

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Générale de la Faculté de Sciences de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur ROIG, que je tiens à remercier particulièrement.

Je tiens à remercier spécialement Monsieur BECART pour l'aide qu'il m'a apportée dans l'exécution de ce travail.

Je remercie également le personnel technique et mes camarades de laboratoire.

ETUDE de la LAMPE à CATHODE CREUSE EN TANT QUE

SOURCE POUR L'ANALYSE SPECTRALE QUANTITATIVE

ETUDE pour DIFFERENTS REGIMES DE DECHARGE

Découverte par PASCHEN, son emploi a été généralisé par le Professeur SCHULER (2).

Nous indiquons page suivante le schéma de la lampe de Schuler à refroidissement par eau qui a été utilisée pour nos expériences - cette lampe a été construite par Monsieur Bécart (3). Ce refroidissement permet d'évacuer l'énergie thermique développée par le bombardement des ions.

La cathode creuse affecte la forme générale d'un cylindre de métal percé axialement d'un trou dont le diamètre est compris généralement entre 2 mm et 4 mm. Pour une pression variant de quelques dixièmes de mm à quelques mm de mercure, on obtient une concentration du flux lumineux dans le trou cathodique. Généralement la cathode creuse est utilisée en régime de décharge continue, la colonne anodique n'existant pas, la lumière négative remplit principalement le trou cathodique.

Pour l'analyse quantitative, elle présente l'avantage de permettre: l'étude de petits échantillons (jusqu'au microgramme) par le fait que la vapeur résultant de la volatilisation de l'échantillon reste emprisonnée dans le trou cathodique. D'autre part, comme la vapeur métallique diffuse mal dans le corps de la lampe la self absorption est limitée, donc limite des erreurs de dosage aux fortes concentrations. Par ailleurs, elle permet de réaliser dans de bonnes conditions l'excitation et l'ionisation d'éléments sensibles aux impuretés atmosphériques à la présence de l'air.

On peut ajouter à ces avantages, ceux qui la caractérisent en tant que simple source spectrale, c'est à dire:

-source de faible étendue

-source spectrale donnant des raies fines:

en effet ces sources ont été fréquemment utilisées pour l'étude des structures hyperfines:

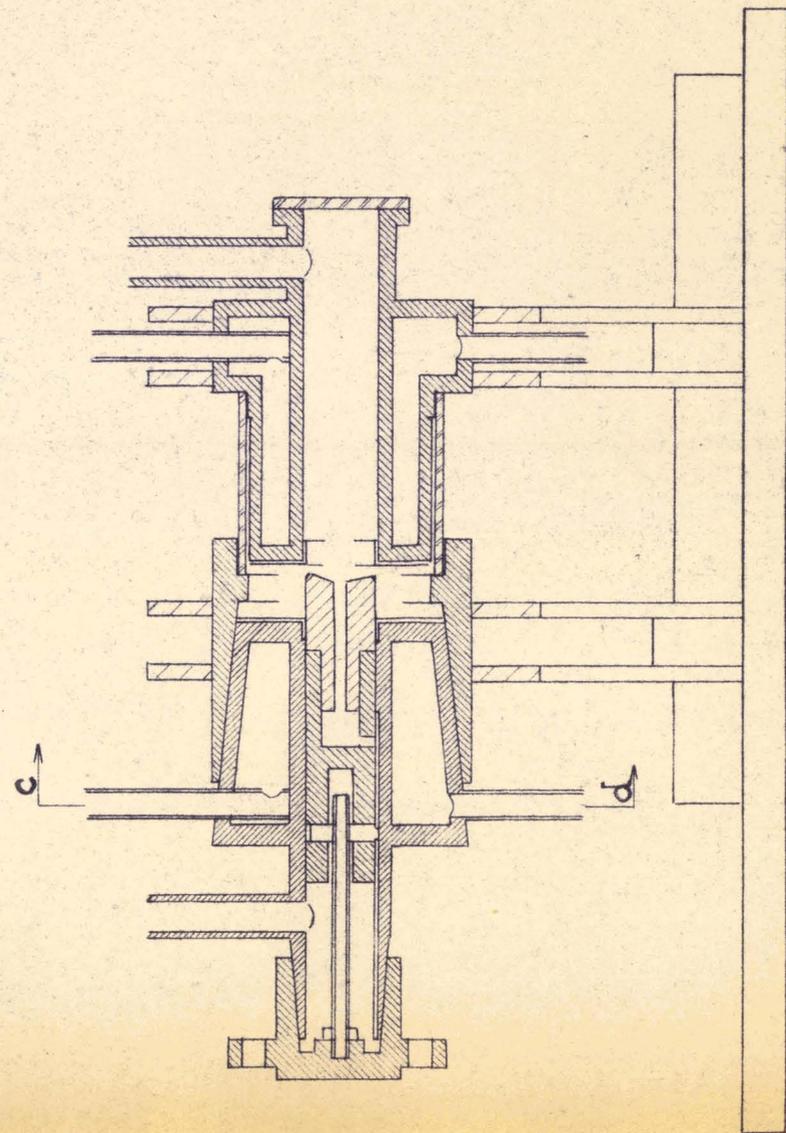
pas de perturbations par effet Stark puisque la lumière négative constitue un volume qui est pratiquement équipotentiel.

pas d'élargissement par effet de pression puisque la pression est relativement faible.

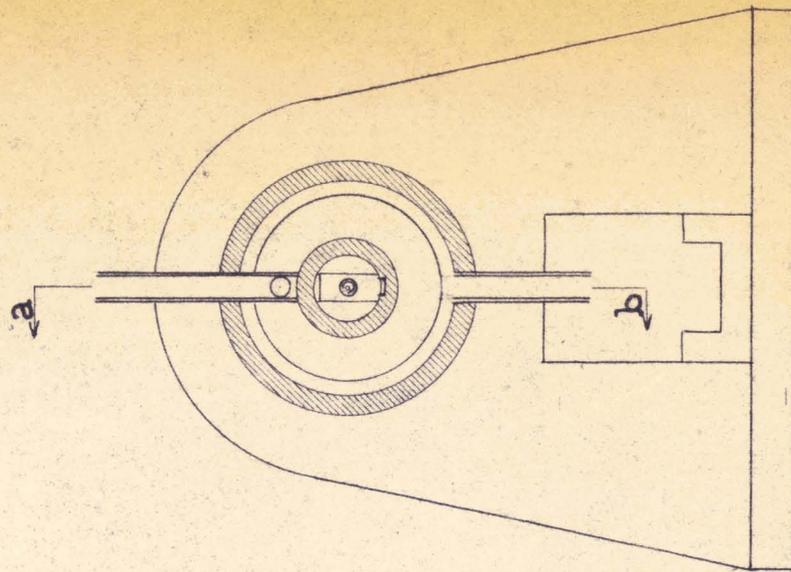
pas de perturbation par effet Doppler-Fizeau, puisque pour l'étude des structures hyperfines la cathode est refroidie par immersion dans l'azote liquide. (4)

Nous avons étudié de façon semi-quantitative la répartition de l'intensité lumineuse entre les différents états d'excitation d'un même élément pour les différents régimes de fonctionnement que nous avons distingués (chapitre II- page 7), c'est à dire:

LAMPE de SCHÜLER



Coupe st a-b



Coupe st c-d



- décharge continue
- décharge par impulsions
- décharge par impulsions modifiée par l'introduction dans le circuit d'une self.

Les différents spectres étudiés correspondent à :

- une cathode d'aluminium ou de magnésium
- gaz: de l'argon ou de l'hélium
- élément d'apport: Calcium

cet élément d'apport peut représenter l'impureté dans un échantillon à analyser

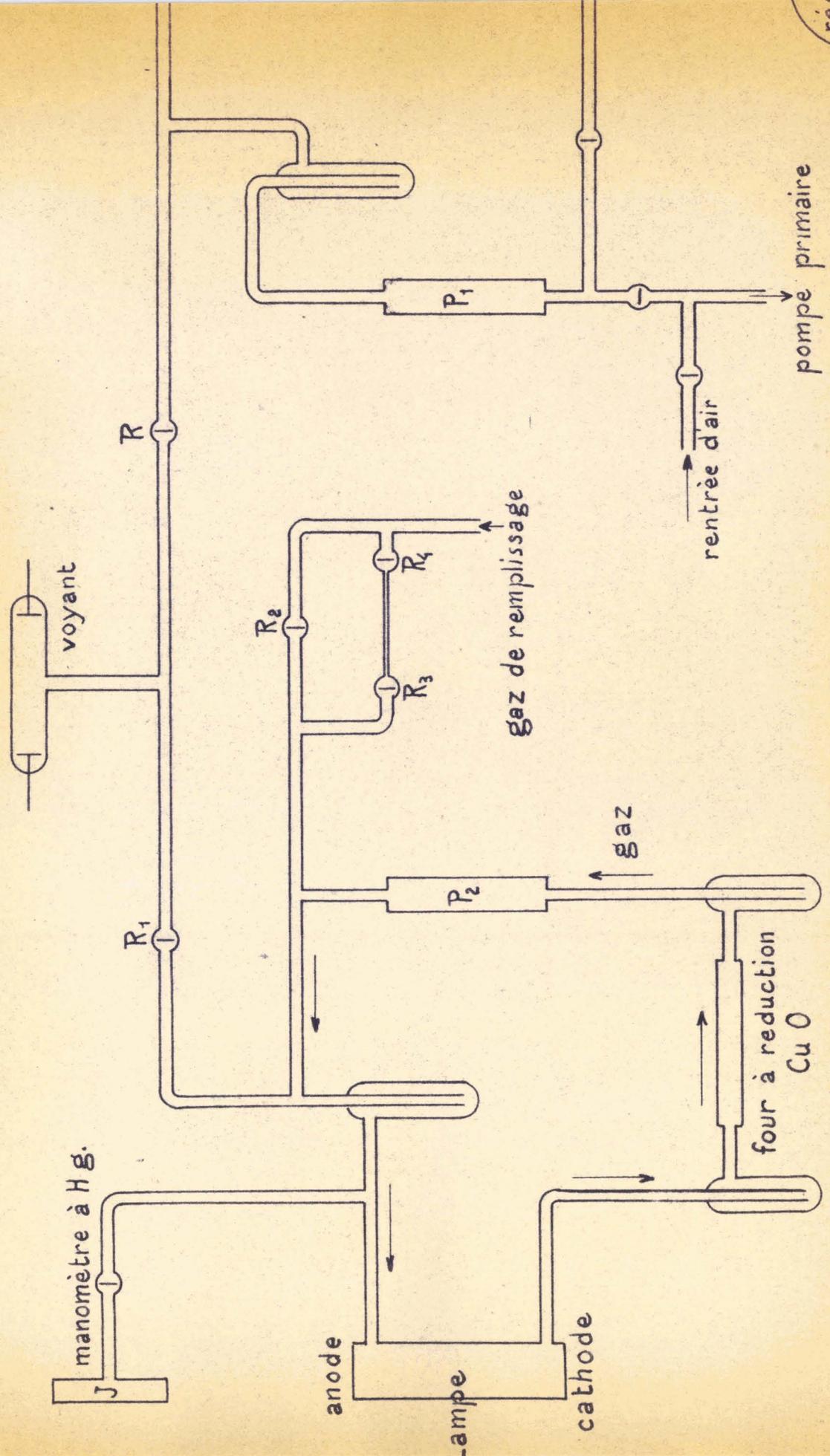
Le corps de la cathode est constitué: soit d'aluminium, soit de magnésium; métaux qui, avec le Beryllium sont caractérisés par la plus faible pulvérisation cathodique.

Cette pulvérisation est attribuable au bombardement des ions positifs, et croît donc pour les fortes densités de courant, elle reste donc notable pour l'alimentation en impulsion.

D'autre part, elle croît avec la masse atomique du gaz, on a donc intérêt, lorsque l'on cherche à l'accroître, à utiliser un gaz lourd; c'est ce qui justifie l'emploi de l'argon qui joint à un potentiel d'excitation moyen, une masse atomique assez forte pour déclencher une pulvérisation importante.

Nous employons pour la même raison l'argon pour dégazer la lampe: on la fait fonctionner pendant une demi-heure sous le régime d'impulsion; sous l'effet du bombardement ionique, les particules du métal qui sont projetées renouvellent la surface, et libèrent les gaz qui peuvent être adsorbés en même temps que disparaissent les impuretés organiques.

- CHAPITRE I _ Installation à Vide
- CHAPITRE II - Réalisation d'une alimentation fournissant à volonté une décharge continue ou des Impulsions synchronisées par le secteur
 - 2-1 : Générateur de Tension Continue
 - 2-2 : Montage de la Lampe de Schüler alimentée en Impulsions
 - 2-3 : Etude du Thyatron à Hydrogène TG 200 B
 - 2-4 : Etude du Générateur d'impulsions de commande
 - 2-5 : Synchronisation et déphasage
 - 2-6 : Forme de l'impulsion obtenue sur la grille du Thyatron
- CHAPITRE III - Etude de la Variation d'intensité des raies pour différents modes d'excitation .
 - 3-1 : Spectrographes utilisés
 - 3-2 : Evolution de l'intensité des raies
 - 3-3 : Niveaux d'excitation obtenus
 - 3-4 : Conclusion
- CHAPITRE IV - Etude de la Stabilité de la Source.
- CHAPITRE V - Etude préliminaire au dosage de l'Oxygène.
Etude de l'absorption de l'oxygène dans la cathode creuse.



CHAPITRE I - Installation à Vide:

- Cette installation a été réalisée par M. Bécart.

Le vide primaire est réalisé par une pompe à palettes qui permet d'obtenir un vide de l'ordre de $6 \cdot 10^{-5}$ mm de Hg.
La pompe à mercure P₁ permet d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de Hg.

Une fois le vide obtenu, en fermant R₁ nous pouvons isoler la partie de l'installation qui comprend la lampe de Schüler. Par R₂ nous pouvons introduire dans l'installation soit de l'hélium, soit de l'argon, soit de l'oxygène.

