

50376
1968
16

50.376
1968
16

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE 3^e CYCLE D'OPTIQUE

THÈSE DE 3^e CYCLE

Contribution à l'Étude
de la Lampe de SCHÜLER à deux anodes
et du spectre de la molécule CaO



Membres du Jury : M. SCHILTZ Président
M. BECART Examineur
M. BOILLET Examineur

Présentée à Lille, le 28 Février 1968

par

Maurice MARSIL

Ce travail a été effectué au laboratoire de spectroscopie ultraviolette de la Faculté des Sciences de LILLE, sous la direction de Monsieur le Professeur BECART. Qu'il me soit permis d'exprimer au Professeur M.BECART mes sentiments de profonde reconnaissance pour les nombreux conseils et encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je prie Monsieur le Professeur SCHILTZ qui m'a fait l'honneur de présider le jury d'accepter l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur BOILLET, Maître de Conférences a accepté^t de juger mon travail, qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je ne saurais oublier tous mes collègues du labora^toire pour l'aide qu'ils m'ont apporté au cours de mon travail et l'amitié qu'ils m'ont témoigné^e.

Je remercie également le personnel technique de l'Institut de Physique pour le dévouement dont ils font preuve.

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

M.M. LEFEBVRE, PARREAU , TILLIEU

PROFESSEURS HONORAIRES

M.M. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, GERMAIN
KAMPE DE FERIET, LAMOTTE, LELONG, KOURGANOFF, Mme
LELONG, M.M. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL
PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN,
ZAMANSKY.

DOYEN : Monsieur DEFRETIN, Professeur de Biologie.

ASSESSEURS :

M.M. DURCHON	Professeur de Zoologie
HEUBEL	Professeur de Chimie Minérale

PROFESSEURS

M.M. BACCHUS	Astronomie Calcul Numérique
BECART	Physique
BERKER	Mécanique des fluides
BLOCH	Psychophysiologie
BONNEMAN - BELIA	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
BONTE	Géologie Appliquée
BOUGHON	Mathématiques
BOUISSET	Physiologie animale

.../...

.../...

M.M BOURIQUET	Botanique
CONSTANT	Radioélectricité
CELET	Géologie
CORSIN	Paléobotanique
DECUYPER	Mathématiques
DEDEKER	Professeur associé de Mathématiques
DEHORS	Physique industrielle
DELATTRE	Géologie
DELEAU	Géologie
DELHAYE	Chimie minérale
DESCOMBES	Calcul différentiel et intégral
FOURET	Physique
GABILLARD	Radioélectricité et Electronique
GERMAIN	Chimie générale et Chimie organique
GLACET	Chimie
GONTIER	Mécanique des Fluides
HEIM DE BALZAC	Zoologie
HOCQUETTE	Botanique générale et appliquée
LEBEGUE	Botanique
Mme LEBEGUE	Physique
Mr LEBRUN	Radioélectricité
Melle LENOBLE	Physique
M.M LIEBAERT	Radioélectricité
LINDER	Botanique
LUCQUIN	Chimie Minérale
MARION	Chimie
MARQUET	Mathématiques
MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des fluides
MONTARIOL	Chimie minérale
MOUVIER	Chimie
MENNESSIER	Géologie
MONTREUIL	Chimie-Biologie
MORIAMEZ	Physique
PARREAU	Mathématiques
PEREZ	Physique
PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale

.../...

.../...

M.M POUZET	Mathématiques
PROUVOST	Géologie et Minéralogie
SAVARD	Chimie générale
SCHALLER	Zoologie
SCHILTZ	Physique
Mme SCHWARTZ	Mathématiques
M.M TILLIEU	Physique
TRIDOT	Chimie minérale
VIVIER	Zoologie
VAZART	Botanique
WATERLOT	Géologie et Minéralogie
WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.M ATTEIA	Mathématiques
BEAUFILS	Chimie générale
BELLET	Physique
BOILLET	Physique
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CHASTRETTE	Chimie Générale
CHERRUAULT	Mathématiques
DERCOURT	Géologie et Minéralogie
DEVRAINNE	Chimie Minérale
Mme DRAN	Chimie Appliquée
GOUDMAND	Chimie Physique
GUILLAUME	Botanique
HENRY	Physique
HERZ	Calcul Numérique
HUART DE LA MARRE	Calcul Numérique
JOLY	Zoologie
LACOSTE	Botanique
LAMBERT	C.S.U
MAES	Physique

.../...

M.M METTETAL	Zoologie
NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques
PANET	Electromécanique
PARSY	C.S.U
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie Biologie
TUDO	Chimie Minérale
VAILLANT	Mathématiques
VIDAL	Physique

SECRETAIRE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL : Monsieur LEGROS

ATTACHES D'ADMINISTRATION :

Messieurs COLLIGNON

FACON

JANS

LEROY

OooO

INTRODUCTION

Le travail qui va suivre est divisé en trois parties.

La première consiste en la réalisation et l'étude d'une lampe de Schüler à deux anodes placées symétriquement de part et d'autre d'une cathode. Des mesures électriques ont été faites pour des pressions allant de 0 à 3 ou 4 mm de Hg suivant la nature des gaz de remplissage (oxygène et quelques gaz rares). Nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux de la lampe de Schüler classique à une anode et nous avons tenté de prévoir les avantages que pourrait donner l'introduction de cette seconde anode pour les études spectrographiques.

Dans la seconde partie, une étude spectrographique de CaO a été entreprise afin d'essayer de lever les difficultés rencontrées dans le classement des raies des spectres obtenus par les auteurs s'étant déjà penché sur le problème.

La troisième partie consiste en la détermination théorique des termes électroniques possibles de CaO dans le cas d'hypothèses simplificatrices.

Première partie

ETUDE DE LA LAMPE DE SCHULER A DEUX ANODES

A) Description de la lampe

Nous avons dans un premier temps réalisé une lampe de Schüler constituée d'une cathode et de deux anodes identiques, le refroidissement de la cathode et des anodes se faisant par circulation d'eau.

Les deux anodes sont des bagues en aluminium spectroscopiquement pur, coulissant dans des rodages en laiton percés de fenêtres constituées de lames de silice fondue. La cathode est constituée d'un réservoir cylindrique de petites dimensions soudé sur deux tuyaux de cuivre permettant une circulation d'eau. Le réservoir et une partie de la tuyauterie sont recouverts d'une gaine en aluminium spectroscopiquement pur afin d'éviter que la décharge donne les spectres parasites de Cu et CuO. Le diamètre du trou cathodique est de 4 mm. La distance anode-cathode a été maintenue voisine de 1 mm. L'ensemble se présente sous la forme de la figure 1.

Cette lampe est branchée sur une installation à vide. On peut introduire dans la lampe les gaz rares argon, neon, et hélium ou lorsqu'on le désire de l'oxygène obtenu par chauffage de HgO.

B) Alimentation électrique

La haute tension alternative obtenue au secondaire d'un

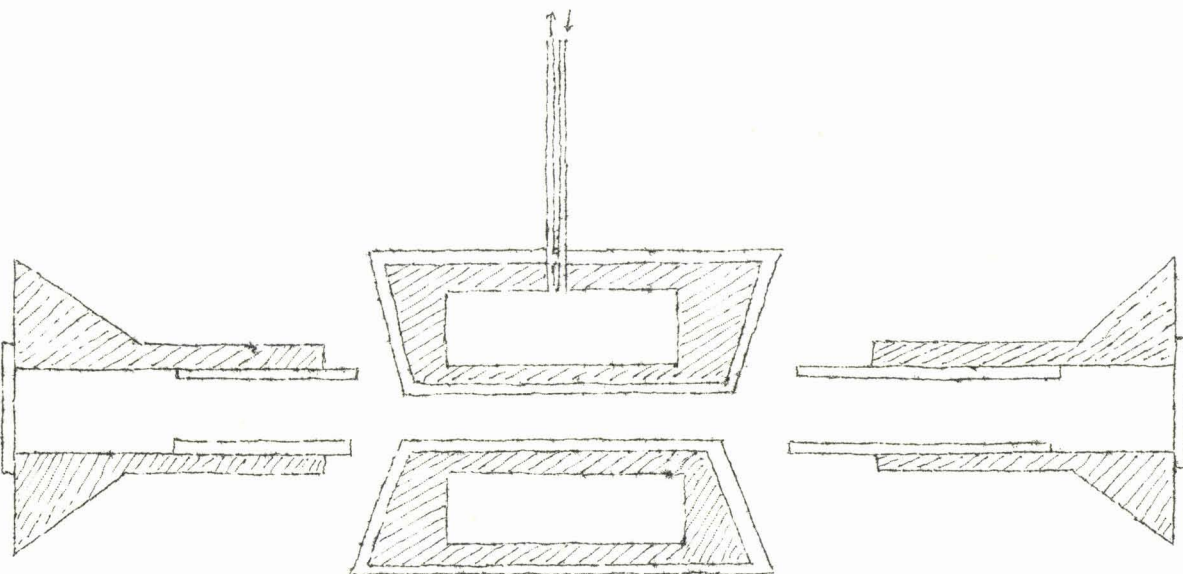


Figure 1

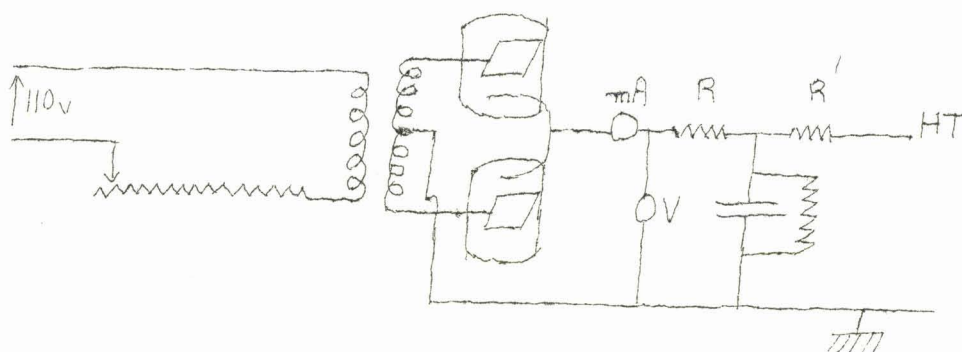


Figure 2



transformateur est redressée par deux valves V H 600, puis filtrée (Fig 2). L'intensité du courant au secondaire est réglée au moyen d'un rhéostat placé sur le circuit primaire. Ce générateur peut débiter un courant dont l'intensité moyenne est de l'ordre de 100 mA sous une tension maximum de 2500 Volts. Une résistance placée en série avec la lampe de Schüller permet d'y limiter l'intensité du courant et d'éviter les décharges en forme d'arc.

C) Caractéristiques obtenues

Nous appellerons I l'intensité du courant continu dans la lampe, V' la tension aux bornes de l'alimentation électrique, V la tension aux bornes de la lampe, V_0 et ρ deux constantes caractérisant l'installation. V est une fonction de I et de la pression p du gaz dans la lampe.

