

ÉTUDE DE LA TEMPÉRATURE DE ROTATION  
DE LA BANDE  $N_2^+ 1 N (0 - 1)$  EXCITÉE DANS UNE CATHODE CREUSE  
A TEMPÉRATURE CONTROLABLE

par F. REMY

*Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège,  
Cointe-Sclessin*

ABSTRACT

A study of the intensity distribution among rotational lines of the R branch of the  $N_2^+ 1 N (0 - 1)$  band excited in an externally heated hollow-cathode discharge has revealed the existence of a Boltzmann equilibrium. However a significant difference has been observed between the rotational temperature and the temperature of the heated hollow-cathode; this difference increases with the temperature of the hollow-cathode.

Il est bien connu que les décharges électriques dans les gaz à basse pression présentent souvent des anomalies au point de vue équilibre thermique lorsque des réactions chimiques peuvent s'y produire [1 et références y indiquées]. Au cours de la mise au point d'une cathode creuse en graphite à température variable [13] destinée à l'étude de molécules carbonées et silicées d'intérêt astrophysique, nous sommes proposé de mettre en relation la température du creuset en graphite dans lequel la décharge se confine avec la température de rotation d'une bande spectrale. Le choix de la bande à étudier étant conditionné par le domaine spectral et la dispersion moyenne du spectrographe utilisé, nous avons été amené à nous limiter à l'étude de la branche R de la bande (0 — 1) du premier système négatif de  $N_2^+$  ( $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$ ).

Diverses méthodes simples, adoptables pour autant que la population des niveaux de rotation suive une répartition boltzmannienne, ont été proposées pour la détermination de la température à partir de la répartition d'intensité parmi les raies de rotation d'une bande spectrale [3, 5, 7, 11].

Nous avons néanmoins adopté la méthode « traditionnelle » [5] qui présente avant tout l'avantage de vérifier la validité de l'hypothèse d'une répartition boltzmannienne en faisant intervenir, pour la détermination de la température, l'intensité de toutes les raies mesurables d'une branche.

On sait que l'intensité en émission d'une raie de rotation peut s'exprimer, dans le cas d'une répartition boltzmannienne des molécules sur les niveaux de rotation, par la relation :

$$I = C \nu^4 e^{-E_r/kT} \quad (1)$$

où

C est une constante, valable pour toutes les raies d'une bande particulière, qui

Présenté par B. Rosen, le 19 décembre 1968.

inclut notamment les probabilités de transitions électronique et vibrationnelle de la bande étudiée ;

$i$  représente la probabilité de transition rotationnelle de la raie considérée ;

$\nu$  est le nombre d'onde de la raie de rotation étudiée ;

$E_r$  est l'énergie de rotation de l'état initial ;

$k$  est la constante de Boltzmann ;

$T$  est la température absolue.

Dans la plupart des cas, et notamment eu égard à la précision des mesures photométriques et à la faible correction apportée par la constante rotationnelle  $D$  dans le calcul de  $E_r$ , on pourra se limiter au cas du rotateur rigide et écrire alors pour le niveau qui nous intéresse :

$$E_r = hcBN(N + 1),$$

si bien que l'équation (1) pourra prendre la forme :

$$\log \frac{I}{i\nu^4} = - \frac{hcBN(N + 1)}{2,303 kT} + C' \quad (2)$$

où :

$c$  est la vitesse de la lumière

$h$  est la constante de Planck.

Si l'on porte en graphique les valeurs de  $\log \frac{I}{i\nu^4}$  en fonction des valeurs de  $N(N + 1)$ , on obtient une droite dont la pente  $\left( - \frac{hcB}{2,303 kT} \right)$  permet de déterminer la température. En pratique, on constate une dispersion des points expérimentaux ; la pente de la droite se détermine alors par la méthode des moindres carrés.

