Nº d'ordre : 1209

50376 1984 165



THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3ème CYCLE

par

Claude HAMEAU

EFFET OPTOGALVANIQUE INDUIT SUR DES MOLECULES PAR UN LASER INFRAROUGE



Soutenue le 15 Octobre 1984 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

M. MACKE M. GLORIEUX M. ARIMONDO M. CAMUS M. DESTOMBES Président Rapporteur Examinateur Examinateur Examinateur

U.E.R. de Physique Fondamentale

Ce travail a été réalisé à l'U.E.R. de Physique Fondamentale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne. Ce laboratoire associé au C.N.R.S. est dirigé par Monsieur le Professeur MACKE qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Pierre GLORIEUX qui a dirigé ce travail et en a suivi les différentes phases.

Je tiens à remercier très vivement Monsieur le Professeur ARIMONDO de l'Université de Naples pour la gentillesse avec laquelle il a participé à la réalisation de ce travail, ainsi qu'à l'honneur qu'il me fait en acceptant de se joindre au jury.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur CAMUS, Maître-Assistant à l'Université de Paris XI pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur DESTOMBES, Maître de Recherche au C.N.R.S. d'avoir accepté de se joindre au jury pour examiner ce travail.

J'accorde toute ma reconnaissance à l'équipe du Laboratoire, et je tiens à remercier plus particulièrement Jean WASCAT et Didier DANGOISSE pour les conseils amicaux qu'ils ont su me prodiguer tout au long de ce travail.

Je remercie également l'ensemble des techniciens du laboratoire et de l'U.E.R. de Physique Fondamentale pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

Enfin, je remercie ceux qui m'ont aidé à la réalisation matérielle de ce mémoire : Madame PARSY l'a dactylographié, Monsieur RAFFAUD l'a illustré et le personnel du service de polycopie de l'U.E.R. en a assuré la reproduction.

A tous ceux qui me sont chers.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : Approche spectroscopique de l'effet optogalvanique	
<u>Chapitre I</u> : Etude expérimentale	3
I.1. : L'effet optogalvanique	3
I.2. : Les différents procédés de décharge	4
1 - La diode thermoionique	4
2 - Décharge en cathode creuse	5
3 - Décharge RF	6
I.3. : Le dispositif expérimental utilisé	8
1.3.a : La source infrarouge	8
1.3.b : Les cellules d'absorption et de décharge	9
1 - La décharge continue et irradiation longitudinale	10
2 - Décharge continue et irradiation transversale	11
3 - Décharge RF	13
Conclusion	15
<u>Chapitre II</u> : Spectroscopie infrarouge en détection optogalvanique	17
1. : Introduction	19
2. : Expérimental set-up	20
3. : Doppler free LOG spectroscopy of molecules	21
4. : Microwave double resonance LOG spectroscopy	22
5. : Conclusion	23
References	24

DEUXIEME PARTIE : Investigation sur les mécanismes de l'effet optogalvanique

<u>Chapitre III</u>	:	Les décharges électriques dans un milieu gazeux	25		
III.1.	:	Définition d'une décharge. Les régimes de fonctionnement			
III.1.a	:	Caractéristique courant-tension d'une décharge électrique			
111.1.6	:	Points de fonctionnement. Critère de stabilité de Kaufmann			
III.2.	:	Les décharges sombres	29		
III.2.a	:	La décharge non autonome sans multiplication élec- tronique	30		
111.2.6	:	La décharge non autonome avec multiplication élec- tronique	31		
III.2.c	:	La décharge de Townsend	31		
III.3.	:	Les décharges lumineuses	34		
III.2.a : La décharge lumineuse normale III.2.b : Mécanisme de la décharge luminescente normale III.2.c : Amorçage de la décharge et influence des impuretés					
		Conclusion Références bibliographiques du chapitre III	41 41		
<u>Chapitre IV</u>	:	Etude de l'effet optogalvanique sur des décharges dans les gaz moléculaires	43		
IV.1.	:	Le montage expérimental	43		
IV.2.	:	Effet optogalvanique dans une décharge continue sur NH ₃	44		
IV.2.a	:	La décharge continue dans NH3	45		
IV.2.6	:	Evolution du signal OG le long de l'axe de la décharge	47		
IV.2.c : Observation en temps ri et optoacoustiques		Observation en temps résolu des signaux optogalvaniques et optoacoustiques	50		
	1	- Principe de la méthode	51		
	2	- Le signal optoacoustique	51		
	3	- Le signal optogalvanique	53		

ę

	IV.2.d	: Effet optogalvanique induit par une onde acoustique dans la lueur négative	54
	IV.2.e	: Remarque sur le montage	57
	IV.3. IV.4. IV.5.	: Effet optogalvanique en décharge RF dans NH ₃ : Effet optogalvanique sur SF ₆ : Effet optogalvanique en décharge continue dans le CO ₂	59 59 61
	IV.5.a	: Etude des signaux OG et OA en temps résolu	64
		1 - Le signal OA 2 - Le signal OG	64 64
	IV.6.	: Discussions et conclusion	71
CONCLUSION			77

ę

Références bibliographiques

80

Felix qui potuit rerrum cognoscere causas.

,

Virgile.

Heureux celui qui a pu pénétrer les causes secrètes des choses.

INTRODUCTION

L'effet optogalvanique (OG) induit par des interactions lasermolécules, est lié à une modification de l'impédance d'une décharge électrique soumise à un rayonnement lumineux.

Bien que cet effet ait été observé depuis de nombreuses années par Penning [1928] qui irradia une décharge dans le néon par un second tube à néon, les mécanismes qui le régissent sont relativement peu connus. C'est surtout à la suite de l'avènement des lasers qu'il a connu un regain d'intérêt car il fournit une sensibilité élevée pour détecter des espèces atomiques ou moléculaires ainsi que des ions cu des radicaux libres présents dans une décharge électrique [Walkup et al., 1983].

Les études consacrées à l'effet OG s'orientent dans deux directions : soit on utilise la détection OG à des fins spectroscopiques et généralement on mesure les variations du courant traversant la décharge en fonction de la fréquence du laser qui l'irradie, soit on essaie d'attribuer le ou les mécanismes responsables de cet effet et pour plusieurs transitions on mesure différentes caractéristiques de la décharge en fonction des conditions expérimentales.

L'essentiel du travail sur l'effet OG a été réalisé sur des décharges dans les gaz atomiques et il a semblé intéressant d'explorer les possibilités d'application de cet effet aux décharges dans les gaz moléculaires et de préciser dans la mesure du possible, les mécanismes dont il tire son origine dans ce cas. De plus, il existe très peu d'expériences d'effet optogalvanique induit par un rayonnement infrarouge car jusque récemment on attribuait l'effet optogalvanique à la modification des sections efficaces d'ionisation liées à un changement d'état électronique et les transitions électroniques tombent en général dans le domaine visible ou ultraviolet. En 1982, Webster et Menzies ont montré que des molécules pouvaient présenter l'effet optogalvanique en présence d'un rayonnement infrarouge. Il semblait alors intéressant d'explorer les possibilités spectroscopiques ouvertes par la méthode et d'essayer d'élucider les mécanismes mis en jeu. C'est l'objet du travail présenté ici.

- 1 -

Dans un premier chapitre, on décrit le dispositif expérimental utilisé en discutant notamment des particularités des différentes cellules de décharges mises en oeuvre. A l'aide de celles-ci, nous avons réalisé des mesures d'effet OG sur des décharges dans divers gaz moléculaires : CH_3Br , NH_3 , CO_2 éclairées par un laser à CO_2 ou à N_2O . Nous avons, dans un premier temps, montré que l'effet optogalvanique se prêtait non seulement à des expériences d'optique linéaire comme l'avait déjà fait Webster et Menzies, mais qu'on pouvait aussi, par effet OG, détecter des signaux de double résonance exempts d'effet Doppler dans les décharges électriques dans des gaz moléculaires. L'ensemble de ces résultats de type spectroscopique est donné au chapitre II, tandis que dans le chapitre III une description phénoménologique des décharges est donnée. Elle sert d'introduction à un essai d'attribution des mécanismes responsables de l'effet OG, qui fait l'objet du chapitre IV où en comparant des signaux optoacoustiques et optogalvaniques, on peut identifier la contribution des effets de type thermique dans le signal OG.

- 2 -

PREMIERE PARTIE

APPROCHE SPECTROSCOPIQUE DE L'EFFET OPTOGALVANIQUE

CHAPITRE I:

ETUDE EXPERIMENTALE

Ce chapitre porte essentiellement sur la description des dispositifs expérimentaux pour l'étude de l'effet optogalvanique (OG), ou pour son utilisation spectroscopique.

Les cellules d'absorption utilisées dans la littérature seront présentées brièvement, tandis que celles montées au laboratoire feront l'objet d'une description plus détaillée.

Mais auparavant définissons l'aspect phénoménologique de l'effet optogalvanique.

I.1 L'EFFET OPTOGALVANIQUE

Soit une cellule contenant un gaz quelconque sous faible pression (de l'ordre de 150 mTorr), dans laquelle on allume une décharge électrique. Un courant I traverse le gaz, il est limité par une résistance de Ballast (B) et une résistance de plus faible valeur (R), (B >> R) destinée à la mesure du courant I (figure I.1).



Figure I.1 : Schéma de principe du dispositif utilisé dans l'effet optogalvanique

On envoie dans la cellule un rayonnement électromagnétique dont la fréquence correspond à une transition entre niveaux d'énergie des molécules ou atomes du gaz. Il se produit alors une variation ∆I du courant électrique que l'on appelle effet optogalvanique. Cet effet repose sur la modification de l'impédance du milieu gazeux ionisé de la décharge, soumis à l'action d'un rayonnement extérieur.

La variation d'impédance du tube à décharge donc du courant I qui le traverse, est détectée aux bornes de la résistance R. La différence de potentiel ainsi recueillie est le reflet de l'absorption du rayonnement par les constituants du gaz.

Le dispositif expérimental remplit les fonctions de cellule d'absorption, de décharge et de détecteur. Nous disposons ainsi d'un appareillage très simple qui permet l'étude spectroscopique d'atomes ou de molécules, ainsi que d'espèces créées dans la décharge, telles que des ions ou des radicaux libres et le paragraphe suivant présente quelques exemples de montages expérimentaux utilisés pour la spectroscopie optogalvanique.

I.2 LES DIFFERENTS PROCEDES DE DECHARGE

Quelque soit le procédé de décharge utilisé, la détection de l'effet OG par variation de la tension aux bornes d'une petite résistance placée dans le circuit de décharge varie très peu d'un montage à l'autre. Par contre, différentes méthodes ont été mises en oeuvre pour la production du plasma.

La décharge continue, qui illustre l'effet OG dans le paragraphe précédent, est la méthode la plus employée. Elle a fait l'objet de nombreuses études [Encyclopedia of Physics, 1956] et ne sera pas décrite en détail ici car un chapitre entier de ce manuscrit lui est consacré.

1. La diode thermoionique

Les premières études systématiques de l'effet optogalvanique ont été réalisées avec une diode thermoionique [Baradeu et al. 1965]. Ce

- 4 -

dispositif (figure I.2) s'apparente à une "triode". Le gaz constitue la grille, sa pression détermine le point de fonctionnement de la lampe, et le rayonnement électromagnétique joue le rôle de la tension de commande de la grille.

Le montage se caractérise par la possibilité d'obtenir le passage des électrons avec une décharge non lumineuse lorsque le gaz est sous faible pression. Cela résulte de l'effet thermoélectronique provoqué par le chauffage de la cathode qui émet alors des électrons. Ces derniers sont accélérés par le champ électrique reignant entre les électrodes. La modification de l'état énergétique des molécules ou atomes du gaz perturbe le courant électronique ce qui introduit l'effet (OG).



Figure 1.2 : Dispositif à diode thermoionique

2. Décharge en cathode creuse

Un autre montage expérimental qui s'apparente à la décharge continue, utilise une cathode creuse (figure I.3). Il est caractérisé par des densités de courant très supérieures à celles des tubes classiques. Ces propriétés résultent principalement du fait que les charges et les rayonnements produits par l'ionisation et l'excitation du gaz restent piégés dans la cathode dont ils bombardent la paroi. Les effets initiaux permettant l'auto-entretien de la décharge se trouvent alors renforcés par différents processus secondaires.



Figure 1.3 : Décharge continue en cathode creuse

Une application intéressante de la cathode creuse est la possibilité de vaporiser le constituant solide à étudier. Celui-ci est déposé dans l'électrode ou constitue le matériau de base dans lequel la cathode est construite, comme l'ont fait par exemple Drèze et al. [1982] avec une cathode en uranium. Néanmoins, dans les deux cas, un gaz tampon est nécessaire.

3. Décharge RF

Les décharges continues n'ont pas l'exclusivité dans la production d'un plasma. Une autre catégorie de dispositifs expérimentaux utilise un champ électrique alternatif de haute fréquence pour ioniser le gaz dans la cellule.

Les décharges radio-fréquence (RF) présentent de nombreux avantages sur la décharge continue. Les électrodes ne sont pas en contact avec le gaz, ce qui permet l'emploi de gaz corrosifs et limite la pollution du milieu gazeux. De plus, l'obtention d'une plus grande pureté favorise le cas échéant une concentration plus importante en radicaux libres.

Le couplage du champ électrique avec le gaz est réalisé de diverses façons. Dans le couplage capacitif (figure I.4), les électrodes forment un condensateur plan ou en anneau, et une antenne inductive détecte le signal optogalvanique [Suzuki 1981]. Par contre, dans le couplage inductif (figure I.5), une bobine entoure la cellule [Lyon et al. 1981].



Figure 1.5 : Décharge RF : couplage inductif

En général, la fréquence du champ RF est choisie à 13,56 MHz non pour une raison physique mais parce que cette fréquence a été attribuée par les autorités internationales de la communication [Chapman 1980] pour éviter les interférences avec d'autres fréquences.

Ces quelques dispositifs expérimentaux qui viennent d'être présentés, ne constituent pas une liste exhaustive. Le couplage entre un champ électrique de très haute fréquence et le gaz par une cavité hyperfréquence, ou encore l'appareillage pour l'étude des flammes qu'ont utilisé Schenck et Smyth [1978] n'ont pas été décrits cars ils sont trop particuliers.

