

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice BECART

PREMIÈRE THÈSE

Étude d'une lampe  
à cathode creuse en régime permanent et impulsions.  
Son utilisation en spectroscopie atomique et moléculaire

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Octobre 1960 devant la Commission d'Examen

MM. ROIG

*PRÉSIDENT*

BROCHARD

TILLIEU

}

*EXAMINATEURS*

# UNIVERSITÉ DE LILLE FACULTÉ DES SCIENCES

## DOYEN

M. LEFEBVRE, Professeur de Chimie appliquée et Chimie de la Houille.

## ASSESEUR

M. ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité industrielles.

## DOYENS HONORAIRES

MM. CHATELET et PRUVOST

## PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPPELLON, CHAUDRON, CORDONNIER, DECARRIERE, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

## PROFESSEURS

MM. BONNEMAN-BEMIA, chimie et physique  
chimie industrielles.  
BONTE, Géologie appliquée.  
BROCHARD, Physique.  
CORSIN, Paléobotanique.  
DECUYPER, Mathématiques.  
DEFRETIN, Biologie marine.  
DEHEUVELS, Analyse supérieure et  
Calcul des probabilités.  
DEHORS, Physique industrielle.  
Mlle DEL WAULLE, Chimie minérale.  
MM. DESCOMBES, Calcul différentiel et  
intégral.  
DURCHON, Zoologie.  
GABILLARD, Radioélectricité et  
Electronique.  
J. GERMAIN, Chimie générale et organique.  
GLACET, Chimie.  
HEIM DE EALSAC, Zoologie.  
HOCQUETTE, Botanique générale et  
appliquée.  
KAMPE de FERRET, Mécanique des Fluides.  
KOURGANOFF, Astronomie.  
LEBEGUE, Chimie agricole et Botanique  
P. C. B.  
MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des  
Fluides.  
PARREAU, Mathématiques.  
POITOU, Algèbre supérieure.  
ROIG, Physique générale.  
ROSEAU, Mécanique rationnelle et  
expérimentale.  
WATERLOT, Géologie houillère.

## PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. DELATTRE, Géologie.  
HEUBEL, Chimie.  
LEBRUN, Radioélectricité et électronique.  
MONTREUIL, Chimie Biologique.  
Mlle MARQUET, Mathématiques.  
MM. PEREZ, Physique P. C. B.  
SAVARD, Chimie générale.  
TILLIEU, Physique.  
TRIDOT, Chimie appliquée.

## MAITRES DE CONFERENCES

MM. BOUISSET, Physiologie animale.  
CERF, Mathématiques.  
Mlle CHAMPY, Mathématiques.  
MM. GUILBERT, Physique.  
LINDER, Botanique.  
MM. LUCQUIN, Chimie.  
LURCAT, Physique.  
MARION, Chimie.  
VIVIER, Zoologie.  
WERTHEIMER, Physique.

## SECRETARE

Mme BOUCHEZ

A Monsieur le Professeur J. Roig

Témoignage de vive gratitude.

A ma Femme

A mes Parents



## INTRODUCTION

L'analyse spectrographique quantitative nécessite parfois des sources lumineuses travaillant dans une atmosphère inerte (par exemple, la recherche de traces d'oxygène ou d'azote dans des échantillons).

Nous avons ainsi été amenés à construire une lampe à cathode creuse et à refroidissement par eau (Lampe de Schüler) et nous avons étudié le mécanisme de cette décharge et les relations entre les différents facteurs qui la déterminent.

Pour obtenir des courants de grande valeur instantanée, nous avons réalisé un montage d'impulsions de fréquence imposée.

La lampe de Schüler convient aussi bien aux études de spectroscopie atomique qu'à celles de spectroscopie moléculaire.

- En spectroscopie atomique l'étude des raies et des niveaux d'énergie correspondants a mis en évidence l'obtention facile de raies d'étincelle et nous a permis de préciser les relations entre les conditions de la décharge et la nature des raies émises.

- En spectroscopie moléculaire, le fait de travailler en atmosphère parfaitement déterminée nous a facilité l'emploi de poses de longue durée et l'utilisation optima du pouvoir de résolution des appareils dispersifs. - Le fonctionnement en impulsions permet, par un choix convenable des conditions d'excitation de débarrasser les spectres de toutes les bandes parasites.

Nous avons appliqué en particulier cette technique à l'étude des bandes de Al O, et des mesures d'intensité dans la séquence principale nous ont permis de préciser les constantes moléculaires, même quand la structure de rotation n'est pas entièrement résolue.

Cet travail a été effectué au Laboratoire de l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur Roig. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma très vive reconnaissance et l'assurer de mon amitié respectueuse.

Monsieur le Professeur Brochard voudra bien accepter mes remerciements pour les conseils qu'il m'a donnés au cours des nombreuses et fructueuses discussions.

Je remercie Monsieur le Professeur Tillieu, qui a bien voulu accepter de faire partie de mon jury de Thèse.

Je remercie également les techniciens et ouvriers de l'Institut pour la part qu'ils ont prise dans la réalisation de l'appareillage.

Je remercie enfin ma femme pour l'aide qu'elle m'a apportée dans la rédaction de ce travail.



## CHAPITRE I

### DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

#### SOURCE

##### I - DESCRIPTION DE LA LAMPE ET DE L'INSTALLATION A VIDE -

La lampe de Schüler (fig. 1) que nous avons employée se compose essentiellement d'un corps anodique et d'un corps cathodique en laiton autour desquels se fait la circulation de l'eau de refroidissement. Ces deux parties sont isolées l'une de l'autre par un disque de verre percé en son centre d'un trou au diamètre de la cathode ; des joints toriques assurent l'étanchéité. Le maintien en place est assuré par 3 vis de laiton isolées des parties anodique et cathodique par des manchons de téflon (isolement 1 000 V. par mm). Les faces en regard des parties anodique et cathodique en laiton sont protégées par des collerettes d'aluminium de la pulvérisation intense que produirait la décharge électrique.

La partie anodique se termine en avant par une fenêtre de quartz à travers laquelle on observe la décharge.

La partie cathodique se compose :

- d'un rodage conique dont la rotation permet par un système mécanique simple de déplacer par translation la cathode dans son logement.

- enfin, de la cathode constituée par un cylindre de métal percé en son centre d'un trou borgne cylindrique de 4 mm de diamètre ; ce cylindre glisse à frottement doux dans le logement cathodique. Le métal qui constitue la cathode est, selon les cas, soit le métal dont on désire étudier le spectre, soit un métal peu sensible à la pulvérisation cathodique (aluminium, magnésium). On peut encore utiliser dans ce dernier cas le béryllium, avec les précautions que comporte sa toxicité chimique.

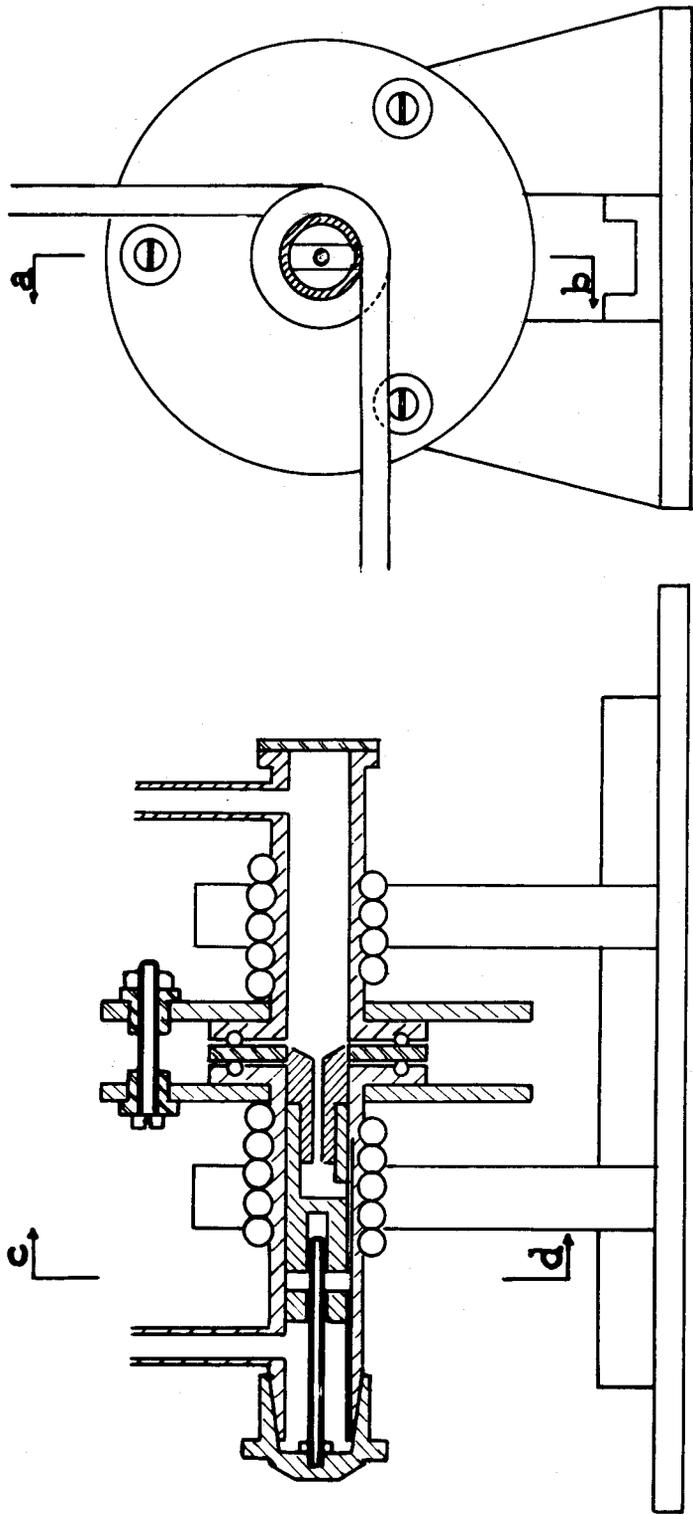
La substance à analyser est déposée sur la paroi interne du trou cathodique. Pour une pression convenable du gaz de remplissage de la lampe, la lumière négative se concentre dans le trou cathodique et montre avec intensité le spectre de l'échantillon.

La lampe de Schüler se trouve placée dans le circuit d'une installation à vide (fig. 2) qui se compose de deux parties.

La 1ère partie contient la pompe à condensation de mercure  $P_1$  et sert à faire le vide dans toute l'installation.

La 2ème partie peut être isolée par la fermeture du robinet  $R_1$ . Une deuxième pompe à condensation de mercure  $P_2$  permet de faire circuler à l'intérieur de la lampe de Schüler un gaz de remplissage qui a été, dans nos mesures, de l'air sous faible pression, de l'argon, de l'hélium ou de l'oxygène.

# LAMPE de SCHÜLER



Coupe st a-b

Coupe st c-d

Fig. 1 - Lampe de Schüller.

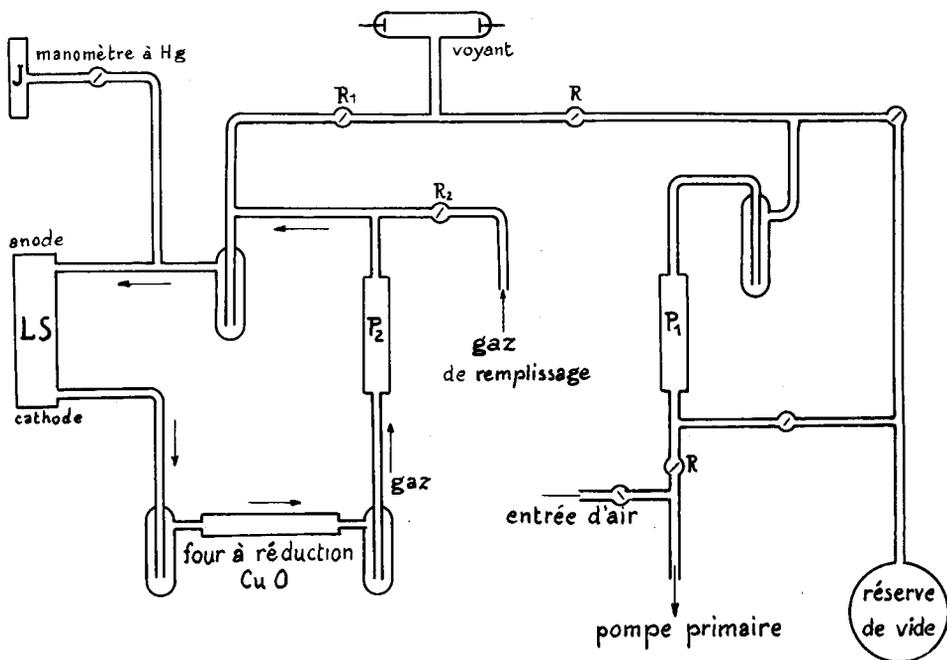


Fig. 2

Cette circulation du gaz est telle que le courant gazeux va, à l'intérieur de la lampe, de l'anode vers la cathode constituant ainsi une fenêtre de gaz. Ce courant renvoie, vers l'intérieur de la cathode, les atomes que la décharge en expulserait.

Pour faciliter la circulation du gaz, en vue de sa purification, on peut percer la cathode de petits canaux perpendiculaires à sa surface et aboutissant à une rainure collectrice. Ceci présente parfois l'inconvénient de donner naissance à un phénomène de cathode secondaire : pour une certaine pression du gaz de remplissage, la concentration cathodique se produit non plus dans le trou cathodique central mais dans les canaux latéraux de circulation. Il est plus simple de prendre pour cathode un cylindre percé de part en part, quand on dispose de quantités suffisantes de matière à analyser.

Les impuretés, entraînées par la circulation du gaz, sont brûlées dans un tube chaud rempli de fils de cuivre oxydé, et se condensent dans des pièges à air liquide ; dans le cas de l'hélium, peu condensable, on peut garnir les pièges de charbon de noix de coco. On peut noter qu'un autre procédé de purification a été utilisé par Gillieson et Birks (11 et 4). Il consiste en une décharge entre électrodes auxiliaires de magnésium, et il est particulièrement efficace pour absorber l'oxygène et l'azote.

La lampe de Schüler convient parfaitement à l'analyse spectrographique comme l'ont signalé Schüler (32) et Birks (4). Son inconvénient essentiel est la nécessité d'opérer à basse pression et dans un gaz parfaitement déterminé. On peut imaginer des procédés limitant la perte de temps que nécessite la mise sous vide, en réalisant des cathodes permutables par rotation d'un barillet commandé de l'extérieur par un rodage, ce qui évite aussi la perte du gaz de remplissage, surtout lorsqu'il s'agit de gaz rare. Gillieson et Birks (11) changent leur ca-

thode en ne faisant rentrer l'air que dans la lampe de Schüller, celle-ci ayant été au préalable isolée du reste de l'installation. Après le changement de cathode, la lampe de Schüller est d'abord reliée, par une dérivation, à la 1ère partie de l'installation, puis, le vide atteint, elle est à nouveau remise dans le circuit gazeux de la 2ème partie.

## II - AVANTAGES DE LA LAMPE A CATHODE CREUSE -

La lampe de Schüller à cathode creuse est intéressante car :

1°), Elle fonctionne à l'abri de l'air dans une atmosphère de gaz rare ce qui permet d'étudier des métaux facilement altérables ; dans certains cas qui seront envisagés plus loin, la décharge décompose facilement les molécules et on peut obtenir les raies du métal en chargeant la cathode avec des oxydes.

Elle permet aussi de déceler des traces d'azote ou d'oxygène.

2°) Le bombardement ionique intéresse toute la surface interne du trou cathodique et non pas un seul point de cette surface comme dans un éclateur à étincelles, ce qui donne des résultats reproductibles, les conditions de décharge l'étant également.

3°) La stabilité de la source dont la brillance, lorsqu'il s'agit de décharge continue, est comparable à celle d'un arc à mercure, permet de définir avec précision la portion de la tache lumineuse dont l'image se forme sur la fente d'entrée du spectrographe.

4°) La lampe nécessite des quantités très faibles de matière à analyser ; dans certains cas quelques microgrammes suffisent. Newbound et Fish (18) ont montré que dans ce cas, la place de l'échantillon à l'intérieur du trou cathodique est importante, sans toutefois en préciser la cause. Ils ont montré aussi que des échantillons de quelques milligrammes étaient récupérables à 80 %.

5°) Pour des décharges à excitations modérées, la lampe de Schüller permet d'obtenir les spectres de bandes des substances déposées sur la surface de la cathode, ou ceux des molécules qui peuvent se former pendant la décharge. Ces molécules sont parfois des molécules instables qui n'existent, comme  $AlO$ , qu'au moment de la décharge.

## CHAPITRE II

# ALIMENTATION ELECTRIQUE STABILITÉ DE LA SOURCE

### ALIMENTATION ELECTRIQUE

Elle doit répondre aux deux possibilités :

- fournir dans la lampe de Schüller une décharge continue ;
- fournir une décharge en impulsions.

#### I - LAMPE DE SCHÜLER FONCTIONNANT EN DECHARGE CONTINUE -

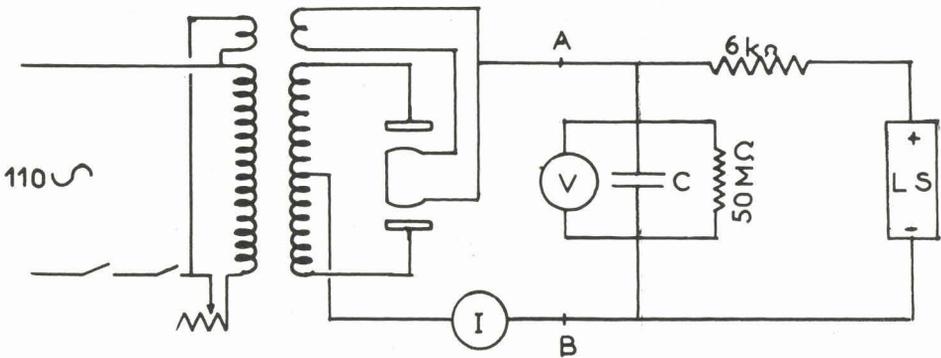


Fig. 3

On redresse les deux alternances de la haute tension alternative fournie par le transformateur à l'aide de 2 valves VH 600 de la S.F.R., le chauffage des filaments des 2 valves se fait en série. Le condensateur de filtrage de 2 microfarads est shunté par une résistance de 50 mégohms qui le décharge lorsqu'on arrête le générateur.

L'intensité au secondaire du transformateur est réglée à l'aide d'un rhéostat de 100 ohms placé dans le primaire ou à l'aide d'un alternostat.

L'introduction d'une résistance de 6 000 Ohms en série avec la lampe de Schüller permet d'éviter dans celle-ci l'établissement de décharges en forme d'arc.

Ce générateur peut fournir un courant dont l'intensité moyenne est de l'ordre de 100 mA sous une tension maximum de 2 500 Volts.

## II - LAMPE DE SCHULER FONCTIONNANT EN IMPULSIONS -

La décharge continue, en même temps qu'elle donne, avec une forte intensité, les raies d'arc de l'échantillon déposé dans la cathode, laisse apparaître dans le spectre des bandes parasites de  $C_2$ , CH, CO, dues à des traces de substances organiques (graisse des rodages, etc.).

Le fonctionnement de la lampe en impulsions fait disparaître ces bandes parasites, et a en plus, l'avantage de donner des raies d'états d'excitation élevés.

