

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR LE GRADE
D'INGÉNIEUR DOCTEUR

PAR

MICHEL SEGEL

Ingénieur E.N.S.I.G.

SUJET : PRODUCTION ET IDENTIFICATION D'HYDROGÈNE ATOMIQUE
FIGÉ A TRÈS BASSE TEMPÉRATURE

2^{ème} SUJET : APPLICATION DES TRÈS BASSES TEMPÉRATURES A
L'ÉLECTRONIQUE

SOUTENUE LE

1961 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

JURY

{ MM. WEIL
SOUTIF
FÉLICI
DREYFUS }

Président

Examineurs

LISTE des PROFESSEURS

Doyens Honoraires :

M. FORTAT P.

M. MORET L.

Membre de l'Institut

Doyen :

M. WEIL L.

Professeurs :

MM. WOLFERS F.	Physique	MM. OZENDA	Botanique
MORET L.	Géologie & Minéralogie	FALLOT M.	Physique Industrielle
NEEL L.	Physique Expérimentale	GALVANI O.	Mathématiques
DORIER A.	Zoologie	MOUSSA A.	Chimie Nucléaire & Radioactivité
HEILMANN R.	Chimie Organique	TRAYNARD P.	Chimie Générale
KRAVTCHENKO J.	Mécanique Rationnelle	SOUTIF M.	Physique Générale
PARDE M.	Potamologie	CRAYA A.	Hydrodynamique
BENOIT J.	Radioélectricité	REEB G.	Statistique Mathématiques
CHENE M.	Chimie Papetière	REULOS R.	Théorie des Champs
NOBECOURT P.	Micrographie Papetière	AYANT Y.	Physique Approfondie
HESSON J.	Chimie	GALLISSOT F.	Mathématiques Pures
WEIL L.	Thermodynamique	M ^{lle} LUTZ E.	Mathématiques Générales
FELICI N.	Electrostatique	BLAMBERT M.	Mathématiques
KUNTZMANN J.	Mathématiques Appliquées	BOUCHEZ R.	Physique Nucléaire
SANTON L.	Mécanique des Fluides	LLIBOUTRY L.	Géophysique
CHABAUTY C.	Calcul Différentiel & Intégral	MICHEL R.	Géologie & Minéralogie
		BONNIER .	Electrochimie

Professeurs sans chaires :

MM. SILEER R.	Mécanique des Fluides	MM. BARBIER J.C.	Physique
DESSAUX G.	Physiologie Animale	BUYLE-BODIN	Electronique
MOUSSECT J.	Electronique	PAUTHENET E.	Electrotechnique
PILLET E.	Electrotechnique	M ^{me} KOFLER L.	Botanique

Maîtres de Conférences :

MM. VAILLANT F.	Zoologie & Hydrobiologie	ROBERT A.	Chimie Papetière
M ^{lle} DREYFUS	Thermodynamique	ANGLES d'AURIAC	Mécanique des Fluides
M ^{lle} NAIM L.	Mathématiques	BIAREZ	Mécanique Physique
FERRET R.	Servomécanisme	COUMES A.	Electronique
M ^{me} ARNAUD P.	Chimie	DODU J.	Mécanique des Fluides
M ^{me} BARBIER M.J.	Electrochimie	DUCCROS P.	Minéralogie & Cristallographie
BRISSONNEAU	Physique	GIDON P.	Géologie & Minéralogie
COHEN J.	Physique	GLENAT R.	Chimie
M ^{me} DEBELMAS J.	Géologie & Minéralogie	HACQUES G.	Calcul Numérique
SOUTIF J.	Physique	LANCIA R.	Physique Automatique
VAUQUOIS B.	Mathématiques Appliquées	PEBAY FEROUA	Physique
DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides	GASTINEL	Chargé d'enseignement Mathématiques Appliquées
GERBER R.	Mathématiques	IACAZE	Chargé d'enseignement Thermodynamiques.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur le Professeur NEEL pour l'excellent accueil qui m'a été réservé dans son Groupe de Laboratoires.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur WEIL, Doyen de la Faculté, pour les conseils et l'appui qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Je remercie bien vivement Monsieur le Professeur FELICI pour ses précieux conseils en optique électronique.

Je témoigne toute ma gratitude à Monsieur le Professeur SOUTIF qui a bien voulu me recevoir dans son laboratoire de résonance électronique.

Que Monsieur DREYFUS, Maître de Conférence, Monsieur LACAZE, Maître de Conférence, et tous les Membres du Laboratoire des Basses Températures, trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Ce travail a été pris en charge par la Société L'AIR LIQUIDE que je tiens à remercier en la personne de son Président Directeur Général Monsieur DELORME et de Monsieur le Professeur SERVIGNE, Président du Bureau de Coordination des Recherches et Essais.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

- A - Généralités
- B - Intérêt des radicaux libres

PRODUCTION d'HYDROGENE ATOMIQUE

- A - Description d'une source d'ions
- B - Etude théorique d'une source d'ions
- C - Optique de focalisation
- D - Groupe de pompage
- E - Etude du dispositif expérimental

METHODES d'IDENTIFICATION des ATOMES d'HYDROGENE

- A - ETUDE du SPECTRE d'EMISSION
 - I - Principe
 - II - Dispositif expérimental
 - III - Résultats obtenus
 - 1/ Azote atomique
 - 2/ Hydrogène atomique
- B - ETUDE du SPECTRE d'ABSORPTION
 - I - Principe
 - II - Dispositif expérimental
 - III - Méthode de mesure
 - IV - Résultats obtenus
- C - ETUDE du SPECTRE de RESONANCE ELECTRONIQUE
 - I - Principe et considération théoriques
 - II - Dispositif expérimental
 - 1/ Le spectrographe
 - 2/ Le montage basse température

III - Méthode de mesure

IV - Résultats

- 1/ Stabilité des phénomènes observés
- 2/ Variation de l'intensité des raies avec la température
- 3/ Variation de l'intensité des raies en fonction de la durée de dépôt
- 4/ Largeur et forme du doublet de l'hydrogène atomique

V - Interprétation des résultats

MESURE du NOMBRE de CENTRES PARAMAGNETIQUES par comparaison avec un échantillon de DPPH

I - Principe

II - Résultats

RESULTATS COMPLEMENTAIRES

MESURE de la RESISTANCE ELECTRIQUE de l'HYDROGENE condensé

CONCLUSIONS

REFERENCES

- INTRODUCTION -

Depuis une dizaine d'années, les atomes et radicaux libres figés à basse température ont fait l'objet de nombreuses recherches. Il suffit de constater le nombre important de publications et de "colloques internationaux" (1) consacrés à ce sujet pour montrer l'intérêt qu'ils suscitent : ainsi, en Octobre 1956, le "National Bureau of Standard de Washington" avait élaboré, sous le patronage du "Department of Defense" par l'intermédiaire de "l'Office of Ordnance Research U.S. Army" un programme de trois années de recherches sur les radicaux figés, avec la collaboration de 55 savants internationaux.

A - GENERALITES

La notion de "radical", c'est-à-dire de groupement d'atomes qui se transfère d'une seule pièce, d'une molécule à une autre, date des années 1880.

- En 1880, Victor MEYER met en évidence la dissociation thermique de la molécule d'iode.

- En 1912, LANGMUIR étudie la décomposition de l'hydrogène moléculaire à haute température et montre que l'hydrogène atomique peut exister à l'état libre pendant un temps très bref mais mesurable.

- En 1920, WOOD réussit à produire par décharge électrique différents atomes tels que : H, Cl, Br, N.

- Il faut alors attendre 1952 pour obtenir les radicaux CH , CN , NH , NH_2 , HCO , ClO , par la méthode de "Flash-photolysis". Utilisée par NORRISH et PORTER, elle consiste à utiliser deux éclairs très intenses :

- le premier produit les radicaux par "décomposition photochimique"
- le deuxième donne le spectre d'absorption des radicaux. Les deux éclairs sont espacés de quelques millisecondes.

../...

Les radicaux créés en phase gazeuse avaient une durée de vie généralement faible, que l'on put prolonger par congélation à très basse température. Il devint alors possible d'obtenir des concentrations notables de radicaux ou d'atomes pendant des temps suffisamment longs pour étudier leur comportement.

Partant de cette idée, de nombreuses techniques furent élaborées pour créer, figer et étudier ces radicaux à basse température ; notons les deux principales :

1/ Production à l'état gazeux et condensation rapide à basse température -

a/ Technique de production

- décharge haute fréquence
- dissociation thermique

b/ Condensation sur une paroi froide aux températures de :

- 80; 20; 4; 1,2 degrés absolus

c/ Moyens d'études

- analyse chimique
- mesures optiques
- étude du spectre d'émission
- étude du spectre d'absorption
- résonance électronique
- mesures de calorimétrie
- spectrographie de masse

2/ Production directe à basse température par irradiation de dépôts solides -

- Radiations utilisées

- Ultra-violet
- Rayons X

- Moyens d'étude

- Mesures optiques
- Résonance électronique

Toutes ces méthodes de production et d'étude ont déjà permis d'identifier une multitude de radicaux.

B - INTERET des RADICAUX LIBRES

1/ Etude des réactions chimiques -

- Les réactions chimiques se font par étapes successives souvent mal connues. L'identification des radicaux permet d'expliquer les processus de réaction.

- Il serait aussi intéressant de pouvoir "stocker" des atomes (H, O, N) afin de provoquer à l'instant voulu des réactions chimiques impossibles par action directe des molécules (H₂, O₂, N₂)

2/ Utilisation comme carburant de fusées -

Cette éventualité explique l'intérêt présenté à notre époque par les radicaux libres.

La propulsion par réaction consiste à éjecter à l'arrière d'une fusée, un débit de masse De, à la vitesse Ve, afin d'obtenir une poussée : De Ve. La vitesse d'éjection du mélange (carburant - comburant) est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie spécifique fournie par le carburant :

$$V_e = k \sqrt{\frac{2 \Delta E}{M}}$$

ΔE = Energie de réaction chimique par molécule

M = Masse moléculaire

Nous devons donc rechercher des carburants de faible masse moléculaire et de grande énergie spécifique.

Dans un carburant ordinaire, les atomes des différentes molécules en présence, se dissocient pour former ensuite des molécules nouvelles avec des liaisons plus fortes. L'énergie de réaction ne représente qu'une faible partie de l'énergie totale mise en jeu.

.. / ...

Ainsi dans la réaction :

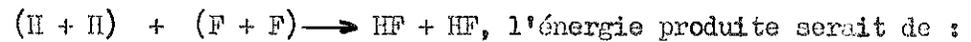


l'énergie utilisable est de 128,4 K Cal/molé.

Les énergies de dissociation de chaque molécule étant de :

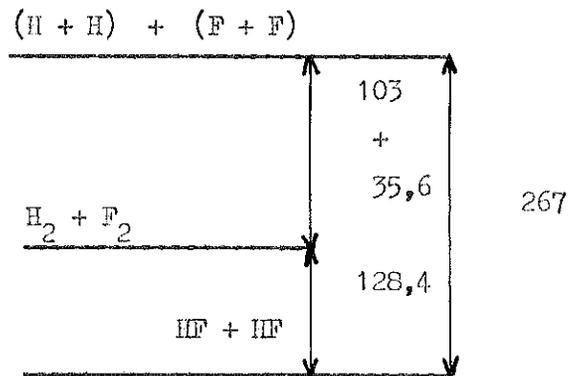


en faisant réagir directement :



267 K Cal/molécule

On peut tracer le diagramme des niveaux d'énergie :



Pour obtenir l'énergie maximum dans une réaction chimique, il faut faire réagir directement entre eux les radicaux ou les atomes libres.

La formule $V_e \sim \sqrt{\frac{2 \Delta E}{M}}$ montre l'importance de la masse atomique du carburant et l'intérêt présenté par l'hydrogène atomique.

Le tableau ci-après compare les vitesses d'éjection de différents carburants classiques avec l'hydrogène atomique. (2)

.. / ...

- PRODUCTION de l'HYDROGENE ATOMIQUE -

Nous avons utilisé une source d'ions du type haute fréquence identique à celles employées dans les accélérateurs de particules. (*) Elle fournit un courant d'ions de 0,5 mA environ composé approximativement de 85 % H^+ ; 13 % H_2^+ ; 2 % H_3^+ (d'après Thonemann) (3). Collectés sur une cible, ces ions captent un électron et deviennent des particules neutres : (H , H_2 , H_3)

Ce dispositif présente de nombreux avantages sur les procédés classiques de production d'hydrogène atomique (dissociation thermique, irradiation à basse température par rayons γ d'une solution acide, décharge haute fréquence dans un tube de WOOD) :

- a/ Nous obtenons un pourcentage de H^+ très élevé
- b/ Nous pouvons focaliser par une optique électronique le faisceau de H^+ sur une petite surface
- c/ Nous avons la possibilité de régler l'énergie des protons à une valeur déterminée
- d/ Le calcul du nombre d'atomes d'hydrogène "condensés" sur une surface froide est très simple : il suffit de mesurer le courant créé par le transfert d'électrons.

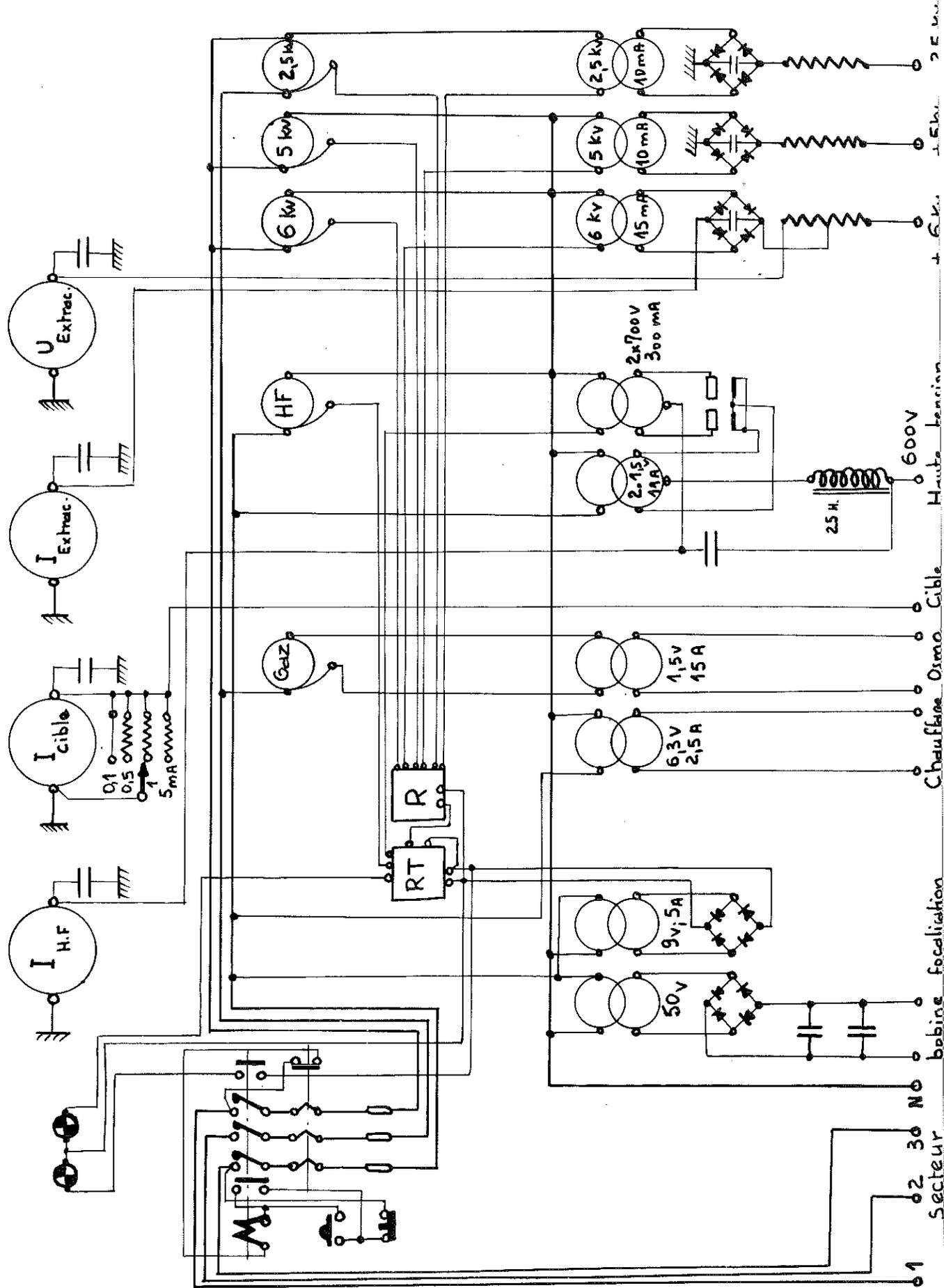
A - DESCRIPTION d'une SOURCE d'IONS

Un courant d'hydrogène gazeux circule dans une ampoule de pyrex à l'extérieur de laquelle sont placés deux anneaux de cuivre argenté couplés à un auto-oscillateur haute fréquence (voir fig. 1.2.3.) Il se crée alors un plasma à l'intérieur de l'ampoule. Une électrode d'extraction portée à un potentiel de + 5.000 V permet d'éjecter les ions à travers un petit canal de forme judicieusement calculée.

(*) Ces sources d'ions sont fabriquées par la Société SAMES de GRENOBLE.

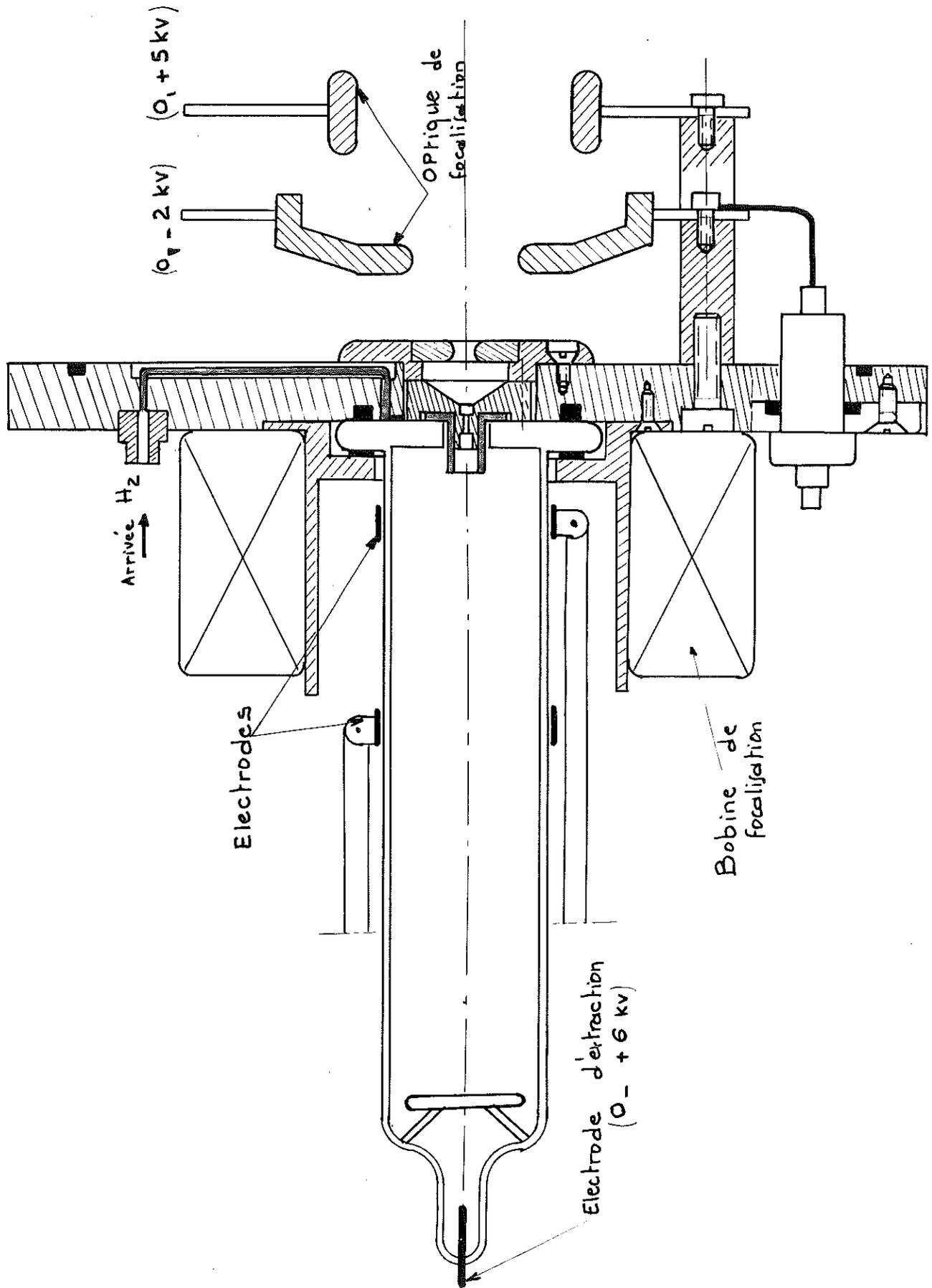
ALIMENTATION de la SOURCE d'IONS

Fig: 1



SOURCE D'IONS - OPTIQUE de focalisation

fig. 3



Remarques :

1/ Les métaux ont un effet catalytique très important sur la recombinaison des atomes d'hydrogène et pour obtenir un pourcentage élevé de H^+ , aucune pièce métallique ne doit être placée à l'intérieur de l'ampoule, d'où l'emploi de deux électrodes en forme d'anneaux à l'extérieur.

Il est à noter que la position de ces anneaux a une grande influence sur le courant d'ions.

2/ Des études faites par la Société SAMES ont montré l'influence, favorable, d'un champ magnétique dirigé suivant l'axe de l'ampoule, sur l'augmentation du courant d'ions.

Les particules sont alors animées d'un mouvement hélicoïdal et le nombre de chocs est augmenté.

Ce champ magnétique d'une centaine de gauss est créé par une bobine placée autour de l'ampoule.

3/ L'hydrogène utilisé doit être purifié et son débit est réglé par un osmorégulateur au palladium.

Note :

Voici quelques caractéristiques de la source d'ions et de l'auto-oscillateur :

- tube QQE 06/40 Philips
- fréquence 100 MHz
- puissance 100 W
- débit d'hydrogène : 8 à 10 cm³/heure
- pression dans l'ampoule : 20 à 30 μ de mercure

.. / ...

B - ETUDE THEORIQUE d'une SOURCE d'IONS

La théorie de la décharge haute fréquence et les propriétés d'un plasma ont été étudiées par THONEMANN (3) et SALMON (4). Nous ne reprendrons pas cette théorie, mais rappellerons seulement le processus d'ionisation des gaz.

1/ Amorçage de la décharge -

Lors de l'application du champ haute fréquence, les électrons libres du gaz vont acquérir une grande énergie cinétique et créer de nouveaux électrons libres :

- a/ par émission des parois sous l'action des chocs
- b/ par ionisation des molécules du gaz

Il se forme rapidement un plasma dans lequel le nombre d'électrons atteint une valeur d'équilibre.

2/ Processus d'ionisation du gaz -

Les différents ions (H^+ , H_2^+ , H_3^+) sont formés par chocs d'électrons avec les molécules d'hydrogène.

Le tableau ci-dessous récapitule les chocs possibles, suivant l'énergie des électrons incidents.