Pendant le fonctionnement de la lampe de Schüler, la pompe à distillation de mercure P permet de créer un courant gazeux qui traverse la lampe dans le sens anode-cathode. A la sortie de la lampe, le gaz traverse un premier piège à air liquide où se condense principalement la vapeur de mercure - ensuite, il traverse un four à CuO qui réalise l'oxydation des impuretés; les gaz résultants se condensent dans le deuxième piège à air liquide.

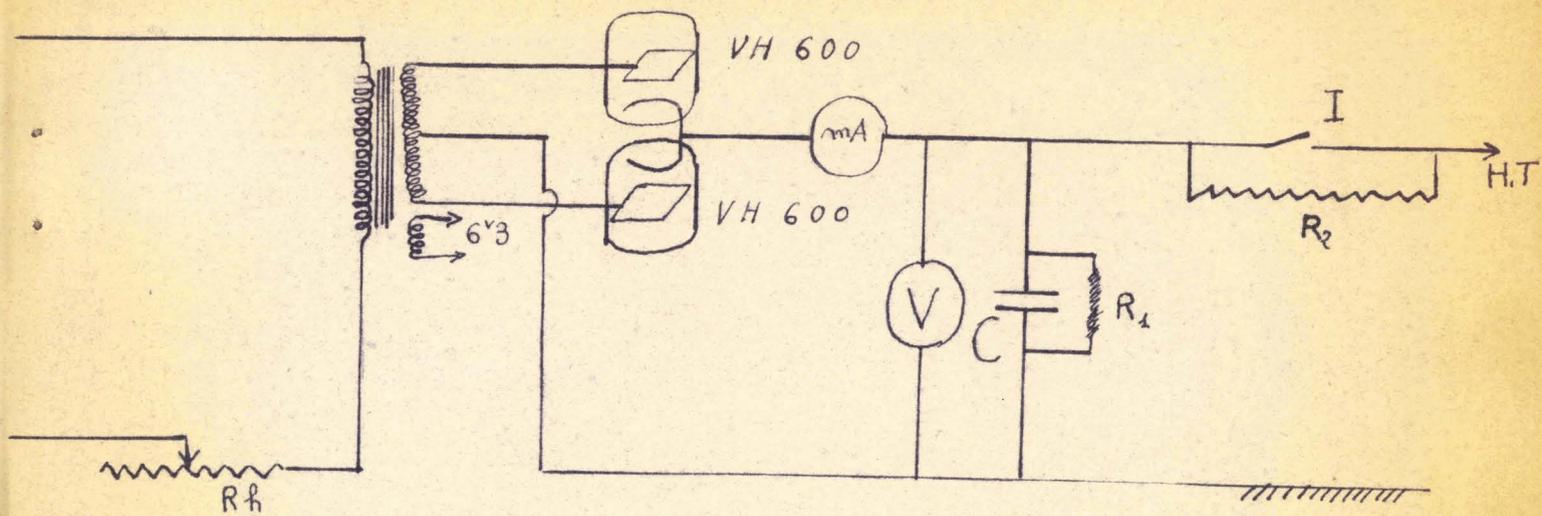


Figure 1 \ Générateur de tension

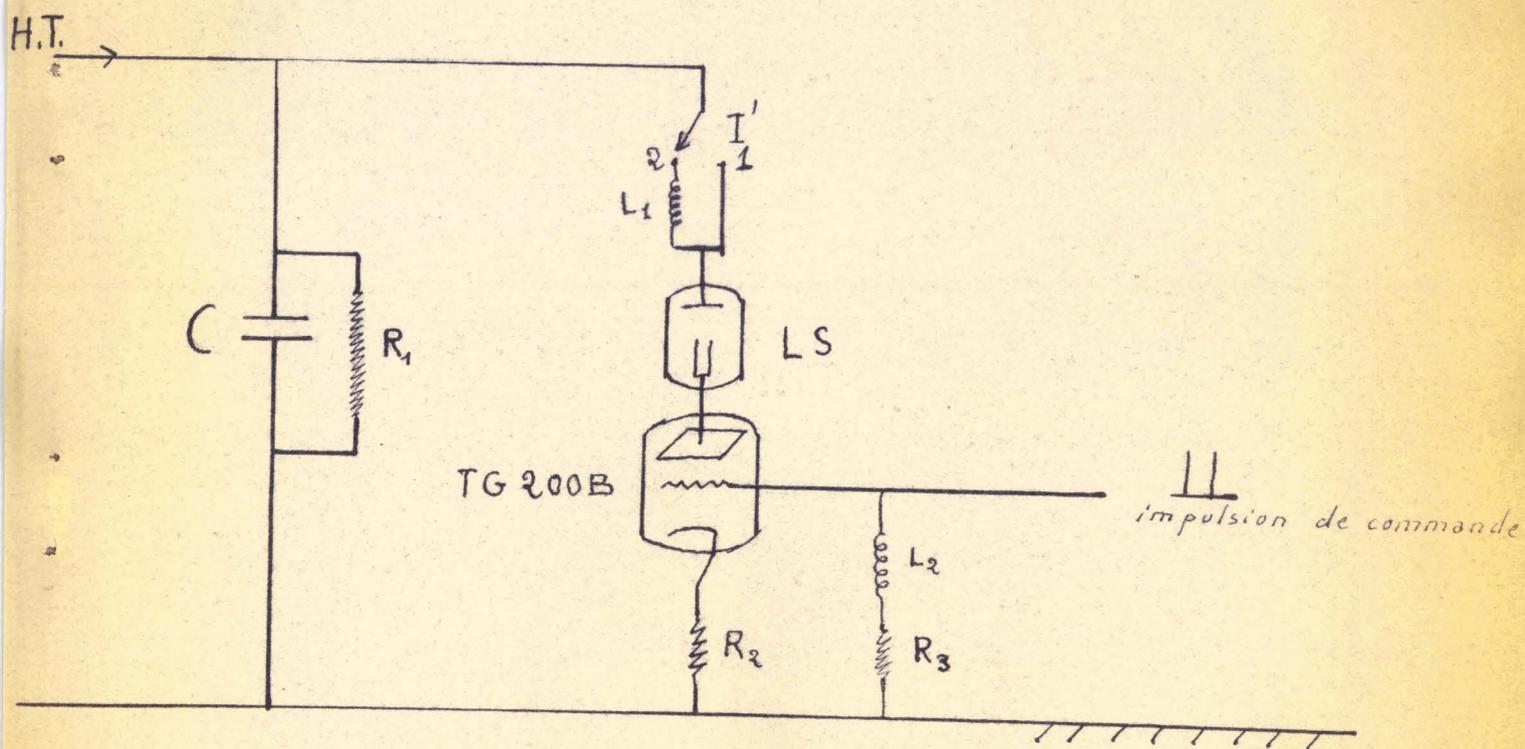


Figure 2 \ Alimentation de la Lampe de Schuler
en impulsions

CHAPITRE II - Réalisation d'une alimentation fournissant à volonté une décharge continue ou des impulsions synchronisées sur le secteur.

2 - I : Générateur de tension continue: (3)

Le schéma de ce générateur est reproduit figure (I).

On redresse les deux alternances de la haute tension alternative fournie par le transformateur au moyen de deux VH 600.

- un condensateur de filtrage de 2 microfarads.

Ce générateur peut débiter 100 mA, sous 2.000 volts.

Un rhéostat Rh. de 100 ohms placé dans le primaire permet de régler l'intensité au secondaire.

La résistance de 50 mégohms (R_T) qui est placée aux bornes du condensateur C est destinée à assurer la décharge du condensateur quand on arrête le générateur.

Lorsque l'on alimente la cathode creuse en courant continu, l'ouverture de l'interrupteur I permet d'introduire dans le circuit une résistance R_0 de 6.000 ohms qui est destinée à limiter le courant dans la lampe de Schüller et à éviter l'établissement de décharges en forme d'arc.

2-2 : Montage de la lampe de Schüller alimentée en impulsions: (montage de la figure 2)

Comme nous cherchons à obtenir des états d'excitation assez poussés du gaz et des éléments contenus dans le trou cathodique, nous avons été conduits à réaliser des impulsions qui correspondent à des densités de courant importantes. Le schéma du montage est représenté figure 2.

Le générateur de courant débite sur l'ensemble thyatron, lampe de Schüller placés en série.

En série avec l'ensemble thyatron-lampe, nous avons placé une résistance R_0 de l'ordre de 10 ohms qui permet de limiter l'intensité instantanée du courant correspondant à l'impulsion, à 100 ampères.

Nous avons atteint avec le thyatron TG 200 B des intensités de crête de l'ordre de 100 ampères, et comme nous le verrons au paragraphe 2-5, la tension de crête correspondante est de l'ordre de 2.000 volts.

2-3 : Etude du Thyatron TG 200 B (référence I)

Description du tube - voir figure 3

Il comporte:

- la cathode (K): c'est une cathode à oxyde, elle est entourée d'un écran circulaire (E_T).

- la grille: c'est la partie la plus complexe du tube- elle comprend:

- un corps cylindrique C qui enveloppe l'espace grille-anode et grille-cathode, avec une partie grillagée à hauteur de l'espace anode grille.

Cette enveloppe a pour but d'éviter toute décharge entre anode et cathode par contournement de la grille.

- un disque percé de trous qui est placé entre anode et cathode et qui joue le rôle de grille de contrôle. (G)

- un écran E_0 qui est relié à la grille et qui a pour but de limiter la capacité grille cathode.

- l'anode qui réduite à un simple disque circulaire.

Tous ces éléments sont en nickel, métal qui absorbe peu l'hydrogène.

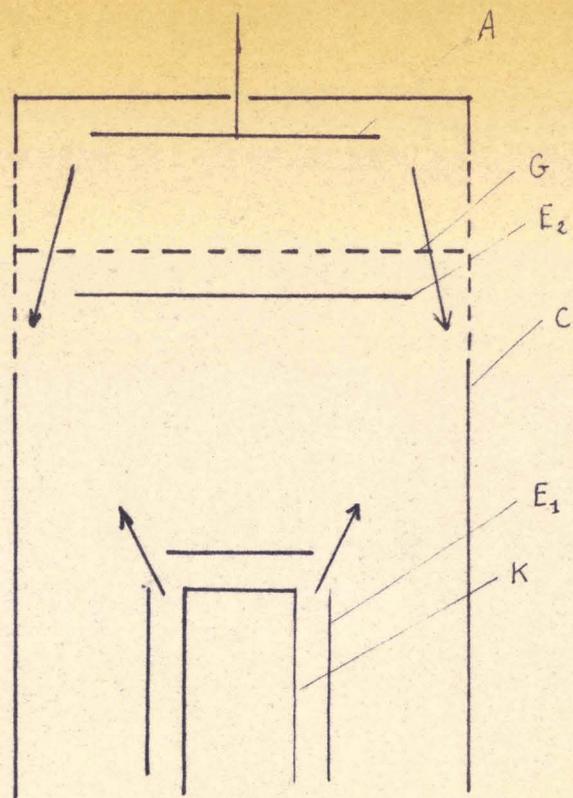


Figure 3

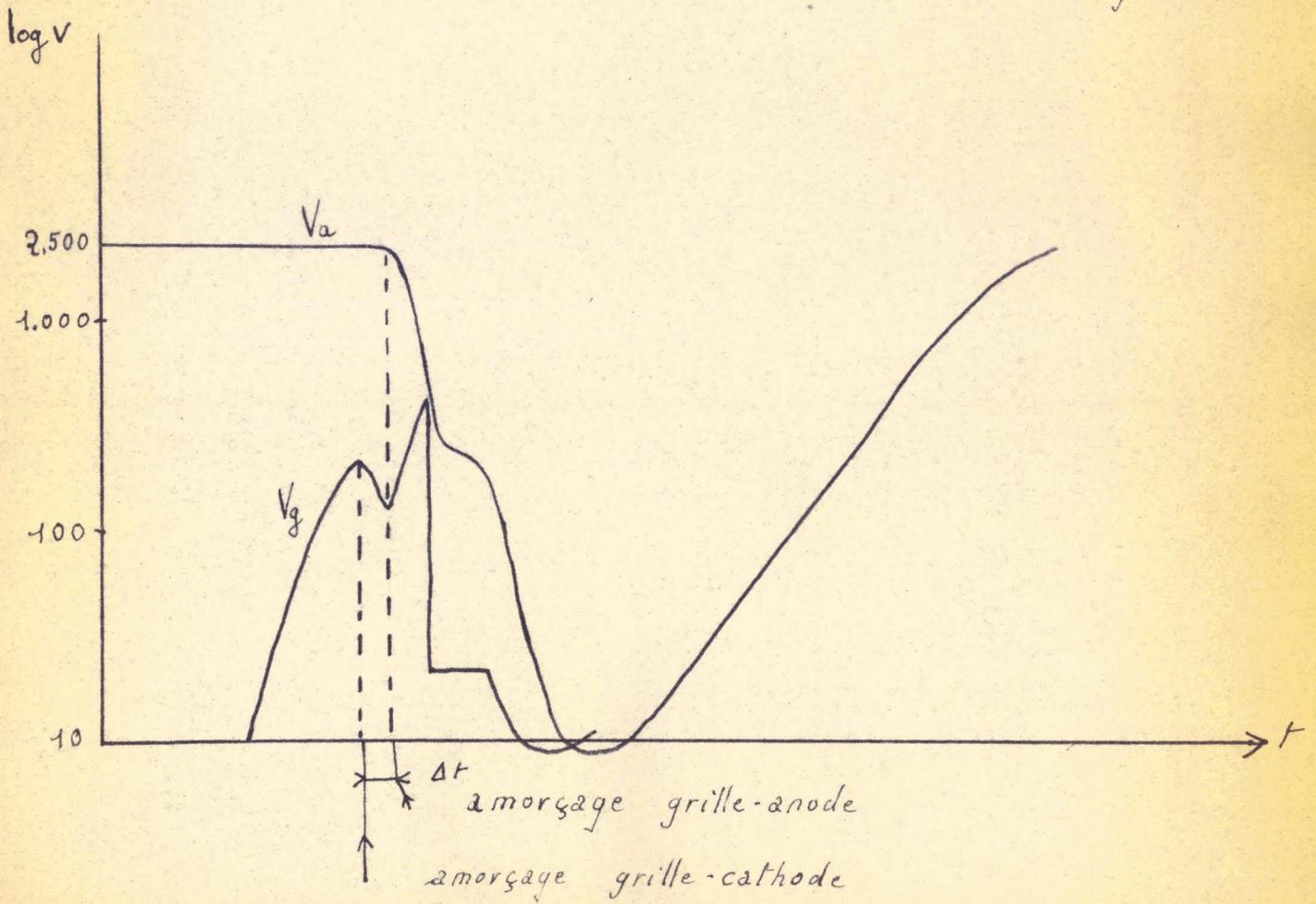


Figure 4

Fonctionnement:

Le thyatron joue le rôle d'un interrupteur qui court-circuite périodiquement, au rythme de l'étage pilote la capacité de 2 microfarads chargée par le poste de haute tension. L'étage pilote utilisé est décrit au paragraphe 2-4. En fin de charge de la capacité C, l'impulsion appliquée à la grille entraîne l'ionisation de l'espace cathode-grille. Lorsque le courant cathode-grille provoque une densité de charges suffisante au voisinage du diaphragme de grille, le champ d'anode permet l'ionisation de l'espace grille anode, libérant un courant important. Après la décharge du condensateur C, le gaz se désionise.