- 7 -

I.3 LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE

Le montage expérimental utilisé ne comprend que deux éléments essentiels : la source infrarouge et les cellules d'absorption et de décharge. Ces ensembles seront décrits dans ce paragraphe. Le signal OG recueilli sur la résistance, n'a besoin que d'une amplification. Aussi, la baie de mesure comprenant un amplificateur à détection synchrone est-elle des plus simples et ne nécessite aucun commentaire.

I.3.a La source infrarouge

La source infrarouge est un laser à gaz construit suivant une technique devenue classique, il fonctionne avec du gaz carbonique (CO_2) ou du protoxyde d'azote (N_2O) . Le laser est composé d'une cavité résonnante à l'intérieur de laquelle est inséré un tube à décharge. Le fonctionnement de ce type de laser est abondamment décrit dans la littérature : [Duley 1976]pour ne citer qu'une référence, et nous n'y reviendrons pas ici.

La cavité se compose d'un éléments dispersif : réseau Jobin Yvon, 150t/mn, et d'un élément de couplage : miroir bi-concave semi réfléchissant en séléniure de zinc (ZnSe) de 10 m de rayon de courbure.

Le réseau, qui assure le fonctionnement monoraie du laser est utilisé dans l'ordre 1 et dans les conditions de Litrow. Il est monté sur une platine goniométrique de grande précision qui permet le choix de la raie d'émission du laser. L'identification des raies s'effectue à l'aide d'un analyseur de spectre commercial (Optical Engineering).

La stabilité en longueur (L = 1,5 m) est assurée par une structure en Invar, et l'intervalle spectral libre est de 100 MHz ($\Delta v = C/2L$). L'ajustement de la longueur de la cavité assure la sélection des modes longitudinaux et s'effectue au moyen d'une céramique piezo-électrique (Burleigh PZ 80) sur laquelle est placé le miroir de couplage. Le tube à décharge d'une longueur de 1,3 m et d'un diamètre intérieur de 12 mm est fermé à chacune de ses extrémités par une lame de ZnSe placée à l'incidence de Brewster. Le refroidissement du milieu amplificateur est assuré par une circulation d'eau.

La décharge électrique dans le gaz s'effectue à l'aide d'électrodes reliées à une alimentation pouvant débiter 80 mA sous 15 kV. Cette décharge est stabilisée par une régulation en courant à mieux que 10^{-3} près, ceci afin d'éliminer les fluctuations dues aux variations des conditions de décharge (débits de gaz, etc...).

Le laser est utilisé en régime d'écoulement. Une pompe primaire à grand débit ($35 \text{ m}^3/\text{h}$) assure une circulation rapide du mélange gazeux composé d'hélium, d'azote et de gaz carbonique ou de protoxyde d'azote. Les débits sont typiquement : He 31/mn, N₂ 1,5 1/mn, CO₂ 1,8 1/mn et le courant de décharge est de 20 mA. Lors de l'utilisation de protoxyde d'azote, les débits sont He 4,5 1/mn, N₂ 1,8 1/mn, N₂O 1,35 1/mn, le mélange est complété avec du monoxyde de carbone (CO) et le courant de décharge est de 15 mA.

La puissance de sortie du laser, mesurée à l'aide d'un calorimètre (cohérent radiation mod 201) est de l'ordre de 20 W en fonctionnement monomode, monoraie sur les émissions les plus intenses du gaz carbonique avec un miroir de 70 % de pouvoir réflecteur. Celui-ci est remplacé par un miroir de même géométrie mais de pouvoir réflecteur de 90 % afin d'obtenir les émissions du protoxyde d'azote. Pour ce dernier gaz, les raies émises ont une puissance comprise entre 0,4 W et 2 W pour les plus intenses.

I.3.b Les cellules d'absorption et de décharge

Trois cellules remplissant la triple fonction de tube à décharge, de cellule d'absorption et de détecteur ont été utilisées pour l'expérimentation de l'effet OG. Ces trois dispositifs se différentient par la méthode employée pour la production du plasma et par la géométrie de l'irradiation infrarouge dans la décharge.

1. La décharge continue et irradiation longitudinale

La cellule à décharge continue est constituée d'un tube de 5 mm de diamètre et de 47 cm de longueur, fermé à chacune de ses extrêmités par une lame de Na Cl placée à l'incidence de Brewster. La circulation du gaz dans le tube est assurée par une pompe primaire à palette de faible débit.

Deux électrodes plongées dans le gaz sont connectées en série avec une batterie (B) de résistances de ballast (11 à 66 K Ω), une résistance (R) de 270 Ω , et un générateur haute tension (PRD Type 819). Ce dernier fournit un courant négatif de 0 à 100 mA sous une tension maximale de 3,6 KV.

Le signal OG est mesuré par la chute de tension aux bornes de la résistance R.

Un hacheur mécanique module en amplitude le faisceau infrarouge et fournit le signal de référence à l'amplificateur à détection synchrone (figure I.6).



<u>Figure I.6</u> : Dispositif expérimental : Etude en décharge continue et irradiation longitudinale

Pour une pression de 450 mTorr de CO_2 dans la cellule et un courant de décharge de 18 mA, l'impédance du tube a été estimée à 83 K Ω . Typiquement, lorsque le laser oscille sur la raie 9P(22) du CO_2 et délivre une puissance de 2,5 W, le signal OG correspond à une variation relative de l'impédance $\frac{\Delta Z}{Z}$ de l'ordre de 0,6 %. Et le rapport signal sur bruit varie de 2 à 4, pour un signal observé directement sur un oscilloscope cathodique.

C'est ce dispositif qui a été utilisé dans nos premières études de spectroscopie OG et notamment à la mise en évidence de signaux exempts d'effet Doppler.

2. Décharge continue et irradiation transversale

La décharge continue présente de nombreuses inhomogénéités ; en particulier différentes zones se succèdent de la cathode à l'anode. Et il est intéressant d'étudier le signal OG dans ces différentes régions. L'irradiation transversalement à l'axe de la décharge permet cette étude (figure I.7).

L'ionisation du plasma est réalisée par deux électrodes cylindriques, en acier inoxydable qui autorisent la circulation du gaz dans la cellule. Ces électrodes sont mobiles de façon à amener la zone étudiée dans l'axe du faisceau infrarouge (figure I.8).

Le générateur haute tension ainsi que la méthode de détection du signal OG sont identiques à ceux utilisés pour la décharge continue où l'éclairement est longitudinal.

Les diamètres intérieurs du tube à décharge et des tubes latéraux sont respectivement de 12 et 8 mm et la longueur de l'ionisation varie de 1 à 10 cm. La longueur totale de la cellule est de 20 cm.

Le rapport signal sur bruit obtenu avec un tel dispositif expérimental varie de 2 à 10, dans les mêmes conditions définies au paragraphe précédent.

- 11 -



Figure 1.7 : Cellule de décharge à irradiation transversale



Figure I.8 : Dessin d'ensemble du passage d'électrode

Ce dispositif a été utilisé pour la plupart de nos études. On a observé des signaux d'absorption saturée, ainsi que des signaux de double résonance où il existe des petites zones d'interaction OG que l'on peut facilement irradier par un rayonnement microonde.

3. La décharge RF

Dans le dispositif RF, l'irradiation est toujours longitudinale à l'axe de la décharge. Mais le plasma est créé par un champ électrique RF à la fréquence de 10 MHz. La cellule a un diamètre intérieur de 14 mm et 10 cm de longueur.

Le couplage inductif que nous avions expérimenté auparavant rayonnait trop d'énergie dans la pièce et pour éviter l'encombrant blindage, ce dispositif fut abandonné au profit du couplage capacitif. Le condensateur est réalisé par deux anneaux en cuivre qui entourent la cellule. La distance entre ces deux électrodes varie de 4 à 7 cm.

Le générateur RF a été construit au laboratoire. Il était prévu initialement comme générateur HF de puissance pour cellule Stark et était donc bien adapté pour notre couplage capacitif.



Figure I.9 : Dispositif expérimental. Décharge radio-fréquence

Dans le montage de Suzuki [1981], c'est la variation du champ rayonné qui est détectée par une antenne et fournit le signal OG (figure I.4.b). Nous avons adopté une autre configuration (figure I.9). Puisque la résistance interne du générateur est faible, la variation d'impédance de la décharge est mesurée sur la modification du courant électrique traversant une résistence de 182 Ω . Une diode signal à commutation rapide 1 N 4148, sépare le signal OG de la modulation RF. Le rapport signal sur bruit du montage est inférieur à 1 dans l'observation oscilloscopique. Cela est dû à une ondulation résiduelle à 100 Hz provenant du chauffage de la cathode du tube oscillateur. Compte tenu de la faiblesse des signaux, la variation relative de l'impédance $\frac{\Delta z}{z}$ n'a pu être mesurée. On a néanmoins observé avec ce dispositif des signaux d'absorption saturée. Et tout récemment nous avons expérimenté un nouveau générateur RF similaire à celui de Lyons et al. Cet oscillateur fut adapté aux composants disponibles en France et son schéma électronique est donné à la figure I.10. Ce générateur oscille à la fréquence de 30 MHz et délivre une puissance de l'ordre de 100 mW.



<u>Figure I.10</u> : Schéma électronique de l'oscillateur RF de type Colpitt, adapté à partir du générateur de Lyons⁻ et al. [1981]

- 14 -

Nous avons donc réalisé différents types de dispositifs OG destinés à explorer les possibilités spectroscopiques de cette technique dans le domaine de longueur d'onde voisin de 10 μ m. Le chapitre suivant présente différentes utilisations de l'effet OG dans ce domaine.

CHAPITRE II:

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN DETECTION OPTOGALVANIQUE

L'absorption d'un rayonnement lumineux par les constituants d'une décharge électrique se traduit par une variation de la conductivité du plasma moléculaire. C'est le principe de la détection optogalvanique dont cet article illustre deux exemples d'application spectroscopique.

Dans un premier temps, nous avons observé avec un rapport signal sur bruit supérieur à 20, des signaux d'absorption saturée dans une décharge dans l'ammoniac quand cette dernière est irradiée par deux rayonnements infrarouges issus d'un laser à N_2O .

Nous avons ensuite détecté des signaux de double résonance (infrarouge-microonde) sur NH_3 . En effet, on observe une modification du courant électrique traversant la décharge quand elle est soumise à un champ à 23,23 GHz résonnant avec une transition dont un des niveaux est connecté à l'un des niveaux de la transition infrarouge excitée par le laser.

En fait, les applications spectroscopiques de la détection OG sont essentiellement relatives à des décharges dans les gaz atomiques (Ne, He) et plus rarement moléculaires (I_2) , excitées par des rayonnements visibles ou proche infrarouges. Nous avons étendu cette méthode au domaine infrarouge 10 µm et à des molécules polyatomiques.

19 -

INFRARED LASER OPTOGALVANIC SPECTROSCOPY OF MOLECULES: DOPPLER FREE AND DOUBLE RESONANCE EFFECTS

Claude HAMEAU, Jean WASCAT, Didier DANGOISSE and Pierre GLORIEUX Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S., Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 25 January 1984

The use of CO_2 and N_2O lasers extends the range of applicability of the infrared laser optogalvanic spectroscopy of molecules recently demonstrated by Webster and Menzies. Doppler free spectroscopy increases the resolution by a factor of about 20 and microwave double resonance enables to observe rotational transitions with extremely small absorption length.

1. Introduction

In laser optogalvanic (LOG) spectroscopy, one monitors the changes in the impedance of an electric discharge due to the interaction between laser radiation and some constituent species of the discharge. The method was originally designed to record atomic spectra in the visible region but it was later extended to the $2.7 \,\mu m$ region by the use of color center lasers [1].

As far as molecules are concerned, the optogalvanic (OG) effect has been known for a long time since it is used in some frequency stabilization devices in CO_2 lasers [2], but it is only recently that the OG method has been applied to the spectroscopy of *molecular* species first with visible wavelength lasers [3].

It was difficult to predict if LOG spectroscopy of molecules would give strong signals especially considering the absence of information about the influence of vibrational and rotational energy on the impedance characteristics of a discharge. However, Webster and Menzies showed that this method is applicable [4] and proposed some mechanisms to explain how excitation of vibrational bands causes changes in the impedance of an electric discharge. A review of LOG spectroscopy of molecules was recently given by Webster and Rettner [5].

In this paper, we report on some further extensions on the infrared LOG method using CO_2 and N_2O lasers as the radiation source. The higher available power

0 030-4018/84/\$03.00 © Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland Physics Publishing Division)

(up to 20 W) enables to saturate the OG signal and we could observe *Doppler free signals* in ammonia. The resolution is then improved by a factor of 20 with respect to the standard LOG spectroscopic technique. While earlier results were obtained with a hollow cathode discharge, Doppler free signals were recorded using not only the hollow cathode but also an rf discharge and a dc glow discharge.

Another extension of the method is the use of *microwave double resonance* in infrared LOG spectroscopy. When the discharge region is irradiated with a microwave field resonant with a transition connected to the lower states of the infrared transitions, there is a possibility of observing a change in the discharge current due to the coupling of the microwave and infrared interactions. This change in the discharge current is resonant with the microwave frequency and it is observed only when the infrared laser shines the discharge region.

In fact Doppler free signals have already been observed in a neon rf discharge [6] while double resonance signals have very recently been recorded in an experiment using two dye lasers to irradiate a neon discharge [7]. In that respect, the new point of this report is to extend these methods to molecules on the one hand, and to use infrared lasers on the other hand.

OPTICS COMMUNICATIONS

Volume 49, number 6

2. Experimental set-up

As mentioned above, three different discharge systems have been made use of in this work: the dc glow discharge, the rf discharge and the hollow cathode discharge. Fig. 1 shows schematic diagrams of the experimental set-up. Details of particular systems are summarized in table 1.

