id: jpa-00217114

<https://hal.science/jpa-00217114>

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.

TRANSFERTS D'ÉNERGIE ENTRE ÉTATS EXCITÉS

A. RICARD

Laboratoire de Physique des Plasmas (*),
Bâtiment 212, Université Paris XI, Centre d'Orsay, 91405 Orsay, France

Résumé. — Les transferts d'énergie entre états excités concernent tout aussi bien la physique des lasers à gaz que la chimie des plasmas. On trouve deux grandes catégories : chimie-ionisation et chimie-excitation. Une distinction est faite entre transferts non réactifs : $\underline{A}^* + BC \rightarrow A + BC^+ + e$ (effet Penning) ou $A + BC^* \rightarrow AB^+ + C + e$ (ré-arrangement) ou $AB^* + C$.

Dans le cadre des réactions de chimie-ionisation, on indique l'efficacité relative de l'effet Penning, du ré-arrangement et de la dissociation suivant les travaux de West *et al.* (1975) et le rôle de la température du gaz d'après Lindinger *et al.* (1974).

En ce qui concerne les réactions de chimie-excitation non réactives, on mentionne les travaux récents sur les transferts $\underline{Ar}^* + N_2$ qui ont permis de préciser le rôle de la température du gaz et le rapport de branchement pour l'excitation des états $N_2(C^3\Pi_u, B^3\Pi_g)$. L'action des niveaux résonnants d'argon dans des réactions $Ar(^3P_1, ^1P_1) + BC \rightarrow Ar + BC^*$ (ou $B^* + C$) est analysée pour $BC = H_2, N_2, O_2, CO, NO$ et C_2H_4 . Les valeurs expérimentales du coefficient de collisions k sont comparées à celles calculées suivant la théorie de Watanabe-Katsuura (1967).

Les transferts réactifs sont efficaces avec les molécules halogénées RX où $X = F, Cl$ et Br . Une étude des rapports de branchement pour la formation des excimers AX^* est présentée à partir des résultats obtenus par Gundel *et al.* (1976) pour les mélanges $\underline{Ar}^* + RX$ et par Velazco *et al.* (1976) pour les mélanges $(\underline{Kr}^*, \underline{Xe}^*) + RF$. Une interprétation est donnée à partir de l'interaction entre le potentiel d'entrée ($A^* + RX$) et la courbe de potentiel coulombien ($A^+ + RX^-$). Les transferts réactifs $N(^2D) + BC$ étudiés par Lin-Kaufman (1971) sont également indiqués.

Enfin, certains transferts dans l'azote pur qui participent à la relaxation globale d'états excités de l'azote sont donnés, à savoir la désexcitation des niveaux $N_2(B^3\Pi_g, A^3\Sigma_u^+, E^3\Sigma_g^+, a^1\Pi_g)$.

Abstract. — The transfer of energy between excited states is important for gas lasers as well as for plasma chemistry. There are two main processes : chemiionisation and chemiexcitation. One distinguishes two processes, non-reactive process : $\underline{A}^* + BC \rightarrow A + BC^+ + e$ (Penning effect), and reactive process : $\underline{A}^* + BC \rightarrow AB^+ + C + e$ (rearrangement) or $AB^* + C$.

For chemiionisation, the relative efficiency of the Penning effect, of rearrangement and dissociation is given according to West *et al.* (1975). The role of the gas temperature is discussed according to Lindinger *et al.* (1974).

As for non-reactive chemiexcitation reactions recent works on $\underline{Ar}^* + N_2$ transfers is summarised which clarify the role of gas temperature and branching ratio in the excitation of the states $N_2(C^3\Pi_u, B^3\Pi_g)$. The role of argon resonance states in the reactions $Ar(^3P_1, ^1P_1) + BC \rightarrow Ar + BC^*$ (or $B^* + C$) is analysed for $BC = H_2, N_2, O_2, CO, NO$ and C_2H_4 . Experimental values of the collision coefficient k are compared to those calculated from the theory of Watanabe and Katsuura (1967).

Reactive transfers are efficient with halogen containing molecules RX , where $X = F, Cl$ and Br . A study of branching ratios for the formation of AX^* excimers is presented from results obtained by Gundel *et al.* (1976) in $\underline{Ar}^* + BC$ mixtures and by Velazco *et al.* (1976) in $(\underline{Kr}^*, \underline{Xe}^*) + RF$. An interpretation is given based on the interaction between the inlet potential ($\underline{A}^* + RX$) and the Coulomb potential ($A^+ + RX^-$). The reactive transfers $N(^2D) + BC$ studied by Lin-Kaufman (1971) are also given.

Finally, some transfers in pure nitrogen that participate in the global relaxation of the excited states of that molecule are given. This concerns the levels $N_2(B^3\Pi_g, A^3\Sigma_u^+, E^3\Sigma_g^+, a^1\Pi_g)$.

(*) Laboratoire Associé au C.N.R.S.