Le tube étant bloqué, C se recharge, et à l'impulsion suivante, le cycle recommence.

Particularités du thyatron à hydrogène:

- blocage du tube pour une polarité de grille nulle.
- temps de réponse court, de l'ordre du dixième de microseconde.
- temps de désionisation faible.

Variation de tension d'anode et de grille du thyatron: (courbes de la figure 4)

Ces courbes sont données par la Compagnie Française Thomson-Houston à propos de l'étude de thyatrons à hydrogène. référence (I).

Elles représentent la variation de la tension de grille et d'anode au moment où l'impulsion de grille est appliquée.

En ordonnée, pour les tensions nous avons une échelle logarithmique - en abscisse l'échelle des temps est très étalée: à un centimètre correspond sensiblement un dixième de microseconde.

On voit que au moment où V_g passe par un maximum, la décharge grille cathode s'amorce, ce qui se traduit par une baisse de tension, l'amorçage anode grille a lieu après, le Δt est de l'ordre du dixième de microseconde.

On voit que la tension grille s'élève brusquement dès que l'arc anode grille s'établit et redescend en même temps que la tension d'anode.

Caractéristiques du thyatron TG 200 B :

- chauffage: 6,3 volts 7 ampères
- tension anodique directe et inverse: 8.000 volts
- courant anodique de crête: 100 ampères
courant moyen 100 mA.
- durée limite de l'impulsion mesurée à la demi amplitude :
6 microsecondes/
- fréquence limite d'utilisation: 4.000
- coefficient d'utilisation : 10^{-3}

On définit le coefficient d'utilisation comme le produit de la durée de l'impulsion en seconde par la fréquence par seconde.

Commande de grille:

- tension de grille au moment de l'impulsion: au moins 150 volts
- durée de montée de front: 1 microseconde

Forme des impulsions obtenues:

On observe l'oscillogramme représenté figure 5 qui nous montre la brièveté de la décharge, sa stabilité en fréquence, et sa stabilité en amplitude qui peut être estimée à 5%.

C'est de cette façon que l'on a déterminé l'intensité de crête en mesurant une amplitude de 100 volts à l'oscillographe cathodique aux bornes d'une résistance de 1 ohm placée en série dans le circuit lampe de schüler-thyratron.

Pour obtenir une impulsion aussi sèche que possible on a été conduit à éliminer du circuit les résistances bobinées qui auraient introduit suffisamment de self pour amollir la décharge. La résistance R_0 de 10 ohms est réalisée par une série de fils parallèles tendus sur une plaque de bakélite.

En résumé, nous disposons donc de trois possibilités pour l'alimentation de la cathode creuse:

- en régime continu:

lorsque le générateur de haute tension est relié directement aux bornes de la lampe de Schüller, l'interrupteur I est ouvert.

Aux bornes de C, nous avons alors une tension de 700 à 800 volts pour un courant de 75 à 85 mA

- en régime d'impulsions:

le montage est alors représenté par la figure 2

- sans self: l'interrupteur I' étant sur la position I

fréquence	tension moyenne	Intensité moyenne
25	1.100 volts	65 mA
50	700 volts	75 mA

Le montage en impulsion peut fonctionner sur des fréquences supérieures qui n'ont pas été utilisées pour les expériences que nous décrivons.

- avec self: l'interrupteur I' étant sur la position 2

On modifie la décharge en introduisant une self dans le circuit; cette self de faible valeur est simplement réalisée par un rhéostat de faible résistance.

Les valeurs de la tension et de l'intensité moyenne restent sensiblement les mêmes.

Comme nous le verrons, elle modifie suffisamment les conditions de décharge pour changer l'aspect du spectre.

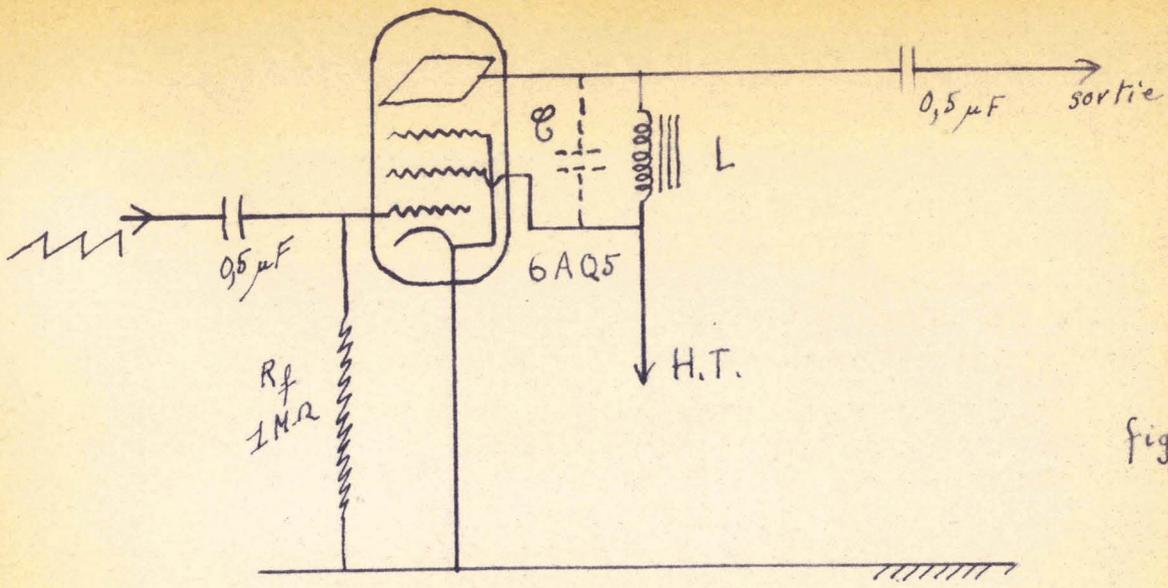


figure 6

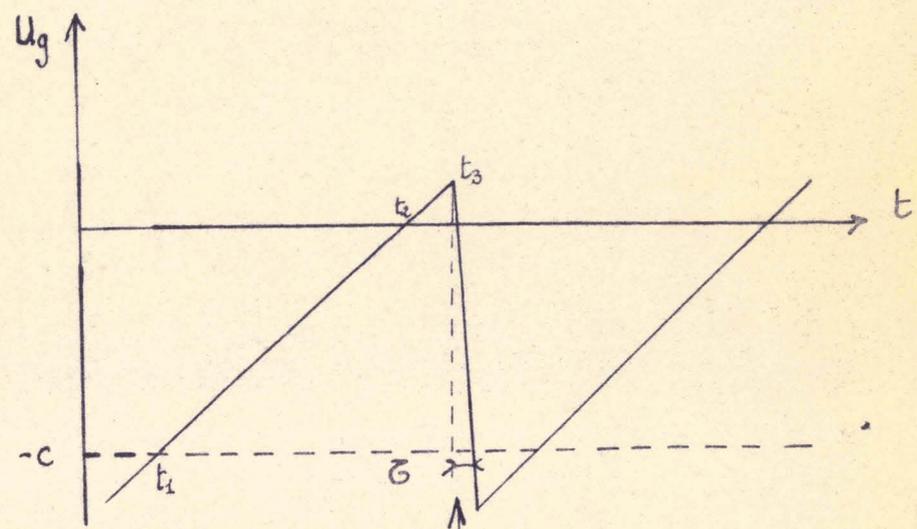


figure 7

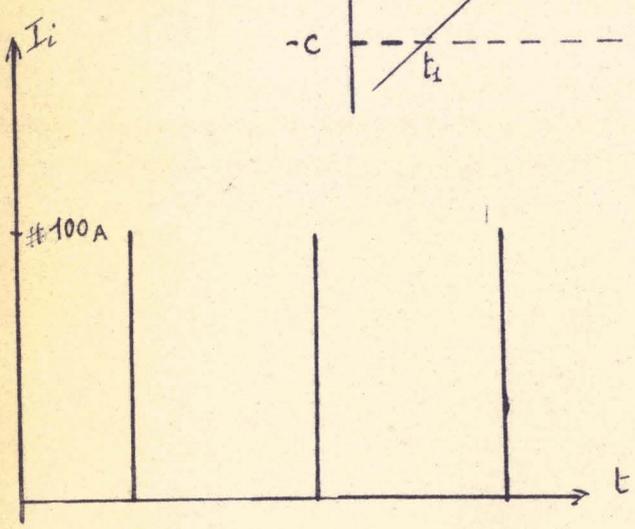


figure 5

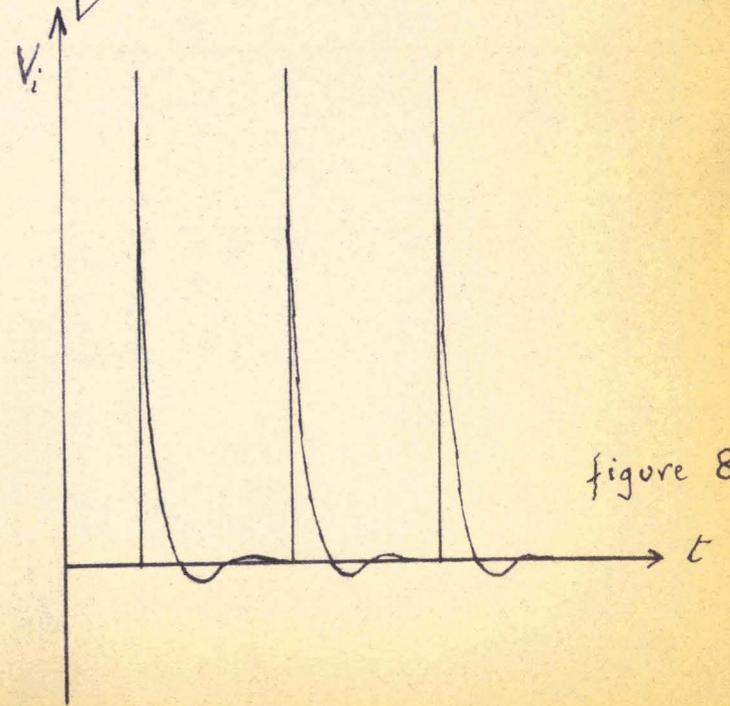


figure 8

2-4 : Générateur d'impulsions de commande:

Pour commander la grille du thyatron de puissance, nous devons disposer de tops à basse impédance, puisque pour obtenir une bonne reproductibilité de la commande, l'impédance de fuite de grille doit être inférieure à 5.000 ohms; d'autre part, il nous faut une amplitude de l'ordre de 200 volts.

Production de tops par surtension de rupture dans une inductance:

Principe: figures 6 et 7

Une self parcourue par un courant emmagasine de l'énergie sous forme électromagnétique; la rupture brutale du courant détermine l'apparition à ses bornes d'une surtension importante.

C'est le phénomène que nous utilisons ici.

Pour commander la rupture du courant dans la self, nous utilisons une dent de scie qui est appliquée sur la grille de commande d'une pentode, la self étant placée entre écran et plaque, et reliée à la haute tension en même temps que l'écran. La self L de la figure 6 est une self à fer (self de filtrage).

Considérons la figure 7. Avant l'application de la dent de scie, le tube est bloqué, U_g étant inférieure au cut-off. - la polarisation de grille est assurée par le débit grille, quand U_g est positif, ce qui correspond à la partie $t_1 t_2$ de la courbe.

Dès que l'amplitude de la dent de scie est telle que U_g soit supérieure à $-c$, le tube débite jusqu'en t_3 , où brusquement U_g décroît jusqu'à être inférieure au cut-off; à ce moment l'énergie électromagnétique emmagasinée par la self est libérée brusquement, ce qui se traduit par l'apparition aux bornes de la self d'une surtension.

Nous donnons au paragraphe 2-6 le dispositif de transmission de l'impulsion à la grille du thyatron TG 200B.

Suivant les caractéristiques du circuit branché aux bornes de L, nous avons un phénomène différent:

- décharge oscillante si R^2 inférieur à $4L/C$

où C est la capacité en parallèle aux bornes de L, soit la capacité répartie de L, plus la capacité de l'espace écran-plaque de la pentode - R est la résistance série.