Paschen (19) le premier a utilisé la cathode creuse fonctionnant en impulsions. Ces impulsions étaient obtenues par la décharge dans la lampe d'une batterie de condensateurs portés à un potentiel élevé. Wittke (37) a utilisé ce montage : il décharge la batterie à intervalles réguliers à travers un éclateur dans l'air, monté en série avec la lampe.

Pour réaliser le fonctionnement en impulsions à partir du générateur précédent, nous avons d'abord été amenés à la modification suivante (25):

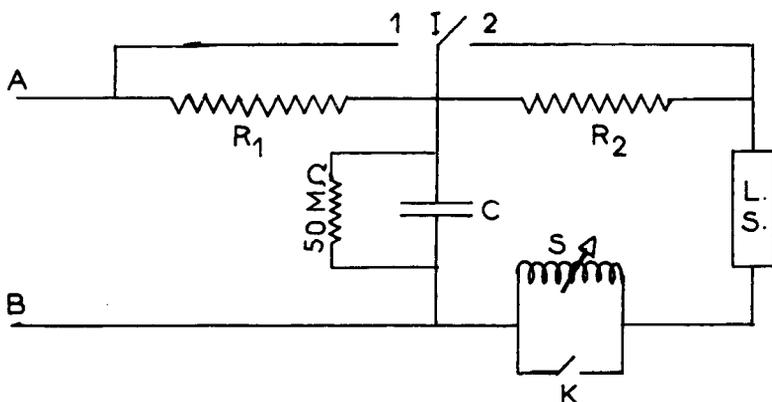


Fig. 4

$R_1$  est une résistance de protection de 2 500 Ohms ;

$R_2$  la résistance de 6 000 Ohms ;

S une self sans fer de 130 spires de 4,5 cm de diamètre enroulée sur 10 cm que l'on peut court-circuiter par K.

L'interrupteur I étant sur 1 on a le fonctionnement en décharge continue sur 2, le fonctionnement en impulsions qui s'obtient facilement si la lampe de Schüler contient de l'air ou de l'oxygène à basse pression, mais plus difficilement si elle contient de l'Argon. C'est pour obliger la lampe à relaxer même en atmosphère d'Argon, que nous avons mis en série avec elle dans le circuit de décharge, un tube à électrodes rempli d'air sous faible pression : initialement, ce tube était le voyant à décharge de l'installation. Ce système présentait le défaut suivant : chaque décharge dans le circuit, surtout si elle était fortement condensée, créait dans le tube auxiliaire une pulvérisation intense d'oxyde d'aluminium ; l'atmosphère du tube s'appauvrisait en oxygène. Les conditions de fonctionnement régulier du tube, fréquence et durée des impulsions, étaient donc

perturbées. Ainsi le système se prêtait mal à des mesures spectroscopiques quantitatives.

- DECHARGE COMMANDEE PAR THYRATRON -

Nous avons donc été amenés à une nouvelle modification (2).

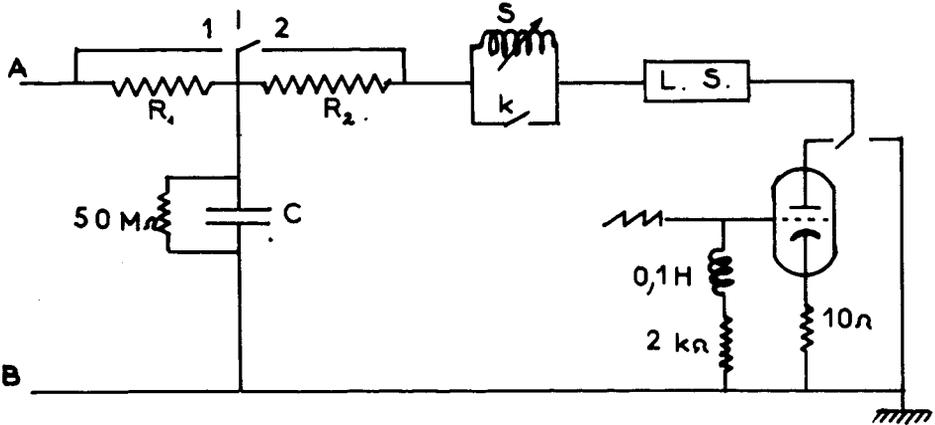


Fig. 5

Nous avons placé en série avec la lampe de Schüller un thyatron à hydrogène T G 200 B dont les particularités sont les suivantes (8) :

- blocage du tube pour une polarité nulle de la grille ;
- temps de réponse court de l'ordre du dixième de microseconde ;
- temps de désionisation faible : quelques microsecondes.

Afin de limiter l'intensité instantanée du courant correspondant au front de l'impulsion, à une certaine d'ampères, nous avons placé en série avec l'ensemble lampe-thyatron, une résistance non bobinée de l'ordre de 10 Ohms.

Le thyatron est à grille positive ; il est bloqué quand la grille est polarisée à zéro. Cette grille est commandée par un générateur d'impulsions qui lui impose des impulsions positives, d'amplitude 200 Volts durant quelques microsecondes à la cadence de 25, 50, 100 impulsions à la seconde, synchronisées par le secteur.

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 la grille, le champ d'anode permet l'ionisation de l'espace grille-anode, et libère un courant intense. Après la décharge du condensateur C qui se trouve pratiquement court-circuité par l'ensemble lampe thyatron, le gaz du tube T G se désionise, et C se recharge.

- GENERATEUR D'IMPULSIONS DE COMMANDE -

Pour commander la grille du T G 200 B nous devons disposer de tops à basse impédance, puisque pour obtenir une bonne reproductibilité de la com-

mande, l'impédance de fuite de grille doit être inférieure à 5 000 Ohms. D'autre part, nous avons vu que ces tops devaient avoir une amplitude de l'ordre de 200 Volts.

- PRINCIPE DU GENERATEUR D'IMPULSIONS (fig. 6) -

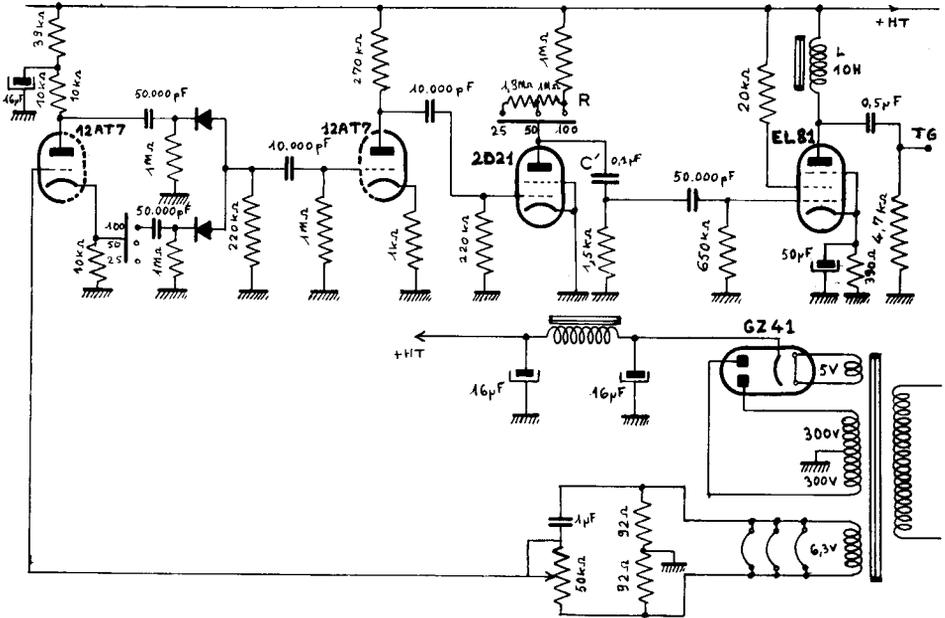


Fig. 6

Ces impulsions sont produites par la rupture brutale du courant dans la self à fer L de 10 Henrys. Cette self se trouve dans le circuit plaque d'une pentode EL 81 qui sert d'interrupteur électronique par blocage brutal de ce tube au moyen d'impulsions négatives appliquées sur sa grille de commande. Cette interruption du courant fait apparaître aux bornes de la self une f.e.m. de self induction -  $L \frac{\Delta i}{\Delta t}$ ;  $\Delta t$  étant très faible (front avant de l'impulsion de blocage),  $\Delta i$  ayant été ajusté, par le réglage de la tension d'écran, à une valeur d'environ 30 mA ; la f.e.m. d'induction est élevée. La sortie se fait par une capacité de liaison et par une résistance de 4,7 Kilo-Ohms.

Cette résistance a un double rôle :

- elle permet d'obtenir pratiquement une impulsion unique (on est en régime oscillatoire très voisin du régime critique). Nous avons vérifié à l'oscilloscope cathodique la stabilité et la reproductibilité de cette impulsion.

- d'autre part elle sert à adapter l'impédance pour l'étage suivant.

Les impulsions à front raide nécessaires au blocage du tube EL 81 sont obtenues à l'aide d'un étage relaxateur à thyatron 2 D 21. Ce thyatron étant bloqué, la capacité C' de 0,1 microfarad se charge à travers la résistance R. On le débloque alors à l'aide d'impulsions appliquées à sa grille. C' ayant atteint

un potentiel suffisant, le gaz devient conducteur et le condensateur se décharge brusquement dans le circuit formé par le 2 D 21 et la résistance de 1,5 K.Ohms. C'est aux bornes de cette résistance qu'apparaît l'impulsion d'amplitude, de forme et de polarité convenables servant au blocage du tube EL 81.

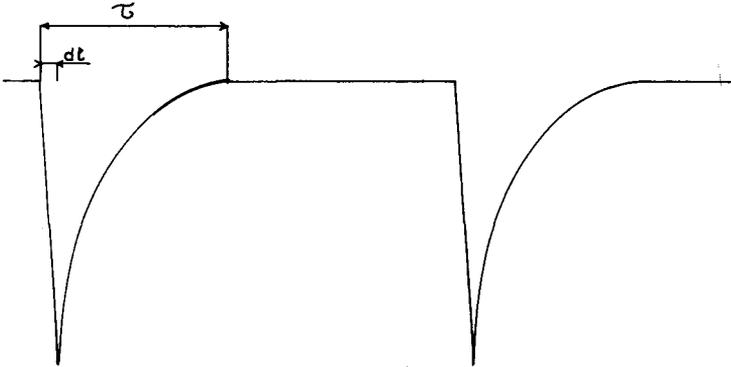


Fig. 7 - Forme des impulsions appliquées à la grille du tube EL 81.  $v$  de l'ordre de 100 Volts ;  $dt$  de l'ordre de quelques microsecondes ;  $\tau$  de l'ordre de 200 microsecondes.

La valeur de la résistance  $R$  a été choisie de telle façon qu'aux fréquences 25 - 50 - 100 l'amplitude des impulsions soit sensiblement la même.

Cet étage relaxateur a été synchronisé aux 3 fréquences précédentes au moyen de signaux produits à partir de la fréquence du réseau et que l'on applique, à travers un étage amplificateur utilisant une demie 12 AT 7, à la grille de commande du thyatron 2 D 21.

Ces signaux sont obtenus à partir d'un étage redresseur composé de 2 diodes à jonction OA 70 qui délivre à sa sortie des signaux à la fréquence 50 ou 100 (fig. 7 bis).

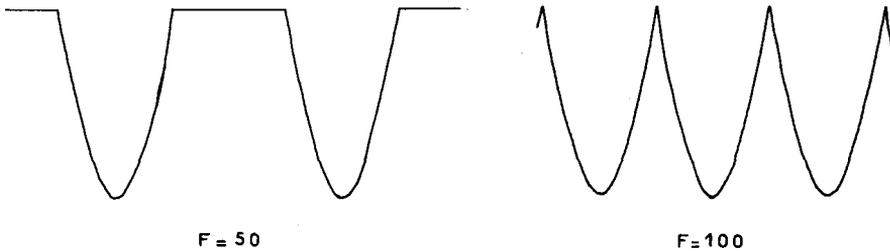


Fig. 7 bis

Pour obtenir la fréquence 25, les signaux de synchronisation sont produits à la fréquence 50 ; mais la valeur de la résistance  $R$  est telle que la tension aux bornes du condensateur de 0,1 microfarad est insuffisante pour produire l'amorçage du thyatron 2 D 21 à chaque impulsion de la fréquence 50. Seule une impulsion sur deux est efficace.

Cet étage redresseur est attaqué à partir d'un étage symétriseur obtenu par une demie 12 AT 7 montée en cathodyne (ce qui permet d'ailleurs d'avoir après le redresseur des signaux à la fréquence 100). Cette demie 12 AT 7 est attaquée par un système déphaseur obtenu de la façon suivante.

On crée un point milieu sur un enroulement secondaire du transformateur à l'aide de 2 résistances faibles (92 Ohms). Le point milieu est à la masse, on obtient ainsi 2 tensions en opposition de phase. A l'une des extrémités de l'enrou-

lement est branché un condensateur de 1 microfarad, à l'autre, une résistance variable (50 000 Ohms). A la sortie on recueille une tension sinusoïdale d'amplitude constante et dont le déphasage par rapport à la tension d'entrée peut varier de 0 à  $\pi$ .

Ce déphaseur permet d'ajuster l'instant de l'impulsion par rapport à la phase du réseau. On obtient ainsi dans le thyatron TG 200 B et dans la lampe de Schüller des impulsions d'amplitude déterminée.

La fréquence variable des impulsions, l'énergie plus ou moins grande mise en jeu au cours de chaque impulsion, nous permettent d'obtenir soit des spectres atomiques, soit des spectres moléculaires. —

### STABILITE DE LA SOURCE

#### ETUDE DE LA STABILITE DE LA LAMPE DE SCHÜLER SOUS SES DIFFERENTS REGIMES ELECTRIQUES -

En vue de l'analyse quantitative à partir de la décharge en cathode creuse, il était nécessaire de s'assurer de la stabilité de la source lumineuse et de mesurer les fluctuations du flux lumineux moyen émis. (Ceci suppose, et nous l'avons vérifié, que dans les mêmes conditions de pression, de régime électrique, un même flux lumineux moyen émis correspond à une même répartition énergétique dans le spectre).

En régime continu, la source étant soumise à un régime électrique stable donne évidemment une décharge stable.

En régime d'impulsions :

1°) Nous avons vu que ces impulsions présentaient une bonne stabilité et nous pouvons estimer que les fluctuations qu'elles introduiraient sont inférieures à 1%.

2°) Nous avons étudié le flux lumineux moyen à l'aide du montage suivant : (fig. 8).

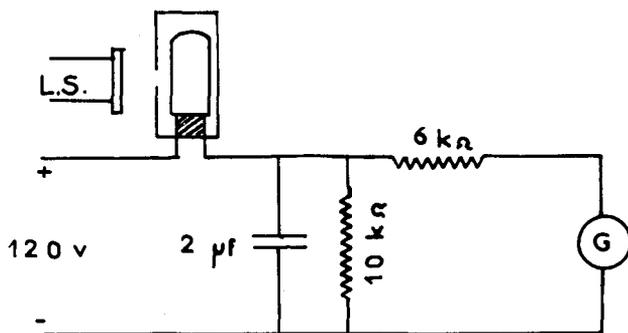


Fig. 8

Le flux lumineux est reçu par une cellule à gaz Philips 3535. Le courant de cellule est mesuré par le galvanomètre G réglé sensiblement au régime critique et ayant pour caractéristiques :

période 12 secondes ;  
sensibilité  $10^{-9}$  Ampères ;  
résistance critique 9 000 Ohms ;  
résistance interne 389 Ohms.

La capacité de 2 microfarads dérive les fluctuations parasites qui peuvent être captées par induction par la ligne. Elle introduit une constante de temps dans l'appareil de mesure mais celle-ci est très faible devant la période du galvanomètre.

Nous avons fait des enregistrements photographiques de la déviation du spot du galvanomètre pendant des durées égales ou supérieures à 30 minutes ; la lampe était alimentée au régime de 25 impulsions par seconde, régime pour lequel les caractéristiques s'écartent le plus du régime de décharge continue. Nous avons obtenu l'enregistrement  $0_1 - 1$  (fig. 9).  $0_1$  désignant le zéro de la déviation. La dérive sur 30 minutes est inférieure à 4 %. Les fluctuations sont elles-mêmes inférieures à 1 %.

Nous avons alors shunté le thyatron T G 200 B par une résistance de 72 000 Ohms et nous avons obtenu l'enregistrement  $0_2 - 2$ . On voit que la dérive est supprimée et que les fluctuations sont fortement réduites. En effet, cette résistance maintient dans la lampe de Schüler une faible ionisation permanente du gaz qui favorise le déclenchement de la décharge au moment de l'impulsion.

Nous avons cependant alors observé dans les spectres l'apparition d'un léger fond continu mais son intensité n'est pas gênante pour les mesures.

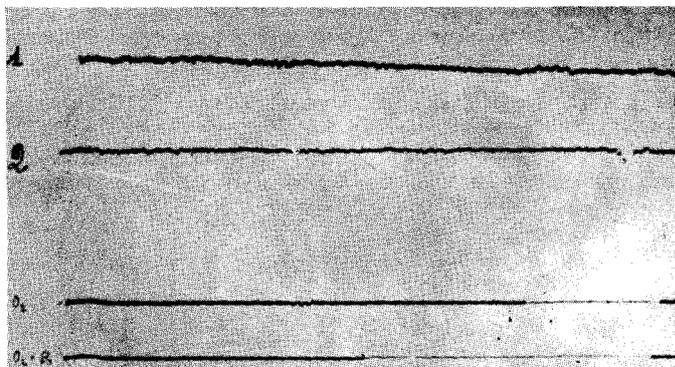


Fig. 9 -  $0_1$  est le zéro de la courbe 1 ;  $0_2 R$  est le zéro de la courbe 2.

## CHAPITRE III

### MÉCANISME DE LA DÉCHARGE

#### ETUDE DE LA DECHARGE EN CATHODE CREUSE (24) -

Little et Von Engel (16) ont utilisé une cathode formée par deux plaques rectangulaires parallèles séparées par une distance réglable  $a$ . Si  $a$  est suffisamment grand, les deux plaques se comportent comme les deux moitiés d'une cathode ordinaire ; mais si  $a$  diminue les deux lumières négatives se confondent en même temps que l'espace obscur de Crookes se resserre et que les propriétés électriques et optiques de la cathode sont modifiées.

La chute de potentiel cathodique reste sensiblement constante quand les plaques se rapprochent mais la densité de courant et l'intensité lumineuse dans la lumière négative sont considérablement augmentées.

Les mesures de Little et Von Engel ont montré que le champ électrique dans l'azote décroît linéairement à l'intérieur de l'espace obscur de Crookes avec la distance à la paroi de la cathode.

Ce champ est pratiquement nul dans la lumière négative qui constitue un volume équipotentiel (33). Si on augmente la chute de potentiel, la décroissance du champ est plus rapide et l'espace obscur diminue ; le champ à la surface de la cathode sera par suite beaucoup plus intense.