1. Introduction. — Les transferts d'énergie entre états excités sont à l'origine des mécanismes d'inversion de population et des réactions chimiques dans les plasmas hors d'équilibre. Ils concernent la physique des lasers à gaz et la chimie des plasmas. Le principe de ces transferts est le suivant : une décharge électrique dans un gaz rare produit l'excitation des états métastables et ces états métastables transfèrent leur énergie sur un deuxième élément gazeux qui se trouve excité, dissocié ou ionisé. Ainsi, dans les mélanges argon-azote, les atomes métastables d'argon excitent l'azote. L'émission laser des bandes moléculaires de l'azote, consécutive à ce transfert, est actuellement très étudiée. Du côté de la chimie des plasmas, on produit des espèces d'azote excitées qui jouent un rôle actif dans des réactions de synthèse, notamment avec l'oxygène. Cette double application : lasers et chimie des plasmas s'est encore trouvée renforcée avec l'étude récente des excimers. Les transferts considérés sont cette fois-ci réactifs. Les atomes métastables A^* et les molécules BC forment des excimers $(AB)^*$ suivant la réaction :

Cette réaction à caractère chimique est très efficace. Nous décrivons les transferts d'énergie entre états excités en les partageant en deux grandes catégories :

A) *Réactions de chimie-ionisation* caractérisées par :

— Effet Penning

— Ionisation associative

— Ionisation avec ré-arrangement

— Ionisation dissociative

B) *Réaction de chimie-excitation*

— Transfert non réactif

— Transfert réactif

— Transfert dissociatif

Les réactions de chimie-ionisation ont surtout été étudiées avec les atomes métastables de l'hélium. Ces espèces sont en effet porteurs d'une énergie potentielle suffisante pour ioniser la plupart des gaz moléculaires. L'effet Penning est un mécanisme efficace et très sélectif qui produit des ions $(BC)^+$ dans un état électronique et vibrationnel bien défini. Les réactions de chimie-excitation sont beaucoup moins sélectives mais peuvent être efficaces surtout dans les

transferts réactifs et dissociatifs. Ces réactions se produisent essentiellement avec les atomes métastables et radiatifs des gaz rares lourds, à bas potentiel d'excitation. Nous nous intéressons ensuite aux transferts entre états excités de l'azote et en particulier aux phénomènes de relaxation des états électroniques excités.

2. Mécanismes de chimie-ionisation. — L'effet Penning, schématisé par la réaction 2, est le mécanisme le plus important. Les réactions avec l'hélium suivant :

ont été étudiées avec $BC = \text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{NO}, \text{N}_2\text{O}$ et SF_6 et les valeurs du coefficient de collisions $k^+ = \sigma^+ \bar{v}$ (σ^+ section efficace d'ionisation Penning, $\bar{v}$ vitesse relative des espèces en interaction) ont été déterminées. Une synthèse des résultats obtenus est donnée en réf. [1].

Des résultats récents ont été obtenus par West *et al.* [2] pour l'ensemble des réactions de chimie-ionisation (2) à (5) mettant en jeu les atomes métastables de l'hélium, du néon, de l'argon et du krypton. Les rapports de branchement pour chacune des réactions (2) à (5) ont été déterminés, les résultats obtenus avec $\text{He}(2^3\text{S})$ et $\text{Ne}(3^3\text{P}_{0,2})$ sont indiqués dans le tableau I. L'ionisation associative de NO, suivant la réaction (3), augmente avec les gaz rares lourds : 0,7 % de NeNO^+ , 19 % de ArNO^+ et 36 % de KrNO^+ . Le mécanisme de ré-arrangement (réaction 4) se produit essentiellement avec H_2 .

L'efficacité de ces réactions dépend de la température du milieu. Ainsi, il est montré par Lindinger *et al.* [5] que le coefficient d'ionisation k^+ des réactions $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{BC}$ croît avec la température d'autant plus vite que les molécules BC sont moins polarisables. Pour $300 < T < 900 \text{ K}$, les coefficients k^+ peuvent s'exprimer suivant l'équation du type Arrhenius :

$$k^+(T) = 1,9 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{E_A}{0,057} - \frac{E_A}{kT}\right) \quad (8)$$

où k^+ est en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ et l'énergie d'activation E_A en eV. Les valeurs de E_A trouvées pour différentes molécules BC sont indiquées dans le tableau II.

Les transferts Penning s'interprètent suivant un *mécanisme d'échange* au cours duquel un électron de la molécule BC prend la place vacante de l'électron $1s$ (cas du métastable de l'hélium) tandis que l'électron $2s$ est éjecté. Si l'orbitale externe de BC est du type σ (cas de N_2, CO), le circuit d'entrée du complexe moléculaire $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{BC}$ est *répulsif*. Si, par contre, la molécule BC possède une orbitale externe du type π (cas de O_2, NO), le circuit d'entrée est *attractif*. Avec un circuit d'entrée répulsif, le transfert Penning est immédiat : les deux atomes B et C peuvent être considérés comme immobiles. On dit que la transition

TABLEAU I

 $\underline{A}^* + BC \rightarrow \text{produits}$ [2] (les références sont indiquées entre parenthèses après les valeurs des sections efficaces σ)