	Seuil d'énergie de l'électron incident	Dissociation produite
(1)	10 eV	$H_2 + e \longrightarrow H + H + e$
(2)	13,5 eV	$H + e \longrightarrow H^+ + 2e$
(3)	15,6 eV	$H_2 + e \longrightarrow H_2^+ + 2e$
(4)	18 eV	$H_2 + e \longrightarrow H + H^+ + 2e$
(5)	46 eV	$H_2 + e \longrightarrow H^+ + H^+ + 3e$
(6)		$H_2^+ + H_2 \longrightarrow H_3^+ + H$

Les réactions (1) (2) (3) ont une grande section efficace par rapport aux réactions (4) (5) (6).

C - OPTIQUE de FOCALISATION

Pour augmenter la quantité d'hydrogène atomique condensé, nous avons étudié une optique de focalisation permettant de concentrer le faisceau de protons, issu de la source d'ions, sur une petite cible refroidie à 4 degrés absolus. Ce dispositif permet en outre de sélectionner les particules H^+ (les molécules d'hydrogène entraînées de la source d'ions par le faisceau de protons ne sont pas focalisées).

Il est nécessaire de communiquer aux protons une énergie suffisamment faible pour éviter un échauffement de la cible. Or, si la focalisation d'un faisceau d'ions de grande énergie se réalise facilement, la concentration et le ralentissement du même faisceau sont difficilement conciliables.

En combinant deux électrodes de forme bien calculée (*), nous avons mis au point une optique capable de concentrer un faisceau d'ions à une distance de 10 cm sur une surface de 10 mm². L'énergie des protons peut varier entre 100 et 8.000 électrons-volts.

Les électrodes sont portées aux potentiels de :

V_1 : de 0 à - 2.000 V
 V_2 : de 0 à + 8.000 V (Figure 3)

L'énergie du faisceau d'ions est égale à :

- (tension d'extraction - tension de focalisation)
- la tension d'extraction varie de (0 à + 6.000 V)
 - la tension de focalisation est déterminée par $(V_2 + V_1)$ et peut varier entre : (- 2.000 V et + 8.000 V)

(*) Je suis heureux de remercier la Société SAMES et Monsieur GARDNER qui ont bien voulu m'aider à réaliser ce dispositif).

- l'énergie du faisceau d'ions peut donc varier entre : (100 et 8.000 V). En-dessous de 100 eV, l'intensité du faisceau d'ions n'est pas mesurable.

D - GROUPE de POMPAGE

Tout ce dispositif ne peut fonctionner correctement que dans un vide poussé (le faisceau d'ions ne doit pas heurter de molécules résiduelles).

Le débit d'hydrogène étant de 10 cm³/heure, pour assurer un vide de 5.10⁻⁶ mm de mercure, nous avons installé un groupe de pompage assurant un débit de 500 l/s (ce débit est mesuré sous la pression de 10⁻⁴ mm de mercure).

E - ETUDE du DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous mesurons un courant d'ions de 0,5 mA. Le nombre d'atomes d'hydrogène correspondant est de : 3,1.10¹⁵ atomes/seconde.

Le débit d'hydrogène déterminé par mesure de la pression à l'intérieur de l'osmorégulateur est de : 9,5 cm³/heure. Compte tenu du courant d'ions et de ce débit d'hydrogène, le rendement de la source d'ions est de :

$$\eta = 2 \%$$

NOTE : Calcul du débit d'hydrogène

- Volume de l'osmorégulateur : V = 530 cm³
- Pression initiale : P₁ = 760 mm de Hg
- Pression finale (après une durée de fonctionnement de 8 heures) :
P₂ = 640
- Débit d'hydrogène :
$$D \text{ cm}^3/\text{heure} = \frac{V}{t} \left(\frac{P_1 - P_2}{P_0} \right)$$

D = 10 cm³/heure

.../...

- METHODES d'IDENTIFICATION des ATOMES d'HYDROGENE -

A - ETUDE du SPECTRE d'EMISSION

I - Principe

La lumière émise par certains radicaux ou atomes figés à basse température permet de les identifier. Cette émission apparaît lorsque les atomes congelés dans les états excités P ou D retombent à l'état fondamental S.

De nombreuses expériences ont été faites en condensant le produit d'une décharge haute fréquence dans différents gaz et en étudiant la lumière émise :

Gaz étudié	Lumière émise	Radical identifié
N ₂ (5)	verte	N
N H ₃ (6)	bleu	NH
vapeur d'eau (7)	jaune	HO ₂

Un résultat analogue pourrait éventuellement être obtenu avec de l'hydrogène.

II - Dispositif expérimental

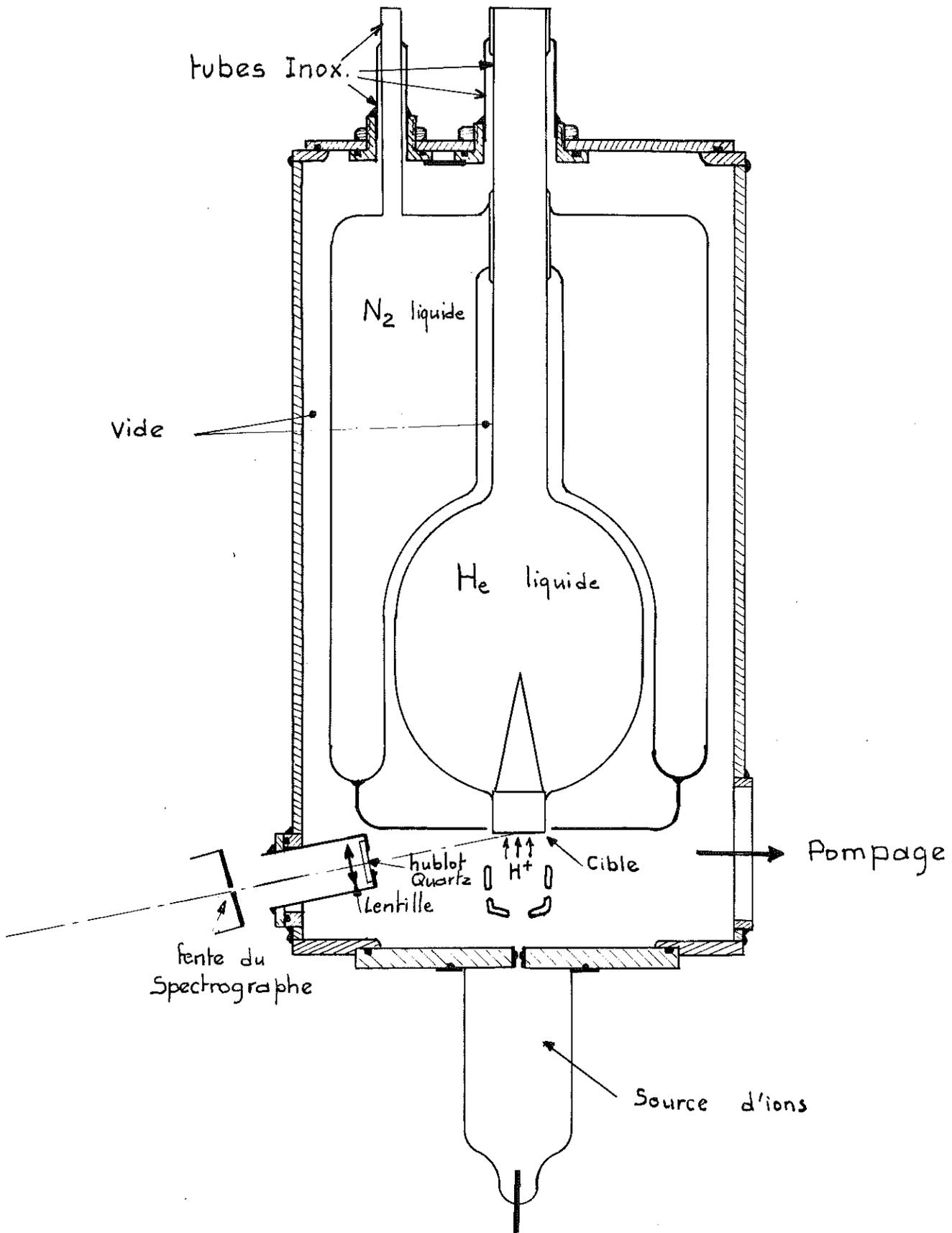
Le faisceau de protons dont nous avons parlé antérieurement est condensé sur une cible métallique (cuivre) en liaison directe avec un bain d'hélium liquide. Cette cible reçoit l'énergie transportée par le faisceau de protons. Afin de rendre minimale la différence de température entre la surface de la cible et le bain d'hélium, ses dimensions doivent être particulièrement bien étudiées (voir calcul à la fin du paragraphe).

../...

Fig. 4

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Pour l'étude du spectre d'émission



Un vase DEWAR métallique construit suivant les normes classiques du laboratoire assure la conservation de l'hélium liquide pendant 8 heures (voir figure 4). Les récipients d'hélium et d'azote liquides sont montés sur joints toriques et sont facilement démontables. Tous les sous-ensembles du montage (source d'ions, groupe de pompage) sont fixés sur des brides standards permettant une grande interchangeabilité.

Afin d'adapter le spectrographe FERRY mis à notre disposition pour réaliser cette étude, nous avons prévu deux hublots en quartz au voisinage immédiat de la cible. Il est à noter qu'une distance minimum nous est imposée pour éviter les amorçages d'arc entre les électrodes de l'optique de focalisation et la masse de l'appareil.

Une lentille reçoit la lumière émise par la cible sous un angle de $\frac{\pi}{6}$ et la concentre sur la fente du spectrographe.

Calcul de la cible

Afin d'accroître la surface d'échange avec l'hélium liquide, la cible est prolongée dans le bain suivant le croquis de la figure 5.

Des études faites par GARDNER (8) sur l'importance de la forme des "pointes" de refroidissement, montrent que les meilleurs résultats sont obtenus avec des solides de révolution ayant une parabole pour génératrice.

La surface de la base étant fixée à : $S = 1,77 \text{ cm}^2$, nous calculons la hauteur x_p du cône pour que la différence de température entre la surface S et le bain d'hélium soit inférieure à $0,5^\circ \text{ K}$.

Hypothèses de calcul :

- 1/ Régime permanent
- 2/ Matériaux homogène (cuivre) et isotrope
- 3/ Conductibilité thermique k - constante le long de la pointe
- 4/ Température du bain d'hélium uniforme
- 5/ Pour chaque section de la pointe, la température est uniforme.

../...

CALCUL de la CIBLE

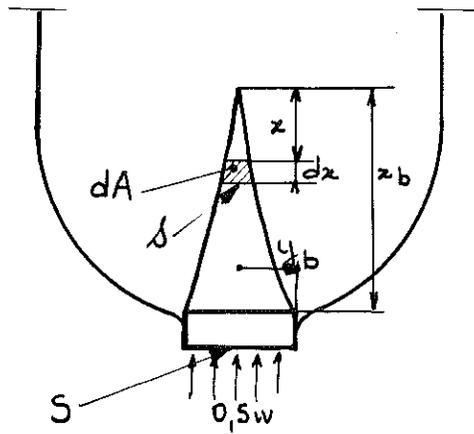


Fig : 5

$$y_b = 0,75 \text{ cm}$$
$$S = 1,77 \text{ cm}$$

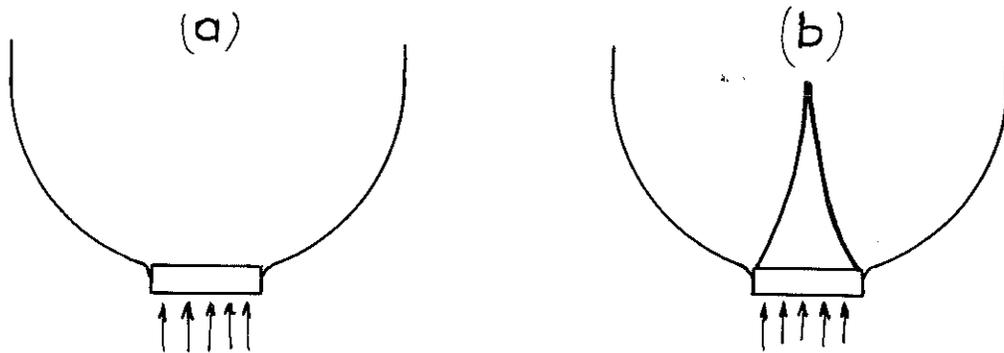


Fig : 6

La quantité de chaleur évacuée par conduction à travers le cylindre dx est :

$$(1) \quad q = - k s \frac{dT}{dx}$$

La quantité de chaleur échangée par convection sur la surface dA est :

$$(2) \quad - dq = h T d A$$

T exprime la différence de température entre la pointe et le bain d'hélium.

L'équation d'équilibre thermique est :

$$(3) \quad \frac{d^2 T}{dx^2} + \left(\frac{1}{s} \frac{ds}{dx} \right) \frac{dT}{dx} - \left(\frac{h}{k s} \frac{dA}{dx} \right) T = 0$$

La génératrice du cône étant un arc de parabole :

$$\begin{aligned} y &= \alpha x^2 \\ s &= \pi y^2 = \pi \alpha^2 x^4 \\ dA &= 2 \pi \alpha x^2 \sqrt{1 + 4 \alpha^2 x^2} \quad dx \end{aligned}$$

L'équation générale est alors :

$$(4) \quad \frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{4}{x} \frac{dT}{dx} - \frac{2h}{k\alpha} \sqrt{\frac{1 + 4 \alpha^2 x^2}{x^2}} = 0$$

Les solutions générales d'une telle équation sont des fonctions de BESSEL. Dans notre cas, la solution doit satisfaire aux conditions suivantes :

Pour :

$x=x_b$ la chaleur reçue par la cible est : $Q = 0,5 W$

$$\text{et : } Q = k s \frac{dT}{dx}$$

$x=0$ $\frac{dT}{dx} = 0$ la chaleur échangée à l'extrémité de la pointe est négligeable.

Pour déterminer les dimensions du cône, il est plus simple de calculer le rapport suivant :

$$(5) \quad \phi = \frac{\text{Chaleur dissipée par la pointe (a)}}{\text{Chaleur dissipée par la surface plane S (sans pointe) (b)}}$$

Les croquis de la figure 6 illustrent les cas (a) ; (b).

.../...

Nous supposons les hypothèses suivantes :

- 1/ La surface de la cible est à la même température dans les deux cas.
- 2/ Les coefficients d'échange h sont identiques. En fait, le coefficient varie avec la température (9)

Pour $T = 4^{\circ} K$

$\frac{h}{\Delta T}$	0,07	0,3	0,5
	0,1	0,2	0,3

Nous prendrons une valeur moyenne : $h = 0,1$

Le rapport ϕ s'écrit :

$$(6) \quad \phi = \frac{\int_0^A h T d A}{h T_B S} \quad \begin{array}{l} S = \text{Section de la cible} \\ A = \text{Surface latérale de la pointe} \end{array}$$

En intégrant l'équation de BESSEL et en développant le calcul, on trouve :

$$(7) \quad \phi = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4}{9} U_b^2}} \times \frac{A}{S}$$

$$U_b = \sqrt{2} \quad x_b \sqrt{\frac{h}{k y_b}}$$

$$S = \pi y_b^2$$

avec $A = \pi y_b \sqrt{x_b^2 + y_b^2} \quad \frac{A}{S} = \sqrt{1 + \left(\frac{x_b}{y_b}\right)^2}$

$$\text{Or d'après (5) : } \phi = \frac{0,5}{h T_B S} = \frac{0,5}{0,1 \cdot 0,5 \cdot 1,77} = 5,65$$

Nous pouvons calculer la valeur minimale de x_b d'après (7) :

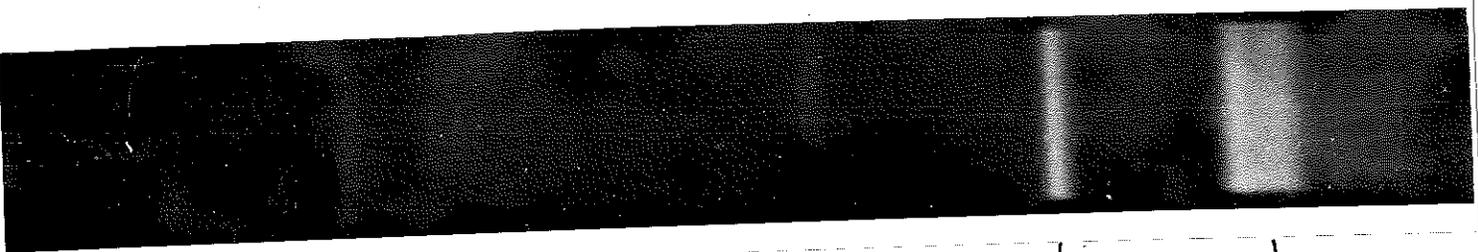
$$5,65 = \frac{2 \sqrt{1 + \frac{x_b^2}{y_b^2}}}{1 + \sqrt{1 + \frac{4}{9} x_b^2 \frac{2h}{ky_b}}}$$

$$x \geq 4,5 \text{ cm}$$

Remarque : Nous avons choisi une valeur moyenne de h . Une augmentation de 10 % conduit à une variation de 12 % de la valeur x . L'erreur commise est donc faible.

.../...

fig. 7.



↓
γ
4855 Å

↓
α
5229.8 Å

↓
β
5550 Å

fig. 8.



↓
Hγ

↓
Hδ

↓
Hβ

III - Résultats obtenus -

1/ Etude de l'azote atomique condensé à 20° K

Afin de nous familiariser avec les mesures optiques, nous avons repris les expériences faites par BROIDA et PEYRON au NBS (5). L'irradiation par un faisceau de protons, d'une pellicule d'azote solide à 20° K produit une lueur verte très intense qui persiste après irradiation. On obtient d'ailleurs le même phénomène en condensant le produit d'une décharge haute fréquence à travers un courant d'azote.

L'étude du spectre d'émission de cette lueur a donné les résultats suivants (figure 7).

a/ Spectre observé pendant l'irradiation :

- Groupe de raies α : $\lambda = 5.229,8 \text{ \AA}$

Elles correspondent à la transition ($^2D - ^4S$) de l'atome d'azote. Théoriquement, le groupe est constitué de 6 raies, mais la faible dispersion du spectrographe ne nous permet pas de les différencier.

- Groupe de raies β : $\lambda = 5.550 \text{ \AA}$

Il peut être attribué à la transition ($^1S - ^1D$) de l'atome d'oxygène, car l'azote employé lors de cette étude contenait environ 0,1 % d'oxygène.

- Groupe de raies γ : $\lambda = 4.855 \text{ \AA}$

Ce groupe n'a pas été identifié.

- Une série de bande de VEGARD-KAPLAN

On peut conclure à l'existence d'un complexe solide, trimoléculaire ($N_2 - N$) et ($N_2 - O$) dans lequel les atomes d'azote ou d'oxygène sont faiblement liés à la molécule d'azote (PEYRON et BROIDA).

b/ Spectre de post-luminescence :

Seul le groupe α persiste après irradiation (PEYRON et BROIDA).

c/ Durée de vie moyenne :

Nous avons étudié la décroissance de la post-luminescence avec un photomultiplicateur d'électrons (IP 28) aux températures de 20° K et 4° K, études que PEYRON et BROIDA n'ont faites qu'à 4° K.

T = 20° K			T = 4° K		
Temps	Intensité	Log I	Temps	Intensité	Log I
0	100	2	0,2	100	2
3,5	64,5	1,81	1,5	80	1,9
5	51,5	1,71	5	60	1,78
7	38,5	1,58	8,5	50	1,7
10,5	26	1,41	13	40	1,6
16,5	13	1,11	23	30	1,48
23	6,45	0,81	45	20	1,5
60	1,5	0,18	60	15	1,17

T = 20° K

La courbe du logarithme de l'intensité en fonction du temps est sensiblement une droite jusqu'à 30 secondes (Fig. 9).

La demi-période (temps correspondant à une diminution d'un facteur $\frac{1}{e}$) est d'environ 10 secondes).

T = 4° K

Entre 0 et 13 secondes, la décroissance est très rapide ; le graphique révèle ensuite une partie rectiligne (ce résultat fut également observé par BROIDA et PEYRON).

La demi-période est d'environ 23 secondes.

Comme il fallait s'y attendre, la température a une grande influence sur la durée de vie.

.. / ...

2/ Etude de l'hydrogène atomique condensé à 4° K

Nous pensions obtenir avec l'hydrogène atomique des résultats analogues aux précédents, mais seuls les phénomènes suivants ont pu être observés :

a/ Pendant l'irradiation : pour une énergie suffisante du faisceau de protons, la cible est entourée d'une lueur rouge.

L'étude au spectrographe FERY de cette luminescence a permis d'identifier les raies H_{α} , H_{β} , H_{γ} , H_{δ} de l'atome d'hydrogène (fig. 8).

Ce phénomène ne se produit pas à 20° K.

b/ Après irradiation, cette lueur ne persiste pas.

Conclusion :

Nous pouvons en déduire que les atomes d'hydrogène figés à 4° K sont excités par le faisceau de protons et émettent les raies de la série de BALMER.

A la température de 20° K, il semble que rien ne soit condensé.

c/ Nous avons alors étudié le spectre de diffusion d'une pellicule d'hydrogène solide. La cible éclairée par une lumière blanche sous un angle de 65° a donné les spectres de diffusion résumés ci-dessous :

- 1 - Cible nue (sans dépôt)
 - Nous observons un spectre continu.
- 2 - Cible avec dépôt d'hydrogène moléculaire
 - Toute la lumière est diffusée.
- 3 - Cible avec dépôt de protons de faible énergie (100 eV)
 - Nous constatons la même diffusion que dans le cas de l'hydrogène moléculaire.
- 4 - Cible avec dépôt de protons de grande énergie (8000 eV)
 - Le spectre observé est de nouveau continu, aucun dépôt ne s'est formé.

Ces expériences, nous montrent la formation d'un dépôt d'hydrogène sur la cible lorsque l'énergie des protons est suffisamment faible.

B - ETUDE du SPECTRE d'ABSORPTION

I - Principe

Le dépôt obtenu constitue une lame mince que nous pouvons former sur un support transparent afin d'étudier son spectre d'absorption. Ce support doit être bon conducteur thermique à 4° K, et l'examen des courbes de conductibilité thermique à cette température nous a fait adopter un cristal de quartz (conductibilité à 4° K = 1,8 W/cm degré).

La mesure précise du coefficient de transmission d'une lame mince est très complexe, car les réflexions du support, la diffusion du dépôt rendent le calcul de l'absorption difficile. Mais le but des mesures à effectuer étant de détecter la présence d'hydrogène atomique, il nous suffit de comparer les dépôts suivants :

- a/ Hydrogène moléculaire
- b/ Hydrogène moléculaire irradié par des protons ralentis
- c/ Protons ralentis seuls.