- décharge aperiodique si R^2 supérieur à $4L/C$

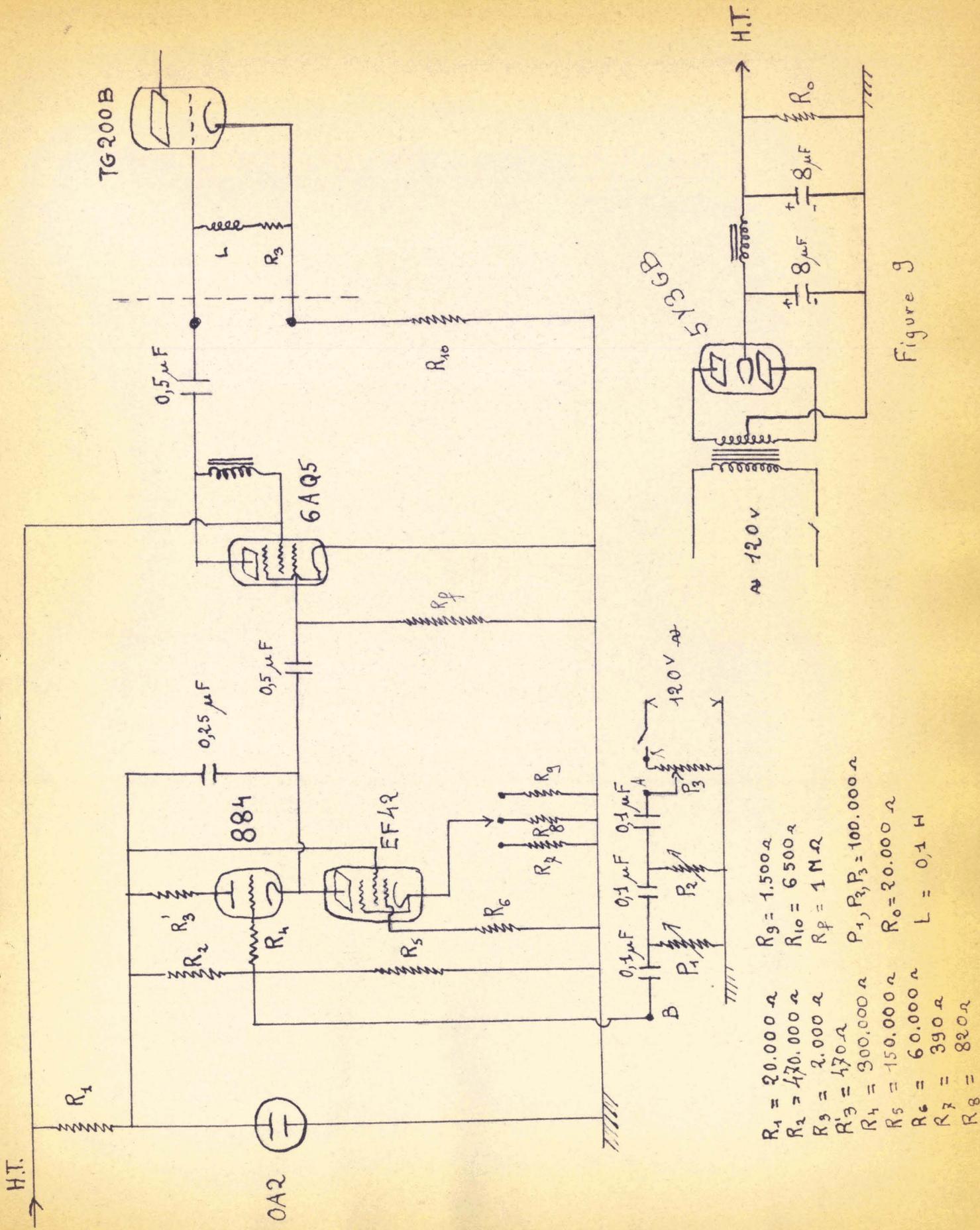
Nous nous sommes placés en régime oscillatoire voisin du régime aperiodique. Dans ces conditions nous disposons d'une impulsion qui a la forme indiquée fig. 8

Remarque: pour notre travail, la largeur du top à la base n'est pas critique puisque nous operons à basse fréquence: 25 et 50

L'ensemble comprenant: l'alimentation, le générateur de dent de scie, le déphaseur, le générateur d'impulsion est représenté figure 9.

Le générateur de dent de scie est constitué d'un thyatron 884 Mazda et d'une pentode de charge EF 42; on modifie la fréquence de la dent de scie en agissant sur la polarisation de la grille de commande de la pentode: en effet à une valeur de la polarisation grille correspond une valeur du courant anodique, c'est à dire du courant de charge de la capacité, donc de la période.

Le critère le plus important ici est la durée de la décharge de la capacité.



- | | |
|----------------------------|--|
| R ₁ = 20.000 Ω | R ₉ = 1.500 Ω |
| R ₂ = 470.000 Ω | R ₁₀ = 6.500 Ω |
| R ₃ = 2.000 Ω | R _P = 1 MΩ |
| R ₃ ' = 170 Ω | P ₁ , P ₂ , P ₃ = 100.000 Ω |
| R ₄ = 300.000 Ω | R ₀ = 20.000 Ω |
| R ₅ = 150.000 Ω | L = 0,1 H |
| R ₆ = 60.000 Ω | |
| R ₇ = 390 Ω | |
| R ₈ = 820 Ω | |

Figure 9

puisque c'est cette durée qui détermine l'amplitude maximum de la surtension aux bornes de l'inductance au moment de la rupture; on a donc intérêt ici à réaliser une décharge très brutale du condensateur.

La lampe stabilisatrice OA 2 est destinée à limiter les fluctuations de la haute tension qui se produisent à chaque naissance du top, et qui entraîneraient des perturbations dans l'amplitude et surtout la période de la dent de scie.

2-5 : Synchronisation et déphasage:

On synchronise la dent de scie par l'application d'une tension alternative 50 périodes sur la grille du thyatron.

La variation de la haute tension aux bornes du condensateur C (figure 2) est représentée par la courbe de la figure 10: $V_f(t)$. V_I est la tension aux bornes de C au moment où celui-ci est court-circuité par le thyatron à hydrogène. (t_I correspond à $f=25/\text{seconde}$ - V_I de l'ordre de 2.000 volts).

Le condensateur C est chargé par la tension redressée 2 alternances: la charge de C représentée figure II est donc réalisée par étapes: le condensateur se charge de 0 à t'_1 , de t' à t'' .

Le déphasage de l'impulsion par rapport au secteur permet de placer le maximum de la tension redressée par rapport au début de la charge de telle façon que V_I soit maximum.

On réalise le déphasage des impulsions par le déphasage de la synchronisation.

Le schéma du déphaseur est donné figure 9

La tension de synchronisation est appliquée en A, la tension résultante en B est appliquée sur la grille du thyatron 884.

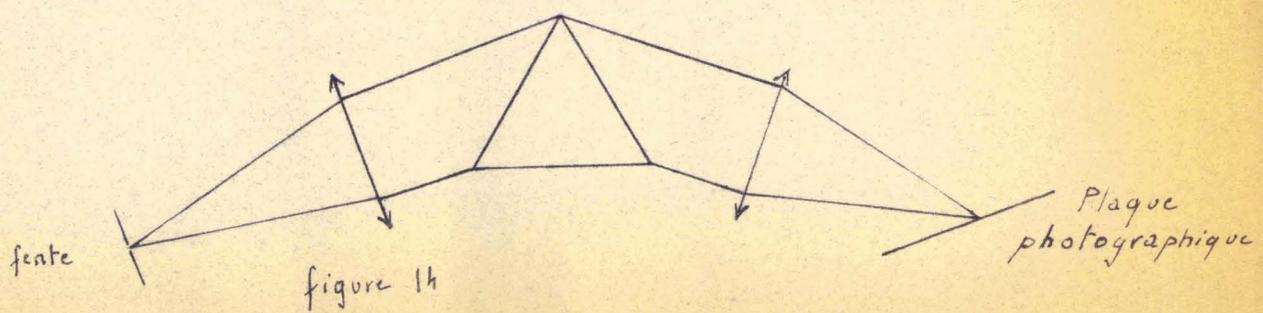
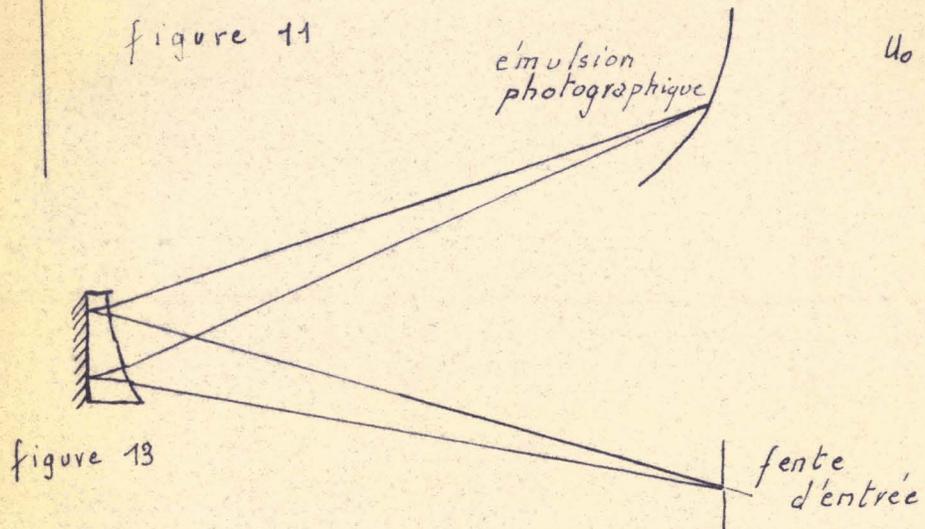
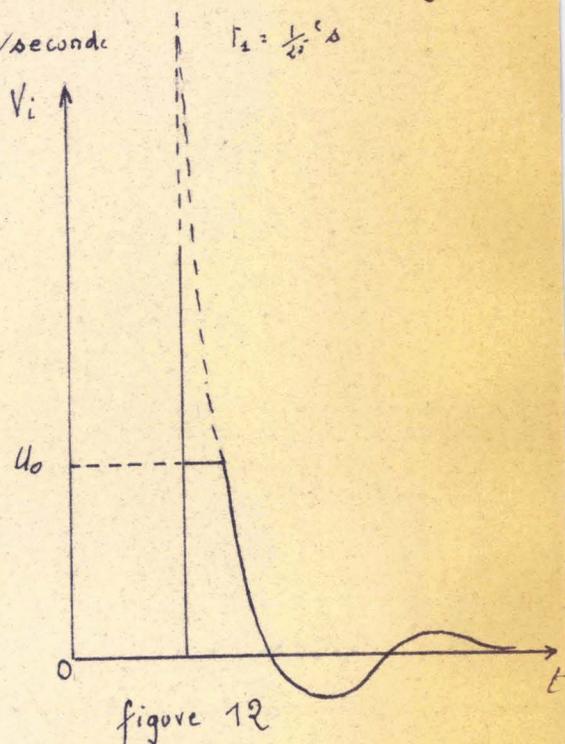
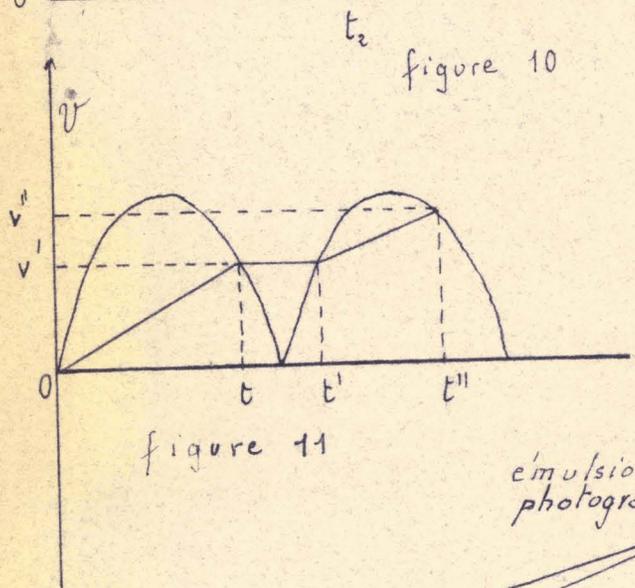
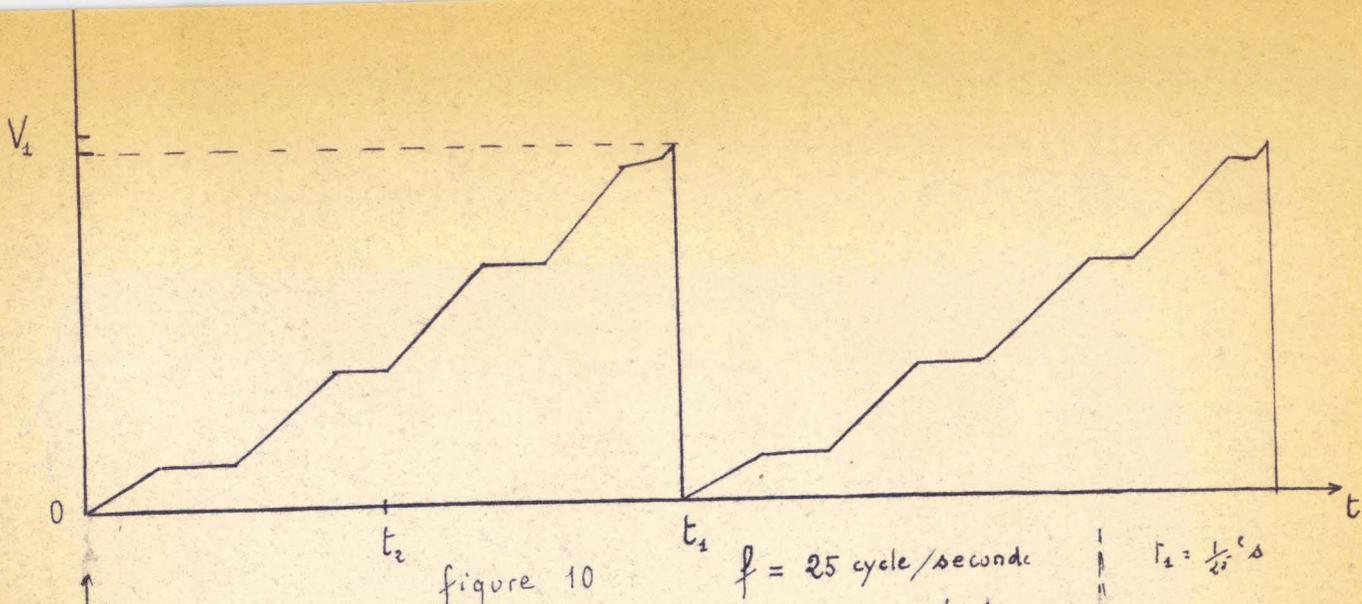
- par variation de P_1 et P_2 nous pouvons faire varier le déphasage de sensiblement 120° .

