

ORSAY

n° d'ordre:

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES

DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

par

CLAUDE BARBEAU

SUJET: Etude de la région cathodique d'une décharge luminescente
d'hydrogène: diagnostics spectroscopiques.

Soutenue le: 13 Décembre 1991

devant la commission d'examen

Mme A.M. Pointu

Présidente

M. R. Avni

Rapporteur

M. J. Derouard

Rapporteur

M. C. Boiziau

Mme L.C. Pitchford

M. J. Jolly

La première personne que je tiens à remercier est naturellement mon directeur de thèse, Jacques Jolly. Plus que le simple initiateur de ce travail, il fut surtout un collaborateur enthousiaste dont les conseils pertinents et le savoir-faire permirent l'aboutissement de cette recherche. Son humour inimitable et son amitié m'ont été très précieux.

Je remercie également les membres du jury, tout d'abord Mme Anne-Marie Pointu qui en a accepté la présidence. Messieurs Reuven Avni et Jacques Derouard, à qui incombèrent la tâche d'être rapporteurs, de même que Mme Leanne Pitchford et M. Claude Boiziau. Je sais que leur temps est précieux, et je leur en suis d'autant plus reconnaissante. Un merci tout particulier à Jacques Derouard pour l'enthousiasme qu'il a montré lors des nombreuses discussions que nous avons eues ces dernières années.

Je ne saurais passer sous silence l'intérêt constant que Gérard Gousset a porté à ce travail. Qu'il sache que j'ai grandement apprécié sa disponibilité, son intuition, ses vives réparties, de même que ses \sqrt{E} et ses fous rires.

J'aimerais également exprimer ma gratitude à tous les membres du laboratoire de physique des gaz et des plasmas pour leur accueil chaleureux, et particulièrement à André Ricard, mais aussi à Mme Vergand pour ses petites attentions, et à Laurence pour sa gentillesse.

Enfin, je remercie Assia, Pavel, Brigitte, Agnès, les inséparables Gilles et Michel, ainsi que la filière brésilienne, Rudimar, Jayr et Jacimar, pour leur soutien amical.

Liste des tableaux

1.1	Largeur à la mi-hauteur (en Å) pour les quatre premières raies de la série de Balmer. L'élargissement Doppler est calculé pour une température de 350 K.	32
2.1	Largeur du piédestal (en Å) pour les quatre premières raies de la série de Balmer. Les énergies, calculées à partir des équations 2.1, sont exprimées en eV.	45
2.2	Densité d'atomes excités en fonction de la distance par rapport à la cathode pour les deux mécanismes de création.	73
2.3	Concentration relative d'atomes ayant une énergie transversale supérieure à 11 eV à différentes positions dans la gaine cathodique. La flèche indique la position de la lueur négative.	82
2.4	Concentration relative d'atomes ayant une énergie longitudinale supérieure à 11 eV à différentes positions dans la gaine cathodique.	83
3.1	Intensité du champ électrique pour laquelle l'effet Stark est du même ordre de grandeur que la structure fine, pour différents niveaux de l'atome d'hydrogène.	89
3.2	Caractéristiques des profils de H_δ calculés pour différentes intensités de champ électrique suivant deux procédures de calcul: (a) Analyse simplifiée: effet Stark et structure fine négligée sur H_α (b) Analyse auto-cohérente complète: H_α déconvoluée de l'effet Stark.	109
3.3	Intégrale du profil axial de champ électrique et comparaison avec la tension appliquée aux bornes de la décharge. Les conditions expérimentales correspondent à celles de la figure 3.12.	113
4.1	Comparaison des températures rotationnelles déterminées à l'aide des différentes techniques de mesure.	145

Température rotationnelle du niveau $X \ ^1\Sigma_g^+(v'' = 0)$	141
Comparaison des résultats	144
4.3 Profil axial de température	146
5 Caractéristiques de la chute cathodique	151
5.1 Concentration d'atomes d'hydrogène dans l'état fondamental	152
5.1.1 Description de la mesure	152
5.1.2 Résultats expérimentaux et interprétation	157
Taux de dissociation	159
Taux d'excitation	159
5.2 Champ électrique réduit: \mathcal{E}/N	162
Conclusion	171
A Simulation Monte-Carlo	175
B L'atome d'hydrogène dans un champ électrique extérieur	181
B.1 Energie et fonction d'onde des niveaux Stark	183
Eléments de matrice dus à la structure fine	183
Eléments de matrice dus à l'effet Stark	184
B.2 Intensité relative des transitions π	187
Bibliographie	193

Liste des figures

1.1	Classification des décharges	7
1.2	Décharge luminescente	8
1.3	Densité de courant et épaisseur de la gaine cathodique en fonction de la chute de potentiel cathodique	10
1.4	Variation axiale de l'intensité de la transition $d\ ^3\Pi_u \rightarrow a\ ^3\Sigma_g^+$ (6225 Å) en fonction de la distance par rapport à la cathode. La flèche indique la lisière de la chute cathodique et de la lueur négative	14
1.5	Dispositif expérimental de la décharge étudiée	15
1.6	Caractéristiques courant-tension obtenues pour différentes pressions d'hydrogène.	17
1.7	Diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.	19
1.8	Diagramme d'énergie potentielle pour H_2 et H_2^+	20
1.9	Diagramme d'énergie potentielle pour H_2 et H_2^+ pour des énergies de 11 à 16 eV.	21
1.10	Montage expérimental utilisé afin d'analyser l'émission spontanée du plasma	23
1.11	Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour la détection des molécules de H_2 dans l'état fondamental par REMPI et effet photogalvanique.	26
1.12	Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour la détection des atomes d'hydrogène par fluorescence induite par laser.	29
2.1	Profil d'émission de la raie H_α enregistré perpendiculairement à l'axe de la décharge pour différentes positions par rapport à la cathode. Les conditions de décharges sont $p = 1$ Torr, $I = 6$ mA, et $Vd = 500$ V.	36
2.2	Profil d'émission de la raie H_α enregistré parallèlement à l'axe de la décharge pour différentes pressions du gaz, et pour un courant de décharge de 3 mA.	37

2.3	Décomposition de la raie H_α enregistrée à 6 mm de la cathode, pour une pression de gaz de 800 mTorr et un courant de décharge de 7 mA. (a) profil expérimental, (b) ailes larges, (c) plateau, (d) pic central	40
2.4	Profil des quatre premières raies de la série de Balmer enregistrées en visée radiale à une distance de 10 mm de la cathode pour une pression de 600 mTorr et un courant de décharge de 6 mA.	46
2.5	Profil des quatre premières raies de la série de Balmer enregistrées en visée longitudinale pour une pression de 1 Torr et un courant de décharge de 6 mA.	47
2.6	Fonctions de distributions des ions bombardant la cathode. Cette figure est tirée de Dexter <i>et al</i> [8].	54
2.7	Système de coordonnées utilisé pour l'analyse des atomes rétrodiffusés	59
2.8	Coefficients de réflexion en nombre et en énergie en fonction de l'énergie réduite pour des ions bombardant une surface. Pour le couple H/Fe , l'énergie réduite s'écrit comme: $\epsilon = 3.934 \times 10^{-4} E_{inc}$, où E_{inc} est exprimée en eV.	61
2.9	Distribution en vitesse du flux d'atomes quittant la surface. Cette fonction est la même quelque soit l'angle de sortie θ	63
2.10	Distribution en vitesse et en angle des atomes excités $H_{n=3}$ à la sortie de la zone d'interaction avec le solide.	65
2.11	Distribution en vitesse et en angle des atomes dans l'état fondamental.	67
2.12	Fonction de distribution en vitesse des atomes en $n = 1$ provenant de la rétrodiffusion au niveau de la cathode pour une décharge de 1 Torr, un courant de 6 mA et une tension aux bornes de 480 Volts.	69
2.13	Fonction de distribution en vitesses des atomes en $n = 1$ provenant de la rétrodiffusion, à 1 mm de la cathode pour une décharge de 1 Torr, un courant de 6 mA et une tension aux bornes de 480 Volts.	69
2.14	Fonction de distribution en vitesses des atomes en $n = 3$ créés en volume au niveau de la cathode pour une décharge de 1 Torr, un courant de 6 mA et une tension aux bornes de 480 Volts.	71
2.15	Fonction de distribution en vitesses des atomes en $n = 3$ créés en volume, à 1 mm de la cathode pour une décharge de 1 Torr, un courant de 6 mA et une tension aux bornes de 480 Volts.	71
2.16	Fonction de distribution en vitesses des atomes en $n = 3$ créés à la surface au niveau de la cathode pour une décharge de 1 Torr, un courant de 6 mA et une tension aux bornes de 480 Volts.	72

2.17	Fonction de distribution en vitesses des atomes en $n = 3$ créés à la surface, à 1 mm de la cathode pour une décharge de 1 Torr, un courant de 6 mA et une tension aux bornes de 480 Volts.	72
2.18	Comparaison des profils simulés et expérimentaux de H_α en visée longitudinale, pour une pression de 1 Torr et un courant de décharge de 6 mA.	75
2.19	Evolution axiale du profil de H_α enregistré radialement pour une pression de 1 Torr, un courant de 6 mA et une tension aux bornes de la décharge de 480 Volts.	78
2.20	Evolution axiale du profil de H_α enregistré radialement pour une pression de 0.14 Torr, un courant de 3 mA et une tension aux bornes de la décharge de 1850 Volts.	79
2.21	Dépendance axiale de concentration des atomes excités pour une décharge opérant à une pression de 1 Torr, un courant de 6 mA et une tension de 480 Volts. (a) Profil expérimental de $H_{n=3}^*$; (b) Décroissance exponentielle de $H_{n=3}^*$; (c) $H_{n=3}^*$ produits par collision électronique: (c) = (a) - (b); (d) profil axial de l'émission du niveau H_2^* ($d^3\Pi_u$).	80
3.1	Energie des états Stark pour le niveau $n = 2$ de l'hydrogène par rapport à l'énergie du niveau non-perturbé $M_J = n - 1/2 = 3/2$. Le chiffre entre parenthèses représente la valeur de $ M_J $. Sont aussi indiqués les états du calcul simple sans considérer la structure fine, caractérisés par le nombre quantique électrique n_F	91
3.2	Energie des états Stark pour le niveau $n = 6$ de l'hydrogène par rapport à l'énergie du niveau non-perturbé $M_J = n - 1/2 = 11/2$. Sont aussi indiqués les états du calcul simple sans considérer la structure fine, caractérisés par le nombre quantique électrique n_F	92
3.3	Intensité relative des transitions π de la raie H_δ pour des champs électriques de 0 V/cm et de 1200 V/cm. Le déplacement Stark est calculé par rapport à la longueur d'onde dans l'air de la raie.	94
3.4	Intensité relative des transitions π de la raie H_α pour des champs électriques de 0 V/cm et de 1200 V/cm. Le déplacement Stark est calculé par rapport à la longueur d'onde dans l'air de la raie.	95
3.5	Organigramme présentant la procédure d'analyse de l'effet Stark sur H_δ	98
3.6	Profil synthétique de la raie H_δ en polarisation parallèle, pour un champ électrique de 1200 V/cm.	99

- 3.7 Profils expérimental (+) et synthétique (—) de la raie H_δ à une distance de 3 mm de la cathode, pour une pression de 600 mTorr, un courant de 6 mA, et une tension aux bornes de la décharge de 900 V. Le champ électrique est estimé à 1200 V/cm. 100
- 3.8 Profils expérimental (+) et synthétique (—) de la raie H_δ à une distance de 10 mm de la cathode, pour les même conditions de décharge que la figure précédente. Le champ électrique est estimé à 250 V/cm. 101
- 3.9 Profils expérimental (*) et synthétique (—) de la raie H_δ à la lisière de la lueur négative pour deux pressions de gaz. Le courant est de 6 mA . . 103
- 3.10 Profil expérimental (O) de la raie H_δ comparé à quatre profils synthétiques calculés pour différentes valeurs du champ électrique. Le champ a été évalué à 375 V/cm. 105
- 3.11 Profil expérimental de la raie H_α suivant les deux directions de polarisation. Les enregistrements ont été effectués au niveau de la cathode, pour une pression de 0.6 Torr et un courant de 6 mA. Le champ électrique mesuré dans ces conditions a une intensité de 1500 V/cm. 107
- 3.12 Profils de champ électrique dans la chute cathodique pour différentes pressions et un courant de 6 mA. Le chiffre entre parenthèses représente la tension appliquée aux bornes de la décharge. 112
- 4.1 Diagramme vectoriel pour un cas b de Hund. N est le moment angulaire des noyaux, Λ la projection du moment angulaire des électrons sur l'axe internucléaire, et S le spin des électrons. K et J sont les compositions vectorielles de ces différents mouvements de rotation. 119
- 4.2 Intensité corrigée des raies de la branche Q de la transition $d \ ^3\Pi_u(v' = 0) \rightarrow a \ ^3\Sigma_g^+(v'' = 0)$ en fonction de $K'(K' + 1)$ pour différentes positions par rapport à la cathode. Ces enregistrements correspondent à une pression de 1 Torr et un courant de 6 mA. 128
- 4.3 Diagramme d'énergie potentielle du niveau double GK de la molécule d'hydrogène. Cette figure est tirée de Wolniewicz et Dressler [86]. 131
- 4.4 Energie des niveaux rotationnels du $G \ ^1\Sigma_g^+(v = 0)$, en fonction de $K(K + 1)$ 132
- 4.5 Intensités relatives des transitions $G \ ^1\Sigma_g^+(v' = 0) \rightarrow B \ ^1\Sigma_u^+(v'' = 0)$, branche R, corrigées par les forces de raies calculées par Kovács, en fonction du paramètre α 134

- 4.6 Spectre d'émission moléculaire pour la branche R de la transition $G^1\Sigma_g^+(v' = 0) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(v'' = 0)$ 136
- 4.7 Intensité relative des raies rotationnelles de la branche R de la transition $G^1\Sigma_g^+(v' = 0) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(v'' = 0)$ obtenues pour une pression de 0.6 Torr et un courant de décharge de 6 mA. 137
- 4.8 Intensité relative des raies rotationnelles de la branche R de la transition $G^1\Sigma_g^+(v' = 0) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(v'' = 0)$ obtenues pour une pression de 30 Torr et un courant de décharge de 100 mA. 138
- 4.9 Spectre rotationnel de la branche R du premier système négatif de l'azote 140
- 4.10 Représentation schématique de la technique de REMPI à 3+1 photons sur la molécule d'hydrogène. 142
- 4.11 Spectre optogalvanique obtenu par REMPI sur le niveau $v'' = 0$ du fondamental moléculaire. Les différentes raies identifiées sont indiquées sur la figure. Les conditions expérimentales sont: $p = 0.6$ Torr et $I = 6$ mA . 143
- 4.12 Profil axial de la température du gaz dans la région cathodique, pour une pression de 1 Torr et un courant de décharge de 6 mA. La flèche indique la position de la lueur négative. 148
- 4.13 Profil axial de la température du gaz dans la région cathodique, pour une pression de 0.3 Torr et un courant de décharge de 6 mA. La flèche indique la position de la lueur négative. 149
- 4.14 Profil axial de la température du gaz dans la région cathodique, pour une pression de 0.6 Torr, et deux courant de décharge: (*) $I = 6$ mA, (+) $I = 3$ mA. La flèche indique la position de la lueur négative. 150
- 5.1 Schéma de l'interaction à deux photons sur l'atome d'hydrogène dans l'état fondamental. 154
- 5.2 Enregistrements de l'émission de la raie H_α durant le balayage laser, à différentes positions dans la chute cathodique et la lueur négative de la décharge, pour une pression de 2 Torr et un courant de décharge de 10 mA. 155
- 5.3 Profil gaussien de 0.03 Å de largeur à mi-hauteur comparé au profil expérimental de la raie de fluorescence induite par laser pour deux positions dans la décharge: (a) 3 mm de la cathode; (b) 30 mm de la cathode. Les conditions de décharge sont: $p=2$ Torr, $I= 10$ mA. 156
- 5.4 Variation axiale de la concentration des atomes dans l'état fondamental pour différentes pressions de gaz. Le courant de décharge est de 10 mA. . 158

5.5	Comparaison entre la variation axiale de densités des atomes dans l'état fondamental avec celle des atomes excités en $n = 3$ créés par excitation ou ionisation dissociative de H_2 , pour une pression de 1 Torr et un courant de 10 mA.	160
5.6	Taux de dissociation en fonction de la distance par rapport à la cathode, pour une pression de 1 Torr, et un courant de décharge de 10 mA.	161
5.7	Rapport de la concentration d'atomes excités dans l'état $n = 3$ sur celle d'atomes dans le niveau fondamental pour une pression de 1 Torr et un courant de 10 mA.	163
5.8	\mathcal{E}/N en fonction de la distance par rapport à la lueur négative pour différentes pressions de gaz. Le courant de décharge est de 6 mA.	164
5.9	Température du gaz en fonction de la puissance électrique dissipée dans une tranche de plasma, pour trois pressions de gaz.	165
5.10	Densité de courant ionique calculée pour différentes pression de gaz et une densité de courant totale de 0.85 mA/cm^2 , si on ne considère que l'ion H_2^+	168
A.1	Schéma collisionnel de la simulation Monte-Carlo	178
B.1	Intensités relatives des transitions π calculées pour les 4 premières raies de la série de Balmer pour un champ électrique de 500 V/cm	191
B.2	Intensités relatives des transitions π calculées pour les 4 premières raies de la série de Balmer pour un champ électrique de 3000 V/cm	192

Table des matières

Introduction	1
1 Décharges luminescentes	5
1.1 Rappel sur les décharges électriques	6
1.1.1 Classification des décharges	6
1.1.2 Régions d'une décharge luminescente	6
1.1.3 Caractéristiques de la région cathodique de la décharge luminescente	9
Chute cathodique	11
Lueur négative	13
1.1.4 Décharge utilisée dans cette étude	13
1.2 Diagnostic du plasma	18
1.2.1 Emission spontanée du plasma	22
1.2.2 Spectroscopie laser	24
Effet optogalvanique	25
Fluorescence induite par laser	27
1.3 Mécanismes d'élargissement	30
2 Analyse énergétique des atomes excités	33
2.1 Effet Doppler	34
2.2 Résultats expérimentaux et mécanismes de création des atomes excités	35
2.2.1 Atomes de faible et moyenne énergie	41
Pic central	42
Piédestal	43
2.2.2 Atomes très énergétiques: ailes larges	48
Atomes se dirigeant vers la cathode	49
Atomes s'éloignant de la cathode	50
2.3 Evaluation du taux de création des atomes excités	52
2.3.1 Echanges de charge	55

2.3.2	Rétrodiffusion	57
	Flux d'atomes rétrodiffusés	58
	Excitation dans la zone d'interaction avec la surface	62
	Excitation en volume	66
	Résultats de la simulation Monte-Carlo	66
2.3.3	Décroissance spatiale	76
3	Mesure du champ électrique de la chute cathodique	85
3.1	Principe de la méthode	86
3.1.1	L'effet Stark sur les niveaux excités de l'atome d'hydrogène	87
	Energie et fonction d'onde des états	89
	Intensité des transitions dipolaires électriques	90
3.1.2	Méthode d'analyse des raies d'émission	93
3.2	Résultats expérimentaux	97
3.2.1	Précision des mesures	106
	Effet Stark sur la raie H_α	108
	Résolution axiale	110
	Variation radiale du vecteur champ électrique	110
	Incertitude sur la position	111
3.2.2	Profil axial de champ électrique	111
4	Mesure de la température du gaz	115
4.1	Spectre moléculaire et température rotationnelle	116
4.1.1	Energie de niveaux ro-vibrationnels	116
4.1.2	Population des niveaux rotationnels	119
4.1.3	Transition entre deux niveaux électroniques	120
	Règles de sélection	120
	Intensité des raies d'émission	121
	Température rotationnelle	122
4.1.4	Equilibre thermique	123
4.1.5	Particularités de la molécule d'hydrogène	124
4.2	Résultats expérimentaux et interprétation	125
4.2.1	Système Fülcher- α : transition $d\ ^3\Pi_u \rightarrow a\ ^3\Sigma_g^+$	126
4.2.2	Transition $G\ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow B\ ^1\Sigma_u^+$	129
4.2.3	Valeurs absolues des températures	135
	Décharge $H_2 + 2\% N_2$	135

Introduction

Ce travail concerne l'étude de la région cathodique d'une décharge luminescente d'hydrogène à courant continu. Cette étude s'inscrit dans le cadre général des travaux concernant les interactions plasma-surface, notamment afin de comprendre et d'optimiser les décharges électriques dans les mélanges $H_2 - CH_4$ utilisées pour la cémentation des aciers et les dépôts de carbone dur. Nous avons porté notre attention sur la chute cathodique et la lueur négative de la décharge, afin de pouvoir fournir les caractéristiques fondamentales du milieu plasma en vue de la modélisation numérique de cette région fortement inhomogène de la décharge. Puisque les cinétiques électronique et ionique, de même que l'énergie électrique dissipée dans la décharge sont déterminées par les propriétés de la gaine cathodique, il apparaît important de mesurer ces diverses grandeurs.

Le premier chapitre présente les caractéristiques principales de la décharge anormale, en précisant les conditions de fonctionnement ainsi que les caractéristiques des différents montages expérimentaux utilisés. L'étude expérimentale de la région cathodique a été effectuée principalement par spectroscopie d'émission à haute résolution, et par spectroscopie laser multiphotonique (fluorescence induite par laser, et effet optogalvanique).

Le chapitre 2 présente une analyse de l'élargissement Doppler des profils d'émission des raies atomiques (notamment la série de Balmer), qui met en évidence une concentration importante d'atomes très énergétiques dans la décharge (jusqu'à 1 keV). Ces atomes ont été, jusqu'à ces dernières d'années, complètement négligés dans la cinétique de la gaine cathodique. Il apparaît maintenant qu'une proportion importante du dépôt d'énergie sous forme d'excitation rotationnelle et vibrationnelle de la molécule, et plus particulièrement dans la région où la densité électronique est faible, se fait à partir des atomes d'hydrogène. Le nombre particulièrement élevé d'atomes excités rapides dans les décharges d'hydrogène nécessite une étude approfondie de leurs mécanismes de création.

L'énergie cinétique de ces atomes, à caractère fortement anisotrope, est analysée à partir de profils de la raie H_α enregistrés selon deux axes privilégiés de la décharge. L'émission perpendiculaire à l'axe de la décharge permet, grâce à une résolution spatiale de 0.5 mm, de caractériser l'évolution axiale de ces atomes (concentration et énergie) en fonction de la distance par rapport à la cathode. La lumière émise parallèlement à l'axe met en évidence la présence d'atomes se déplaçant vers la cathode, ainsi qu'une concentration importante d'atomes s'éloignant de l'électrode. L'énergie cinétique de ces atomes est expliquée principalement en considérant des réactions impliquant les ions accélérés dans le champ électrique de la chute cathodique. Les deux mécanismes de création prépondérants sont les collisions d'échange de charge en phase gazeuse, produisant des atomes se dirigeant vers la cathode, et la rétrodiffusion, après neutralisation, des ions bombardant la surface cathodique et produisant des atomes s'éloignant de la cathode. L'objectif de cette étude est d'obtenir une analyse qualitative et quantitative des processus de création d'atomes faisant intervenir les ions, en fonction des paramètres de la décharge. Les résultats expérimentaux sont confrontés à une simulation Monte-Carlo (mise au point en collaboration avec G. Gousset) concernant les mécanismes de création des atomes excités ainsi que leur distribution énergétique. Cette simulation numérique constitue le point de départ d'une étude plus exhaustive qui sera poursuivie ultérieurement.

Le champ électrique de la chute cathodique est un des paramètres fondamentaux du fonctionnement d'une décharge luminescente. La connaissance du paramètre \mathcal{E}/N^1 permet en général de déduire les caractéristiques ioniques de la chute cathodique. Cette région étant fortement inhomogène, il est alors nécessaire de connaître avec précision le profil de champ électrique dans la gaine. Il constitue une donnée fondamentale de toute modélisation réaliste dans cette région de la décharge.

Une méthode originale pour mesurer le champ électrique de la chute cathodique d'une décharge d'hydrogène a été développée, basée sur l'élargissement Stark des raies d'émission atomique. Cette étude est rendue possible grâce à la connaissance de la distribution des vitesses des atomes excités. Le chapitre 3 est consacré à la description de cette nouvelle technique de mesure, qui permet de déterminer des champs électriques d'intensité comprise entre quelques dizaines de V/cm à quelques kV/cm, avec une bonne précision. La méthode consiste à comparer un profil synthétique de la raie H_δ , avec le profil expérimental pour en déduire la valeur du champ électrique. Le profil synthétique

¹Rapport du champ électrique sur la densité de neutres

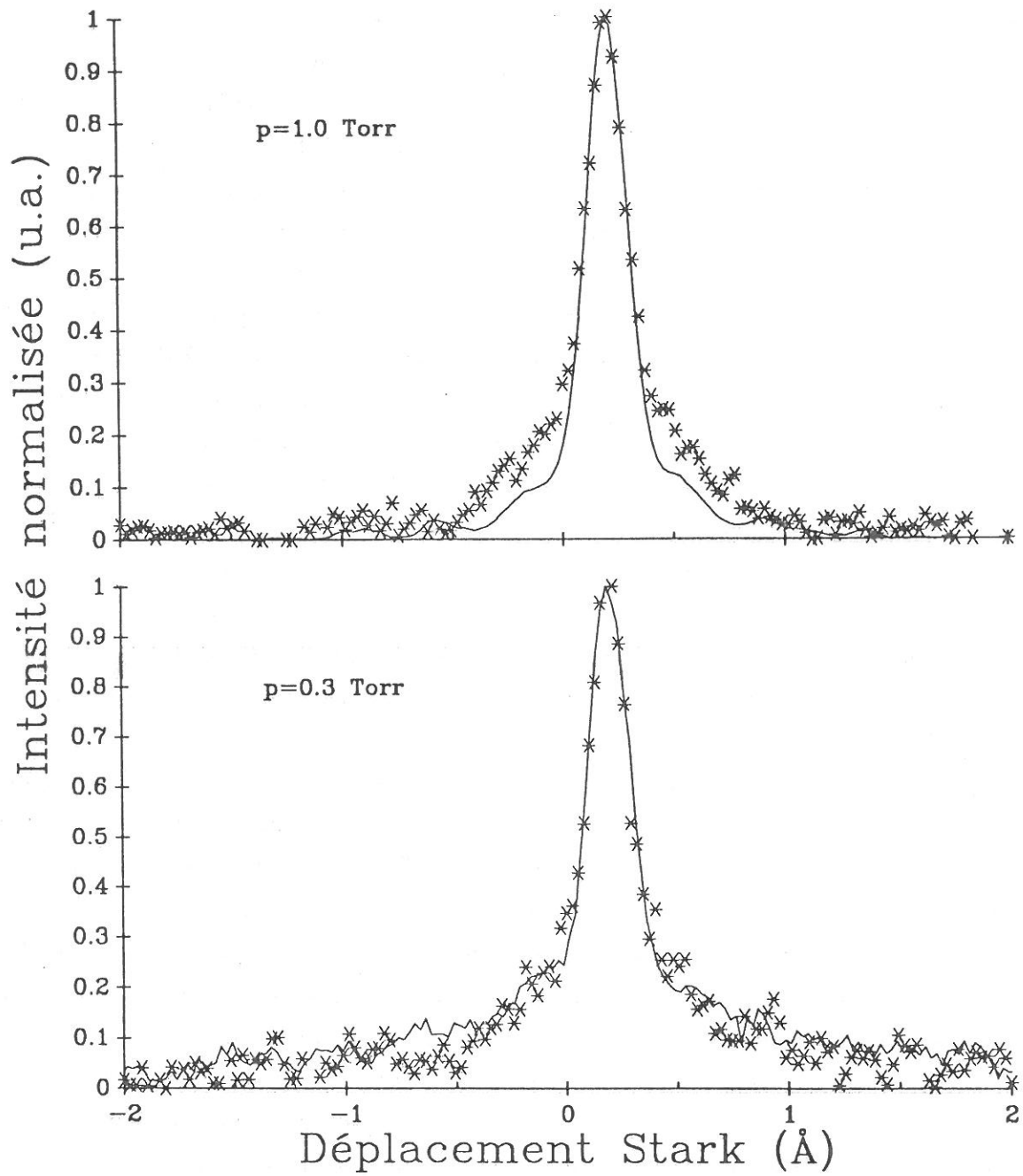


Figure 3.9: Profils expérimental (*) et synthétique (—) de la raie H_δ à la lisière de la lueur négative pour deux pressions de gaz. Le courant est de 6 mA.

le pic central de la raie a été amplifié afin de bien montrer les différences de largeur qu'engendre une faible variation du champ dans le calcul des spectres synthétiques. Notons que pour cette condition, nous avons évalué le champ électrique à 375 V/cm. La précision des mesures, reliée à la détermination même du champ, se situe à l'intérieur d'un intervalle de 50 V/cm. Par contre, il faut bien se rendre compte qu'il existe aussi une incertitude liée au fait que nous avons une résolution spatiale limitée de 0.5 mm. Ainsi, les champs que nous évaluons sont une moyenne sur la tranche observée. De plus, les différentes hypothèses que nous avons effectuées peuvent engendrer une erreur supplémentaire sur le calcul du profil théorique de la raie, et par le fait même sur la détermination du champ électrique. Pour ces différentes raisons, nous estimons une précision de ± 50 V/cm sur les valeurs mesurées. Notons que ceci peut représenter une erreur relative très importante pour une faible valeur de champ, c'est à dire proche de la valeur négative. Nous discuterons plus explicitement des différentes causes d'erreur à la prochaine section. Néanmoins, comme nous le verrons par la suite, l'intégrale du profil axial du champ que nous déduisons expérimentalement est équivalente, à quelques pour cent près, à la tension appliquée aux bornes de la décharge. Ce résultat confirme les valeurs absolues du champ que nous mesurons à l'aide de cette technique.

Cette méthode de diagnostic présente une limite pour les forts champs électriques. En effet, le fait de négliger l'effet Stark sur la raie H_α , nous a grandement simplifié l'analyse des spectres. Cependant, pour des champs de l'ordre de ~ 1500 V/cm, cette hypothèse n'est plus valide. Pour palier à cette insuffisance, nous pouvons néanmoins utiliser des enregistrements de H_α en lumière polarisée perpendiculairement au champ électrique. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'effet Stark est moins important sur les transitions σ . De cette façon, l'effet Doppler, qui pour sa part ne dépend pas de la polarisation de la lumière, reste le phénomène d'élargissement prépondérant de H_α . La figure 3.11 montre le profil expérimental de la raie H_α où nous avons sélectionné la lumière polarisée selon les deux directions. Ces enregistrements ont été effectués dans une région où l'intensité du champ électrique est de 1500 V/cm. Quoique la différence entre ces deux spectres ne soit pas très importante, elle permet de mieux rendre compte de l'effet Doppler intervenant sur les raies. Nous pouvons ainsi étendre la gamme de champs mesurables jusqu'à ~ 2000 V/cm. Notons qu'au delà de cette limite, il serait nécessaire d'effectuer un traitement complet, c'est-à-dire de retirer d'abord l'effet Stark de la raie H_α afin d'en tirer l'élargissement Doppler, avant de calculer les spectres synthétiques. Ce calcul auto-cohérent est laborieux, et nous montrerons par la suite qu'il est inutile, sauf éventuellement dans un gamme d'intensité bien limitée, soit de 2

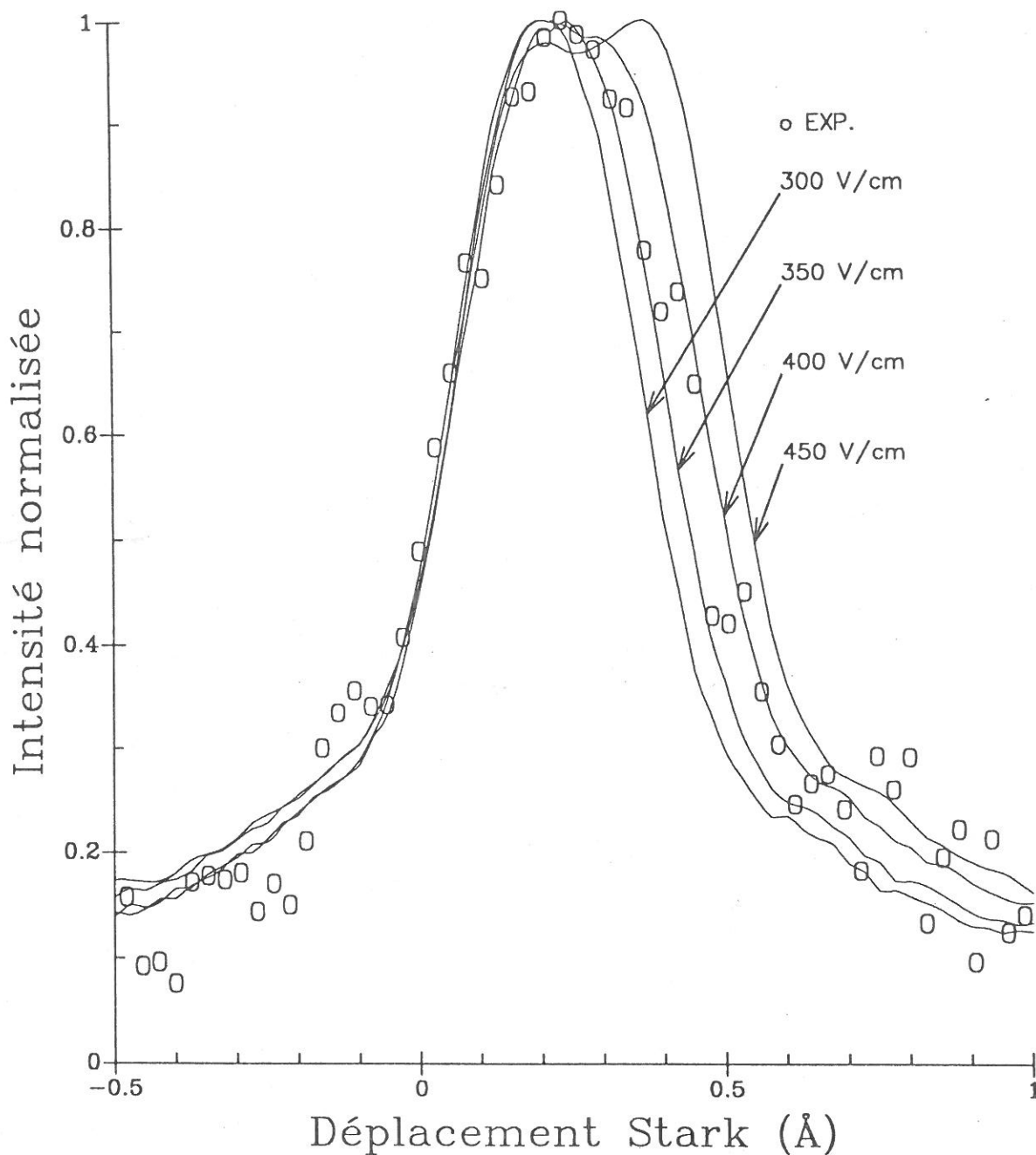


Figure 3.10: Profil expérimental (O) de la raie H_δ comparé à quatre profils synthétiques calculés pour différentes valeurs du champ électrique. Le champ a été évalué à 375 V/cm.