Nous savons que le fonctionnement du redresseur peut être caractérisé par une relation de la forme

$$V' = V_0 - \rho I \quad \text{avec } V_0 = 2700 \text{ Volts.}$$

la tension aux bornes de la lampe s'écrivant :

$$V = V' - RI = V_0 - (\rho + R) I$$

R étant constant et p variable; le diagramme $V = f(I)$ donne un réseau de droites concourantes au point $I = 0$, $V = V_0$. Ce réseau est pratiquement indépendant de la nature du gaz de remplissage. La figure 3 représente à la fois le diagramme $V' = f(I)$ et celui de $V = V_0 - (\rho + R) I$ pour six valeurs de la résistance R (6k Ω , 10k Ω , 14k Ω , 18k Ω , 22k Ω , 33k Ω). Ce diagramme a été établi en prenant l'oxygène comme gaz de remplissage, mais il est pratiquement le même quel que soit le gaz utilisé, les variations de résistance électrique du gaz de remplissage étant trop faibles pour modifier d'une façon notable la pente des droites.

Nous avons ensuite tracé les courbes isobares ($p = c^{te}$, R variable) et les courbes $V = f(p)$ pour l'oxygène, l'air atmosphérique, l'Hélium, l'Argon et le Neon.

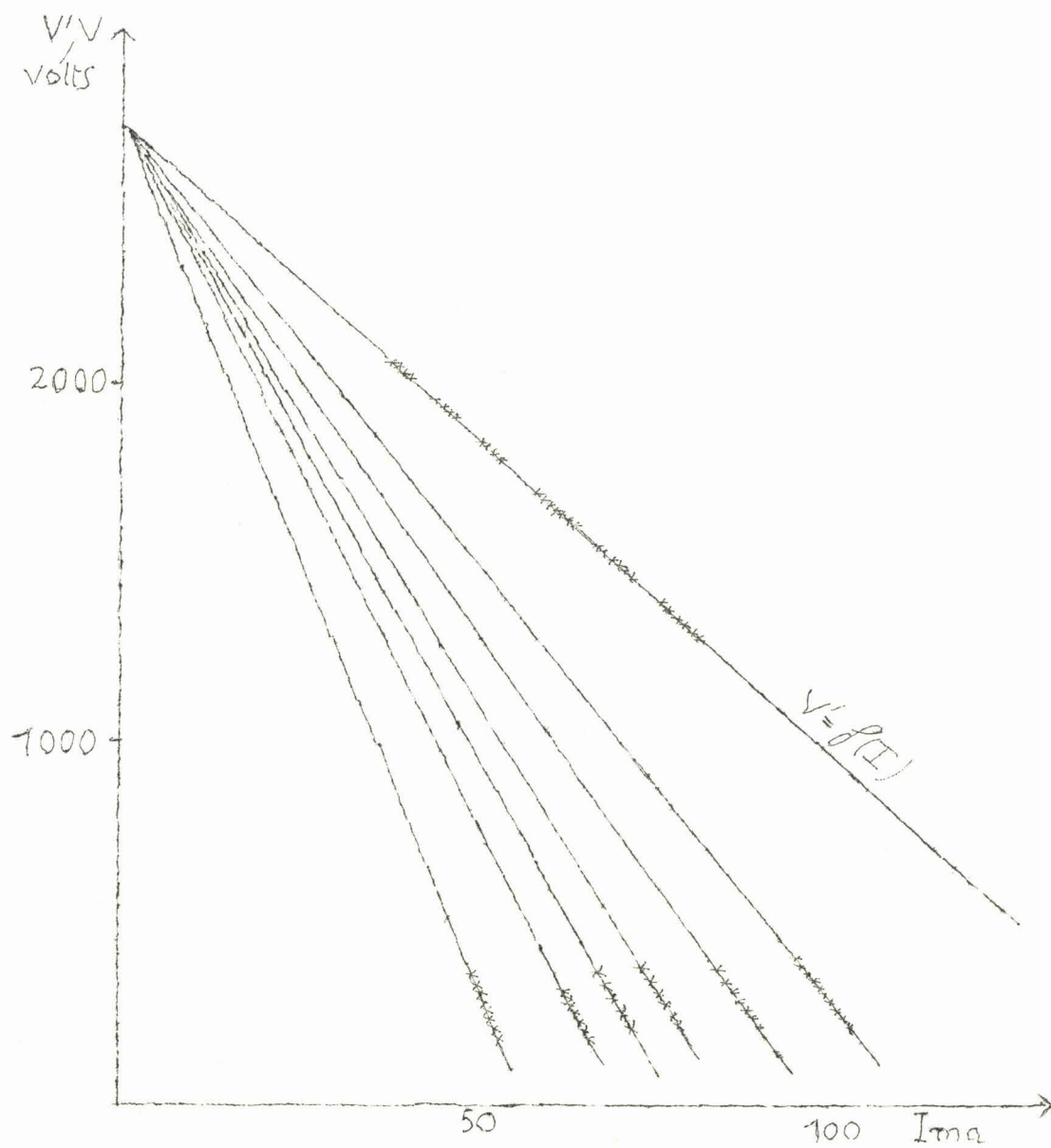


Figure 3

1) l'Helium

Comme avec la lampe de Schüller classique (1), les courbes isobares ($p = C^{te}$, R variable) constituent un réseau de droites sensiblement parallèles (Fig 4).

Néanmoins il est à remarquer que dans le cas de la lampe à deux anodes, il y a toujours une concentration dans le trou cathodique pour des pressions d'Helium nettement inférieures à celle de la lampe à une anode (0,323 mm de Hg au lieu de 0,480 mm). Les valeurs de V sont aussi plus faibles de sorte que pour une même concentration cathodique, la puissance électrique est plus faible; autrement dit, pour une puissance électrique donnée au générateur les pertes d'énergie étant beaucoup plus faibles, la lampe à deux anodes permet d'obtenir des spectres nécessitant une énergie plus grande.

La figure 5 représente les courbes $V = f(p)$ pour des intensités de 50 mA et 100 mA. La courbe correspondant à $I = 0$ mA, obtenue par extrapolation, a été aussi tracée. Les trois courbes ont le même aspect et présentent une discontinuité pour $p = 1,1$ mm de Hg, alors que la lampe classique présentait une discontinuité semblable pour 2,5 mm.

2) Air

Les isobares (Fig 6) ne sont plus des droites parallèles entr'elles, mais constituent trois familles de droites à trois zones de pression.

- a) pressions comprises entre 3,978 mm de Hg et 1,177 mm
- b) 1,177 et 0,597
- c) 0,597 et 0,116

Ces trois régimes décelés par les caractéristiques de fonctionnement de la lampe correspondent à des états de plus en plus importants de dégazage de la surface cathodique et permettent l'obtention de spectres atomiques de l'aluminium. Al est d'autant plus ionisé que la pression est plus faible.