Molécules BC	Ions formés	$\underline{A}^* = \text{He}(2^3\text{S})$	σ totale (10^{-16} cm^2)	Ions formés	$\underline{A}^* = \text{Ne}(^3\text{P}_{0,2})$	σ totale (10^{-16} cm^2)
		Rapport de branchement			Rapport de branchement	
H_2	H_2^+	0,88	3,7 (3)	H_2^+	0,78	2,65 (2)
	HeH^+	0,081		NeH^+	0,22	
	H^+	0,021		—	—	
	HeH_2^+	0,015		NeH_2^+	—	
N_2	—	—	29,4 (4)	N_2^+	0,941	10,4 (2)
	—	—		NeN_2^+	0,059	
O_2	O_2^+	0,94	29,4 (4)	O_2^+	0,997	25,5 (2)
	O^+	0,06		NeO_2^+	0,003	
CO	—	—	63,1 (4)	CO^+	0,925	11,2 (2)
	—	—		NeCO^+	0,075	
CO_2	CO_2^+	0,69	63,1 (4)	CO_2^+	0,994	37,1 (2)
	CO^+	0,045		NeCO_2^+	0,005 5	
	O^+	0,27		—	—	
NO	NO^+	1	38,1 (4)	NO^+	0,993	21,4 (2)
	HeNO^+	—		NeNO^+	0,007	
N_2O	N_2O^+	0,47	37,7 (4)	N_2O^+	0,76	24,8 (2)
	NO^+	0,51		NO^+	0,17	
	O^+	0,024		O^+	0,063	
	—	—		NeN_2O^+	0,007	

TABLEAU II

 $\text{He}(2^3\text{S}) + BC \xrightarrow{k^+(T)} \text{produits}$

$$k^+(T) = 1,9 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{E_A}{0,057} - \frac{E_A}{kT}\right) [5]$$

Molécules BC	H_2	N_2	O_2	CH_4	NH_3	CO	CO_2	NO	N_2O	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
Energie d'activation $E_A (10^{-3} \text{ eV})$	72	59	36	47	12	53	19	37	28	37	34	28

$\text{BC} \rightarrow \text{BC}^+$ (réaction 2) est *verticale* et qu'elle s'effectue suivant le principe de Franck-Condon.

Lorsque le circuit d'entrée est attractif, il y a formation d'un *complexe* : le transfert est long et perd de sa sélectivité. Par contre, l'interaction est puissante. Un potentiel d'entrée $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{BC}$ attractif peut en effet couper plusieurs courbes potentielles de sortie $\text{He} + \text{BC}^{+*}$ répulsives, augmentant ainsi les possibilités de transfert d'où sa probabilité.

Le cas des transferts $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{NO}$ est analysé par Coxon *et al.* [6]. Il y a partage moitié-moitié entre un transfert Penning et une dissociation non ionisante de la molécule NO, la réaction s'écrit :

La partie du transfert constituée par l'effet Penning serait analogue au transfert $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{N}_2$: circuit d'entrée répulsif, transfert à longue distance et immédiat.

La partie de dissociation non ionisante serait analogue au transfert $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{O}_2$: circuit d'entrée attractif, formation de complexes et fort couplage avec des circuits de sortie répulsifs conduisant à la dissociation.

3. Mécanismes de chimie-excitation. — Les mécanismes de chimie-excitation se distinguent de ceux de chimie-ionisation par le fait essentiel que l'énergie du métastable $\underline{A}^*$ est insuffisante pour ioniser la molécule BC. C'est dans ce domaine que les lasers à transferts se situent et que la chimie des plasmas peut prendre un développement considérable puisque des

espèces métastables d'énergie inférieure à 10 eV peuvent produire des transferts réactifs.

3.1 TRANSFERTS DISSOCIATIFS ET NON RÉACTIFS. — Ces processus correspondent aux réactions 7 et 6. Les réactions $\text{Ar}^* + \text{BC}$ avec $\text{BC} = \text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}, \text{NO}, \text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}, \text{COS}, \text{CS}_2, \text{SF}_6$ et les réactions $\text{N}_2(\text{A}) + \text{BC}$ avec $\text{BC} = \text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{CO}, \text{NO}, \text{HN}_3, \text{C}_2\text{N}_2, \text{C}_4\text{H}_8, \text{SO}_2$ sont répertoriées dans la référence 1. Les valeurs des coefficients de collisions et les observations spectroscopiques y sont indiquées en particulier. Depuis, les transferts $\text{Ar}^* + \text{N}_2$ ont été à nouveau étudiés pour connaître d'une part le rôle de la température sur le coefficient de transfert et d'autre part le rapport de branchement pour les différents états $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u$ et $\text{B}^3\Pi_g)$ formés à la suite du transfert. En ce qui concerne l'effet de la température, il est montré par Lee-Martin [7] que le coefficient du transfert $\text{Ar}^* + \text{N}_2$ double lorsque la température croît de 50 à 700 K. Sanders *et al.* [8] ont constaté qu'en valeurs relatives, le coefficient de transfert passe par un maximum pour $T \sim 1\,700$ K et décroît légèrement jusqu'à 3 500 K, le seuil de la réaction est à $T = 580$ K.

Le rapport de branchement a été déterminé pour les deux circuits de sortie suivants :

Setser-Stedman [9] donne $k_b/k_c = 6 \pm 1$. Ce résultat est utilisé par Hill *et al.* [10] dans le calcul du bilan d'excitation des lasers $\text{Ar} - \text{N}_2$. Il semble que cette valeur soit trop forte et que $k_b/k_c \leq 1,3$ suivant Touzeau *et al.* [11].