In all three systems, the radiation coming from a CO_2/N_2O flowing gas laser is coupled to the discharge cell, through ZnSe (or NaCl) Brewster windows and a mirror reflects it backwards when Doppler free signals are looked for. The first two set-ups give clear Doppler free signals but the last one provides a much better signal to noise ratio and as a consequence it was selected for the double resonance experiments. This statement should be taken with care since the set up were not always optimized. In particular our rf discharge system can easily be improved by the use of a Colpitts oscillator [6]. The typical output power is 1.5 W on the P(13) line of the N₂O laser which was used to observe optogalvanic effects in ammonia and it reaches 20 W on the

strongest CO ₂ laser lines. Two ZnSe ler mm and $f = 400$ mm) are used to obtain lap between the discharge region under and the laser beam, and to reduce the d Fig. 1. Schematic diagrams of experimental s LOG spectroscopy with CO ₂ /N ₂ O lasers. (a) (b) rf discharge, (c) hollow cathode cell. Table 1 Characteristics of the various discharge system	uses $(f = 200)$ In the best over- investigation livergence of the set-up used for dc glow discharge, In the best over- best over- dc glow discharge, In the best over- dc glow discharge, In the best over- the best over- dc glow discharge, In the best over- dc glow discharge dc glow dc g	CHOPPER Reference H Gas in Ballast Resistor \$	Gas out Cathode Cathode 270 Q Signalou
	rf	D.C. glow	hollow cathode
IR irradiation Length between	longitudinal	longitudinal	transverse
electrodes (cm)	2-7	37	3-20
Total (cm)	10	47	20
Beamwaist (mm)	4	2	2
Discharge current (mA)		2-20	<2
Discharge voltage (V)	700	1500	500-1500
Ballast resistance $(k\Omega)$		18.6	5.5
$\Delta Z/Z$		0.6%	
Operating pressure			
range (Torr)	$10^{-3} - 10$	$>4 \times 10^{-2}$	$10^{-1} \ll 5$
Signal to noise ratio.			
Direct oscilloscope	h)		• • • •
observation as	<1 07	~2-4	~2-10

a) For the as Q(8,7) line of NH₃ and 1 Hz-1 MHz bandwidth.

b) This figure is not significant since it may easily be improved by changing the rf oscillator.



† Gas out

Gasou

182Ω

Signalout

N₂OLASER

2700

HV

200

Gasin

Gas in

Ballast Resistor

RI GENERATO

LOCK _ IN

AMPLIFIER

CHOPPER

erence

N2OLASER

N2OLASER

CHOPPI

(a)

(b)

(c)

Volume 49, number 6

OPTICS COMMUNICATIONS

laser beam in order to minimize the residual Doppler effect. In usual conditions, the beam waist inside the cell is of the order of 2 mm. In the rf and dc glow discharge cells the laser beam propagates along the discharge axis while it is perpendicular to it in the hollow cathode set-up. It may be mechanically chopped at a rate of about 400 Hz. A gentle flow of gas is maintained through the cell: this helps to keep the discharge stable and prevents its pollution by possible reaction products.

Infrared LOG spectroscopy of molecules was investigated on ammonia and methyl bromide. The latter gave strong LOG signals when irradiated by several lines of the CO_2 laser. However because of a much smaller hyperfine structure, the pattern is simpler in ammonia. As a consequence Doppler free and double resonance methods were mainly investigated on this molecule.

3. Doppler free LOG spectroscopy of molecules

In most conditions large OG signals could be observed and, when relatively quiet discharges are obtained, the main source of noise appears to be the frequency jitter of the infrared laser. In Doppler free studies, the IR laser is chopped at 400 Hz and a phase sensitive detection provides a signal proportional to the change in the current passing through the gas. The signal before phase sensitive detection may often be observed directly on an oscilloscope (fig. 2). It is then clear that its risetime is limited by the chopping time but especially in the dc glow discharge at currents larger than 20 mA, peculiar signals with components out of phase with the modulation could be observed as in the experiment by Miyazaki et al. [7].

Fig. 3 gives an example of Doppler free optogalvanic detection with infrared lasers. It was obtained with an RF discharge in NH₂ under irradiation by the P(13) line of the N₂O laser. Trace a represents the optogalvanic signal with a single pass laser beam while trace b was obtained when a mirror reflects back the IR beam. In the latter situation, the optogalvanic signal is almost twice as large as in the single pass experiment except for the resonance frequency of the molecules with a zero velocity component along the IR beam direction. An inverted Lamb dip with a width of about 4 MHz FWHM is then observed at 75 m Torr. This width is



Fig. 2. Direct oscilloscope display of the optogalvanic signal in ammonia with irradiation by the P(13) line of the N_2O laser. NH_3 pressure: 80 millitorr.

mainly due to pressure broadening since the residual Doppler effect due to the superposition of the wave fronts is negligible. In this experiment, the beam waist which is matched to the radius of the discharge tube, is of the order of 4 mm. At a pressure of 1 mTorr, the associated transit time is much smaller than the calculated pressure broadened linewidth based on a 23.7 MHz Torr⁻¹ broadening coefficient as measured by Amano and Schwendemann [8]. Moreover in our typical experimental conditions (table 1), saturation broadening is expected to be reasonably small as comes out of the measurement of the dependence of LOG sig-



Fig. 3. Examples of optogalvanic signals recorded on ammonia. Trace a (resp. b) represents the LOG signal for a single (resp. double) pas infrared beam. Trace b exhibits the inverted Lamb dip for a frequency offset of about 7 MHz.

425

OPTICS COMMUNICATIONS

SIGNAL (a.u)

LOG.

Volume 49, number 6

nals with IR intensity. This is corroborated by the relatively small depth of the inverted Lamb dip.

The contrast defined as the ratio of the inverted Lamb dip intensity versus the background Doppler broadened signal is here 14 percent only. It could be easily increased using either a small frequency modulation of the laser, chopping the reflected beam instead of both beams, and reflecting only a fraction of the intensity using a partially reflecting mirror. With these techniques, the phase of the signals can be different from that observed in our experiments because, due to a different self focusing situation, different regions of the discharge may be probed.

The next paragraph is devoted to another extension of the LOG spectroscopy in the 10 μ m region, namely the OG detection of infrared microwave double resonance.

4. Microwave double resonance LOG spectroscopy

In microwave double resonance LOG spectroscopy, one monitors the change in the LOG signal induced by a microwave field resonant with a transition sharing a common level with a level pumped by the infrared laser in the particular case of ammonia.

The microwave double resonance experiments were carried out on the ammonia molecule with the hollow cathode set-up. This device allows a good overlap of the IR beam and the microwave field in the discharge. Moreover as it was shown that different regions of the discharge give positive and negative signal contributions [4] the transverse irradiation of the hollow cathode prevents the possible cancellation of the OG signals.

The microwave radiation coming from a VA - 163 M phase locked backward-wave oscillator delivering 100 mW is sent to the positive column of the hollow cathode device. Because the size of this region is of the order of the wavelength of the microwave radiation, no horn nor lens is used and the waveguide output flange is just in contact with the outside of the discharge cell. The frequency of the BWO is swept around the frequency ν_0 of the J = 8, K = 7 inversion transition of ammonia ($\nu_0 = 23,230.20$ MHz).

It was checked that there is a sufficient coupling between the ammonia molecules and the microwaves. In particular, when the microwave intensity transmitted through the discharge is monitored, the (8,7) absorp-



Fig. 4. Optogalvanic detection of infrared-microwave double resonance in ammonia. NH_3 pressure: 200 millitorr. Double frequency modulation of the microwave has been used.

tion lines is easily observed with the help of frequency modulation of the BWO and lock-in detection. At the highest available power, the line is power broadened if the pressure is lower than 100 millitorr. Using the same pressure broadening coefficient as above [8], this provides an estimation of the Rabi flopping frequency of 2 MHz. So, there should be strong double resonance effects in a large pressure range.

The change in the OG signal is monitored versus the microwave frequency. Such a signal is shown on fig. 4 where because of a small signal to noise ratio, the signal had to be processed by simultaneous lock in detection and digital averaging. In the conditions used for fig. 4, the time constant was 10 ms and 180 sweeps were averaged. A 880 Hz frequency modulation of the backward wave oscillator was used to transfer the useful part of the signal spectrum into a range where the discharge noise was not too strong [9]. In fact, the double resonance OG signal was much smaller than expected from a simple rate equation model of double resonance [10]. When the microwave and infrared fields are strongly saturating, such a model predicts a change in the OG signals of 1/3 if it is assumed that in absence of microwave irradiation only the lower and upper states of the IR transition are affected. On the contrary the observed relative change in OG signal is of the order of 10^{-3} .

The weakness of the double resonance signals may be explained by the strong collisional transfer of popuVolume 49, number 6





lation between the components of an inversion doublet $(\Delta J = \Delta K = 0 \text{ or } \beta$ -type transitions [11]) compared to the other $(\Delta J \neq 0)$ relaxation channels. The most efficient collisional relaxation channels are illustrated on fig. 5. Anderson's first order theory [12] applied to NH₃, indicates that in our case the latter (α -type transitions) are about 1.5×10^{-2} less probable than β -transitions. Including second order (γ and ξ -type) transitions, one can reasonably assume that at least 90 percent of the population relaxation occurs through β -transitions. In other words, the population transfer that the microwaves should induce already occurs via collisional relaxation.

Using the rate equation model, the excited state population, in reduced units of the ground state population, is easily expressed as

$$(\gamma^2 - k_{\beta}^2)(2\gamma^2 - k_{\beta}^2)^{-1}$$

and

$$[\gamma(\gamma + R_m)/(\gamma - k_\beta)(\gamma + k_\beta + 2R_m) + 1]^{-1}$$

15 April 1984

in absence and in presence of microwaves, respectively. In the above expressions b is the global relaxation rate for the population, k_{β} is the relaxation rate between the components of the inversion doublet and R_m is the rate of population transfer induced by the microwave field. In the limit of strongly saturating microwave field $(R_m \ge \gamma)$, and assuming a value of 0.9 for k_β / γ as explained above, the excited state reduced populations are 0.160 and 0.167 in absence and in presence of the microwave irradiation respectively. In these conditions the relative change of the LOG signal should only be of 4%. Moreover in our experiments, the microwave field is not strongly saturating. Based on the estimation of the Rabi frequency given above $R_{\rm m} \approx \gamma/2$ at 200 millitorr, the expected relative change in the optogalvanic signal drops to 1.5%.

This certainly explains the main contribution to the reduction of the expected OG signal and gives an indirect confirmation of the dominant character of the relaxation between the components of the inversion doublet. However this explanation is not fully satisfactory and it remains to understand why the observed double resonance signals are still weaker than expected.

Similar reduction factors did not apply to other double resonance experiments as realized by Oka and Shimizu [13,14]. In the infrared microwave two photon transitions there is no infrared absorption signal in absence of radiofrequency field [13] and in the infrared microwave double resonance experiments of [13] the situation is quite different since the observed quantity is the microwave absorption [14].

5. Conclusion

The use of CO_2/N_2O lasers enables to extend the range of application of the laser optogalvanic method of spectroscopy, in two directions (i) Doppler free resoances can be observed leading to an increase in resolution by a factor of 20 (ii) Double resonance has been demonstrated on the inversion doublets of the ammonia molecule. Due to the particularity of this molecule, the main relaxation channel is competing with the population transfer induced by the microwaves and reduces the strength of the double resonance signals. However the method is quite applicable to all molecules having absorption lines in coincidence with the CO_2 or N_2O lasers [15]. The double resonance LOG spectroscopy is

427

OPTICS COMMUNICATIONS

now being extended to radiofrequency (1-1000 MHz) spectroscopy in discharge.

In another direction, the strong signals obtained allow to investigate the time dependence of the LOG signals and thus could provide information about the physical mechanisms responsible for the optogalvanic effect induced by radiations in the 10 μ m region.

Acknowledgement

Volume 49, number 6

The authors would like to thank G.W. Hills for sending a preprint of his work about optogalvanic studies with a CO_2 laser [15] and E. Arimondo for a critical reading of the manuscript.

References

- D.J. Jackson, E. Arimondo, J.E. Lawler and T.W. Hänsch, Optics Comm. 33 (1980) 51;
 M.M. Begemann and R.J. Saykally, Optics Comm. 40 (1982) 277.
- [2] A.I. Carswell and J.T. Wood, J. Appl. Phys. 38 (1967) 3928;
 - M.L. Skolnick, IEEE J. Quant. Electron. QE 6 (1970) 139.

- [3] P.K. Schenck, W.G. Mallard, J.C. Travis and K.S. Smyth,
- J. Chem. Phys. 69 (1978) 5147;
 D. Feldmann, Optics Comm. 29 (1979) 67;
 C. Demuynck and J.L. Destombes, IEEE J. Quant. Electron. QE-17 (1981) 575;
 C.T. Rettner, C.R. Webster and R.N. Zare, J. Phys. Chem. 85 (1981) 1105;
 I.M. Beterov and N.V. Fateyev, Optics Comm. 40 (1982)
- 425. [4] C.R. Webster and R.T. Menzies, J. Chem. Phys. 78 (1983)
- 2121. [5] C.R. Webster and C.T. Rettner, Laser Focus 19 (1983)
- 41.
 [6] D.R. Lyons, A.L. Schawlow and G.Y. Yan, Optics Comm. 38 (1981) 35.
- [7] K. Miayazaki, H. Scheingraber and C.R. Vidal, Phys. Rev. A 28 (1983) 2229.
- [8] T. Amano and R.H. Schwendemann, J. Chem. Phys. 65 (1976) 5133.
- [9] T. Suzuki, Optics Comm. 38 (1981) 364;
 T. Suzuki and M. Kakimoto, J. Mol. Spectrosc. 93 (1982) 423.
- [10] E. Arimondo, P. Glorieux and T. Oka, Phys. Rev. A 17 (1978) 1375.
- [11] T. Oka, Adv. Chem. Phys. 9 (1983) 127.
- [12] P.W. Anderson, Phys. Rev. 76 (1949) 647.
- [13] T. Oka and T. Shimizu, Appl. Phys. Lett. 19 (1971) 88.
- [14] T. Shimizu and T. Oka, Phys. Rev. A2 (1970) 1177.
- [15] R.E. Muenchausen, R.D. May and G.W. Hills, Optics Comm. 48 (1984) 317.

15 April 1984

DEUXIEME PARTIE

INVESTIGATION SUR LES MECANISMES DE L'EFFET OPTOGALVANIQUE

CHAPITRE III:

LES DECHARGES ELECTRIQUES DANS UN MILIEU GAZEUX

L'effet optogalvanique résulte de la modification de la conductivité électrique d'un plasma soumis à l'irradiation d'un rayonnement résonnant. Et pour tenter d'interpréter ce phénomène, il est utile de connaître les mécanismes régissant le fonctionnement d'une décharge électrique. C'est ce que propose ce chapitre.