Dans ces trois essais, nous avons admis que les phénomènes de réflexion du support sont identiques et que, seule, la nature du dépôt intervient. (*)

Notations :

- I_0 = flux lumineux incident
- I_1 = flux lumineux transmis par le quartz nu
- I_2 = flux lumineux avec dépôt H_2 moléculaire
- I_2' = flux lumineux avec dépôt H atomique

En négligeant les réflexions, nous pouvons admettre :

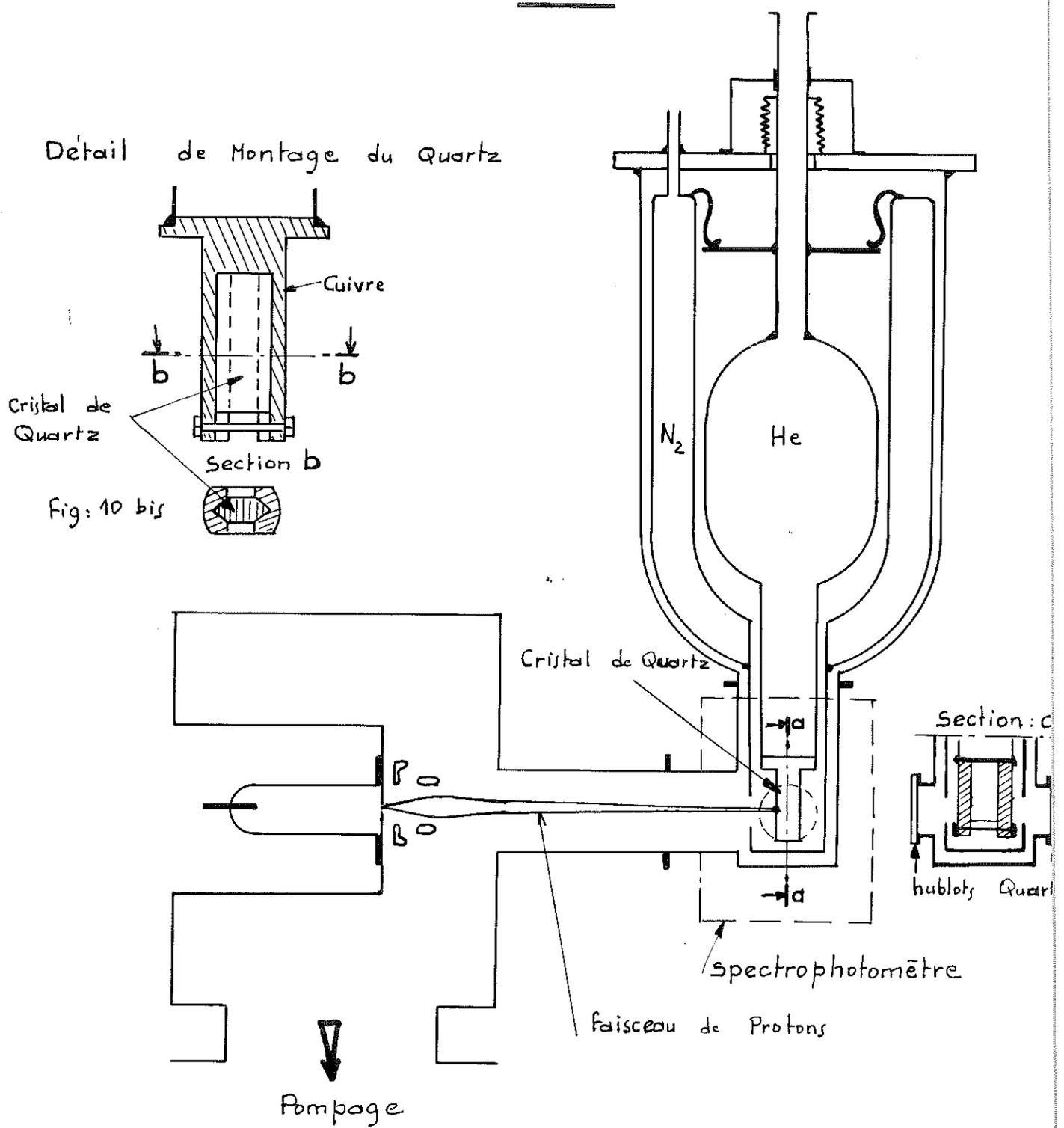
$$1 - \text{Transmission du quartz : } T_1 = \frac{I_1}{I_0}$$

$$2 - \text{Transmission du dépôt : } T_2 = \frac{I_2}{I_1}$$

(*) Une étude récente (10) sur les modifications, par irradiation, du coefficient de réflexion d'un cristal de quartz rend cette hypothèse discutable (voir remarque en fin de chapitre).

fig: 10

MONTAGE pour Mesures de TRANSMISSION



Le coefficient d'extinction correspondant à ces transmissions est donné par :

$$\epsilon = \frac{1}{C_M e} \log \frac{I_1}{I_2} \quad \begin{array}{l} C_M = \text{concentration molé./litre} \\ e = \text{épaisseur du dépôt} \end{array}$$

Nous pouvons calculer approximativement ces deux valeurs.

1/ Le volume moléculaire de l'hydrogène solide à 4° K est d'environ : 22,6 cm³/molé.

$$C = \frac{1}{22,6} \text{ molé./cm}^3$$

2/ Nous mesurons un courant de protons de 0,5 mA, ce qui correspond à :

$$3,12 \cdot 10^{+15} \text{ protons/seconde ou } 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ g/seconde.}$$

En effectuant un dépôt pendant 10 minutes sur une surface de 1 cm², la lame mince obtenue aura une épaisseur de :

$$e = \frac{22,6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,5 \cdot 600}{1} = 6,8 \cdot 10^{-5} \quad e = 0,68 \mu$$

Remarque : En fait, cette épaisseur est supérieure à 0,68 μ , car même sous un vide de 10⁻⁶ mm Hg, la quantité d'hydrogène moléculaire condensée, n'est pas négligeable.

II - Dispositif expérimental

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre (*) permettant des mesures entre 180 et 850 m μ . Le montage initial fut adapté à ce spectrophotomètre et le vase DEWAR modifié en conséquence (fig. 10).

Pour réduire le chemin optique, nous avons introduit directement le cryostat dans le porte-échantillons du spectrophotomètre. Une queue de 3 cm de diamètre a été rapportée au vase d'hélium afin de loger les deux hublots de quartz, l'écran intermédiaire à 80° K, et le support du dépôt, dans un espace de 7 cm.

(*) Nous avons utilisé un spectrophotomètre de marque OPTICA.

Le cristal de quartz employé comme cible doit satisfaire aux conditions suivantes :

- a/ Etre en bon contact thermique avec le bain d'hélium. Le cristal est serré entre deux "machoires" soudées à la base de la cible du montage précédent (fig. 10 bis)
- b/ Le faisceau de protons est orienté perpendiculairement à l'axe optique du spectrophotomètre. Le cristal doit donc pivoter de 90° afin d'être perpendiculaire :
 - au faisceau de protons pendant la formation du dépôt
 - à l'axe optique durant la mesure

Le vase d'hélium centré par trois roulements à billes est monté sur un joint torique. Un système de levier et deux butées permettent de le faire tourner de 90° par rapport à l'enceinte d'air liquide.

- c/ Pour chaque longueur d'onde, nous devons mesurer l'intensité des faisceaux incidents et transmis (I_0 et I_2). Il est donc nécessaire de déplacer le cristal perpendiculairement à l'axe optique et pour cela résoudre les problèmes techniques suivants :

1 - Réaliser une liaison souple et étanche entre le vase d'hélium et le récipient d'air liquide afin d'obtenir un déplacement vertical de 3 cm.

2 - Prévoir un dispositif pneumatique de commande du vase pour rendre la manoeuvre très rapide et progressive.

3 - Le cristal doit rester centré lors de son déplacement.

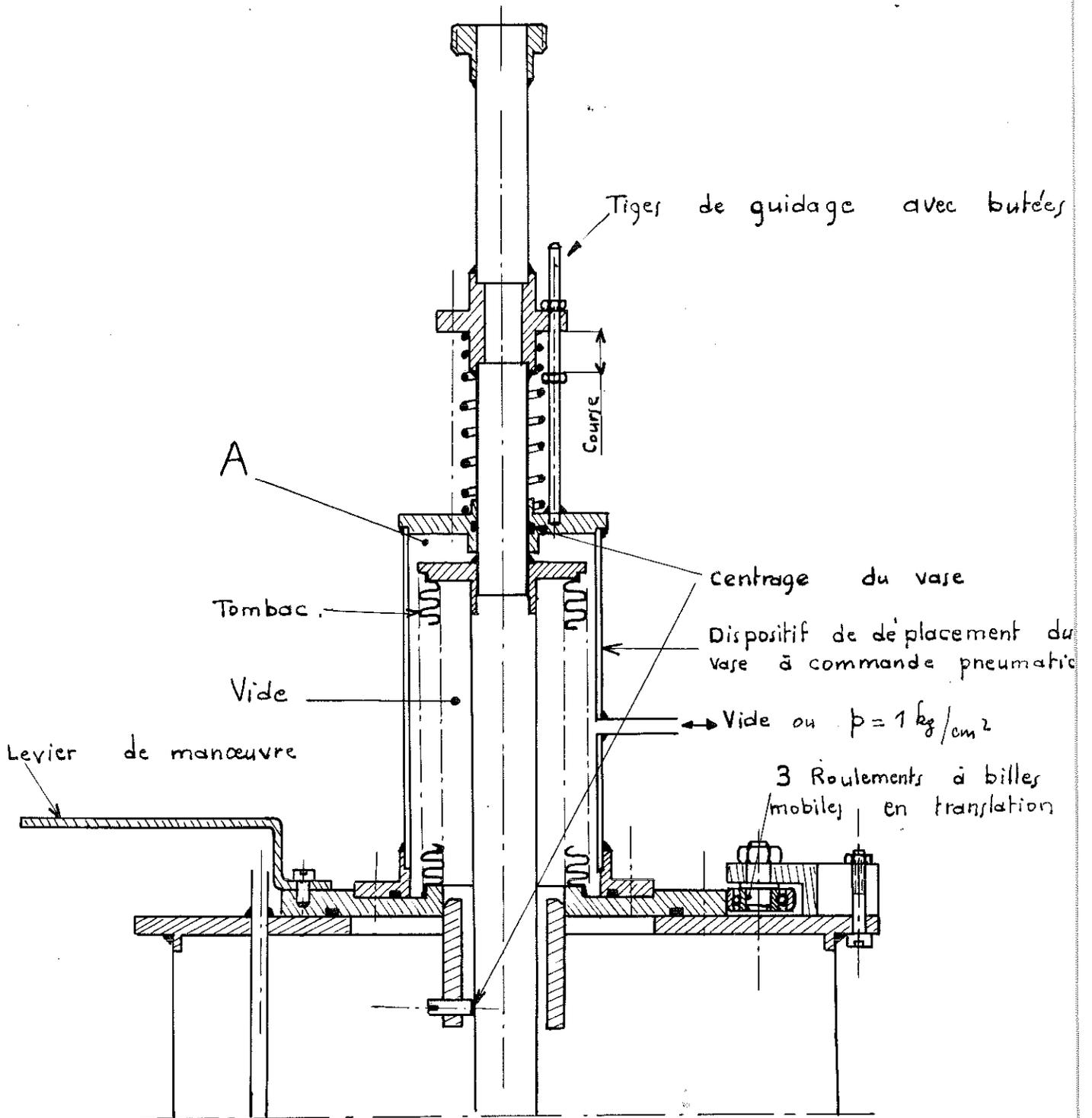
Dispositif à commande pneumatique de déplacement du vase d'hélium

Le vase d'hélium doit monter et descendre de 3 cm par rapport au vase d'air liquide. Pour assurer l'étanchéité durant ce déplacement, nous avons utilisé un tombac de 10 cm de diamètre, soudé au vase d'hélium et à l'enceinte extérieure (fig. 11).

.../...

Dispositifs de CENTRAGE et de DEPLACEMENT

du Vase d'Hélium.



Une enveloppe étanche entoure ce tombac. Pour commander le déplacement vertical du vase d'hélium de façon souple et progressive, il suffit de vider ou de laisser pénétrer l'air progressivement dans l'espace libre entre le tombac et l'enveloppe. Un robinet à deux voies, relié d'une part à une pompe à vide et, d'autre part, à l'atmosphère, permet de réaliser facilement la commande.

- Position : vide : la force exercée est nulle
- Position : atmosphère : la force exercée de bas en haut est de 10 kg.

Un ressort de rappel et deux butées limitent l'amplitude du déplacement.

Durant le déplacement, le vase d'hélium est centré :

- à la partie supérieure du dispositif par un joint torique
- à la partie inférieure par trois vis en plexiglass.

III - Méthode de mesure

Afin de mesurer I_1 , I_2 , I_2' (voir § 1) et de régler I_0 à une valeur arbitraire égale à 100, nous devons, pour chaque longueur d'onde, effectuer trois séries de mesure.

- a/ Quartz nu : Nous réglons $I_0 = 100$ et mesurons I_1 en introduisant le cristal de quartz dans le faisceau lumineux.
- b/ Quartz avec dépôt d'hydrogène moléculaire : Nous réglons $I_0 = 100$ et mesurons I_2 .
- c/ Quartz avec dépôt d'hydrogène atomique : Nous réglons $I_0 = 100$ et mesurons I_2' . Ces mesures ont été faites aux températures de 6° K et 1,5° K déterminées de la manière suivante :

Température estimée à T = 6° K

Cette température fut réalisée quand la cible de quartz était collée au support par l'intermédiaire d'une pellicule de laque et lorsque le vase d'hélium était refroidi à la température de 1,5° K. Nous avons constaté une vaporisation du dépôt d'hydrogène dès que la pression descendait en-dessous de 10^{-4} mm de Hg. L'examen de la courbe d'équilibre "liquide-vapeur" (fig. 25) nous a permis d'évaluer à 6° K la température du cristal de quartz.

Température estimée à $T = 1,5^{\circ} \text{K}$

L'amélioration du contact thermique en éliminant la couche de laque et en utilisant le serrage direct du cristal sur son support, nous a permis de penser que la température du cristal était égale à celle de l'hélium liquide ($1,5^{\circ} \text{K}$). Nous n'avons constaté aucune vaporisation même aux meilleurs vides.

IV - Résultats obtenus

1/ Transmission du quartz (fig. 12)

Le coefficient d'extinction apparent du cristal de quartz varie beaucoup avec la température. A très basse température et entre 600 et 800 m μ il devient très faible.

2/ Transmission de l'hydrogène

Les courbes de transmission de l'hydrogène moléculaire et "atomique" sont presque identiques et varient en fonction de la température.

a/ Température $T = 6^{\circ} \text{K}$ (fig. 14)

L'aspect général de la courbe montre une augmentation de la transmission lorsque la longueur d'onde croît. Selon RAYLEIGH la diffusion d'un faisceau lumineux dans un gaz est inversement proportionnelle à la 4ème puissance de la longueur d'onde ; nous trouvons une loi en $\frac{1}{\lambda^2}$; le dépôt est donc probablement en partie à l'état de neige et diffuse une fraction de la lumière reçue.

La transmission de l'hydrogène moléculaire augmente d'environ 20 % pendant les 5 minutes qui suivent la formation du dépôt. Ceci suggère une vitrification du dépôt sous l'influence de l'énergie lumineuse.

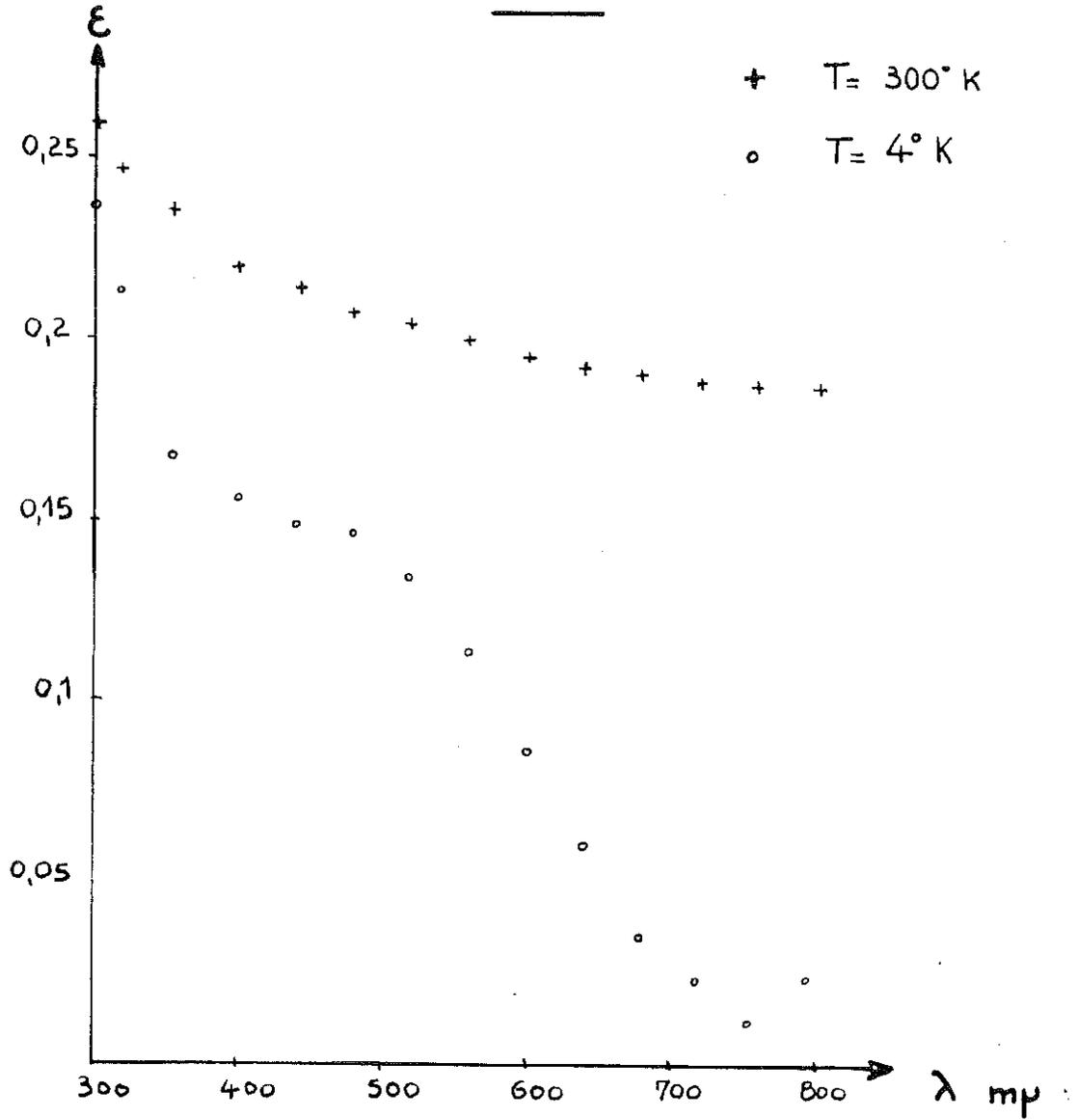
Par contre, cette transformation ne se produit pas ou se produit instantanément avec l'hydrogène atomique, car aucune variation de la transmission en fonction du temps n'a pu être observée.

..//...