La bande (0 — 1) du premier système négatif de  $N_2^+$  appartient à une transition du type  ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ . Une analyse rotationnelle en a été faite par Coster et Brons [4] ; ce sont leurs identifications que nous avons adoptées, notamment pour effectuer les corrections de superposition de raies des branches R et P. Les états  ${}^2\Sigma$  obéissent strictement au cas (b) de couplage de Hund. Pour une transition  ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ , les règles de sélection sont donc  $\Delta N = \pm 1$ , les transitions pour lesquelles  $\Delta N = 0$  étant interdites. Pour une valeur donnée de  $N$ , la séparation en deux sous-niveaux  $J = N + 1/2$  et  $J = N - 1/2$  est, dans le cas étudié, très petite comparée à la séparation de deux niveaux rotationnels successifs et, il est nécessaire d'utiliser un spectrographe à haut pouvoir de résolution pour séparer chacune des raies des branches P et R en ses trois composantes [4],  $\Delta J = 0, \pm 1$ . On peut d'ailleurs voir, d'après les facteurs d'intensité dans le cas d'une transition  ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$  que l'intensité de la composante satellite Q correspondant à  $\Delta J = 0$  ( $\Delta N \neq 0$ ) varie approximativement comme  $N^{-1}$ , donc décroît rapidement lorsque  $N$  croît. Nous n'en avons d'ailleurs pas tenu compte ici dans la détermination des intensités. En outre, comme le spectrographe utilisé ne nous permet pas de séparer les raies P et R en leurs composantes  $P_1, P_2$ , et  $R_1, R_2$ , l'intensité ( $\Sigma I$ ) mesurée pour une raie est en fait la somme des intensités de ses composantes 1 et 2 et le facteur d'intensité ( $\Sigma i$ ) à utiliser dans la formule (1) est alors la somme des facteurs d'intensité des deux composantes [11].

