

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract	ii
Remerciements	iii
Nomenclature.....	1
Introduction.....	5
Chapitre 1 Systèmes hors équilibre thermique.....	9
1.1 Introduction	9
1.2 La notion de température.....	9
1.3 Définition du système	9
1.4 Équilibre et hors équilibre	11
1.5 Fonctions de distribution de translation	12
1.6 Fonctions de distribution internes.....	13
1.7 Autres fonctions de distribution	16
1.8 Conclusion.....	16
Chapitre 2 Fonctions de partition.....	19
2.1 Introduction	19
2.2 Fonction de partition totale.....	19
2.3 Fonctions de partition internes	19
2.4 Conclusion.....	27
Chapitre 3 Cinétique chimique.....	29
3.1 Introduction	29
3.2 États microscopiques	30
3.3 Équations de peuplement.....	31
3.4 Taux de réaction	32
3.5 Résultats pour un plasma de $\text{SF}_6\text{-C}_2\text{F}_4$	36
3.6 Étude de la transition.....	39
3.7 Conclusion.....	41
Chapitre 4 Loi d'action de masse	43
4.1 Introduction	43
4.2 Loi d'action de masse à l'ETL	43

4.3 Lois d'actions de masse à 2T.....	44
4.4 Équations de conservation	45
4.5 Résultats pour un plasma de SF ₆ -C ₂ F ₄	47
4.6 Conclusion.....	52
Chapitre 5 Propriétés thermodynamiques.....	53
5.1 Introduction	53
5.2 Grandeurs thermodynamiques en 2T.....	53
5.3 Résultats pour un plasma de SF ₆ -C ₂ F ₄	56
5.4 Comparaison entre la LAM et la CC	61
5.5 Conclusion.....	64
Chapitre 6 Coefficients d'émission et d'absorption.....	65
6.1 Introduction	65
6.2 Indice de réfraction.....	65
6.3 Loi de Kirchhoff	66
6.4 Recombinaison radiative	66
6.5 Attachement radiatif	68
6.6 Rayonnement de freinage électron-ion.....	69
6.7 Rayonnement de freinage électron-atome	69
6.8 Continuum moléculaire	71
6.9 Raies atomiques.....	72
6.10 Élargissements des raies atomiques.....	74
6.11 Bandes moléculaires	80
6.12 Résultats pour un plasma de SF ₆ -C ₂ F ₄	80
6.13 Conclusion.....	83
Chapitre 7 Pertes radiatives	85
7.1 Introduction	85
7.2 Coefficient d'émission nette à l'ETL.....	85
7.3 Coefficient d'émission nette à 2T	86
A.I Résultats pour un plasma de SF ₆ -C ₂ F ₄	86
7.4 Conclusion.....	89
Conclusion générale et perspectives.....	91
Annexe A Relation entre les taux directs et inverses	97
A.I Introduction.....	97
A.II Dissociation par impact électronique.....	97

A.III Recombinaison dissociative.....	104
Annexe B Algorithmes	107
B.I Calcul de la composition à l'équilibre chimique	107
B.II Calcul du rayonnement.....	109
Annexe C Liste des réactions et taux de réaction directs.....	113
C.I Pour le SF ₆	113
C.II Pour le C ₂ F ₄	116
Bibliographie.....	121

Nomenclature

Dans ce mémoire, toutes les expressions sont données dans le Système International d'Unités (MKSA).

a_0 : rayon de Bohr (m)

a_{ml} : probabilité de transition de l'état l vers m

A_{ul} : coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée (s^{-1})

α_p : polarisabilité statique dipolaire (m^3)

β : constante d'élargissement de l'effet Stark quadripolaire (sans dimension)

$\beta_i = \frac{1}{k_B T_i}$: facteur beta (J^{-1})

B_k : coefficient du Viriel d'ordre k (sans dimension)

B_λ : fonction de Planck ($W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot m^{-1}$)

B_{ul}^λ : coefficient d'Einstein de l'émission induite ($J^{-1} \cdot m^4 \cdot s^{-1}$)

B_{lu}^λ : coefficient d'Einstein de l'absorption ($J^{-1} \cdot m^4 \cdot s^{-1}$)

c : vitesse de la lumière dans le vide ($m \cdot s^{-1}$)

Cp_e : capacité thermique par unité de masse des électrons ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)

Cp_h : capacité thermique par unité de masse des lourds ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)

C_6 : constante d'élargissement de l'effet de van der Waals ($m^6 \cdot s^{-1}$)

C_4 : constante d'élargissement de l'effet Stark quadratique ($m^4 \cdot s^{-1}$)

δ : largeur à mi-hauteur des profils d'élargissement (m)

Δ : déplacement des profils d'élargissement (m)

e : charge électrique élémentaire (C)

ϵ_0 : permittivité du vide ($A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3}$)

E_{Ryd} : énergie de Rydberg (J)

E_i : énergie du niveau i (J)

E_∞^i : énergie d'ionisation de l'espèce i (J)

E_{API}^i : abaissement de l'énergie d'ionisation de l'espèce i (J)

ϵ_λ : coefficient d'émission monochromatique ($W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1} \cdot m^{-1}$)

ξ_λ : facteur de Biberman (sans dimension)

ϵ_N : coefficient d'émission nette ($W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}$)

ϵ_N^{cont} : coefficient d'émission nette du continuum ($W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}$)

ϵ_N^{raies} : coefficient d'émission nette des raies ($W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}$)

f_i : fonction de distribution en vitesse des particules (sans dimension)
 f_{ul} et f_{lu} : force oscillateur d'émission et d'absorption (sans dimension)
 F_{rad} : densité de flux radiatif à travers une surface ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)
 g_i : dégénérescence du niveau d'énergie i (sans dimension)
 G : facteur de Gaunt libre-lié (sans dimension)
 g_{ff} : facteur de Gaunt libre-libre (sans dimension)
 h : constante de Planck ($\text{J} \cdot \text{s}$)
 $\hbar = h/2\pi$: constante de Planck réduite ($\text{J} \cdot \text{s}$)
 H : hamiltonien du système (J)
 H_e : enthalpie par unité de masse des électrons ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)
 H_h : enthalpie par unité de masse des lourds ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)
 k_B : constante de Boltzmann ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)
 k_D : taux de réaction direct ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$, ...). Le *sens direct* d'une réaction est défini *de gauche à droite*.
 k_I : taux de réaction inverse ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$, ...). Le *sens inverse* d'une réaction est défini *de droite à gauche*.
 κ : coefficient d'absorption monochromatique (m^{-1})
 λ : longueur d'onde dans le vide (m)
 λ_D : longueur de Debye du plasma (m)
 $L_{\lambda,\Omega}$: luminance spectrale ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
 m_e : masse de l'électron (kg)
 μ : masse réduite d'un système de particules (kg)
 N_A : nombre d'Avogadro (mol^{-1})
 N_i : nombre de particules de l'espèce chimique i (sans dimension)
 n_i : densité de particules de l'espèce chimique i (m^{-3})
 n : indice de réfraction du plasma (sans dimension)
 ν : fréquence (Hz)
 ν_p : fréquence plasma (Hz)
 P : pression (Pa)
 P_l : probabilité pour le système d'être dans un micro-état l
 Q_{tot}^i : fonction de partition totale de l'espèce chimique i par unité de volume (m^{-3})
 Q_{int}^i : fonction de partition interne de l'espèce chimique i par unité de volume (sans dimension)
 ρ : masse volumique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
 ρ_λ : densité spectrale d'énergie ($\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$)

σ_D : section efficace directe. Le *sens direct* d'une réaction est défini *de gauche à droite*.

σ_I : section efficace inverse. Le *sens inverse* d'une réaction est défini *de droite à gauche*.

σ_n^K : section efficace de Kramer (m^2)

S_e : entropie par unité de masse des électrons ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

S_h : entropie par unité de masse des lourds ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température (K)

T_e : température de translation des électrons libres (K)

T_h : température de translation des lourds (K)

T_{ph} : température du gaz de photons (K)

T_{ex} : température d'excitation des électrons liés (K)

T_{vib} : température de vibration des molécules (K)

T_{rot} : température de rotation des molécules (K)

T_{reac} : température de réaction des espèces (K)

θ : facteur de déséquilibre thermique (sans dimension)

V : volume (m^3)

V : profil de Voigt d'élargissement des raies (sans dimension)

Z_i : degré d'ionisation de l'espèce i

Z_{tot}^i : fonction de partition totale de l'espèce chimique i (sans dimension)

Acronymes

2T : Deux températures (T_e pour les électrons et T_h pour les lourds)

API : Abaissement du Potentiel d'Ionisation

CR : Collisionnel-Radiatif

CC : Cinétique Chimique

CEN : Coefficient d'Émission Nette

DL : Degrés de Liberté

ETG : Équilibre Thermodynamique Global

ETL : Équilibre Thermodynamique Local

FWHM : *Full Width at Half Maximum* (Largeur à mi-hauteur)

LAM : Loi d'Action de Masse

MHD : Magnéto-Hydro-Dynamique

Introduction

Les plasmas thermiques sont formés par des arcs électriques, des pulsations électromagnétiques radiofréquences ou par ablation laser aux alentours de la pression atmosphérique. On les retrouve aussi dans le domaine de la rentrée atmosphérique. Ils trouvent une large variété d'applications, aussi bien dans la recherche que dans le monde industriel et sont à la base de plusieurs technologies de pointe dans les secteurs de la métallurgie (soudage, découpe, fours à arc), de l'éclairage (lampes à décharge), du transport de l'énergie électrique (dispositifs de coupure moyenne et haute tensions), des procédés de traitements des matériaux, des déchets ou de la biomasse (torches à arc soufflé) ou de la synthèse de molécules (nanoparticules notamment).

Contexte industriel

Pour minimiser les pertes par effet Joule lors du transport du courant sur de longues distances, on utilise un courant électrique de haute-tension (historiquement en courant alternatif). Toutefois, des défauts peuvent apparaître (chute d'un arbre sur une ligne de transport, impact de foudre, etc.) et gravement endommager le réseau si le courant n'est pas très rapidement interrompu. Toutefois, il ne suffit pas de séparer les contacts électriques pour interrompre le passage du courant car la tension entre les électrodes est suffisante pour faire claquer l'air, formant un arc électrique qui permet le passage du courant. On utilise alors un disjoncteur haute-tension dont le rôle principal est d'interrompre l'arc électrique.

Les premiers disjoncteurs à haute-tension ont été inventés au début du 20^{ème} siècle et fonctionnaient à l'huile ou à l'air comprimé. La décomposition de l'huile sous l'action de l'arc électrique permettait d'absorber l'énergie de l'arc qui s'interrompait, mais cette technologie nécessitait un entretien important. Elle a rapidement été remplacée par des disjoncteurs au SF₆ (breveté en 1938), plus simple d'utilisation et capable de couper des tensions plus importantes. Le SF₆ s'est depuis imposé comme le gaz de coupure par excellence grâce à ses excellentes propriétés diélectriques et sa facilité d'utilisation (gaz non toxique, non réactif à température ambiante, non inflammable et gazeux jusqu'à des températures très basses).

Les disjoncteurs haute-tension modernes se basent sur le principe de l'auto-soufflage. Lors du passage du courant par zéro (courant AC), on utilise plusieurs procédés pour souffler du gaz froid sur l'arc électrique, dispersant le canal conducteur et empêchant le courant de passer à nouveau lorsque le courant remonte. Cet apport de gaz froid sur l'arc provient notamment de l'érosion des buses du disjoncteur par le rayonnement émis par l'arc.

Les disjoncteurs ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années mais il existe encore plusieurs points d'interrogation. La recherche dans ce domaine est fortement poussée par les industriels et s'articule autour de deux axes majeurs :

- La transition vers des gaz moins polluants. De nombreux pays se sont engagés, via le protocole de Kyoto de 1997, à réduire drastiquement les émissions de plusieurs gaz à fort effet de serre. Le SF₆ est un des gaz visés par ces accords. Afin de le remplacer, de nombreuses études sont menées sur des gaz dont les propriétés de coupure pourraient se rapprocher de celles du SF₆, comme par exemple le CO₂, les fluorokétones, les fluoronitriles ou le g³.
- L'amélioration des performances des disjoncteurs actuels. L'étude empirique à partir de bancs d'essais est particulièrement coûteuse pour les entreprises qui recourent de plus en plus aux

simulations numériques pour concevoir et dimensionner leurs disjoncteurs. Pour obtenir des résultats fiables, il est nécessaire de bien comprendre et de tenir compte d'une grande variété de phénomènes physiques, comme par exemple l'érosion des parois sous l'effet du rayonnement, les interactions électrodes-plasmas ou les phénomènes hors équilibre (chimique et/ou thermique). C'est l'objectif de ce travail de thèse.

Les modèles numériques actuels se basent sur une approche *fluide* pour modéliser le comportement du plasma en utilisant les équations d'Euler ou celles de Navier-Stokes. Le système d'équations à résoudre est alors composé de trois équations de conservation de type convection-diffusion pour la masse, la quantité de mouvement et l'énergie auxquelles s'ajoutent les équations de Maxwell et une équation d'état, formant un modèle Magnéto-Hydro-Dynamique (MHD). On peut également tenir compte de divers phénomènes comme l'effet de la turbulence, l'érosion des électrodes ou des buses, les changements de phase, etc. [1], qui sont au cœur de nombreuses problématiques actuelles.

Ces équations dépendent de plusieurs propriétés du plasma : les propriétés thermodynamiques, les coefficients de transport et la divergence du flux radiatif. Dans certains modèles MHD simples, ces propriétés sont calculées directement dans le modèle, permettant de tenir compte des phénomènes hors équilibre chimique. Toutefois, dans les modèles complets de disjoncteur, la quantité de calculs nécessaires est trop importante. On utilise alors une banque de données calculée préalablement et tabulée selon différents paramètres (pression, mélange, température, etc.), réduisant ainsi considérablement la quantité de calcul.

Plasmas hors équilibre thermique

Le calcul de ces propriétés est bien connu lorsque le plasma est à l'équilibre thermodynamique local (ETL), c'est-à-dire lorsque toutes les grandeurs physiques sont décrites par une température unique. Néanmoins, dans certaines situations, les collisions élastiques entre électrons et lourds (atomes, ions et molécules) ne sont plus suffisamment efficaces pour maintenir l'équilibre thermique entre ces deux types d'espèces. On qualifie ces plasmas de bi-températures car les températures de translation des électrons et des lourds ne sont plus égales : $T_e \neq T_h$. C'est notamment le cas près des électrodes, dans les zones périphériques du plasma ou lors de la phase d'extinction de l'arc. On retrouve également cette problématique dans les torches ou la rentrée atmosphérique.

Afin de tenir compte des effets hors équilibre thermique, les modélisateurs utilisent généralement deux équations de conservation de l'énergie dans les modèles fluides : une pour les électrons et une pour les lourds [2]. Toutefois l'écriture détaillée de ces deux équations ne fait pas consensus dans la communauté et varie en fonction des auteurs.

Le calcul des propriétés à deux températures a fait l'objet de plusieurs travaux ces dernières années, mais là aussi des incertitudes demeurent, en particulier sur les méthodes de calcul de la composition chimique multi-températures.

Objectifs et paramètres de notre étude

C'est dans ce contexte qu'une collaboration entre l'équipe AEPPT du LAPLACE et l'industriel Siemens a été mise en place. Elle comprend deux axes :

- La première étape est l'étude des phénomènes hors équilibre thermique et son impact sur les propriétés thermodynamiques, de transport et radiatives. Cette étude a pour finalité d'obtenir une nouvelle banque de propriétés, utilisable dans un modèle de disjoncteurs et tenant compte des phénomènes hors équilibre thermique.

- La deuxième étape est l'utilisation de cette banque de données dans un modèle MHD bi-températures pour améliorer notre compréhension du fonctionnement d'un disjoncteur, notamment la phase d'extinction de l'arc où les phénomènes hors équilibre peuvent être importants.

Cette thèse, effectuée au sein de l'équipe AEPPT, a pour objectif l'étude et le calcul des propriétés thermodynamiques et radiatives. Les coefficients de transport, qui forment l'autre partie de la banque de données, ont été étudiés par G. Vanhulle dans une seconde thèse, effectuée en parallèle de celle-ci [2-3].

Notre gaz d'étude est le SF_6 qui est le gaz encore majoritairement utilisé dans les disjoncteurs haute-tension actuels. Nous tenons compte également du C_2F_4 formé par l'érosion des buses sous l'action du rayonnement de l'arc. Le tableau 1 récapitule les paramètres couverts par notre banque de données, mais pour des raisons de confidentialité industrielle, nous ne précisons pas certains paramètres.

Température électronique T_e	300 - 50 000 K
Facteur de déséquilibre thermique $\theta = T_e/T_h$	1.0 - 5.0
Températures internes (chapitre 1 et 2)	- Cas 1 : $T_{ex} = T_e$, $T_v = T_e$ et $T_r = T_h$ - Cas 2 : $T_{ex} = T_h$, $T_v = T_h$ et $T_r = T_h$
Pression	Plusieurs pressions ($P \geq 1$ bar)
Mélange massique	x % SF_6 - $(100 - x)$ % de C_2F_4
Rayon du plasma (chapitre 6)	0 - 100 mm

Tableau 1 - Paramètres de calcul de la composition chimique et des propriétés thermodynamiques et radiatives.

Organisation du manuscrit

Dans ce manuscrit, nous mettons l'accent sur les méthodes de calcul, en particulier leur justification dans un milieu hors équilibre.

Le chapitre 1 discute des notions de température et d'équilibre thermodynamique à partir des fonctions de distribution. À l'aide des méthodes de la physique statistique, nous rappelons plusieurs propriétés des systèmes évoluant dans le temps, notamment le postulat d'évolution et la relation de balance détaillée. En nous basant sur les ensembles statistiques, nous décrivons le plasma bi-température comme un système couplé à deux thermostats différents. Le calcul des températures internes est également présenté, nous permettant d'obtenir les fonctions de partition totales et internes qui sont détaillées dans le chapitre 2.

Nous présentons dans le chapitre 3 un modèle de cinétique chimique pour obtenir la composition chimique du plasma. Les taux de réactions qui jouent un rôle majeur dans cette méthode sont longuement discutés. Les densités de population obtenues sont comparées dans le chapitre 4 à celles issues d'une autre méthode fondée sur la loi d'action de masse.

Le chapitre 5 présente le calcul des propriétés thermodynamiques à partir des populations déduites de la loi d'action de masse et de la cinétique chimique. La comparaison entre les deux méthodes est discutée, ainsi que l'influence des principales hypothèses.

Les chapitres 6 et 7 sont dédiés aux calculs des propriétés radiatives, représentées par les coefficients d'émission et d'absorption du plasma. Nous discutons en détails des méthodes de calcul du continuum atomique et moléculaire ainsi que des raies et des phénomènes d'élargissement. Afin d'obtenir la divergence du flux radiatif, nous utilisons la méthode du coefficient d'émission nette qui permet de déterminer de manière simple les pertes radiatives.

Pour des raisons de confidentialité, nous ne montrons pas l'évolution en pression des propriétés calculées qui sont toutes présentées à 1 bar et nous nous limitons à trois mélanges : 100 % SF_6 , 50 % SF_6 - 50 % C_2F_4 et 100 % C_2F_4 .

Chapitre 1 Systèmes hors équilibre thermique

1.1 Introduction

L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local est couramment utilisée dans les développements théoriques en physique des plasmas. Toutefois, dans certaines situations, l'évolution du plasma est trop rapide par rapport aux temps caractéristiques de relaxation du plasma qui ne peut plus être considéré comme un milieu à l'équilibre.

Dans ce chapitre, nous rappelons quelques différences essentielles entre les systèmes à l'équilibre et hors équilibre puis nous discutons la notion de température et d'équilibre pour mieux comprendre les limites de validité d'un modèle multi-températures. Enfin, nous montrons comment les électrons et les lourds influencent la distribution des degrés de liberté internes.

1.2 La notion de température

D'un point de vue thermodynamique, la température est une des grandeurs, reliée à l'entropie, qui permet de caractériser macroscopiquement un corps. Elle est reliée via des lois à d'autres grandeurs macroscopiques telles que le volume ou la pression (ex : $PV = nRT$). Ce point de vue *macro* est généralement suffisant pour décrire les systèmes évoluant *lentement* et de façon *réversible*.

La physique statistique donne une vision plus explicite de la température qui est vue comme une grandeur caractérisant la distribution des degrés de liberté des particules. Par exemple si on considère la translation d'un gaz monoatomique stationnaire, la théorie cinétique des gaz relie la température à vitesse moyenne des particules :

$$\frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}m\overline{v^2} \quad 1.1$$

Dans ce cas, la température représente l'énergie cinétique moyenne des particules du gaz.

1.3 Définition du système

Il est courant de décrire les systèmes ergodiques en utilisant la théorie des ensembles statistiques, permettant de décrire les propriétés d'un système en termes de moyennes d'ensemble plutôt que de moyenne sur le temps qui est généralement plus compliquée à déterminer. Les variables macroscopiques sont alors définies par une somme sur l'ensemble des micro-états possibles pondérés par la probabilité pour le système d'être dans le micro-état en question :

$$\langle f \rangle = \sum_{(l)} P_l f_l \quad 1.2$$

avec P_l la probabilité de trouver le système dans le micro-état l . Cette somme porte sur tous les micro-états satisfaisant aux contraintes extérieures appliquées au système. Dans notre cas, ces contraintes sont la température et la pression. L'ensemble canonique est donc naturellement adapté à notre pro-

blème. Néanmoins, le système que nous étudions est un peu différent de l'ensemble canonique habituel car il faut considérer plusieurs températures. Se pose alors la question de la validité d'une telle approche. En effet, si un système n'est pas à l'équilibre thermique, il va naturellement relaxer vers un état d'équilibre. Autrement dit, les probabilités $P_l(t)$ deviennent dépendantes du temps.

Considérons un système $\mathcal{S}$ de volume V , comportant deux sous-systèmes $\mathcal{S}^e$ et $\mathcal{S}^h$. $\mathcal{S}^e$ décrit un gaz d'électrons libres dont la température est maintenue constante par un thermostat $\mathcal{T}^e$ à la température T_e . De même, $\mathcal{S}^h$ est un gaz d'atomes et de molécules (qu'on qualifie de particules lourdes en comparaison des électrons), également en contact avec un thermostat $\mathcal{T}^h$ à la température T_h . Ce système est schématisé par la figure 1.1.

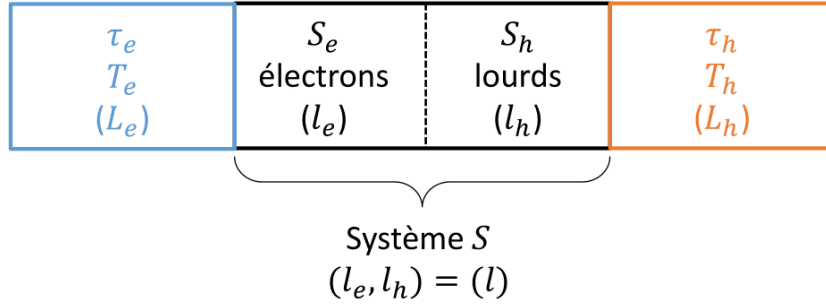


Figure 1.1 - Schéma illustrant le système étudié.

Écrivons le hamiltonien complet du système $\mathcal{S}^{tot} = \mathcal{S} \cup \mathcal{T}^e \cup \mathcal{T}^h$, supposé isolé :

$$H_{tot} = H_{\mathcal{S}^e} + H_{\mathcal{S}^h} + H_{\mathcal{T}^e} + H_{\mathcal{T}^h} + H_{\mathcal{S}^e, \mathcal{T}^e} + H_{\mathcal{S}^e, \mathcal{T}^h} + H_{\mathcal{S}^h, \mathcal{T}^e} + H_{\mathcal{S}^h, \mathcal{T}^h} + H_{\mathcal{S}^e, \mathcal{S}^h} + H_{\mathcal{T}^e, \mathcal{T}^h} \quad 1.3$$

- $H_{\mathcal{S}^e}$ et $H_{\mathcal{S}^h}$ décrivent les électrons libres et les lourds.
- $H_{\mathcal{T}^e}$ et $H_{\mathcal{T}^h}$ représentent les thermostats $\mathcal{T}^e$ et $\mathcal{T}^h$ qui sont supposés suffisamment grands pour que les interactions avec le reste du système ne modifient pas sensiblement leur température.
- $H_{\mathcal{S}^e, \mathcal{T}^e}$, $H_{\mathcal{S}^e, \mathcal{T}^h}$, $H_{\mathcal{S}^h, \mathcal{T}^e}$ et $H_{\mathcal{S}^h, \mathcal{T}^h}$ sont les termes de couplage entre les sous-systèmes et les thermostats, principalement dû aux collisions élastiques. Néanmoins, les collisions élastiques entre particules de masses comparables sont beaucoup plus efficaces pour l'échange d'énergie [5]. Par conséquent, on peut négliger les termes $H_{\mathcal{S}^e, \mathcal{T}^h}$ et $H_{\mathcal{S}^h, \mathcal{T}^e}$. Le sous-système $\mathcal{S}^e$ est donc maintenu à la température T_e par le thermostat $\mathcal{T}^e$ et $\mathcal{S}^h$ à T_h par $\mathcal{T}^h$.

Les couplages entre les thermostats et les sous-systèmes correspondant sont supposés faibles $H_{\mathcal{S}^e, \mathcal{T}^e} \ll H_{\mathcal{S}^e}, H_{\mathcal{T}^e}$ et $H_{\mathcal{S}^h, \mathcal{T}^h} \ll H_{\mathcal{S}^h}, H_{\mathcal{T}^h}$. Les micro-états de $\mathcal{S}^e$ et $\mathcal{T}^e$ sont alors déterminés séparément tel que $P(l_{\mathcal{S}^e} | l_{\mathcal{T}^e}) = P(l_{\mathcal{S}^e})P(l_{\mathcal{T}^e})$.

- $H_{\mathcal{S}^e, \mathcal{S}^h}$ représente le couplage entre les électrons libres et les lourds, qui tendent à « mélanger » les températures. Néanmoins, les interactions entre électrons et lourds ne sont pas très efficaces dans l'échange d'énergie, autrement dit $H_{\mathcal{S}^e, \mathcal{S}^h} \ll H_{\mathcal{S}^e, \mathcal{T}^e}, H_{\mathcal{S}^h, \mathcal{T}^h}$.
- $H_{\mathcal{T}^e, \mathcal{T}^h}$ représente le couplage qui existe entre les thermostats. Nous supposons dans la suite que ce terme de couplage est nul. Autrement dit, T_e et T_h ne varient pas au cours du temps. Cette hypothèse est correcte tant que l'on étudie des phénomènes de temps caractéristique très inférieur au temps de relaxation entre τ^e et τ^h .

Le couplage thermique entre électrons et lourds étant très faible, il peut être négligé en première approche. On peut donc décrire le système comme un double ensemble canonique, l'un à la température T_e et l'autre à la température T_h . Nous verrons néanmoins que la différence de température entre électrons et lourds jouent un rôle considérable lorsque l'on s'intéresse aux excitations internes (chimie et rayonnement).

1.4 Équilibre et hors équilibre

Le terme *d'équilibre* regroupe plusieurs notions différentes qu'il est important de bien distinguer.

1.4.1 États stationnaires

Considérons un système macroscopique en contact avec un thermostat. À chaque instant t , le système est décrit par l'ensemble des probabilités $P_l(t)$ d'être dans l'état l . Notons a_{ml}^T la probabilité de transition par unité de temps de l'état l vers m . L'évolution dans le temps des probabilités $P_l(t)$ est donnée par le postulat d'évolution [4] :

$$\frac{dP_l(t)}{dt} = \sum_m [a_{lm}^T P_m(t) - a_{ml}^T P_l(t)] \quad 1.4$$

Les états d'équilibre du système sont caractérisés par une distribution de probabilité *unique indépendante du temps* :

$$\frac{dP_l(t)}{dt} = 0 \quad \forall l \quad 1.5$$

qui est solution des équations suivantes :

$$\sum_m [a_{lm}^T P_m(t) - a_{ml}^T P_l(t)] = 0 \quad \forall l \quad 1.6$$

Cette équation est parfois appelée *équation de balance* car le peuplement de l'état l est compensé par son dépeuplement. On peut alors montrer que les probabilités sont données par la distribution de Boltzmann (ou de Maxwell pour la translation). Cette relation est nécessaire et suffisante pour qualifier l'état d'équilibre du système.

L'invariance par renversement du temps des équations régissant les processus microscopiques (comme l'équation de Schrödinger) engendre une *relation de balance* dite *détaillée* car elle qualifie de façon plus contraignante les états d'équilibre :

$$a_{lm}^T P_m = a_{ml}^T P_l \quad \forall l, m \quad 1.7$$

Nous verrons dans le chapitre 3 que cette relation de balance détaillée peut être remise en question pour les réactions chimiques lorsque le plasma n'est pas à l'équilibre thermique.

Lorsqu'un état quelconque est invariant dans le temps, alors on parle *d'état stationnaire*. Si les densités des espèces n'évoluent pas au cours du temps, on parle *d'équilibre chimique*.

1.4.2 Équilibre thermique

Les degrés de liberté (DL) d'un gaz peuvent être classés par catégories en fonction de leur origine physique : excitation des électrons liés, vibration des molécules, translation des particules, etc. Leur répartition dans l'espace des phases est donnée par une fonction de distribution caractérisée par une température.

- Lorsque chaque DL est représenté par une unique fonction de distribution, en tout point du système, alors le système est à l'*équilibre thermodynamique global* (ETG) et n'évolue plus au cours du temps. Le système est alors entièrement décrit par une température T unique.
- Lorsque chaque DL est représenté par une unique fonction de distribution, mais qui varie en chaque point du système, on parle d'*équilibre thermodynamique local* (ETL). Le système est décrit par une température unique mais qui varie spatialement : $T(\vec{r})$. S'il est isolé, le système évolue peu à peu vers un état d'ETG par diffusion.
- Lorsque chaque type de DL (translation, vibration, etc.) est représenté par une fonction de distribution différente, on parle de milieu à plusieurs températures : $T_e, T_h, T_{ex}, T_v, T_r, \dots$. Au cours du temps, la température s'uniformise peu à peu à cause des interactions et le système atteint l'ETL.
- Il existe des systèmes où la température n'est plus suffisante pour caractériser de façon unique les fonctions de distribution. Dans ce cas, la température n'est plus une grandeur pertinente pour décrire le système.

1.5 Fonctions de distribution de translation

Les électrons sont soumis à un grand nombre d'interactions via les collisions élastiques *électron-électron* et *électron-lourd*. Cependant, les collisions élastiques entre particules de masses très différentes sont peu efficaces dans le transfert d'énergie, les collisions *électron-électron* sont donc les plus importantes¹ et amènent à une *distribution maxwellienne* à T_e .

Les lourds, bien plus massifs que les électrons, sont très peu perturbés par les collisions *électron-lourd* et réagissent principalement entre eux. À l'état stationnaire, on les décrit par une *distribution maxwellienne* à T_h .

Cela nous amène à considérer un nouveau paramètre extérieur, le facteur de déséquilibre thermique θ qui représente le rapport entre la température électronique T_e et la température des espèces lourdes T_h :

$$\theta = T_e/T_h \quad 1.8$$

¹ Les électrons participent également à des collisions inélastiques et superélastiques. Néanmoins, Peyraud et Peyraud [5] ont montré que ces processus jouent un rôle négligeable dans la fonction de distribution des électrons tant que l'énergie thermique $k_B T_e$ est inférieure à l'énergie typique d'excitation.

1.6 Fonctions de distribution internes

Les fonctions de distribution stationnaires des niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels sont données par une distribution de Boltzmann² qui dépend des températures d'excitation T_{ex} , de vibration T_v ou de rotation T_r . On trouve dans la littérature différentes méthodes pour estimer les températures des modes internes mais aucune ne fait pour l'instant consensus dans la communauté scientifique. Tanaka *et al.* [6] estiment la température d'excitation T_{ex} d'après l'énergie cinétique absorbée par les particules lourdes lors des collisions élastiques. André *et al.* [7] préfèrent utiliser une température effective déduite des flux des espèces chimiques. Selon nous, la meilleure méthode est celle proposée par Gleizes *et al.* [8] qui considèrent que le peuplement des niveaux d'une espèce lourde se fait principalement lors des collisions inélastiques (les transitions radiatives sont considérées négligeables). Ces auteurs s'intéressent uniquement aux transitions électroniques mais leur raisonnement peut s'étendre également aux transitions entre niveaux vibrationnels et rotationnels, dans la mesure où nous négligeons le couplage entre ces phénomènes.



où e^- et M représentent respectivement un électron et un lourd. l est l'état bas avant excitation et u l'état haut après excitation de l'espèce A . Gleizes *et al.* donnent l'expression suivante, qui permet de calculer les températures internes :

$$T_i = -\frac{\Delta E_i}{k_B} \left[\ln \left(\frac{K_i n_e e^{\frac{\Delta E_i(T_e - T_h)}{k_B T_e T_h}} + n_M}{K_i n_e e^{\frac{\Delta E_i(T_e - T_h)}{k_B T_e T_h}} e^{\frac{\Delta E_i}{k_B T_e}} + n_M e^{\frac{\Delta E_i}{k_B T_h}}} \right) \right]^{-1} \quad 1.10$$

où T_i est la température des niveaux considérés (T_{ex} , T_v ou T_r).

ΔE_i est l'énergie caractéristique des niveaux électroniques, vibrationnels ou rotationnels. Pour déterminer cette énergie caractéristique, nous avons considéré l'écart d'énergie moyen entre les niveaux. K_i est l'importance relative des collisions électroniques par rapport aux collisions des lourds, définit par le rapport des taux de réaction directs des deux réactions :

$$K_i = k_d^e / k_d^h \quad 1.11$$

Pour déterminer les températures internes, il nous faut alors connaître les paramètres K_i et ΔE_i .

- T_{ex} : $K_{ex} \approx 10^4$ pour les niveaux électroniques atomiques et $K_{ex} \approx 10^2$ pour les niveaux électroniques moléculaires puisque les collisions par impact de lourds sont plus efficaces sur les molécules [8].
- T_v et T_r : Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'estimation pour les valeurs de K_v et K_r . Néanmoins, des études sur les plasmas d'entrées atmosphériques suggèrent que les collisions de lourds sont plus efficaces pour peupler les niveaux vibrationnels que pour les niveaux électroniques et encore plus pour les niveaux rotationnels. Nous prendrons donc arbitrairement une valeur $K_v = 1$ et $K_r = 10^{-4}$.

² Les transitions radiatives peuvent fortement peupler ou dépeupler certains niveaux électroniques, vibrationnel ou rotationnels qui ne sont alors plus parfaitement représentés par une distribution de Boltzmann.

On trouve dans la littérature des valeurs moyennes de ΔE_i générale pour les niveaux électroniques des atomes, des molécules, des niveaux vibrationnels, etc. Cependant, comme nous disposons d'une banque de niveaux pour chaque espèce, nous avons déterminé un ΔE_i spécifique à chaque espèce en analysant ses niveaux électroniques et vibrationnels (lorsqu'ils existent). On définit ΔE_i^A comme l'écart moyen entre niveaux électroniques et vibrationnels, résumé dans le tableau 2. Lorsque les données sont insuffisantes, nous avons utilisé par défaut les valeurs moyennes données par Gleizes *et al.* [8], en particulier pour les espèces polyatomiques pour lesquelles on connaît très peu de niveaux électroniques.

	S	S ⁺	S ⁺⁺	S ⁺⁺⁺	F	C	F ₂	S ₂	SF
ΔE_{ex}	0.0506	0.0907	0.463	0.380	0.0752	0.0167	0.10	0.493	0.794
ΔE_v							0.0803	0.114	0.146

	CF	C ₂	C ₃	SF ₂	SF ₆	CF ₂	CF ₄	C ₂ F ₃	C ₃ F ₇
ΔE_{ex}	1.771	0.472	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
ΔE_v	0.222	0.278	0.195	0.0580	0.0257	0.0621	0.0815	0.0562	0.00742

Tableau 2 - Ecart moyen d'énergie (en électronvolt) des niveaux électroniques et vibrationnels pour quelques espèces.

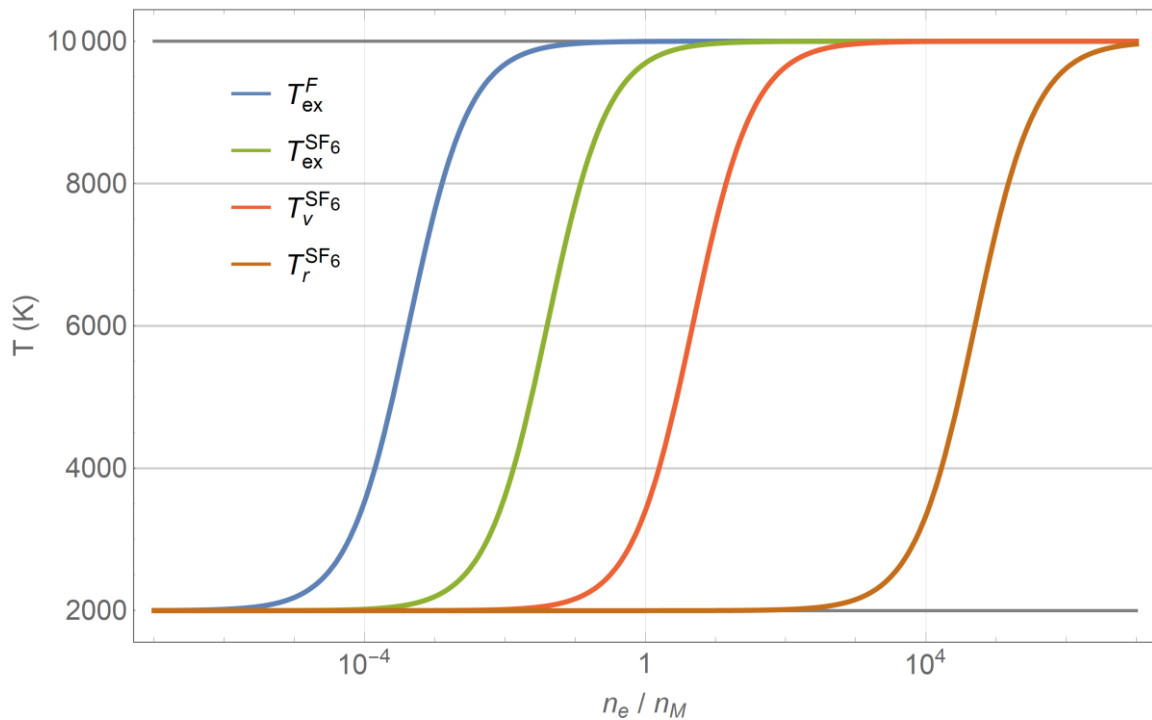


Figure 1.2 - Température interne T_i d'excitation électronique, de vibration et de rotation du soufre et du SF₆ en fonction du rapport des densités n_e/n_M avec $T_e = 10\,000$ K et $T_h = 2\,000$ K. Les paramètres ΔE et K sont caractéristiques des niveaux et des espèces considérés. L'écart d'énergie moyen typique entre niveaux rotationnels est de 10^{-3} eV.

La figure 1.2 illustre la variation des températures internes de quelques espèces en fonction du rapport de la densité électronique et de la densité des lourds. Lorsque la densité électronique augmente, les collisions électroniques deviennent dominantes et T_i tend vers T_e . Inversement, s'il y a plus de lourds que d'électrons, alors $T_i \rightarrow T_h$.

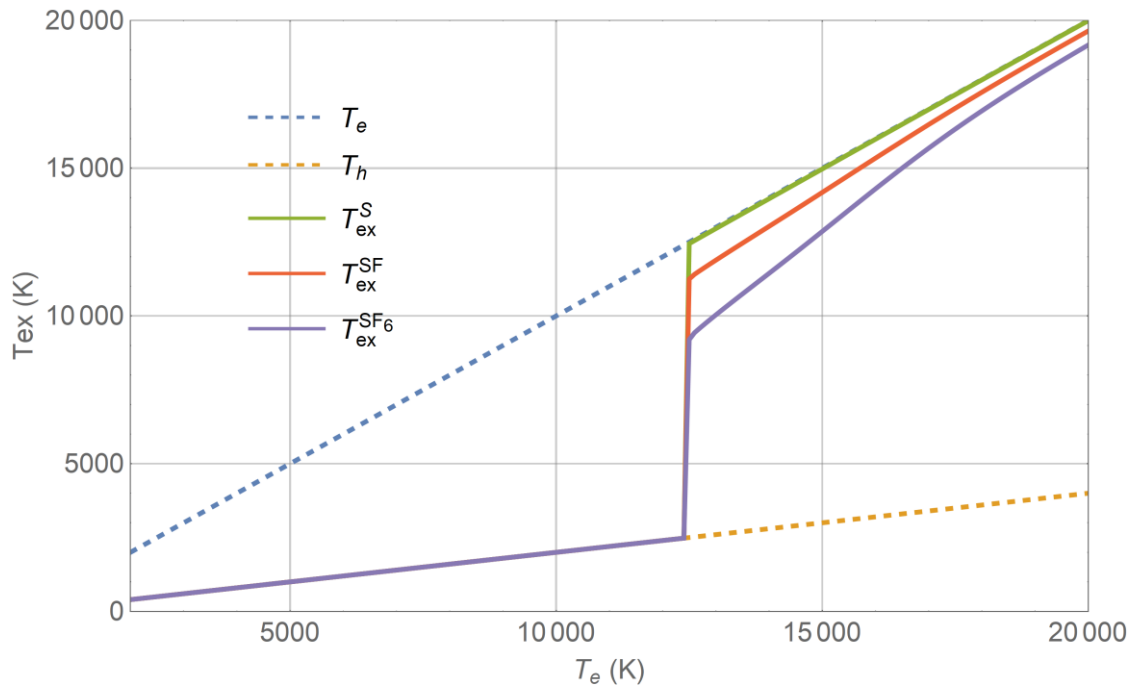


Figure 1.3 - Température d'excitation T_{ex} de quelques espèces chimiques en fonction de la température électronique, calculée à partir de l'écart ΔE_{ex} moyen des niveaux électroniques à $\theta = 5.0$.

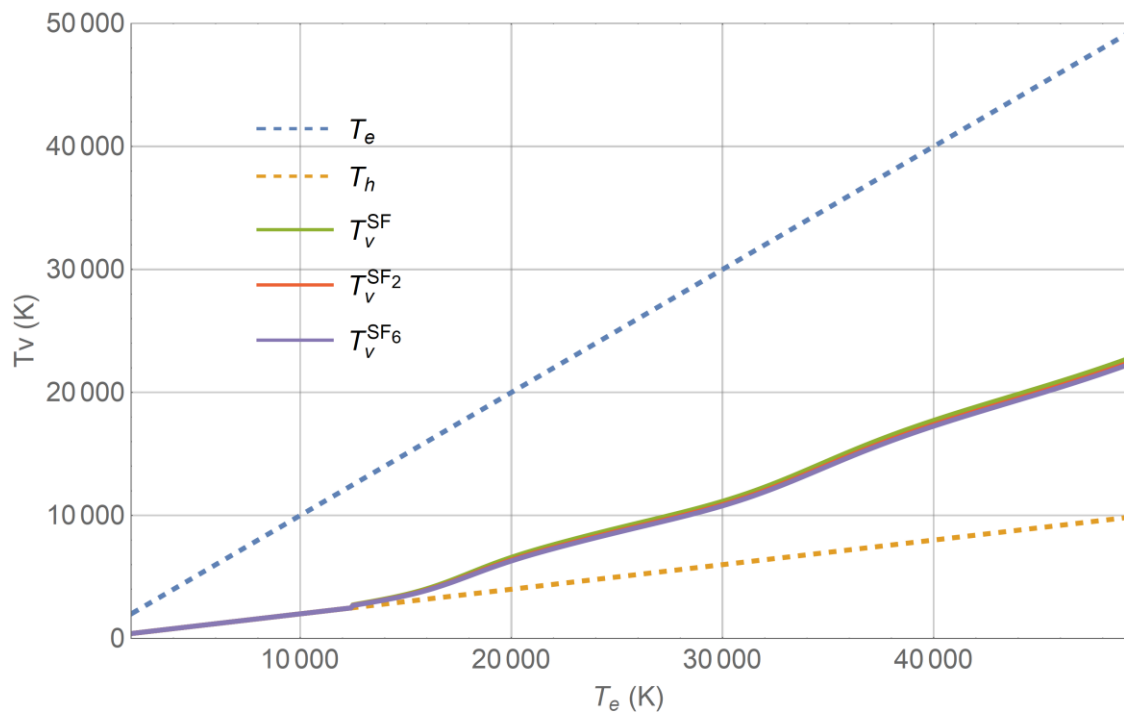


Figure 1.4 - Température de vibration T_v de quelques espèces chimiques en fonction de la température électronique, calculée à partir de l'écart ΔE_v moyen des niveaux vibrationnels à $\theta = 5.0$.

Les figures 1.3 et 1.4 illustrent la variation des températures T_{ex} et T_v en fonction de la température électronique lors d'un calcul de composition chimique par la méthode de la cinétique chimique pour un plasma de SF_6 à 1 bar et $\theta = 5$. Le déséquilibre thermique engendre une transition brutale entre deux régimes, ce qui a pour conséquence de faire varier de manière abrupte certaines densités, notamment la densité électronique qui augmente brutalement, ainsi que le rapport n_e/n_M (nous détaillerons ce phénomène dans le chapitre 3). La température d'excitation transite donc de T_h vers T_e . La température de vibration passe également de l'une à l'autre, mais plus lentement. En revanche, la température de rotation reste toujours égale à T_h car la densité électronique n'est pas suffisamment élevée.

Dans le cadre de notre collaboration avec l'industriel, nous avons décidé de calculer l'ensemble des propriétés dans deux cas limites :

- Cas 1 : $T_{ex} = T_e$, $T_v = T_e$ et $T_r = T_h$
- Cas 2 : $T_{ex} = T_h$, $T_v = T_h$ et $T_r = T_h$

Le premier cas correspond à une domination totale des électrons sur le peuplement des niveaux électroniques et vibrationnels. Cette approximation est valide lorsque le plasma est fortement ionisé. Le deuxième cas suppose au contraire que les électrons sont trop peu nombreux pour jouer un rôle important dans l'excitation des niveaux, qui est donc pilotée par les collisions avec les lourds.

Dans la suite de ce manuscrit, nous considérerons parfois un troisième cas où les températures internes sont données par l'équation 1.10. A priori, cette équation permet d'obtenir des résultats plus « réalistes » que dans les deux cas limites et valable quel que soit le degré d'ionisation du plasma. Néanmoins, il existe une forte incertitude sur le paramètre K_i qui peut avoir une influence non négligeable sur le calcul des propriétés. Cette problématique a notamment été étudiée par Hingana [9].

1.7 Autres fonctions de distribution

Il est possible de décrire le rayonnement comme un gaz de photons qui, lorsqu'il interagit avec la matière, échange de l'énergie et finit par arriver à un état d'équilibre thermodynamique avec le plasma. La distribution en énergie des photons est alors donnée par la loi de Planck, caractérisée par une température T_{ph} . Nous reviendrons sur ce problème dans le chapitre 6.

1.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté la notion de température, d'états stationnaires et d'équilibre thermique en nous basant sur la notion de fonction de distribution.

Nous avons défini le système étudié comme un ensemble de deux sous-systèmes couplés en contact avec des thermostats à des températures différentes. Nous avons ensuite discuté les conditions de validité de ce modèle en étudiant les ordres de grandeur des termes composant l'hamiltonien du système et l'importance relative des collisions élastiques entre électrons et lourds.

Dans la suite de manuscrit, nous considérerons que les degrés de liberté du système sont régis par des distributions d'équilibre à des températures différentes, c'est-à-dire une *distribution de Maxwell* pour la translation, une *distribution de Planck* pour le rayonnement et une *distribution de Boltzmann* pour les niveaux internes, chacune caractérisée par une température différente.