Les transferts à partir des niveaux résonnants des

gaz rares présentent un intérêt particulier du fait qu'ils se produisent en général à longue distance par une interaction dipôle-dipôle. Ce type d'interaction est décrit par la théorie de Watanabe-Katsuura [12] dans les conditions suivantes :

1) L'interaction est à *grande distance* ; les trajectoires sont rectilignes, les intégrales de recouvrement peuvent être négligées.

2) La molécule BC a un moment angulaire nul et possède un continuum qui ne présente pas de structures discontinues en photoabsorption. Des sections efficaces de photoabsorption σ_a ont été déterminées expérimentalement dans la référence [13] pour NO et 15 hydrocarbures aux longueurs d'ondes

$$\lambda = 1\,066,6 \text{ \AA} \text{ et } 1\,048,2 \text{ \AA}$$

correspondant aux raies de résonance de l'argon.

3) L'atome résonnant A^* est dans l'état P.

Le coefficient de collisions calculé s'écrit :

$$k_{\text{th}}(\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}) = 2,6 \times 10^{-10} [\mu_n^2(\text{a.u.}) \mu_{E_n}^2(\text{a.u.})]^{2/5} \times \left[\frac{T(\text{K})}{M(\text{a.u.})} \right]^{3/10} \quad (11)$$

où (a.u.) désigne les unités atomiques.

— μ_n^2 est le carré du moment dipolaire du niveau résonnant, on a $\mu_n^2 = \frac{f_{on}}{2(E_n - E_o)}$ avec E_n, E_o , les énergies des niveaux résonnants (n) et fondamental (o), f_{on} force d'oscillateur.

— $\mu_{E_n}^2 = \sigma_a \lambda_{no} / (2 \pi a_o)^3$, λ_{no} longueur d'onde du rayonnement de résonance, a_o rayon de Bohr.

— M masse réduite, T température du milieu.

TABLEAU III

$\text{Ar}(\text{P}_1, \text{P}_1) + \text{BC} \xrightarrow{k_{3,1}} \text{Ar} + \text{BC}^* \text{ (ou } \text{B}^* + \text{C})$
(les références sont indiquées entre parenthèses après les valeurs des coefficients de collisions k)

Molécules BC	Molécules excitées BC* (ou B* + C)	Coefficients mesurés $k_{3,1}$ ($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)	Coefficients calculés $k_{3,1}^{\text{th}}$ ($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)
H_2	$\text{H}_2(\text{B}^1\Sigma_u^+), v' = 3,$ $J' = 0 \text{ à } 4$ (15) $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u) (\text{B}^3\Pi_g ?)$	$k_3 = 21$ (14) ; 20 (16) $k_1 = 22$ (14) ; 33 (16) $k_3 = 1,2$ (17) ; $0,48$ (18) ; $0,8$ (14) $k_1 = 0,74$ (17) ; $5,4$ (14)	
O_2	$\text{O}(2^1\text{S}) + \text{O}$ $\text{O}(2^1\text{D}) + \text{O}$	$k_3 = 9,6$ (19) ; $0,72$ (18) $k_1 = 11$ (19)	
CO		$k_3 = 4,5$ (16) $k_1 = 8,5$ (16)	
NO		$k_3 = 40$ (20) ; 32 (14) $k_1 = 54$ (14)	$k_3^{\text{th}} = 32$ (14), $k_1^{\text{th}} = 54$ (14)
C_2H_4	C_2H_4^*	$k_3 = 56$ (21) $k_1 = 103$ (21)	$k_3^{\text{th}} = 54$ (21) $k_1^{\text{th}} = 103$ (21)

Le tableau III rassemble les résultats trouvés pour le transfert :

où k_3 est le coefficient de collision à partir de $\text{Ar}(^3\text{P}_1)$ et k_1 de $\text{Ar}(^1\text{P}_1)$.

Les valeurs calculées k_{th} pour NO et C_2H_4 sont également indiquées dans le tableau III. L'accord avec les valeurs expérimentales est excellent. L'efficacité des transferts avec C_2H_4 s'explique par ce type d'interaction résonnante. En ce qui concerne NO, il est mentionné par McNeely [14] que l'accord entre les valeurs calculées et expérimentales peut être accidentel. En effet, la molécule NO dans son état fondamental n'a pas de moment angulaire nul et la section efficace de photoabsorption présente des singularités au voisinage de $\lambda = 1\,048\text{ Å}$ (variations d'un facteur 2 sur une bande de 4 Å).

Les transferts $\text{Ar}(^3\text{P}_1, ^1\text{P}_1) + \text{H}_2$ sont étudiés en détail par Fink *et al.* [15]. Dans ce travail, les niveaux résonnants de l'argon sont photoexcités et le transfert sur H_2 est analysé par les spectres de bandes de Lyman $\text{H}_2(\text{B}^1\Sigma_u^+ \rightarrow \text{x}^1\Sigma_g^+)$. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir de la théorie de Watanabe-Katsuura [12] lorsque l'écart énergétique entre les niveaux $\text{Ar}(^3\text{P}_1, ^1\text{P}_1)$ et $\text{H}_2(\text{B}^1\Sigma_u^+, \text{V})$ ne dépasse pas 100 cm^{-1} environ (collisions résonnantes).