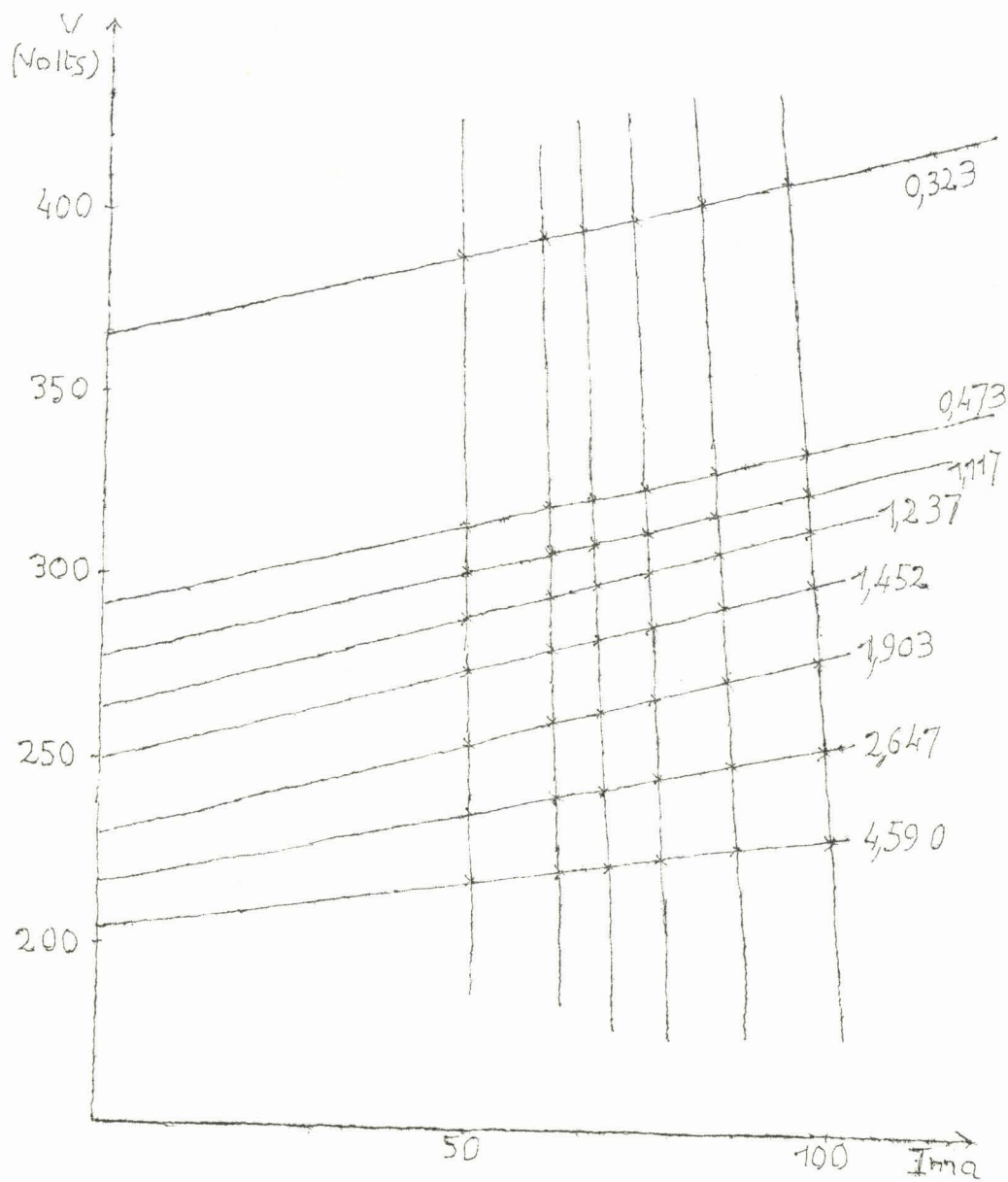


Figure 4

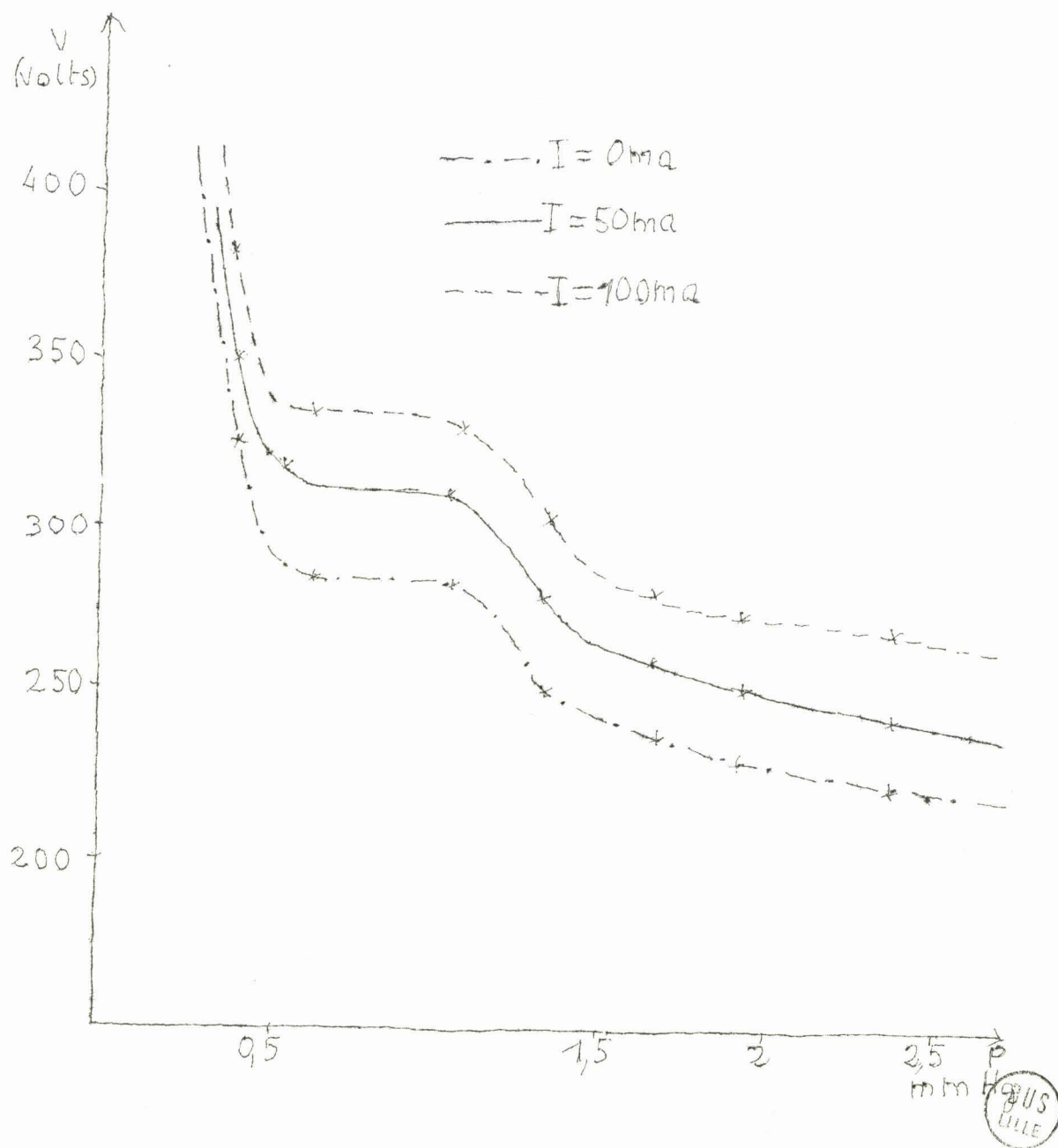


Figure 5

En même temps, l'aluminium de la surface cathodique qui est pulvérisé absorbe l'oxygène de l'air et apparaissent dans le spectre les bandes de la molécule AlO , système $2\Sigma^+ \rightarrow x\ 2\Sigma^+$. On voit aussi avec une intensité plus faible les bandes des molécules NO et NO^+ .

La figure 7 représente les caractéristiques $V = f(p)$ de la lampe. Contrairement aux résultats obtenus avec la lampe à une anode pour $I = 50$ mA, la courbe ne présente plus de discontinuité et la concentration cathodique persiste jusqu'à $p = 0,116$ mm, ce qui explique l'allure asymptotique de la courbe. On voit que le premier changement de pente des isobares ($p = 0,436$ mm) ne peut être décelé sur le graphique car à partir de cette pression les courbes tendent à devenir asymptotiques à l'axe des ordonnées.

3) Oxygène

La comparaison des figures 6 et 8 montre que :

a) on retrouve trois régimes de fonctionnement caractérisés par la variation de pente des isobares.

b) Les pentes des isobares sont identiques pour les faibles pressions (air, p inférieur à $0,436$ mm - oxygène, p inférieur à $0,380$ mm)

c) les tensions aux bornes de la lampe, travaillant en atmosphère d'oxygène sont toujours supérieures à celles trouvées avec l'air.

Donc pour les faibles pressions lorsque l'air est le gaz de remplissage, c'est l'oxygène qui semble imposer les caractéristiques électriques de la décharge. Spectroscopiquement, nous l'avons dit on voit se renforcer le spectre de AlO . Jusqu'à $p = 0,846$ mm la figure 9 montre que la caractéristique $V f(p)$ est une droite horizontale. La variation de pression dans la lampe ne fait plus varier l'intensité du courant que dans de faibles proportions. A partir de ($p = 0,846$ mm, $V = 440$ V) on a toujours une concentration de décharge dans le trou cathodique mais la caractéristique ne présente plus de variation régulière. Les diverses irrégularités