Nous avons considéré que le peuplement des niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels se faisant principalement par collisions avec les électrons et les lourds. En considérant le régime stationnaire, nous avons montré que lorsque ces collisions inélastiques sont dominées par les électrons, ceux-ci pilotent le peuplement des niveaux, ce qui se produit lorsque le plasma est fortement ionisé. Inversement, lorsque le plasma est faiblement ionisé, les lourds sont beaucoup plus nombreux que les électrons libres et pilotent le peuplement des niveaux. Ceci nous amènera tout au long de ce manuscrit à considérer trois cas :

- Cas 1 : $T_{ex} = T_e$, $T_v = T_e$ et $T_r = T_h$ (hypothèse valide lorsque *les électrons* sont majoritaires)
- Cas 2 : $T_{ex} = T_h$, $T_v = T_h$ et $T_r = T_h$ (hypothèse valide lorsque *les lourds* sont majoritaires)
- Cas 3 : Les températures internes sont données par l'équation 1.10, valide quel que soit l'espèce dominante.

Chapitre 2 Fonctions de partition

2.1 Introduction

Les fonctions de partition jouent un rôle clé en physique statistique car elles permettent de décrire de manière simple la répartition des probabilités de chacun des micro-états d'un système stationnaire. Elles sont à la base de tout calcul de composition chimique et permettent de déterminer les propriétés thermodynamiques et radiatives.

Dans ce chapitre, nous présentons le calcul des fonctions de partition de chacune des espèces chimiques présentes dans le plasma et nous discutons l'influence du déséquilibre thermique.

2.2 Fonction de partition totale

Dans l'ensemble canonique, la fonction de partition totale (sans dimension) d'une espèce chimique i est définie par :

$$Z_{tot}^i = V \left(\frac{2\pi m_i k_B T_{tr}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} Q_{int}^i(T_{ex}, T_v, T_r) e^{-\frac{E_{reac}}{k_B T_{reac}}} \quad 2.1$$

Le premier terme représente la répartition des probabilités sur les micro-états de translation, le deuxième les états internes de l'espèce et le troisième les états de stockage de l'énergie chimique.

On préfère souvent utiliser la fonction de partition par unité de volume Q_{tot}^i :

$$Q_{tot}^i = \frac{Z_{tot}^i}{V} = \left(\frac{2\pi m_i k_B T_{tr}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} Q_{int}^i(T_{ex}, T_v, T_r) e^{-\frac{E_{reac}}{k_B T_{reac}}} \quad 2.2$$

Le premier terme fait intervenir la température de translation T_{tr} de l'espèce i . Si cette espèce est un électron, alors cette température vaut T_e sinon elle vaut T_h .

Le second terme fait intervenir la température d'excitation électronique T_{ex} , ainsi que les températures de vibration T_v et de rotation T_r si l'espèce i est une molécule. Dans le chapitre précédent, nous avons discuté comment déterminer ces températures.

Le troisième terme fait intervenir une température T_{reac} qu'il est difficile d'estimer dans le cas général, car les réactions chimiques font généralement intervenir à la fois des électrons et des lourds. Dans le chapitre 4 dédié à la loi d'action de masse qui fait intervenir la fonction de partition totale, nous considérons deux cas limites fixant cette température à T_e ou T_h . E_{reac} est l'énergie de réaction que nous calculons à partir des enthalpies de formation.

2.3 Fonctions de partition internes

La fonction de partition interne dépend des degrés de liberté de la structure interne des espèces. On distingue quatre cas en fonction de leur structure interne : les électrons, les atomes/ions, les molécules diatomiques et les molécules polyatomiques.

2.3.1 Électrons

L'électron est un fermion de spin 1/2 qui possède deux états de spin. La fonction de partition interne électronique est donc simplement égale à $Q_{int}^e = 2$.

2.3.2 Atomes et ions

Considérons un atome isolé. Le hamiltonien de sa structure interne s'écrit :

$$H = H_{el} + H_{noyau} \quad 2.3$$

où H_{el} décrit le cortège électronique et H_{noyau} le noyau.

On peut négliger ce dernier terme puisque l'énergie d'excitation des noyaux, de l'ordre du MeV, est bien plus élevée que l'énergie thermique dans nos conditions d'études (1 eV $\Leftrightarrow$ 12000 K). En revanche, l'énergie typique d'excitation du cortège électronique est de l'ordre de quelques électronvolts et le peuplement des niveaux électroniques devient significatif à partir de quelques milliers de kelvins³. La fonction de partition interne s'écrit :

$$Q_{int}^i(T_{ex}) = \sum_l g_l^i e^{-\frac{E_l^i}{k_B T_{ex}}} \quad 2.4$$

où on somme sur tous les niveaux d'énergie de la structure fine issus des tables de données du NIST [10]. Toutefois, les niveaux connus des ions négatifs sont en général très limités, voir réduit au seul niveau fondamental.

Initialement, nous avons considéré un atome isolé mais il interagit en réalité avec son environnement. Prendre en compte de manière précise cette interaction est compliqué mais il est possible d'en obtenir une assez bonne approximation à l'aide de la théorie de Debye-Hückel. Elle se traduit par l'Abaissement du Potentiel d'Ionisation (API) qui limite le nombre de niveaux accessibles avant l'ionisation de l'atome ou de l'ion. Pour calculer l'API d'une espèce j , nous avons utilisé les travaux de Drawin et Felenbok [11] qui donnent l'expression :

$$E_{API}^j \text{ (eV)} = 2,087 \times 10^{-11} (r + 1) \sqrt{\frac{n_e}{T_e} + \sum_{i \neq e} \frac{Z_i^2 n_i}{T_h}} \quad 2.5$$

où r est le degré d'ionisation de l'espèce (0 pour un atome, 1 pour un ion ionisé une fois, ...) et Z_i et n_i respectivement le degré d'ionisation (sans unité) et la densité (m^{-3}) de l'espèce perturbatrice i . Remarquons que la somme sur les espèces perturbatrices considère également l'influence de l'espèce j elle-même. En tenant compte de l'API dans l'équation 2.4, on somme sur les niveaux d'énergie $E_l^i < E_\infty^i - E_{API}^i$.

³ Cette affirmation est fautive si l'on considère la structure fine de l'atome. Les écarts d'énergie entre sous-niveaux fins sont de l'ordre du centième d'électron-volt, c'est-à-dire de la centaine de kelvins, et doivent être pris en compte dans notre étude. Par contre la structure hyperfine peut être négligée car l'écart d'énergie entre sous-niveaux hyperfins ne dépasse pas 10^{-4} eV, c'est-à-dire quelques kelvins. Dans notre cas, les niveaux hyperfins peuvent alors être considérés peuplés en permanence. On néglige donc la structure hyperfine et on considère les sous-niveaux correspondants confondus.

La figure 2.1 montre l'API du S et S^{++} en fonction de la température électronique. Lorsque la température diminue, le plasma se recombine et la densité des espèces chargées diminue, donc l'API diminue également. A haute température, la concentration des espèces chargées augmente mais leur densité a tendance à diminuer légèrement à cause de la dilatation du gaz, réduisant l'API. Globalement, l'API ne dépasse pas 1 eV et a une influence relativement faible sur les fonctions de partition atomiques.

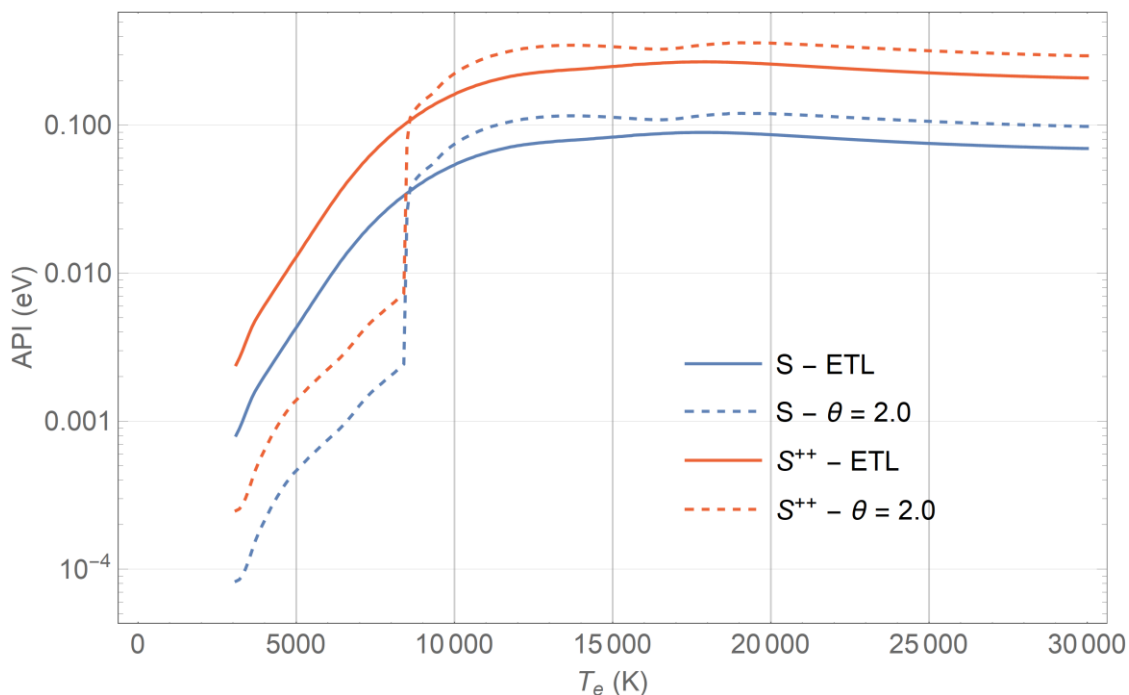


Figure 2.1 - Influence de θ sur l'API pour le SF_6 à 1 bar. En bleu, l'API de S et en rouge celle de S^{++} (cas 3).

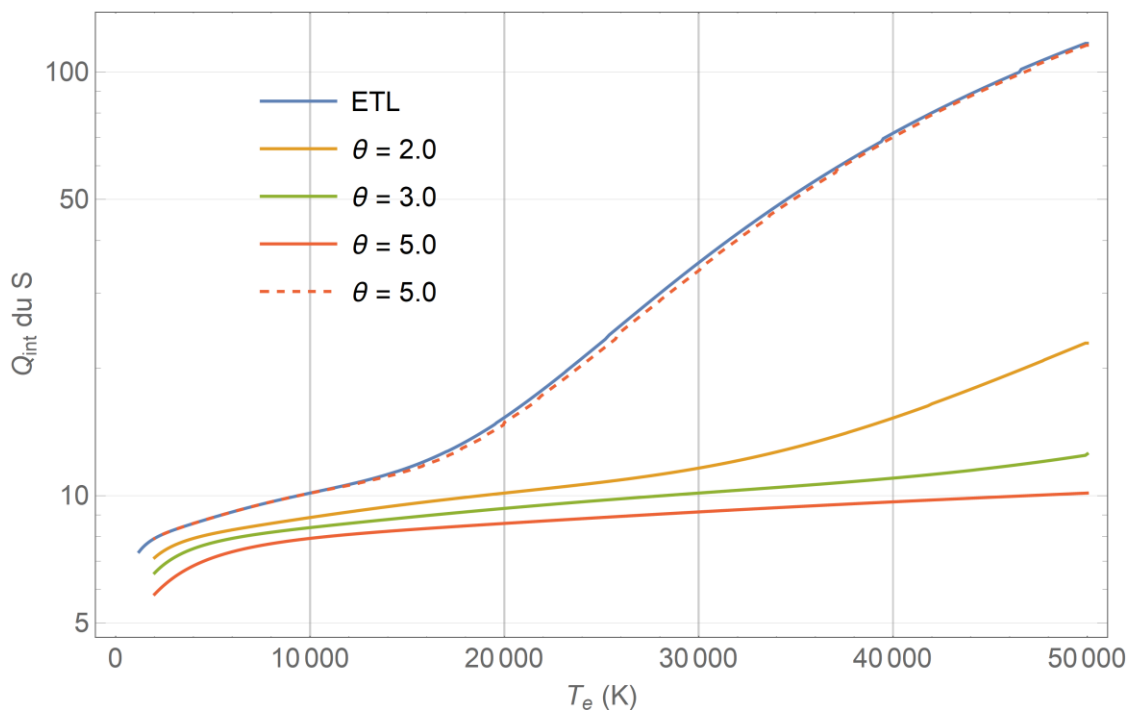


Figure 2.2 - Influence de θ sur la fonction de partition interne Q_{int}^S du soufre. Le cas 1 est en pointillé et le cas 2 est en ligne pleine.

La figure 2.2 montre la fonction de partition interne du soufre en fonction de la température électronique, en tenant compte de l'API déterminée pour un gaz de SF_6 à 1 bar. On remarque que le facteur θ a une très faible influence sur les fonctions de partition atomiques lorsque celles-ci sont calculées dans le cas 1. En effet, selon cette hypothèse $T_{ex} = T_e$ donc la fonction de partition interne est indépendante de θ (il y a en réalité une petite influence via l'API). En revanche dans le cas 2, $T_{ex} = T_h$, par conséquent, le peuplement des niveaux diminue quand θ augmente et la fonction de partition est fortement influencée par θ .

2.3.3 Espèces diatomiques

La description quantique d'une molécule diatomique est un problème très complexe puisqu'il s'agit de déterminer les états stationnaires des noyaux et des électrons interagissant les uns avec les autres. Toutefois, en première approximation, on peut étudier séparément les différents mouvements possibles de la molécule : les degrés de liberté électroniques (mouvement adiabatique des électrons autour des noyaux), le mouvement relatif des deux noyaux et la rotation de la molécule [8-9].

Le hamiltonien s'écrit (on néglige les degrés de liberté d'excitation du noyau, comme expliqué précédemment) :

$$H = H_{el} + H_v + H_r \quad 2.6$$

où H_{el} décrit le cortège électronique, H_v le mouvement entre les deux noyaux et H_r la rotation des noyaux autour du centre de masse.

- Terme électronique : nous avons déterminé la fonction de partition électronique de la même façon que pour les espèces atomiques. Nous pouvons négliger l'API dans ce calcul, car les niveaux électroniques moléculaires sont peu excités.
- Terme vibrationnel : si les oscillations entre les noyaux sont petites, on peut les approximer par un oscillateur harmonique quantique. Toutefois, la température caractéristique de vibration valant généralement quelques milliers de kelvins, les niveaux vibrationnels sont largement peuplés dans les plasmas thermiques et l'approximation harmonique n'est plus valable. Pour résoudre le problème, on peut remplacer le potentiel harmonique par un potentiel de Morse [14] défini par :

$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_e)}\right)^2 \quad 2.7$$

où r est la distance entre les noyaux, D_e est l'énergie de dissociation de la molécule et $a = \sqrt{k_e/2D_e}$. k_e est un paramètre libre définissant la force de rappel dans le puit de potentiel. Ce potentiel tient compte de l'anharmonicité et de la dissociation de la molécule lorsque l'énergie de vibration est trop élevée. La figure 2.3 montre les niveaux d'énergie et les états stationnaires pour un potentiel harmonique et un potentiel de Morse en fonction de la distance séparant les noyaux.

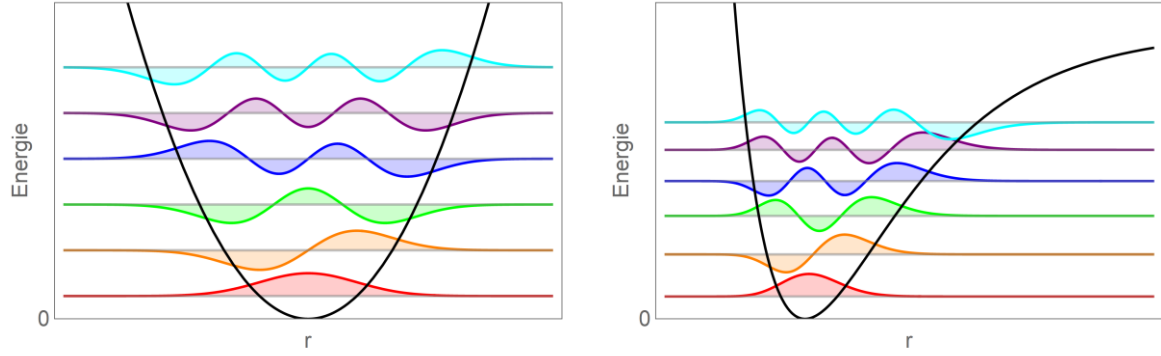


Figure 2.3 - Représentation des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde des états stationnaires pour un potentiel harmonique (à gauche) et un potentiel de Morse (à droite).

- Terme rotationnel : On peut approximer la molécule comme un rotateur rigide, c'est-à-dire que la distance séparant les noyaux est supposée rester constante. Cependant, lorsque la molécule tourne, la distance entre les noyaux augmente à cause de la force centrifuge, il y a donc un couplage entre les niveaux vibrationnels et rotationnels. Pour obtenir les niveaux rovibrationnels, on utilise le potentiel effectif :

$$V_{eff}(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2 + \frac{h}{8\pi^2\mu r^2}J(J+1) \quad 2.8$$

où μ est la masse réduite des deux noyaux et J le nombre quantique de rotation.

Ce potentiel présente des états métastables dont l'énergie est supérieure à l'énergie de dissociation de la molécule. Pour déterminer les couples de nombre de rotation et de vibration pour lesquels il existe un état stable de la molécule, nous avons utilisé la méthode développée par Drellishak *et al.* [15], basée sur la recherche des minima du potentiel. Cette approche permet d'obtenir les valeurs des nombres quantiques limites de vibration $v_L(\xi_e)$ pour chaque état électronique ξ_e et les valeurs des nombres quantiques limites de rotation $J_L(v)$ pour chacun des niveaux de vibration v , comme l'illustre la figure 2.4.

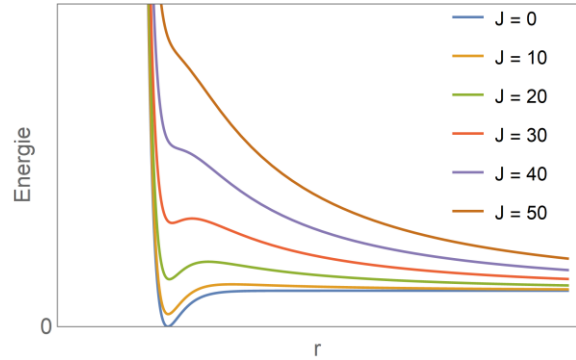


Figure 2.4 - Potentiel effectif $V_{eff}(r, J)$ en fonction de la distance r pour différentes valeurs de J (les paramètres μ , r_e , etc. sont définis arbitrairement). On remarque que pour $J < 30$, le potentiel présente un minimum local, autorisant un état stable pour la molécule.

Finalement, on définit une fonction de partition interne partielle $q_{\xi_e}(T_v, T_r)$ pour chaque état électronique ξ_e :

$$q_{\xi_e}(T_v, T_r) = \sum_{v=0}^{v_L(\xi_e)} e^{-\frac{G(v)}{k_B T_v}} \sum_{J=0}^{J_L(v)} (2J+1) e^{-\frac{F_v(J)}{k_B T_r}} \quad 2.9$$

où $G(v)$ et $F_v(J)$ sont respectivement les énergies de vibration et de rotation définies par :

$$G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots \quad 2.10$$

$$F_\nu(J) = B_\nu J(J+1) - D_\nu J^2(J+1)^2 + \dots \quad 2.11$$

avec

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad 2.12$$

$$D_\nu = D_e - \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad 2.13$$

ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e , β_e , B_e et D_e sont appelés les constantes spectroscopiques caractéristiques de chaque état électronique. Ces données sont disponibles dans la littérature pour un certain nombre d'espèces [4], [10-11]. La fonction de partition interne est donnée par :

$$Q_{int}(T) = \frac{1}{\sigma} \sum_{\xi_e} (2 - \delta_{0,\Delta_e}) (2S_e + 1) q_{\xi_e}(T_v, T_r) e^{-\frac{\xi_e}{k_B T_{ex}}} \quad 2.14$$

où δ_{0,Δ_e} est le symbole de Kronecker, Δ_e le nombre quantique orbital et S_e le spin de l'état électronique ξ_e . σ est la constante d'homonucléarité⁴ définie par :

$$\sigma = \begin{cases} 1 & \text{si l'espèce est hétéronucléaire} \\ 2 & \text{si l'espèce est homonucléaire} \end{cases} \quad 2.15$$

On somme sur tous les états électroniques ξ_e pour lesquels on a trouvé l'ensemble des données spectroscopiques nécessaires.

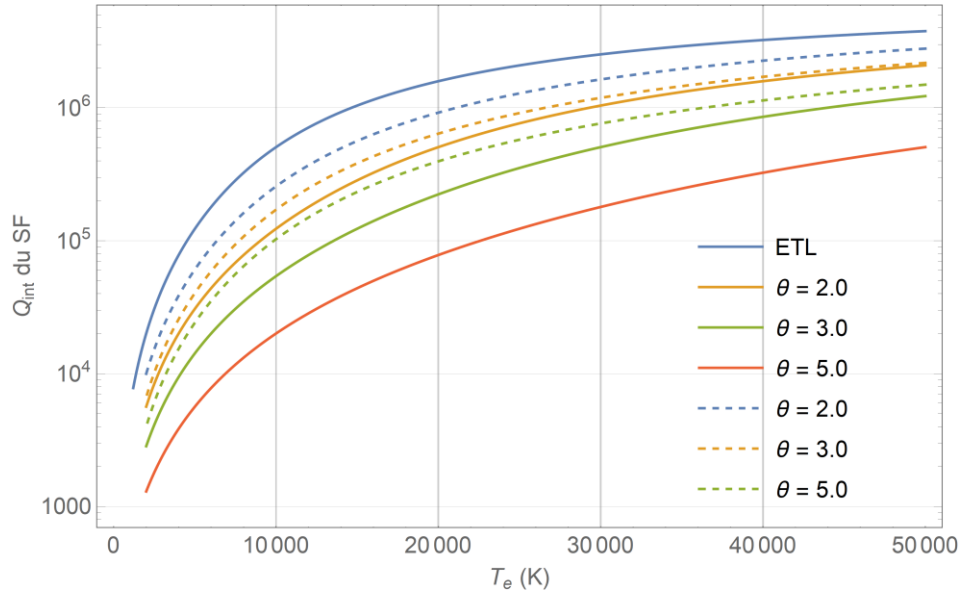


Figure 2.5 - Influence de θ sur la fonction de partition interne de la molécule SF. Le cas 1 est en pointillé et le cas 2 est en ligne pleine.

⁴ La constante d'homonucléarité apparaît lorsque l'on tient compte du postulat de symétrisation. Les noyaux des molécules homonucléaires sont indiscernables entre eux et le nombre d'états doit, par conséquent, être divisé par deux.

La figure 2.5 montre la fonction de partition interne du SF en fonction de la température électronique. Les fonctions de partition diatomiques sont fortement influencées par le facteur θ dans le cas 2 car toutes les températures internes sont alors calculées à T_h . En revanche, dans le cas 1, seule la température de rotation est calculée à T_h , l'influence de θ est donc moins importante.

2.3.4 Molécules polyatomiques

Les molécules polyatomiques sont encore plus complexes que les molécules diatomiques. Toutefois, elles ne se forment qu'à basse température ce qui nous permet quelques simplifications :

- Les niveaux électroniques sont peu peuplés à basse température et on peut considérer uniquement le niveau fondamental. La fonction de partition électronique se réduit alors à la dégénérescence du niveau fondamental.
- Les niveaux vibrationnels sont plus peuplés mais suffisamment peu pour que l'on puisse négliger l'anharmonicité et le couplage vibration-rotation. On utilise alors l'approximation harmonique et la fonction de partition vibrationnelle s'écrit :

$$Q_v(T_v) = \prod_{i=1} \left[1 - e^{-\frac{\sigma_i h c}{k_B T_v}} \right]^{-g_i} \quad 2.16$$

où σ_i et g_i sont respectivement le nombre d'onde (en cm^{-1}) et la dégénérescence du niveau i .

- Les niveaux rotationnels sont obtenus en approximant la molécule par un rotateur rigide. En fonction de la géométrie de la molécule, on obtient deux expressions différentes [16-17].

Pour des molécules linéaires, la fonction de partition de rotation est donnée par :

$$Q_r(T_r) = \frac{1}{\sigma} \frac{k_B T_r}{h c B} \quad 2.17$$

où σ est le nombre de symétrie et B la constante de rotation.

Pour des molécules non-linéaires, la fonction de partition de rotation est donnée par :

$$Q_r(T_r) = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{A B C}} \left(\frac{k_B T_r}{h c} \right)^3 = 6,935 \times 10^{57} \frac{1}{\sigma} \sqrt{I_A I_B I_C} T_r^3 \quad 2.18$$

où A , B et C sont les constantes de rotation et I_A , I_B et I_C les moments d'inertie.

Certaines molécules présentent des mouvements de rotation interne. Un terme supplémentaire apparaît alors dans la fonction de partition de rotation :

$$Q_r^{tot}(T_r) = Q_r(T_r) \times \frac{\sqrt{8 \pi I_m k_B T_r}}{h n} \quad 2.19$$

où I_m est le moment d'inertie réduit et n un entier donnant le nombre de positions indiscernables de chaque groupe atomique interne à la molécule.

Les données nécessaires au calcul des fonctions de partition polyatomiques (σ , ABC , $I_A I_B I_C$, ...) sont disponibles dans des tables comme celle de la JANAF [18].

Finalement, la fonction de partition des molécules polyatomiques est donnée par le produit des trois contributions (électroniques, vibration et rotation).

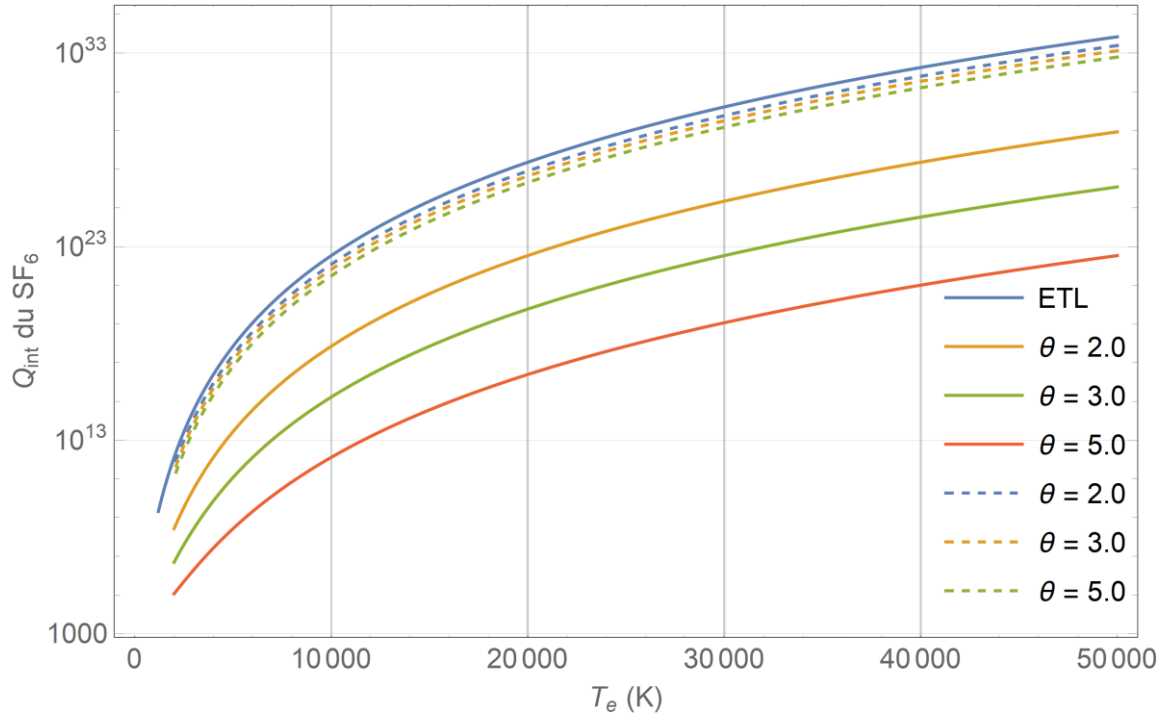


Figure 2.6 - Influence de θ sur la fonction de partition interne de la molécule SF_6 . Le cas 1 est en pointillé et le cas 2 est en ligne pleine.

La figure 2.6 montre la fonction de partition interne du SF_6 en fonction de la température électronique. On retrouve la même influence du cas et du facteur θ que pour les fonctions de partitions diatomiques.

2.3.5 Espèces en phase condensée

Les espèces chimiques ne sont pas toujours présentes sous formes gazeuses mais peuvent devenir liquides ou solides dans certaines conditions de pression et de température.

Contrairement aux espèces gazeuses qui peuvent généralement être considérées individuellement en négligeant les interactions avec les autres espèces, les espèces condensées forment des états liquides ou solides dans lesquels ces interactions avec le milieu sont importantes. Par exemple, les atomes de carbone sont liés entre eux pour former du graphite solide. Il est difficile de déterminer précisément l'importance de ce terme de couplage dans le calcul des fonctions de partition. Néanmoins, on peut se baser sur une approche thermodynamique pour déterminer les fonctions de partition des espèces en phase condensée. Nous nous sommes appuyés sur les travaux de Godin et Trépanier [19-20] qui donnent une expression permettant de calculer la fonction de partition de ces espèces à partir de données disponibles dans la base de données JANAF [18] :

$$Q_{int}^i(T_h) = \frac{P_r}{k_B T_h} \left(\frac{h^2}{2\pi m_i k_B T_h} \right)^{3/2} e^{\frac{[H^0 - H(T_{ref})]^i}{k_B N_A T_h} - \frac{[G^0 - H(T_{ref})]^i}{k_B N_A T_h}} \quad 2.20$$

où $P_r = 10^5$ Pa et $T_{ref} = 298.15$ K sont la pression et la température de référence. Les termes $H^0 - H(T_{ref})$ et $-\frac{G^0 - H(T_{ref})}{T_h}$ sont tabulés en fonction de la température dans les tables JANAF.

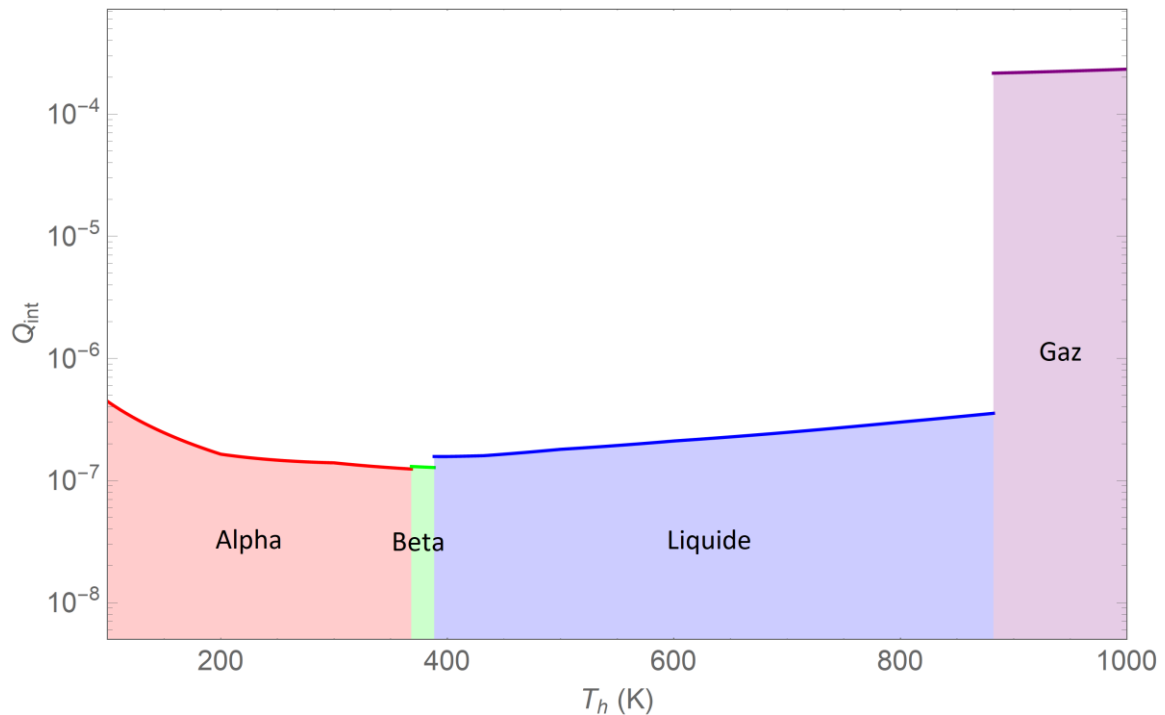


Figure 2.7 - Fonctions de partition du soufre à 1 bar. Le soufre possède différentes phases : les phases cristallines alpha et beta, la phase liquide et la phase gazeuse.

La figure 2.7 montre la fonction de partition interne du soufre en phase condensée en fonction de la température des lourds.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le calcul des fonctions de partition totales et internes des espèces chimiques composant le plasma.

Nous avons détaillé le calcul de la fonction de partition interne en décrivant les degrés de libertés à prendre en compte dans nos conditions de pression et de température (structure fine électronique, niveaux rovibrationnels, etc.).

L'interaction des espèces avec le milieu a été considérée via la méthode de l'Abaissement du Potentiel d'ionisation pour les atomes et les ions.

Enfin, l'influence des hypothèses sur les températures internes, présentées dans le chapitre précédent, a été illustrée par quelques exemples ainsi que l'influence du facteur de déséquilibre thermique θ .

La fonction de partition totale fait intervenir un terme exponentiel, représentatif de l'énergie chimique, qui dépend d'une nouvelle température a priori difficile à déterminer. Toutefois, nous verrons dans la suite de ce manuscrit que la fonction de partition totale n'est utilisée que par la loi d'action de masse et que la température T_{reac} se réduit à T_e et T_h dans les cas limites considérés (cas 1 et cas 2).

Chapitre 3 Cinétique chimique

3.1 Introduction

Les propriétés d'un plasma dépendent avant tout de sa composition chimique, c'est-à-dire des densités des espèces chimiques présentes dans le gaz. Dans la littérature, on trouve principalement cinq types d'approche permettant d'accéder à la composition du plasma :

- L'approche thermodynamique se base sur la minimisation d'un potentiel thermodynamique (l'enthalpie libre de Gibbs pour un système évoluant à pression constante ou l'énergie libre de Helmholtz pour un système évoluant à volume constant) [21].
- La loi d'action de masse (LAM) est une méthode mixte qui se base également sur la thermodynamique mais qui tient compte explicitement des réactions chimiques. Cette loi est couplée avec un ensemble d'équations pour la conservation de la pression, la charge électrique et la conservation du rapport atomique [19]. La LAM est très pratique pour calculer la composition car elle dépend de peu de données fondamentales (fonctions de partition internes, masses et enthalpies de formation des espèces considérées). Cette loi est à la base écrite pour un plasma à l'ETL. Néanmoins, nous verrons dans le chapitre 4 qu'elle peut s'appliquer aux plasmas hors équilibre thermique dans deux cas limites (fortement et faiblement ionisés). Cette méthode offre un bon compromis entre précision physique, rapidité et facilité de mise en œuvre, c'est pourquoi nous l'avons choisi pour créer la banque de données de densités.
- Le modèle collisionnel-radiatif (CR) est basé sur un ensemble d'équations maîtresses en supposant que le système est stationnaire (mais pas nécessairement à l'équilibre thermique). Il permet de décrire le peuplement et le dépeuplement des niveaux électroniques (et parfois vibrationnels) en tenant compte des processus chimiques et radiatifs. Toutefois, il est nécessaire de connaître les sections efficaces pour chaque niveau et pour chaque processus, ce qui rend cette méthode difficile à utiliser en pratique mais plus proche de la réalité que les méthodes précédentes.
- La cinétique chimique (CC) est semblable au modèle CR mais ne suppose pas que le système est stationnaire, permettant de suivre l'évolution du système au cours du temps.
- Les méthodes stochastiques (SSA), couramment appelées méthodes Monte-Carlo se basent sur les mêmes équations maîtresses que la cinétique chimique. On tire au hasard un intervalle de temps puis on vérifie pour chaque réaction si celle-ci a eu lieu dans cet intervalle de temps, la probabilité que la réaction se fasse étant relié au taux de réaction. Si c'est le cas, on fait varier le nombre d'espèces chimiques suivant la réaction. Le nombre d'espèce est donc une grandeur discrète contrairement aux autres méthodes déterministes où le nombre d'espèces et le temps évoluent de manière continue [18-19]. Cette méthode est surtout adaptée pour les petits systèmes où le nombre de particules est limité ($< 10^4$).

Rat *et al.* [24] ont montré que ces méthodes sont équivalentes à l'ETL et donnent les mêmes résultats. En revanche, pour les gaz multi-températures, la composition obtenue varie d'une méthode à une autre et est particulièrement dépendante des hypothèses utilisées.

On trouve dans la littérature plusieurs études qui portent sur la composition d'un gaz 2T.

Pour obtenir la composition chimique d'un plasma 2T, André *et al.* [25] utilisent la minimisation d'un potentiel de Gibbs. Ils justifient leur approche en se basant sur l'équation de Boltzmann et le théorème

H. Toutefois, Chen et Han [26] montrent le résultat inverse, à savoir qu'il est nécessaire d'utiliser la maximisation de l'entropie plutôt que la minimisation d'un potentiel thermodynamique.

Plusieurs auteurs ont proposé des extensions de la loi d'action de masse à 2T. On retrouve principalement l'approche thermodynamique de Prigogine [27] et Potapov [28] ou celle de Van de Sanden *et al.* [29] basée sur le formalisme de Zubarev. Toutefois, tous ces auteurs se limitent aux processus d'ionisation, leurs travaux ne permettent donc pas de déterminer la composition à basse température où les processus d'ionisation sont minoritaires. Giordano et Capitelli [30] ont d'ailleurs montré qu'il est impossible d'utiliser une loi d'action de masse unique pour déterminer la composition d'un gaz hors équilibre thermique. Il est nécessaire d'utiliser au moins deux lois d'action de masse, une pour les processus entre lourds et une pour les processus électroniques. Nous revenons sur ce point dans le chapitre 4.

Les méthodes CR ou CC sont a priori plus précises que la loi d'action de masse ou la minimisation d'un potentiel pour l'étude des plasmas 2T. Plusieurs auteurs ont eu recours à cette méthode : Bacri *et al.* [31], Kunc et Soon [32] et Pierrot *et al.* [33] pour l'azote, Gomes *et al.* [34] pour l'oxygène et Teulet [35] et Laux [36] pour l'air. Cette méthode est également beaucoup utilisée dans la problématique de la rentrée atmosphérique où elle permet de tenir compte de phénomène fortement hors équilibre, appliquée aux atmosphères terrienne (Ar-O₂-N₂) [37-39] ou martienne (Ar-CO₂-N₂) [39-40].

Enfin citons les travaux de Tanaka *et al.* [41] qui ont utilisé un modèle CC couplé à des équations fluides dans un modèle simple de disjoncteur au SF₆ et ont montré l'apparition d'écart à l'ETL lors de la phase d'extinction de l'arc.

Dans la suite de ce chapitre, nous utilisons la méthode de la cinétique chimique qui permet d'étudier la composition chimique au cours du temps et à l'équilibre chimique. De plus, cette méthode repose sur peu d'hypothèses physiques, elle est donc particulièrement bien adaptée à l'étude de la composition hors équilibre thermique en minimisant les approximations nécessaires. Nous décrivons en détail cette méthode puis nous présentons le calcul des taux de réaction. Enfin, nous appliquons la cinétique chimique au SF₆-C₂F₄ et nous discutons les résultats.

3.2 États microscopiques

Les états microscopiques sont nombreux et variés (translationnels, électroniques, vibrationnels, rotationnels, états quantifiés des champs, etc.) et il est très difficile de tous les prendre en compte dans la description du système. Toutefois, on peut souvent négliger une grande part de ses états microscopiques car les conditions imposées au système (température, pression, champ électrique, ...) limitent leur peuplement ou au contraire les peuplent tous au point qu'on peut les amalgamer à un seul « niveau moyen ».

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, il convient de considérer la structure fine électronique, ainsi que les niveaux vibrationnels et rotationnels des molécules. Les transitions entre ces niveaux ont pour origine les transitions radiatives et les collisions inélastiques. Il est donc nécessaire de connaître les probabilités de transition par unité de temps associées à chacune de ses transitions.

Malheureusement, le calcul ou la mesure de ces probabilités de transition est difficile. On trouve dans la littérature des valeurs ou des méthodes de calcul pour les transitions électroniques et vibrationnelles pour des gaz simples comme l'argon ou l'azote mais très peu pour le SF₆-C₂F₄. On peut toutefois créer un modèle simplifié si l'on suppose que les états microscopiques électroniques, vibrationnels et

rotationnels sont stationnaires et que le rayonnement joue un rôle négligeable dans le peuplement ou le dépeuplement des niveaux. Dans ces conditions, la structure interne de chaque espèce est décrite par sa fonction de partition, dérivée de la distribution de Boltzmann. L'équation maitresse ne porte alors plus sur les états internes mais sur l'espèce chimique dans sa globalité⁵.

3.3 Équations de peuplement

Considérons une réaction $A + B \rightleftharpoons C + D$ où A, B, C et D sont des espèces chimiques quelconques. L'équation maitresse donnant l'évolution de l'espèce A est :

$$\frac{dn_A(t)}{dt} = n_C(t)n_D(t)k_I - n_A(t)n_B(t)k_D \quad 3.1$$

On écrit une équation maitresse semblable pour B, C et D. k_D est appelé le *taux de réaction direct* et caractérise la réaction $A + B \rightarrow C + D$, alors que k_I est appelé le *taux de réaction inverse* et caractérise la réaction opposée $C + D \rightarrow A + B$ ⁶.

Ross et Mazur [42] ont montré à partir de l'équation de Boltzmann que les taux de réaction sont, rigoureusement parlant, dépendant des concentrations des espèces chimiques. Néanmoins, si l'on suppose que le temps de relaxation du système pour arriver à un état d'équilibre chimique est très grand comparé aux temps de relaxation des états internes des espèces (c'est l'hypothèse que nous avons faite en décrivant ces états internes par une distribution de Boltzmann), alors les taux de réaction sont indépendants des concentrations et sont donnés par [43] :

$$k_D = \int \sigma_D(\omega_{A,B}|\omega_{C,D}) d^3\omega_{C,D} |\vec{v}_A - \vec{v}_B| f_A(\vec{v}_A) f_B(\vec{v}_B) d^3v_A d^3v_B \quad 3.2$$

$$k_I = \int \sigma_I(\omega_{C,D}|\omega_{A,B}) d^3\omega_{A,B} |\vec{v}_C - \vec{v}_D| f_C(\vec{v}_C) f_D(\vec{v}_D) d^3v_C d^3v_D \quad 3.3$$

où σ_D et σ_I sont respectivement les sections efficaces directe et inverse, $\vec{\omega}_{A,B} = \vec{v}_A - \vec{v}_B$ et $\vec{\omega}_{C,D} = \vec{v}_C - \vec{v}_D$. $f_i(v_i)$ est la fonction de distribution de l'espèce i et v_i la vitesse de l'espèce i .

Pour calculer les taux de réaction, il est nécessaire de connaître les sections efficaces de chaque réaction chimique ainsi que la fonction de distribution en vitesse de chaque espèce.

⁵ En utilisant des modèles collisionnels-radiatifs par niveaux, Teulet [35] et Laux [33-36] montrent que les processus radiatifs influencent peu la composition chimique. De plus, l'écart par rapport à la distribution de Boltzmann reste faible. Ces résultats valident en partie les hypothèses de notre modèle par espèce pour le calcul de la composition d'un gaz de SF₆-C₂F₄.

⁶ k_D et k_I n'ont pas une signification physique universelle car leurs dimensions changent en fonction du nombre d'espèces impliquées dans la réaction. Il est plus facile d'interpréter $n_C(t)n_D(t)k_I$ et $n_A(t)n_B(t)k_D$ qui représentent respectivement le nombre de fois où la réaction a lieu dans le sens direct et inverse par unité de volume et de temps et qu'on appelle la *vitesse de réaction*.

3.4 Taux de réaction

3.4.1 Taux de réaction direct

Les modèles de peuplement décrivant les densités chimiques sont maintenant bien connus dans la communauté scientifique. Le calcul des taux de réaction à partir des sections efficaces a été effectué par la communauté pour un grand nombre de réactions courantes et sont disponibles dans la littérature. Toutefois, nous allons voir que la relation *section efficace* $\rightarrow$ *taux de réaction* est loin d'être univoque et évidente, même pour un système à l'équilibre thermique.

Prenons un exemple avec la réaction $AB + e^- \rightarrow A^- + B$. Le calcul des taux de réaction est présenté en détail dans l'annexe A. On peut montrer que le taux de réaction direct pour ce type de réaction est donné par :

$$k_D = \left(\frac{m_{AB} m_e}{2\pi k_B T_{AB} T_e \gamma_{AB,e}} \right)^{3/2} \int \sigma_D(\omega_{AB,e}; \omega_{A^-,B}) d^3 \omega_{A^-,B} \omega_{AB,e} e^{-\frac{1}{2k_B q_{AB} + q_e} \omega_{AB,e}^2} d^3 \omega_{AB,e} \quad 3.4$$

où les variables sont définies dans l'annexe A. Comme $m_e \ll m_{AB}$, on peut faire les approximations suivantes :

$$\gamma_{AB,e} = q_{AB} + q_e = \frac{m_{AB}}{T_{AB}} + \frac{m_e}{T_e} \cong \frac{m_{AB}}{T_{AB}} \quad 3.5$$

$$\frac{q_{AB} q_e}{q_{AB} + q_e} \cong q_e = \frac{m_e}{T_e} \quad 3.6$$

$$E_{AB,e} = \frac{1}{2} \frac{m_{AB} m_e}{m_{AB} + m_e} (v_{AB} - v_e)^2 \cong \frac{1}{2} m_e v_e^2 \quad 3.7$$

De plus, on suppose que la section efficace ne dépend que de $\omega_{AB,e} = |v_{AB} - v_e| \cong v_e$. Le taux de réaction direct s'écrit alors :

$$\begin{aligned} k_D(T_e) &= \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \int \sigma_D(v_e) v_e e^{-\frac{m_e}{2k_B T_e} v_e^2} d^3 v_e \\ &= 4\pi \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma_D(v_e) v_e^3 e^{-\frac{m_e}{2k_B T_e} v_e^2} dv_e \end{aligned} \quad 3.8$$

Comme les sections efficaces fournies dans la littérature sont souvent tabulées en fonction de l'énergie, on utilise le changement de variable $v_e = \sqrt{\frac{2E}{m_e}}$:

$$\begin{aligned} k_D(T_e) &= 4\pi \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma_D(E) \left(\frac{2E}{m_e} \right)^{3/2} e^{-\frac{E}{k_B T_e}} \frac{1}{\sqrt{2m_e E}} dE \\ &= \frac{8\pi}{m_e^2} \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma_D(E) E e^{-\frac{E}{k_B T_e}} dE \end{aligned} \quad 3.9$$

Christophorou et Olthoff [44] ont fait une synthèse des derniers travaux sur le SF_6 et fournissent une série de sections efficaces pour les interactions entre électrons et SF_6 , notamment pour les processus d'attachement dissociatif formant des ions SF_5^- , SF_4^- , SF_3^- , SF_2^- , F_2^- et F^- .

Les canaux de formation de ces ions ne sont toutefois pas toujours clairement identifiés. Par exemple, pour la formation du SF_4^- , deux réactions sont considérées comme possibles : $\text{SF}_6 + e^- \rightarrow \text{SF}_4^- + 2\text{F}$ et/ou $\text{SF}_6 + e^- \rightarrow \text{SF}_4^- + \text{F}_2$. Malheureusement, on ne dispose que d'une section efficace totale comprenant ces deux processus potentiels.