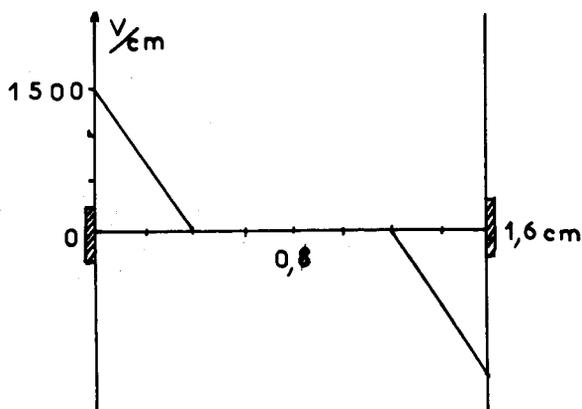


Fig. 10

On peut interpréter le phénomène de cathode creuse de la façon suivante :

La chute de potentiel cathodique  $V$  dans l'espace obscur de Crookes, lance à grande vitesse vers la cathode les ions positifs. Sous l'action de ce bombardement la cathode émet des électrons qui sont lancés normalement à la surface et accélérés par  $V$ . Leur vitesse est d'abord trop grande pour produire une ionisation intense ; les chocs ralentissent ces électrons qui créent une forte ionisation dans la lumière négative.

Certains électrons parviennent cependant sans perte d'énergie, de l'autre côté de la lumière négative dans l'espace obscur. Ils se comportent alors comme des électrons secondaires créant une charge d'espace qui diminue la charge d'espace positive initiale (31).

Si  $\rho$  est la densité électrique totale,  $E$  le champ,  $x$  l'abscisse, l'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{dE}{dx} = 4 \pi \rho \quad (\text{uescgs})$$

Si  $\frac{dE}{dx}$  est faible, par suite de la diminution de  $\rho$ , le champ reste plus longtemps voisin de zéro au voisinage de la lumière négative. L'effet de cathode creuse restreint l'espace obscur de Crookes et élargit le domaine de la lumière négative.

La chute de potentiel cathodique reste sensiblement la même mais se produit dans un espace obscur plus étroit ; appelons  $d$  la limite de l'espace obscur. Nous savons que :

$$E = k (x - d) = - \frac{dV}{dx}$$

On aura pour la chute de potentiel cathodique :

$$V_d = \frac{1}{2} k d^2$$

Quand la distance a des plaques diminue, si  $d$  est plus petit et  $V$  constant,  $k$  sera plus grand ; le champ au voisinage de la cathode creuse sera plus intense que pour une cathode normale. Les ions positifs perdent leur énergie cinétique au cours des chocs contre les atomes du gaz ; seuls ceux qui seront séparés de la cathode par une distance inférieure au libre parcours moyen bombarderont efficacement la surface cathodique et lui arracheront des électrons ; ce mécanisme sera favorisé par le champ particulièrement intense au voisinage immédiat de la cathode creuse.

Puisque  $\frac{dE}{dx} = k$  et que  $k$  sera plus grand, nous aurons dans l'espace obscur de Crookes une charge spatiale positive  $\rho$  plus grande au voisinage de la cathode.

Toute substance déposée sur la cathode subit le bombardement des ions positifs et est soumise à une forte pulvérisation cathodique. Ses atomes ou ses molécules atteignent la lumière négative et y sont excités, soit par des chocs de première espèce dus aux électrons, soit par transfert d'énergie au cours d'une collision avec des atomes excités métastables du gaz rare (chocs de 2ème espèce). Nous étudierons cette partie plus en détail dans l'analyse des spectres.

## CHAPITRE IV

### CARACTÉRISTIQUES DE FONCTIONNEMENT D'UNE LAMPE A CATHODE CREUSE

Dans une étude préliminaire (1) nous avons vérifié qu'une lampe à cathode creuse ne donnait de résultats cohérents et reproductibles que lorsqu'elle avait travaillé pendant un certain temps (de l'ordre d'une heure) avec une décharge concentrée dans le trou cathodique et à la plus haute tension possible ; le gaz de remplissage est alors de l'argon car il donne une pulvérisation très importante de la surface de la cathode.

Nous avons alors étudié les caractéristiques de fonctionnement de la lampe (26 et 27) en décharge continue.

Si nous appelons :

I le courant continu dans la lampe,

V la tension aux bornes de la lampe,

V' la tension continue à la sortie de la boîte d'alimentation.

V' dépend de I (34).

Nous pouvons écrire, pour un domaine relativement large de l'intensité :

$$V' = V_0 - rI$$

$V_0$  et  $r$  étant 2 constantes caractérisant l'installation ;

V est une fonction de I et de la pression p du gaz.

Si R est la valeur de la résistance mise en série avec la lampe pour éviter des décharges en forme d'arc, nous aurons :

$$V = V' - RI = V_0 - (r + R) I.$$

Pour une valeur de R donnée et une pression p variable, le diagramme  $V = f(I)$  donne un réseau de droites concourant au point  $I = 0$  ;  $V = V_0$ .

Nous pouvons aussi tracer le réseau des courbes isobares (p = Constante et R variable) dans le domaine de pression où la décharge reste rassemblée.

Ces caractéristiques ont été tracées pour l'Hélium, l'Argon et l'air. Notons que s'il est aisé de maintenir la pression d'Hélium ou d'Argon constante au cours de la décharge, il est beaucoup plus difficile de maintenir celle de l'air ; en effet, l'oxygène s'associe à l'Aluminium pulvérisé au cours de la décharge et

donne de l'alumine. Heureusement, cette pulvérisation n'est pas trop importante en décharge continue car l'Aluminium ne subit pas facilement la pulvérisation cathodique. Il n'en est pas de même en décharge condensée.

#### - CARACTERISTIQUES POUR L'HELIUM -

La figure 11 donne le réseau des droites expérimentales représentées par la fonction :

$$V = V_0 - (r + R) I$$

Ces droites forment un faisceau qui converge au point  $I = 0$  ;  $V_0 = 2500$  Volts. On a alors  $r = 21400 \Omega$ .

Elle montre aussi que les isobares forment un réseau de droites sensiblement parallèles.

La figure 12 représente la courbe  $V = f(p)$  pour  $I = 50$  mA. (Pour toutes les courbes, les valeurs donnant les pressions sont exprimées en mm de Hg).

L'allure de la courbe  $V = f(p)$  change brusquement pour  $p = 2,47$  mm. D'après la formule de Clausius, le libre parcours de l'électron, pour cette pression, est de 0,43 mm. La différence de potentiel aux bornes de la lampe est de 380 V. et correspond presque entièrement à la chute de potentiel cathodique. La largeur de l'espace obscur à cette pression et pour ce courant est de 0,36 mm, valeur que nous mesurons de la façon suivante :

Nous photographions, à travers la fenêtre de quartz, la décharge dans la cathode creuse (photographie prise au grandissement 1). Le tirage sur papier se faisant au grandissement 10, nous en déduisons la largeur de l'espace obscur, la dimension de référence étant le diamètre du trou cathodique.

La pression de transition ne semble pas dépendre de l'intensité du courant alors que la largeur de l'espace obscur en dépend. De sorte que le paramètre qui intervient paraît être la chute totale de potentiel cathodique et non le champ qui accélère l'électron entre 2 chocs. Si nous appelons  $l$  la largeur de l'espace obscur, nous obtenons pour la pression de 2,47 mm et pour différents régimes les valeurs suivantes :

I	40	50	60	en mA
V	370	380	390	en V
l	0,50	0,36	0,27	en mm

L'effet de cathode creuse a été interprété par le mécanisme suivant : les électrons émis par la cathode sont accélérés par la chute de potentiel cathodique. Ils traversent la lumière négative pénètrent dans l'espace obscur diamétralement opposé et sont renvoyés une 2ème fois à travers la lumière négative. Au-dessous de la pression de 2,47 mm on peut concevoir que le nombre de chocs étant suffisamment réduit, le processus se répète à nouveau ce qui accroît l'effet de cathode creuse et donne par suite une variation moins rapide du potentiel quand la pression diminue ; on explique ainsi la brisure de la courbe  $V = f(p)$  à intensité constante.

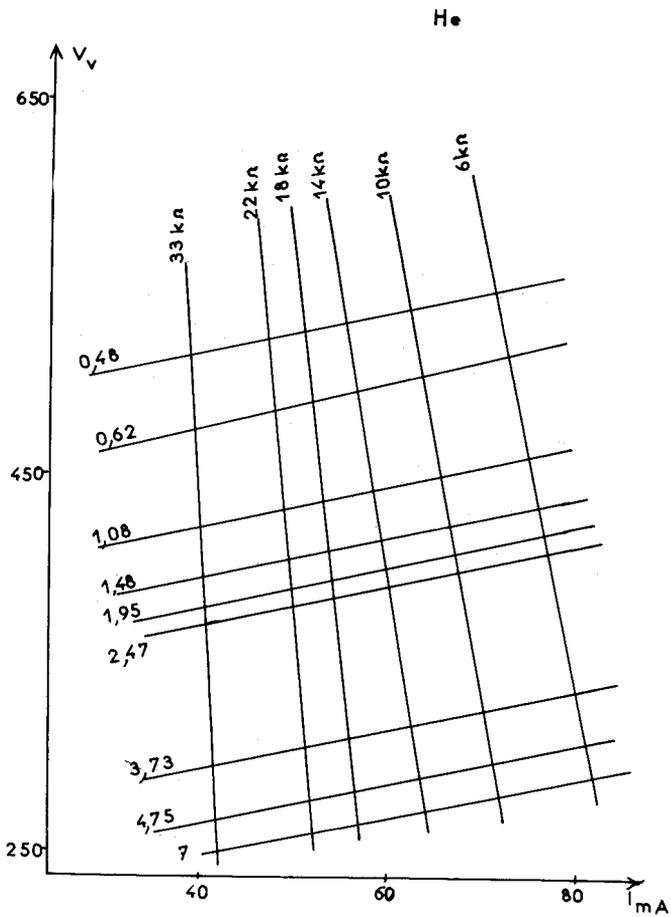


Fig. 11

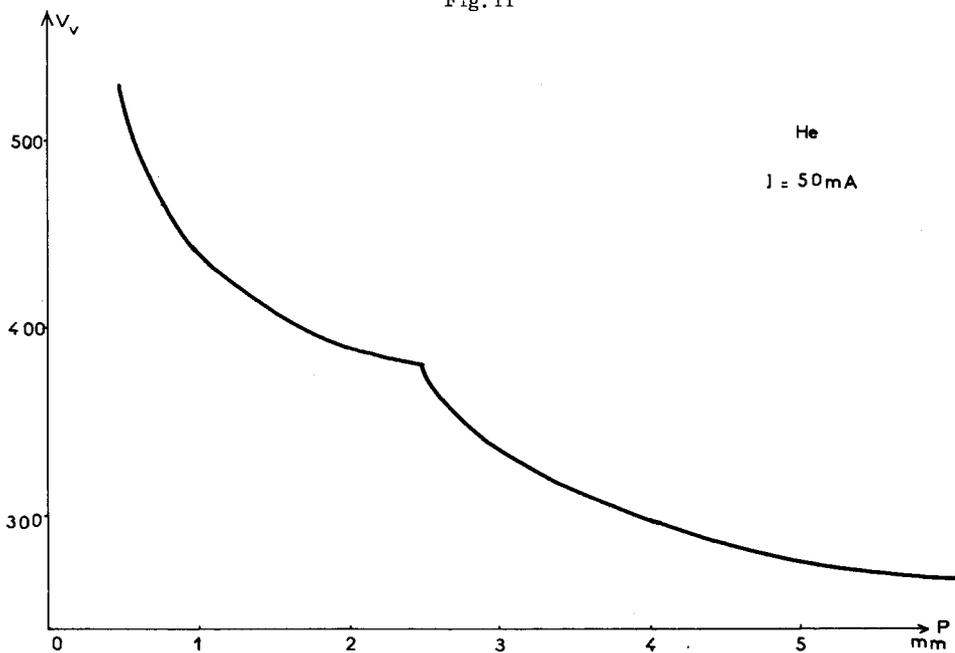


Fig. 12

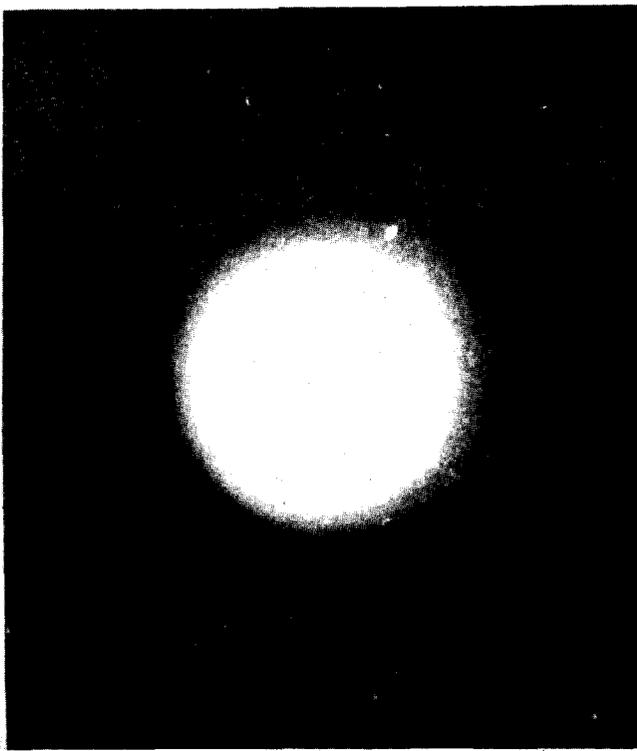


Fig. 13 - Image de la concentration dans le trou cathodique. Atmosphère Hélium  $p = 2,5$  mm  
 $V = 350$  V.  $I = 50$  mA.

#### - CARACTERISTIQUES POUR L'ARGON -

La figure 14 montre :

1°) que pour les différentes valeurs de  $R$  on obtient un faisceau de droites convergeant au point  $I = 0$  ;  $V_0 = 2500$  V.

D'autre part  $r = 22500 \Omega$ .

2°) que les isobares ne sont plus des droites parallèles ; leur pente augmente quand  $p$  décroît. Pour les pressions  $0,23$  mm et  $0,28$  mm la concentration cathodique cesse pour les valeurs de la résistance  $R$  supérieures à  $22000 \Omega$ .

La figure 15 représente la courbe  $V = f(p)$  pour  $I = 50$  mA.

Nous n'avons pas observé de brisure comme pour l'Hélium. Pour la plus forte pression de fonctionnement, ( $p = 0,7$  mm), correspondant à l'allumage de la lampe, le libre parcours moyen de l'électron est  $0,54$  mm. La différence de potentiel aux bornes de la lampe est de  $280$  Volts ; la largeur de la gaine cathodique est de  $0,6$  mm.

On peut supposer qu'avec l'Argon, on n'observe que la 2ème partie de la courbe qui correspond aux pressions basses.

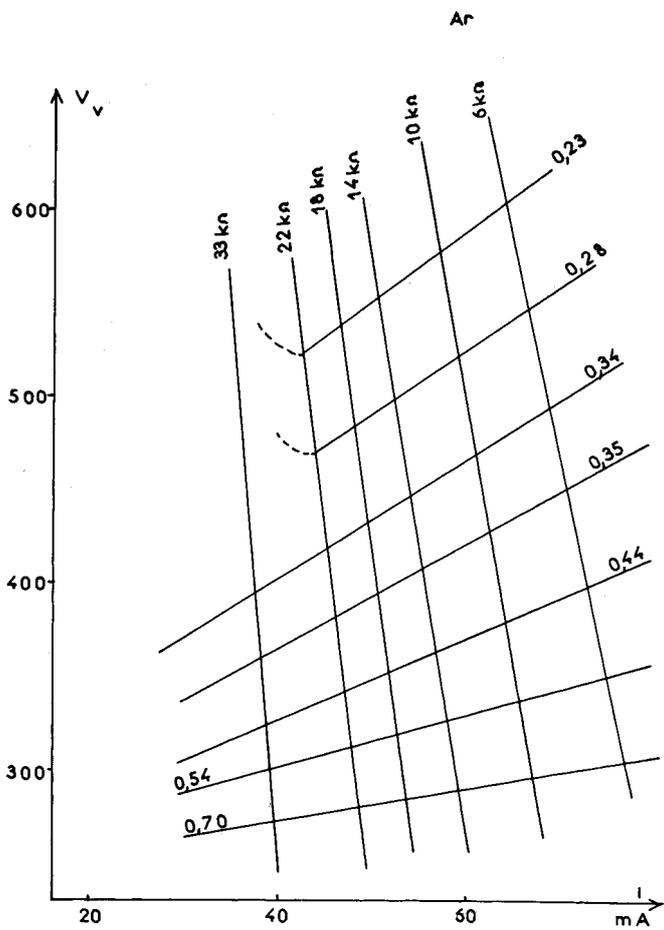


Fig. 14

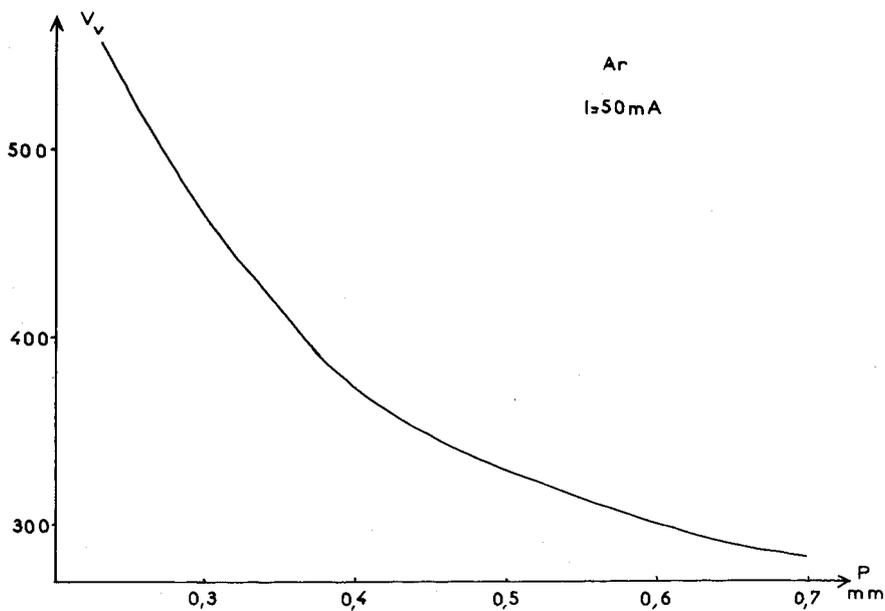


Fig. 15

- CARACTERISTIQUES POUR L'AIR -

La figure 16 montre que les droites  $R = Cte$  et  $p$  variable forment un faisceau concourant au point  $I = 0$  ;  $V_0 = 2570$  V.

On a  $r = 23\ 000\ \Omega$ .

Les isobares pour les pressions comprises entre 0,928 mm et 0,44 mm sont des droites à peu près parallèles. Cette remarque reste valable jusqu'à une pression d'environ 0,3 mm. Pour des pressions inférieures à cette dernière valeur, les différentes isobares sont très voisines les unes des autres et leur pente change notablement.

La figure 17 représente la courbe  $V = f(p)$  pour  $I = 50$  mA. Nous obtenons une brisure pour  $p = 0,3$  mm ce qui correspond à un libre parcours moyen de l'électron de 1,22 mm dans le cas de l'Azote et de 1,3 mm dans celui de l'Oxygène. La différence de potentiel aux bornes de la lampe est alors de 560 V. Le fait que cette brisure ait lieu pour une pression assez basse et une tension relativement élevée peut s'expliquer par la présence de l'Oxygène qui tend à fixer l'électron libre pour donner des ions négatifs. Ce mécanisme correspondrait à un établissement plus difficile du 2ème régime de fonctionnement d'où la nécessité d'atteindre des pressions plus basses.