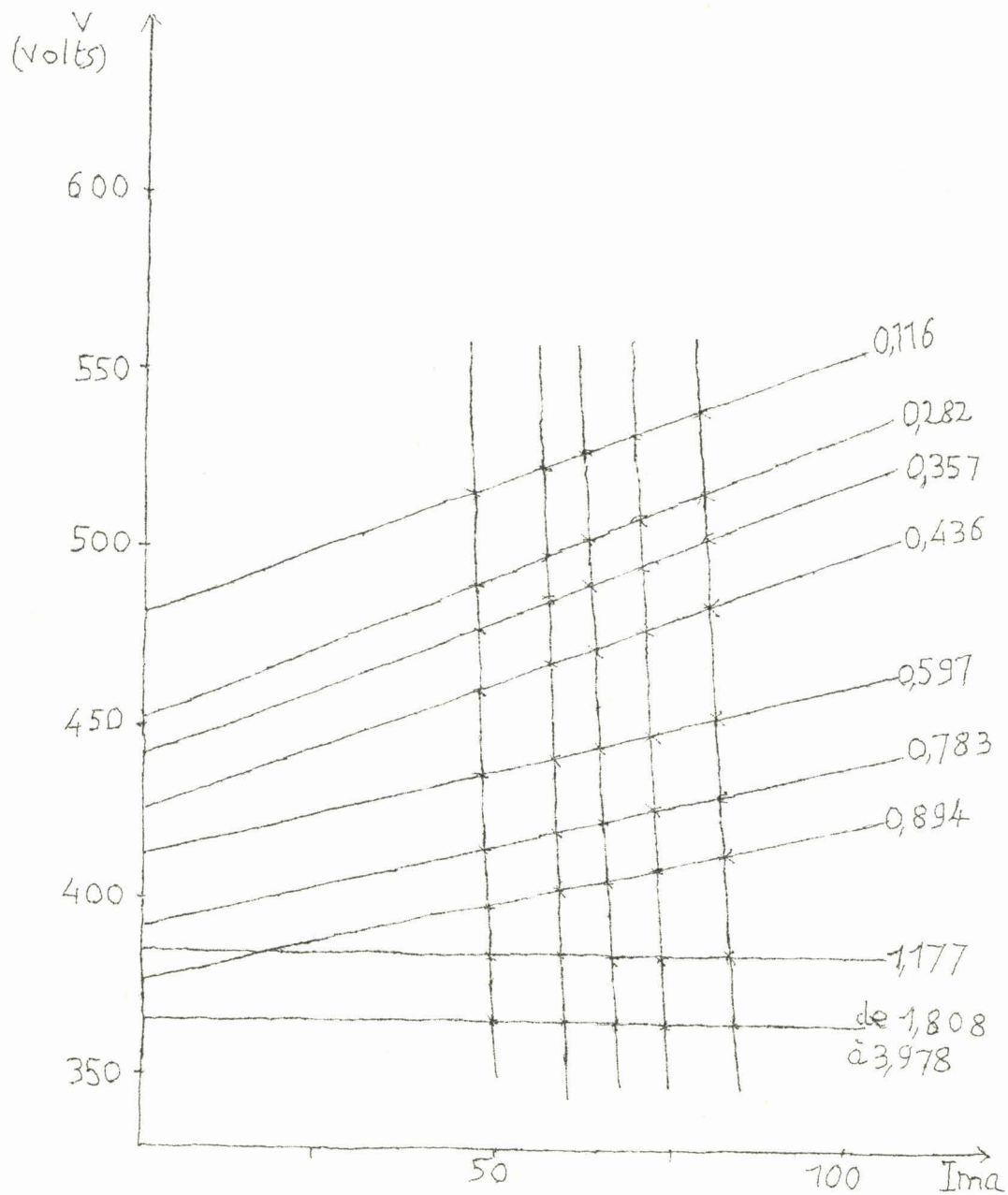


Figure 6



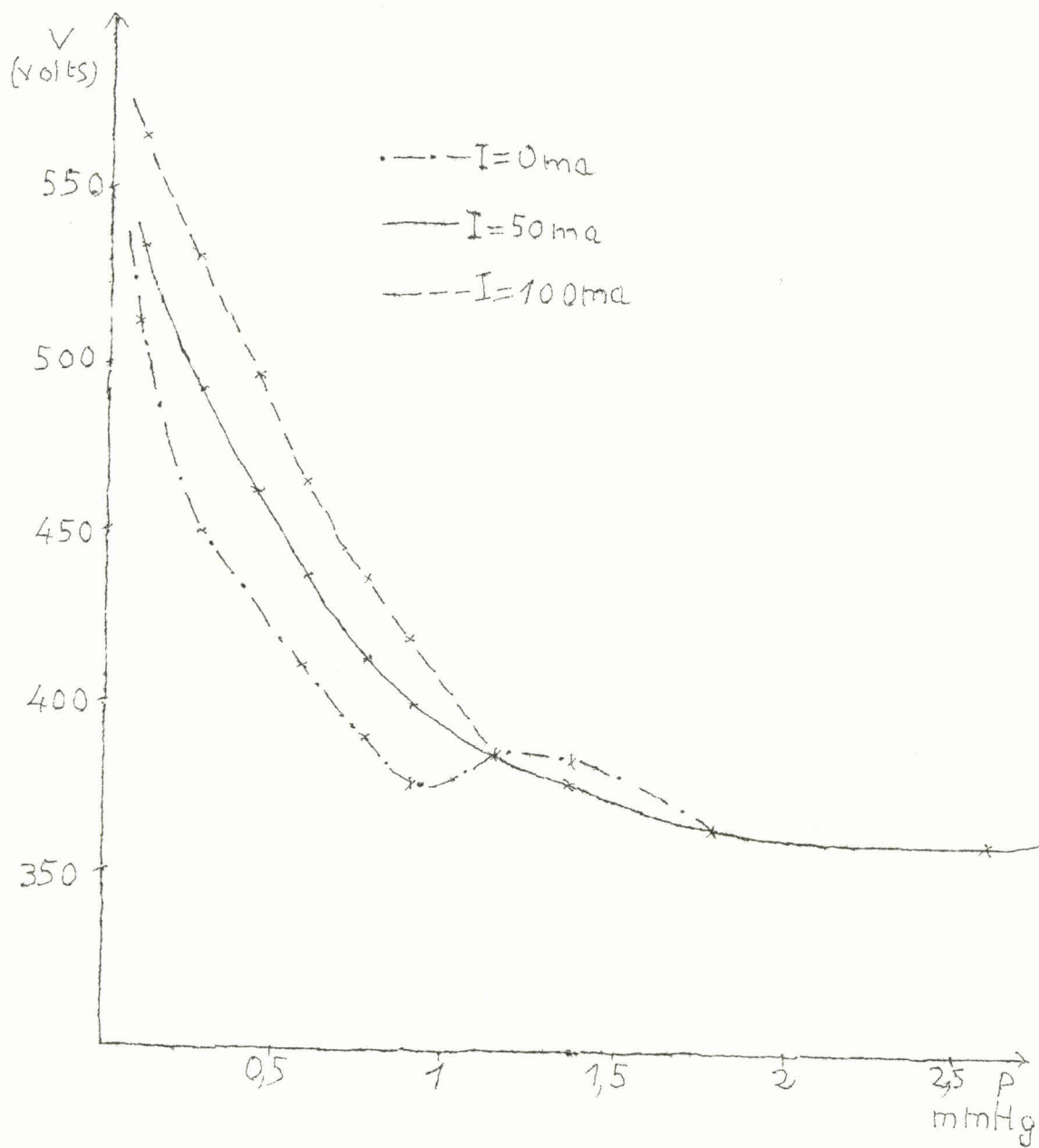


Figure 7



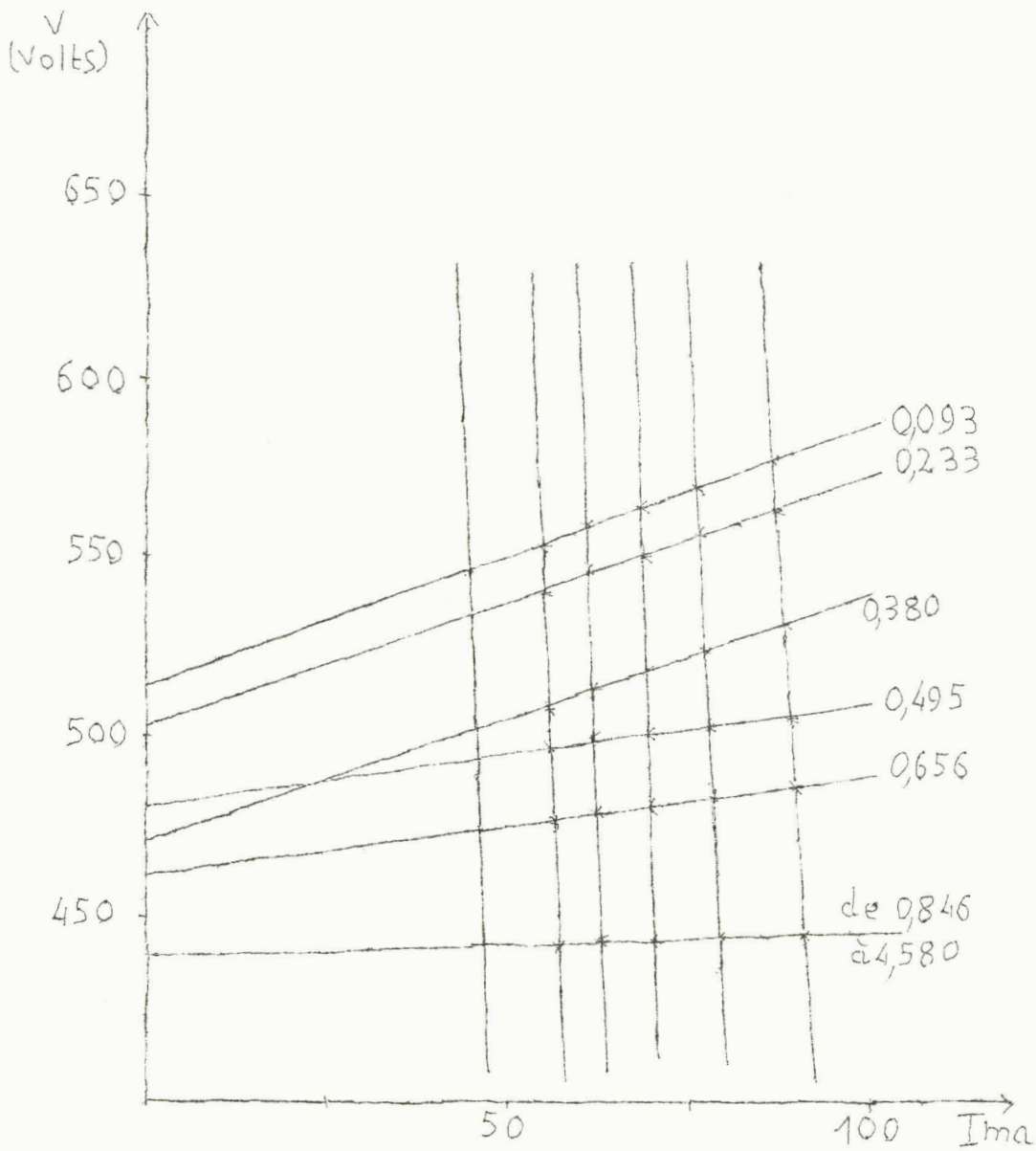


Figure 8



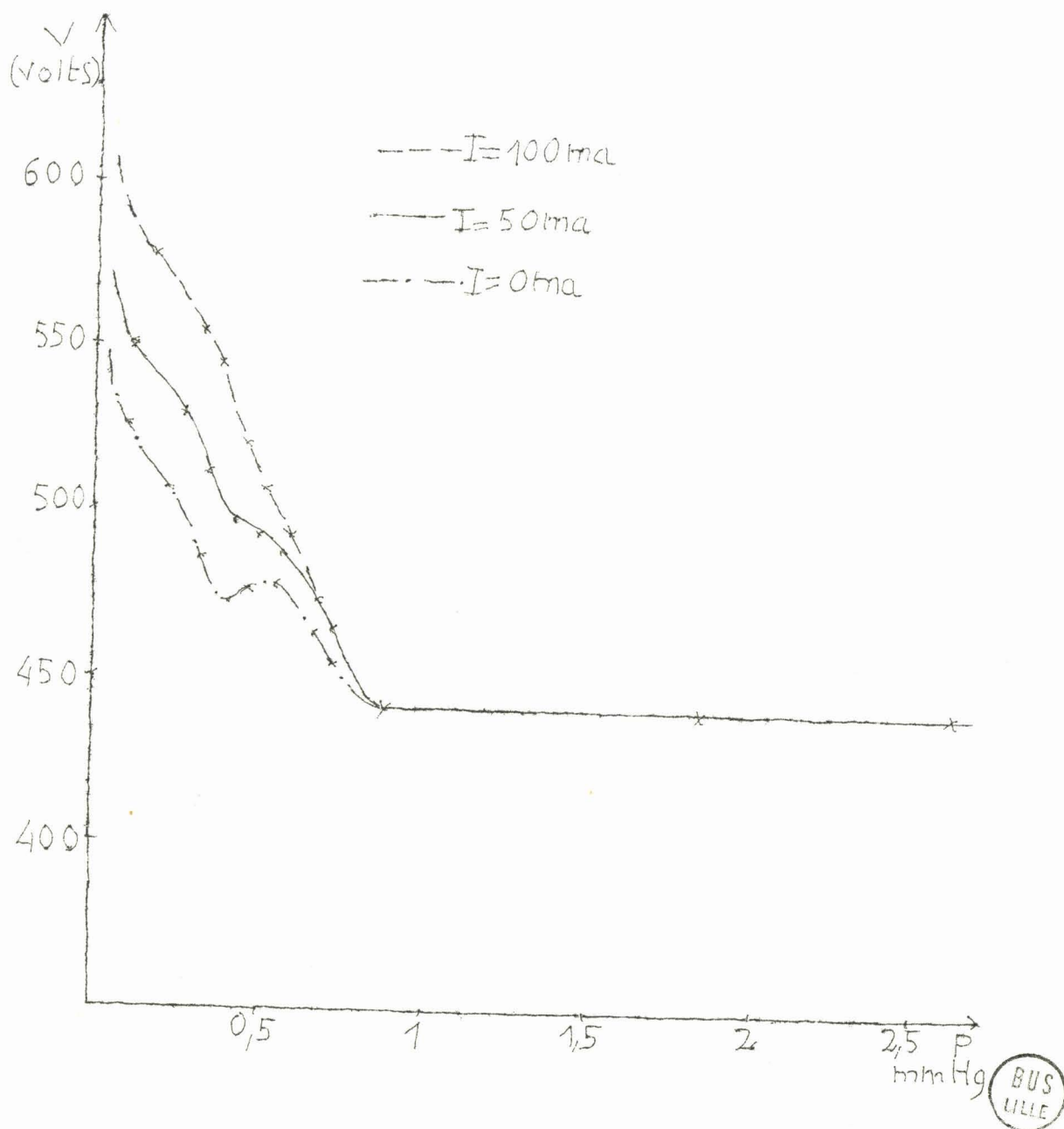


Figure 9

constatées correspondent à l'apparition des spectres atomiques de Al^+ , Al^{++} et du spectre de la molécule O_2^+

4) Argon

Avec ce gaz de remplissage, les diagrammes diffèrent peu de ceux de la lampe à une anode. Néanmoins on peut remarquer que :

a) les isobares (fig 10) sont tracées pour une variation de pression beaucoup plus grande d'où l'intérêt de cette lampe lorsqu'on veut une pulvérisation importante de la surface cathodique.

b) pour la pression $p = 3,254$ mm la droite coupe celle de $p = 2,300$ mm ceci semble dû au fait que pour cette pression la décharge commence à se rassembler dans le trou cathodique mais que le régime n'est pas encore parfaitement établi.

c) dans l'ensemble, les tensions sont plus faibles qu'avec la lampe à une anode.

5) Neon

Les isobares (fig 12) sont semblables à celles tracées pour l'Helium, la pente des droites est la même, seules les positions dans l'échelle de potentiels varient. Le fonctionnement a lieu pour des pressions plus faibles que pour l'Helium.