- par variation de R_3 nous pouvons corriger les variations de l'amplitude en B due à la modification des résistances P_1 et P_2 . En effet, une trop grande variation de l'amplitude de cette tension de synchronisation entraînerait une modification de la période.

2-6 : Forme de l'impulsion obtenue sur la grille du thyatron TG 200B

L'impulsion transmise par une capacité de 0,5 microfarad à la grille du thyatron à hydrogène est déformée quand ce tube est en fonctionnement (figure 12) - le tracé en ligne pointillée correspond à la forme primitive de l'impulsion - en trait plein: forme de l'impulsion effectivement observée - En effet pour une tension de grille supérieure à U_0 , l'espace grille cathode se comporte comme une diode à gaz qui court-circuite l'impédance de fuite de grille. C'est ce qui explique l'aspect tronqué de l'impulsion observée entre cathode et grille.

La pointe qui subsiste marque l'établissement de l'arc anode grille.



CHAPITRE III - Etude de la variation d'intensité des raies pour différents modes d'excitation.

3-1 : Spectrographes utilisés :

1°/ Spectrographe F E R Y . représenté schématiquement figure I3

Le système dispersif est un prisme de quartz reflecteur par sa face postérieure, à face d'entrée cylindrique, qui réalise ainsi sans l'intermédiaire de lentilles, l'image de la fente sur l'émission.

La simplicité de ce système est séduisante, mais :

- il est astigmatique, ce qui est gênant, entre autre pour l'analyse quantitative
- si ce système simple laisse supposer un spectrographe lumineux, il l'est fort peu en fait puisque la lumière est répartie sur une image de 2 à 3 centimètres de haut, alors que nous n'en utilisons que quatre millimètres.

2°/ Spectrographe "H I L G E R" QUARTZ MEDIUM.

Collimateur, prisme et lentille de champ sont en quartz.

Caractéristiques :

- appareil stigmatique
- porte plaque à 75 positions
- possibilité de photographier une échelle de longueurs d'ondes sur la plaque

Cette échelle, si elle ne dispense pas de porter un spectre de référence, est suffisamment précise pour permettre de localiser une raie à 2 ou 3 angstroms près

Ce spectrographe est en fait plus lumineux que le Fery, on gagne un facteur de 20 à 30 sur le temps de pose.

3-2 : Evolution de l'Intensité des raies.

Remarque :

Sur chaque spectrogramme, on trouve 1 ou deux spectres de référence : spectre du mercure et du fer.

Ensuite 3 spectres notés : 1, 2, 3.

1 - correspond à la décharge en continu.

2 - " " par impulsions avec self.

3 - " " par impulsions sans self.

Pour les différents éléments, nous observons les raies d'arc et d'étincelle de 1^o ordre qui sont notées par exemple :

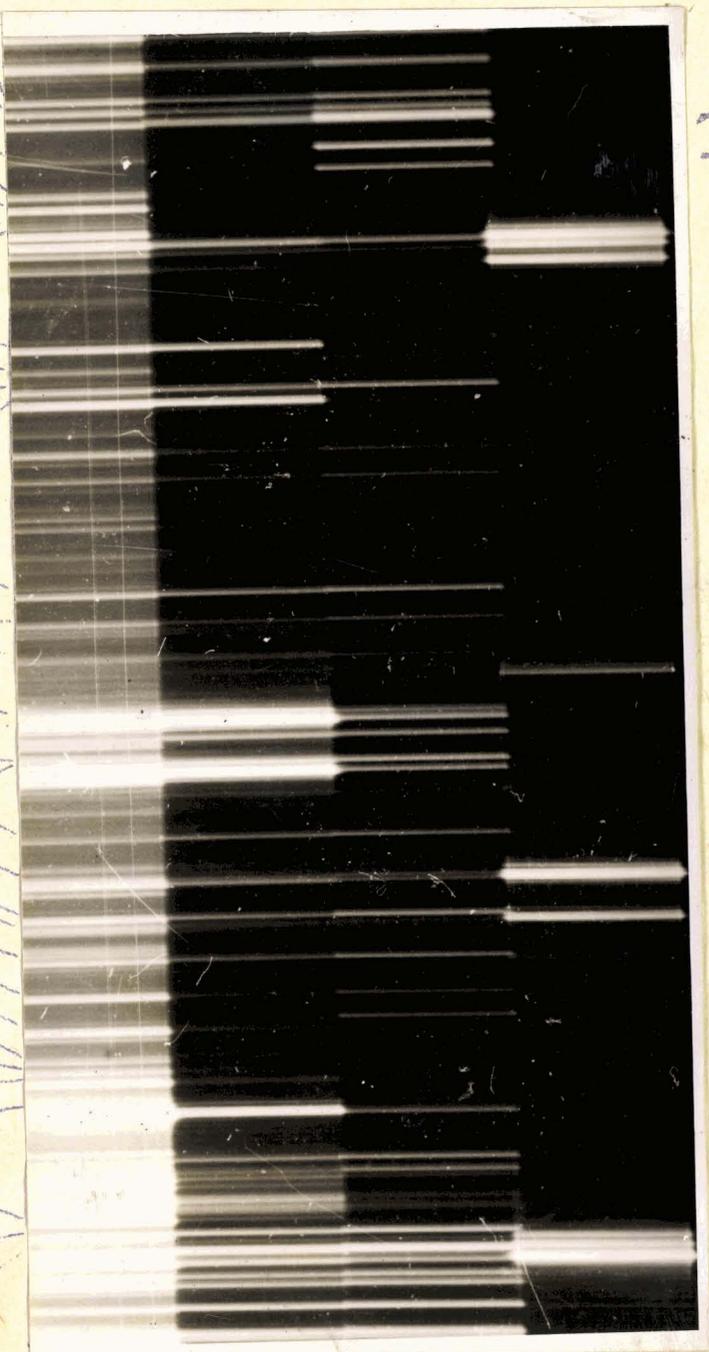
A_I : pour les raies d'arc de l'argon correspondant à l'excitation de l'atome.

A_{II} : pour la raie d'étincelle du premier ordre correspondant à l'excitation de l'atome une fois ionisé.

Les raies de l'argon notées A correspondent à un état d'excitation qui n'est pas défini.

Spectra (a) A₂-Ba-A I

Hg 1 2 3



4333,6
 4335,34
 4345,12 A I
 4322,8 Ca I, 4200,7 A I
 4171,0 A I
 4187,815
 4158,59 A
 4137,93 A I
 4103,94 A
 4080,7 A
 4072,07 A I
 4047,97 A I
 4077,25 A
 3968,47 Ca II
 3944,03 A I
 3944,03 A I
 3933,67 Ca II
 3891,5 A
 3868,53 A
 3850,57 A
 3736,901 Ca II
 3727,14 A
 3718,81 A II
 3706,03 Ca II
 3644,4 Ca I
 3639,85 A I
 3630,45 Ca I
 3624,71 Ca I
 3605,81 A II
 3586,70 A I
 3581,62 A
 3576,61 A

AC (3612,46 -
 3601,71) -

S P E C T R E : Aluminium - calcium - Argon. spectre (a)

Elements et		: Intensite des raies			: Raies typiques -
etats d'excitation		: dans les differents spectres			
		: I	: 2	: 3	: en angstrom
A		: c ^t	: c ^t	: c ^t	: 3.581,62
		:	:	: max. (1)	: 3.510,47
		:	:	:	: 3.230
A _I		: max.	: faible	: inf. ^r	: 4.158,59
A _{II}		: max.	: faible	: inf. ^r	: 3.718,21
Al		: 0	: 0	: max.	: 3.612,47
Al _I		: c ^t	: c ^t	: c ^t	: 3.092,71
Al _{II}		: 0	: faible	: max.	: 2.816,35
Ca (1)		: max.	: 0	: 0	: 2.991,75
		: 0	: faible	: max.	: 2.634,17
Ca _I		: max.	: fort	: faible	: 4.226,73
		: fort	:	:	: 3.634
		:	:	:	: 3.305,9
		:	:	:	: 3.706,03
Ca _{II}		: fort	: fort	:	: 3.736
		:	:	:	: 3.935
		:	:	:	: 3.968

(1): nous observons une evolution differente pour certaines raies, elle est sans doute attribuable au fait que toutes les raies notees A ne correspondent pas au même état d'excitation.

On peut supposer que l'état d'excitation des raies A est différent de celui des raies A_I et A_{II} puisque leur intensité ne varie pas de la même façon.

Modification du sens de variation dans le cas où Ca est à l'état de traces:

Le spectre correspondant est le spectre (b).

On observe naturellement un affaiblissement général de l'intensité des raies de Ca, mais en même temps un déplacement de certains maxima.

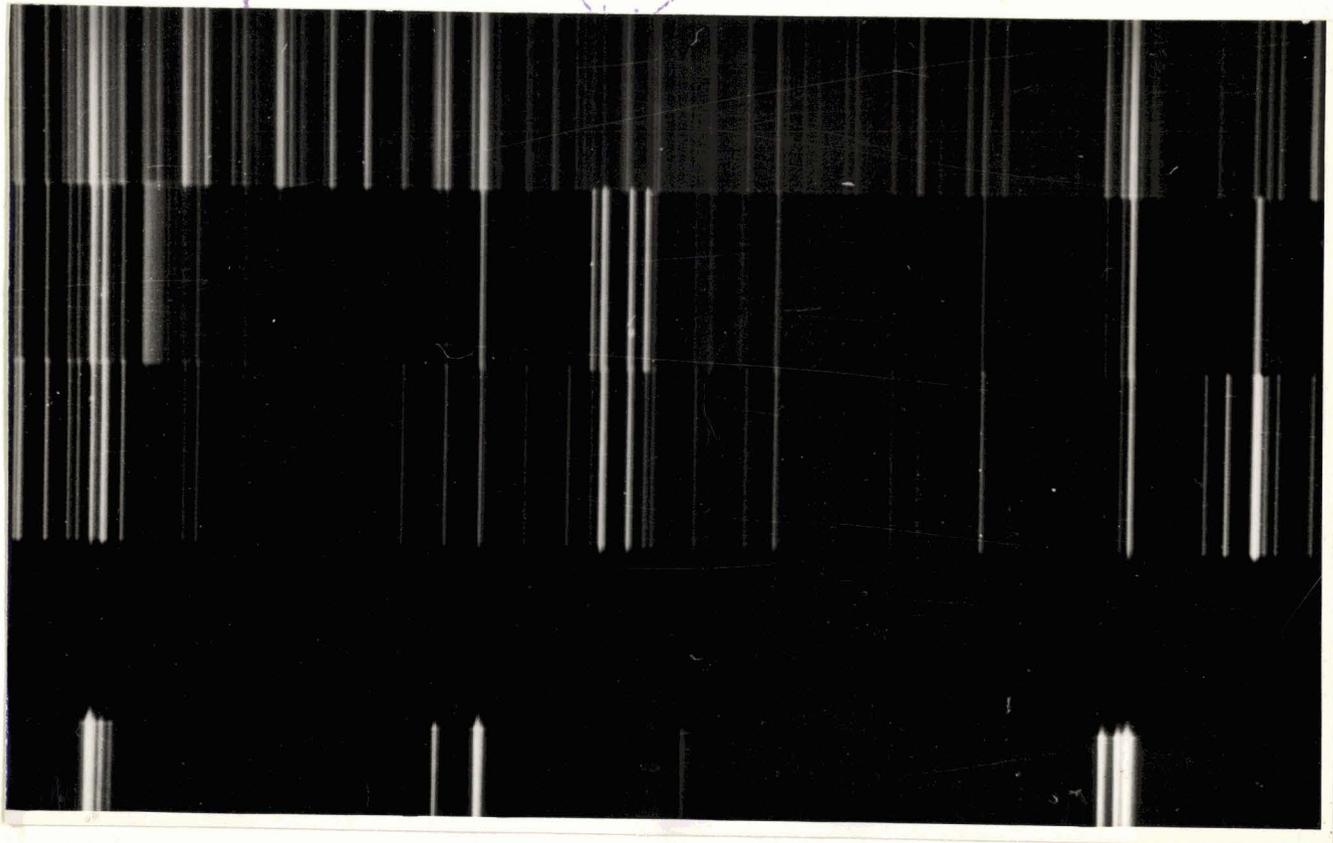
Al_I 0 fort fort 3.961,53

Ca_I seule subsiste la raie 4.226,73 avec un maximum dans l'arc. 3.944,03

Ca_{II}:renforcement net pour les raies 3.933,66

avec un maximum dans le spectre numero 2. 3.968,47

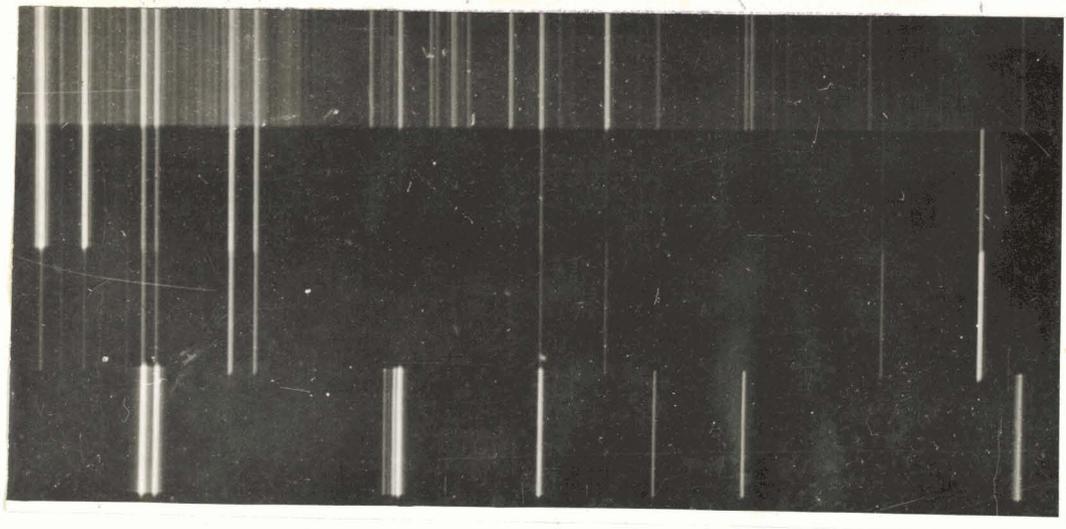
L'excitation de Ca se fait en majorité par chocs de seconde espèce, avec les atomes d'argon,



4226.7 Cu

376 3.47 Cu
396 1.5 Al
394 4.05
3933, 66 Cu

Spectre (b) Al-A-Cu (analyse)



3.131
2.119
3.601
3.051

2.971

2.871

2.616

Hy 3 2 1

Spectre (a) II



comme ici la concentration de C_a est faible, la concentration d'atomes et d'ions d'argon excités est supérieure, et les raies d'argon se renforcent.