Pour les transferts sur l'azote, on trouve des écarts importants pour les valeurs de k_1 données dans les références [14] et [17]. De tels écarts s'observent également dans les transferts sur l'oxygène pour les valeurs de k_3 données dans les références [18] et [19]. Il est à remarquer que Bennet *et al.* [19] ont également étudié les transferts sur l'oxygène à partir des atomes métastables et résonnants du néon et du krypton. Les valeurs des coefficients de collisions sont dans le même ordre de grandeur. Velazco-Setser [22] ont comparé les transferts à partir des atomes métastables de l'argon et du xénon. Ils ont constaté qu'à l'exception de H_2 et N_2 , les coefficients de collisions sont de 1 à 2 fois plus élevés avec le xénon. Il y aurait couplage des niveaux métastables ($^3\text{P}_2$) et résonnants ($^3\text{P}_1$) dans l'interaction avec BC et le transfert serait du type dipôle-dipôle. De fait, dans la relation (11), on a $k_{\text{th}}(\text{xe}) \sim 1,9 k_{\text{th}}(\text{Ar})$ calculé d'après les forces d'oscillateur $f(\text{xe}, ^3\text{P}_1) = 0,18$ [23] et $f(\text{Ar}, ^3\text{P}_1) = 0,061$ [24].

3.2 TRANSFERTS RÉACTIFS. — Ce type de transfert représenté par l'équation réactionnelle (1) se produit essentiellement avec les molécules halogénées RX où X = F, Cl et Br. Le mécanisme est le suivant :

Le rayonnement émis à la suite de la réaction (13) est un fond continu dans l'U.V. proche.

La réaction (13) se produit avec les métastables de gaz rares Ar, Kr et Xe. Les excimers formés AX^* se

déexcitent vers un niveau fondamental répulsif, ce qui favorise des émissions lasers à rendement élevé. Ainsi, plusieurs types de lasers à fortes puissances (10^8 à 10^9 watts) fonctionnent à partir des excimers ArF^* , KrF^* , XeF^* .

Certaines réactions de transfert sont connues. On trouve ainsi dans la référence [25] les réactions suivantes :

avec $k = 65 \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$

avec $k = 62,4 \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$.

Les transferts réactifs (14) et (15) représentent la totalité de la réaction. Il n'en est pas de même avec d'autres produits halogénés comme SOCl_2 , CF_3I , CF_3OF où il apparaît en plus divers produits de dissociation.

Gundel *et al.* [26] ont présenté une étude détaillée des transferts réactifs à partir des métastables de l'argon. Les résultats des réactions $\text{Ar}(^3\text{P}_{2,0}) + \text{RX}$ avec $\text{RX} = \text{Cl}_2$, NOCl , CCl_4 , PCl_3 , HCl , ClO , Br_2 et des produits non halogénés OCS et N_2O sont reportés dans le tableau IV. Les coefficients de collisions partiels k_i indiqués dans ce tableau caractérisent les produits radiatifs seuls. La différence entre le coefficient de collision total k_t et $\sum k_i$ correspond donc aux autres transferts non radiatifs, l'effet Penning par exemple. Les coefficients k_i sont déterminés à partir de spectres émis depuis le proche U.V., par les excimers ArX^* , jusqu'au proche infrarouge, par les atomes R^* ou X^* . Les flux de photons enregistrés au cours de ces réactions sont comparés à ceux émis à la suite du transfert $\text{Ar}(^3\text{P}_2) + \text{Kr} \rightarrow \text{Ar} + \text{Kr}^*$.

Les rapports de branchement pour le niveau résonnant $\text{Kr}(5s[3/2]_1)$ (niveau supérieur de la raie de résonance $\lambda = 1\,236\text{ Å}$) et le niveau $\text{Kr}(5p[3/2]_2)$ (à l'origine de la raie $\lambda = 7\,602\text{ Å}$) sont connus. Ces raies spectrales servent ainsi à étalonner le spectre émis par les transferts réactifs.

On peut constater dans le tableau IV que le rendement en excimers est plus faible avec l'argon que le xénon. On passe de 100 % dans la réaction (14) ($\text{Xe}-\text{Cl}_2$) à environ 50 % pour le mélange $\text{Ar}-\text{Cl}_2$.

Le spectre de bande émis par ArCl^* est situé entre 1 650 et 2 000 Å, il présente une structure vibrationnelle. Cette structure vibrationnelle est particulièrement développée si l'énergie de dissociation $D(\text{RX})$ est faible. Il en résulte une diminution du rendement en excimers ArX^* au profit de produits dissociés $\text{Ar} + \text{X}^*$. C'est ce qu'on observe en passant de Cl_2 à NOCl où $D(\text{Cl}_2) = 2,5\text{ eV}$ et $D(\text{NOCl}) = 1,6\text{ eV}$.

Pour les autres molécules, les produits excités radiatifs ne représentent qu'une faible partie du transfert. Les réactions d'ionisation sont certainement importantes.

Avec ClO , il est à noter que ArO^* n'a pas été détecté.

