

RECHERCHES SUR L'INTERACTION DES PLASMAS D'ARGON ET DE NÉON EN PSEUDOÉQUILIBRE AVEC DES ADDITIONS

On Interaction of Argon and Neon Plasmas in Pseudoequilibrium with Additions

PAR A. CZERNICHOWSKI

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

(Reçu le 11 Novembre 1970)

On a effectué des expériences sur l'interaction des plasmas d'argon ou de néon en pseudo-équilibre avec l'azote, l'oxygène, l'hydrogène, l'hélium, le néon, le gaz carbonique et le pentane. Les observations spectroscopiques montrent le rôle des états métastables ainsi que le rôle du rayonnement de résonance dans l'établissement des équilibres dans le plasma d'argon ou de néon très pur. La réduction du plasma d'argon ou de néon en pseudoéquilibre à l'état de l'équilibre thermodynamique local peut être faite à l'aide des additions ayant des états d'énergie interne quantiques ou continus, situés près des niveaux de résonance ou près des niveaux métastables des principaux composants du plasma.

1. Introduction

L'objet de notre intérêt a été un jet de plasma imprévisiblement brillant à des distances considérables de la tuyère d'un plasmatron à puissance faible [1]–[4]. Cet effet a été observé plus tôt [5] mais en l'interprétant on a rencontré des difficultés dues au traitement du phénomène comme un phénomène d'équilibre. Cependant les divergences qu'on a trouvées entre la température réelle et la température d'excitation témoignent d'une trop grande population de tous les états de Ar I et de Ne I. L'effet de la brillance excessive du plasma à basse température a été obtenu en l'entourant d'un jet parallèle de gaz froid qui a servi à sa production dans le plasmatron (voir la fig. 7 [3]); l'amoinissement de ce jet supplémentaire de production causait un changement immédiat de l'aspect du dard de plasma conduisant jusqu'à sa disparition totale. Le spectre d'un tel plasma d'argon ayant une gaine insuffisante d'argon froid contenait à côté des raies de Ar I et des raies d'hydrogène de la série de Balmer, de très fortes bandes de N₂ du système C³Π_u–B³Π_g.

Il était donc intéressant d'étudier le comportement d'un tel plasma hors d'équilibre en contact avec les autres gaz. C'est pourquoi on a étudié par la méthode qualitative le plasma d'argon en remplaçant en partie ou totalement le jet supplémentaire d'argon par de l'azote, de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'hélium, du néon, de CO₂ et du pentane. On a fait aussi une expérience sur le comportement du jet de néon en contact avec l'argon.

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

2. Résultats des mesures

L'addition de petites quantités d'azote (moins de 2,5%) à une gaine supplémentaire d'argon causait la disparition du jet brillant d'argon; à sa place apparaissait un dard réduit de gaz à faible luisance rouge, émettant les bandes de N_2 dont on a déjà parlé.

L'addition de l'oxygène causait, elle aussi, la disparition de la luisance du plasma d'argon et l'apparition de la bande de OH 3064 Å.

L'addition de l'hydrogène mettait fin à la brillance d'un dard de plasma en déséquilibre; à 0,5% d'hydrogène dans l'argon ambiant on observait déjà une atténuation de la luisance du plasma, l'apparition de la bande de OH 3064 Å et une intensification des raies d'hydrogène de la série de Balmer. Le dard supplémentaire n'est pas du tout apparu quand le plasmatron était alimenté d'argon contenant 5% d'hydrogène.

Une substitution totale ou partielle du jet de protection d'argon par l'hélium a causé une disparition totale de la luisance du plasma d'argon et l'apparition d'un fort spectre d'hydrogène de la série de Balmer. L'hélium canadien dont disposait l'auteur contenait des impuretés (H_2 , N_2 et O_2) car on observait, en même temps, l'apparition des raies de O I, d'une bande de NH 3306 Å et de OH 3064 Å.

On n'a constaté aucun changement du jet de plasma d'argon hors d'équilibre quand on le protégeait contre l'atmosphère avec un jet de Ar + 50% de néon. Dans le spectre photographié dans ces conditions on n'a pas trouvé de raies de néon, non plus.

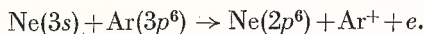
Enfin une addition de CO_2 ou de pentane à l'argon, protégeant le plasma hors d'équilibre, causait un changement total de la couleur du dard sortant du couvercle de la chambre. Le spectrogramme réalisé contenait des bandes de CN et de C_2 très fortes, en absence de raies d'argon.