Le maximum d'intensité pour les raies de Ca correspond à la $3.933,67 \text{ ca}_{II}$ dans le spectre (2).

S P E C T R E : Magnesium - Argon - Calcium - spectre (c) I et II

A	Max.	inf. ^r	inf. ^r	3.583
				3.581
				3.576
A _I	Max.	0	0	4.158,59
A _{II}	MAX	faible	faible	3.718,21
				2.782
Mg	0	max.	fort	(2.776
				3.858
Mg _I	fort	max.	fort	3.832
				2.852
Mg _{II}	0	fort	max.	2.802...
Ca	0	0	0	
				3.650,97
Ca _I	0	0	0	3.624,II
	fort	max	pour	4.226,73
Ca _I	0	max	fort	3.968
				3.933

Nous avons observé que Ca_I et Ca_{II} sont fortement atténuées avec déplacement des maxima dans le spectre (2).

S P E C T R E Aluminium et Magnesium - Helium spectres (d) et (e)

He _I	max.	moyen	faible
Al _I	0	faible	moyen
Al _I	max.	fort	fort
Mg _I	fort	fort	

3 - 3 : Niveaux d'excitation obtenus:

Dans le tableau suivant, nous indiquons les niveaux d'excitation atteints pour Mg, Al, Ca, en atmosphère d'argon.

Les niveaux d'excitation sont indiqués en prenant comme origine le niveau fondamental de l'atome neutre.
(voir tableau page suivante)

Spectra (c) - Hg - Ca - A

I

Hg

Fe

3

2

1



4,226,73 Ca I

4,200,67 A I

4,191,03 A I

4,181,28 A I

4,152,59 A I 4,131,73 A

4,080,67 A

4,072,01 A II 4,042,41 A I

4,011,13 A

3962,47 Ca II

3952,74 A

3938,67 Ca II 3928,62 A I

3891,40 A

3868,53 A

3850,57 A 3838,25 Mg I

2834,68 A I 2832,306 Mg I

3736,90 Ca II

3729,29 A 3718,21 A II

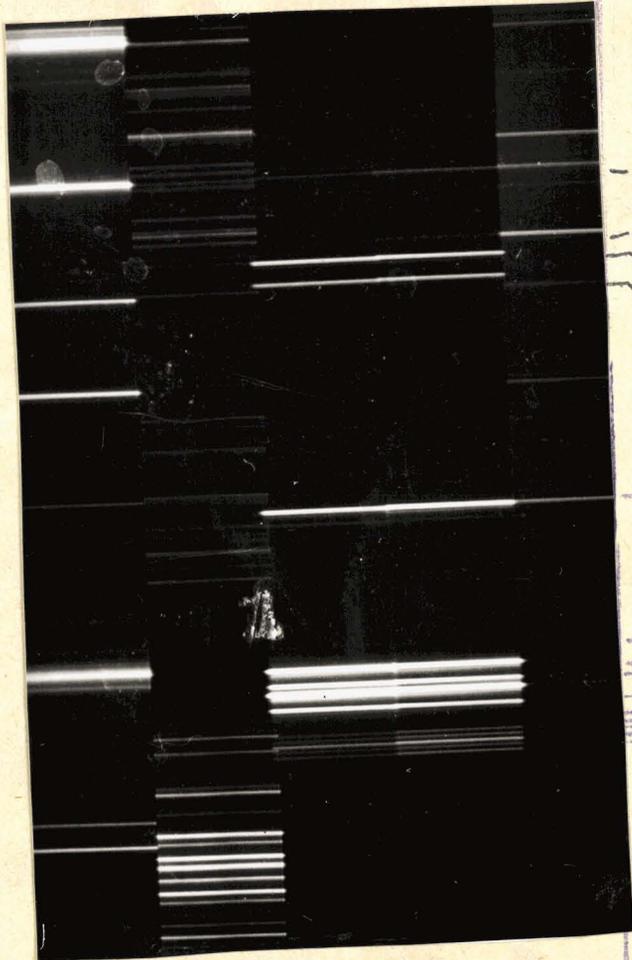
3706,03 Ca II

3588,44 A

3581,62 A

3576,62 A

Spectra (c) Mg - Ca - A II



- 2967,6 Hg
 - 2942,9 A II
 - 2936,53 Mg II
 - 2928,75 Mg II

(1115)
 - 2852,12 Mg I

2802,645 } Mg II
 2798,06 }
 2795,53 }
 2790,87 }
 2782,974 }
 2781,977 }
 2779,834 } Mg
 2778,298 }
 2776,690 }

Spectre

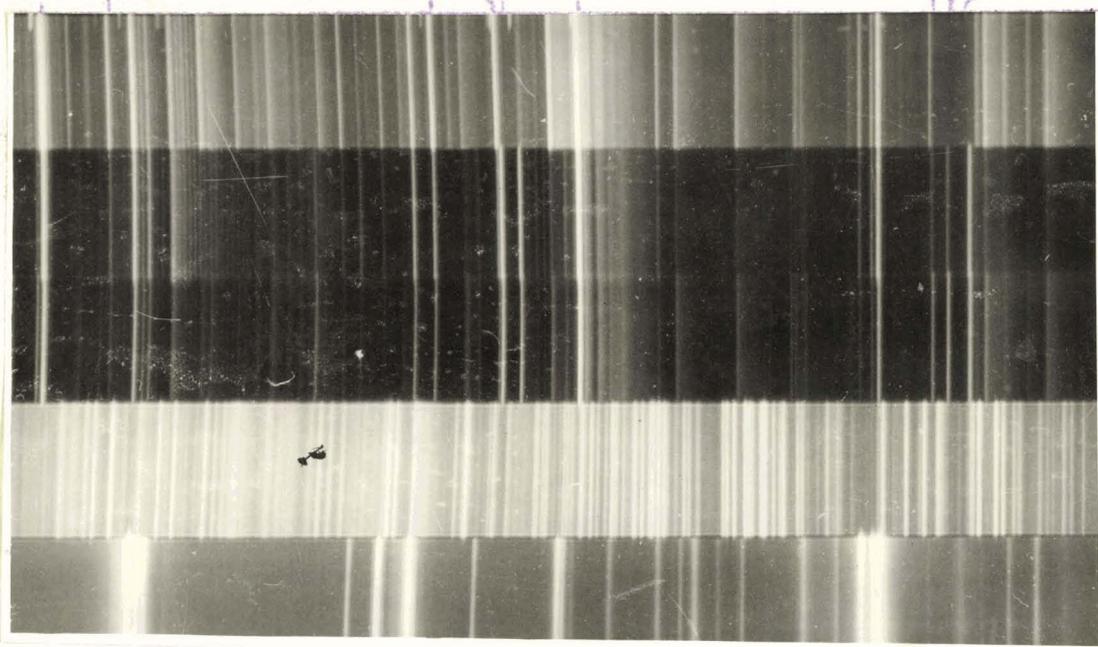
d

Al He

4474, 477 He I
4387, 928 He I

4026, 5 Al II
4026, 486 He I
3964, 727 He I
3861, 527 Al I
3883, 64 He I

3612, 467 Al
3613, 641 He I
3601, 74 Al
3584, 057 Al II
3587, 407 Al II



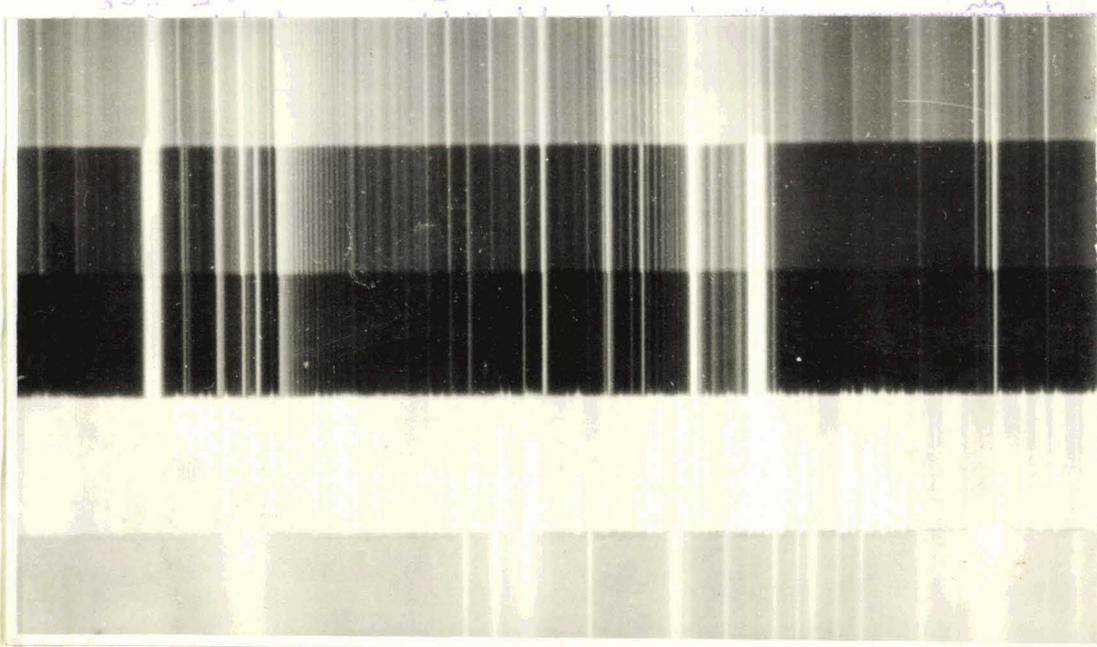
Hg Fe
1 2 3 4

4481, 327 Mg I
4481, 48 He I
4479, 477 He I
4387, 928 He I
4358, 350 Hg

4142, 754 He I
4124, 071 Hg
4103, 87 Hg
4077, 2 Hg
4046, 264 Hg
4026, 486 He I

3964, 727 He I
3883, 64 He I
3825, 958 Mg I
3811, 306 Mg I

3663, 3 Hg
3650
3613, 641 He I



Hg Fe
3 2 1
Mg-He

élément	longueur d'onde	Transition	Niveau supérieur
---------	--------------------	------------	------------------

<u>Argon</u>	4.345,2	$4 \text{ } ^1\text{P}^{\circ}_1 - 5 \text{ } ^3\text{P}_2$	I4,68 v.
	4.335,3	$4 \text{ } ^1\text{P}^{\circ}_1 - 5 \text{ } ^3\text{P}_1$	I4,69
	4.333,6	$4 \text{ } ^1\text{P}^{\circ}_1 - 5 \text{ } ^3\text{P}_0$	I4,69
	4.200,7	$4 \text{ } ^3\text{P}^{\circ}_2 - 5 \text{ } ^3\text{D}_3$	I4,50
	4.191,0	$4 \text{ } ^3\text{P}^{\circ}_0 - 5 \text{ } ^3\text{P}_2$	I4,68
	4.181,9	$4 \text{ } ^3\text{P}^{\circ}_0 - 5 \text{ } ^3\text{P}_1$	I4,69
	4.158,5	$4 \text{ } ^3\text{P}^{\circ}_2 - 5 \text{ } ^3\text{D}_2$	I4,50

$^2\text{P}_{3/2}$

Ar I

$V_1 = 15,76$

Ar II

$V_1 = 43,25$

<u>Calcium :</u>			
Ca I	4.226,7	$4 \text{ } ^1\text{S} - 4 \text{ } ^1\text{P}^{\circ}_1$	2,93
	3.973,7	$4 \text{ } ^3\text{P}_2 - 6 \text{ } ^3\text{S}$	5,02
	4.957,1	$4 \text{ } ^3\text{P}_1 - 6 \text{ } ^3\text{S}$	5,02
	3.948,3	$4 \text{ } ^3\text{P}_0 - 6 \text{ } ^3\text{S}$	5,02
	$V_1 = 15,76$	$3 \text{ } ^3\text{D}_3 - 6 \text{ } ^3\text{F}^{\circ}_2$	5,72