Les facteurs d'intensité ont été calculés par Mulliken [9] pour les raies appar-

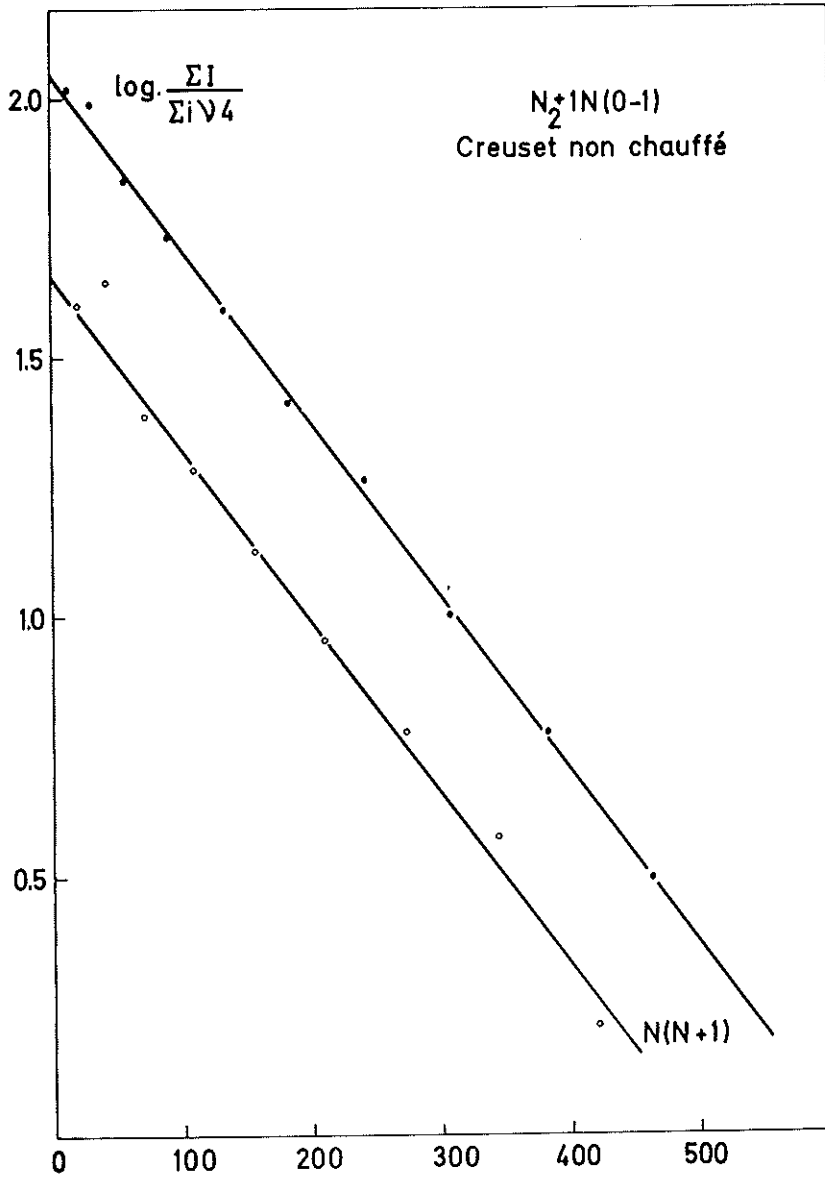


Fig. 1. — Graphique donnant  $\log \frac{\Sigma I}{\Sigma i \nu^4}$  en fonction de  $N(N + 1)$  et conduisant à la détermination de la  $\nu$  de rotation de la bande  $N_2^+ 1 N (0 - 1)$ , sans chauffage extérieur du creuset.

tenant aux branches R et P d'une transition  ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ . En les adaptant à la numérotation des raies de Coster et Brons, en fonction de  $N$ , on obtient les relations :

$$\Sigma i_R = i_{R_1} + i_{R_2} = \frac{2N^3 + 6N^2 + 5N + 1}{N^2 + 2N + 3/4} \quad (3)$$

$$\Sigma i_P = i_{P_1} + i_{P_2} = \frac{N(2N^2 - 1)}{N^2 - 1/4}$$

La détermination des intensités relatives nécessaires au tracé des droites données par la formule (2) a été faite à partir de la densité photographique des raies. Pour ce faire, nous nous sommes servi d'une courbe de calibration donnant la densité photographique en fonction de l'éclairement relatif valable pour la région spectrale étudiée (4278 à 4226 Å). Cette courbe a été déterminée à l'aide d'un filtre gris de densité variant de 0 à 1,2 par pas de 0,2.

Les températures de brillance du creuset ont été relevées à l'aide d'un pyromètre optique à disparition de filament. Elles ont été corrigées pour obtenir les températures vraies du creuset en prenant le pouvoir émissif monochromatique du carbone égal à 0,8 [8] et en tenant compte de l'interposition d'une fenêtre et d'un prisme à réflexion totale entre le creuset et le pyromètre [15].

Les figures 1 et 2 donnent deux exemples des résultats obtenus en portant  $\log \frac{\Sigma I}{\Sigma i_{\nu^4}}$  en fonction de  $N(N + 1)$  pour deux conditions de températures différentes du creuset en graphite. Dans chacune des figures, les deux séries de points proviennent de l'alternance des intensités des raies à  $N$  pairs (série supérieure) et impairs (série inférieure). Lorsque le creuset n'est pas chauffé (figure 1), les points expérimentaux se situent pratiquement en ligne droite, tant pour les raies paires que pour les raies impaires, suggérant ainsi une répartition boltzmannienne sur les niveaux de rotation de  $N_2^+ B^2 \Sigma_u^+ (v' = 0)$ . Lorsque la température du creuset augmente, on note un écart à la droite de plus en plus marqué à l'endroit des faibles valeurs de  $N$ , les autres points expérimentaux pouvant encore s'aligner de façon significative sur une droite. La figure 2 reproduit les résultats obtenus pour une température du creuset de 1226° K. Vu la dispersion utilisée, aux premières raies de la branche R se superposent, lorsque la température s'élève, des raies à  $N$  élevé (à partir de 24) de la branche P. A température élevée, l'intensité de celles-ci n'est pas négligeable comme on peut en juger d'après l'intensité observée des raies de la branche R provenant des mêmes niveaux initiaux. Nous avons donc, dans tous les cas possibles, appliqué une correction en soustrayant de l'intensité des raies R, celles des raies P superposées. Nous avons pris pour intensité de chacune des raies P, celle de la raie R (dans tous les cas où celle-ci n'était pas masquée par une émission de la bande (1 — 2) de  $N_2^+ 1 N$ ) issue du même niveau supérieur  $N'$ , à laquelle nous avons appliqué le facteur correctif  $\Sigma i_P / \Sigma i_R$  en tenant compte des probabilités de transitions rotationnelles. Ce facteur est d'ailleurs très proche de 1 (il va en fait de 1,03 à 1,04 suivant que l'on passe de P (33) à P (24) comme on peut le voir d'après les relations (3)) puisque  $i_P$  tend vers  $i_R$  pour les  $N$  suffisamment élevés. Les points ainsi corrigés sont repérés par des croix (X) sur la figure 2. Après correction, ils s'intègrent de façon très satisfaisante dans l'ensemble des points expérimentaux ce qui permet de supposer que, même à température plus élevée, une répartition boltzmannienne existe sur les niveaux de rotation.

