

DIAGNOSTIC SPECTRAL DES PLASMAS D'ARGON ET DE NÉON EN PSEUDOÉQUILIBRE

Spectral Diagnostics of Argon and Neon Plasmas in Pseudoequilibrium

PAR A. CZERNICHOWSKI

Institut de Chimie Inorganique et de Métallurgie des Éléments Rares, Ecole Polytechnique de Wrocław*

(Reçu le 7 Novembre 1970)

En utilisant les méthodes spectrales l'auteur a étudié les distributions de densité électronique et de densité d'états excités de Ar I et Ne I dans un jet laminaire de plasma d'argon et de néon produit dans un plasmatron. Il a comparé ces paramètres à la distribution de température des neutres, déterminée à l'aide d'un tube de Pitot et de l'interferomètre de Mach-Zehnder [1], [2], [3]. On a montré, que les populations relatives de tous les niveaux excités, ainsi que la densité électronique, correspondent à l'équilibre à la température des neutres (environ 4000°K), mais que les valeurs absolues de ces populations sont très élevées et elles correspondent à une température de 10000°K.

1. Introduction

Le plasma à basse température, produit d'un gaz rare, est souvent utilisé comme une source de chaleur pour des recherches sur les réactions chimiques à hautes températures et comme une source d'excitation thermique des atomes et des molécules dans l'analyse spectrale quantitative et qualitative; il sert aussi à déterminer la force d'oscillateurs pour la transition des atomes et molécules.

Pour que l'interprétation des processus plasmo-chimiques soit correcte et que les mesures diagnostiques du plasma soient précises il faut indispensablement connaître les paramètres suivants du plasma à basse température: la température de tous ses composants, le degré d'ionisation et la population des états excités qui permet de répondre à la question concernant l'existence ou l'absence de l'équilibre thermodynamique. Au cours des recherches sur les équilibres dans un jet laminaire de plasma d'argon et de néon à basse température, produit dans un plasmatron à arc on a déterminé la température des neutres par la méthode de tube de Pitot, par celle de l'interferométrie de laser et la méthode approximative d'un étalonnage avec des minces fils métalliques [1], [2], [3]. On a aperçu alors, que la séparation exacte du jet de plasma de l'atmosphère provoque une apparition d'une luminance intense

* Adresse: Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politechnika Wrocławska, Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, Pologne.

du jet et son allongement, sans changement de la température des neutres (4000–5000°K). Un jet tel est devenu l'objet des recherches suivantes à l'aide du diagnostic spectral, effectuées dans le Centre de Recherches sur la Physique des Hautes Températures, CNRS, Orléans (France).

2. Diagnostic spectral du plasma d'argon

2.1. L'analyse qualitative

L'argon U (à souder) utilisé aux essais et produit par "Air Liquide" contenait $N_2 < 30$ ppm, $O_2 < 5$ ppm, $H_2O < 100$ ppm, $H_2 < 1$ ppm et $CO_2 < 5$ ppm, c'est pourquoi, malgré une atmosphère de protection d'argon qui entourait le jet de plasma, dans le spectre enregistré il y avait des raies étrangères.

Une photo spectrale de la section $L = 4$ cm prise avec un spectrographe à réseau Jarrell-Ash, dans une étendue spectrale large (plaques Kodak II L Total, 3450–9050 Å) a montré de très nombreuses raies de Ar I (285), de nombreuses raies fortes de O I (20), des raies faibles de N I (18), trois raies (les plus fortes) de la série de Balmer: H_α , H_β , et H_γ et la bande moléculaire de N_2 (2ème positive) $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$: (0,1), (0,2), (0,3), (1,2) (1,3) et (1,4). On n'a pas identifié environ 100 raies faibles mais elles n'appartiennent certainement pas au spectre de Ar II, O II, N II ou N_2^+ .

L'auteur est convaincu que la majorité de ces raies non identifiées appartient au spectre de Ar I et que les tableaux des raies spectrales dont il s'est servi [4], [5] ne sont pas complets.

L'apparition d'un nombre si grand de raies spectrales dans un jet de plasma d'argon, à température des neutres ne dépassant pas 5000°K était surprenante et a incité l'auteur à entreprendre des études sur la mesure de la température d'excitation et de la température électronique ainsi que de la population des états excités et de la concentration des électrons.

2.2. Analyse quantitative

2.2.1. Détermination de la concentration électronique

Il est possible de déterminer N_e dans le plasma en mesurant la demi largeur des raies spectrales de l'hydrogène par exemple [6]. L'intensité de ces raies et surtout de H_α et de H_β a suffi à les isoler dans le spectre d'émission du plasma étudié.

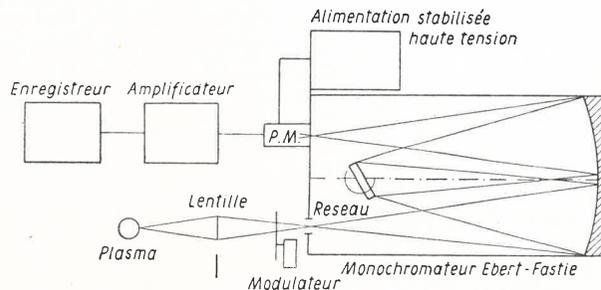


Fig. 1. Dispositif de mesures spectroscopiques à l'aide d'un monochromateur

On a utilisé à cet effet un spectromètre à réseau Ebert-Fastie réglé à la longueur d'onde correspondant à la raie de H_β 4861,3 Å. La figure 1 présente le schéma du dispositif. La fente d'entrée du spectromètre était réduite à 0,05 mm ce qui correspondait à la largeur d'appareil mesurée avec un laser He-Ne et ayant 0,35 Å. La hauteur diminuée de la fente assurait l'observation d'un secteur étroit du plasma dans la section donnée L du jet étudié. Les mesures de la demi largeur $\Delta\lambda$ de la raie de H_β ont été effectuées de deux manières.