La formation du F^- pose également un problème. La section efficace obtenue expérimentalement présente une quadruple résonance, chacune associée à une réaction. La difficulté consiste à subdiviser correctement la section efficace du F^- pour ne tenir compte que de la réaction dont on veut obtenir le taux.

Enfin, dans le cas de la formation du F_2^- , la section efficace présente aussi une résonance multiple mais seule l'une d'entre elles est associée à une réaction : $\text{SF}_6 + e^- \rightarrow \text{SF}_6^-(5.4 \text{ eV}) \rightarrow \text{SF}_4 + \text{F}_2^-$.

La figure 3.1 illustre les sections efficaces des processus $e^- + \text{SF}_6$ en fonction de l'énergie et donne les réactions chimiques auxquelles nous les avons associées.

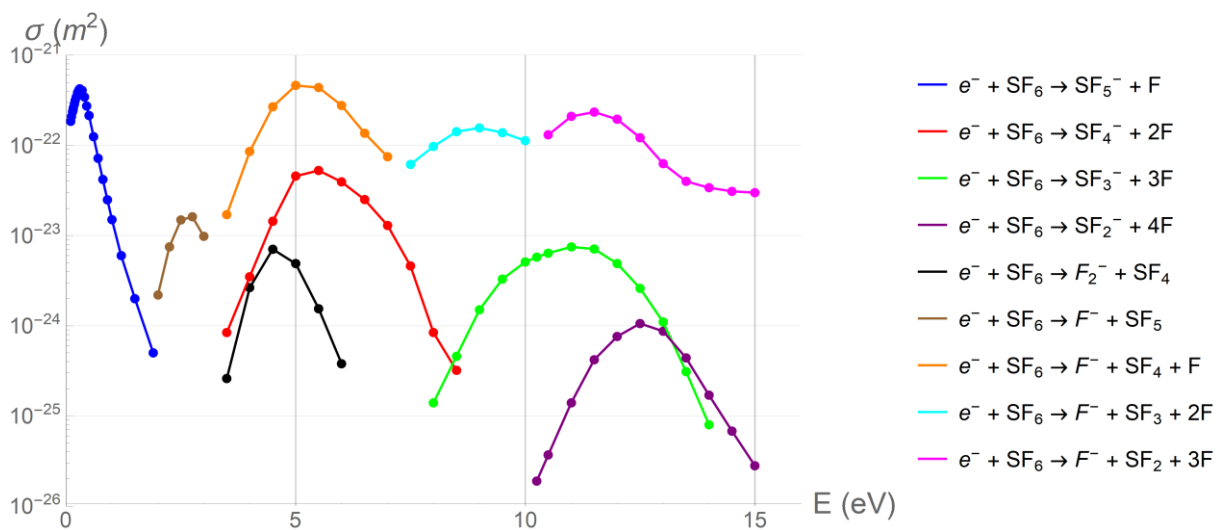


Figure 3.1 - Exemples de sections efficaces de plusieurs réactions [44].

La figure 3.2 montre les taux de réaction obtenus à partir des sections efficaces de Christophorou et Olthoff [44] en fonction de la température électronique.

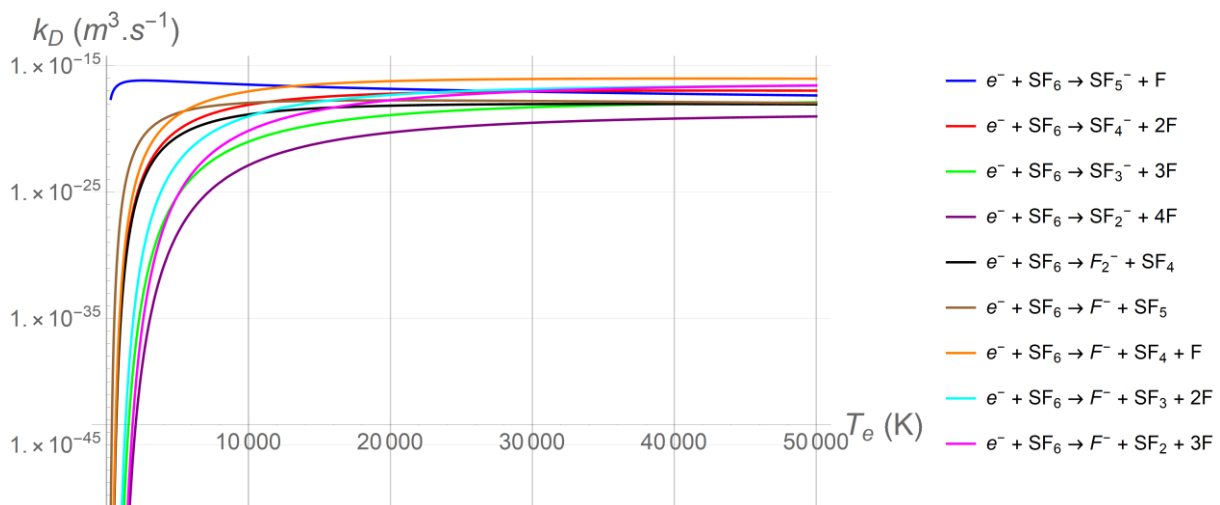


Figure 3.2 - Taux de réaction obtenus à l'aide de l'éq. 3.9 à partir des sections efficaces discutées précédemment. Les bornes d'intégration sont données par les extrema des valeurs tabulées.

Dans l'équation 3.9, les bornes d'intégration sont 0 et l'infini. Toutefois si la fonction est à décroissance rapide, on peut se contenter d'intégrer sur l'intervalle où la fonction est significative. La plage de tabulation de certaines sections efficaces est trop courte pour que cette condition soit remplie ce qui change significativement le résultat lorsque l'on change les bornes d'intégration.

Considérons d'abord la borne supérieure. L'exponentielle dans l'équation 3.9 assure la décroissance rapide de la fonction dans la plupart des cas. Si l'on fait une extrapolation logarithmique de la section efficace vers les hautes énergies, on constate peu ou pas de différence. En revanche, rien n'assure la décroissance rapide de la fonction vers les basses énergies. Une intégration de la section efficace (en utilisant une extrapolation logarithmique d'ordre 1 pour étendre la valeur des sections efficaces) depuis $E = 0$ eV montre des résultats différents à basse température. Cette sensibilité des bornes d'intégration sur les taux de réaction est illustrée par la figure 3.3.

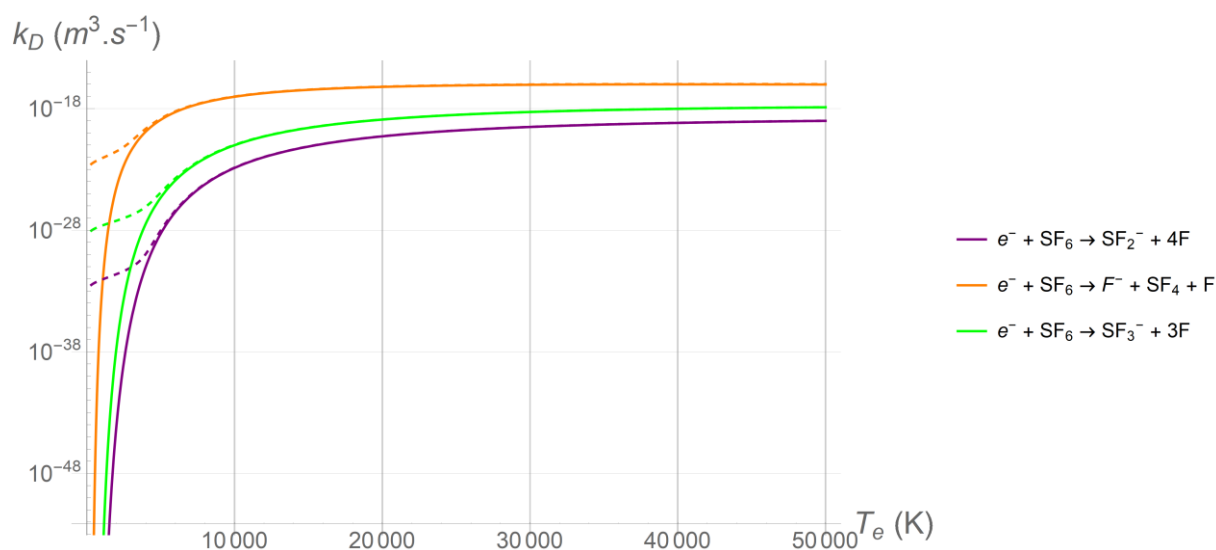


Figure 3.3 - Influence des bornes d'intégration sur les taux de réaction. En tirets, les taux de réaction calculés de 0 à l'infini en utilisant une extrapolation logarithmique d'ordre 1. En lignes pleines, les taux de réaction calculés uniquement dans la gamme d'énergie des sections efficaces tabulées.

On peut donc légitimement s'interroger sur la fiabilité des taux de réaction trouvés dans la littérature car :

- Les réactions associées aux sections efficaces expérimentales ne sont *pas toujours clairement identifiées*.
- La plage de mesure en énergie des sections efficaces est parfois *insuffisante* pour assurer une intégration fiable, en particulier dans les *basses énergies*.

Néanmoins, en pratique, ces problèmes ne sont pas critiques car on s'intéresse principalement à l'état d'équilibre chimique.

Commençons par le premier point. Rappelons que l'équilibre chimique est caractérisé de manière générale par la relation :

$$\sum_m [a_{lm}^T P_m(t) - a_{ml}^T P_l(t)] = 0 \quad \forall l \quad 3.10$$

où la somme tient compte de *tous les processus*. Pour déterminer l'équilibre chimique, il faudrait donc normalement tenir compte de *toutes les réactions chimiques*. Heureusement, lorsque le système est à l'équilibre chimique, il suit une relation plus contraignante, celle de la *balance détaillée*, dans laquelle

chaque processus est équilibré par le processus inverse. Pour déterminer l'état d'équilibre, il suffit donc de considérer suffisamment de processus pour que chaque espèce soit au moins une fois représentée dans ces processus. Autrement dit, même si l'on oublie de prendre en compte certaines réactions, cela ne va pas affecter la composition chimique à l'équilibre chimique. Nous verrons dans la section 3.6 que cette affirmation est fautive si le plasma n'est pas à l'équilibre thermique.

La justification précédente est également utile pour discuter le deuxième point. En effet, même si les réactions chimiques sont mal quantifiées à cause d'un taux de réaction erroné, cela n'influence pas la composition chimique à l'équilibre puisque celle-ci ne dépend pas des réactions chimiques impliquées.

Dans la littérature, on trouve des banques de taux de réaction directs souvent données sous forme de loi d'Arrhenius et calculées à l'ETL. Pour étendre leur utilisation à 2T, nous avons considéré que lorsqu'un électron intervient dans le sens direct, la réaction est pilotée par la température électronique et le taux de réaction direct est calculé à T_e . En revanche, s'il n'y a que des lourds dans la réaction directe, alors celle-ci est pilotée par la température des lourds et le taux de réaction est calculé à T_h .

3.4.2 Taux de réaction inverses

Les banques de taux de réaction que l'on trouve dans la littérature donnent uniquement un taux de réaction par réaction chimique, que l'on définit alors comme le *taux de réaction direct*. Néanmoins, le système d'équations 3.1 dépend également des taux de réaction inverses. À l'équilibre chimique, la relation 3.1 s'écrit :

$$\frac{k_D}{k_I} = \frac{n_A n_B}{n_C n_D} = \frac{\int \sigma_D(\omega_{A,B} | \omega_{C,D}) d^3 \omega_{C,D} |\vec{v}_A - \vec{v}_B| f_A(\vec{v}_A) f_B(\vec{v}_B) d^3 v_A d^3 v_B}{\int \sigma_I(\omega_{C,D} | \omega_{A,B}) d^3 \omega_{A,B} |\vec{v}_C - \vec{v}_D| f_C(\vec{v}_C) f_D(\vec{v}_D) d^3 v_C d^3 v_D} \quad 3.11$$

On peut alors déterminer le taux de réaction inverse à partir de la relation suivante :

$$k_I = \frac{\int \sigma_I(\omega_{C,D} | \omega_{A,B}) d^3 \omega_{A,B} |\vec{v}_C - \vec{v}_D| f_C(\vec{v}_C) f_D(\vec{v}_D) d^3 v_C d^3 v_D}{\int \sigma_D(\omega_{A,B} | \omega_{C,D}) d^3 \omega_{C,D} |\vec{v}_A - \vec{v}_B| f_A(\vec{v}_A) f_B(\vec{v}_B) d^3 v_A d^3 v_B} k_D \quad 3.12$$

Cette relation dépend des fonctions de distribution en vitesse des espèces participant à la réaction. À l'ETL, toutes les fonctions de distribution dépendent d'une température T unique. Pour une réaction générale $\sum_{i=1}^{N_R} R_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N_P} P_i$, la relation entre taux de réaction est donnée par la loi d'action de masse :

$$k_I(T) = \frac{\prod_{i=1}^{N_R} Q_{int}^{R_i}(T)}{\prod_{i=1}^{N_P} Q_{int}^{P_i}(T)} \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{-\frac{3}{2}(N_P - N_R)} \left(\frac{\prod_{i=1}^{N_R} m_{R_i}}{\prod_{i=1}^{N_P} m_{P_i}} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp \left(- \frac{\sum_{i=1}^{N_R} E_{R_i} - \sum_{i=1}^{N_P} E_{P_i}}{k_B T} \right) k_D(T) \quad 3.13$$

Lorsque le plasma est hors équilibre thermique, la relation 3.12 dépend du nombre d'électrons et de lourds impliqués dans la réaction. Autrement dit, on n'obtient plus une relation unique comme la relation 3.13 mais une série de relations spécifiques à chaque type de réaction. Ces types de réaction sont caractérisés par le nombre d'électrons et de lourds qui interviennent dans la réaction.

Lorsque la réaction fait intervenir deux corps ou trois corps dont au moins un électron, on peut faire un calcul « exact » des taux de réaction directs et inverses. La méthode de calcul est décrite précisément dans l'annexe A. Le lecteur pourra aussi consulter les travaux d'Annaloro *et al* [45]. Lorsque la réaction est dominée par les lourds ou les électrons à la fois dans le sens direct et dans le sens inverse,

la relation entre taux de réaction se réduit alors à une loi d'action de masse comme celle de l'expression 3.13, faisant intervenir la température électronique et/ou celle des lourds. En revanche, lorsque ce n'est pas le cas, on obtient des expressions plus complexes faisant intervenir l'intégrale de la section efficace de réaction. L'annexe A détaille spécifiquement ces réactions particulières.

Pour les réactions à plusieurs corps, notre méthode de calcul est beaucoup plus difficile à mettre en œuvre. Néanmoins, nous avons extrapolé nos résultats obtenus pour les réactions à deux et trois corps pour les appliquer à ces réactions multi-corps. L'incertitude sur nos hypothèses n'est toutefois pas critique car les réactions à quatre corps et plus sont minoritaires dans le plasma.

Le tableau 3 résume les expressions et les températures intervenant dans le calcul des taux de réaction. La loi d'action de masse est donnée par l'expression 3.13 en utilisant les températures indiquées.

Réaction	k_I/k_D	$k_D(T_i)$
$AB + M \rightleftharpoons A + B + M$	LAM à T_h	T_h
$A^- + M \rightleftharpoons A + e^- + M$	LAM à T_e et T_h	T_h
$A + e^- + e^- \rightleftharpoons A^- + e^-$	LAM à T_e	T_e
$A + e^- \rightleftharpoons A^+ + e^- + e^-$	LAM à T_e	T_e
$AB + CD \rightleftharpoons AC + BD$	LAM à T_h	T_h
$A^+ + B \rightleftharpoons A + B^+$	LAM à T_h	T_h
$AB + e^- \rightleftharpoons A + B + e^-$	voir annexe A	T_e
$e^- + A \rightleftharpoons B + C + D + \dots + e^-$	voir annexe A	T_e
$e^- + A \rightleftharpoons B^+ + C + D + \dots + e^- + e^-$	LAM à T_h	T_e

Tableau 3 - Relations entre taux de réaction direct et inverse ainsi que la température de calcul des taux de réaction directs pour différents types de réactions chimiques.

3.5 Résultats pour un plasma de $SF_6-C_2F_4$

Nous avons appliqué la méthode de la cinétique chimique pour déterminer la composition chimique d'un gaz de $SF_6-C_2F_4$ hors équilibre.

Pour déterminer les taux de réaction nécessaires à cette méthode, nous nous sommes principalement appuyés sur les travaux de Haidar *et al.* [46] qui fournissent un vaste ensemble de taux de réaction pour un plasma de $SF_6-C_2F_4$.

Cette série a été complétée en utilisant les taux donnés par Girard *et al.* [47] sur le SF₆ pur^{7,8}.

Pour obtenir les taux d'ionisation/recombinaison des espèces multichargées, nous avons utilisé les données fournies par Lennon *et al.* [48] pour le carbone, le soufre et le fluor. Les taux d'ionisation/recombinaison pour les espèces une fois chargée étant donnés dans toutes nos sources, nous avons effectué une comparaison qui a montré un accord correct entre les valeurs (un facteur 5 pour le fluor jusqu'à un facteur 10 d'écart pour le carbone). Enfin, nous avons pris les taux donnés par Markus et Roth [49] pour inclure le C₂ et le C₃ (processus de dissociation/recombinaison uniquement).

La liste complète des réactions et des taux de réactions associés est donnée dans l'annexe C.

La composition obtenue à l'aide de la loi de masse (voir chapitre 4) montre que le C₃F₄, le FC₂CF₂, le C₃F ou le C₄F₆-cyclo jouent un rôle non négligeable à basse température. Malheureusement, aucun taux de réaction pour ces espèces n'a pu être trouvé dans la littérature et nous ne les avons donc pas incluses dans le modèle de cinétique chimique. De plus, nous n'avons pas tenu compte du graphite qui se forme à très basse température sous forme solide. Toutefois, ces omissions ne sont pas très importantes pour notre étude, l'objectif n'étant pas d'obtenir un calcul de composition précis dans toute la gamme de température (de 300 K à 50 000 K), mais plutôt d'étudier et de comparer les limites des modèles dans un système hors équilibre thermique.

Le tableau 4 résume les espèces prises en compte dans le modèle de cinétique chimique.

	SF ₆	C ₂ F ₄	SF ₆ -C ₂ F ₄
Atomes et électrons	e ⁻ , F, F ⁻ , F ⁺ , F ²⁺ , F ³⁺ , F ⁴⁺ , S, S ⁻ , S ⁺ , S ²⁺ , S ³⁺ , S ⁴⁺	e ⁻ , F, F ⁻ , F ⁺ , F ²⁺ , F ³⁺ , F ⁴⁺ , C, C ⁺ , C ²⁺ , C ³⁺ , C ⁴⁺	e ⁻ , F, F ⁻ , F ⁺ , F ²⁺ , F ³⁺ , F ⁴⁺ , S, S ⁻ , S ⁺ , S ²⁺ , S ³⁺ , S ⁴⁺ , C, C ⁺ , C ²⁺ , C ³⁺ , C ⁴⁺
Molécules diatomiques	F ₂ ⁻ , F ₂ , F ₂ ⁺ , S ₂ , S ₂ ⁺ , SF ₂ ⁻ , SF ₂ , SF ₂ ⁺	F ₂ , F ₂ ⁺ , C ₂ , CF, CF ⁺	F ₂ ⁻ , F ₂ , F ₂ ⁺ , S ₂ , S ₂ ⁺ , C ₂ , SF ₂ ⁻ , SF ₂ , SF ₂ ⁺ , CF, CF ⁺
Molécules polyatomiques	SF ₂ ⁻ , SF ₂ , SF ₂ ⁺ , SF ₃ ⁻ , SF ₃ , SF ₃ ⁺ , SF ₄ ⁻ , SF ₄ , SF ₄ ⁺ , SF ₅ ⁻ , SF ₅ , SF ₅ ⁺ , SF ₆ ⁻ , SF ₆	C ₃ , CF ₂ , CF ₂ ⁺ , CF ₃ , CF ₃ ⁺ , CF ₄ , C ₂ F ₃ , C ₂ F ₄ , C ₂ F ₅ , C ₂ F ₆ , C ₃ F ₆ , C ₃ F ₇	C ₃ , SF ₂ ⁻ , SF ₂ , SF ₂ ⁺ , SF ₃ ⁻ , SF ₃ , SF ₃ ⁺ , SF ₄ ⁻ , SF ₄ , SF ₄ ⁺ , SF ₅ ⁻ , SF ₅ , SF ₅ ⁺ , SF ₆ ⁻ , SF ₆ , CF ₂ , CF ₂ ⁺ , CF ₃ , CF ₃ ⁺ , CF ₄ , C ₂ F ₃ , C ₂ F ₄ , C ₂ F ₅ , C ₂ F ₆ , C ₃ F ₆ , C ₃ F ₇
Nombre d'espèces	35	29	55
Nombre de réactions	100	125	220

Tableau 4 - Espèces considérées dans le calcul de la composition chimique en utilisant la cinétique chimique.

⁷ On trouve parfois deux taux différents pour une même réaction. Dans ce cas, nous avons privilégié ceux fournis par Haidar *et al.* [46] qui se fondent majoritairement sur le travail plus récent de Christophorou et Olthoff [44].

⁸ Le comportement du taux d'attachement électronique pour le fluor ($F + e^- + e^- \rightleftharpoons F^- + e^-$) de Girard *et al.* [47] nous a semblé incohérent. Nous l'avons remplacé par la réaction inverse ($F^- + e^- \rightleftharpoons F + e^- + e^-$) donnée par Haidar *et al.* [46].

La figure 3.4 montre l'évolution de quelques densités du SF_6 en fonction de la température à l'ETL. Les molécules polyatomiques se décomposent progressivement en molécules diatomiques, puis en atomes. Ceux-ci s'ionisent ensuite en libérant des électrons libres dans le plasma⁹. Dans les températures intermédiaires, on remarque également la formation d'anions car le soufre, le carbone et surtout le fluor sont des espèces très électronégatives qui forment des anions par attachement électronique¹⁰.

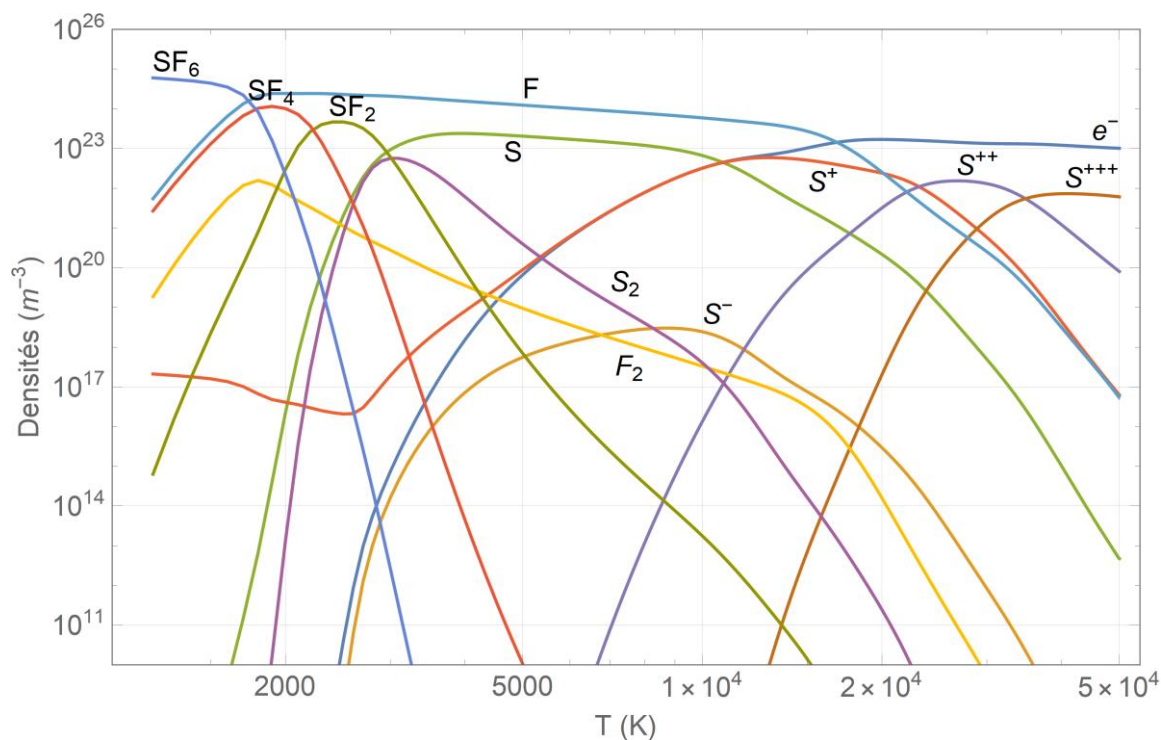


Figure 3.4 – Quelques densités chimiques du SF_6 en fonction de la température à 1 bar à l'ETL.

La figure 3.5 montre l'évolution de quelques densités du SF_6 en fonction de la température électronique lorsque le plasma n'est pas à l'équilibre thermique. Nous avons calculé la composition chimique selon les deux cas limites décrits dans le chapitre 2 (cas 1 et 2). Rappelons que ces cas limites portent sur les températures internes et influencent uniquement le calcul des fonctions de partition lorsque l'on calcule la composition avec la méthode basée sur la CC.

On remarque immédiatement une variation abrupte des densités vers 12 000 K. En effet, à haute température électronique, les électrons sont majoritaires dans le plasma. Les réactions faisant intervenir des électrons, notamment les réactions d'ionisation et de recombinaison, sont alors dominantes et

⁹ On remarque que le S^+ remonte à basse température. Ce phénomène est un artefact numérique qui provient d'un problème de convergence. Les temps caractéristiques de relaxation vers l'équilibre chimique sont très différents d'une espèce à une autre (équations *stiff*) et cela peut créer des problèmes dans les codes numériques. La condition permettant de détecter l'arrivée à l'équilibre chimique (voir annexe B) n'est pas toujours fiable, ce qui a pour conséquence que le code s'arrête avant que certaines espèces minoritaires ne soient arrivées à l'équilibre chimique.

¹⁰ C'est une des raisons pour laquelle on utilise du SF_6 et du C_2F_4 dans les disjoncteurs haute-tension car la capacité du fluor à capturer les électrons permet de limiter le passage du courant électrique dans le plasma et d'éteindre plus facilement l'arc électrique.

sont pilotées par la température électronique T_e . Lorsque la température diminue, le plasma se recombine et la densité électronique diminue jusqu'à ce que les lourds prennent le relais. Les réactions sont alors pilotées par la température des lourds T_h .

On remarque également que lorsque les réactions électroniques sont dominantes, l'impact des fonctions de partition est limité car on voit peu de différences entre le cas 1 et le cas 2. En revanche, lorsque les réactions avec les lourds sont majoritaires, on observe une différence plus importante entre les deux cas.

Pour déterminer le « meilleur » cas, nous avons utilisé l'équation 1.10 (cas 3) pour déterminer les températures internes et obtenir la composition la plus réaliste possible. La comparaison entre ces hypothèses de calcul montre que le cas 1 est une bonne approximation lorsqu'on calcule la composition à haute température électronique, comme attendu. En revanche, pour des températures électroniques en dessous de 12 000 K (à $\theta = 5.0$), le cas 2 est plus précis.

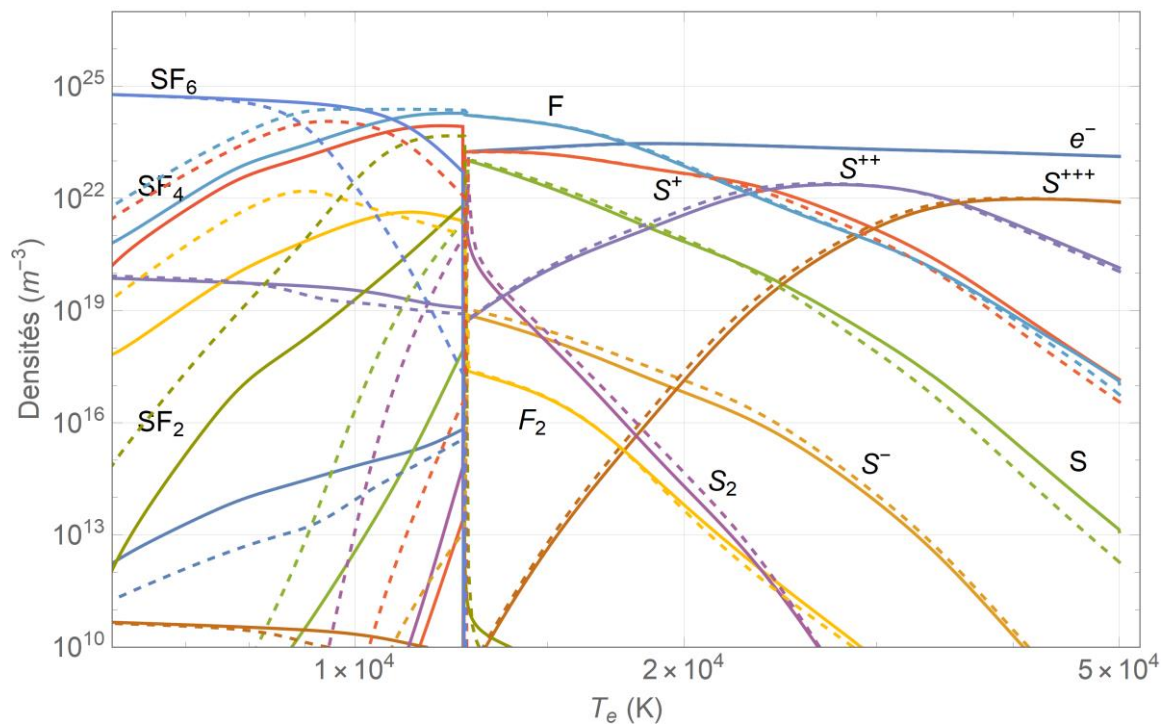


Figure 3.5 – Quelques densités chimiques du SF_6 pur en fonction de la température électronique à 1 bar et $\theta = 5.0$. Le cas 1 ($T_{ex} = T_e$, $T_v = T_e$ et $T_r = T_h$) est en lignes pleines et le cas 2 ($T_{ex} = T_h$, $T_v = T_h$ et $T_r = T_h$) est en tirets.

3.6 Étude de la transition

Pour mieux comprendre ce qui se passe lorsque le plasma change de régime de domination, nous avons considéré un système simple à quatre réactions comprenant des électrons et des lourds, qui sont données dans le tableau 5.

$F + F + e \rightleftharpoons F_2 + e$	Recombinaison/dissociation par impact électronique
$F + F + F \rightleftharpoons F_2 + F$	Recombinaison/dissociation par impact de lourd
$F + e \rightleftharpoons F^+ + e + e$	Ionisation/recombinaison par impact électronique
$F + F \rightleftharpoons F^+ + e + F$	Ionisation/recombinaison par impact de lourd

Tableau 5 - Tableau récapitulant les réactions considérées dans le modèle d'étude.

La vitesse de réaction ($m^{-3} \cdot s^{-1}$) d'un processus permet de déterminer le nombre de réaction se produisant par unité de volume et par unité de temps. Par exemple, pour la réaction $F + F + e \rightarrow F_2 + e$, la vitesse de réaction est donnée par :

$$v_D = n_F^2 n_e k_D \quad 3.14$$

La *relation de balance détaillée* affirme que tout processus stationnaire est compensé par le processus inverse. Cette propriété découle de l'invariance par renversement du temps de l'équation de Schrödinger et elle implique que la section efficace du processus direct σ_D est reliée à la section efficace du processus inverse σ_I . Cette propriété s'étend également aux vitesses de réaction car elles dépendent des sections efficaces et des fonctions de distribution, via les taux de réaction. Par conséquent, à l'équilibre chimique la vitesse de réaction directe est égale à la vitesse de réaction inverse car les réactions chimiques se compensent. La figure 3.6 illustre ce phénomène en montrant que chaque réaction chimique est compensée par son opposé.

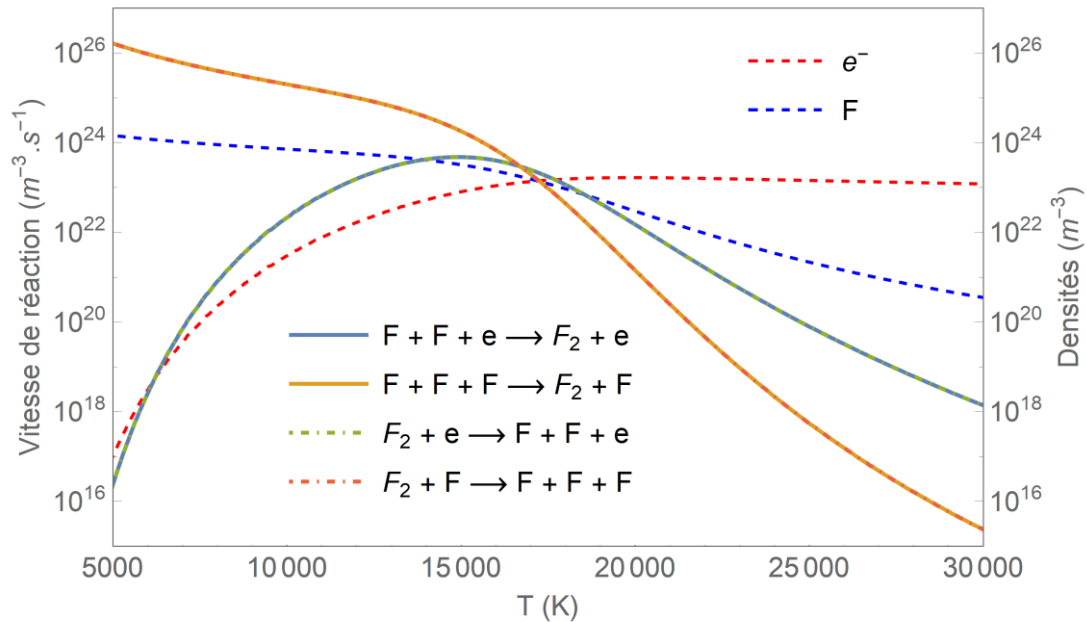


Figure 3.6 - Vitesse de réaction pour la création (en lignes pleines) et la destruction (en tirets) du F_2 en fonction de la température à l'ETL et 1 bar. Les densités des électrons et du fluor sont représentées en tirets bleus et rouges.

La figure 3.7 illustre les vitesses de réaction du même système en imposant un déséquilibre thermique élevé tel que $\theta = 30.0$. On observe alors que les réactions ne sont pas systématiquement compensées par leur réaction inverse. Autrement dit, l'affirmation précédente selon laquelle la *balance détaillée* s'étend aux vitesses de réaction est fausse si le plasma est hors équilibre thermique. Toutefois, la relation stationnaire 1.4 reste vraie. Lorsque les réactions basculent entre deux régimes d'équilibre, on observe alors une variation brutale des densités.

Il nous faut alors nuancer notre affirmation précédente (section 3.4.1) selon laquelle il est inutile de connaître toutes les réactions pour déterminer la composition à l'équilibre chimique. Puisque la relation de balance détaillée n'est plus vraie pour les vitesses de réaction dans le cas où le plasma est hors équilibre thermique, il est nécessaire de prendre en compte toutes les *réactions importantes*. Néanmoins, il est parfois difficile d'estimer quelles sont ces réactions importantes.

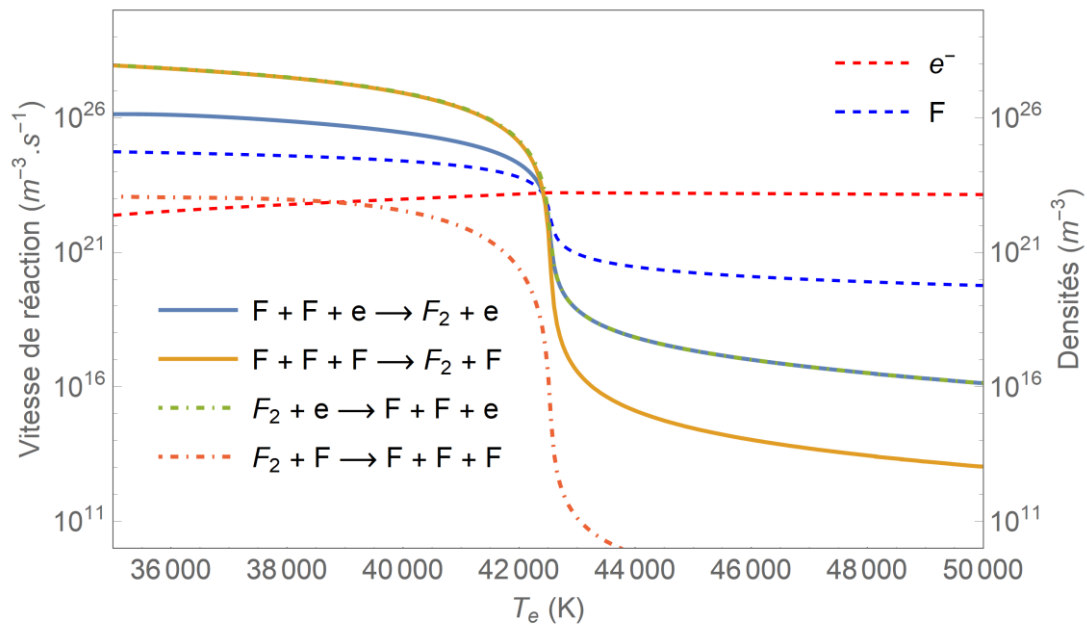


Figure 3.7 - Vitesse de réaction pour la création (en lignes pleines) et la destruction (en tirets) du F_2 en fonction de la température à $\theta = 30.0$ et 1 bar dans le cas 3. Les densités des électrons et du fluor sont représentées en tirets.

3.7 Conclusion

Afin de déterminer la composition chimique d'un plasma hors équilibre thermique, nous avons utilisé la méthode de la cinétique chimique qui permet d'étudier l'évolution au cours du temps des densités chimiques en fonction de la température.

Cette méthode repose sur des taux de réaction qui caractérisent la « vitesse » de la réaction et qui dépendent à la fois des sections efficaces et des fonctions de partition. Lorsque le plasma est à l'ETL, la relation entre taux de réaction direct et inverse est simple et prend la forme d'une loi d'action de masse. En revanche, lorsque le plasma est hors équilibre thermique, ces relations prennent diverses formes que nous avons détaillées.

Nous avons ensuite appliqué cette méthode à un plasma de $\text{SF}_6\text{-C}_2\text{F}_4$. Dans des conditions hors équilibre thermique, on constate une variation brutale des densités. Pour mieux comprendre cette divergence, nous avons étudié un petit système à 4 réactions qui montre que son origine provient d'un changement d'équilibre entre réaction et que la relation de balance détaillée n'est plus vraie entre taux de réaction.

Chapitre 4 Loi d'action de masse

4.1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent les méthodes utilisables pour déterminer la composition chimique d'un plasma hors équilibre thermique. Toutefois, la méthode de la cinétique chimique que nous avons présentée en détails est complexe à mettre en place, surtout d'un point de vue numérique. Les équations ne convergent pas toujours correctement, en particulier pour les hautes pressions et les θ élevés. De plus, il n'est pas possible de prendre en compte toutes les espèces importantes par manque de données dans la littérature (sections efficaces ou taux de réaction), rendant cette méthode inadéquate pour la création d'une vaste banque de données de composition chimique.

Nous développons dans ce chapitre une autre méthode, celle de la loi d'action de masse. Nous montrons que l'on peut déduire à partir des équations de peuplement deux formes distinctes de lois d'action de masse pour les gaz hors équilibre thermique, puis nous précisons nos hypothèses sur l'équation d'état du gaz. Enfin, nous faisons une comparaison avec les résultats obtenus au chapitre précédent, mettant en évidence les conditions de validité de cette méthode.

4.2 Loi d'action de masse à l'ETL

La loi d'action de masse est une loi proposée en 1864 par Guldberg et Waage reliant la constante d'équilibre d'une réaction à la densité des espèces intervenant dans la réaction. Cette loi permet de déterminer les densités d'un système à l'équilibre chimique d'après les fonctions de partitions totales des espèces composant le système.

Considérons un système dont on impose la pression et la température. Ce système est décrit par la fonction thermodynamique de l'enthalpie libre de Gibbs $G = G(P, T, N_i)$. Sa différentielle est donnée par :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i \quad 4.1$$

et le potentiel chimique μ_i de l'espèce i est donné par :

$$\mu_i = -k_B T_i \ln \left(\frac{Q_{tot}^i}{n_i} \right) \quad 4.2$$

où Q_{tot}^i est la fonction de partition volumique totale de l'espèce i et n_i sa densité. Si l'on suppose que la température et la pression sont constantes, alors :

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i \quad 4.3$$

et on peut en déduire que

$$\mu_i = \partial_{N_i} G \quad 4.4$$

Si le système est à l'équilibre chimique, alors $dG = 0$ et on obtient :

$$\sum_{i=1}^N \mu_i dN_i = 0 \quad 4.5$$

Considérons une réaction chimique *élémentaire* générale $\nu_1 X_1 + \nu_2 X_2 + \dots \rightarrow \nu_n X_n + \nu_{n+1} X_{n+1} + \dots$. Cette réaction peut être formalisée en l'écrivant sous la forme :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i X_i = 0 \quad 4.6$$

Les réactions chimiques indiquent comment varie le nombre de particules d'espèce i , ce qui implique que la variation de l'espèce i est proportionnelle au coefficient stœchiométrique qui lui est associé par la réaction générale :

$$dN_i \propto \nu_i \quad 4.7$$

La relation d'équilibre 4.5 devient alors :

$$\sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i = 0 \quad 4.8$$

En utilisant l'expression du potentiel chimique, on obtient la loi d'action de masse pour un gaz à l'ETL :

$$\prod_{i=1}^N (Q_{tot}^i)^{\nu_i} = \prod_{i=1}^N n_i^{\nu_i} \quad 4.9$$

Cette expression permet de déterminer les densités n_i d'un système composé d'espèces chimiques choisies.

4.3 Lois d'actions de masse à 2T

Dans la section précédente, nous avons établi la loi d'action de masse à partir d'une fonction thermodynamique. Nous souhaitons maintenant déterminer une extension de cette loi pour un plasma à 2T. Toutefois, la thermodynamique se prête mal à l'étude des systèmes multi-températures car elle ne considère pas intrinsèquement les particules composant le système. Elle suppose aussi implicitement que le système est à l'équilibre thermodynamique local (ETL), autrement dit, tout élément du système, de taille arbitraire, est décrit par une température unique et dont les propriétés macroscopiques restent constantes au cours du temps.

Dans le chapitre 3, nous avons établi les relations d'équilibre entre taux de réaction pour différents types de réactions chimiques. La plupart de ces relations sont des lois d'action de masse, calculées à différentes températures, permettant de déterminer les densités d'un gaz :

- Si on considère un type de *réaction élémentaire dominée par la dynamique des électrons* (par exemple une ionisation), alors on trouve la relation :

$$\frac{k_D}{k_I} = \frac{\prod_{i=1}^{N_B} \left[\left(\frac{2\pi m_{B_i} T_{B_i}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} Q_{int}^{B_i}(T_{ex}, T_v, T_r) e^{-\frac{E_{B_i}}{k_B T_e}} \right]}{\prod_{i=1}^{N_A} \left[\left(\frac{2\pi m_{A_i} T_{A_i}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} Q_{int}^{A_i}(T_{ex}, T_v, T_r) e^{-\frac{E_{A_i}}{k_B T_e}} \right]} = \frac{\prod_{i=1}^{N_B} n_{B_i}}{\prod_{i=1}^{N_A} n_{A_i}} \quad 4.10$$

Cette expression dépend des températures de translation de chacune des espèces et des températures internes. Néanmoins, le terme exponentiel dépend *uniquement de la température électronique*.

- Si on considère un type de *réaction élémentaire dominée par la dynamique des lourds* (par exemple une dissociation), alors :

$$\frac{k_D}{k_I} = \frac{\prod_{i=1}^{N_B} \left[\left(\frac{2\pi m_{B_i} T_{B_i}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} Q_{int}^{B_i}(T_{ex}, T_v, T_r) e^{-\frac{E_{B_i}}{k_B T_h}} \right]}{\prod_{i=1}^{N_A} \left[\left(\frac{2\pi m_{A_i} T_{A_i}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} Q_{int}^{A_i}(T_{ex}, T_v, T_r) e^{-\frac{E_{A_i}}{k_B T_h}} \right]} = \frac{\prod_{i=1}^{N_B} n_{B_i}}{\prod_{i=1}^{N_A} n_{A_i}} \quad 4.11$$

Comme dans le cas précédent, cette expression dépend des températures de translation de chacune des espèces et des températures internes mais le terme exponentiel dépend *uniquement de la température des lourds*.

Utiliser une loi d'action de masse pour décrire la composition chimique d'un système revient à considérer que ce système est entièrement et uniquement régi par un seul type de réaction. Cette approximation n'est pas restrictive pour les systèmes à l'ETL où toutes les réactions sont équivalentes d'un point de vue thermique, car faisant intervenir des espèces à la même température. En revanche, pour les systèmes hors-équilibre thermique, les électrons et les lourds ne sont pas décrits par une même température et on obtient deux lois d'action de masse en fonction du type de réaction considérée.

- Dans le cas d'un plasma *fortement ionisé*, les *électrons* sont prépondérants aussi bien dans les collisions élastiques qu'inélastiques. Les températures internes sont alors données par le cas 1 ($T_{ex} = T_e$, $T_v = T_e$ et $T_r = T_h$) et la composition chimique est décrite par l'expression 4.10.
- Dans le cas d'un plasma *faiblement ionisé*, les électrons sont minoritaires. Les températures internes sont alors données par le cas 2 ($T_{ex} = T_h$, $T_v = T_h$ et $T_r = T_h$) et la composition chimique est décrite par l'expression 4.11.
- Dans le cas d'un plasma avec un degré *d'ionisation intermédiaire* aux deux cas précédents, les électrons et les lourds jouent un rôle équivalent dans l'excitation des espèces et les réactions chimiques. L'ensemble des réactions chimiques n'est alors pas réductible à un unique type de réaction. Autrement dit, la loi d'action de masse n'est pas utilisable dans ce cas-là et un modèle collisionnel-radiatif ou de cinétique chimique est nécessaire.

4.4 Équations de conservation

La loi d'action de masse forme un système d'équations non linéaires dont les solutions sont les densités à l'équilibre chimique. Toutefois, cette relation seule ne suffit pas à calculer la composition chimique. Pour des conditions fixées, il est nécessaire de rajouter trois équations de conservation :

- conservation de la charge électrique, c'est à dire la neutralité électrique globale du plasma ;
- conservation du rapport atomique (par exemple pour le SF₆ il faut garder le rapport d'un atome de soufre pour six atomes de fluor) ;
- conservation de la pression.

Les deux premières relations sont évidentes à écrire mais pas la dernière. La conservation de la pression est donnée par l'équation d'état du système. L'équation d'état la plus simple est celle du gaz parfait qui donne de bons résultats pour les plasmas faiblement ionisés à basse pression :

$$P = k_B T_e n_e + \sum_{i \neq e} k_B T_h n_i \quad 4.12$$

Toutefois, cette équation est insuffisante pour décrire le gaz dans certaines conditions. Lorsque la densité augmente, les interactions de contact deviennent importantes. Le développement du Viriel permet de tenir compte des effets de corrélations de paires dans le plasma en les modélisant par exemple par un potentiel de Lennard-Jones (qui tient compte de la répulsion de Pauli et la force de van der Waals).

$$P = k_B T \sum_{k=1}^{\infty} B_k(T) n^k = k_B T \sum_{k=1}^{\infty} B_k(T) \left(\frac{N}{V}\right)^k \quad 4.13$$

où $B_k(T)$ est le coefficient du Viriel d'ordre k .

Nous nous sommes basés sur les travaux de Hirschfelder *et al.* [50] qui ont développé les expressions des coefficients du Viriel jusqu'à l'ordre 3. On considère uniquement les interactions entre particules lourdes, la température utilisée dans le développement à partir de l'ordre 2 est donc T_h .