REMARQUE -

Une étude systématique de ces phénomènes pour différents gaz et différents diamètres de trou cathodique permettra seule de vérifier notre hypothèse sur le fonctionnement de la décharge.

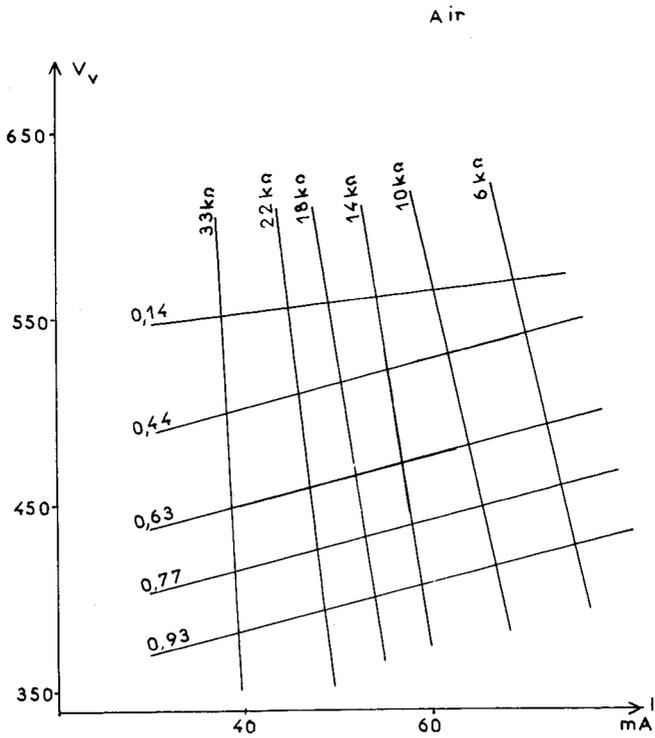


Fig. 16

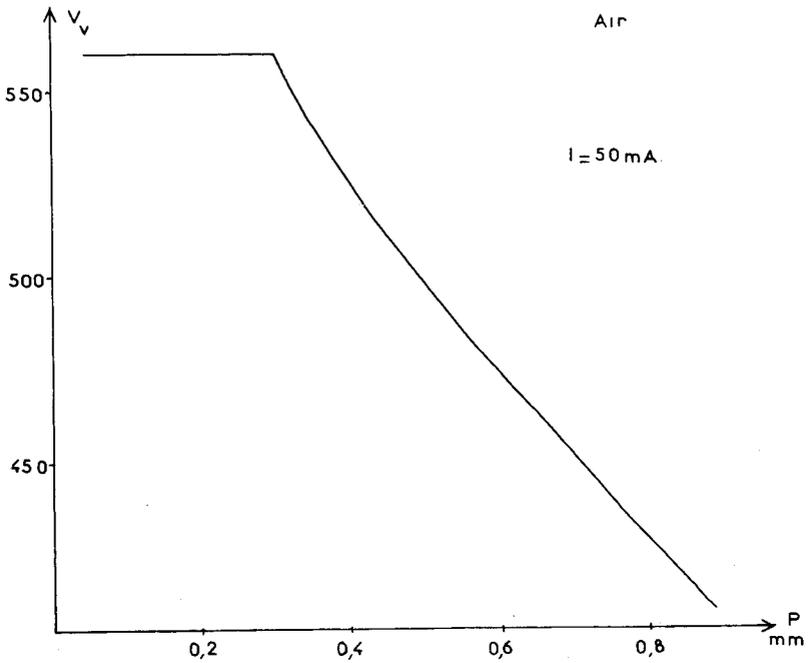


Fig. 17

## CHAPITRE V

### ÉTUDE DES SPECTRES NIVEAUX D'EXCITATION OBTENUS EN IMPULSIONS

Ayant analysé le fonctionnement de la décharge en cathode creuse, nous avons étudié l'influence, sur l'aspect du spectre, des différents types de décharge. Pour ces spectres, nous avons utilisé d'abord un spectrographe Féry à optique de quartz des Ets Beaudouin, puis le spectrographe Quartz médium E. 498 de Hilger qui peut être équipé d'un châssis porte-plaque, d'un châssis porte-film, ou d'une cellule IP21 dont la fente d'admission balaie régulièrement le plan du spectre. La réponse de la cellule est reçue par un millivoltmètre enregistreur Honeywell (Brown Electronik) qui donne une déviation de toute l'échelle pour 10 mV.

Nous reproduisons un certain nombre de spectres. Pour chacun d'eux, les conditions d'excitation comportent : soit des décharges continues, soit des impulsions avec ou sans self.

Le premier spectre (fig. 18) montre que lorsque la cathode n'est pas parfaitement propre, les impuretés qui s'y trouvaient salissent le spectre ou en modifient l'aspect. Nous y voyons de fortes bandes de  $C_2$  dues à des impuretés organiques qui proviennent par exemple de traces de graisse à vide. Nous avons vu qu'il suffisait de faire travailler la cathode en atmosphère d'Argon pendant un certain temps pour que ces bandes parasites disparaissent. Nous remarquons encore que la source en impulsions donne immédiatement un spectre propre et enfin que l'introduction de la self sur le circuit de décharge donne un spectre à peu près semblable à celui obtenu en décharge continue.

Les spectres suivants nous montrent l'influence de la décharge en impulsions avec ou sans self sur les raies d'arc ou d'étincelle du métal qui constitue la cathode, du gaz de remplissage de la lampe de Schüller, et de l'échantillon placé dans la cathode.

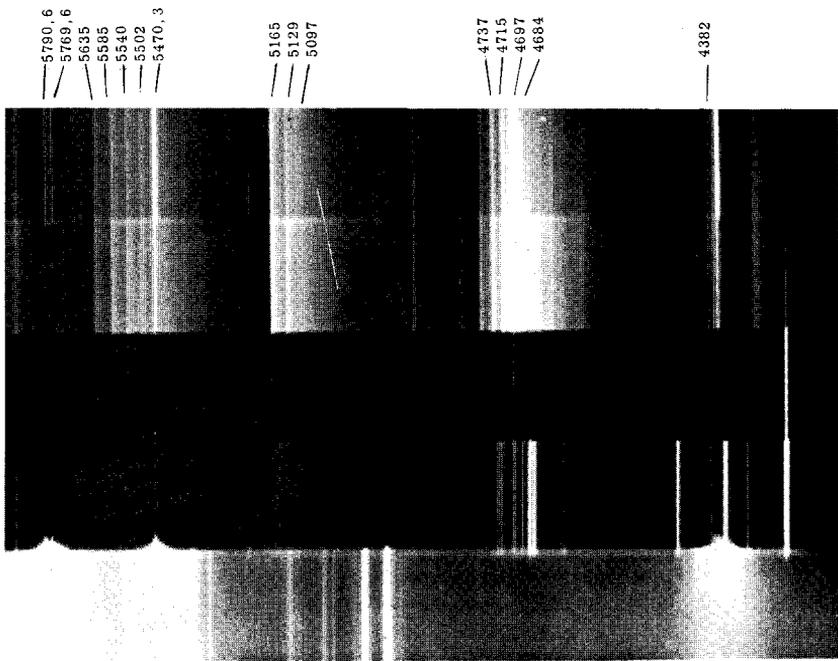
Pour tous ces spectres et pour les différents éléments, nous adopterons les notations suivantes :

Ex. pour l'Argon :

$A_1$  pour les raies d'arc de l'Argon correspondant à l'excitation de l'atome neutre.

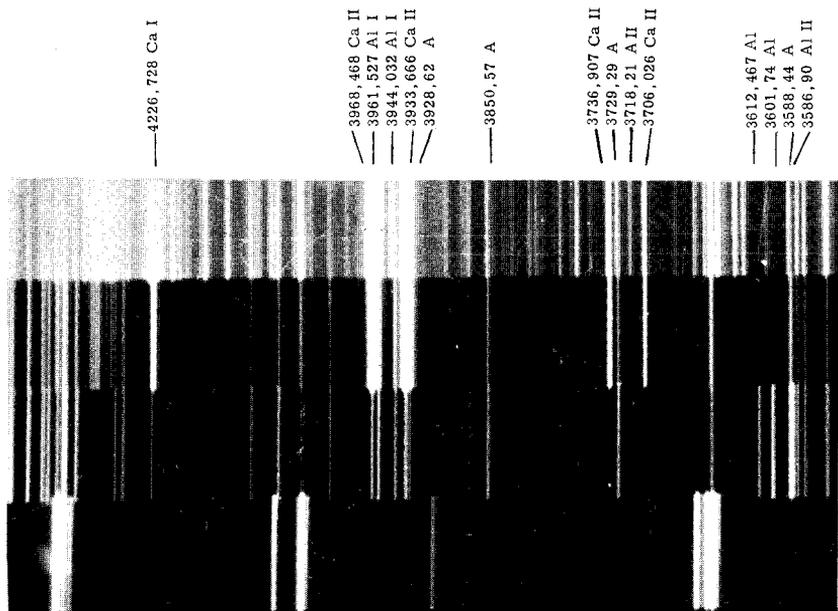
$A_{11}$  pour les raies d'étincelle du premier ordre correspondant à l'excitation de l'atome d'argon une fois ionisé.

A pour les raies de l'argon correspondant à un état d'excitation qui n'est pas défini.



0 1 2 3 4

Fig. 18 - Cathode de cuivre - atmosphère d'oxygène. Impuretés organiques.  
 4 : décharge continue ; 3 : décharge en impulsions avec self ; 2 et 1 : impulsions sans self ; 0 : spectre de comparaison mercure - Bandes C<sub>2</sub> dans 3 et 4.



1 2 3 4

Fig. 19 - Cathode : aluminium chargé de calcium - atmosphère d'argon.  
 4 : décharge continue ; 3 : impulsions avec self ; 2 : impulsions sans self ; 1 : spectre du mercure.

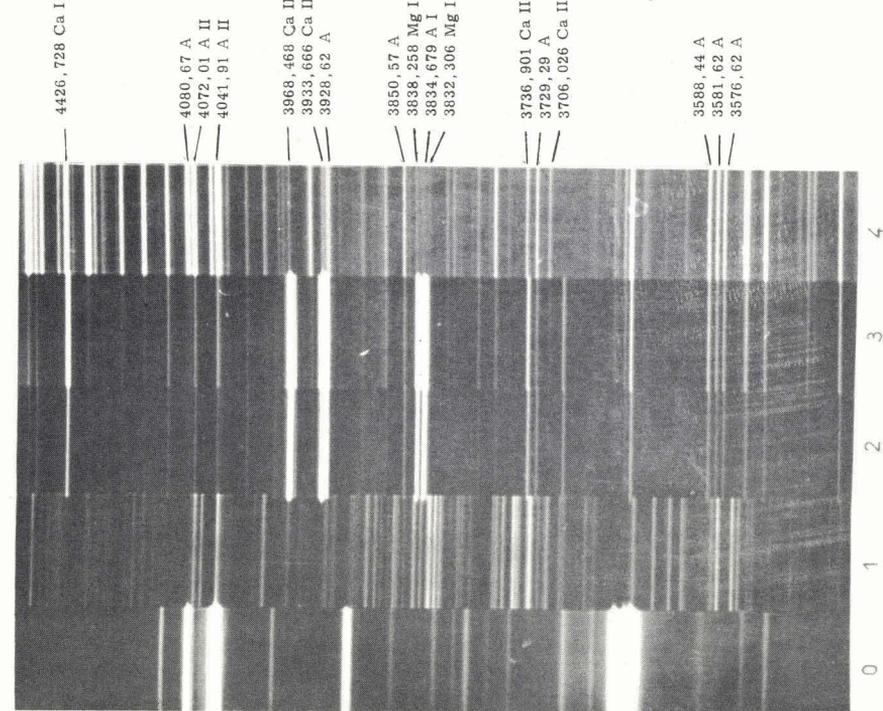


Fig. 20 - Cathode - Magnésium chargé de calcium. Atmosphère d'argon.  
 0-1 : spectres de comparaison Hg et Fe ; 4 : décharge continue ; 3 : im-  
 pulsions avec self ; 2 : impulsions sans self.

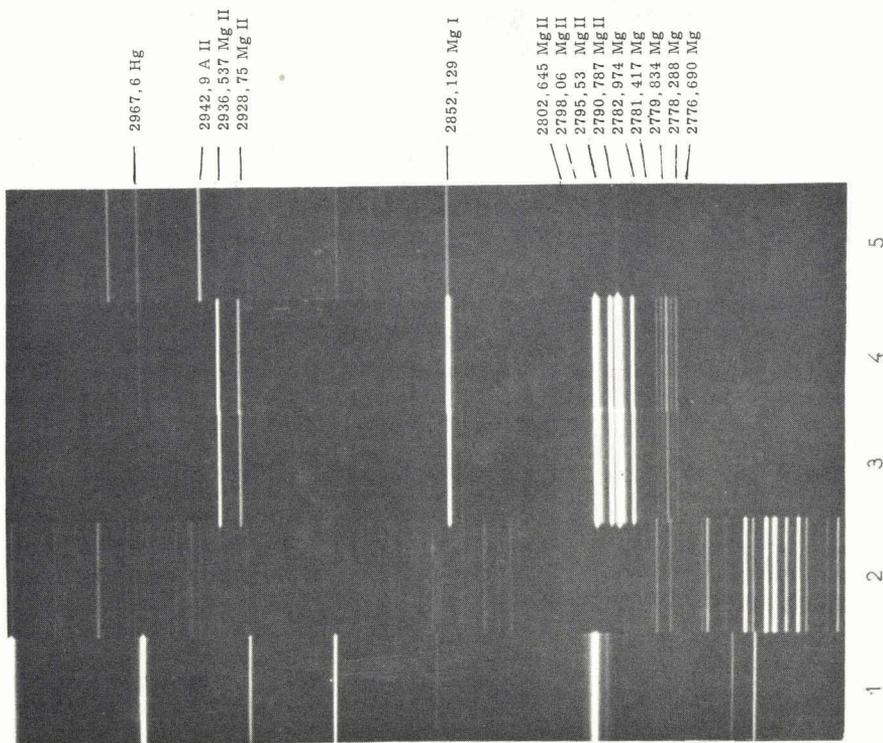


Fig. 21 - Cathode magnésium - Atmosphère d'argon.  
 1 et 2 : spectres de comparaison Hg et Fe ; 5 : décharge continue ; 4 : im-  
 pulsions avec self ; 3 : impulsions sans self.

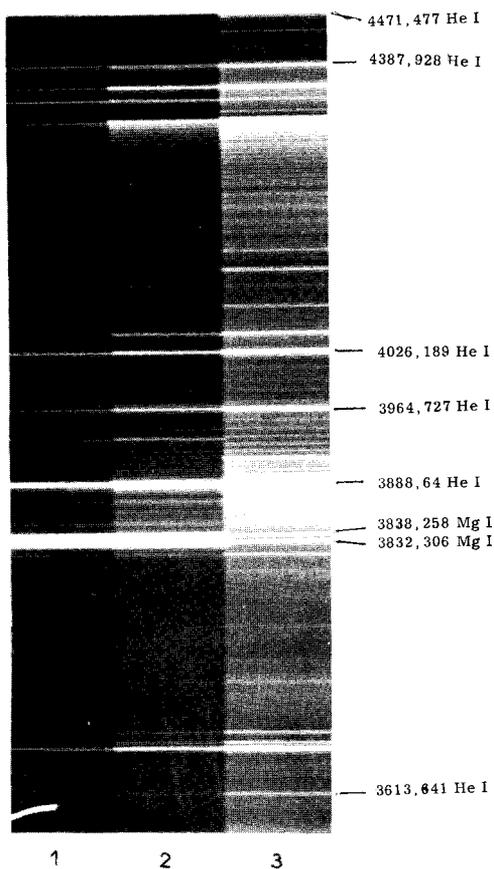


Fig. 22 - Cathode magnésium : atmosphère d'hélium.  
 3 : décharge continue ; 2 : impulsions avec self ; 1 : impulsions sans self.

Les niveaux d'excitation obtenus et les énergies correspondantes sont reportés dans le tableau suivant.

Tableau I

ARGON	$\lambda$	TRANSITION	NIVEAU SUPERIEUR
	4345,2	$4^1P_1^0 - 5^3P_2$	14,68 e. v.
	4335,3	$4^1P_1^0 - 5^3P_1$	14,69
	4333,6	$4^1P_1^0 - 5^3P_0$	14,69
	4200,7	$4^3P_2^0 - 5^3D_3$	14,50
	4191,0	$4^3P_0^0 - 5^3P_2$	14,68
	4181,9	$4^3P_0^0 - 5^3P_1$	14,69
	4158,5	$4^3P_2^0 - 5^3D_2$	14,53

Pour les valeurs données relatives aux différents niveaux nous avons pris pour origine le niveau fondamental de l'Atome neutre.

Le niveau le plus bas pour  $A_{11}$  est  ${}^2P_{3/2}$  qui est à 15,76 e.v. au-dessus de l'état fondamental.

$$A_1 \quad V_i = 15,76 \text{ e.v.}$$

$$A_{11} \quad V_i = 43,25 \text{ e.v.}$$

Tableau II

He	$\lambda$	TRANSITION	NIVEAU SUPERIEUR
He I	4471,7	$2 p^3P_0 - 4 d^3D$	23,61 e.v.
	4387,9	$2 p^1P - 5 d^1D_2$	23,92
	4143,8	$2 p^1P - 6 d^1D_2$	24,08
	4026,2	$2 p^3P_2 - 5 d^3D$	23,92
	3964,7	$2 s^1S - 4 p^1P_1$	23,61
	3888,6	$2 s^3S - 3 p^3P$	22,88
	3613,6	$2 s^1S - 5 p^1P_1$	23,92
$V_i = 24,46 \text{ e.v.}$			

Tableau III

Al	$\lambda$	TRANSITION	NIVEAU SUPERIEUR	GAZ DE REMPLISSAGE
Al I	3961,5	$3^2P_{3/2} - 4^2S_{1/2}$	3,13 e.v.	Argon
	3944,0	$3^2P_{1/2} - 4^2S_{1/2}$	3,13	id.
	3092,8	$3^2P_{3/2} - 3^2D_{3/2}$	4,01	id.
	3092,7	$3^2P_{3/2} - 3^2D_{5/2}$	4,01	id.
	3082,2	$3^2P_{1/2} - 3^2D$	4,01	id.
Al II	2816,2	$3^1P_0 - 4^1S$	17,79	Argon
Al I	$V_i = 5,97 \text{ e.v.}$		Al II	$V_i = 24,80 \text{ e.v.,}$

Tableau IV

Ca	$\lambda$	TRANSITION	NIVEAU SUPERIEUR	GAZ DE REMPLISSAGE
Ca I	4226,7	$4^1S - 4^1P^0$	2,93 e.v.	Argon
	3973,7	$4^3P_2 - 6^3S$	5,02	id.
	3957,1	$4^3P_1 - 6^3S$	5,02	id.
	3948,9	$4^3P_0 - 6^3S$	5,02	id.
	3948,8	$3^3D_3 - 6^3F_2^0$	5,72	id.
Ca I $V_i = 6,11 \text{ e.v.}$				

Tableau V

Ca II	$\lambda$	TRANSITION	NIVEAU SUPERIEUR	GAZ DE REMPLISSAGE
Ca II	3968,5	$4^2S - 4^2P_{1/2}$	9,23 e.v.	Argon
	3933,7	$4^2S - 4^2P_{3/2}$	9,26	id.
	3736,9	$4^2P_{3/2} - 5^2S$	12,57	id.
	3706,0	$4^2P_{1/2} - 5^2S$	12,57	id.
	3179,3	$4^2P_{3/2} - 4^2D_{5/2}$	13,16	id.
	3158,9	$4^2P_{1/2} - 4^2D_{3/2}$	13,16	
Ca II		$V_i = 17,98$ e.v.		

