



**HAL**  
open science

# Énergie moyenne d'ionisation dans les mélanges Ar-CH<sub>4</sub>-Kr et Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>

Julien Carlier

► **To cite this version:**

Julien Carlier. Énergie moyenne d'ionisation dans les mélanges Ar-CH<sub>4</sub>-Kr et Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>. Revue de Physique Appliquée, 1971, 6 (3), pp.297-300. 10.1051/rphysap:0197100603029700 . jpa-00243545

**HAL Id: jpa-00243545**

**<https://hal.science/jpa-00243545>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## ÉNERGIE MOYENNE D'IONISATION DANS LES MÉLANGES Ar-CH<sub>4</sub>-Kr ET Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> (\*)

J. CARLIER

Institut du Radium, Laboratoire Curie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75, Paris V<sup>e</sup>

(Reçu le 9 février 1971)

**Résumé.** — Des mesures de l'énergie moyenne d'ionisation  $W$  par des particules  $\alpha$  ont été effectuées dans Ar et Kr purs, dans les mélanges binaires Ar-CH<sub>4</sub>, Ar-Kr, Kr-CH<sub>4</sub>, Ar-H<sub>2</sub>, et dans les mélanges ternaires Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> et Ar-CH<sub>4</sub>-Kr.

La loi de variation de  $W$ , établie pour les mélanges binaires, traduit de manière satisfaisante les résultats obtenus dans le mélange Ar-H<sub>2</sub>. Dans le domaine de concentration étudié, la même loi peut être appliquée au mélange Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> si l'on considère le mélange Ar-CH<sub>4</sub> comme un seul constituant.

Les résultats obtenus dans les mélanges Ar-Kr et Ar-CH<sub>4</sub>-Kr indiquent que le krypton et le méthane se comportent différemment vis-à-vis des divers états excités de l'atome d'argon. Cette constatation nous a suggéré un schéma de réaction susceptible de rendre compte des données expérimentales, en particulier pour le mélange Ar-Kr.

**Abstract.** — Measurements of the mean ionization energy  $W$ , of  $\alpha$  particles have been carried out in pure Ar and Kr, in the binary mixtures Ar-CH<sub>4</sub>, Ar-Kr, Kr-CH<sub>4</sub>, Ar-H<sub>2</sub>, and in the ternary mixtures Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> and Ar-CH<sub>4</sub>-Kr.

The law giving the changes in  $W$  established for binary mixtures, is satisfactorily obeyed in the case of the Ar-H<sub>2</sub> mixture. In the same concentration range, the same law can be applied to the Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> mixture if the Ar-CH<sub>4</sub> mixture is considered as a single component.

The results obtained in Ar-Kr and Ar-CH<sub>4</sub>-Kr mixtures show that the krypton and methane behave differently with respect to the various excited states of the argon atom. This observation has led us to propose a series of reactions which can explain the experimental data, in particular in the case of the Ar-Kr mixture.

**I. Introduction.** — L'addition d'un gaz noble lourd tel que le krypton à un mélange classique de comptage permet d'améliorer sensiblement son pouvoir d'arrêt, ce qui représente un avantage certain, par exemple pour l'étude du rayonnement cosmique. D'autre part l'utilisation d'un mélange ternaire comme gaz de remplissage pour une chambre d'ionisation est également très fréquente lors de la détection du tritium. Dans ce cas on introduit de l'hydrogène tritié dans le mélange classique de comptage. Nous nous sommes proposés d'étudier l'énergie moyenne nécessaire pour créer une paire d'ions dans les mélanges Ar-CH<sub>4</sub>-Kr et Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> ainsi que dans les mélanges binaires correspondants.

Une particule  $\alpha$  perdant toute son énergie  $E$  dans un milieu gazeux, y crée un nombre moyen  $N_i$  de paires d'ions, au cours de processus complexes faisant intervenir différentes entités excitées et ionisées. La mesure du courant produit par le passage des parti-

cules permet de calculer l'énergie moyenne d'ionisation  $W$  :

$$W = \frac{E}{N_i}$$

si l'on connaît l'énergie totale dissipée dans le gaz par unité de temps.