Ca II	3.963,5	$4 \text{ } ^2\text{S} - 4 \text{ } ^2\text{P}_{1/2}$	5,23
	3.953,7	$4 \text{ } ^2\text{S} - 4 \text{ } ^2\text{P}_{3/2}$	9,26
	3.753,9	$4 \text{ } ^2\text{P}_{3/2} - 5 \text{ } ^2\text{S}$	I2,57
	3.706,0	$4 \text{ } ^2\text{P}_{1/2} - 5 \text{ } ^2\text{S}$	I2,57
	3.179,3	$4 \text{ } ^2\text{P}_{3/2} - 4 \text{ } ^2\text{D}_{5/2}$	I3,16
	$V_1 = 17,98$	$4 \text{ } ^2\text{P}_{1/2} - 4 \text{ } ^2\text{D}_{3/2}$	I3,13

<u>Aluminium :</u>			
Al I	3.961,5	$3 \text{ } ^2\text{P}_{3/2} - 4 \text{ } ^2\text{S}_{1/2}$	3,13
	3.944,0	$3 \text{ } ^2\text{P}_{1/2} - 4 \text{ } ^2\text{S}_{1/2}$	3,13
	3.092,8	$3 \text{ } ^2\text{P}_{3/2} - 3 \text{ } ^2\text{D}_{3/2}$	4,01
	3.092,7	$3 \text{ } ^2\text{P}_{3/2} - 3 \text{ } ^2\text{D}_{5/2}$	4,01
	3.082,2	$3 \text{ } ^2\text{P}_{1/2} - 3 \text{ } ^2\text{D}$	4,01

		- I4 -		
Al _{II}	2.816,2	3 ¹ P ₀	- 4 ¹ S	17,79
<u>Magnesium:</u>				
Mg _I	2.936,5	3 ² P _{3/2}	- 4 ² S	16,29
	2.928,6	3 ² P _{1/2}	- 4 ² S	16,29
	2.802,7	3 ² S	- 3 ² P _{1/2}	13,06
	2.798,0	3 ² P _{3/2}	- 3 ² D	16,50
	2.795,5	3 ² S	- 3 ² P _{3/2}	12,07
	2.790,8	3 ² P _{1/2}	- 3 ² D	16,50

$$V_i = 22,67$$

Nous constatons que les plus fortes énergies d'excitation sont voisines de celle du niveau ²P_{3/2} de Al_{II} qui est à 15,76ev au dessus de l'état fondamental de l'atome neutre.

Cette observation et d'autre part le fait, qu'à travers les spectres I, 2, 3 l'intensité des raies de l'Al et des métaux varient en sens opposé, montrent que l'excitation de Al, Ca, Mg est due en grande partie aux chocs de second ordre avec l'argon.

3 - 4 : C O N C L U S I O N :

I°/ Spectre (I): celui qui correspond au régime continu.

Après examen des spectres précédents, on constate que les raies qui apparaissent comme les plus intenses, sont celles du gaz contenu dans la lampe:

A_I, A_{II}, He_I présentent leur maximum d'intensité.

Ca_I, Ca_{II}, atteignent de fortes intensités sauf dans le cas de la cathode de magnésium.

Mg_I, Mg_{II} sont très faibles.

On voit donc que pour la décharge continue, on obtient une forte intensité des raies d'arc et d'étincelle du gaz et de l'élément d'apport (surtout valable pour les raies d'arc).

Quant à l'élément qui constitue le corps de la cathode, ses raies d'arc et d'étincelle apparaissent peu, et ceci est encore plus marqué pour le magnésium - cette limitation est due sans doute à ce que la pulvérisation de Mg est plus difficile que celle de Al.

D'ailleurs pour une cathode de magnésium, nous observons que les raies de Ca sont moins intenses - ceci peut s'interpréter si l'on envisage qu'il y a échange d'énergie entre l'élément cathodique excité et l'élément d'apport; dans le cas du magnésium, la pulvérisation insuffisante pour ce régime d'alimentation limiterait le transfert d'énergie, donc l'intensité des raies de Ca.

D'autre part, nous pouvons voir que les spectres sont salés par la présence de bandes de N₂, O, OH. L'emploi d'un circuit purificateur constitué par un four oxyde de cuivre, permet d'éliminer ces bandes parasites.

Nous voyons par ailleurs qu'elles disparaissent pour la décharge par impulsions spectres (d) et (c).

Le fond continu est plus intense et limite l'emploi de la décharge continue pour l'analyse des faibles teneurs.

2°/ Spectre (2) :

On constate un allègement du spectre par disparition presque complète des bandes parasites (seules subsistent les bandes de N_2 pour les spectres en atmosphère d'hélium - spectres (d) et (e).

Les maxima d'intensité correspondent aux raies de Ca_I , Ca_{II} , Mg_I et Mg_{II} .
On élimine en grande partie les raies du gaz.

3°/ Spectre (5) :

pratiquement seules subsistent les raies du métal de cathode et celles de l'élément d'apport, toutefois les raies d'arc de l'élément d'apport sont faibles.

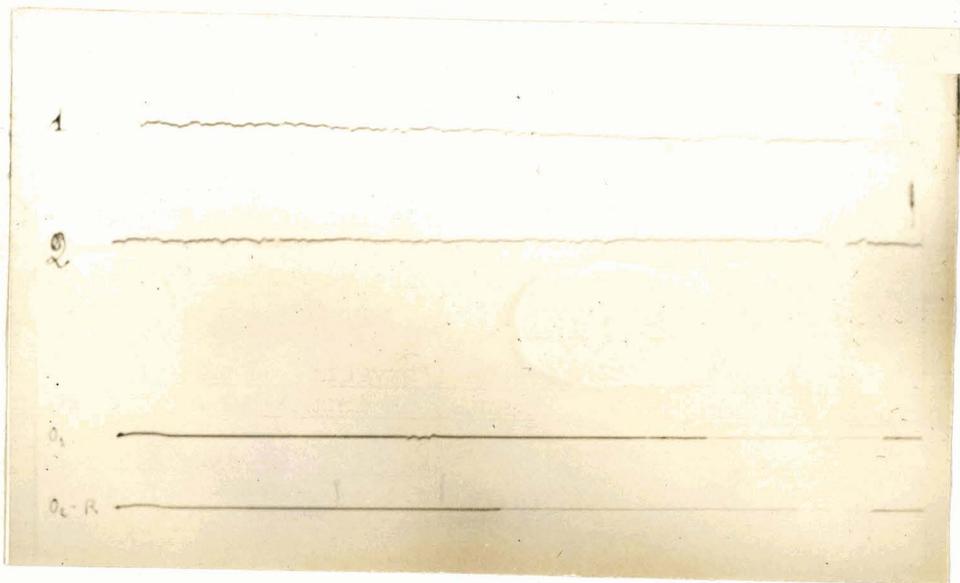
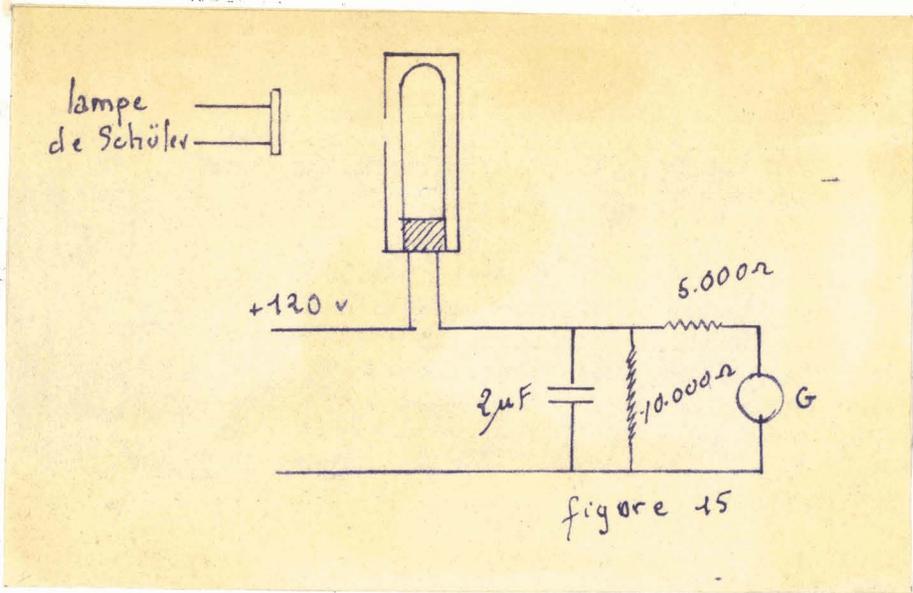
Pour ce régime d'alimentation qui correspond au maximum d'excitation, nous constatons un affaiblissement général des raies, seules les raies de $Al(8.613,47)$ apparaissent alors qu'elles n'existaient pas pour les spectres (1) et (2). Ceci peut s'expliquer soit par le fait que la pulvérisation est plus énergique, soit que, l'état d'excitation de Al n'étant pas fixe, ces raies correspondent à un état supérieur à Al_{II} .

En résumé, sur l'ensemble des spectres 1, 2 et 3, et 2 et 5 correspondent les raies d'arc et surtout d'étincelle de l'élément d'apport ou du corps cathodique.

Lorsque l'on cherche un maximum d'intensité, pour le dosage d'un élément tel que Ca , il est donc préférable d'utiliser les raies d'étincelle de l'élément, et de se placer dans les conditions d'excitation correspondantes :

- au spectre (2) dans le cas de traces
- aux spectres (2) et (5), surtout si l'échantillon peut être utilisé pour faire le corps de la cathode.

Si on cherche à obtenir les raies du gaz, il est préférable de s'en tenir à la décharge continue, et de limiter les échanges d'énergie inutiles en employant pour le corps cathodique des éléments difficilement pulvérisables. Toutefois dans le cas de traces de gaz, l'importance du fond continu et la complexité du spectre pour cet état d'excitation limitent largement son emploi.



CHAPITRE IV - Etude de la stabilité de la source.

En vue de l'analyse quantitative nous avons étudié la stabilité des impulsions et les fluctuations du flux lumineux moyen émis par la source.

1°/Comme nous l'avons vu au paragraphe 2-4 les impulsions observées à l'oscillographe cathodique présentent une bonne stabilité:fluctuations inférieures à quelques %.

2°/ Avec le montage de la figure I4,nous avons étudié le flux lumineux moyen reçu par la cellule.

Nous avons utilisé une cellule Philips 3535 à gaz.

La cellule reçoit une partie du flux lumineux,le courant de cellule est mesuré par un galvanomètre G.Nous faisons un enregistrement photographique du spot. La capacité de 2 microfarads dérive les fluctuations parasites qui peuvent être captées par la ligne.

Caractéristiques du galvanomètre: - période 12 secondes
- sensibilité 10^{-9} ampères
- résistance critique: 9.000 ohms.
- résistances interne : 389 ohms.

G est réglé sensiblement au régime critique.

La photo ci-contre représente un enregistrement du spot pendant une demi-heure: nous avons étudié 2 cas:

I - représente la variation du galvanomètre pour la source alimentée par impulsions à 25 par seconde.

Au cours de l'enregistrement on observe une baisse du flux moyen qui correspond à une variation de 5%.

II - Dans ce deuxième cas,le thyatron a été shunté par une résistance de 10.000 ohms,sur l'enregistrement,les fluctuations ne sont plus sensibles,la source est stable à plus de 1% près.

L'effet stabilisateur de cette résistance s'interprète aisément:elle introduit dans la lampe une faible ionisation permanente qui favorise l'établissement de la décharge au moment de l'impulsion.

Remarque: l'introduction de la résistance détermine l'apparition d'un fond continu plus intense.

CHAPITRE V - Etude préliminaire au dosage de l'oxygène - Etude de l'absorption de l'oxygène dans la cathode creuse alimentée en impulsions.

Nous avons constaté lors du fonctionnement de la lampe en atmosphère d'oxygène,que la pression décroissait.

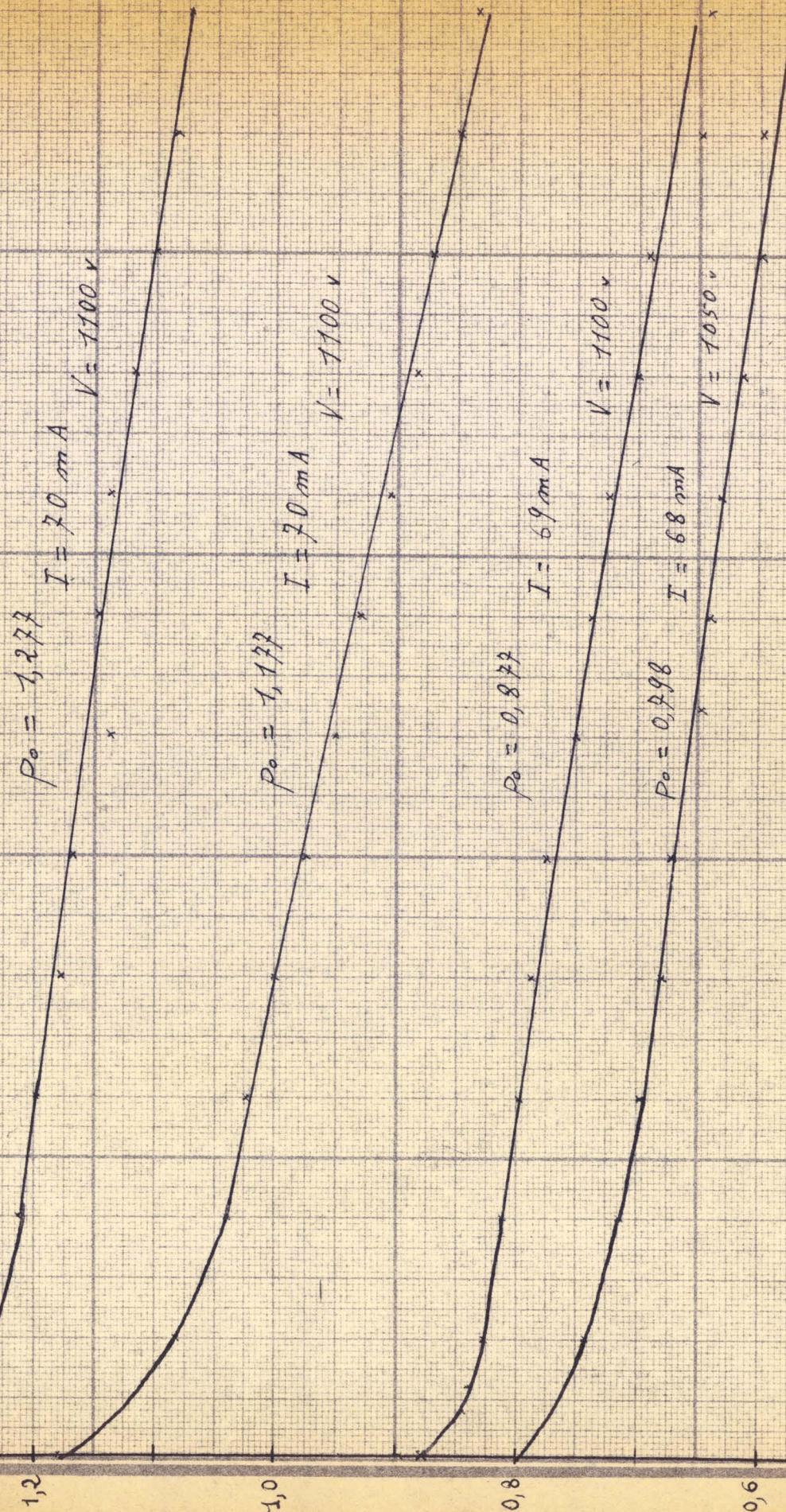
On sait que dans un tube à décharge,sous l'effet de la pulvérisation cathodique,l'adsorption du gaz est rapide,surtout si on est en régime de décharge contrariée;c'est le cas de la cathode creuse ici,et l'on sait que la densité de courant est assez importante,mais comme d'autre part,nous avons à faire à de l'oxygène,et à une cathode d'aluminium,l'oxydation est certainement prépondérante.