Malgré cette similitude des deux gaz pour leurs isobares, la figure 13 montre les caractéristiques $V = f(p)$ sont différentes (cf figure 5 pour l'Helium). Lorsqu'on étend le domaine des pressions jusqu'à $p = 5$ mm, on obtient un diagramme sensiblement constitué par deux parties rectilignes se raccordant entre $p = 1,4$ mm et $p = 2$ mm. On peut attribuer ce changement de pente à la pulvérisation cathodique, aucun changement appréciable n'apparaissant dans le spectre.

6) Interprétation des résultats

Une étude théorique de la lampe à cathode creuse semble

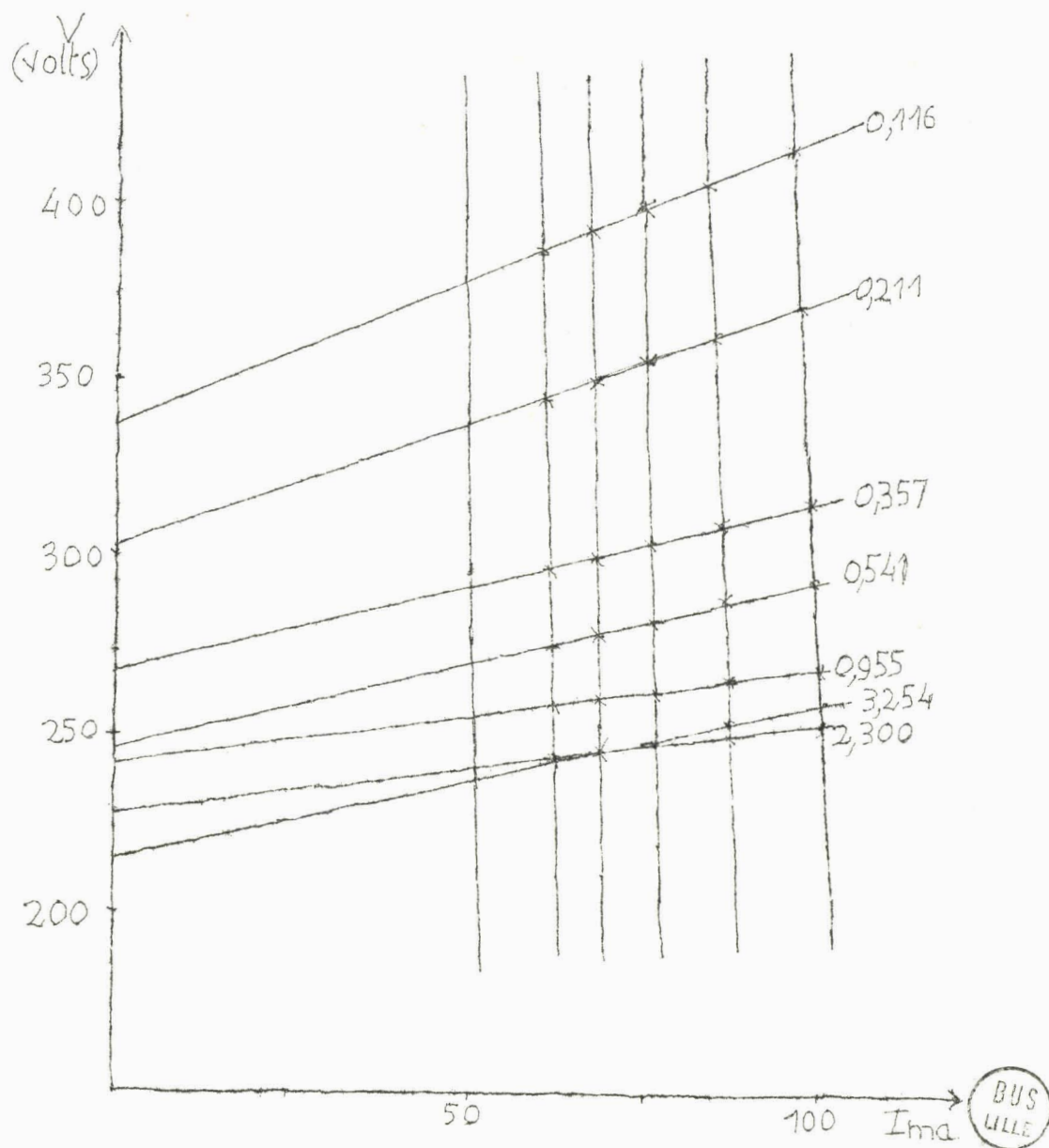


Figure 10

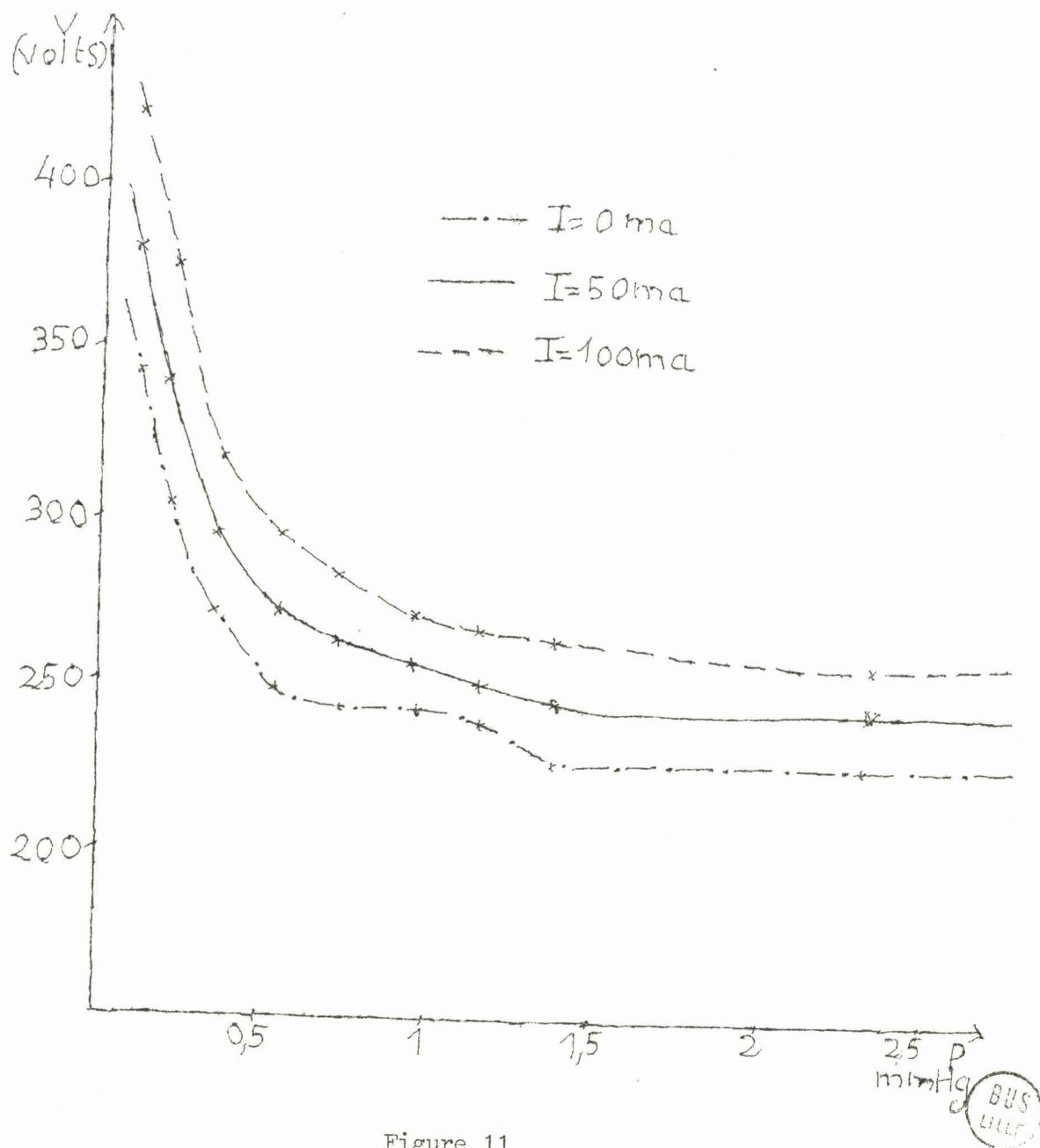


Figure 11

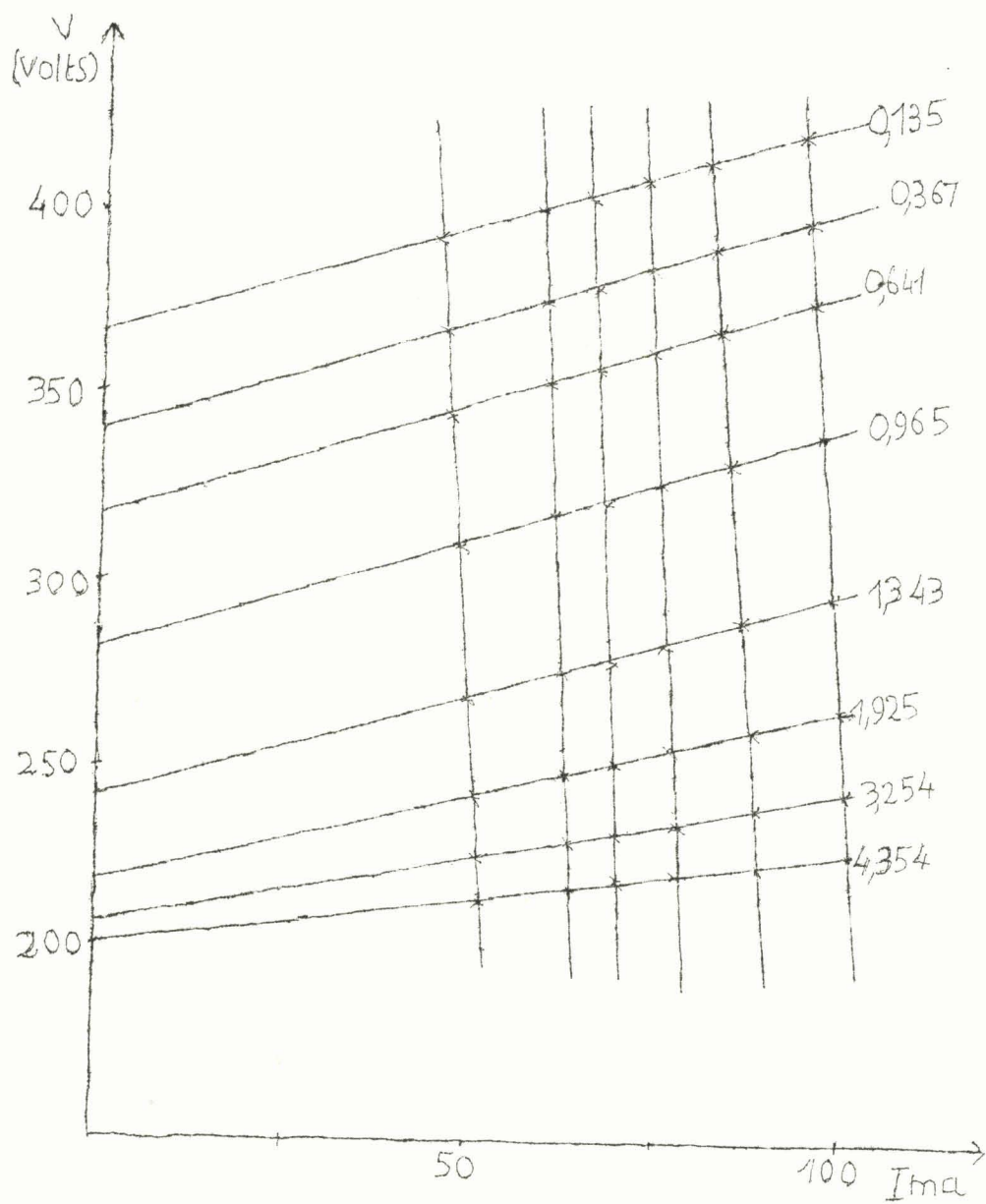


Figure 12

BUS
VILE

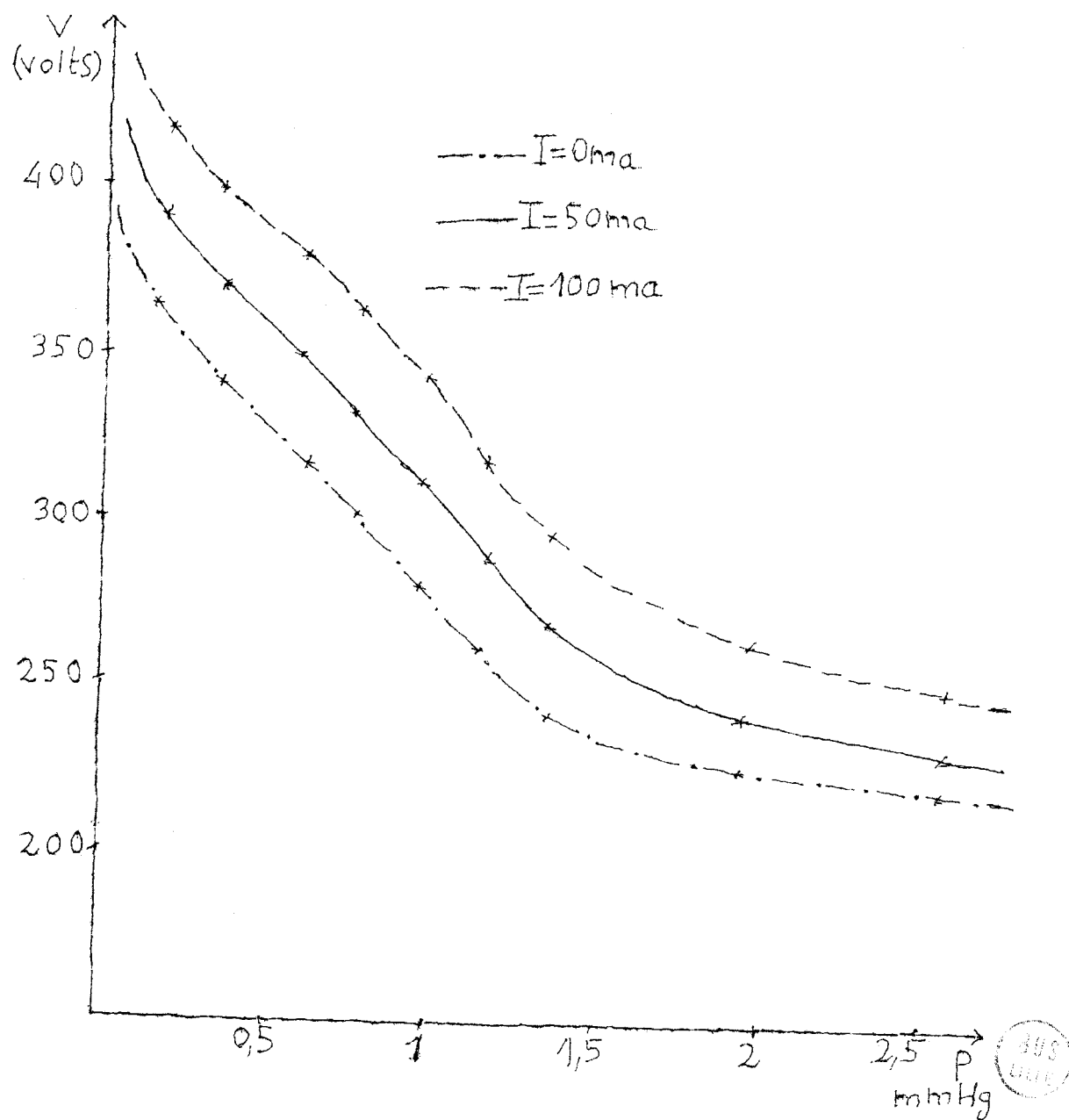


Figure 13

devoir se heurter à des difficultés pratiquement insurmontables. Le métal pulvérisé provient de la cathode et aussi de l'anode comme le montrent les spectres tirés avec une anode et une cathode constituées de métaux différents : on retrouve en effet aussi bien le spectre du métal de la cathode, que celui de l'anode surtout si celle-ci a la forme d'une pointe. Ce métal pulvérisé s'unit à l'oxygène ambiant pour donner des molécules. Le nombre de molécules ainsi formées dépend de très nombreux paramètres : pressions du gaz dans la lampe, nature du métal, propreté des surfaces métalliques, distance anode-cathode, tension d'alimentation intensité du courant etc...

Nous nous bornerons donc à essayer d'interpréter les résultats.

Au point de vue électrique, nous avons deux lampes à une anode en parallèles. Si nous appelons Z l'impédance électrique (fonction de la pression, de la distance anode-cathode, etc...) de la lampe à une anode pour un courant donné nous pourrions nous attendre à avoir une impédance voisine de $Z' = \frac{Z}{2}$ pour la lampe à deux anodes. L'étude des résultats montre que Z' est toujours compris entre Z et $Z/2$.

Au point de vue spectrographique, on constate que la luminosité du trou cathodique est considérablement augmentée; donner une valeur même approximative du rapport des luminosités serait illusoire car il est pratiquement impossible de se placer dans les mêmes conditions expérimentales pour les deux types de lampe; mais, pour des temps de pose égaux, le noircissement de la plaque photographique est toujours plus important pour la lampe à deux anodes. On peut interpréter ces deux résultats de la manière suivante : le nombre des électrons créés dans la lampe à deux anodes n'est pas exactement le double de celui de la lampe à une anode : chaque fenêtre de gaz formée en avant de la surface cathodique a tendance à diminuer le nombre de particules électrisées qui la traversent, la pression du gaz étant plus grande, donc le libre parcours moyen plus faible. Mais le déplacement de ces particules pouvant se faire dans deux directions opposées, leur temps de présence dans

le trou cathodique est plus important puisque leur vitesse moyenne est plus faible. Le nombre de chocs augmentera donc fortement comme le prouve l'étude de la luminosité du trou cathodique.

7) Conclusion

La lampe à deux anodes présente donc de nombreux avantages par rapport à la lampe à une anode : elle permet d'utiliser un domaine de pressions plus important. A pression égale les tensions nécessaires sont plus faibles pour cette lampe en même temps que la luminosité du trou cathodique est beaucoup plus importante.

