

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Généralités sur les plasmas</b>	<b>9</b>
1.1 Définition et classification des plasmas . . . . .	9
1.2 Notion de température et concept d'équilibre thermodynamique . . . . .	10
1.2.1 Équilibre thermodynamique complet . . . . .	11
1.2.1.1 Loi de Maxwell . . . . .	11
1.2.1.2 Loi de Boltzmann . . . . .	12
1.2.1.3 Loi de Saha . . . . .	12
1.2.1.4 Loi de Planck . . . . .	13
1.2.2 Équilibre thermodynamique local . . . . .	13
1.2.3 Équilibre thermodynamique local partiel . . . . .	14
1.3 Plasmas hors-équilibre . . . . .	15
1.4 Méthodes de diagnostic des températures et de la densité électronique	15
1.4.1 Spectroscopie optique d'émission . . . . .	16
1.4.2 Température d'excitation . . . . .	17
1.4.3 Température de rotation . . . . .	18
1.4.4 Température du gaz . . . . .	19
1.4.5 Température de vibration . . . . .	20
1.4.6 Densité électronique . . . . .	21
1.5 Logiciels de simulation de spectres radiatifs . . . . .	21
1.5.1 LIFBASE . . . . .	21
1.5.2 SPECAIR . . . . .	23
1.5.3 SPARTAN . . . . .	24
1.5.4 massiveOES . . . . .	26
1.5.5 Autres codes et logiciels . . . . .	27
<b>2 Calcul des bandes moléculaires diatomiques</b>	<b>29</b>
2.1 États stationnaires et énergies propres d'une molécule diatomique . . . . .	29
2.1.1 Hamiltonien du système . . . . .	29
2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	30

2.1.2.1	Résolution du problème électronique . . . . .	31
2.1.2.2	Résolution du problème nucléaire . . . . .	31
2.1.3	Niveaux d'énergie d'un molécule diatomique . . . . .	33
2.2	Moments cinétiques d'une molécule diatomique . . . . .	34
2.2.1	Moment cinétique électronique orbital total $L$ . . . . .	34
2.2.2	Moment cinétique électronique de spin total $S$ . . . . .	35
2.2.3	Moment cinétique orbital nucléaire $R$ . . . . .	36
2.2.4	Moment cinétique électronique total $\Omega$ . . . . .	36
2.2.5	Moment cinétique total $J$ . . . . .	36
2.3	Couplage de moments cinétiques . . . . .	37
2.3.1	Couplage de Hund (a) . . . . .	37
2.3.2	Couplage de Hund (b) . . . . .	37
2.3.3	Couplages intermédiaires . . . . .	38
2.4	Symétrie des états rotationnels . . . . .	39
2.5	Termes moléculaires . . . . .	41
2.5.1	Notations et dégénérescence des niveaux rotationnels . . . . .	42
2.6	Influence du spin nucléaire . . . . .	43
2.7	Classification des transitions moléculaires . . . . .	44
2.7.1	Transition rotationnelle pure . . . . .	44
2.7.2	Transition rovibrationnelle . . . . .	45
2.7.3	Transition rovibronique . . . . .	45
2.8	Force de raie . . . . .	45
2.9	Règles de sélection . . . . .	47
2.10	Branches rotationnelles . . . . .	49
2.11	Emission spectrale . . . . .	49
2.11.1	Calcul des niveaux rotationnels d'une molécule diatomique .	53
2.11.2	Intensité et position d'une raie rotationnelle . . . . .	55
2.12	Résultats : comparaisons et validations . . . . .	56
2.12.1	Rayonnement d'un plasma à l'ETL . . . . .	57
2.12.2	Rayonnement d'un plasma en déséquilibre thermique . . . . .	70
2.13	Conclusion . . . . .	74
<b>3</b>	<b>Étude expérimentale</b> . . . . .	<b>77</b>
3.1	Transmission des micro-ondes . . . . .	77
3.1.1	Propagation d'une onde électromagnétique . . . . .	78
3.1.2	Accord d'impédance . . . . .	82
3.2	Dispositif expérimental . . . . .	85
3.2.1	Elements de la torche . . . . .	85
3.2.2	Amorçage de la décharge . . . . .	86
3.2.3	Montage optique, monochromateur et caméra . . . . .	87
3.3	Résultats et discussions . . . . .	89
3.3.1	Configuration 1 . . . . .	89

3.3.1.1	Détermination de la température d'excitation de l'argon . . . . .	92
3.3.1.2	Détermination de la température rotationnelle – Méthode du digramme de Boltzmann . . . . .	94
3.3.1.3	Détermination de la température du gaz – Méthode de l'élargissement van der Waals . . . . .	96
3.3.1.4	Détermination de la température rotationnelle – Méthode de superposition avec massiveOES . . . . .	100
3.3.1.5	Détermination de la température vibrationnelle . . . . .	101
3.3.1.6	Détermination de la densité électronique . . . . .	103
3.3.2	Configuration 2 . . . . .	105
3.3.2.1	Variation de la température d'excitation $T_{ex}$ en fonction de la puissance $P$ et de la hauteur de la colonne plasma $z$ . . . . .	105
3.3.2.2	Variation de la température de rotation $T_{rot}$ en fonction de la puissance $P$ et de la hauteur de la colonne plasma $z$ . . . . .	106
3.3.2.3	Variation de la température de vibration $T_{vib}$ en fonction de la puissance $P$ et de la hauteur de la colonne plasma $z$ . . . . .	109
3.3.2.4	Variation de la densité électronique $n_e$ en fonction de la puissance $P$ et de la hauteur de la colonne plasma $z$ . . . . .	110
3.4	Comparaisons entre simulations et expériences . . . . .	111
3.4.1	Spectres du système Premier Négatif de $N_2^+$ . . . . .	112
3.4.2	Spectres du système Second Positif de $N_2$ . . . . .	113
<b>Conclusion générale et perspectives</b>		<b>115</b>
<b>A Références bibliographiques des constantes spectroscopiques</b>		<b>119</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>121</b>



# Liste des figures

2.1	Evolution des densités des molécules majoritaires dans un plasma d'air <i>pur</i> à la pression atmosphérique en fonction de la température électronique . . . . .	50
2.2	Contribution de chaque molécule au rayonnement total d'un plasma d'air <i>pur</i> à la pression atmosphérique . . . . .	51
2.3	Spectres du système Premier Positif de la molécule N <sub>2</sub> . . . . .	58
2.4	Spectres du système Second Positif de la molécule N <sub>2</sub> . . . . .	60
2.5	Spectres du système Premier Négatif de l'ion moléculaire N <sub>2</sub> <sup>+</sup> . . . . .	62
2.6	Spectres du système $\gamma$ du radical NO . . . . .	63
2.7	Spectres du système $\beta$ du radical NO . . . . .	65
2.8	Spectres du système $\delta$ du radical NO . . . . .	66
2.9	Spectres du système $\epsilon$ du radical NO . . . . .	68
2.10	Spectres du système Schumann-Runge de la molécule O <sub>2</sub> . . . . .	69
2.11	Comparaisons pour la bande (0-0) du système Premier Négatif de N <sub>2</sub> <sup>+</sup> en déséquilibre thermique . . . . .	71
2.12	Comparaisons pour la bande (0-0) du système Second Positif de N <sub>2</sub> en déséquilibre thermique . . . . .	72
2.13	Comparaisons pour les bandes (0-2) et (1-3) du système Second Positif de N <sub>2</sub> en déséquilibre thermique . . . . .	73
2.14	Comparaisons pour la bande (0-1) du système NO $\gamma$ en déséquilibre thermique . . . . .	74
3.1	Section d'un guide d'ondes rectangulaire . . . . .	78
3.2	Amplitude du champ électrique pour le mode TE <sub>10</sub> dans un guide d'ondes WR-340 en fonction de la puissance et de la hauteur du guide	81
3.3	Circuit équivalent d'une ligne de transmission sans pertes terminée par une charge . . . . .	82
3.4	Photographie de la torche plasma micro-ondes . . . . .	85
3.5	Schéma du montage optique . . . . .	88
3.6	Schéma de la décharge et les différentes positions auxquelles le rayonnement a été collecté . . . . .	90

3.7	Spectre expérimental mesuré dans les conditions de la Configuration 1 avec un temps d'acquisition de 500 ms et un gain de 50 . . . . .	91
3.8	(a) Séquences $\Delta v = +1$ du (1 <sup>er</sup> -) et $\Delta v = -1$ du (2 <sup>nd</sup> +); (b) séquence $\Delta v = -2$ du (2 <sup>nd</sup> +) ; (c) séquence $\Delta v = 0$ du (1 <sup>er</sup> -) . . . . .	91
3.9	Diagramme de Boltzmann pour le calcul de la température d'excitation des niveaux d'énergie de l'argon . . . . .	93
3.10	Diagramme de Fortrat du Système N <sub>2</sub> <sup>+</sup> Premier Négatif . . . . .	95
3.11	Diagramme de Boltzmann pour le calcul de la température rotationnelle T <sub>rot</sub> . . . . .	96
3.12	Largeur à mi-hauteur de l'élargissement instrumental $\delta_{app}$ en fonction de la longueur d'onde pour une ouverture de fentes de 50 $\mu\text{m}$ . . . . .	97
3.13	Fit du spectre expérimental enregistré de la bande (0-2) du Second Positif à l'aide du logiciel <i>massiveOES</i> . . . . .	101
3.14	Fit du spectre expérimental enregistré de la séquence $\Delta v = -2$ du Second Positif à l'aide du logiciel <i>massiveOES</i> . . . . .	102
3.15	Fit du profil expérimental de la raie H <sub><math>\alpha</math></sub> . . . . .	104
3.16	Variation de la température d'excitation T <sub>ex</sub> en fonction de la puissance et de la longueur de la colonne plasma . . . . .	105
3.17	Variation de la température de rotation T <sub>rot</sub> du système Premier Négatif en fonction de la puissance et de la longueur de la colonne plasma . . . . .	107
3.18	Variation de la température de rotation T <sub>rot</sub> du système Second Positif en fonction de la puissance et de la longueur de la colonne plasma . . . . .	108
3.19	Variation de la température de vibration T <sub>vib</sub> du système Second Positif en fonction de la puissance et de la longueur de la colonne plasma . . . . .	109
3.20	Variation de la densité électronique en fonction de la puissance et de la longueur de la colonne plasma . . . . .	110
3.21	Comparaison entre les spectres simulé et mesuré pour le système Premier Négatif de N <sub>2</sub> <sup>+</sup> . . . . .	112
3.22	Comparaison entre les spectres simulé et mesuré pour le système Second Positif de N <sub>2</sub> . . . . .	113

# Liste des tableaux

1.1	Molécules et systèmes traités dans le logiciel LIFBASE . . . . .	22
1.2	Molécules et systèmes traités dans le logiciel SPECAIR . . . . .	24
1.3	Molécules et systèmes traités dans le logiciel SPARTAN . . . . .	25
1.4	Systèmes traités dans le logiciel <i>massiveOES</i> . . . . .	26
1.5	Récapitulatif des principales différences entre les logiciels LIFBASE, SPECAIR et SPARTAN . . . . .	27
2.1	Moments cinétiques et nombres quantiques associés . . . . .	39
2.2	Symétrie des états électroniques $\Pi$ et $\Delta$ . . . . .	41
2.3	Notations utilisées pour les composantes de multiplets de spin dans un cas de Hund (b) . . . . .	42
2.4	Symétrie de la fonction d'onde totale et dégénérescence nucléaire des états rotationnels . . . . .	44
2.5	Spin nucléaire élémentaire . . . . .	44
2.6	Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques des molécules diatomiques . . . . .	48
2.7	Nomenclature pour les différentes branches rotationnelles . . . . .	49
2.8	Systèmes moléculaires étudiés dans ce mémoire . . . . .	52
2.9	Gamme spectrale des systèmes électroniques . . . . .	53
2.10	Références bibliographiques utilisées pour le calcul des facteurs $S(J', J'')$ . . . . .	56
2.11	Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système Premier Positif de $N_2$ . . . . .	59
2.12	Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système Second Positif de $N_2$ . . . . .	61
2.13	Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système Premier Négatif de $N_2^+$ . . . . .	62
2.14	Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système $\gamma$ de NO . . . . .	64
2.15	Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système $\beta$ de NO . . . . .	65
2.16	Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système $\delta$ de NO . . . . .	67
2.17	Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système $\epsilon$ de NO . . . . .	68

2.18	Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système Schumann-Runge du O <sub>2</sub> . . . . .	70
3.1	Fréquences de coupure des premiers modes TE et TM dans un guide d'onde WR-340 . . . . .	79
3.2	Fréquences et longueurs d'ondes d'un guide d'ondes WR-340 opérant en mode TE <sub>10</sub> à la fréquence $f = 2.45$ GHz . . . . .	80
3.3	Raies de l'argon sélectionnées pour le calcul de T <sub>ex</sub> . . . . .	92
3.4	Configurations expérimentales et valeurs de T <sub>ex</sub> recensées dans la littérature . . . . .	93
3.5	Raies rotationnelles sélectionnées pour le calcul de T <sub>rot</sub> . . . . .	96
3.6	Récapitulatif des résultats de la Configuration 1 ( $\emptyset = 6$ mm ; $P = 2$ kW ; $D_{Ar} = 15.5$ l/min, $D_{N_2-H_2} = 2.15$ l/min ; $z = 2$ cm) . . . . .	104
A.1	Références bibliographiques des constantes spectroscopiques des molécules étudiées dans ce mémoire. . . . .	119

*À tous ceux qui par leur souffrance nous incitent à lutter,  
À tous ceux qui par leur mort nous apprennent à vivre,  
À toute personne victime d'inégalité ou d'injustice,  
je dédie ce travail.*



# Introduction

De nos jours, de très nombreuses applications font appel aux mélanges de gaz contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Dans le but de les optimiser ou de mieux comprendre les phénomènes physiques qui peuvent y exister, des études à la fois théoriques et expérimentales sont la plupart du temps développées en parallèle. Cependant, le développement de dispositifs expérimentaux s'avère de plus en plus couteux et requiert pour certains de longs temps de préparation et d'analyse. Le développement de modèles numériques connaît donc une forte croissance depuis quelques années, de plus en plus sophistiqués que ce soit d'un point de vue de la prise en compte des phénomènes physiques ou de la géométrie (3D). Les derniers travaux de J. Trelles sur la modélisation des plasmas thermiques et quasi-thermiques [Tre18] montrent très clairement les grandes avancées et les compromis qu'il faut aujourd'hui faire entre une physique précise et une géométrie très détaillée pour ne pas atteindre des temps de calculs extrêmement longs. Si l'on s'intéresse en particulier aux échanges d'énergie dans les milieux, l'équation de conservation de l'énergie doit être résolue le plus efficacement possible, ce qui nécessite de connaître les propriétés thermodynamiques (densité de masse, enthalpie, chaleur spécifique), les propriétés de transport (viscosité, conductivités électriques et thermiques, coefficients de diffusion) et les propriétés radiatives du milieu, pour en déduire le flux radiatif et sa divergence. Les méthodes de calcul de ces propriétés sont bien connues et admises dans la communauté pour des plasmas en équilibre thermodynamiques local mais certains d'entre-elles sont encore débattues pour les plasmas en léger déséquilibre thermique ou chimique. Néanmoins, elles restent une donnée essentielle pour les modèles numériques destinés à mieux décrire le comportement du plasma et son interaction avec son environnement.

Dans le domaine environnemental, les enjeux économiques, énergétiques et climatiques actuels font croître le nombre de travaux sur la fabrication de gaz de synthèse et la valorisation de déchets par torche plasma à arc soufflé, par exemple. Plus écologique, la torche plasma est une alternative aux incinérateurs classiques qui consiste à soumettre les déchets à une forte chaleur pour les convertir en gaz

de synthèse – mélange d'hydrogène ( $H_2$ ) et de monoxyde de carbone (CO). Suite à un processus chimique, le gaz est traité et peut alors être transformé en une source alternative d'énergie (électricité, biocarburant, ...) tandis que ses résidus organiques sont vitrifiés pour en faire des matériaux utiles à la construction par exemple. *Europlasma*, société spécialisée dans la vitrification, déclare réduire de 75% les émissions de fumée en comparaison avec un incinérateur et produire 0.2 kg de CO<sub>2</sub> par kWh produit. Si l'avantage se voit clairement d'un point de vue expérimental, cette technologie reste néanmoins coûteuse. La construction de l'usine *Europlasma* à Morcenx a couté près de 40 millions d'euros.

Dans le domaine de la sécurité électrique, on retrouve également le CO<sub>2</sub>, où de nombreuses études sont actuellement menées pour trouver une alternative au SF<sub>6</sub> – gaz à fort effet de serre – dans les chambres de coupure des disjoncteurs haute-tension. En Août 2014, *Alstrom Grid* (détenue par *General Electrics*) et 3M ont annoncé la naissance d'un mélange prometteur : le  $g^3$  pour Green Gas for Grid, constitué de 89% de CO<sub>2</sub>, 6% de NOVEC 4710 et 5% d'O<sub>2</sub>. Des études ont montré qu'il réduisait considérablement l'emprunte carbone par rapport au SF<sub>6</sub> tout en ayant des propriétés à la fois thermiques et électriques très proches. Actuellement, des études sont en cours sur la toxicité du mélange  $g^3$  afin de vérifier son impact sur la santé.

Les problèmes liés aux rentrées atmosphériques en aérospatial constituent un autre exemple de milieux contenant des proportions variées des éléments C, H, O et N représentatifs de l'atmosphère considérée (N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> pour Titan, CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Ar pour Mars, N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Ar pour la terre, et essentiellement du H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-He-H<sub>2</sub>O pour les géantes gazeuses). Lors de la rentrée, une onde de choc est créée provoquant une augmentation rapide de la température pouvant atteindre les 15 000 K, avec la création d'un plasma en déséquilibre thermique derrière l'onde de choc. L'énergie est transférée vers l'environnement extérieur sous forme thermique ou radiative, par onde de choc, par convection ou rayonnement sur la surface, élevant la température de celle-ci et pouvant aller jusqu'à sa destruction. Cette énergie transférée vers la surface, appelée densité de flux thermique, dépend fortement de la vitesse d'entrée et de la nature de la paroi. L'élaboration d'un bouclier thermique est basée sur la modélisation de ces flux incidents aux parois provenant du rayonnement du plasma créé en amont de la navette par l'onde de choc. Outre ces exemples concrets pour lesquels on comprend qu'une estimation des pertes radiatives ou du transfert radiatif est un point clé du procédé ou de l'application, la modélisation du rayonnement sert également à développer des outils de diagnostics spectroscopiques donnant accès aux grandeurs caractéristiques du milieu telles que les températures et les densités des différentes espèces constituant le plasma.

Ce dernier point est d'un intérêt scientifique particulier pour notre équipe

qui développe depuis quelques années des dispositifs expérimentaux exigeant une bonne maîtrise de la description des phénomènes radiatifs dans les plasmas. À titre d'exemple, les travaux doctoraux de T. Tmenova [Tme19] ont porté sur la synthèse de nanoparticules par arc électrique pulsé dans l'eau. Un arc impulsif est créé entre deux électrodes en cuivre (Cu) ou en molybdène (Mo) immergées dans de l'eau. Ces électrodes subissent une forte ablation conduisant à la formation de nanoparticules. Afin d'optimiser ce processus, il s'avère donc important de connaître les propriétés du milieu telles que la (les) température(s), les densités d'espèces, les pertes par rayonnement, etc. De manière analogue, dans le cadre de la thèse de S. Ben Nasr effectuée en parallèle (thèse en cours), un arc électrique est créé dans une enceinte sous vide entre deux électrodes en graphite dont l'objectif est la production de nanotubes de carbone (C) dopés au bore (B) ou à l'azote (N) en présence de l'argon (Ar) ou de l'hélium (He) comme gaz de décharge et de nombreux précurseurs chimiques comme l'yttrium (Y), le nickel (Ni), le cobalt (Co), etc. Encore une fois, l'augmentation du rendement et de l'efficacité de ce procédé dépendent fortement des propriétés radiatives du milieu et de ses grandeurs caractéristiques (températures, densités d'espèces, ...). De plus, dans des milieux aussi complexes que ceux que nous venons d'évoquer, une description fine et détaillée des phénomènes radiatifs, entre autres, permet d'avoir des mesures quantitatives fiables et non erronées des paramètres physiques de ces milieux. En effet, la connaissance de la puissance totale rayonnée par le plasma dans le cadre des travaux de Tmenova et de Ben Nasr a permis de quantifier les pertes par rayonnement, et d'estimer la masse ablatée des électrodes et la proportion de nanoparticules synthétisées. En outre, la connaissance du coefficient d'absorption du plasma leur a permis de mettre en évidence des phénomènes d'auto-absorption qui affectaient les raies atomiques du Cu et du Mo et la bande moléculaire (0-0) du système Swan de la molécule C<sub>2</sub>. Enfin, la description spectrale des phénomènes radiatifs est d'une importance majeure également car elle permet (1) la caractérisation expérimentale d'un milieu plasma en remontant à la (aux) température(s) caractéristique(s) de celui-ci et (2) la détermination de l'état thermodynamique du milieu. L'étude de l'émission spectrale permet également d'identifier les phénomènes d'interférences spectrales entre les raies issues de différentes espèces, qui peuvent potentiellement fausser les mesures.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux antérieurs effectués au sein de notre équipe par T. Billoux [Bil13]. En effet, Billoux a mis en place une base de données spectroscopiques permettant de décrire les phénomènes radiatifs mis en jeu dans des plasmas composés des éléments C, H, O, N et prenant en compte de nombreuses espèces atomiques et moléculaires. L'objectif de sa thèse s'est principalement focalisé sur le calcul de la puissance totale rayonnée par unité de volume par un milieu plasma. Cette méthode revient à intégrer l'émission spectrale sur une gamme spectrale donnée et a permis à Billoux de valider *globalement* sa banque de données. Cependant, une étude approfondie

de l'émission spectrale n'a pas été effectuée jusqu'ici et sa nécessité se manifeste afin que nous puissions utiliser cet outil de simulation pour des applications de diagnostics expérimentaux.

Notre premier objectif consiste donc à raffiner ces travaux en étudiant plus finement l'émission spectrale des molécules diatomiques présentes dans des mélange d'air, d'azote, et d'argon-azote-hydrogène en équilibre et d'étendre les travaux antérieurs au cas des plasmas en déséquilibre thermique.

Bien qu'un nombre important de bases de données spectroscopiques existe dans la littérature, la plupart d'entre elles se présentent sous forme de logiciels et sont dévouées à l'étude d'un mélange bien spécifique. Nous pouvons par exemple citer les logiciels SPECAIR développé par Laux *et al.* [Lau02], [Lau+03] dédié à l'étude du rayonnement de l'air, LIFBASE de Luque et Crosley [LC99a] prenant en compte certains systèmes moléculaires classiquement utilisés pour la caractérisation expérimentale ( $\text{OH}$  Violet,  $\text{N}_2^+$  Premier Négatif,  $\text{NO}\gamma$ ), la base de données *High Temperature Gas Radiation* [PRS08] traitant de manière exhaustive les mélanges d'air et de  $\text{CO}_2\text{-N}_2$ , les deux codes de Lino da Silva *et al.* SESAM [LD04] modélisant l'atmosphère de la planète Mars et SPARTAN [SLE13] développé initialement pour l'étude des rentrées atmosphériques terrestres, le code MONSTER de Surzhikov [Sur03] traitant un nombre conséquent de molécules, toujours dans le contexte des rentrées atmosphériques planétaires, le code PASTIS de Rond [Ron06] modélisant le rayonnement des produits de dissociation de la molécule  $\text{CO}_2$ , le code PARADE de Smith [Smi03] modélisant certaines transitions électroniques des molécules  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{CN}$  et qui, dans sa dernière version, prend en compte la molécule  $\text{CO}_2$ , le logiciel *massiveOES* développé par Voráč *et al.* [Vor+17a], [Vor+17b] prenant en compte les molécules  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{OH}$  et  $\text{NH}$  et dévoué à la caractérisation expérimentale (détermination des températures de rotation et de vibration par superposition de spectres), et le tout récent code RADIS de Pannier et Laux [PL19] qui traite du rayonnement de la molécule  $\text{CO}_2$  et le radical  $\text{CO}$  en déséquilibre et les molécules contenues dans la base de données HITRAN [Rot+09] en équilibre.

Nous pouvons également mentionner les logiciels DUO de Yurchenko *et al.* [Yur+16] et PGOPHER de Western [Wes17] qui sont relativement récents et qui traitent des aspects beaucoup plus théoriques. DUO, par exemple, propose la résolution numérique de l'équation de Schrödinger unidimensionnelle pour le calcul des fonctions propres et des énergies propres d'une molécule diatomique, en lui fournissant la courbe d'énergie potentielle de celle-ci comme donnée d'entrée. PGOPHER permet de calculer les fonctions d'ondes rovibrationnelles de certains type de molécules, leurs structures hyperfines, les moments de transitions électroniques et les forces de raies. Ces codes et logiciels, dévoués à la caractérisation de spectres expérimentaux, se focalisent principalement sur un type de mélange spécifique, ne sont généralement pas en libre accès, et certains d'entre eux nécessitent de disposer d'une licence commerciale afin de pouvoir

accéder à toutes leurs fonctionnalités (cf. Section 1.5). De plus, les arcs électriques constituant un volet important des activités de recherche de notre équipe, ces codes ne répondent pas à tous les critères exigés par ce type d'études, à savoir des conditions de très hautes températures et de pressions. Ces raisons ont été à l'origine des travaux de Billoux [Bil13] sur l'élaboration d'une base de données radiatives la plus complète possible traitant des mélanges CHON et des travaux présentés dans ce mémoire dédiés à simuler l'émission spectrale de ce type de mélanges pour en faire un outil de diagnostic performant adapté à un large panel d'applications. Néanmoins, les auteurs cités ci-dessus proposent un travail bibliographique remarquable que Billoux a utilisé comme référence pour valider la base de données qu'il a développée, et que nous avons repris pour comparer et valider les spectres simulés dans le cadre de ce travail.

La deuxième partie de ces travaux consiste à étudier le rayonnement émis par un plasma généré par une torche micro-ondes opérant à la pression atmosphérique. Cette partie constitue l'originalité de ce travail vis-à-vis des travaux antérieurs effectués dans notre équipe. En effet, nos activités de recherche ont été pendant longtemps focalisées sur des problématiques liées aux plasmas thermiques, spécialement les arcs électriques. Cependant, les plasmas générés par torches micro-ondes sont qualifiés de quasi-thermiques, c'est-à-dire qu'il existe un équilibre entre les électrons et les niveaux excités élevés des espèces présentes dans le plasma et qu'un déséquilibre thermique a lieu entre les particules lourdes (et les états excités bas) et les électrons. L'appellation plasmas *quasi-thermiques* trouve son origine dans le fait que la température des particules lourdes (température du gaz) de ces plasmas reste relativement élevée par rapport aux températures *froides* rencontrées en plasmas hors-équilibre où la température du gaz est typiquement de l'ordre de la température ambiante. Cette caractéristique va nous permettre, dans le cadre de cette thèse, (1) de générer et de caractériser un plasma quasi-thermique tel que nous pouvons l'observer sur les zones périphériques d'un arc électrique ou lors de la phase d'extinction d'un arc et (2) de coupler nos travaux sur la simulation de spectres radiatifs des plasmas en déséquilibre thermique avec ce travail expérimental de caractérisation et de développement de méthodes de diagnostics adaptées au cas des plasmas quasi-thermiques. Ceci permettra à l'équipe d'élargir ses compétences et son savoir-faire scientifique dans ce domaine.

Pourquoi une torche micro-ondes ? Avant de répondre à cette question, nous allons passer en revue les différentes étapes historiques de ces dispositifs ainsi que le contexte scientifique dans lequel ils ont été utilisés. Cobine et Wilbur [CW51], [CW56] étaient parmi les premiers à présenter des exemples de torches opérant aux fréquences micro-ondes qu'ils ont appelées *torches électroniques*. Dans leurs modèles, le couplage entre les micro-ondes et le gaz est assuré par un câble coaxial. Ces torches étaient développées pour des applications de fusion et de soudage de matériaux et les auteurs semblent avoir réussi à souder du FerNiCo (alliage de

Fer, Nickel et Cobalt) en utilisant l'azote comme gaz de décharge. Laroche, dans un papier [Lar54] et dans son mémoire de thèse [Lar61], a présenté un dispositif, très similaire à la torche de Cobine et Wilbur, où la puissance est délivrée au gaz par un magnétron opérant à 1.3 GHz et 1 kW. Swift [Swi64], [Swi66] a développé deux configurations de torches coaxiales différentes dont la première ressemblait plutôt à un résonateur coaxial dans lequel le gaz est excité par une source micro-ondes. L'auteur a utilisé les similarités entre la *flamme plasma* et une flamme de combustion pour décrire la structure physique de la décharge. Swift a également souligné certaines difficultés quant à la stabilité de son plasma d'argon. Yamamoto et Murayama [YM67] ont développé une torche micro-ondes coaxiale similaire à celle de Swift [Swi66] mais dans des conditions opératoires différentes. Les auteurs ont calculé les températures d'excitation de l'argon en injectant à plusieurs reprises des solutions contenant des traces d'éléments métalliques afin d'étudier la fiabilité de leur torche pour des analyses spectrochimiques. Murayama [MMY68] a ensuite présenté une version améliorée de cette torche – la configuration torche coaxiale sur guide d'ondes – qui a été également utilisée pour des applications de détection d'éléments volatils et d'analyses spectrochimiques. Mitsuda *et al.* [MYA89] ont développé une torche plasma micro-ondes similaire à une torche à courant continu où le plasma se formait entre la pointe d'une électrode intérieure et deux électrodes extérieures. Les auteurs ont utilisé ce dispositif pour étudier la synthèse et la croissance du diamant. Moisan *et al.* [Moi+94] ont développé la Torche à Injection Axiale (TIA) et la Torche à Plasma de Surfatron (TPS) après leurs nombreux travaux sur les plasmas micro-ondes d'ondes de surface (POS) [Fle+06]. Les premières études sur la TIA s'intéressaient à ses propriétés électrodynamiques et à des aspects plus fondamentaux comme la cinétique, les processus élémentaires et la structure physique du jet plasma. Moisan *et al.* [MZR01] ont ensuite mis en place la configuration de Torche à Injection Axiale sur Guide d'Ondes (TIAGO) en se basant sur le concept de surfaguide des POS. La TIAGO a été initialement utilisée par Mizeraczyk *et al.* [MJZ05] pour le traitement et la dépollution de l'air ou de l'azote contenant des éléments volatiles. Kirichenko *et al.* [Kir+01], [KMS03] se sont intéressés à la structure des champs électromagnétiques et de la *flamme plasma* dans une configuration de torche coaxiale sur guide d'ondes. Ces auteurs ont conclu que la flamme plasma résultait de la convergence de plusieurs filaments en rotation autour de la buse de la torche et que ce phénomène permettait la propagation des micro-ondes sous forme d'ondes de surface. Enfin, un groupe de l'Université de Liverpool a développé une torche micro-ondes sur guide d'ondes et a réussi à générer des jets plasma en travaillant avec des fréquences de 896 MHz et 2450 MHz et des puissances de 5 et 6 kW. Une étude a ensuite été menée par ce groupe pour tester la viabilité de cette configuration pour son utilisation dans des procédés industriels tels que le soudage et la découpe [Al-+02].

Cet historique sur les décharges micro-ondes nous a permis de mettre en évidence les nombreux intérêts à la fois scientifiques et technologiques de ces

dispositifs. Suite à cette étude bibliographique, la configuration que nous avons retenue pour ces travaux est celle du surfaguide. En effet, le surfaguide présente de nombreux avantages dont les principaux sont : (1) le coût et l'encombrement de ces dispositifs sont moins importants comparés aux dispositifs d'arcs électriques ; (2) ils offrent une meilleure maîtrise et stabilité opératoire ; (3) d'un point de vue physico-chimique, les plasmas de surfaguide représentent une source fiable d'espèces réactives et de rayonnement ; (4) le plasma est généré au travers d'un tube de confinement cylindrique et est entretenu par la propagation d'ondes de surfaces, cette propriété permet de s'affranchir de la présence d'électrodes qui peuvent potentiellement polluer le plasma par l'introduction d'espèces intrusives dans ce dernier. De plus, les plasmas d'ondes de surface sont renommés pour leur grande flexibilité quant aux conditions opératoires dans lesquelles on peut les créer. À titre d'exemple, en fonction du diamètre du tube (0.5 mm à 150 mm), ces plasmas ont été générés avec succès pour une gamme de pressions allant de  $10^{-5}$  Torr à quelques fois la pression atmosphérique et une gamme de puissance allant de 600 à 6000 W. L'onde de surface peut facilement être excitée dans cette configuration en utilisant un lanceur d'ondes compact entourant une petite portion du tube de confinement. La puissance est alors transmise le long de la colonne plasma par l'onde qui se propage le long de sa surface. Du fait des faibles fluctuations de densité électronique et de la propagation monomodale possible des ondes de surface, ces plasmas sont connus pour être stables et reproductibles [Mar+83], [Moi+82], [MZ86], [CMZ86].

Ce mémoire s'articule donc en trois parties. Dans le premier chapitre, nous rappelons les notions de base concernant les milieux plasma et nous situerons les types de plasmas considérés dans cette étude, à savoir les plasmas thermiques en équilibre et les plasmas quasi-thermiques ou *faiblement* hors-équilibre. Nous détaillons les lois fondamentales qui régissent les plasmas thermiques et nous montrons qu'à partir de ces lois il est possible de traiter les différents cas d'écart à l'équilibre. Nous explicitons ensuite les différentes méthodes de diagnostics utilisées pour caractériser ces plasmas (calcul de températures et de densité électronique) ainsi que leurs limitations. Enfin, nous présentons les logiciels de simulation de spectres radiatifs qui nous ont servi de *référence* pour les comparaison et les validation des spectres radiatifs moléculaires simulés par notre code.

La seconde partie traite de la simulation de spectres radiatifs des plasmas à l'équilibre et en déséquilibre thermique. La théorie du rayonnement moléculaire est présentée en détails ainsi que le calcul des niveaux d'énergie d'une molécule diatomique. Les lois de sélection autorisant les transitions radiatives entre ces niveaux et conduisant à la structure particulière des spectres moléculaires sont également discutées. Les spectres simulés via le code numérique mis en place au

cours de ces travaux sont comparés avec les spectres de référence pour les systèmes moléculaires d'un plasma *d'air* et *d'argon-azote-hydrogène*. Les concordances et les différences observées lors de ces comparaisons sont soulignées ainsi que la nécessité de comparer les spectres calculés avec des spectres expérimentaux afin de juger de la validité de notre modèle et de ceux des logiciels utilisés.

La troisième partie de ce mémoire présente l'étude expérimentale mise en place au laboratoire LAPLACE, axée sur la caractérisation du rayonnement émis par une torche plasma micro-ondes opérant à la pression atmosphérique. Une première partie théorique tâche d'aborder les problématiques liées à la propagation des micro-ondes au travers d'un guide d'ondes et au couplage énergétique micro-ondes-plasma. Elle permet notamment de mettre en lumière les réglages à effectuer et les paramètres essentiels sur lesquels agir afin d'assurer la stabilité de la décharge. Le dispositif expérimental est ensuite décrit en détails et les processus de génération et d'entretien de la décharge sont discutés. La troisième partie présente les résultats de la caractérisation de la décharge par spectroscopie optique d'émission dans un mélange *d'argon-azote-hydrogène*. Cette technique a permis le calcul de différentes grandeurs caractéristiques du plasma comme les températures d'excitation, de rotation, de vibration et de translation (du gaz) et la densité électronique. Enfin, une comparaison entre les spectres expérimentaux et simulés des systèmes N<sub>2</sub> Second Positif et N<sub>2</sub><sup>+</sup> Premier Négatif fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

# Chapitre 1

## Généralités sur les plasmas

### 1.1 Définition et classification des plasmas

Un plasma est généralement défini comme un gaz ionisé contenant des proportions variables d'atomes, de molécules, d'ions et d'électrons. Les plasmas constituent la majorité de la matière visible dans l'Univers et sont considérés comme le quatrième état de la matière. Bien qu'ils existent à l'état naturel, les plasmas de laboratoire sont créés par un apport d'énergie à un gaz neutre (énergie électrique, thermique, bombardement par un faisceau de particules énergétiques, etc.). L'état plasma est différentiable de l'état gazeux par les phénomènes d'interaction entre particules chargées en son sein et, d'un point de vue dynamique, par sa sensibilité aux champs électriques et magnétiques. Cette dernière propriété est d'un intérêt majeur et était à l'origine du développement des programmes de recherche sur la fusion thermonucléaire contrôlée par confinements inertiel et magnétique. En fait, la définition d'un plasma est vaste et englobe des milieux dont le comportement physique peut être totalement différent les uns des autres. En effet, les plasmas stellaires, par exemple, n'auront pas les mêmes propriétés que les plasmas de décharge à basse pression. Les propriétés physiques de ces milieux dépendent fortement des conditions physiques qui y règnent telles la pression, la température, la densité des espèces chargées, les champs électromagnétiques, etc. La description du comportement d'un plasma s'appuie largement sur d'autres domaines physiques, notamment la physique atomique et moléculaire, la mécanique des fluides, l'électromagnétisme et la physique statistique.

Les plasmas sont souvent classés en plusieurs catégories selon leurs propriétés physiques. On peut alors distinguer les plasmas *naturels* des plasmas *de laboratoire*, les plasmas *complètement ionisés* des plasmas *faiblement ionisés* et les plasmas *denses* des plasmas *dilués*. En fait, il existe une multitude de classifications possibles en fonction des conditions physiques qui règnent dans le milieu. Dans le cadre de notre étude, nous avons préconisé une classification en termes de température

électronique  $T_e$  et température des particules lourdes  $T_g$  (atomes, molécules, ions). Ceci revient à comparer ces deux grandeurs entre elles et de distinguer trois grandes classes de plasmas comme suit :

- **les plasmas thermiques** : ils ont comme caractéristique une température des lourds et des électrons de l'ordre de  $10^4$  K, avec  $T_e \approx T_g$ , et une pression comprise entre  $10^4$  et  $10^7$  Pa. Les collisions au sein de ces plasmas sont suffisamment nombreuses et conduisent à l'établissement rapide de l'équilibre thermique et chimique. Les plasmas d'arcs s'inscrivent typiquement dans cette catégorie. Cette classe de plasmas a fait l'objet de la première partie de notre étude dédiée à la mise en place d'un code de simulation de spectres radiatifs pour des plasmas en équilibre thermique.
- **les plasmas hors-équilibre** : ces milieux sont caractérisés par une température électronique beaucoup plus élevée que la température des lourds  $T_e \gg T_g$ . L'équilibre thermique et/ou chimique n'est pas établi dans ce type de milieu et les conditions de cet équilibre dépendent, selon la configuration expérimentale étudiée, du courant électrique injecté, du champ électrique ou du champ magnétique, de la stationnarité et de l'homogénéité du milieu, etc.
- **les plasmas quasi-thermiques ou faiblement hors-équilibre** : c'est le cas intermédiaire des milieux caractérisés par une température électronique légèrement supérieure à la température des lourds, typiquement  $T_e < 10 \times T_g$ . L'état d'équilibre dans ces milieux dépend à la fois de l'efficacité des collisions élastiques dans la redistribution de l'énergie et des conditions expérimentales inhérentes au type de plasma étudié. Les décharges micro-ondes à la pression atmosphérique étudiées dans la dernière partie de ce mémoire constituent un bon exemple de ces milieux. Notons enfin que cette classification est, entre guillemets, *personnelle* et peut varier d'un sujet d'étude à un autre.

## 1.2 Notion de température et concept d'équilibre thermodynamique

En thermodynamique, la température est un concept purement statistique lié à la notion d'énergie cinétique moyenne d'un type donné de particules. Dans un gaz ou un plasma, c'est par les collisions entre particules que la répartition de l'énergie se réalise. Si le nombre de collisions entre les différentes particules est suffisamment grand, il y aura équpartition de l'énergie et l'état statistique est dit d'équilibre thermodynamique. S'il y a équilibre thermodynamique pour un ensemble de particules, la distribution en énergie cinétique de ces particules est nécessairement maxwellienne.

### 1.2.1 Équilibre thermodynamique complet

Un plasma est dans un état d'équilibre thermodynamique complet (ETC) s'il y a un nombre suffisamment grand d'interaction entre les diverses espèces du plasma de sorte que chaque type de processus d'échange d'énergie voit son action dans une direction énergétique donnée équilibrée de façon statistique par le même type de processus en direction énergétique inverse. C'est ce que l'on appelle le principe de la micro-réversibilité.

Dans un plasma de laboratoire où les particules sont confinées à l'intérieur d'une enceinte, la température aux parois est plus faible qu'au centre du plasma. Ce gradient de température induit une perte irréversible d'énergie des particules vis-à-vis de l'ensemble de ces particules : ainsi, il ne peut y avoir d'équilibre thermodynamique complet. De même, la perte d'énergie par rayonnement est aussi un processus non-réversible. Ces différentes pertes empêchent l'existence d'un état d'ETC.

Néanmoins, il est possible par des considérations théoriques de montrer qu'un milieu est en ETC si les quatre lois fondamentales suivantes sont vérifiées :

- (1) la distribution de l'énergie cinétique de toutes les particules suit la loi de *Maxwell*,
- (2) le peuplement des états excités obéit à la loi de *Boltzmann*,
- (3) la distribution en densités des états atomiques des neutres et des ions suit la loi de *Saha*,
- (4) la distribution en énergie des photons obéit à la loi de *Planck*.

#### 1.2.1.1 Loi de Maxwell

Cette loi décrit le processus de redistribution de l'énergie cinétique lors des collisions élastiques entre particules de même espèce. Lorsque la distribution des vitesses des particules obéit à la loi de *Maxwell*, la densité de particules  $dn(v)$  ayant une vitesse scalaire comprise entre  $v$  et  $v + dv$  est donnée par la relation :

$$\frac{dn(v)}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{-mv^2}{2k_B T} \right) v^2 dv \quad (1.1)$$

avec  $m$  et  $n$  la masse et la densité des particules respectivement,  $k_B$  la constante de *Boltzmann* et  $T$  la température cinétique de l'ensemble des particules. Cette dernière est définie par rapport à l'énergie cinétique moyenne des particules par :

$$\frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}m\bar{v^2} \quad (1.2)$$

### 1.2.1.2 Loi de Boltzmann

La loi de Boltzmann décrit la distribution en densité des états d'énergie interne des atomes ou des molécules en fonction de la température. Lorsque la distribution de l'énergie cinétique des particules est maxwellienne, le rapport entre les densités de deux états excités  $u$  et  $l$  est donné par :

$$\frac{n_u}{n_l} = \frac{g_u}{g_l} \exp\left(-\frac{E_u - E_l}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

où  $g_u$  et  $g_l$  sont respectivement les poids statistiques des états excités haut  $u$  et bas  $l$ , et  $E_u$  et  $E_l$  leurs énergies internes d'excitation.

La densité de particules dans un état excité  $u$  peut également être exprimée par la relation :

$$n_u = g_u \frac{n_0}{Q(T)} \exp\left(-\frac{E_u}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

avec  $n_{tot}$  la densité totale de l'espèce et  $Q(T)$  la fonction de partition, définie par :

$$Q(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (1.5)$$

où  $g_i$  est le poids statistique du niveau considéré et  $E_i$  son énergie par rapport au niveau fondamental.