Le développement du Viriel avec un potentiel de Lennard-Jones permet de tenir compte des interactions à courte portée mais il existe aussi des interactions à longue portée (interactions coulombiennes). La théorie de Debye-Hückel [51] permet de déterminer la correction en pression ΔP induite par ces interactions :

$$\Delta P = \frac{k_B T_e}{24\pi\lambda_D^3} \quad 4.14$$

où λ_D est la longueur de Debye donnée par :

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{e^2 \sum_i Z_i^2 n_i} \right)^{1/2} \quad 4.15$$

En tenant compte de toutes ces corrections, l'équation d'état du plasma est :

$$P + \Delta P = k_B T_e n_e + \sum_{i \neq e} k_B T_h n_i + \sum_{i \neq e} k_B T_h B_2(T_h) n_i^2 + \sum_{i \neq e} k_B T_h B_3(T_h) n_i^3 \quad 4.16$$

À haute pression et basse température, le SF₆ cesse de se comporter comme un gaz et devient un fluide supercritique, comme le montre son diagramme de phase (figure 4.1).

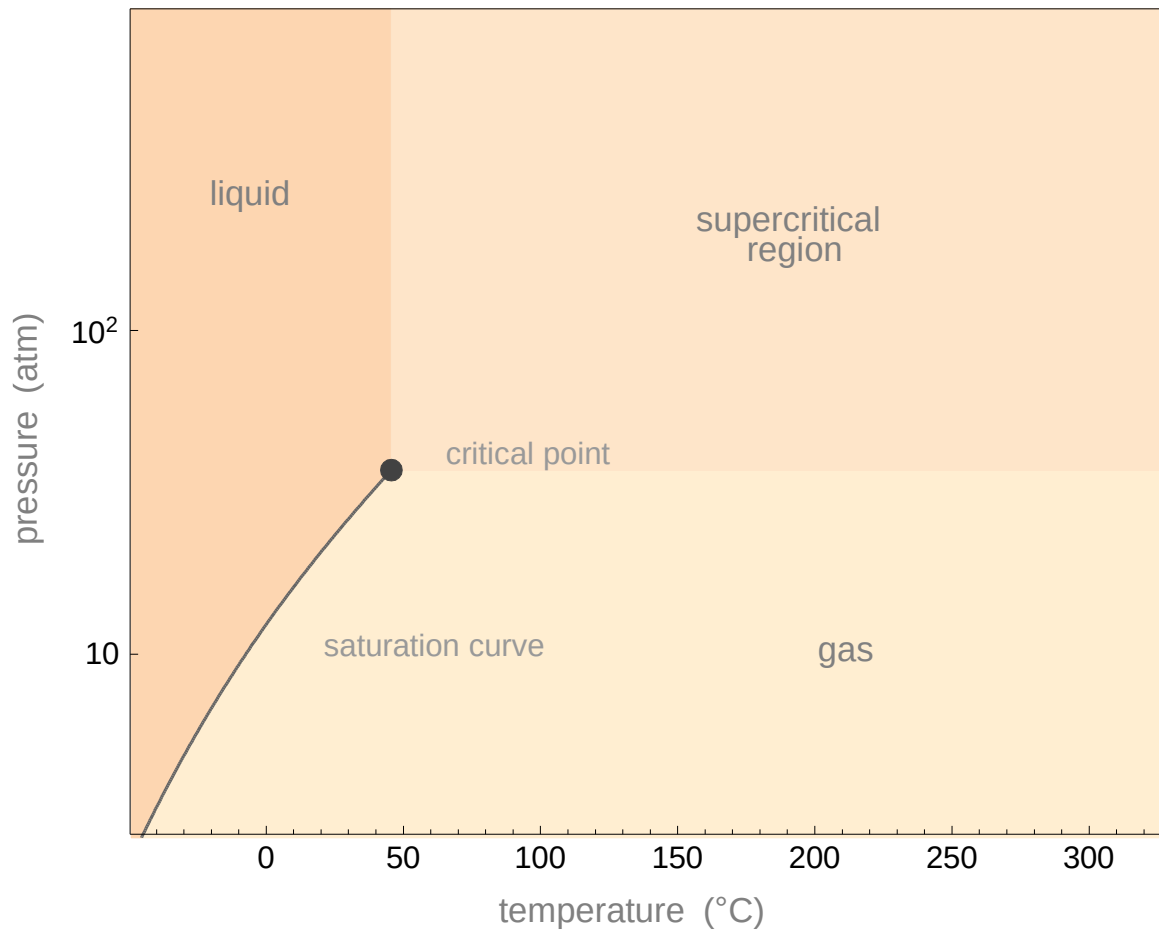


Figure 4.1 - Diagramme de phase du SF_6 (source : Mathematica)

Dans ces conditions, l'approximation des corrélations de paires est insuffisante pour décrire les fortes interactions entre molécules et le développement du Viriel diverge.

Le problème est encore plus important pour les fortes valeurs de θ . En effet, à $\theta = 5.0$ et $T_e = 300$ K, la température des lourds vaut seulement 60 K. À cette température, le système n'est plus du tout gazeux et les phénomènes physiques changent radicalement. Les propriétés que nous calculons en supposant un état gazeux sont alors évidemment erronées. Toutefois, dans la pratique ce n'est pas un réel problème, car la température du gaz dans la cuve d'un disjoncteur ne descend jamais à de telles températures et cette partie de la banque de données ne sera jamais utilisée dans les modèles MHD. L'industriel a néanmoins souhaité obtenir une banque de données descendant jusqu'à $T_e = 300$ K.

4.5 Résultats pour un plasma de $\text{SF}_6\text{-C}_2\text{F}_4$

La loi d'action de masse et les équations de conservation forment un système avec contraintes qui n'est pas toujours simple à résoudre. Godin et Trépanier [19-20] ont développé une méthode qui simplifie considérablement le problème dans laquelle on considère que les espèces chimiques sont une combinaison linéaire d'éléments (atomes et charge électrique) qui forment une base chimique. Pour déterminer les densités des espèces, il suffit alors de déterminer celle de la base ce qui réduit considérablement le nombre d'équations à résoudre. De plus, le système peut s'écrire simplement sous forme matricielle et forme un ensemble d'équations non linéaires couplées. Pour le résoudre, nous avons utilisé la méthode de Newton-Raphson.

La loi d'action de masse ne nécessite que peu de données physiques sur les espèces chimiques considérées dans le calcul : fonctions de partition, masses, charges électriques et enthalpies de formation. Ces données sont largement disponibles dans la littérature, nous avons donc pu prendre en compte un grand nombre d'espèces chimiques dans nos calculs (voir tableau 6).

	SF ₆	C ₂ F ₄	SF ₆ -C ₂ F ₄
Atomes et électrons	e ⁻ , F, F ⁻ , F ⁺ , F ²⁺ , F ³⁺ , F ⁴⁺ , S, S ⁻ , S ⁺ , S ²⁺ , S ³⁺ , S ⁴⁺ , S ⁵⁺	e ⁻ , F, F ⁻ , F ⁺ , F ²⁺ , F ³⁺ , F ⁴⁺ , C, C ⁻ , C ⁺ , C ²⁺ , C ³⁺ , C ⁴⁺	e ⁻ , F, F ⁻ , F ⁺ , F ²⁺ , F ³⁺ , F ⁴⁺ , S, S ⁻ , S ⁺ , S ²⁺ , S ³⁺ , S ⁴⁺ , S ⁵⁺ , C, C ⁻ , C ⁺ , C ²⁺ , C ³⁺ , C ⁴⁺
Molécules diatomiques	F ₂ , F ₂ ⁻ , F ₂ ⁺ , S ₂ , S ₂ ⁻ , S ₂ ⁺ , SF, SF ⁻ , SF ⁺	F ₂ , F ₂ ⁻ , F ₂ ⁺ , C ₂ , C ₂ ⁻ , C ₂ ⁺ , CF, CF ⁻ , CF ⁺	F ₂ , F ₂ ⁻ , F ₂ ⁺ , S ₂ , S ₂ ⁻ , S ₂ ⁺ , SF, SF ⁻ , SF ⁺ , C ₂ , C ₂ ⁻ , C ₂ ⁺ , CF, CF ⁻ , CF ⁺ , CS, CS ⁺
Molécules polyatomiques	S ₃ , S ₄ , S ₅ , S ₆ , S ₇ , S ₈ , SF ₂ , SF ₂ ⁻ , SF ₂ ⁺ , SF ₃ , SF ₃ ⁻ , SF ₃ ⁺ , SF ₄ , SF ₄ ⁻ , SF ₄ ⁺ , SF ₅ , SF ₅ ⁻ , SF ₅ ⁺ , SF ₆ , SF ₆ ⁻ , S ₂ F ₂ , FS ₂ F, S ₂ F ₁₀	C ₃ , C ₃ ⁻ , C ₆ , C ₇ , CF ₂ , CF ₂ ⁺ , CF ₃ , CF ₃ ⁺ , CF ₄ , C ₂ F, C ₂ F ₃ , C ₂ F ₄ , C ₂ F ₅ , C ₂ F ₆ , C ₃ F, C ₃ F ₄ , C ₃ F ₆ , C ₃ F ₇ , C ₄ F ₂ , C ₄ F ₆ - buta, C ₄ F ₆ -cyclo, C ₆ F ₆ , CF ₃ SF ₅ , FC ₂ CF ₂ , CF ₃ C ₂	S ₃ , S ₄ , S ₅ , S ₆ , S ₇ , S ₈ , SF ₂ , SF ₂ ⁻ , SF ₂ ⁺ , SF ₃ , SF ₃ ⁻ , SF ₃ ⁺ , SF ₄ , SF ₄ ⁻ , SF ₄ ⁺ , SF ₅ , SF ₅ ⁻ , SF ₅ ⁺ , SF ₆ , SF ₆ ⁻ , S ₂ F ₂ , FS ₂ F, S ₂ F ₁₀ , C ₃ , C ₃ ⁻ , C ₄ , C ₅ , C ₆ , C ₇ , CF ₂ , CF ₂ ⁺ , CF ₃ , CF ₃ ⁺ , CF ₄ , C ₂ F, C ₂ F ₂ , C ₂ F ₃ , C ₂ F ₄ , C ₂ F ₅ , C ₂ F ₆ , C ₃ F, C ₃ F ₄ , C ₃ F ₆ , C ₃ F ₇ , C ₄ F ₂ , C ₄ F ₆ - buta, C ₄ F ₆ -cyclo, C ₆ F ₆ , CF ₃ SF ₅ , FC ₂ CF ₂ , CF ₃ C ₂ , CS ₂
Espèces en phase condensée	Soufre solide et liquide	Carbone (graphite)	Carbone (graphite) et soufre solide et liquide
Total	47	49	91

Tableau 6 - Espèces chimiques considérées dans le calcul de la composition chimique en utilisant la loi d'action de masse.

Les figures 4.2 et 4.3 illustrent la composition chimique d'un gaz de SF₆ et de C₂F₄ en fonction de la température à l'ETL à 1 bar. Les figures 4.4 à 4.7 montrent l'influence du facteur θ et du cas 1 ou 2 sur les densités d'un gaz de SF₆ et de C₂F₄ par rapport à l'ETL.

Nous ne représentons pas toutes les espèces chimiques pour garder des figures lisibles.

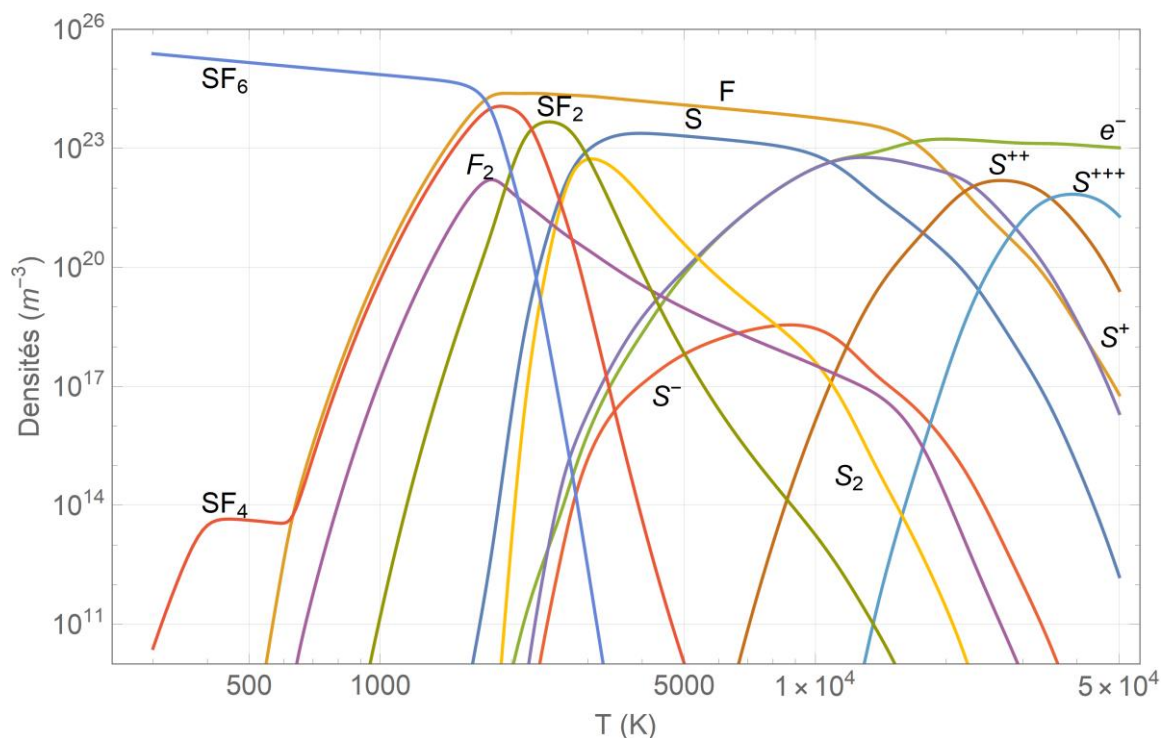


Figure 4.2 - Densités chimiques du SF_6 pur à 1 bar en fonction de la température à l'ETL. Le SF_6 a la propriété de se recombiner dans sa forme moléculaire originale lorsque le gaz se refroidit après l'extinction de l'arc. Cette propriété permet au disjoncteur d'être réutilisé de nombreuses fois sans avoir besoin de changer le gaz de coupure.

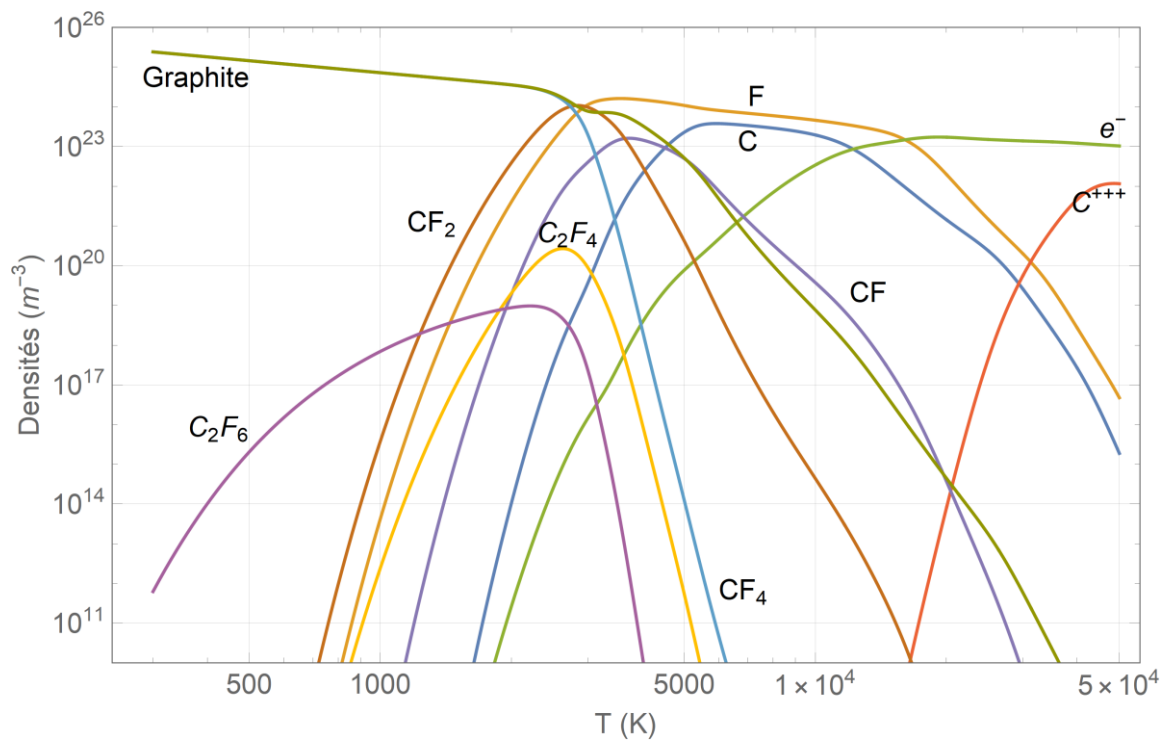


Figure 4.3 - Densités chimiques du C_2F_4 pur à 1 bar en fonction de la température à l'ETL. Il est intéressant de remarquer que, contrairement au SF_6 , le C_2F_4 ne se recombine pas à basse température dans sa forme originale mais en CF_4 et en graphite qui pollue les disjoncteurs.

Lorsque l'on suppose que les *électrons* sont majoritaires dans le plasma (figures 4.4 et 4.6), les densités chimiques sont calculées à partir de l'expression 4.10 et les fonctions de partition sont déterminées en supposant que $T_{ex} = T_e$, $T_v = T_e$ et $T_r = T_h$ (cas 1). La majorité des températures intervenant dans le calcul sont donc fixées à T_e , ce qui explique que l'on constate peu de variation entre l'ETL et $\theta = 2.0$ car nous avons représenté les densités en fonction de la température électronique. On observe un décalage des densités « vers la droite » lorsque θ augmente. En effet, à l'ETL, les températures de translation dans la loi d'action de masse sont toutes égales mais ce n'est plus vrai lorsque $\theta = 2.0$, ce qui a pour conséquence de décaler la chimie. On observe également que les densités sont globalement plus importantes lorsque le gaz n'est pas à l'équilibre thermique. L'équation d'état du gaz dépend principalement de T_h . Lorsque l'on fixe $\theta = 2.0$ pour une température électronique fixée, on considère que les lourds constituant le gaz sont plus froids qu'à l'ETL, augmentant ainsi la densité globale du gaz.

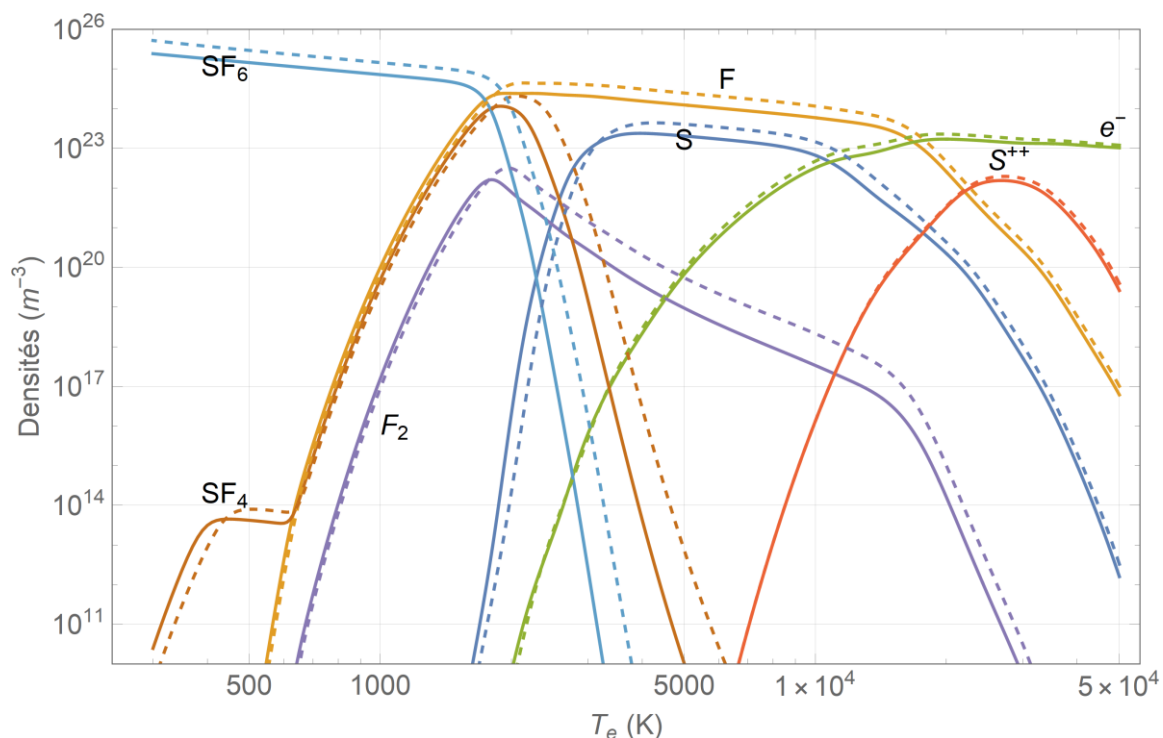


Figure 4.4 - Densités du SF_6 pur à 1 bar en fonction de la température électronique (Eq. 3.10 et cas 1). Les densités à l'ETL sont en lignes pleines et les densités à $\theta = 2.0$ sont en tirets.

Si l'on calcule la composition chimique en supposant que les *lourds* sont majoritaires (figures 4.5 et 4.7), les densités chimiques sont calculées à partir de l'expression 4.11 et les fonctions de partition sont déterminées en supposant que $T_{ex} = T_h$, $T_v = T_h$ et $T_r = T_h$ (cas 2). L'équation d'état du gaz n'ayant pas changée par rapport au cas d'un plasma fortement ionisé, on observe la même augmentation générale des densités entre l'ETL et $\theta = 2.0$. Toutefois, le décalage de la chimie est bien plus important car la majorité des températures sont fixées à T_h , notamment dans le terme exponentiel dans l'expression 4.11.

Il est important de comprendre ici que la variation des densités plus importante dans le deuxième cas vient du choix de représenter nos résultats en fonction de la température électronique. Si l'on représente les densités en fonction de la température des lourds, on trouve le résultat inverse : une forte variation des densités pour un plasma dans le cas 1 et une faible variation des densités dans le cas 2.

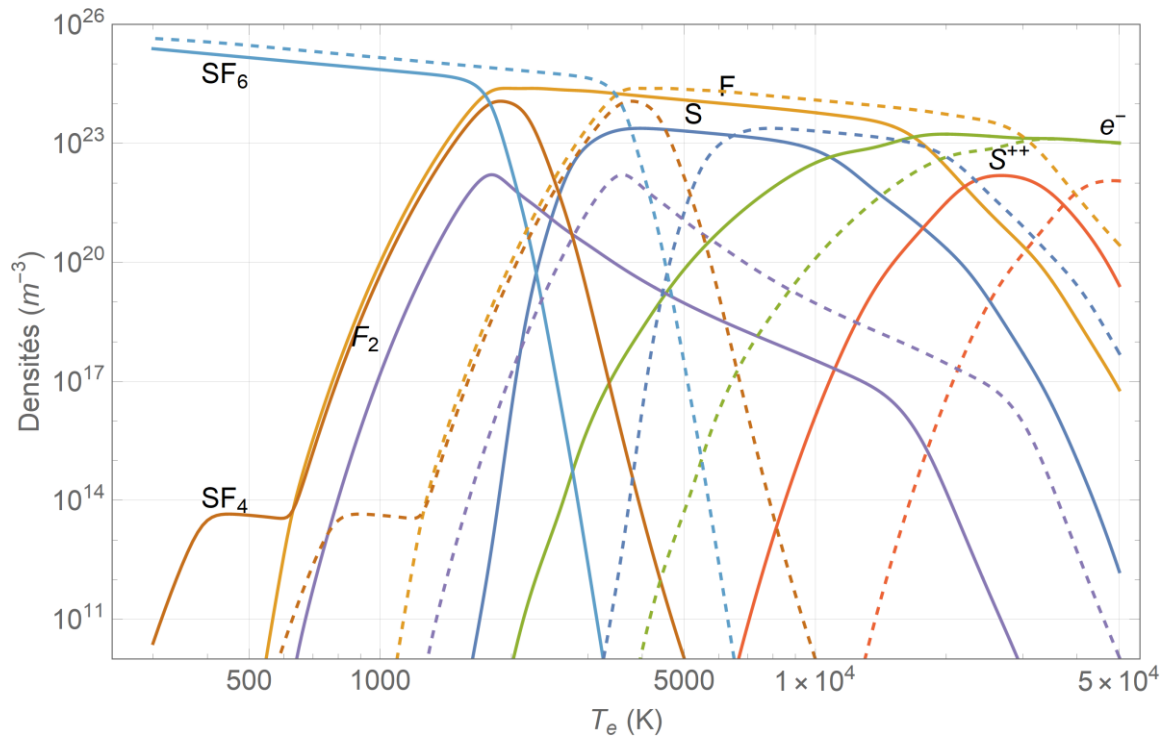


Figure 4.5 - Densités du SF_6 pur à 1 bar en fonction de la température électronique (Eq. 3.11 et cas 2). Les densités à l'ETL sont en lignes pleines et les densités à $\theta = 2.0$ sont en tirets.

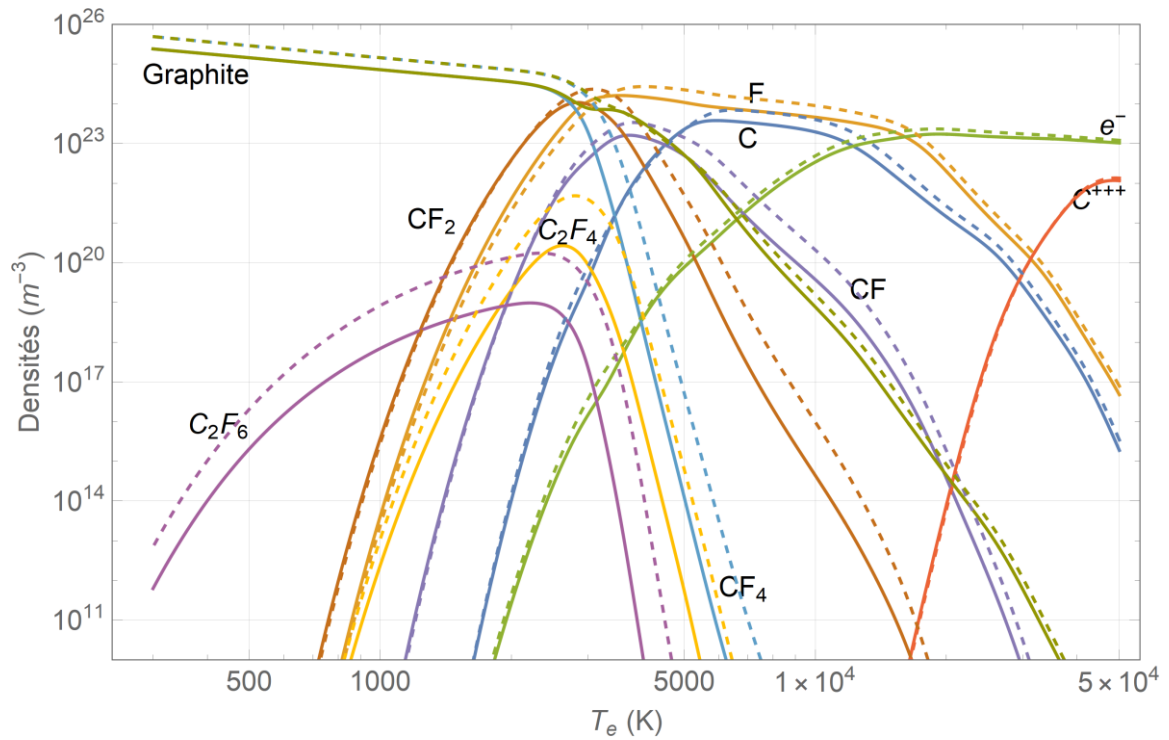


Figure 4.6 - Densités du C_2F_4 pur à 1 bar en fonction de la température électronique (Eq. 3.10 et cas 1). Les densités à l'ETL sont en lignes pleines et les densités à $\theta = 2.0$ sont en tirets.

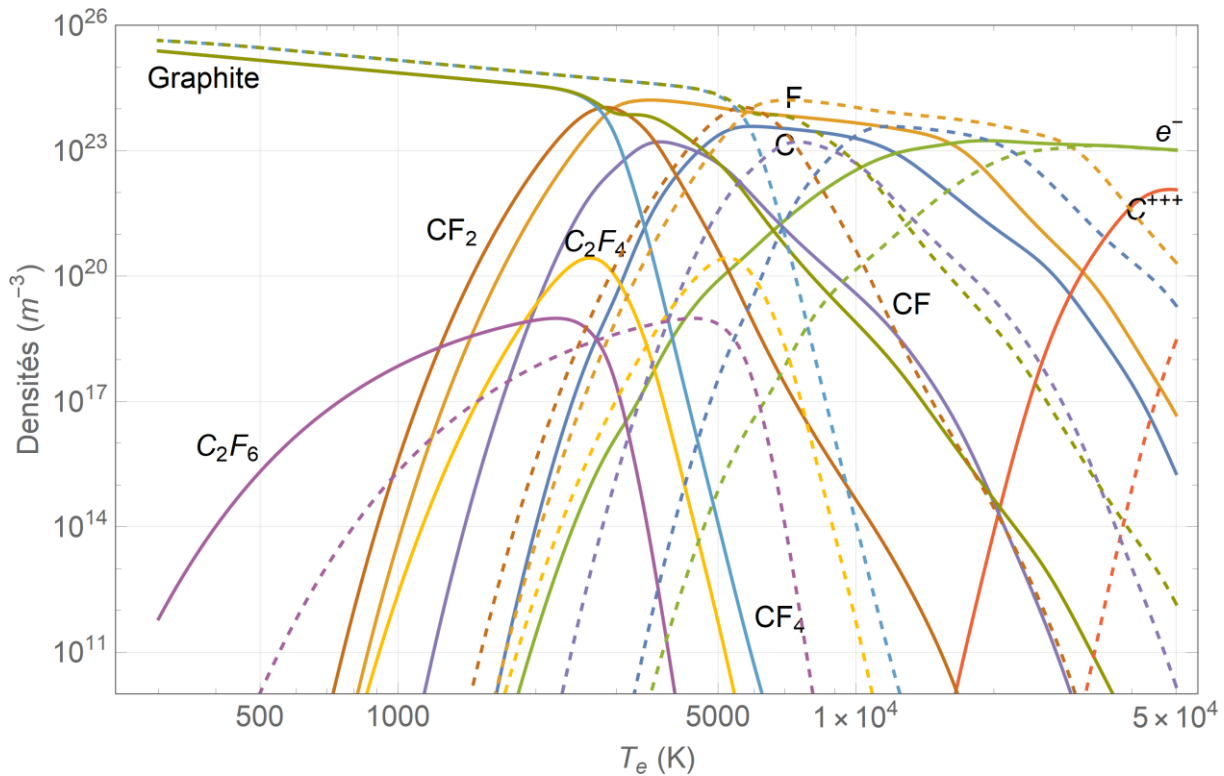


Figure 4.7 - Densités du C_2F_4 pur à 1 bar en fonction de la température électronique (Eq. 3.11 et cas 2). Les densités à l'ETL sont en lignes pleines et les densités à $\theta = 2.0$ sont en tirets.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de la loi d'action de masse permettant de déterminer la composition d'un plasma à l'équilibre chimique. Cette méthode est plus commode d'utilisation que les méthodes dites collisionnelles-radiatives ou de cinétique chimique car elle ne nécessite pas la connaissance des taux de réaction des processus chimiques ayant lieu dans le plasma.

Néanmoins, lorsque l'on considère un plasma hors équilibre thermique, la loi d'action de masse n'est plus unique et deux variantes apparaissent, chacune s'appliquant dans un cas limite :

- Lorsque le plasma est fortement ionisé, les électrons pilotent l'excitation et les réactions chimiques. Le terme réactionnel de la loi d'action de masse dépend alors de T_e et les températures internes sont fixées à $T_{ex} = T_e$, $T_v = T_e$ et $T_r = T_h$.
- Lorsque le plasma est faiblement ionisé, les lourds sont majoritaires dans le plasma et gouvernent tous les processus collisionnels. Dans ce cas, le terme réactionnel de la loi d'action de masse dépend de T_h et les températures internes sont fixées à $T_{ex} = T_h$, $T_v = T_h$ et $T_r = T_h$.

Les grandeurs thermodynamiques du gaz sont reliées par l'équation d'état. Nous avons considéré une équation d'état décrivant un gaz parfait auquel nous avons rajouté la correction du Viriel au troisième ordre pour tenir compte des corrélations binaires et la correction de Debye-Hückel, permettant de tenir compte des effets d'écrantage des charges lorsque le plasma est fortement ionisé.

Nous avons ensuite discuté les résultats en fonction des deux cas considérés, ainsi que l'influence du facteur θ sur les densités.

Chapitre 5 Propriétés thermodynamiques

5.1 Introduction

Les modèles magnétohydrodynamiques sont généralement basés sur les équations d'Euler ou celles de Navier-Stokes. Pour les systèmes 2T, les formulations actuelles des équations de MHD tendent à utiliser *deux* équations pour la conservation de l'énergie : une pour les *électrons* et une pour les *lourds* [2]. Ces équations sont dépendantes des *propriétés thermodynamiques* du plasma du sous-système considéré. Autrement dit, l'équation de conservation de l'énergie électronique dépend de l'enthalpie massique et de la capacité thermique électronique et l'équation de conservation de l'énergie des lourds dépend de l'enthalpie massique et de la capacité thermique des lourds.

On trouve dans la littérature plusieurs études sur le calcul des propriétés thermodynamiques, incluant les travaux de Capitelli *et al.* [52-53], Aubreton *et al.* [54-55], Colombo *et al.* [56], Ghorui *et al.* [57] et Meher *et al.* [58]. La thèse de Hingana [9] qui a eu lieu dans notre équipe a également porté sur ce sujet.

Nous définissons dans ce chapitre les propriétés thermodynamiques pour les électrons et les lourds puis nous montrons l'évolution de ces propriétés en fonction de θ et de la nature du mélange. Enfin, nous comparons les résultats obtenus via les deux compositions chimiques différentes que nous avons présentées aux chapitres précédents (cinétique chimique et loi d'action de masse).

5.2 Grandeurs thermodynamiques en 2T

Les modèles MHD sont principalement dépendant de trois propriétés thermodynamiques : la densité, l'enthalpie et la capacité thermique.

5.2.1 Masse volumique

La masse volumique ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) est donnée par :

$$\rho(T_e, \theta) = \sum_i^N m_i n_i(T_e, \theta) \quad 5.1$$

où N est le nombre d'espèce i de masse m_i et de densité particulaire n_i .

5.2.2 Enthalpie

L'enthalpie est une fonction d'état thermodynamique quantifiant l'énergie d'un système à température et pression constante. On l'utilise notamment pour étudier la chaleur absorbée ou dégagée lors des réactions chimiques. On la définit à partir de l'énergie interne U , de la pression et du volume :

$$H = U + PV = \bar{E} + PV \quad 5.2$$

L'enthalpie étant une grandeur *extensive*, on peut la séparer en deux contributions, une pour les électrons et une pour les lourds tel que :

$$H = H_e + H_h \quad 5.3$$

L'enthalpie massique des électrons libres H_e (J. kg⁻¹) se réduit à leur énergie cinétique, soit :

$$H_e(T_e, \theta) = \frac{5}{2} k_B T_e \frac{n_e}{\rho} \quad 5.4$$

L'enthalpie massique des lourds H_h (J. kg⁻¹) est plus complexe et comprend trois contributions :

- La translation, qui représente l'énergie cinétique des lourds, calculée à T_h .

$$H_h^{tr}(T_e, \theta) = \frac{5}{2} k_B T_h \sum_{\forall i \neq e} \left(\frac{n_i(T_e, \theta)}{\rho(T_e, \theta)} \right) \quad 5.5$$

- L'énergie de réaction, qui dépend des enthalpies de formation associées à l'énergie du niveau fondamental de chaque espèce.

$$H_h^{reac}(T_e, \theta) = \sum_{\forall i \neq e} \left(\frac{n_i(T_e, \theta)}{\rho(T_e, \theta)} E_0^i \right) \quad 5.6$$

où E_0^i est l'énergie fondamentale de l'espèce i .

- L'énergie interne, qui provient du stockage d'énergie interne des atomes et des molécules. Cette contribution est la plus faible des trois.

Rigoureusement, on doit la séparer en trois parties : électronique, vibration et rotation où chaque mode interne doit être dérivé selon la température correspondante :

$$\begin{aligned} H_h^{int} = & -k_B \sum_{\forall i \in el} (T_{ex}^i)^2 \frac{n_i(T_e, \theta)}{\rho(T_e, \theta)} \frac{\partial \ln(Q_{ex}^i)}{\partial T_{ex}^i} \\ & - k_B \sum_{\forall i \in vib} (T_v^i)^2 \frac{n_i(T_e, \theta)}{\rho(T_e, \theta)} \frac{\partial \ln(Q_v^i)}{\partial T_v^i} - k_B \sum_{\forall i \in rot} (T_r^i)^2 \frac{n_i(T_e, \theta)}{\rho(T_e, \theta)} \frac{\partial \ln(Q_r^i)}{\partial T_r^i} \end{aligned} \quad 5.7$$

Cependant, en pratique, on peut se contenter de considérer une contribution interne totale, dérivée selon la température des lourds.

$$H_h^{int} = -k_B T_h^2 \sum_{\forall i \in el} \frac{n_i(T_e, \theta)}{\rho(T_e, \theta)} \frac{\partial \ln(Q_{int}^i)}{\partial T_h} \quad 5.8$$

Nous avons comparé les résultats en utilisant ces deux expressions et on constate une différence inférieure à quelques pourcents, maximale à haute température. Finalement, nous avons utilisé l'expression 5.8 pour calculer l'enthalpie interne.

La figure 5.1 montre les trois contributions à l'enthalpie en fonction de la température. La partie interne est généralement négligeable par rapport à la translation et la réaction, sauf vers 2 000 K où toutes les contributions sont équivalentes.

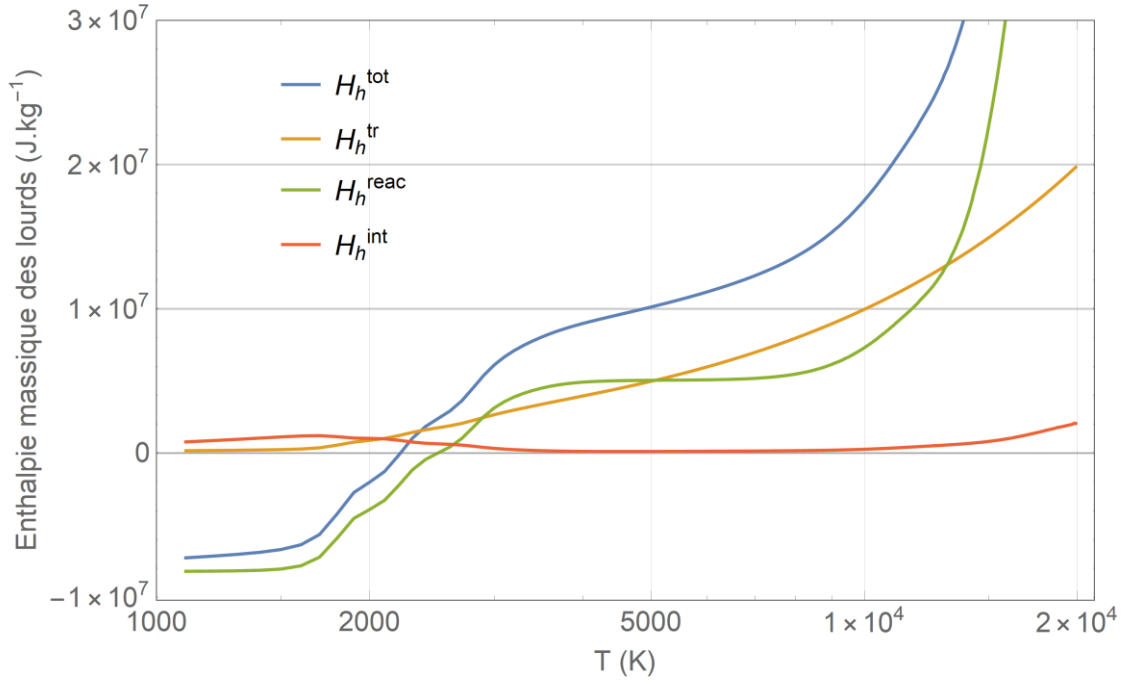


Figure 5.1 - Contributions à l'enthalpie des lourds pour un gaz à l'ETL de SF₆ à 1 bar.

5.2.3 Capacité thermique

La capacité thermique permet de quantifier l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin. On définit la capacité thermique massique (J. kg⁻¹. K⁻¹) à pression constante par :

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T} \quad 5.9$$

Comme pour l'enthalpie, on sépare la contribution des électrons de celle des lourds :

$$C_{pe} = \frac{\partial H_e(T_e, \theta)}{\partial T_e} \quad 5.10$$

$$C_{ph} = \frac{\partial H_h(T_e, \theta)}{\partial T_h} \quad 5.11$$

5.2.4 Entropie massique

L'entropie massique est déterminée d'après la dérivée de l'enthalpie libre de Gibbs qui est définie par :

$$G_e(T_e, \theta) = \frac{3}{2} k_B T_e \sum_{\forall i \neq e} \left(\frac{n_i(T_e, \theta)}{\rho(T_e, \theta)} \right) \quad 5.12$$

$$G_h(T_e, \theta) = \frac{3}{2} k_B T_h \sum_{\forall i \neq e} \left(\frac{n_i(T_e, \theta)}{\rho(T_e, \theta)} \right) - k_B T_h^2 \sum_{\forall i \in el} \frac{n_i(T_e, \theta)}{\rho(T_e, \theta)} \frac{\partial \ln(Q_{int}^i)}{\partial T_h} + \sum_{\forall i \neq e} \left(\frac{n_i(T_e, \theta)}{\rho(T_e, \theta)} E_{ref}^i \right) \quad 5.13$$

L'entropie massique des électrons S_e ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est donnée par :

$$S_e = - \frac{\partial G_e(T_e, \theta)}{\partial T_e} \quad 5.14$$

et l'entropie massique des lourds S_h ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est donnée par :

$$S_h = - \frac{\partial G_h(T_e, \theta)}{\partial T_h} \quad 5.15$$

La figure 5.2 montre l'entropie des électrons, des lourds et totale en fonction de la température. On remarque que l'entropie de chacun des sous-systèmes formés par les électrons et les lourds n'évolue pas de façon croissante avec la température. De plus, les entropies des électrons et des lourds évoluent inversement les unes par rapport aux autres.

L'entropie d'un système en contact avec un thermostat doit être strictement croissante avec la température. Cette propriété est vraie si l'on considère le système dans son ensemble, c'est à dire électrons + lourds. Toutefois, les deux sous-systèmes sont en interaction, notamment via les réactions chimiques. Lorsque la température augmente, des électrons libres sont créés par ionisation. Les nouvelles espèces ionisées sont moins complexes car elles disposent de moins d'électrons liés. Autrement dit, on transfère le manque d'information sur ces espèces lourdes vers les électrons libres nouvellement créés, ce qui explique la diminution générale de l'entropie des lourds et l'augmentation générale de l'entropie des électrons lorsque la température augmente.

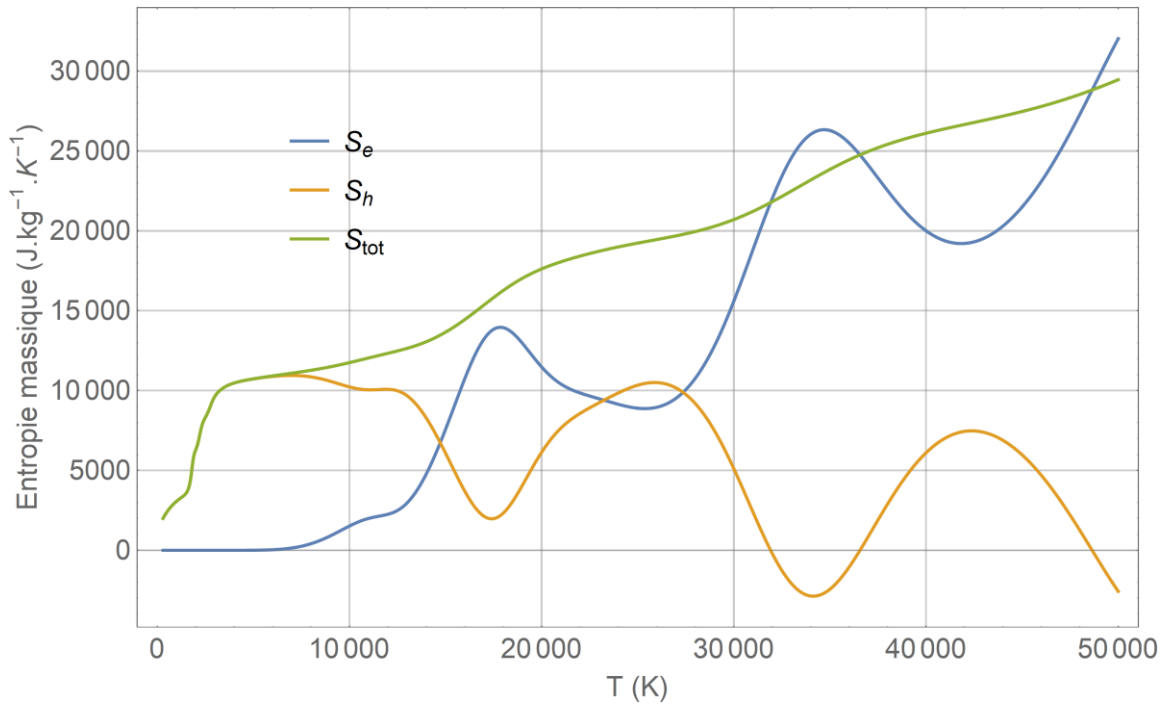


Figure 5.2 - Entropie massique des électrons, des lourds et totale à l'ETL du SF_6 à 1 bar en fonction de la température.

5.3 Résultats pour un plasma de $\text{SF}_6\text{-C}_2\text{F}_4$

Nous avons calculé les propriétés thermodynamiques pour un gaz de $\text{SF}_6\text{-C}_2\text{F}_4$. Les densités ont été déterminées en utilisant la loi d'action de masse ou la cinétique chimique.

5.3.1 Avec la loi d'action de masse

Les figures 5.3 à 5.9 montrent l'influence du cas et de θ sur les propriétés thermodynamiques en fonction de la température électronique.

Nous avons discuté dans le chapitre 4 de l'influence de ces paramètres sur les densités des espèces chimiques. Comme la masse volumique et l'enthalpie sont proportionnelles aux densités, on retrouve le même comportement pour ces propriétés que pour les densités, c'est-à-dire un décalage et une augmentation lorsque θ augmente.