Mais les processus participant au fonctionnement de la décharge sont en réalité des phénomènes complexes, et tous ne sont pas encore expliqués : la structure en anneaux de la colonne positive, ou l'influence des matériaux et de la géométrie de la cathode, en sont quelques exemples. Aussi, ce chapitre se limite à une description principalement phénoménologique de la décharge à courant continu.

III.1 DEFINITION D'UNE DECHARGE. LES REGIMES DE FONCTIONNEMENT

Si dans un gaz, au moyen d'un mécanisme quelconque, apparaissent des charges libres (électrons, ions positifs ou négatifs), le gaz devient conducteur et le terme de décharge électrique s'applique à tous les mécanismes de passage de courant dans un gaz. Il doit son origine au fait que la première méthode d'obtention de ces courants a été la décharge de condensateur à air.

L'application d'une tension continue entre deux électrodes reste néanmoins la méthode la plus classique pour réaliser une décharge et nous la prendrons en exemple. III.1.a Caractéristique courant-tension d'une décharge électrique

Soit un tube non conducteur rempli d'un gaz sous pression moyenne de l'ordre de 1 Torr, et muni d'électrodes à ses extrémités.

L'application d'une tension continue entre les électrodes fait passer à travers le tube un courant électrique qui n'est limité que par la résistance du gaz se trouvant entre les électrodes (résistance interne) et par la résistance de charge montée en série dans le circuit extérieur (cf. figure III.1).



Figure III.1 : Réalisation d'une décharge à courant continu

En ajustant les valeurs R_c et V_o , on peut faire varier l'intensité du courant I depuis des valeurs très faibles de l'ordre de 10^{-18} A jusqu'à quelques 10 A. Et à chaque valeur de I correspond une valeur V de la tension aux bornes du tube ce qui définit la caractéristique courant-tension de la décharge dont l'allure est représentée sur la figure III.2.

Sur la caractéristique de la décharge apparaissent plusieurs régimes de fonctionnement. Ils seront décrits dans ce chapitre, à l'exclusion du régime d'arc qui correspond aux courants les plus forts (région VIII de la figure III.2). Ce dernier régime, caractérisé par l'apparition d'effets thermiques importants dans le gaz et sur les électrodes, constitue à lui seul un vaste thème d'étude qui ne présente aucun intérêt dans le cadre de ce travail. III.1.b Points de fonctionnement. Critère de stabilité de Kaufmann

La courbe représentative de la caractéristique n'est pas monotone et le point de fonctionnement de la décharge correspond à l'intersection de la caractéristique avec la droite de charge d'équation :

$$V = V_0 - R_c \cdot I \tag{III.1}$$

où I est le courant traversant la déchargeV est la tension aux bornes des électrodes.

Il arrive donc que plusieurs points de fonctionnement soient ainsi déterminés dont certains sont stables et d'autres instables (figure III.3).



<u>Figure III.2</u> : Caractéristique courant-tension et différents régimes de la décharge à courant continu

- 27 -



<u>Figure III.3</u> : Intersections de la droite de charge et de la caractéristique V-I de la décharge P_1 et P_3 : points stables P_2 : points instables

Appliquons au système une perturbation de faible intensité et de courte durée. Il se produit alors une variation δI du courant électrique qui conduit à une variation δV de la tension aux bornes de la décharge telle que :

$$\delta V = \left(\frac{dV}{dI} \right) \delta I \qquad (III.2)$$

où $\frac{dV}{dI}$ est la pente de la caractéristique au point de coordonnées (I,V).

ainsi qu'à une force électromotrice d'auto-induction :

$$\Delta V_{o} = -L \frac{d(\delta_{i})}{dt}$$
(III.3)

où L est l'inductance du circuit.

L'équation de la droite de charge s'écrit alors :

$$V + \delta V = V_0 + \Delta V_0 - R_0 (I + \delta I)$$
(III.4)

d'où il vient en retranchant les deux équations (III.1) et (III.2)

$$L \cdot \frac{d \delta_i}{dt} = - \left(R_c + \frac{dV}{di}\right) \delta_i \qquad (III.5)$$
La solution de cette dernière équation fournit l'intensité du courant traversant la décharge :

I +
$$\delta$$
I . exp [- $\frac{1}{L}$ (R_c + $\frac{dV}{dI}$) t] (III.6)

De sorte qu'une variation initiale δI du courant entrainera une nouvelle augmentation de celui-ci si :

$$R_{c} + \frac{dV}{dI} < 0$$
 (III.7)

ou s'annulera si :

$$R_{c} + \frac{dV}{dI} > 0$$
 (III.8)

Dans le premier cas, l'état est instable. Il correspond aux points de la caractéristique où la pente $(\frac{dV}{dI})$ est négative et supérieure en valeur absolue à la pente (R_c) de la droite de charge.

Dans le second cas, l'état est stable. Il correspond aux points de la caractéristique où la pente est soit positive, soit inférieure en valeur absolue à la pente de la droite de charge.

La condition écrite en III.8 est connue sous le nom de critère de Kaufmann, qu'il a établi en 1900.

Ainsi, il est possible par un choix convenable de R_c et V_o d'atteindre chaque point de la caractéristique avec un fonctionnement stable.

III.2 LES DECHARGES SOMBRES

Lorsque le courant électrique traversant le gaz d'un tube à décharge est de très faible intensité, l'ionisation des particules de ce gaz demeure très limitée et le passage du courant n'est pas visible à l'oeil, d'où le nom de décharge sombre à ces phénomènes. Il existe trois types de décharges sombres dont les caractéristiques essentielles sont suffisamment simples pour être décrites succintement.

III.2.a La décharge non autonome sans multiplication électronique

Dans un gaz quelconque, il existe toujours des ions et des électrons dans de faibles proportions par rapport au nombre d'espèces neutres constituant ce gaz. Au niveau du sol, l'amosphère terrestre contient environ 10^3 ions par cm³, dû à l'ionisation par les rayons cosmiques, la radioactivité de la terre, le rayonnement ultra-violet du soleil ou d'autres agents ionisants.

Et en l'absence de champ électrique, il existe un équilibre dans le gaz entre le taux de production de particules chargées et le taux de recombinaison entre les ions et les électrons.

Une électrode soumise à ce même rayonnement émet quelques électrons vers le gaz. Etc'est ce courant primaire de très faible intensité qui est à l'origine des décharges électriques.

Si maintenant, une faible différence de potentiel est appliquée à deux électrodes plongeant dans le gaz précédemment défini, un champ électrique d'environ 1 V/cm est créé. Et le déplacement des charges existant dans le gaz produit un courant électrique.

Le gaz se comporte alors comme un conducteur ohmique dont la conductivité dépend du taux de production d'ions et d'électrons, du coefficient de recombinaison et de la mobilité des espèces présentes entre les électrodes.

Dans la région I de la caractéristique courant-tension de la décharge (cf. figure III.2), les courants et les tensions sont si faibles (de l'ordre de 10^{-11} A et 10 V) que la décharge n'existe qu'en présence d'agents ionisants d'origine extérieure au tube. Lors de l'interruption de l'action de ces derniers, le courant baisse rapidement jusqu'à la valeur extrêmement réduite due au courant rémanent entretenu par l'ionisation naturelle du gaz. C'est pour cette raison que ce type de décharge est appelé non autonome.

Ce régime de fonctionnement est limité en intensité par le courant de saturation I_0 . Celui-ci caractérise le courant maximum qui peut traverser le gaz dans ces conditions.

III.2.b La décharge non autonome avec multiplication électronique

Si l'on continue d'augmenter la tension V après avoir atteint la saturation I_0 , le courant se remet à croître, caractérisant une amplification dans le gaz de l'ionisation due à la source extérieure. En effet, le champ électrique est assez intense pour que certains électrons acquièrent une énergie suffisante pour ioniser une particule neutre, créant ainsi un nouvel électron susceptible à son tour d'ioniser le gaz. C'est l'effet d'avalanche ou de multiplication électronique.

Néanmoins, la décharge ne peut s'entretenir d'elle-même et les agents ionisants extérieurs sont toujours nécessaires pour qu'un courant électrique puisse circuler dans le gaz.

Pour caractériser la multiplication électronique, on définit le premier coefficient de Townsend (α), comme l'augmentation relative de la densité électronique (n_p) par unité de longueur (dx) de la décharge :

$$d_{n_{\alpha}} = \alpha \cdot n_{\alpha} \cdot dx \qquad (III.9)$$

L'intégration de la relation III.9 donne le courant d'électrons collectés par l'anode, celle-ci étant située à une distance (d) de la cathode, soit si α est une constante :

$$I = I_{0} \exp (\alpha d)$$
 (III.10)

 I_0 est le courant de saturation précédemment défini, il représente le courant primaire d'électrons quittant la cathode à la suite de l'action des rayonnements extérieurs. Si ces derniers cessent leur action, le courant I_0 devient nul et la décharge s'éteint.

III.2.c La décharge de Townsend

Lorsque l'on augmente à nouveau la tension aux bornes des électrodes de la décharge, le courant se met à croître plus vite qu'une exponentielle

jusqu'à atteindre une asymptote. Le potentiel correspondant, V_D , est appelé potentiel disruptif. Ce phénomène caractérise la décharge de Townsend correspondant à la région III de la caractéristique (figure III.2).

Le nouveau mécanisme d'ionisation, responsable de cette augmentation du courant est l'émission secondaire due aux ions positifs bombardant la cathode. Ce phénomène consiste, suivant les cas, en l'arrachement d'un électron de valence du métal, en un échauffement local du réseau cristallin ou en une interaction purement électrostatique.

Dans le cas des décharges, les ions ont une certaine distribution en énergie et la cathode est plus ou moins polluée : on se contente alors de définir une grandeur macroscopique γ appelée deuxième coefficient de Townsend. Il représente le rapport du nombre d'électrons émis par la cathode au nombre d'ions positifs qui y sont collectés.

Soient $n_0 et n_+$ les nombres d'électrons émis chaque seconde par la cathode respectivement sous l'action des radiations externes et par l'émission secondaire. Le nombre d'électrons quittant la cathode est alors $n_0 + n_+$.

Du fait de la multiplication électronique, il arrive sur l'anode n_a électrons tel que :

$$n_a = (n_o + n_+) e^{\alpha d} \qquad (III.11)$$

Au courant électronique à la cathode se superpose le courant ionique responsable de l'émission secondaire. Ainsi, le nombre de charges à la cathode est égal au nombre d'électrons arrivant sur l'anode soit :

$$n_a = n_0 + n_+ - \frac{n_+}{\gamma}$$
 (III.12)

En combinant les deux relations III.11 et III.12, on obtient le courant à la cathode soit :

$$n_{a} = n_{0} \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)}$$
(III.13)

On en déduit le courant anodique qui représente le courant de la décharge

I = I₀ .
$$\frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)}$$
 (III.14)

avec I le courant primaire résultant de l'émission d'électrons à la cathode par les radiations des agents ionisants extérieurs.

De la relation III.14 on en déduit que le courant devient infini lorsque :

$$1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1) = 0$$
 (III.15)

Cette condition est celle qui fixe la distance et le potentiel disruptifs. Lorsqu'elle est vérifiée, un électron primaire émis par la cathode donne (exp(α d) - 1) ions, qui produisent par bombardement γ (exp(α d) - 1) électrons secondaires, c'est-à-dire un nouvel électron. La décharge est alors autoentretenue, en ce sens qu'elle se maintient si l'on supprime la source de courant primaire I₀.

La relation III.15 apparait donc comme la condition d'amorçage des décharges autonomes.

En fait, nous n'avons pas tenu compte des pertes d'électrons dans la décharge produites par les effets d'attachement avec les ions, et le champ électrique le long de l'axe de la décharge a été considéré comme constant, alors que celui-ci peut présenter certaines inhomogénéités.

D'autre part, l'émission secondaire n'est pas simplement le fait du bombardement de la cathode par les ions positifs ; d'autres processus y participent, en particulier, les rayons X émis par l'anode, le bombardement de la cathode par les atomes ou molécules excités et métastables, ou les photons produits par les collisions entre électrons et espèces présentes dans la décharge. Ces divers processus n'ont pas été introduits afin d'alléger la description. Malgré les restrictions de l'étude, ce paragraphe a néanmoins permis l'introduction des deux processus élémentaires permettant le fonctionnement des décharges sombres et un aperçu de la complexité des décharges a été donné.

Une nouvelle augmentation du courant modifie considérablement la décharge de Townsend qui devient lumineuse. Le paragraphe suivant expose les mécanismes d'une telle décharge.

III.3 LES DECHARGES LUMINEUSES

Une augmentation du courant électrique, introduit un nouveau mécanisme pour le fonctionnement de la décharge : la charge d'espace. L'accumulation de charges positives devant la cathode crée un champ électrique intense. Celui-ci accélère fortement les électrons qui provoquent une excitation intense du gaz, ce qui a pour effet de rendre lumineuse la décharge.

Les décharges lumineuses se différentient de la décharge de Townsend par un potentiel inférieur à V_D (potentiel disruptif) et par les nouvelles propriétés suivantes :

- Existence d'une charge d'espace
- Non uniformité du champ électrique axial
- Luminosité visible à l'oeil
- Non homogénéité de la décharge.

Sur la caractéristique de la figure III.2, il apparait trois types de décharges lumineuses qui sont appelées :

- Subnormale
- Normale
- Anormale.

Les décharges subnormale et anormale ne sont que des régimes de transitions de la décharge normale. Aussi, ce paragraphe ne traitera que de cette dernière. De plus, la décharge luminescente normale constitue un



<u>Figure III.4</u> : Aspects et propriétés principales d'une décharge luminescente normale

régime familier puisqu'il est utilisé dans les lasers à gaz du laboratoire et dans l'expérimentation sur l'effet optogalvanique.