TABLEAU IV

Molécules RX	Produits formés	Coefficients de collisions partiels $k_i (10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	Coefficients de collisions total $k_t (10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$
<i>Molécules halogénées</i>	ArCl* + Cl	35	71
	ArCl + Cl*	11	
	Ar + Cl ₂ *	1,8	
	ArCl* + NO	9,3	48
	Ar + NO + Cl*	30,5	
	Ar + Cl + NO*	6	
	ArCl* + CCl ₃	5,7	100
	CCl ₃ * + Cl + Ar	1,2	
	ArCl* + PCl ₂	0,25	53
	PCl ₂ * + Cl + Ar	0,5	
<i>Molécules non halogénées</i>	ArCl* + H	0,49	35
	HCl* + Ar	0,63	
	ArCl* + O	13	38
	Cl* + O	0,2	
	ArBr* + Br	0,52	66
	Br* + Br + Ar	64,7	
	N ₂ * + O + Ar	50	52
	NO* + N + Ar	1,4	
	O* + N ₂ + Ar	0,086	79
	CO* + S + Ar	2,85	
OCS	CS* + O + Ar	0,2	
	S* + CO + Ar	0,34	

TABLEAU V

Molécules RF	$\text{A}^* = \text{Kr}(^3\text{P}_2)$ $\text{AF}^* = \text{KrF}^*$		$\text{A}^* = \text{Xe}(^3\text{P}_2)$ $\text{AF}^* = \text{XeF}^*$	
	k_F/k_t	$k_t (10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	k_F/k_t	$k_t (10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$
F ₂	1	72	1	75
OF ₂	~ 1	53	0,92	57
CF ₃ OF	0,58	42	0,4	47
NF ₃	0,57	8,9	~ 1	9
N ₂ F ₄	0,5	33	0,63	?
NOF	< 0,09	47	0,77	39

Avec Br₂ et N₂O, on constate que la majeure partie du transfert est dissociative. Pour N₂O, l'azote est excité principalement sur les bas niveaux vibrationnels de l'état B³Π_g.

L'effet Penning disparaît progressivement avec les atomes métastables du krypton et du xénon, et la production en excimers est élevée. Les meilleurs

rendements ont été obtenus avec des produits fluorés, comme le montre le tableau V tiré de la référence [27].

L'excimer formé à la suite d'un transfert réactif présente un caractère ionique marqué suivant la polarité (A⁺X⁻). Les produits halogénés possèdent en effet une grande affinité électronique (0,5-2 eV) ce qui produit une intersection entre le potentiel

d'entrée $A^* + RX$ et la courbe coulombienne $A^+ + RX^-$ à grandes distances internucléaires ($R > 4 \text{ \AA}$). Si l'énergie de dissociation de RX est inférieure à celle de l'excimer AX^* , le radical R est éjecté et les interactions se font suivant la chaîne :

Par ailleurs, à l'exemple de la réaction

il ne faut pas que l'énergie de dissociation de RX soit trop faible sinon l'excimer AX^* est formé dans un état vibrationnel très excité et se dissocie en $A + X^*$. De bonnes valeurs pour $D(RX)$ se situent entre 2 et 4 eV. En général, les transferts $(A^+ X^-) \rightarrow AX^*$ sont directs pour les halogènes diatomiques (F_2 , Cl_2 , FCI). Dans le cas de molécules multi-halogénées, le complexe $(A^+ X^-)$ a une longue durée de vie et conduit aux espèces RX^* .

Des transferts réactifs se produisent avec des espèces métastables autres que les gaz rares à l'exemple des réactions $N(^2D) + N_2$, O_2 , NO , N_2O , CO_2 étudiées par Lin-Kaufman [28].

Ces réactions sont d'un grand intérêt en chimie des plasmas. Avec O_2 , la réaction s'écrit :

L'oxyde d'azote est rapidement détruit par l'azote atomique à l'état fondamental $N(^4S)$, suivant :

avec

$$k_1 = 7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad k_2 = 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

TABLEAU VI

Molécules BC	N_2	O_2	NO	N_2O	CO_2
$k (10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	0,016	6 ± 2	70 ± 25	$3,5 \pm 1,2$	$0,5 \pm 0,2$

Le résultat des réactions (16) et (17) est de produire deux atomes d'oxygène par atome métastable $N(^2D)$. Les coefficients de collisions pour les autres molécules BC sont indiqués dans le tableau VI. Bien que les valeurs de ces coefficients ne soient pas élevées, l'intérêt de telles réactions peut provenir des fortes concentrations d'espèces $N(^2D)$ obtenues dans les décharges, bien supérieures à celles des atomes métastables des gaz rares.

4. Transferts entre états excités de l'azote. — Nous considérons les phénomènes de relaxation des espèces excitées de l'azote dans l'azote pur. Nous nous

intéressons en particulier aux transferts d'excitation qui participent à la relaxation globale d'un niveau excité donné. Ces phénomènes de transferts ont pour beaucoup été étudiés dans des post-décharges où la réassociation de l'azote atomique produit une post-luminescence caractéristique.

4.1 RÉ-ASSOCIATION DE L'AZOTE ATOMIQUE. — En post-décharge, le mécanisme de ré-association de l'azote atomique est représenté par l'équation réactionnelle suivante :

L'émission du 1^{er} système positif à partir des niveaux vibrationnels élevés de l'état $B^3\Pi_g$ est ainsi caractéristique de ce phénomène. L'analyse fine de la réaction (18) fait l'objet de controverses. Ainsi, suivant Becker *et al.* [29] l'état $N_2(^5\Sigma_g^+)$ sert d'intermédiaire :

Les crochets désignent des états dissociatifs. D'après Shemansky [30], la réaction (19) est trop lente et ne rend pas compte de toute la distribution vibrationnelle de $N_2(B^3\Pi_g)$. Les mécanismes suivants sont proposés :

La réaction (21) représente la plus grande part de la relaxation des niveaux $N_2(A, v' > 7)$ dont nous donnons les coefficients de relaxation $k_Q^A(v')$, avec ceux de $k_Q^B(v'')$ de $B^3\Pi_g$, dans le tableau VII. Les niveaux v' de $A^3\Sigma_u^+$ proches de v'' de $B^3\Pi_g$ sont également indiqués dans le tableau VII.