Nous avons tracé un réseau de caractéristiques montrant la variation de la P_{O_2} f(t):

- d'abord en partant de différentes pressions initiales
- ensuite pour 2 intensités d'alimentation différentes.

press. mm de Hg
en

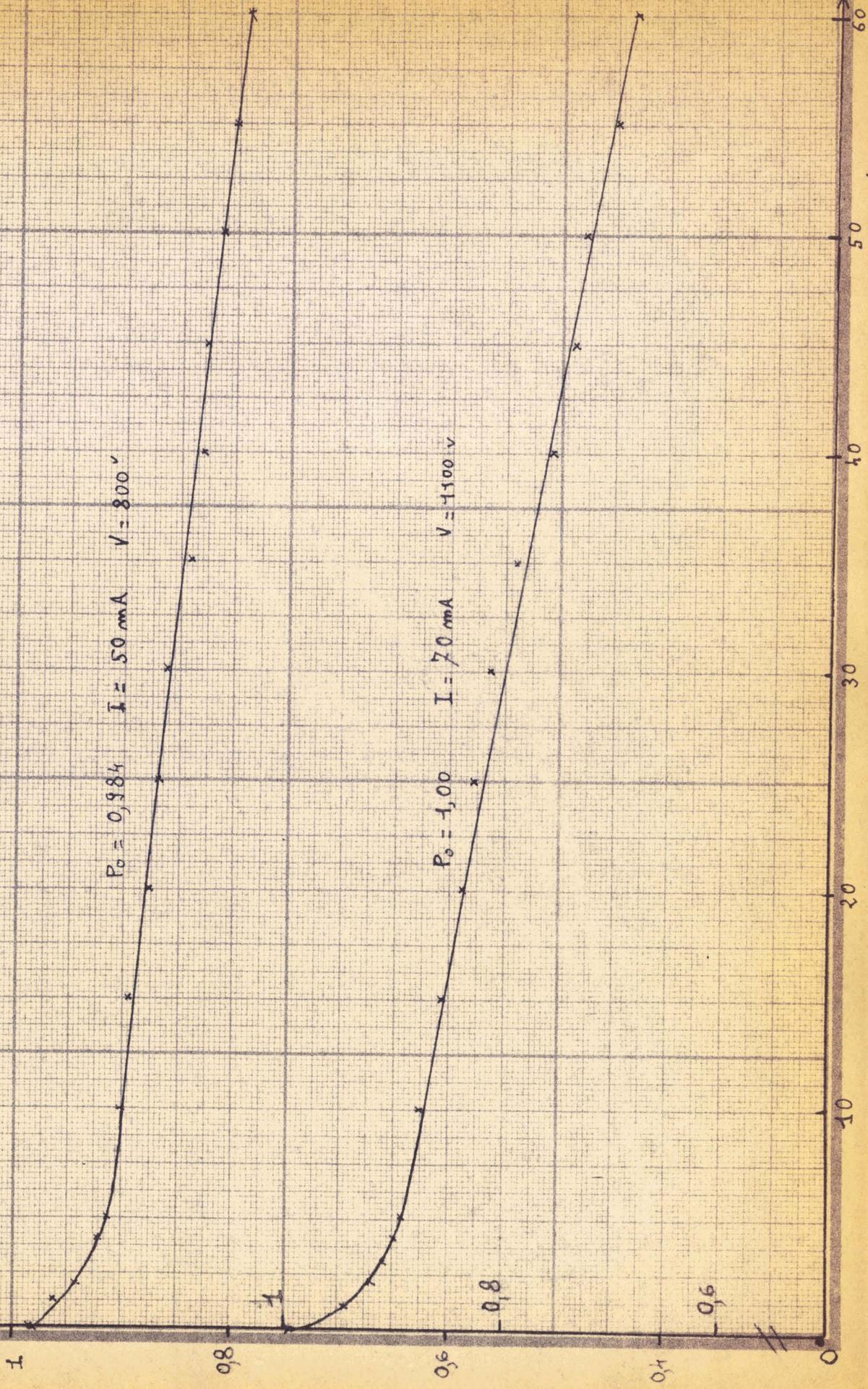
Variation de la pression initiale: P_0 - graphique A



temps en mn

Pression de Hg

Variation de l'intensité - graphique B



pression
en mm de Hg

graphique C

$p_0 = 0,80$ I = 68 mA
 $V = 1,050$ v

0 0,50 1 1,50 2 2,50 3 3,50 4 4,50 5 5,50 6 6,50 7 7,50 8 8,50 9 9,50 10

100

80

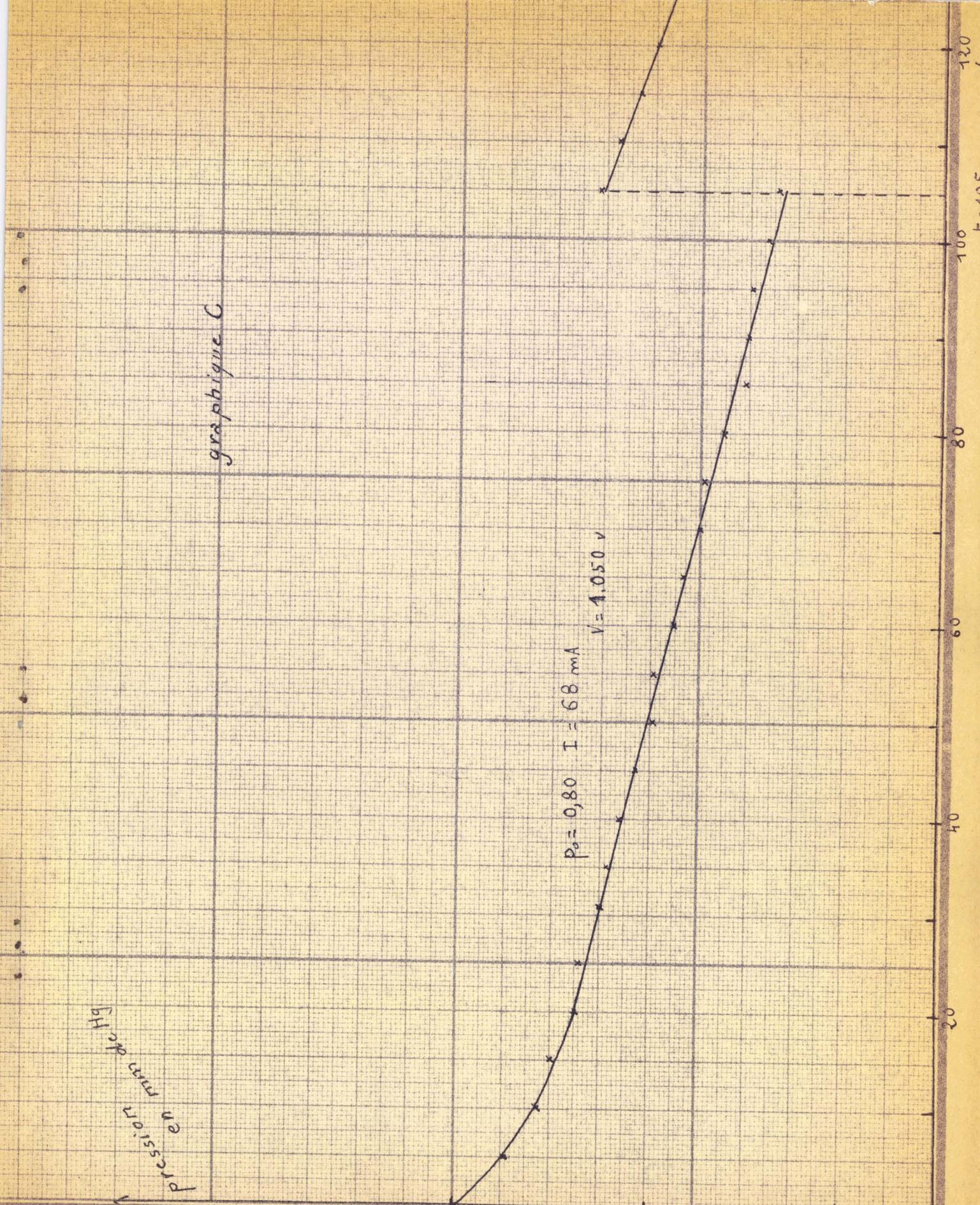
60

40

20

0

120
105
t



Nous remarquons que chaque courbe est formée de deux parties nettement différentes:

1^o partie:

à allure exponentielle - elle correspondrait bien à l'établissement d'un équilibre:

on peut vraisemblablement attribuer à cette courbe l'oxydation des impuretés ce qui permettrait par ailleurs d'expliquer l'allure exponentielle de la variation puisque, quand la concentration en impuretés diminue, la vitesse de disparition de l'oxygène diminue jusqu'à être celle qui correspond à la deuxième partie de la courbe.

De plus si nous considérons l'ensemble des courbes tracées, nous voyons qu'elle dure un temps variable, sans correspondance avec la variation des paramètres, et correspond donc bien à un phénomène aléatoire.

Il faudrait voir l'effet sur cette partie de la courbe d'un nettoyage préliminaire par décharge en atmosphère d'argon.

2^o partie:

Ici nous avons une variation qui peut être considérée comme linéaire aux erreurs d'expérience près:

les mesures ont été faites à la Jauge de Mac Léod, et pour une erreur de lecture de l'ordre de 2 millimètres, nous avons comme erreur sur la pression:

pour $p = 1,2$ mm de mercure, nous avons une erreur de 2 centièmes de mm de Hg. soit 4 mm avec l'échelle adoptée sur le graphique.

pour $p = 0,6$ mm, nous avons une erreur de 1,5 centième de mm de Hg. soit sur le graphique 3 mm.

A cette variation correspond l'oxydation de l'aluminium qui se fait à vitesse constante puisque les deux constituants sont toujours en excès. Cette vitesse d'oxydation relativement élevée est attribuable au fait qu'elle se produit au contact d'une surface continuellement renouvelée.

Nous avons étudié l'influence de la pression initiale et celle de l'intensité de la décharge sur la forme de la courbe d'absorption.

Au cours des expériences, la lampe de Schüler était alimentée en impulsions au rythme, de 25 par seconde.

- soit P_0 la pression initiale, exprimée en mm de Hg.
- S : la pente de la courbe exprimée en mm de Hg/minute
- I l'intensité de la décharge en mA.

P_0		$S \times 10^4$	I en mA.	
1,28	- A	27	70	(1)
1,18	- A	41	70	
1,00	- B	39	70	
0,88	- A	31,5	69	(2)
0,80	- A	28	68	
0,98	- B	22,5	50	(3)

(1) correspond à une valeur aberrante due sans doute à une rentrée d'air

Nous constatons que les courbes correspondantes à la série (2) ont une pente qui varie dans le même sens que P_0 .

Remarque: nous avons en même temps une modification de l'intensité qui est justifiée parce que nous n'avons pas voulu modifier les conditions d'alimentation en passant d'une expérience à l'autre; elle correspond au déplacement du point de fonctionnement le long de la caractéristique $I_f(p)$ - référence M. Bécart (2).

D'autre part, on voit sur les courbes du graphique B que la vitesse d'absorption varie également comme l'intensité, ce qui correspond au fait que la concentration en ions oxygène et que la pulvérisation cathodique croissent en même temps.

Les courbes du graphique C correspondent à la même étude jusqu'au temps I05, date à laquelle nous avons ajoutée une nouvelle quantité d'oxygène. On remarque que la variation reste linéaire, ce qui montre bien que la première partie du phénomène est attribuable à l'oxydation d'impuretés existant dans la lampe, qui disparaissent au cours du fonctionnement.

Bibliographie:

- (1) Compagnie Française Thomson Houtson - Revue N° 22
- (2) Paschen Annalen der Phys. 71 1925 page 142
Schüler Zeits für Phys. 55 1926 page 323
- (3) Becart Diplôme d'Etude. supérieures.
- (4) Roig et Becart Congrès du G.A.S. Paris 1952 page 169