La méthode approximative qui donnait une certaine valeur moyenne de $\Delta\lambda$ pour une distance de la tuyère L donnée consistait en une observation du centre du jet de plasma. Par suite d'un tour du réseau à l'intérieur du dispositif, relié à la commande de la bande de l'enregistreur, on obtenait un profil de la raie de H_β en unités relatives d'intensité, d'où la valeur de $\Delta\lambda$. On a vérifié expérimentalement, avec une lampe de tungstène étalonnée que, dans les conditions de l'expérimentation établies, les indications de l'enregistreur étaient proportionnelles à l'intensité de la source de la lumière.

L'élargissement des raies d'hydrogène dans le plasma analysé est causé principalement par l'effet de Stark parce que l'élargissement de Doppler pour les raies des atomes de masse absolue m_0 ou de masse atomique A est:

$$\Delta\lambda_D = \frac{\lambda}{c} \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^{1/2} = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda \cdot \left(\frac{T}{A} \right)^{1/2} \quad (1)$$

et même pour $T = 10000^\circ\text{K}$, $\Delta\lambda_D = 0,35$ Å, étant rapproché de l'intervalle de séparation du dispositif, peut être négligé.

Conformément à [6] la demi largeur de H_β , due à l'effet de Stark, permet de trouver la concentration électronique parce que

$$N_e = C(N_e, T) \Delta\lambda^{3/2} \quad (2)$$

où la fonction C , aux températures 5000–40000°K et à la concentration $N_e = 10^{14}$ – 10^{16} cm⁻³, ne dépend que très peu de ces deux paramètres.

Comme $\Delta\lambda$ change très peu lors du changement de la température, et qu'il dépend avant tout de la concentration d'électrons N_e , la mesure de la demi largeur $\Delta\lambda$ permet de trouver les vraies valeurs de N_e , même pour un plasma hors d'équilibre thermodynamique local. Le tableau I présente les résultats expérimentaux en tenant compte de l'intervalle de séparation du dispositif pour trois sections L .

TABLEAU I

L [cm]	$\Delta\lambda$ [Å]	N_e [cm ⁻³]	T_j [°K]
4	5,4	$5 \cdot 10^{15}$	9000
6,5	2,0	$1 \cdot 10^{15}$	7800
9	1,0	$4 \cdot 10^{14}$	7200

La température d'ionisation trouvée T_j est une température d'équilibre calculée pour l'argon suivant l'équation de Saha après la substitution des valeurs expérimentales de N_e . Cette température est différente de la température trouvée T_n [1], [2], [3] ce qui fait croire que dans le plasma d'argon étudié l'équilibre thermodynamique local (ETL) est absent.

Une détermination de beaucoup plus exacte de N_e comme fonction de la distance de l'axe du jet exigeait beaucoup de travail aussi l'avons-nous fait seulement pour la section $L = 9$ cm, en utilisant la méthode décrite par Pearce dans [7].

Pour les valeurs $\Delta\lambda$ situées dans l'étendue $\pm 5 \text{ \AA}$ du centre de la raie de H_β (choisies chaque fois à l'aide d'une vis micrométrique servant à établir l'angle de rotation du réseau de diffraction dans le spectromètre (voir fig. 1)) on faisait des diagrammes de leur intensité en fonction de la position de x par rapport à l'axe du plasma. Un tel diagramme de $I_\lambda(x)$ était obtenu avec un enregistreur relié à un déplacement de la lentille formant l'image du plasma sur la fente du spectromètre. Le déplacement de cette lentille dans le plan perpendi-

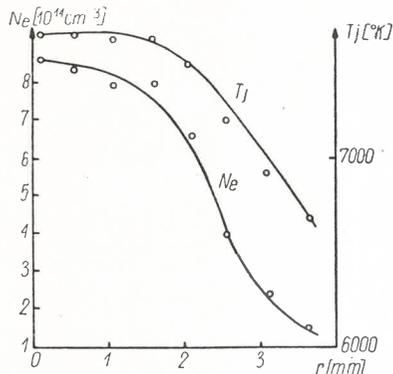


Fig. 2. Distribution radiale de la concentration électronique N_e et de la température d'ionisation T_j (basée sur la largeur à demi-hauteur de H_β) dans une section du jet de plasma d'argon, située à 9 cm au dessus de la tuyère

culaire au passage des rayons et à l'axe du jet rendait possible l'analyse de nouvelles parties du jet. Chaque courbe de $I_\lambda(x)$ obtenue était transformée numériquement en une fonction de $I_\lambda(r)$ [7]. Ensuite on traçait le profil de la raie pour les écarts consécutifs de r du centre du jet de plasma et on déterminait sa demi largeur ce qui, conformément à la relation (2), permet la détermination de N_e ou de T_j .

La figure 2 présente les résultats obtenus pour la section $L = 9$ cm. La température d'ionisation T_j , trouvée pour $r = 0$, est de 7700°K et est différente de celle qu'on a trouvée avant ($T_j = 7200^\circ\text{K}$), étant une température moyenne des couches consécutives de r pour $x = 0$. Cela permet de s'orienter dans le degré d'approximation aux valeurs réelles en appliquant une manière simplifiée de l'analyse des résultats sans utiliser la transformation d'Abel qui exige trop de travail. Nous avons constaté que cette approximation n'introduit pas d'erreur trop grande dans l'évaluation de l'ordre de grandeur de N_e et de la température T_j .