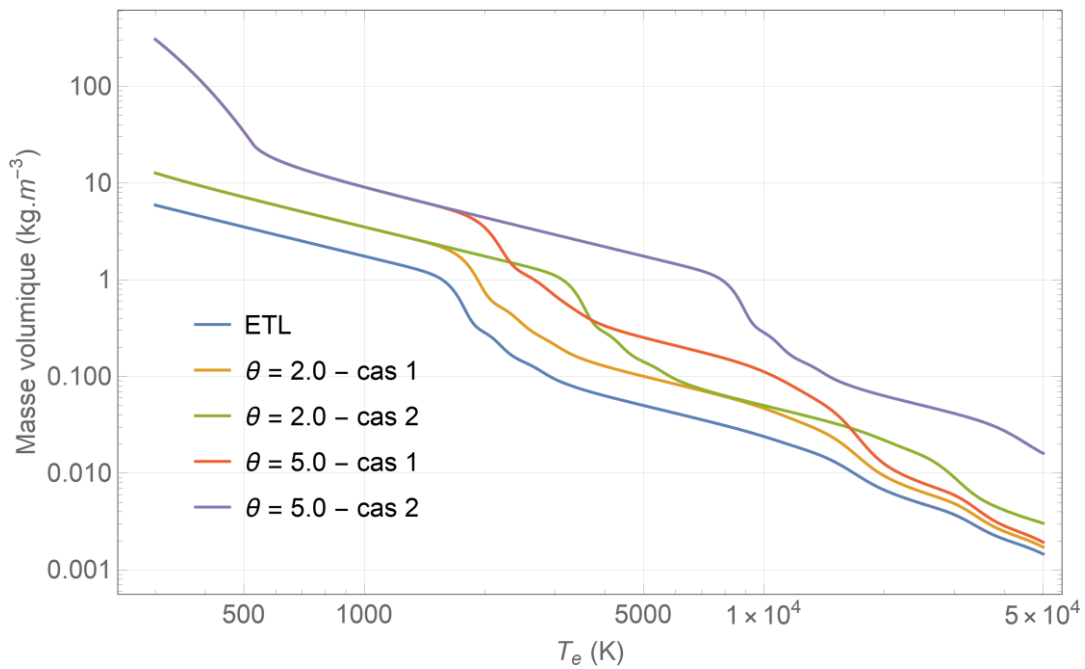


Figure 5.3 - Influence de θ sur la densité de masse ρ du SF_6 pur à 1 bar en fonction de la température électronique.

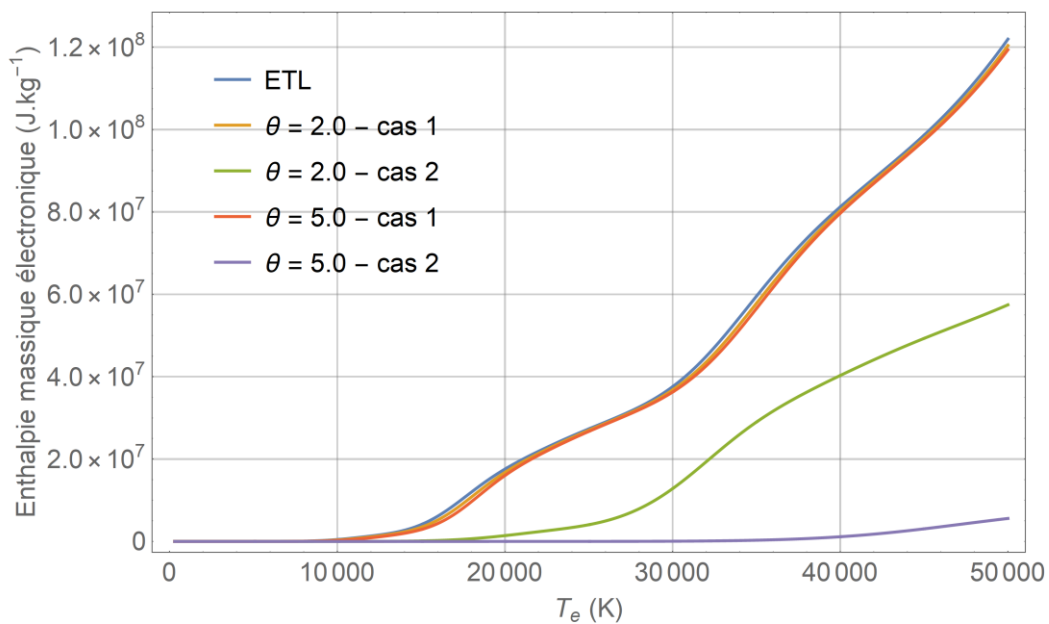


Figure 5.4 - Influence de θ sur l'enthalpie massique électronique H_e du SF_6 pur à 1 bar en fonction de la température électronique.

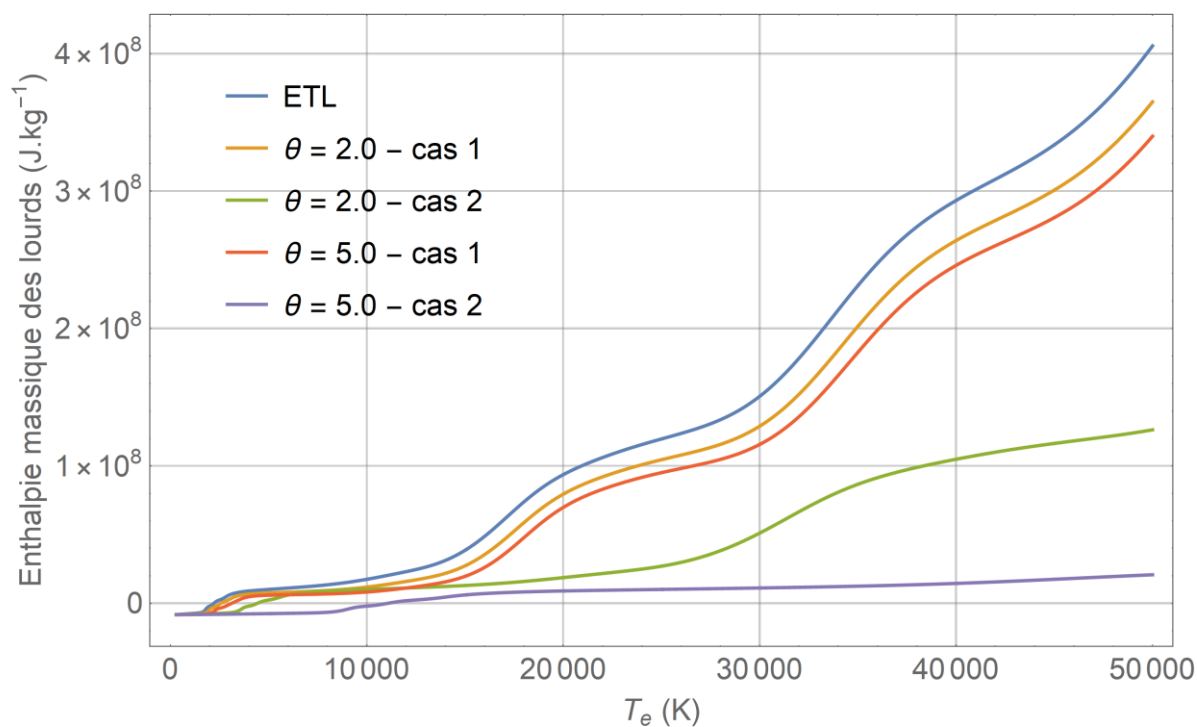


Figure 5.5 - Influence de θ sur l'enthalpie massique des lourds H_h du SF_6 pur à 1 bar en fonction de la température électronique.

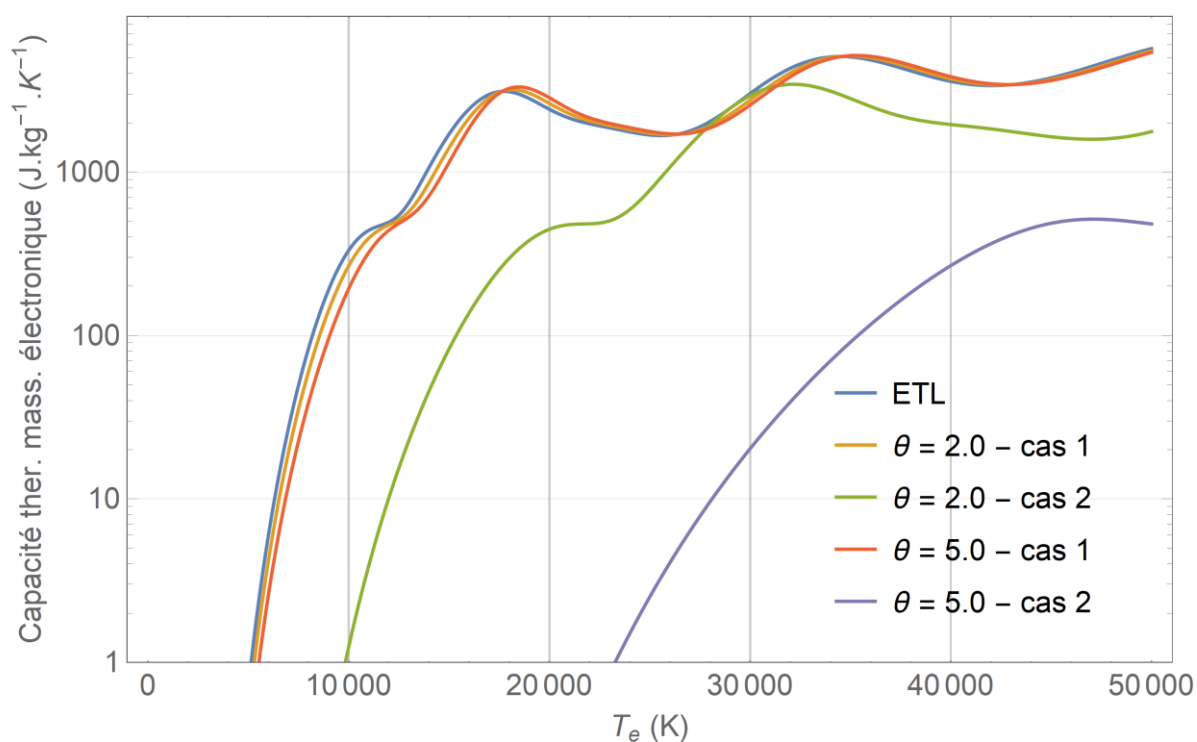


Figure 5.6 - Influence de θ sur la capacité thermique massique électronique Cp_e du SF_6 pur à 1 bar en fonction de la température électronique.

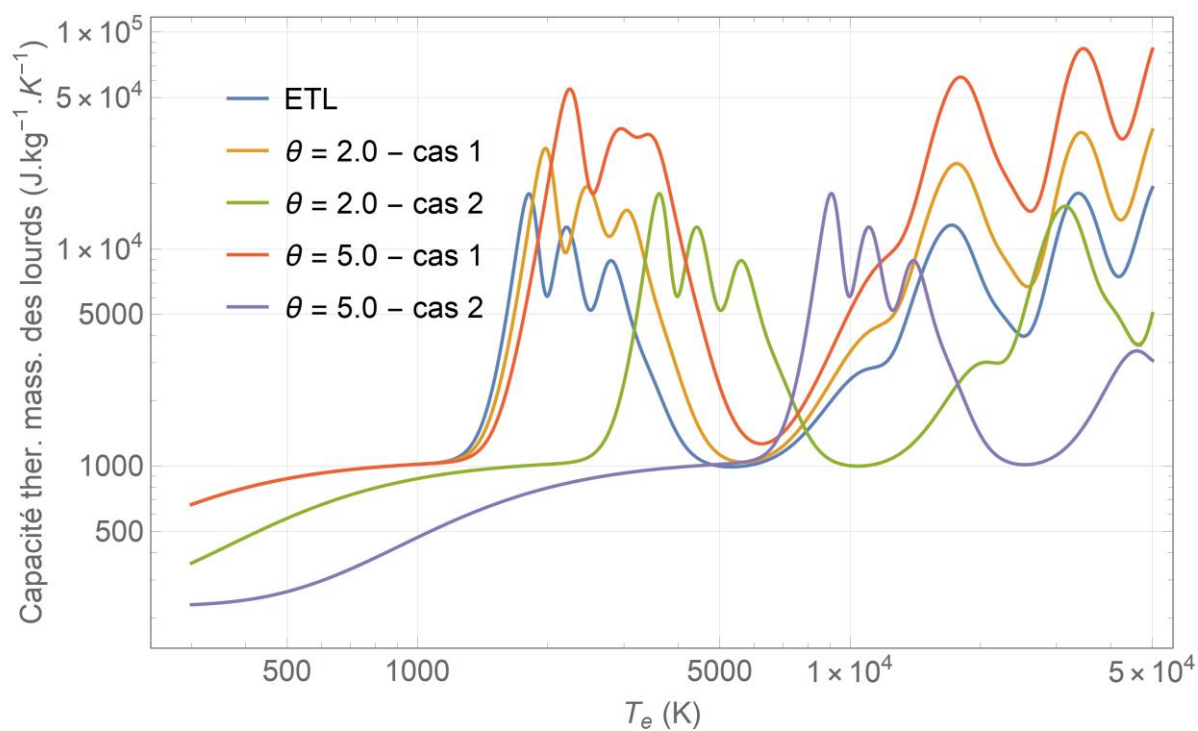


Figure 5.7 - Influence de θ sur la capacité thermique massique des lourds Cp_h du SF_6 pur à 1 bar en fonction de la température électronique.

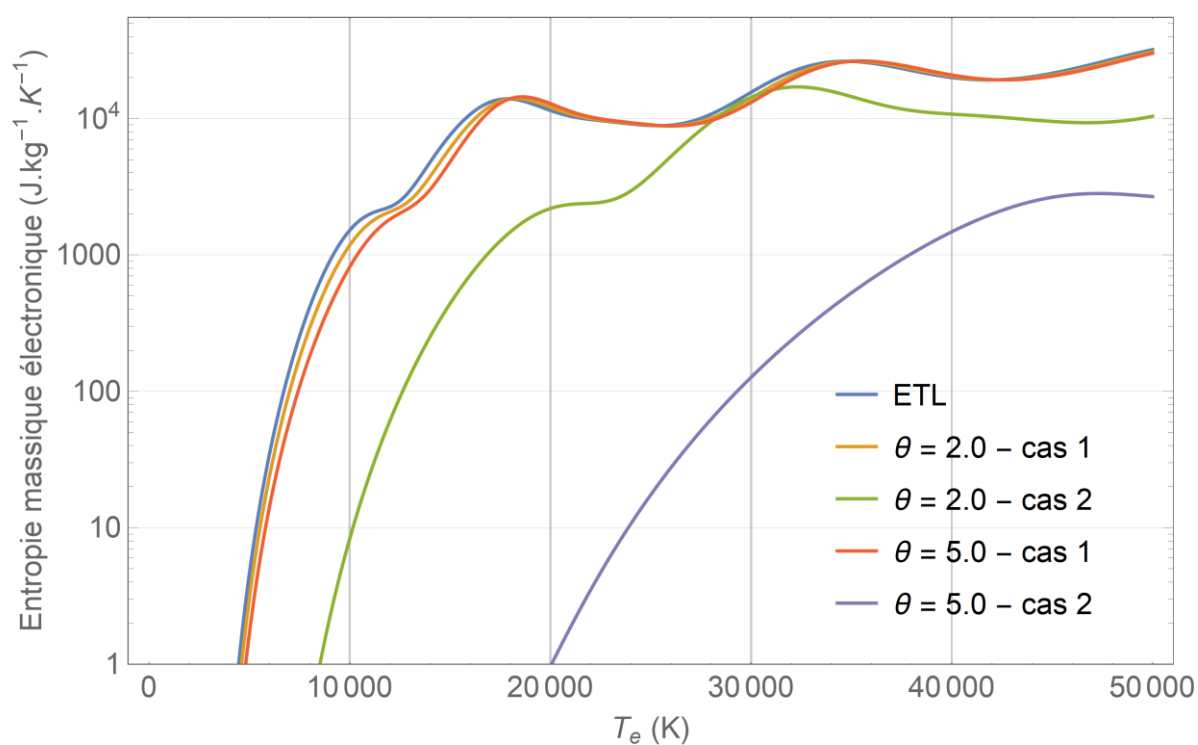


Figure 5.8 - Influence de θ sur l'entropie massique électronique S_e du SF_6 pur à 1 bar en fonction de la température électronique.

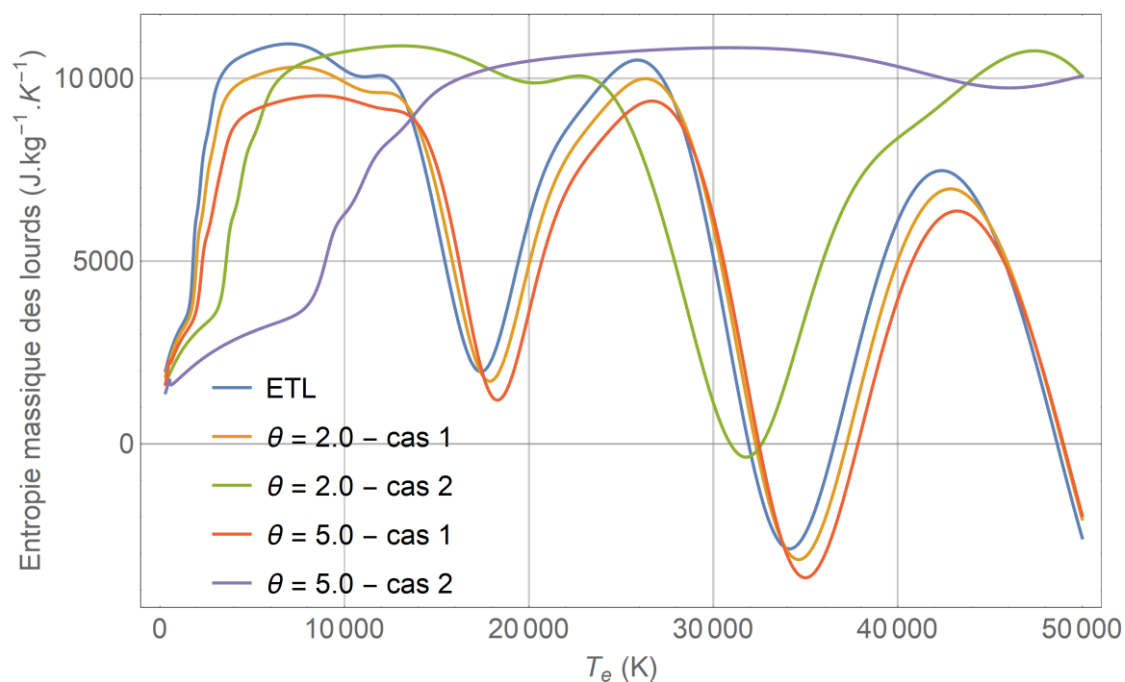


Figure 5.9 - Influence de θ sur l'entropie massique des lourds S_h du SF_6 pur à 1 bar en fonction de la température électronique.

La figure 5.10 montre l'influence du mélange sur la masse volumique. Le fluor, le carbone et le soufre réagissent fortement entre eux et peuvent créer une grande variété de molécules. Lorsqu'on change légèrement les proportions entre les éléments, on observe une chimie parfois complètement différente et un comportement non linéaire. C'est la raison pour laquelle les lois de mélanges sont inapplicables dans notre cas.

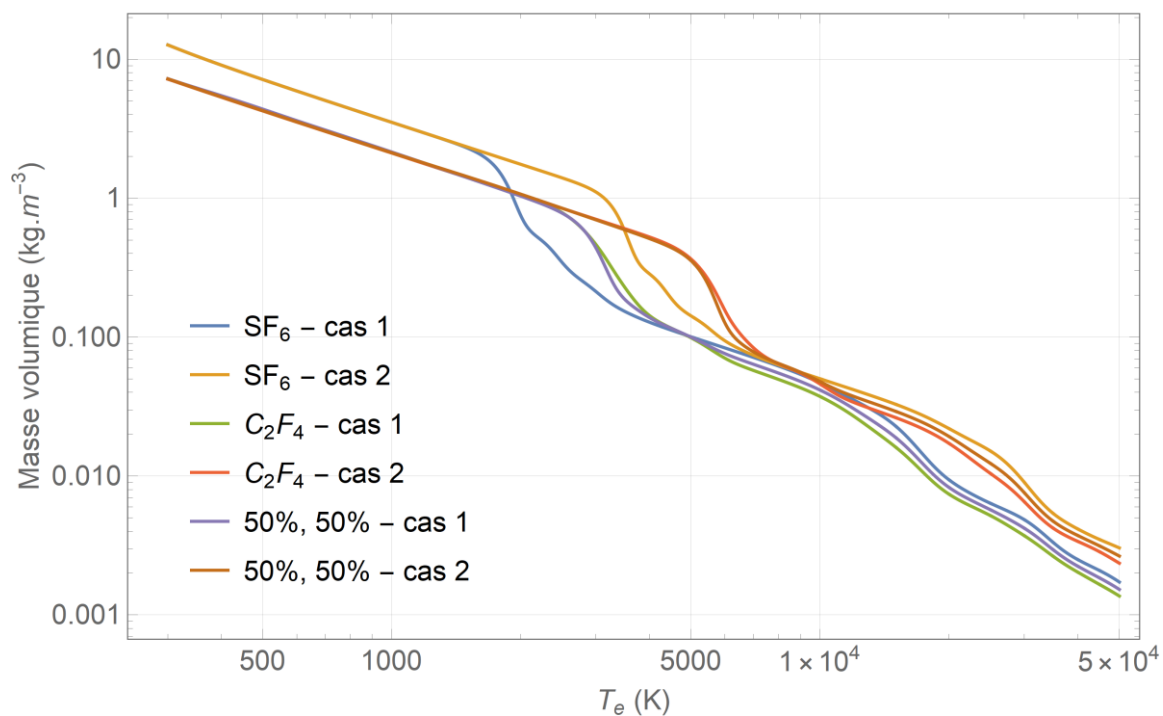


Figure 5.10 - Influence du mélange sur la masse volumique en fonction de la température électronique à $\theta = 2.0$ et 1 bar.

5.4 Comparaison entre la LAM et la CC

Le modèle de la cinétique chimique est plus réaliste que celui de la loi d'action de masse. Il est intéressant de comparer les propriétés thermodynamiques obtenues à partir de la loi d'action de masse et celles calculées à partir de la cinétique chimique pour déterminer les conditions de validité de la loi d'action de masse à 2T. Néanmoins, nous avons considéré moins d'espèces chimiques dans le modèle de la cinétique chimique car les données sur les taux de réaction disponibles dans la littérature sont limitées.

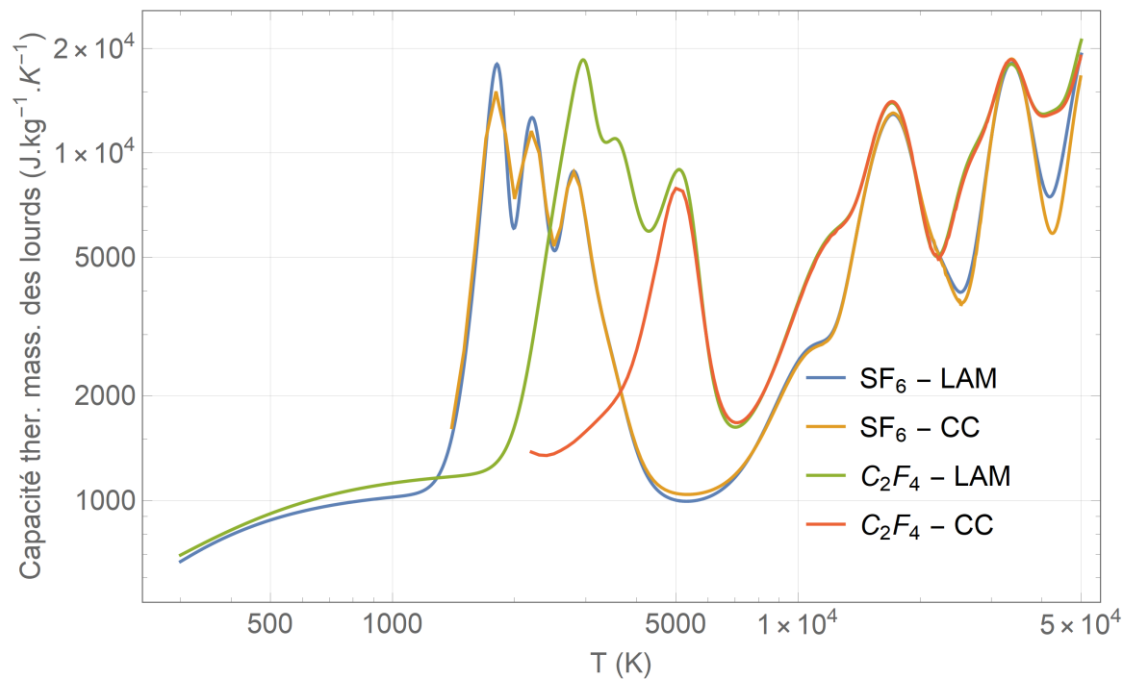


Figure 5.11 - Comparaison entre les modèles LAM et CC pour des plasmas de SF_6 et C_2F_4 à 1 bar à l'ETL.

La figure 5.11 montre une comparaison entre la capacité thermique calculée à partir de la LAM et de la CC à l'ETL. À l'équilibre thermodynamique, ces modèles sont équivalents et donnent normalement les mêmes résultats si l'on tient compte dans les deux modèles des espèces majoritaires. C'est le cas pour le SF_6 où l'on observe une faible variation entre la LAM et la CC. En revanche, on remarque de grands écarts pour le C_2F_4 en dessous de 5 000 K, car nous n'avons pas pu tenir compte dans la CC d'espèce importante comme le graphite ou le C_3F par exemple. Par conséquent, nous comparons la composition issue de la LAM et de la CC uniquement pour un gaz de SF_6 pur.

Méthodes	Cas 1	Cas 2
LAM	On suppose que la chimie est pilotée par les électrons → Eq. 4.10. $T_{ex} = T_e, T_v = T_e$ et $T_r = T_h$	On suppose que la chimie est pilotée par les lourds → Eq. 4.11. $T_{ex} = T_h, T_v = T_h$ et $T_r = T_h$
CC	Pas d'hypothèses restrictives sur les réactions. $T_{ex} = T_e, T_v = T_e$ et $T_r = T_h$	Pas d'hypothèses restrictives sur les réactions. $T_{ex} = T_h, T_v = T_h$ et $T_r = T_h$

Tableau 7 - Récapitulatif des hypothèses importantes dans le calcul de la composition chimique.

Les figures 5.12 à 5.14 montrent la comparaison entre les propriétés thermodynamiques calculées à partir des modèles LAM et CC pour un gaz de SF_6 . Le tableau 7 résume les principales différences entre ces deux méthodes.

On remarque une faible différence entre les deux cas lorsque la CC est utilisée. Autrement dit, les hypothèses sur les températures internes ont peu d'influence sur les résultats, exceptés pour les températures intermédiaires où l'on remarque une légère différence. En revanche, on observe une différence bien plus importante entre les deux cas lorsque la LAM est utilisée car le terme exponentiel dans les deux expressions de la LAM (Eqs. 4.10 et 4.11) joue un rôle prépondérant.

On remarque également que la CC converge à basse température vers les résultats de la LAM obtenus dans le *cas 2*. Inversement, la méthode CC converge à haute température vers les résultats de la LAM obtenus dans le *cas 1*. En revanche, la loi d'action de masse est incapable de décrire correctement les propriétés des électrons à basse température (figure 5.13). Toutefois, les électrons sont en nombre très faible à basse température donc cette incertitude aura un impact très faible sur les modèles MHD.

Enfin, on observe un pic atypique sur les capacités thermiques lors de la transition entre le *cas 1* et le *cas 2*. Les densités varient brutalement en changeant de régime de domination entre les électrons et les lourds et cette variation est amplifiée par la dérivée dans le calcul du C_p .

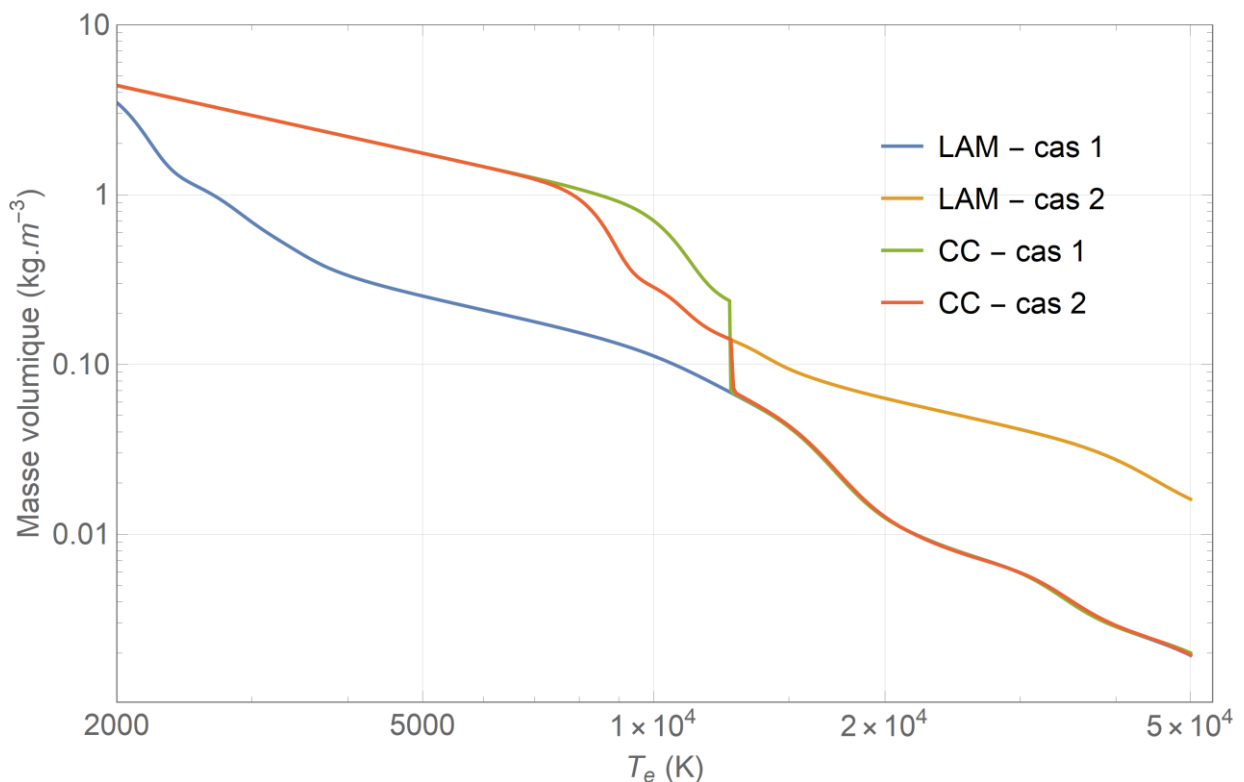


Figure 5.12 - Comparaison entre la LAM et la CC sur la masse volumique du SF_6 à $\theta = 5.0$ et 1 bar.

Figure 5.13 - Comparaison entre la LAM et la CC sur la capacité thermique massique des électrons du SF_6 à $\theta = 5.0$ et 1 bar.

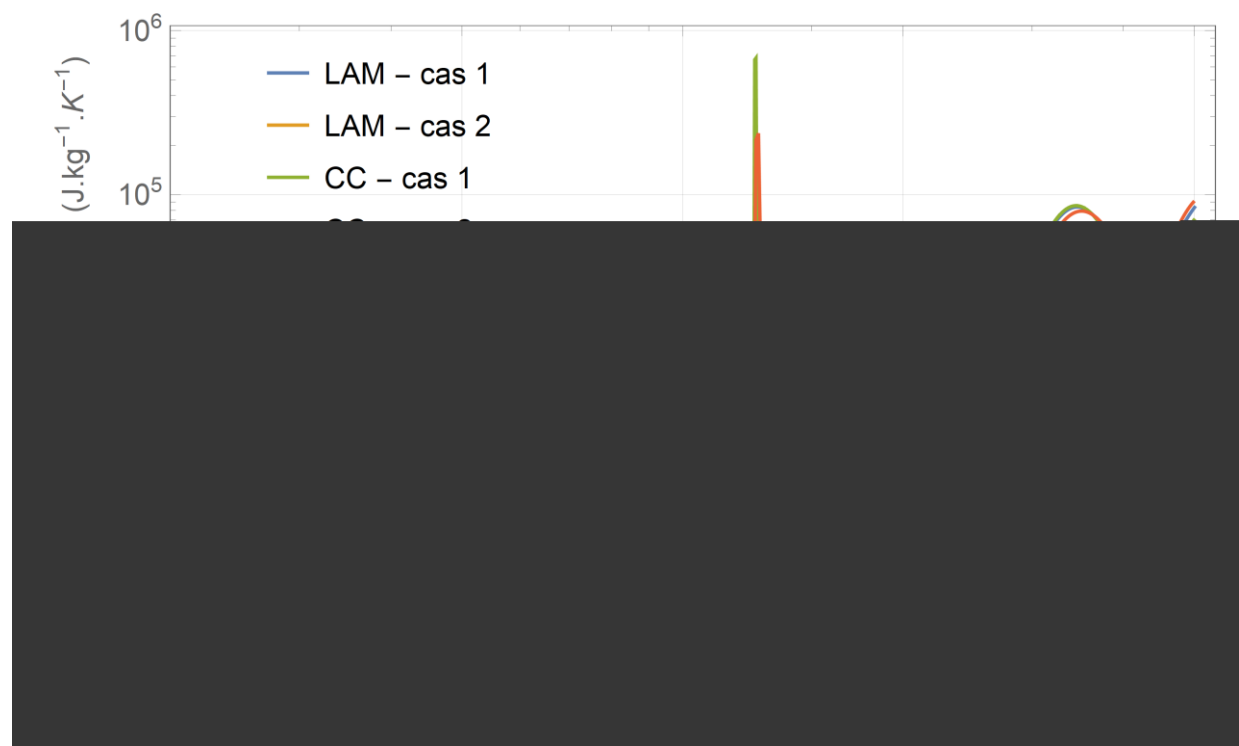


Figure 5.14 - Comparaison entre la LAM et la CC sur la capacité thermique massique des lourds du SF_6 à $\theta = 5.0$ et 1 bar.

Dans ce chapitre, nous avons présenté le calcul des propriétés thermodynamiques, à savoir la contribution des électrons à l'enthalpie, la capacité calorifique et la contribution des électrons de celle des lourds.

Nous avons ensuite mesuré les propriétés thermodynamiques de ce qui nous a permis de tirer les conclusions suivantes

- 64

Chapitre 6 Coefficients $[u] \cdot \cdot] \} v [\check{s} \cdot \} \in \% \check{s}] \} v$

6.1 Introduction

> $\in \zeta \} v v u v \check{s} u] \cdot \% \in o [\in o o] u \% \in \check{s} v i \check{s} \mu v \check{s} v o \in \check{s} \in v \cdot \% \} \in \check{s} o [\in \} \cdot] \} v \cdot \mu \cdot \cdot X \% \in \} \cdot \cdot \mu \cdot \cdot \check{s} o \cdot \cdot u \check{s} Z \} - \cdot u \} \in v$
 soufflage. Le rayonnement hors équilibre thermique a notamment été étudié dans le domaine de la rentrée atmosphérique par Lamet et al. [59-60] et Soucasse et al. [61].

Le rayonnement émis par un plasma thermique peut être décomposé en deux parties : le continuum qui provient des transitions libres-libres et liés-libres et les raies atomiques et bandes moléculaires formées par les transitions entre états liés. Les transitions liés-libres (recombinaison radiative et attachement radiatif) et libres-libres (bremsstrahlung) font intervenir un électron libre possédant une énergie cinétique distribuée de façon quasi-continue. Les photons émis ou absorbés par ces processus ($\} \in u v \check{s} < \mu o [\} v \% \%$). À contrario, les processus liés-forment un ensemble de raies spectrales pouvant être élargies par diverses interactions avec le plasma.

Nous proposons dans ce chapitre un récapitulatif rapide de chacun de ces processus, puis nous $\check{s} \mu] \} v \cdot o [] u \%$ libre thermique $\cdot \mu \in o \cdot \} ([] v \check{s} \cdot [u] \cdot \cdot] \} v \check{s} [\cdot \} \in \% \check{s}$

6.2 Indice de réfraction

> $\} \in \cdot < \mu [o o \cdot \cdot \% \in \} \%$ Pour des électrons magnétiques interagissant avec $u] o] \mu U < \mu v \check{s} [(] \% \in o [] v] \in (\in \check{s}] \}$ plasma isotrope sans champ $v \cdot] \in u P v \check{s} < \mu \in \check{s} \in] \mu \in U o [] v$ pour les ondes (électromagnétiques transversales) donné par [62]:

$$J = L F s F \frac{\check{a}^6}{\check{a}_a^6} G^{5/6} \quad x \check{a} s$$

Où $\check{a}_a$ est la fréquence plasma donnée par

$$\check{a}_a = L F \frac{A^6}{v \check{e} \check{e} \check{e} l} \frac{J_0}{\check{e} l} G^{5/6} \quad x \check{a}$$

Si la vitesse thermique des électrons est très faible devant $\check{a}$ $\check{a}] \check{s} \cdot \cdot \% Z \cdot o [\} v U o \cdot \} \cdot] o \} v P] \check{s} \mu] v o \cdot \mu \% o \cdot u \cdot \} v \check{s} v P o] P o \cdot \check{s} o [] v] \in (\in \check{s}] \} v F$ sal:

$$J N J = L F s F \frac{\check{a}^6}{\check{a}_a^6} G^{5/6} \quad x \check{a} u$$

En pratique $\check{a}^6 \cdot \check{a}_a^6 o [] v] \in (\in \check{s} \% \in \} \cdot \check{Z}$ on peut négliger les phénomènes de réfraction

> $\cdot \} ([] v \check{s} \cdot [u] \cdot \cdot] \} v$ est la fonction de plasma qui doit être $\} \in \in] P \cdot \% \in o [] v]$ réfraction comme suit

Dans la suite de ce chapitre, nous donnerons les expressions des coefficients α_{ij} dans le vide.

Nous avons vu précédemment que les électrons libres et les lourds sont décrits par une fonction de distribution en vitesse maxwellienne à des températures différentes, que les collisions élastiques sont prépondérantes dans le plasma par rapport aux collisions inélastiques. La question se pose

nous allons le voir dans la suite de ce chapitre, certains processus, notamment ceux formant le continuum, sont pilotés par la température électronique. Cependant les transitions atomiques sont pilotées par la température des ions. Ainsi, pour les raies de résonance du plasma, la loi de Kirchhoff qui leur est associée dépend donc soit de T_e soit de T_i .

6.4 Recombinaison radiative

où γ est un atome/ion de charge positive, E est l'énergie du photon émis donnée par

[illegible]

$$J_5 L < \frac{1}{2} > \frac{E_{\text{ion}}}{E_{\text{ion}} - E_{\text{ion}}^{\text{ref}}} \quad J_6 L < \frac{1}{2} > \frac{E_{\text{ion}}}{E_{\text{ion}} - E_{\text{ion}}^{\text{ref}}} \quad x_{\text{as}} u$$

où J est le nombre quantique principal du μ o $\text{CE} \} v \} < \mu' \text{ o } C_1 \text{ V}$ la dégénérescence du niveau fondamental C_1 la dégénérescence du niveau $\text{CE} \} v \} < \mu' \text{ o } C_1 \text{ V}$.

$> \} ((\} v \} [\cdot \} \text{CE} \% \} \} v \text{ u} \} \text{V}$ est obtenus à partir de la loi de Kirchhoff

$$\hat{a} : \hat{a} \hat{a} \hat{a}; L \frac{\hat{Y} : \hat{a} \hat{a} \hat{a};}{\$: \hat{a} \hat{a} \hat{a};} \quad x_{\text{as}} v$$

6.5 Attachement radiatif

$> [\} \} Z u v \} \cdot \text{CE} \% \} \} (\mu) \text{ en atome neutre}$ capture un électron libre qui libère une partie de son énergie sous forme de rayonnement

$$E \neq \hat{Z} \cdot E \hat{U} \quad x_{\text{as}} w$$

$\% \text{CE} \} \cdot \mu \cdot \% \mu \} \hat{A} v \} \text{CE} \} \cdot \} u \% \} \text{CE} \} v \} \% \} \mu \text{CE} \cdot P \hat{I} \} u \% \text{CE} v v \}$ notamment le cas pour le $\hat{A}$ car le fluor et le soufre font parties des espèces chimiques les plus électronégatives. $> \} v \cdot \text{CE} \hat{A} \} \} v \text{ o} [v \text{CE} P] \} u \% \text{o} < \mu \mu v \text{o} \} v \text{Photon} \text{CE} \} \} v \text{ u}$ correspondant à $\% \hat{A}$ un électron de vitesse nulle

$$\hat{a} \hat{a} \hat{a} L D? ' \hat{a} \hat{a} \quad x_{\text{as}} x$$

où $' \hat{a} \hat{a} \cdot \hat{A} \text{o} [((\} v \} \hat{A} \text{o} \} \text{CE} \} v \} \text{voir tableau (8) } \% \} ((\} \} v \} [\text{marjoch}] \text{v}$ matique $(\hat{A} \cdot \hat{A} \cdot \hat{A}) \text{o} [\} \} Z$ est donné par

$$\hat{Y} \cdot \hat{A} \hat{A} \hat{A}; L \frac{t D^6}{\hat{a}} \neq \frac{\hat{U}}{P_3 \hat{I}_D} J_{0.7} \hat{e}_x \hat{a}; \quad \hat{E} \hat{A} \text{O} D? ' \hat{a} \hat{a} \quad x_{\text{as}} y$$

où $\hat{e}_x$ est la section efficace de photodétachement. Nous avons utilisé les sections efficaces fournies par Robinson et Geltman [69], représentées sur la figure 6.1.

	$' \hat{a} \hat{a} (\hat{A})$	Sources
C	1,262	Breteau et al. [70]
F	3,401	Blondelet al. [71]
S	1,461	Chaibiet al. [72]

Tableau 8 - Affinités électroniques du carbone, du fluor et du soufre

Figure 6.1 - Sections efficaces de photodétachement pour $\text{CE} \} v \text{ u o } \cdot \} \mu (\text{CE} \} \text{o} (\text{o} \mu) \text{CE} [\% \text{ et Geltman}$

$$\hat{a} : \hat{a} \in \mathcal{A}; L \frac{\hat{Y} : \hat{a} \in \mathcal{A};}{\$: \hat{a} \in \mathcal{A};} \quad x \in \mathcal{Z}$$
$$x>E\ddagger^?:R_{\mathfrak{U}}\check{Z}\quad x>E\ddagger^?kR_{\mathfrak{U}}oE@-\ddagger^{\check{Z}}\mathfrak{A}L\frac{tD?s}{1_{\emptyset}:R_{\mathfrak{U}}^6F_{\mathfrak{U}}^6}\quad x\mathfrak{A}\{$$
$$Y^{\circ} \ddot{U} \ddot{a} \ddot{a} \ddot{a}; L \frac{z}{u?^7} F \frac{t \text{ è } \frac{5}{6}}{u_G l \frac{7}{0}} G F \frac{A^6}{v \text{ è } Y_4} G \text{ < } \frac{6}{\text{?}} J_0 J_1 \text{ > } 6_0^{?5} 6 \ddagger \frac{00}{P_3 T_D}) : \ddot{a} \ddot{a} \ddot{a}; \quad x \ddot{a} r$$

$$) : \tilde{a} \tilde{a}_0; L \pm \frac{1}{4} G_{ij} U \tilde{a} \tilde{a}_0; \mp^2 i \dagger U \quad x \tilde{a} s$$

$$\hat{a} : \hat{a}_{\hat{a}}; L \frac{\hat{Y} : \hat{a}_{\hat{a}}}{\$: \hat{a}_{\hat{a}}}; \quad x \hat{a} t$$

$$E \neq R_0; \quad \check{Z} \quad E \neq k R_0 E @ \quad - \neq \check{Z} - \check{a} L \frac{t D^?}{1 \emptyset : R_0^6 F R_0^6}; \quad x \check{a} u$$

Ce processus est décrit par Ransore et al. [75] en supposant une interaction de contact sans intervenir
 o $\in \check{C}\}$ v dépendant o $\check{A}\}$ $\bullet \bullet$ incidents que la section efficace [crit
 $\hat{e} : R_0; L \hat{e} 4^6 : R_0;$

> } ((]] v š [u] $\bullet \bullet$)} v u} v} $\check{Z} \in \check{a} u^5 \check{s}$] $\check{Z}^5$ Le processus est donné par

$$\check{Y} \emptyset \hat{O} : \check{a} \check{a} \check{O} \check{a} \check{a}; L \frac{u t}{u^?} F \frac{A^6}{v \hat{e} \check{Y}_4} G \frac{G}{t \hat{e} l} p \frac{7}{\emptyset} \check{a}^6 J_0 J_0 \check{O}^7 \check{O}^6 \neq \frac{\check{U} \check{O}}{P_3 \check{I}_D}) : \check{a} \check{a} \check{O}; \quad x \check{a} v$$

Le facteur de Gaunt) : $\check{a} \check{a} \check{O}; \bullet \check{s}$ o μ o % intégration de Gauss aguerrevia o [$\check{A} \%$ $\in \bullet \bullet$]} v

$$) : \check{a} \check{a} \check{O}; L \pm \hat{e} \hat{O} T_4 E U; : T_4 E U;^6 \neq^1 \dagger U \quad x \check{a} w$$

avec $T_4 L \frac{\check{U} \check{O}}{P_3 \check{I}_D}$ et $U L \frac{\hat{a} \hat{D} \hat{e} \hat{O}}{6 P_3 \check{I}_D} F T_4 L \frac{\hat{a} \hat{D} \hat{e} \check{N}}{6 P_3 \check{I}_D}$.

Nous avons utilisé les sections efficaces fournies par Robinson et Gelman [69] pour le carbone, le
 soufre et le fluor, représentées sur la figure 6.2.

> } ((]] v š [$\bullet \bullet$] $\in \%$ $\check{s}$]} v u} v} $\check{Z} \in \check{a} u^5 \check{s}$] $\check{Z}^5$ est obtenu à partir de la loi de Kirchhoff

$$\hat{a} : \check{a} \check{a} \check{O} \check{a} \check{a}; L \frac{\check{Y} : \check{a} \check{a} \check{O} \check{a} \check{a};}{\check{s} : \check{a} \check{a} \check{O};} \quad x \check{a} x$$

Figure 6.2 - Sections efficaces élastiques pour le rayonnement de freinage électron-atome.

6.8 Continuum moléculaire

Le continuum moléculaire est plus complexe à décrire que le continuum atomique car il faut tenir compte de la structure vibrationnelle et rotationnelle des molécules. Néanmoins, comme les molécules se forment majoritairement à basse température, le continuum moléculaire dans le domaine fondamental ce qui simplifie considérablement le problème. Le continuum moléculaire provient principalement de trois processus radiatifs :

- Le bremsstrahlung inverse est représenté par $E \rightarrow E' + h\nu$, où E est une espèce moléculaire.

$$Y_{\text{brems}}^{\text{mol}}; L_{\text{brems}}^{\text{mol}}; J_{\text{brems}}^{\text{mol}}; F_{\text{brems}}^{\text{mol}} = \frac{1}{h\nu} \sum_{\text{mol}} G_{\text{brems}}^{\text{mol}}; \quad x_{\text{brems}}^{\text{mol}}$$

où $G_{\text{brems}}^{\text{mol}}$ est la fonction de Planck et $J_{\text{brems}}^{\text{mol}}$ sont respectivement les densités électroniques et de la molécule, $\hat{\sigma}_{\text{brems}}^{\text{mol}}$ est la section efficace du processus

- La photoionisation simple est représentée par $g + h\nu \rightarrow h + e^-$, pour ce processus est donné par

$$Y_{\text{photo}}^{\text{mol}}; L_{\text{photo}}^{\text{mol}}; F_{\text{photo}}^{\text{mol}} = \frac{1}{h\nu} \sum_{\text{mol}} G_{\text{photo}}^{\text{mol}}; \quad x_{\text{photo}}^{\text{mol}}$$

où la somme se fait sur tous les états de la molécule. Il est souvent impossible de tenir compte de tous les niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels, on se contente alors de tenir compte uniquement du niveau fondamental

$$Y_{\text{photo}}^{\text{mol}}; L_{\text{photo}}^{\text{mol}}; J_{\text{photo}}^{\text{mol}}; F_{\text{photo}}^{\text{mol}} = \frac{1}{h\nu} G_{\text{photo}}^{\text{mol}}; \quad x_{\text{photo}}^{\text{mol}}$$

- La photoionisation dissociative est semblable à la photoionisation simple. On la calcule de la même manière en prenant la section efficace correspondante

$$Y_{\text{photo}}^{\text{mol}}; L_{\text{photo}}^{\text{mol}}; J_{\text{photo}}^{\text{mol}}; F_{\text{photo}}^{\text{mol}} = \frac{1}{h\nu} G_{\text{photo}}^{\text{mol}}; \quad x_{\text{photo}}^{\text{mol}}$$

Il est beaucoup plus courant de trouver dans la littérature des sections efficaces totales combinant ces trois processus. Toutefois, ces sections efficaces sont souvent limitées à la température ambiante. Nous supposons alors que la section efficace totale ne dépend de la température. Le coefficient $\sum_{\text{mol}} G_{\text{photo}}^{\text{mol}}$ est alors donné par

$$\hat{\sigma}_{\text{photo}}^{\text{mol}}; L_{\text{photo}}^{\text{mol}}; J_{\text{photo}}^{\text{mol}}; F_{\text{photo}}^{\text{mol}}; \quad x_{\text{photo}}^{\text{mol}}$$

est donné par :

$$\hat{\sigma}_{\text{photo}}^{\text{mol}}; L_{\text{photo}}^{\text{mol}}; \hat{\sigma}_{\text{photo}}^{\text{mol}}; \quad x_{\text{photo}}^{\text{mol}}$$

Nous avons utilisé les sections efficaces moléculaires de photoabsorption données par Ja[76] dont certaines sont représentées sur la figure 6.3.