**II. Conditions expérimentales.** — Nous avons utilisé une source  $\alpha$  de <sup>239</sup>Pu, dont le spectre intégré représente une énergie totale de  $2,81 \times 10^3$  MeV par seconde. La source est fixée dans une chambre d'ionisation à plateaux parallèles. Le courant produit dans le gaz de remplissage est amplifié et mesuré au moyen d'une chaîne ACC 10.

La géométrie de la chambre, ainsi que les conditions de pression et de tension entre les électrodes ont été déterminées pour assurer l'arrêt complet des particules, et la collection totale des charges.

Tous les matériaux constituant la chambre d'ionisation et son dispositif de remplissage ont été choisis dans le souci de réduire la pollution des gaz. Cependant on ne peut éviter totalement le dégazage des

(\*) Ce travail, effectué au Service de Protection contre les Radiations du CEN Saclay, a fait l'objet d'une thèse de Doctorat de 3<sup>e</sup> Cycle, spécialité Chimie Nucléaire [1].

matériaux de la chambre d'ionisation. Les effets de ce phénomène ont été suivis en fonction du temps par le tracé complet du palier de 0,050 V à 1 000 V (Fig. 1). La partie initiale de la courbe (jusqu'à 15 V environ) se déplace en fonction de l'état de pureté du gaz.

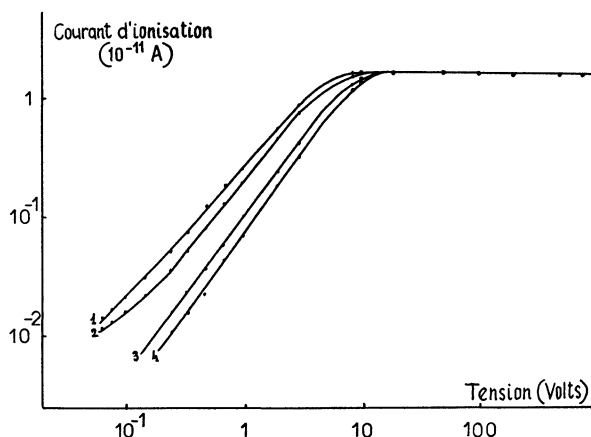


FIG. 1. — Palier de la chambre d'ionisation. Remplissage Ar pur (760 mm Hg) au temps  $t$  : Courbe 1 : temps  $t$  ; Courbe 2 : temps  $t + 5$  h ; Courbe 3 : temps  $t + 17$  h ; Courbe 4 : temps  $t + 40$  h.

Toutes nos mesures ont été précédées d'un tracé du palier dans l'argon pur, ce qui constitue à la fois un test de pureté de l'appareillage, et une vérification du dispositif de mesure.

Compte tenu des incertitudes sur l'énergie du spectre intégré, et sur la mesure du courant d'ionisation, les valeurs absolues de  $W$  sont déterminées à 1 % près.

### III. Mesures de $W$ dans l'argon et le krypton purs. —

La valeur généralement adoptée pour  $W$  dans l'argon pur est :

$$W = 26,4 \pm 0,3 \text{ eV [2].}$$

La valeur moyenne calculée à partir de 26 mesures effectuées dans l'argon pur nous donne :

$$W = 26,39 \text{ eV avec un écart-type de } 0,05 \text{ eV.}$$

Les trois déterminations effectuées dans le krypton pur nous donnent la valeur moyenne :

$$W = 23,9 \pm 0,3 \text{ eV.}$$

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Jesse [3]-[4] et Bortner [5].

### IV. Mesures de $W$ dans le mélange argon-méthane. —

La différence entre les valeurs de  $W$  dans l'argon pur (26,4 eV) et le méthane pur (29 eV) est assez faible pour que l'on puisse négliger la variation apportée par l'ionisation directe du méthane dans des mélanges contenant moins de 5 % de méthane. Or on observe un accroissement du nombre d'ions collectés, c'est-à-dire une diminution de  $W$ , pour des concentrations de méthane comprises entre  $10^{-4}$  et

$3 \times 10^{-2}$  (Fig. 2). Ceci est dû à l'effet Jesse, c'est-à-dire à l'ionisation du méthane par les formes excitées de l'argon ayant une énergie supérieure au potentiel d'ionisation du méthane (13,1 eV).