### 1.2.1.3 Loi de Saha

Cette loi décrit l'équilibre entre l'ionisation par collisions et les processus de recombinaison entre ions et électrons. Dans le cas d'un gaz monoatomique, cet équilibre peut être représenté par la réaction suivante :



où  $A_n$  représente l'atome neutre dans son état fondamental ou excité et  $A_i^+$  l'ion atomique dans son état fondamental ou excité. À l'équilibre, le rapport entre les densités des espèces neutres  $n_{n,tot}$  et chargées  $n_e$  et  $n_{i,tot}$  est donné par la loi de Saha :

$$\frac{n_e n_{i,tot}}{n_{n,tot}} = 2 \frac{Q_i(T)}{Q_n(T)} \left( \frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_\infty - E_n}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

avec  $Q_i(T)$  et  $Q_n(T)$  les fonctions de partition de l'ion atomique et de l'atome neutre respectivement,  $h$  la constante de Planck,  $n_e$  la densité électronique,  $E_\infty$  le seuil d'ionisation et  $E_n$  est l'énergie de l'atome neutre dans son état excité ( $E_n = 0$

s'il s'agit du niveau fondamental).

En fait, en examinant la relation 1.7, nous remarquons que si deux états atomiques sont en équilibre de *Saha*, ces deux états obéissent nécessairement à la loi de *Boltzmann*. Nous pouvons alors établir une hiérarchie dans les processus d'interaction entre particules. En effet, la loi de *Saha* contient davantage d'informations que la loi de *Boltzmann*, puisqu'en plus d'associer les densités des états atomiques entre eux, elle les relie à la densité des électrons dans le gaz.

#### 1.2.1.4 Loi de Planck

Cette loi décrit le rayonnement du corps noir où les radiations émises par le milieu sont totalement réabsorbées par ce même milieu et est donnée par :

$$B_\lambda(T)d\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{\exp(hc/\lambda k_B T) - 1} \quad (1.8)$$

où  $B_\lambda$  est exprimée en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  et  $d\lambda$  en *mètres*, et  $c$  est la célérité de la lumière dans le vide.

En plus de démontrer l'existence même de l'état d'ETC, la description au moyen de ces quatre lois fondamentales et du principe de micro-réversibilité permet de traiter les différents cas d'écart à cet état. Il est notamment possible de montrer que cet écart à l'ETC observé dans les plasmas croît en suivant une hiérarchie dans les processus élémentaires d'interaction entre particules. Par exemple, lorsque le plasma est optiquement mince, une très grande partie du rayonnement électromagnétique émis n'est pas réabsorbée par le milieu. Ces pertes radiatives affectent en premier lieu l'équilibre de *Planck* mais également les équilibres de *Saha*, *Boltzmann* et *Maxwell*. En revanche, l'équilibre de *Maxwell* prévaut sur les autres équilibres et occupe la première place dans cette hiérarchie. Pour s'en convaincre, considérons le processus de collisions élastiques entre électrons. Ce dernier est très efficace quant à la redistribution de l'énergie cinétique entre électrons. Par contre, aucune interaction n'existe entre deux photons pour ce type de plasmas et par conséquent aucun processus ne peut mener à une telle redistribution de leur énergie. En fait, la redistribution de l'énergie entre photons nécessite l'intermédiaire d'une particule matérielle et d'un échange d'énergie cinétique. Il apparaît donc que l'équilibre de *Maxwell* agit comme un *réservoir* de redistribution de l'énergie dans lequel puisent les autres équilibres pour redistribuer l'énergie [Van89], [Van90].

#### 1.2.2 Équilibre thermodynamique local

Dans la plupart des cas, les plasmas sont des milieux optiquement minces desquels la totalité du rayonnement s'échappe sans être réabsorbé. La loi de *Planck* n'est

donc plus vérifiée. Toutefois, les loi de *Maxwell*, de *Boltzmann* et de *Saha* peuvent être encore satisfaites à condition que, localement dans le volume du plasma, les interactions collisionnelles entre particules soient suffisamment nombreuses de manière qu'elles dominent les processus radiatifs quant à l'échange d'énergie du système. L'état d'équilibre dans lequel seule la loi de *Planck* n'est pas vérifiée est nommé *Équilibre Thermodynamique Local* (ETL). L'équilibre radiatif est alors régi par la loi de *Kirchhoff* qui traduit l'équilibre entre les processus d'émission et les processus d'absorption au sein du milieu. Cette loi permet de relier l'émission monochromatique localement émise par le milieu à l'absorption monochromatique de ce même milieu. La loi de *Kirchhoff* est donnée par :

$$\frac{\epsilon_\lambda(T)}{\kappa'_\lambda} = B_\lambda(T) \quad (1.9)$$

où  $\epsilon_\lambda$  est le coefficient d'émission monochromatique exprimé en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  et  $\kappa'_\lambda$  est le coefficient d'absorption monochromatique corrigé de l'émission induite exprimé en  $\text{m}^{-1}$ .

Dans cet état d'équilibre, de faibles gradients de densité de particules et de température peuvent exister sauf que les paramètres du plasma doivent être spécifiés *localement*. Les arcs électriques et les décharges à couplage inductif à la pression atmosphérique constituent deux classes de plasmas qui se rapprochent le plus de l'ETL. Les autres types de décharges, telles les décharges micro-ondes, s'en éloignent à des degrés différents.

### 1.2.3 Équilibre thermodynamique local partiel

Dans les décharges électriques et sous l'effet d'un champ électrique extérieur, l'énergie cinétique des électrons, légers et mobiles, est souvent supérieure à celle des autres particules du gaz. De plus, la présence de gradients de densité et de température dans le cas des décharges générées à la pression atmosphérique rend difficile l'existence de l'ETL. Néanmoins, il est possible, dans certaines conditions, de définir un état d'*Équilibre Thermodynamique Local Partiel* (ETLP) dans lequel la distribution en densité des états excités dévie de celle de *Boltzmann* mais où l'équilibre de *Maxwell* est atteint entre chaque groupe de particules. Le gaz atteindra un état stationnaire que l'on pourra caractériser par la densité électronique  $n_e$ , la température électronique  $T_e$  et la température du gaz  $T_g$  (ou la température des particules lourdes). Les deux températures ainsi introduites sont définies par rapport à la distribution de *Maxwell* des vitesses des deux groupes de particules. L'écart à la loi de *Boltzmann* provient de l'absence d'équilibre entre la population des niveaux atomiques proches du niveau fondamental régie par les processus radiatifs et celle des niveaux proches du continuum, contrôlée par les collisions électroniques.

L'équilibre thermodynamique complet n'est qu'une situation physique idéale, dont le concept est particulièrement utile pour décrire un gaz dans une décharge. En effet, l'état du gaz peut être complètement défini par la connaissance de la pression et de la température du milieu. Cependant, les notions d'équilibre local et d'équilibre local partiel semblent plus adéquates pour décrire les plasmas générés en laboratoire.

### 1.3 Plasmas hors-équilibre

Nous avons vu précédemment que lorsque les collisions élastiques ne sont pas suffisamment efficaces et fréquentes pour répartir l'énergie entre les différentes espèces du milieu, on parlera de milieu *hors-équilibre*. Ce déséquilibre peut être induit par l'existence de forces extérieures, par la dépendance des propriétés physiques du milieu des conditions expérimentales ou par la prépondérance des collisions inélastiques dans le milieu. En effet, les phénomènes radiatifs, assimilés à des collisions inélastiques, tendent à écarter le milieu de l'équilibre de *Maxwell*. De plus, les phénomènes radiatifs entraînent un dépeuplement des niveaux atomiques et moléculaires, qui peut ne plus être contrebalancé par collisions élastiques, induisant par conséquent un écart à la loi de distribution de *Boltzmann*.

Dans le cas des milieux caractérisés par une énergie cinétique (ou température) moyenne des particules lourdes différente de celle des électrons, l'équilibre de peuplement des niveaux atomiques et moléculaires dépend du processus collisionnel mis en jeu (électron-électron, électron-lourd, lourd-lourd) dont l'efficacité dépend de l'écart d'énergie cinétique entre les deux particules. Ainsi, le peuplement des niveaux atomiques et électroniques, vibrationnels et rotationnels peut être décrit, en première approximation, par une loi de distribution de *Boltzmann* avec les températures caractéristiques  $T_{ex}$ ,  $T_e$ ,  $T_{vib}$  et  $T_{rot}$  respectivement. Ces températures seront représentatives des processus collisionnels majoritaires impliqués dans le peuplement de ces niveaux.

### 1.4 Méthodes de diagnostic des températures et de la densité électronique

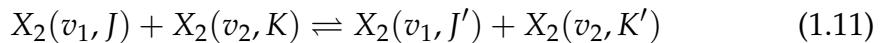
La température du gaz est souvent déterminée à partir des spectres rovibrationnels des différentes espèces thermométriques telles  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{CN}$  et  $\text{OH}$ , présentes dans le gaz de décharge à l'état de traces. Il est généralement admis que la température de rotation est celle qui se rapproche davantage de la température du gaz en raison du fort couplage qui existe, à haute pression, entre les degrés de liberté de translation et de rotation. Pour assurer l'égalité  $T_g = T_{rot}$ , il faut que les conditions physiques suivantes soient satisfaites :

(1) le nombre d'interactions collisionnelles entre la molécule et les particules neutres doit être suffisamment élevé pour assurer un échange rapide et efficace entre l'énergie cinétique des atomes et l'énergie rotationnelle de la molécule thermométrique. D'un point de vue cinétique, cet équilibre se traduit par l'équation :



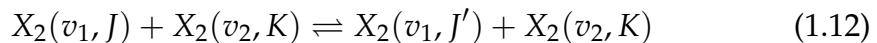
où  $A$  représente l'atome neutre et  $X_2(J)$  la molécule dans l'état rotationnel  $J$ .

(2) une redistribution efficace de l'énergie entre les états rotationnels de la molécule afin de réaliser l'équilibre de *Boltzmann*. Ce transfert mutuel entre niveaux rotationnels peut être représenté par l'équation cinétique suivante :



où  $J$  et  $K$  sont les nombres quantiques de rotation et  $v_1$  et  $v_2$  sont les nombres quantiques de vibration de la molécule  $X_2$ .

(3) une conversion rapide par collisions de l'énergie de translation de la molécule elle-même en son énergie de rotation et *vice-versa* :



Rappelons que les spectres moléculaires mesurés reflètent la distribution des intensités des états rotationnels excités par collisions électroniques et non pas la distribution à l'état fondamental de la molécule. Cependant, les excitations électroniques n'induisent pas ou très peu de changement du moment angulaire total de la molécule. Cela permet, en première approximation, de considérer que la distribution des intensités rotationnelles dans les états excités par électrons ne diffère pas de celle de l'état fondamental. Enfin, pour que la température  $T_{rot}$  soit représentative de la température du gaz (ou de translation)  $T_g$ , il est nécessaire que le temps caractéristique de transfert d'énergie translation-rotation soit inférieur à celui de la relaxation radiative des états rotationnels, condition qui *a priori* est remplie à la pression atmosphérique.

### 1.4.1 Spectroscopie optique d'émission

Le spectre du rayonnement émis par un plasma présente souvent plusieurs structures particulières, caractéristiques du type de transition mis en jeu. Il peut être séparé en trois parties aisément identifiables : un spectre de raies provenant des désexcitations atomiques par émission spontanée, un spectre *en bandes* résultant des transitions rovibroniques des molécules, et un spectre continu originaire des transitions libre-lié (la recombinaison radiative par exemple) et des transitions libre-libre (le rayonnement de freinage des électrons). Nous

allons détailler dans les sous-sections suivantes comment l'étude et l'analyse des composantes atomique et moléculaire d'un spectre d'émission permet de remonter aux températures associées aux différents modes d'énergie interne des espèces présentes dans le plasma et à sa densité électronique. Les aspects théoriques et techniques de la spectroscopie optique d'émission sont détaillés de manière claire et concise dans les travaux de Belmonte *et al.* [Bel+15].

### 1.4.2 Température d'excitation

L'émissivité intégrée  $\epsilon$  d'une raie est reliée à la densité de l'état haut de la transition  $n_u$  par la relation :

$$\epsilon = \frac{h\nu}{4\pi} n_u A_{ul} \quad (1.13)$$

où  $A_{ul}$  est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée et  $h\nu$  est l'énergie du photon émis lors de la transition.

La température d'excitation correspond à la température de distribution des niveaux atomiques excités. Si l'on suppose que ces états obéissent à la loi de Boltzmann, la densité  $n_u$  s'écrit sous la forme :

$$n_u = g_u \frac{n_0}{Q(T_{ex})} \exp\left(-\frac{E_u}{k_B T_{ex}}\right) \quad (1.14)$$

En remplaçant  $n_u$  dans l'équation 1.13 et en réécrivant cette équation sous sa forme logarithmique, on obtient la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{\epsilon \lambda_{ul}}{g_u A_{ul}}\right) = -\frac{E_u}{k_b T_{ex}} + \ln\left(\frac{hc}{4\pi} \frac{n_0}{Q(T_{ex})}\right) \quad (1.15)$$

On peut ainsi remarquer que le terme en  $\ln(\epsilon \lambda_{ul}/g_u A_{ul})$  est une fonction linéaire du terme en  $-E_u/k_b T_{ex}$ . Si la distribution de Boltzmann est respectée, les points issus des mesures expérimentales seront alignés selon une droite de pente proportionnelle à la température d'excitation. Par contre, si plusieurs droites sont nécessaires pour décrire la relation 1.15, on dit que le plasma se trouve en ETLP. Cette méthode est connue sous le nom du **diagramme de Boltzmann**. Elle permet de vérifier *a posteriori* les hypothèses utilisées pour relier la température au peuplement des niveaux d'énergie atomiques et de s'affranchir de l'étalonnage en intensité si les raies de l'espèce étudiée sont judicieusement choisies (des raies ayant des énergies d'excitation  $E_u$  très variées et des probabilités de transition  $A_{ul}$  élevées, couvrant une gamme spectrale étroite, ne subissant ni d'interférences ni d'absorption, ...).

### 1.4.3 Température de rotation

La désexcitation radiative des espèces moléculaires engendre des spectres de vibration-rotation. En supposant que le peuplement des niveaux de rotation suit une distribution de *Boltzmann* à la température caractéristique  $T_{rot}$ , l'intensité des raies rotationnelles, pour une bande vibrationnelle donnée, peut être reliée à  $T_{rot}$  par :

$$\begin{aligned}\epsilon_{J' J''} &= N_{J'}^{v'} h \nu_{J' J''} A_{J' J''}^{v' v''} \\ &= (2J' + 1) \frac{N_0}{Q_r(T_{rot})} \exp\left(-\frac{F_v(J')}{k_B T_{rot}}\right) h \nu_{J' J''} A_{J' J''}^{v' v''} \\ &= C S_{J' J''} \nu_{J' J''}^4 \exp\left(-\frac{F_v(J')}{k_B T_{rot}}\right)\end{aligned}\quad (1.16)$$

où  $C$  est une constante contenant la dégénérescence de l'état rotationnel émetteur, la densité de population dans l'état fondamental de la molécule étudiée et la fonction de partition rotationnelle.  $S_{J' J''}$  est le facteur de *Hönl-London* et représente la probabilité de transition purement rotationnelle entre les deux états  $J'$  et  $J''$ , et  $\nu_{J' J''}$  est la fréquence du photon émis lors de la transition entre ces deux états. Enfin,  $F_v(J')$  est l'énergie rotationnelle du rotateur vibrant donnée par :

$$F_v(J') = B_{v'} J'(J' + 1) - D_{v'} (J')^2 (J' + 1)^2 \quad (1.17)$$

avec  $B_{v'}$  et  $D_{v'}$  les constantes respectives de rotation et de distortion relatives à l'état rotationnel émetteur dans un état vibrationnel donné. Ces constantes seront détaillées dans le chapitre suivant.

La méthode du diagramme de *Boltzmann* présentée dans la section précédente peut également être utilisée pour déterminer la température de rotation des molécules. En effet, en suivant la même démarche et en récrivant l'équation 1.17 sous sa forme logarithmique, on obtient l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{\epsilon_{J' J''}}{S_{J' J''} \nu_{J' J''}}\right) = -\frac{hc F_v(J')}{k_B T_{rot}} + cte. \quad (1.18)$$

La température de rotation  $T_{rot}$  est alors extraite de la pente de la droite de  $\ln(\epsilon_{J' J''}/S_{J' J''} \nu_{J' J''})$  en fonction de  $F_v(J')$ . En fait, l'équation 1.18 peut prendre des formes différentes selon les auteurs et la nature de la transition étudiée. Dans cette étude, nous avons appliqué cette méthode pour déterminer la température rotationnelle de l'ion moléculaire  $N_2^+$ . Nous avons utilisé la branche P de la bande (0, 0) de son système Premier Négatif ( $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ ) dont la tête de bande est localisée à 391.4 nm. Herzberg [Her50] donne une autre expression de la forme :

$$\ln\left(\frac{\epsilon_{J' J''}}{J' + J'' + 1}\right) = -\frac{hc B_{v'} J'(J' + 1)}{k_B T_{rot}} + cte. \quad (1.19)$$

Dans cette expression le produit  $S_{J' J''} \nu_{J' J''}$  a été remplacé par  $J' + J'' + 1$ , la dégénérescence moyenne des deux états impliqués dans la transition. Ceci permet de prendre en compte la dépendance de la probabilité de transition rotationnelle des nombres quantiques  $J'$  et  $J''$ . Du fait de la petite séparation entre états rotationnels, la fréquence des photons associés aux raies rotationnelles appartenant à la même bande vibrationnelle peut être considérée constante et est contenue dans la constante figurant dans l'équation 1.19. Enfin, Herzberg attire l'attention sur l'importance d'utiliser l'énergie rotationnelle  $F_v(J')$  dans l'équation 1.19 à la place de  $B_v J'(J' + 1)$  quand des états rotationnels plus élevés sont considérés et pour lesquels la correction en  $D_v (J')^2 (J' + 1)^2$  devient importante.

#### 1.4.4 Température du gaz

Nous avons vu dans les deux sections précédentes que la méthode du diagramme de Boltzmann permettait d'estimer la température d'excitation  $T_{ex}$  des niveaux atomiques et la température de rotation des molécules  $T_{rot}$ . Cette méthode est basée sur l'intensité des raies atomiques et des raies rotationnelles moléculaires. Un autre moyen de remonter aux grandeurs caractéristiques d'un plasma sont les méthodes utilisant les profils spectraux des raies. En effet, les raies émises ne sont pas infiniment fines. Elles présentent un certain profil spectral qui dépend des mécanismes d'interaction entre les particules émettrices et les autres espèces du milieu, dites perturbatrices.

Dans ces travaux, pour tester la validité de l'hypothèse d'équilibre entre les modes d'énergie de rotation d'une part et de translation d'autre part, nous avons étudié l'élargissement *van der Waals* de l'argon atomique pour en extraire la température du gaz  $T_g$ . Cet élargissement est dû aux collisions des particules rayonnantes avec des perturbateurs neutres qui ne partagent pas une transition résonnante avec la particule émettrice. Walkup *et al.* [WSP84] et Hindmarsh *et al.* [HF72] ont obtenu, à l'aide de la théorie des impacts, un profil de raie lorentzien caractérisé par une largeur à mi-hauteur  $\delta_{vdW}$  donnée par :

$$\delta_{vdW} = 8.16 \left( \frac{C_6}{h} \right)^{2/5} \bar{v}^{3/5} n_{per} \frac{\lambda^2}{2\pi c} \quad (1.20)$$

avec  $n_{per}$  la densité des perturbateurs neutres,  $C_6$  est un paramètre caractéristique de la transition et  $\bar{v}$  la vitesse relative moyenne des deux particules, reliée à la température de translation du gaz  $T_g$  par la relation suivante :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi \mu_{em-per}}} = \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi} \frac{m_{em} + m_{per}}{m_{em} m_{per}}} \quad (1.21)$$

où  $\mu_{em-per}$  est la masse réduite des deux particules.

Nous décrirons en détails la démarche suivie pour estimer la température  $T_g$  à partir de cette méthode et de l'expression 1.20 dans le troisième chapitre de ce mémoire.

### 1.4.5 Température de vibration

La méthode du diagramme de *Boltzmann* peut, encore une fois, être utilisée pour calculer la température de vibration  $T_{vib}$ . En suivant la même démarche que celle utilisée pour le calcul de la température  $T_{rot}$ , à savoir en supposant que le peuplement des niveaux vibrationnels suit une distribution de *Boltzmann*, Herzberg [Her50] donne l'expression suivante :

$$\ln \sum_{v''} \frac{\epsilon_{v' v''}}{v^4} = -\frac{hc G(v')}{k_B T_{vib}} + cte. \quad (1.22)$$

où le terme en  $\epsilon_{v' v''}/v^4$  est appelé *force de bande* et  $G(v')$  est le terme spectral de l'état vibrationnel émetteur. En émission, cela revient à tracer le logarithme de la somme des forces de bandes de toutes les *progressions-v''*, c'est-à-dire toutes les bandes qui partagent le même niveau vibrationnel émetteur  $v'$  en fonction de l'énergie de vibration  $G(v')$  pour en déduire la température  $T_{vib}$  à partir de la pente de la droite passant par les points issus de mesures expérimentales. Bien que facile à mettre en oeuvre, nous n'avons pas pu appliquer cette méthode car notre montage optique ne permettait pas la détection d'un nombre satisfaisant de bandes issues des progressions vibrationnelles  $v''$  des systèmes moléculaires observés expérimentalement comme nous le verrons au dernier chapitre.

Ainsi, afin de calculer la température vibrationnelle  $T_{vib}$ , nous avons eu recours à la méthode de superposition. Cette dernière consiste à faire coïncider le spectre expérimental et le spectre reconstitué par simulation numérique, en faisant varier la température  $T_{vib}$  pour une température  $T_{rot}$  fixe et égale à sa valeur calculée en amont à l'aide du diagramme de *Boltzmann*. Le meilleur accord obtenu entre spectres expérimental et calculé permet alors d'avoir une estimation de la température vibrationnelle  $T_{vib}$ .

Nous présentons dans le chapitre suivant la simulation de spectres radiatifs que nous avons développée au cours de ces travaux qui a permis de reproduire la structure des bandes moléculaires telles qu'elles sont observées expérimentalement. Enfin, nous verrons au dernier chapitre comment appliquer la méthode de superposition de spectres pour le calcul de  $T_{vib}$  dans le cas de notre étude expérimentale de la caractérisation d'une torche plasma micro-ondes.

### 1.4.6 Densité électronique

Une des méthodes les plus communément utilisées par les spectroscopistes des plasmas pour le calcul de la densité électronique est l'étude de l'élargissement *Stark* des raies de la série de *Balmer* de l'hydrogène. Cet élargissement est dû aux interactions coulombiennes entre les électrons des couches périphériques de la particule émettrice d'une part et les particules chargées présentes dans le plasma d'autre part. Ces interactions créent un champ électrique induit qui perturbe les niveaux électroniques des émetteurs en levant la dégénérescence de ces niveaux. Du fait de leur mobilité, on peut considérer en première approximation que les électrons sont les responsables principaux de l'effet *Stark* et l'élargissement spectral qui en découle dépendra de la densité électronique et à des degrés moindres de la température électronique. Griem [Gri12], par exemple, donne l'expression suivante pour l'élargissement *Stark* électronique :

$$\delta_{\text{Stark}} [\text{\AA}] = \omega(T_e) \frac{n_e [\text{cm}^{-3}]}{10^{16}} \quad (1.23)$$

où  $\omega(T_e)$  est une fonction tabulée, qui dépend de la particule émettrice et de la transition, dont les valeurs sont données par l'auteur pour de nombreuses transitions atomiques.

## 1.5 Logiciels de simulation de spectres radiatifs

Dans cette dernière section nous allons présenter les logiciels LIFBASE, SPECAIR et SPARTAN que nous avons choisis et utilisés comme référence dans ces travaux pour comparer et valider nos spectres calculés. L'objectif de cette partie n'est pas de décrire d'une manière *exhaustive* ces logiciels mais de familiariser le lecteur avec leurs fonctionnalités principales. Pour de plus amples détails, nous invitons le lecteur à consulter la documentation de ces logiciels.

### 1.5.1 LIFBASE

LIFBASE est une base de données radiatives et un logiciel de simulation de spectres radiatifs développés par Luque et Crosley [LC99a] suite à leurs nombreux travaux sur les molécules OH, OD, CH et NO [LC96a], [LC96b], [LC98], [LC99b].

La base de données permet de calculer les coefficients d'Einstein d'émission spontanée, d'émission stimulée et d'absorption, les durées de vie radiative, les probabilités de transition, les facteurs de HönL-London et les fréquences associées aux transitions rovibroniques des molécules données dans le tableau 1.1.  $v_{\max}$  représente le nombre quantique limite vibrationnel de l'état émetteur.

TABLEAU 1.1 Molécules et systèmes traités dans le logiciel LIBFbase

Molécule	Transition	Système	$v_{max}$
OH	A-X	Violet	8
OD	A-X		3
NO	A-X	$\gamma$	5
	B-X	$\beta$	7
	C-X	$\delta$	1
	D-X	$\epsilon$	5
CH	A-X		3
	B-X		1
	C-X		2
CN	B-X	Violet	8
CF	A-X		3
	B-X		5
SiH	A-X		2
$N_2^+$	B-X	Premier Négatif	6

Le module radiatif de LIBFbase permet de calculer des spectres d'émission, d'absorption, de fluorescence induite par LASER (*LASER Induced Fluorescence*) et de mélange à quatre ondes dégénéré (*Degenerate Four Waves Mixing*).

Afin de reproduire l'allure des spectres expérimentaux et de permettre la caractérisation expérimentale, LIBFbase prend en compte les élargissements *Doppler*, naturel, collisionnel et instrumental. L'élargissement *Doppler* est décrit par un profil gaussien tandis que les élargissements naturel et collisionnel sont décrits chacun par un profil lorentzien. L'élargissement instrumental est décrit par un profil de *Gauss* s'il s'agit de la résolution d'un monochromateur ou par un profil de *Lorentz* s'il s'agit de la bande passante d'un LASER.

Le peuplement des niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels est supposé suivre une loi de distribution de *Boltzmann* aux température caractéristiques  $T_{vib}$  et  $T_{rot}$  et nous n'avons pas d'indications quant à la température électronique  $T_e$  et la température d'excitation électronique  $T_{ex}$ . Dans le cas d'un plasma thermique (ou *système thermalisé*), il y a égalité des températures  $T_{vib} = T_{rot}$ . En revanche, dans le cas des plasmas *non-thermiques*, deux cas se présentent :

- (a) si la population vibrationnelle est en déséquilibre avec la population rotationnelle, l'utilisateur doit spécifier la température rotationnelle et la population relative des niveaux vibrationnels ;
- (b) si la population rotationnelle est en déséquilibre avec la population vibrationnelle, l'utilisateur doit spécifier la température vibrationnelle et, soit

la population individuelle de chaque état rotationnel, soit la population relative des niveaux rotationnels *par état vibrationnel* selon les multiplets de structure fine.

Ceci implique la nécessité de disposer d'un modèle de calcul de composition, au préalable, pour pouvoir utiliser LIFBASE pour la simulation de spectres radiatifs des plasmas non-thermiques.

Enfin, l'interaction entre les potentiels moléculaires, et les perturbations qu'elle induit sur la structure rovibrationnelle des spectres, ne sont pas modélisées dans LIFBASE.

### 1.5.2 SPECAIR

SPECAIR est un logiciel de simulation de spectres d'émission et d'absorption développé par Laux [Lau02], [Lau+03] suite aux améliorations qu'il a apportées à NEQAIR [Par85] pendant ses travaux doctoraux [LK92], [Lau93]. Ce logiciel est dédié à l'étude du rayonnement d'un plasma d'air pour des applications de caractérisation expérimentale et de rentrées atmosphériques terrestres. SPECAIR nécessite une licence commerciale afin de pouvoir utiliser ses fonctionnalités d'analyses spectrales (identification de transitions, boucle en températures, superposition de spectres calculé et expérimental). La version *demo* est également limitée en gamme de températures ( $T \leq 3000$  K) et de systèmes moléculaires (7 sur les 20 systèmes pris en compte dans le logiciel) accessibles à l'utilisateur. Nous avons regroupé dans le tableau 1.2 les systèmes moléculaires et les raies atomiques modélisés dans SPECAIR.

Les élargissements spectraux pris en compte dans SPECAIR sont dus aux effets *Doppler* et *Stark*, aux collisions (via la pression), au principe d'incertitude de Heisenberg (élargissement naturel) et à l'instrumentation. La convolution des profils gaussiens (*Doppler* et instrumental) et lorentziens (*Stark*, pression et naturel) est effectuée via une routine numérique permettant de décrire les raies spectrales par un profil de Voigt correspondant aux profils observés expérimentalement.

Le peuplement des états électroniques, vibrationnels et rotationnels suit une loi de distribution de *Boltzmann* aux températures caractéristiques  $T_e$ ,  $T_{vib}$  et  $T_{rot}$ . La température de translation est également prise en compte dans le logiciel. Cette température est liée au mouvement d'ensemble du gaz et intervient dans le calcul des élargissements *Doppler* et collisionnel. Nous n'avons pas d'indications sur la température associée au peuplement des niveaux d'énergie des espèces atomiques C, N et O.

Finalement, les perturbations dues à l'interaction entre états (ou potentiels) moléculaires sont prises en compte dans SPECAIR.

TABLEAU 1.2 Molécules et systèmes traités dans le logiciel SPECAIR

Molécule	Système	Version <i>demo</i>
OH	Violet	✓
	Meinel	✗
C <sub>2</sub>	Swan	✗
	Violet	✓
CN	Rouge	✗
	Infrarouge, Quatrième Positif	✓
N <sub>2</sub>	Premier Positif, Second Positif	✗
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Meinel	✗
	Premier Négatif	✓
NH	A-X	✗
NO	Infrarouge, $\gamma$ , $\beta$	✓
	$\delta$ , $\epsilon$ , $\beta'$ , $\gamma'$	✗
O <sub>2</sub>	Schumann-Runge	✗
<b>Raies atomiques</b>	C, N, O	✓

### 1.5.3 SPARTAN

SPARTAN est une base de données radiatives et un code de simulation de spectres d'émission développé sous MATLAB par Lino da Silva [SLE13]. SPARTAN a été initialement conçu pour étudier le rayonnement émis par des plasmas dans des conditions de basse pression et de haute température rencontrées dans les problématiques de rentrées atmosphériques et de propulseurs à effet *Hall*.

Les phénomènes radiatifs pris en compte dans SPARTAN proviennent des transitions lié-lié, lié-libre et libre-libre atomiques et moléculaires. Nous avons référencé dans le tableau 1.3 l'ensemble de ces processus.

La base de données contient les constantes spectroscopiques, les constantes de couplage de structure fine et hyperfine, les probabilités de transition associées aux transitions atomiques et aux transitions rovibroniques moléculaires, les nombres quantiques de vibration et de rotation limites ( $v_{max}$  et  $J_{max}$ ), les énergies perturbées et les sections efficaces relatives aux processus radiatifs de type lié-libre. Cette base de données est complètement découpée des routines numériques du code, à savoir que les grandeurs physiques contenues dans cette base ne sont pas recalculées durant l'exécution du programme.

Les mécanismes d'élargissement spectral retenus dans SPARTAN sont les élargissements *Doppler* et instrumental décrits chacun par un profil gaussien, et collisionnel et *Stark* décrits par un profil lorentzien. Pour reproduire les profils de

TABLEAU 1.3 Molécules et systèmes traités dans le logiciel SPARTAN

Molécule	Système
$\text{CO}_2$	Infrarouge
$\text{H}_2$	Lyman, Werner
$\text{C}_2$	Swan, Philips, Mulliken, Deslandres-D'Azambuja, Fox-Herzberg, Ballik-Ramsay
CN	Violet, Rouge
CO	Infrarouge, Quatrième Positif, Angstrom, Troisième Positif, Triplet, Asundi
$\text{CO}^+$	B-A, B-X, Comet Tail
$\text{N}_2$	Premier Positif, Second Positif
$\text{N}_2^+$	Premier Négatif
NO	$\gamma, \beta, \delta, \epsilon, \beta', \gamma'$
$\text{O}_2$	Schumann-Runge, Schumann-Runge Continuum
<b>Raies atomiques</b>	
H, C, $\text{C}^+$ , N, $\text{N}^+$ , O, $\text{O}^+$ , Ar, $\text{Ar}^+$ , Hg, Xe, $\text{Xe}^+$	
<b>Photo-ionisation</b>	
H, C, $\text{C}^+$ , N, $\text{N}^+$ , O, $\text{O}^+$ , Ar, $\text{Ar}^+$ $\text{CO}_2$ , $\text{C}_2$ , $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , CO, CN, NO	
<b>Photo-détachement</b>	
<b>Bremsstrahlung</b>	
C $^-$ , N $^-$ , O $^-$	
N, O, $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$	

raies observées expérimentalement, SPARTAN contient une routine numérique qui permet d'effectuer la convolution des deux profils gaussien et lorentzien en un profil de Voigt.

Le peuplement des niveaux atomiques et des niveaux moléculaires électroniques, vibrationnels, et rotationnels est dicté par la loi de distribution de *Boltzmann* aux températures caractéristiques  $T_{ex}$ ,  $T_{vib}$  et  $T_{rot}$ .

Enfin, les perturbations dues à l'interaction entre états moléculaires sont modélisées dans SPARTAN.

### 1.5.4 massiveOES

*massiveOES* est un logiciel entièrement dévoué à la caractérisation expérimentale, développé sous Python par Voráč *et al.* [Vor+17a], [Vor+17b]. Ce logiciel est disponible en libre accès sur le site Web *Bitbucket*. Il permet grâce à la méthode de superposition (ou *fit* en anglais) de spectres théoriques et expérimentaux de remonter aux températures de rotation  $T_{rot}$  et de vibration  $T_{vib}$ . La procédure de *fit* est basée sur une méthode de moindres carrées non-linéaires qui revient à minimiser, pour chaque longueur d'onde et en fonction de  $T_{rot}$  et/ou  $T_{vib}$ , la différence entre le spectre expérimental et le spectre théorique pour un système moléculaire donné.

La base de données radiatives de *massiveOES* a été compilée à partir de bases de données déjà existantes dans la littérature. Les systèmes moléculaires traités dans *massiveOES*, les sources des données associées et les principales références sont récapitulés dans le tableau 1.4.

TABLEAU 1.4 Systèmes traités dans le logiciel *massiveOES*

Molécule	Transition	Système	Base de données	Réfs.
$\text{N}_2^+$	B-X	Premier Négatif	LIFBASE	[LC99a]
OH	A-X	Violet	LIFBASE	[LC99a]
$\text{N}_2$	C-B	Second Positif	→	[LK92], [FS98], [Nas+04]
NH	A-X		PGOPHER	[Len73], [SPS94], [RB10], [Wes17]
NO	B-X	$\beta$	LIFBASE	[LC99a]

Dans *massiveOES*, l'élargissement spectral est supposé être dominé par l'instrumentation. Le profil spectral de la fonction d'appareil peut être décrit par

un profil de Gauss, de Lorentz, ou de Voigt. La connaissance en amont de la *demi-largeur* à mi-hauteur de l’élargissement dû à l’instrumentation est exigée afin de garantir la convergence du calcul. Nous détaillerons la démarche à suivre pour une bonne utilisation de ce logiciel dans le troisième chapitre de ce mémoire.

Enfin, le peuplement des niveaux vibrationnels et rotationnels est dicté par la loi de distribution de *Boltzmann* aux températures  $T_{vib}$  et  $T_{rot}$ . *massiveOES* contient un module permettant de vérifier cette hypothèse *a posteriori*.

### 1.5.5 Autres codes et logiciels

Les logiciels et codes que nous venons de décrire sont parmi les plus cités et les plus utilisés dans la communauté et nous les avons choisis comme référence dans le cadre de ces travaux. D’autres codes et logiciels ont été cités dans l’introduction de ce mémoire mais n’ont pas été retenus car (1) certains d’entre eux ont été développés en interne dans le cadre de travaux doctoraux et n’ont pas été rendu publics et (2) d’autres ont été développés ou repris par des organismes de recherche comme le Centre National d’Études Spatiales (CNES) ou encore l’*European Space Agency* (ESA). À notre connaissance, c’est le cas des codes SESAM [LD04], MONSTER [Sur03] et PARADE [Smi03]. Enfin, le tout récent code RADIS de Pannier et Laux [PL19] est apparu dans une phase avancée de ce travail et n’a pas pu être utilisé comme base de comparaison.

En conclusion de cette partie, nous avons résumé dans le tableau 1.5 les différentes hypothèses de calcul et données recueillies sur les trois logiciels que nous venons de décrire. Nous reviendrons sur leurs différences dans le deuxième chapitre de ce mémoire lors des comparaisons de nos spectres calculés avec ceux issus de ces logiciels.

TABLEAU 1.5 Récapitulatif des principales différences entre les logiciels LIFBASE, SPECAIR et SPARTAN

Logiciel	Accès libre	Code source	Perturbations	Réfs. $A_{v' v''}$	Réfs. $\mathcal{S}(J', J'')$	$v_{max}, J_{max}$
LIFBASE	✓	✗	✗	[Sch78]	[Kov69], [Ear35]	cf. Tableau 1.1
SPECAIR	✗	✗	✓	[LK92]	[Whi73]	Non spécifiés
SPARTAN	✓	✓	✓	[LK92]	[Kov69], [Sch64] [AWL69], [Tat66]	cf. Base de données

Pour rappel,  $A_{v'v''}$  représente la probabilité de transition électro-vibrationnelle, et  $\mathcal{S}(J', J'')$  est le facteur de Hönl-London qui représente la probabilité de transition *purement* rotationnelle. Ces deux grandeurs seront définies plus en détails dans le chapitre suivant.

Notons finalement que les constantes spectroscopiques peuvent également induire des différences au niveau des positions des têtes de bandes vibrationnelles et des raies rotationnelles. Le lecteur est invité à consulter la documentation des logiciels pour connaître la liste exhaustive des références bibliographiques relatives aux constantes spectroscopiques utilisées dans chaque logiciel.

# Chapitre 2

## Calcul des bandes moléculaires diatomiques

Bohr fut le premier à postuler qu'une molécule ne peut exister que dans des états d'énergies bien définies appelés états stationnaires [Boh13]. La molécule ne peut ni absorber ni émettre du rayonnement tant qu'elle est dans l'un de ces états. L'émission ou l'absorption du rayonnement n'est possible que lorsque la molécule subit une transition entre deux de ses états stationnaires. Nous allons donc dans un premier temps calculer les états stationnaires d'une molécule diatomique en partant de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour l'ensemble du système noyaux-électrons composant la molécule.

### 2.1 États stationnaires et énergies propres d'une molécule diatomique

#### 2.1.1 Hamiltonien du système

Le mouvement d'une molécule diatomique peut être décrit par l'hamiltonien général – somme des énergies cinétiques et potentielles – qui se met sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \left( -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_B^2 + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \\ & + \sum_{i=1}^{N_e} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z_A}{r_{i,A}} + \frac{Z_B}{r_{i,B}} \right) \right) \\ & + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.1)$$

avec  $m_A$  et  $m_B$  les masses respectives des deux noyaux A et B, de numéros atomiques respectifs  $Z_A$  et  $Z_B$ , et  $m_e$  la masse des électrons repérés dans l'espace par le vecteur position  $r_i$ . Les distances entre l'électron i et les noyaux A et B sont notées respectivement  $r_{i,A}$  et  $r_{i,B}$ . La distance entre les électrons i et j est notée  $r_{ij}$ .  $R = \|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B\|$  est la distance entre les deux noyaux ou distance internucléaire.  $\mathbf{R}_A$  et  $\mathbf{R}_B$  sont respectivement les vecteurs positions des noyaux A et B. Le nombre total d'électrons est désigné par  $N_e$  et bien évidemment pour une molécule neutre nous avons  $N_e = Z_A + Z_B$ .

Les états stationnaires de la molécule, solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, seront caractérisés par la fonction d'onde rovibronique  $\Psi(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$  qui, dans le cas général, dépend des coordonnées nucléaires et des coordonnées électroniques.

### 2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Comme la masse des protons est très grande devant celle des électrons, nous allons nous placer dans une approximation fondamentale en physique moléculaire, appelée l'approximation de Born-Oppenheimer (ou approximation adiabatique), qui consiste à traiter les électrons pour une configuration figée des noyaux. En effet, du fait de la grande différence de masse entre ces deux particules, la dynamique nucléaire est beaucoup plus lente que la dynamique électronique. Nous allons donc tout d'abord résoudre le problème électronique, c'est-à-dire déterminer la fonction d'onde électronique pour une configuration fixe des noyaux. En notant  $\hat{T}_N$  l'opérateur énergie cinétique des deux noyaux, l'hamiltonien (2.1) peut se scinder en deux termes :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{T}_N \quad (2.2)$$

avec

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_B^2 \quad (2.3)$$

et

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^{N_e} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z_A}{r_{i,A}} + \frac{Z_B}{r_{i,B}} \right) \right] + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (2.4)$$

l'hamiltonien électronique. En utilisant la masse réduite du système formé par les deux noyaux, nous pouvons transformer  $\hat{T}_N$  en :

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 \quad (2.5)$$

avec la masse réduite donnée par :

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (2.6)$$

### 2.1.2.1 Résolution du problème électronique

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous allons pouvoir écrire les fonctions d'onde rovibroniques  $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$  comme un produit d'une fonction d'onde électronique  $\Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; R)$ , et d'une fonction d'onde rovibrationnelle  $\Psi_N(\mathbf{R})$  dépendant des coordonnées nucléaires :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; R) \times \Psi_N(\mathbf{R}) \quad (2.7)$$

Comme les noyaux sont figés, nous allons tout d'abord résoudre l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien électronique  $H^{(0)}$ . La fonction d'onde électronique satisfait donc à l'équation :

$$\hat{H}^{(0)} \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; R) = E_e(R) \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; R) \quad (2.8)$$

Il est important de noter que la fonction d'onde électronique dépendra de la distance internucléaire via les distances  $r_{i,A}$  et  $r_{i,B}$ . Nous parlerons de dépendance paramétrique par rapport à la distance internucléaire.

La fonction  $E_e(R)$  présente dans l'équation (2.8) est, en physique moléculaire, une fonction énergie potentielle qui présente les états électroniques d'une molécule. Cette fonction admet un minimum lorsque les attractions coulombiennes entre les électrons de l'atome A et le noyau de l'atome B (et vice-versa) sont prédominantes vis-à-vis la répulsion nucléaire entre les deux noyaux et celle des électrons entre eux. L'état électronique est alors un état associatif (ou lié). Par contre, si la répulsion nucléaire est prépondérante devant les attractions coulombiennes, la fonction énergie potentielle  $E_e(R)$  n'admet plus de minimum et les états électroniques sont dissociatifs.

### 2.1.2.2 Résolution du problème nucléaire

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la séparation des mouvements électronique et nucléaire permettait dans un premier temps de calculer les états électronique d'une molécule dictés par la fonction énergie potentielle  $E_e(R)$ . Nous allons maintenant résoudre l'hamiltonien nucléaire en vue de calculer les niveaux d'énergie de la molécule. Les mouvements de vibration et de rotation nucléaires sont décrits à partir des résultats obtenus dans le cas précédent, ce qui revient à résoudre l'hamiltonien nucléaire sur la base des fonctions d'ondes électroniques. Ainsi, nous avons à résoudre :

$$(\hat{H}^{(0)} + \hat{T}_N) \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; R) \Psi_N(\mathbf{R}) = E \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; R) \Psi_N(\mathbf{R}) \quad (2.9)$$

ce qui revient après intégration sur les coordonnées électroniques, à la relation suivante :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_e(R) \right] \Psi_N(\mathbf{R}) = E \Psi_N(\mathbf{R}) \quad (2.10)$$

où  $E$  est l'énergie propre totale de la molécule car la fonction  $E_e(R)$  qui représente l'énergie électronique a été additionnée à l'hamiltonien nucléaire.

Notons que l'équation (2.10) a été obtenue en négligeant le terme en  $\langle \Psi_e | -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 | \Psi_e \rangle$  qui prend en compte les variations de la fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  en fonction de la distance internucléaire et est responsable des transitions non-adiabatiques.

