Excitation de N₂, O₂ eH₂ en impuretés dans des décharges de gaz rares He, Ne et Ar

J. Lefebvre, André Ricard

► To cite this version:

J. Lefebvre, André Ricard. Excitation de N₂, O₂ eH₂ en impuretés dans des décharges de gaz rares He, Ne et Ar. *Revue de Physique Appliquée*, 1975, 10 (3), pp.137-142. 10.1051/rphysap:01975001003013700 . jpa-00243892

HAL Id: jpa-00243892

<https://hal.science/jpa-00243892>

Submitted on 1 Jan 1975

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
 6.700

EXCITATION DE N_2 , O_2 ET H_2 EN IMPURETÉS DANS DES DÉCHARGES DE GAZ RARES He, Ne ET Ar

J. LEFEBVRE

Société L'Air Liquide,
 Centre de Recherches Claude-Delorme, 78350 Les Loges en Josas, France

et

A. RICARD

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

(Reçu le 22 octobre 1974, révisé le 17 janvier 1975, accepté le 21 janvier 1975)

Résumé. — Nous avons étudié l'émission spectrale de N_2 , O_2 et H_2 dans des décharges H. F. de gaz rares. Les intensités de certaines raies spectrales augmentent par transferts d'énergie d'atomes métastables, ce sont : N_2^+ , $\lambda = 3\,914\text{ Å}$ pour l'hélium, N_2 , $\lambda = 3\,371\text{ Å}$ pour l'argon et OI $8\,446\text{ Å}$ pour l'argon et le néon. L'action des atomes métastables sur les impuretés moléculaires est en compétition avec les collisions électroniques, elle est prépondérante dans les mélanges He- N_2 et Ar- N_2 où des traces d'azote sont détectées dans des proportions inférieures à 10^{-5} .

Abstract. — We have studied the emission of N_2 , O_2 and H_2 in rare-gas H. F. discharges. The intensities of some spectral lines, N_2^+ , $\lambda = 3\,914\text{ Å}$ in helium, N_2 , $\lambda = 3\,371\text{ Å}$ in argon and OI $8\,446\text{ Å}$ in argon and neon, increase due to excitation transfer by metastable atoms. The effect of metastable collisions competes with electron excitation. It is stronger in He- N_2 and Ar- N_2 mixtures where nitrogen impurities of less than 10^{-5} are detected.

1. Introduction. — Nous avons analysé les raies spectrales émises par N_2 , O_2 et H_2 dans des décharges H. F. de gaz rares à faibles pressions ($p \simeq 1$ torr). Cette étude, effectuée dans le but de mesurer de faibles concentrations d'impuretés dans les gaz rares, s'inscrit dans le cadre plus général des réactions de chimie-ionisation et de chimie-excitation dans les plasmas.

— L'émission lumineuse des impuretés moléculaires est souvent produite, dans les décharges luminescentes de faible puissance, à la suite d'interactions avec les atomes métastables des gaz rares. Des transferts d'énergie s'établissent, ils conduisent à une excitation sélective et efficace des impuretés moléculaires. Nous avons recherché particulièrement les raies spectrales caractérisant de tels transferts d'excitation.

2. Montage expérimental. — Le dispositif utilisé pour la production de l'excitation H. F. des gaz rares est un appareil habituellement réservé au dosage d'impuretés dans l'hélium et l'argon après séparation des différentes impuretés à l'aide d'un ensemble classique de chromatographie en phase gazeuse. Cet appa-

reil est commercialisé par une filiale de la Société L'Air Liquide.

Le détecteur est constitué d'un tube de quartz de 4 mm de diamètre intérieur sur lequel sont bobinées deux électrodes ; l'une est reliée à la masse, l'autre à une source haute tension H. F. produite par un générateur H. F. type ECO oscillant sur une fréquence de 5 MHz et fournissant une puissance de 1 à 10 W. La figure 1 met en évidence les différents éléments utilisés

FIG. 1. — Dispositif de chromatographie en phase gazeuse pour le dosage des impuretés.

pour un fonctionnement standard de cet appareil. La figure 2 montre les conditions d'utilisation de cet appareil pour la réalisation de notre expérience.