Il convient donc maintenant, après avoir déterminé, par la méthode des moindres carrés, la pente de chacune des droites, de tirer de la relation (2), les tempéra-

tures correspondantes. Les valeurs non corrigées R(2) et R(3) n'ont pas été prises en considération lors de la détermination de la position de la droite. Ici, se pose la question de savoir quelle valeur de B adopter lors du calcul de l'énergie de rotation. Cette question peut paraître superflue dans le cas de  $N_2^+ \rightarrow N$  car les valeurs de B pour les états supérieurs et inférieurs de la transition ne diffèrent que de 7 %. Il est

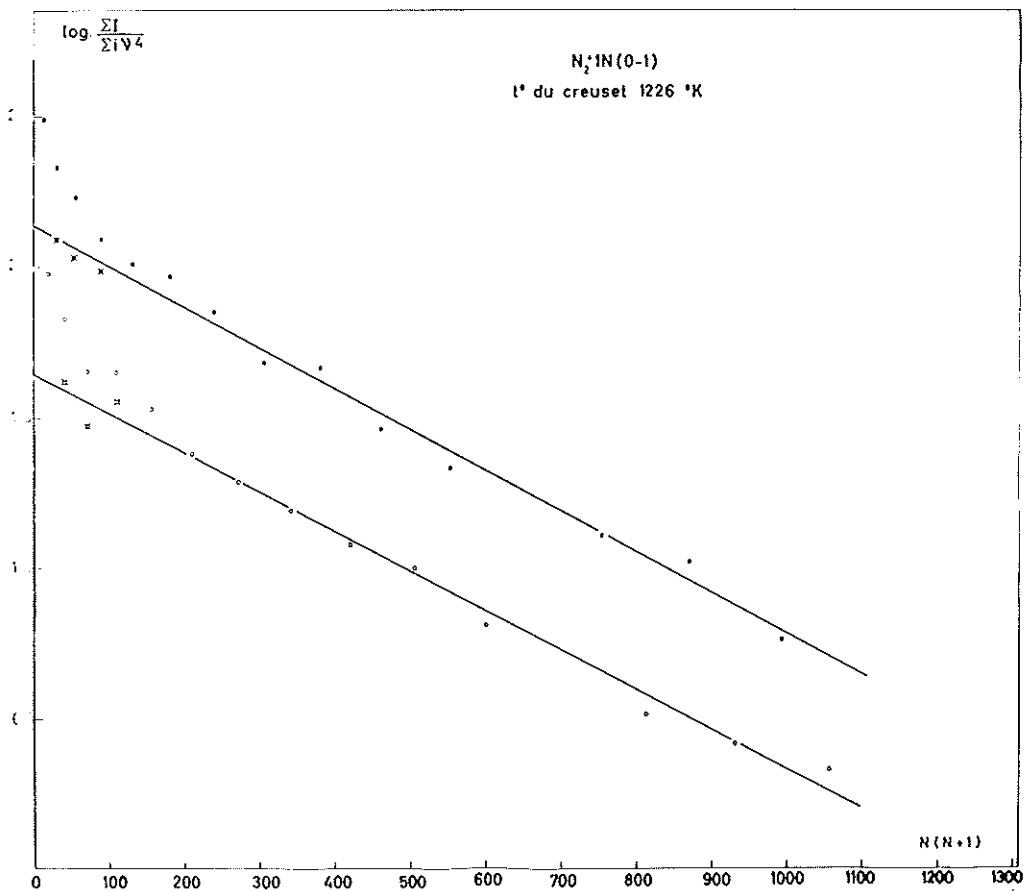


Fig. 2. — Graphique donnant  $\log \frac{\sum I}{\sum I v^4}$  en fonction de  $N(N + 1)$  et conduisant à la détermination de la température de rotation de la bande  $N_2^+ \rightarrow N (0 - 1)$ , pour une température du creuset de 1226° K.

néanmoins indispensable de discuter les hypothèses adoptées. Nous avons choisi pour les calculs, la constante de rotation de l'état fondamental ( $X^1 \Sigma_g^+$ ) de  $N_2$  et ce, pour plusieurs raisons. On sait que dans la lucur négative d'une décharge à basse pression, l'excitation se produit au cours de processus primaires par chocs électroniques simples. Lorsque les électrons sont suffisamment énergiques, comme c'est le cas dans les conditions de fonctionnement de la décharge, ce mécanisme agit efficacement pour peupler l'état de  $B^2 \Sigma_u^+ N_2^+$  à partir de l'état fondamental de  $N_2$  [14].