En explicitant l'opérateur énergie cinétique nucléaire en coordonnées sphériques ( $R, \theta, \phi$ ), nous obtenons :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\hat{\mathbf{J}}^2}{\hbar^2 R^2} \right] + E_e(R) \right] \Psi_N(\mathbf{R}) = E \Psi_N(\mathbf{R}) \quad (2.11)$$

avec  $\hat{\mathbf{J}}$  l'opérateur vectoriel de moment cinétique prenant en compte la rotation des noyaux.

La fonction d'onde nucléaire  $\Psi_N$  va donc pouvoir se mettre sous la forme d'un produit d'une fonction radiale  $\Psi^{vib}(R)$  (*vib* pour vibration) et d'une fonction angulaire  $\Psi^{rot}(\theta, \phi)$  (*rot* pour rotation). Les angles  $\theta$  et  $\phi$  caractérisent l'orientation de la molécule par rapport à un système d'axes liés au laboratoire.

Nous avons ainsi :

$$\Psi_N(\mathbf{R}) = \frac{\Psi^{vib}(R)}{R} \Psi^{rot}(\theta, \phi) \quad (2.12)$$

Seul l'opérateur  $\hat{\mathbf{J}}^2$  agit sur la partie angulaire. La fonction d'onde  $\Psi^{rot}(\theta, \phi)$  doit être état propre de cet opérateur et est donc simplement égale à l'harmonique sphérique  $\mathcal{Y}_{JM}(\theta, \phi)$  [Her50].

Pour la partie radiale, nous en déduisons l'équation différentielle qu'elle satisfait, à savoir :

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{d\Psi^{(vib)}(R)}{dR} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E - E_e(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \Psi^{(vib)}(R) = 0 \quad (2.13)$$

Cette équation gouverne le mouvement radial de la molécule, c'est-à-dire sa vibration. Dans le cas général, l'équation (2.13) n'admet pas de solutions analytiques. Nous allons voir dans le paragraphe suivant comment procéder pour définir les niveaux d'énergie d'une molécule diatomique. Il reste à noter que les fonctions d'ondes vibrationnelles seront affectées par la rotation via le terme centrifuge quadratique en  $J$ . Elle dépendront également de l'état électronique à travers la fonction  $E_e(R)$ .

### 2.1.3 Niveaux d'énergie d'un molécule diatomique

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, l'approximation de Born-Oppenheimer nous permet d'écrire la fonction d'onde totale comme le produit de trois fonctions d'onde (cf. équations (2.9) et (2.12)). Par conséquent, l'énergie totale d'un niveau moléculaire peut, de la même manière, être découpée en trois termes telle que :

$$E_{e,v,J} = E_e + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.14)$$

Afin d'expliciter les termes vibrationnel et rotationnel de l'équation (2.14), deux modèles empruntés à la physique classique sont souvent employés, à savoir l'*oscillateur harmonique* et le *rotateur rigide*. Ces modèles, bien qu'ils permettent une résolution analytique de l'équation de Schrödinger nucléaire (2.13), des différences sont généralement observées lorsque les deux noyaux s'éloignent sensiblement l'un de l'autre et lorsque la molécule s'étire le long de son axe sous l'effet de sa rotation. En effet, dans le modèle de l'oscillateur harmonique, l'énergie potentielle croît indéfiniment avec l'augmentation de la distance interatomique de la position d'équilibre. Or, dans la réalité, quand les atomes sont à une distance importante l'un de l'autre, la force de rappel devient nulle et par conséquent l'énergie potentielle constante. En effet, le modèle de l'oscillateur harmonique ne prend pas en compte la dissociation de la molécule par vibration. De plus, la vibration de la molécule le long de son axe et la force centrifuge affectent la distance entre les deux atomes, donc le moment d'inertie de la molécule. Il est alors clair que le modèle du rotateur rigide n'est pas bien adapté à la description du mouvement radial de la molécule. En négligeant la structure fine de la molécule, des corrections apportées à ces deux modèles via l'*oscillateur anharmonique* et la *distorsion centrifuge* permettent en première approche de calculer les niveaux d'énergie moléculaires sous la forme d'un développement polynomial. Ainsi, en remplaçant l'énergie électronique, vibrationnelle, et rotationnelle de l'équation (2.14) par leurs termes spectraux correspondants nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} T_{e,v,J} &= T_e + G(v) + F_v(J) \\ &= T_e + \underbrace{\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3}_{G(v)} + \dots \\ &\quad + \underbrace{B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 + H_v(J(J+1))^3}_{F_v(J)} + \dots \end{aligned} \quad (2.15)$$

En posant  $T_{e,v,J} = T_e + T_{v,J}$ , l'expression 2.15 peut être présentée sous forme plus compacte en utilisant le formalisme matriciel de Dunham [Dun32] comme suit :

$$T_{v,J} = \sum_{i,j} Y_{ij} (v + 1/2)^i [F_v(J)]^j \quad (2.16)$$

où  $Y_{ij}$  sont les coefficients de Dunham.

L'équivalence entre les constantes spectroscopiques et les coefficients de Dunham sont données par les expressions suivantes [Dun32], [Her50] :

$$G(v) = \sum_{i=1,\dots} Y_{i0} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (2.17a)$$

$$- \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

$$B_v = \sum_{i=0,\dots} Y_{i1} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (2.17b)$$

$$+ \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots$$

$$D_v = - \sum_{i=0,\dots} Y_{i2} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (2.17c)$$

$$H_v = \sum_{i=0,\dots} Y_{i3} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i \quad (2.17d)$$

...

Selon les auteurs, la constante  $Y_{00}$  n'est pas systématiquement donnée dans les tables de constantes spectroscopiques. Elle peut être calculée à l'aide de la relation suivante [Cha01] :

$$Y_{00} = \frac{B_e}{4} + \frac{\alpha_e \omega_e}{12 B_e} + \frac{(\alpha_e \omega_e)^2}{144 B_e^3} - \frac{\omega_e x_e}{4}. \quad (2.18)$$

## 2.2 Moments cinétiques d'une molécule diatomique

### 2.2.1 Moment cinétique électronique orbital total $L$

Les moments cinétiques orbitaux des électrons individuels  $l_1, l_2, \dots, l_i$  d'une molécule diatomique sont fortement couplés entre eux. La somme vectorielle de

ces moments orbitaux forme le moment cinétique électronique orbital total  $L$  tel que :

$$L = \sum_i l_i \quad (2.19)$$

Du fait de la symétrie moléculaire,  $L$  est en précession autour de l'axe internucléaire et seule sa composante suivante l'axe, notée  $M_L$ , est une constante du mouvement qui peut prendre  $(2L+1)$  valeurs

$$M_L = -L, -L + 1, \dots, L - 1, L \quad (2.20)$$

Dans le champ électrostatique de la molécule, l'inversion de la direction du mouvement des électrons ne change pas l'énergie du système, mais change  $M_L$  en  $-M_L$ . Ainsi, les états qui ne diffèrent que par le signe de  $M_L$  auront la même énergie et seront dégénérés. Par conséquent, les états caractérisés par différentes valeurs de  $|M_L|$  auront des énergies différentes.

Les états électroniques moléculaires seront alors classifiés suivant la valeur de  $|M_L|$  et nous poserons

$$\Lambda = |M_L| \quad (2.21)$$

Le vecteur moment angulaire  $\Lambda$  représente la composante du moment cinétique électronique orbital total suivant l'axe interatomique et le nombre quantique associé  $\Lambda$  prend  $L+1$  valeurs

$$\Lambda = 0, 1, \dots, L \quad (2.22)$$

Notons enfin que les états caractérisés par  $\Lambda = 0$  ne seront pas dégénérés et ceux caractérisés par  $\Lambda \neq 0$  seront deux fois dégénérés car  $M_L$  peut dans ce cas avoir deux valeurs  $-\Lambda$  et  $+\Lambda$ .

## 2.2.2 Moment cinétique électronique de spin total $S$

Les spins des électrons individuels forme une résultante, notée  $S$ , tel que

$$S = \sum_i s_i \quad (2.23)$$

Le nombre quantique  $S$  associé au vecteur  $S$  sera un entier (demi-entier) selon si le nombre total des électrons dans la molécule est pair (impair).

### - États $\Pi$ et $\Delta$ : cas où $\Lambda \neq 0$

Le mouvement orbital des électrons crée un champ magnétique interne dans la direction de l'axe internucléaire. Ce champ magnétique induit une précession de  $S$  autour de l'axe interatomique avec une composante

constante  $M_S$  qui est notée  $\Sigma$  pour les molécules et qui prend les valeurs suivantes :

$$\Sigma = -S, -S+1, \dots, S-1, S \quad (2.24)$$

- États  $\Sigma$  : cas où  $\Lambda = 0$

Dans ce cas, le spin résultant  $S$  n'est pas affecté par un champ électrique et est donc fixé dans l'espace du moment où la molécule ne tourne pas et en absence d'un champ magnétique extérieur.

### 2.2.3 Moment cinétique orbital nucléaire $R$

Le moment cinétique orbital nucléaire sera noté  $R$  et représente essentiellement la rotation des noyaux. Ce moment est orthogonal à l'axe internucléaire et ne nécessitera donc pas l'introduction d'un nombre quantique supplémentaire. Son amplitude sera déterminée par  $\Lambda$  et  $J$  comme nous le verrons plus loin.

### 2.2.4 Moment cinétique électronique total $\Omega$

Le moment cinétique électronique total le long de l'axe internucléaire, noté  $\Omega$ , est la résultante de  $\Lambda$  et  $\Sigma$ . Le nombre quantique  $\Omega$  associé à ce moment est :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (2.25)$$

L'interaction de  $S$  avec le champ magnétique produit par la précession de  $\Lambda$  résulte en des valeurs de  $\Lambda + \Sigma$  très différentes correspondant alors à des valeurs d'énergies différentes des états moléculaires sous-jacents. De fait, un terme électronique avec  $\Lambda \neq 0$  sera dégénéré en deux états ( $-\Lambda$  et  $+\Lambda$ ), chacun de ses états sera dégénéré en un multiplet de  $2S+1$  niveaux. Par contre, si  $\Lambda = 0$ , il n'y a pas de champ magnétique dans la direction de l'axe internucléaire ( $\Sigma$  n'est pas défini) et par conséquent une levée de dégénérescence n'a pas lieu. Les états  $\Sigma$  sont des états singulets tant que la molécule ne tourne pas.

### 2.2.5 Moment cinétique total $J$

Le moment cinétique total de la molécule sera désigné par  $J$  et représente la somme de tous les moments cinétiques de la molécule

$$J = R + L + S \quad (2.26)$$

Le nombre quantique associé  $J$  est appelé nombre quantique de rotation.

## 2.3 Couplage de moments cinétiques

Après avoir défini les différents moments cinétiques qui peuvent exister au sein d'une molécule, nous allons maintenant discuter les modes de couplages qui peuvent avoir lieu entre ces moments. Ces modes de couplage sont communément connus sous le nom de couplages de Hund. L'intensité de ces couplages dépendra de l'intensité relative de l'interaction électrostatique  $E_e$ , de l'interaction spin-orbite  $E_{SO}$  et de l'interaction spin-rotation  $E_{SR}$ . Hund a distingué cinq cas correspondant aux cas limites suivants :

- (a) :  $E_e \gg E_{SO} \gg E_{SR}$
- (b) :  $E_e \gg E_{SR} \gg E_{SO}$
- (c) :  $E_{SO} \gg E_e \gg E_{SR}$
- (d) :  $E_{SR} \gg E_e \gg E_{SO}$
- (e) :  $E_{SO} \gg E_{SR} \gg E_e$

Dans le cadre de notre étude, seuls les cas de couplages (a) et (b) sont usuellement rencontrés.

### 2.3.1 Couplage de Hund (a)

Dans ce cas de couplage, l'interaction entre la rotation des noyaux et le mouvement électronique est fortement couplé à l'axe internucléaire. Le moment cinétique électronique total reste défini par le nombre quantique  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$  pour la molécule en rotation. La composante du moment de spin total suivant l'axe internucléaire  $\Sigma$  peut prendre les valeurs  $\Sigma = -S, -S+1, \dots, S-1, S$ . Le moment cinétique total  $J$  est la résultante du moment cinétique électronique total et le moment cinétique orbital nucléaire tel que  $J = \Omega + R$ . Le nombre quantique de rotation  $J$  prend les valeurs  $J = \Omega, \Omega+1, \Omega+2, \dots$ . Par conséquent, les niveaux avec  $J < \Omega$  ne peuvent pas exister.

### 2.3.2 Couplage de Hund (b)

Lorsque le moment de spin électronique total  $S$  est totalement découpé de l'axe internucléaire, il s'agit d'un cas de couplage de Hund (b). De fait, le moment cinétique électronique total  $\Omega$  n'est plus défini. Le moment cinétique  $\Lambda$  forme avec  $R$  une résultante, le moment cinétique orbital total (excepté du spin), qui sera notée  $N$  et à laquelle nous faisons correspondre un nombre quantique  $N$  :

$$N = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (2.27)$$

Ensuite, les moments cinétiques  $\mathbf{N}$  et  $\mathbf{S}$  s'additionnent vectoriellement pour donner le moment cinétique total  $\mathbf{J}$  tel que :

$$J = |N - S|, \dots, (N + S - 1), (N + S) \quad (2.28)$$

Le cas de couplage Hund (b) est caractéristique des états  $\Sigma$  pour lesquels le couplage entre le moment de spin  $\mathbf{S}$  et le champ électrique induit par les noyaux est très faible. Par conséquent, le vecteur  $\Omega$  n'est plus défini comme c'est le cas lorsque  $\Lambda = 0$  et  $S \neq 0$  et  $\mathbf{S}$  n'est pas du tout couplé à l'axe internucléaire. Ce phénomène peut également être rencontré pour les molécules légères même si  $\Lambda \neq 0$ .

### 2.3.3 Couplages intermédiaires

Les cas de couplages de Hund représentent en fait des cas limites de configurations de couplages particulières qui existent entre les moments cinétiques d'une molécule diatomique. En réalité, certains états électroniques n'appartiennent pas strictement à l'un des deux cas de couplages explicités ci-dessus. Une transition d'un cas à l'autre s'installe progressivement quand la rotation de la molécule devient importante. Cette transition sera caractérisée par la prise en compte d'une constante de couplage  $Y_v$  telle que :

$$Y_v = \frac{A_v}{B_v} \quad (2.29)$$

où  $A_v$  est une constante quantifiant la force du couplage entre  $\mathbf{S}$  et  $\Lambda$  et  $B_v$  est la constante de rotation donnée par l'équation 2.17b. Un état moléculaire est dit normal si  $Y_v > 0$  et inversé si  $Y_v < 0$ .

Selon Kovács [Kov69], lorsque  $|Y_v| \gg J(J + 1)$ , le couplage spin-orbite est bien plus important que la rotation nucléaire et le couplage de Hund (a) sera adéquat pour la description des états moléculaires. Par contre, si  $|Y_v| \ll (J + 1)$ , le mouvement de rotation nucléaire est prépondérant et le couplage de Hund (b) est alors employé.

En général, pour les faibles valeurs du nombre quantique de rotation  $J$ , les états moléculaires peuvent être, en première approximation, décrits par le cas de Hund (a). Lorsque la rotation de la molécule augmente, la vitesse de rotation devient comparable à la vitesse de précession de  $\mathbf{S}$  autour de l'axe internucléaire.  $\mathbf{S}$  se découpe alors de l'axe et la molécule est représentative du cas de couplage Hund (b). Globalement, les états singulets, doublets, et triplets  $\Sigma$  et les états singulets  $\Pi$  et singulets  $\Delta$  appartiennent tous au cas Hund (a). En effet, pour les états singulets le spin total  $S$  est nul et la différentiation entre les cas de couplages n'est plus nécessaire.

Nous avons résumé dans le tableau 2.1 l'ensemble des moments cinétiques et leurs nombres quantiques associés.

TABLEAU 2.1 Moments cinétiques et nombres quantiques associés

Moment cinétique	$L$	$S$	$R$	$\Omega$	$ J $	$N$
Nb. quantique	$\Lambda$	$\Sigma$	-	$\Omega =  \Lambda + \Sigma $	$ J $	$N = \Lambda, \Lambda + 1, \dots$

## 2.4 Symétrie des états rotationnels

Les niveaux rotationnels d'une molécule sont classifiés selon le comportement de la fonction d'onde totale par rapport à une opération de symétrie. Dans le cadre de notre étude nous nous sommes intéressés uniquement au cas des molécules diatomiques, pour lesquelles deux opérations de symétrie sont particulièrement importantes : l'opérateur inversion par rapport à l'origine  $\hat{\mathcal{I}}$  et l'opérateur permutation des noyaux  $\hat{\mathcal{P}}$ .

Un état rotationnel sera alors *positif* (de caractère ou parité +) si la fonction d'onde totale reste inchangée par rapport à la réflexion à l'origine. Il sera *négatif* dans le cas contraire.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la dynamique des électrons est découpée de celle des noyaux. La séparation des variables permet alors d'exprimer la fonction d'onde totale (exceptée du spin nucléaire) d'un état moléculaire comme le produit d'une fonction d'onde électronique  $\Psi_e$ , vibrationnelle  $\Psi^{vib}$ , et rotationnelle  $\Psi^{rot}$  :

$$\Psi = \Psi_e \frac{\Psi^{vib}}{R} \Psi^{rot} \quad (2.30)$$

La fonction d'onde vibrationnelle  $\Psi^{vib}$  ne dépend que de la distance internucléaire et reste donc inchangée pour une inversion à l'origine.

La fonction d'onde rotationnelle  $\Psi^{rot}$  des états  $\Sigma$  ( $\Lambda = 0$ ) ne change pas de signe pour les valeurs paires de  $N$  et se transforme en  $-\Psi^{rot}$  pour les  $N$  impairs par action de l'opérateur  $\hat{\mathcal{I}}$ . Pour les états  $\Pi$  et  $\Delta$  ( $\Lambda \neq 0$ ) la fonction d'onde rotationnelle est paire pour les  $J$  pairs et impaire pour les  $J$  impairs.

Pour déterminer la symétrie de la fonction d'onde totale, il nous reste à étudier la symétrie de la fonction d'onde électronique  $\Psi_e$ . Pour ce faire, il s'avère important de distinguer les états  $\Sigma$  des états  $\Pi$  et  $\Delta$ . En effet, pour une molécule diatomique,

le plan orthogonal à l'axe internucléaire représente un axe de symétrie. Si la fonction d'onde électronique d'un état non-dégénéré  $\Sigma$  reste inchangée par rapport à ce plan, l'état est noté  $\Sigma^+$ , dans le cas contraire, il est noté  $\Sigma^-$ . Par contre, pour les états dégénérés  $\Pi$  et  $\Delta$ , chaque niveau rotationnel est dédoublé en deux niveaux ayant la même énergie, dont l'un est pair et l'autre est impair. Selon la parité du nombre quantique  $J$ , c'est alternativement l'état supérieur ou inférieur qui est pair (positif) ou impair (négatif). Cette distinction pour les états caractérisés par  $\Lambda \neq 0$  est alors redondante.

Notons que les notations  $e$  et  $f$  sont également rencontrées dans certains ouvrages pour caractériser la parité d'un niveau rotationnel. Le lien entre la notation +/- et  $e/f$  dépend de la valeur du nombre quantique  $J$ . En effet, pour des valeurs entières de  $J$ , on note  $e$  le niveau de parité  $(-1)^J$  et  $f$  celui de parité  $-(-1)^J$ . Pour des valeurs demi-entières de  $J$ , on note  $e$  de parité  $(-1)^{J-\frac{1}{2}}$  et  $f$  le niveau de parité  $-(-1)^{J-\frac{1}{2}}$ .

Les molécules homonucléaires possèdent en plus de leur axe internucléaire qui est un axe de symétrie, un centre de symétrie auquel est associé l'opérateur inversion à l'origine  $\hat{\mathcal{I}}$ . Par conséquent, si la fonction d'onde électronique reste inchangée sous l'action de l'opérateur  $\hat{\mathcal{I}}$ , l'état moléculaire en question est alors *pair*. Si elle change de signe, l'état est *impair*. À cette propriété de symétrie est attribuée la notation  $g$  pour *gerade* et  $u$  pour *ungerade* (de l'allemand pour pair et impair respectivement) usuellement rencontrée dans la désignation des termes spectroscopiques moléculaires comme nous le verrons plus tard.

Maintenant que nous avons étudié les trois composantes de la fonction d'onde totale — électronique, vibrationnelle et rotationnelle — nous pouvons définir le caractère symétrique  $s$  et antisymétrique  $a$  et leur lien avec le caractère  $g$  et  $u$ . Pour les molécules homonucléaires, si la fonction d'onde *totale* reste invariante sous l'action de l'opérateur  $\hat{\mathcal{P}}$ , le niveau rotationnel est alors symétrique, noté  $s$ . Ce niveau sera antisymétrique, noté  $a$  si la fonction d'onde *totale* change de signe par rapport à  $\hat{\mathcal{P}}$ .

Si un état électronique est de type  $g$  alors tous les niveaux *positifs* sont symétriques et les niveaux *négatifs* sont antisymétriques. Si l'état est de type  $u$ , tous les états *positifs* sont antisymétriques et les états *négatifs* sont symétriques.

Nous invitons le lecteur à consulter les ouvrages de Herzberg [Her50], Rosen [Ros64], Kovács [Kov69] et Hougen [Hou70] pour de plus amples détails sur les propriétés de symétrie des états moléculaires.

Enfin, nous avons résumé dans le tableau 2.2 les propriétés de symétries relatives aux états  $\Pi$  et  $\Delta$  abordées dans cette section.

TABLEAU 2.2 Symétrie des états électroniques  $\Pi$  et  $\Delta$ 

Etats $\Pi, \Delta$	$J$	$\Psi^{rot}$	$\Psi_e$	$\Psi$	$e/f$	Molécules homonucléaires	
						$g$	$u$
pair	+	$(-1)^J$	$(-1)^J$	$(-1)^J$	$e$	$+s$	$+a$
		$-(-1)^J$	$-(-1)^J$	$-(-1)^J$	$f$	$-a$	$-s$
impair	-	$(-1)^J$	$-(-1)^J$	$-(-1)^J$	$f$	$+s$	$+a$
		$-(-1)^J$	$(-1)^J$	$(-1)^J$	$e$	$-a$	$-s$

## 2.5 Termes moléculaires

Les moments cinétiques avec les nombres quantiques qui y sont associés et les propriétés de symétrie présentés aux paragraphes 2.2 et 2.4 respectivement vont nous permettre de définir les termes spectroscopiques moléculaires. En analogie avec les termes LS rencontrés en physique atomique, les termes moléculaires en notation spectroscopique s'écrivent de la manière suivante

$$\text{Lettre}^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{+/-} \quad (2.31)$$

- $\Lambda = |M_L|$  représente la projection du moment cinétique électronique orbital total le long de l'axe internucléaire. Quand  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  on parle d'états  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Gamma \dots$  ;
- le caractère  $g/u$  représente le comportement de la fonction d'onde électronique par rapport à l'opérateur  $\hat{\mathcal{I}}$ . Il est pertinent pour les molécules homonucléaires qui présentent un centre de symétrie (barycentre des deux noyaux identiques formant la molécule) ;
- la propriété  $+/-$  caractérise l'invariance ou non de la fonction d'onde électronique par rapport à un plan de symétrie orthogonal à l'axe internucléaire. Cette propriété est importante pour les états  $\Sigma$ . Elle l'est moins pour les états  $\Pi$  qui sont naturellement dégénérés en deux niveaux de parité opposés comme nous l'avons présenté dans le paragraphe précédent ;
- le facteur  $2S+1$  représente la multiplicité de spin de l'état électronique moléculaire ;
- la "Lettre" est utilisée en physique moléculaire pour désigner un état électronique spécifique. L'état fondamental est noté par la lettre X. Les états électroniques excités de même multiplicité que le niveau fondamental sont

identifiés par convention par les lettres A, B, C, ... par ordre croissante des énergies. Enfin, les états de multiplicité différente sont étiquetés par les lettres a, b, c, ... toujours par ordre croissante des énergies.

### 2.5.1 Notations et dégénérescence des niveaux rotationnels

D'après ce qui a été présenté dans les paragraphes précédents, nous pouvons dire qu'un état moléculaire sera constitué de  $(2 - \delta_{0,\Lambda})(2S + 1)$  composantes distinctes provenant de

- la séparation des niveaux électroniques en  $(2S+1)$  composantes de spin
- le dédoublement lambda des états électroniques caractérisés par  $\Lambda \neq 0$  du fait de la dégénérescence de la composante  $M_L$  du moment cinétique électronique orbital total  $L$  en  $-\Lambda$  et  $+\Lambda$ .

D'après Larsson [Lar83], un état moléculaire peut être entièrement défini par le niveau électronique  $n$  auquel il appartient, son niveau vibrationnel  $v$ , son niveau rotationnel (excepté le spin nucléaire)  $J$ , sa composante de multiplets de spin  $\Sigma$  (définie uniquement dans un cas de couplage de Hund (a)) et son sous-niveau lambda  $p$  ( $e$  ou  $f$ ).

Par convention, les  $(2S + 1)$  composantes de multiplets de spin, notées  $F_1, F_2, \dots, F_{2S+1}$ , seront classées par ordre croissant des énergies. À titre d'exemple, nous avons récapitulé dans le tableau 2.3 les notations utilisées pour ces composantes dans le cas particulier d'un couplage de Hund (b).

TABLEAU 2.3 Notations utilisées pour les composantes de multiplets de spin dans un cas de Hund (b)

Etat	singulet	doublet	triplet
$S = 0$	$F_1$		
$J =$	$N$		
$S = 1/2$	$F_1$	$F_2$	
$J =$	$N + S$	$N - S$	
$S = 1$	$F_1$	$F_2$	$F_3$
$J =$	$N + S$	$N$	$N - S$

## 2.6 Influence du spin nucléaire

Les spectres radiatifs correspondant aux molécules diatomiques homonucléaires font apparaître soit une disparition d'un groupe de raies sur deux, soit une alternance d'intensité entre deux groupes de raies successives. Nous allons voir comment l'allure de ces spectres est affectée par la prise en compte du spin nucléaire et comment les propriétés de symétrie de la fonction d'onde totale (spin nucléaire inclus) modifient les poids statistiques des niveaux de rotation.

Désignons par A et B les deux noyaux identiques de la molécule AB et par  $I_A$  et  $I_B$  leurs spins respectifs. Ces deux spins forment une résultante, le spin nucléaire total de la molécule noté  $T$ , tel que :

$$T = I_A + I_B \quad (2.32)$$

avec  $I_A = I_B \equiv I$ . Le nombre quantique associé à  $T$  peut prendre les valeurs

$$T = 0, \dots, 2I - 1, 2I \quad (2.33)$$

Cela implique qu'un état rotationnel de poids statistique  $(2J+1)$  verra sa dégénérescence levée de  $(2I+1)$ . Cette dégénérescence est due aux différentes combinaisons d'orientations de spin possibles des nucléons non-appariés du noyau. Ainsi, à chaque niveau rotationnel d'une molécule diatomique seront associées  $(2I+1)(I+1)$  fonctions d'onde de spin nucléaire symétriques et  $(2I+1)I$  fonctions d'onde de spin nucléaire antisymétriques [Her50].

En première approximation, la nouvelle fonction d'onde totale  $\psi$  peut se mettre sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde spatiale (spin électronique inclus)  $\Psi$  et d'une fonction d'onde de spin nucléaire  $\chi$

$$\psi = \Psi \times \chi \quad (2.34)$$

- si les deux noyaux sont des *bosons* ( $I$  entier), la fonction d'onde totale  $\psi$  de la molécule doit être symétrique sous l'action de l'opérateur permutation des noyaux  $\widehat{\mathcal{P}}$ . Il s'en suit que si  $\Psi$  est paire (impaire),  $\chi$  doit être paire (impaire) aussi
- si les deux noyaux sont des *fermions* ( $I$  demi-entier), la fonction d'onde totale  $\psi$  doit être antisymétriques par rapport à  $\widehat{\mathcal{P}}$ . Par conséquent, si  $\Psi$  est paire (impaire),  $\chi$  doit être impaire (paire).

Enfin, le rapport des poids statistiques des états symétriques et antisymétriques de la molécule sur la dégénérescence totale de spin nucléaire des deux noyaux, à savoir  $(2I+1)^2$ , nous donne la dégénérescence  $g_I$  affectée à chaque niveau de rotation due au spin nucléaire comme définie dans le tableau 2.4.

TABLEAU 2.4 Symétrie de la fonction d'onde totale et dégénérescence nucléaire des états rotationnels

$\Psi$	$\chi$	$\psi$	$g_I$
sym	sym	sym	$\frac{I+1}{2I+1}$
	antisym	antisym	$\frac{I}{2I+1}$
antisym	sym	antisym	$\frac{I+1}{2I+1}$
	antisym	sym	$\frac{I}{2I+1}$

Nous avons donné dans le tableau 2.5 les spins nucléaires relatifs aux noyaux des atomes constituant les molécules étudiées dans ce travail.

TABLEAU 2.5 Spin nucléaire élémentaire

<b>Noyau</b>	$^1\text{H}$	$^{14}\text{N}$	$^{16}\text{O}$
<b>Spin nucléaire</b>	$1/2$	$1$	$0$

## 2.7 Classification des transitions moléculaires

Nous avons vu dans le paragraphe 2.1.3 qu'en première approximation, l'énergie totale des états moléculaires pouvait être décomposée en trois contributions : électronique, vibrationnelle et rotationnelle. Selon l'ordre de grandeur des séparations énergétiques entre ces différents niveaux, les spectres moléculaires se situeront dans des régions spectrales caractéristiques du type de transition mis en jeu.

### 2.7.1 Transition rotationnelle pure

On parlera de transitions rotationnelles pures lorsque des transitions entre états rotationnels seront induites pour un même état vibrationnel dans un état électronique donné. Comme la différence d'énergie entre états rotationnels est de l'ordre de  $10 \text{ cm}^{-1}$ , la longueur d'onde du rayonnement est de l'ordre du dixième de centimètre. Ainsi, le domaine spectral sera typiquement dans le domaine radio, micro-onde ou IR lointain.

### 2.7.2 Transition rovibrationnelle

On parlera de transitions rovibrationnelles lorsque des transitions entre états rovibrationnels seront induites dans un état électronique donné. Ces transitions sont accompagnées d'un changement des nombres quantiques de vibration  $v$  et de rotation  $J$ . La séparation énergétique entre états rovibrationnels est de l'ordre de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  et la longueur d'onde du rayonnement de l'ordre du dixième de micromètre. La gamme spectrale sera typiquement dans le domaine IR.

### 2.7.3 Transition rovibronique

On parlera de transitions rovibroniques lorsque des transitions seront induites entre deux états électroniques différents. Un changement des nombres quantiques électroniques, vibrationnels et rotationnels résulte de ce type de transition. Le domaine spectral s'étend maintenant du proche IR à l'UV car les différences d'énergie entre les différents états électroniques sont de l'ordre de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.8 Force de raie

Dans ce paragraphe, nous utiliserons la convention prime ' pour désigner l'état haut et seconde " pour l'état bas d'une transition.

D'après Whiting et Nicholls [WN74], on peut définir une raie rotationnelle comme étant la somme des transitions permises entre niveaux hyperfins des deux états rotationnels impliqués dans la transition. Les niveaux hyperfins, nommés également niveaux Zeeman, sont définis par le nombre quantique  $M$  qui peut prendre  $(2J + 1)$  valeurs.

Pour une transition dipolaire électrique, l'intensité d'une raie est proportionnelle à la force de raie  $S_{J' J''}$  donnée par

$$S_{J' J''} = \sum_{M'} \sum_{M''} | \langle \Psi'_{M'} | \hat{\mathbf{d}}_l | \Psi''_{M''} \rangle |^2 \quad (2.35)$$

où  $\Psi'_{M'}$  et  $\Psi''_{M''}$  représentent les fonctions d'ondes totales des états hyperfins. L'équation (2.35) montre que la force de raie est proportionnelle à l'opérateur moment dipolaire électrique  $\hat{\mathbf{d}}_l$  exprimé en C. m et défini par

$$\hat{\mathbf{d}}_l = \sum_i e \mathbf{r}_{i,l} \quad (2.36)$$

avec  $e$  la charge élémentaire et  $\mathbf{r}_{i,l}$  les coordonnées des électrons dans le référentiel fixe du laboratoire. Pour faire apparaître chacune des dépendances radiale et angulaire de la force de raie, il est usuel d'exprimer ces fonctions d'onde totales sous forme de *fonctions de base*. Selon l'approximation de Born-Oppenheimer et

dans la base des fonctions propres électroniques, vibrationnelles et rotationnelles, nous pouvons écrire la fonction d'onde totale (exceptée du spin nucléaire) comme suit

$$\Psi = \Psi_e \frac{\Psi^{vib}}{R} \Psi^{rot} = |n\rangle |v\rangle |J\rangle \quad (2.37)$$

Les travaux de Hougen [Hou70] ont montré que les fonctions de base électroniques  $|n\rangle$  sont caractérisées par le nombre quantique électronique orbital  $+\Lambda$  ou  $-\Lambda$  si  $\Lambda \neq 0$  et toutes les valeurs du nombre quantique de spin  $\Sigma$  de  $-S$  à  $S$ . Les fonctions de base électroniques sont souvent désignées par  $|n\Lambda S\Sigma\rangle$ . Le même concept s'applique pour caractériser les fonctions de base rotationnelles  $|J\rangle$ . Celles-ci dépendront des nombres quantiques  $J$  et  $M$  associés au moment cinétique total et aux multiplets hyperfins respectivement. Elles doivent aussi refléter la dépendance de  $\mathbf{J}$  des moments cinétiques électroniques  $\Lambda$  et  $\Sigma$ . Hougen a montré que cette dépendance peut très bien être exprimée par le nombre quantique  $\Omega$  associé au moment cinétique électronique total ( $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ ). Ainsi, les fonctions de bases rotationnelles seront désignées par  $|\Omega JM\rangle$ .

Ainsi l'expression de la force de raie devient

$$S_{J' J''} = \sum_{M'} \sum_{M''} |\langle n' \Lambda' S' \Sigma' v' \Omega' J' M' | \hat{d}_l | n'' \Lambda'' S'' \Sigma'' v'' \Omega'' J'' M'' \rangle|^2 \quad (2.38)$$

Le moment dipolaire électrique doit être exprimé dans le référentiel du centre de masse de la molécule car les nombres quantiques utilisés pour caractériser les fonctions de bases ont un sens uniquement dans le référentiel de la molécule. Soit  $\mu_m$  le moment dipolaire électrique dans le référentiel de la molécule qui sera lié au moment dipolaire électrique  $d_l$  par la matrice de passage  $\alpha_{lm}$  par la relation suivante :

$$d_l = \sum_m \alpha_{lm} \mu_m \quad (2.39)$$

Les coefficients  $\alpha_{lm}$  dépendent des angles  $\theta$  et  $\phi$  et agissent donc uniquement sur la partie angulaire  $|\Omega JM\rangle$  et  $\mu_m$  n'agissent que sur la partie radiale  $|n\Lambda S\Sigma v\rangle$ . Cette séparation des variables dans l'équation (2.38) nous conduit à

$$S_{J' J''} = |\langle n' v' | R_e(r) | n'' v'' \rangle|^2 \cdot \mathcal{S}(J', J'') \quad (2.40)$$

$R_e(r)$  est couramment appelé moment de transition électronique (*Electronic Transition Moment Function* en anglais). Il représente la dépendance radiale de la force de raie. Ses valeurs dépendront de celles du moment dipolaire électrique qui elles-mêmes sont fonctions du type de transition mis en jeu :

- pour une transition parallèle,  $\Delta\Lambda = 0$

$$R_e(r) = \langle \Lambda' S' \Sigma' | \mu_z | \Lambda'' S'' \Sigma'' \rangle \quad (2.41)$$

- pour une transition perpendiculaire,  $\Delta\Lambda \neq 0$

$$R_e(r) = \langle \Lambda' S' \Sigma' | \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x \pm i\mu_y) | \Lambda'' S'' \Sigma'' \rangle \quad (2.42)$$

$S(J', J'')$  est appelé le facteur de Hönl-London et représente la dépendance angulaire de la force de raie. Celui-ci est défini par :

$$S(J', J'') = \sum_{M'} \sum_{M''} |\langle \Omega' J' M' | \alpha_{lm} | \Omega'' J'' M'' \rangle|^2 \quad (2.43)$$

Lors de la séparation des variables pour passer de l'équation (2.38) à l'équation (2.40), le facteur  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  de l'équation (2.42) peut être attribué soit à  $R_e(r)$ , soit à  $S(J', J'')$ . Pour éviter une éventuelle confusion, les facteurs de Hönl-London que nous avons utilisés au cours de ce travail sont normalisés suivant la convention de Whiting [Whi+80] qui propose d'attribuer le facteur  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  au moment de transition électronique relatif aux transitions perpendiculaires. Cette convention résulte en une loi de sommation sur les facteurs de Hönl-London donnée par

$$\sum S(J', J'') = (2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})(2S + 1)(2J + 1) \quad (2.44)$$

Enfin, la désignation des niveaux haut et bas a été omise car la loi (2.44) est symétrique en  $J'$  et  $J''$ .

## 2.9 Règles de sélection

Comme nous l'avons vu précédemment, les états moléculaires peuvent être entièrement caractérisés par un *set* de nombres quantiques électroniques, vibrationnels et rotationnels. Les transitions entre ces niveaux d'énergie obéissent à un ensemble de lois appelées règles de sélection. Ces règles de sélection sont obtenues en évaluant les éléments de matrice, notés  $R^{ul}$ <sup>1</sup> du moment dipolaire électrique. Ainsi, une transition est dite autorisée si les deux états impliqués dans la transition sont reliés à un élément de matrice  $R^{ul} \neq 0$ . Dans le cas contraire, la transition sera interdite.

Le lecteur est invité à consulter les ouvrages de Herzberg [Her50] (p. 18-21) et Rosen [Ros64] (p. 332-337) pour plus de détails.

Nous classerons ces règles sous trois catégories : les règles de sélection générales indépendantes du cas de couplage de Hund considéré, les règles de sélection communes aux couplages Hund (a) et (b) et enfin les règles relatives à chacun de ces deux cas.

---

<sup>1</sup> $u$  désigne l'état haut ;  $l$  l'état bas

Les règles de sélection indépendantes du cas du couplage considéré sont rapportées dans le tableau 2.6 où le symbole  $\leftrightarrow$  indique une transition permise et le symbole  $\nleftrightarrow$  une transition interdite.

TABLEAU 2.6 Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques des molécules diatomiques

transition entre niveaux rotationnels	$\Delta J = 0, \pm 1$ $J' = 0 \nleftrightarrow J'' = 0$
parité des niveaux rotationnels	$+ \leftrightarrow -, - \leftrightarrow +$ $+ \nleftrightarrow +, - \nleftrightarrow -$
molécules homonucléaires	$s \leftrightarrow s, a \leftrightarrow a$ $s \nleftrightarrow a, a \nleftrightarrow s$
noyaux de même charge	$g \leftrightarrow u, u \leftrightarrow g$ $g \nleftrightarrow g, u \nleftrightarrow u$

Pour les deux cas de couplages (a) et (b), les nombres quantiques  $\Lambda$  et  $S$  sont définis et l'on a les règles de sélection suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta\Lambda &= 0, \pm 1 \\ \Delta S &= 0 \end{aligned} \tag{2.45}$$

de plus, pour une transition  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ , on a

$$\begin{aligned} \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^- &\text{ permises} \\ \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^- &\text{ interdite} \end{aligned} \tag{2.46}$$

Pour un couplage de Hund (a), le nombre quantique  $\Sigma$  est aussi défini. Si l'état initial et l'état final de la transition appartiennent au cas Hund (a), on a la règle de sélection suivante

$$\Delta\Sigma = 0 \tag{2.47}$$

en combinant cette dernière règle avec (2.45) et (2.46), on obtient

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &= 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0 &\text{ interdite pour } \Omega = 0 \leftrightarrow \Omega = 0 \end{aligned} \tag{2.48}$$

Dans le cas d'un couplage de Hund (b), le nombre quantique  $\Sigma$  n'est plus défini. Les règles de sélection spécifique à ce cas de couplage sont données par

$$\begin{aligned}\Delta N &= 0, \pm 1 \\ \Delta N = 0 &\text{ interdite pour } \Sigma \leftrightarrow \Sigma\end{aligned}\tag{2.49}$$

## 2.10 Branches rotationnelles

On appelle *branche* l'ensemble des raies rotationnelles résultant d'une transition entre deux niveaux  $|n'v'J'\rangle$  et  $|n''v''J''\rangle$  caractérisées par la même valeur de  $\Delta J$  et  $\Delta N$ . Par convention, une branche est notée de la manière suivante :

$$\overset{\Delta N}{\Delta} J_{i,j}\tag{2.50}$$

où  $i$  est l'indice de la composante  $F_i$  du multiplet de spin de l'état haut et  $j$  celui de la composante  $F_j$  de l'état bas. Les branches *principales* sont celles pour lesquelles  $\Delta J = \Delta N$  et les branches *satellites* celles pour lesquelles  $\Delta J \neq \Delta N$ .

Nous avons récapitulé dans le tableau 2.7 la nomenclature associée à ces deux familles de branches.

TABLEAU 2.7 Nomenclature pour les différentes branches rotationnelles

	N	O	P	Q	R	S	T
$\Delta J$			-1	0	1		
$\Delta N$	-3	-2	-1	0	1	2	3

## 2.11 Emission spectrale

Le choix des molécules et des systèmes électroniques étudiés dans ce mémoire a été guidé par les travaux de Billoux [Bil13]. Billoux s'est basé sur deux critères principaux dans sa sélection des molécules à prendre en compte dans sa base de données : (1) les molécules majoritairement présentes dans des mélanges de type  $C_wH_xO_yN_z$  [Bil13] (p. 29-33) et (2) la contribution relative des divers systèmes électroniques d'une molécule à l'émission totale d'un plasma optiquement mince en s'appuyant sur les travaux de Laux [Lau93], Chauveau [Cha01] et Naghizadeh-Kashani [NCG02].

Nous avons illustré sur la figure 2.1, pour un plasma d'air *pur* à la pression atmosphérique, l'évolution des densités des molécules qui répondent au premier critère. Le lecteur pourra se référer aux travaux de Billoux [Bil13] (p. 22-24) pour plus de détails sur la méthode de calcul de la composition à l'équilibre.

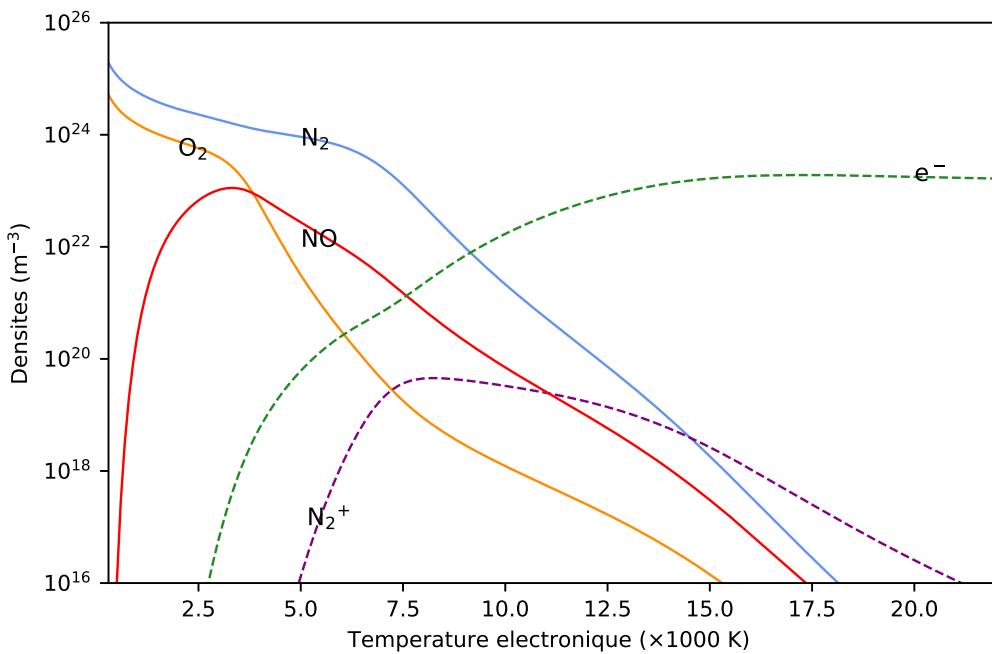


FIGURE 2.1 Evolution des densités des molécules majoritaires dans un plasma d'air *pur* à la pression atmosphérique en fonction de la température électronique.