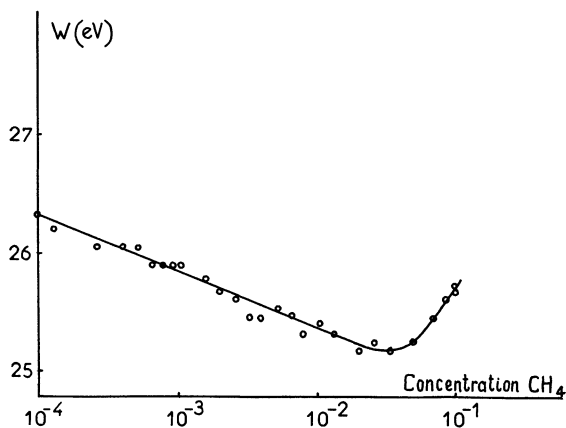
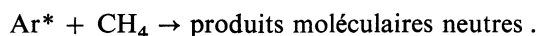


FIG. 2. — Mélange Ar-CH<sub>4</sub>. Pression totale 760 mm Hg.

Les processus de transferts d'énergie se font principalement suivant les réactions :



Pour une concentration de méthane de l'ordre de 3 %, on peut admettre que tous les états excités de l'argon susceptibles d'ioniser le méthane ont disparu par l'une de ces réactions.

Si  $N_0$  est le nombre de paires d'ions collectées dans l'argon pur, et  $N_1$  le nombre de paires d'ions lorsque la concentration de méthane est  $C_1$ , la courbe

$$f(C_1) = (N_1 - N_0)^{-1}$$

est une droite, appelée droite de Stern et Volmer [6]-[7], dont la pente est proportionnelle à  $\alpha_0$ , nombre d'atomes  $\text{Ar}^*$  au temps 0.

V. Mesures de  $W$  dans les mélanges Ar-H<sub>2</sub> et Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>. — Les valeurs  $W_m$  mesurées dans les mélanges Ar-H<sub>2</sub> sont conformes à la loi normale de variation proposée par Strickler [8] :

$$W_m^{-1} = (W_{\text{Ar}}^{-1} - W_{\text{H}_2}^{-1}) Z + W_{\text{H}_2}^{-1}$$

avec

$$Z = P_{\text{Ar}} \left( P_{\text{Ar}} + \frac{s_{\text{H}_2}}{s_{\text{Ar}}} \cdot P_{\text{H}_2} \right)^{-1}$$

où  $s$  représente les pouvoirs d'arrêt des gaz, et  $p$  leurs pressions partielles dans le mélange.

Nous avons déterminé

$$s_{\text{H}_2} \cdot s_{\text{Ar}}^{-1} = 0,56,$$

ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par Bortner et Hurst [5] (Fig. 3).

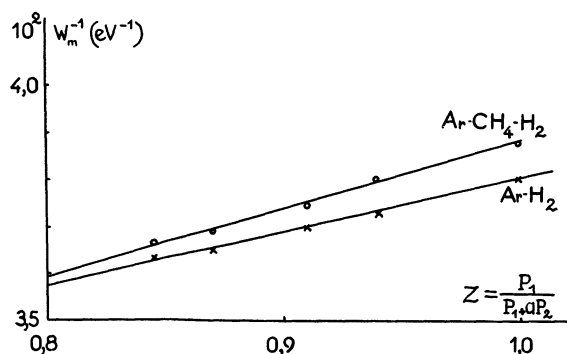


FIG. 3. — Mélanges Ar-H<sub>2</sub> et Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>.

$$P_1 = P_{Ar} - P_2 = P_{H_2} - a = s_{H_2} \cdot s_{Ar}^{-1}.$$

Le rapport des concentrations d'argon et de méthane étant constant dans les mélanges Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>, nous avons pensé que le mélange ternaire pouvait se comporter comme un mélange binaire formé de :

$$\begin{array}{ll} \text{Ar-CH}_4 & W_i = 25,75 \text{ eV} \\ \text{H}_2 & W_j = 36,3 \text{ eV}. \end{array}$$

Nous avons déterminé la constante

$$a = s_j \cdot s_i^{-1} = 0,56$$

en utilisant la loi établie pour les mélanges binaires. La variation de  $W_m$  est bien conforme à cette loi, on peut donc assimiler le mélange Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> à un mélange binaire (Fig. 3).