Tableau VI

Mg	$\lambda$	TRANSITION	NIVEAU SUPERIEUR	GAZ DE REMPLISSAGE
Mg I	3838,3	$3^3P_2 - 3^3D_1$	5,94 e.v.	A He
	3838,3	$3^3P_2 - 3^3D_2$	5,94	A He
	3838,3	$3^3P_2 - 3^3D_3$	5,94	A He
	3832,3	$3^3P_1 - 3^3D_1$	5,94	A He
	3832,3	$3^3P_1 - 3^3D_2$	5,94	A He
Mg II	4481,1	$3^2D - 4^2F$	19,27	A He
	2936,5	$3^2P_{3/2} - 4^2S$	16,29	A He
	2928,6	$3^2P_{1/2} - 4^2S$	16,29	A He
	2802,7	$3^2S - 3^2P_{1/2}$	12,06	A He
	2798,0	$3^2P_{3/2} - 3^2D$	16,50	A He
	2795,5	$3^2S - 3^2P_{3/2}$	12,07	A He
	2790,8	$3^2P_{1/2} - 3^2D$	16,50	A He
Mg I	$V_i = 7,64$ e.v.		Mg II	$V_i = 22,67$ e.v.

L'étude des spectres permet d'avoir quelques précisions supplémentaires sur le mécanisme de la décharge en cathode creuse.

Nous remarquons que lorsque la lampe travaille en atmosphère d'Argon les niveaux d'excitation restent tous voisins du niveau le plus bas de A II c'est-à-dire du niveau  $^2P_{3/2}$  qui est à 15,76 e.v. au-dessus de l'état fondamental de l'atome neutre. Ainsi nous avons obtenu en atmosphère d'Argon :

a) Pour A I : 14,69 e.v. pour la presque totalité des raies analysées dans le tableau.

- b) Pour Ca II : 13,16 e.v.       $\lambda = 3158,9 \text{ \AA}$   
 c) Pour Al II : 17,79 e.v.       $\lambda = 2816,2 \text{ \AA}$   
 d) Pour Mg II : 16,50 e.v.       $\lambda = 2793,0 \text{ \AA}$        $\lambda = 2790,8 \text{ \AA}$ .

Lorsque la lampe travaille en atmosphère d'Hélium, dont le potentiel d'ionisation est de 24,46 e.v. nous avons pu obtenir des excitations plus fortes, par exemple une excitation de 19,27 e.v. pour la raie 4481,1 Å de Mg II.

Nous remarquons encore que lorsque les raies des métaux qui forment la cathode ou représentent l'échantillon déposé sur la cathode se renforcent, les raies du gaz de remplissage s'affaiblissent ou même disparaissent. Ceci laisse supposer que l'excitation de Al, Ca, Mg est due à des chocs de seconde espèce, cette excitation par chocs de 2ème espèce se faisant vraisemblablement par les états métastables des gaz de remplissage. Ces états métastables sont respectivement :

Pour l'Argon :

A I  $3^3P_2$       auquel correspond une énergie de 11,49 e.v.      et

A II  $3 d^4D_{7/2}$       "      "      "      "      "      27,39 e.v.

Pour l'Hélium :

I s  $2 s^3S_1$       "      "      "      "      "      19,77 e.v.

Il semble d'après l'observation des spectres, qu'en atmosphère d'Argon l'excitation par chocs de 2ème espèce soit imputable en partie aux ions, tandis qu'en atmosphère d'Hélium il suffirait d'obtenir l'état métastable du gaz.

#### SPECTRES CORRESPONDANT AUX DECHARGES CONTINUES -

Nous voyons que dans ces spectres les raies qui apparaissent comme les plus intenses sont celles du gaz de remplissage de la lampe Al, A II, He I. Certaines raies de l'élément d'apport Ca I, Ca II ont aussi une forte intensité tandis que les raies de Mg I et Mg II sont faibles. Dans ce genre de décharge les raies d'arc et d'étincelle du gaz apparaîtront toujours d'une manière intense tandis que les raies du magnésium apparaissent faiblement par rapport à celles de l'aluminium. Ceci semble dû au fait que la pulvérisation de Mg est plus difficile encore que celle de Al et que l'énergie nécessaire pour obtenir les niveaux excités de Mg est en général supérieure à celle qu'il faut pour obtenir ceux de Al.

Nous noterons enfin que le fond continu est intense et qu'il limite la possibilité de l'emploi de la décharge continue pour l'analyse de faibles teneurs dans un échantillon.

#### SPECTRES CORRESPONDANT AUX DECHARGES EN IMPULSIONS AVEC SELF -

En plus de l'avantage déjà signalé de faire disparaître les bandes parasites (seules subsistent les bandes de l'impureté  $N_2$  pour nos spectres en atmosphère d'Hélium (fig. 22) ce qui ici est normal car les conditions optima d'obtention de ces bandes sont réalisées (20), les raies du gaz de remplissage disparaissent (Ex. 4080,67 Argon fig. 20) ou sont fortement affaiblies (Ex. Argon 3850,57 Å fig. 20 - He 3613,6 Å fig. 22).

Les raies de l'échantillon placé dans la cathode ont une intensité maximum (ex. raies de Ca I et Ca II  $\lambda = 3968,5 \text{ \AA} - 3933,7 \text{ \AA}$  fig. 19 et 20), (raies de Mg I et Mg II  $\lambda = 2852,2 \text{ \AA} - 2802,6 \text{ \AA}$  fig. 21).

## SPECTRES CORRESPONDANT AUX DECHARGES EN IMPULSIONS SANS SELF -

En ce qui concerne les gaz de remplissage les raies se sont encore affaiblies : les raies d'argon ont pratiquement disparu (fig. 19-20-21) tandis que les raies d'hélium sont nettement plus faibles (fig. 22). Il en est de même de l'échantillon à étudier (fig. 19) : la raie 3706,026 Ca II a disparu tandis que la raie 3968,468 Ca II s'est affaiblie. Par contre nous assistons à un renforcement des raies du métal massif qui constitue la cathode (fig. 20 Mg I 3838,258 - 3832,306 et fig. 21 Mg II raies dans la région des 2800 Å) ou même à l'apparition de certaines raies de ce métal : ces raies nouvelles étant (fig. 19) : Al = 3612,467 - 3601,74.

Ce phénomène peut s'expliquer d'abord par le fait que la pulvérisation dans ce genre de décharge est plus énergique. En effet au Congrès d'Amsterdam (Mai 1956) le Professeur Kaiser (14) a signalé que la masse de métal pulvérisée sur une cathode ne dépend pas pratiquement de la brutalité de la décharge. Ainsi, quelle que soit la durée de l'impulsion, avec ou sans self, nous vaporisons toujours la même quantité totale d'aluminium ou de magnésium ; donc lorsque les impulsions sont très brèves, la densité de vapeur d'aluminium ou de magnésium dans la cathode est très grande. On verra alors rétrograder les autres spectres et se renforcer les raies du métal qui compose la cathode. Mais ce phénomène de pulvérisation instantanée intense n'est pas uniquement dû à la brièveté de l'impulsion et dépend aussi de la masse des ions ; les ions lourds comme l'Argon provoquent une pulvérisation plus énergique. On peut ainsi obtenir les raies de Al 3612,467 - 3601,74.

Cependant comme nous n'avons pas trouvé dans les travaux relatifs à l'Aluminium quel était l'état d'excitation de ces raies, nous pouvions supposer que ces raies correspondaient soit à un état d'excitation élevé de Al II, soit à un état supérieur à Al II et qu'alors intervenait aussi le potentiel d'ionisation du gaz employé. Pour vérifier cette hypothèse nous avons refait l'expérience en atmosphère d'Hélium. Ce gaz étant plus léger que l'Argon, la pulvérisation et l'intensité des raies sont plus faibles. Etant donné que pour He :  $V_i = 24,46$  e.v. alors que pour Al :  $V_i = 15,76$  e.v. nous avons vu apparaître les raies Al 3612,467 - 3601,74, déjà dans la décharge avec self, et se renforcer comme précédemment dans la décharge sans self. Le fait que pour Al II  $V_i = 24,80$  e.v. nous laisse supposer qu'il s'agit pour les longueurs d'onde précédentes d'un état d'excitation élevé de Al II.

Pour profiter à la fois de la grande valeur du potentiel d'ionisation de l'Hélium et de la forte pulvérisation cathodique donnée par l'Argon, Schüller a employé des mélanges de ces 2 gaz en parties égales. Nous avons donc eu la possibilité de voir comment intervenait dans le "mécanisme spectral" de la décharge chacun des facteurs : métal qui constitue la cathode, métal d'apport, gaz de remplissage de la lampe de Schüller.

En ce qui concerne les possibilités d'analyse spectrale :

a) lorsqu'on cherchera à obtenir les raies du gaz on emploiera la décharge continue en limitant au maximum les échanges d'énergie par l'emploi de cathodes constituées par des éléments difficilement pulvérisables.

b) lorsqu'on désirera doser un élément tel que Ca, on utilisera son spectre d'étincelle obtenu à partir de la décharge en impulsions avec self.

c) enfin, chaque fois que l'échantillon sera suffisamment important pour constituer le corps de la cathode, on emploiera la décharge en impulsions sans self.

## CHAPITRE VI

# SPECTRE DE BANDES DE L'OXYDE D'ALUMINIUM

A l'aide de la décharge en impulsions, dans la lampe de Schüler à cathode creuse, nous avons pu obtenir les spectres de bandes de certains oxydes. Par un choix convenable de la fréquence des impulsions et de la valeur de la self mise en série avec la Lampe dans le circuit de décharge, il nous a été possible de faire disparaître ou d'atténuer très fortement les spectres de bandes de certaines molécules parasites telles que CO, CO<sup>+</sup>, OH, qui provenaient, lorsqu'elles existaient, soit d'une impureté due à la graisse à vide, soit d'un dégazage insuffisant de la cathode.

En plaçant dans la lampe de Schüler une cathode d'aluminium et en prenant l'oxygène comme gaz de remplissage, nous avons reproduit le spectre de bandes de l'oxyde d'aluminium. La partie visible de ce spectre, ou système X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> - <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> qui donne les bandes bleues et vertes a été étudiée par RT Birge (3) qui employait un arc à électrodes d'aluminium, et par R. Mecke (17). Cette étude fut reprise par WC Pomeroy and Birge (22) puis WC Pomeroy (23) et (38). Leurs travaux permirent de déterminer la valeur des constantes moléculaires correspondant aux 2 niveaux, et de montrer que pour ces bandes il n'y avait pas de branche Q et que les branches P et R étaient formées de doublets ce qui indiquerait que dans l'état final il est possible d'avoir un niveau double pour l'énergie de rotation et que l'état initial est simple.

Cette partie visible du spectre fut également étudiée successivement par E. Bobson et F. Dehalu (5) F. Dehalu (9) FP Coheur et Dehalu (6) mais en employant la méthode d'explosion de fils minces d'aluminium. Ces fils étaient traversés par un courant de quelques dizaines d'ampères fourni par une batterie de 110 Volts. Enfin Lagerqvist, Nilson et Barrow (15) ont montré que la bande 0-0 du système visible n'était pas prédissociée comme avaient pu le supposer certains auteurs précédents.

La méthode d'explosion de fils fut reprise par FP Coheur et B. Rosen (7) pour étudier un autre système de bandes de l'oxyde d'aluminium situé dans la région de 30 100 cm<sup>-1</sup>, ce système ayant déjà été aperçu par FP Coheur et Dehalu (6) au cours d'études précédentes. C'est cette région du spectre que nous avons étudiée en prenant comme source la lampe à cathode creuse d'aluminium. Ceci présente l'avantage de pouvoir travailler dans une atmosphère parfaitement définie et pendant des temps aussi longs qu'on peut le désirer. D'autre part le réglage de l'intensité de la décharge permet d'éviter la superposition de la séquence principale Δv = 0 et d'un groupe de raies intenses d'aluminium comme ce fut le cas pour FP Coheur et B. Rosen (7). Cela nous a permis la localisation des différentes têtes de bandes.

Notre appareil possède dans ce domaine une dispersion de 15 Å par mm et ne nous a pas permis d'analyser la structure de rotation des bandes et en particulier de déterminer sans ambiguïté la position de la ligne nulle.

Nous avons reporté dans la première ligne du tableau VII l'ensemble de nos mesures relatives aux têtes de bandes et non les valeurs des lignes nulles. La précision des mesures est de l'ordre de 7 cm<sup>-1</sup>.

Nous avons caractérisé 7 nouvelles têtes du système (nombres soulignés dans le tableau VII).

Tableau VII

$V'' \backslash V'$	0	1	2	3	4	5
0	33 091	33 927 33 925 33 925	34 763 34 757 34 757	<u>35 593</u> 35 586 35 589	<u>36 420</u> 36 414 36 419	
1	32 118 32 130 32 130	32 954 32 963 32 963	33 788 33 795 33 794	34 617 34 625 34 625	<u>35 442</u> 35 453 35 454	
2	31 178 31 180 31 181	32 015 32 014 32 014	32 847 32 846 32 844	33 677 33 675 33 674	34 504 34 503 34 503	<u>35 328</u> 35 329 35 330
3	<u>30 249</u> 30 242 30 246	31 085 31 076 31 078	31 912 31 908 31 908	<u>32 746</u> 32 737 32 736	33 573 33 565 33 564	34 397 34 391 34 390
4			30 970 30 981 30 983	31 800 31 811 31 811	<u>32 627</u> 32 639 32 638	

Dans chaque case le 1er nombre donne la valeur expérimentale, le 2ème nombre est calculé par la formule à 4 paramètres, le 3ème nombre est calculé par la formule à 5 paramètres.

A partir de ce tableau nous avons recherché :

1°) la formule représentant le mieux le système.

2°) s'il était possible, à partir des mesures faites sur les têtes de bandes, de déterminer la valeur des constantes moléculaires de ce nouveau système.

Nous avons fourni à la Compagnie I.B.M. France (Institut Européen de Calcul Scientifique) les 25 nombres correspondant aux 25 têtes de bandes mesurées et figurés dans la première ligne du tableau. Nous lui avons demandé de nous fournir la formule dite à 4 coefficients de la forme :

$$v - 33\,091 = av' + bv'^2 + cv'' + dv''^2 \quad (1)$$

qui donnerait entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées le plus petit écart quadratique moyen. La formule ainsi déterminée s'écrit :

$$v = 33\,091 + 834,8 v' - 0,999 v'^2 - 967,2 v'' + 5,83 v''^2$$

Les valeurs calculées à partir de cette formule ont été reportées dans les deux premières lignes du tableau VII. L'écart absolu le plus grand est de  $12 \text{ cm}^{-1}$  tandis que l'écart quadratique moyen n'est que de  $7 \text{ cm}^{-1}$ , cette valeur étant égale à celle de la précision d'un pointé.

Cette formule empirique a des coefficients qui diffèrent un peu de ceux de l'équation théorique qui donne les nombres d'ondes des lignes nulles :

$$v = v_0 + \omega_0' v' - \omega_0' x_0' v'^2 - \omega_0'' v'' + \omega_0'' x_0'' v''^2 \quad \left. \vphantom{v} \right\} (2)$$

ou de :

$$v = v_e + \omega_e' \left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e' x_e' \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \omega_e'' \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + \omega_e'' x_e'' \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2$$

que l'on obtient si l'on se reporte au niveau d'énergie zéro ; sachant que le système visible a pour équation théorique : Coheur et Rosen (7) :

$$v = 20\,646 + 866,1 v' - 4 v'^2 - 971 v'' + 7,2 v''^2 \quad (3)$$

On peut admettre que les coefficients  $\omega_0''$  et  $\omega_0' x_0''$  de l'équation (2) qui représente le système de bandes donné par la formule empirique (1) sont égaux à ceux de l'équation (3). Ce qui signifie que dans les deux systèmes de bandes, visible et U.V, le niveau fondamental est le même, et que les valeurs des constantes moléculaires relatives à ce niveau sont celles déterminées par R. Mecke (17) à partir de l'analyse de la structure de rotation :

$$\begin{aligned} \omega_0 &= 971 & \omega_0 x_0 &= 7,2 \\ \omega_e &= 978,2 & \omega_e x_e &= 7,2 \end{aligned}$$

De ces valeurs, et à la condition que la courbe d'énergie potentielle soit une courbe de Morse d'équation :

$$U_{(r-r_e)} = D_e [1 - e^{\beta(r-r_e)}]^2$$

on peut déterminer l'énergie de dissociation de la molécule qui est donnée pour le niveau fondamental par :

$$D = \frac{\omega_e^2}{4 \omega_e x_e}$$

soit :

$$D = \frac{978,2^2}{4 \times 7,2} = 33\,224 \text{ cm}^{-1}$$

ou :

$$D = 4,12 \text{ ev}$$

Remarquons que si l'écart relatif entre les valeurs empiriques 967,2 et théorique 971 est faible, puisque de l'ordre de 4 pour 1 000, celui entre les valeurs qui définissent l'anharmonicité 5,83 et 7,2 est beaucoup plus grand.

Si nous prenons pour base les valeurs empiriques et si nous en déduisons  $\omega_e$  et  $\omega_e x_e \sim \omega_0 x_0$ , nous obtenons :

$$\begin{aligned} \omega_0 &= 967,2 & \omega_0 x_0 &= 5,83 \\ \omega_e &= 973 & \omega_e x_e &= 5,83 \end{aligned}$$

et si nous nous plaçons comme précédemment dans le cas où la courbe d'énergie potentielle est une courbe de Morse, alors,

$$D = \frac{973^2}{4 \times 5,83} = 40\,667 \text{ cm}^{-1} \text{ ou } 5,04 \text{ e.v.}$$

Nous retrouvons ici une valeur voisine de celle donnée par de Maria, Drowart et Inghram (10) qui, en étudiant le système en équilibre  $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_2$ , ont trouvé récemment à l'aide d'un spectrographe de masse une énergie de dissociation de 5,2 e.v.

En ce qui concerne le niveau supérieur de la transition électronique, nous pouvons remarquer que l'anharmonicité est plus petite puisqu'elle est sensiblement égale à 1 ce qui conduirait pour ce niveau, en faisant les mêmes hypothèses que précédemment, à une énergie de dissociation de l'ordre de 21,67 e.v. Ce niveau est donc un niveau stable ce qui explique l'absence de perturbations dans le spectre.

Toutefois, l'assimilation du nombre d'onde de la raie nulle au nombre d'onde de la tête introduit un élément d'incertitude dont l'importance sera discutée plus loin.

M.B. Rosen (7) étudiant le spectre de bandes dans la région des  $39\,900 \text{ cm}^{-1}$  obtient un schéma des têtes de bandes tel que le système peut être représenté par la formule :

$$\nu = 38\,554 + 715 \nu' - 960 \nu'' + 10 \nu''^2$$

ce qui voudrait donc dire que pour le niveau supérieur de ce système la molécule se comporte comme un oscillateur harmonique.