Figure 6.3 - Sections efficaces totales de photo absorption moléculaire

6.9 Raies atomiques

Les atomes peuvent changer de niveaux électroniques en absorbant ou émettant des photons, formant les raies atomiques.

Considérons deux niveaux E_1 et E_2 avec $E_2 > E_1$. Soient N_1 et N_2 les densités de population des atomes dans ces niveaux. Pour un atome passant de E_2 à E_1 , il absorbe ou émet un photon de fréquence ν .

Pour décrire ces transitions, Einstein a introduit trois coefficients: le coefficient A_{21} pour l'émission spontanée, B_{12} pour l'absorption et B_{21} pour l'émission stimulée.

Les densités de populations N_1 et N_2 sont liées par les équations de conservation:

- Émission spontanée: un électron passe spontanément du niveau E_2 au niveau E_1 en émettant un photon.

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 - B_{21}N_2 \rho(\nu) + B_{12}N_1 \rho(\nu)$$

¹¹ Les dimensions des coefficients A_{21} et B_{12} sont s^{-1} et $m^3 s^{-1} J^{-1}$ respectivement. On obtient les relations de passage $A_{21} = \frac{64\pi^2 e^2 \nu^3}{15 h c^3} B_{12}$ et $B_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{15 c^3} B_{12}$.

- Émission stimulée : si un photon d'énergie E_γ interagit avec l'électron sur le niveau u , cet électron fait une transition électronique en émettant un photon de même énergie E_γ , de même impulsion et de même direction.

$$\partial_t n_u(t) = -B_{ul}^\lambda n_u(t) \rho_\lambda(t, \lambda_{ul}) \quad \partial_t n_l(t) = B_{ul}^\lambda n_u(t) \rho_\lambda(t, \lambda_{ul}) \quad 6.34$$

- Absorption : un électron sur un niveau l absorbe un photon d'énergie E_γ et monte sur le niveau u :

$$\partial_t n_u(t) = B_{lu}^\lambda n_l(t) \rho_\lambda(t, \lambda_{ul}) \quad \partial_t n_l(t) = -B_{lu}^\lambda n_l(t) \rho_\lambda(t, \lambda_{ul}) \quad 6.35$$

ρ_λ représente la densité d'énergie spectrale ($\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$) du champ électromagnétique.

L'évolution temporelle des densités n_u et n_l , dues à une seule transition, est donnée par :

$$\partial_t n_u(t) = -\partial_t n_l(t) = -A_{ul} n_u(t) - B_{ul}^\lambda \rho_\lambda(t, \lambda_{ul}) n_u(t) + B_{lu}^\lambda \rho_\lambda(t, \lambda_{ul}) n_l(t) \quad 6.36$$

Considérons l'état stationnaire tel que $\partial_t n_u(t) = \partial_t n_l(t) = 0$. Dans ce cas, le peuplement des niveaux suit la distribution d'équilibre de Boltzmann :

$$\frac{n_{u,l}}{n} = \frac{g_{u,l} e^{-\beta_{ex} E_{u,l}}}{Z} \quad 6.37$$

De plus, si l'on suppose que les états du champ électromagnétique sont également à l'équilibre, celui-ci suit la loi d'équilibre correspondante, c'est-à-dire celle de Planck. La densité d'énergie spectrale ($\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$) est alors donnée par :

$$\rho_\lambda(\lambda_{ul}) = \frac{8\pi hc}{\lambda_{ul}^5} \frac{1}{e^{\frac{hc\beta_{ex}}{\lambda_{ul}}} - 1} = \frac{F_\lambda}{e^{\frac{hc\beta_{ex}}{\lambda_{ul}}} - 1} \quad 6.38$$

En utilisant les relations précédentes, on montre que :

$$(A_{ul} g_u - B_{lu}^\lambda g_l F_\lambda) e^{\frac{\beta_{ex} hc}{\lambda_{ul}}} + g_u (-A_{ul} + B_{ul}^\lambda F_\lambda) = 0 \quad 6.39$$

Cette égalité devant être vraie quelle que soit la température, on en déduit que :

$$A_{ul} = F_\lambda B_{ul}^\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda_{ul}^5} B_{ul}^\lambda \quad 6.40$$

$$g_l B_{lu}^\lambda = g_u B_{ul}^\lambda \quad 6.41$$

Ces deux expressions sont importantes car elles donnent une relation entre les coefficients d'Einstein. Chaque transition peut donc être caractérisée par la connaissance d'un seul coefficient d'Einstein. Généralement, on utilise le coefficient de l'émission spontanée A_{ul} dont les dimensions sont invariantes de la représentation utilisée.

Les coefficients d'Einstein sont caractéristiques des transitions électroniques de chaque atome/ions et sont indépendants des états du gaz. Les relations rappelées précédemment restent donc valables dans un gaz hors équilibre thermique et chimique.

Plutôt que d'utiliser les coefficients d'Einstein, il est courant d'utiliser la force oscillateur *d'absorption* (sans dimension) qui représente le nombre d'oscillateurs classiques nécessaires pour absorber autant qu'un atome réel :

$$f_{lu} = \frac{\varepsilon_0 m_e c}{2\pi e^2} \frac{g_u}{g_l} \lambda_{ul}^2 A_{ul} \quad 6.42$$

Le coefficient d'émission monochromatique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) par transition est donné par :

$$\varepsilon_{\lambda}^A(\lambda_{ul}, T_e, \theta) = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ul}} n_u A_{ul} \delta(\lambda - \lambda_{ul}) = \frac{he^2}{2\varepsilon_0 m_e \lambda_{ul}^3} \frac{n_A}{Q_{int}^A} g_l e^{-\beta_{ex} E_u^A} f_{lu} \delta(\lambda - \lambda_{ul}) \quad 6.43$$

et le coefficient d'absorption monochromatique corrigé par l'émission induite (m^{-1}) pour cette transition est donné par :

$$\begin{aligned} \kappa_{ul}'^A(\lambda, T_e, \theta) &= \frac{h}{\lambda_{ul}} [n_l B_{lu}^{\lambda} - n_u B_{ul}^{\lambda}] \delta(\lambda - \lambda_{ul}) \\ &= \frac{e^2 \lambda_{ul}^2}{4\varepsilon_0 m_e c^2} f_{lu} \frac{n_A}{Q_{int}^A} g_l e^{-\beta_{ex} E_u} \left[e^{\beta_{ex} \frac{hc}{\lambda_{ul}}} - 1 \right] \delta(\lambda - \lambda_{ul}) \end{aligned} \quad 6.44$$

où δ est la distribution de Dirac. On peut remarquer que l'on retrouve la loi de Kirchhoff :

$$\frac{\varepsilon_{\lambda,ul}^A}{\kappa_{ul}'^A} = \frac{2hc^2}{\lambda_{ul}^5} \left[e^{\beta_{ex} \frac{hc}{\lambda_{ul}}} - 1 \right]^{-1} = B_{\lambda}(\lambda_{ul}, T_{ex}) \quad 6.45$$

Les caractéristiques des transitions atomiques (énergie des niveaux, force oscillateur, ...) sont issus de [77-80] pour un total de 15 144 raies.

6.10 Élargissements des raies atomiques

Les raies observées ne sont en réalité pas parfaitement monochromatiques car plusieurs phénomènes sont responsables d'un étalement en énergie des photons :

- Les effets instrumentaux. Si l'on souhaite modéliser le spectre obtenu par une expérience, il est nécessaire de tenir compte des bruits instrumentaux qui occasionnent notamment un élargissement de mesures sur les raies observées. Néanmoins, cet effet n'existe pas dans le cadre spécifique de notre étude.
- L'élargissement naturel. La durée de vie finie des états engendre une incertitude sur l'énergie exacte des niveaux d'énergie. Cet effet étant minoritaire par rapport aux autres, nous l'avons négligé.
- Les effets de référentiels. Lorsqu'on étudie l'émission ou l'absorption du rayonnement par un atome, on se place généralement dans le référentiel du centre de masse du système *atome + photon*. Néanmoins, on souhaite considérer le rayonnement émis ou absorbé par le plasma dans son ensemble, il est donc commode de se placer dans le référentiel du laboratoire. Ce changement de référentiel engendre un effet Doppler-Fizeau, qui, moyenné sur toutes les vitesses des particules, est à l'origine d'un élargissement des raies décrit par une distribution gaussienne normalisée.
- Les effets de pression. Ils sont dus aux interactions entre les émetteurs et le gaz, notamment via les collisions élastiques. Par exemple, les champs électrique et magnétique induits par les ions et les électrons (effet Stark et Zeeman) lèvent la dégénérescence de certains niveaux électroniques. Il en est de même avec l'interaction dipôle-dipôle entre atomes neutres (élargissement van der Waals et élargissement de résonance). Les élargissements de pression sont décrits par une distribution lorentzienne normalisée.

La dynamique de la perturbation dépend beaucoup de la nature du perturbateur car la mobilité des électrons et des lourds est très différente et on recourt à deux approximations différentes :

Les ions sont des particules lourdes se déplaçant à faible vitesse et dont les collisions sont peu énergétiques. La durée moyenne des collisions peut donc être considérée importante par rapport à la durée entre collisions. La perturbation peut ainsi être considérée constante dans le temps. C'est l'approximation quasi statique.

Dans le cas où les perturbateurs sont des électrons, les collisions sont plus énergétiques et la durée des collisions est fortement réduite. On considère alors que les collisions ont un effet faible et l'on traite le problème perturbativement à l'aide d'un potentiel électrostatique multipolaire. C'est l'approximation des impacts.

Dans le cas où les atomes sont les perturbateurs, il s'agit d'un cas intermédiaire aux deux situations décrites précédemment. On trouve dans la littérature des auteurs utilisant alors l'une ou l'autre approximation pour décrire ce cas.

Certains de ces phénomènes engendrent aussi un déplacement Δ_{ul} global de la raie.

En prenant en compte l'élargissement des raies, symbolisé par un profil P , et en supposant que les profils d'élargissement d'émission et d'absorption sont égaux, les coefficients d'émission et d'absorption s'écrivent :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\lambda,ul}^A &= \frac{hc}{4\pi(\lambda_{ul} + \Delta_{ul})} n_u A_{ul} P^{es}(\lambda - \lambda_{ul} - \Delta_{ul}) \\ &= \frac{he^2}{2\varepsilon_0 m_e (\lambda_{ul} + \Delta_{ul})^3} \frac{n_A}{Q_{int}^A} g_l e^{-\beta_{ex} E_u^A} f_{lu} V(\lambda - \lambda_{ul} - \Delta_{ul})\end{aligned}\quad 6.46$$

$$\begin{aligned}\kappa_{ul}^A &= \frac{h}{(\lambda_{ul} + \Delta_{ul})} [n_l B_{lu}^\lambda P^{abs}(\lambda - \lambda_{ul} - \Delta_{ul}) - n_u B_{ul}^\lambda P^{ei}(\lambda - \lambda_{ul} - \Delta_{ul})] \\ &= \frac{e^2 (\lambda_{ul} + \Delta_{ul})^2}{4\varepsilon_0 m_e c^2} f_{lu} \frac{n_A}{Q_{int}^A} g_l e^{-\beta_{ex} E_u^A} \left[e^{\beta_{ex} \frac{hc}{(\lambda_{ul} + \Delta_{ul})}} - 1 \right] V(\lambda - \lambda_{ul} - \Delta_{ul})\end{aligned}\quad 6.47$$

où $V(\lambda - \lambda_{ul} - \Delta_{ul})$ représente le profil d'élargissement normalisé, donné par la convolution de chacun des profils d'élargissement. Dans notre cas, la convolution des profils gaussien $G(x)$ et lorentzien $L(x)$ donne un profil de Voigt $V(x)$:

$$V(x) = (G * L)(x) = \int_{\mathbb{R}} G(x-t).L(t) dt = \int_{\mathbb{R}} G(t).L(x-t) dt \quad 6.48$$

L'évaluation répétée de cette intégrale est importante en temps de calcul. Pour résoudre ce problème, on peut recourir à une pseudo-fonction de Voigt [81-82] (avec une erreur inférieure à 1% par rapport au calcul exact) :

$$V(x) \approx \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad 6.49$$

avec

$$\begin{aligned}\eta &= 1,36603 \left(\frac{\delta_L}{\Gamma} \right) - 0,47719 \left(\frac{\delta_L}{\Gamma} \right)^2 + 0,11116 \left(\frac{\delta_L}{\Gamma} \right)^3 \\ \Gamma &= (\delta_G^5 + 2,69269 \delta_G^4 \delta_L + 2,42843 \delta_G^3 \delta_L^2 + 4,47163 \delta_G^2 \delta_L^3 + 0,07842 \delta_G \delta_L^4 + \delta_L^5)^{1/5}\end{aligned}\quad 6.50$$

où δ_L est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du profil de Lorentz et δ_G celle du profil de Gauss.

6.10.1 L'effet Doppler-Fizeau

Le rayonnement émis par les particules d'un plasma de température non nulle est soumis à l'effet Doppler à cause du mouvement relatif des particules rayonnantes. L'effet Doppler dépend de la vitesse radiale des particules par rapport à l'observateur. Plaçons-nous dans le référentiel du laboratoire. Dans ce référentiel, la longueur d'onde λ de l'onde électromagnétique reçue par l'observateur par rapport à la longueur d'onde λ_{ul} de transition est donnée par :

$$\lambda = \left(1 + \frac{v_{em}}{c}\right) \lambda_{ul} \quad 6.51$$

où v_{em} est la vitesse de l'atome émetteur. On suppose que la distribution de vitesse des particules de masse m est maxwellienne ainsi que l'isotropie. Comme les particules émettrices sont des lourds, cette distribution dépend de T_h .

$$P(v)dv = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T_h}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T_h}} dv \quad 6.52$$

La distribution spectrale $P(\lambda)$ du rayonnement est donnée par :

$$\begin{aligned} P'(\lambda)d\lambda &= P(v) \frac{dv}{d\lambda} d\lambda = \frac{c}{\lambda_{ul}} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T_h}} e^{-\frac{mc^2}{2k_B T_h} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{ul}} - 1\right)^2} d\lambda \\ &= \sqrt{\frac{mc^2}{2\pi k_B T_h \lambda_{ul}^2}} e^{-\frac{mc^2}{2k_B T_h \lambda_{ul}^2} (\lambda - \lambda_{ul})^2} d\lambda \end{aligned} \quad 6.53$$

On reconnaît une gaussienne d'espérance λ_{ul} et d'écart-type $\sigma = \sqrt{\frac{k_B T_h}{mc^2}} \lambda_{ul}$. On en déduit que la largeur à mi-hauteur δ_G (FWHM) de la distribution gaussienne est donnée par :

$$\delta_G = 2 \sqrt{\frac{2 \ln(2) k_B T_h}{mc^2}} \lambda_{ul} \quad 6.54$$

6.10.2 L'élargissement de résonance

Lorsque les transitions sont couplées au niveau fondamental, il se produit une interaction résonnante entre un émetteur et un perturbateur neutre de même nature. À l'aide d'un potentiel de la forme $V(r) \propto 1/r^3$ et de la théorie des impacts, Ali et Griem [83] obtiennent un profil lorentzien dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) δ_{res} (m) est donnée par :

$$\delta_{res} = 5,48\pi n_{per} \sqrt{\frac{g_0}{g_u}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} f_{0u} \frac{\lambda_{ul}}{m_e} \left(\frac{\lambda_{ul}}{2\pi c}\right)^2 \quad 6.55$$

où g_u et g_0 sont respectivement la dégénérescence du niveau haut et du niveau fondamental, n_{per} la densité d'atomes perturbateurs et f_{lu} la force oscillateur d'absorption de la transition.

6.10.3 L'élargissement de van der Waals

Lorsque les transitions sont non résonnantes entre un émetteur et un perturbateur neutre, il se produit un autre type d'interaction. D'après les travaux de Traving [84], cette interaction peut être décrite à partir d'un potentiel de forme $V(r) \propto 1/r^6$ et de la théorie des impacts. Traving obtient un profil lorentzien dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) δ_{vdW} (m) est donnée par :

$$\delta_{vdW} = 8,16 n_{per} C_6^{2/5} \bar{v}^{3/5} \frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \quad 6.56$$

De plus, cette interaction crée un déplacement de la raie Δ_{vdW} (en m) donné par :

$$\Delta_{vdW} = 2,94 n_{per} C_6^{2/5} \bar{v}^{3/5} \frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \quad 6.57$$

où n_{per} est la densité du perturbateur.

La vitesse relative moyenne $\bar{v}$ des deux particules est donnée par :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T_h}{\pi} \frac{m_{em} + m_{per}}{m_{em} m_{per}}} \quad 6.58$$

où m_{em} et m_{per} sont respectivement la masse de l'émetteur et du perturbateur. C_6 est un paramètre caractéristique de la transition ($m^6 \cdot s^{-1}$) qui est défini par :

$$C_6 = \left| \alpha_p \frac{e^2}{\hbar} (\bar{r}_u^2 - \bar{r}_l^2) \right| \quad 6.59$$

où α_p est la polarisabilité statique dipolaire (m^3) du perturbateur et $\bar{r}_u^2$ et $\bar{r}_l^2$ (m^2) respectivement le rayon quadratique moyen de l'atome dans l'état u et l , défini par :

$$\bar{r}_{i=u,l}^2 = \frac{1}{2} a_0^2 n_i^{*2} [5n_i^{*2} + 1 - 3l_b(l_b + 1)] \quad 6.60$$

a_0 est le rayon de Bohr, l_b le nombre quantique orbital est n_i^* le nombre quantique effectif donné par :

$$n_i^* = \sqrt{\frac{E_{Ryd}}{E_\infty - E_i}} \quad 6.61$$

où E_∞ est l'énergie d'ionisation et E_i l'énergie du niveau i de l'atome.

Nous avons utilisé les valeurs de polarisabilité données par Schwerdtfeger [85].

6.10.4 Effet Stark

Le champ électrique créé par les espèces chargées du plasma perturbe les niveaux électroniques des émetteurs en levant notamment la dégénérescence de ces niveaux et polarise l'atome en modifiant la distribution de charge électronique. Lorsque le champ électrique est faible, on peut le décrire perturbativement :

$$V(r) = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \delta E^4 + O(E^5)$$

6.10.4.1 Terme linéaire

Le terme linéaire est prépondérant pour les atomes et les ions hydrogénoïdes. Pour un plasma composé de soufre, de fluor et de carbone faiblement ionisés, ce terme peut être négligé.

6.10.4.2 Terme quadratique

On peut considérer en première approximation que le champ électrique perturbant les niveaux est principalement créé par les électrons libres. D'après les travaux de Traving [84], l'élargissement Stark quadratique est décrit par un profil lorentzien :

- Si l'émetteur est un atome, la FWHM $\delta_{S,atome}^e$ (m) et le déplacement $\Delta_{S,atome}^e$ (m) sont donnés par l'approximation des impacts :

$$\delta_{S,atome}^e = 11,37 C_4^{2/3} \bar{v}_e^{1/3} n_e \frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \quad 6.62$$

$$\Delta_{S,atome}^e = 9,94 C_4^{2/3} \bar{v}_e^{1/3} n_e \frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \quad 6.63$$

- Si l'émetteur est un ion, la FWHM $\delta_{S,ion}^e$ (m) est donnée par l'approximation quasi statique :

$$\delta_{S,ion}^e = \frac{200,8}{631} C_4^{2/5} n_e \frac{Z^{4/5}}{\sqrt{T_e}} \frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \quad 6.64$$

$$\Delta_{S,ion}^e = 9,94 C_4^{2/3} \bar{v}_e^{1/3} n_e \frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \quad 6.65$$

où $\bar{v}_e$ est la vitesse moyenne des électrons donnée par $\bar{v}_e = \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}}$ et Z le degré d'ionisation de l'ion. C_4 est une constante ($m^4 \cdot s^{-1}$) caractéristique de la transition perturbée définie par :

$$C_4 = \left| \frac{e^2}{8\pi^2 \hbar m_e c^2} \left(\sum_j f_{uj} \lambda_{uj}^2 - \sum_j f_{jl} \lambda_{jl}^2 \right) \right| \quad 6.66$$

Les ions jouent cependant un rôle non négligeable dans la création du champ électrique perturbatif. Griem [86-87] a calculé les corrections à apporter aux expressions précédentes pour tenir compte de l'influence des cations :

- Si l'émetteur est un atome, la FWHM $\delta_{S,atome}^{tot}$ (m) et le déplacement $\Delta_{S,atome}^{tot}$ (m) corrigés sont donnés par :

$$\delta_{S,atome}^{tot} = \delta_{S,atome}^e + 1,75A(1 - 0,75R)\delta_{S,atome}^e \quad 6.67$$

$$\Delta_{S,atome}^{tot} = \Delta_{S,atome}^e + A(1 - 0,75R)\Delta_{S,atome}^e \quad 6.68$$

où les coefficients A et R sont donnés par :

$$A = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2C_4}{\delta_{S,ion}^e} \right)^{3/4} \left(\frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \right)^{3/4} \sum_{i \in Z^+} n_i \quad 6.69$$

$$R = 6^{1/3} \pi^{1/6} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T_h} \right)^{1/2} \left(\sum_{i \in Z^+} n_i \right)^{1/6} \quad 6.70$$

- Si l'émetteur est un ion, la FWHM $\delta_{S,ion}^{tot}$ (m) corrigée est donnée par :

$$\delta_{S,ion}^{tot} = \delta_{S,ion}^e + 1,75A(1 - 1,2R)\delta_{S,ion}^e \quad 6.71$$

où les coefficients A et R sont donnés par :

$$A = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2C_4}{\delta_{S,ion}^e} \right)^{3/4} \left(\frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \right)^{3/4} \left(\frac{\sum_{i \in Z^+} Z_i n_i}{\sum_{i \in Z^+} n_i} \right)^{3/2} \sum_{i \in Z^+} n_i \quad 6.72$$

$$R = 6^{1/3} \pi^{1/6} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T_h} \right)^{1/2} \left(\sum_{i \in Z^+} Z_i^2 n_i \right)^{1/6} \quad 6.73$$

6.10.4.3 Terme quadripolaire

À l'aide de l'approximation des impacts, Bréchet et van Regemorter [88-89] ont calculé l'influence du terme quadripolaire du champ électrique créé par les électrons :

- Si l'émetteur est un atome, la FWHM $\delta_{S,atome}^e$ (m) est donnée par :

$$\delta_{S,atome}^e = 6,05 \cdot 10^{-14} \beta n_e \frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \quad 6.74$$

- Si l'émetteur est un ion, la FWHM $\delta_{S,ion}^e$ (m) est donnée par :

$$\delta_{S,ion}^e = 4,96 \cdot 10^{-11} \beta^{2/3} Z^{2/3} \frac{n_e}{\sqrt{T_e}} \frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \quad 6.75$$

La constante β (sans dimension) est définie par :

$$\beta = \left| \left[\frac{4}{15} (2L_u + 1) C_u^{L2L} \right]^{1/2} \overline{r_u^2} - \left[\frac{4}{15} (2L_l + 1) C_l^{L2L} \right]^{1/2} \overline{r_l^2} \right| \quad 6.76$$

où L_i est le nombre quantique orbital du niveau i . C_i^{L2L} est un paramètre dépendant de L_i d'après le tableau suivant :

L_i	0	1	2	3	≥ 4
$(2L_i + 1)C_i^{L2L}$	0	4/5	4/7	8/15	1/2

Tableau 9 - Valeur des paramètres $(2L_i + 1)C_i^{L2L}$ en fonction du nombre quantique orbital L_i .

Le rayon quadratique moyen est défini par¹² :

$$\overline{r_{i=u,l}^2} = \frac{1}{2(Z+1)^2} n_i^{*2} [5n_i^{*2} + 1 - 3l_b(l_b + 1)] \quad 6.77$$

¹² Attention, contrairement aux rayons définis dans la section 6.10.3, $\overline{r_i^2}$ est ici adimensionné et fait intervenir le degré d'ionisation Z de l'émetteur.

avec

$$n_i^* = (Z + 1) \sqrt{\frac{E_{Ryd}}{E_\infty - E_i}} \quad 6.78$$

6.11 Bandes moléculaires

Les bandes moléculaires sont plus difficiles à déterminer que les raies atomiques car il ne faut pas considérer uniquement les transitions électroniques mais également les transitions entre niveaux vibrationnels et rotationnels, ce qui implique de connaître les probabilités de ces transitions. Plusieurs travaux ont été faits dans notre équipe sur le calcul des bandes moléculaires des plasmas d'air et de $C_wO_xH_yN_z$ mais pas pour le $SF_6-C_2F_4$, car les données nécessaires à ce calcul ne sont pas toutes disponibles dans la littérature. Par conséquent, nous n'avons pas inclus les bandes moléculaires dans le calcul des coefficients d'émission et d'absorption.

Dans un disjoncteur, on cherche à quantifier le rayonnement principalement pour connaître la quantité de C_2F_4 qui sera ablaté sur les parois, c'est donc l'absorption qui est importante. Ce phénomène est surtout important dans les hautes températures où les molécules sont peu présentes. En pratique, on peut donc négliger les bandes moléculaires sans commettre une erreur trop importante.

6.12 Résultats pour un plasma de $SF_6-C_2F_4$

En utilisant les relations vues précédemment, nous avons obtenu les coefficients d'émission et d'absorption pour un plasma de $SF_6-C_2F_4$. Nous avons pris en compte le chevauchement des raies en utilisant un modèle *line by line* [90]. Les processus considérés sont récapitulés dans le tableau 10 et l'algorithme est décrit dans l'annexe B.

	Espèces	Expressions	Références
Recombinaison radiative	F, F ⁺ , F ²⁺ , F ³⁺ , F ⁴⁺ , S, S ⁺ , S ²⁺ , S ³⁺ , S ⁴⁺ , S ⁵⁺ , C, C ⁺ , C ²⁺ , C ³⁺ , C ⁴⁺	6.11, 6.14	[63-68], [91]
Attachement radiatif	F ⁻ , S ⁻ , C ⁻	6.17, 6.18	[69-72], [91]
Bremsstrahlung électron-ion	F ⁺ , F ²⁺ , F ³⁺ , F ⁴⁺ , S ⁺ , S ²⁺ , S ³⁺ , S ⁴⁺ , S ⁵⁺ , C ⁺ , C ²⁺ , C ³⁺ , C ⁴⁺	6.20, 6.22	[74], [91]
Bremsstrahlung électron-atome	F, S, C	6.24, 6.26	[69], [75], [91]
Continuum moléculaire	S ₂ , F ₂ , SF, SF ₂ , SF ₃ , SF ₄ , SF ₅ , SF ₆ , S ₂ F ₂ , S ₂ F ₁₀ , C ₂ , CS, CS ₂ , CF ₂ , CF ₃ , CF ₄ , C ₂ F ₄ , C ₂ F ₆	6.31, 6.32	[76]
Raies atomiques	F, F ⁺ , F ²⁺ , F ³⁺ , F ⁴⁺ , S, S ⁺ , S ²⁺ , S ³⁺ , S ⁴⁺ , S ⁵⁺ , C, C ⁺ , C ²⁺ , C ³⁺ , C ⁴⁺	6.46, 6.47	[77-80]
Elargissements	Doppler	6.54	
	Résonance	6.55	[83]

	van der Waals	6.56, 6.57	[84]
	Stark quadratique	6.62 à 6.65 6.67, 6.68 et 6.71	[84], [86-87]
	Stark quadripolaire	6.74, 6.75	[92]
Bandes moléculaires	Négligées		

Tableau 10 - Récapitulatif des processus radiatifs considérés avec les expressions principales associées et les références importantes.

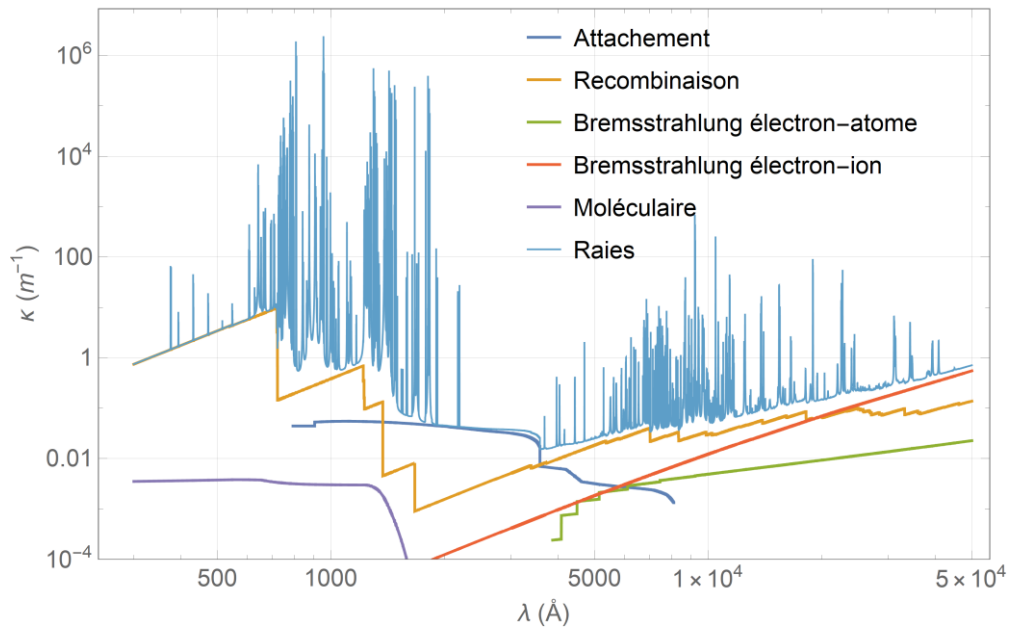


Figure 6.4 - Coefficient d'absorption à 10 000 K pour un plasma de SF_6 à l'ETL et 1 bar.

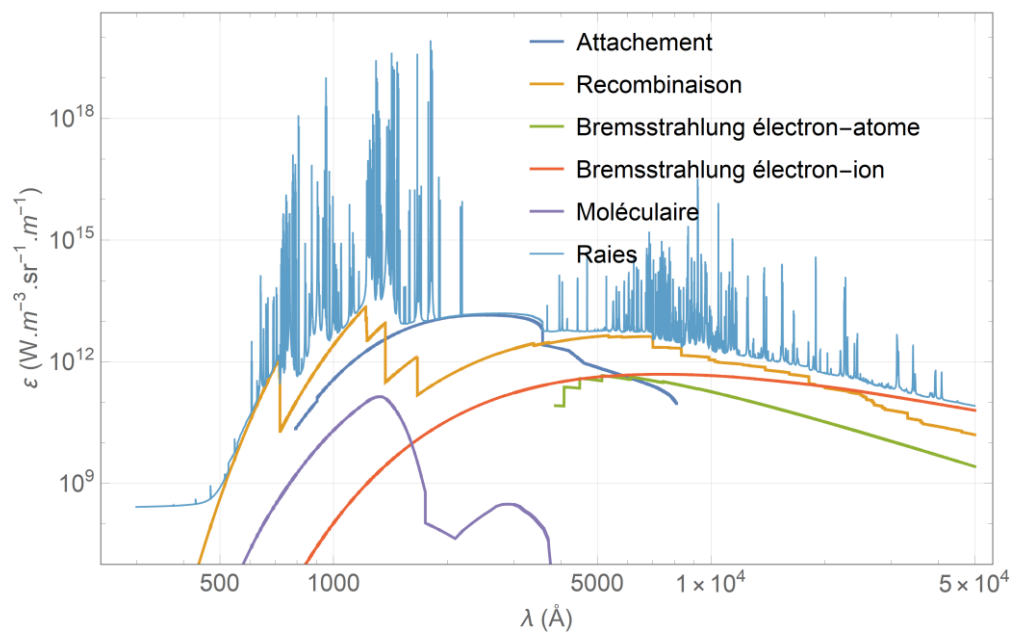


Figure 6.5 - Coefficient d'émission à 10 000K pour un plasma de SF_6 à l'ETL et 1 bar.

Les figures 6.4 et 6.5 montrent l'importance des processus radiatifs dans les coefficients d'émission et d'absorption pour une température de 10 000 K. Dans l'ultraviolet, le continuum atomique est dominé par la recombinaison radiative et l'attachement radiatif. Les grandes longueurs d'onde sont dominées par le bremsstrahlung, en particulier celui provenant de l'interaction électron-ion car ce processus est moins énergétique que les deux précédents.

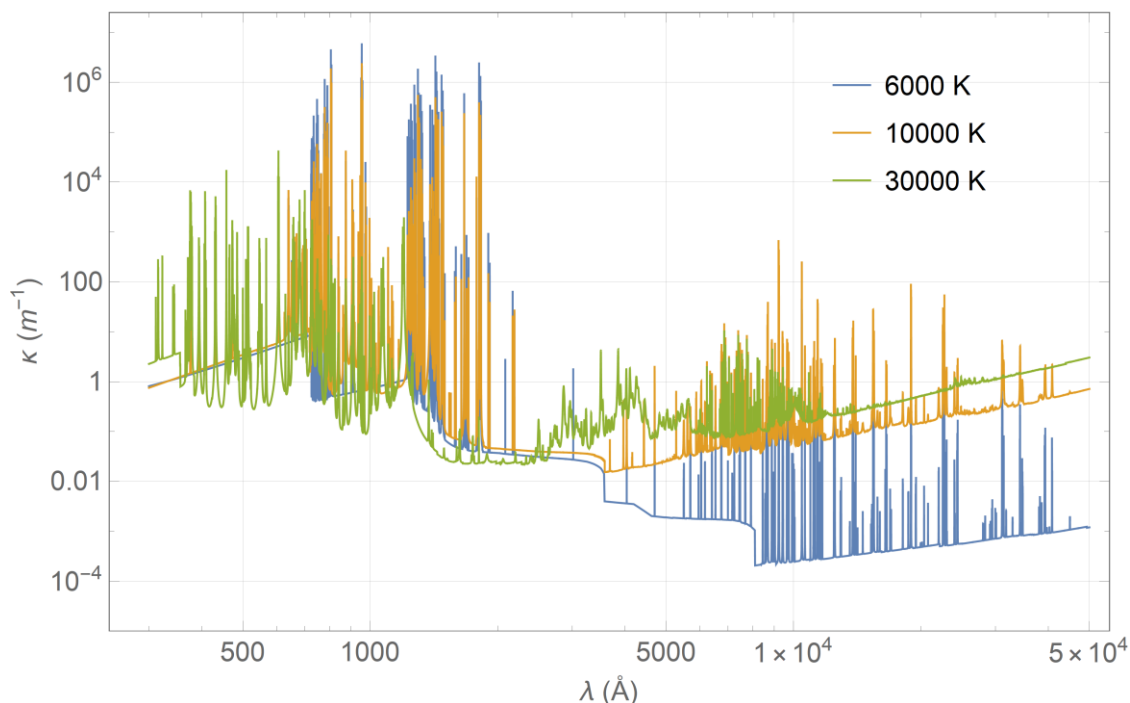


Figure 6.6 - Influence de la température sur le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un plasma de SF_6 à l'ETL et 1 bar.

La figure 6.6 montre l'évolution globale du coefficient d'absorption en fonction de la température. Lorsque la température augmente, le gaz s'ionise de plus en plus et l'énergie moyenne des électrons libre augmente, ce qui explique l'importance du bremsstrahlung à haute température. De plus, les espèces atomiques et ioniques sont de plus en plus excitées, permettant des transitions électroniques de plus haute énergie.

Les figures 6.7 et 6.8 montrent les élargissements δ et les déplacements Δ en fonction de la température pour une raie du soufre (centrée en $\lambda = 122.4 \text{ nm}$) pour un plasma de SF_6 à l'ETL et 1 bar.

L'effet Stark est proportionnel à la densité électronique. Or la densité électronique augmente avec la température puis diminue légèrement à cause de la dilatation du gaz, ce qui explique la variation de l'effet Stark qui est dominant à haute température.

Les effets Doppler et van der Waals sont prépondérants à basse température. L'effet Doppler varie en $\sqrt{T}$. En revanche, pour l'effet van der Waals, il y a compétition entre la vitesse des perturbateurs, qui augmente avec la température, et la densité des perturbateurs neutres. Cet effet est prépondérant dans les températures intermédiaires où les densités atomiques sont importantes.

L'effet de résonance est proportionnel aux densités atomiques mais reste généralement faible par rapport aux autres contributions.

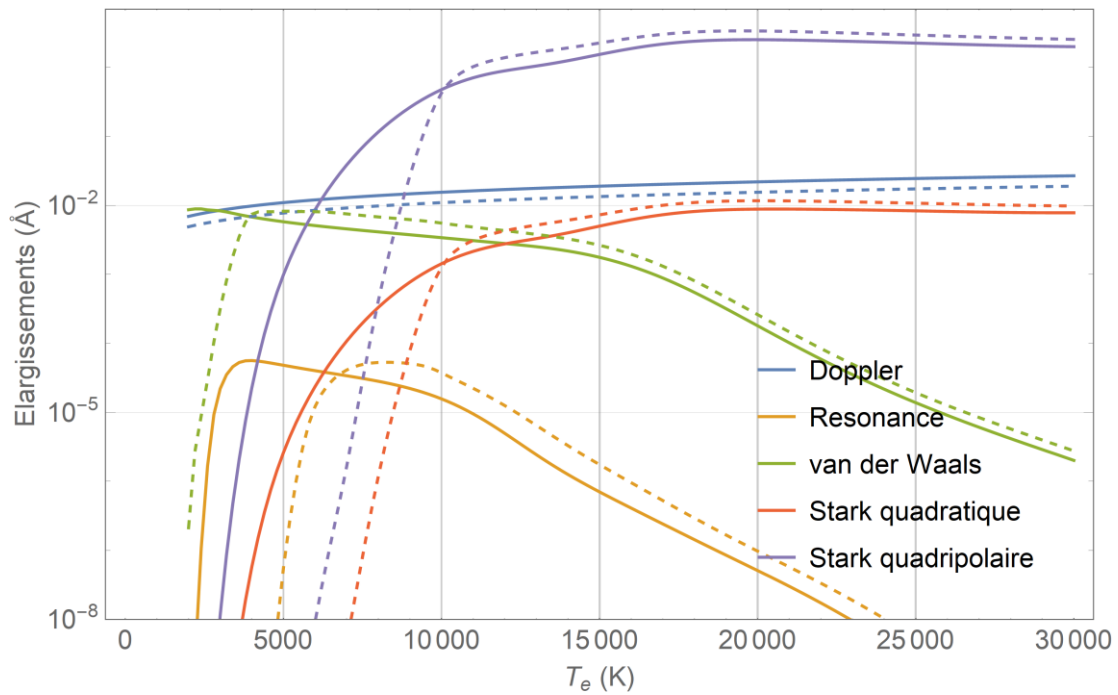


Figure 6.7 - Elargissements en fonction de la température pour la raie à 122,4 nm du soufre pour un plasma de SF_6 à 1 bar. L'ETL est en lignes pleines et $\theta = 2.0$ (cas 2) est en tirets.

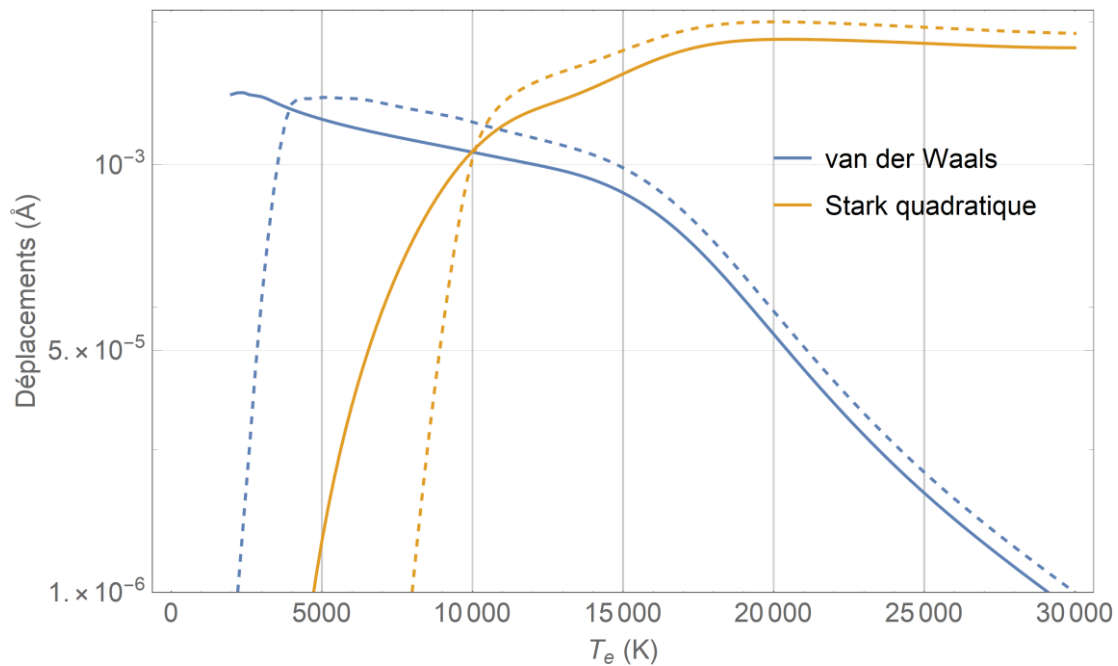


Figure 6.8 - Déplacements en fonction de la température pour la raie à 122,4 nm du soufre pour un plasma de SF_6 à 1 bar. L'ETL est en lignes pleines et $\theta = 2.0$ (cas 2) est en tirets.

6.13 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les processus radiatifs importants qui sont pris en compte dans le calcul du rayonnement émis par un plasma thermique. Nous avons considéré la recombinaison,

l'attachement, le bremsstrahlung électron-atome et électron-ion dans le continuum atomique ainsi que le continuum moléculaire et les raies atomiques. Néanmoins, nous avons négligé les bandes moléculaires. Nous avons pris en compte l'élargissement et le déplacement des raies atomiques causés par l'effet Doppler, la résonance, l'effet Van der Waals et l'effet Stark.

Les coefficients d'émission et d'absorption pour un plasma de $\text{SF}_6\text{-C}_2\text{F}_4$ ont été calculés à partir de la composition chimique issue de la loi d'action de masse (cas 1 et 2) à l'aide d'un code *line by line* permettant de prendre en compte le chevauchement des raies.

Dans le chapitre suivant, nous verrons comment utiliser ces coefficients d'émission et d'absorption pour obtenir des propriétés radiatives plus simples à utiliser dans des modèles MHD.

Chapitre 7 Pertes radiatives

7.1 Introduction

Le transfert thermique depuis les zones chaudes du plasma est dominé par le transfert radiatif. Autrement dit les zones chaudes sont principalement refroidies par les fortes radiations thermiques qu'elles émettent. Les régions voisines réabsorbent en grande partie ce rayonnement, le reste est absorbé dans les régions froides ou par les parois entourant le plasma. Le transfert d'énergie par rayonnement à travers le plasma est décrit par un terme source dans les équations de conservation de l'énergie, via la divergence du flux radiatif qui dépend de la luminance. La luminance $L_{\lambda,\Omega}(\vec{r}, \lambda, \vec{\Omega})$ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) obéit à l'équation du transfert radiatif¹³ :

$$\frac{dL_{\lambda,\Omega}(s, \lambda, \vec{\Omega})}{ds} = \varepsilon_{\lambda}(\lambda, T_e, \theta) - \kappa(\lambda, T_e, \theta)L_{\lambda,\Omega}(s, \lambda, \vec{\Omega}) \quad 7.1$$

où $\varepsilon_{\lambda}(\lambda, T_e, \theta)$ et $\kappa(\lambda, T_e, \theta)$ sont les coefficients d'émission et d'absorption.

La résolution de cette équation en tout point du plasma pour chaque longueur d'onde et chaque direction est généralement impossible car beaucoup trop coûteuse en temps de calcul. On recourt alors à des approximations en simplifiant la géométrie du problème, en moyennant sur la longueur d'onde ou en simplifiant la dépendance angulaire du rayonnement. On trouve dans la littérature plusieurs méthodes comme la méthode du Coefficient d'Émission Nette (CEN) [93], des caractéristiques partielles [94], des ordonnées discrètes [95], des k-distributions [96], des approximations P_n [97] ainsi que les méthodes Monte-Carlo [98].

7.2 Coefficient d'émission nette à l'ETL

Nous avons utilisé la méthode du Coefficient d'Émission Nette (CEN) qui repose sur une simplification du profil de température. On considère une sphère de plasma de rayon R_p homogène dont la température (ou les températures dans notre cas) sont uniformes¹⁴.

À l'équilibre thermodynamique, le CEN ($\text{W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sr}^{-1}$) est défini par :

$$\varepsilon_N(T, R_p) = \int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda} e^{-\kappa'_{tot} R_p} d\lambda \quad 7.2$$

En utilisant l'approximation du CEN, la divergence du flux radiatif au centre la sphère est donnée par :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F}_{rad} = 4\pi\varepsilon_N \quad 7.3$$

¹³ Nous négligeons ici le terme de diffusion par collisions élastiques.

¹⁴ Cette simplification rend le CEN peut fiable à basse température.

La simplification du profil de température crée une erreur systématique du CEN dans les basses températures à laquelle s'ajoute l'incertitude engendrée par l'omission des bandes moléculaires, importantes là aussi à basse température. Toutefois, dans cette gamme de température, le rayonnement émis par l'arc est relativement faible.

7.3 Coefficient d'émission nette à 2T

Lorsque le plasma n'est pas à l'équilibre thermique, la communauté des modélisateurs tend à écrire deux équations de conservation de l'énergie [2], une pour les électrons et une pour les lourds. Se pose alors la question de choisir à quelle équation associer les pertes radiatives. Il n'existe actuellement pas de consensus sur cette question, certains auteurs préférant attribuer le rayonnement aux électrons, d'autres aux lourds tandis que certains proposent un cas intermédiaire en attribuant le continuum aux électrons et les raies aux lourds¹⁵.

Comme le continuum est piloté par la température électronique, il nous paraît logique d'associer cette contribution à l'équation des électrons. Le cas des raies est plus complexe. Celles-ci dépendent de la température d'excitation T_{ex} qui elle-même dépend de T_e et T_h (voir chapitre 1). La contribution des raies pourrait donc a priori être associée aux deux équations de conservation selon les cas.

Nous avons donc séparé les contributions du continuum et des raies dans le calcul du CEN, le choix de l'attribution de tel terme à telle équation de conservation étant laissé aux modélisateurs.