Notons que la présence de 10 % de méthane dans l'argon ne semble pas changer le pouvoir d'arrêt du gaz.

**VI. Mesures de  $W$  dans les mélanges Ar-Kr.** —

On retrouve pour les mélanges Ar-Kr les deux phénomènes déjà notés pour Ar-CH<sub>4</sub> : effet Jesse aux faibles concentrations de Kr, puis effet de l'ionisation directe du krypton (Fig. 4).

La courbe de variation de  $W$  en fonction de la concentration de Kr présente un comportement particulier pour 1 à 2 % de Kr dans le mélange. L'existence de ce « palier » pourrait provenir des fluctuations

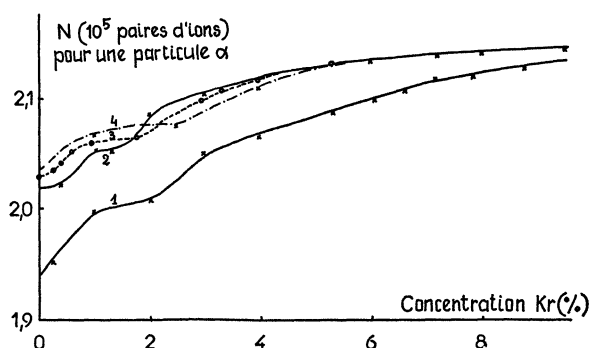


FIG. 4. — Mélanges Ar-Kr et Ar-CH<sub>4</sub>-Kr. Concentration de CH<sub>4</sub> : Courbe 1 : 0 ; Courbe 2 : 0,33 % ; Courbe 3 : 1,2 % ; Courbe 4 : 3,3 %.

sur les mesures, cependant on remarque le même fléchissement sur toutes les courbes correspondant à des mélanges contenant de l'argon et du krypton. Il semble donc que l'on soit en présence d'un phénomène physique réel, faisant intervenir Ar et Kr.

Si l'on suppose que les seules désexcitations radiatives ont lieu au cours de chocs contre les atomes d'argon, et que les  $\Delta N$  ions supplémentaires dus à la présence du krypton sont créés au cours de processus primaires, on peut écrire une forme générale de l'équation de Stern et Volmer [6] :

$$\Delta N = \alpha_0 \frac{f(C_2)}{1 + f(C_2)}$$

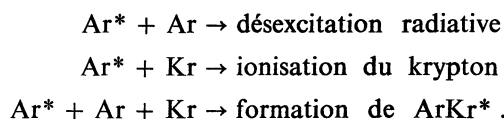
où  $C_2$  est la concentration du krypton.

La forme de la fonction  $f(C_2)$  peut être obtenue à partir des mesures de  $W$ . Si le schéma appliqué au méthane était également valable pour le krypton,  $f(C_2)$  serait une droite. Or nous obtenons une branche de parabole, ce qui suppose au moins deux processus pour l'ionisation, dont l'un — proportionnel à  $C_2^2$  — ferait éventuellement intervenir deux atomes de krypton.

Nous avons tenté de relier ces résultats à ceux obtenus par Strickler [9] et Kugler [10] dans leurs études de la luminescence induite par les particules  $\alpha$  dans le mélange Ar-Kr.

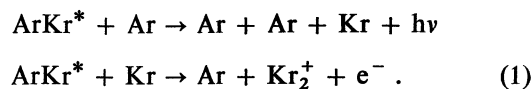
En comparant l'intensité des différentes bandes d'émission optique, et le nombre d'ions produits pour une concentration donnée de krypton, nous avons abouti à l'hypothèse suivante :

Lorsque la concentration en krypton est faible, la disparition des formes Ar\* se fait essentiellement par trois réactions :



Cette dernière forme a été mise en évidence par son spectre d'émission, qui montre la présence d'états excités d'une durée de vie atteignant quelques microsecondes [10].

Suivant la concentration de Kr dans le mélange Ar-Kr, on aura une compétition entre les deux réactions :



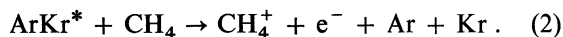
Selon Hornbeck [11] et Melton [12], le seuil d'apparition de l'ion  $\text{Kr}_2^+$  est de 13,2 eV.