#### Calcul des constantes moléculaires à partir des mesures faites sur les têtes de bandes.

On sait : Herzberg (12) p. 111 que les nombres d'ondes des raies qui composent la structure de rotation d'une bande, et le nombre d'onde de la ligne nulle correspondante sont reliés entre eux par la relation :

$$\nu_{v',v''} = \nu_{v',v''/0} + (B' + B'') m + (B' - B'') m^2$$

dans laquelle  $m$  peut prendre les valeurs positives entières 1, 2, ... et on obtient alors la branche R, ou les valeurs négatives entières - 1, - 2, ... qui donnent la branche P. La valeur de  $m$  qui donne la tête de bande, c'est-à-dire le sommet de la parabole de Fortrat pour la bande considérée est donnée par  $\frac{d\nu}{dm} = 0$  c'est-à-dire :

$$m = -\frac{B' + B''}{2(B' - B'')}$$

ce qui donne pour le nombre d'onde de la tête :

$$\nu_{v',v''/t} = \nu_{v',v''/0} - \frac{(B' + B'')^2}{4(B' - B'')}$$

D'autre part la constante de rotation correspondant à un état vibratoire donné est en première approximation :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

dans laquelle  $\alpha_e$  est très petit devant  $B_e$ , car la variation de distance entre les noyaux des atomes qui composent la molécule est petite par rapport à cette distance elle-même.

Donc pour 2 niveaux  $v'$  et  $v''$  considérés, nous aurons :

$$\begin{cases} B_v' = B_e' - \alpha_e' \left( v' + \frac{1}{2} \right) \\ B_v'' = B_e'' - \alpha_e'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right) \end{cases}$$

D'où :

$$B_v' + B_v'' = B_e' + B_e'' - \alpha_e' \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \alpha_e'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right)$$

De même :

$$B_v' - B_v'' = B_e' - B_e'' + \alpha_e'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right) - \alpha_e' \left( v' + \frac{1}{2} \right)$$

$$B_v' - B_v'' = (B_e' - B_e'') + (\alpha_e'' v'' - \alpha_e' v') + \frac{1}{2} (\alpha_e'' - \alpha_e')$$

la différence  $\alpha_e'' - \alpha_e'$  étant en général très petite, le dernier terme pourra éventuellement être négligé et la relation précédente s'écrira :

$$B_v' - B_v'' = (B_e' - B_e'') + (\alpha_e'' v'' - \alpha_e' v')$$

En reportant ces valeurs dans l'expression qui donne le nombre d'ondes de la tête on obtient :

$$\nu_{v',v''/t} = \nu_{v',v''/o} - \frac{(B_e' + B_e'')^2}{4(B_e' - B_e'')} \frac{\left[ 1 - \frac{\alpha_e' \left( v' + \frac{1}{2} \right) + \alpha_e'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right)}{B_e' + B_e''} \right]^2}{\left[ 1 + \frac{\alpha_e'' v'' - \alpha_e' v'}{B_e' - B_e''} \right]}$$

Cette expression se présente sous la forme :

$$\nu_{v',v''/t} = \nu_{v',v''/o} - \frac{(B_e' + B_e'')^2}{4(B_e' - B_e'')} \frac{(1 - \epsilon)^2}{1 + \eta}$$

$\epsilon$  et  $\eta$  étant des termes suffisamment petits pour qu'on puisse, dans le développement en série, négliger les termes du 3ème ordre.

En posant  $A = B_e' + B_e''$  ;  $M = B_e' - B_e''$  l'expression précédente s'écrit :

Nous tiendrons compte dans les approximations des inégalités  $\frac{\alpha}{A} \ll \frac{\alpha}{M} \ll 1$  ; nous négligerons aussi les termes en  $\frac{\alpha^3}{M^3}$  :

$$\begin{aligned}
\nu_{v',v''/t} = \nu_{v',v''/o} - \left\{ \frac{A^2}{4M} + v' \left( \frac{A^2 \alpha'}{4M^2} - \frac{A \alpha'}{2M} \right) - v'' \left( \frac{A^2 \alpha''}{4M^2} + \frac{A \alpha''}{2M} \right) \right. \\
+ v'^2 \left( \frac{\alpha'^2}{4M} - \frac{A \alpha'^2}{2M^2} + \frac{A^2 \alpha'^2}{4M^3} \right) \\
+ v''^2 \left( \frac{\alpha''^2}{4M} + \frac{A \alpha''^2}{2M^2} + \frac{A^2 \alpha''^2}{4M^3} \right) \\
\left. + v'v'' \left( \frac{\alpha' \alpha''}{2M} - \frac{A^2 \alpha' \alpha''}{2M^3} \right) \right\}
\end{aligned}$$

Pour simplifier l'écriture, écrivons cette relation :

$$\nu_{v',v''/t} = \nu_{v',v''/o} - \{ \quad \}$$

Pour connaître le sens du dégradé de la bande, il suffit de regarder le signe de  $\nu_{v',v''/t} - \nu_{v',v''/o}$  pour la valeur qui caractérise la tête de la bande c'est-à-dire pour  $v' = 0$  ;  $v'' = 0$  ce qui donne alors :

$$\nu_{oo/t} - \nu_{oo/o} = - \frac{A^2}{4M}$$

Nous voyons que le signe de cette expression ne dépend que du signe de  $M$ .  
 $M < 0$   $\nu_t - \nu_o > 0$  et la bande est dégradée vers le rouge. Ceci entraîne encore  
 $B' - B'' < 0$  ;  
 $B' < B''$  c'est la branche R qui forme la tête de bande (Herzberg (12) p. 171) ;

$M > 0$  - Les résultats sont inversés. La tête de bande est alors située dans la branche P et le dégradé vers le violet.

Nous pouvons encore écrire la relation précédente sous la forme :

$$\nu_{v',v''/o} = \nu_{v',v''/t} + \{ \quad \}$$

Or nous savons que la relation fondamentale entre les lignes nulles d'un système de bandes est : Herzberg (12 p. 152) :

$$\nu_{v',v''/o} = \nu_{oo/o} + \omega'_o v' - \omega'_o x'_o v'^2 - \omega''_o v'' + \omega''_o x''_o v''^2$$

D'où en identifiant les premiers et seconds membres des équations précédentes, on obtient :

$$\nu_{v',v''/t} + \{ \quad \} = \nu_{oo/o} + \omega'_o v' - \omega'_o x'_o v'^2 - \omega''_o v'' + \omega''_o x''_o v''^2$$

Et en faisant intervenir le nombre d'ondes de la tête de l'origine du système de bandes on a :

$$\nu_{v',v''/t} + \{ \quad \} = \nu_{oo/t} + \frac{A^2}{4M} + \omega'_o v' - \omega'_o x'_o v'^2 - \omega''_o v'' + \omega''_o x''_o v''^2$$

$$\nu_{v',v''/t} = \nu_{oo/t} + \frac{A^2}{4M} + \omega'_o v' - \omega'_o x'_o v'^2 - \omega''_o v'' + \omega''_o x''_o v''^2 - \{ \quad \}$$

c'est-à-dire une équation de la forme :

$$v_{v'v''/t} = v_{oo/t} + pv' + qv'^2 + rv'' + sv''^2 + tv'v'' \quad \text{avec :}$$

$$p = \omega'_0 - \left( \frac{A^2 \alpha'}{4 M^2} - \frac{A \alpha'}{2 M} \right)$$

$$q = - \left[ \omega'_0 x'_0 + \left( \frac{A^2 \alpha'^2}{4 M^3} - \frac{A \alpha'^2}{2 M^2} + \frac{\alpha'^2}{4 M} \right) \right]$$

$$r = - \left[ \omega''_0 - \left( \frac{A^2 \alpha''}{4 M^2} + \frac{A \alpha''}{2 M} \right) \right]$$

$$s = \omega''_0 x''_0 - \left( \frac{\alpha''^2}{4 M} + \frac{A \alpha''^2}{2 M^2} + \frac{A^2 \alpha''^2}{4 M^3} \right)$$

$$t = \left( \frac{A^2 \alpha' \alpha''}{2 M^3} - \frac{\alpha' \alpha''}{2 M} \right)$$

Si on pose :

$$\frac{A}{M} = k \gg 1 \quad \text{on obtient :}$$

$$p = \omega'_0 - \frac{\alpha'}{2} k \left( \frac{k}{2} - 1 \right)$$

$$q = - \left[ \omega'_0 x'_0 + \frac{\alpha'^2}{4 M} (k-1)^2 \right]$$

$$r = - \left[ \omega''_0 - \frac{\alpha''}{2} k \left( \frac{k}{2} + 1 \right) \right]$$

$$s = \omega''_0 x''_0 - \frac{\alpha''^2}{4 M} (1+k)^2$$

$$t = + \frac{\alpha' \alpha''}{2 M} (k^2 - 1)$$

Si la structure de rotation d'un des niveaux de la transition a été déterminée à l'aide d'une autre bande, et si la structure de rotation ne peut être déterminée sur la bande étudiée et si en particulier on n'a pu déterminer la position des lignes nulles, les formules précédentes permettent de déterminer les constantes de l'autre niveau.

#### APPLICATION NUMERIQUE DU CALCUL THEORIQUE AU SYSTEME A1 O ETUDIE -

La détermination des nombres d'ondes des différentes têtes de bandes et le fait que les valeurs trouvées pour l'état fondamental restent du même ordre que celles données par F. P. Coheur et B. Rosen (7) nous permettent d'adopter la même hypothèse que ces derniers, à savoir que cet état est le même que celui du système visible  ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$  dont les constantes ont été déterminées par R. Mecke (17). Nous pouvons donc déterminer les constantes moléculaires relatives au niveau supérieur en commençant par calculer les valeurs des termes p, q, r, s, t de l'équation :

$$v_{v''/t} = v_{oo/t} + pv' + qv'^2 + rv'' + sv''^2 + tv'v''$$

pour l'ensemble des têtes de bandes du tableau VII.

Ce calcul, qui consistait finalement à rechercher la fonction à 5 coefficients présentant le plus petit écart quadratique moyen, a été fait aussi sur calculatrice I. B. M. 703. Les résultats exprimés en  $\text{cm}^{-1}$  sont les suivants :

$$p = 834,40 \quad q = -0,62 \quad r = -967,64 \quad s = 6,45 \quad t = -0,86$$

Ce qui donne pour équation représentant le système de bandes :

$$v = 33\,091 + 834,4 v' - 0,62 v'^2 - 967,64 v'' + 6,45 v''^2 - 0,86 v'v''$$

Les valeurs des différentes têtes calculées d'après cette formule sont portées dans la 3ème ligne du tableau VII.

Avec ces valeurs numériques le plus grand écart entre la valeur du nombre d'ondes calculé et celle du nombre d'ondes mesuré est de  $12,04 \text{ cm}^{-1}$ , l'erreur quadratique moyenne étant de  $6,7 \text{ cm}^{-1}$ .

On a donc pratiquement dans cet exemple les mêmes écarts qu'avec la formule à 4 coefficients ce qui montre l'importance prépondérante des erreurs accidentelles. La méthode ne permet donc pas de conclusion nette dans le cas de la molécule Al O.

#### COMPARAISON DES FORMULES A 4 ET A 5 COEFFICIENTS -

Suivant que nous prenions 4 ou 5 coefficients, nous avons obtenu les formules :

$$v = 33\,091 + 834,8 v' - 0,999 v'^2 - 967,2 v'' + 5,83 v''^2 \quad \text{et}$$

$$v = 33\,091 + 834,4 v' - 0,62 v'^2 - 967,64 v'' + 6,45 v''^2 - 0,86 v'v''$$

Remarquons que les 2 formules donnent les mêmes valeurs pour les nombres situés sur la diagonale principale du tableau (ces nombres représentant les nombres d'ondes des têtes de bande de la séquence principale) et des valeurs légèrement différentes pour des termes situés loin de cette diagonale.

Ce résultat est naturel ; en effet, pour la séquence principale ( $\Delta v = 0$ ) les termes en  $v^2$  ont respectivement pour coefficients :

$$q + s \text{ dans la 1ère formule}$$

et

$$q + s + t \text{ dans la 2ème formule}$$

ce qui donne :

$$-1 + 5,83 = 4,83$$

$$-0,62 + 6,45 - 0,86 = 4,97$$

et les termes en  $v$  ont pour coefficients  $p + r$  dans chacune des formules, ce qui donne :

$$834,8 - 967,2 = -132,4 \quad \text{pour la 1ère formule}$$

et

$$834,4 - 967,64 = -133,24 \quad \text{" " 2ème formule.}$$

Si nous comparons ensuite les constantes moléculaires correspondant au niveau inférieur nous avons :

$\omega_e$	$\omega_e x_e$	
973	5,83	4 coefficients
974	6,45	5 coefficients
978	7,2	d'après R. Mecke.

Nous voyons que les valeurs de  $\omega_e$  sont sensiblement les mêmes et que les valeurs de l'anharmonicité sont du même ordre.

Enfin, pour les constantes caractérisant le niveau supérieur nous avons :

$\omega_e$	$\omega_e x_e$	
836	1	4 coefficients
837,4	0,986	déterminées par calcul à partir de 5 coefficients
847	4	F. P. Coheur et B. Rosen.

Comme pour le niveau inférieur, les valeurs de  $\omega_e$  sont sensiblement les mêmes. Mais on retrouve une différence sur les valeurs de l'anharmonicité suivant que l'on considère la formule de Coheur et Rosen, ou les 2 autres.

Cependant Coheur et Rosen (7) ayant analysé le système Al O dans la région des 39 900  $\text{cm}^{-1}$  ont obtenu pour formule :

$$v = 38\,554 + 715 v' - 960 v'' + 10 v''^2$$

système qui, s'il n'admet pas le même niveau inférieur que les précédents, a pour niveau supérieur un niveau harmonique.

Cette comparaison nous laisse supposer que, si la valeur de 0,986  $\text{cm}^{-1}$  est inférieure à la valeur vraie (comme nous le verrons par la suite) la valeur de 4  $\text{cm}^{-1}$  donnée par Coheur et Rosen doit être supérieure à la valeur vraie, et que le niveau étudié est beaucoup moins anharmonique.

#### COMPARAISON DES FORMULES A 4 PARAMETRES ET A 5 PARAMETRES POUR LE SYSTEME VISIBLE DES BANDES DE Al O -

Dans le cas du système U. V. la précision des mesures ne nous a pas permis d'utiliser les formules à 5 paramètres p, q, r, s, t, pour corriger les coefficients empiriques et remonter aux constantes moléculaires. Il est cependant intéressant d'évaluer l'importance des termes correctifs qui figurent dans ces formules. Nous les avons appliquées au système visible de Al O, pour lequel les constantes de rotation ont été directement déterminées (7 et 17).

Les résultats expérimentaux pour les 2 niveaux sont évalués par les formules à 4 paramètres donnant p, q, r, s. Bien que nous n'ayons pas établi une représentation à 5 paramètres, nous utiliserons les valeurs précédentes pour calculer l'importance des termes correctifs.

Les calculs que nous avons faits sur le système U. V. montrent d'ailleurs que ces coefficients sont très voisins dans les 2 représentations.

### Calcul des termes correctifs pour le système visible.

Les constantes caractérisant les niveaux de ce système ont pour valeur :

	$T_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$B_e$	$\alpha \cdot 10^2$	$D \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^8$	$r_e$
$X^2\Sigma^+$	0	973,2	7,2	0,64147	0,575	1,1051	0,87	1,6176
$^2\Sigma^+$	20699,2	870,1	4,0	0,60416	0,453	1,1659	-5,9	1,6668

De sorte que l'on obtient :

$$A = 0,60416 + 0,64147 = 1,24563$$

$$M = 0,60416 - 0,64147 = -0,03731$$

$$k = \frac{A}{M} = -33$$

D'où la valeur des termes correctifs

pour p

$$\frac{\alpha'}{2} k \left( \frac{k}{2} - 1 \right) = 1,31 \text{ cm}^{-1} \quad \text{alors que } \omega'_0 = 866,1 \text{ cm}^{-1}$$

pour q

$$\frac{\alpha'^2}{4M} (k - 1)^2 = 0,16 \text{ cm}^{-1} \quad \text{alors que } \omega'_0 x'_0 = 4,0 \text{ cm}^{-1}$$

pour r

$$\frac{\alpha''}{2} k \left( \frac{k}{2} + 1 \right) = 1,47 \text{ cm}^{-1} \quad \text{alors que } \omega''_0 = 971 \text{ cm}^{-1}$$

pour s

$$\frac{\alpha''^2}{4M} (k + 1)^2 = 0,23 \text{ cm}^{-1} \quad \text{alors que } \omega''_0 x''_0 = 7,2 \text{ cm}^{-1}$$

La valeur du coefficient t étant

$$t = \frac{\alpha' \alpha''}{2M} (k^2 - 1) = 0,38 \text{ cm}^{-1}$$

### Calcul de l'énergie de dissociation pour l'état initial.

Nous avons trouvé, pour le niveau supérieur, par la formule à 4 coefficients :

$$D = \frac{836^2}{4 \times 0,999} = 174\,724 \text{ cm}^{-1} \text{ c'est-à-dire } 21,65 \text{ ev.}$$

Cette valeur élevée de l'énergie de dissociation laisse supposer que la formule classique  $D_e = \frac{\omega_e^2}{4 \omega_e x_e}$  qui donne cette énergie, n'est pas directement applicable ici, c'est-à-dire que  $\Delta G$  n'est pas une fonction linéaire de v.

En effet nous savons que d'une façon générale la fréquence d'une radiation émise ou absorbée se présente sous la forme :

$$v = G(v') - G(0) = G_0(v') = \omega_0 v' - \omega_0 x_0 v'^2 + \omega_0 y_0 v'^3 + \dots$$

et lorsqu'on néglige le terme du 3ème degré la séparation des bandes successives qui est égale à la séparation des niveaux successifs, on obtient :

$$\Delta G = G_0(v+1) - G_0(v) = \omega_0 - \omega_0 x_0 - 2\omega_0 x_0 v$$

ou si l'on fait intervenir l'énergie du point zéro :

$$\Delta G = \omega_e - 2\omega_e x_e - 2\omega_e x_e v$$

Ce qui fait qu'avec cette approximation  $\Delta G$  est une fonction linéaire de  $v$  et qu'alors l'énergie de dissociation est donnée par  $\frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$ .

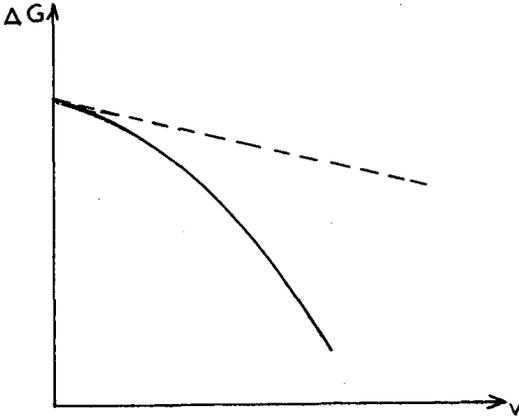


Fig. 23

Si le terme du 3ème degré n'est plus négligeable la fonction  $\Delta G = f(v)$  est alors représentée par une courbe telle que celle de la figure 23. Alors la valeur de l'énergie de dissociation est représentée par la surface comprise entre la courbe et les axes.

Cette valeur peut être nettement plus petite que celle obtenue par la fonction linéaire (courbe en pointillés) qui, pour l'état supérieur du système de Al O étudié donne pour énergie de dissociation les 21,97 ev calculés.