fig 12

COEFICIENT D'EXTINCTION du QUARTZ

$$\epsilon = \text{Log} \frac{I_0}{I}$$



TRANSMISSION des DEPOTS d'HYDROGENE

fig 13

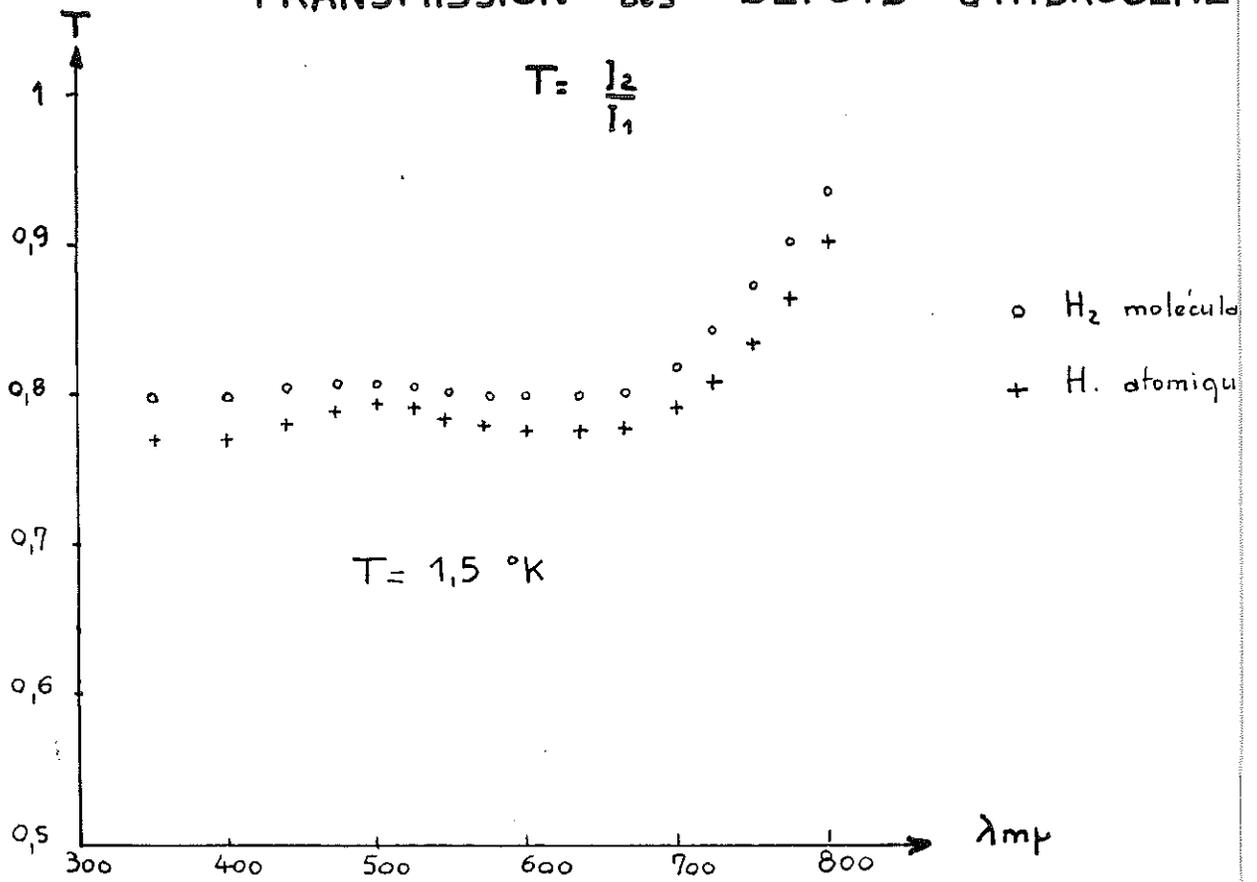


fig 14

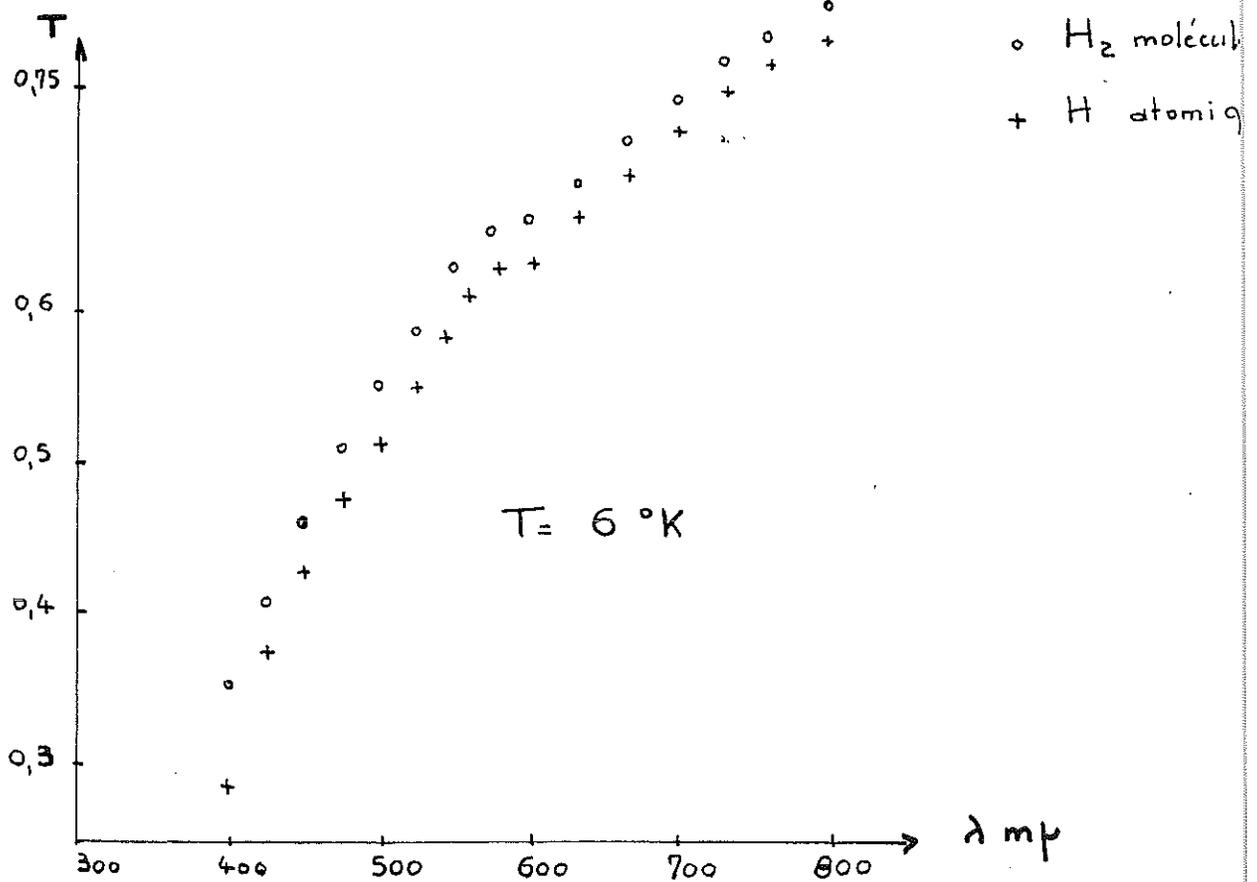
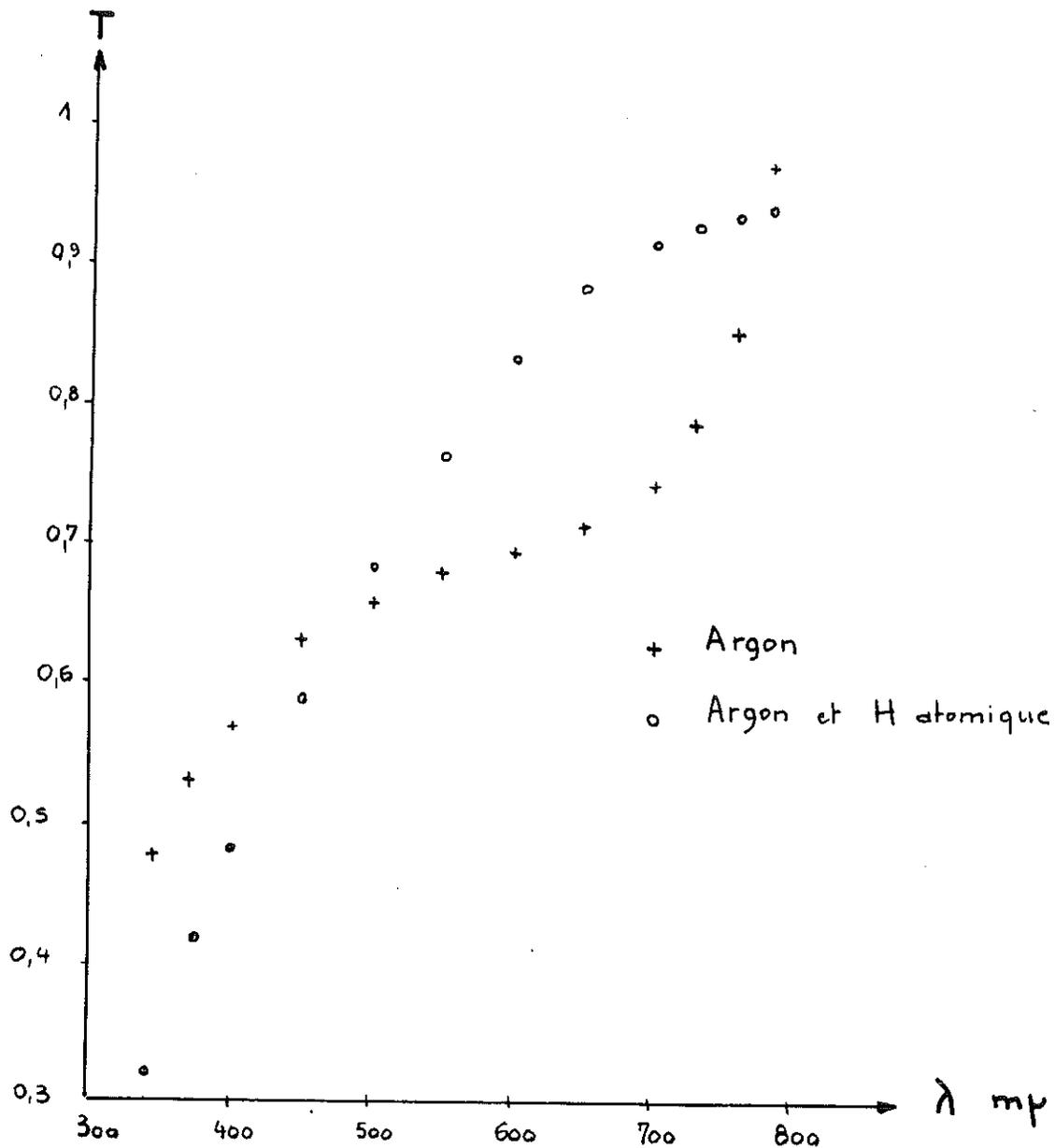


Fig 15

TRANSMISSION d'un DEPOT d'ARGON et d'Hydrogène atomique



Il se peut que le dépôt soit vitrifié instantanément, étant donnée l'énergie relativement importante du faisceau de protons.

Une bande d'absorption peu perceptible apparaît aux environs de $\lambda = 620 \text{ m}\mu$, mais il est difficile de lui donner une signification.

b/ Température T = 1,5° K

Le phénomène de diffusion pour les faibles longueurs d'onde a disparu, l'état du dépôt est donc différent de celui obtenu à 6° K. La transmission ne varie pas en fonction du temps.

La bande d'absorption vers 620 m μ peut encore être observée à cette température (fig. 13).

3/ Transmission de l'hydrogène "atomique" condensé dans une "matrice" d'argon -

La nature de la cible sur laquelle sont condensés les radicaux libres influe beaucoup sur leur durée de vie. En particulier, on sait que l'argon prolonge l'existence de l'azote atomique (11).

Nous avons donc essayé de condenser l'hydrogène atomique sur une pellicule d'argon solide préalablement déposée sur le cristal de quartz. La figure 15 montre les courbes obtenues.

REMARQUE

(10)
R.L. HINES et R. ARNDT/ont récemment étudié les variations du coefficient de réflexion du quartz irradié par des ions positifs d'énergie 7,5 à 59 kev. Sous l'effet de cette irradiation, la surface du cristal de quartz est perturbée et les coefficients de réflexion et de réfraction varient dans de grandes limites.

Les protons utilisés comme source d'hydrogène atomique dans ces essais ont une énergie de 1.000 ev suffisante pour créer de telles transformations.

Ce phénomène complique encore l'interprétation des résultats.

CONCLUSION

Les courbes de transmission présentent un certain intérêt pour étudier la texture des dépôts obtenus par condensation mais ne nous ont pas permis de mettre en évidence la présence d'atomes d'hydrogène dans le dépôt.

Nous avons alors utilisé la méthode de résonance électronique décrite au chapitre suivant.

C - ETUDE du SPECTRE de RESONANCE ELECTRONIQUE

I - Principe et considérations théoriques

La méthode de détection par résonance électronique consiste à :

- a/ Séparer les niveaux d'énergie électronique d'une substance paramagnétique par l'application d'un champ magnétique \vec{H} .
- b/ Provoquer des transitions entre ces différents niveaux et mesurer la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon durant la résonance.

L'hydrogène atomique, comme la plupart des radicaux libres, est paramagnétique et peut facilement être identifié par cette méthode (12).

Conditions de résonance d'un électron libre

Sous l'action d'un champ magnétique \vec{H} , l'électron de l'atome d'hydrogène de moment cinétique $S = \pm \frac{1}{2}$ prend une énergie :

$$W = \pm \frac{1}{2} g \mu_B H$$

μ_B est le magnéton de BOHR : $\frac{e\hbar}{2mc} = 0,927 \cdot 10^{-20}$ erg/Oe

g est le facteur de LANDE ou facteur de décomposition spectrale pour un spin libre :

$$g = \frac{1 + J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 2,0023$$

J = nombre quantique du moment total

S = nombre quantique du moment de spin

L = nombre quantique du moment orbital.

Le rapport des populations dans les deux niveaux d'énergie est donné par la formule de MAXWELL-BOLTZMANN.

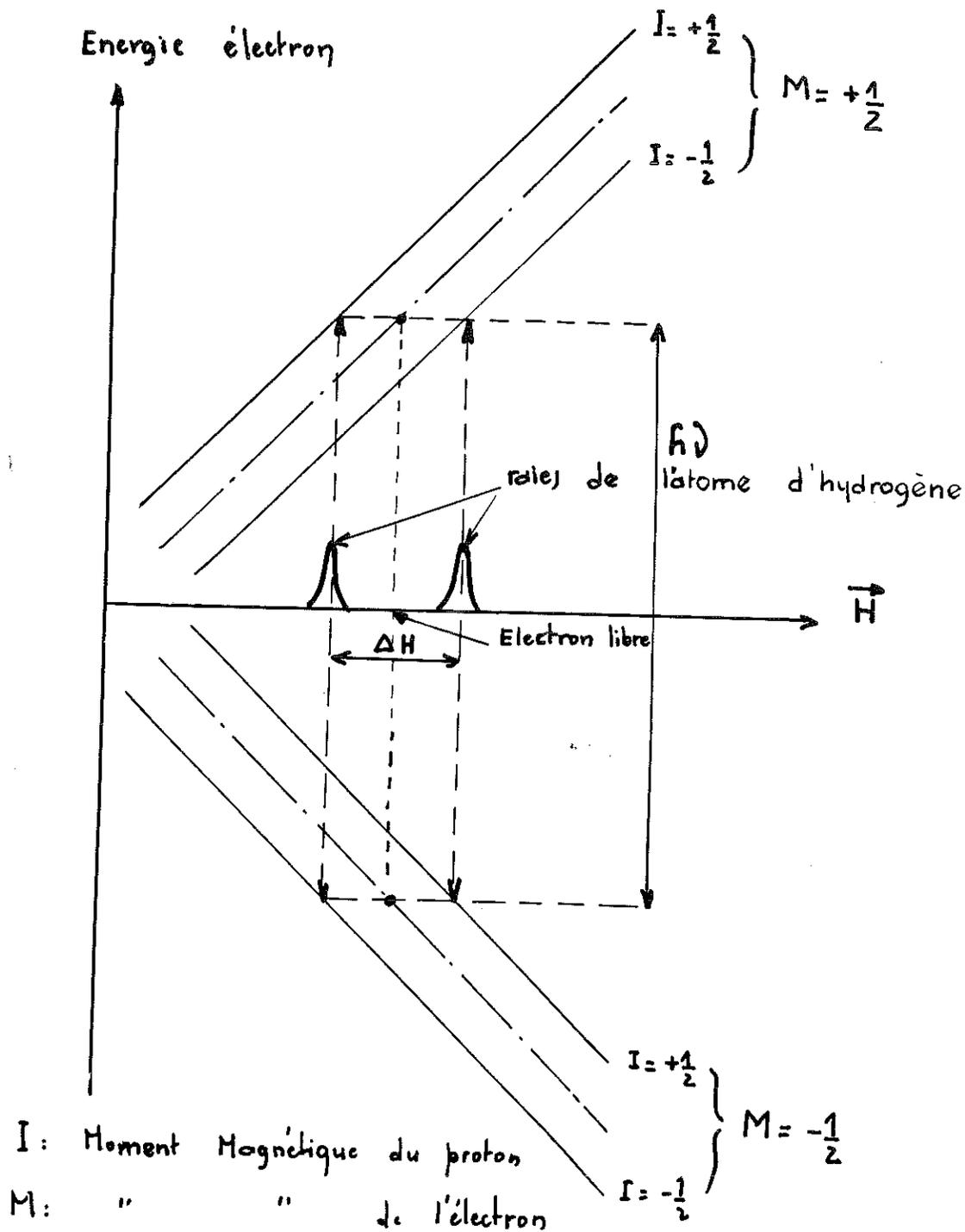
$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

ΔE = différence d'énergie entre les deux niveaux = $g \mu_B H$

Remarque : La loi en $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ montre l'intérêt des mesures de résonance à basse température.

fig: 16

DIAGRAMME de BREIT et RABI



Un rayonnement électromagnétique, perpendiculaire au champ H , de fréquence ω telle que $\hbar\omega = g\mu_B H$ induira des transitions entre les niveaux, qui se manifestent par une absorption d'énergie facilement mesurable (pic de résonance).

L'aire de cette raie de résonance est proportionnelle au nombre d'électrons.

Intéraction hyperfine

L'électron de l'hydrogène atomique subit l'influence du champ magnétique créé par le proton dont le moment magnétique I peut avoir deux orientations différentes par rapport au champ principal. Chaque niveau électronique sera décomposé en deux sous-niveaux également espacés.

L'hydrogène atomique sera donc caractérisé par deux raies de résonance (Doublet).

En supposant l'électron dans l'état $^2S_{1/2}$ il est possible de calculer la distance entre les raies du "doublet" (13).

$$\nu_0 = \frac{\Delta E_0}{\hbar} = 1420,41 \text{ MHz ou } 507 \text{ gauss.}$$

Le diagramme de BREIT et RABI illustre très bien cette théorie (fig. 16).

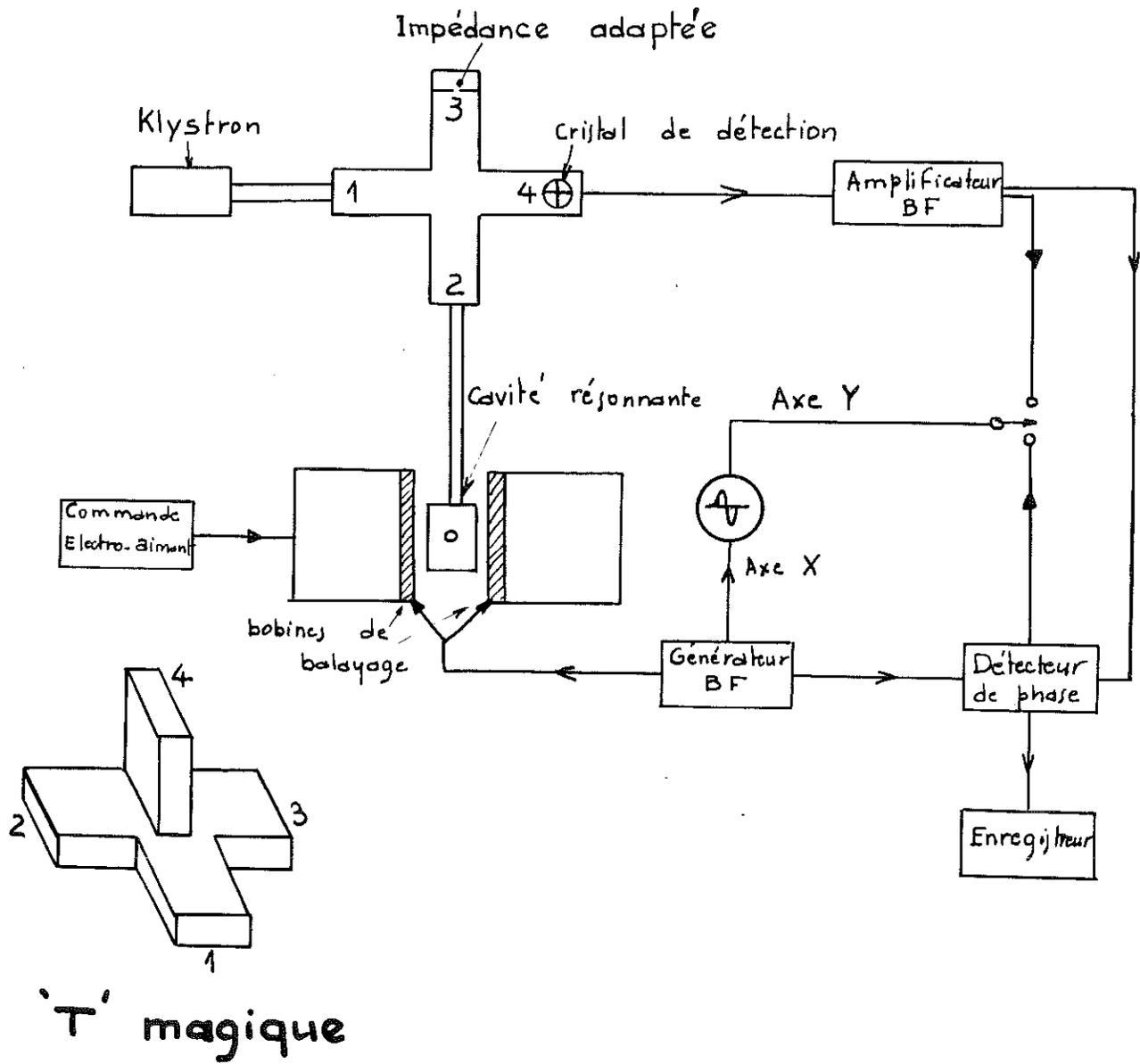
Nous travaillons à la fréquence de 9548 MHz et le champ correspondant à la résonance est de :

$$H = \frac{\hbar \nu}{\mu_B g} = 3335,2 \text{ gauss}$$

La position des raies de résonance de l'atome d'hydrogène est donc définie par :

$$\begin{aligned} 1/ H_1 &= 3335,2 - \frac{507}{2} = 3081,7 \text{ gauss} \\ 2/ H_2 &= 3335,2 + \frac{507}{2} = 3588,7 \text{ gauss} \end{aligned}$$

SCHEMA simplifié du SPECTROGRAPH



II - Dispositif expérimental

1/ Le spectrographe

Nous avons utilisé un spectrographe et un électro-aimant du type VARIAN mis à notre disposition par le Laboratoire de Résonance Electronique de la Faculté (*).

Fonctionnement du VARIAN

L'énergie haute fréquence fournie par un Klystron est dirigée dans une cavité résonnante contenant l'échantillon à étudier.

Cette cavité est placée dans l'entrefer d'un électro-aimant.

Un montage en pont "T magique" permet de détecter l'absorption de puissance lors de la résonance (fig. 17). Le "T magique" est formé de 4 branches.

La branche 1 est reliée au Klystron et l'énergie se répartit dans les bras 2 et 3 formés respectivement :

- de la cavité résonnante
- d'une impédance adaptée

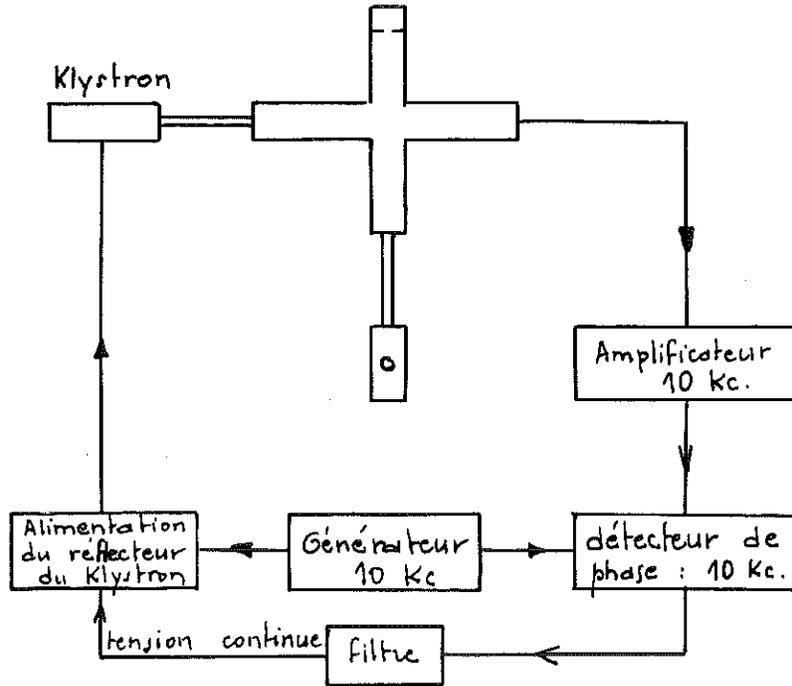
Un cristal détecteur placé sur le bras 4 mesure le déséquilibre du pont..

Le champ continu produit par l'électro-aimant est modulé à basse fréquence (40 à 400 Hz) sur une largeur de quelques gauss. Cette modulation permet d'amplifier le signal du cristal et d'enregistrer la dérivée de la raie de résonance.

La fréquence du Klystron doit être ajustée continuellement à la fréquence de résonance de la cavité. Un dispositif "d'automatic frequency control" (AFC) utilise le principe suivant :

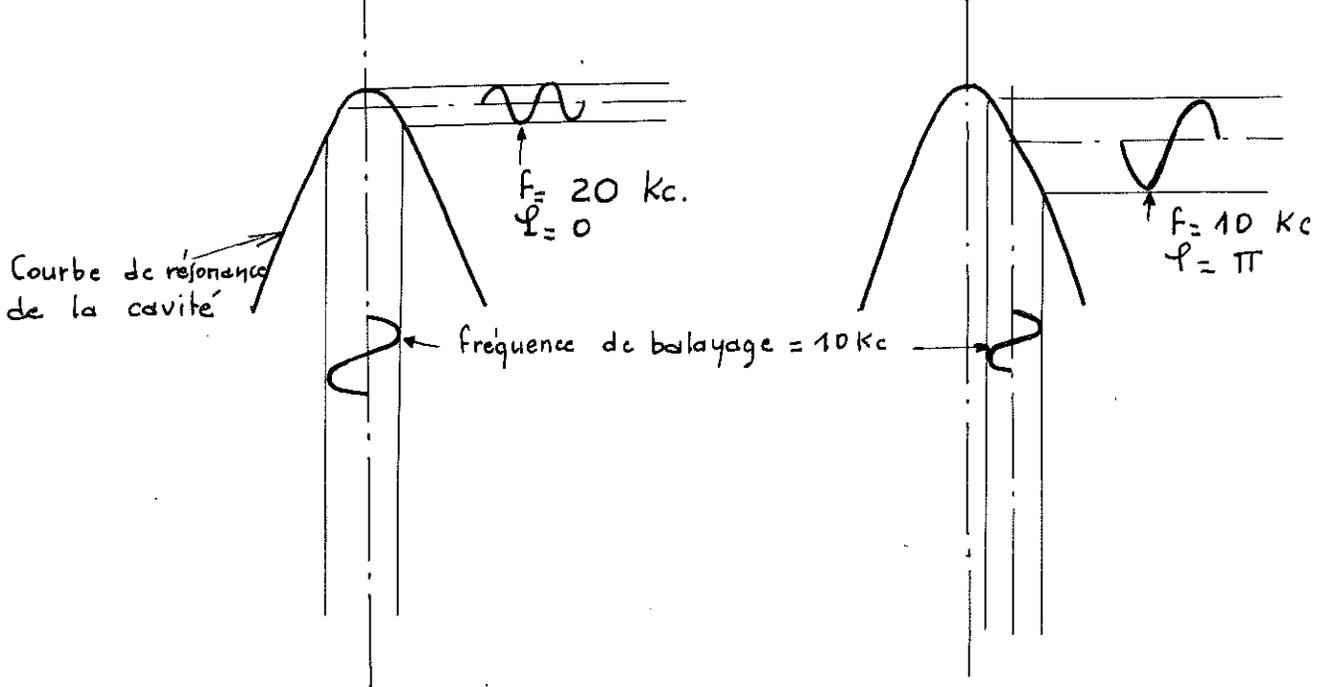
(*) Je suis heureux de remercier Messieurs GRUDZINSKI et DESCAMPS de leur précieuse collaboration à ce travail.