Au cours des expériences sur le plasma de néon on a constaté qu'un dard supplémentaire de plasma quitte la chambre de protection seulement lorsqu'on le sépare de l'atmosphère, ce qui témoigne l'influence de l'azote, de l'oxygène ou des deux à la fois, sur les processus dans le plasma de néon.

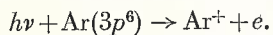
On a constaté, sans le moindre doute, que l'argon de 99,98% atténue complètement la brillance d'un dard rouge de néon au moment de l'apparition d'un dard clair d'argon. Les études spectroscopiques ont confirmé cette observation visuelle: on n'a pas observé, dans ces conditions, de raies de Ne I, en revanche des raies de Ar I sont apparues.

3. Interprétation des expériences

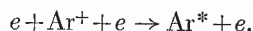
L'atténuation du plasma de néon par une addition d'argon, se laisse expliquer assez simplement. L'énergie des états excités du néon Ne I ($\sim 16,7$ eV) dépasse de beaucoup le potentiel d'ionisation de Ar I (15,76 eV) de sorte que devient possible la réaction:



Elle réduit à l'état de base les atomes de néon excités aux niveaux énergétiques métastables. Pour des raisons énergétiques est aussi possible une absorption des raies de résonance de Ne I (par exemple celle des plus fortes 735,9 et 743,7 Å) causant une photoionisation d'argon:



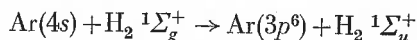
Ces deux réactions débloquent les quatre premiers états excités emprisonnés de néon, ce qui ramène tout l'ensemble d'atomes et d'ions de Ne et de Ne⁺ à un état d'équilibre thermodynamique local. Il devient maintenant compréhensible que l'apparition de raies de Ar I remplaçant celles de Ne I est causé par une récombinaison grâce à laquelle se forment les atomes excités d'argon Ar*:



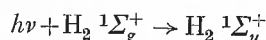
On peut s'attendre à ce que l'ensemble des atomes d'argon ne soit pas équilibré par rapport à son état de base, vu le maintien de ses quatre premiers états excités. Ce fait est confirmé par une expérience inverse de celle qu'on a décrite; on y a pas observé d'atténuation du plasma d'argon en pseudoéquilibre, à l'aide de néon, parce que un tel processus n'est pas possible pour des raisons énergétiques.

On réussit cependant à éliminer la population excessive des états excités d'argon Ar I en utilisant d'autres gaz.

Pendant les collisions inélastiques, l'hydrogène supplémentaire H₂ peut accueillir l'énergie de l'état métastable d'argon 4s:

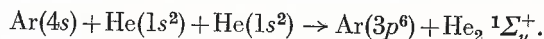


ou absorber un rayonnement de résonance:



et la molécule excitée de H₂, peut être sujette à la dissociation ce qui est confirmé par le spectre d'hydrogène observé, de la série de Balmer.

Le système de niveaux possibles pour un atome d'hélium, où l'énergie de celui qui est le plus rapproché de l'état de base dépasse 20 eV, ne justifie pas la possibilité de l'échange d'énergie entre les atomes excités de Ar I et l'hélium à l'état fondamental; l'absorption des raies de résonance d'argon par un atome non excité d'hélium n'est pas possible non plus. Les résultats des expériences faites avec l'hélium, contraires aux attentes, se laissent expliquer, quand même, soit par une pollution de l'hélium avec de l'hydrogène, soit par une formation de la molécule de He₂, relativement durable à l'état excité ¹Σ_u⁺. Cela exigerait une triple collision:

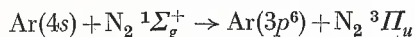


Cette réaction est énergétiquement possible parce que l'énergie électronique interne de la molécule excitée qui s'est formée, peut être supérieure à l'énergie de son état fondamental instable ¹Σ_g⁺ de 89000–200000 cm⁻¹ [6], pendant que l'état de Ar (4s) correspond à l'énergie d'environ 93500 cm⁻¹.

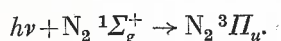
L'atténuation du plasma d'argon avec l'hélium est conforme aux résultats négatifs des expériences sur l'obtention du plasma d'hélium en pseudoéquilibre. Le jet de plasma brillant d'hélium quittant le plasmatron éliminé d'hélium, était très court malgré l'utilisation d'une chambre de protection et une gaine supplémentaire d'hélium froid. Ceci peut

être causé par la possibilité de la formation de la molécule de He_2 qui est durable aux états excités et qui se caractérise par une grande quantité de termes électroniques possible. Il est cependant possible que l'absence de l'effet d'un rallongement du jet d'hélium ait été provoquée par les pollutions d'hélium ainsi que par les traces du cuivre, pénétrant dans le plasma à cause d'un travail incorrect du plasmatron surchargé.