(*) Laboratoire associé au C. N. R. S.

FIG. 2. — Montage expérimental pour l'analyse spectroscopique.

Les différents gaz utilisés sont des produits de haute pureté commercialisés et fabriqués en France par la Société L'Air Liquide.

3. Excitation de N_2 . — Plusieurs méthodes spectroscopiques permettent de mesurer les différentes températures d'une décharge d'azote : températures électronique, vibrationnelle et rotationnelle. Certaines de ces méthodes sont décrites dans la référence [1], nous les avons appliquées aux expériences que nous avons effectuées dans l'azote à l'état pur et en impureté dans les gaz rares.

3.1 DÉCHARGES DANS L'AZOTE PUR. — L'excitation H. F. de l'azote conduit essentiellement à l'émission des raies du 2^e système positif N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) et du 1^{er} système négatif N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$). Les raies correspondant aux transitions vibrationnelles $v'=0 \rightarrow v''=0$: N_2 , $\lambda = 3\,371,3$ Å et N_2^+ , $\lambda = 3\,914,4$ Å sont les plus intenses. L'émission des raies ioniques est d'autant plus forte que la pression d'azote dans le tube à décharge est faible, ce qui correspond à un accroissement de l'énergie des électrons.

3.1.1 Température électronique. — Nous déterminons la température électronique en mesurant le rapport des intensités des raies N_2^+ , $\lambda = 3\,914$ Å et de la raie adjacente N_2 , $\lambda = 3\,943$ Å ($C^3\Pi_u$, $v' = 2 \rightarrow B^3\Pi_g$, $v'' = 5$).

En supposant une fonction de distribution des vitesses électroniques maxwellienne et en caractérisant les sections efficaces d'excitation par leur pente à l'origine, nous pouvons calculer [1] la température électronique T_e qui correspond à un rapport $r_1 = \frac{I(3\,914 \text{ Å})}{I(3\,943 \text{ Å})}$ donné.

Nous trouvons ainsi pour $p = 4 \times 10^{-2}$ torr, $r_1 = 12,2$ et $T_e = 5,5$ eV ; pour $p = 0,5$ torr, $r_1 = 0,28$ et $T_e = 1,5$ eV. On trouve des résultats analogues dans des colonnes positives classiques [1].

3.1.2 Température vibrationnelle. — Nous déterminons la température vibrationnelle en mesurant les rapports d'intensités des têtes de bandes des séquences $\Delta v = -1$ du 1^{er} système négatif et $\Delta v = -2$ du 2^e système positif.

En ce qui concerne les raies ioniques, nous avons mesuré le rapport des intensités des raies N_2^+ ,

$$\lambda = 4\,236,5 \text{ Å} (v' = 1, v'' = 2)$$

et N_2^+ ,

$$\lambda = 4\,278,1 \text{ Å} (v' = 0, v'' = 1)$$

soit

$$r_2 = \frac{I(4\,236,5 \text{ Å})}{I(4\,278,1 \text{ Å})}.$$

A $T_v = 300$ K, la valeur calculée est $r_2 = 0,13$ [2].

Nous trouvons dans l'azote à la pression $p = 4 \times 10^{-2}$ torr la valeur expérimentale $r_2 = 0,12$, les raies ioniques caractérisent donc une température de vibration de la molécule N_2 voisine de la température ordinaire.