III.3.a La décharge luminescente normale

L'aspect de la décharge luminescente normale ainsi que ses caractéristiques principales sont représentés sur la figure (III.4). Ces schémas permettent de distinguer à l'intérieur du tube cinq régions différentes, successivement appelées :

- I : Espace sombre cathodique qui contient l'espace d'Aston (1) les lueurs cathodiques (2) et l'espace sombre de Crookes-Hittorf (3).
- II : La lueur négative
- III : L'espace sombre de Faraday
- IV : La colonne positive
- V : La zone anodique.

Chacune de ces régions sera décrite séparément dans le paragraphe suivant. En effet, il est désormais impossible de présenter la décharge dans son ensemble du fait de ses nombreuses inhomogénéités.

III.3.b Mécanismes de la décharge luminescente normale

Lors de la description des mécanismes élémentaires de la décharge, les électrons seront suivis tout au long de leur trajet à travers les différentes zones, depuis la cathode jusqu'à leur collecte par l'anode.

L'espace cathodique

La chute de potentiel se répartit essentiellement dans l'espace cathodique où règne un intense champ électrique. Ce dernier est produit par la charge d'espace résultant de l'accumulation de charges positives devant la cathode. La charge d'espace se forme en raison des grandes différences de masse et de vitesse qui existent entre les électrons et les ions. Les électrons émis par la cathode à la suite des divers processus déjà mentionnés possèdent une faible énergie (quelques eV), mais ils sont rapidement accélérés par le champ électrique intense au voisinage de cette électrode. Sur un trajet très court, ils gagnent l'énergie correspondant au maximum de la section efficace d'excitation et la première lueur cathodique apparait nettement. L'épaisseur de cette région est très petite puisque l'énergie des électrons dépasse rapidement ce maximum de section efficace. Les électrons qui ont produit des excitations ont perdu leur énergie, mais sont de nouveau accélérés et engendrent alors quelques couches de moins en moins brillantes. Par la suite, ils deviennent trop rapides pour produire une excitation importante du gaz. Ils pénètrent dans la lueur négative sous la forme de faisceau quasi-monocinétique. De ce fait, la frontière entre les deux zones est bien franche.

L'épaisseur d_c de l'espace cathodique s'ajuste de façon à satisfaire les conditions optimales d'ionisation. En effet, si la longueur d de la décharge est supérieure à cette épaisseur (d > d_c), la tension entre les électrodes varie peu lorsque d est modifiée. Par contre, si d < d_c , il est impossible d'allumer la décharge entre les deux électrodes très proches l'une de l'autre.

La lueur négative et l'espace sombre de Faraday

La lueur négative est la partie la plus brillante de la décharge et la couleur de la lumière émise est caractéristique du gaz contenu dans la cellule. Cette région est principalement caractérisée par la très faible valeur du champ électrique (cf. figure III.4).

Le faisceau d'électrons primaires accélérés dans l'espace de chuté cathodique pénètre dans cette région par la limite cathodique de la lueur négative. Ceux-ci produisent une ionisation intense dans le gaz et de nombreux électrons secondaires sont ainsi formés. Ils possèdent une énergie plus faible, mais suffisante pour provoquer de nouvelles excitations et ionisations. Ce groupe d'électrons peut être formé par plusieurs processus : ionisation produite par les électrons primaires, recombinaison électron-ion en présence d'un troisième électron qui reçoit alors l'énergie de recombinaison, interaction des électrons primaires et des électrons de faible énergie, à la suite de laquelle l'énergie cinétique de ces derniers augmente. Il existe dans cette région un troisième groupe d'électrons : les électrons ultimes. Ce sont les électrons primaires et secondaires qui ont perdu toute leur énergie et sont thermalisés à la température du plasma.

Dans la lueur négative, les faisceaux monoénergétiques des électrons disparaissent au profit d'un mouvement désordonné. Ceux-ci sont attirés vers l'espace sombre de Faraday qui peut être considéré comme une répétition de l'espace sombre cathodique. La différence essentielle est que l'énergie des électrons est trop grande dans l'espace cathodique, trop petite dans l'espace de Faraday. Ainsi le nombre d'excitations est réduit dans ces deux régions de la décharge.

Après leur parcours dans le champ faible de l'espace sombre de Faraday, les électrons acquièrent de nouveau l'énergie suffisante pour exciter et ioniser le gaz, ce qui marque l'apparition de la colonne positive. La séparation entre les régions a un aspect diffus puisque les électrons ne sont plus groupés en faisceaux monocinétiques, ils proviennent de différents points de la lueur négative avec diverses énergies initiales.

La colonne positive

La colonne positive est une région assez lumineuse quoique moins brillante que la lueur négative et de couleur différente. Elle se caractérise par des propriétés indépendantes de l'abscisse selon l'axe de la décharge. Ces propriétés sont essentiellement :

- Un champ électrique faible
- La quasi-neutralité électrique
- Une distribution de vitesse isotrope pour chaque type de particules

- La constance des densités de courant.

Cette dernière propriété traduit l'équilibre entre l'ionisation par les électrons et les pertes de particules chargées par diffusion ambipolaire vers les parois du tube, suivie d'une recombinaison en surface. Le mécanisme de la diffusion radiale ambipolaire est brièvement le suivant. Dans un plasma, en raison de la grande différence de masse qui existe entre les ions et les électrons, ces derniers diffusent plus rapidement. Si donc dans une région d'un plasma, par exemple au voisinage d'une paroi, la densité des porteurs de charge varie, les électrons devraient diffuser plus rapidement que les ions. Mais ils laisseraient derrière eux un surcroit d'ions rendant le plasma localement positif. Le champ électrique ainsi créé tend en fait à s'opposer au déplacement des électrons et ceux-ci sont retenus par la diffusion assez lente des ions. Donc les deux catégories de particules diffusent solidairement. C'est ce qu'on appelle le phénomène de diffusion ambipolaire qui dans une décharge électrique se produit dans la colonne positive où existe un faible champ électrique et une quasineutralité électrique.

Le courant le long de l'axe de la colonne positive est transporté pratiquement par les électrons qui se déplacent à une faible vitesse d'entrainement superposée à un intense mouvement chaotique.

La zone anodique

Devant l'anode, du fait de l'attraction des électrons et de la répulsion des ions, une charge d'espace négative donc une chute anodique de potentiel, se forme . Les densités des ions et des électrons s'ajustent à des valeurs permettant d'assurer le transport du courant de la décharge. En particulier, aucun ion n'étant produit sur l'anode, ceux qui contribuent au courant ionique résultent de l'ionisation par les électrons accélérés dans la chute anodique. Cette zone comporte donc en général un espace sombre et une lueur anodique.

En rapprochant les électrodes, la colonne positive peut être diminuée jusqu'à sa disparition ; en introduisant l'anode dans la lueur négative, les régions voisines de l'anode disparaissent également. Pendant cette opération, l'espace sombre cathodique et la lueur négative restent inchangés, ce qui indique l'importance de ces régions dans le maintien de la décharge. En rapprochant encore l'anode, jusqu'au voisinage du rebord cathodique de la lueur négative, la décharge cesse. Les mécanismes de la décharge qui sont présentés dans ce paragraphe, sont mis en évidence par la méthode des sondes. Une sonde électrostatique est un conducteur de petite dimension plongé dans un plasma (figure III.5) et qui est polarisé afin de recueillir un courant. Celui-ci dépend de la densité et de la température des espèces chargées. Le dépouillement de la caractéristique d'une sonde ainsi obtenue permet le diagnostic d'une région de la décharge. C'est de cette façon que les trois groupes d'électrons de la lueur négative ont été mis en évidence.





Schéma de principe du dispositif utilisé dans les mesures avec sonde (G - galvanomètre)



Figure III.5 : Principe du diagnostic d'une décharge à l'aide d'une sonde (d'après Baradeu et Popescu [1965])

III.3.c Amorçage de la décharge et influence des impuretés

L'amorçage de la décharge luminescente est souvent capricieux et non reproductible. Une des causes responsable de la modification des caractéristiques de la décharge est la présence d'impuretés provenant en partie de la décomposition chimique du gaz. Aussi, la cathode et les parois du tube peuvent être polluées et les mécanismes produits sur ces surfaces sont alors modifiés. La présence d'impuretés dont le potentiel d'ionisation est plus faible que celui des molécules ou atomes du gaz peut également provoquer une augmentation de l'ionisation par collisions.

De même, l'introduction de gaz électronégatif (Cl_2 , I_2 , O_2 ...) perturbe le fonctionnement de la décharge. En effet, la capture temporaire des électrons par les éléments électronégatifs provoque un ralentissement de la vitesse d'entrainement de ces électrons et cet effet de freinage est équivalent à une augmentation de pression.

Tous ces phénomènes rendent l'expérimentation et la compréhension des décharges difficiles et complexes.

CONCLUSION

Dans ce chapitre les processus élémentaires participant au fonctionnement des décharges ont été décrits. Bien que cette présentation soit restée descriptive en raison de la complexité des mécanismes, elle permet de connaître un peu mieux le milieu où se produit l'effet optogalvanique. Une tentative d'interprétation de cet effet produit dans les décharges créées dans des gaz moléculaires est présentée dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

A. Von Engel

"Ionised gases" Oxford Univ. Press (1965).

B. Chapmann

"Glow Discharges Processes" Interscience Publication Toronto (1980).

Encyclopedia of Physics

"Gas discharges" Tomes I et II, Volume XXI and XXII (1956).

E. Baradeu et I. Popescu

"Gaz ionisés : Décharge électrique dans les gaz" Edition Dunod (1965).

- 41 -

CHAPITRE IV :

ETUDE DE L'EFFET OPTOGALVANIQUE SUR DES DECHARGES DANS DES GAZ MOLECULAIRES

Les processus qui régissent l'effet OG sont principalement étudiés sur des décharges dans les gaz atomiques [Camus, 1983] et divers mécanismes ont été modélisés [Peper, 1978] ; [Erez et al., 1979] ; [Maeda et al., 1981] [Shuker et al., 1981]. Par contre, les études de cet effet dans les gaz moléculaires sont récentes [Feldmann, 1979] et les mécanismes mis en jeu sont encore peu connus.

Ce chapitre décrit l'effet OG produit dans divers gaz moléculaires : NH_3 , CO_2 et SF_6 et propose quelques mécanismes. Dans le laboratoire, l'effet OG produit au sein d'une décharge dans l'iode moléculaire (I_2) a déjà été observé [Demuynck et Destombes, 1981]. Mais comme dans la plupart des travaux, le rayonnement qui induit la variation d'impédance appartient au domaine visible et l'originalité de nos observations repose sur l'utilisation d'une source infrarouge.

Le signal OG est observé simultanément avec le signal opto-acoustique (OA). Ainsi la contribution des effets du type thermique dans le signal OG est identifiée et l'influence de la lueur négative est mise en évidence. Mais auparavant une brève description du dispositif expérimental est présentée.

IV.1 LE MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental utilisé dans ces manipulations a conservé la même simplicité : seule l'adjonction d'un microphone le différentie des montages présentés au chapitre I (figure I.8).

L'irradiation du plasma par le faisceau infrarouge est transversale par rapport à l'axe du tube à décharge. Les électrodes mobiles trouveront ici toute leur utilité car elles permettent l'étude de l'effet OG dans les différentes régions de la décharge que nous avons définies au chapitre précédent. L'anode cylindrique est prolongée par un fil autorisant l'observation des signaux OG dans une zone extérieure à la décharge. Ce fil de cuivre est recourbé à son extrémité afin d'atténuer les effets de pointes.

Le détecteur d'onde de pression utilisé est un microphone à condensateur de type "grand public" sans spécificité particulière. Un F.E.T. interne au boitier est polarisé à l'aide d'une tension continue fournie par une simple pile de 9V, et permet une première amplification. L'encombrement réduit de ce détecteur permet son logement dans le support en téflon constituant l'un des tubes latéraux de la cellule (figure IV.1). Le microphone n'est pas en contact avec la décharge, d'une part pour atténuer les bruits provoqués par celle-ci, et d'autre part, pour éviter que la décharge ne se ferme sur la masse du boitier.

Le tube à décharge qui constitue en fait une cavité microphonique est non résonant du point de vue acoustique. Cela ne modifie pas la sensibilité du montage mais atténue les bruits parasites qui pourraient provenir de la décharge, de l'absorption du faisceau infrarouge par les fenêtres de ZnSe, ou encore de l'écoulement du gaz dans la cellule.

Deux amplificateurs adaptateurs d'impédance et un amplificateur à détection synchrone (ADS) constituent la baie de mesure. Et un moyenneur numérique à 256 canaux (Schlumberger MN 2V) se substitue à l'ADS pour l'étude en temps résolu de la forme des deux signaux OG et OA.

IV.2 EFFET OPTOGALVANIQUE DANS UNE DECHARGE CONTINUE SUR NH3

Le gaz ammoniac (NH₃) a été utilisé dans ce travail pour démontrer les possibilités spectroscopiques de l'effet OG (chapitre II). Il sera de nouveau employé pour l'étude des mécanismes mis en jeu dans cet effet. De plus, l'ammoniac est un gaz qui absorbe facilement le rayonnement infrarouge d'un laser N₂O oscillant sur la raie P(13). Son coefficient d'absorption est de l'ordre de 0,7 cm⁻¹ Torr⁻¹[Shimizu, 1970].Ainsi dans le dispositif expérimental où l'irradiation est transversale et la longueur d'absorption dans la décharge est de 2 cm, 65 % de la puissance du rayonnement reçu par le plasma est absorbée lorsque le gaz se trouve à une pression moyenne de 300 mTorr.



Figure IV.1 : Schéma du dispositif expérimental

Dans ce paragraphe, nous rapportons l'ensemble de nos résultats relatifs à l'effet OG dans NH₃. Après une présentation des différents régimes de décharge observés, nous discutons l'évolution du signal OG avec la zone irradiée dans la décharge et nous comparons dans une dernière partie les signaux optogalvaniques et optoacoustiques.

IV.2.a La décharge continue dans NH3

Il existe deux régimes de fonctionnement de la décharge continue dans l'ammoniac.

Dans un premier régime, la pente de la caractéristique de la décharge est positive (dV/dI > 0). Ce fonctionnement s'observe, soit à basse pression (300 mTorr), soit à bas courant pour des pressions plus élevées. La colonne positive de couleur bleue présente un aspect uniforme, et à la cathode la décharge apparait rose. Les signaux OG ont une grande amplitude et sont obtenus avec un excellent rapport signal sur bruit (S/B).