à 3 kV/cm.

De la même façon, pour de très faibles champs, de l'ordre de ~ 50 V/cm, la structure fine de H_α devient une cause appréciable d'élargissement. Encore une fois, il nous est possible de soustraire cette contribution de l'effet Doppler de la raie par un calcul plus complet. Cependant, on ne peut espérer obtenir une meilleure détermination du champ, la raie H_δ devenant très sensible à la fonction de distribution en vitesse des atomes. L'effet Stark étant du même ordre de grandeur que la largeur Doppler du pic central, la détermination du champ électrique ne peut être qu'entachée d'une erreur relativement importante.

La technique de mesure que nous présentons s'applique donc aux champs électriques compris entre 2000 V/cm et 50 V/cm. En général, elle couvre la gamme de champs existant dans la chute cathodique des décharges lumineuses à relativement faible pression. Il faut cependant noter qu'au delà de ~ 3000 V/cm, la contribution Doppler au profil de H_δ devient négligeable devant l'élargissement Stark. Il n'est alors plus nécessaire de déconvoluer les différents processus d'élargissement afin de déterminer le champ électrique avec une bonne précision. De plus, un calcul d'effet Stark linéaire, sans considérer la structure fine des niveaux, est alors suffisant. Une telle détermination, postérieure à cette étude, a été effectuée dans une décharge d'hydrogène obstruée, où les champs électriques varient entre 3 et 6 kV/cm [76].

3.2.1 Précision des mesures

La précision des mesures que nous effectuons repose sur plusieurs hypothèses de même que sur les limites que nous imposent les mesures expérimentales. La première concerne l'effet Doppler des raies H_α et H_δ . Le bon accord expérience - théorie nous a permis de conclure que la fonction de distribution de vitesse attribuée à $H_{n=6}^*$ à partir de celle de $H_{n=3}^*$, est suffisamment exacte. Examinons maintenant les autres causes d'erreur.

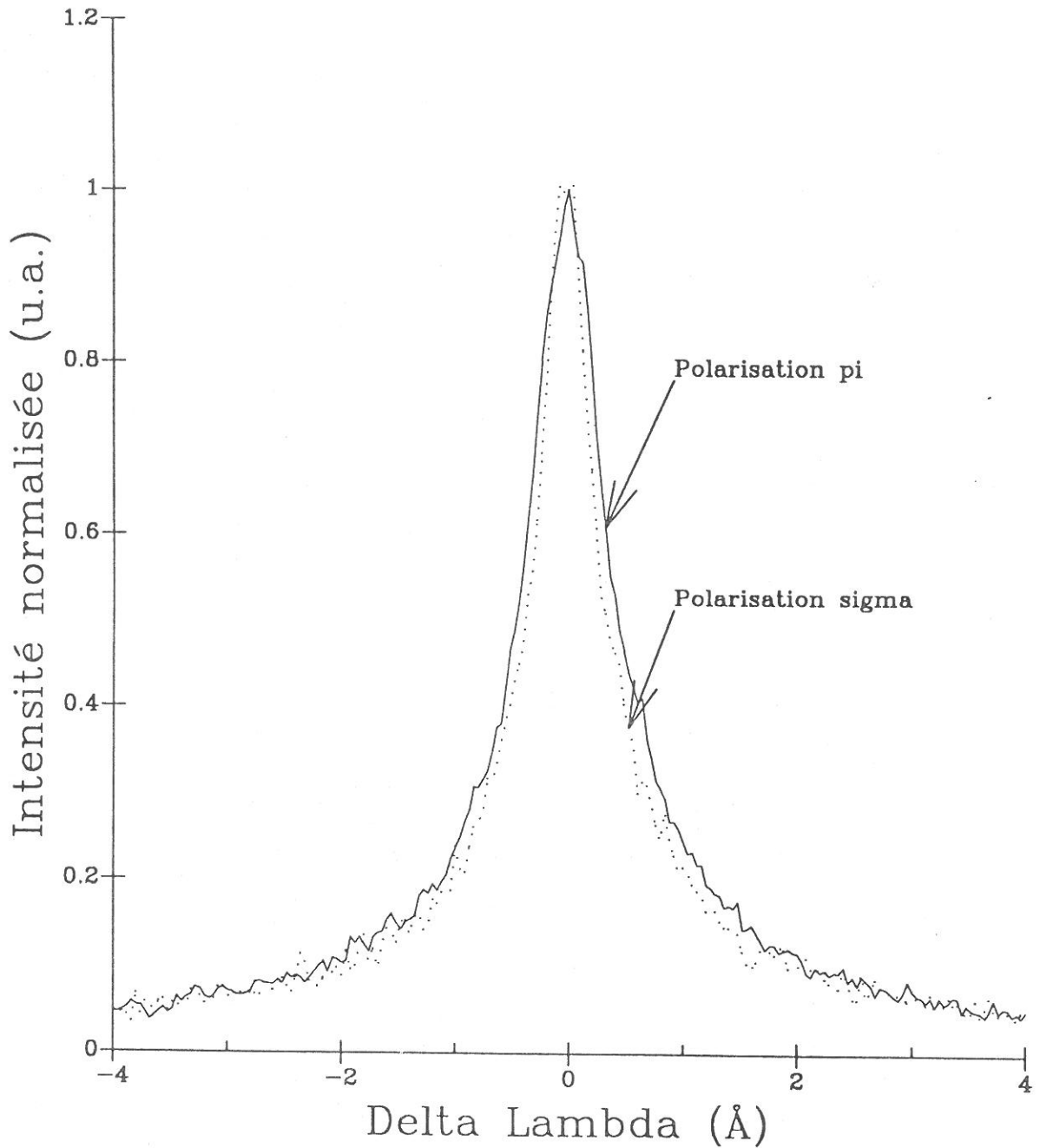


Figure 3.11: Profil expérimental de la raie H_{α} suivant les deux directions de polarisation. Les enregistrements ont été effectués au niveau de la cathode, pour une pression de 0.6 Torr et un courant de 6 mA. Le champ électrique mesuré dans ces conditions a une intensité de 1500 V/cm.

Effet Stark sur la raie H_α

Une des hypothèses les plus importantes que nous avons effectuées dans le traitement des raies expérimentales, consiste à négliger l'effet Stark sur la raie H_α . Nous verrons dans cette section que l'erreur introduite par cette approximation est négligeable pour l'évaluation du champ électrique, tant que celui-ci ne dépasse pas ~ 2 kV/cm.

Le fait de négliger l'élargissement Stark sur H_α , conduit à attribuer toute la largeur de la raie à l'effet Doppler. Ainsi, nous surestimons ce dernier. Notons cependant qu'afin d'obtenir le spectre synthétique que nous comparerons à l'expérience, nous effectuons la convolution de cet élargissement Doppler avec le "peigne" Stark de la raie H_δ . Cependant, pour des champs assez intenses, où cette erreur pourrait s'avérer importante, l'effet Stark sur les transitions π de H_δ est beaucoup plus grand que l'élargissement Doppler. La procédure de convolution, qui est un processus non-linéaire, réduit toujours l'effet de la plus faible contribution. Ainsi, tant que l'effet Stark sur H_α ne devient pas du même ordre de grandeur que l'effet Doppler, conduisant ainsi à une erreur importante sur l'évaluation de ce dernier, il peut être négligé.

Afin d'estimer l'erreur introduite par une telle hypothèse, nous avons effectué une analyse auto-cohérente complète de la détermination du champ électrique. Nous retirons d'abord l'effet Stark évalué pour une valeur approchée du champ de H_α , avant de calculer le profil synthétique. La comparaison avec les raies expérimentales détermine alors une nouvelle valeur de champ que nous réinjectons dans la procédure d'analyse. L'intensité du champ est déterminée lorsque nous obtenons une convergence des résultats. Comparons les caractéristiques des raies expérimentales et théoriques que nous obtenons dans deux cas précis, soit pour les conditions expérimentales des spectres que nous avons présentés sur les figures 3.7 et 3.8.

Pour les champs intenses, l'effet Stark de H_δ est très important. Le profil expérimental de la raie présente deux maxima. Notons que la séparation entre les deux pics (que nous noterons $\Delta\lambda_p$) est surtout influencée par le déplacement Stark, tandis que la largeur à la mi-hauteur de la raie synthétique (FWHM) dépend aussi de l'élargissement Doppler considéré. Les ailes très larges dépendent principalement de l'effet Doppler, mais le fait de négliger ou non l'effet Stark sur H_α , n'influencera pas cette région du profil de raie. Les caractéristiques des différents profils de H_δ sont

	d=3 mm			d=10 mm	
	\mathcal{E} (V/cm)	FWHM(\AA)	$\Delta\lambda_p$ (\AA)	\mathcal{E} (V/cm)	FWHM(\AA)
Expérimental		1.12	0.65		0.32
(a)	1100	1.14	0.55	200	0.305
	1200	1.19	0.60	250	0.33
	1300	1.25	0.65	300	0.37
(b)	1200	1.07	0.65	250	0.32

Tableau 3.2: Caractéristiques des profils de H_δ calculés pour différentes intensités de champ électrique suivant deux procédures de calcul: (a) Analyse simplifiée: effet Stark et structure fine négligée sur H_α (b) Analyse auto-cohérente complète: H_α déconvoluée de l'effet Stark.

présentés dans le tableau 3.2. Ainsi, on remarque que si l'on fait varier la valeur du champ électrique utilisée dans la procédure dite "simplifiée", on modifie à la fois la largeur à la mi-hauteur de la raie et l'écart entre les maxima. Une trop faible valeur de champ améliore la largeur à mi-hauteur de la raie, mais augmente l'erreur commise sur l'écart entre les pics, et inversement. Le meilleur fit avec la raie expérimentale, est évidemment un compromis entre ces deux valeurs. Remarquons cependant que l'analyse complète présente un meilleur accord théorie-expérience, mais que l'intensité du champ électrique déterminée par cette dernière est la même que celle que nous avons trouvée, à l'intérieur des ± 50 V/cm d'incertitude.

Pour les faibles champs, l'effet Stark sur H_α est très faible (pour $\mathcal{E} = 250$ V/cm, la séparation des composantes est de l'ordre de ~ 0.05 \AA) en comparaison avec la structure fine de la raie (~ 0.14 \AA). Par contre, ces deux effets demeurent négligeables devant l'élargissement Doppler. L'erreur relative sur cet élargissement est assez faible, et par le fait même, l'évaluation du champ électrique est relativement exacte. Les caractéristiques des raies sont également présentées sur le tableau 3.2. Encore une fois, une analyse auto-cohérente complète fournit la même valeur de champ électrique. Remarquons cependant que les raies ne présentent cette fois, qu'un seul pic, les composantes Stark n'étant plus résolues.

Une analyse complète, en déconvoluant l'effet Stark et la structure fine de la raie H_{α} , est une technique plus sophistiquée qui ne serait nécessaire qu'aux champs compris entre 2000 et 3000 V/cm, c'est-à-dire lorsque l'élargissement Stark devient du même ordre de grandeur que l'effet Doppler pour la raie H_{α} , sans pour autant être beaucoup plus grand que l'effet Doppler sur la raie H_{δ} . Pour des champs très faibles ($\mathcal{E} < 50$ V/cm), lorsque la structure fine de la raie devient un mécanisme d'élargissement non négligeable, il suffit de retirer d'abord cette contribution de la raie H_{α} . Pour les conditions de décharge que nous avons étudiées, cette méthode n'était donc pas nécessaire.

Résolution axiale

Comme nous l'avons mentionné à la section 1.2, la résolution spatiale des spectres enregistrés perpendiculairement à l'axe de la décharge est de l'ordre de 0.5 mm. Les mesures de champ électrique que nous effectuons sont évidemment une moyenne sur cette tranche de plasma. Cependant, comme il existe un fort gradient de champ dans la chute cathodique, les spectres expérimentaux sont alors la superposition de différentes contributions correspondant chacune à une intensité de champ électrique et ayant ainsi un élargissement Stark différent. Comme nous le verrons plus tard, dans les conditions expérimentales de la présente étude, les gradients de champ varient avec la pression du gaz. Ceux-ci peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de ~ 1500 V/cm². Dans les 0.5 mm de résolution spatiale, ceci correspond à une variation du champ de 75 V/cm. L'erreur de ± 50 V/cm que nous avons posée est une erreur sur la valeur moyenne du champ, mais elle comprend entièrement le gradient de champ compris dans la tranche d'observation.

Variation radiale du vecteur champ électrique

Le principe même de la méthode nous permet de mesurer la composante axiale du champ électrique⁴. Ainsi s'il existe une composante radiale non négligeable, nous ne mesurons plus la valeur absolue du champ, mais l'intensité de sa composante suivant l'axe de la décharge. Afin de limiter la surface émissive de la cathode, rappelons que nous

⁴Nous analysons la lumière polarisée parallèlement à l'axe de la décharge, en supposant qu'elle représente les transitions $\Delta M_J = 0$, ce qui implique que le champ électrique soit parallèle à l'axe de la décharge.

avons couvert l'arrière ainsi que les côtés de celle-ci d'un diélectrique. De plus, les conditions de décharge dans lesquelles nous nous trouvons (densité de courant de l'ordre de 1 mA/cm^2) font en sorte que nous sommes en présence d'une décharge anormale. Dans ces conditions, comme l'ont montré Dérouard *et al* [77], la décharge peut être considérée unidimensionnelle, contrairement aux décharges luminescentes normales. Le champ est donc bien dirigé selon l'axe, et les intensités que nous déterminons représentent la valeur absolue du champ présent dans la chute cathodique.

Cependant, la lumière que nous enregistrons provient d'atomes émetteurs situés aussi bien sur l'axe que sur les bords du plasma. Encore une fois, les mesures représentent une moyenne sur la ligne de visée. Mentionnons cependant que l'observation de l'émission induite par le plasma montre clairement que celui-ci est un cylindre bien défini ayant pour base la cathode. L'émission des atomes hors de la décharge (i.e. dans une région de champ nul), ce qui pourrait grandement affecter la mesure du champ électrique, est négligeable.

Incertitude sur la position

Mentionnons pour clore cette discussion, qu'il existe une incertitude sur la position à laquelle on effectue la mesure. Ceci est principalement dû à un éventuel défaut de parallélisme entre la surface de la cathode et l'axe optique, de même qu'à la difficulté de déterminer la position de la cathode avec une très grande précision. Ainsi les résultats concernant les profils axiaux de champ électrique que nous présentons à la prochaine section, comportent une incertitude relative à la distance par rapport à la cathode, de $\pm 0.25 \text{ mm}$.

3.2.2 Profil axial de champ électrique

En faisant varier la position de l'axe optique, nous pouvons obtenir le profil de champ électrique dans la chute cathodique. La figure 3.12 présente les résultats obtenus pour différentes pressions et un courant de décharge de 6 mA .

Pour les pressions plus élevées, on remarque que le profil de champ électrique est

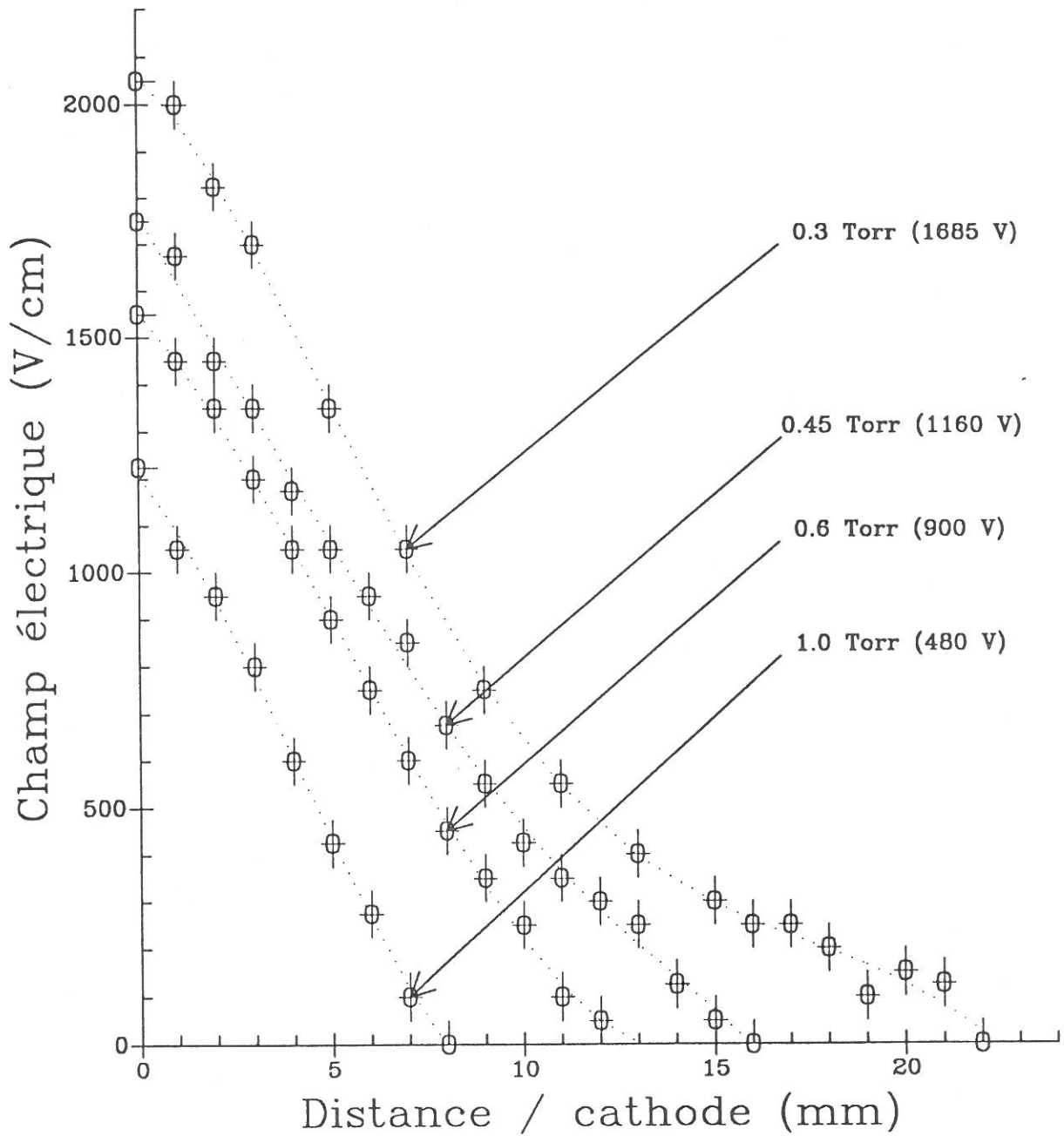


Figure 3.12: Profils de champ électrique dans la chute cathodique pour différentes pressions et un courant de 6 mA. Le chiffre entre parenthèses représente la tension appliquée aux bornes de la décharge.

Pression (Torr)	Tension appliquée (Volts)	Intégrale du champ (Volts)	% d'erreur
0.3	1685	1712	1.6
0.45	1160	1209	4.0
0.6	900	927	3.0
1.0	480	483	0.6

Tableau 3.3: Intégrale du profil axial de champ électrique et comparaison avec la tension appliquée aux bornes de la décharge. Les conditions expérimentales correspondent à celles de la figure 3.12.

linéaire sur la majeure partie de la chute cathodique, excepté aux deux extrémités de cette région. Par contre, lorsque l'on diminue la pression, il apparaît clairement une non-linéarité du champ électrique au voisinage de la lueur négative. Cet effet a déjà été observé, du moins qualitativement par Warren [6], et ce dans plusieurs gaz. Dans le corps de la chute cathodique, on observe cependant que le gradient de champ électrique varie peu avec la pression. Comme le montre cette figure, il est de l'ordre de 1500 V/cm^2 . Ces variations de champ électrique seront corrélées à celles de la température du gaz fournissant ainsi le rapport \mathcal{E}/N . Ce traitement fera l'objet du chapitre 5.

Concluons en étudiant l'intégrale des profils de champ sur toute la région couverte par la chute cathodique. Le tableau 3.3 présente les résultats d'un tel calcul pour les différentes conditions de décharge des spectres de la figure 3.12.

On remarque que pour toutes les conditions de décharge étudiées, nous retrouvons la tension appliquée aux bornes de la décharge, à moins de 5 % d'écart. Ce résultat confirme la précision des mesures effectuées, et montre que la nouvelle méthode que nous avons proposée afin de mesurer le champ électrique est efficace dans la gamme de champs présents dans notre décharge. Cette technique est particulièrement avantageuse car elle ne nécessite pas d'équipement dispendieux, tels un laser à colorant ou encore un canon à électrons. Elle est néanmoins précise pour des champs inférieurs à 2 kV/cm et est facilement transposable à différents types de décharges. Ainsi, des mesures du champ électrique dans une décharge RF de type diode, résolues en temps, ont été entreprises en utilisant cette technique. Les résultats préliminaires confirment encore une fois l'efficacité d'une telle méthode [78].

Chapitre 4

Mesure de la température du gaz

La compréhension des mécanismes importants se produisant dans les décharges lumineuses implique nécessairement la connaissance du profil de la température cinétique du gaz. En effet, de nombreux taux de réaction en phase gazeuse dépendent fortement de la température. De plus, ce paramètre intervient dans le calcul des concentrations de particules, et il nous est indispensable afin de calculer le rapport \mathcal{E}/N gouvernant les principaux mécanismes de la chute cathodique.

Une des techniques spectroscopiques les plus couramment employées dans les décharges lumineuses pour déterminer la température du gaz consiste à mesurer la température rotationnelle d'un niveau excité de la molécule. Dans des décharges à basse pression, et particulièrement pour l'hydrogène, il convient cependant de faire très attention à la signification physique de cette température rotationnelle.

Ce chapitre est consacré à la détermination de la température cinétique du gaz dans la région cathodique de notre décharge. Pour ce faire, nous avons étudié le spectre rotationnel de différents niveaux excités de H_2 . La grande différence d'énergie entre les niveaux rotationnels, ainsi que leur courte durée de vie radiative, font en sorte que la majorité des états excités ne présentent pas une distribution de population en équilibre avec la température du gaz. On montre cependant que la transition $G^1\Sigma_g^+(v' = 0) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(v'' = 0)$ nous permet de déterminer la température du gaz dans les décharges lumineuses même à basse pression (de l'ordre du Torr). Afin de s'assurer que cette température rotationnelle correspond bien à celle du gaz, nous comparons

les valeurs obtenues avec la température rotationnelle du niveau fondamental de H_2 , mesurée par excitation laser multiphotonique dans la chute cathodique de la décharge. De plus, en ajoutant un faible pourcentage d'azote à l'hydrogène, il est alors possible de confronter nos résultats avec ceux obtenus en étudiant le spectre rotationnel du premier système négatif de l'azote qui, comme on le sait, permet une bonne détermination de la température du gaz dans la lueur négative des décharges électriques.

Enfin, nous présentons les profils de température dans la chute cathodique et la lueur négative pour différentes conditions de décharge, température déterminée à l'aide des intensités relatives des raies de la transition $G \ ^1\Sigma_g^+(v' = 0) \rightarrow B \ ^1\Sigma_u^+(v'' = 0)$.

4.1 Spectre moléculaire et température rotationnelle

Afin de déterminer la température rotationnelle à partir des intensités relatives des transitions électroniques, il faut d'abord connaître l'énergie des différents niveaux rotationnels, leur distribution de population, ainsi que les probabilités de transition entre les différents niveaux électroniques de la molécule. Nous rappelons, dans un premier temps, les caractéristiques des spectres ro-vibrationnelles d'une molécule diatomique, en se penchant sur le cas particulier de l'hydrogène. Les notions explicitées dans cette section sont tirées principalement de Herzberg [79].

4.1.1 Energie de niveaux ro-vibrationnels

L'énergie totale d'une molécule diatomique peut s'exprimer de la façon suivante:

$$E = T_e + G + F \quad (4.1)$$

où T_e est l'énergie électronique, G celle de vibration des noyaux et F est l'énergie de rotation. On peut expliciter les différents termes de cette équation. Ainsi, si v est le nombre quantique de vibration, on écrit

$$G(v) = w_e(v + 1/2) - w_e x_e (v + 1/2)^2 + w_e y_e (v + 1/2)^3 + \dots \quad (4.2)$$

Le premier terme représente la vibration harmonique des deux noyaux autour de la position d'équilibre, et les termes d'ordre supérieur sont les corrections anharmoniques du mouvement. Ils sont introduits afin que le potentiel d'interaction entre les deux noyaux s'annule si ceux-ci sont séparés. w_e , $w_e x_e$ et $w_e y_e$ sont des constantes spécifiques à chaque niveau électronique de la molécule.

Si dans un premier temps on ne tient pas compte du spin de l'électron, l'énergie de rotation s'exprime comme:

$$F(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots \quad (4.3)$$

où J est le nombre quantique de rotation représentant le moment angulaire totale de la molécule. B_v et D_v sont des constantes du mouvement, la première étant dénommée *constante rotationnelle*. Le premier terme représente l'énergie d'un rotateur rigide, et le deuxième est obtenu si on tient compte de la force centrifuge qui apparaît lors du mouvement rotatoire. De façon générale, ce dernier peut être négligé pour la majorité des niveaux électroniques, sauf aux fortes valeurs de J .

Si on considère l'interaction rotation-vibration (c'est-à-dire pour une distance internucléaire variant lors de la rotation des noyaux), chacune des constantes s'exprime comme:

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha_e (v + 1/2) \\ \text{et} \quad D_v &= D_e + \beta_e (v + 1/2) \end{aligned} \quad (4.4)$$

où B_e et D_e sont les constantes calculées pour une distance internucléaire à l'équilibre, et α_e et β_e sont les corrections dues à la variation de cette distance lors de la vibration des noyaux. Nous avons cependant $\alpha_e \ll B_e$ et $\beta_e \ll D_e$, ce qui implique que ces deuxièmes termes ne seront importants que pour les vibrations élevées. La description

que nous venons d'effectuer considère les noyaux comme des masses ponctuelles. Le moment d'inertie de la molécule est alors perpendiculaire à l'axe internucléaire. Cette description est connue sous le nom de "rotateur vibrant".

Si, dans un deuxième temps, on tient compte des électrons gravitant autour des noyaux, il existe un moment d'inertie supplémentaire, qui, dû à la faible masse des électrons, sera petit devant celui du noyau. Dans une description de toupie symétrique ou "symetric top", le moment d'inertie des électrons peut se décomposer selon les deux directions privilégiées du système. Seule la composante selon l'axe joignant les deux noyaux, caractérisée par Λ , apporte une correction à l'énergie de rotation. On peut alors récrire l'équation 4.3 de la façon suivante:

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) + (A - B_v)\Lambda^2 - D_v J^2(J + 1)^2 \quad (4.5)$$

où A est la constante de rotation des électrons, analogue à B_v pour les noyaux. Notons que si $\Lambda \neq 0$, les niveaux sont dégénérés suivant le signe de Λ (Λ -doubling).

En tenant compte du spin des électrons, les différents mouvements de rotation peuvent se coupler de diverses manières. Ce sont les différents cas de Hund. Les cas a et b sont ceux que l'on retrouve le plus fréquemment, mais pour les molécules légères telles H_2 et He_2 , il existe aussi un bon nombre d'états qui sont représentés par un couplage de type d , ou encore par un couplage intermédiaire entre deux de ces cas limites. Nous n'avons pas l'intention de décrire chacun de ces cas en détails, mais mentionnons tout de même certaines caractéristiques importantes.

Les différents états que nous étudierons par la suite sont presque tous de type b . La figure 4.1 montre le couplage des différents moments angulaires pour un cas b de Hund. Le moment angulaire des noyaux est représenté par le vecteur N , et J est alors le moment angulaire total.

Pour la molécule d'hydrogène, le spin total des électrons peut valoir 0 ou 1 (ceci est le résultat de l'addition de deux spins 1/2). Si $S = 0$ (c'est-à-dire pour les états singulets), le couplage de type b est identique à la toupie symétrique que nous avons décrite ci-dessus.

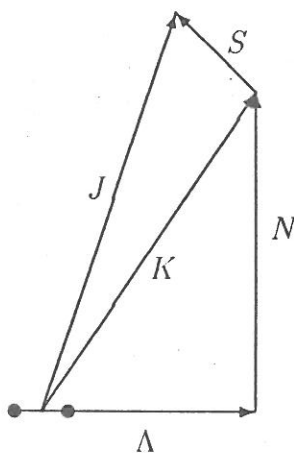


Figure 4.1: Diagramme vectoriel pour un cas b de Hund. N est le moment angulaire des noyaux, Λ la projection du moment angulaire des électrons sur l'axe internucléaire, et S le spin des électrons. K et J sont les compositions vectorielles de ces différents mouvements de rotation.

Le spin n'étant pas couplé à l'axe internucléaire, comme le montre la figure 4.1, l'écart d'énergie entre les différents états d'un multiplet est faible, et on peut le négliger. Une description de toupie symétrique est alors adéquate. Il convient cependant d'utiliser le nombre quantique K dans l'expression de l'énergie de rotation de la molécule, ce dernier représentant le moment angulaire total si on néglige le spin des électrons.

4.1.2 Population des niveaux rotationnels

Les différents niveaux rotationnels d'une même vibration sont caractérisés par le nombre quantique J (ou K pour un niveau électronique de type b). Chacun de ces sous-niveaux est dégénéré, et a un poids statistique égal à $2J + 1$ (ou $2K + 1$). A ceci, il faut ajouter une dégénérescence supplémentaire due au spin nucléaire. Pour la molécule d'hydrogène, le spin nucléaire total, T , vaut 0 ou 1¹. On doit alors considérer, pour chacun des niveaux, un poids statistique équivalent à $2T + 1$. Ceci se traduit sur les spectres par une alternance d'intensité des raies rotationnelles d'une même branche. On a longtemps cru que ce phénomène était dû à la présence de deux sortes d'hydrogène.

¹L'atome d'hydrogène suit une statistique de Fermi, chacun des noyaux a donc un spin égal à 1/2 [79].

Ainsi la nomenclature d'ortho-hydrogène ($T = 1$, niveaux antisymétriques) et de para-hydrogène ($T = 0$, niveaux symétriques) a été conservée.

4.1.3 Transition entre deux niveaux électroniques

Les transitions entre différents niveaux électroniques d'une molécule diatomique s'effectuent en accord avec le principe de Franck et Condon. Les règles de sélection apparaissent lorsqu'on calcule les éléments de matrice du moment dipolaire électrique entre les deux états. Ainsi, elles seront différentes selon le type de couplage représentant chacun des niveaux de la transition. Il existe cependant des règles communes aux divers types de transitions.

Règles de sélection

Nous avons donc les règles de sélection générales suivantes:

- $\Delta J = 0, \pm 1$ avec cependant la transition $J' = 0 \rightarrow J'' = 0$ interdite².

Selon la convention, $\Delta J = J' - J'' = 1, 0, -1$ correspond aux branches R, Q et P respectivement.

- $+ \leftrightarrow -$, exprimant que seuls les niveaux de parité opposée peuvent se combiner.

Pour les molécules homonucléaires, nous avons la règle supplémentaire:

- Les transitions permises s'effectuent entre deux niveaux de même symétrie, c'est-à-dire $a \leftrightarrow a$ ou $s \leftrightarrow s$. Ces deux dernières conditions imposent des transitions entre états g et u ($g \leftrightarrow u$).

Si les deux états intervenant dans la transition sont considérés de type b , nous avons de plus les règles de sélection suivantes:

²Nous adopterons la notation suivante: ' représente le niveau supérieur de la transition, et '' désigne le niveau inférieur.

- $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$
- $\Delta S = 0$, c'est-à-dire que les transitions singulets-triplets sont interdites
- $\Delta K = 0, \pm 1$ avec la restriction $\Delta K \neq 0$ pour une transition $\Sigma - \Sigma$, ce qui implique l'inexistence d'une branche Q pour ces transitions. Cette caractéristique sera importante comme nous le verrons par la suite.

Intensité des raies d'émission

L'intensité d'une raie d'émission dépend de la fréquence de la transition, ν_{nm} , ainsi que du nombre de particules dans l'état initial, N_n , soit:

$$I_{emi}^{n \rightarrow m} \propto N_n h \nu_{nm} \mathcal{P}_{nm} \quad (4.6)$$

où \mathcal{P}_{nm} est la probabilité de transition, et h la constante de Planck. Afin de déterminer les intensités relatives des raies d'une même branche, il faut donc connaître la population relative des niveaux rotationnels. Si on suppose un équilibre thermique de Boltzmann³, le nombre de particules ayant une énergie E à $E + dE$ est donné par la relation:

$$dN_E \propto e^{-E/kT} dE \quad (4.7)$$

où k est la constante de Boltzmann, et T , la température.