CONTROLE Automatique de la Fréquence du KLYSTRON



a) $f_{\text{klystron}} = f_{\text{cavité}}$

b) $f_{\text{klystron}} \neq f_{\text{cavité}}$



La puissance fournie par le Klystron est modulée par application d'une tension au réflecteur, de fréquence 10 kilocycles. Le cristal détecte alors un signal dont la pulsation et la phase dépendent de la fréquence du Klystron par rapport à celle de résonance de la cavité (fig. 18).

La comparaison de la phase de ce signal à celle de la tension du générateur 10 kilocycles permet, avec un système non linéaire, d'obtenir une tension continue proportionnelle à l'intensité du signal et dont la polarité dépend de la fréquence du Klystron. Il suffit alors d'appliquer cette tension continue au réflecteur du Klystron pour adapter sa fréquence à celle de la cavité.

2/ Le montage basse température

Notre travail fut d'associer sur un montage trois appareils utilisant des techniques très diverses :

- 1 - Une source d'ions et son optique électronique
- 2 - Un montage basse température
- 3 - Un spectrographe à résonance électronique

Le dépôt que nous voulons étudier doit être condensé sur une cible refroidie à 4° K, placée au centre d'une cavité résonnante ; pour cela, nous pouvons utiliser deux méthodes :

- former le dépôt à l'extérieur de la cavité et l'introduire ensuite à l'intérieur
- former le dépôt directement à l'intérieur de la cavité.

La première méthode, très facilement réalisable, présente divers inconvénients :

- augmentation du temps de mesure : il faut au moins 10 secondes pour introduire le dépôt dans la cavité.
- risques d'altération du dépôt lors du déplacement (par choc ou variation de température)
- déséquilibre du pont de mesure lors de l'introduction du dépôt dans la cavité.

Nous avons donc adopté la deuxième méthode, malgré les nombreux problèmes techniques qu'elle nous a posés.

Réalisation de la cible

Différents critères déterminent son choix :

Elle doit avoir une très bonne conductibilité thermique, ne pas présenter de raies de résonance dans la zone étudiée et être bon isolant électrique (une surface conductrice modifierait la forme du champ à l'intérieur de la cavité).

Nous avons donc choisi un bâtonnet de corindon qui à 4° K a une conductibilité thermique : 1 W/cm degré.

Le problème fut alors de souder ce saphir au vase d'hélium liquide.

Soudure saphir-métal

Pour obtenir un bon contact thermique entre le saphir et le bain d'hélium, il est nécessaire de mettre le bâtonnet en contact direct avec l'hélium liquide. Pour cela, nous devons réaliser une soudure étanche à l'hélium II entre le saphir et le fond du vase d'hélium.

La technique habituelle de soudure verre-métal ou quartz-métal, qui consiste à vaporiser sous vide des métaux tels que le cuivre, le chrome, l'argent, ne donne aucun résultat avec le corindon. Le dépôt obtenu n'adhère pas au réseau d'alumine.

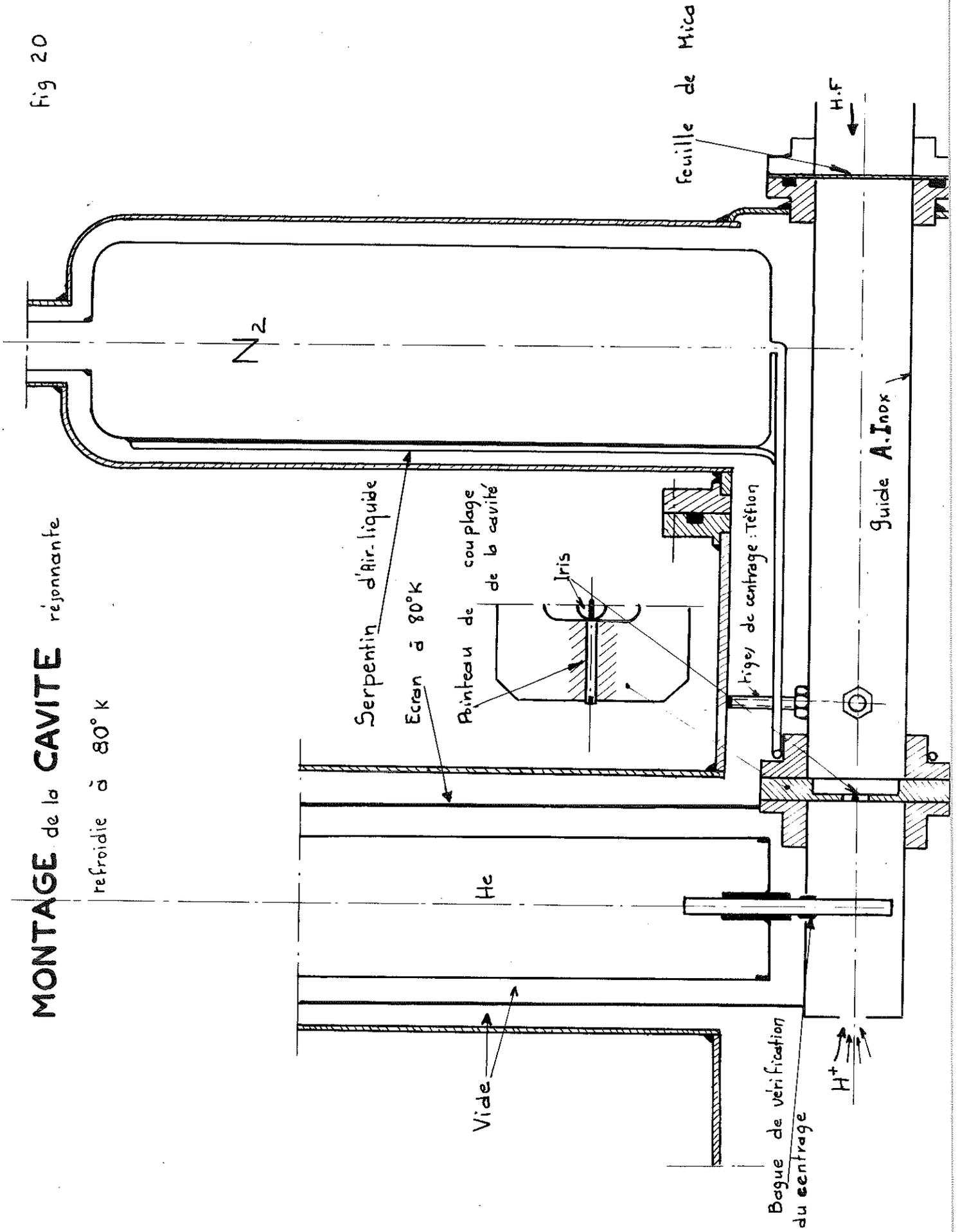
De nombreux essais nous ont conduit à utiliser de l'hydrure de zirconium, comme liant, entre le corindon et la poudre de cuivre (14). Après fusion à 1100° en atmosphère d'hydrogène, on obtient une gaine de cuivre adhérent parfaitement au corindon. Une soudure à l'étain suffit alors pour assurer l'étanchéité entre cette gaine et le fond du vase d'hélium.

Nous avons réalisé par ce procédé des soudures étanches à l'hélium II. Le refroidissement doit être très progressif afin d'éviter les contraintes qui risquent de faire éclater le saphir.

MONTAGE de la CAVITE réjonnante

Fig 20

refroidie à 80° K



Réalisation d'une cavité résonnante refroidie à 80° K

Une cavité rectangulaire fonctionnant suivant le mode H₀₁₂ (longueur à la résonance = g) a été construite. Le bâtonnet de saphir sur lequel est formé le dépôt d'hydrogène est placé au centre de cette cavité (dans la zone où le champ magnétique haute fréquence est maximum).

Selon BLEANEY le rapport de la puissance absorbée par l'échantillon à l'énergie emmagasinée dans la cavité est :

$$\frac{4 \pi Q_0 \chi''}{V}$$

- Q₀ = facteur de surtension de la cavité
- χ'' = partie imaginaire de la susceptibilité de l'échantillon
- V = volume effectif de la cavité $\int H^2 dV = H_1^2 V$

H₁ = valeur du champ près de l'échantillon

La qualité d'une cavité est donc déterminée par son facteur de surtension qui doit être le plus grand possible.

Nous avons construit cette cavité à l'aide d'un guide d'onde de 45 mm de longueur, doré intérieurement. Une extrémité est fermée par une plaque percée d'un iris et munie d'un pointeau de réglage ; ce dispositif permet d'adapter la fréquence de résonance de la cavité (fig. 20).

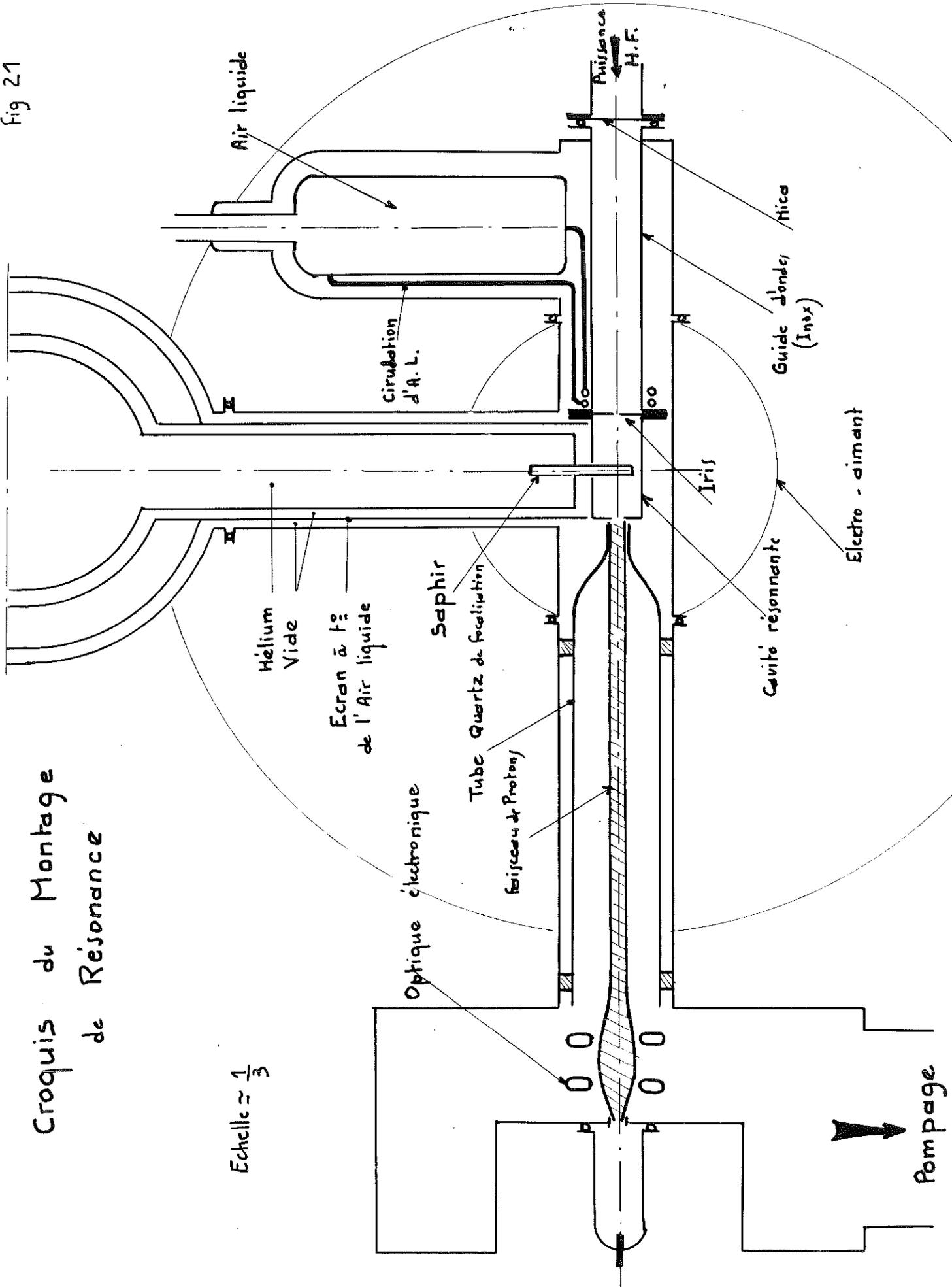
Le faisceau d'hydrogène atomique et le bâtonnet de saphir pénètrent à l'intérieur de la cavité par deux orifices de 3,5 mm de diamètre. Nous ne pouvons pas prévoir des diamètres plus grands sans diminuer le facteur de surtension de la cavité.

Afin d'éviter les pertes thermiques, par rayonnement, du saphir, la cavité est maintenue à 80° K par une circulation continue d'air liquide. Un guide d'onde en acier inoxydable de faible conductibilité thermique relie cette cavité au "T" magique (fig. 20).

Fig 21

Croquis du Montage de Résonance

Echelle $\approx \frac{1}{3}$



Remarque : Le refroidissement habituel de la cavité par un écran soudé à l'enceinte d'air liquide du DEWAR serait insuffisant, car la conduction du guide d'onde et le rayonnement de la cavité élèveraient sa température à 90° K.

Une plaque de mica assure l'étanchéité du guide d'onde sans empêcher la puissance haute fréquence de passer.

Focalisation du faisceau de protons par un tube de quartz

Le faisceau doit pénétrer à l'intérieur de la cavité par l'orifice horizontal de 3,5 mm de diamètre.

L'encombrement des bobines de l'électro-aimant nous impose une distance de 35 cm entre la cavité et la source d'ions.

Nous devons donc focaliser le faisceau sur une surface de 9 mm² à une distance de 35 cm. L'optique électronique citée ci-dessus ne nous permet pas une telle performance sans communiquer aux protons une énergie de plusieurs milliers d'électrons volts.

Après de nombreux essais, nous avons injecté le faisceau à l'intérieur d'un tube de quartz isolé électriquement et de forme conve-nable. Le tube se charge positivement et focalise ainsi le jet de protons sur toute sa longueur (fig. 21).

A l'aide de ce dispositif, nous pouvons recueillir sur unecible, placée à l'intérieur de la cavité, un courant d'ions de 1/100 mA correspondant à : $6,2 \cdot 10^{13}$ protons par seconde.

Centrage du vase d'hélium

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le bâtonnet de saphir de 3 mm de diamètre pénètre à l'intérieur de la cavité par un orifice de 3,5 mm de diamètre. Le vase d'hélium doit donc être bien centré afin d'éviter tout contact entre le bâtonnet et la cavité.

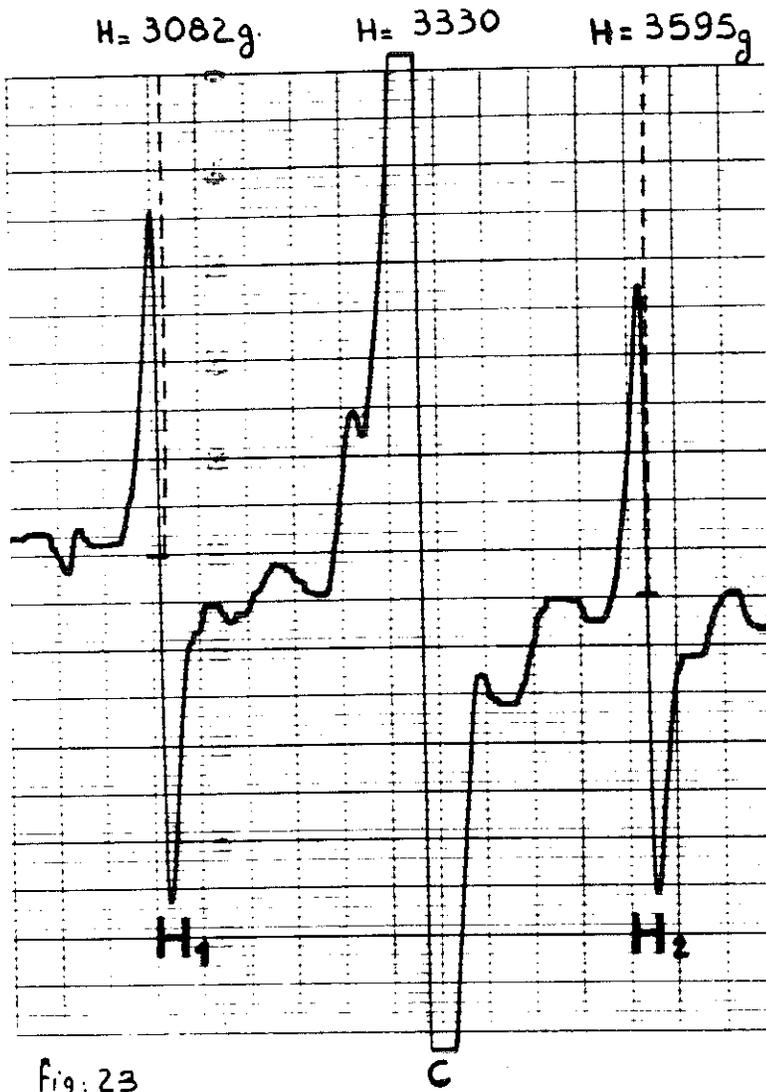
Pour réaliser ce centrage, nous avons utilisé trois roulements à billes. La position du support de ces roulements est réglable et permet de faire glisser le vase d'hélium sur un joint torique sans perturber l'étanchéité.

Nous contrôlons ce centrage par mesure de la résistance électrique entre une petite bague métallique collée sur le bâtonnet et la cavité (fig. 20).

../...

Ces mesures peuvent être faites aux températures de 1,8 ;
4,2 ; 16 ; 20 ; 80° absolus de la façon suivante :

- 1,8° K : Hélium liquide sous pression réduite : 13,28 mm Hg
- 4,2° K : Hélium liquide sous pression atmosphérique
- 16° K : Hydrogène liquide sous pression réduite : 160 mm Hg
- 20° K : Hydrogène liquide sous pression atmosphérique
- 80° K : Air liquide.



IV - Résultats

Le graphique ci-contre montre la courbe de résonance obtenue avec un dépôt d'hydrogène atomique d'une durée de 20 minutes. Nous pouvons identifier trois raies de résonance :

a/ Les deux raies de l'hydrogène atomique

Les raies H_1 et H_2 caractérisent le doublet de l'hydrogène atomique. Elles correspondent respectivement à des champs de 3082 ± 5 et 3595 ± 5 gauss et sont distantes d'environ 510 ± 5 gauss.

Ces valeurs sont en accord avec celles calculées au premier paragraphe, à savoir : $H_1 = 3081,7$ et $H_2 = 3588,7$ gauss. La différence entre les résultats expérimentaux et théoriques (inférieure à 0,3 %) peut être attribuée aux erreurs de détermination du champ magnétique.

Ces deux raies prouvent bien l'existence d'atomes d'hydrogène figés sur la cible.

b/ La raie centrale : C

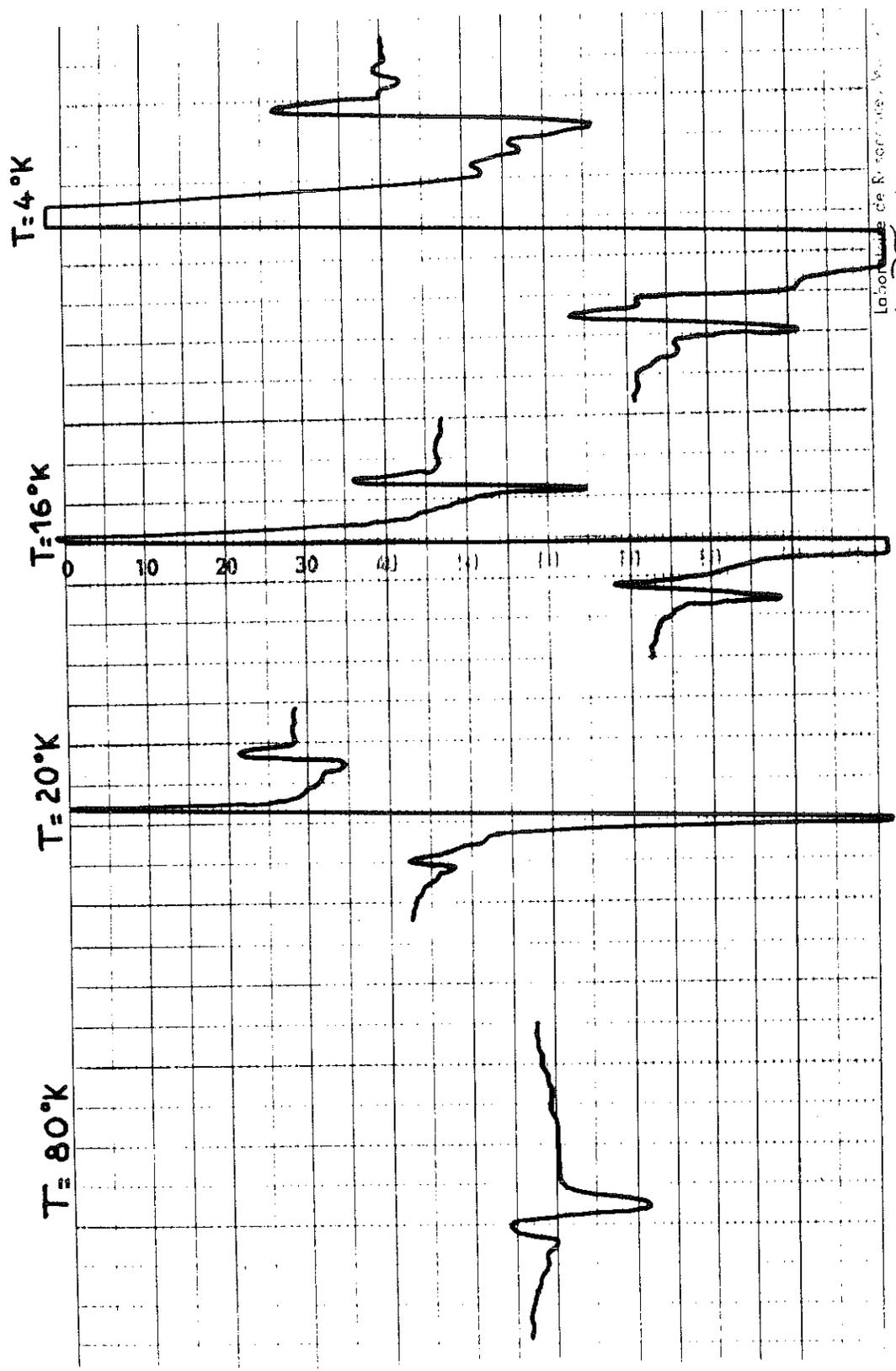
Elle est confondue avec la raie de résonance de l'échantillon de DPPH utilisé pour l'étalonnage du champ magnétique. Elle correspond donc à la résonance d'électrons libres.