2.2.2. Détermination de la population de certains états excités de Ar I et détermination de la température d'excitation

L'intensité I_{nm} de la raie spectrale d'émission, définie comme énergie émise par une source à volume unitaire dans un angle sphérique unitaire par seconde, est liée à la densité N_n des atomes à l'état énergétique n . Pour la couche optiquement mince cette intensité est:

$$I_{nm} = \frac{1}{4\pi} N_n \cdot A_{nm} \cdot h\nu_{nm} \left[\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{srd}} \right] \quad (3)$$

où A_{nm} — la probabilité de transition du niveau n jusqu'au niveau m , h — la constante de Planck, ν — la fréquence de la raie émise. La mesure de cette intensité en unités absolues permet donc de déterminer la population N_n de l'état énergétique n ce qui, à son tour, donne des informations sur la température d'excitation T_{ex} dans le plasma. Si on admet l'existence d'un équilibre thermodynamique, la température d'excitation T_{ex} a sa signification physique, due à la loi de Boltzmann et elle est égale à la température des neutres T_n et à la température électronique T_e .

En utilisant la relation (3), la loi de Boltzmann et en substituant les données pour la raie de Ar I 4158 Å ($A = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$) [8] on a obtenu, pour la pression atmosphérique, la relation suivante:

$$\log I_{4158} = 16,268 - \log T_{\text{ex}} - \frac{72900}{T_{\text{ex}}} \quad (4)$$

qui permet de calculer la température d'excitation d'après les valeurs expérimentales d'intensité absolue de la raie de Ar I 4158 Å.

Pour déterminer l'intensité totale de cette raie il a fallu ouvrir la fente du spectromètre Ebert-Fastie de sorte que non seulement le centre mais aussi les ailes de la raie, élargie par l'effet de Stark, se trouvent dans le champ du photomultiplicateur. A cet effet en procédant d'une manière analogue à celle utilisée pour la détermination du profil de la raie de H_{β} par la méthode approximative, on a trouvé le profil de la raie de Ar I 4168 Å dans la section $L = 4$ cm (pour laquelle la raie était la plus large) et on a ouvert la fente d'entrée du spectromètre jusqu'à 3 Å, ce qui dépassait la largeur réelle à la base de la raie choisie et, ce qui suffisait, en même temps, pour la séparer de la raie voisine de Ar I 4164,2 Å. Ensuite on a obtenu la dépendance de l'intensité relative (raie + fond) de la distance x du centre du jet pour trois sections L choisies; on a, à cet effet, relié le déplacement de la lentille, formant l'image du jet sur la fente d'entrée du spectromètre, à l'enregistreur d'intensité des raies. Le diagramme de l'intensité relative de la raie elle-même, en tant que fonction de x , a été fait en se basant sur une dépendance semblable de l'intensité du fond, liée à la position par rapport au centre, obtenue après un changement de l'inclinaison du réseau du spectromètre. On est passé aux unités absolues d'intensité des raies à l'aide d'une lampe de tungstène calibrée dont la température réelle, la dépendance spectrale de l'indice d'émission [9] et la transmission de l'ampoule étaient connues. On plaçait une telle lampe juste à place du jet de plasma ce qui permettait de négliger l'influence de la géométrie de l'étalonnage du plasma et rendait plus simple la prise en considération des autres facteurs.

En utilisant la transformation numérique d'Abel $I(x) \rightarrow I'(r)$ [7] et l'équation (4) on a trouvé la distribution radiale des températures pour trois sections du jet d'argon 4, 6,5 et 9 cm (voir la figure 3).

La mesure de l'intensité absolue, de la raie de Ar I 4158 Å a fournie, conformément à la formulé (1) l'information sur la population du niveau excité $3p_6$ (selon la notation de Paschen) ayant l'énergie 117184 cm^{-1} et $g = 5$. Pour les trois sections $L = 4, 6,5$ et 9 cm et pour $r = 0$, elle s'exprime respectivement en: $2 \cdot 10^{13}$, $3,5 \cdot 10^{12}$ et $4,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. On a obtenu de la même manière les populations des autres états excités, correspondant aux transitions

d'émission pour les raies de Ar I 3834,7; 4198,3; 4200,7; 4251,2, 4256,4 et 4335,3 Å pour les trois sections L et pour différentes couches r du jet d'argon à symétrie cylindrique. Les températures T_{ex} calculées à la base des populations obtenues étaient toujours de beaucoup plus élevées que les températures des neutres T_n , ce qui indiquait aussi un manque

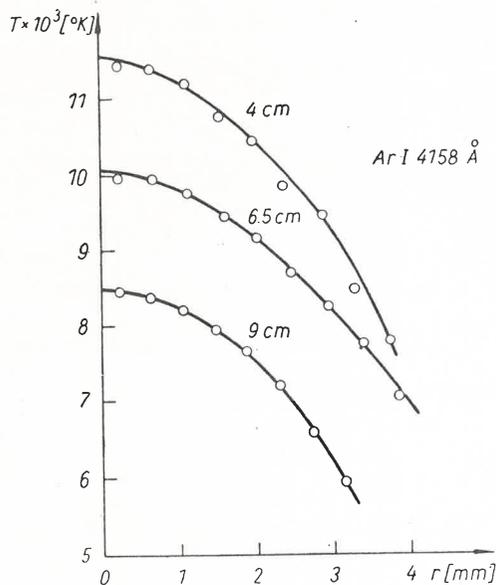


Fig. 3. Distribution radiale de température, obtenue au moyen de mesure absolue d'intensité de la raie Ar I 4158 Å pour trois sections du jet laminaire d'argon entouré d'argon

d'équilibre thermodynamique entre l'état de base de l'atome d'argon et ses états excités. On peut remarquer facilement que, vu l'énergie élevée des premiers états excités et des états excités suivants de Ar I (l'énergie de la transition de résonance est: 93751 cm^{-1}) les états excités d'argon ne participent pratiquement pas à la fonction de la distribution de l'énergie électronique (la somme de l'état Q) jusqu'aux températures de l'ordre de 15000°K , donc pratiquement tous les atomes de l'argon se trouvent, dans cette étendue de températures, à l'état de base.