En tenant compte du poids statistique de chaque niveau rotationnel, nous avons:

$$N_J \propto (2J + 1)(2T_J + 1) e^{-E_J/kT} \quad (4.8)$$

L'intensité des raies d'émission peut alors s'écrire, dans sa forme générale comme:

³Nous reviendrons par la suite sur les conditions nécessaires à l'établissement de cet équilibre.

$$I_{emi} \propto S_{J'} (2T_{J'} + 1) e^{-E_{J'}/kT} \quad (4.9)$$

où $S_{J'}$ est la force de raie, qui comprend la dégénérescence en J des niveaux rotationnels. De plus, nous avons considéré que la fréquence de transitions des raies d'une même branche ne variait pas notablement. Elle peut ainsi être incluse dans la constante de proportionnalité.

Pour un niveau correspondant au cas b de Hund, l'énergie de rotation de la molécule est décrite par l'approximation de toupie symétrique (équation 4.5). Puisque nous considérons les différentes transitions à partir d'un même niveau vibrationnel, nous pouvons nous limiter à l'énergie de rotation de la molécule. Les énergies électronique et vibrationnelle sont alors incluses dans la constante de proportionnalité. L'équation 4.9 devient, en remplaçant J par K ,

$$I_{emi} \propto S_{K'} (2T_{K'} + 1) e^{-B_v K'(K'+1)hc/kT} \quad (4.10)$$

où nous avons négligé la correction anharmonique. Le facteur $(A - B_v) \Lambda^2$ étant constant pour une vibration donnée, il est aussi contenu dans la constante.

Dans l'approximation de toupie symétrique, les forces de raie sont données par les formules de Höln-London [79].

Température rotationnelle

Ainsi, en comparant les intensités relatives des transitions d'une même branche, on peut en déduire la température rotationnelle du niveau vibrationnel considéré. De l'équation précédente, on tire directement:

$$\ln \frac{I_{emi}}{S_{K'} (2T_{K'} + 1)} = C - B_v K'(K' + 1)hc/kT \quad (4.11)$$

La pente de la courbe en coordonnées semi-logarithmiques de l'intensité corrigée des

raies, en fonction de $K'(K' + 1)$, est donc inversement proportionnelle à la température rotationnelle (C représente le logarithme népérien de la constante de proportionnalité). Nous utiliserons cette représentation afin de déduire la température rotationnelle des niveaux. Avant de présenter les résultats expérimentaux, il est important de rappeler certaines caractéristiques de la molécule d'hydrogène, et de spécifier les conditions nécessaires à l'équilibre thermique des niveaux.

4.1.4 Equilibre thermique

Si la distribution de population de tous les niveaux rotationnels visibles, ou d'une partie des niveaux, d'un état excité de la molécule suit une distribution de Maxwell-Boltzmann, on peut lui associer une température, dite température rotationnelle. Pour que cette température soit en équilibre avec la température cinétique du gaz, il faut que le temps de vie du niveau excité soit suffisamment long pour que les populations des états rotationnels se redistribuent. Autrement dit, la fréquence de destruction de l'état excité doit être faible devant la fréquence de collisions R-T.

Si on utilise la section efficace de transfert de la quantité de mouvement pour une collision entre deux molécules d'hydrogène⁴ [53], on obtient une fréquence de collisions de l'ordre de $8 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$. Comme nous le verrons par la suite, le temps de vie radiatif des niveaux excités de H_2 est de l'ordre de 25 ns, ce qui correspond à une fréquence de destruction de $\sim 4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Ainsi, même sans considérer la fréquence de désexcitation collisionnelle des niveaux, une pression d'au moins 10 Torr est nécessaire afin d'assurer un équilibre thermique des niveaux rotationnels. Il est donc clair que pour des plasmas à basse pression, c'est-à-dire inférieure au Torr, la fréquence de collisions est trop faible.

D'un autre côté, si le mécanisme de création des molécules excitées produit directement une distribution rotationnelle proche de l'équilibre, seulement un petit nombre de collisions seront nécessaires afin d'assurer l'équilibre thermique du niveau. C'est notamment le cas des décharges électriques dans l'azote à basse pression, où le second système positif et le premier système négatif présentent le plus souvent des distributions rotationnelles en équilibre avec la température du gaz [80]. Ce phénomène peut être

⁴La fréquence de collisions R-T étant inconnue, il est généralement admis d'utiliser la fréquence la plus importante à faible énergie, soit celle de transfert de quantité de mouvement.

aisément expliqué si on considère que les états excités de la molécule sont formés principalement par collisions électroniques à partir du niveau fondamental de la molécule. Les électrons, du fait de leur faible masse, sont incapables de modifier le moment angulaire des noyaux. La distribution rotationnelle du niveau excité créé est par conséquent le reflet de celle de l'état fondamental. Si les constantes rotationnelles B_v sont identiques, comme c'est le cas pour l'azote, la température rotationnelle du niveau excité sera alors égale à celle du gaz.

4.1.5 Particularités de la molécule d'hydrogène

A la section précédente, nous avons rappelé les caractéristiques des spectres des molécules diatomiques et présenté la méthode bien connue afin de déterminer la température rotationnelle. Attardons nous maintenant au cas particulier de la molécule d'hydrogène.

La molécule d'hydrogène compte un nombre très élevé de niveaux excités. Les diagrammes d'énergie potentielle des niveaux électroniques ont été présentés sur les figures 1.8 et 1.9 (pages 20 et 21). Ces différents niveaux sont caractérisés par des constantes rotationnelles très élevées. Pour le niveau fondamental, $H_2(X^1\Sigma_g^+)$, on a $B_v = 60.8 \text{ cm}^{-1}$, alors que pour la molécule d'azote, $B_v = 2.01 \text{ cm}^{-1}$ [79]. On retrouve cette caractéristique pour les différentes molécules diatomiques composées d'un noyau d'hydrogène. De plus, il est intéressant de noter que, contrairement à la majorité des molécules diatomiques, les niveaux excités de H_2 ont des constantes rotationnelles sensiblement différentes de celle du fondamental. Elles ont en général des valeurs se situant aux alentours de 30 cm^{-1} , ce qui correspond à la moitié de celle du fondamental. Ces différentes caractéristiques de la molécule d'hydrogène ont des conséquences importantes sur le spectre moléculaire, et rendent l'évaluation de la température du gaz, à partir de la mesure de la température rotationnelle, très délicate comme nous le verrons par la suite.

L'important écart d'énergie entre les niveaux rotationnels a des conséquences sur l'équilibre thermique de ces niveaux. En effet, on conçoit aisément qu'en général, un grand nombre de collisions soit nécessaire afin de thermaliser la distribution de population de ces niveaux, l'énergie à transférer afin de modifier l'état de rotation étant très

élevée. De même, les collisions électroniques à partir de l'état fondamental produiront une distribution de population des niveaux rotationnels qui sera le reflet de celle du fondamental. Dû à la différence de B_v , ce niveau excité sera alors caractérisé par une température différente de celle du gaz.

De plus, la population des niveaux rotationnels diminue rapidement quand le nombre quantique de rotation augmente. En effet, si l'on se réfère à l'équation 4.10, on remarque que l'exponentielle décroît très rapidement avec K , conséquence d'un B_v élevé. Ainsi, on n'observe que les raies d'émission issues des premiers niveaux de rotation pour chaque système, rendant souvent incertaine la mesure de la température rotationnelle.

Le spectre moléculaire de H_2 comporte un nombre impressionnant de raies. L'écart d'énergie entre les niveaux rotationnels (caractérisés par des B_v élevés) produit des bandes rotationnelles dont les raies sont très éloignées les unes des autres. Ces différentes branches et systèmes se chevauchent, rendant l'identification des raies très difficile. Nous nous sommes reposés sur les tables de Crosswhite [81] (catalogue de plus de 35 000 raies de H_2) afin d'identifier les différents systèmes rotationnels présents dans notre spectre.

Pour les molécules de faible masse, telles H_2 ou He_2 , on retrouve fréquemment des niveaux qui ne peuvent être décrit par les cas limites de Hund. Dans ce cas, les probabilités de transition ne sont pas décrites par les formules de Höln-London. Mentionnons aussi que le nombre important de niveaux excités de la molécule fait en sorte qu'il existe des perturbations non-négligeables de l'énergie de plusieurs niveaux électroniques par leurs voisins. Enfin, la mesure de l'intensité d'un certain nombre de raies est impossible car on retrouve un grand nombre de coïncidences dans le spectre moléculaire. Le choix du système d'observation est alors très important, et on voit aussi la nécessité de bien vérifier que, dans les différentes conditions expérimentales, la distribution de population rotationnelle est bien le reflet de la température du gaz.

4.2 Résultats expérimentaux et interprétation

Nous verrons, lors de l'interprétation des résultats expérimentaux, qu'un équilibre de Boltzmann des niveaux excités de la molécule dans les décharges d'hydrogène à basse pression est très difficile à atteindre. Les différents systèmes observés présentent rare-

ment des intensités produisant une droite sur le diagramme de Boltzmann. Cependant, il existe des exceptions à ce comportement général, et nous observons deux systèmes dont la distribution de population des niveaux rotationnels est caractérisée par une température T_{rot} . Dans cette section, nous présentons les résultats de la mesure de la température rotationnelle obtenue à l'aide de ces deux systèmes, après avoir examiné les caractéristiques des transitions et des niveaux qui les composent. Nous comparerons par la suite les résultats obtenus avec des mesures effectuées par excitation laser à partir du niveau fondamental et dans des décharges où nous avons ajouté un faible pourcentage d'azote.

4.2.1 Système Fülcher- α : transition $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$

Le système le plus couramment étudié est le système Fülcher- α . Le temps de vie radiatif du $d^3\Pi_u$ est de ~ 29 ns [82]. Celui du $a^3\Sigma_g^+$ est de 10.4 ns, ce qui indique que l'autoabsorption des raies est négligeable.

Le système Fülcher- α est un exemple de transition entre deux niveaux décrits par des cas b de Hund [83]. Le spin n'étant pas couplé à l'axe internucléaire, la différence d'énergie entre les composantes du triplet est négligeable. Notons par contre que chaque niveau rotationnel du $d^3\Pi_u$ est formé de deux sous niveaux (Λ -doubling). L'interaction spin-orbite étant faible, nous pouvons décrire l'énergie des niveaux par les équations développées dans la description de toupie symétrique, et les intensités de transition sont alors exprimées par les formules de Höln-London [79]. Pour la transition considérée, $\Delta\Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = 1$, et nous avons:

$$S_{K'} = \begin{cases} (K' + 1)/2 & \text{Branche R} \\ (2K' + 1)/2 & \text{Branche Q} \\ K'/2 & \text{Branche P} \end{cases} \quad (4.12)$$

Il est bien connu que la composante Π^+ ou (e) du $d^3\Pi_u$ est perturbée par le niveau $e^3\Sigma_u^+$ avoisinant [82,84]. Cette série de niveaux donne naissance aux branches R et P de la transition⁵. Les probabilités de transition de ces deux branches seront par le fait même modifiées. La branche Q, étant pour sa part issue des niveaux de la composante

⁵Ceci est la conséquence de la règle de sélection reliant les niveaux de même symétrie.

Π^- ou (f) non perturbée, est alors exploitable. De plus cette branche est la plus intense. Nous limiterons ainsi notre étude aux transitions $\Delta K = 0$. Les intensités relatives des raies s'expriment alors de la façon suivante:

$$I_{K'} \propto (2K' + 1)(2T_{K'} + 1) e^{-B_v K'(K'+1) hc/kT} \quad (4.13)$$

avec $T_{K'} = 1$ pour K' impair, $T_{K'} = 0$ pour K' pair, et $B_v = 30.364 \text{ cm}^{-1}$ [79].

Sur le spectre, nous pouvons identifier les cinq premières raies (Q_1 à Q_5 de la transition $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$) avec une intensité suffisante. Les longueurs d'onde se situent entre 6018 \AA et 6056 \AA . L'intensité de la raie Q_5 est perturbée par la présence de raies moléculaires avoisinantes, et nous ne l'utilisons donc pas dans le calcul de la température rotationnelle.

Sur la figure 4.2, nous présentons l'intensité corrigée des différentes raies en fonction de $K'(K' + 1)$, pour diverses positions par rapport à la cathode. Nous avons corrigé les intensités relatives des raies en les divisant par $K'(2T_{K'} + 1)$ comme le précise l'équation 4.13. On remarque sur ce graphique semi-logarithmique que l'intensité des quatre premières raies forme une droite dont la pente est proportionnelle à la température. Celle-ci s'exprime comme:

$$T (\text{° K}) = \frac{B_v hc}{k \times \text{pente}} \simeq \frac{43.69}{\text{pente}} \quad (4.14)$$

Les valeurs des températures rotationnelles déterminées sont indiquées sur la figure. Elles sont manifestement trop basses, et même dans certaines conditions inférieures à la température de la pièce, ce qui indique que le niveau $d^3\Pi_u$ n'est pas en équilibre avec la température du gaz.

Si nous supposons une situation où il n'y a strictement aucune collision entre les molécules excitées et le gaz avant que celles-ci ne se dés excitent radiativement, la distribution de population de ce niveau devrait refléter celle du fondamental, s'il est créé par collisions électroniques ne modifiant pas l'énergie de rotation de la molécule. Ainsi, les B_v respectifs variant d'un facteur 2, on devrait retrouver une température rotationnelle

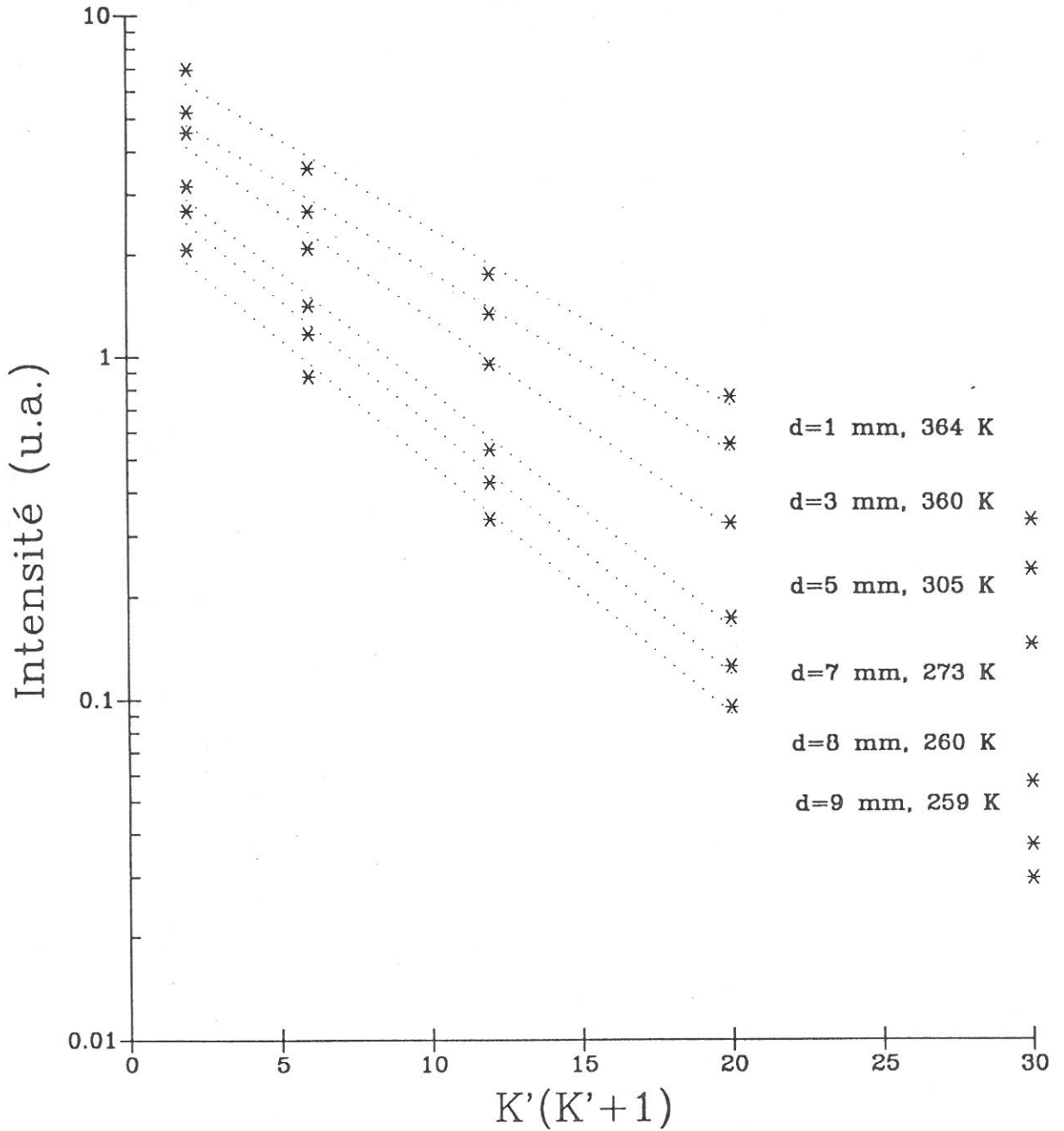


Figure 4.2: Intensité corrigée des raies de la branche Q de la transition $d^3\Pi_u(v' = 0) \rightarrow a^3\Sigma_g^+(v'' = 0)$ en fonction de $K'(K' + 1)$ pour différentes positions par rapport à la cathode. Ces enregistrements correspondent à une pression de 1 Torr et un courant de 6 mA.

qui soit dans le rapport des constantes rotationnelles [85], soit:

$$T_{rot} = \frac{B_v(d^3\Pi_u)}{B_v(X^1\Sigma_g^+)} T_{gaz} = 0.5 T_{gaz} \quad (4.15)$$

Cependant, si l'on multiplie par deux les températures rotationnelles expérimentales que nous avons déterminées dans différentes conditions, on trouve des valeurs beaucoup trop élevées pour représenter la température du gaz, comme le montre le tableau comparatif des différentes méthodes de mesure, présenté à la page 145. Pour les décharges à basse pression (de l'ordre du torr), nous avons donc un nombre de collisions insuffisant pour thermaliser le niveau $d^3\Pi_u$, mais cependant assez élevé pour que le facteur multiplicatif à appliquer à la valeur de la température rotationnelle soit inférieur à deux, si l'on veut avoir une estimation de la température du gaz. Contrairement à ce qu'affirme Otorbaev et ses collaborateurs [83], ce niveau ne peut être utilisé afin de mesurer la température du gaz, dans des conditions de décharge similaires aux nôtres ($p \geq 10^{-2}$ Torr).

4.2.2 Transition $G^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$

La deuxième transition que nous étudierons, la transition $G^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$, est celle qui nous permettra de mesurer la température du gaz. Le niveau $B^1\Sigma_u^+$ ($\Lambda = 0$ et $S = 0$) correspond à la description d'un rotateur vibrant. Il peut être décrit comme un pur cas b de Hund. Son temps de vie radiatif est de ~ 1 ns [82], nous permettant, encore une fois, de négliger totalement l'autoabsorption des raies émises.

Le niveau $G^1\Sigma_g^+$ est plus complexe. Il est en effet le premier puits du $GK^1\Sigma_g^+$, dont la courbe de potentiel est formée de deux minima. Une étude théorique intensive de ce niveau a été effectuée par Dressler et ses collaborateurs [86,87]. Le diagramme d'énergie potentielle de ce niveau est présenté sur la figure 4.3. Le premier niveau vibrationnel du puits intérieur, le niveau $G^1\Sigma_g^+(v=0)$ correspond, comme le montre la figure, au niveau $v=1$ du GK . Nous conserverons cependant l'ancienne notation pour la suite de notre exposé. Notons cependant que selon différents auteurs, le double niveau GK est aussi dénommé H , et c'est notamment le cas sur les diagrammes d'énergie présentés aux pages 20 et 21. Ce niveau est fortement perturbé par les sous-niveaux vibrationnels

du $K \ ^1\Sigma_g^+$, ainsi que par les vibrations élevées d'un autre double niveau, le $EF \ ^1\Sigma_g^+$, comme on peut le remarquer sur la figure.

Les fortes perturbations d'énergie que l'on observe sur le $G \ ^1\Sigma_g^+$, montrent que ce niveau correspond à un cas intermédiaire entre un cas b et un cas d de Hund. Dans cette situation, le moment angulaire des électrons n'est pas complètement couplé à l'axe internucléaire. Le nombre quantique Λ n'est donc pas clairement défini, et la description de l'énergie des niveaux rotationnels, exprimée à l'aide de la constante B_v n'est alors plus valide. Sur la figure 4.4, nous avons représenté l'énergie des niveaux en fonction de $K(K+1)$ ⁶. On voit clairement que cette courbe n'a pas un comportement linéaire, sauf aux rotations élevées. Nous devons alors utiliser directement l'énergie des niveaux rotationnels lors de l'analyse des intensités de la transition $G \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow B \ ^1\Sigma_u^+$. Ces dernières sont tirées de Crosswhite [81].

Ainsi, nous devons employer l'équation 4.9 afin de comparer l'intensité des différentes raies du système. Nous avons donc, en remplaçant encore une fois J par K ,

$$I_{emi} \propto S_{K'}(2T_{K'} + 1) e^{-E_{K'}hc/kT} \quad (4.16)$$

où $T_{K'} = 1$ pour K' pair et $T_{K'} = 0$ pour K' impair.

Cependant, les forces de raies ne sont plus exprimées par les formules de Hönl-London. Pour un cas intermédiaire entre un cas b et un cas d de Hund, elles ont été calculées par Kovács [88]. Elles s'expriment en fonction du paramètre α , représentant le couplage du moment angulaire des électrons à l'axe joignant les deux noyaux ($\alpha = 0$ pour un cas d pur, et $\alpha \rightarrow \infty$ pour un cas b pur). Nous remarquons à partir de ces formules, que pour un cas d pur, il n'existe pas de branche P, mais par contre une branche Q apparaît, dont les intensités de raies sont, du moins pour les faibles rotations, du même ordre de grandeur que celles de la branche R. Aucune raie de la branche Q n'a été observée sur le spectre enregistré, où l'on distingue cependant les raies de la branche P. L'absence de branche Q est caractéristique d'une transition $\Sigma - \Sigma$ entre deux cas b de Hund, comme l'impose la règle de sélection $\Delta K \neq 0$.

⁶Nous conserverons la notation K caractéristique du cas b de Hund, car comme le niveau est un singulet, $J \equiv K$.

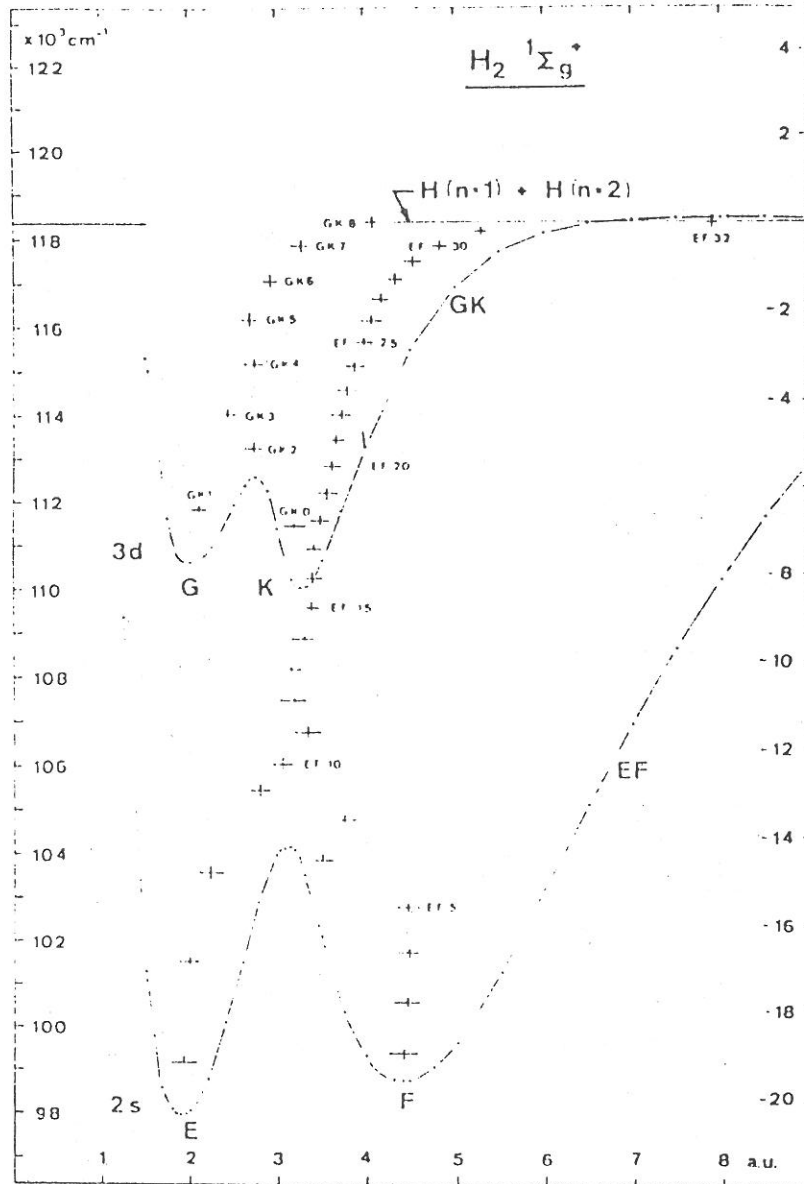


Figure 4.3: Diagramme d'énergie potentielle du niveau double GK de la molécule d'hydrogène. Cette figure est tirée de Wolniewicz et Dressler [86].

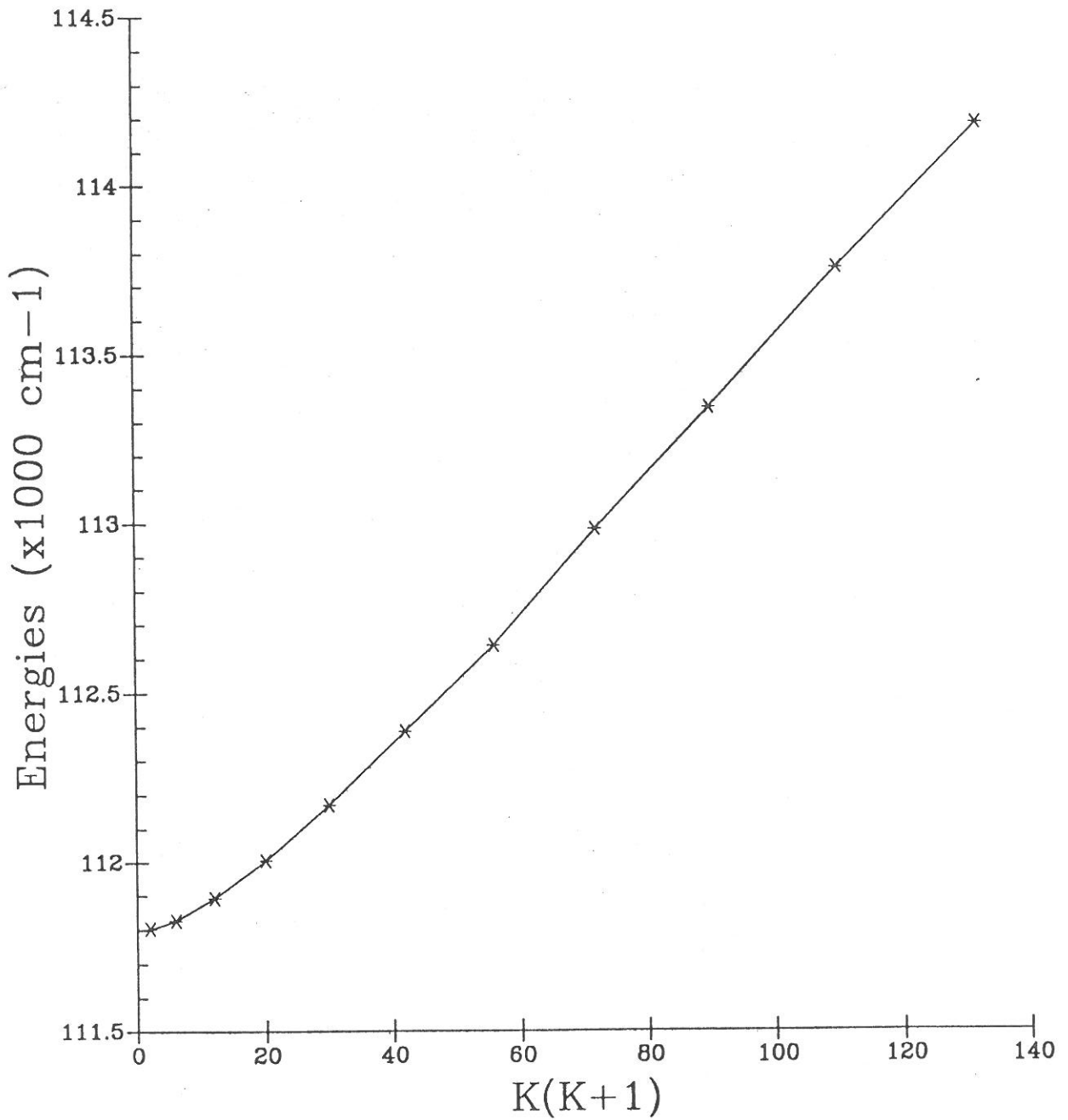


Figure 4.4: Energie des niveaux rotationnels du $G^1\Sigma_g^+$ ($v = 0$), en fonction de $K(K+1)$.

Si l'on fait varier la valeur du paramètre α , on s'aperçoit que les forces de raies des onze premières transitions de la branche R (R_0 à R_{10} , celles que nous observons), tendent rapidement vers les probabilités que nous donnent les formules de Höln-London. On peut le constater sur la figure 4.5, où nous présentons les intensités des raies, corrigées à l'aide des probabilités de transition calculées par Kovács, en fonction du paramètre α . Nous constatons qu'en augmentant la valeur de ce paramètre, la température rotationnelle tend rapidement vers celle que nous obtenons si l'on considère un cas b pur. Seule la valeur obtenue avec $\alpha = 0$ (cas d pur) nous donnerait une température plus faible.

Pour ces raisons, et comme il nous est impossible de connaître la valeur exacte de α , nous adopterons la description correspondant à une transition entre deux cas b de Hund, utilisant ainsi les formules de Höln-London. Nous avons vu que l'erreur introduite reste assez faible, et ne remet pas en cause les mesures de température effectuées à l'aide de cette transition.

Par conséquent, nous utiliserons les facteurs suivants:

$$S_{K'} = K' \quad \text{pour la branche R} \quad (4.17)$$

et l'équation 4.16 devient alors:

$$I_{K'} \propto K'(2T_{K'} + 1) e^{-E_{K'}/kT} \quad (4.18)$$

Chu *et al* [89] ont montré récemment que ce système était en équilibre avec la température du gaz dans les décharges utilisées pour le dépôt de carbone diamant, c'est-à-dire à fortes pressions (de 10 à 50 Torr) et pour des courants de décharge élevés (~ 1 A). Le temps de vie radiatif du niveau $G^1\Sigma_g^+(v=0)$ est de 25 ns [90], ce qui est suffisant pour permettre l'équilibre de ce niveau à de telles pressions. Pour des décharges à des pressions de l'ordre du torr, il n'y a cependant pas assez de collisions pour permettre à l'équilibre thermique de s'établir. Cependant comme nous le verrons par la suite, le niveau $G^1\Sigma_g^+$ présente une distribution de population des premiers niveaux rotationnels qui reflète la température du gaz.

Les transitions observées se situent dans le visible, entre 4538 Å et 4628 Å. Notons de plus que l'écart en énergie entre les premières rotations étant plus faible que sur les autres niveaux excités de H_2 , nous observons ainsi jusqu'à 11 raies rotationnelles sur

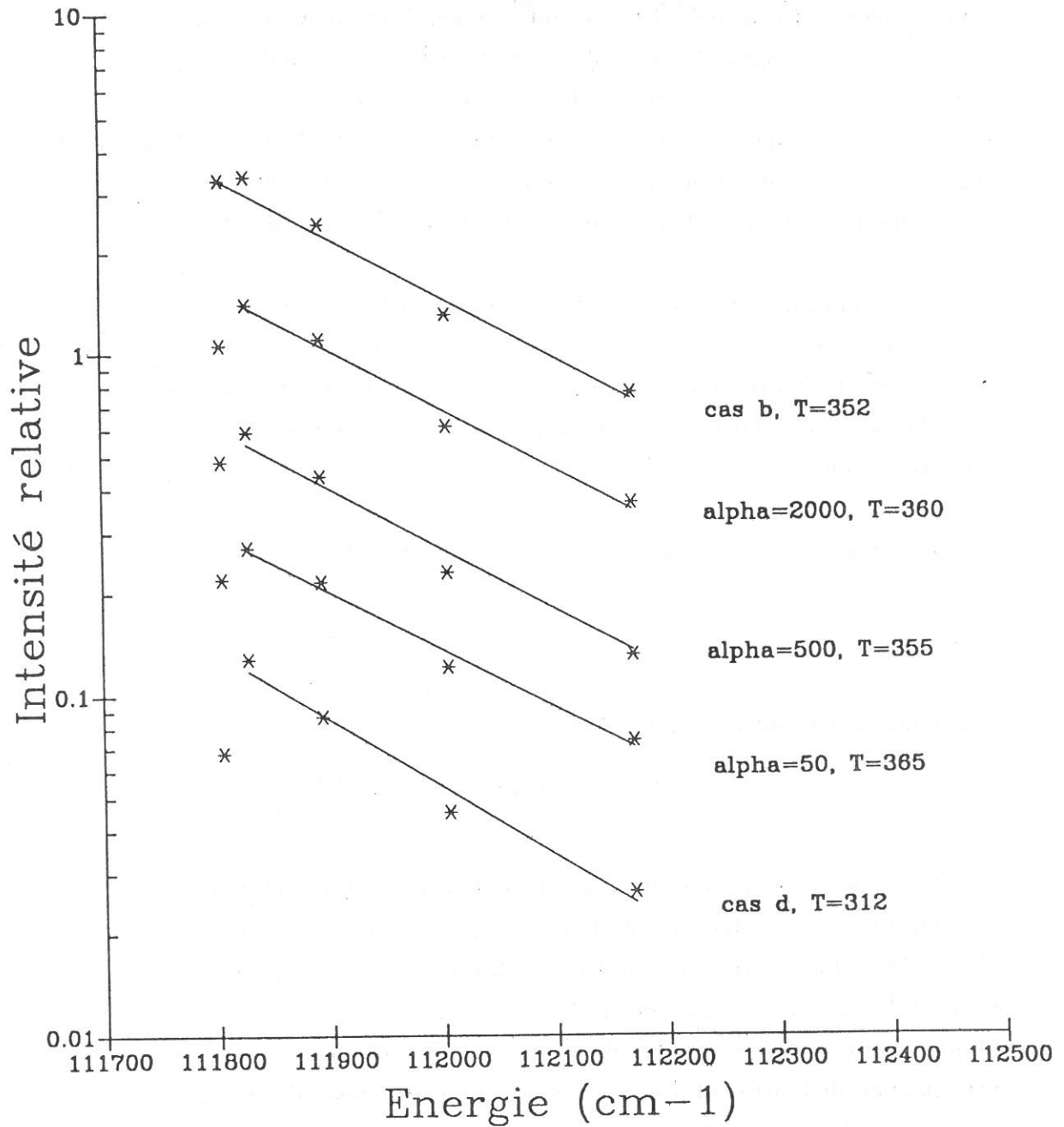


Figure 4.5: Intensités relatives des transitions $G \ ^1\Sigma_g^+ (v' = 0) \rightarrow B \ ^1\Sigma_u^+ (v'' = 0)$, branche R, corrigées par les forces de raies calculées par Kovács, en fonction du paramètre α .

la branche R. Une résolution spectrale inférieure à 0.3 \AA est cependant nécessaire afin de séparer les raies R_2 et R_3 , de même que les raies R_1 et R_4 . Sur la figure 4.6 nous présentons un exemple du spectre d'émission obtenu dans cette gamme de longueurs d'onde.