D'une largeur d'environ 35 gauss, son intensité est supérieure à celle des raies de l'hydrogène atomique.

1/ Stabilité des phénomènes observés

Aucune variation n'a été enregistrée pendant une durée de 10 heures. Les trois raies persistent aussi longtemps que la température est maintenue à 4° K, c'est-à-dire 10 heures environ. La durée de vie des atomes d'hydrogène figés est donc très grande.

Le doublet de l'hydrogène atomique disparaît à une température voisine de 20° K alors que la raie centrale a été identifiée jusqu'à la température de l'air liquide : 80° K.



Laboratoire de Physique
 Vitesse double

Fig 24

Remarque :

La disparition des raies du doublet vers 20° K a déjà été signalée par PIETTE (15). Ce phénomène semble assez surprenant si l'on constate que la température de sublimation de l'hydrogène solide, sous une pression de 10^{-5} mm de mercure, est d'environ 5° K et que la valeur 20° K ne caractérise aucune transformation physique sous cette pression.

Il est donc probable que l'hydrogène atomique ne soit pas condensé, mais qu'il pénètre dans les vides de l'édifice cristallin de Al_2O_3 . Un phénomène analogue a été signalé par Monsieur le Professeur KITTEL (communication personnelle) relatif à la pénétration de l'hélium dans le réseau In Sb.

Une étude de Monsieur BERTAUT a montré la présence d'octaèdres vides dans le réseau d' Al_2O_3 , susceptibles de retenir des atomes d'hydrogène.

Nous avons alors étudié l'influence de la température sur l'intensité des raies de résonance.

2/ Variation de l'intensité des raies avec la température

L'enregistrement des courbes de résonance relatives à des dépôts identiques (d'une durée de 15 minutes) fait respectivement aux températures de 4, 16, 20, 80 degrés absolus, a donné les graphiques de la figure 24.

Pour comparer ces résultats, il faut noter que la sensibilité du spectrographe varie avec la température. Il est donc nécessaire de ramener les résultats de toutes les mesures à 4° K par le calcul suivant :

Le moment magnétique total de la substance paramagnétique à étudier est représenté par l'équation (16) :

$$M = \frac{1}{2} g \mu_B (N_2 - N_1)$$

N_2 = nombre d'électrons dans le niveau d'énergie inférieur

N_1 = nombre d'électrons dans le niveau d'énergie supérieur

N = nombre total d'électrons.

$$N_2 - N_1 = N \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = N \cdot \text{th}x$$

$$x = \frac{g \mu_B H}{2 k T}$$

A la température de 4° K : $x = \frac{1}{20}$ et $\text{th}x \approx x$

Il en résulte : $N \sim \frac{1}{T}$

La sensibilité du spectrographe est approximativement inversement proportionnelle à la température.

a/ Raies de l'hydrogène atomique

Nous savons que l'aire des raies de résonance du doublet est proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène. Il semble que la largeur des raies enregistrées ne varie pas avec la température et l'aire des différentes raies ne dépendra que de leur hauteur.

Nous appellerons donc intensité du doublet, la hauteur moyenne des deux raies de l'hydrogène atomique.

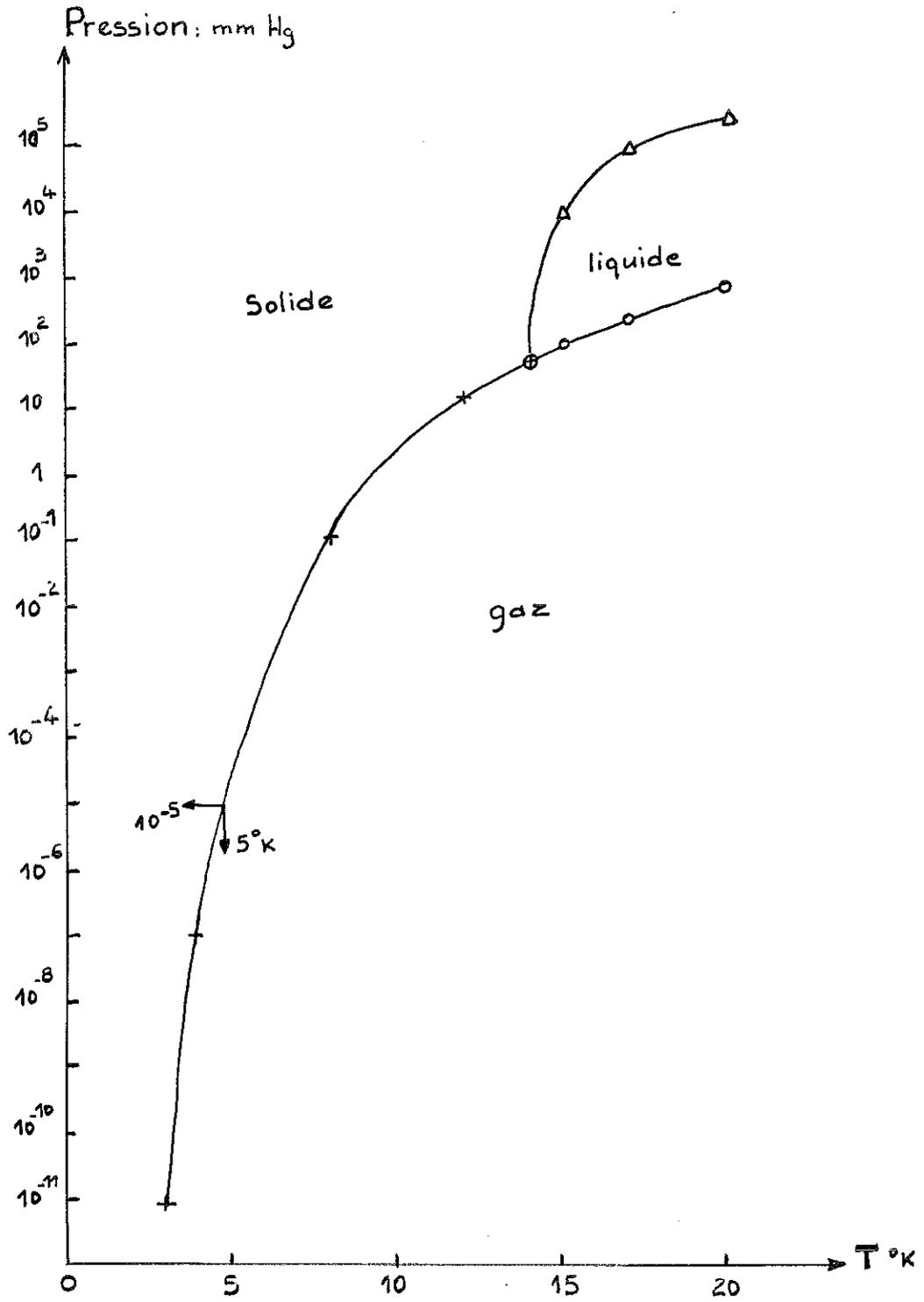
T °K	Intensité des raies (hauteur moyenne)	Intensité ramenée à 4° K
4	43	43
16	31	124
20	9	45
80		

Ces résultats montreraient que le nombre d'atomes figés aux températures de 16 et 20° K est supérieur à celui obtenu à 4° K.

Les mesures à 16 et 20° K ont été faites dans les mêmes conditions, à quelques minutes d'intervalle : Après avoir condensé le faisceau d'hydrogène à la température de 16° K et enregistré la courbe de résonance, nous avons laissé le bain d'hydrogène et le dépôt se réchauffer jusqu'à 20° K.

Fig 25

Diagramme d'ETAT de l'Hydrogène moléculaire



Les mesures à 4° K ont été faites ultérieurement en conservant les mêmes paramètres (puissance haute fréquence, équilibrage du pont ..), mais malgré toutes ces précautions, il n'est pas impossible que les conditions de fonctionnement aient légèrement varié.

Cependant, cette hypothèse ne justifie pas entièrement la différence observée entre les valeurs à 4° K et à 16° K. L'examen du diagramme d'état de l'hydrogène moléculaire montre un changement d'état pour une pression de 10^{-5} mm de mercure au voisinage de 5° K (fig. 25). Si l'hydrogène déposé sur la cible à la température de 4° K est certainement à l'état solide, il n'est guère possible qu'il le soit encore à 16° K ; il ne peut être qu'adsorbé à la surface du corindon ou engagé dans les vides du réseau de ce dernier, comme suggéré ci-dessus.

Un calcul approché de la quantité d'hydrogène susceptible d'être adsorbé à 20° K donne environ 10^{14} atomes d'hydrogène (17).

Cette valeur est en accord avec celle déterminée au paragraphe suivant, par considération des largeurs des raies de résonance.

Le changement de texture se produirait aux environs de 5° K et expliquerait la divergence des résultats ci-dessus par une variation du facteur de surtension de la cavité entre 4° K et 16° K, due à la modification de la constante diélectrique de la substance.

Pour $T < 5^{\circ}K$, l'hydrogène serait à l'état solide

Pour $T > 5^{\circ}K$, l'hydrogène constituerait un film de degré d'organisation intermédiaire entre les états solide et liquide, adsorbé à la surface du saphir

Nous ne pouvons donc pas comparer quantitativement les mesures à 16 et 20° K avec celles à 4° K.

b/ Raie centrale

Etant donnée l'importance de son intensité aux températures de 16 et 4° K, les graphiques ne montrent qu'une partie de la raie. Pour mesurer son amplitude, nous avons extrapolé la courbe de résonance et les résultats ci-après ne sont que des ordres de grandeur.

T	Intensité de la raie (hauteur)	Intensité ramenée à 4° K
4	340	340
16	180	720
20	135	675
80	22	440

Comme dans les mesures précédentes, seuls les essais aux températures de 16, 20, 80° K peuvent être comparés, la manipulation à 4° K ayant été faite à une date ultérieure.

Cette raie persiste jusqu'à une température supérieure à 80° K (environ 100° K). On peut supposer qu'elle est indépendante de l'hydrogène condensé et que nous pouvons l'attribuer au bâtonnet de saphir.

Les protons accélérés sous une tension de 1000 volts ont une énergie suffisante pour provoquer des défauts dans le réseau d'alumine. Sous l'effet de cette irradiation, des centres F peuvent être créés et nous pouvons expliquer ainsi la résonance d'électrons libres. Des résultats analogues ont été observés sur un grand nombre de corps irradiés et notamment par irradiation de MgO avec des neutrons (18).

La disparition de ces centres, lorsque la température augmente, peut être attribuée à une migration des électrons dans le réseau, due à l'augmentation de leur énergie thermique.

La comparaison de l'intensité de la raie aux températures de 16, 20, 80° K ne permet pas de déterminer une loi de décroissance avec précision.

3/ Variation de l'intensité des raies en fonction de la durée de dépôt

Les graphiques de la figure 26 montrent les résultats obtenus à la température de 4° K, avec des durées de dépôt de 5, 10, 15 et 20 minutes.

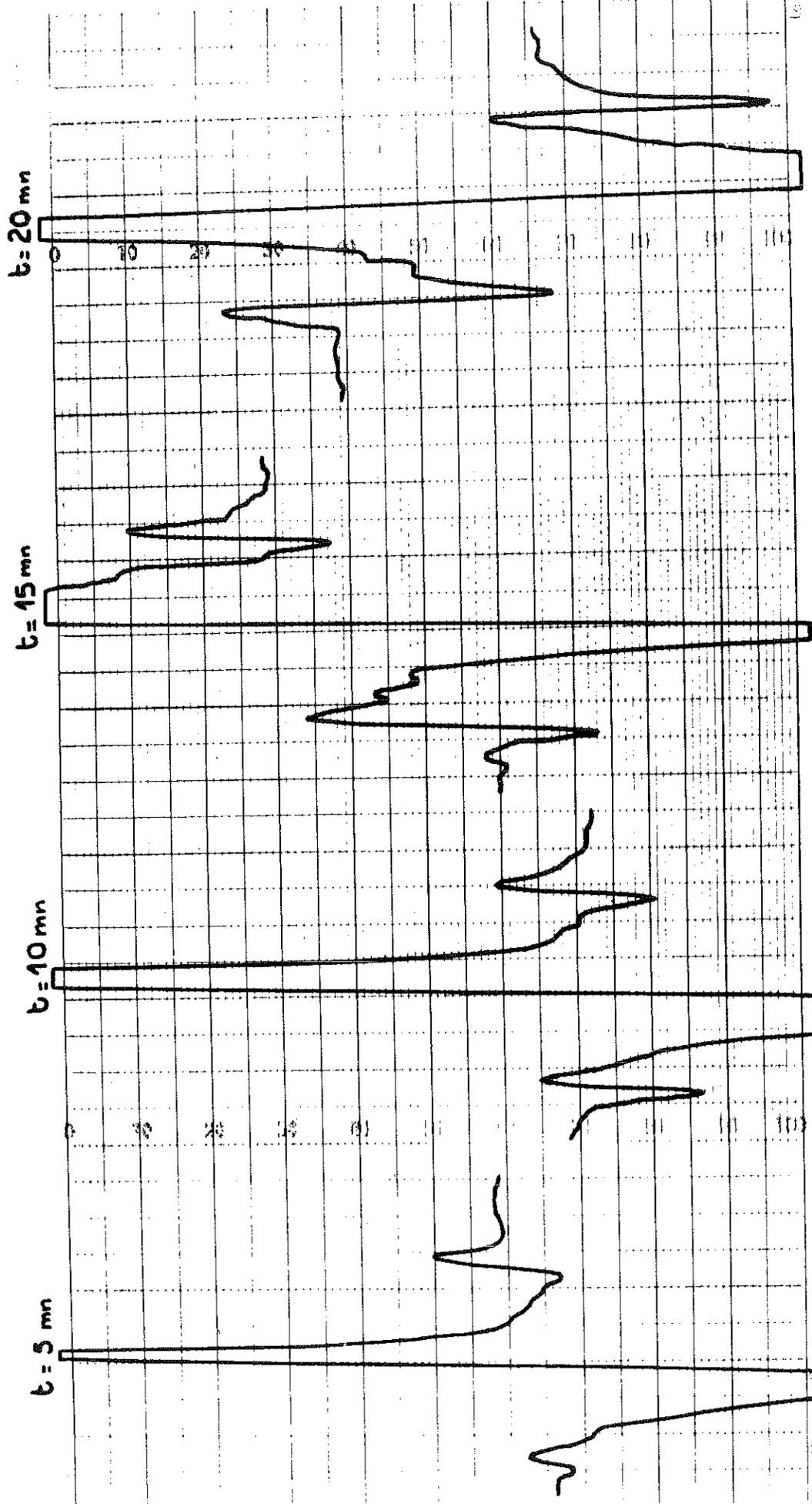


Fig 26

Durée de dépôt	Intensité des raies du doublet
5	15
10	27,5
15	43
20	53

Toutes ces mesures ont été faites avec les mêmes réglages du spectromètre, à quelques minutes d'intervalle et donnent une idée assez précise de la variation du nombre d'atomes d'hydrogène figés en fonction de la durée de dépôt.

La loi de variation est sensiblement linéaire à 10 % près. En supposant qu'il se condense toujours la même quantité d'hydrogène dans les dépôts successifs, le résultat laisse à penser que la concentration en atomes d'hydrogène reste constante.

Dans le cas où l'hydrogène solide aurait une très mauvaise conductibilité thermique et diminuerait la quantité d'hydrogène condensé, par suite de l'augmentation de la température de la cible, la concentration augmenterait en fonction de la durée de dépôt. Ceci pourrait être dû à la création de nouveaux atomes d'hydrogène, provoquée par l'irradiation de l'hydrogène déjà condensé par le faisceau de protons.

Cette deuxième hypothèse semble peu probable, car une augmentation de la concentration devrait se manifester comme nous le verrons dans le chapitre suivant par un élargissement des raies du doublet. Ce phénomène n'apparaît pas sur le graphique.

4/ Largeur et forme des raies du doublet de l'hydrogène atomique

Un enregistrement de la forme d'une raie du doublet de l'hydrogène atomique avec un balayage très lent du champ magnétique, a donné le graphique de la figure 27.

Fig. 27

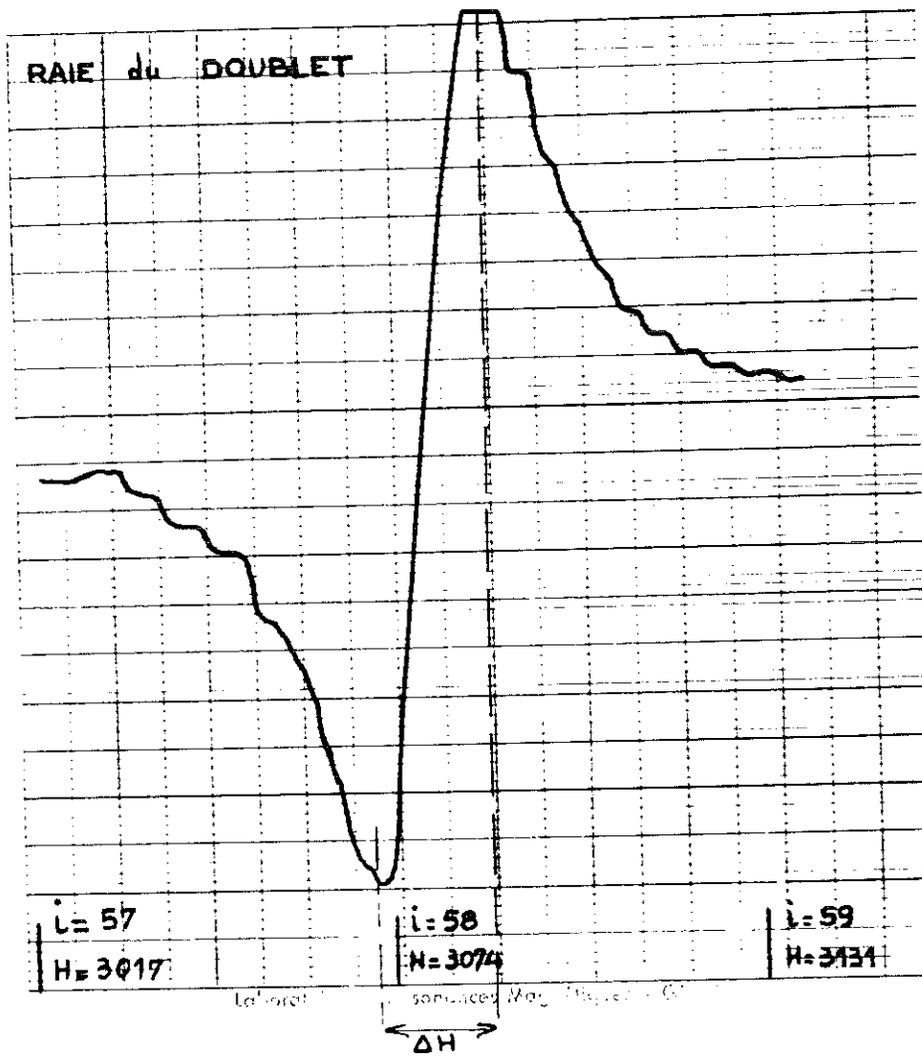
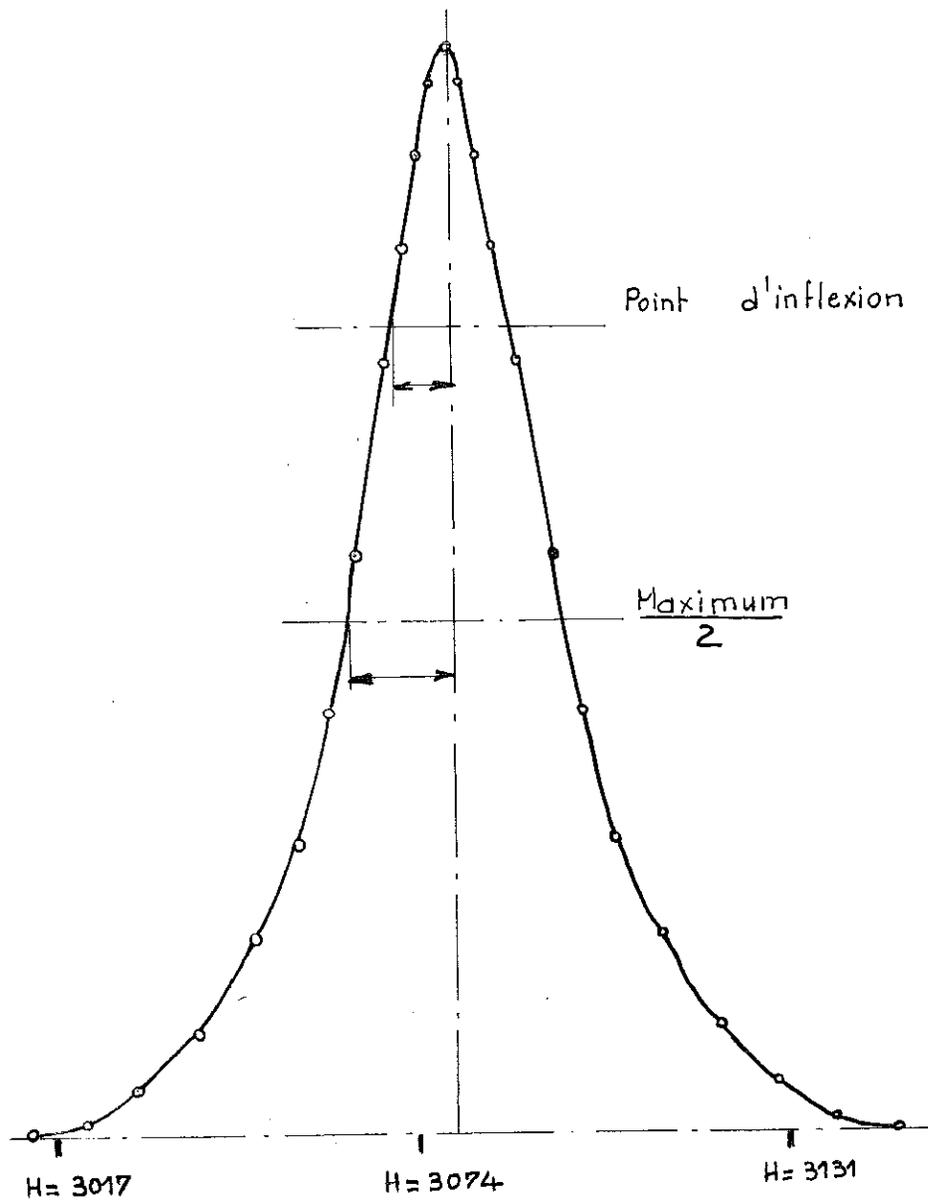


Fig: 28



Courbe intégrale d'une raie de l'hydrogène atomique

Après intégration, on vérifie en mesurant la largeur de la raie au point d'inflexion et à demi-hauteur que la courbe de résonance peut être assimilée à une courbe de Lorentz (fig. 28); le rapport des largeurs de raie à $\frac{1}{2}$ hauteur et au point d'inflexion est de :

- courbe de Gauss = 0,847
- courbe de Lorentz = 0,577
- courbe trouvée = 0,572

La largeur de cette raie a été déterminée à 2 % près en pointant différentes intensités du courant d'alimentation de l'électro-aimant et en prenant pour référence la raie du DPPH qui est une courbe de Gauss.