En ce qui concerne les raies neutres, nous avons considéré les raies N_2 : $\lambda = 3\,804,9$ Å (0-2), $\lambda = 3\,755,4$ Å (1-3), $\lambda = 3\,710,5$ Å (2-4), $\lambda = 3\,671,9$ Å (3-5) et $\lambda = 3\,641,7$ Å (4-6). A partir des intensités relatives de ces raies, nous pouvons calculer la distribution des niveaux vibrationnels. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 3 en normalisant à 1 la popu-

FIG. 3. — Distribution des niveaux vibrationnels de l'état $N_2(C^3\Pi_u)$.

lation du niveau vibrationnel $v' = 0$ de l'état N_2 , $C^3\Pi_u$. Dans l'azote à la pression $p = 4 \times 10^{-2}$ torr, la distribution des populations des 4 premiers niveaux de vibration de l'état N_2 , $C^3\Pi_u$ caractérisent une température de vibration $T_v \simeq 2\,000$ K.

Les deux séquences de raies ioniques et neutres utilisées indiquent que l'azote est peu excité vibrationnellement dans la décharge H. F. utilisée ⁽¹⁾.

(1) Par comparaison, dans une colonne positive à la pression d'azote $p = 0,5$ torr, traversée par une densité de courant $j = 15$ mA/cm², on trouve $T_v \simeq 6\,000$ K.

3.1.3 Température rotationnelle. — Nous avons pu enregistrer le spectre rotationnel des raies N₂⁺, $\lambda = 3914 \text{ \AA}$ et N₂, $\lambda = 3371 \text{ \AA}$. La distribution en intensité de ces raies rotationnelles permet de déterminer la température de rotation des molécules d'azote. Nous avons représenté sur les figures 4 et 5 les variations $\text{Log}(I_{K'K''}/S_{K'}) = f(K'' + 1)(K'' + 2)$ pour les raies N₂⁺, $\lambda = 3914 \text{ \AA}$ et N₂, $\lambda = 3371 \text{ \AA}$.

$I_{K'K''}$ est l'intensité d'une raie rotationnelle (K' nombre quantique du niveau rotationnel supérieur, K'' pour le niveau inférieur), $S_{K'}$ est la force de raie.

FIG. 4. — Distribution des intensités rotationnelles $\text{Log}(I_{K'K''}/S_{K'}) = f(K'' + 1)(K'' + 2)$ pour la branche R de la raie N₂⁺, $\lambda = 3914 \text{ \AA}$. $I_{K'K''}$, intensité en valeurs relatives d'une raie rotationnelle et $S_{K'}$, force de raie.

FIG. 5. — Distribution des intensités rotationnelles $\text{Log}(I_{K'K''}/S_{K'}) = f(K'' + 1)(K'' + 2)$ pour la branche R de la raie N₂, $\lambda = 3371,3 \text{ \AA}$. $I_{K'K''}$, intensité en valeurs relatives d'une raie rotationnelle et $S_{K'}$, force de raie.

Lorsque les courbes $\text{Log}(I_{K'K''}/S_{K'}) = f(K'' + 1)(K'' + 2)$ sont des droites, les populations des niveaux rotationnels suivent la distribution de Boltzmann et la pente des droites obtenues caractérise la température de rotation (méthode explicitée dans [1]).

Nous trouvons ainsi dans l'azote à $p = 4 \times 10^{-2}$ torr une température de rotation comprise entre 400 K et 500 K, qui correspond à la température de la décharge.

3.2 N₂ EN IMPURETÉS DANS He, Ne, Ar. — La décharge H. F. dans les gaz rares contenant de l'azote en impuretés produit l'émission des raies du 1^{er} système négatif N₂⁺ et du 2^e système positif N₂ en des proportions variables suivant la nature du gaz rare et les proportions du mélange.

3.2.1 Mélanges He-N₂. — Pour des proportions d'azote variant de quelques 10^{-6} à 5×10^{-3} dans une décharge d'hélium à la pression $p \simeq 1$ torr, nous avons constaté une forte émission des raies ioniques du 1^{er} système négatif. L'intensité de la raie ionique N₂⁺, $\lambda = 3914 \text{ \AA}$ est ainsi plus forte que celle de la raie N₂, $\lambda = 3371 \text{ \AA}$.

Nous indiquons dans le tableau I les valeurs du rapport $r_3 = \frac{I(3371 \text{ \AA})}{I(3914 \text{ \AA})}$ pour différents mélanges He-N₂.