Sur les figures 4.7 et 4.8, nous présentons l'intensité relative des raies rotationnelles, corrigée des forces de raie et de la dégénérescence due au spin nucléaire, en fonction de l'énergie des niveaux pour deux conditions expérimentales. On constate que seules les cinq premières raies (R_0 à R_4) s'alignent. Cependant à plus forte pression, l'équilibre s'étend de plus en plus loin. La raie R_6 a une intensité toujours trop faible par rapport à celles des autres raies. Cette anomalie a aussi été observée dans les spectres de Chu *et al* [89], et nous ne tiendrons donc pas compte de cette raie apparemment perturbée.

La pente de ce graphique semi-logarithmique, en n'utilisant que les cinq premières raies, nous permet de déterminer une quasi-température. Celle-ci s'exprime comme:

$$T (\text{° K}) = \frac{hc}{k \times \text{pente}} \simeq \frac{1.439}{\text{pente}} \quad (4.19)$$

4.2.3 Valeurs absolues des températures

Afin de vérifier les valeurs absolues des températures que nous déterminons à l'aide de l'émission du niveau $G \text{ } ^1\Sigma_g^+$, nous avons comparé les résultats obtenus avec différentes méthodes de diagnostic. Chacune d'entre elles étant d'une part limitée à une région précise du plasma, ou d'autre part perturbatrice pour la décharge, nous n'avons utilisé ces techniques que pour vérifier l'exactitude des mesures.

Décharge $H_2 + 2\% N_2$

La première de ces techniques consiste à ajouter à la décharge un faible pourcentage d'azote, afin d'enregistrer l'émission spontanée de la molécule ou de l'ion. Le flux de N_2 a été réglé afin que l'émission des bandes rotationnelles soit assez intense, tout en ne perturbant pas trop la décharge. Dans les différentes conditions expérimentales que

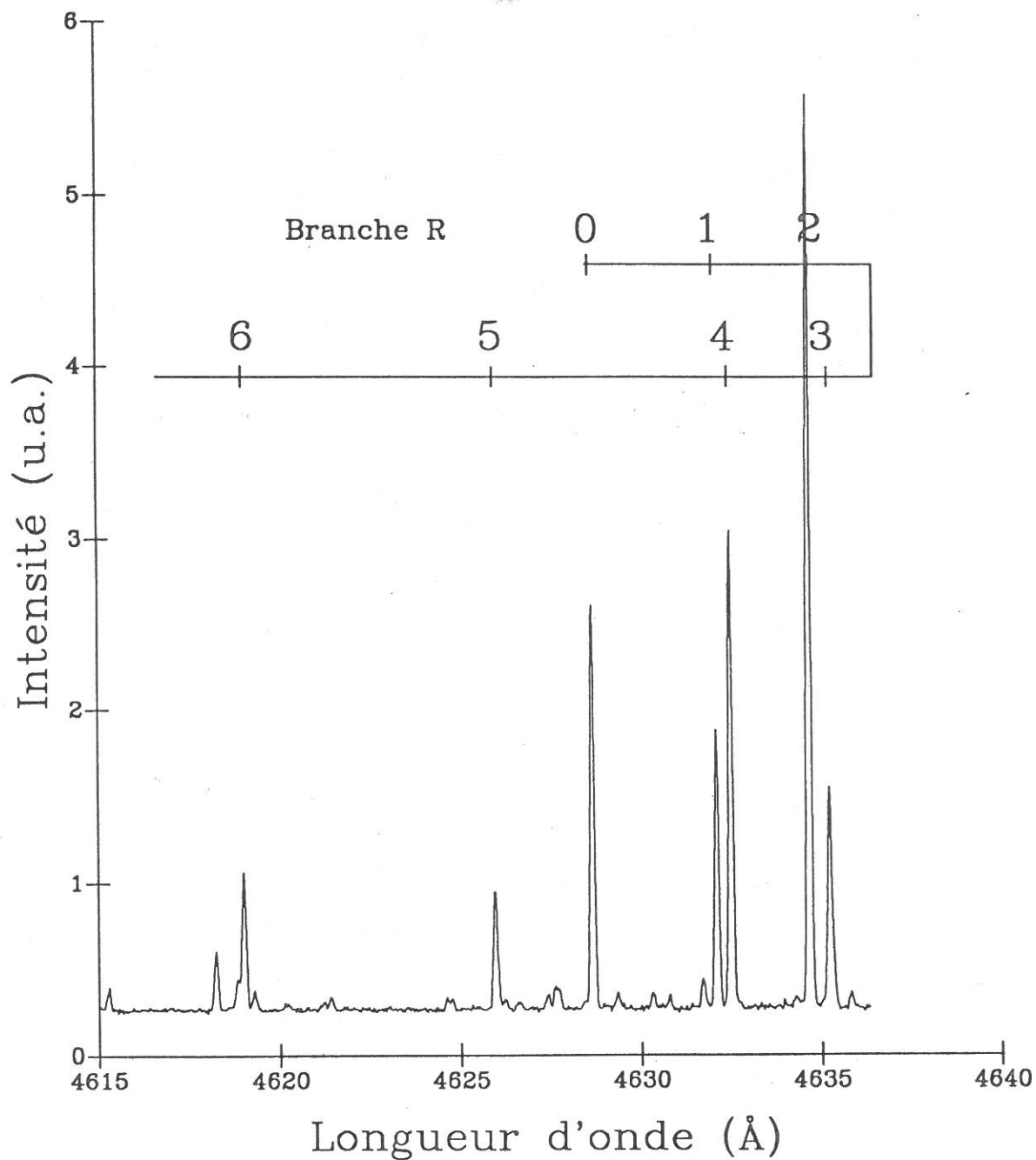


Figure 4.6: Spectre d'émission moléculaire pour la branche R de la transition $G^1\Sigma_g^+(v' = 0) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(v'' = 0)$.

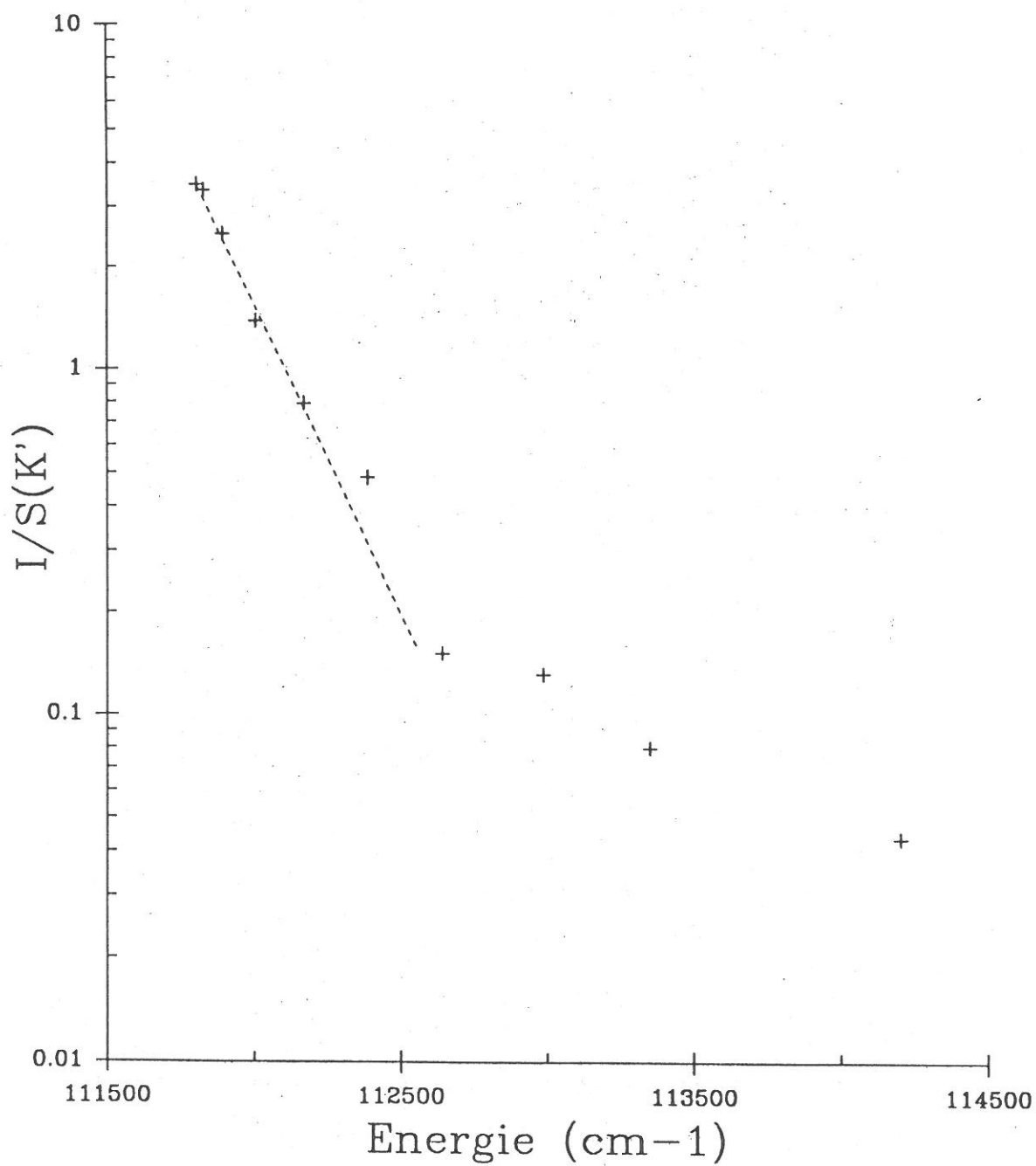


Figure 4.7: Intensité relative des raies rotationnelles de la branche R de la transition $G \ ^1\Sigma_g^+(v' = 0) \rightarrow B \ ^1\Sigma_u^+(v'' = 0)$ obtenues pour une pression de 0.6 Torr et un courant de décharge de 6 mA.

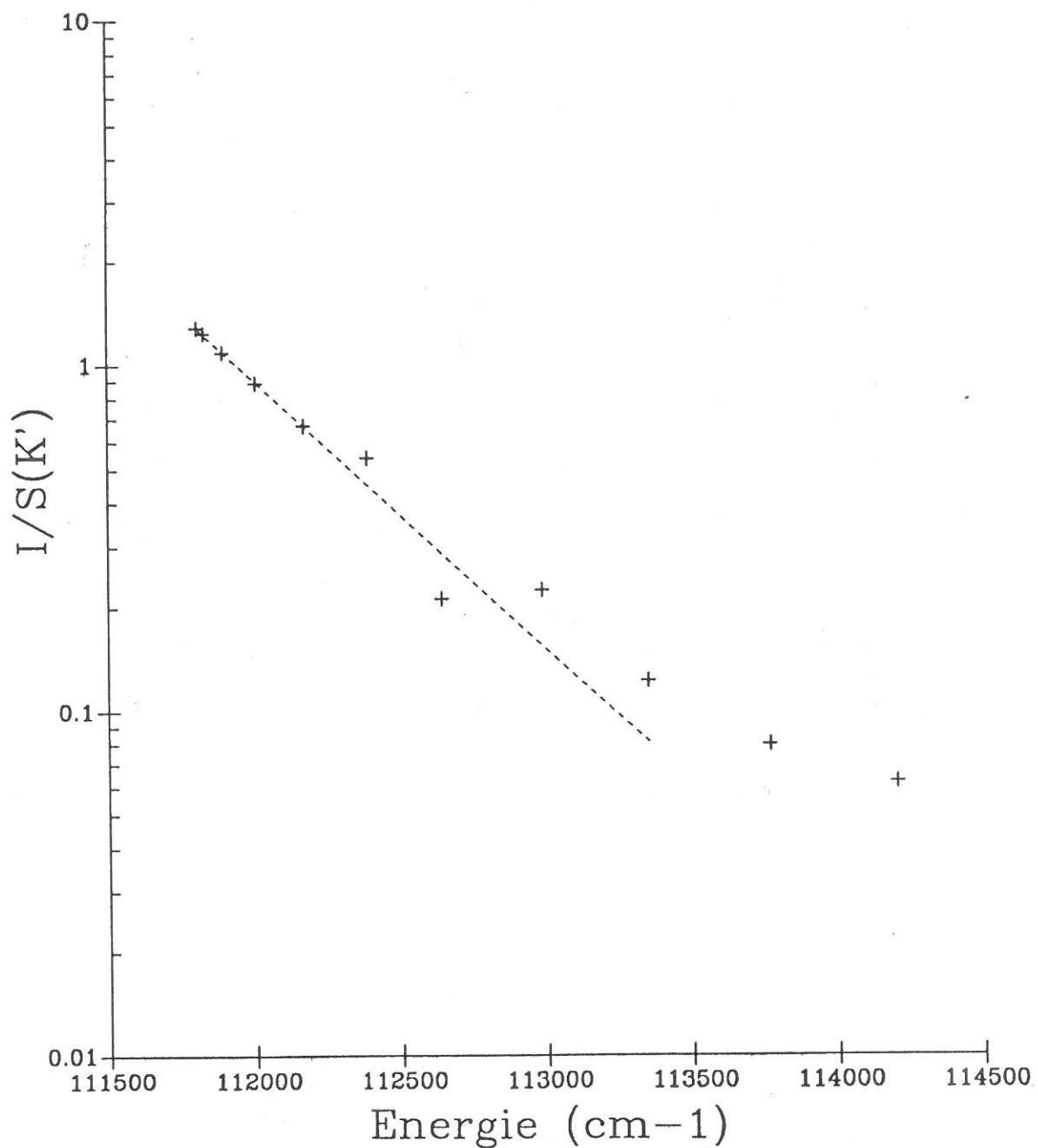


Figure 4.8: Intensité relative des raies rotationnelles de la branche R de la transition $G \ ^1\Sigma_g^+(v' = 0) \rightarrow B \ ^1\Sigma_u^+(v'' = 0)$ obtenues pour une pression de 30 Torr et un courant de décharge de 100 mA.

nous avons utilisées, l'ajout d'au plus 2% d'azote a entraîné une variation de la tension aux bornes de la décharge inférieure à 5%.

Le second système positif de l'azote $N_2 (C \ ^3\Pi_u) \rightarrow N_2 (B \ ^3\Pi_g)$, dont la tête de bande de la transition $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ se situe à 3371 Å, ne peut être exploitée, car dans cette région nous retrouvons un grand nombre de raies d'hydrogène masquant les raies d'azote. Nous nous sommes donc limités au premier système négatif, c'est-à-dire la transition ionique $N_2^+ (B \ ^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+ (X \ ^2\Sigma_g^+)$. La tête de bande se situe à 3914 Å. La figure 4.9 présente un exemple typique de ce spectre.

L'alternance d'intensité des raies rotationnelles est due, encore une fois, au spin nucléaire qui double la population des niveaux symétriques (N' impairs) par rapport à celle des niveaux antisymétriques (N' pairs)⁷. Les intensités des différentes raies rotationnelles s'écrivent comme:

$$I_{emi}(N') \propto N' 2T_{N'} e^{-B_v N'(N'+1) hc/kT} \quad (4.20)$$

où $B_v = 2.085 \text{ cm}^{-1}$, et $S_{N'} = N'$ pour la branche R de la transition [79].

Il a été montré [91] que ce système était en équilibre avec la température du gaz dans la lueur négative de la décharge. Cependant, la présence du champ électrique dans la chute cathodique accélère les ions, et une partie de ce gain d'énergie est transférée en excitation rotationnelle de l'ion moléculaire. Les distributions rotationnelles ne sont donc plus en équilibre avec la température cinétique des neutres dans la chute cathodique, et nous devons ainsi limiter nos mesures à la lueur négative de la décharge.

Les températures mesurées à l'aide de l'émission des raies ioniques de l'azote moléculaire ont été comparées à la température rotationnelle du niveau $G \ ^1\Sigma_g^+$ de l'hydrogène. Les résultats concordent avec moins de 10% d'écart, sur toute la gamme de conditions expérimentales que nous avons utilisées. Elles sont présentées dans le tableau 4.1 (page 145). Il est intéressant de remarquer aussi que les températures mesurées

⁷Pour cette transition, il convient d'utiliser le nombre quantique N pour désigner les différents niveaux rotationnels. Comme nous sommes en présence d'une transition entre deux cas b de Hund, et que $\Lambda = 0$, nous avons donc $N \equiv K$. De plus, l'écart en énergie des composantes du doublet étant faible, ces dernières ne sont pas résolues. Le nombre quantique J n'a plus de signification.

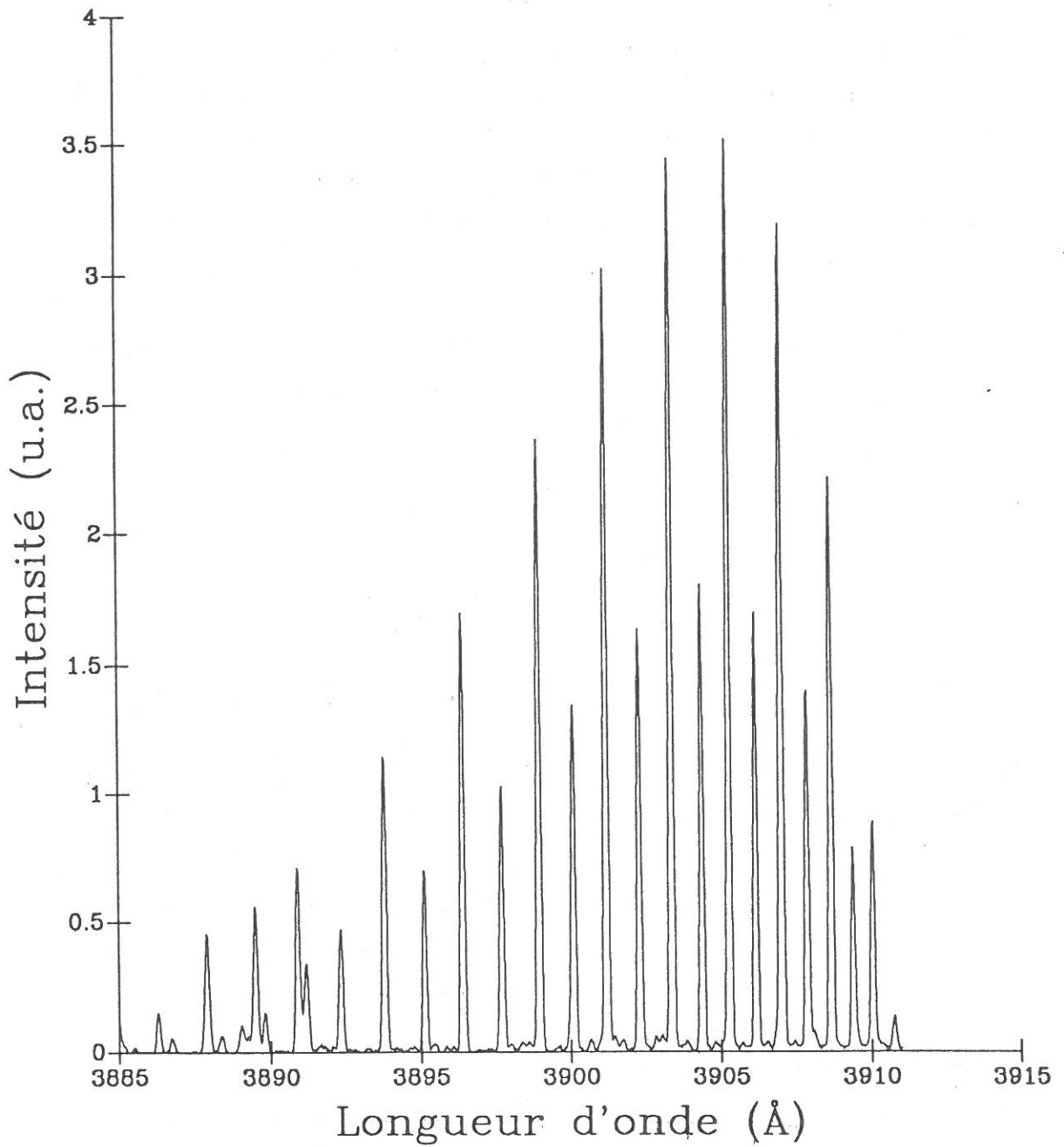


Figure 4.9: Spectre rotationnel de la branche R du premier système négatif de l'azote

à l'aide de la transition $G \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow B \ ^1\Sigma_u^+$ dans H_2 pur ou dans le mélange $H_2 + 2\% N_2$ sont identiques aux incertitudes expérimentales près.

Température rotationnelle du niveau $X \ ^1\Sigma_g^+(v'' = 0)$

Afin d'obtenir une mesure de la température du gaz dans la chute cathodique de la décharge, nous avons mesuré la température rotationnelle du niveau fondamental de l'hydrogène moléculaire, ce dernier étant forcément en équilibre thermique avec le gaz. Cette mesure a été effectuée par détection optogalvanique des charges créées par une excitation laser à 3+1 photons de H_2 dans l'état fondamental. Les bandes de Werner, correspondant aux transitions $C \ ^1\Pi_u \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$, ont été utilisées. L'état fondamental est sélectivement excité sur le niveau $C \ ^1\Pi_u, v' = 2$ par l'absorption de 3 photons dans la gamme 2890 à 2920 Å. L'absorption d'un photon supplémentaire par l'état $C \ ^1\Pi_u$ ionise la molécule. Cette technique, dite REMPI (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization), utilisée sur la bande de Werner a été décrite par Bonnie *et al* [92], et le schéma des niveaux est présenté sur la figure 4.10. Le dispositif expérimental a, pour sa part, été décrit à la section 1.2.2.

La figure 4.11 montre un exemple d'un spectre obtenu par REMPI. On identifie les raies Q_1 à Q_4 ainsi que les raies P_2 et P_3 de la bande de Werner. Les longueurs d'onde de ces transitions sont tirées de Dabrowski [93]. Les forces d'oscillateur étant inconnues pour des transitions à trois photons, nous les supposons égales au sein d'une même branche. Seule la dégénérescence due au spin nucléaire a été prise en compte. Les températures rotationnelles du niveau de départ de la transition, $X \ ^1\Sigma_g^+(v'' = 0)$, sont mesurées en comparant l'intensité des différentes raies, corrigées des variations d'énergie laser durant le balayage en longueurs d'onde.

Des spectres ont été enregistrés avec et sans décharge, afin de s'assurer de la validité des mesures de température. Nous avons déterminé une température de 290 K à courant nul, ce qui corrobore le choix des forces d'oscillateur utilisées dans l'analyse des résultats. Ces derniers sont présentés sur le tableau 4.1. Les températures déterminées par REMPI sont équivalentes aux températures rotationnelles du $G \ ^1\Sigma_g^+$, pour les différentes conditions de décharge; l'écart maximum entre les deux mesures est de 20%. Il est cependant important de noter que la technique de REMPI nécessite la

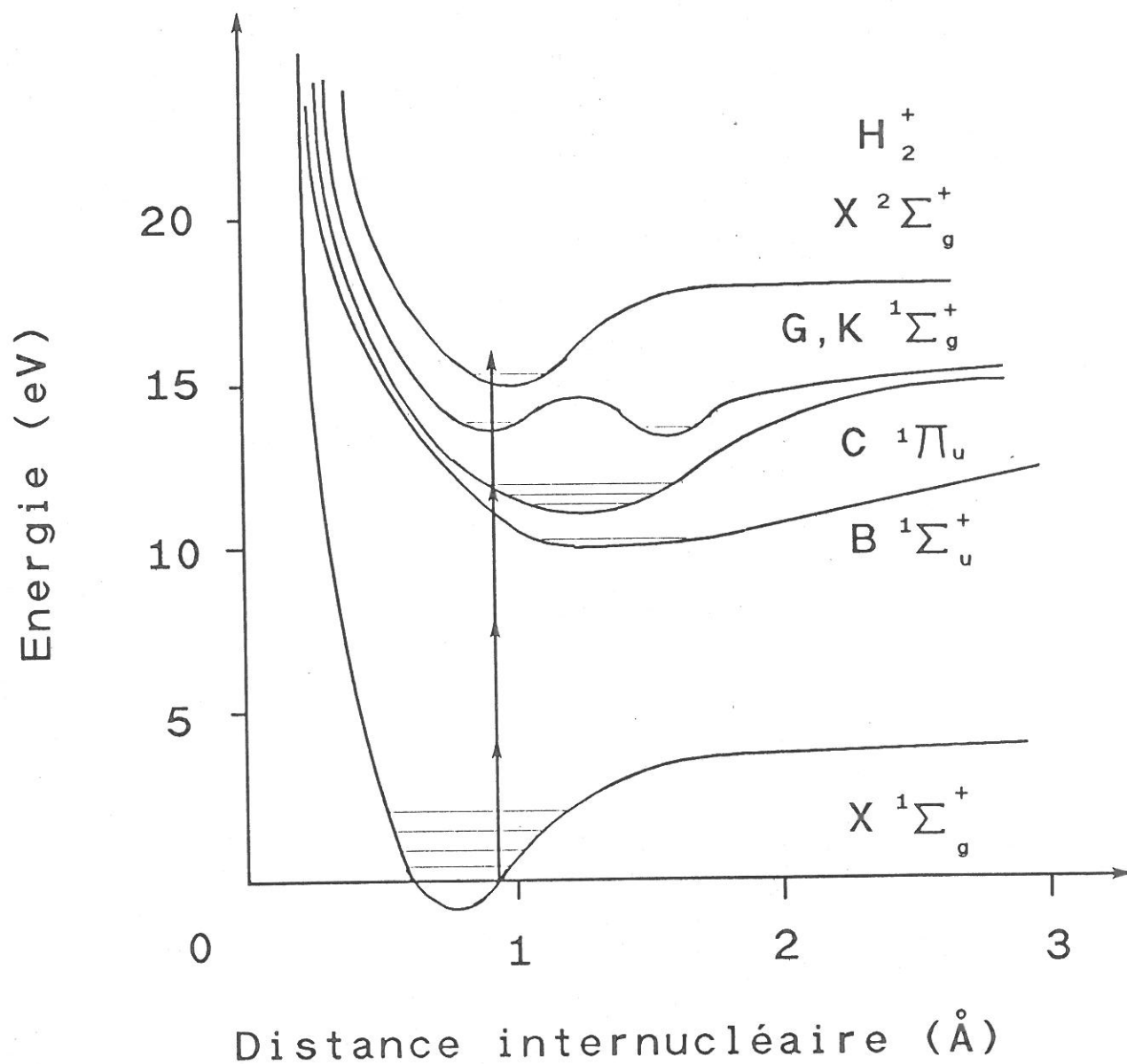


Figure 4.10: Représentation schématisée de la technique de REMPI à 3+1 photons sur la molécule d'hydrogène.

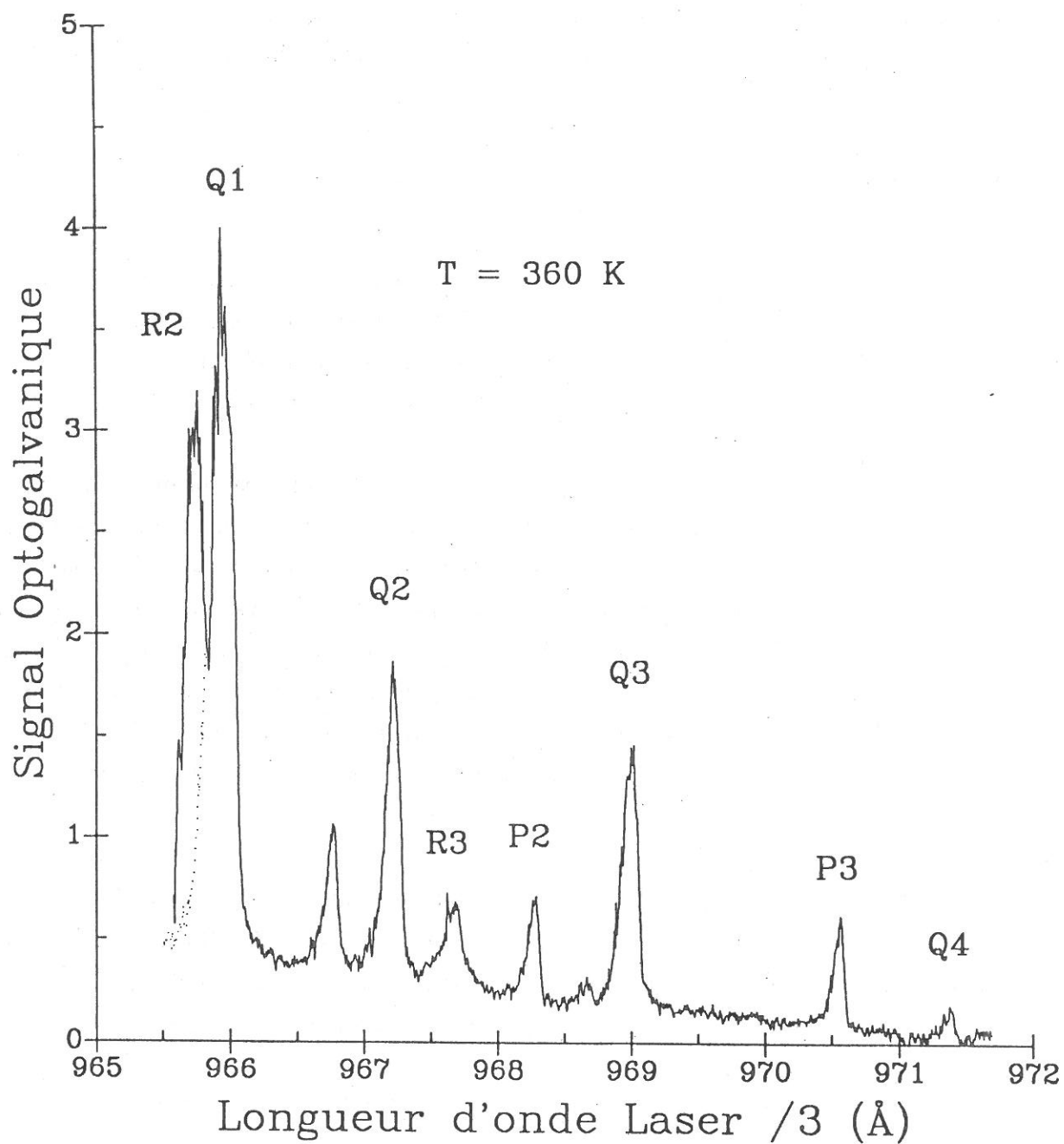


Figure 4.11: Spectre optogalvanique obtenu par REMPI sur le niveau $v'' = 0$ du fondamental moléculaire. Les différentes raies identifiées sont indiquées sur la figure. Les conditions expérimentales sont: $p = 0.6 \text{ Torr}$ et $I = 6 \text{ mA}$

présence d'un champ électrique pour accélérer les ions créés, afin de créer un effet opto-galvanique. Nous avons utilisé la cathode comme électrode de mesure, en se servant du champ électrique de la chute cathodique comme champ accélérateur. Cette technique ne peut donc pas s'effectuer dans la lueur négative, où le champ électrique est nul.

Comparaison des résultats

Les températures rotationnelles déterminées par ces différentes techniques sont présentées au tableau 4.1. Le bon accord entre ces valeurs, en excluant la température du $d^3\Pi_u$ bien sûr, montre que les premiers niveaux rotationnels du $G^1\Sigma_g^+$ présentent une distribution en équilibre avec la température cinétique du gaz.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la durée de vie radiative du niveau $G^1\Sigma_g^+$ est trop courte pour permettre une mise en équilibre des niveaux rotationnels. De plus, l'écart d'énergie entre les niveaux rotationnels n'est pas identique à celui du fondamental moléculaire. S'il était principalement créé par collisions électroniques à partir du fondamental sans modification de l'état de rotation de la molécule durant l'interaction, la température caractéristique serait alors beaucoup plus faible que celle du gaz. C'est ce qui se produit pour le niveau $d^3\Pi_u$, comme nous avons pu le constater. Afin d'expliquer pourquoi ce niveau est en équilibre, nous devons donc envisager d'autres mécanismes de création.

Un des mécanismes qui semble plausible est l'excitation électronique à partir d'un état excité à longue durée de vie, tel le niveau métastable $c^3\Pi_u$. Bonnie et al [94] ont montré que les niveaux rotationnels des deux premières vibrations sont en équilibre avec la température du gaz. De plus, les constantes rotationnelles des deux niveaux, dans la mesure où il est possible de parler de constante pour le $G^1\Sigma_g^+$, sont du même ordre de grandeur, ce qui créerait l'état $G^1\Sigma_g^+$ avec une distribution de population proche de l'équilibre.