Deuxième partie

ETUDE DU SPECTRE DE CaO

A) Introduction

Jusqu'à maintenant, l'étude du spectre U.V de CaO a été fait en utilisant essentiellement l'auréole d'un arc entre électrodes de cuivre, brulant dans un jet d'oxygène. Du calcium métallique pur, de l'oxyde de calcium en poudre, ou de craie étaient disposés dans le cratère d'une électrode verticale les caractéristiques de la décharge étant : $V = 110$ Volts, l'intensité pouvant varier de 10 à 20 ampères.

Une étude déjà ancienne de P.C.MAHANTI (3) proposait de classer les spectres de bandes de CaO en deux systèmes, puis BRODERSEN (4) proposa cinq systèmes, enfin J.M. LEJEUNE et B. ROSEN (5) en reviennent à deux systèmes en omettant volontairement quelques bandes qu'ils attribuent à d'autres molécules ou à d'autres systèmes.

B) Modifications expérimentales

Ces études sur CaO étant toujours faites dans un milieu dont la composition n'était pas contrôlée, les spectres obtenus ne pouvaient être très propres. Avec la cathode creuse au contraire, le milieu ambiant peut être parfaitement connu : oxygène ou gaz rares si nécessaire. Cependant les premiers spectres tirés montraient la présence continuelle de OH, son élimination étant rendue très difficile du fait de la porosité du calcium. Nous y avons remédié en abandonnant momentanément, malgré les avantages que l'étude théorique nous avait permis de constater, la lampe à deux

anodes et son refroidissement par eau. Nous l'avons remplacée par une lampe classique une anode, une cathode, celle-ci plongeant dans l'azote liquide. Ceci à l'avantage de donner des raies fines dans le spectre et de plus, permet de dire qu'au cours de l'émission, le niveau le plus bas de la transition est voisin du niveau fondamental, si ce n'est lui-même. Mais les étincelles électriques dans l'oxygène à cette température présentent l'inconvénient, et le danger, de favoriser fortement la production d'ozone ; nous y remédions par une circulation continue d'oxygène nouveau (schéma 14). Cette régulation de la pression est réalisée de la manière suivante : une jauge de Pirani L.K.B mesure la pression de gaz dans la lampe de Schüller, la tension ainsi obtenue est transmise à un adaptateur Philips V A V 90, puis à un régulateur à deux plages Philips P T 4000 qui commande l'ouverture et la fermeture d'une vanne électromagnétique EDWARDS de 1/2 pouce de diamètre branchée soit entre le four à HgO et la lampe ou, entre la lampe et la pompe, le régulateur P T 4000 peut en effet servir d'interrupteur par maximum ou par minimum. On réalise ainsi deux circuits gazeux possibles :

- a) on ferme le robinet 1 et on ouvre 2 et 3. On a une circulation dans la lampe, le régulateur fonctionnant par maximum.
- b) On ferme 2 et 3, et on ouvre 1 . On a une enceinte fermée, le régulateur fonctionnant par minimum.

C) Obtention des Spectres

On utilise un spectrographe Hilger & Watts dont le pouvoir séparateur est de l'ordre de 10000, et des plaques photographiques Superfulgur antihalo de chez Guilleminot. Chaque spectre est encadré par deux spectres de l'arc au fer de manière à corriger un éventuel changement de position de la plaque entre les différentes poses. L'ouverture de la fente est d'environ 10 μ et la durée de la pose varie entre une dizaine de minutes et une heure environ.