Billoux a ensuite utilisé la méthode du coefficient d'émission nette (CEN) [Low74], [LL76] pour calculer la puissance totale émise par unité de volume d'un plasma. La figure 2.2 représente la contribution relative des molécules majoritaires au rayonnement total d'un plasma d'air *pur* à l'ETL et à la pression atmosphérique. Ces résultats, tirés de la référence [Bil13], ont servi comme point de départ des travaux présentés dans ce mémoire. Ils contiennent l'information sur la gamme de température pour laquelle la contribution de chaque molécule au rayonnement total est maximale.

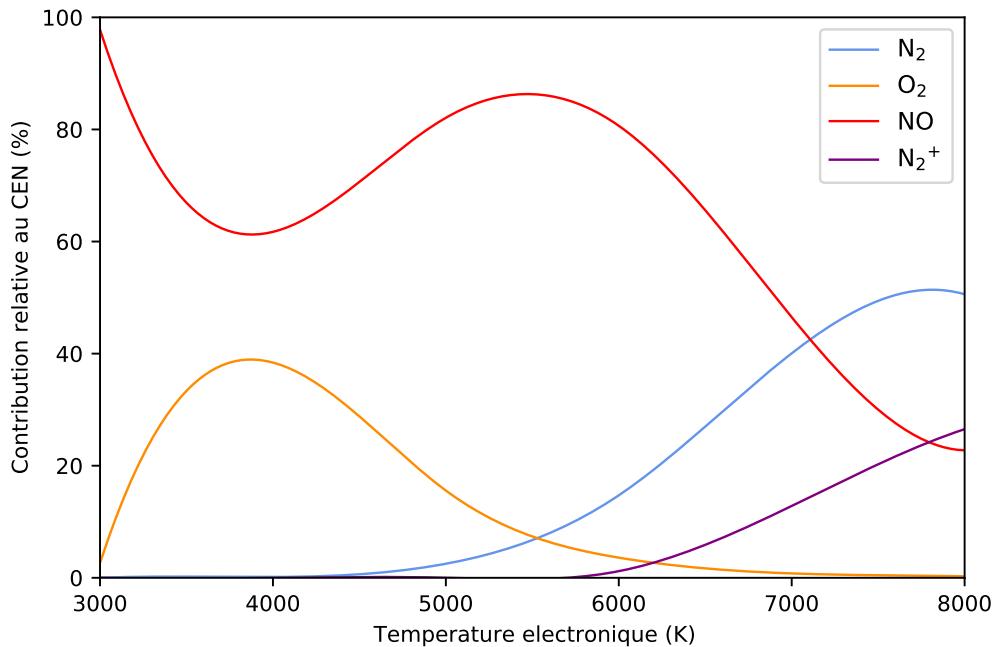


FIGURE 2.2 Contribution de chaque molécule au rayonnement total d'un plasma d'air *pur* à la pression atmosphérique.

Enfin, nous avons répertorié dans le tableau 2.8 les molécules et leurs systèmes électroniques que nous avons retenus dans ce mémoire. Le tableau 2.9 est tiré de la référence [Lau02] et donne la gamme spectrale approximative relative à chaque système moléculaire.

TABLEAU 2.8 Systèmes moléculaires étudiés dans ce mémoire

Molécule	Système	Transition	$(v'_{max}, v''_{max})$
$\text{N}_2$	Premier Positif	$\text{B}^3\Pi_g \rightarrow \text{A}^3\Sigma_u^+$	(21, 16)
	Second Positif	$\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$	(4, 21)
	Birge-Hopfield 1	$\text{b}^1\Pi_u \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$	(19, 15)
	Birge-Hopfield 2	$\text{b}'^1\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$	(28, 15)
	Caroll-Yoshino	$\text{c}_4^1\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$	(8, 15)
	Worley-Jenkins	$\text{c}_3^1\Pi_u \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$	(4, 15)
	Worley	$\text{o}_3^1\Pi_u \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$	(4, 15)
$\text{N}_2^+$	Premier Négatif	$\text{B}^2\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+$	(8, 21)
NO	Infrarouge	$\text{X}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Pi$	(22, 21)
	$\gamma$	$\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$	(8, 22)
	$\beta$	$\text{B}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Pi$	(37, 22)
	$\delta$	$\text{C}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Pi$	(9, 22)
	$\epsilon$	$\text{D}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$	(5, 22)
	$\beta'$	$\text{B}'^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi$	(6, 22)
	$\gamma'$	$\text{E}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$	(4, 22)
	11000 Å	$\text{D}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{A}^2\Sigma^+$	(5, 8)
$\text{O}_2$	Schumann-Runge	$\text{B}^3\Sigma_u^- \rightarrow \text{X}^3\Sigma_g^-$	(19, 21)
$\text{H}_2$	Lyman	$\text{B}^1\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$	(37, 13)
	Werner	$\text{C}^1\Pi_u \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$	(13, 14)
		$\text{B}'^1\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$	(9, 14)
		$\text{D}^1\Pi_u \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$	(18, 14)

TABLEAU 2.9 Gamme spectrale des systèmes électroniques

VUV 80-200 nm	UV 200-400 nm	Visible 400-800 nm	IR 1.5-6 $\mu\text{m}$
N <sub>2</sub> Birge-Hopfield 1	O <sub>2</sub> Schumann-Runge	N <sub>2</sub> Premier Positif	NO Infrarouge
N <sub>2</sub> Birge-Hopfield 2	N <sub>2</sub> Second Positif		
N <sub>2</sub> Carroll-Yoshino	N <sub>2</sub> <sup>+</sup> Premier Négatif		
N <sub>2</sub> Worley-Jenkins	NO $\beta$		
N <sub>2</sub> Worley	NO $\gamma$		
H <sub>2</sub> Lyman	NO $\delta$		
H <sub>2</sub> Werner	NO $\epsilon$		
	NO $\beta'$		
	NO $\gamma'$		

### 2.11.1 Calcul des niveaux rotationnels d'une molécule diatomique

Nous allons maintenant présenter, pour chaque état électronique, les expressions utilisées pour le calcul des niveaux d'énergie rotationnels. Selon les auteurs, la dépendance rotationnelle est parfois exprimée en fonction du nombre quantique  $N$  et d'autres fois en fonction du nombre quantique  $J$ . Pour cela, la correspondance entre  $N$  et  $J$  sera rappelée à titre indicatif pour chaque composante du spin-multiplet rotationnel. En toute rigueur, le nombre quantique  $N$  n'est défini que pour les états rotationnels élevés. Pour les faibles rotations,  $N$  perd son sens physique car le spin  $S$  est couplé à l'axe internucléaire (couplage Hund (a)). Néanmoins, le nombre quantique  $N$  peut être formellement utilisé pour dénombrer les niveaux rotationnels en gardant à l'esprit que dans certains cas  $N$  peut prendre des valeurs négatives [Her50], [DH59].

Pour les états singulets  ${}^1\Sigma$  et  ${}^1\Pi$ , nous avons utilisé les expressions données par Herzberg [Her50] :

$$F(J = N) = B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 + H_v(J(J+1))^3 + \dots \quad (2.51)$$

Pour les états doubles  ${}^2\Sigma$  [Her50] :

$$F_1(N = J - 1/2) = B_v(N(N+1)) - D_v(N(N+1))^2 + \gamma_v \left( \frac{N}{2} \right) \quad (2.52a)$$

$$F_2(N = J + 1/2) = B_v(N(N+1)) - D_v(N(N+1))^2 - \gamma_v \left( \frac{N+1}{2} \right) \quad (2.52b)$$

où  $\gamma_v$  est la constante de couplage spin-rotation.

Pour les états doublets  $^2\Pi$  et  $^2\Delta$ , nous avons utilisé les expressions données par Hill et Van Vleck [HV28] :

$$F_1(J=N+1/2) = B_v \left[ \frac{\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2}{-\frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + Y_v(Y_v - 4)\Lambda^2}} \right] - D_v J^4 \quad (2.53a)$$

$$F_2(J=N-1/2) = B_v \left[ \frac{\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2}{+\frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + Y_v(Y_v - 4)\Lambda^2}} \right] - D_v (J+1)^4 \quad (2.53b)$$

Les énergies des niveaux rotationnels des états  $^3\Sigma$  ont été calculées à l'aide des expressions de Nicolet [NK89] en tenant compte de la correction signalée dans la référence [Lau93] :

$$\begin{aligned} F_1(J=N+1) &= B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 - \left(\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v\right) \\ &\quad - \left[\left(\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v\right)^2 + 4J(J+1)\left(B_v - \frac{1}{2}\gamma_v\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.54a)$$

$$F_2(J=N) = B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 \quad (2.54b)$$

$$\begin{aligned} F_3(J=N-1) &= B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 - \left(\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v\right) \\ &\quad + \left[\left(\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v\right)^2 + 4J(J+1)\left(B_v - \frac{1}{2}\gamma_v\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.54c)$$

avec  $\lambda_v$  la constante de couplage spin-spin.

Les expressions pour les états  $^3\Pi$  sont données par Budó [Bud35] :

$$F_1(J=N+1) = B_v \left[ \frac{J(J+1) - \sqrt{y_1 + 4J(J+1)}}{-\frac{2}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}} \right] - D_v \left(J - \frac{1}{2}\right)^4 \quad (2.55a)$$

$$F_2(J=N) = B_v \left[ J(J+1) + \frac{4}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)} \right] - D_v \left(J + \frac{1}{2}\right)^4 \quad (2.55b)$$

$$F_3(J=N-1) = B_v \left[ \frac{J(J+1) + \sqrt{y_1 + 4J(J+1)}}{-\frac{2}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}} \right] - D_v \left(J + \frac{3}{2}\right)^4 \quad (2.55c)$$

avec :

$$y_1 = Y_v(Y_v - 4) + \frac{4}{3} \quad y_2 = Y_v(Y_v - 1) - \frac{4}{9}$$

Les constantes spectroscopiques et les références bibliographiques correspondantes seront données en annexe.

### 2.11.2 Intensité et position d'une raie rotationnelle

Dans ce paragraphe, nous utiliserons la convention  $u$  et prime ' pour désigner l'état haut et  $l$  et seconde " pour l'état bas d'une transition.

L'émissivité intégrée d'une raie rotationnelle est proportionnelle à l'énergie du photon émis à la longueur d'onde de la transition (ou au nombre d'ondes), la population de l'état émetteur et la probabilité de transition. Son expression est donnée par :

$$\epsilon = \frac{1}{4\pi} hc \sigma_{ul} N_u A_{ul} \quad (2.56)$$

La position d'une raie rotationnelle est donnée par  $\sigma_{ul}$  qui correspond à la différence d'énergie entre les deux états moléculaires impliqués dans la transition :

$$\sigma_{ul} = E_u - E_l = E_{e' v' J'} - E_{e'' v'' J''} \quad (2.57)$$

Le peuplement des niveaux a été défini au premier chapitre et est supposé suivre une loi de Boltzmann.

La probabilité de transition radiative entre deux états moléculaires  $(n'v'J'\Sigma'p') \rightarrow (n''v''J''\Sigma''p'')$  s'exprime de la manière suivante [Lar83] :

$$\begin{aligned} A_{ul} &= \frac{64\pi^4 e^2 a_0^2}{3h} \sigma_{ul}^3 (R_e(\bar{r}_{v' v''}))^2 q_{v' v''} \frac{\mathcal{S}(J', J'')} {2J' + 1} \\ &= \frac{(2 - \delta_{0,\Lambda'})}{(2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})} A_{v' v''} \frac{\mathcal{S}(J', J'')} {2J' + 1} \end{aligned} \quad (2.58)$$

où :

- $(R_e(\bar{r}_{v' v''}))^2$  est le carré du moment de transition électronique prenant en compte la dépendance vibrationnelle des transitions électroniques [Ros64]. Ce terme correspond à la probabilité de transition entre deux états électroniques,
- $q_{v' v''}$  est appelé le facteur de Franck-Condon et représente la probabilité de transition entre deux états vibrationnels,

et comme nous l'avons vu précédemment,

- $\mathcal{S}(J', J'')$  est le facteur de Hönl-London, représentatif de la probabilité de transition entre deux états rotationnels.

Pour l'ensemble des systèmes moléculaires de l'air, nous avons utilisé les probabilités de transition  $A_{v' v''}$  publiées et soigneusement validées par Chauveau [Cha01]. Les facteurs de Hönl-London ont été calculés à partir des expressions analytiques rencontrées dans la littérature. Nous avons donné dans le tableau 2.10 les références bibliographiques que nous avons utilisé pour le calcul de ces facteurs.

TABLEAU 2.10 Références bibliographiques utilisées pour le calcul des facteurs  $S(J', J'')$

Transition	Références
$^1\Sigma \leftrightarrow ^1\Sigma, ^1\Pi \leftrightarrow ^1\Pi$	[Her50]
$^1\Sigma \leftrightarrow ^1\Pi, ^2\Sigma \leftrightarrow ^2\Sigma$	
$^3\Sigma \leftrightarrow ^3\Sigma$	[Tat66]
$^2\Sigma \leftrightarrow ^2\Pi$	[Sch64]
$^2\Pi \leftrightarrow ^2\Pi, ^2\Delta \leftrightarrow ^2\Pi$	[Kov69]
$^3\Pi \leftrightarrow ^3\Pi, ^3\Sigma \leftrightarrow ^3\Pi$	

Enfin, le coefficient d'émission spectrale d'une raie rotationnelle s'obtient en multipliant le coefficient d'émission intégrée de la raie par le profil de Voigt :

$$\epsilon_\lambda = \epsilon \times \mathcal{V}(\lambda) \quad (2.59)$$

## 2.12 Résultats : comparaisons et validations

Une étape importante dans le processus de validation d'un modèle de rayonnement des plasmas en déséquilibre thermique est de valider ses prédictions pour le cas des plasmas à l'équilibre. En vue de valider son modèle, Billoux a utilisé la méthode du coefficient d'émission nette (CEN) pour calculer la puissance totale rayonnée par son milieu plasma. Ensuite, pour le cas d'un plasma d'air, il a comparé ses résultats avec ceux de Laux [Lau93], Chauveau [Cha01] et Naghizadeh-Kashani [NCG02] et a obtenu de bons accords avec ces trois références. Billoux a toutefois souligné certains écarts qu'il a attribué aux différentes méthodes de calcul des nombres quantiques limites de vibration  $v_{max}$  et de rotation  $J_{max}$ .

Les résultats intégrés de Billoux, bien que comparés et validés avec la littérature, ne permettaient pas de juger de la validité des positions des raies et de leurs intensités. De plus, son modèle se limitait à l'étude du cas d'un plasma d'arc à l'ETL et n'était pas adapté au cas des plasmas en déséquilibre caractérisés par

des températures très variées associées aux modes d'énergie interne des espèces constituant le plasma. De fait, nous allons dans un premier temps présenter les résultats obtenus pour un plasma considéré à l'ETL afin de valider les positions et les intensités des raies. Dans cette partie nous nous intéresserons uniquement aux allures globales des spectres. Dans la deuxième partie, nous présentons le cas d'un plasma en déséquilibre thermique et nous détaillerons les différences observées sur les systèmes moléculaires *classiquement* utilisés par les spectroscopistes pour diagnostiquer les plasmas hors-équilibre.

### 2.12.1 Rayonnement d'un plasma à l'ETL

Pour les espèces diatomiques présentes dans l'air ( $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^+$ , NO et  $\text{O}_2$ ), nous avons comparé nos spectres calculés avec ceux simulés par les logiciels SPARTAN, SPECAIR et LIFBASE qui ont été présentés au premier chapitre. Le choix de la (des) température(s) a été guidé par la figure 2.2. L'élargissement spectral est supposé être dominé par la fonction d'appareil, de largeur à mi-hauteur  $\delta_{\text{app}}$ . Sa valeur correspond en moyenne à la valeur de la fonction d'appareil déterminée à l'aide d'une lampe basse pression tel que nous le verrons dans le troisième chapitre.

Les sources de différences possibles entre la structure de nos spectres et celle des spectres calculés par les logiciels de référence peuvent être dues à :

- la prise en compte de l'interaction entre les états moléculaires via les perturbations ;
- les sources bibliographiques des probabilités de transition  $A_{v' v''}$  ;
- les sources bibliographiques des facteurs de Hönl-London  $\mathcal{S}(J', J'')$  ;
- la prise en compte des branches rotationnelles satellites ;
- la fonction mathématique considérée pour le profil spectral de la fonction d'appareil ;
- les nombres quantiques limites de vibration et de rotation  $v_{max}$  et  $J_{max}$  ;
- la prise en compte des effets de structure fine comme le dédoublement lambda ;
- le cas de couplage de Hund considéré pour les états  $\Pi$  (transition (a) vers (b) ou intermédiaire (a/b)).

Nous nous apercevons que les sources de différences sont aussi nombreuses que variées et qu'elles dépendent des considérations théoriques inhérentes à chaque logiciel aussi bien qu'à notre code de simulation. Les comparaisons qui suivent ont pour objectif de mettre en lumière les causes principales des écarts observés entre nos spectres et ceux de SPARTAN, SPECAIR et LIFBASE.

- Système Premier Positif de la molécule N<sub>2</sub>

La comparaison entre notre spectre calculé pour le système Premier Positif et ceux des deux logiciels de référence est montrée sur la figure 2.3. Nous avons récapitulé dans le tableau 2.11 les considérations théoriques et les hypothèses de calcul du spectre du système Premier Positif de N<sub>2</sub>.

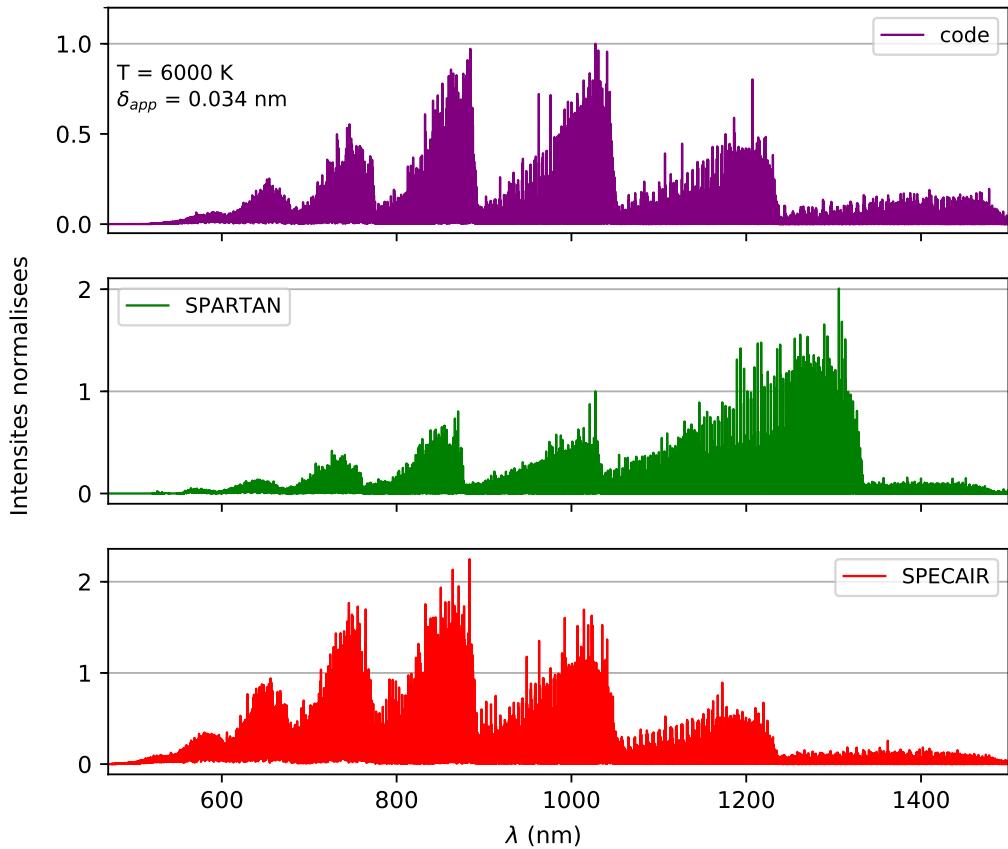


FIGURE 2.3 Spectres du système Premier Positif de la molécule N<sub>2</sub>.

Nous pouvons remarquer que l'allure *globale* de notre spectre est en accord avec SPECAIR mais présente des différences notables avec SPARTAN. Ce désaccord peut probablement être expliqué par l'approche utilisée dans SPARTAN qui consiste à négliger les branches satellites au profit des branches principales dans le cas d'une transition  $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$  (cf. [SLE13], Table B.1). Bien que justifiée comme le montre la Figure B.1 de la référence [SLE13], nous avons préféré ne pas suivre cette approche et décrire toutes les branches dans notre modèle. Cela se justifie par le cas de couplage intermédiaire (a/b) de Hund que nous avons choisi pour le traitement des états  $\Pi$  pour lequel Loomis et Brandt ont mesuré des intensités de branches

satellites comparables à celles des branches principales sur l'ion moléculaire OH<sup>+</sup> [LB36]. De plus, les facteurs de Hönl-London utilisés dans notre modèle et celui de SPARTAN (cf. Tableau 2.10) diffèrent de ceux de SPECAIR [Whi73] ce qui peut probablement expliquer les différences repérées sur les intensités des raies sur les trois spectres.

	SPARTAN	SPECAIR	Nous
<b>Perturbations</b>	✓	✓	✗
Réfs. $A_{v' v''}$	[LK92]	[LK92]	[Cha01]
Réfs. $\mathcal{S}(J', J'')$	[Kov69]	[Whi73]	[Kov69]
<b>Branches</b>	Principales	Principales + Satellites	Principales + Satellites
<b>Couplage de Hund</b>	(a/b)	?	(a/b)
<b>Dédoubllement lambda</b>	✓	✓	✗
<b>Fonction d'appareil</b>	Gaussienne	Trapèze	Gaussienne
$v'_{max}$	13	?	21

TABLEAU 2.11 Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système Premier Positif de N<sub>2</sub>

- Système Second Positif de la molécule N<sub>2</sub>

La figure 2.4 montre la comparaison entre notre spectre calculé pour le système Second Positif de la molécule N<sub>2</sub> avec ceux de SPARTAN et SPECAIR. Nous avons récapitulé dans le tableau 2.12 les considérations théoriques et les hypothèses de calcul du spectre du système Second Positif de N<sub>2</sub>.

Nous constatons un bon accord concernant la position des têtes de bandes de vibration et des raies de rotation. En revanche, nous observons des différences marquées au niveau des intensités. Les probabilités de transition que nous avons utilisées pour ce système sont les mêmes que celles utilisées dans SPARTAN et SPECAIR et ne peuvent donc être à l'origine des écarts observés. Ces désaccords peuvent probablement provenir des facteurs de Hönl-London. En effet, nous utilisons comme SPARTAN les expressions données par Kovács [Kov69] (cf. Tableau 2.10) tandis que SPECAIR utilise les expressions données par Whiting [Whi73]. Les perturbations rotationnelles non-modélisées dans notre code et modélisées de deux manières différentes dans SPARTAN et SPECAIR peuvent également être à l'origine des décalages

que nous observons. Ces perturbations ont été relevées par Roux et Michaud [RMV93] qui ont noté de très faibles déplacements ( $\approx 10^{-2}$ – $10^{-3}$  cm $^{-1}$ ) de raies ou des intensités de raies anormales pour les niveaux vibrationnels  $v = 0, 2, 3, 4$ . Pour le niveau  $v = 1$ , les perturbations sont caractérisées soit par des déplacements de l'ordre du dixième du cm $^{-1}$ , soit par l'apparition de raies supplémentaires (*extra-lines*). Ces perturbations sont dues à l'interaction de l'état C du Second Positif avec l'état C'' des bandes de Herman.

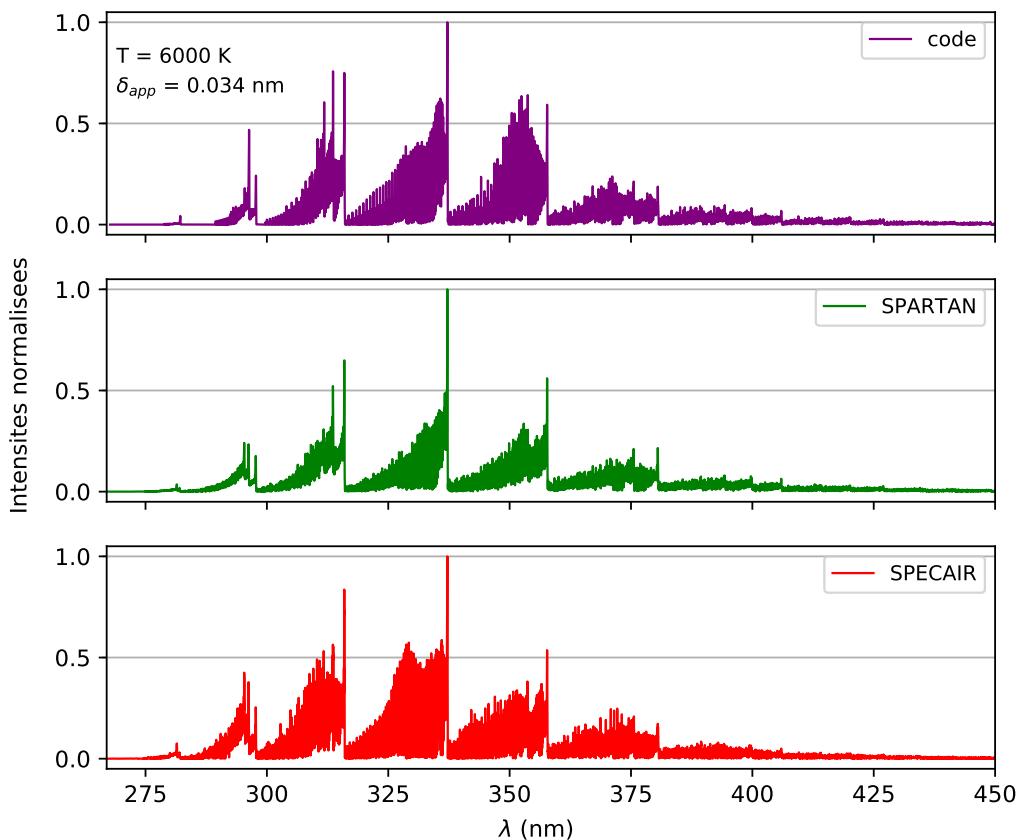


FIGURE 2.4 Spectres du système Second Positif de la molécule N<sub>2</sub>.

	SPARTAN	SPECAIR	Nous
<b>Perturbations</b>	✓	✓	✗
<b>Réfs.</b> $A_{v'v''}$	[LK92]	[LK92]	[Cha01]
<b>Réfs.</b> $\mathcal{S}(J', J'')$	[Kov69]	[Whi73]	[Kov69]
<b>Branches</b>	Principales	Principales + Satellites	Principales + Satellites
<b>Couplage de Hund</b>	(a/b)	?	(a/b)
<b>Dédoubllement lambda</b>	✓	✓	✗
<b>Fonction d'appareil</b>	Gaussienne	Trapèze	Gaussienne
$v'_{max}$	11	?	4

TABLEAU 2.12 Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système Second Positif de N<sub>2</sub>

- Système Premier Négatif de l'ion moléculaire N<sub>2</sub><sup>+</sup>

Nous avons représenté sur la figure 2.5 le spectre du système Premier Négatif de l'ion moléculaire N<sub>2</sub><sup>+</sup> simulé à l'aide de notre code et comparé aux trois logiciels de référence. Nous avons récapitulé dans le tableau 2.13 les considérations théoriques et les hypothèses de calcul du spectre du système Premier Négatif de N<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Nous notons un bon accord sur l'allure *globale* du spectre, notamment au niveau des intensités et des positions des raies. Nous pouvons toutefois remarquer de faibles différences avec LIFBASE aux alentours de 330-340 nm et de 360-365 nm. Ces écarts proviennent probablement du calcul du nombre quantique de rotation limite par niveau de vibration  $J_{max}(v)$ .

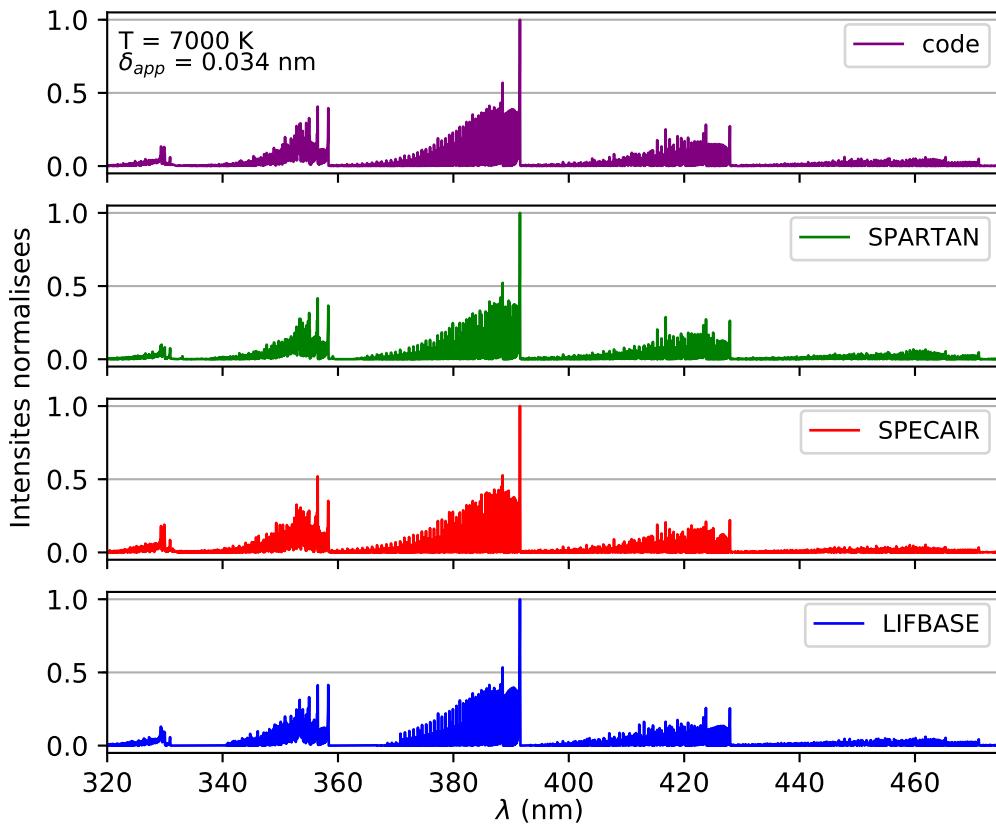


FIGURE 2.5 Spectres du système Premier Négatif de l’ion moléculaire  $N_2^+$ .

	SPARTAN	SPECAIR	LIFBASE	Nous
<b>Perturbations</b>	✓	✓	✗	✗
<b>Réfs. <math>A_{v'v''}</math></b>	[LK92]	[LK92]	[Sch78]	[Cha01]
<b>Réfs. <math>\mathcal{S}(J', J'')</math></b>	[Sch64]	[Whi73]	[Kov69]	[Her50]
<b>Branches</b>	Principales	Principales + Satellites	Principales + Satellites	Principales + Satellites
<b>Couplage de Hund</b>	(b)	?	(a) ou (b) au choix	(b)
<b>Dédoubllement lambda</b>	-	-	-	-
<b>Fonction d’appareil</b>	Gaussienne	Trapèze	Gaussienne	Gaussienne
$v'_{max}$	11	?	6	8

TABLEAU 2.13 Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système Premier Négatif de  $N_2^+$

- Système  $\gamma$  du radical NO

La figure 2.6 représente la comparaison entre notre spectre calculé pour le système NO  $\gamma$  et ceux issus des trois logiciels. Nous avons récapitulé dans le tableau 2.14 les considérations théoriques et les hypothèses de calcul du spectre du système NO  $\gamma$ .

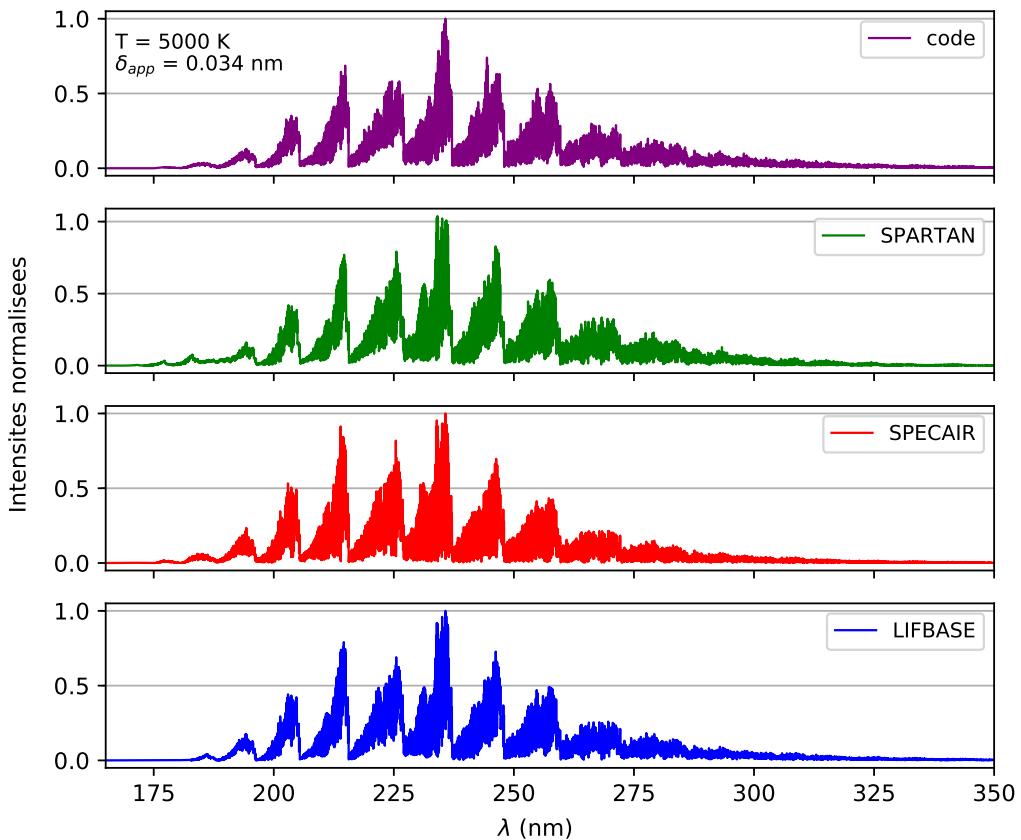


FIGURE 2.6 Spectres du système  $\gamma$  du radical NO.

Nous observons une bonne concordance sur la structure générale du spectre. Toutefois, nous soulignons quelques désaccords au niveau des intensités que nous pouvons attribuer aux différentes expressions des facteurs de Hönl-London employées dans chacun des logiciels et dans notre code. Pour une transition  $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ , SPARTAN utilise les expressions données par Arnold [AWL69], SPECAIR celles proposées par Whiting [Whi73] et LIFBASE celles données par Earls [Ear35].

L'influence du cas de couplage de Hund considéré pour l'état fondamental  $^2\Pi$  de ce système n'est pas visible sur cette figure. Nous rediscuterons cette

problématique dans la section suivante pour le cas du rayonnement d'un plasma en déséquilibre.

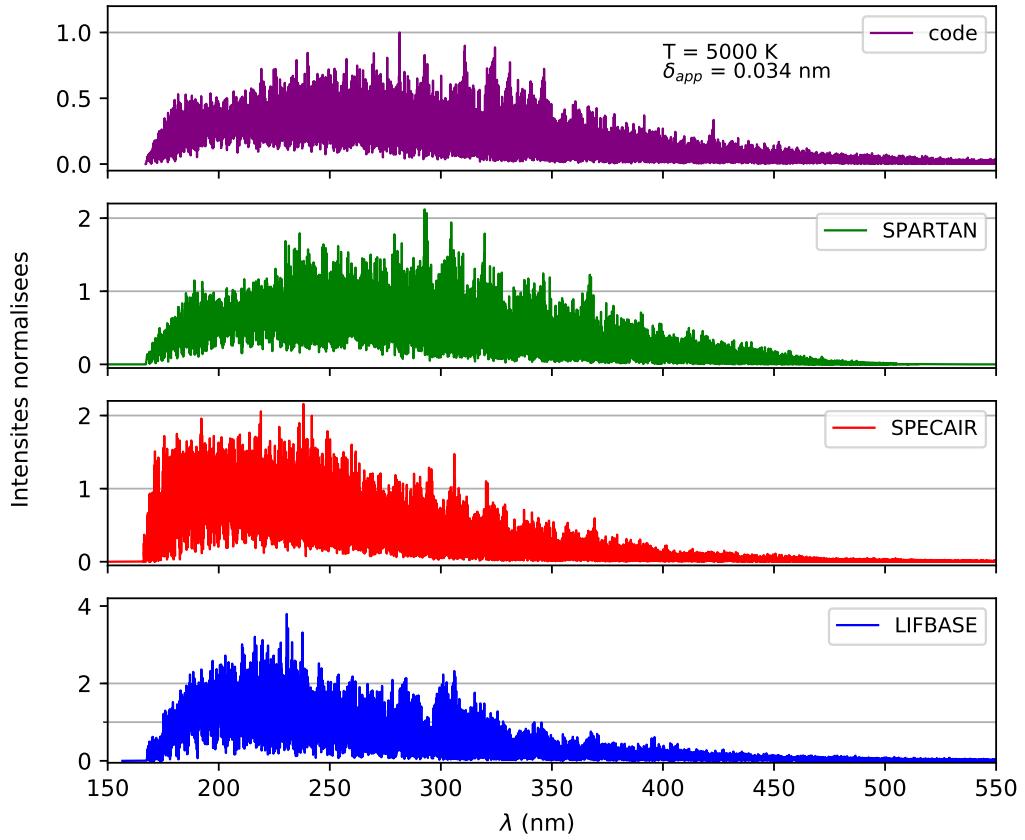
	SPARTAN	SPECAIR	LIFBASE	Nous
<b>Perturbations</b>	✓	✓	✗	✗
<b>Réfs. <math>A_{v' v''}</math></b>	[LK92]	[LK92]	[Sch78]	[Cha01]
<b>Réfs. <math>\mathcal{S}(J', J'')</math></b>	[AWL69]	[Whi73]	[Ear35]	[Sch64]
<b>Branches</b>	Principales	Principales + Satellites	Principales + Satellites	Principales + Satellites
<b>Couplage de Hund</b>	(b)	?	(a) ou (b) au choix	(b)
<b>Dédoubllement lambda</b>	✗	✓	✓	✓
<b>Fonction d'appareil</b>	Gaussienne	Trapèze	Gaussienne	Gaussienne
$v'_{max}$	11	?	5	8

TABLEAU 2.14 Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système  $\gamma$  de NO

- Système  $\beta$  du radical NO

Nous avons tracé sur la figure 2.7 les comparaisons obtenues pour le système NO  $\beta$ . Nous avons récapitulé dans le tableau 2.15 les considérations théoriques et les hypothèses de calcul du spectre du système NO  $\beta$ .

Nous constatons un bon accord avec le spectre calculé par SPARTAN à l'exception des petits écarts au niveau des intensités. Nous pensons que cela provient des différences entre les probabilités de transition de Laux [Lau93] utilisées dans SPARTAN et celles de Chauveau [Cha01] que nous utilisons dans notre modèle. De plus, comme nous l'avons vu pour le système NO  $\gamma$ , les facteurs de Hönl-London peuvent être à l'origine des désaccords observés avec SPECAIR [Whi73] et LIFBASE [Ear35] du fait qu'ils diffèrent des expressions que nous et SPARTAN avons utilisées (cf. Tableau 2.10). Le décalage en longueur d'onde marqué sur le spectre calculé par LIFBASE est probablement dû à l'absence de certaines bandes dans la gamme spectrale 165-190 nm. En effet, LIFBASE prend en compte *sept* niveaux vibrationnels dans l'état B alors que nous avons considéré *trente-sept* niveaux dans notre modèle.

FIGURE 2.7 Spectres du système  $\beta$  du radical NO.

	SPARTAN	SPECAIR	LIFBASE	Nous
<b>Perturbations</b>	✓	✓	✗	✗
Réfs. $A_{v' v''}$	[LK92]	[LK92]	[Sch78]	[Cha01]
Réfs. $\mathcal{S}(J', J'')$	[Kov69]	[Whi73]	[Kov69]	[Kov69]
<b>Branches</b>	Principales	Principales + Satellites	Principales + Satellites	Principales + Satellites
<b>Couplage de Hund</b>	(a/b)	?	(a) ou (b) au choix	(a/b)
<b>Dédoublement lambda</b>	✗	✓	✓	✓
<b>Fonction d'appareil</b>	Gaussienne	Trapèze	Gaussienne	Gaussienne
$v'_{max}$	15	?	7	37

TABLEAU 2.15 Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système  $\beta$  de NO

- Systèmes  $\delta$  du radical NO

La figure 2.8 montre le résultat obtenu pour le système NO  $\delta$ . Nous avons récapitulé dans le tableau 2.16 les considérations théoriques et les hypothèses de calcul du spectre du système NO  $\delta$ .

Les différences d'intensités observées peuvent s'expliquer avec les mêmes arguments présentés pour les systèmes NO  $\gamma$  et  $\beta$ . Cependant, il est intéressant de souligner le désaccord majeur au niveau de la structure globale du spectre issu de LIFBASE. En fait la base de données du logiciel montre que pour l'état émetteur C du système  $\delta$  le nombre quantique  $v_{max}$  vaut *cinq* alors que l'interface graphique du logiciel montre un  $v_{max}$  égal à *deux*. Dans tous les cas, nous pensons que cela pourrait expliquer la structure *moins riche* du spectre.