Il ne faut cependant pas oublier que ce niveau est fortement couplé au $K^1\Sigma_g^+$, dont la durée de vie radiative est trois fois plus élevée [90], ainsi qu'au double puits $EF^1\Sigma_u^+$. Des transferts radiatifs et collisionnels sont alors possibles. Mentionnons de plus que des transitions infrarouges avec $\Delta K = 0, \pm 1$ ont été observées pour ce niveau [95].

P (Torr)	I (mA)	d/cathode (mm)	Température rotationnelle (K)			
			$d\ ^3\Pi_u$	$G\ ^1\Sigma_g^+$	$G\ ^1\Sigma_g^+$ $N_2^+(B)$ ($H_2 + 2\% N_2$)	$X\ ^1\Sigma_g^+$
1.0	6.0	1	364	360		
		3	360	374		
		5	305	369		
		7	273	352	330	360
		9	259	352	340	355
		13		348	356	350
0.6	6.0	2		348		390
		4		345		370
		6		340		360
2 10 20 30	15	lisière de la lueur négative			424	405
					478	458
					536	500
					570	530

Tableau 4.1: Comparaison des températures rotationnelles déterminées à l'aide des différentes techniques de mesure.

Ces transferts d'excitation sont *a priori* surprenants, dans la mesure où il est admis dans l'approximation de Born-Oppenheimer que les transitions purement rotationnelles permises de H_2 sont de type quadrupolaire avec $\Delta K = \pm 2$ comme c'est le cas pour l'état fondamental. Ceci correspond en effet à des changements de spin nucléaire total de la molécule (conversion *para* \leftrightarrow *ortho*). Cependant, cette approximation n'est plus totalement valide, comme l'ont montré Dressler *et al* [87], et il faut considérer les états G et K comme un seul et même niveau, modifiant ainsi les règles de sélection habituelles pour les transferts purement rotationnels.

Comme on a pu le constater sur les figures 4.7 et 4.8, seuls les premiers niveaux rotationnels du $G^1\Sigma_g^+(v=0)$ présentent une température correspondant à celle du gaz. Pour la molécule d'hydrogène, l'écart d'énergie entre les différents niveaux rotationnels est très grand. En particulier, pour le niveau $G^1\Sigma_g^+(v=0)$, on a $\Delta E = 2400 \text{ cm}^{-1}$ entre les niveaux $J = 1$ et $J = 11$. A titre de comparaison, les vingt premiers niveaux de l'état $N_2^+B(v=0)$ se situent à l'intérieur de 146 cm^{-1} . Si, en première approximation, on considère que les coefficients de transfert rotationnels permettant la mise en équilibre du niveau sont proportionnels à $\exp(-\Delta E/kT)$, on constate que ces coefficients deviennent négligeables si ΔE est beaucoup plus grand que kT . Pour un gaz à $T = 350 \text{ K}$, $\Delta E = 243 \text{ cm}^{-1}$, et il est alors compréhensible que seuls les cinq premiers niveaux, pour lesquels $\Delta E = 365 \text{ cm}^{-1}$, soient en équilibre. Pour des températures beaucoup plus élevées, l'équilibre sera atteint pour un plus grand nombre de niveaux rotationnels. C'est précisément ce qu'observe Chu *et al* [89], où les résultats expérimentaux présentés montrent que les onze premiers niveaux sont en équilibre, pour une température de $\sim 1300 \text{ K}$ ($kT = 904 \text{ cm}^{-1}$).

4.3 Profil axial de température

En faisant varier la position de l'axe optique du système de détection, nous pouvons alors mesurer le profil axial de température dans la chute cathodique et la lueur négative de notre décharge, en fonction de la distance par rapport à la cathode. Les figures 4.12 et 4.13 montrent les résultats obtenus pour deux pressions de gaz, soit 1 Torr et 0.3 Torr respectivement. Notons que pour la suite de notre exposé, les températures présentées sont mesurées à l'aide du spectre rotationnel de la transition $G^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$, qui, comme nous venons de le démontrer, représente bien la température cinétique du gaz.

Nous estimons une erreur de 20% sur l'évaluation de la température.

Remarquons d'abord que, dû à la grande conductivité thermique de l'hydrogène, les températures du gaz sont faibles, typiquement de 300 à 400 K, dans des décharges à basse pression et à bas courant. En effet, il faut atteindre des pressions de quelques Torr et des courants supérieurs à 10 mA pour que la température s'élève notablement, comme nous pouvons le constater sur le tableau 4.1. On remarque de plus une faible décroissance de la température en partant de la cathode vers la lueur négative, décroissance qui semble plus marquée à plus faible pression. Cependant, il faut se rendre compte que la longueur de la chute cathodique augmente lorsqu'on diminue la pression. La température semble par contre demeurer constante dans la lueur négative de la décharge, aux erreurs expérimentales près.

La figure 4.14 présente la variation de la température à pression constante, pour deux courants de décharge. Les profils sont pratiquement parallèles, montrant que l'augmentation de courant ne produit qu'une faible augmentation de la température, de l'ordre de 20 K.

Les faibles variations de la température du gaz dans la région de la chute cathodique, surtout à plus forte pression, nous permettent de considérer une température constante dans cette région lors de la modélisation de la décharge. En effet, une telle approximation ne produit qu'une erreur de 5% sur l'évaluation de la densité de neutres présents dans la décharge, pour une pression de 1 Torr. A plus faible pression, il nous semble cependant nécessaire de considérer une température qui décroît à peu près linéairement de la cathode à la lueur négative.

Ces résultats seront corrélés à ceux de la mesure du champ électrique de la chute cathodique au prochain chapitre. Nous présenterons alors un bilan des caractéristiques principales de la chute cathodique des décharges luminescentes d'hydrogène.

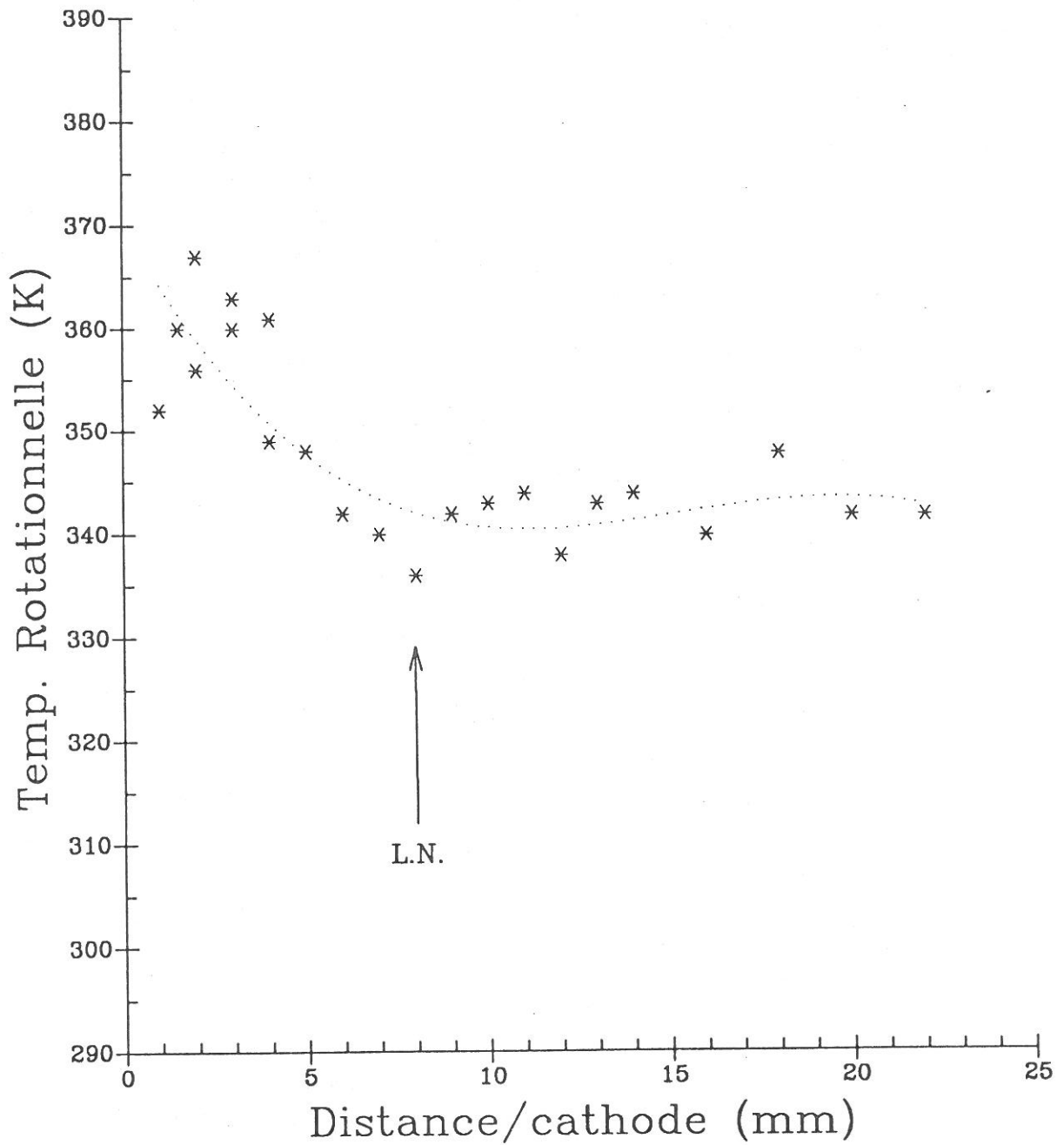


Figure 4.12: Profil axial de la température du gaz dans la région cathodique, pour une pression de 1 Torr et un courant de décharge de 6 mA. La flèche indique la position de la lueur négative.

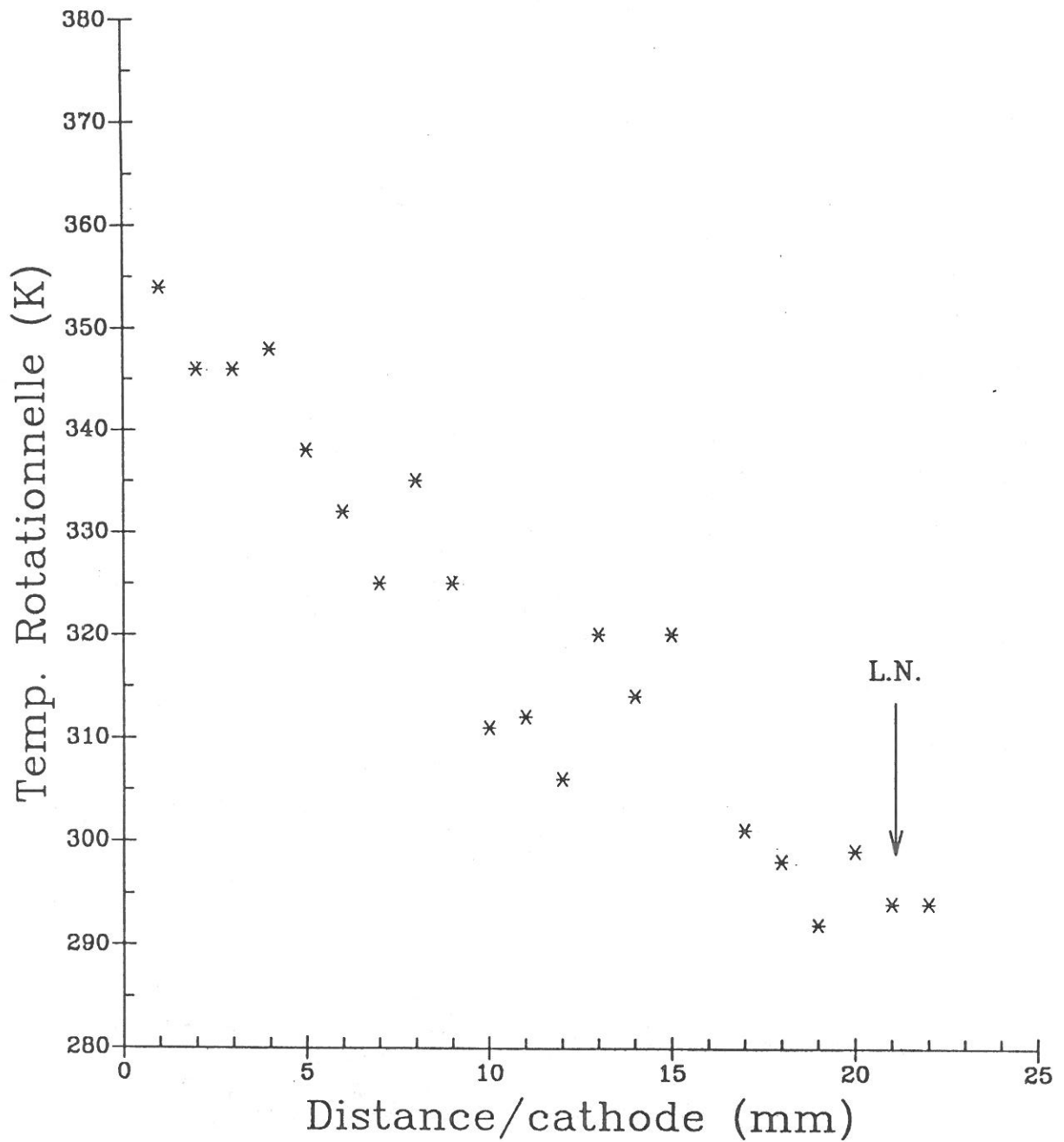


Figure 4.13: Profil axial de la température du gaz dans la région cathodique, pour une pression de 0.3 Torr et un courant de décharge de 6 mA. La flèche indique la position de la lueur négative.

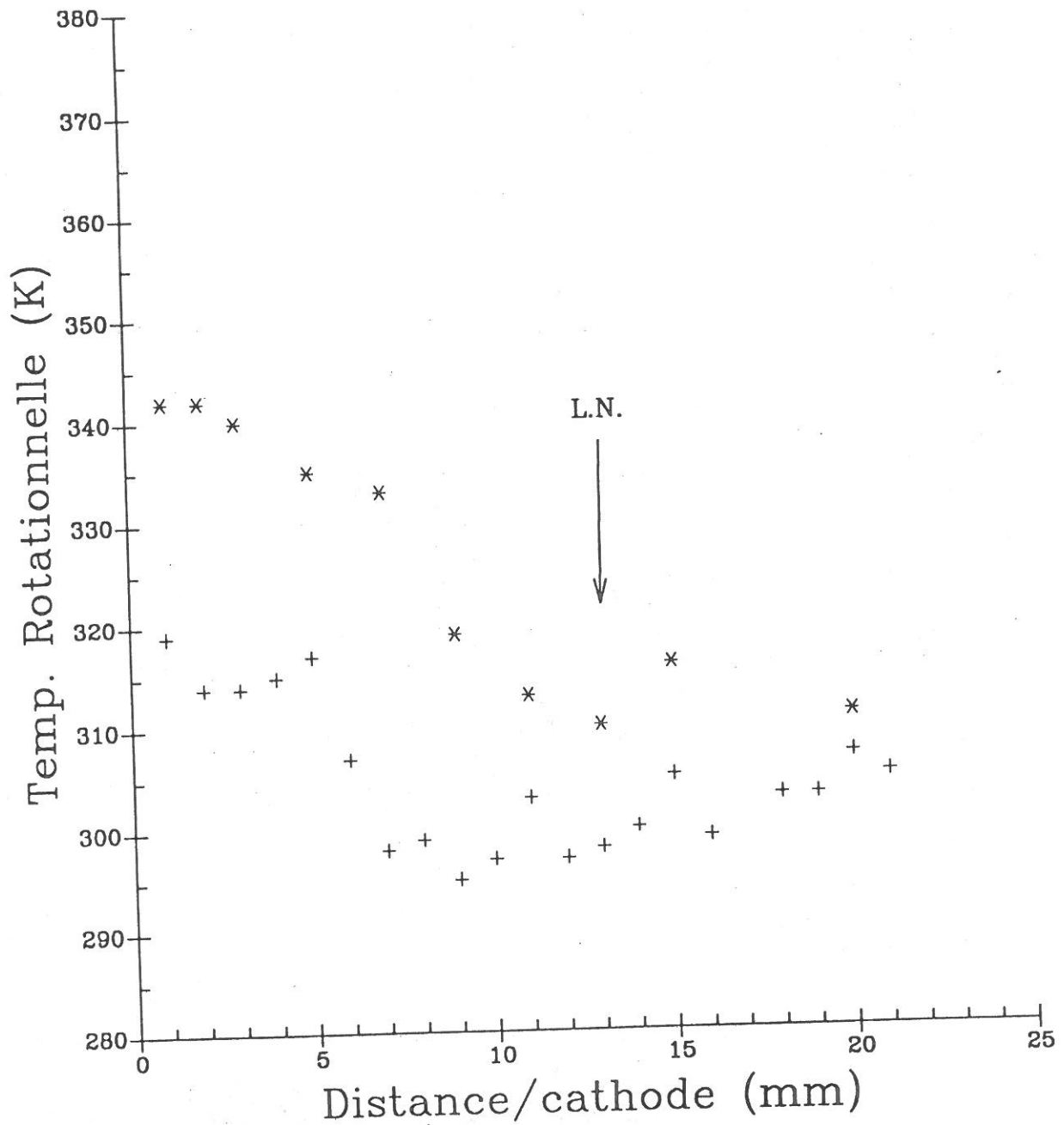


Figure 4.14: Profil axial de la température du gaz dans la région cathodique, pour une pression de 0.6 Torr, et deux courants de décharge: (*) $I = 6$ mA, (+) $I = 3$ mA. La flèche indique la position de la lueur négative.

Chapitre 5

Caractéristiques de la chute cathodique

Aux chapitres précédents, nous avons déterminé certains paramètres de la chute cathodique et de la lueur négative de la décharge luminescente d'hydrogène. Il est maintenant intéressant de relier ces différentes grandeurs caractéristiques afin d'en déduire le maximum d'informations.

Mais tout d'abord, ce chapitre présente la variation axiale de la concentration d'atomes dans l'état fondamental, mesure accessible par des techniques de spectroscopie laser multiphotonique. A l'aide de ce résultat, le taux de dissociation de la molécule, ainsi que le taux d'excitation atomique dans la région cathodique sont déterminés.

La mesure du champ électrique, ainsi que celle de la température du gaz nous permettent de calculer le champ électrique réduit, c'est-à-dire le rapport \mathcal{E}/\mathcal{N} , à différentes positions dans la chute cathodique. Enfin, nous montrons que, pour une décharge luminescente d'hydrogène, les caractéristiques ioniques de la chute cathodique ne peuvent être déduites de ces grandeurs caractéristiques, et qu'il est indispensable d'effectuer une modélisation complète de la décharge.

5.1 Concentration d'atomes d'hydrogène dans l'état fondamental

La détection des atomes dans l'état $n = 1$ a déjà été réalisée au moyen de techniques laser multiphotoniques, et ce dans différents milieux tels les flammes, les tubes de Wood, les décharges microondes, multipolaires, luminescentes ou encore en post-décharge. Citons d'une part les techniques de REMPI, c'est-à-dire une excitation résonnante sur les niveaux $n = 2$ ou $n = 3$ suivie de l'ionisation de l'atome excité par absorption d'un photon supplémentaire (voir par exemple [96,97]). D'autre part, la concentration des atomes a aussi pu être mesurée par une technique de fluorescence induite par laser, en excitant, par une interaction à deux photons à partir de l'état fondamental, le niveau $n = 3$ de l'hydrogène atomique. Cette technique, d'abord employée par Bokor *et al* [98] dans des tubes de Wood, a été reprise afin de déterminer le profil axial de densité d'atomes présents dans des décharges RF [99] ou dans les flammes [100]. A notre connaissance, cette expérience n'a jamais été menée dans les décharges luminescentes à courant continu.

Nous avons opté pour cette dernière méthode car elle a l'avantage de fournir la concentration relative d'atomes dans toute la région cathodique de la décharge, aussi bien dans la chute cathodique que dans la lueur négative, contrairement aux mesures effectuées par effet optogalvanique.

5.1.1 Description de la mesure

La figure 5.1 présente un schéma de l'interaction multiphotonique. Rappelons que le dispositif expérimental a été décrit à la section 1.2.2. L'atome dans l'état fondamental $1s \ ^2S$ absorbe deux photons (longueur d'onde de 205.14 nm), produisant ainsi une excitation de l'atome dans l'état $3d \ ^2D$ (il est à noter qu'une analyse des éléments de matrice de la transition à deux photons montre que ce sous-niveau de l'état $n = 3$ est préférentiellement excité par rapport au sous-niveau $3s$ [98]). L'atome se désexcite alors vers le niveau $n = 2$ via une émission de fluorescence à 6562.8 Å, c'est-à-dire en émettant un photon H_α , ou est ionisé par l'absorption d'un photon supplémentaire. L'émission de lumière correspondant à la transition H_α est alors analysée, et comme nous l'avons

déjà mentionné, elle est composée de la fluorescence induite par l'absorption laser et de l'émission spontanée du plasma.

L'émission de la raie H_α est enregistrée à différentes positions par rapport à la cathode. On montre sur la figure 5.2, que les raies de fluorescence obtenues se superposent à un fond continu, composé de l'émission induite par le plasma, qui ne varie évidemment pas durant le balayage laser. Il apparaît clairement que ce fond continu diminue lorsqu'on s'éloigne de la cathode, ce qui correspond bien aux résultats exposés au chapitre 2, soit une décroissance de l'intensité de la transition H_α de la cathode vers la lueur négative. La raie de fluorescence, pour sa part, devient d'abord de plus en plus importante lorsqu'on s'éloigne de la cathode, puis décroît lentement dans la lueur négative.

Afin de déterminer les intensités des raies de fluorescence, compte tenu du rapport signal sur bruit (principalement près de la cathode), nous sommes amenés à utiliser une description analytique de cette raie de fluorescence. Un profil gaussien convient très bien pour représenter cette résonance, comme le démontre les figures 5.3 (a) et (b). Notons que cette raie est représentative du niveau de départ de la transition, soit l'état fondamental atomique. Cet état non-dégénéré n'est pas soumis à l'influence du champ électrique, et ne présente aucune structure fine. Les mécanismes d'élargissement de la raie sont donc essentiellement dû à un élargissement Doppler thermique, de même qu'à la largeur spectrale de l'émission laser. On comprend alors que l'approximation gaussienne convienne parfaitement au profil de la transition.

Il est intéressant de noter que la largeur spectrale du laser à colorant est de 0.08 cm^{-1} , telle que fournie par le fabricant. Ceci correspond à une largeur de 0.03 \AA pour une longueur d'onde de 6154.2 \AA . Etant donné que nous triplons la fréquence afin d'obtenir une émission laser à 205.14 nm , la largeur spectrale du faisceau ultraviolet est de 0.01 \AA si on considère que les cristaux ne réduisent, ni ne produisent d'élargissement supplémentaire. Les largeurs des gaussiennes sont évaluées à $\sim 0.03 \text{ \AA}$, et à la précision des mesures près, elles ne présentent pas de variation en fonction de la position dans la région cathodique. En tenant compte de la largeur spectrale du laser, on trouve une température variant entre 350 et 400 K selon les conditions de décharge. Ce résultat est du même ordre de grandeur que la température déterminée à l'aide des différentes méthodes de mesure (voir chapitre 4), et confirment encore une fois que la température du gaz est relativement faible dans la chute cathodique et la lueur négative

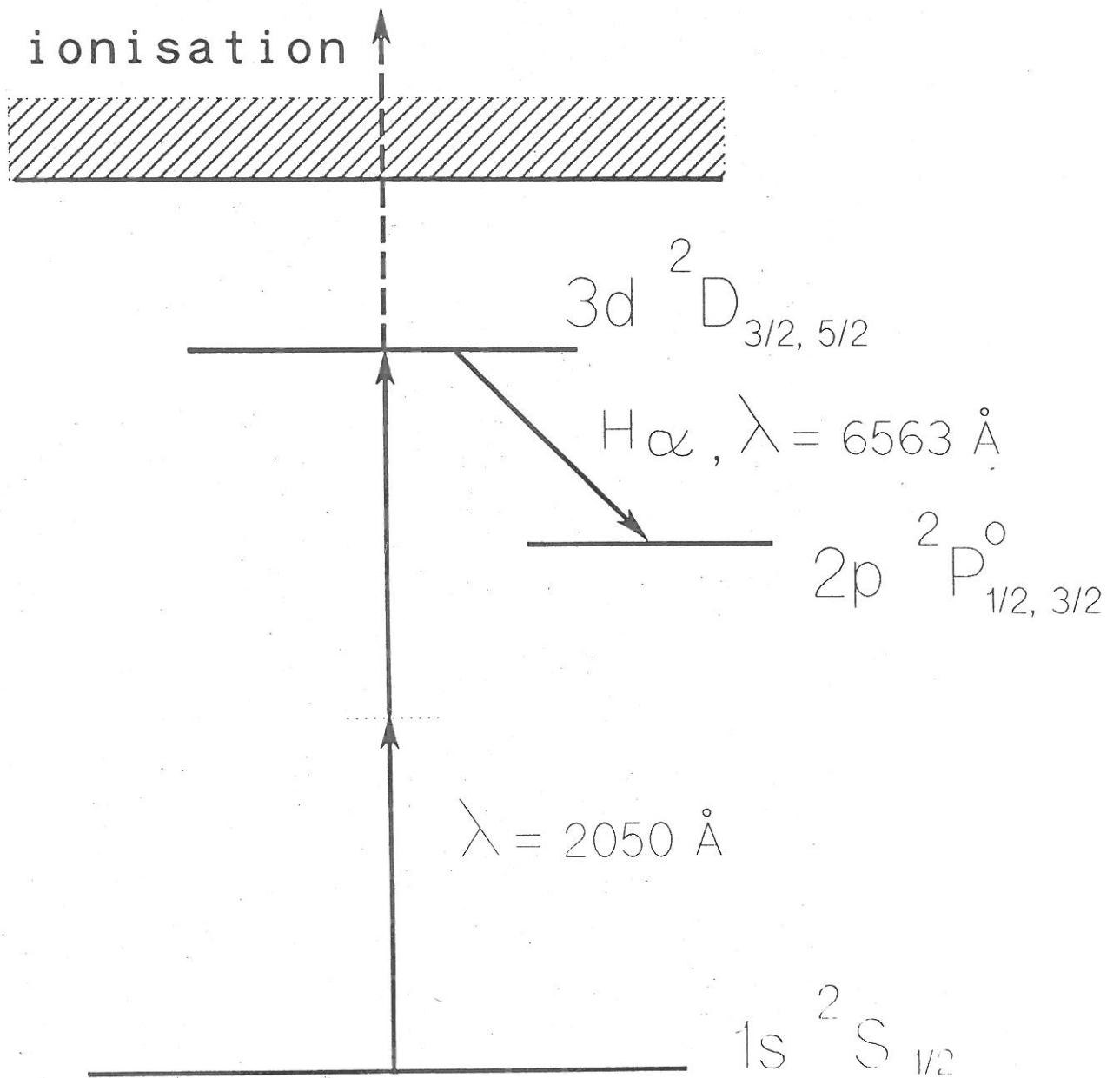


Figure 5.1: Schéma de l'interaction à deux photons sur l'atome d'hydrogène dans l'état fondamental.

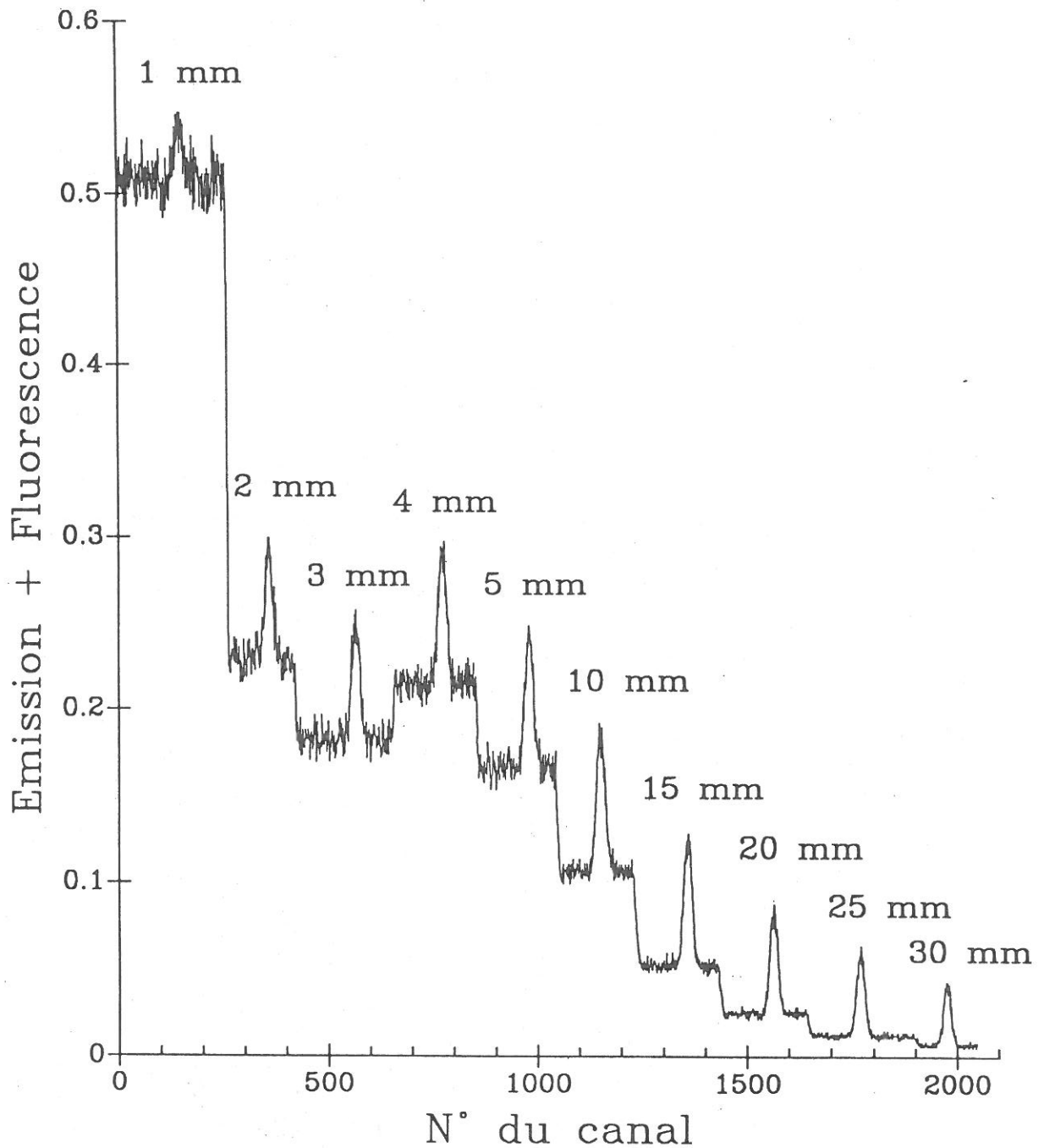


Figure 5.2: Enregistrements de l'émission de la raie H_{α} durant le balayage laser, à différentes positions dans la chute cathodique et la lueur négative de la décharge, pour une pression de 2 Torr et un courant de décharge de 10 mA.

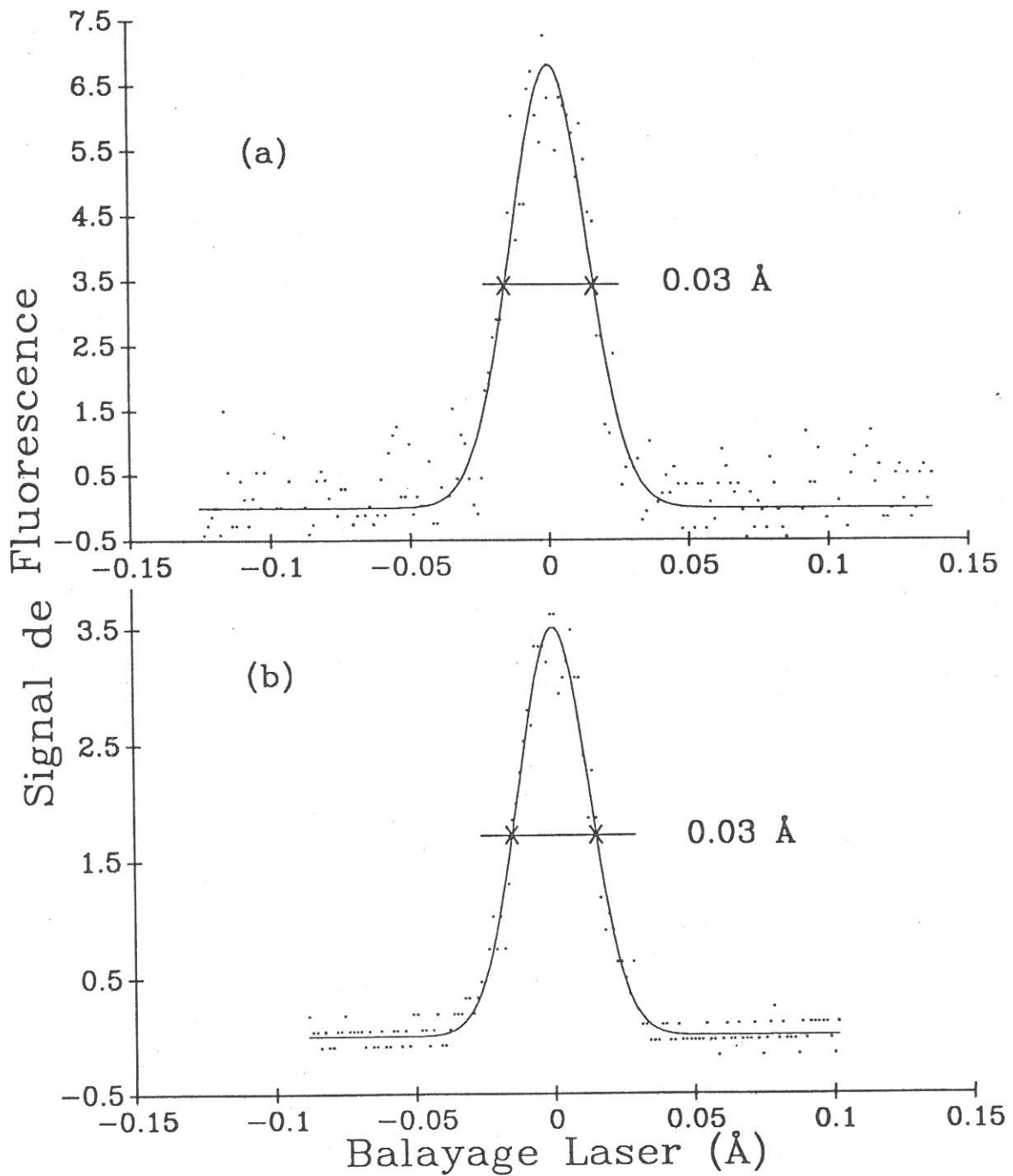


Figure 5.3: Profil gaussien de 0.03 \AA de largeur à mi-hauteur comparé au profil expérimental de la raie de fluorescence induite par laser pour deux positions dans la décharge: (a) 3 mm de la cathode; (b) 30 mm de la cathode. Les conditions de décharge sont: $p=2 \text{ Torr}$, $I=10 \text{ mA}$.

d'une décharge luminescente d'hydrogène.