Les températures T_{ex} calculées, manifestent les équilibres de Boltzmann entre les états excités et l'état de base et témoignent d'une population excessive des états excités d'argon par rapport à la population de ces états, correspondant à la température réelle T_n du plasma. Il se pose une question concernant les équilibres de Boltzmann entre les états excités. Les collisions inélastiques dont les collisions entre électrons et atomes ont la plus grande section efficace, sont responsables d'un acte d'excitation d'un atome, d'un niveau énergétique à l'autre. Au dehors de la zone de décharge en arc, le gaz électronique doit avoir la même température que les neutres, donc la température électronique T_e trouvée pendant l'analyse des populations des états excités quelconques de Ar I doit être identique à la température T_n déterminée avant. Pour trancher cette question il faut donc déterminer la température T_e d'après la population des états excités.

2.2.3. Détermination des populations relatives des états excités de l'atome d'argon Ar I

En utilisant simultanément la relation (3) et la loi de Boltzmann pour les mêmes atomes on peut exprimer l'intensité relative d'un couple de raies spectrales:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 \cdot A_1 \cdot \nu_1}{g_2 \cdot A_2 \cdot \nu_2} e^{-(E_1 - E_2)/kT}. \quad (5)$$

Cela permet de déterminer la température électronique de l'ensemble de ces atomes. La précision de la détermination des températures par cette méthode n'est pas grande quand les énergies d'excitation E_1 et E_2 diffèrent peu entre elles et que les probabilités d'Einstein de l'émission spontanée A sont connues avec une précision insuffisante. Ce sont ces difficultés que l'on rencontre en déterminant la température dans le plasma d'argon. On peut les ommettre en prenant en considération un nombre plus grand de raies analysées et en traçant un graphique de la relation $\log I \frac{I_{\text{relatif}}}{g \cdot A \cdot \nu}$ en fonction de l'énergie E . Si l'énergie E est exprimée en électron-volt, la tangente inclinasion de la droite représentant cette relation est une fonction de la température égale à $\frac{5040}{T}$.

Dans une étendue spectrale accessible 3450–9050 Å il y avait 300 raies de Ar I; on en a choisi environ 20 isolées pour lesquelles toutes les constantes g , ν , E et A étaient connues et soumises à une analyse critique [10]. On a fait des spectrogrammes des trois sections $L = 4, 6,5$ et 9 cm du jet de plasma d'argon en utilisant un spectrographe Jarrel-Ash et des clichés Kodak *L Total*, ce qui a permis d'observer une étendue spectrale relativement grande avec une bonne résolution. Le spectrographe avait un châssis long de 72 cm, permettant de photographier dans le deuxième ordre d'interférence choisi le domaine de $\Delta\lambda$ supérieur à 3500 Å. L'étendue spectrale soumise à l'analyse exigeait donc une double exposition de la même section du jet. La fente du spectrographe était ouverte à 250 μ . Le calibrage du cliché, tenant compte de sa sélectivité spectrale, a été fait avec une lampe à ruban de tungstène à la température réelle connue. Cela permettait de déterminer les intensités relatives des raies spectrales à différents longueurs d'onde λ .

Les mesures densitométriques qui tenaient aussi compte du fond, ont été faites avec l'appareil MD 3 du type Vassy; on prenait en considération le centre du jet $x = 0$ et on déterminait la surface sous les profils des raies obtenus. Les intensités relatives I ont été présentées graphiquement comme

$$\log \frac{I\lambda^3}{gf} = f(E)$$

où f représente la force de l'oscillateur pour la raie donnée [10]. Les points obtenus se situent nettement sur une droite, ce qui prouve qu'on a affaire à la distribution de Boltzmann et à l'équilibre thermodynamique entre différents états excités de Ar I. On le voit sur les figures 4, 5 et 6 pour les sections $L = 4, 6,5$ et 9 cm. Les droites présentées sur les figures 4, 5 et 6 ont été obtenues par la méthode des plus petits carrés avec exclusion de 2–3 points les plus divergeants. Pour les sections de 4, 6,5 et 9 cm, les températures électroniques T_e obtenues à la base de ces diagrammes se chiffrent respectivement par 4500, 4200 et 4000°K.

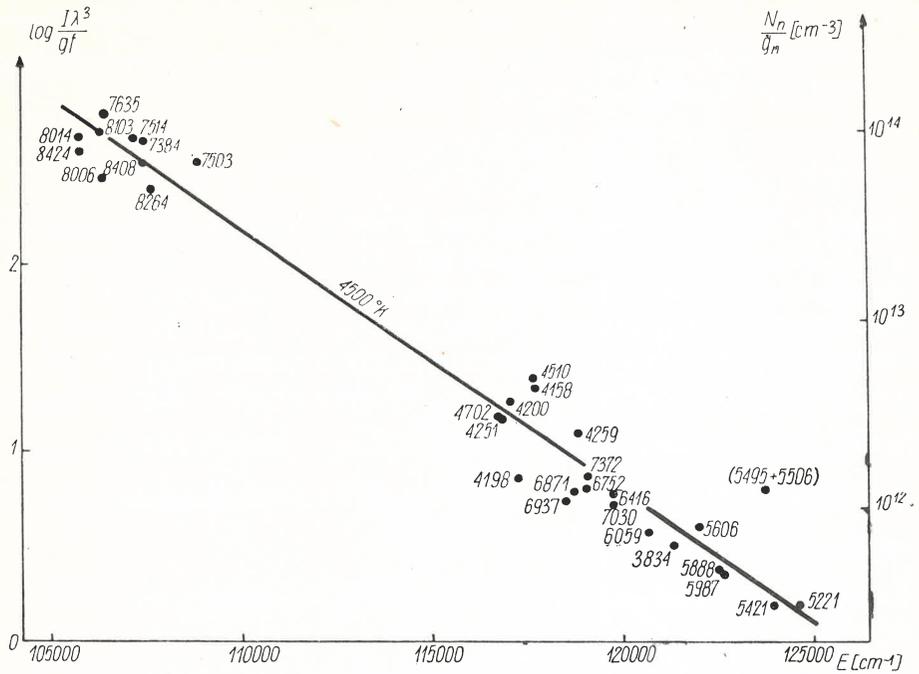


Fig. 4. Graphique de Boltzmann pour le centre du jet laminaire d'argon entouré d'argon à 4 cm de la tuyère