- 45 -

Dans le second régime qui s'observe à haut courant pour des pressions supérieures à 300 mTorr, la pente de la caractéristique est négative (dV/dI < 0). La colonne positive de couleur blanche présente une structure en anneaux. La décharge est très bruyante et les signaux OG sont observés avec un rapport S/B médiocre.



La figure IV.2 présente les allures de la caractéristique couranttension de la décharge continue dans l'ammoniac pour deux valeurs différentes de la pression. A 600 mTorr, il ne fut pas possible de maintenir un courant de décharge compris entre 3 et 9 mA, du fait du non respect du critère de Kaufman (paragraphe III.1.b).

L'excitation importante du gaz contenu dans le tube à décharge se traduit aussi par la décomposition chimique des molécules. L'évolution de la puissance infrarouge absorbée en fonction du courant électrique, illustre cet effet : l'absorption diminue avec l'augmentation du courant. Néanmoins, un équilibre semble être atteint rapidement entre la décomposition et la formation de NH₃ (figure IV.3).

Pour interpréter les signaux OG, il faudrait connaître la composition chimique de la décharge dans les différents régimes mis en évidence à la figure IV.2. En fait, on connaît peu la chimie des décharges dans NH_3 où de nombreuses espèces sont créées et ne sont pas toutes identifiées [Parr et Maruzzi 1972].

Nous avons néanmoins poursuivi l'étude de l'effet OG sur cette molécule. En particulier, nous avons observé le signal le long de l'axe de la décharge et avons tenté la comparaison avec le signal optoacoustique pour séparer dans le signal OG la contribution des effets thermiques de celle des effets du type "chimique".

IV.2.b Evolution du signal OG le long de l'axe de la décharge

Le montage expérimental permet l'irradiation infrarouge de chaque zone de la décharge. Et cela nous a permis l'étude de l'évolution du signe et de l'amplitude du signal optogalvanique le long de l'axe du tube à décharge, c'est-à-dire lorsque l'irradiation s'effectue à différents endroits entre les électrodes.

Le signal OG détecté aux bornes d'une résistance de 270 Ω est d'amplitude suffisante (cf. figure II.2) pour être observé directement à l'oscilloscope et les résultats sont reportés sur la figure IV.4.

- 47 -





Dans la région près de la cathode, le signal OG est positif. Il correspond en valeur absolue à une diminution du courant électrique traversant la décharge puisque le générateur d'alimentation haute-tension fournit un courant négatif. Ce signal reste pratiquement constant pour des valeurs faibles du courant lorsque ce dernier varie. Par contre le signal OG augmente en amplitude lorsque la pression baisse et inversement.

Hors de la région cathodique le signal OG est négatif, ce qui correspond à un accroissement du courant électrique. L'amplitude du signal augmente avec l'élévation de la pression ou du courant électrique.

Près de la cathode il fut impossible de déterminer le signe et l'amplitude du signal OG en raison de l'extension importante du faisceau IR par rapport aux dimensions propres des différentes régions de la décharge au voisinage de la cathode. D'ailleurs la cathode creuse enferme les processus cathodiques et aucune conclusion sur le signe du signal près de cette électrode n'aurait pu être énoncée de façon définitive.





Lorsque la fréquence de modulation du faisceau laser est très faible (environ 1 Hz), la longueur de l'espace sombre cathodique subit une modulation synchrone visible à l'oeil. En effet, puisque l'intensité du courant traversant la décharge varie, cette longueur s'adapte aux nouvelles valeurs des caractéristiques de la décharge (Cf. paragraphe III.3.b). Un tel phénomène s'observe également dans la décharge d'un laser CO₂ lorsque l'émission lumineuse se trouve modulée. Donc, l'emploi d'un diamètre de faisceau IR plus faible, n'aurait, de toute façon pas été un choix judicieux car deux régions de la décharge auraient été alors successivement irradiées au cours de l'impulsion laser.

Notons par ailleurs que lorsque c'est la longueur de la décharge qui est modifiée, et non plus uniquement la zone d'irradiation à longueur constante, l'amplitude du signal optogalvanique près de la cathode reste pratiquement inchangée, ce qui illustre l'importance des régions cathodiques dans l'établissement d'une décharge lumineuse. Par contre, à deux centimètres de la cathode, l'amplitude varie de 30 μ A à 20 μ A lorsque la longueur de la décharge évolue de 3 à 7 cm. La modification de la distance entre les électrodes affecte donc essentiellement les régions éloignées de la cathode les phénomènes au voisinage de celle-ci restant peu influencés par cette modification.

En fait, la plupart des fluctuations observées sur les résultats doivent être attribuées à la non reproductibilité des caractéristiques de la décharge. Cette dernière doit en effet être éteinte après chaque mesure pour déplacer les électrodes, opération nécessaire à l'irradiation d'une autre région de la décharge.

Le signal OG s'annule au voisinage de la région de la lueur négative. Ceci indique un rôle particulier de cette région de la décharge dans la variation d'impédance du plasma. A la suite des observations simultanées faites sur les signaux OA et OG, ce rôle particulier de la lueur négative est mis en évidence bien qu'il ne soit pas explicitement démontré que c'est précisément dans cette région qu'a lieu l'annulation du signal OG.

IV.2.c Observation en temps résolu des signaux optogalvaniques et optoacoustiques

Pour comprendre l'effet OG produit dans une décharge de gaz atomique, Arimondo et al. [1983] ont observé simultanément les signaux optogalvaniques etoptoacoustiques. En effet, le signal OA résulte d'un processus d'origine thermique. Et si les deux signaux OA et OG présentent des similitudes dans leur évolution, la variation d'impédance du plasma est alors elle aussi d'origine thermique.

Un travail similaire fut mené au laboratoire pour l'étude de l'effet OG produit dans une décharge électrique dans NH₃. Mais après une première étude en régime stationnaire, il est apparu que ces signaux présentaient des variations importantes de la phase et non seulement d'amplitude avec la pression. Pour comprendre ces effets, il s'est avéré nécessaire d'entreprendre une étude en temps résolu de ces deux types de signaux.

Ainsi, divers types d'évolution du signal OG créé près de la cathode ou dans la colonne positive pour différentes valeurs de la pression, de même que l'évolution du signal OA, ont été observées en temps résolu. La figure IV.5 présente les principaux résultats de cette étude qui seront discutés après un bref rappel du principe de l'observation simultanée des signaux OA et OG.

1 - Principe de la méthode

La méthode optoacoustique consiste à irradier un échantillon de substance absorbante avec un faisceau de lumière modulé et à détecter la variation de pression résultante à l'aide d'un détecteur acoustique.

Si la fréquence du faisceau est en coïncidence avec une raie d'absorption de la substance irradiée, celle-ci absorbe la radiation. Et par le processus de relaxation V-T, une partie de l'énergie vibrationnelle est convertie en énergie de translation. Il se produit ainsi une modification de la température cinétique des molécules. Celle-ci se traduit par une onde de pression qui est détectée par le microphone et modifie également la température des autres espèces présentes dans la décharge (électrons, ions...). Certains mécanismes de la décharge qui dépendent de la température notamment l'ionisation, l'attachement, les recombinaisons électron-ion ou ion-ion, peuvent être affectés par ces modifications thermiques. Il en résulte alors une variation du courant électrique traversant la décharge. Et les signaux OG et OA présentent des évolutions semblables.

2 - Le signal optoacoustique

La forme du signal optoacoustique a été étudiée en détail par Rosengreen et al. [1974] et recoupe nos observations (photographie a). Les signaux exponentiels observés à l'établissement et à l'arrêt de l'émission laser sont caractéristiques de la diffusion thermique vers les parois de la cellule. En effet, en estimant à 100 cm² Torr⁻¹ s⁻¹ la constante de diffusion de l'ammoniac, le temps de diffusion est alors de 163 s⁻¹ (6 ms). Ce temps calculé pour une pression de 300 mTorr et pour un rayon de cellule de 0,7 cm correspond avec l'observation expérimentale. Cela confirme la présence d'un processus thermique dans la décharge lors de l'irradiation de celle-ci.



<u>Figure IV.5</u> : Signaux optoacoustique et optogalvaniques lors de l'irradiation de la décharge dans NH3 par une impulsion laser a : signal optoacoustique

- b-d : signaux optogalvaniques dans la colonne positive
- e : signal optogalvanique près de la cathode

L'amplitude du signal OA est constante dans toutes les zones de la décharge éclairées par l'infrarouge. En réalité, cette amplitude ne dépend que de la concentration des molécules absorbantes [Rosengreen et al., 1974] c'est-à-dire des molécules non dissociées. Ainsi, l'effet thermique, défini précédemment est indépendant de la région irradiée.

3 - Le signal optogalvanique

Les autres photographies de la figure IV.5 présentent le signal OG créé dans deux régions différentes de la décharge :

dans la colonne positive, où une étude en fonction de la pression a été réalisée (photographies b-d)
près de la cathode (photographie e).

De l'analyse de ces photographies, il apparaît que le signal OG résulte de la combinaison de plusieurs processus caractérisés par des signes et des constantes de temps différents. On distingue :

- Un signal rapide correspondant à une diminution en valeur absolue du courant électrique. Ce signal existe principalement dans la région cathodique. (Dans nos expériences, l'établissement des signaux est essentiellement limité par le temps de commutation du faisceau IR par le modulateur mécanique. Aussi, le temps de montée du signal présenté sur la photographie (e) ne peut-il être estimé.)

- Un signal dont l'établissement est rapide de l'ordre de la milliseconde et qui décroît avec une constante de temps plus longue que le signal précédent.
Il est prépondérant à basse pression (inférieure à 1 Torr) et résulte de l'éclairement de la colonne positive. Il provoque un accroissement en valeur absolue du courant.

- Une impulsion rapide qui existe dans toutes les régions de la décharge, et à haute pression (1,1 Torr). Le processus responsable de ce signal se superpose au précédent et le signal résultant est représenté sur la photographie (d). La photographie (c) marque l'apparition de ce pic pour une pression intermédiaire de 600 mTorr. Il est à remarquer que le signal créé près de la cathode (e) ne provient pas simplement d'une inversion de signe d'un signal induit par un processus qui existerait déjà dans la colonne positive. Mais il résulte d'un tout autre mécanisme pour lequel la constante de temps observée permet d'exclure une origine thermique. Par contre, le signal obtenu à basse pression dans la colonne positive semble présenter une diffusion semblable à celle de l'effet OA et proviendrait lui aussi du mécanisme dont l'origine est thermique.

De façon générale, les deux signaux OA et OG diffèrent dans les premiers instants de l'impulsion laser en raison de la participation de plusieurs composantes dans la modification du courant électrique.

L'observation simultanée des temps d'établissement des signaux OA et OG permet de proposer une origine acoustique à cette composante. Et cette étude est présentée au paragraphe suivant.

IV.2.d Effet optogalvanique induit par une onde acoustique dans la lueur négative

Le chapitre III a mis en évidence le rôle majeur de la lueur négative. Dans cette région, sont produits les ions responsables de la charge d'espace qui recouvre la cathode. Cette accumulation de charges est à l'origine de la décharge luminescente par la très forte accélération qu'elle produit sur les électrons. De plus, l'existence de trois groupes d'électrons d'énergies différentes est spécifique à cette région de la décharge. Et dans ce paragraphe, l'observation simultanée des temps d'établissement des signaux OG et OA illustre le rôle particulier de la lueur négative dans la production du signal optogalvanique. En raison de la géométrie de la cellule d'absorption (figure IV.1), les différentes zones de la décharge sont successivement irradiées en déplaçant les électrodes. C'est ainsi que la détection microphonique peut être constante quelle que soit la zone de la décharge étudiée. Par contre, si le signal OG est lié à des interactions se produisant dans une région non irradiée de la décharge, un retard entre le signal OG et le signal OA sera introduit du fait de la propagation de l'information de la zone éclairée par l'infrarouge vers la région d'interaction. Et la distance à parcourir variera selon la disposition des électrodes.

Les signaux OA et OG ont été observés dans la lueur négative et ensuite dans une région située à 6 cm de cette dernière. Dans la première zone, les deux signaux s'établissent simultanément (figure IV.6.a). Par contre dans la seconde zone, le signal OG apparait avec un retard de 300 µs par rapport au signal OA (figure IV.6.b). Ainsi, un processus présent dans la lueur négative participe à l'effet OG alors que cette région de la décharge n'est pas irradiée.

L'interprétation suivante peut-être proposée quant à l'origine de cette contribution présente dans la lueur négative. Le signal optoacoustique détecté par le microphone est issu d'une onde de pression qui se propage dans la cellule. En estimant à 350 m/s^{-1} la vitesse du son dans une décharge dans l'ammoniac (Muenchausen et al. [1984], l'ont mesurée à 130 ms⁻¹ près) le temps de propagation de l'onde sonore créée dans la zone irradiée jusqu'à la lueur négative est de 200 µs. L'ordre de grandeur obtenu pour le temps de propagation de l'onde acoustique est donc en bon accord avec le retard effectivement observé entre les signaux OA et OG. Ainsi, un des processus qui induit l'effet OG serait d'origine acoustique et résiderait dans la lueur négative de la décharge. Ce résultat n'est pas surprenant puisqu'un comportement similaire a déjà été observé par Haner et al. [1982] lors d'études de l'effet OG induit par un laser visible modifiant une décharge dans l'iode (I₂).

L'onde de pression qui augmente la densité moléculaire dans la lueur négative pourrait intensifier la production des ions. Le courant électrique s'en trouverait alors augmenté comme l'indique le signe du signal OG sur la photographie (IV.6.d).



2,56 ms

Figure IV.7 : Etablissement des signaux optoacoustique et optogalvanique (a) Irradiation de la lueur négative (b) Irradiation de la zone anodique

Pression de NH3 : 300 mTorr. Longueur de la décharge 7 cm Le temps de montée des signaux correspond au temps d'ouverture du modulateur mécanique soit 1 ms environ.

- 56 -

Mais du fait d'un manque de connaissances sur les décharges dans les gaz moléculaires et surtout sur les sections efficaces de collisions entre les différentes espèces présentes dans le plasma, ce mécanisme n'est pas encore déterminé de façon précise.