Nous avons trouvé : $\Delta H = 17,7$ gauss

Dans un essai analogue, JEN et FONER (19) ont trouvé des raies de 1,4 gauss de largeur et dont la forme se rapproche d'une Gaussienne. Cette divergence des résultats sera commentée et interprétée dans le chapitre suivant.

V - INTERPRETATION des RESULTATS

1/ Largeur des raies de l'hydrogène atomique à 4° K

L'élargissement des raies de résonance est déterminé par les différentes interactions :

- a/ avec le réseau cristallin : interaction spin-réseau
- b/ avec les autres électrons : interaction spin-spin

Cette interaction donne généralement à la courbe de résonance une forme de Gauss

- c/ par interaction d'échange

Cette interaction déforme la courbe de résonance et tend à lui donner une forme de Lorentz (20).

Le calcul théorique de l'importance de ces diverses interactions permet de déterminer approximativement à partir de la largeur de la raie à 1/2 hauteur, la distance interatomique et le nombre d'atomes d'hydrogène par unité de volume.

1 - Dans le cas d'atomes d'hydrogène figés dans un réseau d'hydrogène solide, JEN et FONER ont évalué l'élargissement de la raie de résonance dû à l'interaction "spin-réseau" à 0,7 Gauss.

L'utilisation dans ces essais du dispositif de focalisation pour augmenter le nombre d'atomes d'hydrogène communique aux protons une énergie suffisante pour déformer et modifier le réseau d'hydrogène solide. Il n'est donc pas certain que la valeur ci-dessus soit applicable à notre cas.

2 - L'interaction d'échange rétrécit la courbe à sa base et modifie peu sa largeur à mi-hauteur. Nous négligerons son influence.

.. / ...

3 - Compte tenu de cette restriction, l'élargissement de la raie de résonance imputable à la seule interaction "spin-spin" serait de 17 Gauss.

La formule de VAN-VLECK (21) permet de calculer la valeur de cet élargissement en fonction de la distance r entre les centres paramagnétiques.

$$(\Delta H)^2 = \frac{3}{4} s (S+1) g^2 \mu_B^2 \sum \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3} \right)^2$$

Appliquée à l'hydrogène atomique par JEN et FONER, cette formule devient :

$$\Delta H = 2 \cdot 10^{19} n \quad n = \text{nombre atomes/cm}^3$$

Dans notre cas, n serait égal à :

$$n = 8,5 \cdot 10^{19} \text{ atomes/cm}^3$$

Le volume moléculaire de l'hydrogène solide étant de 22,6 molé/cm³, la proportion d'hydrogène atomique par rapport au nombre total d'atomes peut être estimée à :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{8,5 \cdot 10^{19}}{\frac{6,02 \cdot 10^{23}}{22,4}} \right) \approx 0,16 \%$$

JEN et FONER, avec le même calcul, ont trouvé un pourcentage de 0,01 %. Dans la mesure où le calcul est justifié, la méthode utilisée ici pour produire et figer des atomes d'hydrogène constitue un net progrès.

Remarque : Nous avons vu que les atomes d'hydrogène peuvent être, à la température de 4°K, soit adsorbés, soit condensés. Il est donc probable que la densité d'atomes d'hydrogène ne soit pas uniforme et perturbe ainsi la forme des raies de résonance.

../...

2/ Largeur de la raie centrale

Un calcul analogue au précédent permet avec les mêmes hypothèses de déterminer approximativement le nombre d'électrons libres par cm³.

La largeur de cette raie étant d'environ 35 Gauss, nous pouvons estimer le nombre d'électrons libres par cm³ :

$$n = 1,7 \cdot 10^{20} \text{ e/cm}^3$$

Connaissant l'énergie des protons incidents, il est possible de déterminer la profondeur de pénétration à l'intérieur du réseau d'alumine. Nous pouvons en déduire le volume total irradié et le nombre total de défauts créés par l'irradiation. On trouve ainsi que la masse irradiée par cm² de surface avec des protons de 1000 électrons-volts est de :

$$m \simeq 3 \cdot 10^{-6} \text{ gramme} \quad (22)$$

La surface irradiée étant de 0,6 cm², le volume contenant des défauts est de $\simeq 7 \cdot 10^{-7}$ cm³.

Le nombre total des centres serait donc :

$$N = 7 \cdot 10^{-7} \cdot 1,7 \cdot 10^{20} \simeq 13 \cdot 10^{13} \text{ électrons/libres.}$$

Nous avons essayé de vérifier ces résultats par d'autres expériences et notamment de déterminer d'une autre manière le pourcentage d'atomes d'hydrogène.

Fig. 29

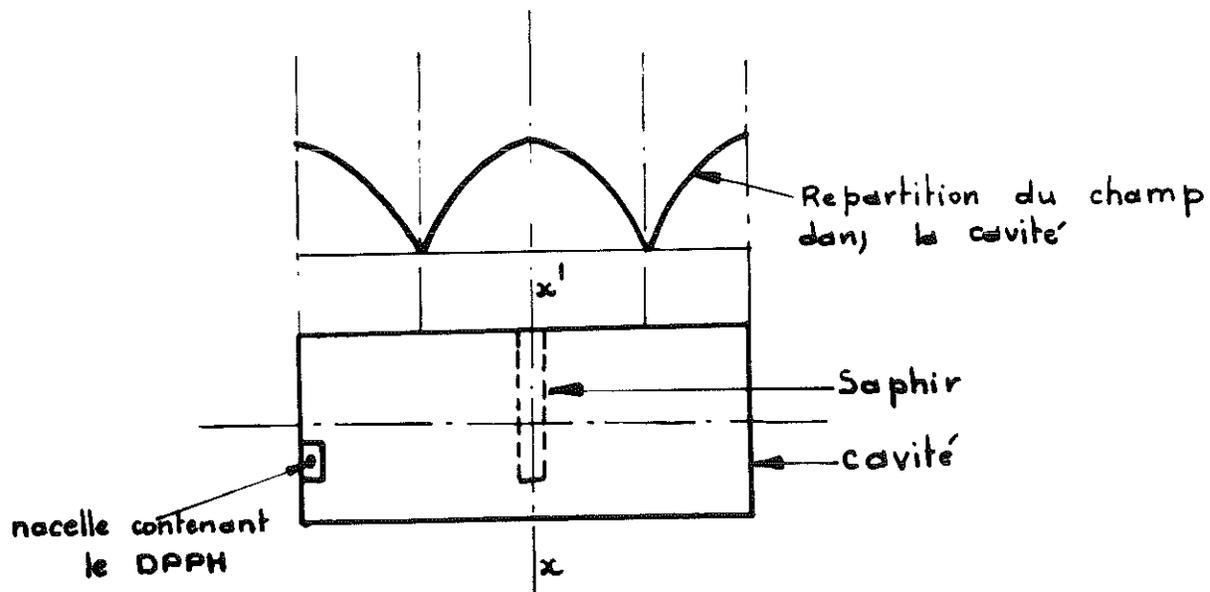
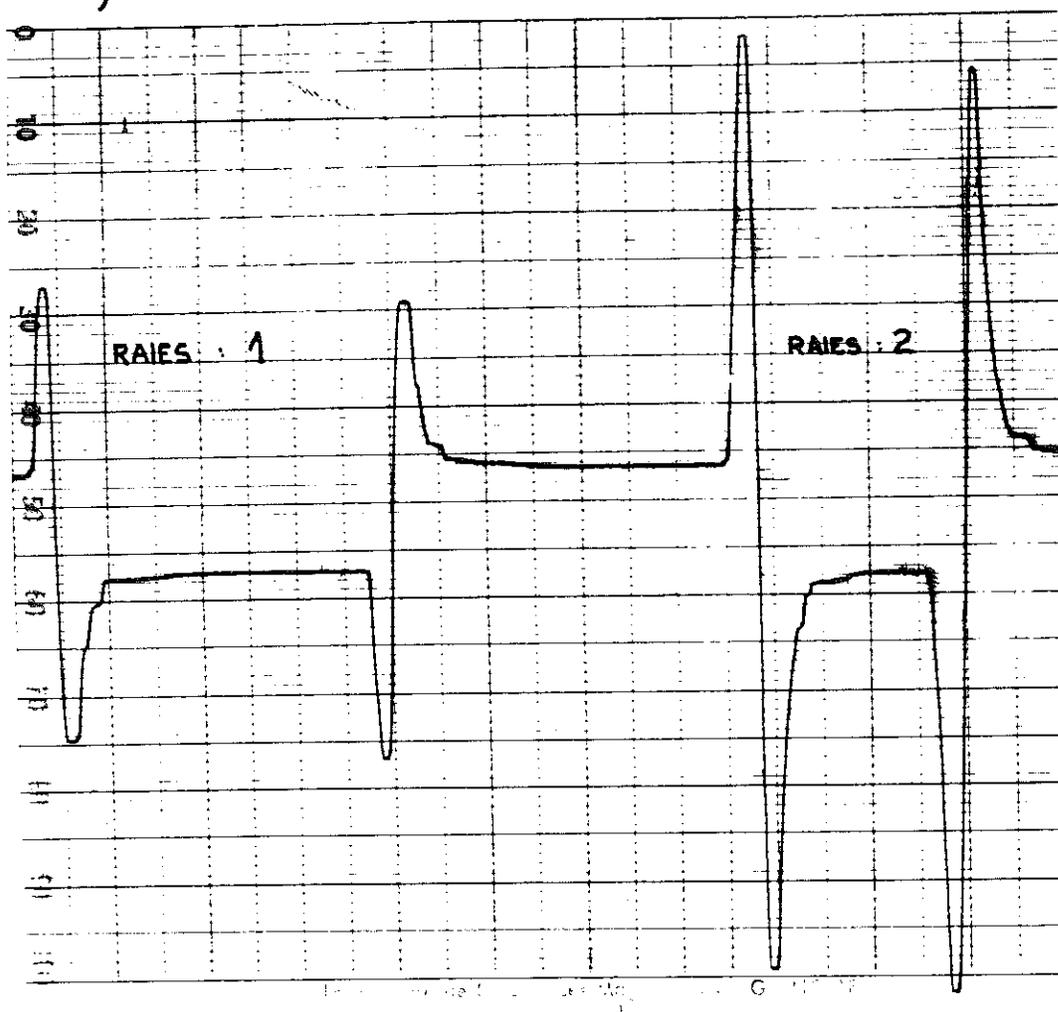


Fig. 30



MESURE du NOMBRE de CENTRES PARAMAGNETIQUES
par COMPARAISON avec un ECHANTILLON de DPPH

I - PRINCIPE de MESURE

L'aire des courbes de résonance est, comme nous l'avons déjà dit, proportionnelle au nombre de centres paramagnétiques. Pour déterminer le nombre de centres d'une substance à étudier, il suffit de comparer l'aire de sa raie de résonance à celle d'un échantillon connu. Il faut cependant prendre de nombreuses précautions.

1/ Le champ magnétique haute fréquence doit avoir la même valeur au voisinage des échantillons à comparer

Les deux échantillons doivent subir le même champ magnétique haute fréquence, leur position à l'intérieur de la cavité est donc d'une grande importance.

Dans une cavité de longueur λ g, la répartition du champ magnétique à l'intérieur de la cavité est représentée par la figure 29. Le plan x'x et le fond de la cavité forment des zones de champ magnétique équivalentes. Nous avons donc placé les échantillons à comparer de la façon suivante :

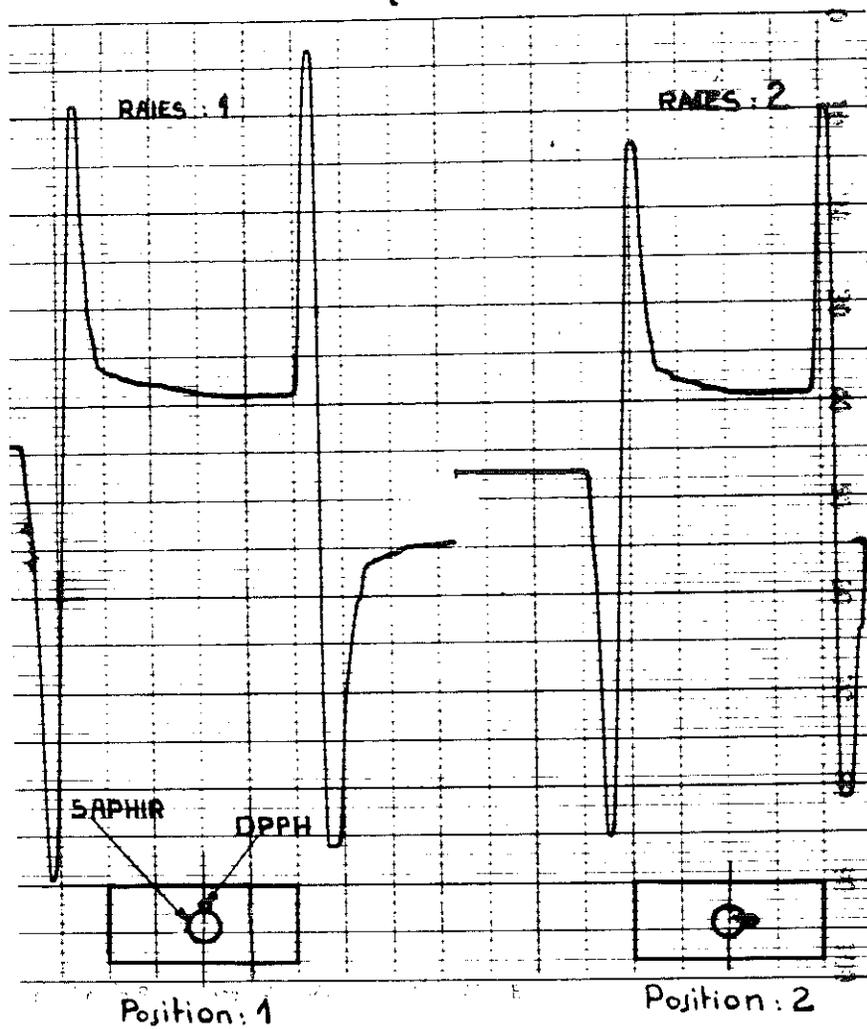
- Les atomes d'hydrogène figés sur le saphir sont situés sur l'axe x'x.
- Une petite nacelle en trollytule contenant le DPPH est collée au fond de la cavité.

Malgré cette précaution, nous ne pouvons pas affirmer, à quantité de centres égale, l'identité des raies de résonance données par les échantillons pour plusieurs raisons :

- a/ Le champ magnétique varie le long de l'axe x'x et tous les atomes d'hydrogène répartis sur le saphir ne subissent pas le même champ, alors que le DPPH est concentré en un point.

.../...

Fig 31



b/ L'hydrogène atomique, condensé sur un saphir de 3 mm de diamètre, n'est pas situé exactement sur l'axe x'x. En supposant une répartition sinusoidale du champ magnétique dans la cavité, l'erreur due à l'inhomogénéité du champ est d'environ 2 %.

c/ Le saphir a une constante diélectrique égale à 9 et peut modifier la répartition du champ magnétique dans la cavité.

Nous avons étudié l'influence de ces phénomènes et déterminé les corrections à apporter aux résultats par les différents essais.

1 - Etude de la variation du champ magnétique sur l'axe

Deux essais permettent d'évaluer l'importance de cette variation :

- les cristaux de DPPH sont collés sur toute la longueur du saphir (la nacelle étant vide), nous obtenons la raie (2) fig. 30.
- le DPPH soigneusement décollé du saphir est concentré dans la nacelle ; nous obtenons la raie (1)

L'aire de la raie (1) est deux fois plus faible que celle de la raie (2). Dans le calcul du nombre d'atomes d'hydrogène, le résultat devra être divisé par 2.

2 - Perturbation du champ magnétique créée par l'introduction du saphir dans la cavité.

Elle peut être étudiée par comparaison des raies de résonance données par un cristal de DPPH placé dans les positions (1) et (2) définies par la figure (51).

- Position (1) : le DPPH est placé dans le plan médian de la cavité.
- Position (2) : le DPPH est à 1,5 mm du plan médian

Les intensités des courbes (1) et (2) correspondant à ces deux positions sont dans le rapport $\frac{89}{100}$.

En l'absence du saphir, et en supposant une répartition sinusoidale, la variation du champ magnétique étant de 2 %, la perturbation créée par le saphir est de 9 %.

2/ L'enregistrement des raies de résonance doit se faire dans des conditions expérimentales identiques

La vitesse de balayage du champ magnétique, la puissance haute fréquence et toutes les constantes de temps doivent rester identiques dans les différentes mesures.

Remarque : Afin d'obtenir des courbes de grandeur correcte , nous avons utilisé des gains d'amplificateur variant de 1 à 9. La proportionnalité entre l'intensité de la raie de résonance et le gain de l'amplificateur a été vérifiée pour des variations du gain de 1/1000 à 9/1000.

3/ Les deux échantillons sont à des températures différentes

Pour tenir compte de la variation de la sensibilité du spectrographe avec la température, les résultats devront être multipliés par le rapport :

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{80}{4} = 20$$

Conclusions

Le calcul du nombre d'atomes d'hydrogène fera intervenir les coefficients :

$$n_2 = n_1 \cdot \frac{A_2}{A_1} \cdot \left(\frac{1}{2}\right) \cdot \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{\xi_1}{\xi_2}$$

n_2 = nombre d'atomes d'hydrogène

n_1 = nombre de centres paramagnétiques de l'échantillon connu

A_2 = aire des raies du doublet des atomes d'hydrogène

A_1 = aire des raies de l'échantillon connu

$$\frac{T_2}{T_1} = \text{rapport des températures} = \frac{1}{20}$$

Fig.32 Raie du DPPH

Raies de l'hydrogène Atomique

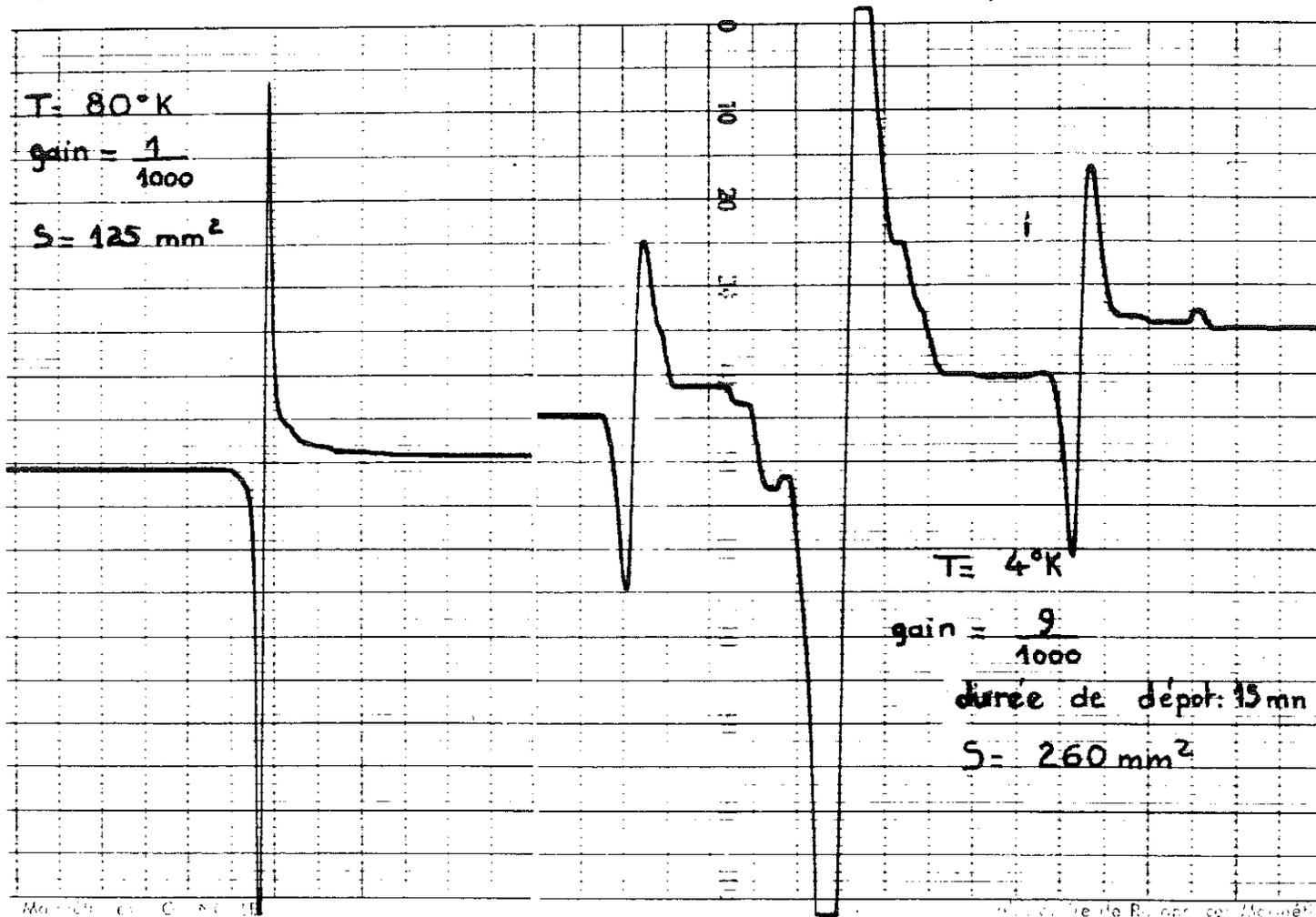
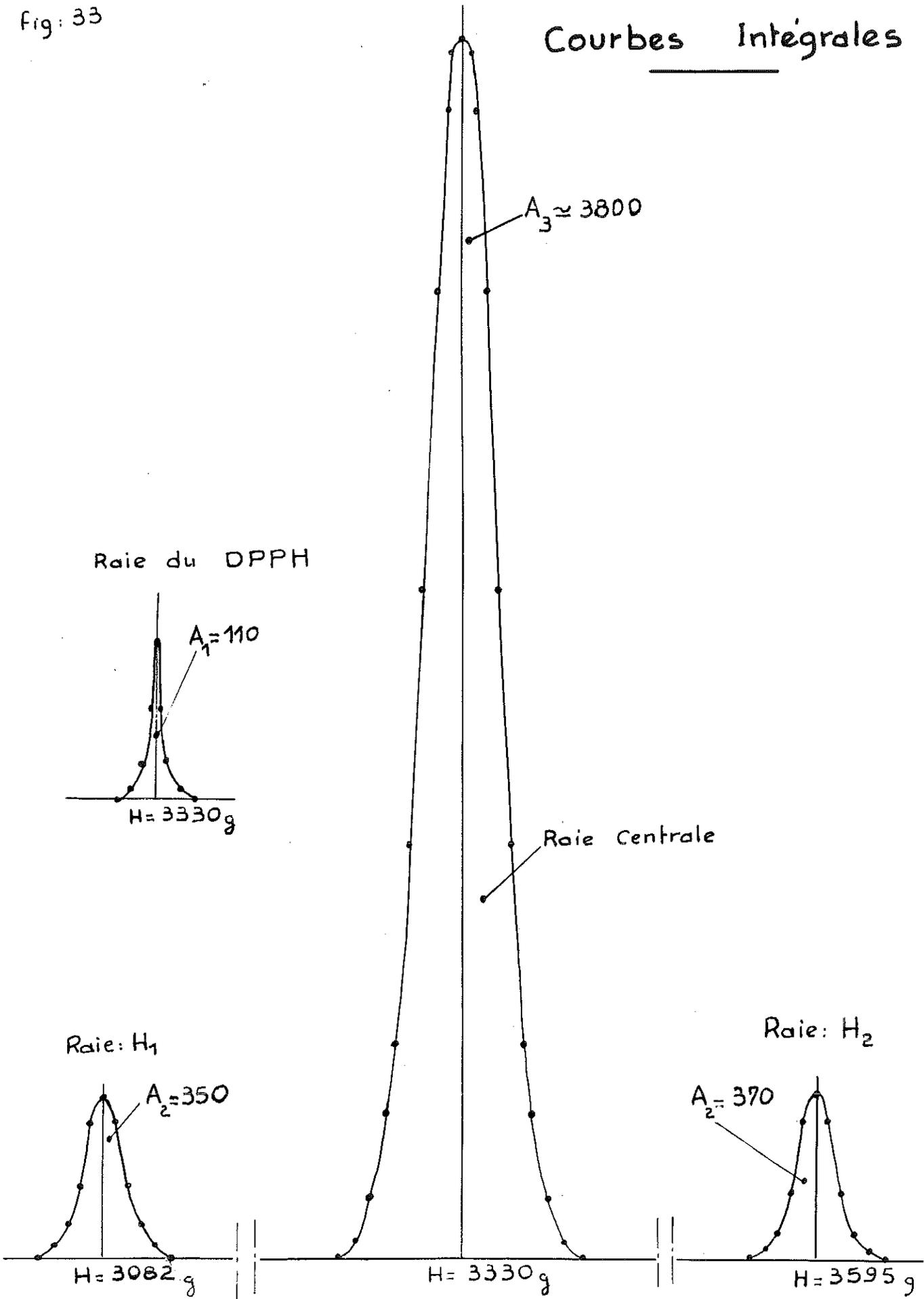


Fig: 33

Courbes Intégrales



$$\frac{g_1}{g_2} = \text{rapport des gains de l'amplificateur}$$

Le coefficient 1/2 tient compte de la variation du champ magnétique le long de l'axe x'x.

$$n_2 = \frac{1}{40} \quad n_1 \frac{A_2}{A_1} \cdot \frac{g_1}{g_2}$$

II - RESULTATS OBTENUS

1/ Avec le DPPH

Nous avons utilisé des cristaux de DPPH préparés suivant le procédé de POIRIER, KAHLER et BENINGTON (23). La masse d'un cristal fut soigneusement déterminée avec une balance susceptible de mesurer le 1/1000 de milligramme dans une salle climatisée. En répétant les mesures plusieurs jours de suite, nous avons trouvé $m = 0,010 \pm 0,003$ milligrammes.