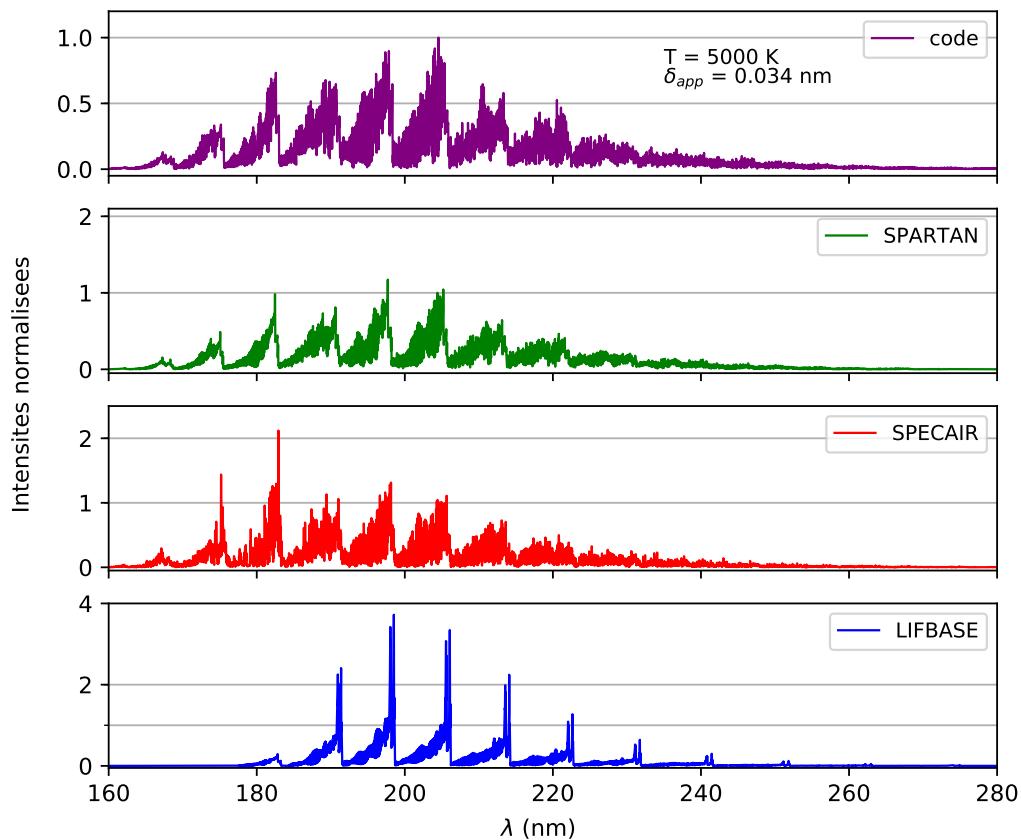


FIGURE 2.8 Spectres du système  $\delta$  du radical NO.

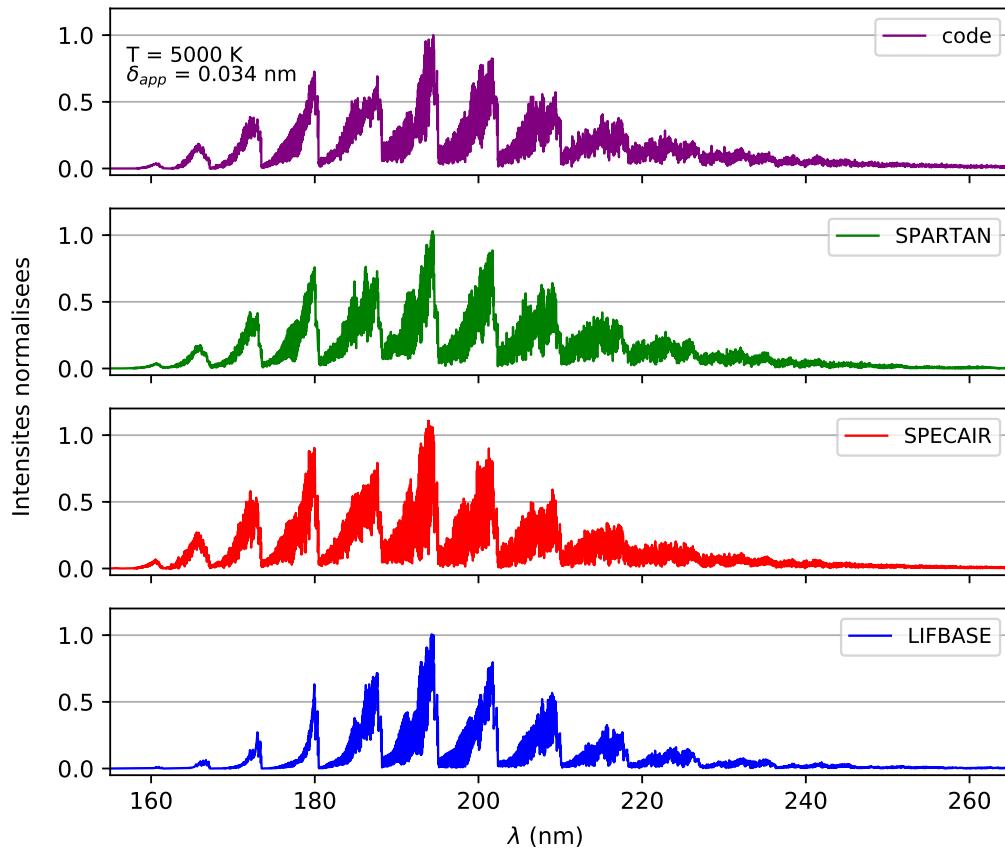
	SPARTAN	SPECAIR	LIFBASE	Nous
<b>Perturbations</b>	✓	✓	✗	✗
Réfs. $A_{v' v''}$	[LK92]	[LK92]	[Sch78]	[Cha01]
Réfs. $\mathcal{S}(J', J'')$	[Kov69]	[Whi73]	[Kov69]	[Kov69]
<b>Branches</b>	Principales	Principales + Satellites	Principales + Satellites	Principales + Satellites
<b>Couplage de Hund</b>	(a/b)	?	(a) ou (b) au choix	(a/b)
<b>Dédoubllement lambda</b>	✗	✓	✓	✓
<b>Fonction d'appareil</b>	Gaussienne	Trapèze	Gaussienne	Gaussienne
$v'_{max}$	11	?	1	9

TABLEAU 2.16 Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système  $\delta$  de NO

- Système  $\epsilon$  du radical NO

La comparaison entre notre spectre simulé pour le système NO  $\epsilon$  et ceux issus des trois logiciels est tracée sur la figure 2.9. Nous avons récapitulé dans le tableau 2.17 les considérations théoriques et les hypothèses de calcul du spectre du système NO  $\epsilon$ .

Les écarts observés en intensité peuvent être interprétés avec les mêmes arguments présentés pour les trois systèmes  $\gamma$ ,  $\beta$  et  $\delta$ .

FIGURE 2.9 Spectres du le système  $\epsilon$  du radical NO.

	SPARTAN	SPECAIR	LIFBASE	Nous
<b>Perturbations</b>	✓	✓	✗	✗
Réfs. $A_{v'v''}$	[LK92]	[LK92]	[Sch78]	[Cha01]
Réfs. $\mathcal{S}(J', J'')$	[AWL69]	[Whi73]	[Ear35]	[Sch64]
<b>Branches</b>	Principales	Principales + Satellites	Principales + Satellites	Principales + Satellites
<b>Couplage de Hund</b>	(b)	?	(a) ou (b) au choix	(b)
<b>Dédoubllement lambda</b>	✗	✓	✓	✓
<b>Fonction d'appareil</b>	Gaussienne	Trapèze	Gaussienne	Gaussienne
$v'_{max}$	11	?	5	5

TABLEAU 2.17 Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système  $\epsilon$  de NO

- Système Schumann-Runge de la molécule O<sub>2</sub>

Les comparaisons effectuées pour le système Schumann-Runge de la molécule O<sub>2</sub> sont montrées sur la figure 2.10 et montrent un accord sur l'allure globale des spectres. Nous avons récapitulé dans le tableau 2.18 les considérations théoriques et les hypothèses de calcul du spectre du système Schumann-Runge du O<sub>2</sub>.

Nous pouvons remarquer de légères différences avec SPARTAN pour  $\lambda < 200$  nm et  $\lambda > 450$  nm. Ces écarts peuvent provenir des différences sur les méthodes de calcul des nombres quantiques limites  $v_{max}$  et  $J_{max}(v)$ . Enfin, les différences entre les probabilités de transition de Laux [Lau93] et celles de Chauveau [Cha01] d'une part et entre les facteurs de Hönl-London de Tatum [Tat66] (SPARTAN et notre modèle) et ceux de Whiting [Whi73] (SPECAIR) d'autre part, justifient probablement les écarts constatés sur les intensités des raies.

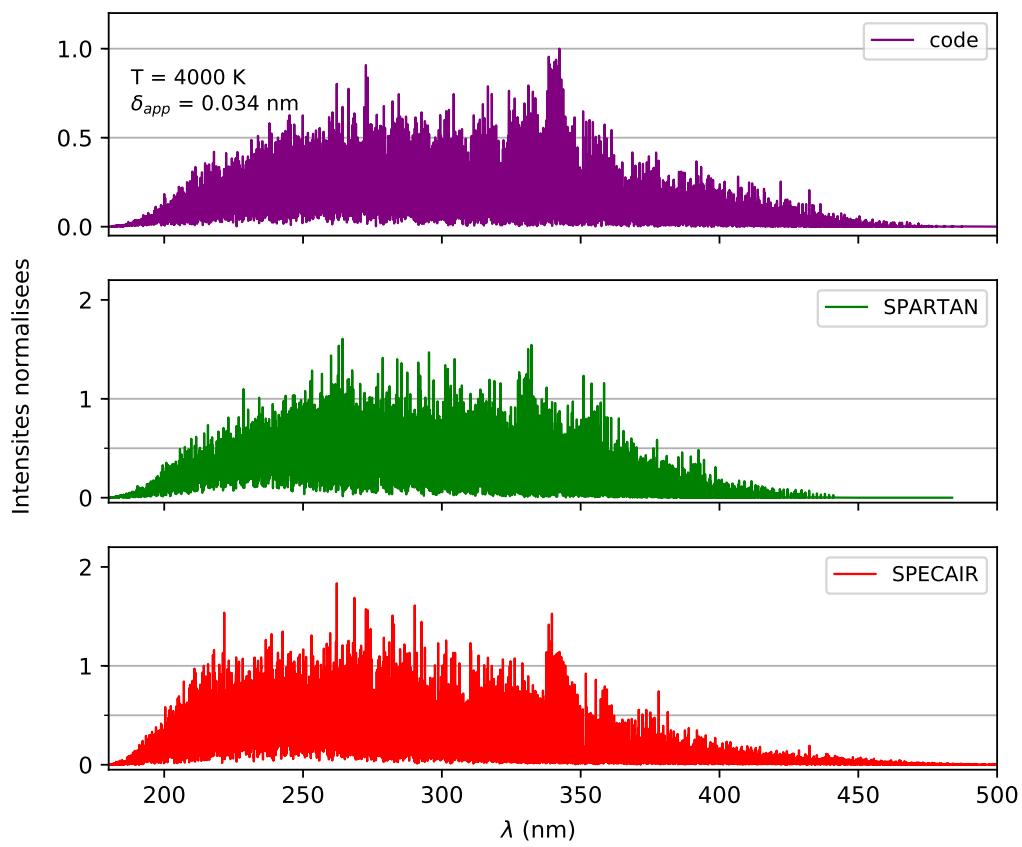


FIGURE 2.10 Spectres du système Schumann-Runge de la molécule O<sub>2</sub>.

	SPARTAN	SPECAIR	Nous
<b>Perturbations</b>	✓	✓	✗
Réfs. $A_{v' v''}$	[LK92]	[LK92]	[Cha01]
Réfs. $\mathcal{S}(J', J'')$	[Tat66]	[Whi73]	[Tat66]
<b>Branches</b>	Principales	Principales + Satellites	Principales + Satellites
<b>Couplage de Hund</b>	(b)	?	(b)
<b>Dédoubllement lambda</b>	-	-	-
<b>Fonction d'appareil</b>	Gaussienne	Trapèze	Gaussienne
$v'_{max}$	18	?	19

TABLEAU 2.18 Récapitulatif des hypothèses de calcul pour le système Schumann-Runge du O<sub>2</sub>

### 2.12.2 Rayonnement d'un plasma en déséquilibre thermique

Nous allons maintenant nous intéresser à l'étude du rayonnement d'un plasma en déséquilibre thermique. Nous tenons tout d'abord à préciser que la théorie moléculaire et les expressions des énergies rotationnelles présentées dans la première partie de ce chapitre restent valides dans le cas présent. De plus, le peuplement des niveaux moléculaires – électroniques, vibrationnels et rotationnels – reste dicté par la loi de Boltzmann mais aux températures caractéristiques  $T_e$ ,  $T_{rot}$  et  $T_{vib}$  et non plus à la température unique d'équilibre  $T$ .

Dans le but de tester la fiabilité de notre code de simulation en vue de son application aux diagnostics optiques, nous avons suivi la même stratégie que dans l'étude du cas de l'ETL de la section précédente. La comparaison de nos spectres avec ceux proposés par SPARTAN, SPECAIR et LIFBASE a montré une tendance globale similaire à celle obtenue dans le cas de l'ETL. Pour cela, nous avons choisi de présenter quelques bandes principales des systèmes N<sub>2</sub><sup>+</sup> Premier Négatif, N<sub>2</sub> Second Positif et NO  $\gamma$  de par leur utilité dans le diagnostic d'un plasma d'air ou du moins un plasma contenant des traces d'azote et/ou d'oxygène (cf. premier chapitre).

- Système Premier Négatif de l'ion moléculaire N<sub>2</sub><sup>+</sup> en déséquilibre thermique

Nous avons tracé sur la figure 2.11 notre spectre calculé pour la bande (0–0) du Premier Négatif comparé aux logiciels de référence. Globalement, nous constatons une bonne concordance entre les différents spectres. Les écarts observés avec SPARTAN et SPECAIR aux alentours de 389.5-390.2 nm

proviennent des perturbations de l'état B du Premier Négatif par l'état A du système de Meinel qui affectent les états rotationnels  $J = 36\text{--}40$  de l'état B [KP82]. De plus, pour une même valeur de la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil ( $\delta_{\text{app}} = 0.034 \text{ nm}$ ), le spectre calculé par SPECAIR semble être plus résolu que le nôtre. Par conséquent, les désaccords avec SPECAIR autour 391-391.5 nm pourraient provenir de la différence entre la fonction d'appareil gaussienne considérée dans notre cas et la fonction trapèze dans SPECAIR.

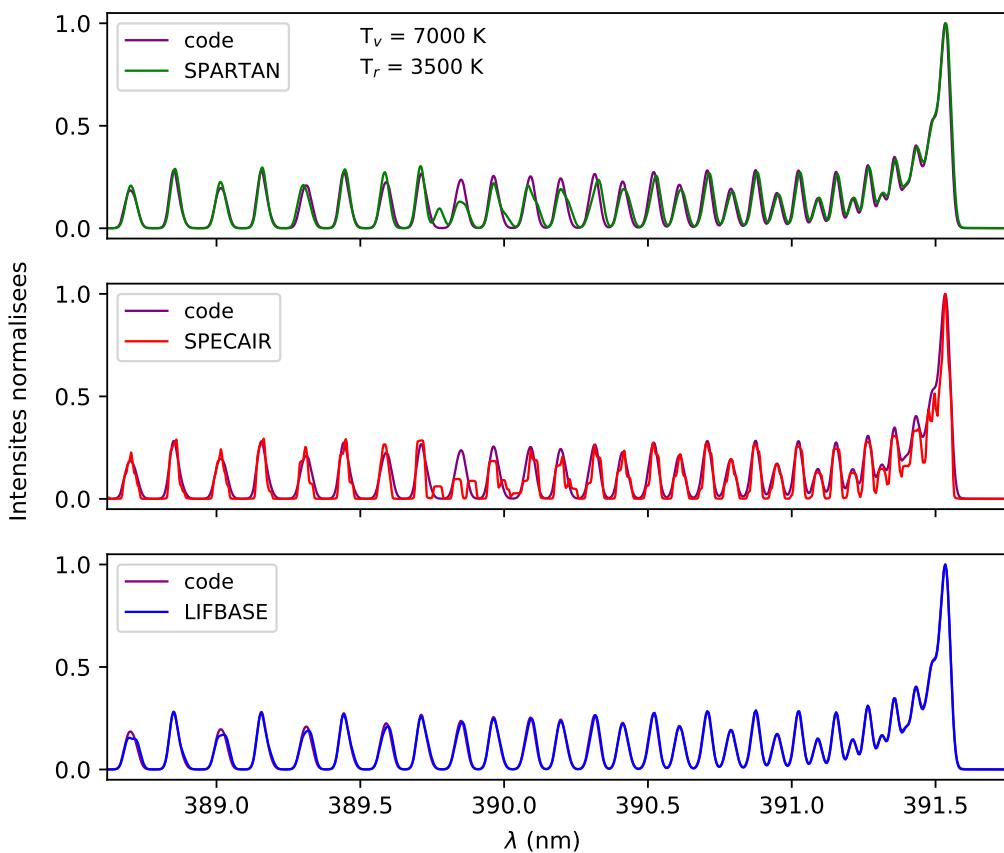


FIGURE 2.11 Comparaisons pour la bande (0-0) du système Premier Négatif de  $\text{N}_2^+$  en déséquilibre thermique.

- Système Second Positif de la molécule  $\text{N}_2$  en déséquilibre thermique

Les figures 2.12 et 2.13 représentent les résultats obtenus pour la bande (0-0) et les bandes (0-2) et (1-3) respectivement. Nous n'avons pas trouvé une explication satisfaisante pour les écarts en intensité observés sur les deux figures. En fait, nous doutons que les légères différences entre les probabilités de transition de Chauveau [Cha01] que nous utilisons et celles

de Laux [Lau93] utilisées dans SPARTAN et SPECAIR puissent seules expliquer ces désaccords. Nous rappelons que les facteurs de Hönl-London dans SPARTAN et dans notre modèle sont ceux donnés par Kovács [Kov69] or que dans SPECAIR ce sont les expressions de Whiting [Whi73]. Les décalages en longueur d'onde qui augmentent quand  $\lambda$  diminue sont cohérents avec les déplacements dus aux perturbations relevées par Roux et Michaud [RMV93].

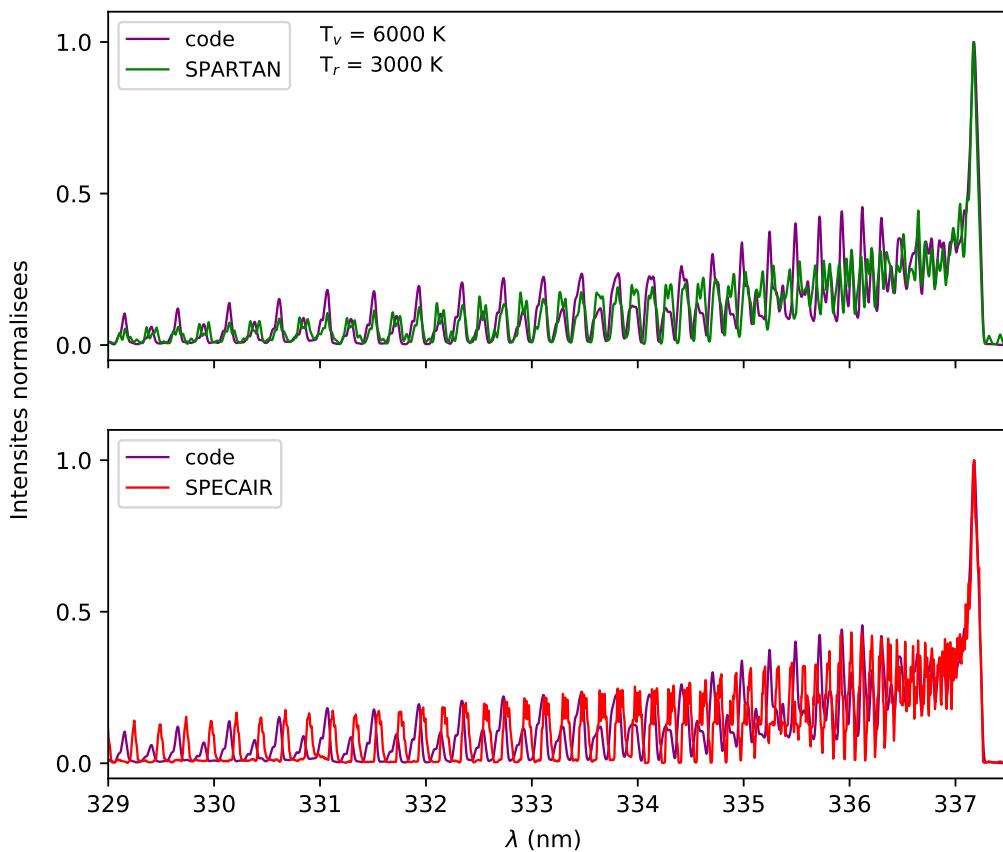


FIGURE 2.12 Comparaisons pour la bande (0–0) du système Second Positif de  $\text{N}_2$  en déséquilibre thermique.

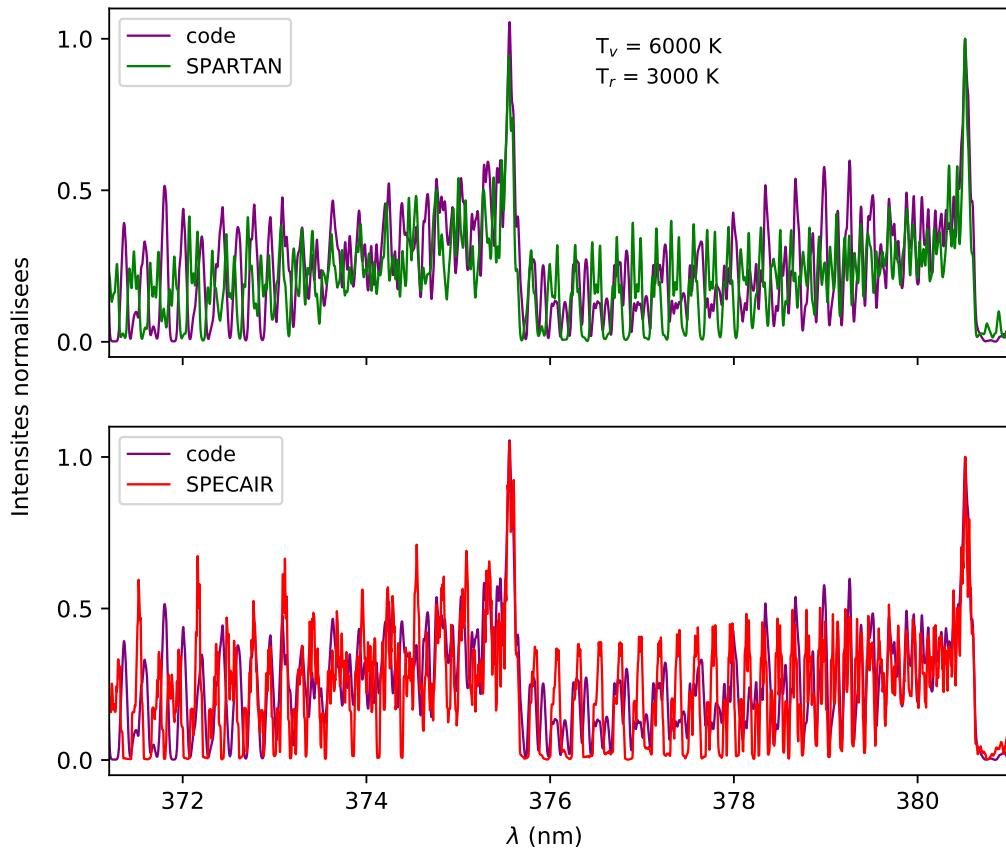


FIGURE 2.13 Comparaisons pour les bandes (0–2) et (1–3) du système Second Positif de N<sub>2</sub> en déséquilibre thermique.

- Système NO  $\gamma$  en déséquilibre thermique

La figure 2.14 montre le résultat des comparaisons effectuées pour la bande (0–1) du système NO  $\gamma$ . Le spectre proposé par SPARTAN présente une légère différence au niveau de sa structure. Cela peut s'expliquer par le dédoublement lambda qui a été négligé dans SPARTAN et est pris en compte dans notre modélisation de l'état fondamental X  $^2\Pi$ . Ce dédoublement justifie la présence de *deux* têtes de bande sur notre spectre et leur absence sur celui de SPARTAN. De plus, le spectre calculé par SPARTAN présente un décalage en longueur d'onde de 0.345 nm par rapport au nôtre et ceux de SPECAIR et LIFBASE comme le montre la première figure. La correction *manuelle* de ce décalage mène *globalement* à une bonne concordance hormis au voisinage des deux têtes de bande autour de 237 nm. Ce désaccord en amplitude avec les trois logiciels peut être dû au cas de couplage de Hund considéré pour l'état fondamental X  $^2\Pi$ . Dans notre cas, nous avons supposé un couplage intermédiaire (a/b) pour tout état  $\Pi$ . Nous pensons que le

passage d'un cas (a) pour les faibles rotations à un cas (b) pour les fortes rotations est pris en compte dans les logiciels de référence. L'étude de l'état A du système NO  $\gamma$  de Studer [Stu08] illustre bien l'effet de découplage du spin (passage de Hund (a)  $\rightarrow$  Hund (b)). Nous pensons que le mémoire de Studer contient une erreur typographique et que le passage s'opère d'un cas (a) à un cas (b) et non pas l'inverse. Les probabilités de transition peuvent également être à l'origine de ces écarts (cf. Tableau 2.14).

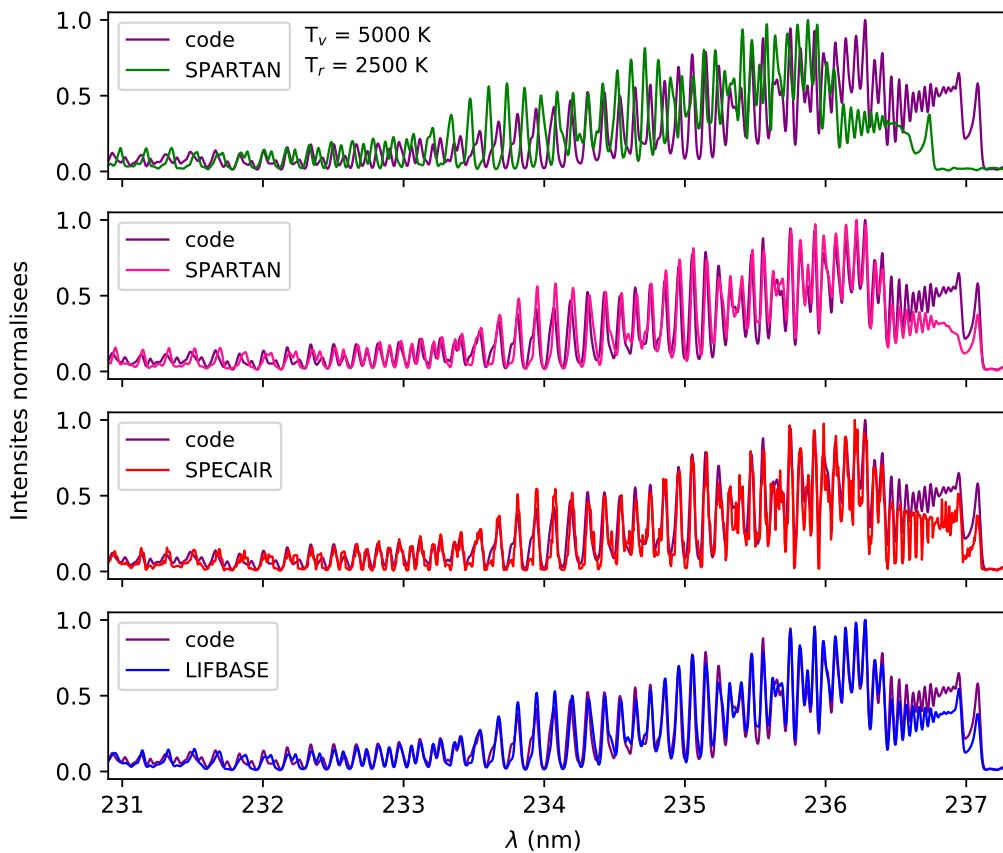


FIGURE 2.14 Comparaisons pour la bande (0–1) du système NO  $\gamma$  en déséquilibre thermique.

## 2.13 Conclusion

Dans ce chapitre, la méthode de calcul des bandes moléculaires diatomiques a été présentée en détails dans le but de développer un code de simulation de spectres radiatifs permettant d'étudier le rayonnement des plasmas en équilibre et en

déséquilibre thermique.

Dans le but de comparer et de valider nos résultats, nous avons retenu trois logiciels de référence, à savoir SPARTAN, SPECAIR et LIBBASE. Ces logiciels sont parmi les plus cités et les plus utilisés dans la communauté. Nous avons ensuite comparé nos spectres simulés avec ceux calculés par ces logiciels pour de nombreux systèmes électroniques des molécules N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, NO et O<sub>2</sub> (cf. Tableau 2.8). Ces comparaisons nous ont permis d'identifier de nombreuses causes possibles de différences observées par rapport à notre code et entre les logiciels eux-mêmes (cf. Section 2.12.1).

L'analyse détaillée de ces différences nous a mené à conclure qu'il était (i) difficile de statuer sur la validité de notre code et de celle des logiciels et (ii) indispensable de disposer d'une autre base de comparaison permettant d'éliminer certaines hypothèses liées aux désaccords observés. Pour ce faire, nous avons mis en place un dispositif expérimental basé sur une torche plasma micro-ondes opérant à la pression atmosphérique. Cette étude expérimentale constitue l'objet du chapitre suivant.



# Chapitre 3

## Étude expérimentale

Dans ce chapitre, nous allons présenter les moyens mis en oeuvre pour atteindre les objectifs expérimentaux de ces travaux discutés dans l'introduction de ce mémoire. Nous commençons par un rappel théorique sur la propagation d'une onde électromagnétique au travers d'un guide d'ondes, les modes sous-jacents, et les propriétés physiques de l'onde (fréquence, longueur d'onde et impédance). Nous discuterons du transfert d'énergie entre les micro-ondes et le plasma (la charge) et la nécessité de disposer d'un moyen d'accorder l'impédance du guide à celle du plasma afin de maximiser ce couplage. Ensuite, nous décrirons en détails le dispositif expérimental et les phases d'allumage et d'entretien du plasma avant de présenter les résultats obtenus par spectroscopie optique d'émission de la décharge. Nous finirons par une comparaison entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés par notre code pour juger de la validité de notre modèle et pour l'utiliser dans des travaux futurs comme outil de diagnostic des plasmas présentant un écart à l'équilibre thermodynamique local.

### 3.1 Transmission des micro-ondes

L'énergie micro-onde utilisée pour claquer le gaz (plasmagène) est couplée au plasma au travers d'un guide d'ondes. Les guides d'ondes constituent une classe de lignes de transmission électromagnétique souvent utilisés dans la transmission des micro-ondes haute puissance. On les distingue des autres types de lignes de transmission (câble coaxial et micro-ruban) par le mode de propagation qu'ils permettent, leur géométrie, et leur capacité à supporter les hautes puissances. Les guides d'ondes sont souvent produits en tailles *standard* avec une section rectangulaire.

Nous décrirons dans le paragraphe suivant les modes de propagation d'une onde électromagnétique à l'intérieur d'un guide d'ondes et nous discuterons l'influence des dimensions de ce dernier sur les propriétés physiques de l'onde.

### 3.1.1 Propagation d'une onde électromagnétique

Dans le vide, les ondes électromagnétiques se propagent en mode électromagnétique transverse (TEM). Toutefois, les micro-ondes transmises au travers d'un guide d'ondes sont contraintes à se propager en modes électrique transverse (TE), en modes magnétiques transverses (TM) (c'est-à-dire le champ électrique (magnétique respectivement) n'a pas de composante le long de la direction de propagation), ou une combinaison de modes TE et TM. Si nous considérons la géométrie du guide d'ondes représenté schématiquement sur la figure 3.1, nous pouvons dire qu'un mode TE se propage selon  $E_z = 0$ .

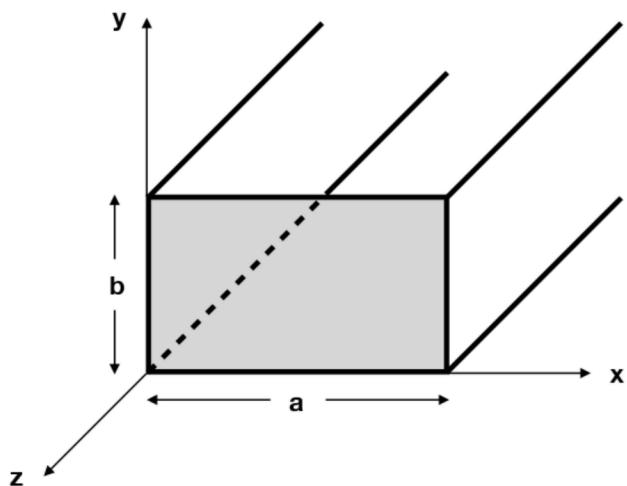


FIGURE 3.1 Section d'un guide d'ondes rectangulaire.  $z$  représente la direction de propagation de l'onde ;  $a$  et  $b$  sont la largeur et la hauteur du guide d'ondes respectivement.

La constante de propagation,  $\beta_z$ , pour les modes TE est donnée par [Bal12] :

$$\beta_z = \sqrt{\beta^2 - \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 - \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \quad (3.1)$$

où  $m$  et  $n$  sont des entiers naturels résultant des conditions aux limites imposés à la propagation d'une onde électromagnétique dans un guide d'ondes (cf. [Poz05]) avec  $m = 0$ ,  $n \neq 0$  et  $n = 0$ ,  $m \neq 0$ , et

$$\beta = 2\pi f \sqrt{\mu\epsilon} \quad (3.2)$$

est la constante de propagation des modes TEM. Dans l'équation (3.2),  $f$  est la fréquence de l'onde,  $\mu$  et  $\epsilon$  sont la perméabilité et la permittivité du milieu,

respectivement. On suppose que le milieu diélectrique gazeux à l'intérieur du guide d'ondes possède les propriétés du vide ( $\mu = \mu_0$  et  $\epsilon = \epsilon_0$ ).

La constante de propagation doit être réelle pour que les micro-ondes puissent se propager à l'intérieur du guide d'ondes. La coupure, condition pour laquelle les micro-ondes ne pourront plus se propager dans le guide d'ondes, sera donnée par la fréquence caractéristique  $f_c$ , telle que

$$f_c = \frac{1}{2\pi\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \quad (3.3)$$

Les ondes ayant des fréquences inférieures à  $f_c$  ne peuvent donc pas se propager à l'intérieur du guide d'ondes. Les fréquences de coupure des premiers modes TE et TM pour un guide d'onde WR-340, de dimensions  $a = 8.636$  cm et  $b = 4.318$  cm, sont données dans le tableau 3.1.

TABLEAU 3.1 Fréquences de coupure des premiers modes TE et TM dans un guide d'onde WR-340

<b>m</b>	<b>n</b>	<b>mode</b>	<b><math>f_c</math> (GHz)</b>
1	0	TE <sub>10</sub>	1.736
2	0	TE <sub>20</sub>	3.471
0	1	TE <sub>01</sub>	3.471
1	1	TM <sub>11</sub>	3.881
2	1	TM <sub>21</sub>	4.909

Les modes TM commencent à se propager dans le guide d'ondes pour  $m \neq 0$  et  $n \neq 0$ , ainsi le mode TM<sub>11</sub> est le plus petit mode magnétique permis, par conséquent le mode TE<sub>10</sub> est appelé mode fondamental. Nous pouvons remarquer, en examinant la constante de propagation (cf. équation (3.1)) de ce mode, que la propagation des micro-ondes n'est pas affectée par la hauteur du guide d'ondes  $b$ . Ce résultat implique que la hauteur du guide d'ondes peut être changée tout en conservant un seul mode opératoire ayant la même fréquence de coupure.

Un autre paramètre d'intérêt est la longueur d'onde *guidée*, notée  $\lambda_g$ , du guide d'ondes. Si  $\lambda$  est la longueur d'onde d'une onde d'une fréquence  $f$  qui se propage dans le vide, alors  $\lambda_g$  est la longueur d'onde de l'onde de même fréquence mais se propageant à l'intérieur du guide d'ondes. Pour des fréquences supérieures à la fréquence critique  $f_c$ , sa valeur est donnée par :

$$\lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - (f_c/f)^2}} = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - (\lambda/\lambda_c)^2}} \quad (3.4)$$

où  $\lambda_c$  est la longueur d'onde correspondant à la fréquence de coupure  $f_c$ . Pour le mode TE<sub>10</sub> dans un guide d'ondes rempli d'air, la longueur d'onde guidée est

$$\lambda_g = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0 f^2 - (2a)^{-2}}} \quad (3.5)$$

Les valeurs des longueurs d'ondes pour une fréquence d'opération de 2.45 GHz (mode TE<sub>10</sub>) et pour un guide d'onde WR-340 sont récapitulées dans le tableau 3.2

TABLEAU 3.2 Fréquences et longueurs d'ondes d'un guide d'ondes WR-340 opérant en mode TE<sub>10</sub> à la fréquence  $f = 2.45$  GHz

$f$	2.450 GHz
$f_c$	1.736 GHz
$\lambda$	12.24 cm
$\lambda_c$	17.27 cm
$\lambda_g$	17.34 cm

Trois différents types d'impédances peuvent être définies pour les lignes de transmission micro-ondes dont les guides d'ondes en font partie : impédance intrinsèque, impédance de l'onde et impédance caractéristique. L'impédance intrinsèque dépend du milieu dans lequel les ondes électromagnétiques se propagent et est donnée par  $\eta = \sqrt{\mu/\epsilon}$ . Dans le vide (et approximativement dans l'air),  $\eta = 377 \Omega$ . L'impédance de l'onde pour un mode TE, notée  $Z_{TE}$ , dépend également du milieu mais aussi de la géométrie et donc de la fréquence des ondes. Elle peut être exprimée comme suit

$$Z_{TE} = \frac{\eta}{\sqrt{1 - (f_c/f)^2}} \quad (3.6)$$

L'impédance caractéristique est fonction de la tension et du courant le long d'une ligne de transmission. Elle sera définie dans le paragraphe suivant qui abordera la problématique d'accord d'impédances.

Le flux de puissance le long du guide d'onde peut être calculé à l'aide du théorème de Poynting. Pour un guide d'ondes rectangulaire opérant en mode TE<sub>10</sub>, le flux de puissance est donné par [Riz88]

$$P = \frac{ab}{2Z_{TE}} E_0^2 \left( \frac{\lambda_c}{\lambda_g} \right)^2 \quad (3.7)$$

L'équation (3.7) peut être réarrangée en utilisant (3.6) pour donner la variation de l'amplitude du champ électrique,  $E_0$ , en fonction de la puissance injectée dans le guide d'ondes

$$E_0 = \sqrt{\frac{2\eta(f_c/f)^2}{ab(1 - (f_c/f)^2)^{3/2}}} \sqrt{P} \quad (3.8)$$

La figure 3.2 représente cette relation pour des puissances allant jusqu'à 3 kW et deux hauteurs différentes du guide d'ondes,  $b$  et  $b/2$ . Nous pouvons remarquer que l'amplitude du champ électrique augmente quand la hauteur du guide d'ondes diminue.

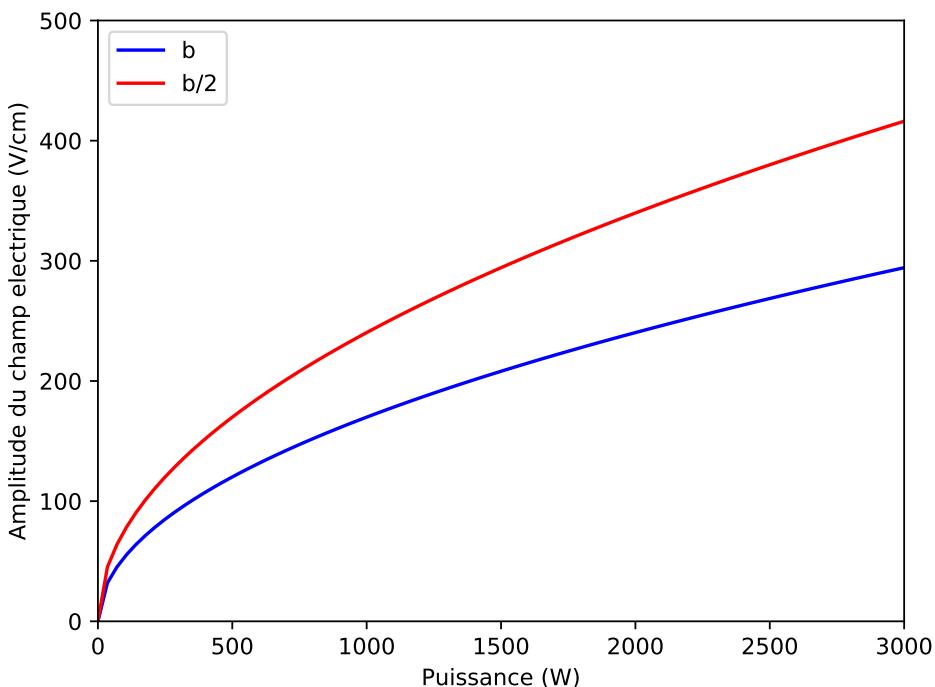


FIGURE 3.2 Amplitude du champ électrique pour le mode  $TE_{10}$  dans un guide d'ondes WR-340 en fonction de la puissance et de la hauteur du guide.

En effet, la structure du champ électrique du mode  $TE_{10}$  produit un maximum du champ au centre du guide d'ondes dans la direction  $x$  et parallèlement à l'axe des ordonnées  $y$ . L'expression du champ électrique, fonction de la position et du temps, s'écrit [Riz88]

$$E_y(x, z, t) = \sqrt{2} E_0 \frac{\lambda_c}{\lambda_g} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \sin(\omega t - \beta_z z) \quad (3.9)$$

où nous pouvons constater que pour une position donnée le long de la section du guide d'ondes, le maximum du champ électrique se produit à  $x = a/2$  (le sinus est maximal). Cette caractéristique est d'un intérêt particulier pendant la phase d'amorçage du plasma comme nous le verrons plus tard.

### 3.1.2 Accord d'impédance

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, un guide d'ondes est une classe de lignes de transmission des micro-ondes. En toute logique, on aimerait que l'énergie propagée au travers de cette ligne soit délivrée en totalité à la charge plutôt que perdue par dissipation résistive dans les parois du guide d'ondes. Cette *optimisation* du transfert énergétique entre l'onde et le plasma nécessite un accord judicieux de l'impédance. Pour toute ligne de transmission, nous pouvons définir une impédance caractéristique  $Z_0$ . Si le circuit est terminé par une charge de même impédance alors la ligne serait capable de déposer toute son énergie dans la charge.

Dans cette section, nous allons voir d'un point de vue théorique comment ces deux impédances sont définies, le rôle des réflections dans le couplage d'énergie et comment accorder l'impédance de la ligne à celle de la charge d'un point de vue pratique.

Supposons maintenant que nous avons une ligne de transmission sans perte terminée par une charge d'impédance  $Z_C$ , comme représenté sur la figure 3.3.

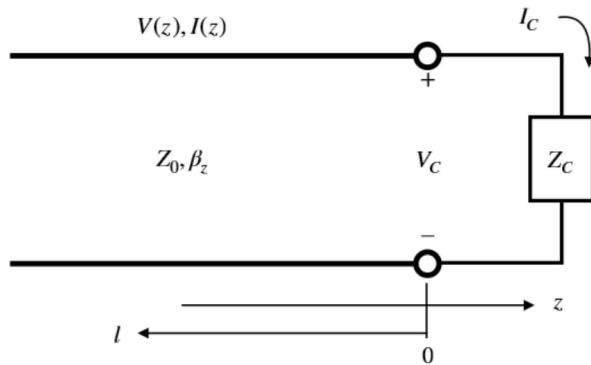


FIGURE 3.3 Circuit équivalent d'une ligne de transmission sans pertes terminée par une charge

On peut écrire la tension totale et le courant total le long de la ligne comme étant la somme d'ondes incidentes et d'ondes réfléchies :

$$V(z) = V_0^{\text{inc}} \exp(-j\beta_z z) + V_0^{\text{ref}} \exp(j\beta_z z) \quad (3.10)$$

et

$$I(z) = \frac{V_0^{\text{inc}}}{Z_0} \exp(-j\beta_z z) - \frac{V_0^{\text{ref}}}{Z_0} \exp(j\beta_z z) \quad (3.11)$$

où  $\beta_z$  est la constante de propagation et  $j$  est le nombre imaginaire tel que  $j^2 = -1$ .