Les spectres sont étudiés au moyen d'un microcomparateur Huet, ce

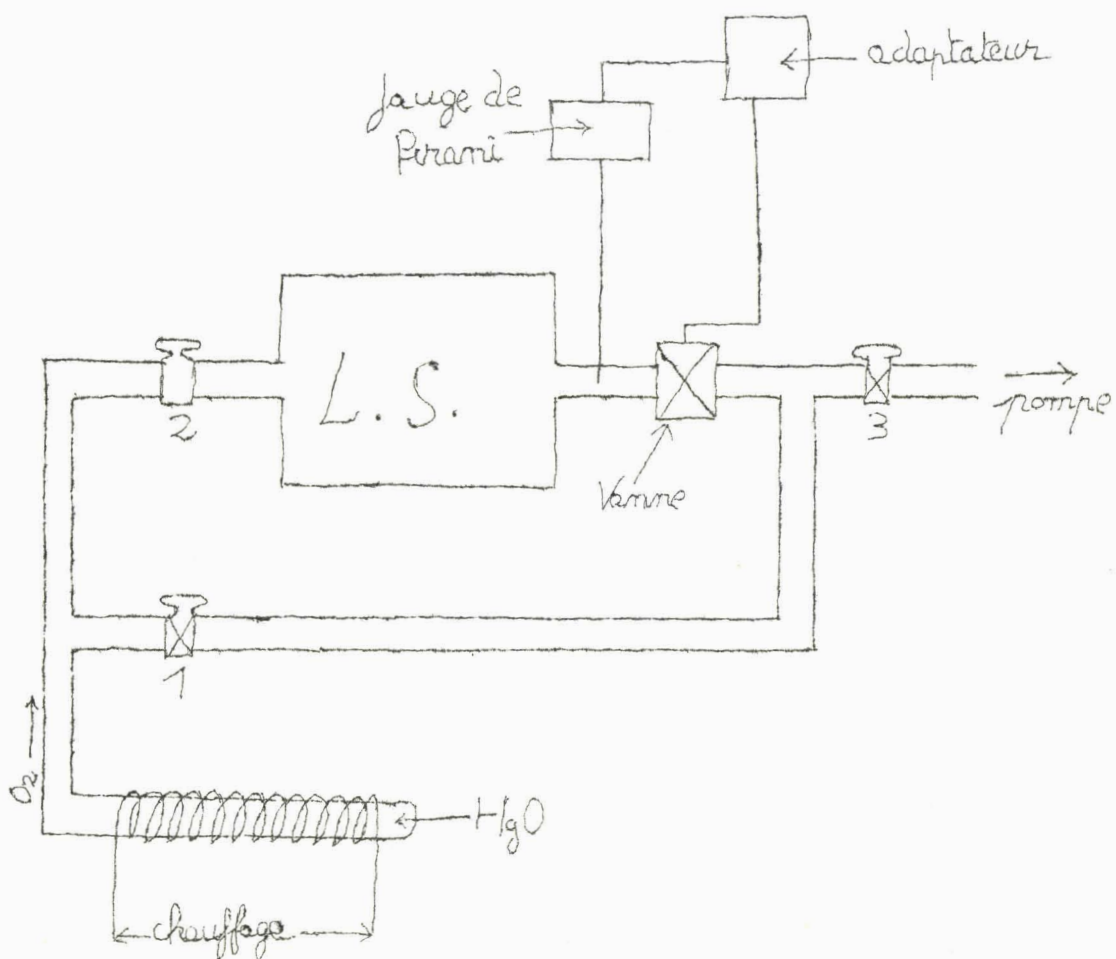


Schéma 14



qui permet d'avoir une erreur relative sur le nombre d'ondes.

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = 10^{-5}$$

D) Résultats obtenus

Dans le tableau 15, nous avons porté successivement le λ donné par Mahanti (3) ou Lejeune-Rosen (4); puis nous avons calculé la longueur d'onde λ_0 dans le vide et le nombre d'ondes ν_0 correspondant au vide. Nous voyons que la concordance est assez bonne dans l'ensemble et que les valeurs coïncident si on tient compte de la dispersion de notre spectrographe.

Dans le tableau 16 figurent d'autres longueurs d'onde et les nombres d'ondes correspondants qui semblent devoir être attribués à CaO. Les photos des spectres (pages suivantes) montrent nettement qu'il y aurait lieu sans doute de donner une grande quantité d'autres bandes possibles, nous avons en effet mesuré ces bandes mais il nous semble difficile de les attribuer toutes à CaO : il semble en effet que l'on obtienne facilement CaOH en même temps que CaO et certaines de ces bandes se renforcent avec le vieillissement de la cathode et avec le nombre de rentrées d'air dans la lampe, ce qui tendrait à devoir les attribuer à CaOH. Notre étude va d'ailleurs se poursuivre dans ce sens avec un spectrographe à plus grande dispersion.

E) Discussion des résultats

Il nous semble pour l'instant illusoire d'essayer de classer ces bandes en systèmes; nous avons simplement vérifié qu'elles ne pouvaient se classer toutes dans les divers systèmes proposés par les auteurs précédents (3,4,5,6,7,11). Il fallait pour y arriver éliminer un nombre plus ou moins grand de bandes sans pouvoir réellement justifier un tel choix. Il nous a donc paru préférable d'attendre d'obtenir des résultats plus précis dans nos futures recherches pour tenter de classer toutes les bandes

Tableau 15

λ mesure $\text{\AA}$	λ connu $\text{\AA}$	λ $\text{\AA}$	ν cm^{-1}
4259,7	4260,0	4260,9	23 469
4241,0	4240,8	4242,2	23 573
4150,2	4149,8	4151,4	24 088
4126,2	4126,0	4127,4	24 228
4105,2	4105,3	4106,4	24 352
4084,3	4084,9	4085,5	24 477
3973,3	3973,8	3974,4	25 161
3873,4	3873,8	3874,5	25 810
3773,4	3774,2	3774,5	26 494
3676,3	3676,5	3677,3	27 194
3668,1	3667,9	3669,1	27 255
3660,3	3660,2	3661,3	27 313
3656,9	3656,6	3657,9	27 338
3604,1	3604,0	3605,1	27 738
3535,4	3535,4	3536,4	28 277
3470,6	3470,5	3471,6	28 805
3329,1	3329,0	3330,0	30 030
3308,1	3308,0	3309,0	30 220
3273,0	3273,3	3273,9	30 545
3055,3	3055,0	3056,2	32 720
3022,9	3023,0	3023,7	33 071
3002,8	3003,9	3003,7	33 292
2881,4	2881,4	2882,2	34 696
2828,5	2828,5	2829,3	35 344
2774,6	2774,7	2775,4	36 031
2734,6	2734,8	2735,4	36 558
2732,1	2732,1	2732,9	36 591
2726,2	2726,4	2727,0	36 670
2720,1	2720,0	2720,9	36 753
2649,8	2649,5	2650,6	37 727
2581,7	2581,6	2582,4	38 724
2516,8	2516,7	2517,5	39 722
2448,3	2448,0	2449,0	40 833
2435,9	2435,9	2436,6	41 041
2423,5	2423,6	2424,2	41 251
2409,5	2409,7	2410,2	41 490
2357,9	2358,0	2358,6	42 398
2347,6	2347,4	2348,3	42 584



Tableau 16

λ en Å ^o	λ Å ^o	ν_o cm ⁻¹
4402,7	4403,9	22 707
4337,2	4338,4	23 050
3814,2	3815,3	26 210
3388,2	3389,2	29 505
3367,4	3368,4	29 688
3230,8	3231,7	30 943
3095,21	3096,1	32 299
2969,6	2970,4	33 665
2951,4	2952,2	33 873
2621,7	2622,4	38 133
2305,6	2306,3	43 359
2271,3	2271,9	44 016



obtenues. L'étude théorique sur la détermination des termes électroniques de CaO justifie la complexité des résultats expérimentaux obtenus.

Spectres de
CaO

Régions

4600 Å-4300 Å
4300 Å-3900 Å

US
LILLE

US
LILLE

Spectres de
CaO

Régions

3700 Å	3400 Å
2750 Å	2600 Å



Troisième partie

DETERMINATION DES TERMES ELECTRONIQUES DE CaO

Pour faciliter le travail de classement des bandes de CaO, il nous a semblé utile de rechercher les termes électroniques de la molécule de CaO. Pour cela nous avons utilisé une méthode classique (8) (9).

Partant des atomes isolés (à une distance infinie l'un de l'autre) dans des états déterminés, nous allons voir qu'en les rapprochant, on peut déduire les états électroniques correspondants de la molécule.

A) Niveaux d'énergie des atomes isolés

Nous n'envisagerons pour ${}_8\text{O}$ que le terme normal et les deux premiers termes par ordre d'énergie croissante. En effet il est inutile d'envisager les autres car la presque totalité des atomes se trouve dans ces états, qui ayant les énergies les plus basses, sont les plus stables.

Pour ${}_{20}\text{Ca}$, outre le terme normal, il nous faut considérer les quatre premiers termes suivants car ceux-ci ont des énergies relativement voisines donc l'ordre de ces termes peut très bien varier quand on approche l'atome ${}_8\text{O}$. Les termes atomiques se déterminent en ne considérant que les couches incomplètes puisque les moments des électrons dans les couches complètes se compensent mutuellement.

Parmi eux le terme normal se déduit de la règle de Hund. Pour une configuration électronique donnée, le terme de basse

énergie a la plus grande valeur de S (spin total) et la plus grande valeur de L (moment orbital total)

a) Pour l'atome ^{20}Ca de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ dans l'état stable, on n'a aucun électron dans une couche incomplète donc $S_1 = 0$, $L_1 = 0$ d'où le terme normal 1S_0

En excitant l'atome ^{20}Ca on obtient successivement les quatre configurations

- (A) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s 4p$ (triplet)
- (B) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s 3d$ (triplet)
- (C) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s 3d$ (singulet)
- (D) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s 4p$ (singulet)

Ces états ayant des énergies voisines, il convient de les prendre tous pour calculer les niveaux d'énergie de $^{20}\text{Ca } 8^0$

(A) et (D) ont deux couches incomplètes, l'électron de la couche 4s a pour nombre quantique $l = 0$, $s = 1/2$; les nombres quantiques de la couche 4p sont $l = 1$, $s = 1/2$. Ces valeurs fournissent deux possibilités $L_1 = 1$, $S_1 = 0$ et $L_1 = 1$, $S_1 = 1$ ce qui correspond aux termes 1P_1 et 3P (ce dernier trois fois dégénéré si l'on tient compte de la correction de spin)

(B) et (C) ont deux couches incomplètes, l'électron de la couche 4s a pour nombres quantiques $l = 0$, $s = 1/2$; les nombres quantiques de la couche 3d sont $l = 2$ et $s = 1/2$. Ces valeurs donnent deux possibilités $L_1 = 2$, $S_1 = 0$ et $L_1 = 2$, $S_1 = 1$ ce qui correspond respectivement aux termes 1D et 3D (ce dernier trois fois dégénéré en tenant compte de la correction de spin)