De plus, il est intéressant de remarquer que les profils de fluorescence observés démontrent que la majorité des atomes présents dans la décharge ont une énergie cinétique correspondant à la température du gaz, et ne présentent donc pas une distribution en énergie qui ressemble à celle des états excités.

5.1.2 Résultats expérimentaux et interprétation

L'intensité de chacune des raies de fluorescence est mesurée, et, puisque celle-ci est directement proportionnelle à la concentration d'atomes dans l'état fondamental, il est alors possible de déterminer le profil axial de densité. Les résultats sont présentés sur la figure 5.4 pour différentes pressions du gaz. L'erreur estimée varie de 10 % à 20 % dépendant du rapport signal sur bruit, c'est-à-dire de la distance par rapport à la cathode.

Les diverses courbes ont le même aspect: d'abord une remontée plus ou moins rapide de la concentration d'atomes en s'éloignant de la cathode, suivie d'une décroissance plus lente. La position du maximum se situe, en première approximation, à la lisière de la lueur négative. On peut considérer que dans le plasma, les atomes sont principalement formés par l'excitation ou l'ionisation dissociative de H_2 suite à une collision électronique (mécanismes décrits au chapitre 2). Or, la section efficace la plus importante à basse énergie correspond à une excitation de la molécule dans l'état répulsif $b^3\Sigma_u^+$, formant ainsi deux atomes dans l'état fondamental. Pour ce mécanisme, la section efficace étant très pointue (voir Phelps [53]), comme c'est le cas de l'excitation sur les niveaux triplets, le profil axial de création des atomes doit être similaire à celui représentant l'excitation du niveau $d^3\Pi_u$, que nous avons présenté sur la figure 1.4 (page 14). Mais afin de mieux rendre compte des différents mécanismes de création, on compare sur la figure 5.5, la distribution d'atomes dans le niveau fondamental avec celle des atomes excités en $n = 3$ formés par excitation ou ionisation dissociative de H_2 (atomes du piédestal ou du pic central formant la courbe (c) de la figure 2.21). Cette comparaison est plus représentative de la distribution d'atomes créés en phase gazeuse, car elle représente un terme de création faisant intervenir différents états électroniques moléculaires, et tient aussi compte de la diffusion des particules. On voit clairement que les deux courbes

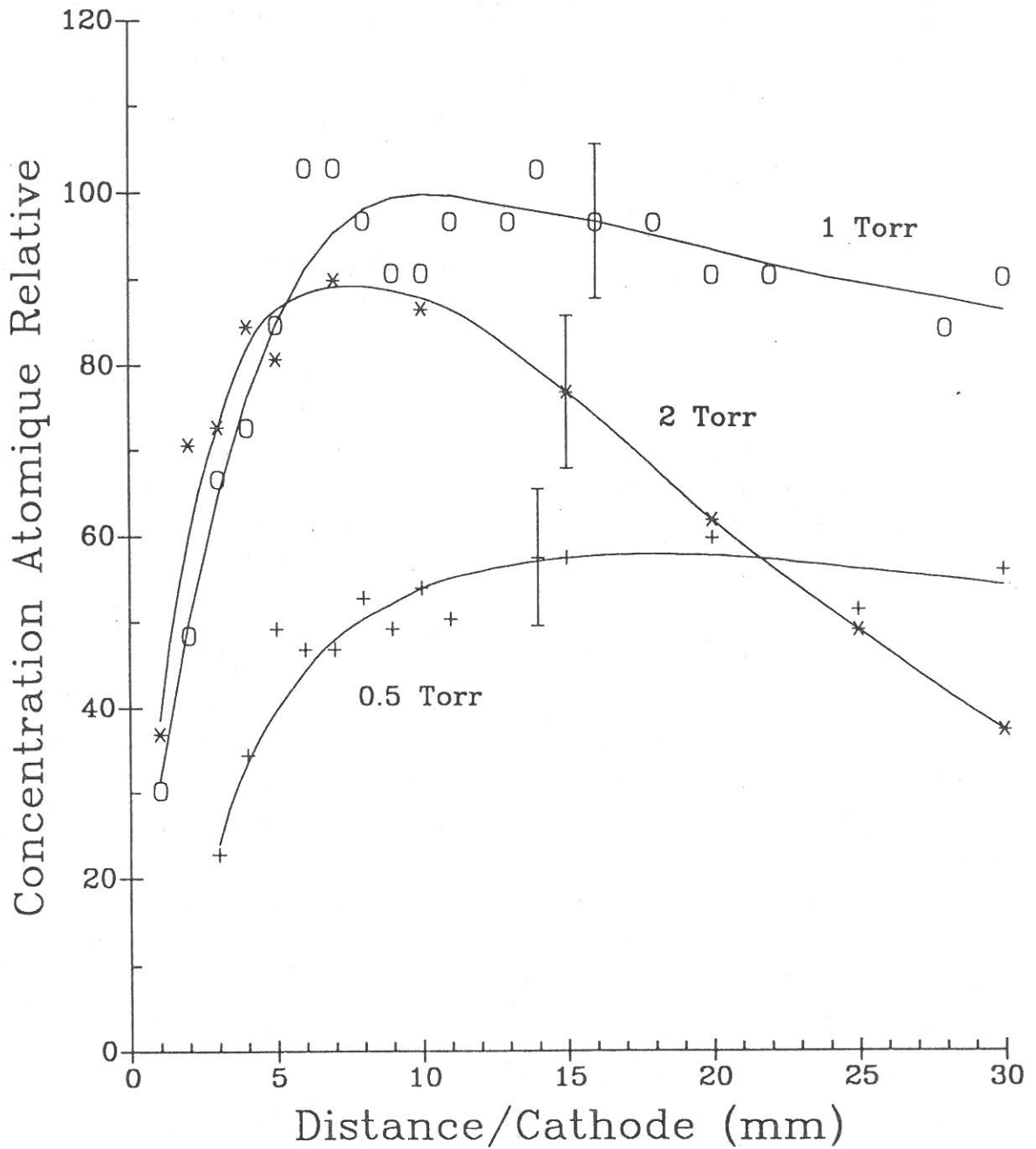


Figure 5.4: Variation axiale de la concentration des atomes dans l'état fondamental pour différentes pressions de gaz. Le courant de décharge est de 10 mA.

ont sensiblement le même aspect, la différence pouvant être principalement expliquée par une diffusion plus importante de l'atome dans l'état fondamental compte tenu d'une beaucoup plus grande durée de vie de l'état $n = 1$.

Il est bien admis que les atomes d'hydrogène sont perdus principalement sur les parois, les pertes en volume étant négligeables [54,101]. De plus, comme la densité électronique est faible dans la région proche de la cathode, on comprend alors qu'il y ait très peu d'atomes, et que la décroissance de la concentration par rapport au maximum de création soit plus rapide vers l'électrode. Il faut cependant se rappeler que, dans cette zone, il existe un terme de création d'atomes rapides, provenant de la rétrodiffusion des ions sur l'électrode. Comme nous l'avons vu, ils perdent cependant très rapidement leur énergie. La densité d'atomes provenant de la rétrodiffusion est négligeable devant la concentration totale d'atomes, si l'on se réfère aux ordres de grandeur évalués par le modèle du chapitre 2. Ainsi, même si leur énergie est supérieure à l'énergie thermique du gaz, leur présence n'est pas facilement détectable parmi le groupe d'atomes thermiques.

Taux de dissociation

La figure 5.6 présente le rapport $[H]/[H_2]$, c'est-à-dire le taux de dissociation de l'hydrogène en fonction de la distance par rapport à la cathode pour une pression de 1 Torr. Ce résultat est exprimé en unités arbitraires car nous ne connaissons que la variation axiale de la densité d'atomes dans la décharge et non pas la concentration en valeur absolue. La concentration de H_2 a, pour sa part, été calculée en utilisant la loi des gaz parfaits, en tenant compte du profil expérimental de température. Le taux de dissociation croît à peu près linéairement dans la chute cathodique, pour atteindre une valeur constante dans la lueur négative, cette dernière étant ~ 4 fois plus élevée qu'au niveau de la cathode.

Taux d'excitation

Sur la figure 5.7, le rapport de la concentration d'atomes excités en $n = 3$ sur celle des atomes en $n = 1$ est présenté. La décroissance rapide de la densité d'atomes dans la chute cathodique, conjuguée à la croissance abrupte de celle des atomes excités, nous

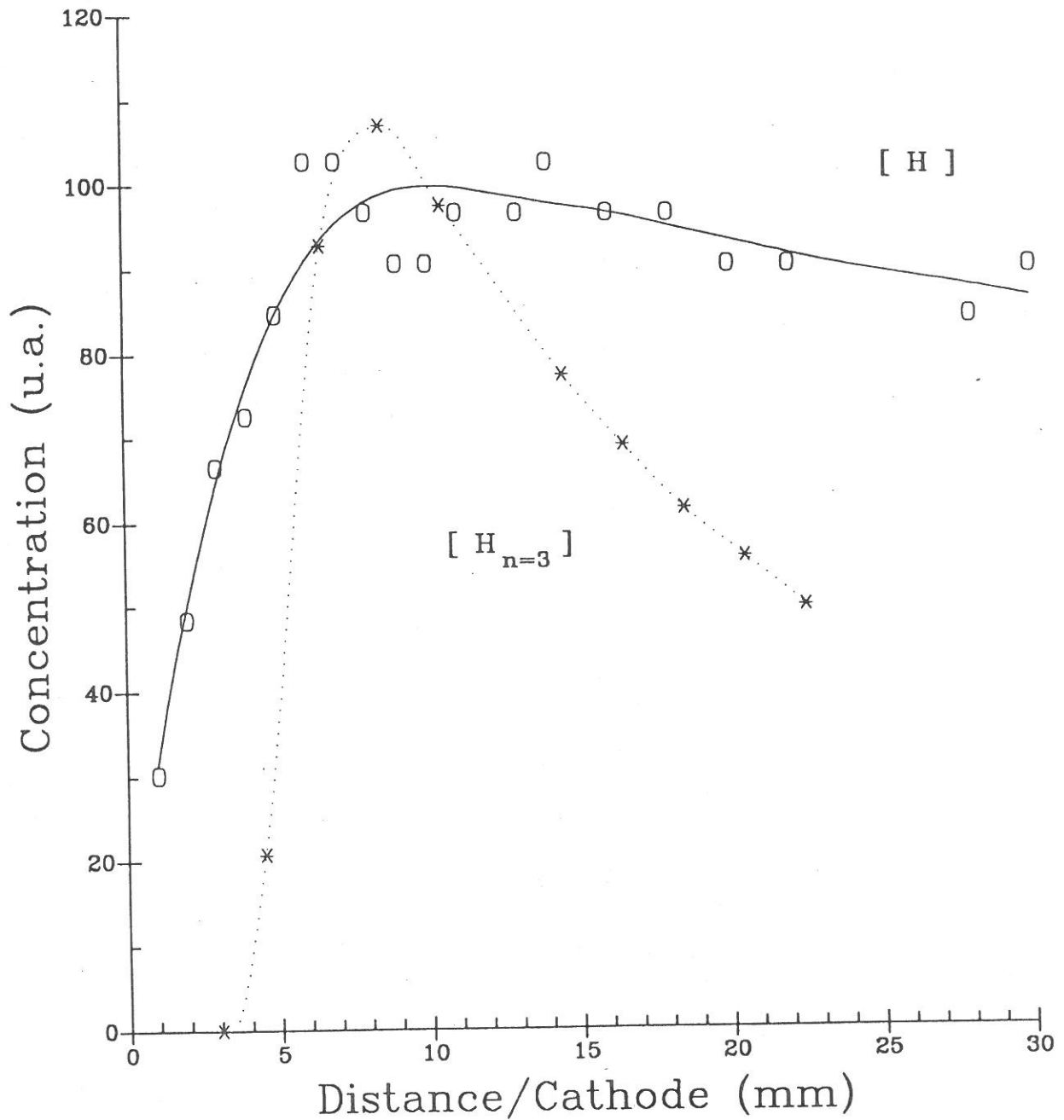


Figure 5.5: Comparaison entre la variation axiale de densités des atomes dans l'état fondamental avec celle des atomes excités en $n = 3$ créés par excitation ou ionisation dissociative de H_2 , pour une pression de 1 Torr et un courant de 10 mA.

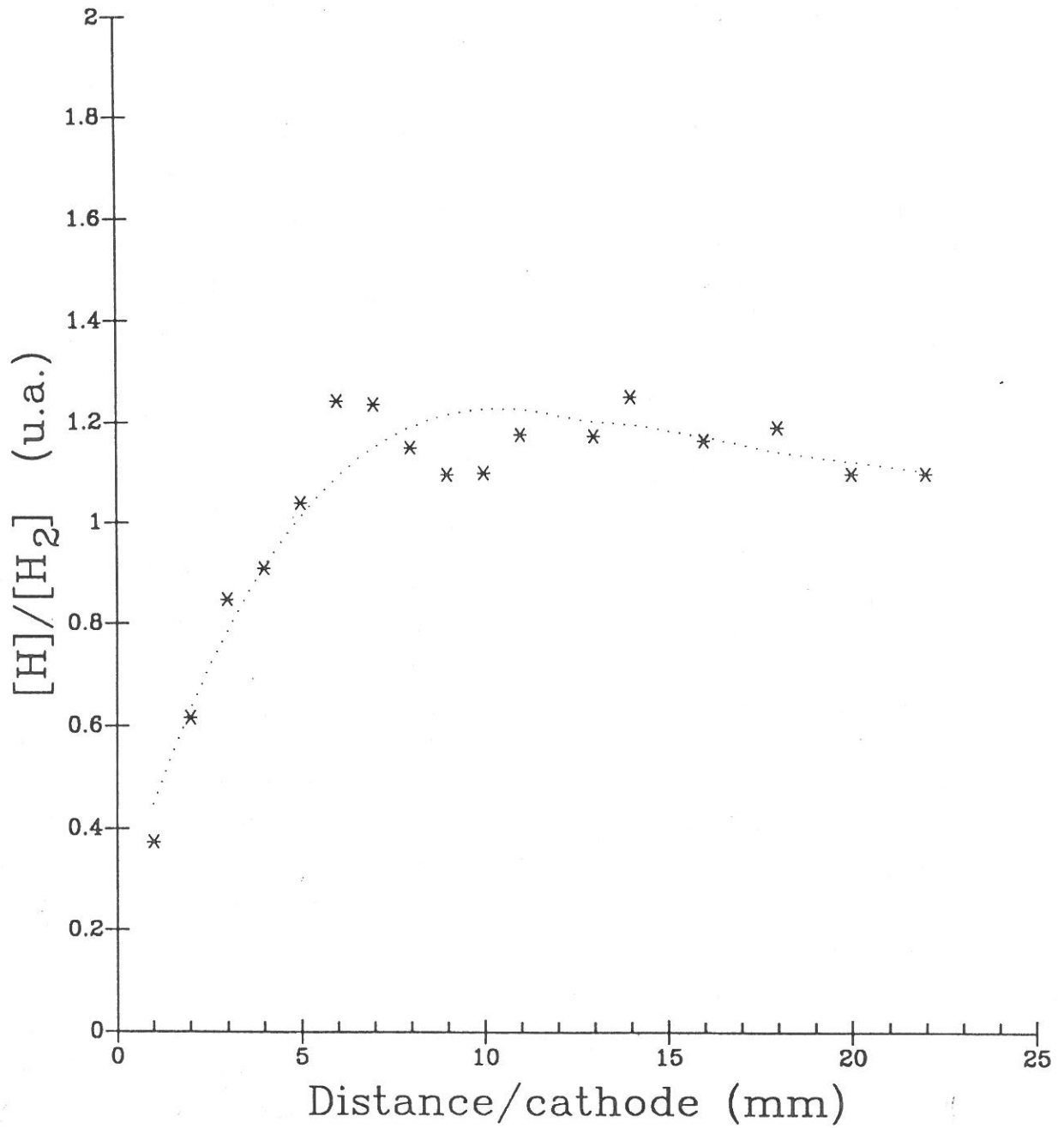


Figure 5.6: Taux de dissociation en fonction de la distance par rapport à la cathode, pour une pression de 1 Torr, et un courant de décharge de 10 mA.

fournit un profil qui décroît très rapidement avec la distance par rapport à la cathode dans les premiers millimètres, pour ensuite diminuer doucement dans la lueur négative de la décharge. La décroissance est cependant monotone, contrairement au profil de concentration d'atomes excités présenté sur la figure 2.21.

Ces résultats montrent clairement que les mécanismes de formation d'atomes excités en $n = 3$ résultant de l'interaction des ions avec la surface sont prépondérants dans les premiers millimètres de la chute cathodique. L'énergie importante avec laquelle ils sont formés, permet au faisceau d'atomes excités rapides de parcourir une grande distance dans la chute cathodique avant d'émettre un photon. Le rôle prépondérant des ions dans la région cathodique d'une décharge d'hydrogène est une fois de plus mis en évidence.

5.2 Champ électrique réduit: \mathcal{E}/N

La connaissance de la température du gaz et du profil de champ électrique dans la chute cathodique permet de calculer le paramètre \mathcal{E}/N à différentes positions dans la chute cathodique. Cette caractéristique a été évaluée pour différentes pressions de gaz, et les résultats sont présentés sur la figure 5.8. Nous avons choisi une représentation en fonction de la distance par rapport à la lueur négative, car les différentes courbes obtenues pour un même courant de décharge suivent une loi de similitude, et leur représentation sur cette courbe unique ne dépend que de la longueur de la chute cathodique. Rappelons que cette dernière augmente lorsqu'on diminue la pression du gaz. Comme le montre la figure, le champ réduit ne présente pas une décroissance linéaire selon l'axe, mais suit plutôt une loi en z^2 .

On peut également s'intéresser à la relation existant entre la température du gaz et la puissance électrique dissipée dans une tranche de plasma, par nombre de molécules. La puissance dissipée par unité de longueur est proportionnelle au produit du champ électrique par le courant de décharge, si les ions sont en équilibre hydrodynamique avec le champ électrique local. On normalise ensuite par la concentration de H_2 , cette dernière étant déterminée par le profil expérimental de température et la loi des gaz parfaits. La figure 5.9 présente les résultats pour trois pressions de gaz et un courant de décharge de 6 mA.

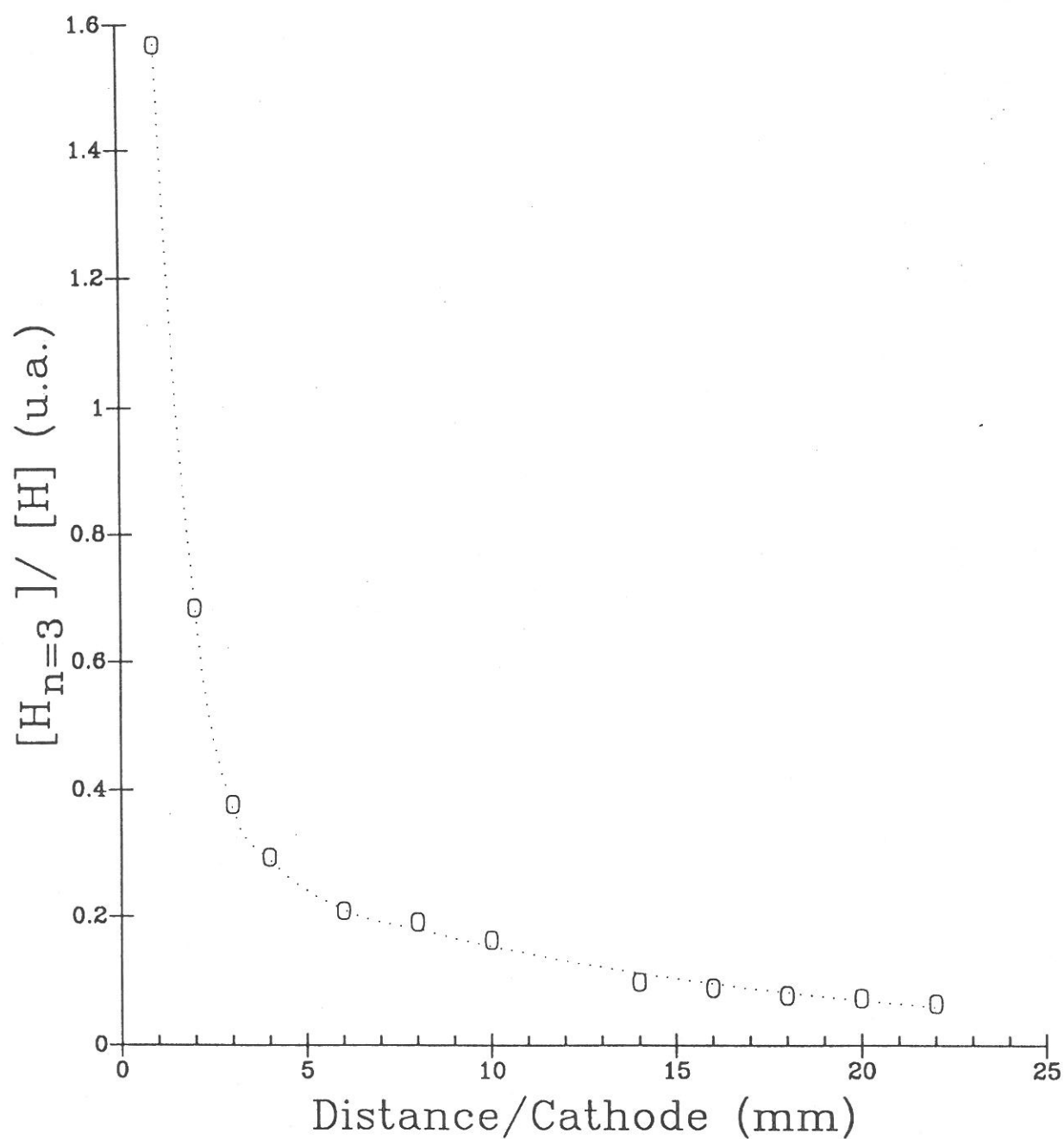


Figure 5.7: Rapport de la concentration d'atomes excités dans l'état $n = 3$ sur celle d'atomes dans le niveau fondamental pour une pression de 1 Torr et un courant de 10 mA.

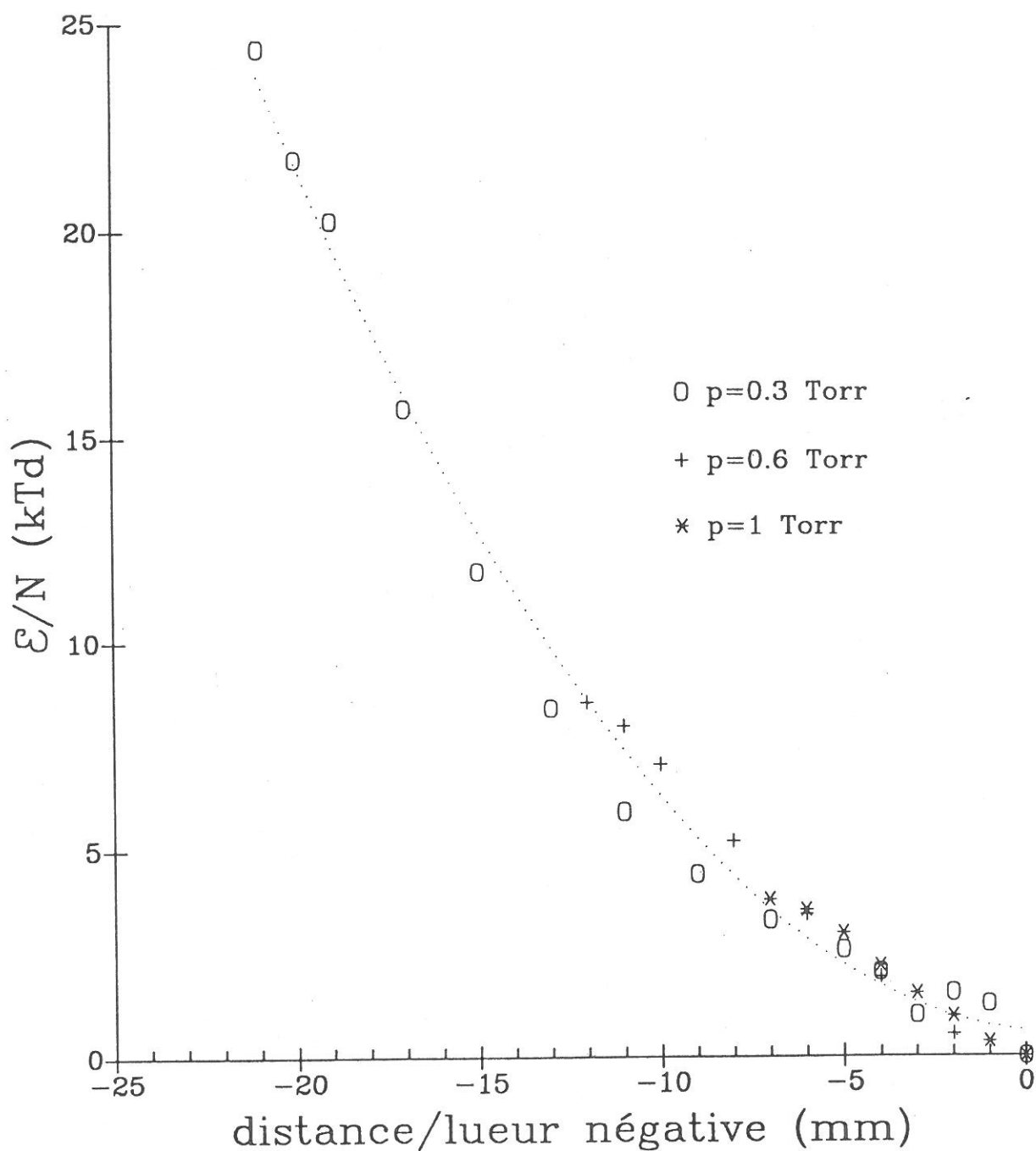


Figure 5.8: \mathcal{E}/N en fonction de la distance par rapport à la lueur négative pour différentes pressions de gaz. Le courant de décharge est de 6 mA.

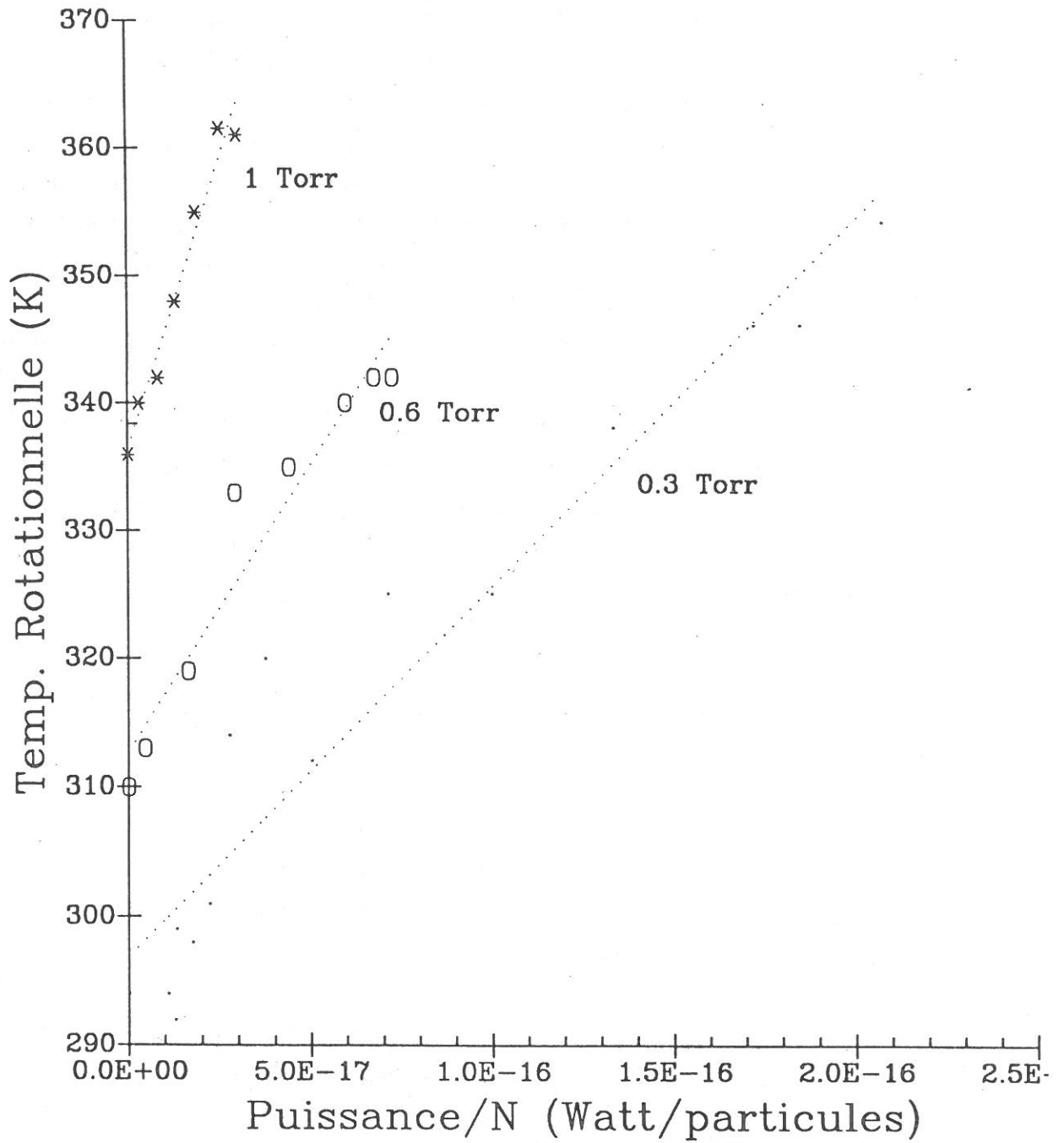


Figure 5.9: Température du gaz en fonction de la puissance électrique dissipée dans une tranche de plasma, pour trois pressions de gaz.

On voit clairement que, pour chacune des pressions, la température du gaz est directement proportionnelle à la puissance injectée dans la tranche de plasma. Cependant, le gaz est d'autant plus chaud que la pression est élevée, pour une même puissance incidente. Ceci peut être attribué à un transfert de l'énergie électrique en chauffage des molécules plus efficace à haute pression. Il faut cependant se rendre compte que le volume de gaz total est sensiblement différent pour les diverses pressions. En toute rigueur, il faudrait comparer l'énergie électrique totale dissipée dans la chute cathodique par rapport au volume total de plasma. Si on ne s'intéresse qu'à la lueur négative, on se souvient que la température est constante dans cette zone, mais varie en fonction des paramètres de la décharge. Or, le champ électrique étant pratiquement nul dans cette région, la dissipation d'énergie s'effectue obligatoirement par les collisions entre les électrons rapides et les particules. L'énergie cinétique des molécules est alors le résultat de la diffusion de la température, de même que du faisceau d'électrons rapides arrivant dans la lueur négative. On comprend alors que la totalité du plasma doit intervenir afin de comparer les efficacités de chauffage, et non pas seulement la région de la chute cathodique. Le volume total de plasma étant impossible à déterminer, mentionnons seulement qu'il augmente si l'on diminue la pression, ce qui explique en partie la différence obtenue.

Pour terminer, regardons les caractéristiques ioniques que l'on peut tirer de la connaissance du profil du champ électrique réduit dans la chute cathodique d'une décharge luminescente d'hydrogène. La proximité de la cathode ainsi que des champs électriques intenses présentant de forts gradients dans la chute cathodique, font en sorte que la fonction de distribution des électrons n'est pas déterminée par le champ électrique réduit local. Cependant, on peut en général déterminer certaines caractéristiques ioniques à la surface de la cathode.

Ainsi, la densité de charges ioniques est directement déduite du gradient de champ électrique proche de la cathode, en utilisant l'équation de Poisson, et en considérant que la densité électronique est négligeable dans la chute cathodique de la décharge¹. Cette analyse implique que les ions sont en équilibre hydrodynamique dans la majeure partie de la chute cathodique. Ainsi, la valeur de \mathcal{E}/N détermine la vitesse de dérive ionique, et la densité de courant ionique peut alors être évaluée en effectuant le produit de cette vitesse par la densité de charge. La densité de courant électronique (densité de courant totale moins la densité de courant ionique) est alors connue.

¹Ceci est valide partout dans la chute cathodique sauf aux abords de la lueur négative.

Ce type d'analyse a été effectué avec succès dans des décharges d'hélium [102], de même que dans des décharges d'azote [103]. Notons que pour chacune de ces décharges, un seul type d'ions était présent.

Afin de montrer que les ions sont en équilibre hydrodynamique, on peut s'appuyer sur une preuve assez intuitive. Si on considère que le mouvement des ions est limité par l'échange de charge symétrique, cette réaction freine l'ion à chaque collision et ce dernier ne conserve aucune mémoire de son passé dans la gaine. Ainsi, si l'épaisseur de la chute cathodique est de l'ordre de 50 à 100 libres parcours moyens pour la réaction d'échange de charge symétrique, et que le gradient de champ électrique pour une distance correspondant au libre parcours moyen de collision n'est pas trop élevé, on comprend alors que les ions soient en équilibre hydrodynamique. Une preuve plus rigoureuse, basée sur les solutions analytiques de l'équation de Boltzmann pour les ions, a été effectuée par Lawler pour une décharge luminescente d'hélium, montrant que la vitesse moyenne des ions est égale, à 10 % près, à la vitesse de dérive correspondant à l'équilibre [104].