4.2 TRANSFERTS D'EXCITATION A PARTIR DE $N_2(B^3\Pi_g)$. — La relaxation de $N_2(B^3\Pi_g, v)$ dont les coefficients $k_Q^B(v)$ sont donnés dans le tableau VII peut alimenter plusieurs états électroniques de l'azote. Les mécanismes suivants ont été proposés :

Il s'agit d'échanges mutuels indiqués par Young [31] sans données quantitatives. La réaction (21) constitue une partie de ces échanges.

Les transferts sont radiatifs (réf. [32]) :

TABLEAU VII

	$N_2(A, v') + N_2 \xrightarrow{k_Q^A(v')} \text{produits [30]}$												
	$N_2(B, v'') + N_2 \xrightarrow{k_Q^B(v'')} \text{produits [30]}$												
$B^3\Pi_g, v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$A^3\Sigma_u^+, v'$					12						22	24	26
$k_Q^A(v') 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	7	8	9-10	11	13	14	16	17	19	21	23	25	27
$k_Q^B(v'') 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	~ 1	~ 1	1,9	1,7	1,8	2,3	4,1	6,6	7,2	9,8	6,3	2	1

Dans le niveau $v = 0$, les états B et W sont couplés et relaxent vers l'état $A^3\Sigma_u^+$ (réf. [33]).

c) *Echanges* $N_2(B^3\Pi_g) \rightleftharpoons N_2(B^3\Sigma_u^-)$

Gartner et Thrush [34] indiquent le couplage suivant :

Les réactions à partir du niveau $B^3\Pi_g, v'' = 11$ ont été étudiées en particulier :

avec $k_{11} = 4,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et

$$k_Q^7 = 6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

4.3 ACTION DE L'AZOTE ATOMIQUE. — L'azote atomique désexcite les états $N_2(B^3\Pi_g)$ suivant la réaction (réf. [35]) :

avec $k_N^B = 3,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Cette action de l'azote atomique se produit également sur d'autres états excités de l'azote. Ainsi, pour les molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ nous avons (réf. [36]) :

$$k_N^A = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

L'azote atomique $N(^2P)$ produit par la réaction (27) se désexcite radiativement :

Une possibilité de désexcitation de l'azote atomique métastable $N(^2D)$ est donnée par la réaction suivante (réf. [37]) :

La réaction (28) est alors caractérisée par l'émission du 2^e système positif à partir des niveaux vibrationnels élevés :

4.4 TRANSFERTS D'EXCITATION A PARTIR DE $N_2(A^3\Sigma_u^+, E^3\Sigma_g^+, a^1\Pi_g)$. — Les molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ s'auto-désexcitent suivant (réf. [38]) :

avec $k_c = 2,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$,

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

La réaction (29) a pour effet de surpeupler les niveaux vibrationnels élevés de l'état $C^3\Pi_u$ (réf. [38] [39]). Ce phénomène rentre ainsi en compétition avec celui représenté par la réaction (28).

Les molécules métastables $N_2(E^3\Sigma_g^+)$ se désexcitent au profit de $C^3\Pi_u$, suivant la réaction :

avec $k_E = 5,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, ce qui représente la moitié du coefficient de relaxation global du niveau $E^3\Sigma_g^+$ (réf. [40]).

Les espèces $N_2(a^1\Pi_g)$ alimentent l'état $B^3\Pi_g$ suivant la réaction (réf. [41]) :

5. **Conclusion.** — L'excitation de l'azote dans les mélanges Ar- N_2 constitue une synthèse d'un bon nombre des mécanismes précédemment décrits. Nous avons repris dans le tableau VIII le schéma cinétique donné par Hill [10] en le complétant avec les données récentes de Shemansky [30] et Burns [40]. Dans ce schéma cinétique, Hill indique une proportion de 60 % du transfert $\underline{Ar}^* + N_2$ pour l'état $N_2(B^3\Pi_g)$.

TABLEAU VIII

Schéma cinétique relatif à l'excitation de N_2 à la suite du transfert argon métastable-azote
Les coefficients de collisions k sont en $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Kinetic diagram for the N_2 excitation due to the metastable argon-nitrogen transfer
The k -rate coefficients are in $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

- [1] HILL *et al.* (1974) réf. [10].
- [2] SETSER-STEDMAN (1970) réf. [9].
- [3] HAYS-OSKAM (1973) réf. [38].
- [4] SHEMANSKY (1976) réf. [30].
- [5] BURNS *et al.* (1976) réf. [40].