À  $z = 0$ , l'impédance de la charge est donnée par

$$Z_C = \frac{V_C}{I_C} = \frac{V_0^{\text{inc}} + V_0^{\text{ref}}}{V_0^{\text{inc}} - V_0^{\text{ref}}} Z_0 \quad (3.12)$$

Afin de déterminer l'importance (ou l'amplitude) des ondes réfléchies par rapport aux ondes incidentes, on définit le coefficient de réflexion dont l'expression est donnée par

$$\Gamma_C = \frac{V_0^{\text{ref}}}{V_0^{\text{inc}}} = \frac{Z_C - Z_0}{Z_C + Z_0} \quad (3.13)$$

La relation (3.13) montre que si l'impédance de la charge est accordée avec l'impédance caractéristique de la ligne, le coefficient de réflexion s'annule. Ce résultat implique que si (1) l'impédance du générateur est accordée avec l'impédance de la ligne de transmission et (2) la ligne est supposée parfaite (sans pertes), toute la puissance délivrée par le générateur sera déposée dans la charge. Pour s'en convaincre, faisons le raisonnement suivant :

la puissance moyenne le long de la ligne de transmission (sans pertes) est indépendante de la variable spatiale  $z$  [Riz88] et est simplement donnée par la différence entre la puissance incidente et la puissance réfléchie

$$P_{\text{moyenne}} = P_{\text{inc}} - P_{\text{ref}} = P_{\text{abs}} \quad (3.14)$$

avec  $P_{\text{abs}}$  la puissance déposée dans la charge. Or, la puissance moyenne peut également être calculée en utilisant l'expression suivante

$$P_{\text{moyenne}} = \frac{1}{2} \text{Re}[V(z) I(z)^*] = \frac{1}{2} \frac{|V_0^{\text{inc}}|^2}{Z_0} (1 - |\Gamma_C|^2) \quad (3.15)$$

En effet, pour un coefficient de réflexion  $\Gamma_C = 0$ , la puissance moyenne absorbée par la charge est égale à la puissance incidente délivrée par le générateur. En réalité, il y aura des pertes le long de n'importe quelle ligne de transmission. Ces pertes sont souvent de nature resistive et sont dues à l'interaction de l'onde avec les parois du guide d'ondes. Toutefois, ces pertes peuvent être négligées, spécialement pour des guides d'ondes de petite section opérant loin de la fréquence de coupure ( $f = 2.45 \text{ GHz} > f_c = 1.736 \text{ GHz}$ ) et terminé par une charge resistive (le plasma dans notre cas).

Pour que le raisonnement en termes de circuits électriques soit applicable aux guides d'ondes, il est important de comprendre comment l'impédance

caractéristique  $Z_0$  est définie dans un guide d'ondes. En examinant les guides d'ondes, leur géométrie ne nous permet pas de définir une tension et un courant uniques entre deux points. Cependant, les guides d'ondes opèrent typiquement en mode électrique transverse  $TE_{10}$ , ce qui permet de simplifier considérablement le problème. L'impédance caractéristique d'une ligne est généralement donnée par le ratio de la tension et du courant

$$Z_0 = \frac{V^{\text{inc}}}{I^{\text{inc}}} = \frac{V^{\text{ref}}}{I^{\text{ref}}} \quad (3.16)$$

et elle est prise comme étant égale à l'impédance de l'onde,  $Z_{TE}$ . Les courants et les tensions sont définis de manière à donner le flux de puissance injectée dans le guide d'ondes. Pour de plus amples détails, le lecteur est invité à consulter les ouvrages de Rizzi [Riz88] et Pozar [Poz05].

Idéalement, on aimerait que le maximum de puissance soit délivrée à la charge (donc  $P_{\text{ref}} = 0$ ). Or  $\Gamma_C$  n'est pas toujours nul et un moyen d'accorder l'impédance de la ligne de transmission à la charge s'avère nécessaire. Pour les guides d'ondes, cet accord d'impédance consiste en un réseau de trois "stubs" en série, partiellement insérés dans le guide à des profondeurs variées. Ce réseau permet de minimiser la puissance réfléchie au générateur et de piéger l'énergie micro-onde à travers de multiples réflexions entre le réseau d'accord et le plasma.

Il est également intéressant de noter que l'interaction entre l'onde incidente et l'onde réfléchie donne lieu à une onde stationnaire le long du guide d'ondes, définie par le rapport d'ondes stationnaires (*Voltage Standing Wave Ratio*)

$$\text{VSWR} = \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{1 + |\Gamma_C|}{1 - |\Gamma_C|} \quad (3.17)$$

Les maxima et minima de la tension sont déterminés par l'interférence constructive et destructive des deux ondes. Ces ondes stationnaires conduisent à une configuration du champ électrique dont l'amplitude présente des maxima et des minima le long du guide d'ondes. La position de ces maxima et minima peut par la suite être changée à l'aide d'un piston court-circuit localisé à la fin du guide d'ondes comme nous le verrons sur le schéma du dispositif expérimental présenté dans le paragraphe suivant.

## 3.2 Dispositif expérimental

Le choix de la configuration expérimentale que nous avons retenue pour cette étude a été discuté dans l'introduction de ce mémoire.

Dans cette section, nous allons dans un premier temps présenter et détailler les fonctionnalités des différents éléments de la torche micro-ondes. Nous décrivons ensuite le mode opératoire permettant de générer et d'observer le plasma dans le but de le caractériser par spectroscopie optique d'émission.

### 3.2.1 Elements de la torche

Les éléments principaux de la torche plasma micro-onde retenue pour cette étude sont le générateur, la tête micro-onde, l'isolateur, le guide d'ondes, le réseau d'accord d'impédance, la fenêtre séparatrice en quartz et le piston court-circuit. Le dispositif expérimental réel est présenté sur la figure 3.4.

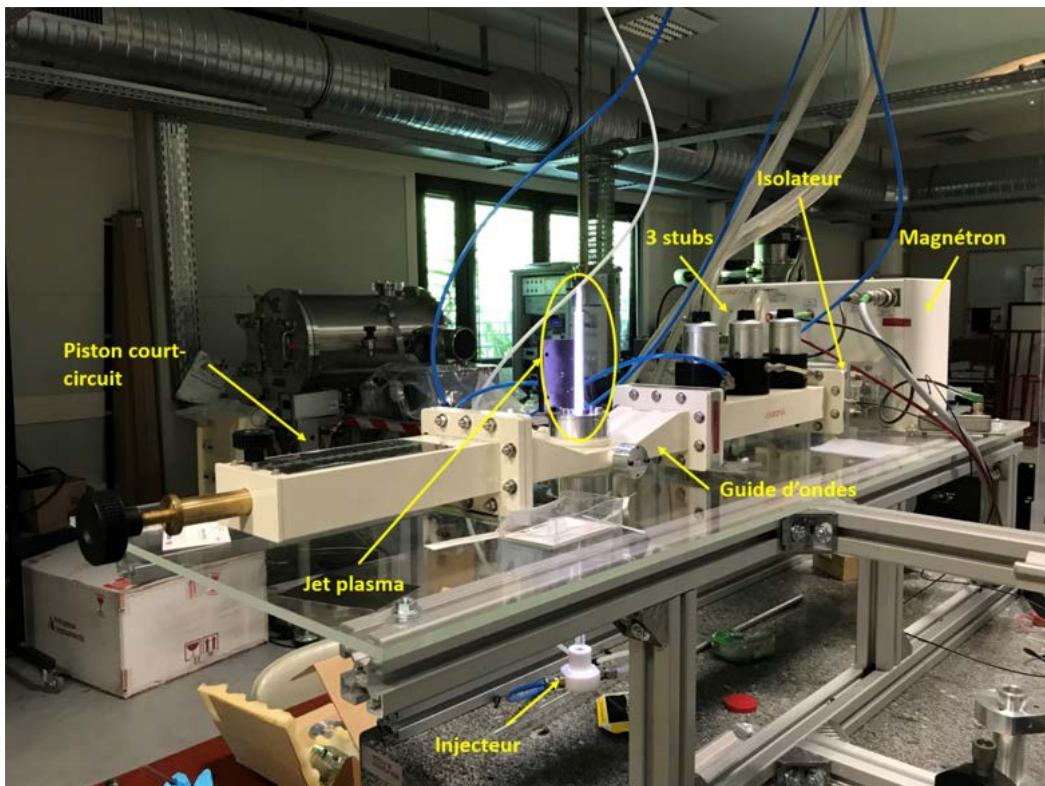


FIGURE 3.4 Photographie de la torche plasma micro-ondes.

La tête micro-ondes est composée d'un tube magnétron, d'un transformateur filament et d'un isolateur intégré. Les cavités résonantes du tube magnétron

sont accordées à la fréquence  $f = 2.45$  GHz permettant d'exciter le mode fondamental  $\text{TE}_{10}$ . La tête micro-ondes est alimentée par un générateur de puissance fonctionnant sous tension triphasée de 400 V en courant alternatif de fréquence 50/60 Hz et capable de délivrer une puissance maximale de 6 kW avec une stabilité de  $\pm 1\%$  entre 600 W et 6 kW. La puissance réellement émise par le magnétron est contrôlée sur l'écran LCD du générateur et peut être ajustée par pas de 10 W à l'aide d'une vis de réglage. Lorsqu'elle est émise par le magnétron, l'onde traverse l'isolateur qui permet de contrôler la direction de la transmission micro-onde de manière que l'onde réfléchie ne puisse interférer avec la tête magnétron et l'endommager. L'isolateur est équipé d'une charge à eau lui permettant d'absorber la puissance réfléchie et d'une sortie BNC connectée au générateur permettant de surveiller en temps réel la puissance absorbée, représentative de la puissance réfléchie. Un débitmètre est connecté à la sortie du circuit de refroidissement de l'isolateur ; ce capteur agit comme un voyant de sécurité qui arrête complètement le générateur si un débit d'eau insuffisant est détecté. La sortie de l'isolateur, adaptée à un guide d'ondes de type WR-340, est ensuite connectée au réseau de trois stubs qui permet d'accorder l'impédance du circuit de transmission à celle du plasma. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, ce réseau permet de minimiser la puissance réfléchie au magnétron et de piéger l'énergie micro-ondes entre les vis d'accord et le plasma. La section du guide d'ondes contenant le réseau d'accord est physiquement séparée de la section contenant le tube de confinement par une fenêtre en quartz. Cette barrière permet, en cas de rupture du tube, de protéger l'antenne émettrice de l'impact des débris potentiellement destructifs. La section du guide d'ondes située entre la fenêtre en quartz et le piston court-circuit est conçue de façon à accepter un tube de confinement au travers duquel la décharge est créée. Dans ces travaux, nous avons utilisé un tube en quartz de diamètre intérieur de 6 mm et extérieur de 10 mm. Ce choix est le résultat de nombreux tests que nous avons effectués avec des tubes de plus grands diamètres et c'est celui qui offrait la meilleure constriction du plasma. Le dernier élément de la torche est le piston court-circuit consistant en une plaque en aluminium de position réglable. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que ce piston permettait de déplacer les maxima et minima du champ électrique dans le guide d'ondes de façon à avoir un maximum du champ micro-onde au centre du tube de confinement en quartz lors de l'amorçage de la décharge. Ce piston permet également de corriger l'effet de l'indice optique induit par l'introduction du tube dans le guide d'ondes qui modifie la longueur d'onde des micro-ondes.

### 3.2.2 Amorçage de la décharge

Après avoir présenté les différents constituants de la torche, nous allons maintenant nous intéresser au processus de génération du plasma et les conditions

physiques de son entretien.

La première étape de la phase d'amorçage consiste à injecter le gaz plasmagène dans le tube de confinement en quartz via un injecteur dissymétrique permettant d'introduire le gaz dans le tube en régime tourbillonnaire (ou *swirl* en anglais). En fait, cette injection en *swirl* confine le plasma loin de la paroi intérieure du tube en créant une couche de gaz froid autour de celle-ci [Gre00]. En effet, la température de changement de phase du quartz est de l'ordre de 1900 K et comme nous le verrons plus tard, la température du plasma peut largement dépasser cette valeur. Enfin, une borne de commande permet à l'utilisateur d'ouvrir (ou de fermer) les vannes des débitmètres et de contrôler le débit de gaz injecté dans le tube.

La deuxième étape consiste à choisir la puissance délivrée par le générateur qui représente l'énergie portée par les micro-ondes émises par le magnétron dans le guide d'ondes et qui servira à entretenir le plasma après sa création.

L'argon, ayant servi comme gaz principal dans notre étude expérimentale, est un gaz inerte avec un champ de claquage de l'ordre de 10 kV/cm à la pression atmosphérique [Rai91]. Or, comme nous l'avons vu précédemment (cf. Section 3.1.1), l'amplitude du champ électrique du mode TE<sub>10</sub> est maximale au centre du guide d'ondes. Pour la gamme de puissances étudiées dans ce mémoire, à savoir 1000-2500 W, la figure 3.2 montre que cette amplitude est comprise entre 220 et 380 V/cm et qu'elle est inférieure au seuil de claquage de l'argon de plusieurs ordres de grandeur. Le besoin d'électrons germes pour initier l'ionisation tout en amplifiant le champ micro-onde se manifeste alors. Pour cela, nous insérons une pointe en tungstène au centre du tube qui permet à la fois d'amplifier le champ micro-onde ( $E \propto 1/r^2$  avec  $r$  le rayon de la tige) et de fournir les électrons germes qui seront ensuite accélérés dans le champ micro-onde et induiront l'ionisation du gaz par collisions avec les atomes d'argon.

Une fois le plasma amorcé, nous procédons à un accord d'impédance afin de minimiser les pertes et aboutir à un couplage micro-ondes-plasma optimal. Nous introduisons ensuite le gaz moléculaire N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> dans la décharge d'argon pur, toujours en surveillant la puissance réfléchie. Une fois le plasma stabilisé, nous pouvons collecter le rayonnement émis par notre plasma afin de le caractériser. La description du montage optique ainsi que du monochromateur constitue l'objet de la section suivante.

### 3.2.3 Montage optique, monochromateur et caméra

Afin d'acheminer le signal lumineux vers l'entrée du monochromateur, nous avons mis en place un banc optique constitué d'un jeu de lentilles et de miroirs

représenté schématiquement sur la figure 3.5.

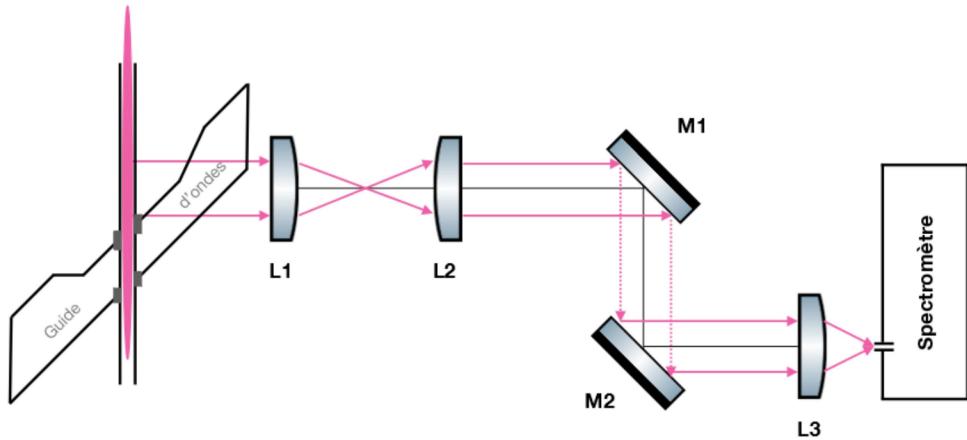


FIGURE 3.5 Schéma du montage optique.

Les lentilles permettent d'ajuster le grandissement optique et la position relative des miroirs permet de changer l'orientation de l'image et de la ramener sur la fente d'entrée (verticale) du monochromateur. Un moteur pas à pas permet de déplacer le banc optique selon la verticale et d'explorer ainsi différentes zones de la décharge.

Le monochromateur que nous avons utilisé au cours de ces travaux est un Acton SpectraPro SP-2750 de distance focale de 750 mm. L'appareil dispose d'une tourelle équipée de trois réseaux de diffraction ayant des densités de traits par millimètre variées. Dans cette étude, nous avons privilégié le réseau à 1800 traits/mm car il permet d'avoir la plus grande dispersion et par conséquent la meilleure résolution spectrale. Ce réseau est *blazé* à 500 nm et sa réponse spectrale est comprise entre 330-800 nm. Une caméra ProEM-HS:1024BX3 est montée sur la sortie du monochromateur. Elle comporte une matrice EMCCD de  $1024 \times 1024$  pixels de dimensions  $13 \times 13 \mu\text{m}$  chacun qui permet grâce à un *gain* de multiplication d'électrons d'amplifier et de détecter des signaux lumineux de faible intensité. Enfin, le logiciel LightField de Princeton Instruments permet à la fois de commander le monochromateur et la caméra et d'acquérir les spectres expérimentaux et les enregistrer au format SPE. Le traitement et l'analyse des données expérimentales ont été effectués avec Python 3.7.

### 3.3 Résultats et discussions

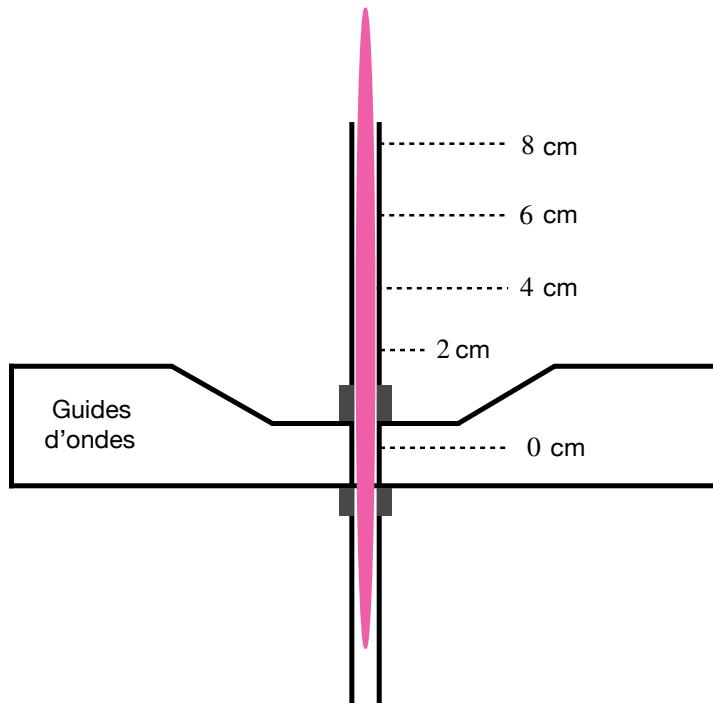
Nous avons vu dans le premier chapitre que le rayonnement des plasmas sert comme moyen de diagnostic permettant de remonter des grandeurs caractéristiques du milieu. Nous allons dans cette section présenter les résultats obtenus par spectroscopie optique d'émission du jet plasma. Cette technique a l'avantage d'avoir un impact minimal sur le plasma quant à la détermination de ses propriétés et est du fait qualifiée de non-intrusive. Dans le cadre de cette étude, nous avons souhaité déterminer la température d'excitation  $T_{ex}$  des niveaux atomiques de l'argon, la température rotationnelle  $T_{rot}$  en utilisant les bandes (0-0) du système Premier Négatif de l'ion moléculaire  $\text{N}_2^+$  et (0-2) du système Second Positif, et la température vibrationnelle  $T_{vib}$  à l'aide de la séquence  $\Delta v = -2$  du système Second Positif de la molécule  $\text{N}_2$ . Pour valider l'hypothèse de l'équilibre entre les degrés de liberté de rotation et de translation (cf. premier chapitre), nous avons calculé la température du gaz  $T_g$  en étudiant l'élargissement *van der Waals* de la raie de l'argon 603.2 nm [Chr+04], [Yub+07], [Muñ+09]. La densité électronique a été déduite de l'élargissement Stark de la raies  $\text{H}_\alpha$  de l'hydrogène [KIS12].

Nous allons dans un premier temps nous placer dans une configuration expérimentale pour laquelle la puissance, les débits de gaz et la ligne de visée sont fixés en amont. Nous la désignerons par *Configuration 1*. Ensuite, nous étudierons l'effet de la variation de la puissance et la ligne de visée sur les propriétés du plasma (*Configuration 2*).

#### 3.3.1 Configuration 1

Pour cette étude, nous avons choisi de travailler dans les conditions opératoires suivantes :

- tube de confinement en quartz de diamètre intérieur de 6 mm et extérieur de 10 mm ;
- puissance  $P = 2 \text{ kW}$  ;
- débits :  $D_{\text{Ar}} = 15.5 \text{ l/min}$ ,  $D_{\text{N}_2\text{-H}_2} = 2.15 \text{ l/min}$  ; soit une composition volumique de 87.8%Ar–11.6% $\text{N}_2$ –0.6% $\text{H}_2$ ,
- ligne de visée ou hauteur de la colonne plasma  $z = 2 \text{ cm}$ . Cette hauteur correspond à la distance entre le centre du guide d'ondes et l'endroit où le rayonnement du plasma a été recueilli par le banc optique comme le montre la figure 3.6.




---

FIGURE 3.6 Schéma de la décharge et les différentes positions auxquelles le rayonnement a été collecté.

Nous avons tracé sur la figure 3.7 le spectre mesuré dans les conditions expérimentales citées ci-dessus. La figure 3.7 (a) représente la gamme spectrale 300-600 nm sur laquelle nous reconnaissions la séquence vibrationnelle  $\Delta v = 0$  du système  $N_2^+$  Premier Négatif ( $1^{er}-$ ) dont la tête de bande (0-0) est localisée à 391.4 nm, la séquence  $\Delta v = -2$  du système  $N_2$  Second Positif ( $2^{nd}+$ ) dont la tête de bande (0-2) se situe à 380.4 nm et le croisement des bandes (1-0) à 358.1 nm du Premier Négatif et (0-1) à 357.6 nm du Second Positif. La figure 3.8 montre chacune de ces séquences avec leurs gammes spectrales correspondantes.

Le reste des séquences de ces deux systèmes, l'émission du système  $N_2$  Premier Positif et les raies  $H_\alpha$  et  $H_\beta$  de l'hydrogène sont masquées par les signatures dues aux raies atomiques de l'argon fortement présentes sur la zone 300-600 nm et qui dominent complètement la gamme 600-900 nm montrée sur la figure 3.7 (b).

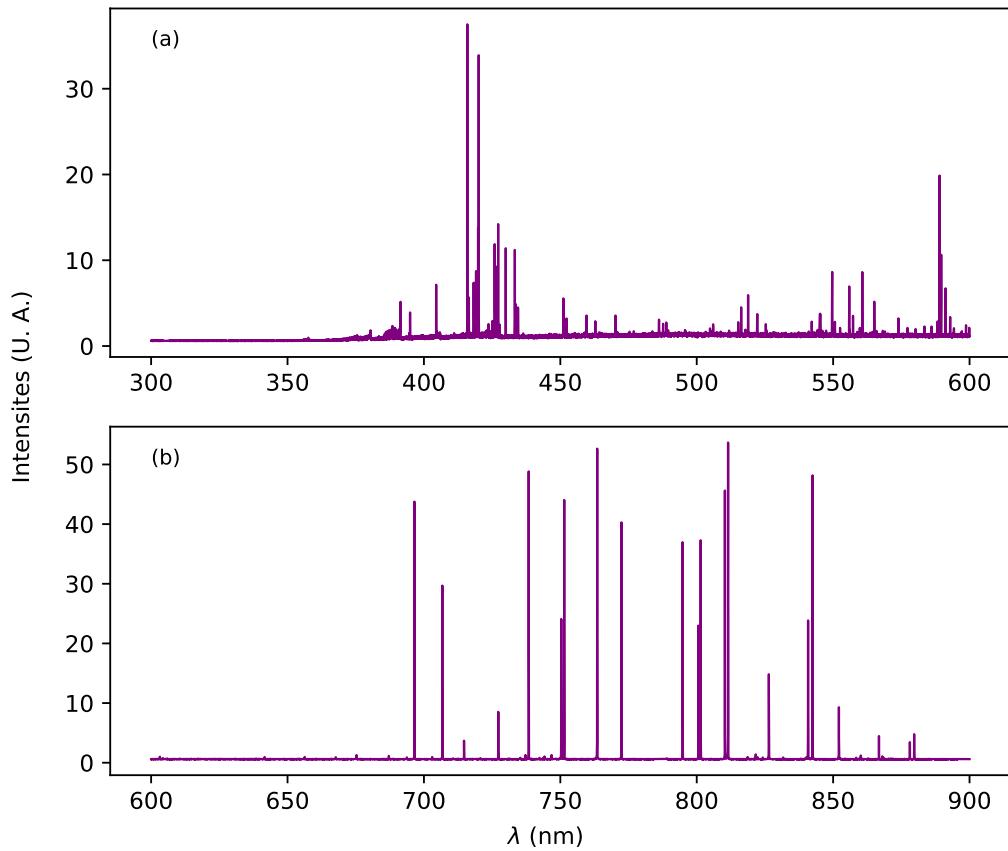


FIGURE 3.7 Spectre expérimental mesuré dans les conditions de la Configuration 1 avec un temps d'acquisition de 500 ms et un gain de 50.

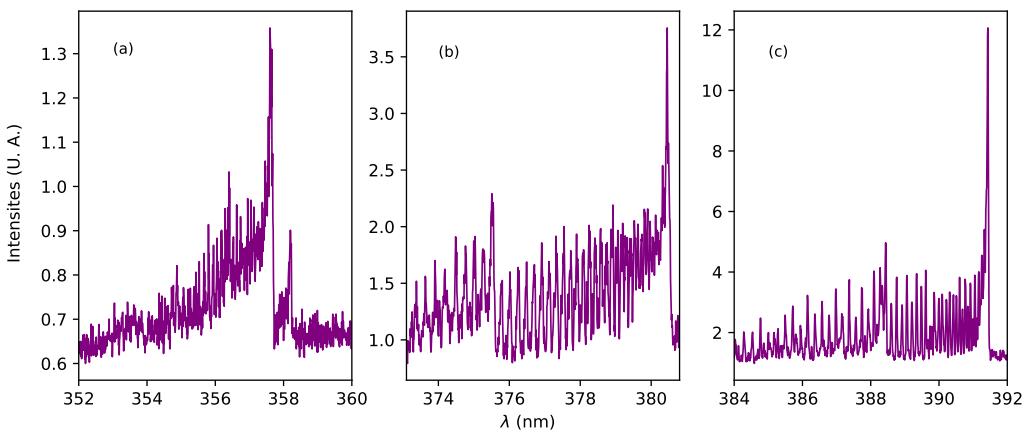


FIGURE 3.8 (a) Séquences  $\Delta v = +1$  du ( $1^{\text{er}}-$ ) et  $\Delta v = -1$  du ( $2^{\text{nd}}+$ ) ; (b) séquence  $\Delta v = -2$  du ( $2^{\text{nd}}+$ ) ; (c) séquence  $\Delta v = 0$  du ( $1^{\text{er}}-$ )

En fait, les séquences vibrationnelles  $\Delta v = 0$  du 1<sup>er</sup>- et  $\Delta v = -2$  du 2<sup>nd</sup>+ sont d'un intérêt particulier car (1) elles sont facilement identifiables sur le spectre d'émission d'un plasma contenant des traces d'azote, (2) elles ne subissent pas d'interférences spectrales et (3) elles permettent de déterminer la température de rotation  $T_{rot}$  et de vibration  $T_{vib}$  de la molécule N<sub>2</sub> et de l'ion moléculaire N<sub>2</sub><sup>+</sup>. Les raies de l'argon permettent quant à elles de déterminer la température d'excitation  $T_{ex}$  des niveaux atomiques de l'argon. Dans les sections suivantes, nous mettons en œuvre les méthodes de diagnostic présentées au premier chapitre pour estimer ces températures.

### 3.3.1.1 Détermination de la température d'excitation de l'argon

La température d'excitation  $T_{ex}$  correspond à la température de distribution des niveaux atomiques de l'argon. La valeur de cette température nous renseigne sur les processus de peuplement des niveaux d'énergie de l'argon. En effet, si  $T_{ex}$  est proche de la température électronique alors le peuplement se fait principalement par collisions argon-électrons. Par contre, si  $T_{ex}$  est proche de la température du gaz alors les niveaux sont peuplés par collisions argon-lourds. Les raies Ar I que nous avons choisies pour le calcul de  $T_{ex}$  sont données dans le tableau 3.3. Ce choix présente le meilleur compromis entre des énergies d'excitation variées et des coefficients d'Einstein bien précis [Kra+19]. En revanche, comme nous pouvons le remarquer, les raies du tableau 3.3 s'étendent sur une gamme spectrale de 300 nm environ. La détermination de  $T_{ex}$  à partir de ces raies a donc nécessité la calibration en énergie de notre système de détection. Cette calibration a été effectuée à l'aide d'une lampe à ruban de tungstène et permet de corriger les profils spectraux des raies de la réponse spectrale de l'appareillage.

TABLEAU 3.3 Raies de l'argon sélectionnées pour le calcul de  $T_{ex}$

$\lambda$ (nm)	$g A_{ul} (s^{-1})$	$E_u$ (eV)	$\epsilon$ (U. A.)
415.893	$7.00 \times 10^6$	14.529	0.662
518.826	$6.90 \times 10^6$	15.296	0.104
603.193	$2.21 \times 10^7$	15.131	0.662
696.513	$1.90 \times 10^7$	13.328	24.356
727.265	$5.49 \times 10^6$	13.328	5.955

La température d'excitation  $T_{ex}$  a été estimée via la pente du diagramme de Boltzmann appliqué à ces raies comme le montre la figure 3.9. Nous trouvons une température  $T_{ex}$  de  $4850 \pm 210$  K, où l'incertitude représente l'écart-type statistique calculé à partir de 6 mesures de  $T_{ex}$  effectuées dans les mêmes conditions expérimentales (cf. 3.3.1).

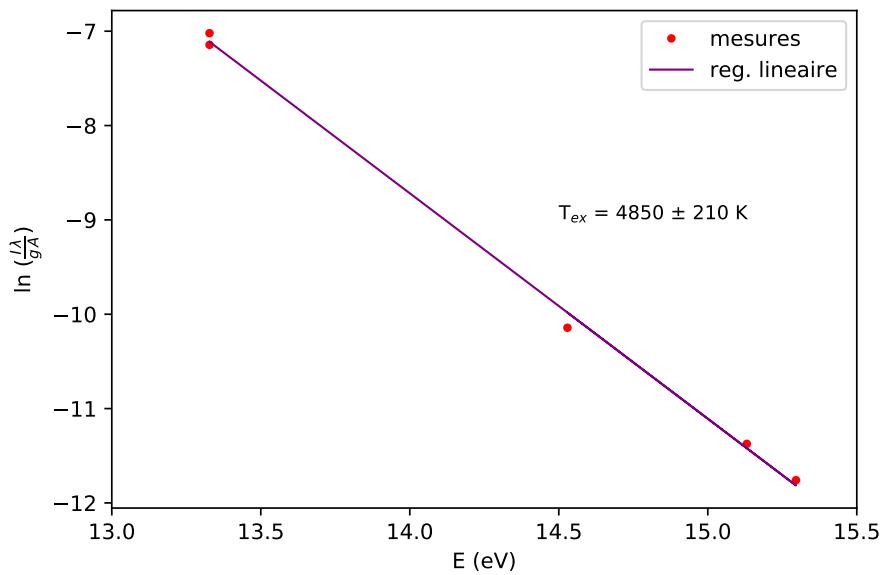


FIGURE 3.9 Diagramme de Boltzmann pour le calcul de la température d'excitation des niveaux d'énergie de l'argon.

Dans le but de situer notre valeur de  $T_{ex}$  par rapport à celles calculées par d'autres auteurs sur des configurations expérimentales similaires à la nôtre, nous avons référencé dans le tableau 3.4 les valeurs de  $T_{ex}$  calculées par les auteurs ci-dessous. Nous constatons que la valeur de  $T_{ex}$  que nous avons trouvée est du même ordre de grandeur que celles rapportées par Moon *et al.* sur une configuration de surfaguide. Notre résultat est également cohérent avec ceux de Calzada *et al.* [Cal+96], García *et al.* [Gar+05] et Hnilica *et al.* [Hni+12] qui ont déterminé des températures d'excitation comprises entre 4000 et 5500 K sur des configurations de surfatron.

TABLEAU 3.4 Configurations expérimentales et valeurs de  $T_{ex}$  recensées dans la littérature

Config.	$f$ (MHz)	$P$ (W)	Gaz	Espèce thermomètre	$T_{ex}$ (K)	Réfs.
Surfaguide	2450	650-950	Ar	Ar I	5000-5800	[Moo+02]
Surfatron	2450	95-190	Ar	Ar I	4000-5500	[Cal+96]
		50-150	Ar	Ar I	4500-5500	[Gar+05]
		115-305	Ar	Ar I	4100-4500	[Hni+12]

### 3.3.1.2 Détermination de la température rotationnelle – Méthode du digramme de Boltzmann

Dans cette partie, nous avons utilisé l'ion moléculaire  $\text{N}_2^+$  comme espèce thermométrique pour le calcul de la température de rotation  $T_{rot}$ . En effet, la bande ro-vibrationnelle ( $v'=0 - v''=0$ ) de ce système dont la tête de bande est localisée à 391.4 nm est relativement libre d'interférence due à l'émission du système Second Positif [Lau93]. Nous avons vu au cours du deuxième chapitre que la transition B-X du Premier Négatif s'opérait entre deux états  $^2\Sigma$  (cf. Tableau 2.8). Les règles de sélection (cf. Section 2.9) auxquelles obéit cette transition aboutissent à une structure rotationnelle en *branches* dont les principales sont  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $R_1$  et  $R_2$ . Nous avons utilisé le diagramme de Fortrat pour identifier les raies appartenant à chacune des quatre branches en suivant la démarche décrite dans la référence [Fau97]. Nous avons tracé ce diagramme pour le système Premier Négatif de  $\text{N}_2^+$  sur la figure 3.10.

Nous pouvons tout de suite remarquer que notre spectre expérimental n'est pas suffisamment résolu pour discerner les raies issues de chaque branche. De plus, le diagramme de Fortrat montre que chaque raie rotationnelle est la résultante de la contribution des quatre branches. Pour cela et afin de pouvoir appliquer le diagramme de Boltzmann pour le calcul de la température rotationnelle, nous avons suivi la méthode proposée par Pellerin [Pel+96] et Bayram [BAF15], qui consiste à considérer une transition effective d'un état haut dont les caractéristiques sont données par :

- un nombre quantique  $\bar{J} = \frac{\sum_i J_i}{\max(i)}$
- une longueur d'onde  $\bar{\lambda} = \frac{\sum_i \lambda_i}{n}$ ,
- une dégénérescence  $\bar{g} = \sum_i g_i$ ,
- une énergie rotationnelle  $\overline{F_v(J)} = \frac{\sum_i g_i F_v(J)_i}{\bar{g}}$ ,
- une intensité  $\bar{\epsilon} = \sum_i \epsilon_i$ ,

avec  $i$  la composante de spin-multiplet ( $i = 1, 2$  pour un état  $^2\Sigma$ ) et  $n$  le nombre total de raies chevauchées ( $n = 4$  dans notre cas). Finalement, en choisissant les raies des branches  $P_1$  et  $P_2$  et en effectuant les opérations mathématiques nécessaires, nous avons retenu les raies rotationnelles données dans le tableau 3.5.

Dans notre choix des raies, nous avons veillé à éviter (1) la tête de bande car comme le montre la figure 3.10 celle-ci est formée de la contribution de nombreuses branches  $P_1$  et  $P_2$  et (2) la zone de perturbation entre 389.5 nm et 390.2

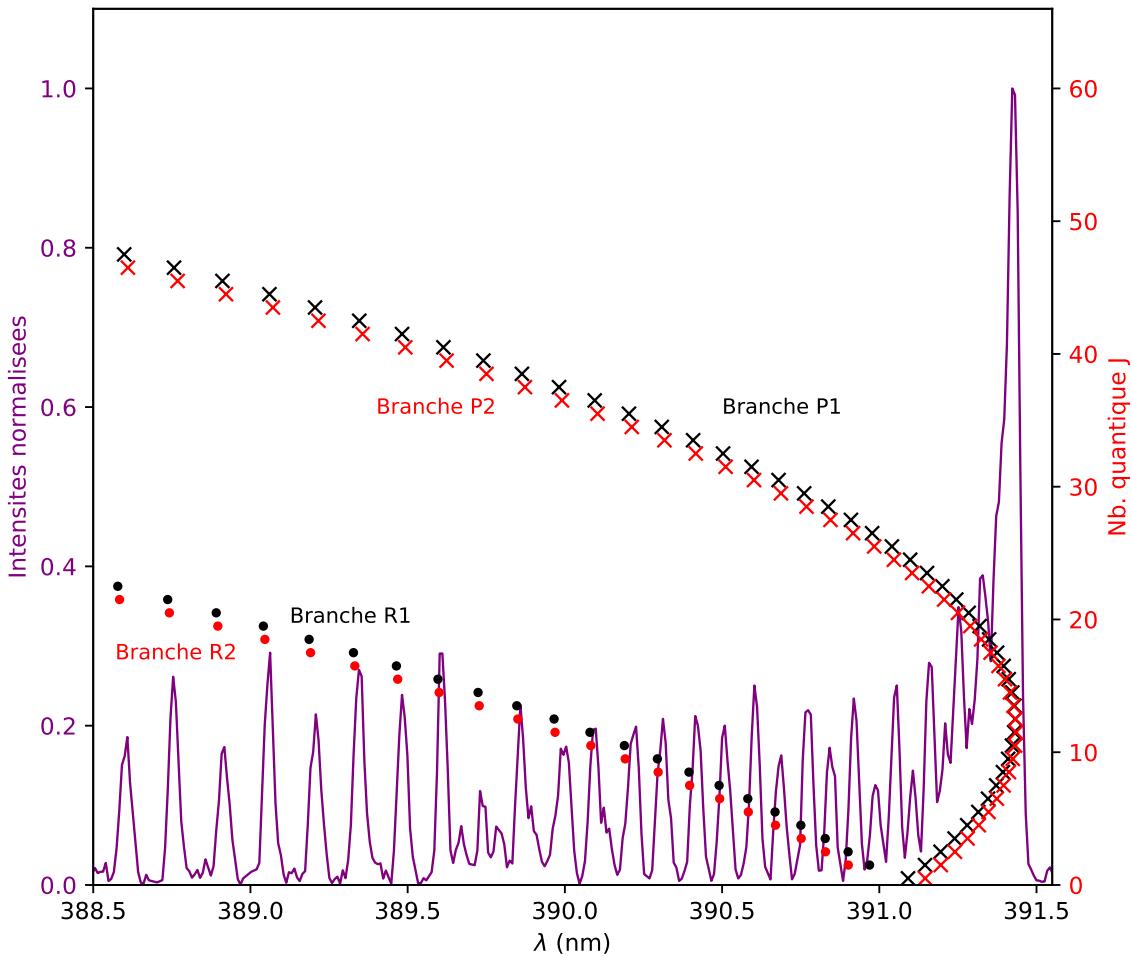


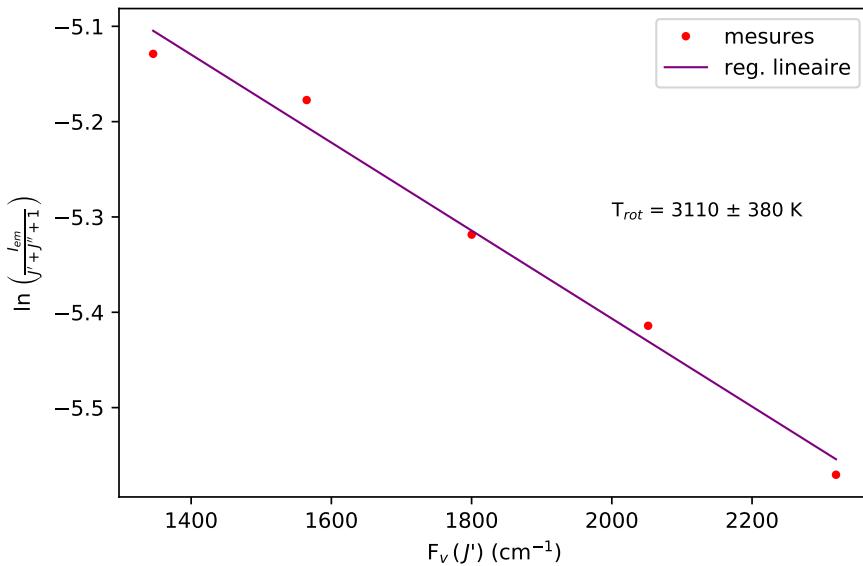
FIGURE 3.10 Diagramme de Boltzmann des raies rotationnelles du système  $\text{N}_2^+$  Premier Négatif

nm à laquelle correspondent les nombres quantiques de rotation  $J = 36, 37, 38, 39$  et  $40$  [KP82].

Le diagramme de Boltzmann des raies rotationnelles du tableau 3.5 est représenté sur la figure 3.11. La pente de la droite passant par les points de mesures expérimentales est inversement proportionnelle à la température  $T_{rot}$  (cf. Chapitre 1) et permet ainsi d'obtenir la valeur  $T_{rot} = 3110 \pm 380$  K, indiquée sur la figure 3.11.

TABLEAU 3.5 Raies rotationnelles sélectionnées pour le calcul de  $T_{rot}$ 

$\bar{J}'$	$\bar{J}''$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$F_v(\bar{J})$ (cm $^{-1}$ )	$\bar{\epsilon}$ (U. A.)
25	26	391.047	1345.822	0.308
27	28	390.910	1564.787	0.316
29	30	390.774	1800.120	0.294
31	32	390.611	2051.784	0.285
33	34	390.414	2319.744	0.259

FIGURE 3.11 Diagramme de Boltzmann pour le calcul de la température rotationnelle  $T_{rot}$ .

### 3.3.1.3 Détermination de la température du gaz – Méthode de l’élargissement van der Waals

Pour valider notre méthode de mesure de la température du gaz  $T_g$  à partir du spectre de rotation de l’ion moléculaire  $N_2^+$ , nous avons comparé la valeur de la température rotationnelle  $T_{rot}$  ainsi obtenue avec la valeur de la température du gaz déduite des élargissements spectraux des raies de l’argon neutre. La méthode que nous avons employée est décrite dans les travaux de Christova *et al.* [Chr+04]. Les auteurs ont tout d’abord calculé la température rotationnelle à l’aide de la branche  $Q_1$  du radical OH et la densité électronique via l’élargissement Stark de la raie  $H_\beta$  de l’hydrogène. Ensuite, ils ont étudié la variation de ces deux grandeurs le long de leur colonne plasma ( $z$ ) et se sont aperçus que la température ne montrait pas de variation significative or que la densité électronique augmentait

linéairement en s'approchant de la source d'excitation. Enfin, ils ont comparé ces résultats avec le comportement de la largeur à mi-hauteur Lorentz  $\delta_L$  le long de colonne plasma pour un *set* de raies de l'argon pour déduire que (1) les raies dont l'élargissement  $\delta_L$  montre une variation en fonction de  $z$  seront sensibles à la variation de la densité électronique et par conséquent seront essentiellement élargies par effet *Stark*, la raie Ar I 549.6 nm en est un exemple et (2) celles pour lesquelles  $\delta_L$  reste constante seront élargies par interaction de type *van der Waals* comme c'est le cas de la raie Ar I 603.2 nm.