La masse atomique du DPPH étant de 394 grammes, le nombre d'électrons libres contenu dans le cristal étudié est d'environ :

$$n_1 \approx 1,5 \cdot 10^{16}$$

La raie dérivée de la raie de résonance, enregistrée avec un gain $g_1 = \frac{1}{1000}$ est représentée sur la figure (32). Après intégration de cette courbe, nous obtenons la raie de résonance (fig. 33) dont l'aire proportionnelle à n_1 est égale à : $A_1 = 110 \text{ mm}^2$.

2/ Avec l'hydrogène atomique

En conservant les mêmes réglages que dans l'expérience ci-dessus, l'enregistrement de la dérivée des raies du doublet de l'hydrogène atomique avec un gain $g_2 = \frac{9}{1000}$ a donné le graphique de la figure 31. L'aire des courbes intégrales du doublet est de : $A_2 = 720 \text{ mm}^2$ (fig. 33).

Le nombre d'atomes d'hydrogène figés sur le saphir peut donc être calculé d'après la formule du chapitre précédent :

$$n_2 = \frac{1}{40} \quad n_1 \frac{A_2}{A_1} \cdot \frac{g_1}{g_2}$$

$$n_2 \approx 3 \cdot 10^{14} \text{ atomes d'hydrogène}$$

Cette valeur n'est qu'approximative, l'erreur relative globale étant d'environ 45 %.

- erreur sur la détermination de la masse ≈ 30 %
- erreur sur la mesure des aires ≈ 5 %
- erreur due à la répartition du champ dans la cavité 9 %

Pour comparer ce résultat avec celui déterminé en considérant la largeur des raies de résonance, il faut évaluer le nombre total d'hydrogène condensé et calculer le pourcentage d'hydrogène atomique.

En supposant que tous les protons qui pénètrent dans la cavité soient entièrement condensés sur le saphir, la quantité d'hydrogène condensée en 15 minutes serait de :

$$\begin{aligned} n_3 &= D \cdot t & D &= \text{débit de protons} = 6,2 \cdot 10^{13} \text{ ions/sec.} \\ n_3 &= 5,5 \cdot 10^{16} & t &= \text{durée de condensation} \end{aligned}$$

La pression résiduelle de l'hydrogène au voisinage de la cible est d'environ 10^{-6} mm de mercure et un simple calcul supposant que toutes les molécules qui touchent la cible sont condensées, montre qu'il s'est déposé environ $n_4 = 5 \cdot 10^{17}$ molécules en 15 minutes.

La proportion d'hydrogène atomique serait approximativement de l'ordre de : $\eta = 100 \times \frac{n_3}{n_4} = 0,7$ %

Avec la première méthode de calcul, nous avons trouvé $\eta = 0,16$ % il y a donc un rapport 2 entre les deux résultats, et la confrontation des deux méthodes de mesures permet d'estimer le pourcentage à environ 0,1 %.

Remarque :

Nous pouvons comparer directement l'aire des courbes enregistrées sans les intégrer pour obtenir les raies de résonance.

Supposons une courbe de résonance assimilable à une courbe de Gauss. Soit a son aire et σ sa largeur.

.../...

Elle est représentée par l'équation :

$$f(\omega) = \frac{a}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\omega^2}{2\sigma^2}}$$

La courbe dérivée a pour équation :

$$f'(\omega) = \frac{a}{\sigma\sqrt{2\pi}} \left(\frac{-2\omega}{2\sigma^2} \right) e^{-\frac{\omega^2}{2\sigma^2}} d\omega$$

L'aire de la courbe dérivée est de :

$$\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} f'(\omega) d\omega = \frac{2a}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

Désignons par l'indice (1) l'aire relative à l'échantillon connu et par l'indice (2) celle de l'échantillon à étudier :

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$$

La mesure de l'aire et de la largeur des raies enregistrées nous a donné les résultats que voici :

Avec le DPPH :

- aire de la raie enregistrée : $\alpha_1 = 125 \text{ mm}^2$
- largeur de la raie : $\sigma_1 = 4 \text{ Gauss}$

Avec l'hydrogène atomique :

- aire du doublet : $\alpha_2 = 260 \text{ mm}^2$
- largeur de raie : $\sigma_2 = 17,7 \text{ Gauss}$

Le rapport $\frac{A_2}{A_1} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \approx 9$

En intégrant les raies enregistrées, nous avons trouvé :

$$\frac{A_2}{A_1} \approx 7$$

Cette méthode directe est moins précise, car elle accumule les erreurs de mesure des largeurs de raies et de l'aire des dérivées. Elle permet d'obtenir un résultat à environ 20 % près.

3/ Nombre de centres paramagnétiques correspondant à la raie centrale

L'aire de la courbe intégrale de la raie centrale est d'environ $A_3 = 3.800 \text{ mm}^2$. Le nombre de centres paramagnétiques serait donc de :

$$n_4 = \frac{1}{40} \quad n_1 \cdot \frac{A_3}{A_1} \cdot \frac{g_1}{g_2}$$

$$\underline{n_4 \approx 14 \cdot 10^{14}}$$

En utilisant la largeur de raie et le volume irradié, nous avons déterminé grossièrement : $n_4 \approx 13 \cdot 10^{15}$. Ces résultats diffèrent d'un facteur 10.

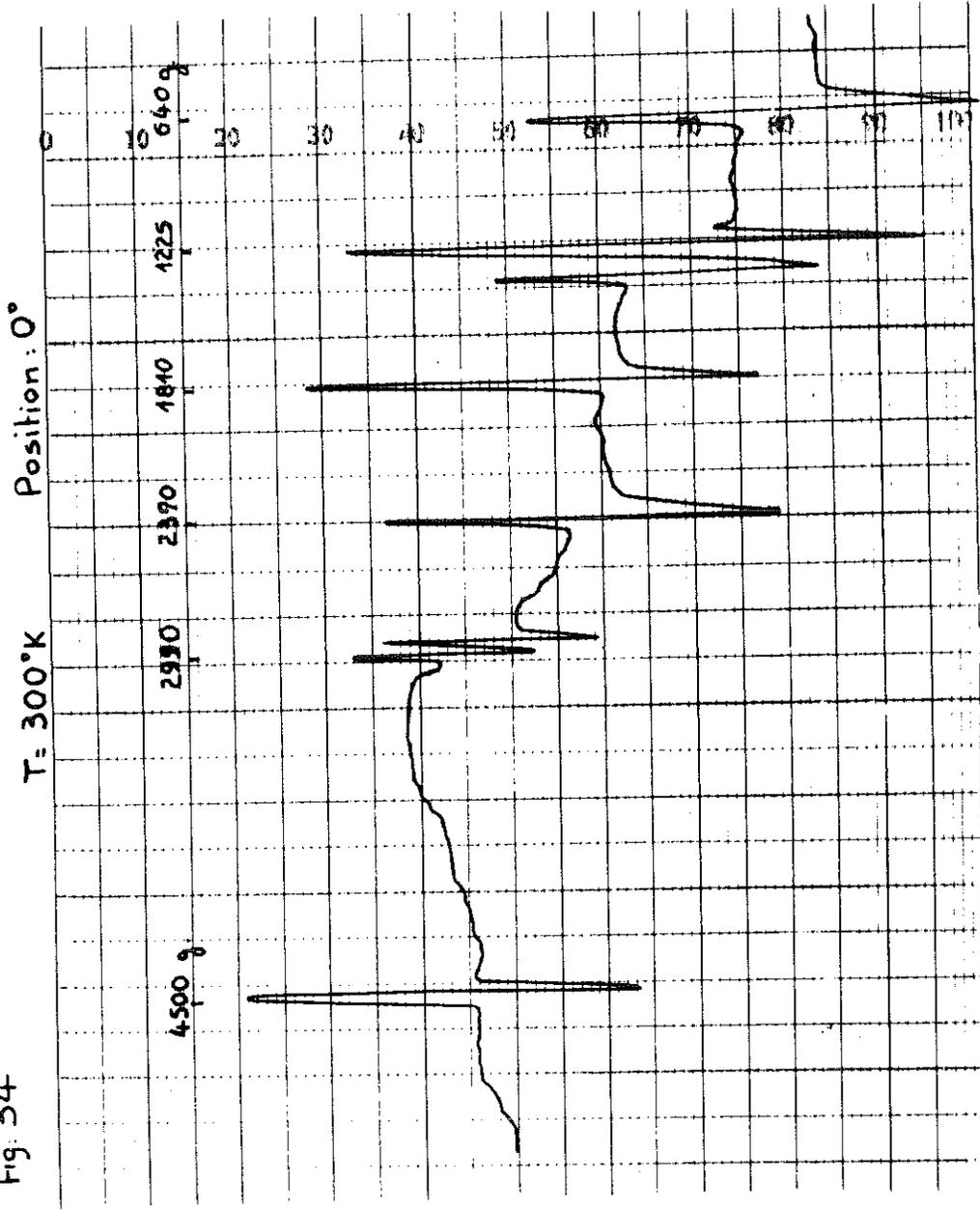
Cette divergence s'explique par les hypothèses plus ou moins justifiées que nous avons admises :

1 - Les centres créés dans le saphir ne sont pas répartis de façon uniforme et la loi de VAN-VLECK ne doit pas être utilisée sans précaution.

2 - Le volume irradié est déterminé à 50 % près

3 - La raie centrale étant tronquée, son aire est déterminée approximativement.

Fig. 34



- RESULTATS COMPLEMENTAIRES -

Raies créées par les impuretés du saphir

A température ambiante, le bâtonnet de corindon utilisé comme cible présente une série de pics de résonance. La position de ces raies est fonction de l'orientation du cristal dans la cavité (fig. 34).

Il semble donc qu'elles appartiennent à une impureté paramagnétique liée au réseau du cristal. Le fer, constituant la principale impureté de l'échantillon considéré, nous lui avons attribué ce phénomène.

Ces raies disparaissent à la température d'environ 60° K et pendant tout le refroidissement (jusqu'à 80° K) leur intensité reste constante. La sensibilité du spectromètre est décrite par une loi en $e^{-\frac{W}{kt}}$; on peut donc en déduire une loi de décroissance exponentielle.

Raie attribuée à H_2^+

Un examen minutieux de toutes les courbes de résonance permet de déceler la présence de deux raies de résonance très faibles et parfois confondues avec le bruit de l'appareil. Distantes d'environ 250 Gauss, elles sont symétriques par rapport à la raie centrale.

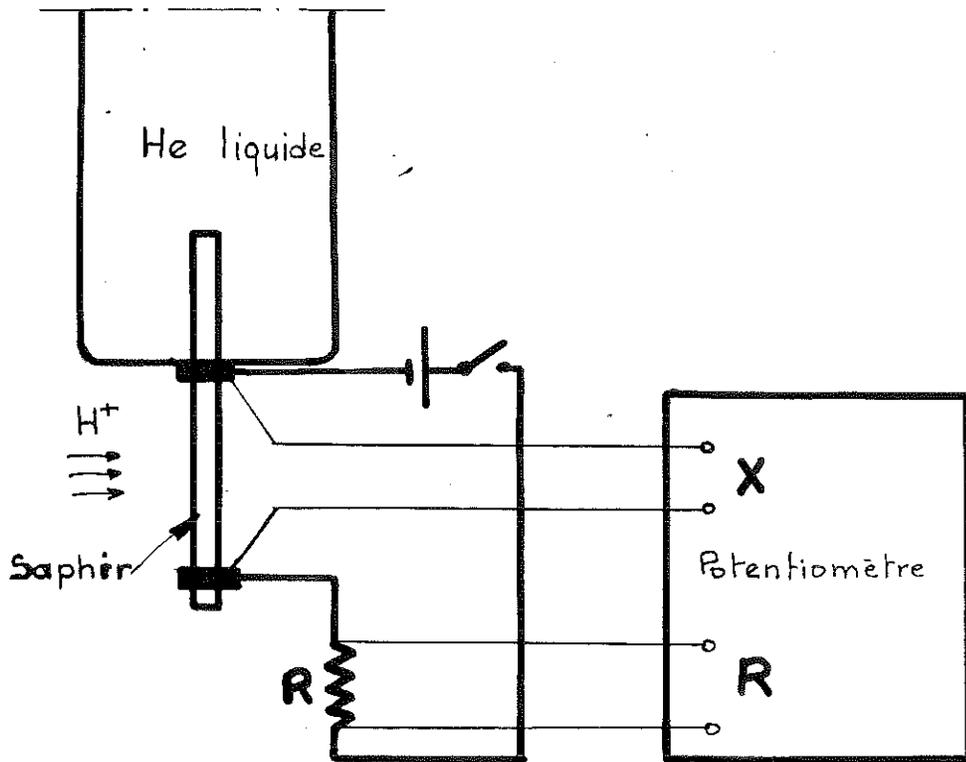
L'ion H_2^+ se caractérise en résonance électronique par le triplet :

- une raie centrale correspondant à l'électron libre
- deux satellites distants de 250 Gauss

Nous avons attribué les deux raies observées à (H_2^+) ; la raie centrale est confondue avec celle créée par les défauts du saphir.

Ces raies existent jusqu'à 20° K et disparaissent aux températures supérieures.

Montage pour la mesure de la RESISTANCE ELECTRIQUE de l'HYDROGENE condensé



MESURE de la RESISTANCE ELECTRIQUE de l'HYDROGENE CONDENSE

Les protons focalisés sur le saphir doivent capter des électrons pour neutraliser leur charge et devenir des atomes d'hydrogène. Le saphir étant isolant, on peut se demander d'où proviennent ces électrons.

Deux hypothèses peuvent être formulées :

- 1 - les protons perturbent le réseau d'alumine et extraient des électrons
- 2 - la couche d'hydrogène condensée est conductrice.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons mesuré la résistance électrique entre deux bagues serrées sur le saphir. Ces bagues distantes de 20 cm sont reliées à un potentiomètre de mesure (fig. 35).

Résultats :

1/ Saphir seul

T = 300° K	T = 80° K	T = 1,5° K
R = 10 ⁶ → E = 7 mV	R = 10 ⁶ → E = 10 mV	R = 10 ⁶ → E = 12 mV
X → E = 1650 mV	X → E = 2000 mV	X → E = 2000 mV
X = 230 M Ω	X = 200 M Ω	X = 170 M Ω

2/ Saphir avec dépôt d'hydrogène moléculaire

T = 1,5° K X = 170 M Ω

3/ Saphir avec dépôt d'hydrogène atomique de 15 nm

T = 1,5° K { R = 10⁶ → E = 113 mV
 X → E = 1930 mV X = 17 M Ω

.../...

Ces résultats montrent :

- 1 - La résistance apparente du saphir décroît légèrement à basse température. Il faudrait vérifier si cette décroissance n'est pas due à une variation du serrage des bagues sur le saphir en fonction de la température
- 2 - Le dépôt d'hydrogène moléculaire a une résistance infinie.
- 3 - Avec un dépôt d'hydrogène atomique, la résistance est diminuée d'un facteur 10. On peut calculer l'ordre de grandeur de la résistivité de l'hydrogène condensé.

En supposant que les deux résistances du saphir et du dépôt d'hydrogène soient en parallèle, celle du dépôt est de 18 m Ω .

L'épaisseur de la pellicule d'hydrogène peut être évaluée à 6 Angstroms en supposant que tout le faisceau est condensé sur le saphir.

La résistivité serait donc :

$$\rho = R \frac{s}{l} = \frac{18 \cdot 10^6}{2} \cdot \frac{5,6 \cdot 10^{-7}}{2} = \underline{4,5 \Omega \text{ cm}}$$

Une telle conductibilité permettrait éventuellement le transfert d'électrons nécessaire à neutraliser la charge des protons.

Résultats complémentaires

- 1/ Pendant l'irradiation, nous avons mesuré une différence de potentiel de 15 V entre les deux bagues

En supposant que le faisceau de protons soit uniformément réparti sur le saphir, le courant d'électrons correspondant crée une chute de potentiel de :

$$V = \frac{R I}{2}$$

R = résistance globale
I = courant de protons = $\frac{1}{200}$ mA

$$V = \frac{17 \cdot 10^6}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^{-5} = 40 \text{ V}$$

.. / ...

Ce résultat ne concorde pas exactement avec la valeur mesurée mais confirme l'hypothèse sur la conductibilité du dépôt d'hydrogène.

2/ Nous avons aussi constaté une polarisation du saphir de 0,5 V après irradiation.

NOTE :

De récentes mesures (24), sur les variations de la résistance d'un échantillon de corindon irradié par des protons d'énergie 500 eV, ont montré que la résistivité décroît linéairement en fonction de la durée d'irradiation. Ces mesures ont été faites à 300° K.

.. / ...

- CONCLUSIONS -

Ces résultats montrent la possibilité de "stocker" à la température de 4° absolu, de l'hydrogène atomique dans la proportion d'environ 0,1 pendant très longtemps.

Cette proportion évidemment assez faible ne permet pas une utilisation industrielle de l'hydrogène atomique.

La comparaison des différentes méthodes d'identification de l'hydrogène atomique met en évidence les grandes possibilités offertes par la résonance électronique. D'une très grande précision, cette méthode de recherche présente l'avantage de dissocier les phénomènes à étudier.

Pour compléter ce travail, il resterait à définir avec précision la texture des atomes d'hydrogène. Sont-ils adsorbés, condensés sur le saphir ou pénètrent-ils à l'intérieur du réseau de corindon ? Une étude minutieuse des variations de la largeur et de l'intensité des raies de résonance du doublet de l'hydrogène atomique en fonction de la température, entre 4 et 20° K, permettrait certainement de résoudre ce problème. Il serait possible de déterminer la distance inter-atomique et de vérifier si une anomalie apparaît au voisinage de 4° K. L'influence de la matrice pourrait être observée en utilisant une cible de quartz ou métallique.

Cette étude nécessite l'utilisation d'un spectrographe très sensible et d'une très faible constante de temps. La cible devra être munie d'un dispositif thermométrique permettant de faire varier et de mesurer la température entre 4 et 20° K.

Au cours de ce travail, nous n'avons guère pu aborder le problème de la formation de centres F par irradiation à basse température.

- R E F E R E N C E S -

- 1 - Colloques internationaux :
 - Septembre 1956 à QUEBEC : Institut de Chimie du Canada
 - Septembre 1957 à WASHINGTON : N.B.S.
 - Septembre 1958 à SHEFFIELD : Faraday Society
 - Mai 1959 à PARIS : Société de Chimie Physique
 - Septembre 1959 à WASHINGTON : N.B.S.

- 2 - Formation and Tropping of FREE RADICALS : A.M. BASS et H.P. BROIDA
- 3 - THONEMANN : Proc. Phys. Soc. 61, 1948, 482
: Prog. in Nuclear Physics 1953, 219
- 4 - J. SALMON : Journal de Phys. et Rad. 1954, 117 ; 1956, 33
- 5 - BROIDA-PEYRON : Journal de Chimie Physique Aout-Septembre 1959
- 6 - F.O. RICE : " " " " "
- 7 - FOMER et HUDSON
- 8 - GARDNER : New-York A S M E 1945
- 9 - GRASSMANN
- 10 - Phys. Rev. 119, 1960, 623
- 11 - Journal Chimie Physique 1956, 25-224
- 12 - FREE RADICALS as stiuied by E.S.R. D.J.E. INORMAN
- 13 - BRUHAT : Optique 817
- 14 - Materials and Methods 1949, 30-32
- 15 - PIETTE - Journ. Chem. Phys. 1959, 1613
- 16 - KITTEL
- 17 - DEUCHMANN
- 18 - Phys. Rev. 1957, 1535

Références (Suite)

- 19 - Jen-FONER : Phys. Rev. 1958, 1169
- 20 - ANDERSON : Phys. Rev. 82 - 1951
KITTEL ABRAHAMS : Phys. Rev. 90, 238
ANDERSON - WEISS - Rev. Mod. Phys. 1953, 269
- 21 - VAH-VLECK : Phys. Rev. 74, 1948, 1168
- 22 - U C R L Mai 1951
- 23 - POIRIER, KAHLER, BENINGTON : Jour. Org. Chem. 1952, 1437
- 24 - Letters - Phys. Rev. October 1960.