Nous avons vu que :

$$v = v_{00} + \omega_0' v' - \omega_0' x_0' v'^2 - \omega_0'' v'' + \omega_0'' x_0'' v''^2$$

Pour avoir les bandes correspondant à une séquence quelconque, il suffit d'écrire que  $v' = v'' + \Delta v$  et de faire  $\Delta v = Cte$  ce qui donne :

$$v = v_{00} + \omega_0' (v'' + \Delta v) - \omega_0' x_0' (v'' + \Delta v)^2 - \omega_0'' v'' + \omega_0'' x_0'' v''^2$$

ou :

$$v = v_{00} + \omega_0' \Delta v - \omega_0' x_0' \Delta v^2 - (\omega_0'' - \omega_0' + 2\omega_0' x_0' \Delta v) v'' - (\omega_0' x_0' - \omega_0'' x_0'') v''^2$$

Si  $\omega_0''$  est nettement plus grand ou plus petit que  $\omega_0'$  une séquence commençant à une tête de bande conserve son dégradé dans le même sens pendant toute la séquence. Si le terme en  $v''$  est petit et de signe contraire à celui de  $v''^2$  il est possible qu'un renversement se fasse dans le sens du dégradé des bandes d'une même séquence.

Pour une séquence donnée  $\Delta v = \text{Cte}$ , l'équation précédente se présente sous la forme d'une équation du 2ème degré en  $v''$ . La fonction  $v = f(v'')$  sera représentée par une parabole dans le genre de celle de Fortrat (fig. 24).

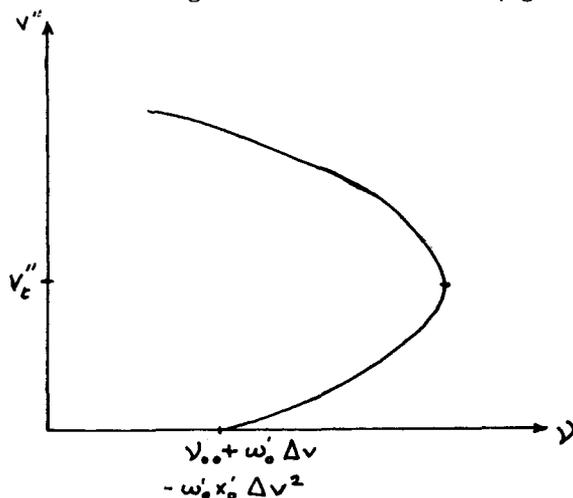


Fig. 24

Le sommet de cette parabole appelé "tête des têtes" est obtenu pour  $\frac{dv}{dv''} = 0$  c'est-à-dire pour :

$$v_c'' = \frac{\omega_0' - 2 \omega_0' x_0' \Delta v - \omega_0''}{2 (\omega_0' x_0' - \omega_0'' x_0'')}$$

Il est encore possible de déterminer la "tête des têtes" de la façon suivante. Dans le tableau de Deslandres les différences verticales et les différences horizontales  $\Delta G''$  et  $\Delta G'$  ne seront égales que s'il s'agit du sommet de la parabole. Il suffit donc de tracer sur un même graphique  $\Delta G' = f(v)$  et  $\Delta G'' = f(v)$ . Si ces 2 courbes se coupent, la valeur de  $v$  obtenue donne la "tête des têtes".

Si l'on applique les remarques précédentes à la molécule Al O et pour le système de bandes U V que nous étudions, nous savons d'après les résultats numériques donnés par R. Mecke (17) que pour le niveau inférieur de la transition la courbe  $\Delta G''$  en fonction de  $v$  est une droite.

Si nous représentons sur un même graphique les courbes  $\Delta G'$  et  $\Delta G''$  en fonction de  $v$ , la disposition de ces courbes l'une par rapport à l'autre est parfaitement déterminée. De l'absence dans le spectre de "tête des têtes" on déduit, ou bien que les courbes ne se coupent pas, donc que la seule solution possible pour la représentation graphique est la suivante, figure 25.

Les 2 droites se coupent pour  $v = 14$ .

Ou bien que les courbes  $\Delta G' = f(v)$  et  $\Delta G'' = f(v)$  se coupent pour de grandes valeurs de  $v$ . En effet, l'intensité des bandes diminue lorsque  $v$  augmente et il est possible que nous n'observions pas ce point pour  $v''$  grand.

De ce qui précède, nous croyons pouvoir conclure que  $\Delta G' = f(v)$  ne peut être représenté par une droite. Il n'y a que pour les faibles valeurs de  $v$  que nous assimilerons la courbe à sa tangente. Pour les quelques têtes de bandes que nous avons mesurées mais qui ne sont pas reportées dans le tableau et qui correspondent à des valeurs de  $v$  supérieures à 5, il y avait une discordance plus grande entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées, discordance qui justifierait aussi la non linéarité de la fonction  $\Delta G' = f(v)$ .

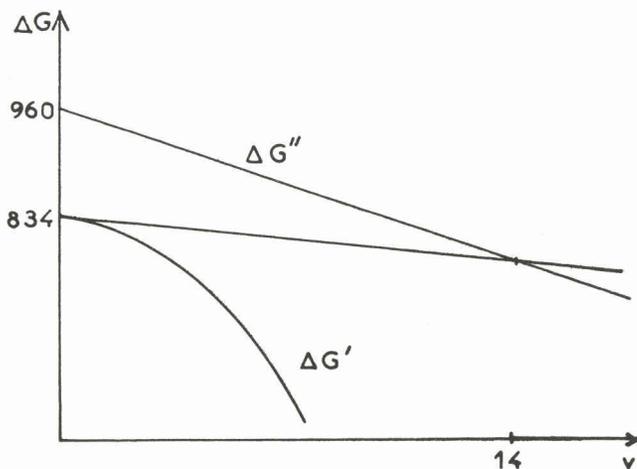


Fig. 25

## CHAPITRE VII

# INTENSITÉ DES BANDES DISTRIBUTION THERMIQUE DE L'INTENSITÉ DANS UNE BANDE

La répartition de l'intensité à l'intérieur d'une bande n'est pas uniquement fonction de la probabilité de transition et de la fréquence de la tête, mais est aussi fonction du nombre de molécules se trouvant dans l'état initial. La variation de l'intensité est d'ailleurs fonction des mêmes paramètres, qu'il s'agisse des spectres U.V - I. R - ou Raman et cette variation se fait dans le même sens.

Nous savons que d'après la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann, le nombre de molécules  $dN_E$  qui se trouvent avoir une énergie de vibration comprise entre  $E$  et  $E + dE$  est proportionnelle à  $e^{-\frac{E}{kT}} dE$  ( $k$  étant la constante de Boltzmann).

Dans le cas d'une bande électronique, la répartition de l'intensité à l'intérieur de cette bande est due surtout à la distribution thermique des niveaux de rotation, la participation de la vibration étant toujours faible et décroissant très rapidement. D'autre part nous supposons que les molécules dans les différents états quantifiés sont en équilibre thermique.

Chaque état d'un système moléculaire diatomique caractérisé par son moment angulaire total de rotation  $J$  a une dégénérescence de  $2J + 1$  et le nombre de molécules  $N_J$  qui se trouvent à une température  $T$  dans le niveau de rotation  $J$  de l'état vibratoire le plus bas est proportionnel à :

$$(2J + 1) e^{-F_{(v)}(J) \frac{hc}{kT}}$$

L'expression la plus générale de  $F_{(v)}(J)$  est :

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) + (A - B)\Lambda^2 - D_v J^2(J + 1)^2 \dots$$

dans laquelle :

$\Lambda$  représente la projection de  $J$  sur l'axe internucléaire ;

$A$  le moment d'Inertie de la molécule par rapport à l'axe internucléaire ;

$B$  le moment d'Inertie par rapport à un axe perpendiculaire au précédent.

Cependant en considérant une transition du type  ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$  qui n'a pas de branche Q, ( $\Lambda = 0$ ) et sachant que la valeur de  $D_v$  est toujours petite par rapport à  $B_v$ , on peut écrire, en 1ère approximation, que  $N_J$  est proportionnel à :

$$(2J + 1) e^{-B_v J(J+1) \frac{hc}{kT}}$$

Cette fonction passe par un maximum pour :

$$J = \sqrt{\frac{kT}{2Bhc}} - \frac{1}{2} = 0,5896 \sqrt{\frac{T}{B}} - \frac{1}{2}$$

Si nous considérons le nombre total de molécules  $N$  qui peuplent les différents niveaux de rotation,  $N$  est proportionnel (avec le même coefficient de proportionnalité que  $N_J$ ) à la somme des facteurs de Boltzmann relatifs à tous les états. Cette somme des états dans le cas de la rotation, pour des températures absolues assez élevées et  $B$ , suffisamment petit, s'écrit :

$$Q_r = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-BJ(J+1) \frac{hc}{kT}} dJ = \frac{kT}{hcB}$$

et comme on avait :

$$N_J = \frac{N}{Q_r} (2J+1) e^{-BJ(J+1) \frac{hc}{kT}}$$

cette expression s'écrira :

$$N_J = N \frac{hcB}{kT} (2J+1) e^{-BJ(J+1) \frac{hc}{kT}}$$

Ceci n'est qu'une 1ère approximation, car on a supposé que la probabilité de transition était la même pour toutes les raies d'une bande. Si nous voulons faire intervenir les valeurs relatives à l'état initial et à l'état final, et sachant qu'en émission, ce qui importe est le nombre de molécules dans l'état initial, nous obtiendrons (12) :

$$N_J = N \frac{hcB}{kT} (J' + J'' + 1) e^{-B'J'(J'+1) \frac{hc}{kT}}$$

Enfin en écrivant que l'intensité émise est proportionnelle à  $\nu^4$  nous obtenons :

$$I_{em} = \frac{C \nu^4}{Q_r} (J' + J'' + 1) e^{-B'J'(J'+1) \frac{hc}{kT}}$$

$C$  étant une constante qui ne dépend que de la variation du moment dipolaire et du nombre total de molécules dans l'état vibratoire initial.

Pour une bande donnée, on peut considérer  $\nu^4$  comme une constante et la relation précédente peut s'écrire :

$$\text{Log.} \frac{I}{J' + J'' + 1} = A - B' J' (J' + 1) \frac{hc}{kT}$$

avec :

$$A = \text{Log.} \frac{C \nu^4}{Q_r}$$

Donc si on connaît les constantes moléculaires de l'état initial, la pente de la droite représentant la variation de :  $\text{Log.} \frac{I}{J' + J'' + 1}$  en fonction de  $J' (J' + 1)$  permet de déterminer la température de la source.

Il a été vérifié expérimentalement que la formule donnant  $I_{em}$  établie à partir d'une excitation purement thermique était aussi valable dans le cas d'une décharge électrique. En effet, au cours d'une décharge électrique, le moment angulaire n'est pratiquement pas altéré par le fait qu'il y a eu choc d'électrons.

En ce qui concerne la transition  $a - {}^2\Sigma$  qui caractérise le système de bandes U. V. de la molécule AlO, nous sommes dans un couplage du cas b de Hund pour lequel la règle de sélection donne  $\Delta K = \pm 1$ . La séparation des 2 sous-niveaux est alors donnée par  $J = K + \frac{1}{2}$  et  $J = K - \frac{1}{2}$ . Cependant comme nous n'avons pas une résolution suffisamment grande, l'aspect des bandes de ce système est le même que celui du système  ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$  et nous pouvons écrire :

$$I_{em} = \frac{C v^4}{Q_r} (K' + K'' + 1) e^{-\frac{B' K' (K'+1) hc}{kT}}$$

En reportant dans cette équation la valeur de  $B'$  que nous avons calculée précédemment ( $B' = 0,61544$ ) et en remplaçant les constantes  $h$ ,  $c$ ,  $k$  par leurs valeurs, l'expression donnant  $I_{em}$  s'écrit :

$$I_{em} = \frac{C v^4}{Q_r} (K' + K'' + 1) e^{-\frac{0,61544 K' (K'+1)}{0,6952 T}}$$

La figure 26 donne cette courbe de répartition pour  $T = 1200^\circ K$ .

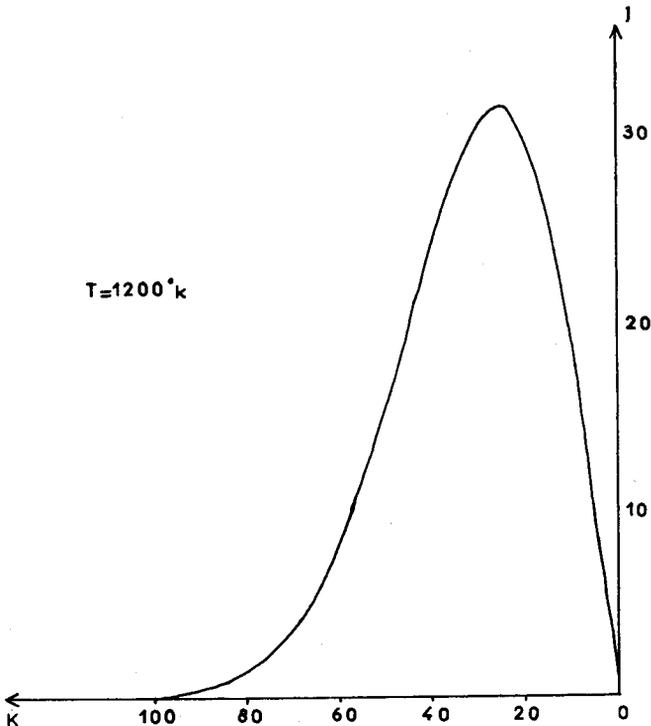


Fig. 26

INTENSITES DES DIVERSES BANDES DU SYSTEME -

On sait (Herzberg 12 p. 199 et suivantes) que pour deux états électroniques différents, caractérisés par les fonctions d'onde  $\Psi'$  et  $\Psi''$ , la probabilité de transition spontanée est proportionnelle au carré de l'élément de matrice correspondant au moment électrique :

$$R = \int \Psi'^* M \Psi'' d\tau$$

Si nous écrivons que  $\Psi$  ne dépend que de la fonction d'onde des électrons  $\Psi_e$  et de la fonction d'onde de vibration  $\Psi_v$ , en même temps que le vecteur  $M$  se compose de  $M_e$  ne dépendant que des électrons et de  $M_n$  ne dépendant que des noyaux, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi = \Psi_e \Psi_v \\ M = M_e + M_n \end{array} \right.$$

d'où :

$$R = \int M_e \Psi_e^* \Psi_v' \Psi_e'' \Psi_v'' d\tau + \int M_n \Psi_e^* \Psi_v' \Psi_e'' \Psi_v'' d\tau$$

car on sait que  $\Psi_v'^* = \Psi_v'$  .

D'autre part, en remarquant que  $M_n$  ne dépend pas des coordonnées des électrons, la 2ème intégrale peut s'écrire :

$$\int M_n \Psi_v' \Psi_v'' d\tau_n \int \Psi_e^* \Psi_e'' d\tau_e$$

$d\tau_n$  étant l'élément de volume correspondant au noyau,  $d\tau_e$  celui des électrons.

Les fonctions d'onde caractérisant les différents états électroniques étant orthogonales, on a :  $\int \Psi_e^* \Psi_e'' d\tau_e = 0$ . D'où :

$$R = \int \Psi_v' \Psi_v'' dr \int M_e \Psi_e^* \Psi_e'' d\tau$$

$d\tau_n$  ayant été remplacé par  $dr$  puisque les fonctions d'onde  $\Psi_v$  ne dépendent seulement que de la distance  $r$  des noyaux.

Le moment de la transition électronique pour chaque distance  $r$  sera donc :

$$R_e = \int M_e \Psi_e^* \Psi_e'' d\tau_e$$

la probabilité de transition électronique étant proportionnelle au carré de cette expression.

Le principe de Franck-Condon basé sur la très lente variation de  $R_e$  en fonction de  $r$  nous permet de remplacer  $R_e$  par sa valeur moyenne  $\bar{R}_e$  d'où :

$$R^{v'v''} = \bar{R}_e \int \Psi_v' \Psi_v'' dr$$

La probabilité de transition et par conséquent l'intensité émise sont proportionnelles au carré de cette expression, c'est-à-dire proportionnelles au carré de l'intégrale du produit des 2 fonctions d'onde correspondant aux 2 états considérés. (Ce sont des intégrales de recouvrement).

De sorte qu'en émission l'intensité des bandes est :

$$I_{em}^{v'v''} = \frac{64}{3} \pi^4 c N_v \nu^4 \bar{R}_e^2 \left[ \int \Psi_v' \Psi_v'' dr \right]^2$$

$N_v$ , étant le nombre de molécules se trouvant dans l'état vibratoire le plus haut.  
 N - B - Les limites d'intégration qui devraient être 0 et  $+\infty$  sont en fait  $-\infty$  et  $+\infty$ .  
 Ter Haar (35) a fait remarquer qu'en raison des fonctions utilisées (qui sont celles de l'oscillateur harmonique ou de l'oscillateur de Morse) cette approximation était parfaitement valable.

CALCUL DES INTEGRALES  $\int \Psi_v' \Psi_v'' dr$

FONCTIONS D'ONDE DE L'OSCILLATEUR HARMONIQUE -

Nous savons (21) et (28) que pour un oscillateur harmonique de masse réduite  $\mu$  et de fréquence de vibration  $\omega_0$ , la fonction d'onde normée, si l'on prend des unités quelconques comme unités de longueur et d'énergie, s'écrit :

$$\Psi_v = (2^v v! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{\pi \hbar}{\mu \omega_0} \right)^{-\frac{1}{4}} H_v \left( \sqrt{\frac{\mu \omega_0}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{1}{2} \frac{\omega_0}{\hbar} x^2}$$

Mais lorsque pour l'oscillateur de fréquence de vibration  $\omega$  on choisit comme unité de longueur "l'unité  $\omega'' \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\hbar c}{\mu \omega}}$  ou  $\frac{1}{0,1725 \sqrt{\mu \omega}}$  en Å  $\mu$  étant la masse réduite exprimée en unité atomique, la fonction d'onde s'écrit simplement :

$$\Psi_v = \sqrt{\frac{1}{2^v v! \sqrt{\pi}}} H_v(x) e^{-\frac{x^2}{2}}$$

où  $H_v(x)$  est le polynôme d'Hermite défini par :

$$H_v(x) = (-1)^v e^{x^2} \frac{d^v}{dx^v} (e^{-x^2})$$

$x$  est compté à partir de la position d'équilibre de l'oscillateur, position représentée par le point d'abscisse  $r_0$  sur la courbe d'énergie potentielle.

Si nous prenons comme origine un point arbitraire d'abscisse  $r_0$  et en posant  $b = r_0 - r_0$  la fonction d'onde s'écrira  $\Psi_v(x + b)$ .

Soient les courbes d'énergie potentielle (fig. 27) correspondant aux états 1 et 2, ayant respectivement pour fréquence de vibration  $\omega'$  et  $\omega''$  et pour distance

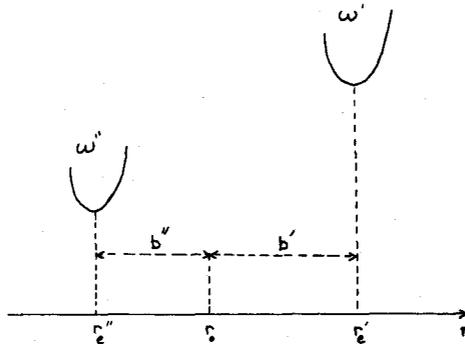


Fig. 27

internucléaire d'équilibre  $r'_e$  et  $r''_e$ . Les abscisses  $x$  seront comptées à partir de l'origine 0 définie par :

$$r_0 = \frac{r'_e + r''_e}{2}$$

et  $x = r - r_0$

Les distances internucléaires  $r$  et les distances  $x$  sont mesurées en unités  $\omega$ .