Nous avons vu au paragraphe 3.1 que ce chiffre est certainement trop fort. De même, on ne comprend pas pourquoi 30 % du transfert alimente l'état $N_2(E^3\Sigma_g^+)$ puisque l'énergie des atomes métastables et résonnants de la configuration $3p^54s$ de l'argon est située entre 11,5 et 11,8 eV. Pour que l'état $N_2(E)$ soit peuplé, il faut que l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ soit vibrationnellement très excité. En ce qui concerne les transferts $N_2(A) + N_2(A)$, indiqués au paragraphe 4.4, Hill suppose que 10 % de la réaction alimente l'état $N_2(E)$, ce qui lui permet de boucler le schéma cinétique. Une des conséquences d'un tel schéma, avec les données d'avant 1974, est de prévoir

une inversion de population entre les niveaux $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0)$ et $N_2(B^3\Pi_g, v'' = 1)$, raie

$$\lambda = 3577 \text{ \AA},$$

dans les décharges de faisceaux d'électrons pulsés (réf. [10]). L'inversion de population $N_2(C, v' = 0)$ et $N_2(B, v'' = 0)$, raie $\lambda = 3371 \text{ \AA}$, n'est pas obtenue. En fait, l'émission laser de la raie $3371 \text{ \AA}$ a été obtenue par Puech [42] qui a montré qu'un tel résultat était possible si le transfert $Ar^* + N_2$ n'alimentait pas l'état $B^3\Pi_g$. Il s'agit d'une nouvelle preuve du respect de la quasi-résonance au profit de l'état $N_2(C^3\Pi_u)$ dans les transferts Ar^*-N_2 .

Bibliographie

- [1] DELCROIX, J. L., MATOS-FERREIRA, C. et RICARD, A., *Atomes et molécules métastables dans les gaz ionisés*. Chap. 5 (Editions du C.N.R.S.) 1975.
- [2] WEST, W. P. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 1237.
- [3] HOWARD, J. S. *et al.*, *J. Phys.* **B 6** (1973) L 109.
- [4] RIOLA, J. P. *et al.*, *J. Phys.* **B 7** (1974) 376.
- [5] LINDINGER, W., SCHMELTEKOPF, A. L. et FEHSENFELD, F. C., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 2890.
- [6] COXON, J. A., CLYNE, M. A. A., SETSER, D. W., *Chem. Phys.* **7** (1975) 255.
- [7] LEE, W., MARTIN, R., *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 962.
- [8] SANDERS, R. A. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 2700.
- [9] SETSER, D. W., STEDMAN, D. H., *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1004.
- [10] HILL, R. M. *et al.*, Report S.R.I. n° MP 74-39 (1974).
- [11] TOUZEAU, M. *et al.*, *J. Physique Colloq.* **38** (1977) C3.
- [12] WATANABE, T., KATSUURA, K., *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 800.
- [13] KLOTS, C. E., ANDERSON, V. E., *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 124.
- [14] MCNEELY, J. R. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 2717.
- [15] FINK, E. H. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 3608.
- [16] BOURENE, M. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 1668.
- [17] DESCHAMPS, J., RICARD, A., *J. Physique C 2* (1973) 123.
- [18] CLARK, I. D., MASSON, A. J., WAYNE, R. P., *Mol. Phys.* **23** (1972) 995.
- [19] BENNET, W. R., Jr. *Gaseous Optical Masers, Quantum Electronics III* (Columbia Univ. Press, N.Y.) 1963.
- [20] CHAPMAN, C. J., MASSON, A. J., WAYNE, R. P., *Mol. Phys.* **23** (1972) 979.
- [21] HURST, G. S., WAGNER, E. B., PAYNE, M. G., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 3680.
- [22] VELAZCO, J. E., SETSER, D. W., *Chem. Phys. Lett.* **25** (1974) 197.
- [23] WIEME, W., MORTIER, P., *Physica* **65** (1973) 198.
- [24] WIESE, W. L. *et al.*, *Atomic Transition Probabilities*. Vol. 2 (N.S.R.D.S.-N.B.S.) (1969) 22.
- [25] VELAZCO, J. E., SETSER, D. W., *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 1990.
- [26] GUNDEL, L. A. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 4390.
- [27] VELAZCO, J. E., KOLTS, J. H., SETSER, D. W., *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 3468.
- [28] LIN, C. L., KAUFMAN, F., *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 3760.
- [29] BECKER, K. F. *et al.*, *Faraday Disc. Chem. Soc.* **53** (1972) 35.
- [30] SHEMANSKY, D. E., *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 565.
- [31] YOUNG, S. J., *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 5050.
- [32] BENESCH, W. M., SAUM, K. A., *J. Phys.* **B 4** (1971) 732.
- [33] HEIDNER, R. F. *et al.*, Aerospace Report ATR-75 (1975).
- [34] GARTNER, E. M., THRUSH, B. A., *Proc. Roy. Soc. London A* **346** (1975) 103.
- [35] COLDE, M. F., THRUSH, B. A., *Faraday Disc. Chem. Soc.* **53** (1972) 52.
- [36] YOUNG, R. A., ST. JOHN, G. A., *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 895.
- [37] TANAKA, Y., LE BLANC, F., JURSA, A., *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 1624.
- [38] HAYS, G. N., OSKAM, H. J., *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 1507.
- [39] STEDMAN, D. H., SETSER, D. W., *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 2256.
- [40] BURNS, D. J., GOLDEN, D. E., GALLIARDT, D. W., *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 2616.
- [41] RAVODINA, O. V., POPOVA, T. N., *Opt. Spectry* **38** (1975) 145.
- [42] PUECH, V., Thèse n° 2061, Orsay (1976).