Ce même raisonnement pourrait s'appliquer à l'hydrogène, si l'échange de charge symétrique était le mécanisme prépondérant aux énergies considérées. Cependant, il faut se rappeler qu'il existe trois types d'ions de densités comparables dans la chute cathodique, et seuls les ions H_2^+ satisfont à cette condition. De plus, la concentration relative de ces trois types d'ions n'est connue que sur la surface, par les travaux de Dexter *et al* [8].

Si on applique ce raisonnement, en ne considérant qu'une seule espèce d'ions (H_2^+), on montre sur la figure 5.10, que la densité de courant ionique déduite n'explique pas le courant mesuré. Ce calcul a été effectué pour différentes pressions de gaz, et un courant de décharge de 6 mA, ce qui, compte tenu de la surface de la cathode, correspond à une densité de courant de $0.85\text{mA}/\text{cm}^2$. On voit alors sur ces courbes que ~ 10 à 30 % du courant total à la cathode est transporté par les ions H_2^+ . Ces résultats ne sont pas surprenants si on se rappelle les calculs effectués à partir des mesures de Dexter *et al* [8], qui montraient que les ions H^+ et H_3^+ ont une énergie moyenne beaucoup plus élevée.

Ainsi, on montre qu'une analyse "classique" basée sur les grandeurs macroscopiques n'est pas satisfaisante afin de décrire la décharge. De plus, il serait nécessaire de connaître les proportions relatives des trois types d'ions, ainsi que leur distribution en

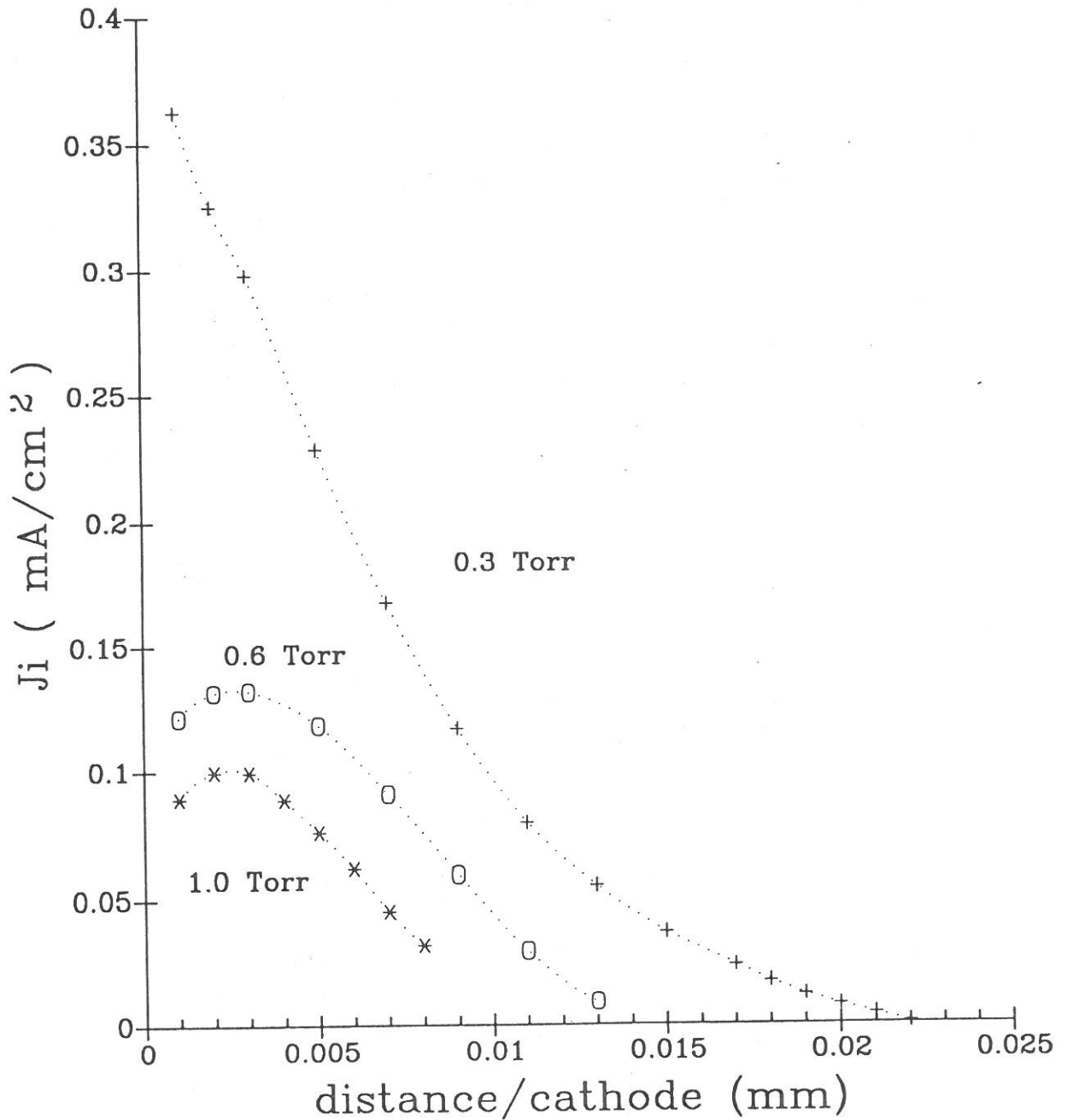


Figure 5.10: Densité de courant ionique calculée pour différentes pression de gaz et une densité de courant totale de $0.85 \text{ mA}/\text{cm}^2$, si on ne considère que l'ion H_2^+ .

énergie, à différentes positions dans la gaine. La nécessité d'effectuer une modélisation complète de la chute cathodique et de la lucur négative semble encore une fois indispensable à la compréhension du fonctionnement de cette décharge.

Conclusion

Ce travail a porté sur la région cathodique d'une décharge luminescente d'hydrogène. Le but de cette étude, à caractère principalement expérimental, était de déterminer les principales caractéristiques de la décharge afin de mieux comprendre les mécanismes prépondérants de la chute cathodique et de la lueur négative, qui, contrairement à la colonne positive, sont des régions fortement inhomogènes. L'hydrogène, autant sous forme atomique que moléculaire, se prête particulièrement bien aux mesures spectroscopiques; le choix des diagnostics s'est alors porté naturellement sur des techniques de spectroscopie d'émission à haute résolution et de spectroscopie laser multiphotonique.

Une analyse de l'élargissement Doppler des profils d'émission des raies atomiques de la série de Balmer, montre qu'un pourcentage important d'atomes d'hydrogène ont des énergies qui dépassent largement celle qu'ils peuvent acquérir lors d'un processus de dissociation moléculaire. Les réactions de création de ces atomes très rapides tiennent alors compte de collisions impliquant les ions, ceux-ci étant accélérés par le champ électrique de la chute cathodique. On montre alors que des collisions d'échange de charge ainsi que la rétrodiffusion, sous forme de neutres (excités ou non), des différents types d'ions sur l'électrode, sont les principaux mécanismes de création atomique à des énergies élevées.

Il devient alors évident que le dépôt d'énergie électrique dans le plasma implique les atomes très énergétiques. En effet, une simulation Monte-Carlo, quoiqu'à un stade préliminaire, montre que ces atomes sont freinés par des collisions d'excitation rotationnelle et vibrationnelle de la molécule. Ainsi, la cinétique de la chute cathodique, région où la densité électronique est relativement faible doit obligatoirement inclure la contribution des atomes rapides. Afin de valider une simulation plus évoluée du transfert d'énergie entre ces atomes et le gaz, il serait intéressant d'obtenir des informations supplémentaires concernant l'anisotropie de la vitesse de translation de ces atomes. Une

technique de fluorescence induite par laser permettrait de résoudre spatialement le profil des raies atomiques enregistrées parallèlement à l'axe de la décharge. Cette expérience indiquerait alors l'évolution de la distribution énergétique des atomes, se dirigeant ou s'éloignant de la cathode, avec la position dans la gaine, et notamment les contributions relatives de la lueur négative et de la chute cathodique aux profils de raie.

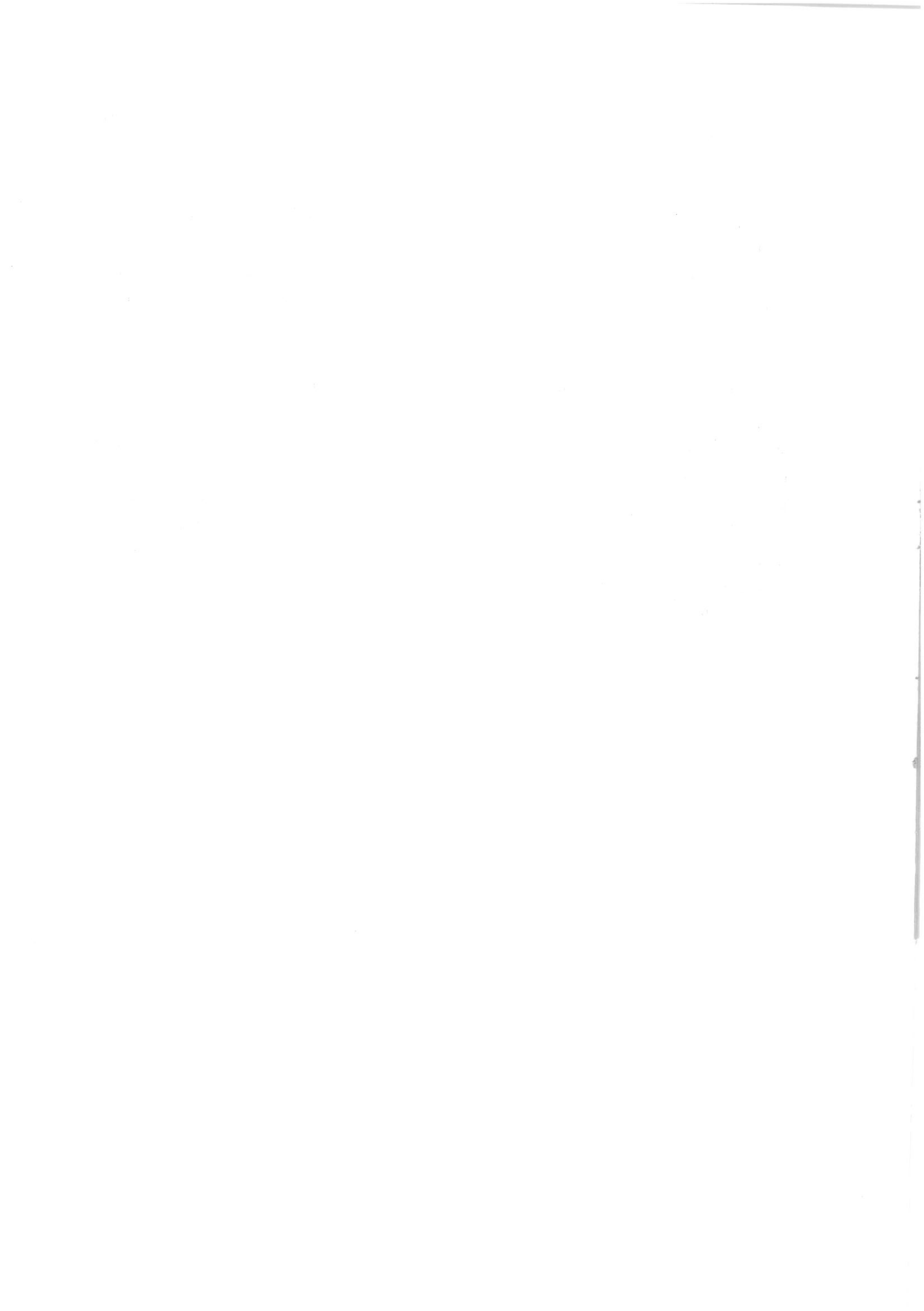
Dans un deuxième temps, les paramètres fondamentaux de la décharge ont été mesurés. Une méthode originale pour mesurer l'intensité du champ électrique a été mise au point, basée sur l'élargissement Stark des raies d'émission atomique. On montre qu'il est possible de mesurer les champs électriques de la chute cathodique avec une bonne précision, en étudiant l'émission des états excités de l'atome sur des niveaux ayant un nombre quantique relativement bas, ce qui nous permet d'éviter l'utilisation de techniques laser plus sophistiquées impliquant notamment les atomes de Rydberg invisibles par spectroscopie d'émission spontanée. Cette technique d'analyse est particulièrement adaptée aux champs électriques dont l'intensité est comprise entre 50 et 2000 V/cm, et ce dans des décharges d'hydrogène et éventuellement dans des mélanges contenant de l'hydrogène.

Les profils de champ électrique dans la chute cathodique sont présentés, et mettent en évidence une décroissance du champ essentiellement linéaire à forte pression (1 Torr), sauf au voisinage de la lueur négative. Par contre à plus faible pression (0.3 Torr), le profil n'est plus linéaire, et il devient alors primordial de mesurer l'évolution axiale du champ électrique afin de bien caractériser la chute cathodique.

La détermination du profil axial de la température du gaz a été effectuée, en étudiant les intensités relatives des raies de la branche R de la transition $G^1\Sigma_g^+ (v' = 0) \rightarrow B^1\Sigma_u^+ (v'' = 0)$. Ces mesures, confrontées à d'autres techniques plus conventionnelles mais cependant soit perturbatrice pour le plasma, soit limitée dans l'espace, ont montré que la distribution rotationnelle des premiers niveaux de l'état $G^1\Sigma_g^+ (v' = 0)$ était en équilibre avec la température cinétique du gaz, et ce même à basse pression. Les résultats font apparaître un faible gradient axial de température dans la chute cathodique, et une valeur pratiquement constante dans la lueur négative de la décharge. La température du gaz dans les décharges d'hydrogène est relativement basse (de 300 à 400 K pour des pressions de gaz de l'ordre du Torr) et il faut monter à des pressions de l'ordre de ~ 30 Torr pour observer une augmentation sensible de la température.

Enfin, l'évolution axiale de la concentration d'atomes dans l'état fondamental a aussi été déterminée expérimentalement, par une technique de fluorescence induite par laser. Il serait cependant intéressant de calibrer ces mesures afin d'obtenir la densité d'atomes en valeur absolue, puisque ce paramètre constitue une donnée fondamentale dans le calcul des taux de réaction.

La région cathodique de la décharge d'hydrogène nécessite une modélisation complète. La présence de trois types d'ions (H^+ , H_2^+ , H_3^+) qui ne soient pas en équilibre hydrodynamique dans la chute cathodique, fait en sorte qu'on ne peut pas donner un aperçu des caractéristiques ioniques de la région cathodique en se basant sur la détermination du champ réduit et de la vitesse de dérive des ions. Une meilleure compréhension de la décharge nécessite alors une modélisation numérique complète, qui pourrait par exemple s'effectuer à l'aide d'une simulation Monte-Carlo pour les électrons. Ce travail présente un ensemble de résultats expérimentaux qui permettrait de valider un tel modèle.



Annexe A

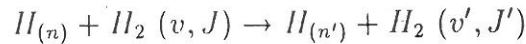
Simulation Monte-Carlo des atomes rapides dans la gaine cathodique

Afin d'évaluer la densité d'atomes excités provenant de la rétrodiffusion des ions sur la cathode, il nous faut comparer les deux mécanismes d'excitation de ces atomes; la création pendant l'interaction du noyau avec la surface, et la création en volume par collision de H avec H_2 . Les calculs du chapitre 2 nous fournissent la fonction de distribution des atomes $H_{n=3}^*$ et $H_{n=1}$ à la sortie de la zone d'interaction du solide. Cependant, pour connaître cette fonction de distribution à différents endroits dans la gaine cathodique, permettant ainsi d'obtenir un profil "théorique" de la raie H_α , il est nécessaire de simuler les collisions que peuvent subir les atomes pendant leur parcours dans la gaine. Une simulation de type Monte-Carlo afin de décrire l'interaction des atomes avec le gaz (principalement H_2 dans l'état fondamental) nous a semblé la technique la plus appropriée. L'objectif de ce chapitre n'est pas de décrire en détails la méthode, celle-ci ayant fait l'objet de nombreuses publications (voir par exemple [105]). Nous porterons notre attention sur les différentes collisions prises en compte, en décrivant les hypothèses posées. Rappelons cependant que cette méthode consiste à suivre le parcours d'une particule dans le gaz, en simulant de façon statistique les différentes collisions qu'elle est susceptible de subir. Après chaque interaction, la vitesse de même que la direction de la trajectoire doivent aussi être déterminées statistiquement, et la particule est suivie jusqu'à ce que son énergie soit inférieure au seuil de réaction totale. La difficulté du calcul réside dans le choix des sections efficaces différentielles à utiliser, car elles ne sont, en général, pas connues. Une simulation individuelle pour les deux mécanismes est effectuée afin de bien distinguer les effets spécifiques à chacun d'entre eux. Il est

cependant important de noter que ces deux simulations sont semblables, et comme nous le montrerons, seules les conditions initiales varient.

La distribution des atomes à la sortie du solide est échantillonnée, en vitesse (pas de 4×10^5 cm/s) et en angle (pas de 0.1 pour $\cos(\theta)$). Pour chaque condition (vitesse et angle), 100 000 tirs sont comptabilisés. L'atome subit un certain nombre de collisions, et sa vitesse et sa direction au moment de la désexcitation radiative, c'est-à-dire lors de l'émission d'un photon H_α , sont gardés en mémoire. On conserve aussi la fonction de distribution dans l'espace des vitesses des atomes excités en $n = 3$, ou en $n = 1$ le cas échéant, ce qui nous permettra d'évaluer la densité d'atomes créés par ces mécanismes en différentes positions dans la gaine cathodique, ainsi que d'examiner la relaxation en énergie du faisceau de particules.

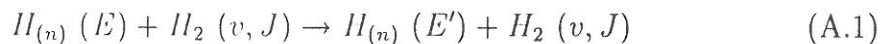
Seules des réactions avec la molécule d'hydrogène dans l'état fondamental sont prises en compte. Le gaz est supposé froid, et les molécules sont considérées au repos. Nous avons alors des collisions de type:



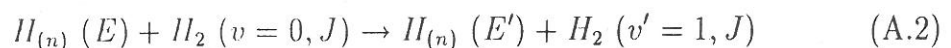
Nous ne nous intéressons qu'à l'état d'excitation électronique de l'atome après la collision; l'état de la molécule ne présente aucun intérêt dans le cadre de cette modélisation. Chacune des réactions modifie la vitesse et la direction de l'atome projectile. On distingue alors deux classes de réactions:

Les collisions que nous dénommerons "élastiques" pour le projectile (c'est-à-dire sans modification de l'état électronique de l'atome), avec changement ou non de l'état de la molécule, soit:

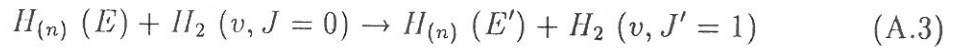
- Les collisions élastiques, pour le transfert de quantité de mouvement:



- Les collisions d'excitation vibrationnelle de H_2 , accompagnées de transfert de quantité de mouvement:

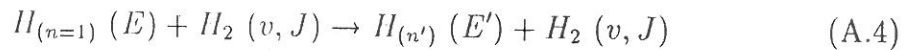


- Les collisions d'excitation rotationnelle de H_2 , accompagnées aussi de transfert de quantité de mouvement:

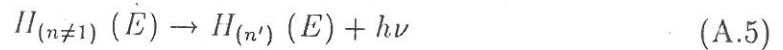


La deuxième classe de collisions comprend celles qui impliquent un changement d'état de l'atome. On considère alors que la molécule ne subit pas de modification de son état d'excitation. On retrouve alors les réactions du type:

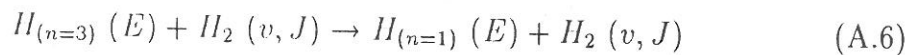
- L'excitation électronique de l'atome. Seules sont considérées des réactions dont l'état initial est le niveau fondamental de l'atome. De plus, nous ne connaissons que les sections efficaces d'excitation sur les niveaux $n' = 2, 3$, et 4, soit:



- La désexcitation radiative, c'est-à-dire l'émission d'un photon H_α, H_β ou L_α selon l'état de départ de l'atome:



- Pour un atome en $n = 3$, nous considérons de plus une destruction collisionnelle importante à basse énergie. Celle-ci sera explicitée ultérieurement, mais peut s'écrire comme:



La figure A.1 présente un schéma de la dynamique de réactions de la simulation Monte-Carlo. Seul l'état électronique final de l'atome est indiqué comme produit de la réaction, et celle-ci est tabulée selon le type de collision. Notons qu'après chaque événement, le vecteur vitesse de l'atome est modifié, sauf bien sûr dans le cas d'une désexcitation radiative ainsi que pour le "quenching" de $n = 3$ à basse énergie. Pour les deux mécanismes de création d'atomes excités, il est intéressant de remarquer que le même organigramme s'applique; seules les conditions initiales, c'est-à-dire la fonction de distribution à la sortie de la cathode, sont différentes. Notons que pour la création de $n = 3$ en volume, nous avons une fonction de distribution initiale pour les atomes dans l'état fondamental, tandis que pour la création à la surface, la simulation débutera par la fonction de distribution des atomes en $n = 3$.

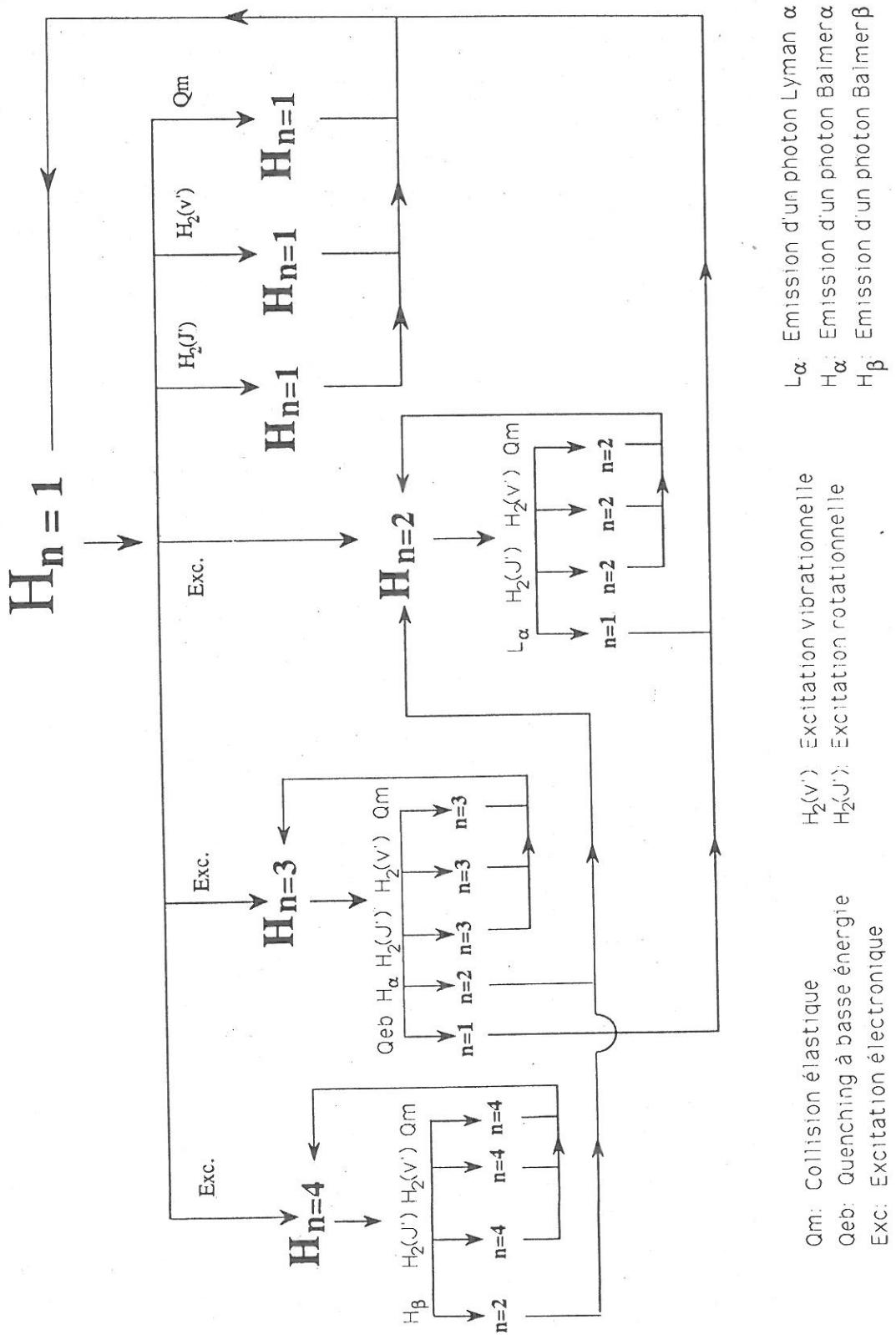


Figure A.1: Schéma collisionnel de la simulation Monte-Carlo

Pour chacune des collisions, il convient alors de connaître le transfert d'énergie du projectile vers la cible, de même que la déflexion de l'atome. Les sections efficaces différentielles ne sont pas connues, ce qui nous amène à effectuer les hypothèses suivantes:

- Les sections efficaces pour les réactions de type A.1, A.2 et A.3 sont tirées de la récente compilation de Phelps [53]. Nous faisons l'hypothèse que ces sections sont les mêmes pour l'atome excité interagissant avec la molécule, que pour la collision impliquant l'atome dans le niveau fondamental. Dans un premier temps, il sera considéré que l'atome excité conserve son état électronique après la collision. Notons cependant que durant ce type de collisions, il y a aussi transfert de quantité de mouvement de l'atome rapide à la molécule. Les vitesses et angles de l'atome excité après la collision sont déterminés par un calcul de type "boule de billard", pondéré pour les forts paramètres d'impact, c'est-à-dire dans une approximation de sphère molle. Il est intéressant de remarquer que ces trois collisions sont les réactions prépondérantes à faible énergie.
- Les collisions d'excitation, les réactions du type A.4, sont supposées à faible paramètre d'impact. Ainsi, les caractéristiques finales de l'atome excité sont calculées par un modèle de sphère dure. Notons que les sections efficaces (tirées encore une fois de la compilation de Phelps [53]) sont celles de production de L_α , H_α et H_β . Ceci sous-entend une excitation sélective des différents sous niveaux. Nous négligeons alors l'excitation des niveaux $2s$, $3p$ et $4f$. On comprend alors pourquoi l'émission de L_β ou encore celles des raies de la série de Paschen (transitions $n' \rightarrow n = 3$) n'interviennent pas dans la modélisation.
- Les collisions de "quenching" à basse énergie du niveau $n = 3$ peuvent être de deux types. Soit une collision de changement de moment orbital, conduisant à des atomes dans l'état $3p$, qui se désexcitent en émettant un photon L_β ¹. D'autre part, il existe aussi une désexcitation collisionnelle. Dans les deux cas, nous faisons l'hypothèse que l'atome se retrouve dans l'état fondamental sans qu'il y ait modification de son vecteur vitesse. La section efficace pour $H_{n=3}^*$ à 300 K est tirée de Meier *et al* [55]. La variation en fonction de la vitesse du projectile n'étant pas connue, nous adoptons une décroissance en $\frac{1}{v}$, ce qui implique un coefficient de réaction constant en fonction de la vitesse.

¹Etant donné que nous n'avons pas considéré le peuplement de cet état, de même que l'émission de la raie L_β , cette réaction implique nécessairement un transfert collisionnel et doit donc être perçue comme une destruction collisionnelle de l'atome excité.

Ajoutons à ces considérations, que nous supposons une symétrie cylindrique de la décharge. Les résultats de ces simulations sont présentés au chapitre 2.

Annexe B

L'atome d'hydrogène dans un champ électrique extérieur

Soit un atome d'hydrogène plongé dans un champ électrique extérieur statique, et pour lequel on tient compte de la structure fine des niveaux. L'hamiltonien du système s'écrit alors comme:

$$H = H_0 + H_{SF} + H_{ES} \quad (\text{B.1})$$

où H_0 est l'hamiltonien de l'atome non perturbé, H_{SF} est celui de la structure fine et H_{ES} celui représentant l'effet Stark. On négligera le déplacement de Lamb ainsi que la structure hyperfine des niveaux. H_0 se présente sous la forme bien connue:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{R} \quad (\text{B.2})$$

tel que

$$H_0 |\varphi_n \rangle = E_n |\varphi_n \rangle \quad (\text{B.3})$$

où $|\varphi_n \rangle$ et E_n sont les kets propres et valeurs propres de H_0 . Le nombre quantique n suffit alors pour déterminer l'énergie des niveaux, mais celle-ci est dégénérée, comme nous le savons, pour $n \neq 1$. Les états propres dans le sous-espace associé à E_n sont les $|n \ l \ m_l \ m_s \rangle$. Les fonctions d'onde s'expriment de la façon habituelle, en séparant la

variation radiale des deux autres coordonnées, soit $\psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$. R représente la partie radiale, et $Y_l^{m_l}$ sont les harmoniques sphériques.

L'hamiltonien de structure fine s'écrit comme:

$$H_{SF} = -\frac{P^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V(R) \quad (\text{B.4})$$

Le premier terme tient compte de la variation relativiste de la masse de l'électron, le deuxième représente le couplage spin-orbite et le troisième est le terme de Darwin reflétant l'incertitude sur la position de l'électron. La base orthonormée la plus adéquate pour décrire la structure fine est composée des vecteurs $|nlJM_J\rangle$. Ceci est dû à la présence du terme de couplage spin-orbite qui relie le moment cinétique orbital et le spin de l'électron de la façon suivante: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Le troisième hamiltonien, celui représentant l'effet Stark, s'exprime comme:

$$H_{ES} = eZ\mathcal{E} + \frac{e}{2m^2c^2} (\vec{S} \cdot [\vec{P} \times \vec{z}_0] \mathcal{E}) \quad (\text{B.5})$$

Le premier terme provient du couplage du moment dipolaire de l'électron avec le champ électrique (que nous avons posé selon z), et le deuxième représente le couplage du spin de l'électron avec le champ électrique. Nous le négligerons par la suite. Comme on le sait, l'opérateur J ne commute pas avec les composantes de position (et par conséquent avec Z). Il nous est donc impossible de trouver un Ensemble Complet d'Observables qui Commutent (E.C.O.C.) pour décrire complètement le système.

L'intensité des champs électriques ($\mathcal{E} < 100$ kV/cm) nous permet de traiter les hamiltoniens de structure fine et d'effet Stark, ensemble, comme une perturbation à l'hamiltonien H_0 . Dans un espace associé au niveau n , d'énergie dégénérée E_n non perturbée, nous choisirons comme base de vecteurs, les états $|nlJM_J\rangle$ introduits par la structure fine.

B.1 Energie et fonction d'onde des niveaux Stark

Afin de déterminer l'énergie et la fonction d'onde associées aux différents sous-niveaux Stark, la théorie de perturbation [73] nous dit qu'il suffit de déterminer la matrice W^n , c'est-à-dire la projection de la matrice de perturbation dans le sous-espace engendré par E_n . Les vecteurs propres de cette matrice sont les kets propres du système à l'ordre zéro, et les valeurs propres sont les corrections en énergie à l'ordre 1 dues à cette perturbation. Les éléments de cette matrice s'écrivent comme:

$$\langle n'l'J'M'_J | H_{SF} + H_{ES} | n'lJM_J \rangle \quad (\text{B.6})$$

Le nombre quantique n est évidemment caractéristique du système, mais comme nous le verrons par la suite, ni J , ni l ne sont des "bons nombres" quantiques. Seul M_J aura encore une signification physique. Examinons chacun des termes en détail.

Eléments de matrice dus à la structure fine

Les kets $|n'lJM_J\rangle$ étant des états propres de H_{SF} , seuls les éléments de la diagonale de cette matrice sont non-nuls. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous avons choisi cette base. Nous avons donc:

$$\langle n'lJM_J | H_{SF} | n'lJM_J \rangle = \frac{1}{n^4} \left(\frac{n}{J+1/2} - \frac{3}{4} \right) \frac{\alpha^2 e^2}{2a} \quad (\text{B.7})$$

On voit que J et n sont suffisants pour déterminer l'énergie due à la perturbation de structure fine, et que celle-ci implique les propriétés suivantes: $l' = l$, $J' = J$, et $M'_J = M_J$.