On réécrit alors le CEN en séparant la contribution du continuum et celle des raies :

$$\varepsilon_N^{cont}(T_e, \theta, R_p) = \int_0^\infty \varepsilon_\lambda^{cont}(\lambda, T_e) e^{-R_p K'_{tot}(\lambda, T_e, \theta)} d\lambda \quad 7.4$$

$$\varepsilon_N^{raies}(T_e, \theta, R_p) = \int_0^\infty \varepsilon_\lambda^{raies}(\lambda, T_e, \theta) e^{-R_p K'_{tot}(\lambda, T_e, \theta)} d\lambda \quad 7.5$$

À l'ETL, il suffit d'additionner ces deux contributions pour retrouver la définition habituelle du CEN.

A.I Résultats pour un plasma de SF₆-C₂F₄

Nous avons appliqué la méthode du CEN à un plasma de SF₆-C₂F₄ pour obtenir une banque de données de propriétés radiatives selon plusieurs paramètres (pression, θ , mélange, cas 1 et 2, R_p). Les coefficients d'émission et d'absorption ont été calculés en utilisant la composition issue de la loi d'action de masse. Nous avons calculé le CEN pour plusieurs rayons R_p variant de 0 mm à 100 mm.

La figure 7.1 montre l'émission de chacun des processus radiatifs pondérée par l'absorption totale en fonction de la température telle que :

$$\varepsilon_N^{proc}(T_e, \theta, R_p) = \int_0^\infty \varepsilon_\lambda^{proc} e^{-\kappa'_{tot} R_p} d\lambda \quad 7.6$$

Les hautes et moyennes températures sont dominées par l'émission des raies atomiques, due à la forte présence des espèces atomiques et ioniques dans cette gamme de température. La recombinaison et

¹⁵ Signalons que la même problématique se pose pour la conductivité thermique de réaction.

le bremsstrahlung électron-ion jouent un rôle dominant dans le continuum à ces températures. L'attachement est important aux moyennes températures car les anions sont en quantités importantes. Les basses températures sont dominées par le continuum moléculaire, néanmoins le rayonnement émis est faible.

La figure 7.2 illustre la contribution de l'émission de quelques molécules au continuum moléculaire. Cette émission est globalement proportionnelle aux densités des espèces moléculaires à l'exception du F_2 qui domine les basses températures.

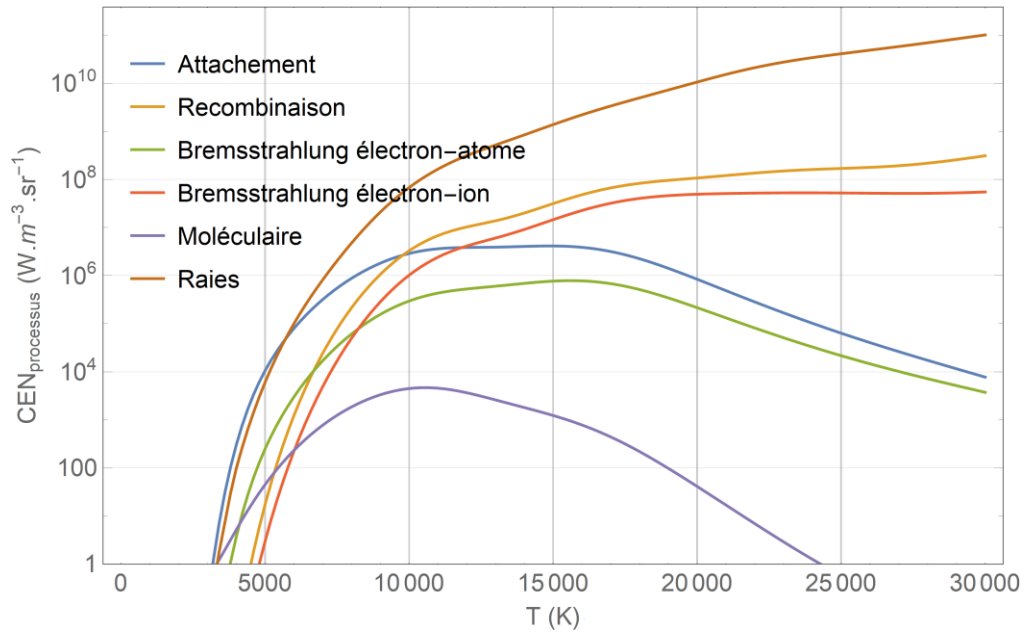


Figure 7.1 - Contribution de chaque processus radiatif au CEN pour un plasma de SF_6 à l'ETL et 1 bar à $R_p = 1$ mm.

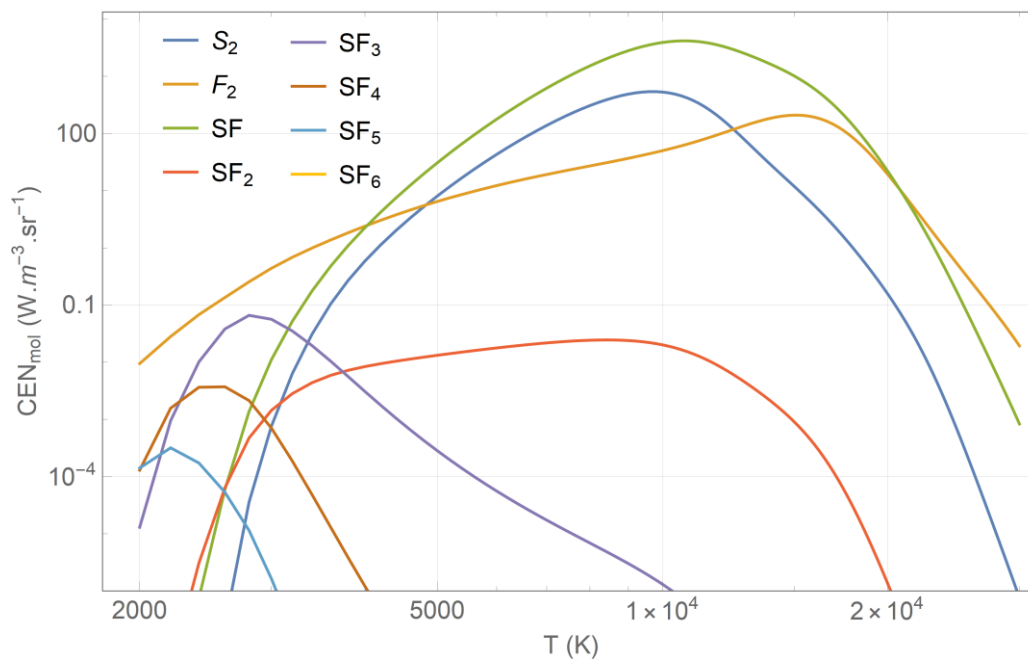


Figure 7.2 - Contribution de chaque molécule au CEN pour un plasma de SF_6 à l'ETL et 1 bar à $R_p = 1$ mm.

La figure 7.3 montre l'influence du rayon R_p et donc de l'absorption sur le CEN des raies et du continuum. On remarque peu de différences pour le CEN du continuum sauf à très haute température. En revanche, le CEN des raies est plus impacté par la variation du R_p , ce qui signifie que les raies sont plus absorbées que le continuum.

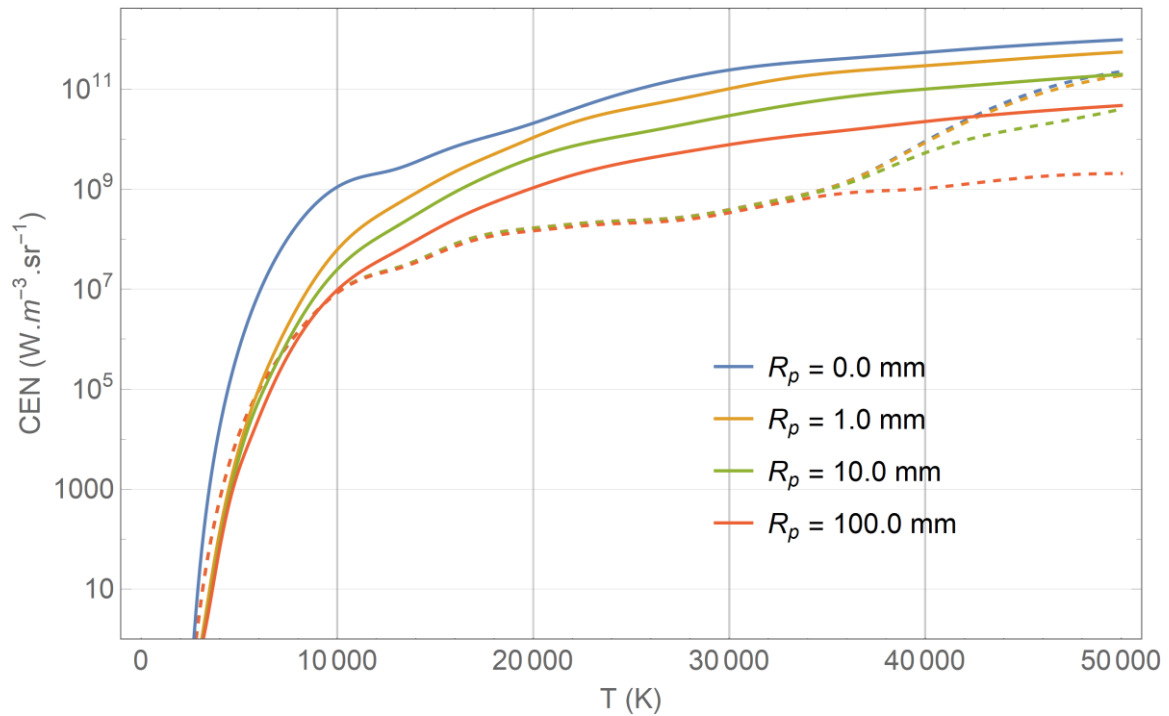


Figure 7.3 - Influence du rayon R_p sur le CEN en fonction de la température pour un plasma de SF_6 à l'ETL et 1 bar. Le CEN des raies est en lignes pleines et le CEN du continuum est en tirets.

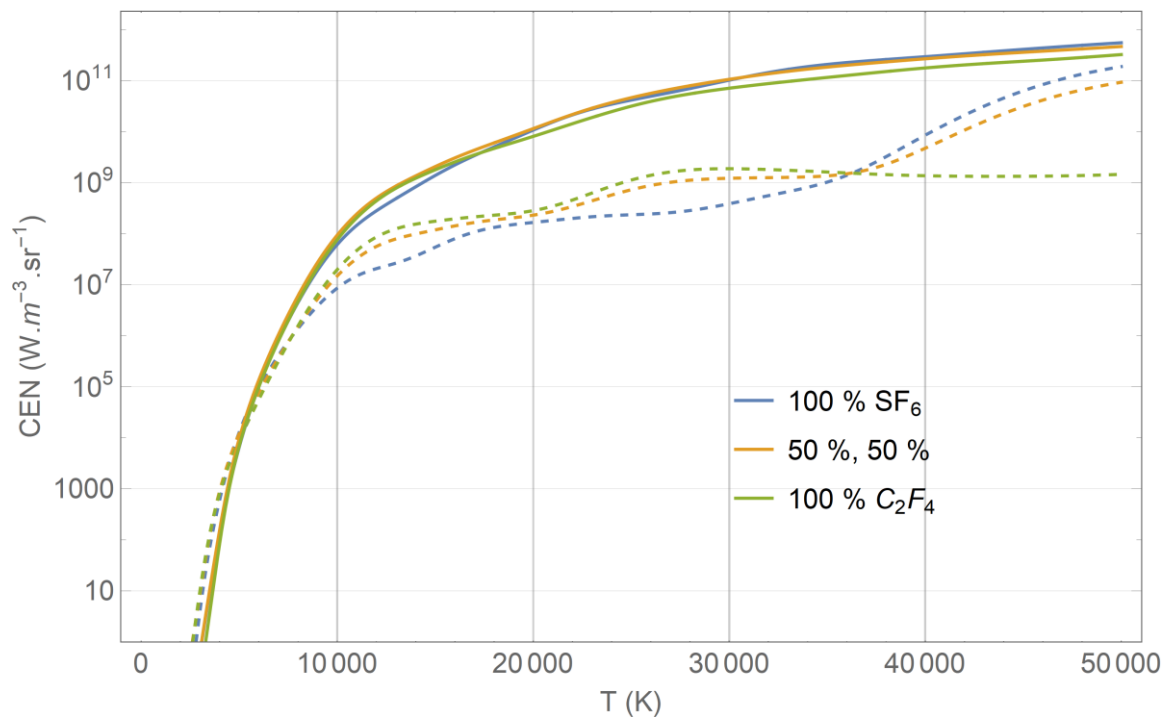


Figure 7.4 - Influence du mélange sur le CEN en fonction de la température à l'ETL et 1 bar et $R_p = 1$ mm. Le CEN des raies est en lignes pleines et le CEN du continuum est en tirets.

La figure 7.4 montre l'influence du mélange sur le CEN. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4 la chimie du $\text{SF}_6\text{-C}_2\text{F}_4$ peut radicalement changer avec une faible variation du mélange. Cette fluctuation dans les densités se retrouve dans le CEN, en particulier dans le continuum.

Pour le $\text{SF}_6\text{-C}_2\text{F}_4$, les raies sont relativement peu influencées par le mélange. Dans le cas où l'on considère également des vapeurs métalliques, comme le cuivre érodé des électrodes par exemple, des études [99] ont montré qu'une faible variation du pourcentage de métaux pris en compte pouvait avoir un fort impact sur le rayonnement des raies.

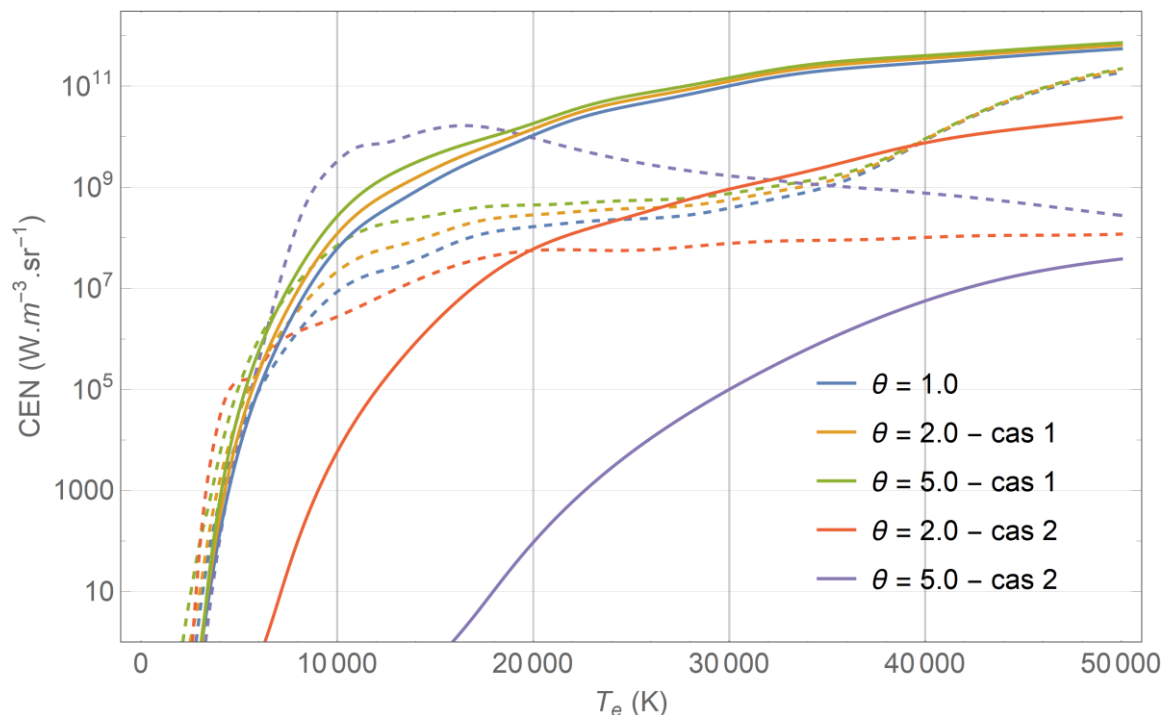


Figure 7.5 - Influence de θ sur le CEN en fonction de la température électronique pour un plasma de SF_6 à 1 bar. Le CEN des raies est en lignes pleines et le CEN du continuum est en tirets.

La figure 7.5 montre l'influence du θ sur le CEN pour le cas 1 ($T_{ex} = T_e$, $T_v = T_e$ et $T_r = T_h$) et le cas 2 ($T_{ex} = T_h$, $T_v = T_h$ et $T_r = T_h$). Le continuum dépend exclusivement de T_e , le facteur θ n'a donc pas d'influence direct sur le CEN en fonction de la température électronique. En revanche, les raies sont calculées à T_{ex} donc, dans le cas 2, elles sont très fortement influencées par le facteur θ . Comme les processus radiatifs dépendent linéairement des densités chimiques, on retrouve globalement le même comportement en fonction de θ que pour la composition.

7.4 Conclusion

Dans ce chapitre, la méthode du Coefficient d'Émission Nette (CEN) a été présentée pour quantifier le rayonnement dans les équations de conservation de l'énergie.

Comme l'attribution du terme de rayonnement dans les équations de conservation de l'énergie est loin de faire consensus dans la communauté, nous avons séparé la contribution du continuum et des raies dans le CEN, afin d'obtenir une banque de données d'utilisation la plus large possible.

Cette banque de données a été calculée à partir de la composition chimique obtenue par la loi d'action de masse pour l'ensemble des paramètres définis précédemment.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse présente et discute les méthodes de calcul permettant de déterminer les propriétés thermodynamiques et radiatives d'un gaz de $\text{SF}_6\text{-C}_2\text{F}_4$ dans le but d'améliorer la modélisation des arcs électriques de disjoncteurs. L'originalité de ce travail repose sur l'étude des phénomènes hors équilibre thermique qui peuvent apparaître durant la phase d'extinction de l'arc. Nous avons notamment mis l'accent sur les principes physiques fondamentaux des phénomènes hors équilibre afin de mieux comprendre le comportement de certaines propriétés pour de futurs travaux dans ce domaine et sur d'autres gaz.

À cette fin, nous avons discuté dans le premier chapitre les notions de stationnarité et d'équilibre thermique. Cela nous a amené à décrire un système multi-températures où les électrons et les lourds sont décrits par des fonctions de distribution maxwelliennes à T_e et T_h et où les niveaux internes sont décrits par des fonctions de distribution boltzmaniennes. Toutefois, certains travaux basés sur des modèles collisionnel-radiatifs détaillant les niveaux électroniques [100] suggèrent que la fonction de distribution peut parfois s'éloigner sensiblement de l'équilibre.

L'étude des phénomènes d'excitation des niveaux internes nous a appris que, lorsque les électrons sont majoritaires dans le plasma, ils imposent leur température aux fonctions de distribution de ces niveaux. Inversement, si les électrons sont minoritaires, ce sont les lourds qui pilotent les phénomènes d'excitation. Cette remarque nous a amené à considérer deux cas limites, un premier cas où les températures internes sont fixées à T_e et un deuxième cas où elles sont fixées à T_h (à l'exception de la température de rotation). Cette hypothèse a guidé l'ensemble de notre étude. Si elle semble valable à haute et basse température pour l'excitation des niveaux électroniques, on peut en douter pour la vibration comme le suggère la figure 1.4.

Nous avons ensuite déterminé les fonctions de partition internes des espèces atomiques, diatomiques et polyatomiques à l'aide des niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels connus. Nous avons montré l'influence des températures internes et du facteur θ sur le résultat. Les fonctions de partition des espèces en phase condensée ont fait l'objet d'un traitement à part en utilisant une approche thermodynamique.

Dans le but d'obtenir une composition chimique aussi précise que possible, nous avons développé un modèle de cinétique chimique par espèce et nous avons mis l'accent sur l'étude des relations entre taux directs et inverses, indispensables à ce modèle. Notre étude a montré que lorsque les réactions sont pilotées dans les deux sens par une même espèce, c'est-à-dire par les électrons ou les lourds, alors cette relation est équivalente à une loi d'action de masse dépendante de T_e et/ou T_h . Dans le cas contraire, on obtient une nouvelle relation faisant intervenir la section efficace du processus.

La composition chimique 2T montre une variation brutale des densités entre deux régimes. Ce résultat a été mis en évidence par plusieurs auteurs, mais son origine n'était pas parfaitement expliquée. À l'aide d'un petit système à 4 réactions, nous avons montré que la relation de balance détaillée n'est plus valable entre les taux de réaction direct et inverse lorsque le plasma est hors équilibre thermique. À l'équilibre chimique, chaque réaction n'est alors plus compensée par son opposé mais par une autre réaction. Les réactions sont pilotées à haute température par les électrons et à basse température par les lourds. Quand le régime de domination varie, la compensation entre réactions change et on observe alors une variation brutale des densités.

Comme la cinétique chimique n'est pas une méthode adaptée au calcul massif de composition chimique, nous avons utilisé la méthode de la loi d'action de masse pour établir la banque de données. Nous avons établi que cette loi existe sous deux formes légèrement différentes, en accord avec les travaux d'autres auteurs.

Dans ce travail, nous avons calculé une composition à l'équilibre chimique. Or, les travaux de Tanaka et Iijima [101] ont montré que la diffusion peut perturber suffisamment le système pour l'éloigner de l'équilibre chimique. Si la température varie trop rapidement, le système n'a pas le temps de relaxer vers un état d'équilibre. Cette situation peut notamment se produire lors de la phase d'extinction de l'arc.

Nous n'avons pas tenu compte des vapeurs métalliques qui peuvent contaminer le plasma lorsque le rayonnement érode les électrodes. Certaines zones du plasma peuvent être composées uniquement de vapeurs métalliques, généralement du tungstène ou du cuivre, qui ont une forte influence sur la conductivité électrique ou le rayonnement. Toutefois, comme les métaux réagissent peu avec le SF_6 - C_2F_4 , on peut aisément obtenir les nouvelles propriétés thermodynamiques tenant compte de ces vapeurs en utilisant des lois de mélange.

Dans le chapitre 5, nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques. À l'exception de la masse volumique, les propriétés thermodynamiques ont été décomposées en deux parties : une pour les électrons et une pour les lourds. En comparant les propriétés obtenues avec la CC et la LAM, nous avons montré que la LAM ne donne des résultats réalistes que dans les cas limites d'un plasma fortement ou faiblement ionisé. La capacité thermique des électrons et des lourds présente un pic atypique provenant de la transition brutale des densités et dont la pertinence physique pose encore question.

Les chapitres 6 et 7 ont été dédiés au calcul du rayonnement émis et absorbé par le plasma. Nous avons décrit les processus radiatifs formant le continuum atomique et moléculaire et les raies atomiques. Les phénomènes d'élargissement ont ensuite été détaillés et l'impact du déséquilibre thermique a été montré. Nous avons utilisé la loi de Planck pour relier les coefficients d'émission et d'absorption via la loi de Kirchhoff. Utiliser cette approche revient à ignorer les interactions qu'il peut y avoir entre les processus radiatifs comme par exemple l'absorption dans le continuum d'un photon émis par une transition lié-lié. Ces interactions sont a priori minoritaires mais leur impact doit encore être clairement analysé. De plus, nous avons négligé dans ce travail les bandes moléculaires qui peuvent jouer un rôle important dans les basses températures.

Pour déterminer la divergence du flux radiatif, nous avons choisi la méthode du coefficient d'émission nette que nous avons séparée en deux parties : une pour le continuum et une pour les raies atomiques. La méthode du CEN donne de bonnes estimations du rayonnement émis par les zones chaudes du plasma. En revanche, elle perd nettement en précision lorsqu'on s'intéresse aux zones froides. Durant la phase d'extinction de l'arc, le plasma se refroidit et le rayonnement ne joue alors plus un rôle dominant dans les pertes énergétiques de l'arc, on peut donc se contenter d'une estimation approximative des pertes radiatives dans ce cas. Toutefois, si on veut obtenir de meilleurs résultats dans les basses températures, on peut recourir à d'autres méthodes, comme par exemple celle des coefficients moyens d'absorption.

Finalement, ce travail nous a permis d'établir une nouvelle banque de données de propriétés d'un plasma de SF_6 - C_2F_4 dans des conditions de déséquilibre thermique, comportant des propriétés thermodynamiques et radiatives ainsi que les coefficients de transport (calculés dans un travail parallèle).

Pour valider ce travail, nous avons effectué plusieurs comparaisons avec des travaux théoriques antérieurs effectués dans l'équipe, en particulier à l'ETL. La validation par l'expérience est difficile mais il est possible de confirmer indirectement nos résultats en comparant les résultats du modèle MHD (dans lequel ces données sont utilisées) avec des mesures de pressions et de courant effectuées sur un disjoncteur.

Annexes

Annexe A Relation entre les taux directs et inverses

A.I Introduction

Dans cette annexe, nous présentons une méthode de calcul des relations entre taux de réaction, en l'appliquant à deux réactions particulières. Light *et al.* [102] ont présenté les bases de cette méthode pour les gaz à l'ETL. Elle a ensuite été étendue aux gaz hors équilibre thermique par Annaloro *et al.* [45] qui l'appliquent aux réactions d'ionisation par impact électronique et par impact de lourds.

Nous avons repris ce formalisme pour étudier plusieurs types de réaction. Les cas les plus complexes apparaissent lorsqu'on étudie des réactions où les sens direct et inverse ne sont pas pilotés par les mêmes températures. C'est notamment le cas pour la dissociation par impact électronique et la recombinaison dissociative, c'est pourquoi nous présentons en détails les calculs pour ces deux types de réaction.

A.II Dissociation par impact électronique

Soit la réaction $AB(v_{AB}) + e^-(v_e) \rightleftharpoons A(v_A) + B(v_B) + e^-(v_e')$.

Cette réaction est surtout importante dans les températures intermédiaires. En utilisant les relations 3.2 et 3.3, on peut calculer le taux direct et le taux inverse de la réaction.

A.II.1 Taux de réaction direct

Le taux de réaction direct est donné par l'expression générale :

$$k_D = \int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{e,A}, \omega_{e,B}) d^3\omega_{e,A} d^3\omega_{e,B} |\vec{v}_{AB} - \vec{v}_e| f_{AB}(\vec{v}_{AB}) f_e(\vec{v}_e) d^3v_{AB} d^3v_e \quad A.1$$

où σ_D est la section efficace de la dissociation, $\vec{\omega}_{AB,e} = \vec{v}_{AB} - \vec{v}_e$, $\vec{\omega}_{e,A} = \vec{v}_e - \vec{v}_A$ et $\vec{\omega}_{e,B} = \vec{v}_e - \vec{v}_B$. f_{AB} et f_e sont les fonctions de distribution en vitesse de la molécule AB et de l'électron.

On suppose que la distribution des vitesses des particules est maxwellienne.

$$k_D = \left(\frac{m_{AB}}{2\pi k_B T_{AB}} \right)^{3/2} \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{e,A}, \omega_{e,B}) d^3\omega_{e,A} d^3\omega_{e,B} \\ \times |\vec{v}_{AB} - \vec{v}_e| e^{-\frac{m_{AB} v_{AB}^2}{2k_B T_{AB}}} e^{-\frac{m_e v_e^2}{2k_B T_e}} d^3v_{AB} d^3v_e \quad A.2$$

Pour simplifier le problème, on fait un changement de variables. On pose $q_{AB} = \frac{m_{AB}}{T_{AB}}$, $q_e = \frac{m_e}{T_e}$ et $\vec{\omega}_{AB,e} = \vec{v}_{AB} - \vec{v}_e$.

De plus, on se place dans le référentiel du centre de masse du système définit comme :

$$W_{AB,e} = \frac{q_{AB} \vec{v}_{AB} + q_e \vec{v}_e}{q_{AB} + q_e} \quad A.3$$

$$\gamma_{AB,e} = q_{AB} + q_e \quad A.4$$

On peut alors montrer que :

$$\frac{m_{AB} v_{AB}^2}{T_{AB}} + \frac{m_e v_e^2}{T_e} = q_{AB} v_{AB}^2 + q_e v_e^2 = \gamma_{AB,e} W_{AB,e}^2 + \frac{q_{AB} q_e}{q_{AB} + q_e} \omega_{AB,e}^2 \quad A.5$$

De plus, le changement de variable est linéaire ce qui implique que le déterminant de son jacobien est égal à l'unité. Le changement de variable conserve donc le volume, soit $d^3 v_{AB} d^3 v_e = d^3 W_{AB,e} d^3 \omega_{AB,e}$. On trouve alors :

$$k_D = \left(\frac{m_{AB}}{2\pi k_B T_{AB}} \right)^{3/2} \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{e,A}, \omega_{e,B}) d^3 \omega_{e,A} d^3 \omega_{e,B} \\ \times \omega_{AB,e} e^{-\frac{\gamma_{AB,e} W_{AB,e}^2}{2k_B}} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{q_{AB} q_e}{q_{AB} + q_e} \omega_{AB,e}^2} d^3 W_{AB,e} d^3 \omega_{AB,e} \quad A.6$$

Le théorème de Fubini permet (sous condition que la fonction soit intégrable) d'intégrer chacune des variables séparément.

$$\int e^{-\frac{\gamma_{AB,e} W_{AB,e}^2}{2k_B}} d^3 W_{AB,e} = \int_0^\pi d\phi \int_0^{2\pi} \sin(\theta) d\theta \int_0^\infty W_{AB,e}^2 e^{-\frac{\gamma_{AB,e} W_{AB,e}^2}{2k_B}} dW_{AB,e} \\ = 4\pi \int_0^\infty W_{AB,e}^2 e^{-\frac{\gamma_{AB,e} W_{AB,e}^2}{2k_B}} dW_{AB,e} = \left(\frac{2\pi k_B}{\gamma_{AB,e}} \right)^{3/2} \quad A.7$$

Le taux de réaction direct vaut donc :

$$k_D = \left(\frac{m_{AB} m_e}{2\pi k_B T_{AB} T_e \gamma_{AB,e}} \right)^{3/2} \int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{e,A}, \omega_{e,B}) d^3 \omega_{e,A} d^3 \omega_{e,B} \omega_{AB,e} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{q_{AB} q_e}{q_{AB} + q_e} \omega_{AB,e}^2} d^3 \omega_{AB,e} \quad A.8$$

A.II.2 Taux de réaction inverse

Calculons maintenant le taux de réaction inverse, donné par :

$$k_I = \int \sigma_I(\omega_{e,A}, \omega_{e,B} | \omega_{AB,e}) d^3 \omega_{AB,e} |\vec{v}_e - \vec{v}_A| |\vec{v}_e - \vec{v}_B| f_A(\vec{v}_A) f_B(\vec{v}_B) f_e(\vec{v}_e) d^3 v_A d^3 v_B d^3 v_e \quad A.9$$

où σ_I est la section efficace de recombinaison. f_A et f_B sont les fonctions de distribution en vitesse des espèces A et B.

On suppose que la distribution de vitesse des particules est maxwellienne.

$$k_I = \left(\frac{m_A}{2\pi k_B T_A} \right)^{3/2} \left(\frac{m_B}{2\pi k_B T_B} \right)^{3/2} \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \int \sigma_I(\omega_{e,A}, \omega_{e,B} | \omega_{AB,e}) d^3 \omega_{AB,e} \\ \times \omega_{e,A} \omega_{e,B} e^{-\frac{m_A v_A^2}{2k_B T_A}} e^{-\frac{m_B v_B^2}{2k_B T_B}} e^{-\frac{m_e v_e^2}{2k_B T_e}} d^3 v_A d^3 v_B d^3 v_e \quad A.10$$

Comme précédemment, on fait un changement de variable. On pose $q_A = \frac{m_A}{T_A}$, $q_B = \frac{m_B}{T_B}$ et $q_e = \frac{m_e}{T_e}$ avec :

$$W_{e,A,B} = \frac{q_A \vec{v}_A + q_B \vec{v}_B + q_e \vec{v}_e}{q_A + q_B + q_e} \quad A.11$$

$$\gamma_{e,A,B} = q_A + q_B + q_e \quad A.12$$

On peut montrer que :

$$\begin{aligned}
& \frac{m_A v_A^2}{T_A} + \frac{m_B v_B^2}{T_B} + \frac{m_e v_e^2}{T_e} = q_A v_A^2 + q_B v_B^2 + q_e v_e^2 \\
& = \gamma_{e,A,B} W_{e,A,B}^2 + \frac{q_A q_B (v_A - v_B)^2 + q_A q_e (v_A - v_e)^2 + q_B q_e (v_B - v_e)^2}{q_A + q_B + q_e} \\
& = \gamma_{e,A,B} W_{e,A,B}^2 + \frac{q_A q_B (\omega_{e,A} - \omega_{e,B})^2 + q_e (q_A \omega_{e,A}^2 + q_B \omega_{e,B}^2)}{q_A + q_B + q_e} \\
& \approx \gamma_{e,A,B} W_{e,A,B}^2 + \frac{q_A q_B (\omega_{e,A} - \omega_{e,B})^2}{q_A + q_B}
\end{aligned} \tag{A.13}$$

puisque $q_e \ll q_A$ et $q_e \ll q_B$.

Le changement de variable étant linéaire, on a $d^3 v_A d^3 v_B d^3 v_e = d^3 W_{AB,e} d^3 \omega_{A,e} d^3 \omega_{B,e}$.

$$\begin{aligned}
k_I &= \left(\frac{m_A}{2\pi k_B T_A} \right)^{3/2} \left(\frac{m_B}{2\pi k_B T_B} \right)^{3/2} \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \int \sigma_I(\omega_{e,A}, \omega_{e,B} | \omega_{AB,e}) d^3 \omega_{AB,e} \\
&\times \omega_{e,A} \omega_{e,B} e^{-\frac{\gamma_{e,A,B} W_{e,A,B}^2}{2k_B}} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{q_A q_B (\omega_{e,A} - \omega_{e,B})^2}{q_A + q_B}} d^3 W_{e,A,B} d^3 \omega_{e,A} d^3 \omega_{e,B}
\end{aligned} \tag{A.14}$$

Encore une fois, le théorème de Fubini est utilisé pour intégrer :

$$\begin{aligned}
\int e^{-\frac{\gamma_{e,A,B} W_{e,A,B}^2}{2k_B}} d^3 W_{e,A,B} &= \int_0^\pi d\phi \int_0^{2\pi} \sin(\theta) d\theta \int_0^\infty W_{e,A,B}^2 e^{-\frac{\gamma_{e,A,B} W_{e,A,B}^2}{2k_B}} dW_{e,A,B} \\
&= 4\pi \int_0^\infty W_{e,A,B}^2 e^{-\frac{\gamma_{e,A,B} W_{e,A,B}^2}{2k_B}} dW_{e,A,B} = \left(\frac{2\pi k_B}{\gamma_{e,A,B}} \right)^{3/2}
\end{aligned} \tag{A.15}$$

Ce qui donne comme expression pour le taux de réaction inverse :

$$\begin{aligned}
k_I &= \left(\frac{m_A m_B m_e}{(2\pi k_B)^2 T_A T_B T_e \gamma_{e,A,B}} \right)^{3/2} \int \sigma_I(\omega_{e,A}, \omega_{e,B} ; \omega_{AB,e}) d^3 \omega_{AB,e} \\
&\times \omega_{e,A} \omega_{e,B} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{q_A q_B}{q_A + q_B} (\omega_{e,A} - \omega_{e,B})^2} d^3 \omega_{e,A} d^3 \omega_{e,B}
\end{aligned} \tag{A.16}$$

A.II.3 Rapport des taux de réaction

Calculons maintenant le rapport des taux de réaction :

$$\begin{aligned}
\frac{k_D}{k_I} &= \left(\frac{m_{AB} m_e}{2\pi k_B T_{AB} T_e \gamma_{AB,e}} \frac{(2\pi k_B)^2 T_A T_B T_e \gamma_{e,A,B}}{m_A m_B m_e} \right)^{3/2} \\
&\times \frac{\int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{e,A}, \omega_{e,B}) d^3 \omega_{e,A} d^3 \omega_{e,B} \omega_{AB,e} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{q_{AB} q_e \omega_{AB,e}^2}{q_{AB} + q_e}} d^3 \omega_{AB,e}}{\int \sigma_I(\omega_{e,A}, \omega_{e,B} | \omega_{AB,e}) d^3 \omega_{AB,e} \omega_{e,A} \omega_{e,B} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{q_A q_B (\omega_{e,A} - \omega_{e,B})^2}{q_A + q_B}} d^3 \omega_{e,A} d^3 \omega_{e,B}}
\end{aligned} \tag{A.17}$$

Le premier terme peut se simplifier par :

$$\left(\frac{m_{AB} m_e}{2\pi k_B T_{AB} T_e \gamma_{AB,e}} \frac{(2\pi k_B)^2 T_A T_B T_e \gamma_{e,A,B}}{m_A m_B m_e} \right)^{3/2} = \left(2\pi k_B \frac{m_{AB}}{m_A m_B} \frac{T_A T_B}{T_{AB}} \frac{q_A + q_B + q_e}{q_{AB} + q_e} \right)^{3/2}$$

$$\approx \left(2\pi k_B \frac{m_{AB}}{m_A m_B} \frac{T_A T_B}{T_{AB}} \frac{q_A + q_B}{q_{AB}} \right)^{3/2} = \left(2\pi k_B \frac{m_{AB}}{m_A m_B} T_h \right)^{3/2} \quad \text{A. 18}$$

si l'on fait l'hypothèse que $T_A = T_B = T_{AB} = T_h$.

Les termes exponentiels peuvent se simplifier par :

$$\frac{q_{AB} q_e}{q_{AB} + q_e} \approx q_e = \frac{m_e}{T_e} \quad \text{A. 19}$$

$$\frac{q_A q_B}{q_A + q_B} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \frac{1}{T_h} \quad \text{A. 20}$$

Le rapport s'écrit :

$$\frac{k_D}{k_I} = \left(2\pi k_B \frac{m_{AB}}{m_A m_B} T_h \right)^{3/2}$$

$$\times \frac{\int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{e,A}, \omega_{e,B}) d^3 \omega_{e,A} d^3 \omega_{e,B} \omega_{AB,e} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{m_e}{T_e} \omega_{AB,e}^2} d^3 \omega_{AB,e}}{\int \sigma_I(\omega_{e,A}, \omega_{e,B} | \omega_{AB,e}) d^3 \omega_{AB,e} \omega_{e,A} \omega_{e,B} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \frac{1}{T_h} (\omega_{e,A} - \omega_{e,B})^2} d^3 \omega_{e,A} d^3 \omega_{e,B}} \quad \text{A. 21}$$

Cette équation peut encore être simplifiée en utilisant la relation de balance détaillée sur la section efficace [103] :

$$Q_{int}^{AB} \omega_{AB,e} \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{e,A}, \omega_{e,B}) = Q_{int}^A Q_{int}^B \left(\frac{\mu_{A,B}}{h} \right)^3 \omega_{e,A} \omega_{e,B} \sigma_I(\omega_{e,A}, \omega_{e,B} | \omega_{AB,e}) \quad \text{A. 22}$$

Ce qui donne :

$$\frac{k_D}{k_I} = \frac{Q_{int}^A Q_{int}^B}{Q_{int}^{AB}} \left(\frac{2\pi k_B T_h}{h^2} \frac{m_A m_B}{m_{AB}} \right)^{3/2}$$

$$\times \frac{\int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{e,A}, \omega_{e,B}) \omega_{AB,e} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{m_e}{T_e} \omega_{AB,e}^2} d^3 \omega_{e,A} d^3 \omega_{e,B} d^3 \omega_{AB,e}}{\int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{e,A}, \omega_{e,B}) \omega_{AB,e} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \frac{1}{T_h} (\omega_{e,A} - \omega_{e,B})^2} d^3 \omega_{e,A} d^3 \omega_{e,B} d^3 \omega_{AB,e}} \quad \text{A. 23}$$

Les sections efficaces sont souvent données en fonction de l'énergie, il est donc plus commode d'utiliser une représentation en énergie plutôt qu'en vitesse. Pour passer de l'une à l'autre, utilisons la conservation de l'énergie du système pour réécrire les termes exponentiels :

$$E = \frac{1}{2} m_{AB} (v_{AB} - v_{cm})^2 + \frac{1}{2} m_e (v_e - v_{cm})^2 \quad \text{A. 24}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{m_{AB} m_e}{m_{AB} + m_e} (v_{AB} - v_e)^2 \cong \frac{1}{2} m_e (v_{AB} - v_e)^2 \quad \text{A. 25}$$

$$= \frac{1}{2} m_A (v_A - v_{cm})^2 + \frac{1}{2} m_B (v_B - v_{cm})^2 + \frac{1}{2} m_e (v_e - v_{cm})^2 + E_{diss} \quad \text{A. 26}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} (\omega_{e,A} - \omega_{e,B})^2 + E_{diss} \quad \text{A. 27}$$

$$= E_{AB,e} = E_{e,A,B} + E_{diss} \quad \text{A. 28}$$

où v_{cm} est la vitesse du centre de masse du système et E_{diss} est l'énergie de dissociation de la réaction.

$$\frac{k_D}{k_I} = \frac{Q_{int}^A Q_{int}^B}{Q_{int}^{AB}} \left(\frac{2\pi k_B T_h}{h^2} \frac{m_A m_B}{m_{AB}} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_{diss}}{k_B T_h}} \times \frac{\int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{e,A}, \omega_{e,B}) \omega_{AB,e} e^{-\frac{E}{k_B T_e}} d^3 \omega_{e,A} d^3 \omega_{e,B} d^3 \omega_{AB,e}}{\int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{e,A}, \omega_{e,B}) \omega_{AB,e} e^{-\frac{E}{k_B T_h}} d^3 \omega_{e,A} d^3 \omega_{e,B} d^3 \omega_{AB,e}} \quad A. 29$$

La section efficace $\sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{e,A}, \omega_{e,B})$ dépend de l'état des particules avant et après la collision inélastique mais on trouve souvent dans la littérature des sections efficaces totales implicitement sommées sur tous les états internes et les états finaux.

$$\sigma_D^{tot}(\omega_{AB,e}) = \sum_{i,j,k,l,m} \int \sigma_D(\omega_{AB,e}, i, j | \omega_{e,A}, \omega_{e,B}, k, l, m) d^3 \omega_{e,A} d^3 \omega_{e,B} \quad A. 30$$

Supposons également que la section efficace ne dépende que de l'énergie initiale des particules et est isotrope. Effectuons le changement de variable $\omega_{AB,e} = \sqrt{2E/m_e}$. Le rapport devient :

$$\frac{k_D}{k_I} = \frac{Q_{int}^A Q_{int}^B}{Q_{int}^{AB}} \left(\frac{2\pi k_B T_h}{h^2} \frac{m_A m_B}{m_{AB}} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_{diss}}{k_B T_h}} \frac{\int_0^\infty \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{E}{k_B T_e}} dE}{\int_0^\infty \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{E}{k_B T_h}} dE} \quad A. 31$$

On reconnaît une loi de Guldberg-Waage corrigée par un terme intégral. Si le plasma est à l'équilibre thermique, alors $T_e = T_h$ et :

$$\frac{\int_0^\infty \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{E}{k_B T_e}} dE}{\int_0^\infty \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{E}{k_B T_h}} dE} = 1 \quad A. 32$$

On remarque que le numérateur, lié au sens direct de la réaction, ne fait intervenir que la température électronique malgré la présence d'une molécule et d'un électron. Dans les collisions binaires faisant intervenir un lourd et un électron, la dynamique est dictée par l'électron qui est beaucoup plus mobile que le lourd. En revanche, pour la réaction inverse, la dynamique de la collision à trois corps (électron et deux lourds) est dictée par les lourds puisqu'il s'agit des particules les plus lentes.

A.II.4 Comportement de la solution

Le terme intégral dépend directement de la section efficace du processus de dissociation ce qui complique son calcul. Il est toutefois possible d'obtenir des solutions en considérant le comportement général des sections efficaces. Étudions le terme intégral en prenant quelques exemples de sections efficaces. La figure A.1 illustre les formes de ces sections efficaces.

- Soit une section efficace constante $\sigma_D(E) = \sigma_0$. Dans ce cas, le terme correctif se simplifie fortement et devient :

$$\frac{\int \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{E}{k_B T_e}} dE}{\int \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{\theta E}{k_B T_e}} dE} = \frac{\int_0^\infty E e^{-\frac{E}{k_B T_e}} dE}{\int_0^\infty E e^{-\frac{\theta E}{k_B T_e}} dE} = \theta^2 \quad A. 33$$

- Soit une section efficace linéaire $\sigma_D^{tot}(E) = \alpha E$.

$$\frac{\int \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{E}{k_B T_e}} dE}{\int \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{\theta E}{k_B T_e}} dE} = \frac{\int_0^\infty E^2 e^{-\frac{E}{k_B T_e}} dE}{\int_0^\infty E^2 e^{-\frac{\theta E}{k_B T_e}} dE} = \theta^3 \quad \text{A. 34}$$

- C'est la pente à basse énergie qui compte principalement dans le calcul de l'intégrale dans A.31 puisque le terme exponentiel assure la décroissance rapide du terme intégré à haute énergie. Les sections efficaces de dissociation ont souvent une forme affine avec seuil à basse énergie [104]. Soit une section efficace de forme :

$$\sigma_D^{tot}(E) = \begin{cases} 0 & \text{si } E < E_s \\ \alpha(E - E_s) & \text{si } E \geq E_s \end{cases} \quad \text{A. 35}$$

Dans ce cas, le terme correctif devient :

$$\begin{aligned} \frac{\int \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{E}{k_B T_e}} dE}{\int \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{\theta E}{k_B T_e}} dE} &= \frac{\int_{E_s}^\infty (E - E_s) E e^{-\frac{E}{k_B T_e}} dE}{\int_{E_s}^\infty (E - E_s) E e^{-\frac{\theta E}{k_B T_e}} dE} \\ &= \frac{\theta^3 e^{\frac{(\theta-1)E_s}{k_B T_e}} (E_s + 2k_B T_e)}{\theta E_s + 2k_B T_e} \end{aligned} \quad \text{A. 36}$$

C'est la forme que nous avons choisie pour calculer les taux de réaction inverses et appliquée dans les codes numériques de calcul de la composition chimique. Elle a l'avantage d'être facile à utiliser en ne faisant intervenir que l'énergie seuil de réaction qui est estimée à partir de la différence des enthalpies de formation des espèces.