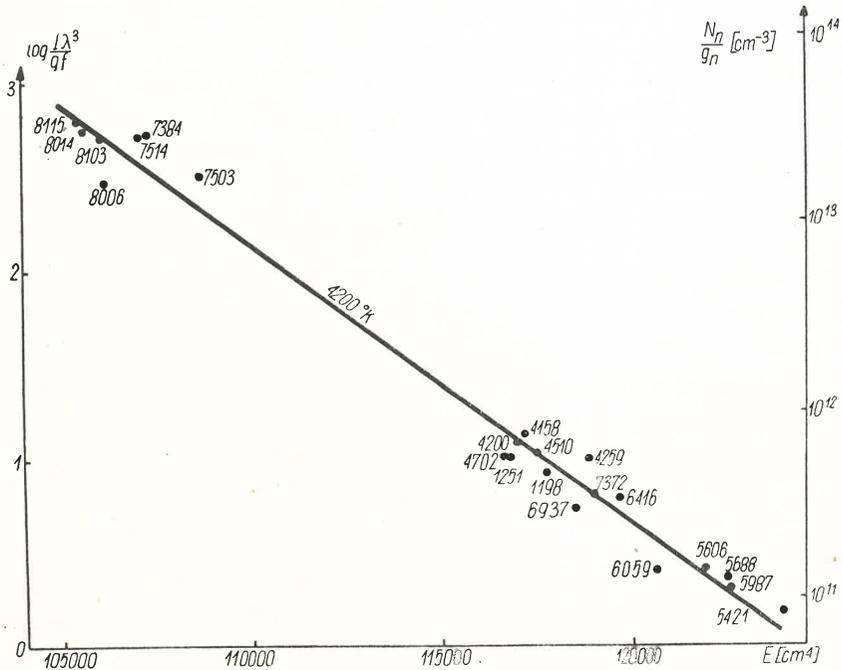


Fig. 5. Graphique de Boltzmann pour le centre du jet laminaire d'argon entouré d'argon à 6,5 cm de la tuyère

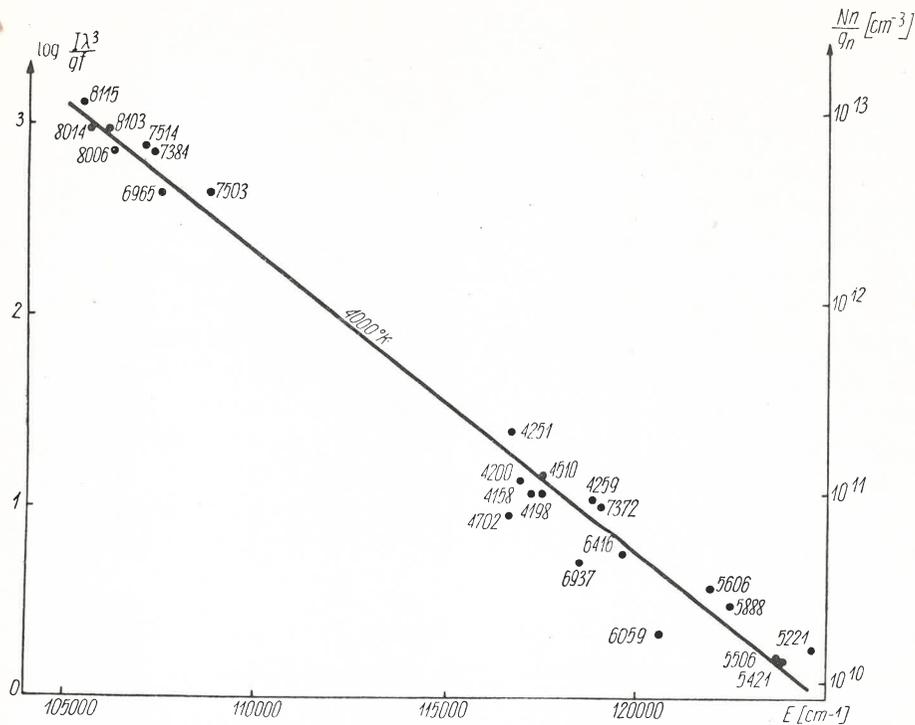


Fig. 6. Graphique de Boltzmann pour le centre du jet laminaire d'argon entouré d'argon à 9 cm de la tuyère et sont proches des températures des neutres T_n trouvées par la méthode du tube de Pitot et par l'interférométrie optique.

Les diagrammes présentés sur les figures 4, 5 et 6 ont été complétés avec des points correspondant aux mesures absolues de l'intensité, faites à l'aide d'un spectromètre parce que les populations calculées $\frac{N_n}{g_n}$ sont, conformément à la formule (1), proportionnelles à la valeur $\frac{I\lambda^3}{gf}$. Cela permet d'attribuer aux autres raies spectrales analysées, des valeurs d'intensité et de population absolues.