Ainsi se trouve justifiée la composante d'origine thermique présentée sur la figure (IV.5.b). Celle-ci augmente l'intensité du courant électrique lorsque la colonne positive est irradiée par le rayonnement lumineux.

A plus forte pression une autre composante participe également au signal OG. Une origine en est proposée au paragraphe suivant.

IV.2.e Remarque sur le montage

Revenons maintenant au cas particulier du signal reproduit par la photographie (IV.5.d).

Ce signal résulte de la superposition de plusieurs effets, dont un est produit à l'extérieur de la décharge. A relativement haute pression, l'absorption dans les tubes latéraux dans le montage expérimental utilisé, ne peut plus être négligée. Le faisceau infrarouge doit en effet traverser les cinq centimètres qui séparent la lame de ZnSe de la décharge avant d'atteindre le milieu ionisé (figure IV.7). L'éloignement de la lame de la décharge est pourtant nécessaire pour la protection de cet élément optique : des dépots résultant, soit de la vaporisation métallique de la cathode, soit de la décomposition chimique du gaz ont été effectivement observés sur les parois de la cellule au cours de l'expérimentation.

Ainsi, pour une pression de 600 mTorr, uniquement 10 % de la puissance infrarouge atteignent la décharge dans ce montage. A forte pression, une partie du signal OG provient donc d'une irradiation du gaz hors de la décharge. Cela complique l'interprétation des signaux observés puisque les différentes contributions ne sont pas différentiées à plus basse pression.

Un autre inconvénient des tubes latéraux est de réduire l'influence des parois de la cellule, nécessaires à certains mécanismes de la décharge





comme la diffusion ambipolaire. Bien que la surface des parois soit relativement peu modifiée, cette perturbation intervient néanmoins dans la zone d'irradiation. Elle est attestée par la déformation de la zone lumineuse de la décharge au voisinage des tubes latéraux.

Le mécanisme responsable de cette composante qui provoque une diminution du courant électrique ne peut être déterminée à partir de ces seules observations. Nous pouvons cependant remarquer que ce processus se produit à l'extérieur de la décharge et n'affecte donc pas directement le courant électrique.

Un autre faconvenient des budes latireux est de réduire l'influence

IV.3 EFFET OPTOGALVANIQUE EN DECHARGE RF DANS NH3

Espérant utiliser un système plus simple où notamment l'inflence des électrodes serait supprimée, nous avons observé le signal OG produit dans une décharge radiofréquence dans NH₃.

Le dispositif utilisé est décrit dans le premier chapitre (paragraphe I.3.b). Dans ce montage, le couplage du champ RF avec le gaz est du type inductif.

Le signal OG, observé pour différentes pressions de NH₃ (figure IV.8) se partage en deux composantes dont une semble fixe et l'autre change plusieurs fois de signe avec la pression. En raison des nombreuses variations de signe de cette seconde composante, aucune information sur l'origine de l'effet OG ne peut être déduite. Notons cependant que l'effet thermique n'est pas le processus prépondérant dans la variation d'impédance de la décharge.

IV.4 EFFET OPTOGALVANIQUE SUR SF6

La molécule de SF₆ est connue pour absorber fortement le rayonnement issu d'un laser CO₂. Son coefficient d'absorption : 0,5 cm⁻¹ Torr⁻¹ pour la raie 10 P (20) de l'émission du laser [Alimpiev et Karlov, 1974] est proche de celui de l'ammoniac. Il est donc intéressant de comparer les signaux optogalvaniques produits dans des décharges continues dans ces deux molécules.

La puissance infrarouge absorbée par le gaz de SF_6 diminue fortement lorsque le courant électrique de la décharge augmente. Ainsi, la molécule de SF_6 subit une dissociation importante dans la décharge, ce qui laisse présager des effets de type "chimique" non négligeables.



<u>Figure IV.8</u> : Evolution en fonction de la pression du signal optogalvanique produit dans une décharge RF dans $\rm NH_3$

Un très fort signal optoacoustique et un faible signal optogalvanique sont observés quand les régions près de la cathode dans la décharge dans SF₆ sont irradiées. Dans la colonne positive, un signal OG beaucoup plus faible est également observé. Dans l'espace sombre cathodique la modification de l'impédance du plasma se traduit par une diminution du courant électrique. Mais contrairement aux résultats obtenus dans les mêmes conditions sur NH₃, l'effet OG présente ici une similitude temporelle avec le signal OA (figure IV.9). Ainsi, un processus dont l'origine résulte de la modification de la température du milieu ionisé, serait prépondérant lorsque le plasma de la décharge dans SF₆ est soumis à l'action d'un rayonnement infrarouge.



<u>Figure IV.9</u> : Signaux optoacoustique et optogalvanique produit lors de l'irradiation de l'espace cathodique de la décharge continue dans SF_6 . Courant de décharge : 1 mA.

La durée de l'impulsion IR est de 7 ms. Le laser oscille sur la raie 10 P(24) de l'émission du CO_2 .

Du fait de la pression de 700 mTorr et du fort coefficient d'absorption de SF_6 , le signal OG résulte de plusieurs composantes dont une est certainement produite dans les tubes latéraux de la cellule.

- 61 -

Les décharges dans SF_6 se sont avérées être excessivement bruyantes et seul un domaine extrêmement étroit de pression et de courant a pu être exploré.

Malgré la pauvreté des informations recueillies sur l'effet OG produit dans SF₆, celles-ci montrent néanmoins que la modification d'impédance du plasma est essentiellement du type "thermique" et cet effet revêt un aspect propre à chaque type de molécules étudiées.

IV-5 EFFET OPTOGALVANIQUE EN DECHARGE CONTINUE DANS LE CO2

L'observation de la modification de l'impédance du plasma d'une décharge dans le CO₂ soumis à un rayonnement remonte à quelques années [Crane et Wabsberg 1967]. Cette observation s'est faite dans le tube à décharge d'un laser à CO₂, c'est-à-dire dans le milieu amplicateur de cette source infrarouge, où l'impédance du plasma montrait certaines variations lorsque l'émission du laser était perturbée.

Et une application de la modification du courant électrique qui s'en suivait a été la stabilisation en fréquence et en amplitude de l'émission infrarouge issue de ce laser [Skolnick 1970] [Smith et Moffatt 1979] [Kavaya et al. 1983]. La figure IV.10 présente un exemple de l'efficacité de cette méthode de stabilisation.

En fait, cette variation de l'impédance du plasma de la décharge soumis à l'action d'un rayonnement, caractérise l'effet OG. Et son étude présente donc un intérêt certain ; en particulier, elle peut favoriser une compréhension plus complète des mécanismes qui participent à l'émission laser.

Dans ce paragraphe, nous avons tenté de définir les processus responsables de l'effet optogalvanique produit dans une décharge électrique continue dans le CO₂ pur.



<u>Figure IV.10</u> : Exemple de stabilisation de l'émission d'un laser CO_2 par effet optogalvanique (d'après Smith et Moffatt [1979])

(A) Comparison of P(14) stabilized output power (optogalvanic technique) with free-running passive stability, with a mean power of 6.6 W. (B) Long term power stability of P(20) 10.59 μ m line with laser stabilized using the opto-galvanic technique, ten hours continuous operation at a mean power of 7.7 W.

La source infrarouge est ici un laser à gaz carbonique ainsi l'effet optogalvanique s'observe facilement puisque la coïncidence entre les transitions moléculaires et les fréquences du rayonnement est réalisée pour toutes les émissions laser. Toutefois, le coefficient d'absorption du CO_2 est plus faible que celui de NH₃ (3,2.10⁻⁴ cm⁻¹ Torr⁻¹ pour l'émission de la raie 9P(26)) car l'absorption a lieu à partir d'états vibrationnellement excités : (10°0, 02°0). Pour compenser la faible longueur d'absorption dans le montage où l'irradiation est transversale, les pressions du gaz sont ici plus élevées.

- 63 -

<u>IV.5.a_Etude_des_signaux_OG_et_OA_en_temps_résolu</u>

A nouveau, les deux signaux OG et OA sont observés simultanément et en temps résolu afin de séparer comme précédemment la contribution des effets de température dans le signal OG produit dans une décharge dans le CO₂.

Le plasma moléculaire est éclairé par un rayonnement de longueur d'onde 10,6 μ (raie 10P(20)), de puissance 4W. Ce faisceau infrarouge est modulé en amplitude par un hacheur mécanique à la fréquence de 125 Hz. Les signaux sont observés dans différentes régions de la décharge, ainsi que dans la zone située derrière l'anode c'est-à-dire à l'extérieur du milieu ionisé.

1 - Le signal OA

Les signaux OA apparaissent comme la superposition d'un signal rapidement amorti (figure IV.12.a) et d'un signal de type exponentiel lent (figure IV.12.b).

La première composante est quasi périodique et résulte probablement d'une résonance acoustique de la cellule[Bates et al. 1970].En effet, les pseudo-périodes sont indépendantes de la pression du gaz et de l'intensité du rayonnement excitateur. Ce type de signal n'apparait pas dans les études sur NH₃ où les pressions de travail étaient plus faibles.

La seconde composante du signal OA caractérise l'impulsion de pression induite par le processus de relaxation V-T déjà évoqué. Cette composante qui caractérise l'effet thermique n'apparait que lorsque la pression en CO₂ est supérieure à 3 Torr.

2 - Le signal optogalvanique

Ici encore, et contrairement aux expériences sur les tubes laser, la décharge est éclairée transversalement ce qui permet d'étudier les variations de l'effet OG avec la nature de la zone irradiée. Les figures (IV.11-14) présentent les principaux résultats de cette étude. Leur analyse permet de distinguer plusieurs composantes dans le signal OG, et éventuellement de



<u>Figure IV.11</u> : Signaux optoacoustiques et optogalvaniques : irradiation des régions près de la cathode. Pression de CO_2 5 Torr ; Courant de décharge (a) : 4 mA, (b) : 12 mA, (c) : 18 mA.
déterminer les conditions de pression et de courant pour lesquelles elles sont prépondérantes.

Dans le signal OG il apparait un transitoire qui est présent quelle que soit la région de la décharge irradiée. Cette composante qui augmente l'intensité du courant électrique se trouve isolée sur les figures (IV.12.a) et (IV.14.a). Dans le cas des faibles valeurs de la pression du gaz, le transitoire n'existe que lorsque l'intensité du courant est suffisante : c'est-à-dire 10 mA pour le signal obtenu dans la région près de la cathode et à l'extérieur de la décharge. Pour des valeurs plus importantes de la pression, d'autres composantes du signal OG se superpose au transitoire qui devient alors négligeable dans le signal (figure IV.14.c). Derrière l'anode, cette composante s'atténue rapidement au fur et à mesure que la zone irradiée s'éloigne de cette électrode, et disparait même à 4 cm.

Bien que ce transitoire ne soit totalement isolé des autres contributions uniquement que dans les cas où le signal OA ne présente pas la composante de diffusion thermique, la nature du processus responsable de cette augmentation de courant ne peut être déterminée à partir de ces seules observations.

La seconde composante dans le signal OG apparait lorsque la région cathodique de la décharge absorbe le rayonnement. Celle-ci comme dans les études sur NH₃, provoque une diminution du courant électrique. Mais la constante de temps visible dans la partie "ON" de l'impulsion laser (figure IV.11.a) différentie ces deux signaux dont les origines doivent être différentes bien que les effets sur le courant soient similaires.

Dans la colonne positive et dans la région anodique sont produits des signaux qui augmentent le courant électrique. La figure (IV.12.b) montre certaines similitudes entre les deux signaux OA et OG. Ceci indique qu'un processus d'origine thermique participe à l'effet optogalvanique. Comme sur NH3, ce type d'effet n'est vraiment mis en évidence que dans la colonne positive de la décharge. Et les mécanismes ioniques ou électriques qui sont modifiés lorsque la température des espèces présente dans le plasma varie sous l'action du rayonnement, n'ont pas été définis.



<u>Figure IV.12</u> : Signaux optoacoustiques et optogalvaniques : irradiation de la colonne positive, courant de décharge 14 mA, Pression (a) : 2,1 Torr ; (b) : 5,3 Torr ; (c) : 7,5 Torr.

- 67 -



<u>Figure IV.13</u> : Signaux optoacoustiques et optogalvaniques : irradiation de la région anodique. Pression de CO_2 : 2,3 Torr (a) 2 mA ; (b) 10 mA.



Figure IV.14 : Signaux optoacoustiques et optogalvaniques : irradiation de la région située à l'extérieur de la décharge à 2 cm de l'anode (a) 2,3 Torr, 10 mA ; (b) 6 Torr, 8 mA ; (c) 10 Torr, 13 mA.

Les différentes allures des signaux OA et OG présentées sur la figure (IV.13) ne permettent pas d'identifier les contributions au signal OG induit par l'irradiation des régions anodiques.

La dernière composante qui a été isolée participe à l'effet optogalvanique lorsque les régions situées derrière l'anode sont irradiées et lorsque la pression est supérieure à 5 Torr (figure IV.14). Celle-ci diminue le courant électrique de la décharge mais rien ne permet de l'associer avec la composante créée dans la région cathodique.

L'analyse de l'enregistrement de la figure (IV.14.b) fournit les renseignements nécessaires à la compréhension du mécanisme responsable de cette composante. En prenant le transitoire définit précédemment, comme origine des temps, la seconde composante créée hors de la décharge apparait à 460 μ s (figure IV.15). Or le temps de propagation de l'onde sonore produite dans la zone irradiée, dont la vitesse peut être estimée à 300 m s⁻¹, jusqu'aux régions de la cathode est de l'ordre de 250 μ s. La distance à parcourir est de 7 cm puisque la zone irradiée se situe à 2 cm de l'anode, et la distance interélectrode est de 5 cm. L'ordre de grandeur ainsi obtenu pour le temps de propagation d'une onde sonore est en bon accord avec le retard observé entre les deux composantes présentes lors de l'irradiation derrière l'anode. Ainsi comme dans le cas de NH₃ une onde acoustique induit un signal OG. La différence essentielle entre les deux cas réside dans le fait que dans le CO₂ l'onde acoustique provoque une diminution du courant électrique.