Les deux étapes visibles sur la courbe 1 (Fig. 4) correspondraient aux apparitions successives des ions  $\text{Kr}^+$  et  $\text{Kr}_2^+$  à des concentrations différentes de Kr dans le mélange.

VII. **Mesures de  $W$  dans les mélanges Ar-CH<sub>4</sub>-Kr.** — Selon la courbe Ar-CH<sub>4</sub> (Fig. 2) tous les états de l'argon dont l'énergie d'excitation est supérieure à 13,1 eV se seraient désexcités lorsque la concentration de CH<sub>4</sub> atteint 3 %. Or si l'on ajoute du krypton au mélange Ar + 3 % CH<sub>4</sub>, le nombre d'ions collectés augmente, et par conséquent  $W$  diminue (Fig. 4).

La concentration de Kr est trop faible pour que cet effet soit dû à la différence entre l'efficacité d'ionisation de Kr et de CH<sub>4</sub>. De plus, il faut 14 eV pour ioniser Kr, tandis que 13,1 eV suffisent pour ioniser CH<sub>4</sub>.

Si l'hypothèse proposée ci-dessus est valable, les ions supplémentaires produits dans le mélange Ar-CH<sub>4</sub>-Kr sont dus à la réaction :



Les deux étapes visibles sur les courbes 2, 3, 4 (Fig. 4) seraient dues aux apparitions successives des ions CH<sub>4</sub><sup>+</sup> (réaction 2) et Kr<sub>2</sub><sup>+</sup> (réaction 1).

Pour que cette hypothèse soit admissible, il faut supposer l'existence de différents états excités de l'argon ; certaines de ces formes excitées seraient sus-

ceptibles de réagir sur le krypton pour donner ArKr\*, mais n'ioniseraient le méthane qu'avec une section efficace relativement très faible.

Quelques résultats complémentaires obtenus dans des mélanges Ar-Kr-CO<sub>2</sub> semblent compatibles avec l'interprétation proposée.

VIII. **Conclusion.** — Notre connaissance des phénomènes liés à l'ionisation et à l'excitation des molécules dans les mélanges gazeux est encore très incomplète. De nombreuses études ont été, et sont encore entreprises pour les mélanges binaires contenant un gaz noble, mais, jusqu'à présent, le cas des mélanges ternaires a été très peu étudié. Nous avons tenté de montrer qu'une telle étude permettrait de révéler quelques aspects nouveaux des phénomènes, et par conséquent de compléter les connaissances acquises sur les processus dans les mélanges binaires.

**Remerciements.** — Je tiens à remercier Monsieur le Professeur M. Lefort, ainsi que Monsieur L. Fitoussi, pour l'aide constante qu'ils m'ont apportée au cours de ce travail.

#### Bibliographie

- |   |   |
|---|---|
| [1] ROLLAND (J.), Note CEA N 1271, 1970.  | [8] STRICKLER (T. D.), <i>J. Phys. Chem.</i> , 1963, <b>67</b> , 825.                   |
| [2] NBS, Handbook 85, Washington, 1964.   | [9] STRICKLER (T. D.), ARAKAWA (E. T.), <i>J. Chem. Phys.</i> , 1964, <b>41</b> , 1783. |
| [3] JESSE (W. P.), <i>Rad. Res.</i> , 1968, <b>33</b> , 229.                    | [10] VON E. KUGLER, <i>Ann. Physik</i> , 1964, <b>14</b> , 137.                         |
| [4] JESSE (W. P.), SADAUSKIS (J.), 1957, <b>107</b> , 766.                      | [11] HORNBECK (J. A.), MOLNAR (J. P.), <i>Phys. Rev.</i> , 1951, <b>84</b> , 621.       |
| [5] BORTNER (T. E.), HURST (G. S.), <i>Phys. Rev.</i> , 1954, <b>93</b> , 1236. | [12] MELTON (C. E.), HAMILL (W. H.), <i>J. Chem. Phys.</i> , 1964, <b>41</b> , 1469.    |
| [6] STERN (O.), VOLMER (M.), <i>Phys. Zeits.</i> , 1919, <b>20</b> , 183.       |   |
| [7] JESSE (W. P.), 1952, Rapport A. N. L. 4944.                                 |   |