Au cours des expériences sur l'atténuation, avec de l'azote, d'un plasma d'argon en pseudoéquilibre, on observait le spectre de N_2 du système ${}^3\Pi_u \rightarrow {}^3\Pi_g$, ce qui permet de proposer le mécanisme d'interaction:



bien que cette réaction puisse être relativement lente parce que la condition de Wigner-Wittmer concernant la stabilité du spin n'est pas satisfaite. Il est possible que ce soit l'absorption du rayonnement de résonance qui ait une plus grande importance:



Pour des raisons énergétiques il faut s'attendre à ce que la molécule de N_2 se trouve aux états excités d'oscillation — rotation ($T_e = 89147 \text{ cm}^{-1}$ [6]).

L'absence des bandes moléculaires appartenant au système N_2^+ peut confirmer l'équité des mécanismes proposés de désexcitation des états emprisonnés de Ar I. On observe toujours ces bandes dans le plasma d'azote ou, tout près de la sortie de la tuyère du plasmatron, pendant le contact du plasma d'argon en équilibre avec l'air ambiant. Dans le cas du plasma d'argon analysé, en pseudo-équilibre, la réaction de la photoionisation de l'azote ou bien une ionisation à partir d'un échange de l'énergie interne pendant une collision ne sont pas possibles parce que le potentiel d'ionisation $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + e$ s'élève à 15,55 eV. La dissociation $\text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}$ est possible pour des raisons énergétiques parce qu'elle exige une énergie inférieure à 10 eV; l'excitation de l'azote atomique, ayant de nombreux termes près des états énergétiques emprisonnés de Ar I, est également possible. Ainsi s'explique l'apparition des raies de N I dans le spectre du plasma d'argon pollué, en pseudoéquilibre.

Pendant les expériences où la brillance du jet d'argon disparaissait sous l'influence des additions d'oxygène on n'a pas observé l'apparition des bandes de O_2 ou de O_2^+ ; on a observé par contre de fortes raies de O I, ce qui est probablement dû à la photodissociation de la molécule de O_2 sous l'influence du rayonnement de résonance d'argon, ou bien à sa dissociation par suite de collisions actives avec des atomes d'argon excités. Ces réactions sont possibles parce que l'énergie de la dissociation de $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$ se monte à peine à 5,08 eV, à l'opposé de l'énergie d'ionisation de la molécule de $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + e$ s'élevant à 12,1 eV.

L'affaiblissement de la brillance du plasma d'argon hors d'équilibre, étant en contact avec les additions de CO_2 ou de pentane, est causé par une dissociation de ces molécules à partir des collisions actives avec les atomes excités de Ar I, ou bien par une influence du rayonnement de résonance. L'apparition d'un spectre de C_2 ou de CN, qu'on observe alors, peut être due à une recombinaison des produits de dissociation entre eux et avec la pollution par l'azote.

4. Conclusions

Les résultats des expériences effectuées montrent que

1° La réduction du plasma en pseudoéquilibre à l'état ETL peut être faite à l'aide des additifs ayant des états d'énergie interne quantiques ou continus, situés près des niveaux de résonance ou près des niveaux métastables des principaux composants du plasma.

2° Le plasma en pseudoéquilibre obtenu, peut être une source, très active et à température relativement faible, d'excitation ou de dissociation des substances qui sont en contact avec lui. Cela peut avoir de l'importance pendant l'étude de différents processus chimiques à haute énergie ainsi que pour la technologie chimique.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur François Cabannes, directeur de 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] A. Czernichowski, J. Chapelle, F. Cabannes, *C.R Acad. Sci. (France)*, **270**, ser. B, 54 (1970).
- [2] F. Cabannes, J. Chapelle, A. Czernichowski, M. Decroisette, J. Zamarlik, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, **7**, 7 (1970).
- [3] A. Czernichowski, *Acta Phys. Polon.*, **A40**, 283 (1971).
- [4] A. Czernichowski, *Acta Phys. Polon.*, **A40**, 295 (1971).
- [5] A. Limare, *Thèse de Spécialité*, Rouen 1968.
- [6] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, D. van Nostrand Co., Inc., Princeton 1961.