Nous allons baser notre calcul de  $T_g$  sur la raie Ar I 603.2 nm comme l'ont fait les auteurs de l'étude citée ci-dessus. Pour ce faire, il a fallu extraire la composante lorentzienne du profil de Voigt de cette raie mesurée expérimentalement. Cette démarche a consisté en trois étapes :

- (1) déterminer l'élargissement dû à l'instrumentation (ou la fonction d'appareil) supposé de nature gaussienne de largeur à mi-hauteur  $\delta_{app}$  :**

La fonction d'appareil a été mesurée avec une lampe d'argon basse pression et est tracée sur la figure 3.12.

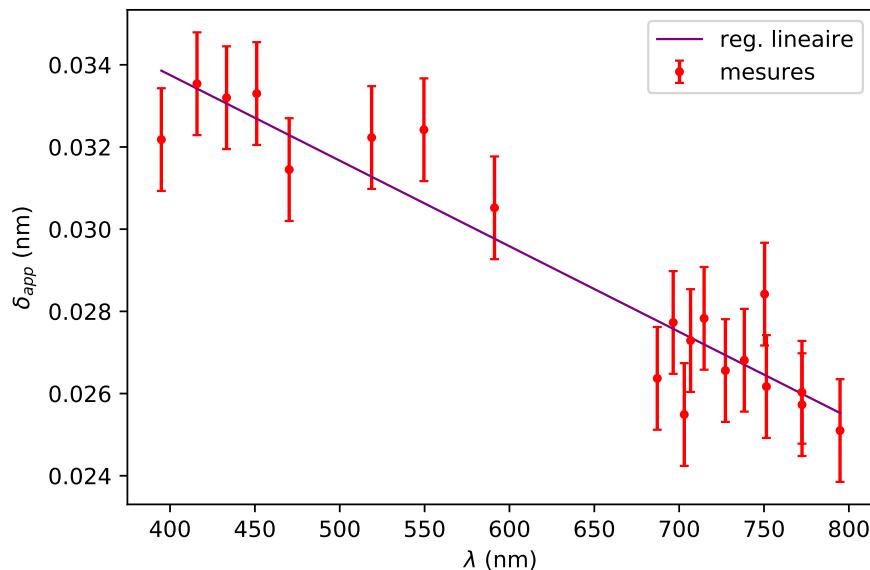


FIGURE 3.12 Largeur à mi-hauteur de l'élargissement instrumental  $\delta_{app}$  en fonction de la longueur d'onde pour une ouverture de fentes de 50  $\mu\text{m}$ .

Nous remarquons que la largeur à mi-hauteur  $\delta_{app}$  n'est pas constante sur la gamme spectrale considérée, diminuant de 0.034 nm à  $\lambda = 400$  nm à 0.026 nm à  $\lambda = 800$  nm.

**(2) calculer la largeur à mi-hauteur Doppler  $\delta_D$  et la comparer à  $\delta_{app}$  :**

La largeur à mi-hauteur Doppler a été calculée à partir de l'équation suivante [Chr+04] :

$$\delta_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T_g}{M}} \quad (3.18)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde en nanomètres des raies en question,  $M$  la masse de l'argon en unité de masse atomique et  $T_g$  est la température du gaz en degrés Kelvin.

Pour pouvoir calculer la largeur à mi-hauteur Doppler, il nous faut connaître la température du gaz, la grandeur que nous cherchons à estimer. Pour s'affranchir de cette difficulté, nous avons compilé les valeurs de  $T_g$  que nous avons trouvées dans la littérature (cf. [Ogu+97], [Jin+98], [MZR01], [MJZ05]), à savoir  $T_g = [1000, 6000]$ , permettant d'obtenir un ordre de grandeur de  $\delta_D$ . En posant  $T_g^{min} = 1000$  K et  $T_g^{max} = 6000$  K, l'évaluation de l'équation 3.18 pour ces deux valeurs donne  $\delta_D^{min} = 0.0022$  nm et  $\delta_D^{max} = 0.0053$  nm. Ces largeurs sont inférieures d'un ordre de grandeur à celle de l'élargissement instrumental  $\delta_{app}$  comprise entre 0.026 et 0.034 nm. Nous avons considéré  $\delta_D$  négligeable par la suite. La largeur à mi-hauteur gaussienne donnée par :

$$\delta_G^2 = \delta_{app}^2 + \delta_D^2 \quad (3.19)$$

se ramène alors à

$$\delta_G = \delta_{app} \quad (3.20)$$

**(3) mettre en place un programme Python basé sur une méthode des moindres carrés non-linéaires pour extraire la contribution lorentzienne au profil de Voigt :**

La largeur à mi-hauteur lorentzienne est donnée par :

$$\delta_L = \delta_{vdW} + \delta_S \quad (3.21)$$

Comme l'ont démontré les auteurs cités ci-dessus, pour la raie Ar 603.2 nm la largeur à mi-hauteur Stark  $\delta_S$  peut être négligée devant la largeur à mi-hauteur *van der Waals*  $\delta_{vdW}$ . Ainsi, la déconvolution du profil expérimental

de la raie de Ar 603.2 nm avec la largeur Voigt mesurée  $\delta_V = 0.042$  nm et la largeur gaussienne  $\delta_G = \delta_{app} = 0.029$  nm à cette longueur d'onde nous donne une largeur à mi-hauteur lorentzienne  $\delta_L = \delta_{vdW} = 0.021$  nm.

Pour déterminer la température du gaz  $T_g$  à partir de l'élargissement *van der Waals*, nous avons utilisé la relation dérivée par Hindmarsh [HF72] reliant ces deux grandeurs et donnée par :

$$\delta_{vdW} = 8.16 \left( \frac{C_6}{h} \right)^{2/5} \bar{v}^{3/5} n_{per} \frac{\lambda^2}{2\pi c} \quad (3.22)$$

où  $n_{per}$  est la densité du perturbateur.

La vitesse relative moyenne des particules émettrices et perturbatrices est donnée par :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi \mu_{em-per}}} = \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi} \frac{m_{em} + m_{per}}{m_{em} m_{per}}} \quad (3.23)$$

avec  $m_{em}$  et  $m_{per}$  la masse de l'émetteur et du perturbateur respectivement. La constante  $C_6$  ( $\text{m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est un paramètre caractéristique de la transition et est définie par :

$$C_6 = \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \alpha (\bar{r}_u^2 - \bar{r}_l^2) \right| \quad (3.24)$$

où  $\alpha$  ( $\text{m}^3$ ) est la polarisabilité dipolaire du perturbateur et  $\bar{r}_u^2$  et  $\bar{r}_l^2$  ( $\text{m}^2$ ) sont les rayons quadratiques moyens de l'atome dans l'état  $u$  et  $l$  tels que :

$$\bar{r}_{i=u,l}^2 = \frac{1}{2} a_0^2 n_i^{*2} (5n_i^{*2} + 1 - 3l_i(l_i + 1)) \quad (3.25)$$

avec  $a_0$  le rayon de *Bohr*,  $l_i$  le nombre quantique orbital et  $n_i^*$  le nombre quantique principal effectif tel que :

$$n_i^{*2} = \frac{E_{Ryd}}{E_\infty - E_i} \quad (3.26)$$

$E_\infty$  est l'énergie d'ionisation et  $E_i$  l'énergie du niveau  $i$  de l'atome.

Enfin, nous avons utilisé l'équation d'état des gaz parfaits pour substituer la densité des perturbateurs dans l'équation 3.22 [Muñ+09] par :

$$n_{per} = \chi_{per} \frac{P}{k_B T_g} \quad (3.27)$$

où  $\chi_{per}$  représente les pourcentages molaires des perturbateurs (Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> dans notre cas).

Finalement, en posant  $\overline{R^2} = \overline{r_u^2} - \overline{r_l^2}$ , l'équation 3.22 peut être réarrangée pour se mettre sous la forme suivante :

$$\delta_{vdW} = 8.16 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 h} \overline{R^2} \right)^{0.4} \left( \frac{8}{\pi} \right)^{0.3} \frac{\lambda^2}{2\pi c} \frac{P}{k_B T_g^{0.7}} \times \left( \frac{\chi_{Ar} \alpha_{Ar}^{0.4}}{\mu_{Ar-Ar}^{0.3}} + \frac{\chi_{N_2} \alpha_{N_2}^{0.4}}{\mu_{Ar-N_2}^{0.3}} + \frac{\chi_{H_2} \alpha_{H_2}^{0.4}}{\mu_{Ar-H_2}^{0.3}} \right) \quad (3.28)$$

Nous avons utilisé les valeurs de polarisabilités données par Allen [AC01] pour l'argon et par Gault [Gau+16] pour l'azote et l'hydrogène. La résolution de l'équation 3.28 pour  $T_g$  avec  $\delta_{vdW} = 0.021$  nm donne une température du gaz de 2186 K ( $\approx 2200$  K). Nous constatons que la valeur de  $T_g$  diffère de près de 1000 K de la température rotationnelle calculée avec le système Premier Négatif ( $T_{rot} = 3110 \pm 380$  K).

### 3.3.1.4 Détermination de la température rotationnelle – Méthode de superposition avec massiveOES

Afin d'éclaircir l'écart constaté entre la température rotationnelle de l'ion moléculaire  $N_2^+$  et la température du gaz  $T_g$ , nous avons de nouveau calculé la température rotationnelle mais cette fois-ci en utilisant le système Second Positif comme espèce thermométrique, notamment sa bande (0-2) bien visible sur notre spectre expérimental. Pour ce faire, nous avons eu recours au logiciel *massiveOES* [Vor+17a], [Vor+17b] et la température rotationnelle a été déduite par une méthode de *fit* qui sera détaillée dans la section suivante dont le résultat est présenté sur la figure 3.13.

En effet, la température rotationnelle de l'état C du système Second Positif ( $T_{rot} = 2300 \pm 205$  K) est bien plus proche de la température du gaz ( $T_g = 2200$  K) que celle de l'état B du Premier Négatif. Ce résultat semble être cohérent avec ceux de Hasegawa et Winefordner [HW87] qui ont montré, par simulation numérique d'une décharge d'argon (dopé à l'azote) à la pression atmosphérique, que la relaxation rotationnelle de la molécule  $N_2$  par collisions avec les atomes d'argon était de deux ordres de grandeur plus élevée que la relaxation par collisions électroniques. Les auteurs ont conclu que la température rotationnelle de la molécule  $N_2$  pourrait être un bon thermomètre de la température du gaz, étant donné sa proximité de la température  $T_g$  de l'argon.

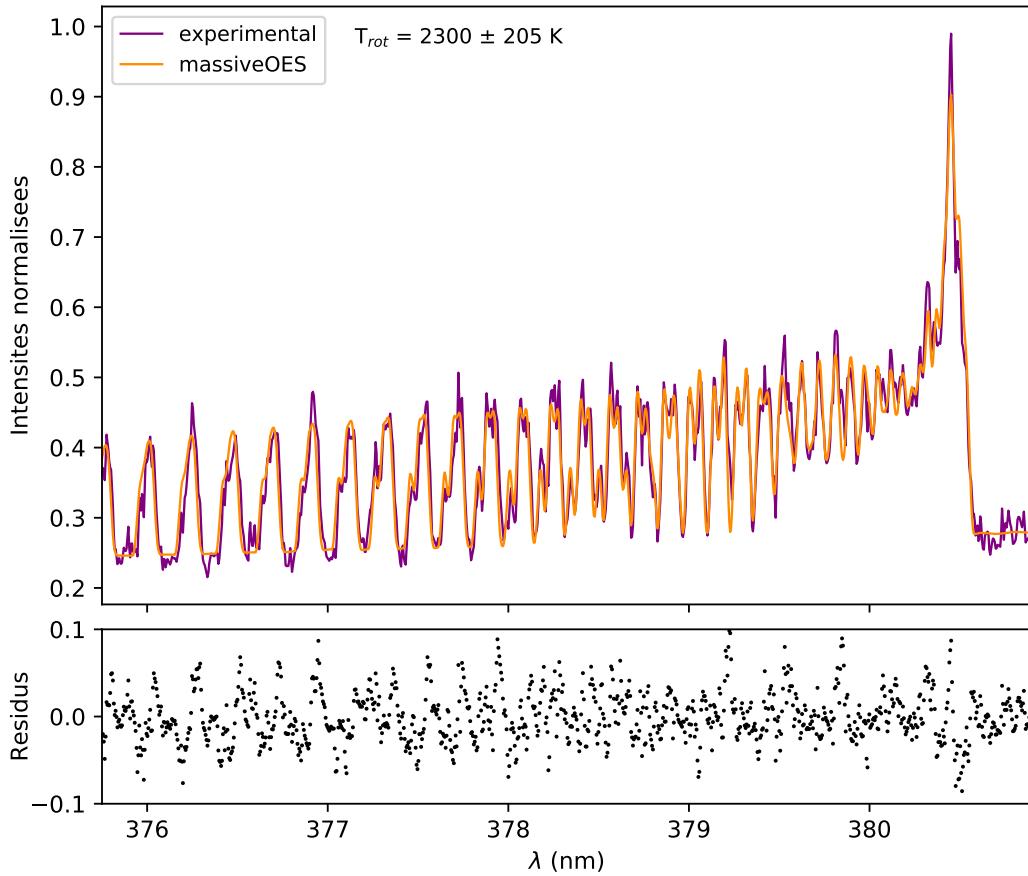


FIGURE 3.13 *Fit* du spectre expérimental enregistré de la bande (0-2) du Second Positif à l'aide du logiciel *massiveOES*

### 3.3.1.5 Détermination de la température vibrationnelle

La température vibrationnelle,  $T_{vib}$ , a été calculée par superposition de notre spectre expérimental de la séquence  $\Delta v = -2$  du système N<sub>2</sub> Second Positif (Figure 3.8 (b)) avec le spectre théorique calculé par le logiciel *massiveOES* de Voráč *et al.* [Vor+17a], [Vor+17b]. La procédure consiste à :

- générer le spectre théorique de la séquence vibrationnelle  $\Delta v = -2$  du N<sub>2</sub> Second Positif de la base de données du logiciel ;
- fixer la ligne de base (ou *baseline* en anglais) du spectre théorique à celle du spectre expérimental (fond continu + bruit de fond) ;
- définir la demi-largeur à mi-hauteur de l’élargissement dû à la fonction d’appareil ;

- fixer la température rotationnelle  $T_{rot}$  à la valeur calculée dans la section précédente via le même logiciel sur la bande (0-2) du Second Positif ;
- calculer la différence entre le spectre expérimental et le spectre théorique pour chaque longueur d'onde ;
- effectuer un *fit* de la séquence  $\Delta v = -2$  en minimisant ces différences par la méthode des moindres carrés en fonction de la température vibrationnelle, le seul paramètre laissé libre dans ce processus.

La figure 3.14 représente notre spectre expérimental et le spectre résultant du meilleur *fit* avec *massiveOES*. La valeur de  $T_{vib}$  ainsi estimée est de  $2270 \pm 250$  K. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle calculée par Hnilica *et al.* [Hni+12] qui ont trouvé une valeur de  $T_{vib} = 2900 \pm 300$  K sur une configuration de plasma de surfatron.

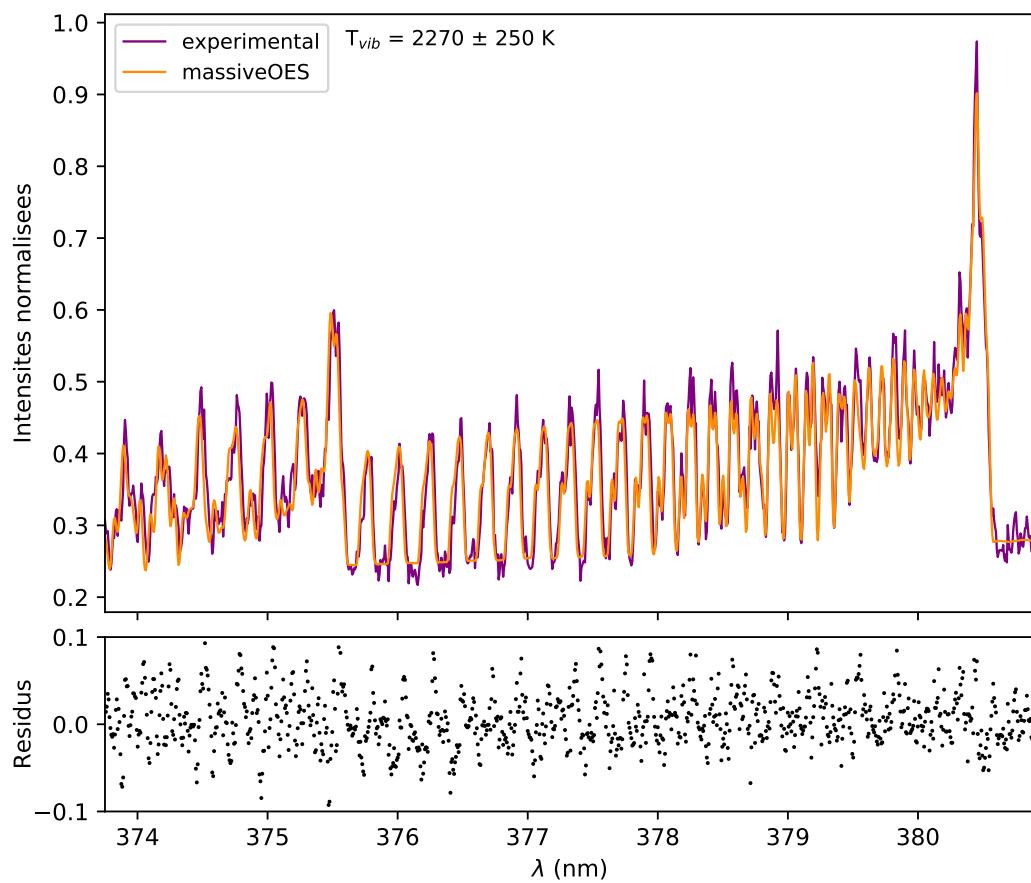


FIGURE 3.14 *Fit* du spectre expérimental enregistré de la séquence  $\Delta v = -2$  du Second Positif à l'aide du logiciel *massiveOES*

### 3.3.1.6 Détermination de la densité électronique

La densité électronique a été déduite à partir de l'élargissement *Stark* de la raie  $H_\alpha$  de la série *Balmer* de l'hydrogène. Nous avons utilisé l'expression proposée par Konjević *et al.* [KIS12], liant la densité électronique  $n_e$  à la largeur à mi-hauteur *Stark*  $\delta_S$ , donnée par :

$$n_e(cm^{-3}) = 10^{17} \left( \frac{\delta_S(nm)}{1.098} \right)^{1.47135} \quad (3.29)$$

La démarche de déconvolution du profil de Voigt expérimental de cette raie pour extraire  $\delta_S$  est la même que celle décrite précédemment pour la raie Ar I 603.2 nm (cf. Section 3.3.1.2).

La largeur à mi-hauteur Voigt  $\delta_V$  est déterminée à partir du profil expérimental de la raie  $H_\alpha$  et vaut 0.059 nm. La largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil pour la raie  $H_\alpha$  à 656.2 nm —  $\delta_{app} = 0.028$  nm — a été déterminée à partir de la courbe de la figure 3.12. Ensuite, nous avons calculé la largeur à mi-hauteur *Doppler* en utilisant l'équation 3.18 avec une température du gaz égale à 2200 K ce qui conduit à  $\delta_D = 0.026$  nm. Nous constatons que dans le cas de l'atome d'hydrogène la largeur  $\delta_D$  est du même ordre de grandeur que  $\delta_{app}$  et ne peut pas être négligée. Ainsi, la contribution gaussienne totale sera donnée par :

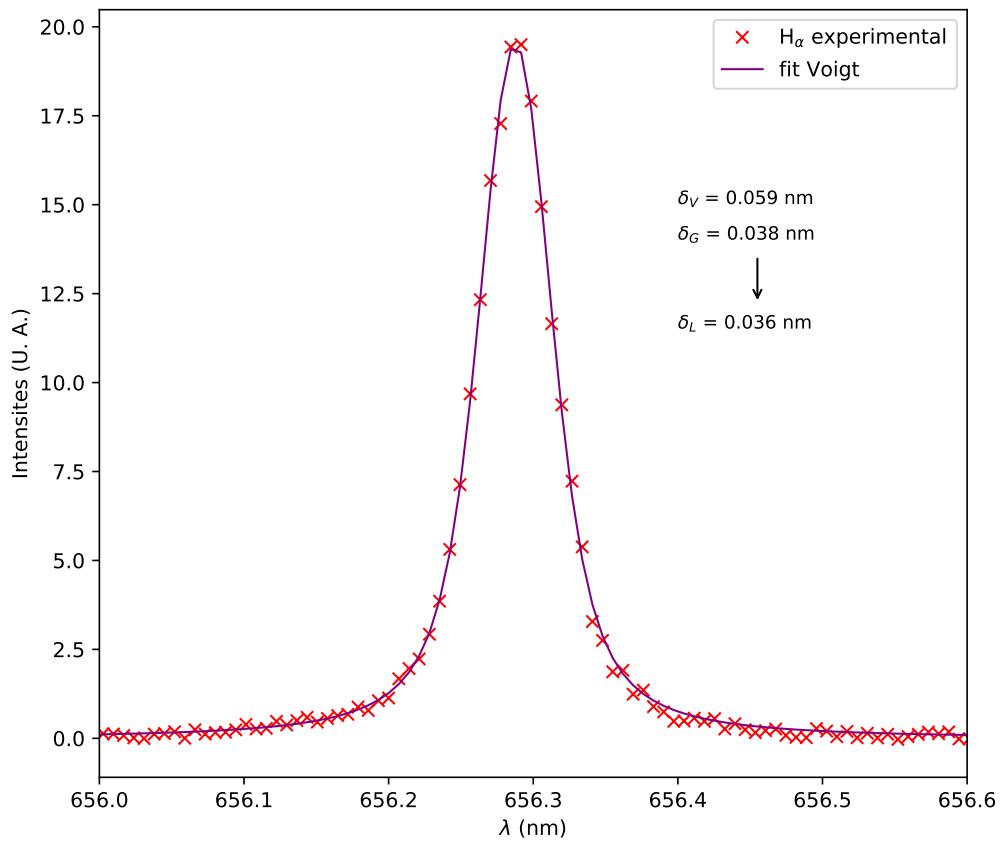
$$\delta_G^2 = \delta_{app}^2 + \delta_D^2 \quad (3.30)$$

La dernière étape a consisté à reconstituer le profil de Voigt expérimental de la raie  $H_\alpha$  par une méthode numérique itérative de moindres carrées non-linéaires. Le meilleur *fit* résulte de la minimisation de ces différences entre les profils expérimental et reconstitué en fonction de la largeur à mi-hauteur Lorentz  $\delta_L$ . La figure 3.15 représente ces deux profils et nous trouvons ainsi  $\delta_L = 0.036$  nm.

Toutefois, la largeur à mi-hauteur lorentzienne que nous venons de déterminer est constituée de deux contributions différentes, l'effet *Stark* et l'interaction *van der Waals*, telle que :

$$\delta_L = \delta_{vdW} + \delta_S \quad (3.31)$$

donc en toute rigueur, il faudrait soustraire l'élargissement *van der Waals*  $\delta_{vdW}$  de la lorentzienne totale  $\delta_L$  afin d'isoler la largeur à mi-hauteur *Stark*  $\delta_S$  liée directement à la densité électronique. Cependant, les travaux de Konjević *et al.* [KIS12] ont montré qu'en fixant la largeur à mi-hauteur gaussienne  $\delta_G$  en amont, la déconvolution du profil de Voigt expérimental de la raie  $H_\alpha$  donnait une largeur à mi-hauteur lorentzienne très proche des largeurs *Stark* utilisées pour générer les profils théoriques de cette raie. Par conséquent, nous avons négligé l'élargissement *van der Waals* et supposé  $\delta_S = \delta_L$ . Enfin, l'évaluation de l'expression 3.29 pour  $\delta_S = 0.036$  nm donne une densité électronique  $n_e$  égale à  $6.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

FIGURE 3.15 *Fit* du profil expérimental de la raie H<sub>α</sub>

L'ensemble des résultats obtenus dans les conditions opérations de la *Configuration 1* sont récapitulés dans le tableau 3.6.

TABLEAU 3.6 Récapitulatif des résultats de la *Configuration 1* ( $\mathcal{O} = 6$  mm ;  $P = 2 \text{ kW}$  ;  $D_{\text{Ar}} = 15.5 \text{ l/min}$ ,  $D_{\text{N}_2-\text{H}_2} = 2.15 \text{ l/min}$  ;  $z = 2 \text{ cm}$ )

$T_{ex}$ Ar I (cf. Tab. 3.3)	$T_g$ Ar	$T_{rot}$ $\text{N}_2^+$ 1 <sup>er</sup> -	$T_{rot}$ $\text{N}_2$ 2 <sup>nd</sup> +	$T_{vib}$ $\text{N}_2$ 2 <sup>nd</sup> +	$n_e$ H <sub>α</sub> 656.2 nm
$4850 \pm 210 \text{ K}$	$2186 \text{ K}$	$3110 \pm 380 \text{ K}$	$2300 \pm 205 \text{ K}$	$2270 \pm 250 \text{ K}$	$6.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

### 3.3.2 Configuration 2

Dans cette configuration, nous allons étudier l'influence de la variation de la puissance et de la position axiale sur les grandeurs caractéristiques du plasma  $T_{ex}$ ,  $T_{rot}$ ,  $T_{vib}$  et  $n_e$ . Les dimensions du tube en quartz et la composition du plasma sont identiques à la *Configuration 1* (cf. Section 3.3.1). Les méthodes de calcul utilisées dans la section précédente restent valides dans le cas présent.

Nous avons fait varier la puissance et la ligne de visée selon le schéma suivant :

- $P = 1000 \text{ W}$  à  $2500 \text{ W}$  par pas de  $500 \text{ W}$ ,
- $z = 2 \text{ cm}$  à  $8 \text{ cm}$  par pas de  $2 \text{ cm}$ .

#### 3.3.2.1 Variation de la température d'excitation $T_{ex}$ en fonction de la puissance $P$ et de la hauteur de la colonne plasma $z$

La figure 3.16 représente la variation de la température d'excitation selon la puissance et la longueur de la colonne plasma.

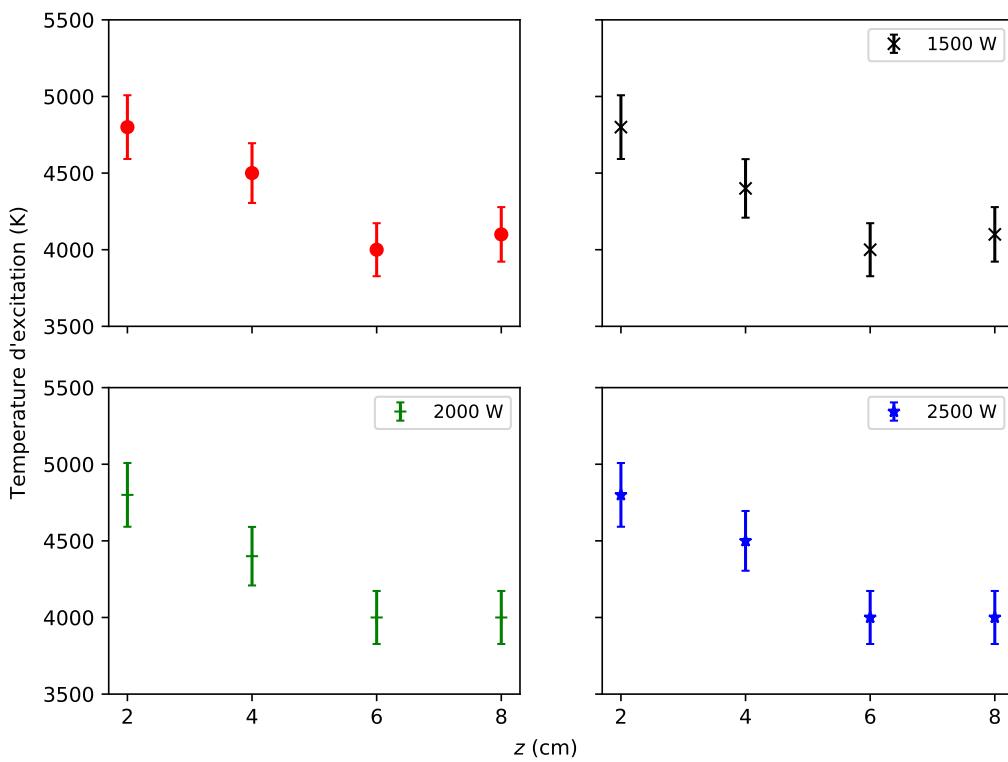


FIGURE 3.16 Variation de la température d'excitation  $T_{ex}$  en fonction de la puissance et de la longueur de la colonne plasma.

Nous constatons que la température  $T_{ex}$  diminue le long de la colonne plasma en s'éloignant de la source d'excitation (de  $z = 2$  cm à  $z = 8$  cm). En revanche, nos résultats suggèrent une invariance de la température d'excitation  $T_{ex}$  selon la puissance injectée dans le plasma pour une position axiale  $z$  donnée. Nous avons également observé une augmentation du volume du plasma avec l'augmentation de la puissance telle que divers auteurs ont pu étudier en détails [MBL75], [MPH90], [Moo+02].

Nos résultats sont cohérents avec les résultats de Calzada *et al.* [Cal+96] et Dobreva *et al.* [Dob+90] sur une configuration et des conditions expérimentales semblables aux nôtres (). Green *et al.* [Gre+01] et Timofeev [Tim97] ont noté que la variation de la puissance n'induisait pas de variation significative sur la température d'excitation sur l'axe de la décharge mais contribuait plutôt à l'expansion du volume du plasma. Abdallah et Mermet [AM82] ont également signalé une augmentation du volume de leur décharge ICP d'argon en augmentant la puissance délivrée au plasma. Ces observations semblent indiquer que l'augmentation de la puissance injectée dans la décharge est accompagnée d'une augmentation de son volume plutôt que de son chauffage à des températures plus élevées.

### 3.3.2.2 Variation de la température de rotation $T_{rot}$ en fonction de la puissance $P$ et de la hauteur de la colonne plasma $z$

Les figures 3.17 et 3.18 représentent l'évolution de la température de rotation des systèmes Premier Négatif et Second Positif en fonction de la puissance  $P$  et la hauteur de la colonne plasma  $z$ .

Nous remarquons dans le cas présent que la température rotationnelle ne présente pas de variation importante le long de l'axe de la décharge et est également indépendante de la puissance. Les résultats de Calzada *et al.* [Cal+96] et Christova *et al.* [Chr+04] montrent également une température rotationnelle quasi-constante en fonction de la puissance et la longueur de la colonne plasma. Ces observations appuyées des arguments présentés dans la section précédente sur l'interprétation des profils de la température d'excitation mettent en évidence l'invariance des paramètres plasma en fonction de la puissance pour une position  $z$  donnée. Cette particularité est caractéristique des plasmas entretenus par des ondes de surface comme l'a été démontré par Moisan *et al.* (cf. référence [MP92], chap. 5).

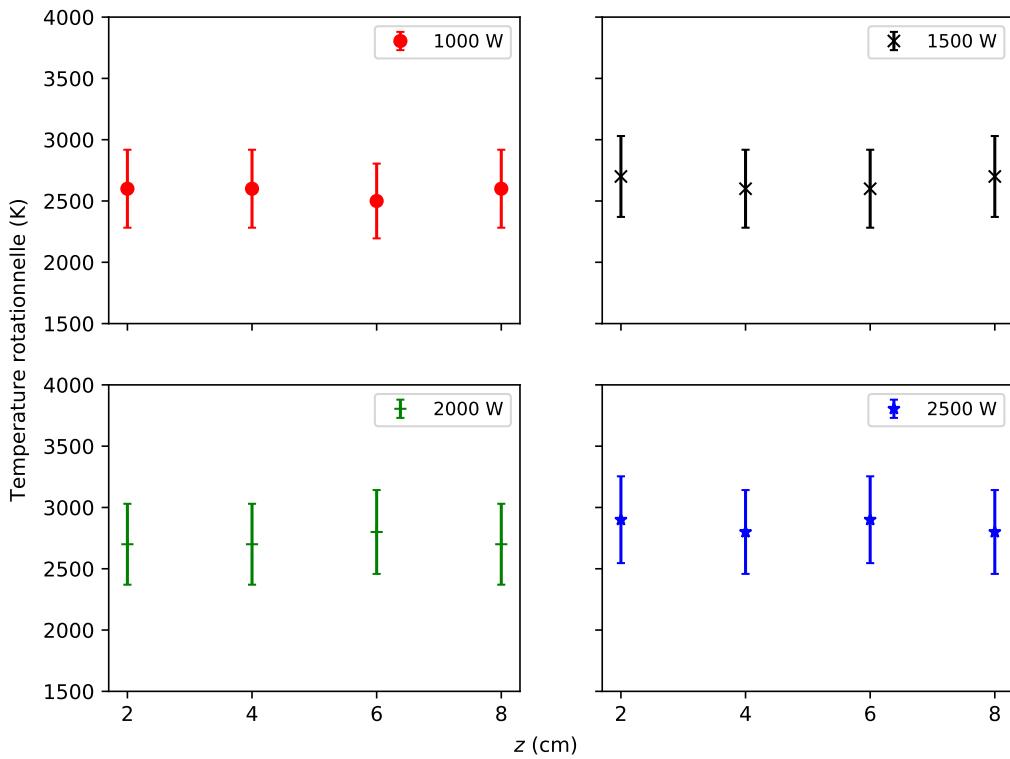


FIGURE 3.17 Variation de la température de rotation  $T_{rot}$  du système Premier Négatif en fonction de la puissance et de la longueur de la colonne plasma.

L'invariance des températures  $T_{ex}$  et  $T_{rot}$  avec la puissance et l'absence du chauffage du gaz peuvent paraître contre-intuitives. Ces observations peuvent être justifiées par (1) le nombre de collisions très important au sein des plasmas produits à la pression atmosphérique et (2) le transfert d'énergie entre le champ électrique et les électrons d'une part et entre les électrons et les particules lourdes du plasma d'autre part. En effet, les plasmas micro-ondes restent faiblement ionisés même pour les densités électroniques les plus élevées. Par conséquent, les collisions électroniques dominantes sont celles avec les particules neutres du plasma. Timofeev [Tim97] donne une fréquence de collisions électrons-neutres de la forme suivante :

$$\nu(T) = n(T)v_e(T)\sigma \quad (3.32)$$

avec  $n(T) = n_0 T_0 / T$  la densité des neutres,  $n_0$  le nombre de *Loschmidt* ( $2.69 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ),  $T_0$  la température ambiante,  $T$  la température du gaz,  $v_e(T) = \sqrt{3k_b T / m_e}$  la vitesse quadratique des électrons et  $\sigma$  la section efficace des collisions électrons-neutres qui est de l'ordre de  $10^{-15} \text{ cm}^2$  à la pression atmosphérique. Par ailleurs, la puissance absorbée par les électrons est obtenue via la balance énergétique entre la

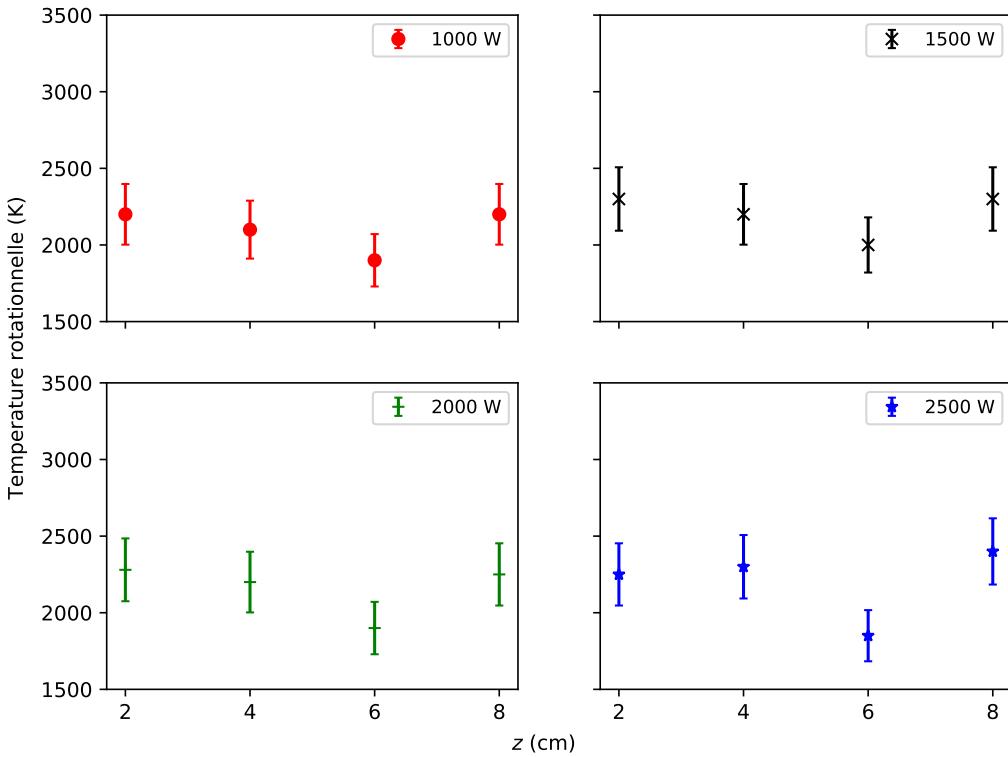


FIGURE 3.18 Variation de la température de rotation  $T_{rot}$  du système Second Positif en fonction de la puissance et de la longueur de la colonne plasma.

puissance transférée par le champ micro-ondes aux électrons et celle cédée par les électrons aux neutres par collisions telle que [FM13] :

$$\theta_{abs} = \frac{e^2 E_0^2}{2 m_e} \frac{\nu(T)}{\nu^2(T) + \omega^2} \quad (3.33)$$

avec  $E_0$  l'amplitude du champ électrique et  $\omega$  sa pulsation, fixée à  $\omega = 2\pi f$ . En examinant l'équation 3.33, nous constatons que la puissance  $\theta_{abs}$  est maximale pour une fréquence de collisions  $\nu(T)$  égale à la pulsation du champ micro-ondes  $\omega$ . Or, l'évaluation de l'équation 3.32 pour une température du gaz égale à 2200 K donne une fréquence de collisions  $\nu(T)$  de l'ordre de  $10^{11} \text{ s}^{-1}$ . En revanche, la pulsation  $\omega$  est de l'ordre de  $10^{10} \text{ rad/s}$ , inférieure d'un ordre de grandeur à la fréquence de collisions  $\nu(T)$ . Ainsi, le transfert d'énergie entre le champ électrique micro-onde et les électrons n'est pas optimal dans le cas présent. De plus, pendant une période micro-onde ( $\tau = 1/f$ , avec  $f = 2.45 \text{ GHz}$ ), un électron subit près de 40 collisions avec un libre parcours moyen ( $\lambda_{lpm} = 1/n(T) \sigma$ ) de l'ordre de  $3 \mu\text{m}$ , en gardant à l'esprit que le maximum du champ électrique se produit toutes les  $\lambda_g/4 = 4.33 \text{ cm}$ . Ceci implique que le champ électrique n'a pas suffisamment de temps pour accélérer les

électrons à des hautes énergies avant qu'ils ne subissent des collisions entraînant une redistribution inefficace de leur énergie cinétique.

### 3.3.2.3 Variation de la température de vibration $T_{vib}$ en fonction de la puissance $P$ et de la hauteur de la colonne plasma $z$

La figure 3.19 représente l'influence de la variation de la puissance et de la longueur de la colonne plasma sur la température de vibration.

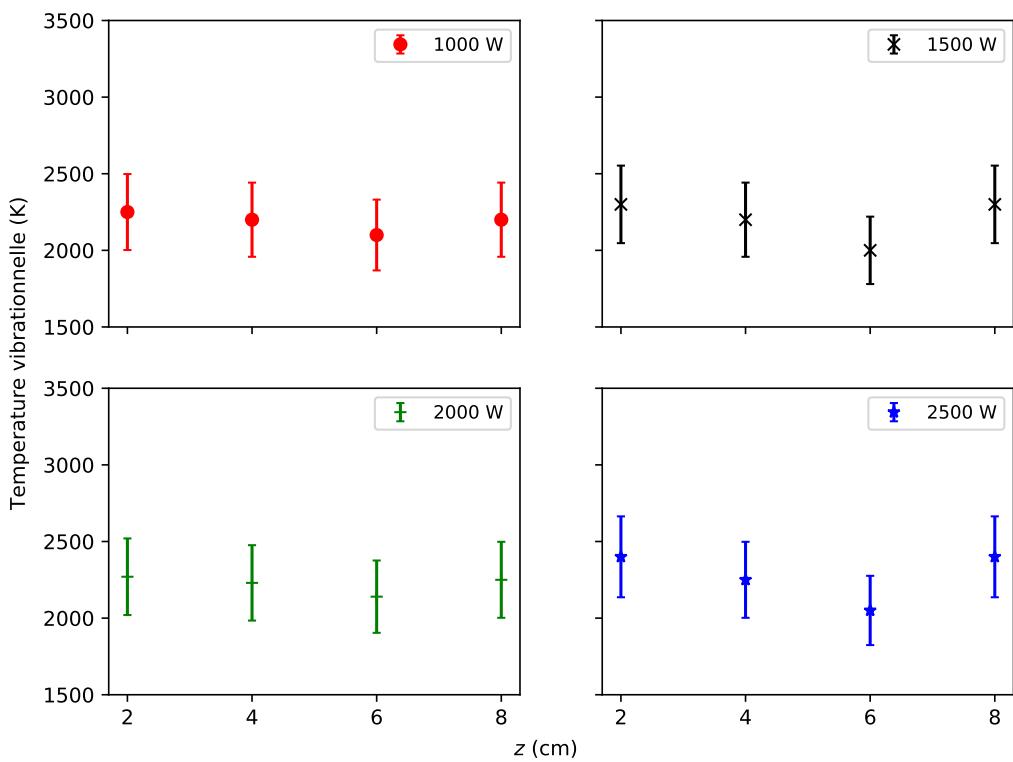


FIGURE 3.19 Variation de la température de vibration  $T_{vib}$  du système Second Positif en fonction de la puissance et de la longueur de la colonne plasma.

La température vibrationnelle montre un comportement similaire à celui des températures d'excitation et de rotation. Cependant, nous n'avons pas pu trouver de données dans la littérature nous permettant de juger de la validité de nos observations et des valeurs que nous avons trouvées pour  $T_{vib}$ . En revanche, nous pensons que les arguments présentés dans la section 3.3.1.5 quant à la valeur de  $T_{vib}$  et les deux sections précédentes par rapport à son invariance en fonction de  $P$  et  $z$  restent valides et cohérents avec nos résultats.

### 3.3.2.4 Variation de la densité électronique $n_e$ en fonction de la puissance $P$ et de la hauteur de la colonne plasma $z$

La variation de la densité électronique en fonction de la puissance et de la longueur de la colonne plasma est présentée sur la figure 3.20.