TABLEAU I

Variations de $r_3 = \frac{I(3371 \text{ \AA})}{I(3914 \text{ \AA})}$ pour différentes proportions de N ₂ dans l'hélium à $p \simeq 1$ torr			
N ₂ /He	$< 10^{-5}$	10^{-4}	5×10^{-3}
$\overline{r_3}$	0,2	0,26	1

De tels résultats ne peuvent s'expliquer totalement par des mécanismes faisant intervenir les collisions électroniques. On peut en effet calculer [1] que r_3 est voisin de 1 pour des températures électroniques $T_e > 10 \text{ eV}$ et à des valeurs $r_3 < 1$, il correspondrait une température négative ! En fait, les fortes émissions du 1^{er} système négatif observées sont dues au transfert d'énergie des atomes métastables d'hélium sur l'azote. Ce processus est schématisé par l'équation réactionnelle suivante :

Nous avons reporté sur la figure 6 les niveaux d'énergie des différents réactants que nous considérons. Nous constatons que les métastables He* ont une énergie potentielle suffisante pour ioniser l'azote et exciter l'état N₂⁺(B²Σ_u⁺).

La réaction (1) est une ionisation Penning particulièrement efficace (section efficace $\sigma_i \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$) [3] et rapide : le transfert s'effectue en accord avec le principe

TABLEAU II

Variations de $r_4 = \frac{I(7\,773\text{ Å})}{I(8\,446\text{ Å})}$ pour différentes proportions d'O₂ dans He, Ne, Ar à $p \simeq 1$ torr, valeurs normalisées à $r_4(\text{O}_2) = 10$.

O ₂ /R (He, Ne, Ar)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻²
He	14	13	7	6
Ne	16			
Ar	10	6	0,7	0,8

des atomes métastables Ar*. W. R. Bennet [8] propose les mécanismes suivants :

Dans une première phase (réaction (4)), les atomes métastables d'argon dissocient l'oxygène pour produire de l'oxygène atomique excité sur un niveau métastable O* = O(2¹S) et non excité O (cf. Fig. 6). Ensuite, les états O(3³P) et O(3⁵P) sont peuplés par collisions électroniques sur l'oxygène atomique O* (réaction (5)) et O (réaction (6)). Une émission intense de la raie OI 8 446 Å (3³P-3³S) serait donc liée à une forte concentration d'atomes métastables O* ; c'est ce qui se produirait dans les décharges d'argon à $p = 1$ torr pour O₂/Ar > 5 × 10⁻³.

Dans le néon, les atomes métastables peuplent directement les états O(3³P) et O(3⁵P) (cf. Fig. 6) avec une préférence pour l'état O(3³P) (3) :

Nous n'avons pas expérimenté, comme dans l'argon, différents mélanges Ne-O₂. Le mélange étudié correspond à une faible teneur d'oxygène : O₂/Ne < 10⁻⁵ et le rapport $r_4 = 16$ trouvé ne semble pas être la conséquence de la réaction (7) mais plutôt celle, comme dans l'argon pour O₂/Ar < 10⁻⁴, d'une dissociation et d'une excitation de O₂ par collisions électroniques.

Dans l'hélium, les atomes métastables ionisent l'oxygène (cf. Fig. 6), suivant la réaction :

L'effet Penning schématisé par la réaction (8) est très efficace [4], l'ion O₂⁺ ainsi excité émet un spectre de bandes moléculaires constitué des 1^{er} système :

(3) Les atomes métastables du néon sont des triplets et l'état O(3³P) serait favorisé en application de la règle de conservation des spins.

O₂⁺ (b 4Σ_g⁻ → a 4Π_u) et 2^e système négatifs : O₂⁺ (A 2Π_u → x 2Π_g).