Étant donné la faible masse des électrons par rapport aux molécules d'azote, le moment angulaire de celles-ci ne subira pratiquement pas de changement au cours des chocs, si bien que la répartition des molécules sur les différents niveaux de rotation dans l'état électronique excité sera la même que celle existant sur les niveaux de départ [5], si rien ne permet de modifier cette répartition dans l'état supérieur. Or, il semble fondé d'admettre qu'il en est bien ainsi, en effet,  $N_2^+$  étant une molécule homonucléaire, les transitions de rotation ou de vibration pures sont interdites. En outre, on peut admettre que la fréquence de chocs entre  $N_2^+$  et  $N_2$  est comparable à celle entre molécules neutres de  $N_2$ . On trouve alors dans les conditions expérimentales de pression et en adoptant comme température du gaz la température des parois du creuset, que l'intervalle moyen entre deux chocs est quatre à cinq fois supérieur à la durée de vie moyenne de  $(66 \pm 5)10^{-9}$  sec. généralement admise pour l'état excité  $B^2 \Sigma_u^+$  de  $N_2^+$  [2, 6, 12]. Le fait d'avoir adopté la température des parois pour le calcul de l'intervalle moyen entre deux chocs plutôt que, a posteriori, les températures de rotation déduites des courbes expérimentales n'entraîne pas de grandes modifications de valeurs de cet intervalle. En effet, à pression constante, la température n'intervient que par sa racine carrée dans la détermination du libre parcours moyen. Il semble donc bien fondé d'adopter dans les calculs, la valeur B de l'état fondamental de  $N_2$ .

TABLEAU 1

T° de la paroi du creuset (°K)	T° de rotation (°K)	
	raies paires	raies impaires
creuset non chauffé	{ 369	377
	{ 354	335
961	759	746
1147	840	746
1226	919	945
1375	933	929
1446	957	877
1544	{ 1076	1045
	{ 1132	1007

Les valeurs de la température de rotation ainsi déterminées sont reprises au tableau 1 en regard des températures correspondantes de la paroi du creuset.

Bien que seule l'étude d'un très grand nombre de spectres permette de donner plus de poids aux conclusions, il semble toutefois indubitable que la distribution d'intensité des raies de rotation implique une répartition boltzmannienne dans chacun des cas envisagés ici. L'écart entre la température de rotation et la température vraie du creuset croît d'autre part avec l'augmentation de cette dernière, ainsi qu'on peut le voir sur la figure 3.