3. Diagnostic spectral du plasma de néon

Le plasma de néon obtenu du gaz N 40 (99,99%) à été analysé spectralement avec un spectrographe prismatique à dispersion moyenne de Jobin-Yvon dans la section $L = 4$ cm de la tuyère. Comme dans le cas du jet d'argon, on a appliqué une gaine de néon pur ce qui provoquait la formation d'un dard rouge de plasma à forte brillance. Tous les paramètres de la production de plasma de néon étaient les mêmes que ceux décrits auparavant [3], parce que les photos spectrales et les interférogrammes ont été faits en même temps.

En utilisant une fente large de 0,02 mm et des clichés Kodak II L Total, on a effectué un spectrogramme de la section du jet analysée, reproduit sur la fente du spectrographe avec une lentille simple de quartz. Sur le même cliché on a photographié le spectre continu de la lampe à tungstène calibrée et placée à la place du jet de plasma.

L'analyse quantitative de la photographie dans l'étendue 3000–8850 Å a détecté 125 raies dont la majorité (100) appartient au spectre de Ne I. Ce qui est étonnant, c'est l'apparition des raies à très haute énergie d'excitation (20, 79 eV) ainsi que l'apparition de 8 premières raies d'hydrogène dans la série de Balmer. On a trouvé en outre 8 raies de N I et 8 raies de O I, une bande moléculaire de NH 3360 Å appartenant au système $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-(0,0)$ et une bande de OH 3069 Å $^2\Sigma^- - ^2\Pi(0,0)$ [11]. Huit raies faibles sont restées à identifier.

La présence de la raie H_β a permis d'identifier (comme auparavant dans le plasma d'argon) la concentration électronique N_e . Dans la première approximation, on a soustrait de la demi largeur de cette raie (analysée au centre du jet pour $x = 0$) la largeur d'appareil du spectrographe (0,9 Å) en obtenant $\Delta\lambda H_\beta = 1,9$ Å ce qui correspond, conformément à [6], à la concentration $N_e = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (au lieu de $1,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ où la largeur de la fente du spectrographe n'est pas prise en considération). Une telle concentration électronique (après l'utilisation de l'équation de Saha pour le néon) correspond à la température moyenne d'ionisation $T_j = 10500^\circ\text{K}$ dans le centre du jet de plasma.

En se basant sur le principe de la ressemblance des paramètres électriques, et des paramètres d'écoulement du plasmatron alimenté avec de l'argon et du néon, on peut s'attendre

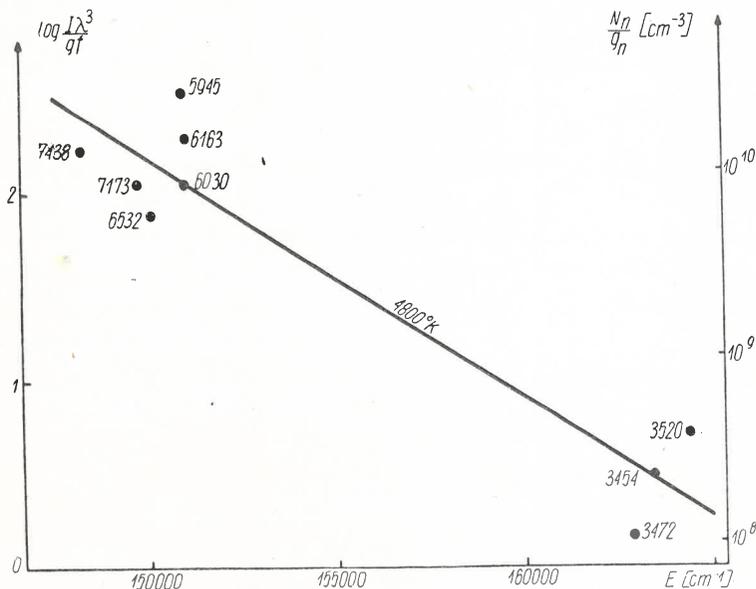


Fig. 7. Graphique de Boltzmann pour le centre du jet laminaire de néon entouré de néon à 4 cm de la tuyère

à ce que la température neutre du jet de néon dans la section $L = 4$ cm soit proche de la température trouvée des neutres d'argon, c'est à dire qu'elle s'exprime en 4500°K environ. La température d'ionisation du jet de néon calculée fait croire que ce jet est, lui aussi, hors d'état d'équilibre thermodynamique.

On pouvait utiliser le spectrogramme du jet de néon obtenu pour déterminer la température d'excitation T_{ex} et la température électronique T_e en mesurant photométriquement les

raies choisies de Ne I, tout en tenant compte de la sensibilité spectrale du cliché, de la géométrie, du temps d'exposition de la photographie, de la température du ruban de tungstène de la lampe étalon etc.

Pour déterminer T_{ex} on a choisi trois raies de Ne I: 3454, 5945 et 6030 Å correspondant à la transition des niveaux excités $4p[1\frac{1}{2}]$, $3p'[1\frac{1}{2}]$ et $3p'[1\frac{1}{2}]$. Après le photométrage de ces raies et après avoir utilisé les probabilités A données dans la publication [10] on a obtenu respectivement les températures: 10500, 11700 et 11200°K et les populations: $3 \cdot 10^8$, $3 \cdot 10^{10}$ et $1,4 \cdot 10^{11}$ cm⁻³.

Pour trouver la température électronique T_e on a choisi dans le spectre encore 4 raies de Ne I et on les a mesurées pour la centre du jet $x = 0$; les résultats sont données sur la figure 7. Les intensités absolues trouvées pour trois raies ont permis d'attribuer aux autres raies les populations des états excités respectifs. Par les points obtenus on a tracé une droite dont la pente correspond à la température électronique $T_e = 4800^\circ\text{K}$ très différente des valeurs de la température d'ionisation et de la température d'excitation qu'on avait obtenues.