Nous n'avons pas détecté la présence de ces bandes dans nos expériences, sans doute en raison des faibles probabilités d'émission des raies correspondantes. On a en effet A = 2,7 × 10⁵ s⁻¹ [9] pour la raie O₂⁺ (6 026 Å) du 1^{er} système négatif en comparaison de A = 3,4 × 10⁷ s⁻¹ [10] pour la raie OI 7 773 Å.

Nous n'observons donc que les raies OI 7 773 Å et OI 8 446 Å, les niveaux supérieurs O(3³P, 3⁵P) étant peuplés par collisions électroniques sur la molécule O₂ ou peut-être à la suite d'une recombinaison dissociative O₂⁺ + e.

5. **Excitation de H₂.** — La décharge H. F. dans les gaz rares contenant des traces d'hydrogène produit l'émission des raies de la série de Balmer H_α (λ = 6 563 Å), H_β (4 861 Å), H_γ (4 341 Å) et H_δ (4 102 Å). La raie H_α est la plus intense dans l'ensemble des mélanges He, Ne, et Ar étudiés. Nous avons observé des variations du rapport d'intensités

$$r_5 = \frac{I(\text{H}_\alpha)}{I(\text{H}_\beta)}$$

suivant la nature du gaz rare.

Les valeurs trouvées pour r_5 sont indiquées dans le tableau III.

TABLEAU III

Variations de $r_5 = \frac{I(\text{H}_\alpha)}{I(\text{H}_\beta)}$ pour différentes proportions de H₂ dans He, Ne et Ar à $p \simeq 1$ torr

H ₂ /R (He, Ne, Ar)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	3 × 10 ⁻³	5 × 10 ⁻³
He	—	—	—	—
Ne	2,6	1,08	—	1,44
Ar			0,97	

L'intensité de la raie H_α est relativement à H_β, accrue dans le mélange avec le néon où H₂/Ne < 10⁻⁵. Une excitation particulière de la raie H_α pourrait être produite par transfert d'excitation à partir des métastables du néon, suivant :

La réaction (9) dont l'existence résulte de la concordance énergétique entre Ne* et H, $n = 3 + \text{H}$ (cf. Fig. 6) a été proposée par T. Marshall [11]. Cependant, des expériences ultérieures [12] effectuées dans des mélanges Ne-1,5 % H₂ excités par des impulsions H. F., n'ont pas confirmé les résultats de T. Marshall ; le mécanisme représenté par la réaction (9) n'a d'ailleurs pas été proposé depuis.

Dans l'hélium, les atomes métastables ionisent l'hydrogène suivant la réaction :

L'effet Penning schématisé par la réaction (10) est peu efficace [3]. Il semble donc que les atomes

métastables d'hélium n'interviennent pas dans l'émission des raies de la série de Balmer.

Dans l'argon, les atomes métastables dissocient l'hydrogène à la suite des réactions :

L'état moléculaire $\text{H}_2(^3\Sigma_u^+)$ est répulsif et conduit rapidement à l'hydrogène atomique non excité.

Les intensités des raies de la série de Balmer observées dans les mélanges gaz rares-hydrogène reflètent donc la dissociation et l'excitation de H_2 par collisions électroniques.

6. Conclusion. — Les impuretés N_2 , O_2 et H_2 dans les gaz rares He, Ne et Ar, excités dans une décharge H. F. à basse pression $p \sim 1$ torr, peuvent être caractérisées par les raies spectrales suivantes :

— pour N_2 ,

$$\text{N}_2^+, \lambda = 3\,914 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \text{N}_2, \lambda = 3\,371 \text{ \AA} ;$$

— pour O_2 ,

$$\text{OI}, \lambda = 7\,773 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \text{OI}, \lambda = 8\,446 \text{ \AA} ;$$

— pour H_2 ,

$$\text{H}_\alpha, \lambda = 6\,563 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \text{H}_\beta, \lambda = 4\,861 \text{ \AA} .$$