Nous conserverons les notations de Hutchisson (13) et nous poserons :  $\Delta = r' - r''$  (en unité  $\omega$ ).

Dans le cas particulier où  $\omega' = \omega'' = \omega$  l'intégrale de recouvrement s'écrit (29) :

$$(v'v'')_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{v'}' (x - \frac{\Delta}{2}) \Psi_{v''}'' (x + \frac{\Delta}{2}) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, \Delta) dx$$

Ruamps (28) a montré que le résultat de l'intégration pouvait se mettre sous la forme :

$$(v'v'')_0 = \sqrt{\frac{v'!}{v''!}} e^{-\frac{\Delta^2}{4}} \left(\frac{\Delta}{\sqrt{2}}\right)^{v''-v'} L_{v''-v'}^{v''-v'} \left(\frac{\Delta^2}{2}\right) \quad \text{si } v'' > v'$$

expression dans laquelle  $L_{v''-v'}^{v''-v'}$  est un polynôme de Laguerre défini par :

$$L_n^a(x) = \frac{1}{n!} e^x x^{-a} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+a})$$

Lorsque, dans la distribution des intensités, on ne s'intéresse qu'à la séquence principale, alors  $v' = v''$  et l'intégrale de recouvrement devient :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{v'}' \Psi_{v''}'' dr = e^{-\frac{\Delta^2}{4}} L_v^0 \left(\frac{\Delta^2}{2}\right)$$

Ces valeurs ont été calculées par Tricomi (36) sous la forme  $e^{-\frac{t}{2}} L_n^0(t)$ . Il suffit de poser  $t = \frac{\Delta^2}{2}$  et  $v' = n$  pour passer d'une formule à l'autre. Pour l'extension aux séquences voisines  $|v'' - v'| = 1$  etc. il suffit d'utiliser la relation :

$$L_n^a = 1 + L_1^{a-1} + L_2^{a-1} + \dots + L_n^{a-1}$$

En ce qui concerne les renseignements supplémentaires sur la molécule Al O que nous pouvons essayer d'obtenir à partir des intensités, nous avons calculé, à partir des tables de Tricomi, la répartition des intensités dans la séquence principale pour :

$$3,162 \leq \Delta \leq 8,000 \text{ et pour } 0 \leq n \leq 10.$$

Ces valeurs ont été reportées dans la figure 28 par analogie avec celle faite par Ruamps (28) pour  $0,447 \leq \Delta \leq 3,000$  et pour  $0 \leq n \leq 10$  mais en prenant des ordonnées 10 fois plus grandes.

Ruamps (30) a aussi traité le cas général  $\omega' \neq \omega''$ . Il montre qu'en prenant

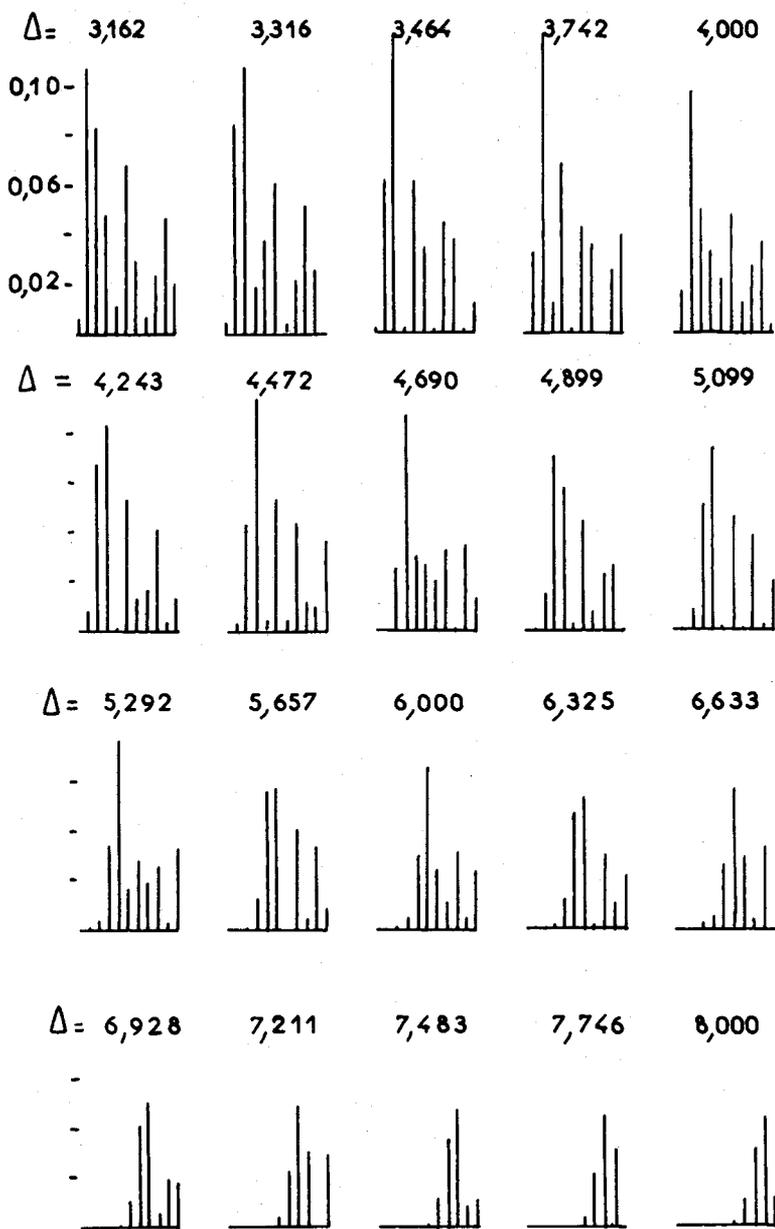


Fig. 28

pour unité de longueur pour  $r$  et  $x$  l'unité définie par  $\sqrt{\omega} = \frac{\sqrt{\omega'} + \sqrt{\omega''}}{2}$

et en posant :

$$a = \frac{\sqrt{\frac{\omega''}{\omega'}} - 1}{\sqrt{\frac{\omega''}{\omega'}} + 1} \quad \text{ou} \quad \sqrt{\frac{\omega''}{\omega'}} = \frac{1+a}{1-a}$$

ainsi que  $b' = r'_e - r_o$  et  $b'' = r_o - r''_e$

la fonction d'onde normée relative à l'état 1 s'écrit :

$$\Psi_{v'} = \sqrt{\frac{\omega'}{\omega}} \varphi_{v'} \left[ \sqrt{\frac{\omega'}{\omega}} (r-r') \right]$$

ou encore :

$$\Psi_{v'} = \sqrt{1-a} \varphi_{v'} \left[ (1-a)(x-b') \right]$$

de même :

$$\Psi_{v''} = \sqrt{1+a} \varphi_{v''} \left[ (1+a)(x+b'') \right]$$

et l'intégrale de recouvrement :

$$V' V'' = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{v'} \Psi_{v''} dr = \sqrt{1-a^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{v'} \left[ (1-a)(x-b') \right] \varphi_{v''} \left[ (1+a)(x+b'') \right] dx$$

ou :

$$\frac{V' V''}{\sqrt{1-a^2}} = H(\Delta, a) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{v'} \left[ x - \frac{\Delta}{2} - ax \right] \varphi_{v''} \left[ x + \frac{\Delta}{2} + ax \right] dx$$

en posant  $\frac{\Delta}{2} = (1-a)b' = (1+a)b''$ .

La valeur de  $r_o$  ayant été choisie pour que cette égalité soit vérifiée.

Si nous reprenons la fonction  $F(x, \Delta)$  étudiée dans le cas  $\omega' = \omega''$  nous remarquons que :

$$H(\Delta, a) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, \Delta + 2ax) dx$$

L'étude complète de ce système a montré que si nous ne considérons toujours que la séquence principale et tant que  $v' = v'' \leq 4$  si  $\frac{\omega''}{\omega'} \leq 1,22$  les valeurs des intensités des bandes calculées à partir des tables de Tricomi (c'est-à-dire  $\omega'' = \omega'$ ) restaient encore valables. En effet la borne supérieure de l'erreur n'atteint que 0,1 lors d'une estimation pessimiste.

Or pour la molécule  $AlO$   $\frac{\omega''}{\omega'} = \frac{967,2}{843,8} = 1,14 < 1,22$  il est donc possible de se reporter aux valeurs des intensités données d'après Tricomi. La décomposition en bandes de l'enregistrement des intensités de la séquence principale montre que nous nous trouvons dans le cas où  $\Delta$  est voisin de 4,243 ce qui nous permet de calculer alors la variation de la distance internucléaire au cours de la transition.

$$r' - r'' = \frac{1}{0,1725 \sqrt{\mu_\lambda \omega}} \times 4,243$$

pour  $\text{AlO} \mu_\lambda = 10,0452$

et :

$$\sqrt{\omega} = \frac{\sqrt{\omega'} + \sqrt{\omega''}}{2} = \frac{\sqrt{843,8} + \sqrt{967,2}}{2} = 30,07$$

d'où :

$$r' - r'' = \frac{1 \times 4,243}{0,1725 \times 30,07 \times \sqrt{10,0452}}$$

$$r' - r'' = 0,25 \text{ \AA}$$

La figure 29 représente l'enregistrement au millivoltmètre enregistreur de l'intensité des bandes 0 - 0, 1 - 1, 2 - 2, 3 - 3 de la séquence principale et la figure 30 la répartition de cette intensité dans chacune des bandes.

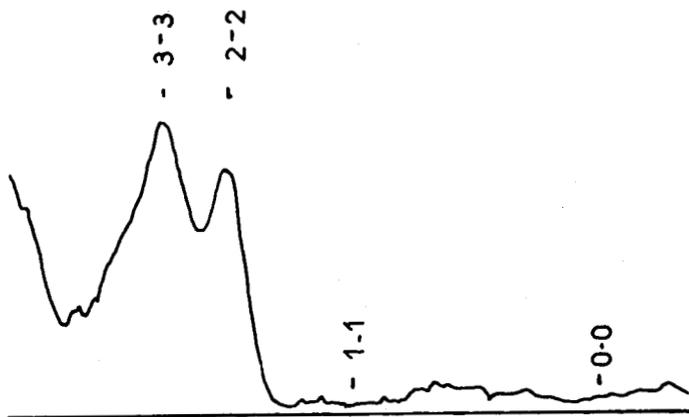


Fig. 29

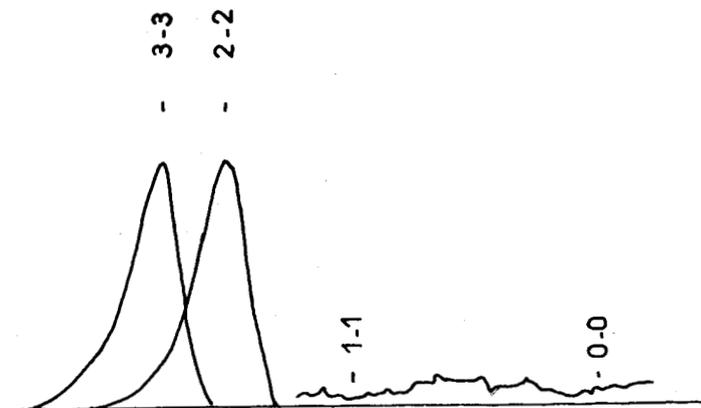


Fig. 30

## CONCLUSION

Ce travail sur la lampe de Schüller à refroidissement par eau nous a conduits à étudier :

1°) Ses caractéristiques de fonctionnement en régime permanent et en atmosphère d'Argon, d'Hélium, ou d'Air.

2°) Ses caractéristiques de fonctionnement en régime d'impulsions et l'influence de ces impulsions sur l'aspect du spectre, (spectre atomique ou spectre moléculaire).

Nous avons ensuite proposé une méthode de calcul, dite à 5 coefficients, et qui permet lorsque les bandes ne sont pas résolues de déterminer les valeurs des constantes moléculaires d'un des niveaux d'une transition à condition de disposer de mesures précises et de connaître les constantes de l'autre niveau. Nous avons étudié les possibilités de cette méthode en prenant pour exemple les bandes de Al O.

Nous avons enfin étendu à de plus grandes valeurs de la distance internucléaire l'étude de la répartition de l'intensité lumineuse dans la séquence principale d'un système, ceci afin de retrouver par des mesures photométriques les caractéristiques de la molécule Al O.

En conclusion, la cathode creuse à impulsions paraît apporter d'intéressantes possibilités pour l'étude des spectres atomiques et moléculaires.



## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - BECART - D. E. S. Lille - Mars 1952.
- 2 - BECART-DEPREZ-ROIG - Colloquium Spectroscopicum Internationale VI Spectrochimica Acta (Proc. of the) May 1956 p. 342.
- 3 - BIRGE R. T - Phys. Rev. 1925 - 25 - 240 - Abstract 21.
- 4 - BIRKS - Spectrochimica Acta 1954 - 6 - 169.
- 5 - BOBSON. E et DEHALU F. - Bull. Acad. Roy. de Belgique - Cl. de Sc. 1937 - 23 - 408.
- 6 - COHEUR F. P et DEHALU - Bull. Soc. Roy. Sc. de Liège - 1941 - 10 - 176 .
- 7 - COHEUR F. P et ROSEN. B - Bull. Soc. Roy. Sc. de Liège - 1941 - 10 - 405 .
- 8 - Cie Fse THOMSON HOUSTON - Revue Technique - 1956 - 22 - 45.
- 9 - DEHALU. F - Bull. Acad. Roy. de Belgique - Cl. de Sc. - 1937 - 23 - 604 .
- 10 - DE MARIA, DROWART, INGRAM - Jour. Chem. Phys. - 1959 - 30 - 318 .
- 11 - GILLIESON et BIRKS - 14ème Congrès du G. A. M. S. - 1951 - p. 155.
- 12 - HERZBERG. G - Spectra of diatomic Molécules (Van Nostrand 1950).
- 13 - HUTCHISSON - Phys. Rev. - 1930 - 36 - 410.
- 14 - KAISER. H - Colloquium Spectroscopicum Internationale VI Spectrochimica Acta (Proc. of the) May 1956 p. 233.
- 15 - LAGERQVIST NILSON BARROW - Proc. of Phys. Soc. - 1956 - 69 - 356 .
- 16 - LITTLE et VON ENGEL - Proc. Phys. Soc. London - 1954 - 224 - 209.
- 17 - MECKE. R - Phys. Zeits - 1925 - 26 - 217.
- 18 - NEWBOUND et FISH - Canadian Journ. of Physics - 1951 - 29 - 357.
- 19 - PASCHEN - Ann. der Physik - 1923 - 71 - 142.
- 20 - PEARSE et GAYDON - The Identification of Molecular Spectra. Ed. Chapman et Hall - London.
- 21 - PLUVINAGE - Elements de Mecanique Quantique (Masson Ed. 1955).
- 22 - POMMEROY W. C and BIRGE R. T - Phys. Rev. 1926 - 27 - 107 - abst. 21.
- 23 - POMMEROY W. C - Phys. Rev. 1926 - 27 - 640 - Abst. 11.

- 24 - ROIG, J. - Conférence au G. A. M. S. - Paris - Octobre 1958.
- 25 - ROIG, J. et BECART, M. - C.R. Acad. Sc. Paris 1952 - 235 - 1625.
- 26 - ROIG, J. et BECART, M. - C.R. Acad. Sc. Paris 1952 - 234 - 1262.
- 27 - ROIG, J. et BECART, M. - C.R. Acad. Sc. Paris 1952 - 234 - 1606.
- 28 - RUAMPS, J. - Thèse Lille 1957.
- 29 - RUAMPS, J. - C.R. Acad. Sc. Paris 1956 - 243 - 2034.
- 30 - RUAMPS, J. - C.R. Acad. Sc. Paris - 1957 - 244 - 184.
- 31 - SCHMIDT - Ann. der Physik - 1903 - 12 - 622.
- 32 - SCHÜLER H. - Colloque International de Spectrographie - Strasbourg - 1950 - p. 169.
- 33 - SCHÜLER, H. - Zeits. f. Physik - 1921 - 22 - 264.
- 34 - SURUGUE - Techn. Génér. du Labo de Physique - tome 1 - p. 403 - Paris 1947.
- 35 - TER HAAR - Phys. Rev. 1946 - 70 - 222.
- 36 - TRICOMI - Atti. Acad. Sc. Torino Cl. Sc. Fis. Mat. Nat. 1941 - 76 - 288.
- 37 - WITTKE - Zeits f. Physik - 1940 - 116 - 547.
- 38 - W. C. POMEROY - Phys. Rev. - 1927 - 29 - 59.

# TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	5
<u>CHAPITRE I</u> - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.	
1 - Description de la lampe et de l'installation à vide.....	7
2 - Avantages de la lampe à cathode creuse.....	10
<u>CHAPITRE II</u> - ALIMENTATION ELECTRIQUE.	
1 - Lampe de Schüller fonctionnant en décharge continue.....	11
2 - Lampe de Schüller fonctionnant en impulsions.....	12
3 - Décharge commandée par thyatron.....	13
4 - Principe du générateur d'impulsions.....	14
5 - Stabilité de la source.....	16
<u>CHAPITRE III</u> - MECANISME DE LA DECHARGE.	
Etude de la décharge en cathode creuse.....	18
<u>CHAPITRE IV</u> - CARACTERISTIQUES DE FONCTIONNEMENT D'UNE LAMPE A CATHODE CREUSE.	
1 - Relations générales.....	20
2 - Caractéristiques pour l'Hélium.....	21
3 - Caractéristiques pour l'Argon.....	23
4 - Caractéristiques pour l'Air.....	25
<u>CHAPITRE V</u> - ETUDE DES SPECTRES - NIVEAUX D'EXCITATION OBTENUS EN IMPULSIONS.	
1 - Etude des spectres.....	27
2 - Spectres correspondant aux décharges continues.....	33
3 - Spectres correspondant aux décharges en impulsions avec self.	33
4 - Spectres correspondant aux décharges en impulsions sans self.	34
<u>CHAPITRE VI</u> - SPECTRES DE BANDES DE L'OXYDE D'ALUMINIUM.	
1 - Etude théorique.....	35

	Pages
2 - Calcul des constantes moléculaires à partir des mesures faites sur les têtes de bandes.....	38
3 - Application numérique du calcul théorique.....	41
4 - Comparaison des formules à 4 et à 5 coefficients.....	42
5 - Calcul de l'énergie de dissociation pour l'état initial.....	44
 <u>CHAPITRE VII</u> - INTENSITE DES BANDES - DISTRIBUTION THERMIQUE DE L'INTENSITE DANS UNE BANDE.	
1 - Répartition de l'intensité à l'intérieur d'une bande.....	48
2 - Intensité des diverses bandes du système.....	51
3 - Calcul des intégrales de recouvrement.....	52
 CONCLUSION.....	 57

SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté

SPECTROSCOPIE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER

Vu et approuvé  
Lille, le 18 Juillet 1960  
Le Doyen de la Faculté des Sciences  
de Lille,  
H. LEFEBVRE

Vu et permis d'imprimer  
Lille, le 19 Juillet 1960  
Le Recteur de l'Académie  
de Lille,  
G. DEBEYRE

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Depôt légal n°175 — 1960