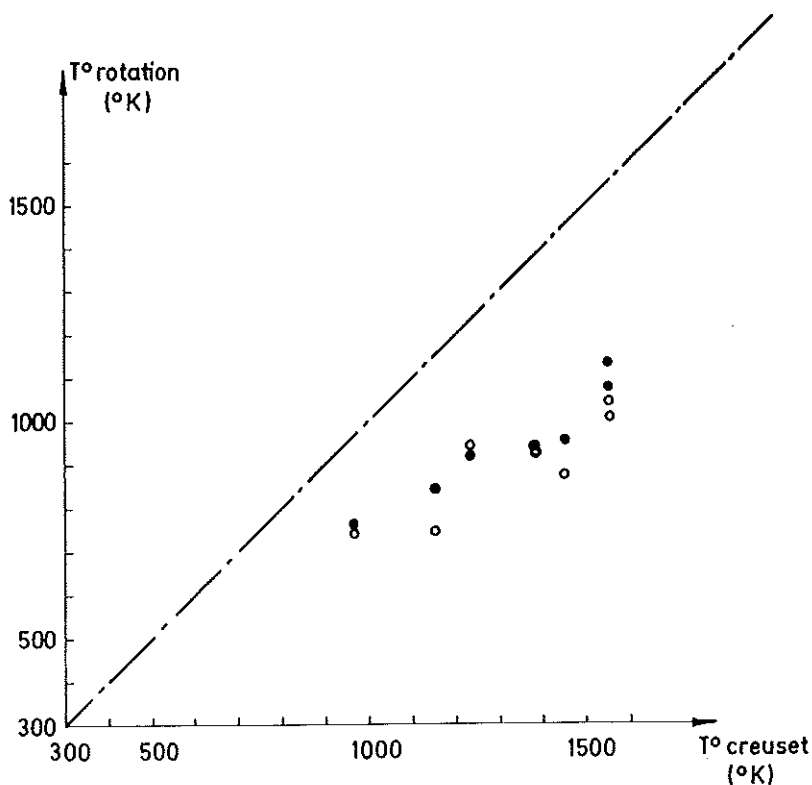


Fig 3. — Graphique montrant l'écart croissant entre la température de rotation de la bande  $N_2^+ 1 N (0 - 1)$  et la température du creuset. — (● raies à N pair ; ○ raies à N impair.)

Cet écart peut se concevoir, eu égard à la géométrie du tube à décharge utilisé [13] et au fait que les essais ont été réalisés dans une atmosphère d'azote continuellement renouvelée, ceci afin de réduire l'importance des émissions dues à CN. L'équilibre entre les parois du creuset et les degrés de liberté des molécules d'azote peut ainsi ne pas être atteint. Toutefois, l'écart de plus en plus marqué en fonction de la température pourrait également s'expliquer par le fait que le nombre de collisions nécessaires à l'établissement de l'équilibre rotationnel augmente graduellement avec la température. En effet, contrairement à l'hypothèse souvent adoptée de l'indépendance, par rapport à la température, du nombre de collisions nécessaires pour établir un équilibre rotationnel, Parker [10] a montré théoriquement que pour des molécules diatomiques homonucléaires, ce nombre croît graduellement avec la température. En ce qui concerne l'établissement de l'équilibre vibrationnel, cet auteur a également montré que le nombre de collisions nécessaires décroît rapidement lorsque la température augmente. Des observations relatives à  $N_2$ ,  $O_2$  et  $Cl_2$  sont en bon accord avec cette théorie dans le cas de la vibration, alors qu'à notre connaissance, aucune observation relative à la rotation n'est jusqu'à présent venue confirmer les résultats de Parker.

Outre les bandes du premier système négatif de  $N_2^+$ , apparaissent faiblement dans les spectres étudiés des émissions dues au système violet de CN. Il serait inté-

ressant d'examiner également à plus haute résolution l'évolution de la température de rotation des bandes de ce système.

#### REFERENCES

- [1] BAGALKOTI V. V., Studies in Spectroscopy — Rotational Temperature in Discharge under External Heating : C<sub>2</sub> and CH Radicals, Thèse, Université de Karnatak, Inde, 1961.
- [2] BENNETT R. G. et F. W. DALBY, *J. Chem. Phys.*, **31**, 434, 1959.
- [3] BROIDA H. P., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1383, 1951.
- [4] COSTER D. et H. H. BRONS, *Z. f. Phys.*, **73**, 747, 1932.
- [5] HERZBERG G., Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, Princeton, N. J., 1950.
- [6] JEUNEHOMME M., *J. Chem. Phys.*, **44**, 2672, 1966.
- [7] KNAUSS H. P. et M. S. Mc KAY, *Phys. Rev.*, **52**, 1143, 1937.
- [8] KNOLL M., Materials and Processes of Electron Devices, Spinger Verlag, Berlin, 1959.
- [9] MULLIKEN R. S., *Rev. Mod. Phys.*, **3**, 89, 1931.
- [10] PARKER J. G., *Phys. of Fluids*, **2**, 449, 1959.
- [11] PHILLIPS J. G., *Ap. J.*, **125**, 153, 1957.
- [12] REMY F., Thèse de doctorat, Université de Liège, 1967.
- [13] REMY F., *Rev. Phys. Appliquée*, sous presse.
- [14] STEWART D. T., *Proc. Phys. Soc.*, **69 A**, 437, 1956.
- [15] SURUGUE J., Techniques générales du laboratoire de Physique, Centre de Documentation du C.N.R.S., Paris, 1947.