Certaines de ces raies spectrales caractérisent un transfert d'excitation à partir d'atomes métastables de gaz rares, ce sont :

$$\text{N}_2^+, \lambda = 3\,914 \text{ \AA} \quad \text{pour} \quad \underline{\text{He}}^*$$

$$\text{N}_2, \lambda = 3\,371 \text{ \AA} \quad \text{pour} \quad \underline{\text{Ar}}^*$$

$$\text{et} \quad \text{OI}, \lambda = 8\,446 \text{ \AA} \quad \text{pour} \quad \underline{\text{Ne}}^* \quad \text{et} \quad \underline{\text{Ar}}^* .$$

A de faibles proportions d'impuretés ($< 10^{-5}$), nous avons observé une intensité renforcée des raies N_2^+ , $\lambda = 3\,914 \text{ \AA}$ dans l'hélium et N_2 , $\lambda = 3\,371 \text{ \AA}$ dans l'argon, l'émission de ces deux raies étant provoquée par les métastables des gaz rares.

L'émission des autres raies spectrales provient de l'action indiscernable des électrons et des métastables.

Les mesures des intensités absolues des raies N_2^+ , $\lambda = 3\,914 \text{ \AA}$ et N_2 , $\lambda = 3\,371 \text{ \AA}$ ainsi que celles des concentrations d'atomes métastables d'hélium et d'argon permettraient de déterminer les sections efficaces de transfert $\underline{\text{He}}^* + \text{N}_2$ et $\underline{\text{Ar}}^* + \text{N}_2$. Dans des décharges lumineuses stationnaires d'argon et d'un mélange argon-azote, la variation des concentrations d'atomes métastables d'argon avec le courant de décharge permet de déterminer les sections efficaces de transfert $\underline{\text{Ar}}^* + \text{N}_2$ [6]. Dans des post-luminescences temporelles ou spatiales, la variation dans le temps ou dans l'espace des intensités des raies d'impuretés constitue une méthode de mesure sélective ; de nombreuses sections efficaces de transfert ont ainsi été trouvées [7].

Nous avons réalisé des décharges H. F. à des pressions voisines de la pression atmosphérique dans le tube en quartz de 4 mm de diamètre. Les émissions de raies spectrales sont faibles et l'action des métastables n'est, en général, pas discernable sauf peut-être dans l'hélium où la raie N_2^+ , $\lambda = 3\,914 \text{ \AA}$ reste intense aux faibles taux d'impuretés $\text{N}_2/\text{He} < 10^{-5}$. Ce dernier cas est intéressant car les raies d'hélium disparaissent ; ainsi, par rapport à la raie HeI $3\,889 \text{ \AA}$, l'intensité de la raie N_2^+ , $\lambda = 3\,914 \text{ \AA}$ est plus faible de deux ordres de grandeur à $p \simeq 1$ torr mais est de 3 à 4 fois plus forte dans l'hélium à la pression atmosphérique. L'étude des espèces excitées dans des décharges à fortes pressions est actuellement en cours.

Bibliographie

- [1] HOCHARD, L., RICARD, A., *Rapport interne*, Laboratoire de Physique des Plasmas, Orsay, L. P. n° 148 (1974).
- [2] YOUNG, S. J., HORN, K. P., *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 4835.
- [3] SCHMELTEKOPF, A. L., *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 3173.
- [4] RICHARDSON, W. C., SETSER, D. W., *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 1809.
- [5] SETSER, D. W., STEDMAN, D. H., COXON, J. A., *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1004.
- [6] DESCHAMPS, J., RICARD, A., *J. Physique Colloq.* **34** (1973) C 2-123.
- [7] LE CALVE, J., BOURENE, M., *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 1446.
- [8] BENNET, W. R. Jr *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 470.
- [9] SHEMANSKY, D. E., JONES, A. V., *Planet Space Sci.* **16** (1968) 1115.
- [10] WIESE, W. L. *et al.*, *Atomic Transition Probabilities*, Vol. 1, NSRDS, NBS 4 (1966).
- [11] MARSHALL, T., *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 712.
- [12] NEBOT-MALMANY, M. F., Thèse Toulouse (1972).