Les tables de Landolt-Bornstein (10) nous donnent les nombres d'ondes dans le vide de ces termes

$$\begin{aligned}
 &^1S_0 \quad - \quad 49\,304,8 \text{ cm}^{-1} \\
 (A) \quad &\left\{ \begin{aligned} &^3P_0 \quad - \quad 34\,146,9 \text{ cm}^{-1} \\ &^3P_1 \quad - \quad 34\,094,6 \text{ cm}^{-1} \\ &^3P_2 \quad - \quad 33\,988,7 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right. \\
 (B) \quad &\left\{ \begin{aligned} &^3D_1 \quad - \quad 28\,969,1 \text{ cm}^{-1} \\ &^3D_2 \quad - \quad 28\,955,2 \text{ cm}^{-1} \\ &^3D_3 \quad - \quad 28\,933,5 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right. \\
 (C) \quad &^1D_2 \quad - \quad 27\,455,3 \text{ cm}^{-1} \\
 (D) \quad &^1P_1 \quad - \quad 25\,652,4 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

b) Il manque à l'atome g^0 de configuration $1s^2 2s^2 2p^4$ dans l'état stable deux électrons p équivalents dans sa couche incomplète. Pour $l = 1$, la projection du moment orbital peut prendre les trois valeurs $m = 0, \pm 1$. Combinés avec les valeurs $s = \pm 1/2$ du spin, cela donne six états possibles déterminés par les couples m, s

$$\begin{array}{lll}
 a = (1, 1/2) & b = (0, 1/2) & c = (-1, 1/2) \\
 a' = (1, -1/2) & b' = (0, -1/2) & c' = (-1, -1/2)
 \end{array}$$

En tenant compte du principe de Pauli, on obtient les $\binom{6}{2}$ couples suivants

$$M_L = \sum m, \quad M_S = \sum s$$

$a + a'$	2,0
$a + b$	1,1
$a + b'$	1,0
$a + c$	0,1
$a + c'$	0,0
$a' + b$	1,0
$a' + b'$	1,-1
$a' + c$	0,0
$a' + c'$	0,-1
$b + b'$	0,0
$b + c$	-1,1
$b + c'$	-1,0
$b' + c$	-1,0
$b' + c'$	-1,-1
$c + c'$	-2,0

x				
	x			
		x		
	x			
		x		
x				
			x	
x				
			x	
				x
	x			
		x		
x				
x				
1D_2	3P_2	3P_1	3P_0	1S_0

L'état normal 3P puisqu'il correspond à la valeur du spin S la plus élevée ($S = +1$) puis viennent à spin égal $S = 0$, dans l'ordre de L décroissant les états 1D et 1S . Les termes cherchés sont donc

$$\begin{array}{lcl}
 1s^2 & 2s^2 & 2p^4 \\
 & & 3p \left\{ \begin{array}{l} ^3P_2 \\ ^3P_1 \\ ^3P_0 \end{array} \right.
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 - 109\,837,3 \text{ cm}^{-1} \\
 - 109\,679,2 \text{ cm}^{-1} \\
 - 109\,610,5 \text{ cm}^{-1}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl}
 1s^2 & 2s^2 & 2p^4 \\
 & & ^1D_2
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 - 93\,969,5 \text{ cm}^{-1}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl}
 1s^2 & 2s^2 & 2p^4 \\
 & & ^1S_0
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 - 76\,044,5 \text{ cm}^{-1}
 \end{array}$$

B) Détermination des termes électroniques de CaO

La classification des termes électroniques d'une molécule tient essentiellement en la détermination de la projection sur l'axe internucléaire du moment orbital des mouvements électroniques. On peut considérer qu'en rapprochant les deux atomes pour former la molécule, on obtient la projection totale Λ en faisant la somme des projections M_1 et M_2 des moments orbitaux L_1 et L_2 des deux atomes sur l'axe internucléaire.

La condition $\Lambda \geq 0$ nous oblige à prendre $\Lambda = |M_1 + M_2|$. Pour déterminer les termes électroniques de la molécule de CaO à partir de deux états atomiques déterminés, il nous suffira de déterminer les valeurs possibles de Λ et de les combiner avec les valeurs possibles du spin total. Remarquons qu'on obtient deux fois les valeurs de $\Lambda \neq 0$ ce qui correspond à une dégénérescence double de ces termes.

Quant à la parité des états Σ obtenus pour $M_1 = M_2$ elle est liée au comportement des fonctions d'onde de ces états dans une symétrie par rapport à un plan contenant l'axe de la molécule.

Si M_1 et M_2 sont différents de zéro, on a deux fonctions d'onde

$$\Psi = \overset{(1)}{\Psi}_m \overset{(2)}{\Psi}_{-m} \pm \overset{(1)}{\Psi}_{-m} \overset{(2)}{\Psi}_m$$

$$\text{l'une symétrique } \Psi = \overset{(1)}{\Psi}_m \overset{(2)}{\Psi}_{-m} + \overset{(1)}{\Psi}_{-m} \overset{(2)}{\Psi}_m$$

L'autre antisymétrique d'où deux états Σ^+ et Σ^- .

Si $M_1 = M_2 = 0$ alors $\Psi = \overset{(1)}{\Psi}_0 \overset{(2)}{\Psi}_0$ est multiplié par $\epsilon (-1)^{L_1+L_2}$ ou $\epsilon = +1$ si les atomes composants ont la même parité d'état et $\epsilon = -1$ dans le cas contraire.

Appliquons ceci à un exemple de CaO

Ca (1S_0) et O (3P)

l'état 1S_0 donne $L = 0$, $M_L = 0$, $S = 0$

l'état 3P donne $L = 1$, $M_L = 0, \pm 1$, $S = 1$

d'où deux valeurs de Λ : 0 et 1, et une valeur de S : 1

Ca	O	Etats electroniques de CaO
1_S	3_P	$3\Sigma - 3\Pi$
1_S	1_D	$1\Sigma^+ \quad 1\Pi \quad 1\Delta$
1_S	1_S	$1\Sigma^+$
3_P	3_P	$135\Sigma^+ \quad 2 \quad 135\Sigma^- \quad 2 \quad 135\Pi \quad 135\Delta$
3_P	1_D	$2 \quad 3\Sigma^+ \quad 3\Sigma^- \quad 3 \quad 3\Pi \quad 2 \quad 3\Delta \quad 3\phi$
3_P	1_S	$3\Sigma^+ \quad 3\Pi$
3_D	3_P	$135\Sigma^+ \quad 2 \quad 135\Sigma^- \quad 3 \quad 135\Pi \quad 2 \quad 135\Delta \quad 135\phi$
3_D	1_D	$3 \quad 3\Sigma^+ \quad 2 \quad 3\Sigma^- \quad 4 \quad 3\Pi \quad 3 \quad 3\Delta \quad 2 \quad 3\phi \quad 3\Gamma$
3_D	1_S	$3\Sigma^+ \quad 3\Pi \quad 3\Delta$
1_D	3_P	$3\Sigma^+ \quad 2 \quad 3\Sigma^- \quad 3 \quad 3\Pi \quad 2 \quad 3\Delta \quad 3\phi$
1_D	1_D	$3 \quad 1\Sigma^+ \quad 2 \quad 1\Sigma^- \quad 4 \quad 1\Pi \quad 3 \quad 1\Delta \quad 2 \quad 1\phi \quad 1\Gamma$
1_D	1_S	$1\Sigma \quad 1\Pi \quad 1\Delta$
1_P	3_P	$3\Sigma^+ \quad 2 \quad 3\Sigma^- \quad 2 \quad 3\Pi \quad 3\Delta$
1_P	1_D	$2 \quad 1\Sigma^+ \quad 1\Sigma^- \quad 3 \quad 1\Pi \quad 2 \quad 1\Delta \quad 1\phi$
1_P	1_S	$1\Sigma^+ \quad 1\Pi$



On a donc un état $^3\Sigma$ et un état $^3\Pi$

La parité de l'état $^3\Sigma$ est $(-1)^{0+1+0+0} = -1$

en procédant de la même manière pour les combinaisons d'états atomiques, on trouve les états électroniques de CaO donnés page suivante. On voit que l'on obtient un grand nombre d'états électroniques possibles. Ils ne correspondent pas tous à des états stables.

A.Lagerqvist (12) propose pour le système ultraviolet de Mahanti (3) la transition $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ et pour les bandes étudiées par Brodersen (4) la transition $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$.

CONCLUSIONS

La partie de notre étude concernant la lampe de Schüler à deux anodes nous a montré les avantages que l'on devait attendre d'elle par rapport à la lampe de Schüler classique. Cette lampe semble particulièrement bien adaptée pour les études moléculaires comme CaO , où la composition de l'atmosphère ambiant doit être contrôlée afin d'éviter l'apparition de spectres parasites. Il nous a aussi paru préférable de remplacer la circulation d'eau de la lampe de Schüler classique par un bain dans l'azote liquide

L'étude des spectres de CaO nous a permis de retrouver quelques unes des bandes connues. La complexité des spectres obtenus, que nous retrouvons dans le tableau donnant les états électroniques possibles, nous interdit de donner actuellement un classement valable couvrant l'ensemble des bandes observées.

La détermination théorique des termes électroniques de CaO justifie la complexité des spectres obtenus.

Des spectres à plus grande dispersion, objet de nos prochains travaux, nous permettront peut-être d'apporter quelques précisions nouvelles.

OooO

BIBLIOGRAPHIE.

- 1) J.ROIG et M.BECART C.R. 234,p 1262 (1952)
C.R. 234,p 1606 (1952)
- 2) M.BECART et M.MARSIL C.R. 261,p 3306 (1965)
- 3) P.C MAHANTI Phys Rev 42, p 609 (1932)
- 4) P.H. BRODERSEN Is.F.Phys.104, 135 (1936)
- 5) J.M. LEJEUNE et B.ROSEN Bull.Soc.Roy.de Sc de Liège, 321 (1945)
- 6) R.K.ASUNDI et R.SAMUEL Proc. Ind.Ac.Sc.5, 235 (1937)
- 7) W.F..MEGGERS Bur.of. Stand.10, 669 (1933)
- 8) L.LANDAU et LIFSHITZ Mécanique quantique pages 112, 277, 335
- 9) G.HERZBERG Spectra.of.diatomic molecules, Ven Nostrand (1961)
- 10) LANDOLT. B.BORNSTEIN Zahlenverte und Fienktionen ans physic Atom und molecular Physic.Tome 1; page 78 et 81
- 11) J.K.PATNAIK Current Science 1, 6, (1952)
- 12) LAGERQVIST Naturwissenschaften, Heft 9, J 40, page 268 (1953)



Titre de la thèse de 3e cycle "MENTION OPTIQUE"

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA LAMPE DE SCHÜLLER A DEUX ANODES
ET AU SPECTRE DE LA MOLECULE Ca O

Vu et approuvé

Lille, le Février 1968

Le Doyen de la Faculté des
Sciences de Lille.

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Lille

G. LEBEYRE.