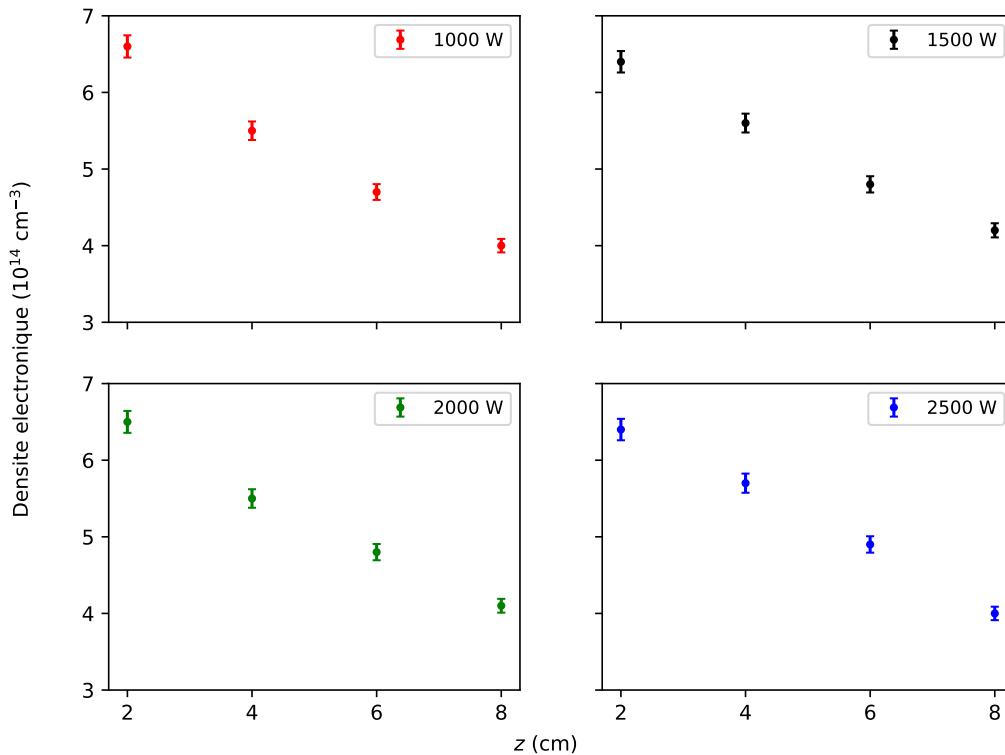


FIGURE 3.20 Variation de la densité électronique en fonction de la puissance et de la longueur de la colonne plasma

Nous remarquons que la densité électronique décroît linéairement le long de la colonne plasma en s'éloignant de la source d'excitation (le centre du guide d'ondes). Ce phénomène, intrinsèque aux plasmas d'ondes de surface, a été rapporté par de nombreux auteurs et est associé aux propriétés de dispersion et d'atténuation de l'onde plasma (cf. [AI64], [Gla+80], [CM85], [Kab03]). La compréhension de cette diminution de densité électronique nécessite d'établir un bilan énergétique entre la puissance transférée par l'onde aux électrons et celle perdue par les électrons due aux collisions élastiques et inélastiques. Si nous désignons par  $\mathcal{A}(\bar{n}_e)$  et  $\mathcal{L}(\bar{n}_e)$  les puissances absorbée et cédée par les électrons respectivement, la balance de puissance en régime stationnaire et dans

l'approximation de l'uniformité locale (cf. [MZ91], [FM13]) s'écrit :

$$\mathcal{A}(\bar{n}_e) = \mathcal{L}(\bar{n}_e) \rightarrow 2\alpha(\bar{n}_e) P(z) = \pi a^2 \bar{n}_e \theta \quad (3.34)$$

avec  $\alpha(\bar{n}_e)$  le coefficient d'atténuation de l'onde,  $P(z)$  le flux de puissance le long de l'axe,  $a$  le rayon intérieur du tube et  $\theta$  est la puissance perdue par électron et celle requise pour maintenir une paire électron-ion dans le plasma.

La condition donnée par l'équation 3.34 est nécessaire mais n'est pas suffisante. En effet, il ne suffit pas que la puissance perdue par les électrons soit compensée par la puissance transférée par l'onde, il faudrait que cet échange soit également stable afin qu'une décharge stationnaire puisse exister. Pour s'en convaincre, supposons qu'une diminution de densité électronique  $\Delta n_e$  ait lieu dans la décharge. Cette fluctuation entraînera une variation de  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{L}$  et modifiera la balance de puissance. Celle-ci ne sera rétablie que si la diminution de densité électronique initiale de  $n_{e,i}$  à  $(n_{e,i} - \Delta n_e)$  correspond à une puissance absorbée  $\mathcal{A}(n_{e,i} - \Delta n_e)$  supérieure à la puissance dissipée par les électrons par collisions  $\mathcal{L}(n_{e,i} - \Delta n_e)$  impliquant ainsi la création de nouveaux électrons dans le plasma. Moisan et Zakrzewski [MZ91] ont montré en se basant sur des travaux antérieurs de Zakrzewski [Zak83] que la condition de stabilité 3.34 se ramène à :

$$\frac{dn_e}{dz} < 0, \quad (3.35)$$

ce qui justifie finalement la validité et la cohérence de nos résultats par rapport à littérature.

## 3.4 Comparaisons entre simulations et expériences

Dans le deuxième chapitre, nous avons mis en évidence de nombreuses différences entre nos spectres calculés et ceux issus des logiciels dont les sources sont multiples selon la molécule et le système étudiés. Par conséquent, il nous a été difficile de conclure quant à la validité de notre code et celle des logiciels. Dans cette dernière section, nous revenons donc sur un des objectifs principaux que nous nous sommes fixés pour ce travail : la confrontation des spectres simulés et mesurés en vue de juger de la validité de notre outil de simulation. En effet, le dispositif expérimental que nous avons mis en place au cours de ces travaux nous permet de disposer de spectres expérimentaux qui peuvent servir de référence pour valider ou mettre en défaut les logiciels et notre code.

Nous avons vu précédemment que certaines bandes des systèmes N<sub>2</sub><sup>+</sup> Premier Négatif (1<sup>er</sup>-) et N<sub>2</sub> Second Positif (2<sup>nd</sup>+) étaient visibles sur notre spectre expérimental et permettent ainsi la comparaison avec les spectres simulés par notre code pour ces deux systèmes.

### 3.4.1 Spectres du système Premier Négatif de $\text{N}_2^+$

La figure 3.21 montre le résultat de la superposition du spectre expérimental avec le spectre théorique du  $\text{N}_2^+ 1^{\text{er}}-$ .

Le spectre simulé a été calculé en utilisant la température rotationnelle calculée via le diagramme de Boltzmann du système  $1^{\text{er}}-$  (cf. Section 3.3.1.2) comme donnée d'entrée et en bouclant sur la température vibrationnelle de manière à achever le meilleur accord entre les deux spectres au niveau de la tête de bande (1-1) localisée à 388.4 nm.

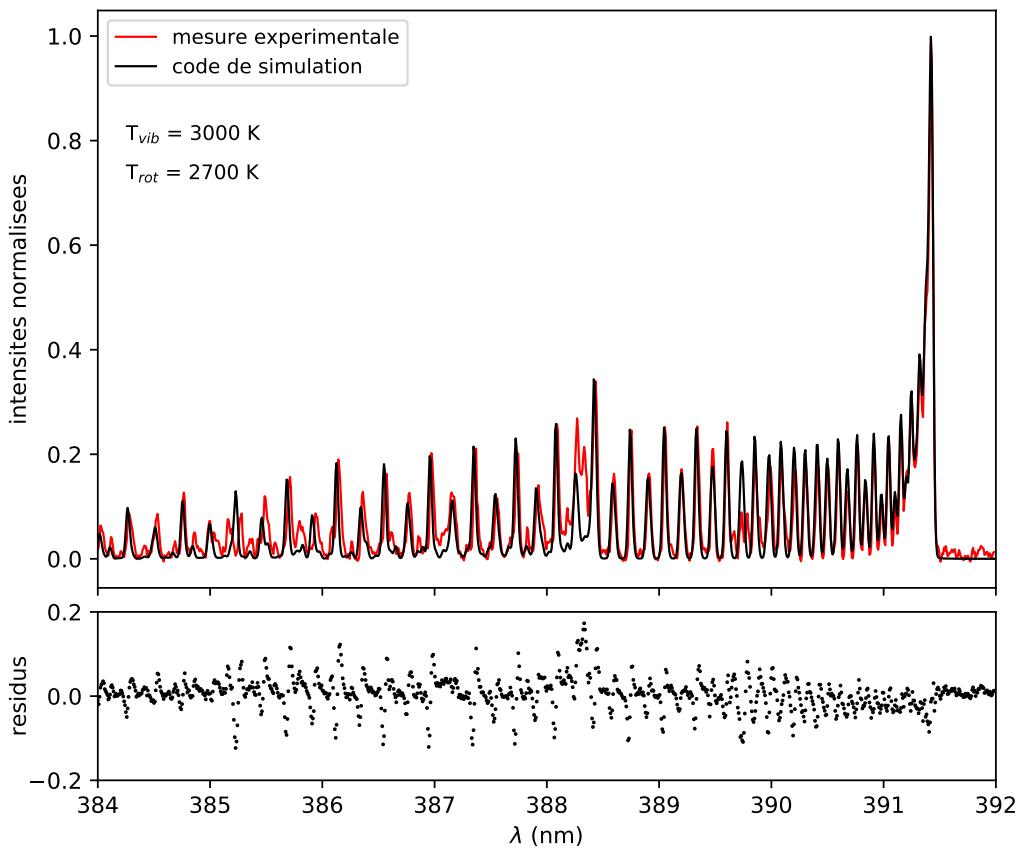


FIGURE 3.21 Comparaison entre les spectres simulé et mesuré pour le système Premier Négatif de  $\text{N}_2^+$ .

Nous obtenons un bon accord entre les deux spectres à l'exception de la zone perturbée située autour de 389.5-390.2 nm correspondant au croisement des potentiels moléculaires de l'état A du système de *Meinel* et l'état B du Premier Négatif [KP82]. Les écarts observés au voisinage de la tête de bande (1-1) et de la région 385-386 nm sont probablement liés à des anomalies de mesures. Cette comparaison nous a permis d'estimer la température de vibration de l'état B du

$1^{\text{er}-}$  dont la valeur avoisine celle de la température de rotation ( $T_{\text{vib}} = 3000 \text{ K}$ ,  $T_{\text{rot}} = 2700 \text{ K}$ ) suggérant ainsi l'existence d'un transfert d'énergie entre les modes de vibration et de rotation (V-R) suffisamment efficace conduisant à l'établissement d'un équilibre entre états excités rotationnels et vibrationnels du  $1^{\text{er}-}$ .

### 3.4.2 Spectres du système Second Positif de N<sub>2</sub>

La comparaison entre le spectre expérimental et le spectre théorique du système  $2^{\text{nd}}+$  est représentée sur la figure 3.22.

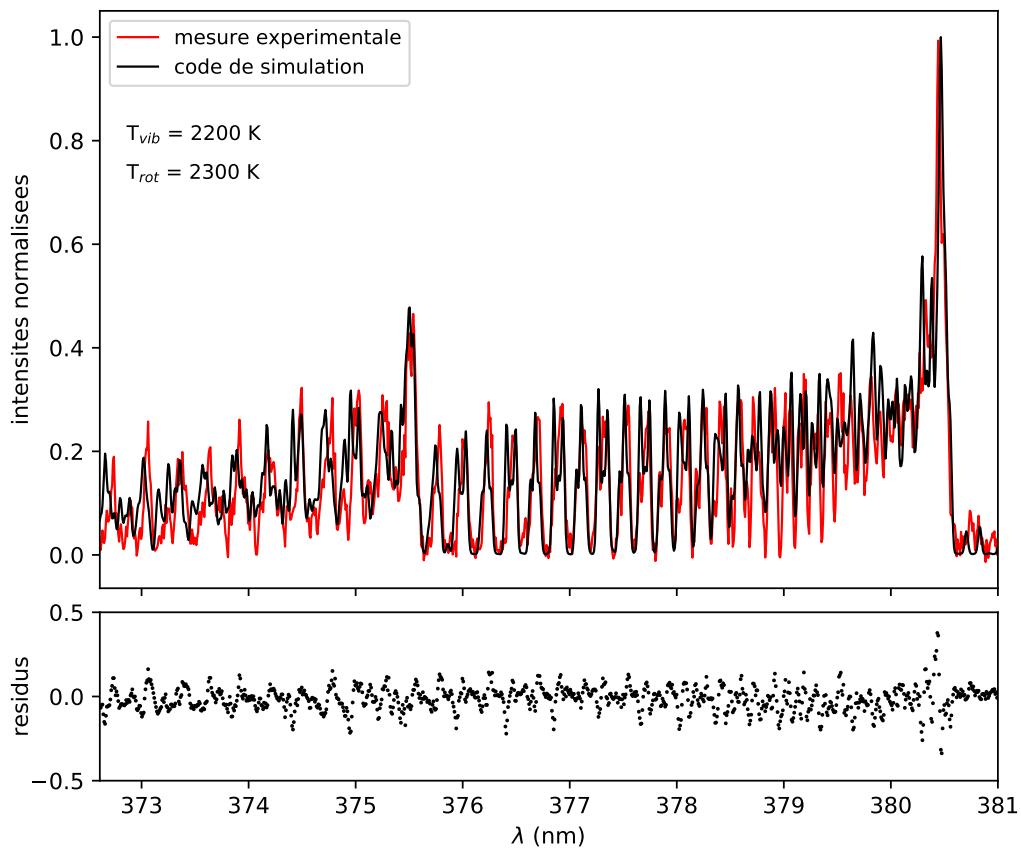


FIGURE 3.22 Comparaison entre les spectres simulé et mesuré pour le système Second Positif de N<sub>2</sub>.

Dans le cas présent le spectre théorique a été calculé en utilisant les valeurs de  $T_{\text{rot}}$  et  $T_{\text{vib}}$  calculées par la méthode de superposition de spectres avec *massiveOES* (cf. Sections 3.3.1.2 et 3.3.1.5). Nous soulignons un bon accord entre les deux spectres, notamment au niveau des têtes des bandes (0-2) et (1-3) à 380.4 et 375.4 nm respectivement. De plus, en examinant l'évolution des résidus en fonction de

la longueur d'onde, l'écart le plus marqué est situé à la proximité de la tête de bande (0-2) et est dû à un léger décalage en longueur d'onde. Par ailleurs, nous constatons que la qualité du *fit* se détériore progressivement à partir de 375 nm et en se décalant vers le bleu. Cet effet est lié au système de mesure qui limite la gamme spectrale qui nous est accessible expérimentalement (cf. Figure 3.7) et explique l'absence d'autres séquences vibrationnelles des systèmes 1<sup>er</sup>- et 2<sup>nd</sup>+ sur nos spectres.

# Conclusion générale et perspectives

Cette thèse, axée sur l'étude de l'émission spectrale des milieux plasma composés de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, avait pour principal le développement d'un code de simulation de spectres radiatifs et sa validation sur une configuration expérimentale pour en faire un outil de diagnostics fiable des plasmas étudiés actuellement dans l'équipe. Nous développons des procédés plasma en équilibre thermique ou en faible déséquilibre thermique pour lesquels une bonne description des propriétés radiatives nous permet de remonter aux paramètres physiques du milieu tels que la (les) température(s), les densités d'espèces, ou les pertes par rayonnement.

La première étape de ce travail a donc consisté à raffiner les travaux antérieurs en étudiant finement l'émission spectrale des molécules diatomiques présentes dans des mélanges d'air, d'azote et d'argon-azote-hydrogène en équilibre thermique et d'étendre ces travaux aux cas des plasmas en déséquilibre thermique. Nous avons pour cela fait un rappel sur la théorie du rayonnement moléculaire et les règles sous-jacentes dans la première partie du deuxième chapitre. Nous avons ensuite détaillé la méthode de calcul de l'émission spectrale d'un milieu plasma. Pour tester et valider la fiabilité de notre code de simulation de spectres radiatifs, nous avons comparé nos résultats avec trois logiciels de référence (SPARTAN, SPECAIR et LIFBASE) pour les systèmes électroniques des molécules  $N_2$ ,  $N_2^+$ , NO et  $O_2$ . Ces comparaisons nous ont permis de mettre en évidence plusieurs causes responsables des différences observées par rapport à notre code et entre les logiciels eux-mêmes :

- les probabilités de transition  $A_{v'v''}$  issues de différentes références bibliographiques ;
- les facteurs de Hönl-London  $S(J',J'')$  issus de différentes références bibliographiques ;
- la prise en compte de l'interaction entre les états moléculaires via les perturbations ;

- la prise en compte des branches rotationnelles satellites ;
- la prise en compte des effets de structure fine comme le dédoublement lambda ;
- le cas de couplage de Hund considéré pour les états  $\Pi$  (transition (a) vers (b) ou intermédiaire (a/b)) ;
- les nombres quantiques limites de vibration et de rotation  $v_{max}$  et  $J_{max}$  ;
- la fonction mathématique utilisée pour décrire le profil spectral de la fonction d'appareil.

Cette analyse nous a conduit à conclure qu'il était (1) difficile de statuer sur la validité de notre code et celle des logiciels de référence et (2) nécessaire de disposer d'une autre base de comparaison afin d'éliminer certaines hypothèses liées aux désaccord observés et de juger de l'efficacité de notre code.

Pour ce faire, nous avons mis en place au laboratoire LAPLACE un dispositif expérimental basé sur une torche plasma micro-ondes opérant à la pression atmosphérique.

Nous avons dans un premier temps présenté les problématiques liées au couplage entre l'onde électromagnétique et le plasma, et les réglages à effectuer pour s'assurer de la stabilité de la décharge. Nous avons ensuite décrit le processus d'amorçage de la décharge et le montage optique permettant d'acheminer le rayonnement vers le spectromètre dans le but de l'analyser et remonter aux grandeurs caractéristiques du plasma. Ainsi, pour un mélange d'argon-azote-hydrogène, deux études ont été menées :

- (1) une configuration dans laquelle la puissance injectée dans le plasma, les débits de gaz et la hauteur de la colonne ont été fixés en amont ;
- (2) une étude de la variation des grandeurs de la décharge en fonction de la puissance et de la hauteur de la colonne plasma.

L'équipe n'ayant jamais développé d'études expérimentales sur ce type de dispositif auparavant, nous avons veillé à (1) comparer systématiquement nos résultats avec la littérature afin de nous assurer de leur validité et (2) apporter les explications les plus complètes possibles quant au comportement du plasma vis-à-vis des conditions opératoires et quant à la variation des différentes températures ( $T_{ex}$ ,  $T_{rot}$ ,  $T_{vib}$ ) et de la densité électroniques ( $n_e$ ) en fonction de ces conditions. Les systèmes Premier Négatif de  $N_2^+$  et Second Positif de  $N_2$  étant parfaitement exploitables dans le plasma contenant de l'azote moléculaire établi dans la torche, le bon accord obtenu par la comparaison des spectres expérimentaux avec ceux issus de notre code nous a permis de conclure sur l'efficacité de celui-ci à

décrire les spectres radiatifs moléculaires de ces deux systèmes en particulier. La mise en place de cette torche nous a permis non seulement d'élargir nos activités expérimentales mais nous permet également d'envisager des activités scientifiques à plus long terme sur les problématiques liées au rayonnement des plasmas quasi-thermiques, domaine dans lequel notre équipe souhaite élargir ses connaissances et étendre son savoir-faire scientifique.

De nombreuses pistes d'améliorations sont donc envisagées suite à ces travaux de thèse :

- les causes de différences identifiées entre notre code et les logiciels de référence mériteraient d'être examinées plus en détails. Une étude approfondie de l'influence de chaque paramètre et considération théorique sur la structure rovibrationnelle des spectres permettrait de mettre en lumière leur importance ;
- ces travaux étaient centrés sur l'émission spectrale des molécules diatomiques. Il serait intéressant d'étendre l'étude au cas des molécules polyatomiques qui participent de manière non négligeable au rayonnement pour les basses températures. La description fine de l'émission spectrale de ces espèces permettrait à notre groupe de modéliser et d'étudier les atmosphères planétaires et/ou stellaires ;
- depuis quelques années, l'équipe s'intéresse aux déséquilibres thermiques et chimiques dans les plasmas, notamment par les récents travaux développés par X. Baumann [Bau19] sur la mise en place d'un modèle de calcul de composition chimique d'un plasma en déséquilibre thermochimique permettant d'avoir un minimum d'hypothèse à vérifier *a posteriori*. Le couplage de ce modèle au code de simulation de spectres pourrait être envisagé pour décrire l'évolution du rayonnement des systèmes moléculaires dans l'espace et dans le temps ;
- de nombreux systèmes moléculaires rayonnent fortement dans la zone spectrale des ultraviolets : la majorité des systèmes du radical NO, le système Schumann-Runge de la molécule O<sub>2</sub>, le système Violet du radical OH, etc. Ce dernier est d'une importance particulière pour la caractérisation expérimentale puisqu'il est l'une des espèces thermométriques les plus usitées pour la détermination de la température rotationnelle assimilée à la température du gaz pour des pressions suffisamment élevées (cf. Chapitre 1). Étendre la gamme spectrale qui nous est actuellement accessible expérimentalement nous permettrait de visualiser les spectres radiatifs associés et de disposer d'une information supplémentaire relative à la température rotationnelle ;

- 
- les profils expérimentaux d'intensités intégrées présentant des creux dissymétriques, nous n'avons pas pu appliquer la méthode d'inversion d'*Abel* permettant de remonter aux profils radiaux des températures et de la densité électronique. Ce phénomène peut être dû soit à un effet de peau qui limite la pénétration du champ électrique dans le plasma et nuit à l'efficacité du transfert d'énergie entre le champ micro-ondes et le plasma, soit au phénomène de filamentation des décharges radialement contractées à la pression atmosphérique comme Kabouzi *et al.* ont pu l'étudier en détails [Kab+02]. La caractérisation de la décharge par imagerie rapide pourrait mettre en évidence ce phénomène de filamentation. D'après les travaux de Castaños-Martínez *et al.* [CMK08], la décharge pourra par la suite être rendue homogène par l'ajout, en très faible proportion ( $\sim 1\%$ ), d'un gaz rare ayant un potentiel d'ionisation plus faible que celui du gaz rare principal de la décharge ;
  - les études à la fois théoriques et expérimentales sont focalisées sur l'émission du plasma (simulation du rayonnement émis et méthodes de diagnostics par spectroscopie d'émission). Ces études présentent quelques limitations dans le cas des plasmas quasi-thermiques : difficulté à déterminer la population des niveaux absorbants, impossibilité d'utiliser la loi de *Planck* ou de *Kirchhoff* pour remonter à l'absorption connaissant l'émission, à titre d'exemples. Il semblerait intéressant de développer un banc optique permettant d'effectuer des mesures de spectres d'absorption qui permettrait de remonter à la densité du niveau fondamental de l'espèce absorbante, paramètre inaccessible par spectroscopie d'émission, et qui pourrait servir soit de donnée d'entrée dans les modèles de calcul de composition chimique et de rayonnement, soit de base de comparaison et de validation de ces modèles.

Annexe **A**

## Références bibliographiques des constantes spectroscopiques

Molécule	Etat électronique	Réf. biblio.
N <sub>2</sub>	X $^1\Sigma_g^+$ A $^3\Sigma_u^+$ B $^3\Pi_g$ C $^3\Pi_u$ b $^1\Pi_u$ b' $^1\Sigma_u^+$ c <sub>4</sub> ' $^1\Sigma_u^+$ c <sub>3</sub> $^1\Pi_u$ o <sub>3</sub> $^1\Pi_u$	[Lau93] [Lau93] [Lau93] [Lau93] [Cha01] [Cha01] [Cha01] [Cha01] [Cha01]
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	X $^2\Sigma_g^+$ A $^3\Pi_u$ B $^2\Sigma_u^+$	[KP82] [KP82] [KP82]
NO	X $^2\Pi$ A $^2\Sigma^+$ B $^2\Pi$ C $^2\Pi$ D $^2\Sigma^+$ B' $^2\Delta$ E $^2\Sigma^+$	[Ami82], [Lau93] [AV82a], [Lau93], [Pau97] [Cha01] [Cha01] [AV82a], [AV82b], [Lau93] [Cha01] [AV82a], [Lau93]
O <sub>2</sub>	X $^3\Sigma_g^-$ B $^3\Sigma_u^-$	[Lau93] [NK89]

TABLEAU A.1 Références bibliographiques des constantes spectroscopiques des molécules étudiées dans ce mémoire.



# Bibliographie

- [AC01] Clabon Walter Allen and Arthur N Cox. *Allen's astrophysical quantities*. 2001.
- [AI64] Yasuo Akao and Yoshio Ida. *Electron Density Measurement of a Plasma Column by Surface Wave Resonances*. 1964. DOI: 10.1063/1.1713800. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1713800>.
- [Al-+02] Ahmed I Al-Shamma'a et al. *Atmospheric microwave plasma jet for material processing*. 2002.
- [AM82] M.H. Abdallah and J.M. Mermet. *Comparison of temperature measurements in ICP and MIP with Ar and He as plasma gas*. 1982. DOI: [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(82\)80016-5](https://doi.org/10.1016/0584-8547(82)80016-5). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0584854782800165>.
- [Ami82] Claude Amiot. *The infrared emission spectrum of NO: Analysis of the  $\Delta v=3$  sequence up to  $v=22$* . 1982.
- [AV82a] C Amiot and J Verges. *Fourier Transform Spectrometry of the D $2\Sigma^+$ -A $2\Sigma^+$  E $2\Sigma^+$ -D $2\Sigma^+$  and E $2\Sigma^+$ -A $2\Sigma^+$  and Systems of Nitric Oxide*. 1982.
- [AV82b] Claude Amiot and J Verges. *Fine Structure of the C 2 $\Pi$ -A 2 $\Sigma^+$  and D 2 $\Sigma^+$ -A 2 $\Sigma^+$  Band Systems of the NO Molecule: Homogeneous and Heterogeneous Perturbations*. 1982.
- [AWL69] J.O. Arnold, E.E. Whiting, and G.C. Lyle. *Line by line calculation of spectra from diatomic molecules and atoms assuming a voigt line profile*. 1969. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(69\)90075-2](https://doi.org/10.1016/0022-4073(69)90075-2). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022407369900752>.
- [BAF15] S. B. Bayram, P. T. Arndt, and M. V. Freamat. *Rotational spectra of N $2^+$ : An advanced undergraduate laboratory in atomic and molecular spectroscopy*. 2015. DOI: 10.1119/1.4926960. eprint: <https://doi.org/10.1119/1.4926960>. URL: <https://doi.org/10.1119/1.4926960>.

- [Bal12] C.A. Balanis. *Advanced Engineering Electromagnetics*. 2012. URL: <https://books.google.fr/books?id=cRkTuQAAQAAJ>.
- [Bau19] Xavier Baumann. *Étude de la composition chimique et des propriétés thermodynamiques et radiatives d'un plasma de SF<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> en condition de déséquilibre thermique*. Thèse de doctorat. 2019.
- [Bel+15] Thierry Belmonte et al. *Theoretical background of optical emission spectroscopy for analysis of atmospheric pressure plasmas*. 2015.
- [Bil13] Tommy Billoux. *Elaboration d'une base de données radiatives pour des plasmas de type C<sub>w</sub>H<sub>z</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> et application au transfert radiatif pour des mélanges air, CO<sub>2</sub> et CO-H<sub>2</sub>*. Thèse de doctorat. 2013.
- [Boh13] Niels Bohr. XXXVII. *On the constitution of atoms and molecules*. 1913.
- [Bud35] A Budó. *Über die Triplett-Bandentermformel für den allgemeinen intermediären Fall und Anwendung derselben auf die B 3 Π-, C 3 Π-Terme des N 2-Moleküls*. 1935.
- [Cal+96] MD Calzada et al. *Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*. 1996.
- [Cha01] Sophie Chauveau. *Constitution de bases de données spectroscopiques relatives à un plasma d'air. Application au calcul du transfert radiatif*. Thèse de doctorat. 2001.
- [Chr+04] M Christova et al. *Electron density and gas temperature from line broadening in an argon surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure*. 2004.
- [CM85] M Chaker and M Moisan. *Large-diameter plasma columns produced by surface waves at radio and microwave frequencies*. 1985.
- [CMK08] E Castaños-Martínez, M Moisan, and Y Kabouzi. *Achieving non-contracted and non-filamentary rare-gas tubular discharges at atmospheric pressure*. 2008.
- [CMZ86] M Chaker, M Moisan, and Z Zakrzewski. *Microwave and RF surface wave sustained discharges as plasma sources for plasma chemistry and plasma processing*. 1986.
- [CW51] JD Cobine and DA Wilbur. *The electronic torch and related high frequency phenomena*. 1951.
- [CW56] JD Cobine and DA Wilbur. *The Electronic Torch*. 1956.
- [DH59] Gerhard Heinrich Dieke and DF Heath. *The first and second positive bands of N<sub>2</sub>*. Tech. rep. JOHNS HOPKINS UNIV BALTIMORE MD, 1959.
- [Dob+90] V Dobreva et al. *Broadening of Ar lines emitted by a high pressure microwave discharge (surfatron produced plasma)*. 1990.

- [Dun32] JL Dunham. *The energy levels of a rotating vibrator*. 1932.
- [Ear35] Lester T. Earls. *Intensities in  $^2\Pi - ^2\Sigma$  Transitions in Diatomic Molecules*. Sept. 1935. DOI: 10.1103/PhysRev.48.423. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.48.423>.
- [Fau97] Géraldine Faure. *Spectroscopie moléculaire : calcul de spectres, mesures des températures de rotation et de vibration dans les plasmas thermiques*. Thèse de doctorat. 1997.
- [Fle+06] T Fleisch et al. *Designing an efficient microwave-plasma source, independent of operating conditions, at atmospheric pressure*. 2006.
- [FM13] Carlos M Ferreira and Michel Moisan. *Microwave discharges: fundamentals and applications*. 2013.
- [FS98] Géraldine Faure and SM Shkol'Nik. *Determination of rotational and vibrational temperatures in a discharge with liquid non-metallic electrodes in air at atmospheric pressure*. 1998.
- [Gar+05] MC García et al. *Spectroscopic characterization of two different microwave (2.45 GHz) induced argon plasmas at atmospheric pressure*. 2005.
- [Gau+16] Baptiste Gault et al. *Behavior of molecules and molecular ions near a field emitter*. Mar. 2016. DOI: 10.1088/1367-2630/18/3/033031. URL: <https://doi.org/10.1088%2F1367-2630%2F18%2F3%2F033031>.
- [Gla+80] VMM Glaude et al. *Axial electron density and wave power distributions along a plasma column sustained by the propagation of a surface microwave*. 1980.
- [Gre+01] Karyn M Green et al. *Electronic excitation temperature profiles in an air microwave plasma torch*. 2001.
- [Gre00] Karyn M. Green. *Effects of Radius, Microwave Power, and Gas Flow Rate on the Electronic Excitation Temperature in an Atmospheric Pressure Microwave Plasma Torch*. 2000.
- [Gri12] Hans Griem. *Spectral line broadening by plasmas*. 2012.
- [Her50] G. Herzberg. *Spectra of diatomic molecules*. 1950. URL: [https://books.google.fr/books?id=%5C\\_%5C\\_8uAQAAIAAJ](https://books.google.fr/books?id=%5C_%5C_8uAQAAIAAJ).
- [HF72] William Russell Hindmarsh and Judith M Farr. *Progress in Quantum Electronics: Collision Broadening of Spectral Lines by Neutral Atoms*. 1972.
- [Hni+12] J Hnilica et al. *Characterization of a periodic instability in filamentary surface wave discharge at atmospheric pressure in argon*. 2012.
- [Hou70] Jon T. Hougen. *The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules*. 1970.

- [HV28] E. Hill and J. H. Van Vleck. *On the Quantum Mechanics of the Rotational Distortion of Multiplets in Molecular Spectra*. Aug. 1928. DOI: 10.1103/PhysRev.32.250. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.32.250>.
- [HW87] T Hasegawa and JD Winefordner. *Spatially resolved rotational and vibrational temperatures of a neutral nitrogen molecule in the ICP*. 1987.
- [Jin+98] Qinhan Jin et al. *Recent advances in microwave plasma torch atomic emission spectrometry*. 1998.
- [Kab+02] Y Kabouzi et al. *Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure*. 2002.
- [Kab03] Yassine Kabouzi. *Contraction et filamentation des décharges micro-ondes entretenues à la pression atmosphérique: application à la détoxication des gaz à effet de serre*. Thèse de doctorat. 2003.
- [Kir+01] A Ya Kirichenko et al. *The electromagnetic field in the plasma jet of a microwave plasmatron*. 2001.
- [KIS12] N Konjević, M Ivković, and N Sakan. *Hydrogen Balmer lines for low electron number density plasma diagnostics*. 2012.
- [KMS03] A Ya Kirichenko, AP Motornenko, and OA Suvorova. *Structure of a discharge induced by a coaxial microwave plasmatron with a gas-supply channel in the inner electrode*. 2003.
- [Kov69] I. Kovács. *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*. 1969. URL: <https://books.google.fr/books?id=ftNEAAAAIAAJ>.
- [KP82] L Klynning and P Pagès. *The Band Spectrum of N<sub>2</sub>+*. Apr. 1982. DOI: 10.1088/0031-8949/25/4/009. URL: <https://doi.org/10.1088%2F0031-8949%2F25%2F4%2F009>.
- [Kra+19] A. Kramida et al. *NIST Atomic Spectra Database (version 5.7.1)*. Oct. 2019. URL: <https://physics.nist.gov/asd>.
- [Lar54] Jean Laroche. *Mesures physiques sur la torche électronique*. 1954.
- [Lar61] Jean Laroche. *Recherches physiques et chimiques sur l'excitation des gaz dans la torche électronique: étude de la formation du bioxyde d'azote*. 1961.
- [Lar83] M. Larsson. *Conversion formulas between radiative lifetimes and other dynamical variables for spin-allowed electronic transitions in diatomic molecules*. Dec. 1983.
- [Lau+03] CO Laux et al. *Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas*. 2003.
- [Lau02] Christophe O Laux. *Radiation and nonequilibrium collisional-radiative models*. 2002.

- [Lau93] Christophe Olivier Laux. *Optical diagnostics and radiative emission of air plasmas*. PhD dissertation. 1993.
- [LB36] F. W. Loomis and W. H. Brandt. *The Band Spectrum of OH<sup>+</sup>*. Jan. 1936. DOI: 10.1103/PhysRev.49.55.
- [LC96a] Jorge Luque and David R Crosley. *Electronic transition moment and rotational transition probabilities in CH. I. A 2Δ–X 2Π system*. 1996.
- [LC96b] Jorge Luque and David R Crosley. *Electronic transition moment and rotational transition probabilities in CH. II. B 2Σ—X 2Π system*. 1996.
- [LC98] Jorge Luque and David R Crosley. *Transition probabilities in the A 2 Σ+-X 2 Π i electronic system of OH*. 1998.
- [LC99a] Jorge Luque and David R Crosley. *LIFBASE: Database and spectral simulation program (version 1.5)*. 1999.
- [LC99b] Jorge Luque and David R Crosley. *Transition probabilities and electronic transition moments of the A 2 Σ+-X 2 Π and D 2 Σ+-X 2 Π systems of nitric oxide*. 1999.
- [LD04] Mario Lino da Silva and Michel Dudeck. *A line-by-line spectroscopic code for the simulation of plasma radiation during planetary entries: the SESAM Code*. 2004.
- [Len73] JM Lents. *An evaluation of molecular constants and transition probabilities for the NH free radical*. 1973.
- [LK92] Christophe O Laux and Charles H Kruger. *Arrays of radiative transition probabilities for the N2 first and second positive, NO beta and gamma, N+ 2 first negative, and O2 Schumann-Runge band systems*. 1992.
- [LL76] RW Liebermann and JJ Lowke. *Radiation emission coefficients for sulfur hexafluoride arc plasmas*. 1976.
- [Low74] JJ Lowke. *Predictions of arc temperature profiles using approximate emission coefficients for radiation losses*. 1974.
- [Mar+83] J Marec et al. *Electrical breakdown and discharges in gases*. 1983.
- [MBL75] Michel Moisan, Claude Beaudry, and Philippe Leprince. *A small microwave plasma source for long column production without magnetic field*. 1975.
- [MJZ05] Jerzy Mizeraczyk, Mariusz Jasiński, and Zenon Zakrzewski. *Hazardous gas treatment using atmospheric pressure microwave discharges*. 2005.
- [MMY68] Seiichi Murayama, Hiromitsu Matsuno, and Manabu Yamamoto. *Excitation of solutions in a 2450 MHz discharge*. 1968.
- [Moi+82] M Moisan et al. *Properties and applications of surface wave produced plasmas*. 1982.

- [Moi+94] M Moisan et al. *An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch: the TIA design.* 1994.
- [Moo+02] Se Youn Moon et al. *Characteristics of an atmospheric microwave-induced plasma generated in ambient air by an argon discharge excited in an open-ended dielectric discharge tube.* 2002.
- [MP92] Michel Moisan and Jacques Pelletier. *Microwave excited plasmas.* 1992.
- [MPH90] M Moisan, R Pantel, and J Hubert. *Propagation of a surface wave sustaining a plasma column at atmospheric pressure.* 1990.
- [Muñ+09] J Muñoz et al. *Using the van der Waals broadening of spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon–helium microwave plasma at atmospheric pressure.* 2009.
- [MYA89] Yoshitaka Mitsuda, Toyonobu Yoshida, and Kazuo Akashi. *Development of a new microwave plasma torch and its application to diamond synthesis.* 1989.
- [MZ86] M Moisan and Z Zakrzewski. *Radiative Processes in Discharge Plasmas* ed JM Proud and LH Luessen. 1986.
- [MZ91] M Moisan and Z Zakrzewski. *Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves.* 1991.
- [MZR01] M Moisan, Z Zakrzewski, and JC Rostaing. *Waveguide-based single and multiple nozzle plasma torches: the TIAGO concept.* 2001.
- [Nas+04] H Nassar et al. *N2+/N2 ratio and temperature measurements based on the first negative N2+ and second positive N2 overlapped molecular emission spectra.* 2004.
- [NCG02] Y Naghizadeh-Kashani, Y Cressault, and A Gleizes. *Net emission coefficient of air thermal plasmas.* Nov. 2002. DOI: 10 . 1088 / 0022 - 3727 / 35 / 22 / 306. URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/22/306>.
- [NK89] Marcel Nicolet and Robert Kennes. *Aeronomic problems of molecular oxygen photodissociation—VI. Photodissociation frequency and transmittance in the spectral range of the Schumann-Runge bands.* 1989. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-0633\(89\)90125-6](https://doi.org/10.1016/0032-0633(89)90125-6). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032063389901256>.
- [Ogu+97] Kenichi Ogura et al. *Excitation temperature in high-power nitrogen microwave-induced plasma at atmospheric pressure.* 1997.
- [Par85] Chul Park. *Nonequilibrium air radiation (NEQAIR) program: User's manual.* 1985.
- [Pau97] PH Paul. *Calculation of transition frequencies and rotational line strengths in the  $\gamma$ -bands of nitric oxide.* 1997.

- [Pel+96] S Pellerin et al. *Application of the (0,0) Swan band spectrum for temperature measurements*. Nov. 1996. DOI: 10.1088/0022-3727/29/11/019. URL: <https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F29%2F11%2F019>.
- [PL19] Erwan Pannier and Christophe O Laux. *RADIS: A nonequilibrium line-by-line radiative code for CO<sub>2</sub> and HITRAN-like database species*. 2019.
- [Poz05] David M Pozar. *Microwave engineering; 3rd ed.* Hoboken, NJ, 2005. URL: <https://cds.cern.ch/record/882338>.
- [PRS08] M. Perrin, Philippe Rivière, and A. Soufiani. *Radiation Database for Earth and Mars Entry*. 2008.
- [Rai91] Yuri P Raizer. *Gas discharge physics*. 1991.
- [RB10] RS Ram and PF Bernath. *Revised molecular constants and term values for the X3Σ- and A3Π states of NH*. 2010.
- [Riz88] P.A. Rizzi. *Microwave Engineering: Passive Circuits*. 1988. URL: <https://books.google.fr/books?id=h5hrQgAACAAJ>.
- [RMV93] F Roux, F Michaud, and M Vervloet. *High-resolution Fourier spectrometry of 14N<sub>2</sub> violet emission spectrum: extensive analysis of the C3Πu-B3Πg system*. 1993.
- [Ron06] Catherine Rond. *Etude expérimentale et numérique de la cinétique chimique et radiative hors d'équilibre à l'aval d'une onde de choc stationnaire. Application aux entrées atmosphériques de Mars et Titan*. Thèse de doctorat. 2006.
- [Ros64] B. Rosen. *Spectroscopie électronique moléculaire*. Ed. by S. Flügge. Berlin, Heidelberg, 1964. DOI: 10.1007/978-3-662-35391-2\_3. URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-662-35391-2\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-662-35391-2_3).
- [Rot+09] Laurence S Rothman et al. *The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database*. 2009.
- [Sch64] A Schadee. *The formation of molecular lines in the solar spectrum (Errata: 17 537)*. 1964.
- [Sch78] Aert Schadee. *Unique definitions for the band strength and the electronic-vibrational dipole moment of diatomic molecular radiative transitions*. 1978.
- [SLE13] Mário Lino da Silva, Bruno Lopez, and Susana Espinho. *SPARTAN 2.5 User's Manual*. 2013.
- [Smi03] AJ Smith. *ESA PlasmA RADiation DatabasE (PARADE). Development history, status, current developments and future prospects*. 2003.
- [SPS94] Jeonghee Seong, Jong Keun Park, and Hosung Sun. *Transition dipole moments, transition probabilities, and radiative lifetimes for NH by ab initio effective valence shell Hamiltonian*. 1994.

- [Stu08] Damien Studer. *Analyse quantitative d'un plasma d'air subsonique simulant les conditions de rentrée atmosphérique*. Thèse de doctorat. 2008.
- [Sur03] Sergey T Surzhikov. *Computing system for solving radiative gasdynamic problems of entry and re-entry space vehicles*. 2003.
- [Swi64] J Swift. *A UHF plasma torch*. 1964.
- [Swi66] J Swift. *A microwave plasma torch*. 1966.
- [Tat66] JB Tatum. *Hönl–London factors for  $3\Sigma\pm - 3\Sigma\pm$  transitions*. 1966.
- [Tim97] AV Timofeev. *Theory of microwave discharges at atmospheric pressures*. 1997.
- [Tme19] Tetiana Tmenova. *Étude expérimentale de la décharge électrique pulsée dans l'eau*. Thèse de doctorat. 2019.
- [Tre18] Juan Pablo Trelles. *Advances and challenges in computational fluid dynamics of atmospheric pressure plasmas*. 2018.
- [Van89] JAM Van der Mullen. *On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas—I. Thermodynamic equilibrium considered on the elementary level*. 1989.
- [Van90] JAM Van Der Mullen. *On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas—II: The stage of local thermal equilibrium and its validity region*. 1990.
- [Vor+17a] Jan Voráč et al. *Batch processing of overlapping molecular spectra as a tool for spatio-temporal diagnostics of power modulated microwave plasma jet*. 2017.
- [Vor+17b] Jan Voráč et al. *State-by-state emission spectra fitting for non-equilibrium plasmas: OH spectra of surface barrier discharge at argon/water interface*. 2017.
- [Wes17] Colin M Western. *PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra*. 2017.
- [Whi+80] Ellis E. Whiting et al. *Recommended conventions for defining transition moments and intensity factors in diatomic molecular spectra*. 1980. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(80\)90137-X](https://doi.org/10.1016/0022-2852(80)90137-X). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002228528090137X>.
- [Whi73] Ellis E Whiting. *Computer program for determining rotational line intensity factors for diatomic molecules*. 1973.
- [WN74] E. E. Whiting and R. W. Nicholls. *Reinvestigation of Rotational-Line Intensity Factors in Diatomic Spectra*. Jan. 1974.
- [WSP84] R Walkup, B Stewart, and DE Pritchard. *Collisional line broadening due to van der Waals potentials*. 1984.

- [YM67] M Yamamoto and S Murayama. *UHF torch discharge as an excitation source*. 1967.
- [Yub+07] C Yubero et al. *Using the van der Waals broadening of the spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon microwave plasma at atmospheric pressure*. 2007.
- [Yur+16] Sergei N Yurchenko et al. *Duo: A general program for calculating spectra of diatomic molecules*. 2016.
- [Zak83] Z Zakrzewski. *Conditions of existence and axial structure of long microwave discharges sustained by travelling waves*. Feb. 1983. DOI: 10.1088/0022-3727/16/2/014. URL: <https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F16%2F2%2F014>.