L'approximation qui consiste à prendre le transitoire comme origine des temps, se justifie par le fait que le transitoire est indépendant de la zone irradiée et en particulier conserve toujours le même signe. Cette interprétation est également confirmée par le fait que la forme des signaux OA et OG observés dans ce cas (figure IV.14.b) présentent une forte similitude entre elles.

Cette composante que nous venons d'analyser existe également dans la colonne positive. Le signal OG présenté sur la figure (IV.12.c) résulte probablement de la contribution de plusieurs composantes dont une serait produite par la propagation de l'onde acoustique dans la cellule. Près de l'anode, cet effet n'est pas observé (figure IV.13) en raison des faibles valeurs de la pression du gaz employées lors de ces études.

Ces observations en temps résolu sont une première approche de l'effet optogalvanique produit au sein d'une décharge dans le CO₂. Elles ont permis de séparer les différentes composantes qui forment le signal OG en particulier les effets thermique et acoustique ont été observés.

IV-6 DISCUSSIONS ET CONCLUSION

Les observations simultanées de la forme des signaux OG et OA montrent qu'il existe un processus qui produit à la fois l'effet optogalvanique et une onde acoustique.

Mais pour donner une description complète de l'effet optogalvanique, les processus moléculaires où les variations de températures vibrationnelle et cinétique jouent un rôle majeur, doivent être déterminés. Et les processus de décharge dans les gaz moléculaires ne sont pas encore connus de façon suffisamment précise. De plus, le plasma d'une telle décharge est gouverné par un réseau complexe de transfert d'énergie entre les différentes espèces du milieu ionisé.

Actuellement, nous ne pouvons que décrire schématiquement le mécanisme global de l'effet OG à l'aide du diagramme de la figure (IV.15). Celui-ci permet en effet d'énoncer quelques processus dans la décharge qui sont affectés par l'absorption du rayonnement lumineux et d'expliciter les relations entre ces processus.

Ce diagramme permet de suivre deux filières dans la conversion de l'énergie infrarouge, absorbée sous forme vibrationnelle. Ces deux chemins conduisent à la modification de la conductivité électrique du plasma de la décharge.

Le premier chemin (d'origine thermique) résulte de la modification de la température cinétique des molécules dans la décharge par l'intermédiaire de la relaxation V-T. C'est ce mécanisme qui est à l'origine de l'effet

- 71 -

optoacoustique. Et l'augmentation de la température cinétique peut modifier la mobilité des espèces chargées de la décharge telle que les électrons ou les ions. C'est ainsi que l'onde acoustique modifierait la structure de la lueur négative provoquant une variation de l'impédance de la décharge. Dans ce cas, les signaux OA et OG présentent des évolutions temporelles similaires car les retards introduits par les collisions électron-molécule et par la propagation de l'onde acoustique sont négligeables devant l'échelle de temps de la modulation du rayonnement laser.

Un tel mécanisme de transfert d'énergie dans la décharge se retrouve sur les trois molécules que nous avons étudiées. Mais alors que la similitude des allures des deux signaux OA et OG était nettement mise en évidence dans les études sur CO_2 et SF_6 , dans l'expérimentation sur NH_3 , ces signaux présentaient des formes différentes. Dans ce dernier cas, l'effet optogalvanique résulte probablement de plusieurs processus qui certainement n'ont pas été tous observés.

Cette interprétation ne permet néanmoins pas d'expliquer toutes les composantes qui interviennent dans les signaux OG, notamment celles produites par l'éclairement des régions cathodiques qui provoquent une diminution du courant électrique.

Le second chemin de notre diagramme suppose une modification du mécanisme d'ionisation des molécules sous l'influence du rayonnement infrarouge. En effet, dans les molécules, l'absorption multiphotonique et les transferts d'énergie vibrationnelle par le processus résonnant de relaxation V-V autorisent l'excitation d'états vibrationnels d'énergie élevée. Ces processus ont effectivement lieu lors de la dissociation multiphotonique de SF₆ ou dans l'ammoniac [Ambartzumian et al. 1977], [Bloembergen et al., 1977]. Or, dans les décharges dans les gaz moléculaires, les ions positifs sont créés par impact électronique tandis que les ions négatifs résultent d'un mécanisme d'attachement dissociatif :

 $A + e^{-} \rightarrow A^{+} + 2e^{-}$ $A_{2} + e^{-} \rightarrow A + A^{-}$





Et l'excitation vibrationnelle des molécules accroît la section efficace de ces réactions [Allan et Wong, 1978][Beterov et Fateev, 1983].

Ce mécanisme pourrait intervenir en particulier lorsque le rayonnement irradie les régions proches de la cathode.

Mais cette description reste très schématique et ne permet pas de conclure de façon définitive.

Une différence importante entre les effets OG produits dans des décharges dans les gaz atomiques ou moléculaires apparait quand nous comparons la puissance lumineuse absorbée et la puissance électrique fournie à la décharge par le générateur électrique. Dans l'étude de l'effet OG produit dans la colonne positive d'une décharge dans le CO₂, nous avons estimé que lorsque la puissance infrarouge absorbée est de l'ordre de 200 mW, la variation de la puissance électrique dissipée dans la décharge est de quelques milliwatts, c'est-à-dire beaucoup plus petite que la puissance lumineuse cédée au milieu. Or, c'est l'inverse qui se produit dans les études dans les gaz atomiques où la puissance laser absorbée est du même ordre de grandeur que la variation de la puissance électrique.

Dans le second cas, il y a donc transformation intégrale de l'énergie optique en énergie électrique. Et la variation de la puissance électrique conduit à une modification de la température du gaz, c'est ce qui induit alors l'effet optoacoustique. Au contraire, dans les gaz moléculaires, une grande partie de l'énergie optique est dissipée par thermalisation sur les parois de la cellule.

En conclusion, le résultat prépondérant de cette étude est que l'effet optogalvanique ne peut être attribué à un mécanisme unique, mais que la combinaison et la compétition entre différents processus fournissent un signal complexe qui dépend fortement de la région irradiée de la décharge et de la nature du gaz étudié. Dans ces divers processus, nous avons mis en évidence l'influence de la température cinétique qui modifie localement la structure de la décharge où se produit l'irradiation, ainsi que celle de l'onde acoustique qui agit dans la région de la lueur négative. La principale difficulté liée à l'interprétation de nos résultats résulte du fait que les décharges dans les gaz moléculaires sont peut étudiées contrairement aux décharges dans les gaz atomiques. Cela a réduit considérablement le champ de nos investigations et empêche toute comparaison quantitative.

CONCLUSION

Nous avons étudié au cours de ce travail l'effet optogalvanique produit au sein d'une décharge électrique dans des gaz moléculaires. Le rayonnement électromagnétique qui irradie les molécules appartient au domaine infrarouge de 10 µm de longueur d'onde.

Dans une première partie, nous avons étendu les possibilités spectroscopiques ouvertes par la détection optogalvanique avec un appareillage très simple. C'est ainsi que des signaux de double résonance (infrarouge-microonde) et d'absorption saturée exempts d'effet Doppler ont été présentés sur la molécule d'ammoniac. Ces signaux ont déjà été observés à l'aide de méthodes plus classiques, mais la détection optogalvanique ouvre désormais et avec une grande sensibilité l'étude spectroscopique d'espèces instables qui n'existent que dans un plasma. Mais la spectroscopie infrarouge de haute résolution nécessite l'emploi de sources accordables que ne possède pas le laboratoire. Cet inconvénient peut être facilement pallié car l'effet Zeeman en déplaçant les niveaux d'énergie des molécules permet d'accorder les fréquences entre les transitions moléculaires et celles des rayonnements lumineux. Et il est très facile d'introduire le tube à décharge de notre montage dans l'entrefer d'un électro aimant. Cette application est envisagée pour poursuivre les études spectroscopiques à l'aide de l'effet optogalvanique.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons étudié les mécanismes responsables des signaux optogalvaniques. L'observation simultanée et en temps résolu des signaux OA et OG a mis en évidence un processus d'origine thermique. Ce mécanisme est particulièrement prépondérant dans les études sur le dioxyde de carbone et l'hexafluorure de soufre, tandis que l'étude sur l'ammoniac a montré que d'autres processus participent également au signal OG dans ce gaz. L'utilisation d'un montage expérimental où l'irradiation est transversale à l'axe du tube à décharge a permis l'analyse du signal OG produit dans les différentes zones de la décharge. Nous avons notamment mis en évidence l'influence de la lueur négative où une onde acoustique modifie la conductivité électrique du plasma.

Ce travail n'est qu'une approche de l'effet optogalvanique induit sur des molécules par un laser infrarouge. D'autres études sont actuellement

- 77 -

poursuivies pour tenter d'interpréter plus complètement les mécanismes mis en jeu dans cet effet. En particulier une diode thermoionique est en cours de construction. Ce nouvel appareillage permettra de s'affranchir des décompositions chimiques qui se produisent dans les décharges luminescentes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ŝ

.

Une bibliographie complète de l'effet optogalvanique et de ses applications spectroscopiques a été dressée par Pierre Camus et Robert B. Green et collègues. Elle est publiée au Journal de Physique 44 (1983) C7.

En ce qui concerne l'effet optoacoustique on peut se référer utilement aux publications suivantes :

Gary A. West, Joseph J. Barrett, Donald R. Siebert and K. Virupaksher Reddy, Photoacoustic spectroscopy. Rev. Sci. Instrum. 54 (7), 1983, 797

Supplément au journal de physique. Colloque C6 (1983).

- 79 -

Allan M. and Wong S.F. Phys. Rev. Lett. <u>41</u> (1978) 1791.

Alimpiev S.S. and Karlov N.V. Sov. Phys. JEPT <u>39</u> (1974) 260.

Ambart zumian R.V., Gorokov Yu. A., Letokhov V.S. and Makarov G.N. Zh ETF 69 (1975) 1956.

Arimondo E., Di Vito M.G., Ernst K. and Inguscio M. Journal de Physique 44 (1983) C7 - 267.

Bates R.D., Flynn G.W., Knudtson J.T. and Ronn A.M. J. Chem. Phys. 53 (1970) 3621.

Baradeu E., Popescu I., Ghitâ C. Rev. Roum. Phys. 10, 785 (1965).

Beterov I.M. and Fateev N.V.
Opt. Spectrosc. (U.S.S.R.) 54 (1983) 580.

Bloembergen N. and Yablonovitch E. Laser Spectroscopy III, <u>7</u>, (1977), 86. Springer Verlag, Berlin.

Camus P.

Journal de Physique 44 (1983) C7.

Chapmann B.

"Glow Discharge Processes". Interscience Publication Toronto (1980)

Crane R.A. and Wabsberg A.L.

Appl. Phys. Lett. 10 (1967) 237.

Demuynck C. and Destombes J.L. IEEE J. Quant. Electron. QE-17 (1981) 575.

Drèze C., Demers Y., Gragné J.M. J. Opt. Soc. Am. 72 (1982) 912.

Duley W.W.

Academic Press, New-York, San Francisco, London (1976).

Encyclopedia of Physics

Gas discharges I and II. Volume XXI and XXII (1956).

Erez G., Lavi S. and Miron E.

IEEE J. Quant. Electron. QE-15 (1979) 1328.

Feldmann D.

Optics Comm. 29 (1979) 67.

Haner D.A., Webster C.R., Flamant P.H. and Mc Dermid I.S. Chem. Phys. Lett. 96 (1983) 302.

Kavaya M.J., Menzies R.T. and Oppenheim Uri. P. IEEE J. Quantum Electron., vol. QE-18 (1982) 19.

Lyon D.R., Schawlow A.L., and Yan G.Y. Optics Comm. <u>38</u> (1981) 35.

Maeda M., Nomiyama Y. and Miyazoe Y. Optics Comm. 39 (1981) 64.

Muenchausen R.E., May R.D. and Hills G.W. Optics Comm. 48 (1984) 317.

Parr J.E. and Maruzzi J.L. J. Phys. D. Vol. <u>5</u> (1972).

Penning F.M. *Physica* <u>8</u>, (1928) 137.

Peper D.M. J. Quantum Electron., Vol. QE-14 (1978) 971. IEEE Rosengreen L.R., Max E. and Eng S.T. J. Physics E : Scientific Instruments 7 (1974) 125. Schenk P.K. and Smyth K.C. J. Opt. Soc. Amer. 68, 626, (1978). Shimizu F. Appl. Phys. Letters 16, N° 9, (1970) 368. Shuker R., Ben-Amar A., Erez G. Optics comm. 39 (1981) 51. Skolnick M.L. IEEE J. Quant. Electron. QE-6 (1970) 139. Smith A.L.S. and Moffatt S. Optics. Comm. 30 (1979) 213. Suzuki T.

Optics Comm. 38 (1981) 364.

Walkup R., Dreyfus R.W. and Avouris Ph. Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1846.

Webster and Menzies

J. Chem. Phys. <u>78</u> (1983) 2121.



MOTS CLEFS

- signaux optogalvaniques
- signaux optoacoustiques
- Décharges électriques dons des gaz moléquierres
- Spectroscopic infrarouge

RESUME

Nous avone aborué en poure de ce trovail l'effet optogrivanique (NO). Cet offet induit par res interactions laser-molécules, est lie à rue modification de l'impédance d'une décharge étectrique soumise à un regulamement luminaux.

L'essentiel des travaux relatifit à l'effat CR a dué réalisé sur des déchargus dens les gaz atomiques arradiés par un rayonnement lacer apportanent au domaine des méquences visibles. Et nous avons étendu les possibilités d'application un cet effet aux décharges dans los gaz moléculaires en présence d'un regonnement infrarouge.

Dans une première partie, nous décrivous deux applications spectroscopiques. C'est ainsi que sont présentés des signaux d'absorption saturée exempts d'effet Doppler et de double résonance informage-talerconde dans une décharge dans l'ammoniae. Au cours de dette úture nous avoirs testé divers montages expérimentaux : décharge concinue, décharge en cathode creuse et décharge redio-fréquence.

Dans une seconde partie, nods étudions les médanismes responsables de la variation de la conductivité du presma. En observant le similitude que présentent les argueux optoacoustiques et optogarvaniques produite lors de l'alluarprine du rayonnement infrarouge, nous mettors en évidence un practicaus le type Clermique. L'étude du signal CO produit dons les différentes régions de la décharge montre également l'existence d'une composente induite dans la inter négative sar une orde accustique.