Eléments de matrice dus à l'effet Stark

Le calcul des éléments de matrice dus à l'effet Stark se ramène à trouver les éléments de matrice de l'opérateur Z entre les kets non perturbés du sous-espace engendré par E_n , e et \mathcal{E} étant des constantes. Rappelons que $Z = R \cos(\theta)$ et qu'il est alors plus aisé de travailler dans la base des $|n l m_l \rangle$. Les coefficients de Clebsh-Gordan nous permettront par la suite d'effectuer la transformation sur la base des $|n l J M_J \rangle$. Les éléments de matrices s'écrivent sous forme intégrale comme:

$$\langle n l' m'_l | Z | n l m_l \rangle = \int_0^\infty r^3 R_{n l'}(r) R_{n l}(r) dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'}^{m'_l} Y_l^{m_l} \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (\text{B.8})$$

En tenant compte des propriétés des harmoniques sphériques [74], nous avons alors:

$$\langle n l' m'_l | Z | n l m_l \rangle = \gamma_{l, m_l}^{l', m'_l} \delta_{m'_l, m_l} \delta_{l', l \pm 1} \quad (\text{B.9})$$

avec

$$\begin{aligned} \gamma_{l, m_l}^{l+1, m_l} &= \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m_l^2}{(2l+3)(2l+1)}} R_{n, l}^{n, l+1} \\ \gamma_{l, m_l}^{l-1, m_l} &= \sqrt{\frac{l^2 - m_l^2}{(2l+1)(2l-1)}} R_{n, l}^{n, l-1} \\ \text{et } R_{n, l}^{n, l+1} &= \frac{3}{2} n \sqrt{n^2 - (l+1)^2} a \\ R_{n, l}^{n, l-1} &= \frac{3}{2} n \sqrt{n^2 - l^2} a \end{aligned}$$

Remarquons que les seuls éléments non-nuls sont ceux qui respectent la condition $m'_l = m_l$ et $l' = l \pm 1$. Sachant que les $|n l J M_J \rangle$ s'expriment comme une combinaison linéaire des $|n l m_l \rangle$ (par les coefficients de Clebsh-Gordan), nous pouvons alors trouver les éléments de matrice de H_{ES} dans cette base. Pour un atome d'hydrogène, c'est-à-dire un système à un seul électron, nous avons $S = 1/2$. Par conséquent, le moment cinétique total ne peut prendre que deux valeurs, soient $J = l + 1/2$ et $J = l - 1/2$. Nous travaillons alors dans deux sous-espaces distincts caractérisés par la valeur de J . La correspondance entre les deux bases se fait alors de la manière suivante:

$$|n, J=l+1/2, M_J \rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left\{ \sqrt{l+M_J+1/2} |n, l, m_l=M_J-1/2, + \rangle + \sqrt{l-M_J+1/2} |n, l, m_l=M_J+1/2, - \rangle \right\} \quad (\text{B.10})$$

et

$$|n, J=l-1/2, M_J \rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left\{ \sqrt{l+M_J+1/2} |n, l, m_l=M_J+1/2, - \rangle - \sqrt{l-M_J+1/2} |n, l, m_l=M_J-1/2, + \rangle \right\} \quad (\text{B.11})$$

Les signes + et - représentent $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$ respectivement. L'opérateur Z n'agit pas sur les variables de spin, mais nous devons les conserver car elles nous permettront de simplifier grandement les calculs. En effet, nous utiliserons la propriété d'orthogonalité des vecteurs de spin, soit: $\langle + | - \rangle = 0$.

Selon les sous-espaces dans lesquels se trouvent J' et J , nous avons alors quatre possibilités pour les différents éléments de la matrice W^n . Chacune respecte les conditions fixées par les propriétés de harmoniques sphériques, c'est-à-dire $l' = l \pm 1$ et $m_l' = m_l$.

1. $J' = l' + 1/2$ et $J = l + 1/2$
2. $J' = l' - 1/2$ et $J = l + 1/2$
3. $J' = l' + 1/2$ et $J = l - 1/2$
4. $J' = l' - 1/2$ et $J = l - 1/2$

Les cas 1 et 4 font chacun intervenir des vecteurs à l'intérieur du même sous-espace. Par symétrie des harmoniques sphériques, et en se rappelant que les vecteurs de la nouvelle base sont définis à un facteur de phase près, ces deux cas se ramènent à un seul. Un changement de variable l à $l-1$ permettra de passer de l'un à l'autre. Les cas 2 et 3 constituent des opérations dans deux sous-espaces croisés. De la même façon, ils seront semblables par symétrie du problème. Nous n'avons donc que deux cas à traiter. A l'aide des équations B.10 et B.11, nous obtenons les deux types d'éléments de matrice ayant comme base les vecteurs $|n, l, J, M_J \rangle$, exprimés comme une combinaison linéaire des éléments de matrice dans la base des $|n, l, m_l, m_s \rangle$:

- $J' = l' + 1/2$ et $J = l + 1/2$ avec $l' = l \pm 1$

$$\begin{aligned}
& \langle n, l', J' = l' + 1/2, M'_J | Z | n, l, J = l + 1/2, M_J \rangle = \frac{1}{\sqrt{2l'+1}} \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \times \\
& \left\{ \sqrt{l' + M'_J + 1/2} \sqrt{l + M_J + 1/2} \langle +, n, l', M'_J - 1/2 | Z | n, l, M_J - 1/2, + \rangle \right. \\
& \left. + \sqrt{l' - M'_J + 1/2} \sqrt{l - M_J + 1/2} \langle -, n, l', M'_J + 1/2 | Z | n, l, M_J + 1/2, - \rangle \right\}
\end{aligned} \tag{B.12}$$

$$\bullet J' = l' - 1/2 \quad \text{et} \quad J = l + 1/2 \quad \text{avec} \quad l' = l \pm 1$$

$$\begin{aligned}
& \langle n, l', J' = l' - 1/2, M'_J | Z | n, l, J = l + 1/2, M_J \rangle = \frac{1}{\sqrt{2l'+1}} \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \times \\
& \left\{ \sqrt{l' + M'_J + 1/2} \sqrt{l - M_J + 1/2} \langle -, n, l', M'_J + 1/2 | Z | n, l, M_J + 1/2, - \rangle \right. \\
& \left. - \sqrt{l' - M'_J + 1/2} \sqrt{l + M_J + 1/2} \langle +, n, l', M'_J - 1/2 | Z | n, l, M_J - 1/2, + \rangle \right\}
\end{aligned} \tag{B.13}$$

Il nous suffit alors d'expliciter chacun des termes de ces deux équations. En utilisant les équations B.9 dans ces dernières, et après simplifications, on trouve les éléments de matrice de H_{ES} désirés. Seuls les termes suivants sont non-nuls:

$$\langle n, l+1, J+1, M_J | H_{ES} | n, l, J, M_J \rangle = \frac{3ae\mathcal{E}}{2} n \sqrt{n^2 - (l+1)^2} \frac{1}{2(J+1)} \sqrt{(J+1)^2 - M_J^2} \tag{B.14}$$

et

$$\langle n, l+1, J, M_J | H_{ES} | n, l, J, M_J \rangle = \frac{3ae\mathcal{E}}{2} n \sqrt{n^2 - (l+1)^2} \frac{-|M_J|}{2J(J+1)} \tag{B.15}$$

Notons que par symétrie des intégrales, on peut remplacer dans ces équations l par $l-1$ ou J par $J-1$ et obtenir ainsi les éléments de matrice correspondants.

En examinant ces équations, on constate que l'effet Stark couple les vecteurs non-perturbés si et seulement si $J' = J, J \pm 1$, $l' = l \pm 1$ et $M'_J = M_J$. Rappelons que la structure fine ne couplait aucun vecteur, c'est à dire que les conditions $J' = J$, $l' = l$ et $M'_J = M_J$ devaient être respectées. De ces propriétés, seule la dernière est semblable. Autrement dit, nous pouvons diviser la matrice W^n en sous-matrices de même M_J dont

la diagonale contient l'effet de la structure fine (exprimé par l'équation B.7), et les éléments de la non-diagonale ceux du champ électrique (exprimés par B.14 et B.15). Remarquons que ces derniers varient linéairement avec l'intensité du champ électrique. Pour chacune de ces sous-matrices, il nous suffira de trouver les valeurs et vecteurs propres associés. Ceci implique que les vecteurs propres de la matrice W^n ne seront des combinaisons linéaires des seuls vecteurs non-perturbés appartenant à la même sous-matrice. Remarquons toutefois que le nombre quantique M_J n'intervient qu'en valeur absolue (ou au carré). Nous aurons donc un système dégénéré (de poids statistique égal à 2) par rapport au signe de M_J . C'est pour ces raisons que nous considérons $|M_J|$ comme le seul nombre quantique, avec n , qui décrit le système.

Pour un niveau n donné, l est un entier qui varie de 0 à $n - 1$, et J varie de $1/2$ à $n - 1/2$. Ainsi, comme $M_J = J, J - 1, \dots - J$, $|M_J|$ varie donc aussi de $1/2$ à $n - 1/2$. Pour un niveau n , nous avons alors n sous-matrices caractérisées par $|M_J|$, chacune de dimension $2(n - |M_J|)$ donnant chacune $2(n - |M_J|)$ sous-niveaux Stark. Il y aura donc n^2 sous-niveaux Stark pour chaque niveau n . Seul le sous-niveau $M_J = n - 1/2$, dont la matrice est unitaire, ne dépend pas de l'intensité du champ électrique, mais seulement de la structure fine. Nous exprimerons alors les énergies des autres niveaux en fonction de cette dernière.

Le calcul des valeurs et vecteurs propres a été effectué numériquement suivant la méthode de Jacobi. Les résultats sont présentés au chapitre 3 pour différentes valeurs du champ électrique.

B.2 Intensité relative des transitions π

Soit une transition $n' \rightarrow n$ permise dans l'approximation dipolaire électrique. L'intensité de la lumière émise dans un élément d'angle solide $d\Omega$, est proportionnelle à:

$$I d\Omega \propto \frac{8\pi^3 c^2}{c^3} \nu_{n'n}^4 [\vec{e}_j \cdot \vec{r}_{n'n}]^2 d\Omega \quad (\text{B.16})$$

où \vec{e}_j est le vecteur unitaire dans la direction de la polarisation, $\nu_{n'n}^4$ la fréquence de la transition, et où nous avons posé

$$r_{n'n} = \int \psi_{n'}^* r \psi_n d\tau$$

La lumière est polarisée selon deux directions privilégiées. Nous dénomerons transitions σ , celles dont le vecteur de polarisation est perpendiculaire au champ électrique. Puisque nous avons posé le champ électrique selon z , les transitions π , c'est à dire parallèles au champ, auront un vecteur de polarisation orienté selon z . Nous nous limiterons à l'étude de l'intensité de ces dernières. Un calcul similaire peut cependant être effectué pour les transitions σ . Dans ces conditions, l'expression B.16 peut se réécrire, pour une polarisation parallèle au champ

$$I \propto \nu_{n'n}^4 \left| \int \psi_{n'}^* Z \psi_n d\tau \right|^2 d\Omega \quad (\text{B.17})$$

où $\psi_{n'}$ et ψ_n sont les kets propres des niveaux perturbés. Nous savons que ceux-ci sont une combinaison linéaire des niveaux $|nlJM_J\rangle$ de l'atome d'hydrogène non-perturbé à l'intérieur de la sous-matrice de même M_J . On peut donc les écrire sous la forme suivante:

$$\psi_n = \sum_i^{2(n-|M_J|)} \alpha_i |nl_i J_i M_J\rangle \quad (\text{B.18})$$

Les coefficients α_i sont connus par le calcul des vecteurs propres de la section précédente. Nous devons encore une fois calculer les éléments de matrice de l'opérateur Z entre les différents états Stark des deux niveaux de la transition. Par un calcul similaire à celui que nous avons exposé précédemment, nous obtenons les éléments non-nuls

$$\langle n', l+1, J+1, M_J | Z | n, l, J, M_J \rangle = \frac{\sqrt{(J+1)^2 - M_J^2}}{2(J+1)} R_{n,l}^{n',l+1} \quad (\text{B.19})$$

et

$$\langle n', l+1, J, M_J | Z | n, l, J, M_J \rangle = \frac{-|M_J|}{2J(J+1)} R_{n,l}^{n',l+1} \quad (\text{B.20})$$

Il faut remarquer que nous n'avons pas explicité les intégrales radiales, car cette fois-ci, il s'agit de deux états de n différents, et les identités B.9 ne s'appliquent plus. Dans ce cas, ces quantités s'expriment à l'aide des fonctions hypergéométriques F de la façon suivante [74]:

$$R_{nl}^{n'l-1} = \frac{(-1)^{n'-l}}{4(2l-1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!(n'+l-1)!}{(n-l-1)!(n'-l)!}} \frac{(4nn')^{l+1} (n-n')^{n+n'-2l-2}}{(n+n')^{n+n'}} \quad (\text{B.21})$$

$$\times \left\{ F(-n_r, -n'_r, 2l, \frac{-4nn'}{(n-n')^2}) - \frac{(n-n')^2}{(n+n')^2} F(-n_r-2, -n'_r, 2l, \frac{-4nn'}{(n-n')^2}) \right\}$$

avec $n_r = n - l - 1$ et $n'_r = n' - l$, et

$$F(\alpha, \beta, \gamma, x) = 1 + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\alpha(\alpha+1) \cdots (\alpha+\nu-1) \beta \cdots (\beta+\nu-1)}{\gamma \cdots (\gamma+\nu-1) \nu!} x^\nu$$

(n_r et n'_r étant entiers, la série des hypergéométriques est limitée).

En examinant les équations B.19 et B.20, nous obtenons les règles de sélection pour un transition π , permise dans l'approximation dipolaire électrique

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta M_J &= 0 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

Mentionnons que dans le cas des transitions σ , seule $\Delta M_J = 0$ est changé en $\Delta M_J = \pm 1$. Ainsi, pour chacun des états Stark du niveau de départ n' , nous calculons les n^2 transitions *a priori* possibles. Si on considère que les différents états Stark sont peuplés de façon équivalente (ce qui est justifié par le fait qu'ils sont tous dégénérés 2 fois par rapport au signe de M_J), l'intensité de chacune des transitions est proportionnelle à $\nu_{n'n}^4$ et au carré de l'expression

$$\langle \psi_{n'} | Z | \psi_n \rangle = \sum_{i'} \sum_i \alpha_{i'} \alpha_i \langle n', l'_{i'}, J'_{i'}, M'_{J'} | Z | n, l_i, J_i, M_J \rangle \delta_{M'_J, M_J} \delta_{l'_{i'}, l_i \pm 1} \delta_{J'_{i'}, J_i; J_i \pm 1}$$

Pour chacune des transitions, le calcul des intensités s'est effectué numériquement. Un exemple de "peignes" Stark pour les quatre premières raies de la série de Balmer

est présenté sur les figures B.1 et B.2 pour des intensités du champ électrique de 500 et 3000 V/cm, respectivement.

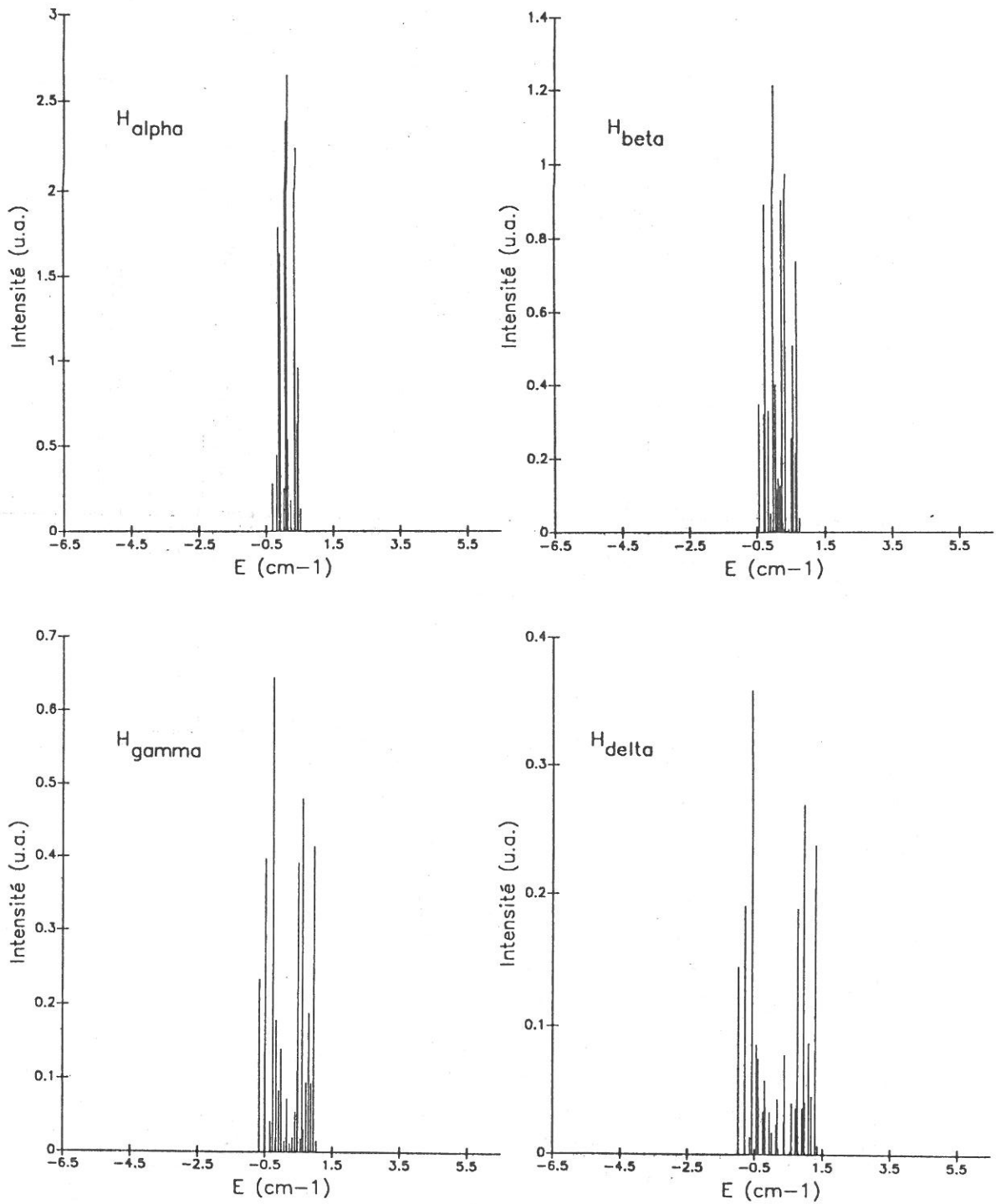


Figure B.1: Intensités relatives des transitions π calculées pour les 4 premières raies de la série de Balmer pour un champ électrique de 500 V/cm.

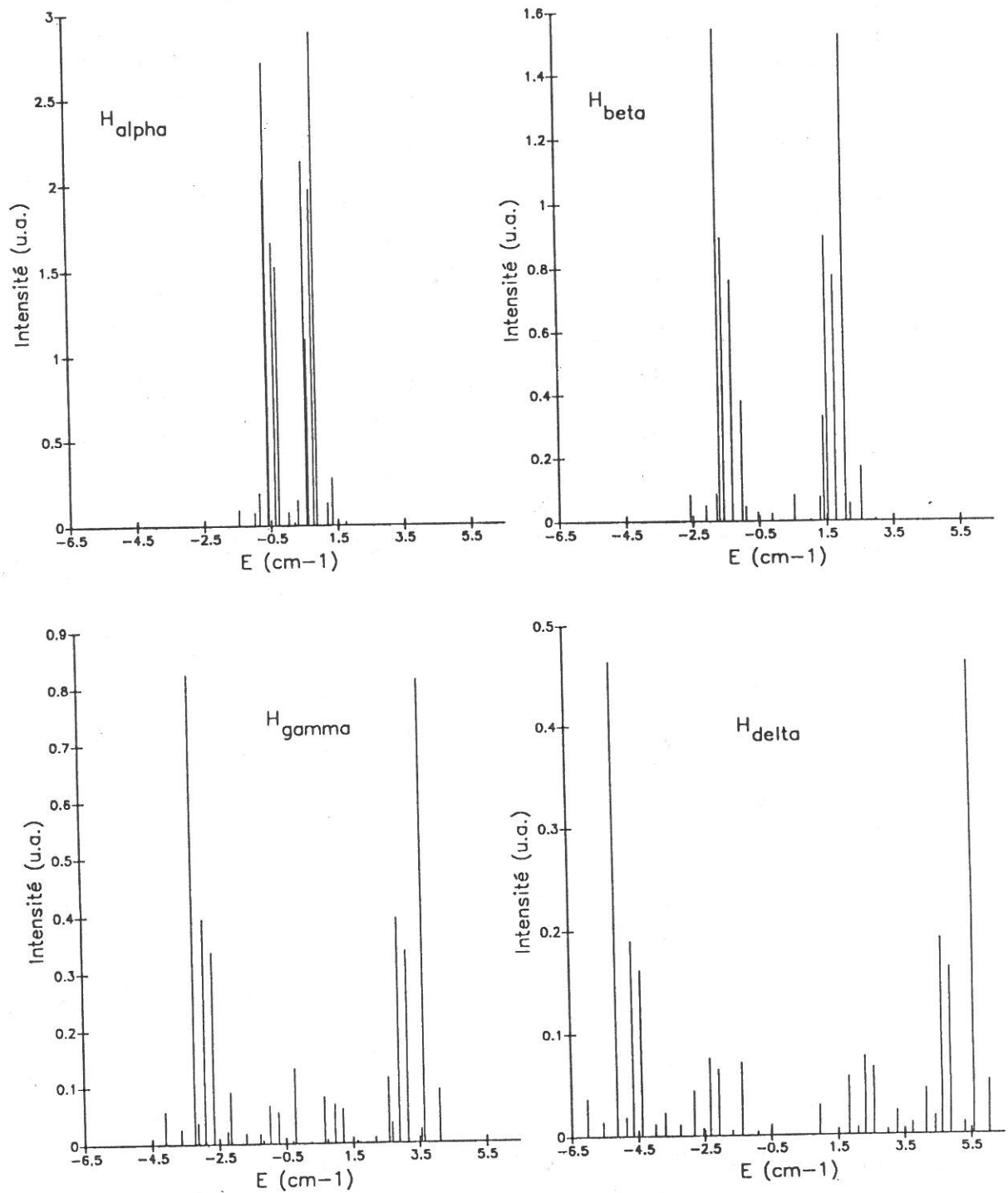


Figure B.2: Intensités relatives des transitions π calculées pour les 4 premières raies de la série de Balmer pour un champ électrique de 3000 V/cm.

Bibliographie

- [1] A. Von Engel. *Ionised gases*, Oxford University Press, London, 1965.
- [2] E. Badareu and I. Popescu. *Décharges électriques dans les gaz*, Dunod, 1965.
- [3] F. Gordon. *Handbuch der Physik*, volume XXII, Springer-Verlag, Berlin, 1956.
- [4] A.M. Pointu, *Réactivité dans les plasmas*, Ecole d'été, Aussois, France, Les éditions de physique, 1983.
- [5] J.R. Acton and J.D. Swift. *Cold Cathode Discharges Tubes*, Heywood and Co., London, 1963.
- [6] R. Warren, *Phys. Rev.* **98**, 1650 (1955).
- [7] W.P. Allis. *Communication sur la décharge luminescente et ses processus fondamentaux*. Boulder, Colorado, 1977.
- [8] A.C. Dexter, T. Farrel, and M.I. Lees, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22**, 413 (1989).
- [9] B. Chapman. *Glow Discharge processes*, J. Wiley, New-York, 1980.
- [10] P. Gill and C.E. Webb, *J. Appl. Phys.* **43**, 3047 (1972).
- [11] S. Bashkin and J.O. Stoner Jr. *Atomic Energy Levels and Grotrian diagrams, Vol I*, North-Holland / American Elsevier, 1975.
- [12] T.E. Sharp, *Atomic Data* **2**, 119 (1971).
- [13] H.R. Griem. *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Academic Press, New-York, New-York, 1974.
- [14] C. Barbeau and J. Jolly, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23**, 1168 (1990).
- [15] R.S. Freund, J.A. Schiavone, and D.F. Brader, *J. Chem. Phys.* **64**, 1122 (1976).

- [16] L. Julien, M. Glass-Maujean, and J.P. Descoubes, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **6**, L196 (1973).
- [17] N. Ito, N. Oda, Y. Hatano, and T. Tsuboi, *Chem. Phys.* **17**, 35 (1976).
- [18] N. Ito, N. Oda, Y. Hatano, and T. Tsuboi, *Chem. Phys.* **21**, 203 (1977).
- [19] T. Ogawa and M. Higo, *Chem. Phys. Lett.* **65**, 610 (1979).
- [20] C. Fourier, G. Lemperière, and J.M. Poitevin, *Phys. Lett.* **59A**, 426 (1977).
- [21] J. Perrin and J.P.M. Schmitt, *Chem. Phys. Lett.* **112**, 69 (1984).
- [22] M. Péalat, J.P.E. Taran, M. Bacal, and F. Hillion, *J. Chem. Phys.* **82**, 4943 (1985).
- [23] D. Jacquin, J. Bretagne, and R. Ferdinand, *Plasma Chem. and Plasma Proc.* **9**, 165 (1989).
- [24] W. Benesch and E. Li, *Opt. Lett.* **9**, 338 (1984).
- [25] R.D. May, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 938 (1985).
- [26] E. Li Ayers and W. Benesch, *Phys. Rev. A: Gen. Phys.* **37**, 194 (1988).
- [27] G. Sultan, G. Baravian, M. Gantois, G. Henrion, H. Michel, and A. Ricard, *Chem. Phys.* **123**, 423 (1988).
- [28] Z. Lj. Petrovic and A.V. Phelps, *Xth ESCAMPIG*, Orleans, 1990.
- [29] A.L. Cappelli, R.A. Gottscho, and T.A. Miller, *Plasma Chem. and Plasma Proc.* **5**, 317 (1985).
- [30] S.B. Vrhovac, S.B. Radovanov, S.A. Bzenic, Z.Lj. Petrovic, and B.M. Jelenkovic, *Chem. Phys.* **153**, 233 (1991).
- [31] A. Plain, C. Barbeau, and J. Jolly, *Ann. Phys. Fr. (Coll. n°3)* **15**, 117 (1990).
- [32] R.C. Williams and R.C. Gibbs, *Phys. Rev.* **45**, 475 (1934).
- [33] H. Tawara, Y. Itikawa, H. Nishimura, and M. Yoshino, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 617 (1990).
- [34] G. Baravian, Y. Chouan, A. Ricard, and G. Sultan, *J. Appl. Phys.* **61**, 5249 (1987).
- [35] G.H. Dunn and L.J. Kieffer, *Phys. Rev.* **132**, 2109 (1963).

- [36] A. Crowe and J.W. Mc Conkey, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 192 (1973).
- [37] L.D. Weaver and R.H. Hughes, *J. Chem. Phys.* **52**, 2299 (1970).
- [38] S. Chung and C.C. Lin, *Phys. Rev. A* **17**, 1874 (1978).
- [39] I.J. Spezeski, O.F. Kalman, and Jr L.C. Mc Intyre, *Phys. Rev. A* **22**, 1906 (1980).
- [40] W. Eckstein and H. Verbeek, *Reflection of light ions from solids*, Nucl. Fusion special issue (data compendium for plasma interactions), Vienna, 1984.
- [41] R. Behrisch and W. Eckstein. *Physics of Plasma-Wall interactions in controlled Fusion (NATO ASI Series B 131)*, ed. by D. E. Post and R. Behrisch, New-York:Plenum, 1986, page 413.
- [42] H.D. Hagstrum, *Phys. Rev.* **96**, 336 (1954).
- [43] W. Eckstein, F.E.P. Matschke, and H. Verbeek, *J. Nucl. Mater.* **63**, 199 (1976).
- [44] R.S. Bhattacharya, W. Eckstein, and H. Veerbeek, *Surf. Sci.* **93**, 563 (1980).
- [45] J.P. Biersack and W. Eckstein, *Appl. Phys. Lett. A* **34**, 73 (1984).
- [46] G.M. Mc Craken and N.J. Freeman, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **2**, 661 (1969).
- [47] E.O. Rausch and E.W. Thomas, *Phys. Rev. A* **14**, 1912 (1976).
- [48] R. Brako, *Phys. Rev. B* **30**, 5629 (1984).
- [49] A. Phelps and Z.Lj. Petrovic, Communication privée.
- [50] W.D. Davis and T.A. Vanderslice, *Phys. Rev.* **131**, 219 (1963).
- [51] V. Konovalov, J. Bretagne, and G. Gousset, Communication privée.
- [52] J.D. Williams, J. Geddes, and H.B. Gilbody, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15**, 1377 (1982).
- [53] A.V. Phelps, *J. Phys. Chem. data* **19**, 653 (1990).
- [54] H. Tawara, Y. Itikawa, Y. Itoh, T. Kato, H. Nishimura, S. Ohtani, H. Takagi, K. Takayanagi, and M. Yoshino, *Atomic data involving hydrogens relevant to edge plasmas*. IPPJ-AM-46, Institute of plasma physics, Nagoya university, 1986.
- [55] U. Meier, K. Köhse-Höinghaus, and Th. Just, *Chem. Phys. Lett.* **126**, 567 (1986).

- [56] K. Morita, H. Akumune, and T. Suita, *Japan. J. Appl. Phys.* **7**, 916 (1968).
- [57] E.W. Thomas, M. Zivitz, E.W. Baird, J.E. Harriss, and E.O. Rausch, *J. Nucl. Mater.* **63**, 205 (1976).
- [58] W. Eckstein and J.P. Biersack, *Appl. Phys. A* **38**, 123 (1985).
- [59] W.F. Van der Weg and D.J. Bierman, *Physica* **44**, 206 (1969).
- [60] W.E. Baird, M. Zivitz, J. Larsen, and E.W. Thomas, *Phys. Rev. A* **10**, 2063 (1974).
- [61] W.E. Baird, M. Zivitz, and E.W. Thomas, *Phys. Rev. A* **12**, 876 (1975).
- [62] E.O. Rausch, H. Inouye, A.J. Senol, and E.W. Thomas, *Phys. Rev. A* **17**, 473 (1978).
- [63] B.N. Ganguly and A. Garscaden, *Phys. Rev. A* **32**, 2544 (1985).
- [64] D.K. Doughty and J.E. Lawler, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 611 (1984).
- [65] J.R. Shoemaker, B.N. Ganguly, and A. Garscaden, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 2019 (1988).
- [66] Ph. Zeller. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 1988.
- [67] D.K. Doughty, S. Salih, and J.E. Lawler, *Phys. Lett.* **103 A**, 41 (1984).
- [68] R.E. Drullinger, M.M. Hessel, and E.W. Smith. In *Laser Spectroscopy*, ed. by S. Haroche, J.C. Pebay-Peyroula, T.W. Hänsch, and S.E. Harris, Springer, Berlin, 1975, page 91.
- [69] C.A. Moore, G.P. Davis, and R.A. Gottscho, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 538 (1984).
- [70] J. Derouard and N. Sadeghi, *Opt. Comm.* **57**, 239 (1986).
- [71] M.P. Alberta and J. Derouard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 904 (1991).
- [72] C. Barbeau and J. Jolly, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 237 (1991).
- [73] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique tome II*, Herman, 1973.

- [74] H.A. Bethe and E.E. Salpeter. *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*, Plenum/Rosetta, 1977.
- [75] V. G. Lüders, *Ann. Physik* **6**, 301 (1951).
- [76] B.N. Ganguly and A. Garcadden, *J. Appl. Phys.* **70**, 621 (1991).
- [77] J. Derouard, H. Debontride, M.P. Alberta, and N. Sadeghi. *Non-equilibrium Processes in Partially Ionized Gases (NATO ASI Series B 220)*, ed. by M. Capitelli and J.N. Bardsley, Plenum Press, New-York, 1990, page 441.
- [78] J.P. Booth, J. Derouard, and N. Sadeghi, *44th Gaseous Electronics Conference*, Albuquerque, N.M., 1991.
- [79] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1950.
- [80] J. Jolly. *Nonequilibrium Processes in Partially Ionized Gases (NATO ASI Series B 220)*, ed. by M. Capitelli and J.N. Bardsley, Plenum Press, New-York, 1990, page 459.
- [81] H.M. Crosswhite. *The Hydrogen Molecule Wavelength Tables of Gerherd Heinrich Dieke*, Wiley-Interscience, New-York, 1972.
- [82] S.N. Suchard and J.E. Melzer, *Spectroscopic Constants for Selected Homonuclear Diatomic Molecules*, Technical Report TR-76-31, SAMSO, 1976.
- [83] D.K. Otorbaev, V.N. Ochkin, P.L. Rubin, S.YU. Saviniv, N.N. Sobolev, and S.N. Tskhai, *Electron-impact excitation levels of the rotational levels of molecular electron states in gas discharges*, Technical Report 179, suppl. vol. 2, Lebedev Phys. Inst., academy of sciences of USSR, 1989.
- [84] T.A. Miller and R.S. Freund, *J. Chem. Phys.* **59**, 4093 (1973).
- [85] N. Ginsburg and G.H. Dicke, *Phys. Rev.* **59**, 632 (1941).
- [86] L. Wolniewicz and K. Dressler, *J. Mol. Spectr.* **67**, 416 (1977).
- [87] K. Dressler, R. Gallusser, P. Quadrelli, and L. Wolniewicz, *J. Mol. Spectr.* **75**, 205 (1979).
- [88] I. Kovács. *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*, Adam Hilger LTD, London, 1969.

- [89] H.N. Chu, E.A. Den Hartog, A.R. Lefkow, J. Jacobs, L.W. Anderson, M.G. Laggally, and J.E. Lawler, *43th Gaseous Electronics Conference*, Urbana-Champaign, 1990.
- [90] R.L. Day, R.J. Anderson, and F.A. Sharpton, *J. Chem. Phys.* **71**, 3683 (1979).
- [91] A. Margulis and J. Jolly, *Rev. Phys. Appl.* **24**, 323 (1989).
- [92] J.H.M. Bonnie, E.H.A. Granneman, and H.J. Hopman, *Rev. Sci. Instr.* **58**, 1353 (1987).
- [93] I. Dabrowski, *Can. J. Phys.* **62**, 1639 (1984).
- [94] J.H.M. Bonnie, P.J. Eenshuistra P.J., and H.J. Hopman, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3265 (1986).
- [95] B. Dubreuil and A. Catherinot, *J. de Physique* **39**, 1071 (1978).
- [96] G.C. Bjorklung, C.P. Ausschnitt, R.R. Freeman, and R.H. Storz, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 54 (1978).
- [97] G. Baravian, J. Jolly, P. Persuy, and G. Sultan, *Chem. Phys. Lett.* **159**, 361 (1989).
- [98] J. Bokor, R.R. Freeman, J.C. White, and R.H. Storz, *Phys. Rev. A* **24**, 612 (1981).
- [99] B.L. Preppernau, D.A. Dolson, R.A. Gottscho, and T.A. Miller, *Plasma Chem. Plasma Proc.* **9**, 157 (1989).
- [100] R.P. Lucht, J.T. Salomon, G.B. King, D.W. Sweeney, and N.M. Laurendeau, *Opt. Lett.* **8**, 365 (1983).
- [101] A. Gelb and S.K. Kim, *J. Chem. Phys.* **55**, 4935 (1971).
- [102] D.K. Doughty, E.A. Den Hartog, and J.E. Lawler, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2668 (1987).
- [103] A. Margulis. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 1987.
- [104] J.E. Lawler, *Phys. Rev. A* **32**, 2977 (1985).
- [105] J.P. Bocuf. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 1985.