4. Discussion

Les différences considérables entre la température réelle T_n du plasma d'argon, déterminée par différentes méthodes, et la température d'ionisation T_j ou la température d'excitation T_{ex} , à la température électronique T_e proche à la température réelle T_n , se laissent expliquer par le phénomène d'une population excessive de tous les états d'excitation d'argon, les premiers états d'excitation y compris.

Comme l'argon et le néon se ressemblent et se caractérisent par une grande différence entre l'énergie électronique de l'état fondamental et celle des premiers états excités [12], l'auteur propose, pour le plasma de néon, d'expliquer les divergences entre les températures obtenues T_n , T_j , T_{ex} et T_e , de la même manière que dans le cas du plasma d'argon.

La désexcitation des états excités d'argon Ar I directement à l'état de base peut se réaliser selon [4] suivant 22 manières, dont les plus probables sont les transitions de résonance $4s[1\frac{1}{2}]^o (J=1) - 3p^6\ ^1S$ et $4s'[1\frac{1}{2}]^o (J=1) - 3p\ ^1S$ correspondant aux raies 1066,6 et 1048,3 Å. Toutes les raies de résonance sont très fortement absorbées et pratiquement emprisonnées dans le jet de plasma elles ne peuvent pas le quitter [13]. Deux autres niveaux énergétiques (choisis parmi les quatre les plus proches de l'état de base) $4s[1\frac{1}{2}]^o (J=2)$ et $4s'[1\frac{1}{2}]^o (J=0)$ se montrent métastables, vu les règles du choix défendant une désexcitation jusqu'à l'état de base $3p^6\ ^1S (J=0)$. En somme ces premiers quatre états excités de poids statistique total $g = 12$ s'averent pratiquement des états congelés d'où le passage à l'état de base est soit interdit, soit conditionné par la diffusion du rayonnement de résonance à l'extérieur du milieu, soit rendu possible par des collisions non élastiques. De l'autre côté ces quatre états sont peuplés par plus de 220 transitions à partir des plus hauts états excités, ce qui constitue plus de 20% de toutes les transitions d'émission connues pour l'atome de Ar I.

Il est possible d'évaluer la population totale de ces premiers états excités par voie d'une extrapolation du graphique de Boltzmann jusqu'à l'énergie $E \sim 93500$ cm⁻¹ constituant la pesée moyenne de ces quatre niveaux. On peut se permettre un telle opération grâce à la

coïncidence trouvée entre la température réelle du plasma et sa température électronique T_e , ce qui indique l'existence de l'équilibre de Boltzmann entre les états excités de Ar I.

Après une extrapolation des droites sur les figures 4, 5 et 6 faites pour les sections L écartées de 4, 6,5 et 9 cm de la sortie de la tuyère du plasmatron, on a obtenu respectivement des populations sommairess des quatres premiers états énergétiques excités de Ar I: $7 \cdot 10^{16}$, $2,5 \cdot 10^{16}$ et $7,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, ce qui constitue 4,3%, 4% et 0,4% de la quantité globale des atomes de Ar I. Ce qui peut être intéressant, c'est une comparaison des populations sommairess des quatres premiers états excités, déterminés ainsi, avec leur population d'équilibre calculée en posant une excitation thermique de l'état de base. En utilisant la loi de Boltzmann et en substituant les températures électroniques T_e trouvées pour les sections analysées de 4, 6,5 et 9 cm, on a obtenu respectivement des populations suivantes: $2,5 \cdot 10^6$, $2,6 \cdot 10^5$ et $4,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$. La population sommaire des quatres premiers états excités de Ar I, trouvée expérimentalement, est donc respectivement: $2,8 \cdot 10^{10}$, $9,5 \cdot 10^{10}$ et $18 \cdot 10^{10}$ fois plus grande qu'à l'état d'un équilibre thermodynamique. Ces derniers résultats fournissent une conclusion évidente sur l'arrêt du processus de désexcitation des niveaux excités dans le plasma d'argon très pur parce que, la température réelle du jet de plasma baissant, l'indice de la population excessive des états excités augmente plus encore avec l'écart de la sortie du plasmatron, ce qui peut être considéré comme une mesure de l'accroissement de l'écart du jet analysé, de l'état d'équilibre thermodynamique.

Les valeurs de la concentration électrique N_e trouvées dans le plasma d'argon, d'après les mesures de la largeur de la raie H_β , ont été de beaucoup trop grandes (de l'ordre 10^{15} cm^{-3}) pendant que la concentration des électrons en équilibre, à la température 4000–5000°K, doit s'exprimer, conformément à la formule de Saha, en 10^{10} – 10^{12} cm^{-3} . En utilisant la formule de Saha et en substituant les températures: 4500, 4200 et 4000°K, trouvées d'après le diagramme de Boltzmann pour trois sections L situées à 4, 6,5 et 9 cm de la sortie de la tuyère, les concentrations correspondantes des atomes à l'état métastable ainsi que la différence d'énergie entre la limite d'ionisation et les premiers niveaux excités (4,18 eV), on obtiendra, pour ces trois sections successives L , les valeurs $N_e = 3 \cdot 10^{16}$, $1,2 \cdot 10^{16}$ et $5,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, si l'on pose que le processus d'ionisation ne commence pas par l'état de base de l'atome d'argon, mais est un processus d'équilibre par rapport aux états excités métastables. Ces valeurs sont proches de celles trouvées expérimentalement (par exemple pour $L = 9 \text{ cm}$ et $r = 0$, on obtient $N_e = 2,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, en utilisant la transformation d'Abel). La coïncidence des résultats obtenus ainsi confirme la thèse sur l'équilibre thermodynamique des processus d'excitation et sur l'ionisation à partir des niveaux congelés excités dans l'argon très pur.

On a obtenu des résultats semblables pour le plasma de néon. L'atome Ne I possède, comme celui de Ar I, deux niveaux métastables: $3s[1\frac{1}{2}]^0(J=2)$ et $3s'[1\frac{1}{2}]^0(J=0)$ aux énergies environ 134000 cm^{-1} par rapport à l'état de base $2p^6 1S$. Les transitions de résonance 735,9 et 743,7 Å jusqu'à l'état de base sont possibles pour deux autres niveaux: $3s[1\frac{1}{2}]^0$ et $3s'[1\frac{1}{2}]^0(J=1)$; il y a aussi 25 autres manières de telles transitions [4] mais elles sont fortement absorbées de sorte, que pratiquement elles n'assurent pas de désexcitations des atomes excités jusqu'à l'état de base ce qui était prouvé par la divergence entre la température d'excitation $T_{ex} \sim 11000^\circ\text{K}$, trouvée pour la section $L = 4 \text{ cm}$, et la température du gra-

phique de Boltzmann $T_e \sim 4800^\circ\text{K}$ (fig7). Un rallongement de la droite sur graphique jusqu'à l'énergie des quatre premiers états excités (134400 cm^{-1}), de poids statistique sommaire $g = 12$, a permis de déterminer la concentration sommaire des atomes Ne I se trouvant dans les quatre premiers états excités $3p$ et $3p'$. La concentration s'exprime en $2,3 \cdot 10^{13}\text{ cm}^{-3}$, pendant que la population d'équilibre de ces niveaux, calculée pour $T = 4800^\circ\text{K}$ égale à peine 60 cm^{-3} . Comme on voit, la population excessive des états excités de Ne I s'exprime par la facteur $4 \cdot 10^{11}$.

Une évaluation de la concentration électronique dans le plasma de néon pour $L = 4$, faite d'après la largeur des raies H_β , a donné la valeur de $N_e \sim 1 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$, alors qu'en admettant le mécanisme d'ionisation en équilibre à partir de l'état de base on obtient, à la température 4800°K , une valeur théorique $N_e \sim 2 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-3}$, qui s'écarte considérablement de la réalité. Si l'on admet cependant, que l'ionisation thermique s'effectue principalement à la base des états excités congelés de Ne I, on obtient une concentration électronique $N_e \sim 4 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ de beaucoup plus approchée de celle qu'on a trouvée expérimentalement. Ainsi, dans le cas du plasma pur de néon on peut admettre l'existence d'un équilibre thermodynamique des processus d'excitation et d'ionisation à partir des niveaux excités congelés.

5. Conclusions

L'effet d'un pseudo-équilibre thermodynamique dans le plasma de néon et d'argon à basse température, doit apparaître aussi dans les gaz rares le krypton et le xénon à cause d'une ressemblance de la structure de leur spectres d'émission Ne I, Ar I, Kr I et Xe I. Pendant l'obtention d'un tel plasma l'état d'équilibre à haute température, existant par exemple dans la partie d'arc du plasmatron, doit être maintenu et le jet de plasma doit être suffisamment dense pour y arrêter le rayonnement de résonance.

On peut constater assez facilement l'écart de l'état d'équilibre thermodynamique local, en déterminant la température électronique T_e d'après le graphique de Boltzmann et, en comparant après avoir choisi un état électronique d'un composant donné du plasma, la population (due à la température en question) avec la température de l'état choisi de ce composant, déterminée par la mesure d'une intensité absolue de la raie spectrale correspondant à cet état. L'équilibre ETL vérifié ainsi permet une interprétation correcte des déterminations spectrochimiques ou bien une détermination correcte des constantes spectroscopiques f ou A .

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur François Cabannes, directeur du Centre de Recherches sur la Physique des Hautes Températures CNRS, Orléans, qui m'a accueilli dans son Laboratoire et m'a aidé dans mes recherches faites à Orléans. Je remercie Monsieur le Professeur Joseph Chapelle pour les conseils qu'il m'a prodigués et avec qui j'ai eu des discussions très fructueuses.

LITERATURE

- [1] F. Cabannes, J. Chapelle, A. Czernichowski, M. Decroisette, J. Zamarlik, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, **7**, 7 (1970).
- [2] A. Czernichowski, J. Chapelle, F. Cabannes, *C.R. Acad. Sci. (France)*, **270** ser. B, 54 (1970).

- [3] A. Czernichowski, *Acta Phys. Polon.* **A40**, 283 (1971).
- [4] A. R. Striganov, N. S. Sventnitskii, *Tablitsy Spektralnykh Linii Neitralnykh i Ionizovannykh Atomov*, Atomizdat, Moskva 1969.
- [5] A. N. Zaidel, V. K. Prokofev, C. M. Raiskii, V. A. Slavnyi, E. J. Schreider, *Tablitsy Spektralnykh Linii*, Izd. Nauka, Moskva 1969.
- [6] H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York 1964.
- [7] *Conference on Extremely High Temperature*, Boston, Massachusetts, ed. H. Fischer, L. C. Mansur, John Willey a. Sons, New York 1958.
- [8] J. Chapelle, *Thèse*, Paris 1967.
- [9] J. C. de Vos, *Physica*, **20**, 690 (1954).
- [10] W. L. Wiese, M. W. Smith, B. M. Glennon, *Atomic Transition Probabilities*, NSRDS-NBS 4 vol. 1, 1956, NSRDS-NBS 22, vol. 2, 1970.
- [11] R. W. B. Pearce, A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chappman a. Hall, London 1963.
- [12] Ch. Moore, *Atomic Energy Levels*, NBS Washington 1958.
- [13] M. A. Frost III, F. A. Wierum Jr., *AIAA Journal*, **6**, 2043 (1968).