- On trouve également une forme logarithmique des sections efficaces de dissociation [104] qui tient compte de la diminution de la section efficace à haute énergie. Soit une section efficace de forme :

$$\sigma_D^{tot}(E) = \begin{cases} 0 & \text{si } E < E_s \\ \frac{\sigma_0 \ln(E/E_s)}{E/E_s} & \text{si } E \geq E_s \end{cases} \quad \text{A. 37}$$

Dans ce cas, le terme correctif devient :

$$\begin{aligned} \frac{\int \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{E}{k_B T_e}} dE}{\int \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{\theta E}{k_B T_e}} dE} &= \frac{\int_{E_s}^\infty \ln(E/E_s) e^{-\frac{E}{k_B T_e}} dE}{\int_{E_s}^\infty \ln(E/E_s) e^{-\frac{\theta E}{k_B T_e}} dE} \\ &= \frac{\theta \Gamma\left(0, \frac{E_s}{k_B T_e}\right)}{\Gamma\left(0, \frac{\theta E_s}{k_B T_e}\right)} \end{aligned} \quad \text{A. 38}$$

où $\Gamma(a, z)$ est la fonction gamma incomplète définie comme :

$$\Gamma(a, z) = \int_z^\infty t^{a-1} e^{-t} dt \quad \text{A. 39}$$

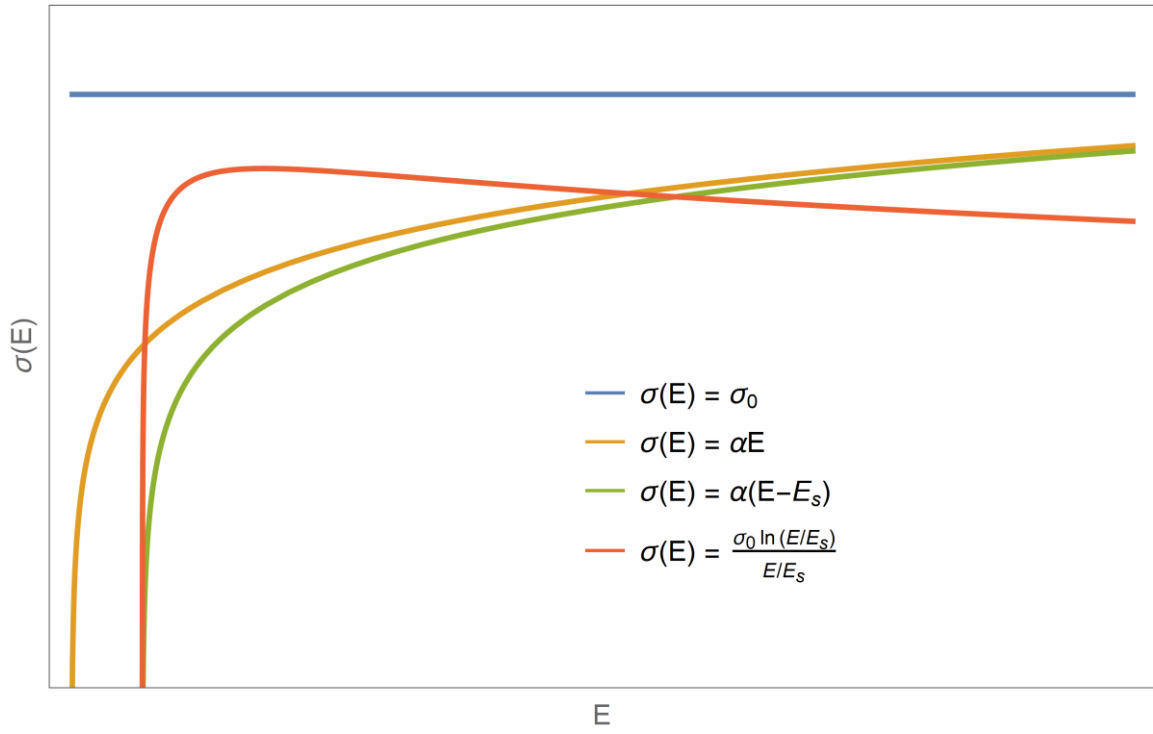


Figure A.1 – Profils des sections efficaces avec $E_s = 1$, $\alpha = 1$ et $\sigma_0 = 30$ (valeurs arbitraires).

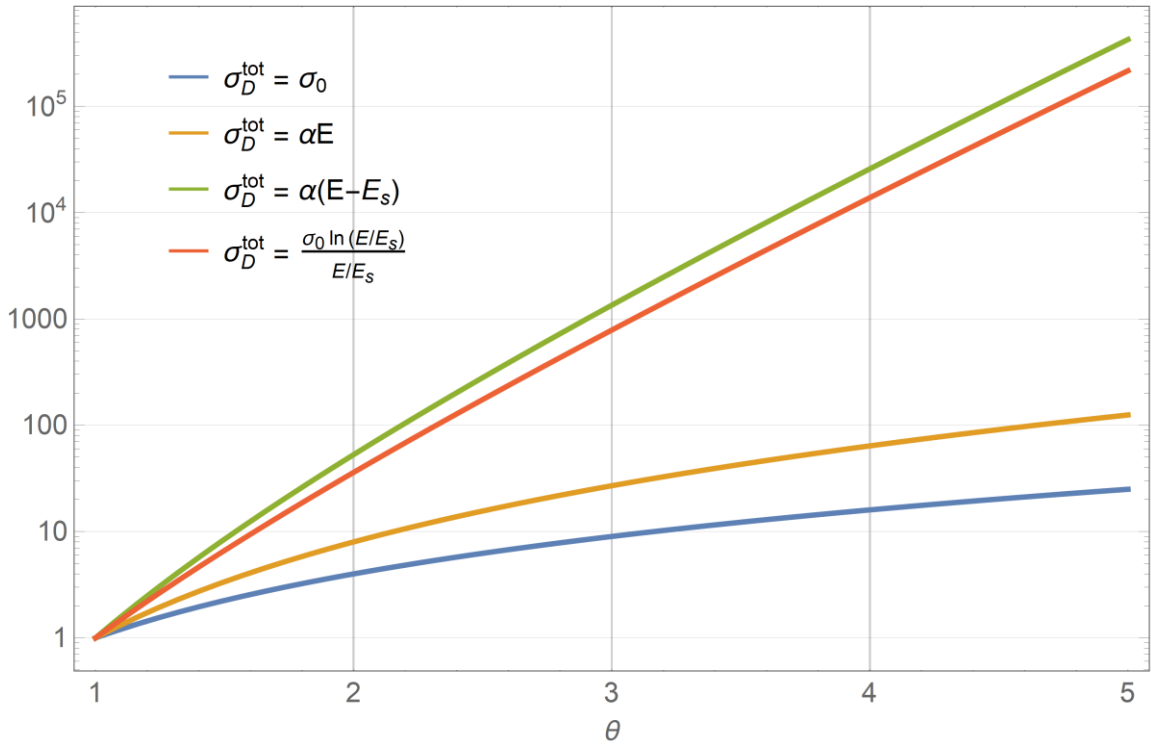


Figure A.2 - Terme intégral pour différents profils de section efficace avec $T_e = 5000$ K, $E_s = 1$ eV et $\alpha = 1$.

La figure A.2 montre l'importance en fonction de θ du rapport des intégrales de l'expression A.31. Lorsque θ tend vers 1, le rapport tend vers l'unité et on retrouve une simple loi d'action de masse. En revanche, ce terme devient de plus en plus important lorsque θ augmente.

Au final, on trouve une relation entre les taux de réaction ayant comme expression :

$$\frac{k_D}{k_I} = \frac{Q_{int}^A Q_{int}^B}{Q_{int}^{AB}} \left(\frac{2\pi k_B T_h}{h^2} \frac{m_A m_B}{m_{AB}} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_{diss}}{k_B T_h}} \frac{\theta^3 e^{\frac{(\theta-1)E_s}{k_B T_e}} (E_s + 2k_B T_e)}{\theta E_s + 2k_B T_e} \quad A.40$$

A.III Recombinaison dissociative

Soit la réaction $AB^+(v_{AB}) + e^-(v_e) \rightleftharpoons A(v_A) + B(v_B)$.

En procédant comme précédemment, on peut obtenir l'expression pour les taux de réaction direct et inverse :

$$k_D = \left(\frac{m_{AB} m_e}{2\pi k_B T_{AB} T_e \gamma_{AB,e}} \right)^{3/2} \int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{A,B}) d^3 \omega_{A,B} \omega_{AB,e} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{q_{AB} q_e}{q_{AB} + q_e} \omega_{AB,e}^2} d^3 \omega_{AB,e} \quad A.41$$

$$k_I = \left(\frac{m_A m_B}{2\pi k_B T_A T_B \gamma_{A,B}} \right)^{3/2} \int \sigma_I(\omega_{A,B} | \omega_{AB,e}) d^3 \omega_{AB,e} \omega_{A,B} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{q_A q_B}{q_A + q_B} \omega_{A,B}^2} d^3 \omega_{A,B} \quad A.42$$

Le rapport des taux de réaction s'exprime alors par :

$$\begin{aligned} \frac{k_D}{k_I} &= \left(\frac{m_{AB} m_e}{2\pi k_B T_{AB} T_e \gamma_{AB,e}} \frac{2\pi k_B T_A T_B \gamma_{A,B}}{m_A m_B} \right)^{3/2} \\ &\times \frac{\int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{A,B}) d^3 \omega_{A,B} \omega_{AB,e} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{q_{AB} q_e}{q_{AB} + q_e} \omega_{AB,e}^2} d^3 \omega_{AB,e}}{\int \sigma_I(\omega_{A,B} | \omega_{AB,e}) d^3 \omega_{AB,e} \omega_{A,B} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{q_A q_B}{q_A + q_B} \omega_{A,B}^2} d^3 \omega_{A,B}} \end{aligned} \quad A.43$$

Le premier terme s'écrit :

$$\left(\frac{m_{AB} m_e}{2\pi k_B T_{AB} T_e \gamma_{AB,e}} \frac{2\pi k_B T_A T_B \gamma_{A,B}}{m_A m_B} \right)^{3/2} = \left(\frac{m_{AB} m_e T_h}{m_A m_B T_e} \frac{q_A + q_B}{q_{AB} + q_e} \right)^{3/2} \approx \left(\frac{m_{AB} m_e}{m_A m_B} \frac{1}{\theta} \right)^{3/2} \quad A.44$$

en faisant l'approximation $q_e \ll q_{AB}$ et $q_A + q_B = \frac{m_A + m_B}{T_g} \approx \frac{m_{AB}}{T_g} = q_{AB}$.

Les calculs disponibles dans les ouvrages tels que celui d'Oxenius [103] suggèrent une relation de balance détaillée du type :

$$\mu_{AB,e}^2 Q_{int}^{AB} Q_{int}^e \omega_{AB,e} \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{A,B}) = \mu_{A,B}^2 Q_{int}^A Q_{int}^B \omega_{A,B} \sigma_I(\omega_{A,B} | \omega_{AB,e}) \quad A.45$$

Ce qui donne (en approximant $\mu_{AB,e} \approx m_e$) :

$$\begin{aligned} \frac{k_D}{k_I} &= \frac{Q_{int}^A Q_{int}^B}{Q_{int}^{AB} Q_{int}^e} \left(\frac{m_A m_B}{m_{AB} m_e} \right)^{1/2} \theta^{-3/2} \\ &\times \frac{\int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{A,B}) d^3 \omega_{A,B} \omega_{AB,e} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{q_{AB} q_e}{q_{AB} + q_e} \omega_{AB,e}^2} d^3 \omega_{AB,e}}{\int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{A,B}) d^3 \omega_{A,B} \omega_{AB,e} e^{-\frac{1}{2k_B} \frac{q_A q_B}{q_A + q_B} \omega_{A,B}^2} d^3 \omega_{A,B}} \end{aligned} \quad A.46$$

En utilisant la conservation de l'énergie, on réécrit l'équation précédente comme :

$$\frac{k_D}{k_I} = \frac{Q_{int}^A Q_{int}^B}{Q_{int}^{AB} Q_{int}^e} \left(\frac{m_A m_B}{m_{AB} m_e} \right)^{1/2} \theta^{-3/2} e^{-\frac{E_{reac}}{k_B T_h}} \times \frac{\int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{A,B}) d^3 \omega_{A,B} \omega_{AB,e} e^{-\frac{E}{k_B T_e}} d^3 \omega_{AB,e}}{\int \sigma_D(\omega_{AB,e} | \omega_{A,B}) d^3 \omega_{A,B} \omega_{AB,e} e^{-\frac{E}{k_B T_h}} d^3 \omega_{A,B}} \quad A. 47$$

Effectuons le changement de variable $\omega_{AB,e} = \sqrt{2E/m_e}$.

$$\frac{k_D}{k_I} = \frac{Q_{int}^A Q_{int}^B}{Q_{int}^{AB} Q_{int}^e} \left(\frac{m_A m_B}{m_{AB} m_e} \right)^{1/2} \theta^{-3/2} e^{-\frac{E_{reac}}{k_B T_h}} \frac{\int_0^\infty \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{E}{k_B T_e}} dE}{\int_0^\infty \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{E}{k_B T_h}} dE} \quad A. 48$$

On retrouve le même terme intégral que dans le cas précédent.

Les réactions de recombinaison dissociative ont des sections efficaces inverses en vitesse. Soit une section efficace de la forme :

$$\sigma_D^{tot}(E) = \frac{\sigma_0}{v^2} = \frac{\sigma_0 m_e}{2E} \quad A. 49$$

Dans ce cas, le terme intégral devient :

$$\frac{\int \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{E}{k_B T_e}} dE}{\int \sigma_D^{tot}(E) E e^{-\frac{\theta E}{k_B T_e}} dE} = \frac{\int_0^\infty e^{-\frac{E}{k_B T_e}} dE}{\int_0^\infty e^{-\frac{\theta E}{k_B T_e}} dE} = \theta \quad A. 50$$

La relation entre le taux direct et inverse s'écrit alors :

$$\frac{k_D}{k_I} = \frac{Q_{int}^A Q_{int}^B}{Q_{int}^{AB} Q_{int}^e} \left(\frac{m_A m_B}{m_{AB} m_e} \right)^{1/2} \theta^{-1/2} e^{-\frac{E_{reac}}{k_B T_h}} \quad A. 51$$

Annexe B Algorithmes

B.1 Calcul de la composition à l'équilibre chimique

On présente ici l'algorithme utilisé pour calculer la composition chimique du plasma en utilisant le modèle de cinétique chimique. Le principal objectif de ce code est de résoudre un système d'équations différentielles du 1^{er} ordre non linéaires couplées afin de déterminer les densités de chaque espèce chimique.

Ce type de système est difficile à résoudre car ses valeurs propres sont très différentes les unes des autres. Autrement dit, l'échelle de variation temporelle des densités varie beaucoup d'une espèce à l'autre, ce qui implique que certaines densités varient rapidement mais tendent malgré tout lentement vers l'équilibre. Le choix du pas de temps se révèle alors particulièrement important. On qualifie ces systèmes de *stiff*.

De nombreux algorithmes ont été développés dans la littérature pour résoudre ce type de problème. Nous avons utilisé l'algorithme DVODE du package ODEPACK [105] qui utilise une méthode du type *backward differentiation*. Le code a été écrit en Fortran 2008 et compilé avec *gfortran*.

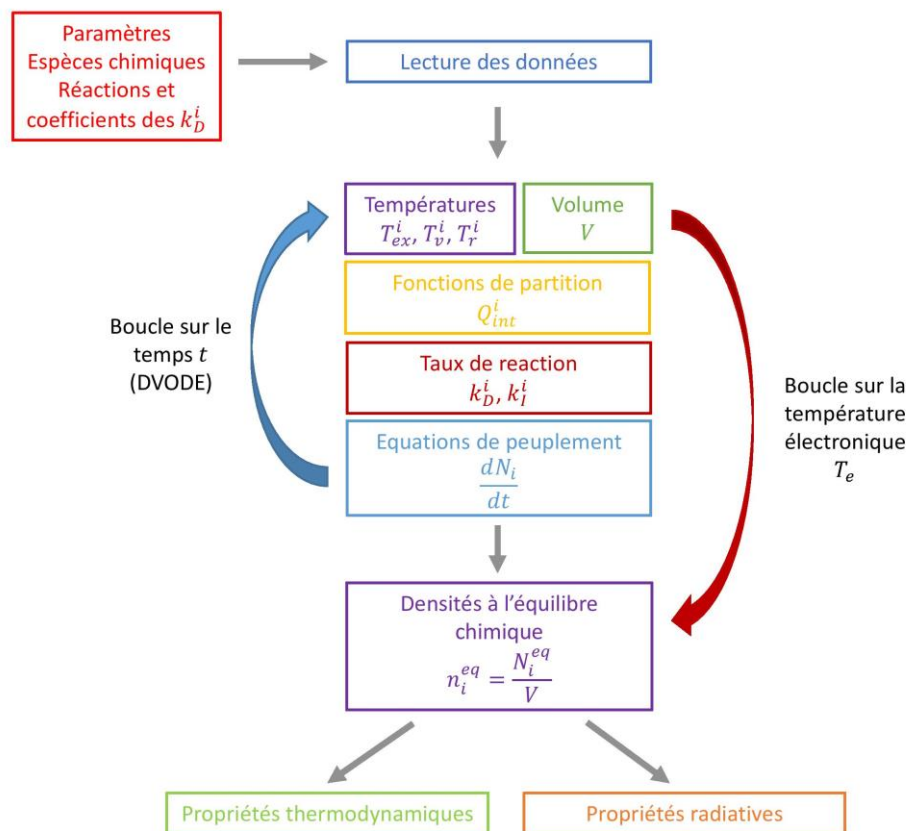


Figure B.1 - Représentation schématique de l'algorithme.

- *Paramètres* : l'utilisateur précise les paramètres physiques (P, T_e, θ), les espèces chimiques ainsi que leur densités initiales ($n_i(t = 0)$), les réactions chimiques impliquées avec les coefficients pour le calcul des taux de réaction direct (k_D) et les paramètres numériques utilisées par la subroutine DVODE.
- *Lecture des données* : lecture dans une base de données construite au préalable les valeurs des masses, des charges électriques, des niveaux électroniques, des constantes spectroscopiques associés à chaque espèce.
- *Températures* : calcul des températures internes (T_{ex}^i, T_v^i et T_r^i) pour chaque espèce i .
- *Volume* : calcul du volume du système d'après la pression, les températures et le nombre de particules de chaque espèce.
- *Fonctions de partition* : calcul des fonctions de partition de chaque espèce en utilisant les données sur les niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels et les constantes spectroscopiques.
- *Taux de réaction* : calcul des taux de réaction directs et inverses k_D^i et k_I^i .
- *Équations de peuplement* : subroutine déterminant automatiquement le système d'équations d'après les réactions chimiques permettant de calculer les dN_i/dt pour chaque espèce.
- *Densités à l'équilibre chimique* : calcul des densités à l'équilibre chimique d'après le nombre de particules (à l'équilibre chimique) et le volume, $n_i^{eq} = N_i^{eq}/V$.
- *Propriétés thermodynamiques* : calcul des propriétés thermodynamiques à l'aide des densités n_i^{eq} .
- *Propriétés radiatives* : calcul des propriétés radiatives à l'aide des densités n_i^{eq} .

Lors des itérations sur le temps, il faut vérifier à chaque pas temporel si le système est arrivé à l'équilibre chimique. On considère que le système a atteint l'équilibre si :

$$\delta = \frac{N_i^{j+1} - N_i^j}{N_i^j \Delta t^j} < \varepsilon \quad \text{B. 1}$$

pour toutes les espèces. N_i^{j+1} et N_i^j sont respectivement les nombres de particules aux temps t^{j+1} et t^j et Δt^j le pas de temps défini par $\Delta t^j = |t^{j+1} - t^j|$.

Le choix du paramètre de convergence ε est parfois difficile. En effet, si ε est trop grand, la convergence peut s'arrêter sur un état de pseudo-équilibre chimique. Toutefois, prendre un ε très petit n'est pas une solution car le facteur δ présente souvent des oscillations, dues aux incertitudes numériques, dont l'amplitude peut dépasser la valeur de ε et empêcher le code de détecter l'arrivée à l'équilibre chimique du système. Une valeur de convergence $\varepsilon = 10^{-5}$ est généralement un bon compromis.

B.II Calcul du rayonnement

On présente ici l'algorithme utilisé pour calculer les coefficients d'émission et d'absorption ainsi que le CEN. L'objectif de ce code est de calculer les spectres d'émission et d'absorption d'un plasma hors équilibre thermique puis d'intégrer pour calculer le coefficient d'émission nette. La création de la banque de données radiative pour le projet industriel a nécessité environ 4 mois de calcul sur l'ensemble des ordinateurs de l'équipe et créé plusieurs dizaines de téraoctets de données. De nombreuses optimisations algorithmiques et numériques ont été développées pour obtenir les résultats dans un délai raisonnable.

B.II.1 Schéma algorithmique

On présente ici les principales étapes utilisées dans le calcul du rayonnement. Le code a été écrit en Fortran 2008 et compilé avec *gfortran*.

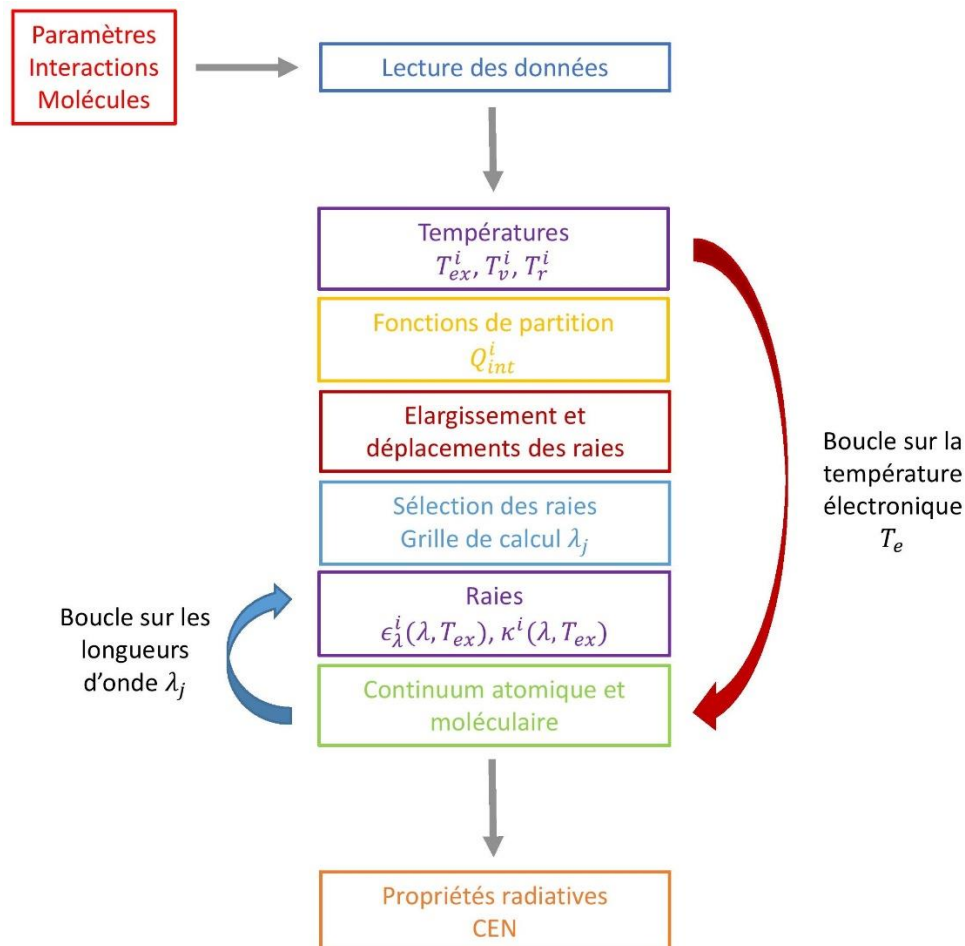


Figure B.2 - Représentation schématique de l'algorithme.

- *Paramètres* : l'utilisateur précise les paramètres physiques (P , T_e , θ) et l'intervalle de longueur d'onde (typiquement de 300 Å à 50 000 Å) ainsi que les interactions radiatives à prendre en compte.

- *Lecture des données* : lecture dans une base de données construite au préalable des valeurs des densités, des masses, des charges électriques, des niveaux électroniques, des constantes spectroscopiques associés à chaque espèce, des sections efficaces des interactions et des paramètres d'élargissements des raies.
- *Calcul des températures internes* : calcul des températures internes (T_{ex}^i , T_v^i et T_r^i) pour chaque espèce i .
- *Fonctions de partition* : calcul des fonctions de partition de chaque espèce en utilisant les données sur les niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels et les constantes spectroscopiques.
- *Calcul élargissements/déplacements* : calcul des élargissements (δ_L et δ_G) et des déplacements de chaque raie.
- *Sélection des raies/Grille de calcul* : sélection des raies importantes et création de la grille de points (longueur d'onde) où les coefficients d'émission et d'absorption sont calculés.
- *Grille de calcul* : création de la grille de points (longueur d'onde) où les coefficients d'émission et d'absorption seront calculés.
- *Raies* : calcul du coefficient d'émission et d'absorption des raies d'après l'équation.
- *Continuum atomique et moléculaire* : calcul de coefficients d'émission et d'absorption du continuum provenant de l'attachement, la recombinaison, le bremsstrahlung et du moléculaire.
- *Propriétés radiatives* : intégration des spectres sur la longueur d'ondes pour obtenir le coefficient d'émission nette. La méthode des trapèzes a été utilisée.

B.II.2 Optimisations

Les codes de rayonnement sont particulièrement coûteux en temps de calcul, notamment à cause des raies atomiques. À chaque pas de longueur d'onde, il est nécessaire de calculer le profil de toutes les raies et de les sommer. Toutefois, la plupart des raies sont négligeables pour une température et une longueur d'onde donnée. Par exemple, les raies du F^{5+} à basse température sont négligeables à cause de sa faible densité. De même, certaines raies sont présentes dans l'ultraviolet et ne nécessitent pas d'être prises en compte lorsque l'on calcule la partie infrarouge du spectre.

La banque de données contient plusieurs milliers de raies qui ont une intensité et une largeur qui varient avec la température. À chaque pas de température, le programme estime l'importance des raies¹⁶ en les approximant par un rectangle :

$$Aire_{ul} \approx \kappa'_{ul} \times \delta_{V,ul} \quad B.2$$

où κ'_{ul} est le coefficient d'absorption de la raie en son centre et $\delta_{V,ul}$ la largeur à mi-hauteur du profil de Voigt estimée de la raie :

$$\delta_{V,ul} \cong 0.5346 \delta_{L,ul} + \sqrt{0.2166 \delta_{L,ul}^2 + \delta_{G,ul}^2} \quad B.3$$

¹⁶ Pour calculer le CEN, il faut intégrer les spectres en longueur d'onde. Ce qui compte sur chaque raie est donc son aire (obtenue à partir de son intensité et son élargissement) et non pas uniquement son intensité.

Si cette raie contribue à au moins un dix millionième de l'aire totale des raies, elle est prise en compte.

Le choix des longueurs d'onde où sont calculés les coefficients d'émission et d'absorption est primordial pour obtenir un résultat précis sans augmenter de façon démesurée le temps de calcul. Un maillage régulier est suffisant pour calculer le continuum mais n'est pas adapté au calcul des raies qui sont très disparates entre elles. Nous avons utilisé un maillage adaptatif qui s'appuie sur les caractéristiques des raies (centre de la raie en tenant compte de son déplacement et largeur estimée de la raie) pour créer une grille de calcul offrant un bon compromis entre la précision du calcul et l'optimisation du temps de calcul.

Pour créer ce maillage adaptatif, on commence par placer un point de calcul au sommet de chaque raie en tenant compte de son déplacement calculé préalablement. On dessine ensuite les ailes gauches et droites des raies en utilisant une densité de points décroissante au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre de la raie :

$$\lambda_i^L = \lambda_{ul} + \Delta_{ul} - \frac{\delta_{v,ul}}{100} \times i^{2.1} \quad \text{B. 4}$$

$$\lambda_i^R = \lambda_{ul} + \Delta_{ul} + \frac{\delta_{v,ul}}{100} \times i^{2.1} \quad \text{B. 5}$$

où λ_{ul} et Δ_{ul} sont respectivement les longueurs de transition et le déplacement de la raie ul . Ces points sont définis jusqu'à $20 \delta_{v,ul}$. Chaque raie est ainsi définie par 65 points de calcul.

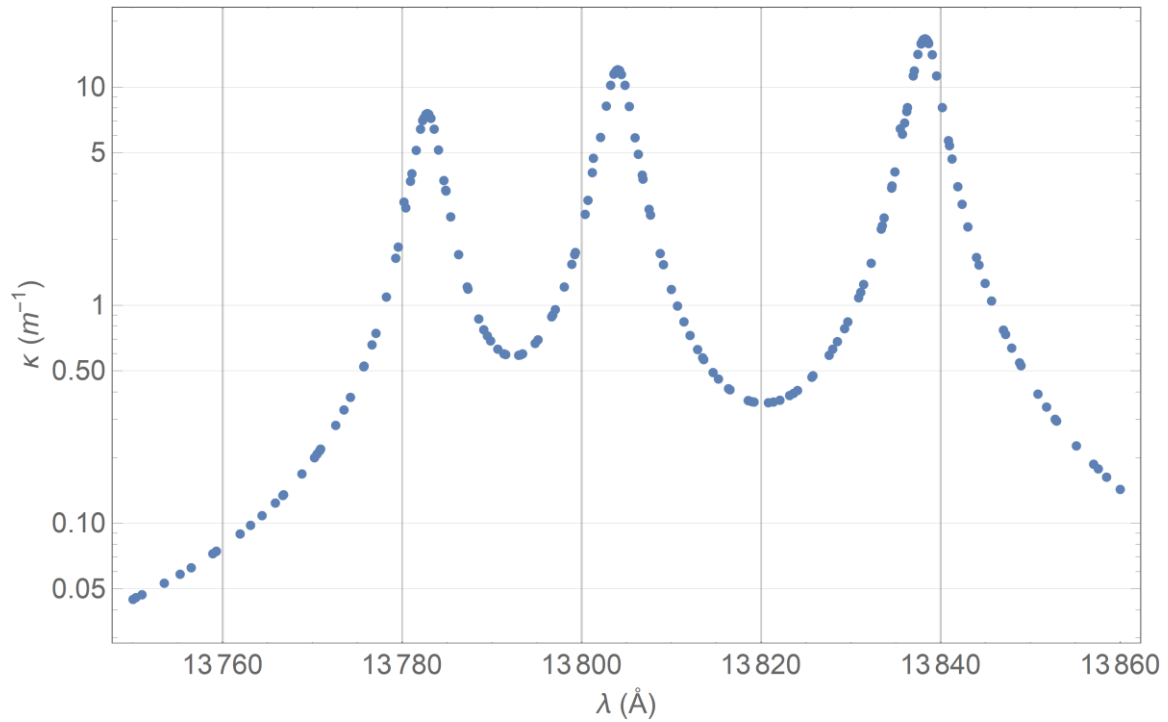


Figure B.3 - Illustration des points de calcul lorsque trois raies sont proches.

Pour obtenir un calcul précis du continuum, on s'assure également qu'il y a au moins un point de calcul tous les 10 Å (entre 300 Å et 3000 Å, nous avons fixé un maillage à 0.2 Å pour un calcul précis de la recombinaison).

Les paramètres de ces différentes méthodes d'optimisation ont été ajustés et vérifiés en faisant des comparaisons avec des CEN calculés à partir de spectres haute résolution (2 millions de points en mailage régulier et en tenant compte de toutes les raies) de manière à obtenir une différence relative inférieure à 1%.

Annexe C Liste des réactions et taux de réaction directs

Cette annexe donne la liste des réactions considérées dans le modèle de la cinétique chimique ainsi que les taux de réaction direct associés. Les taux de réaction issus des travaux de Haidar *et al.* [46] doivent être calculés avec une température en électronvolt. Pour les autres, la température doit être donnée en kelvins. Les taux de réaction sont donnés en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les réactions directes à deux corps et en $\text{cm}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les réactions à trois corps.

C.I Pour le SF_6

Réaction	A	B	C	Réf.
<i>dissociation par impact de lourds</i>				
$\text{F}_2 \rightleftharpoons \text{F} + \text{F}$	3,52E-11	0	16970	[47]
$\text{S}_2 \rightleftharpoons \text{S} + \text{S}$	7,95E-11	0	38749	[47]
$\text{SF}^+ + \text{F} \rightleftharpoons \text{F}^+ + \text{S} + \text{F}$	3,92E-12	0,5	24950	[47]
$\text{S}_2^+ + \text{F} \rightleftharpoons \text{S}^+ + \text{S} + \text{F}$	3,81E-12	0,5	74735	[47]
$\text{SF}^- + \text{F} \rightleftharpoons \text{F} + \text{S}^- + \text{F}$	3,92E-12	0,5	40849	[47]
$\text{SF}_4 + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{SF}_6$	2,63E-11	0	7340	[47]
$\text{SF}^- + \text{F} \rightleftharpoons \text{S} + \text{F}^- + \text{F}$	3,92E-12	0,5	24950	[47]
$\text{S}_2^+ + \text{F} \rightleftharpoons \text{S} + \text{S}^+ + \text{F}$	3,81E-12	0,5	74735	[47]
$\text{SF}_5 + \text{F} \rightleftharpoons \text{SF}_6$	1,66E-11	0	0	[47]
$\text{C}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C} + \text{C} + \text{M}$	6,18E-10	0	3983	[49]
$\text{C}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{C} + \text{M}$	1,66E-8	0	2024	[49]
<i>dissociation par impact électronique</i>				
$\text{F}_2^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{F} + \text{F}$	3,46E-06	-0,5	0	[47]
$\text{S}_2^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{S} + \text{S}$	3,46E-06	-0,5	0	[47]
$\text{F}^- + \text{S} \rightleftharpoons \text{SF} + \text{e}^-$	1,40E-10	0	4642	[106]
$\text{SF}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{S} + \text{F}$	3,46E-06	-0,5	0	[47]
$\text{SF}_6 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{SF}_4^- + \text{F}_2$	1,50E-11	0	0	[107]
$\text{SF}_6 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{SF}_5 + \text{F}^-$	1,50E-10	0	0	[107]
$\text{SF}_6 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{SF}_5^- + \text{F}$	2,02E-11	-1,46	0	[46]
<i>échange de charge</i>				
$\text{F}^+ + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{F}_2^+ + \text{F}$	6,90E-10	0	0	[47]
$\text{F}^+ + \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{S}_2^+ + \text{F}$	1,66E-09	0	0	[47]

$F^+ + SF \rightleftharpoons SF^+ + F$	1,10E-10	0	0	[47]
$S^- + SF \rightleftharpoons S + SF^-$	3,28E-11	0,5	0	[47]
$S^+ + F_2 \rightleftharpoons SF^+ + F$	5,89E-10	0	0	[47]
$S^+ + S_2 \rightleftharpoons S_2^+ + S$	1,38E-09	0	0	[47]
$S^+ + SF \rightleftharpoons S_2^+ + F$	9,90E-10	0	0	[47]
$S^+ + SF \rightleftharpoons SF^+ + S$	1,00E-10	0	0	[47]
<i>neutralisation</i>				
$S_2^+ + F^- + F \rightleftharpoons S_2 + F + F$	6,61E-20	-2,5	0	[47]
$SF^- + SF^+ \rightleftharpoons SF + SF$	8,69E-17	0	0	[108]
$SF_5^+ + SF_5^- \rightleftharpoons SF_5 + SF_5$	1,00E-07	0	0	[107]
$SF_5^+ + SF_6^- \rightleftharpoons SF_5 + SF_6$	1,00E-07	0	0	[107]
$SF_5^+ + SF_4^- \rightleftharpoons SF_5 + SF_4$	1,00E-07	0	0	[107]
<i>recombinaison</i>				
$F_2^+ + F^- \rightleftharpoons 3F$	1,50E-07	0	0	[47]
$S_2^+ + F^- + F \rightleftharpoons S_2 + F_2$	6,61E-20	-2,5	0	[47]
$S_2^+ + F^- + F \rightleftharpoons SF + F + S$	6,61E-20	-2,5	0	[47]
$S_2^+ + F^- + F \rightleftharpoons SF + SF$	6,61E-20	-2,5	0	[47]
$SF^+ + F^- + F \rightleftharpoons SF + F_2$	6,60E-20	-2,5	0	[109]
$SF_5^+ + SF_6^- \rightleftharpoons SF_3^+ + SF_6 + F_2$	6,00E-12	0	0	[46]
$SF_4 + F_2 \rightleftharpoons SF_6$	2,63E-11	0	7340	[47]
$F + F + F \rightleftharpoons F_2 + F$	5,40E-35	0	0	[47]
$F + S + F \rightleftharpoons SF + F$	2,80E-34	0	0	[47]
$S + S + F \rightleftharpoons S_2 + F$	4,50E-34	0	0	[47]
$SF^+ + F \rightleftharpoons F + S^+ + F$	3,92E-12	0,5	43750	[47]
<i>attachement</i>				
$SF_6 + e^- + e^- \rightleftharpoons SF_6^- + e^-$	6,20E-12	0	0	[107]
<i>ionisation par impact électronique</i>				
$F + e^- \rightleftharpoons F^+ + e^- + e^-$	1,3E-8	0	16,5	[46]
$S + e^- \rightleftharpoons S^+ + e^- + e^-$	1,4E-7	0	9,0	[46]
$F_2 + e^- \rightleftharpoons F_2^+ + e^- + e^-$	3,37E-08	0	21,17	[46]
$SF + e^- \rightleftharpoons SF^+ + e^- + e^-$	1,93E-07	0	18,2	[46]
$SF_2 + e^- \rightleftharpoons SF_2^+ + e^- + e^-$	1,96E-07	0	17,1	[46]
$SF_3 + e^- \rightleftharpoons SF_3^+ + e^- + e^-$	1,00E-07	0	18,9	[46]
$SF_4 + e^- \rightleftharpoons SF_4^+ + e^- + e^-$	4,77E-08	0	16,35	[46]

$SF_5 + e^- \rightleftharpoons SF_5^+ + e^- + e^-$	1,00E-07	0	17,8	[46]
$SF_4 + e^- \rightleftharpoons SF_3^+ + F + e^- + e^-$	5,31E-08	0	17,667	[46]
$SF_5 + e^- \rightleftharpoons SF_4^+ + F + e^- + e^-$	9,40E-08	0	22,2	[46]
$SF_6 + e^- \rightleftharpoons SF^+ + F_2 + 3F + e^- + e^-$	1,20E-08	0	26	[46]
$SF_6 + e^- \rightleftharpoons SF_2^+ + F_2 + 2F + e^- + e^-$	7,60E-09	0	24,4	[46]
$SF_6 + e^- \rightleftharpoons SF_3^+ + 3F + e^- + e^-$	3,20E-08	0	20,7	[46]
$SF_6 + e^- \rightleftharpoons SF_4^+ + 2F + e^- + e^-$	8,40E-09	0	19,9	[46]
$SF_6 + e^- \rightleftharpoons SF_5^+ + F + e^- + e^-$	1,19E-07	0	18,1	[46]

Tableau 11 - Liste des réactions du SF_6 utilisées dans la cinétique chimique. Les taux de réaction directs sont calculés selon la loi d'Arrhenius $k_D(T) = A T^B \exp(-C/T)$. M est une espèce lourde quelconque.

Réaction	A (cm ⁻³ .s ⁻¹)	B	C	D	E	Réf.
<i>dissociation par impact de lourds</i>						
$SF_6 + e^- \rightleftharpoons F_2^- + SF_4$	2,3E-13	0	0,71	0,04	0	[46]
$SF_6 + e^- \rightleftharpoons SF_2^- + 4F$	5,4E-11	0	0,77	0,05	0	[46]
$SF_6 + e^- \rightleftharpoons SF_3^- + 3F$	1,2E-13	0	0,7	0,05	0	[46]
$SF_6 + e^- \rightleftharpoons SF_4^- + 2F$	3,9E-12	0	0,45	0,04	0	[46]
<i>recombinaison</i>						
$F_2 + S \rightleftharpoons SF_2$	5,22E-18	16,572	9,99E-05	-5,34E-08	5027	
$SF + F_2 \rightleftharpoons SF_3$	5,22E-19	16,345	1,47E-4	-1,05E-08	5027	
$SF_2 + F_2 \rightleftharpoons SF_4$	5,22E-20	16,432	1,47E-4	-1,05E-8	15082	
$SF_3 + F_2 \rightleftharpoons SF_5$	5,22E-19	16,488	1,44E-04	-1,01E-08	5027	
$SF + F \rightleftharpoons SF_2$	5,22E-18	16,347	1,50E-04	-1,07E-08	0	
$SF_2 + F \rightleftharpoons SF_3$	5,22E-19	16,473	1,50E-04	-1,07E-08	5027	
$SF_3 + F \rightleftharpoons SF_4$	5,22E-18	16,567	1,44E-04	-1,01E-08	0	

Tableau 12 - Liste des réactions du SF_6 utilisées dans la cinétique chimique. Les taux de réaction directs sont calculés selon la loi d'Arrhenius $k_D(T) = A \exp(B + CT + DT^2) \exp(-E/T)$.

Réaction	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_6	Réf.
$S^+ + e^- \rightleftharpoons S^{2+} + 2e^-$	7,2E-8	-7,0E-8	1,8E-8	5,4E-9	-4,9E-9	1,2E-9	[48]
$S^{2+} + e^- \rightleftharpoons S^{3+} + 2e^-$	3,0E-8	-2,1E-8	1,2E-9	-8,9E-11	5,1E-11	8,9E-10	[48]
$S^{3+} + e^- \rightleftharpoons S^{4+} + 2e^-$	1,4E-8	-1,3E-8	4,7E-9	-9,6E-10	-1,1E-9	9,4E-10	[48]
$F^+ + e^- \rightleftharpoons F^{2+} + 2e^-$	3,3E-8	-1,3E-8	-1,6E-8	6,2E-9	4,4E-9	-1,9E-9	[48]

$F^{2+} + e^- \rightleftharpoons F^{3+} + 2e^-$	1,5E-8	-6,8E-9	-4,2E-9	7,0E-10	1,4E-9	-5,0E-11	[48]
$F^{3+} + e^- \rightleftharpoons F^{4+} + 2e^-$	7,4E-9	-4,4E-9	-4,1E-10	-1,2E-10	5,5E-11	3,2E-10	[48]

Tableau 13 - Liste des réactions du SF₆ utilisées dans la cinétique chimique. Les taux de réaction directs sont calculés selon la loi $k_D(T) = \exp\left(-\frac{I}{k_B T}\right) \left(\frac{k_B T}{I}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^5 a_n \left[\log_{10}\left(\frac{k_B T}{I}\right)\right]^n$ où I est l'énergie d'ionisation.

C.II Pour le C₂F₄

Réaction	A (cm ⁻³ .s ⁻¹)	B	C	Réf.
<i>neutralisation</i>				
$F^- + C_2F_4^+ \rightleftharpoons CF_2 + CF$	1,00E-7	0	0	[46]
$F^- + C_2F_5^+ \rightleftharpoons C_2F_4 + CF_2$	1,00E-7	0	0	[46]
$F^- + C_2F_6^+ \rightleftharpoons C_2F_4 + CF_3$	1,00E-7	0	0	[46]
$F^- + C_3F_7^+ \rightleftharpoons C_2F_6 + CF_2$	1,00E-7	0	0	[46]
$F^- + C_4F_7^+ \rightleftharpoons C_3F_5 + CF_3$	1,00E-7	0	0	[46]
$F^- + CF_2^+ \rightleftharpoons CF + F_2$	1,00E-7	0	0	[46]
$F^- + CF_3^+ \rightleftharpoons CF_2 + F_2$	1,00E-7	0	0	[46]
$F^- + CF_3^+ \rightleftharpoons CF_2 + 2F$	1,00E-7	0	0	[46]
$CF_3^- + C_3F_5^+ \rightleftharpoons CF_3 + C_3F_5$	1,00E-7	0	0	[46]
$CF_3^- + C_3F_6^+ \rightleftharpoons CF_3 + C_3F_6$	1,00E-7	0	0	[46]
$CF_3^- + C_3F_7^+ \rightleftharpoons CF_3 + C_3F_7$	1,00E-7	0	0	[46]
<i>échange de charge</i>				
$CF_2^+ + C_2F_4 \rightleftharpoons C_2F_4^+ + F_2$	1,00E-9	0	0	[46]
$F_2^+ + C_2F_4 \rightleftharpoons C_2F_4^+ + F_2$	1,00E-10	0	0	[46]
$F_2^+ + C_2F_5 \rightleftharpoons C_2F_5^+ + F_2$	1,00E-10	0	0	[46]
$C^+ + CF \rightleftharpoons CF^+ + C$	3,18E-9	0	0	[46]
$CF_2^+ + CF_3 \rightleftharpoons CF_3^+ + CF_2$	1,48E-9	0	0	[46]
$CF_3^- + F \rightleftharpoons F^- + CF_3$	5,00E-10	-0,5	0	[46]
$CF_2^+ + C \rightleftharpoons CF^+ + CF$	1,04E-9	0	0	[46]
$F_2^+ + C \rightleftharpoons CF^+ + F$	1,04E-9	0	0	[46]
$CF^+ + C_2F_6 \rightleftharpoons CF_3^+ + C_2F_4$	2,00E-11	0	0	[46]
$C_2F_4^+ + C_2F_4 \rightleftharpoons C_3F_5^+ + CF_3$	2,00E-11	0	0	[46]
$CF^+ + C_2F_4 \rightleftharpoons C_3F_5^+$	1,30E-10	0	0	[46]
$CF^+ + C_2F_4 \rightleftharpoons CF_3^+ + CF + CF$	2,60E-10	0	0	[46]
$F^+ + C_2F_4 \rightleftharpoons C_2F_3^+ + F_2$	1,00E-9	0	0	[46]

$F^+ + C_2F_5 \rightleftharpoons C_2F_4^+ + F_2$	1,00E-9	0	0	[46]
$CF_2^+ + C_2F_6 \rightleftharpoons C_2F_5^+ + CF_3$	3,50E-11	0	0	[46]
$CF_3^+ + C_2F_6 \rightleftharpoons C_2F_5^+ + CF_4$	2,50E-12	0	0	[46]
$F^+ + C_2F_6 \rightleftharpoons C_2F_5^+ + F_2$	1,00E-9	0	0	[46]
$CF_2^+ + CF \rightleftharpoons CF_3^+ + C$	2,06E-9	0	0	[46]
$F^+ + CF \rightleftharpoons C^+ + F_2$	2,71E-9	0	0	[46]
$F_2^+ + CF \rightleftharpoons CF_2^+ + F$	2,18E-9	0	0	[46]
$CF^+ + CF_2 \rightleftharpoons CF_2^+ + CF$	1,00E-6	0	0	[46]
$F^+ + CF_2 \rightleftharpoons CF^+ + F_2$	2,28E-9	0	0	[46]
$F_2^+ + CF_2 \rightleftharpoons CF_3^+ + F$	1,79E-9	0	0	[46]
$C^+ + CF_3 \rightleftharpoons CF_2^+ + CF$	2,48E-9	0	0	[46]
$CF^+ + CF_3 \rightleftharpoons CF_3^+ + CF$	1,71E-9	0	0	[46]
$F^+ + CF_3 \rightleftharpoons CF_2^+ + F_2$	2,09E-9	0	0	[46]
$F_2^+ + CF_3 \rightleftharpoons CF_3^+ + F_2$	1,60E-9	0	0	[46]
$CF^+ + CF_4 \rightleftharpoons CF_3^+ + CF_2$	1,80E-10	0	0	[46]
$CF_3^+ + CF_4 \rightleftharpoons CF_3^+ + CF_3$	4,00E-10	0	0	[46]
$F^+ + CF_4 \rightleftharpoons CF_3^+ + F_2$	1,00E-9	0	0	[46]
$F_2^+ + CF_4 \rightleftharpoons CF_3^+ + F_2 + F$	1,00E-10	0	0	[46]
<i>dissociation/recombinaison</i>				
$C_2F_4 + C \rightleftharpoons C_2F_3 + CF$	1,91E-10	0	0	[46]
$CF_2 + CF_2 \rightleftharpoons C_2F_4$	7,21E-14	0	0	[46]
$CF_3 + CF_2 \rightleftharpoons C_2F_5$	1,00E-12	0	0	[46]
$CF_3 + CF_3 \rightleftharpoons F_76$	8,30E-12	0	0	[46]
$C_2F_3 + F \rightleftharpoons C_2F_4$	1,00E-12	0	0	[46]
$C_2F_4 + F \rightleftharpoons CF_3 + CF_2$	4,80E-11	0	0	[46]
$C_2F_5 + F \rightleftharpoons CF_3 + CF_3$	1,00E-11	0	0	[46]
$C_3F_6 + F \rightleftharpoons C_3F_7$	1,00E-12	0	0	[46]
$CF + F \rightleftharpoons CF_2$	9,96E-11	0	0	[46]
$CF_2 + F \rightleftharpoons CF_3$	1,80E-11	-0,5	0	[46]
$CF_3 + F \rightleftharpoons CF_4$	2,00E-11	0	0	[46]
$C_2F_4 + F_2 \rightleftharpoons C_2F_5 + F$	3,50E-16	0	0	[46]
$C_3F_6 + F_2 \rightleftharpoons C_2F_7 + F$	3,50E-16	0	0	[46]
$CF_2 + F_2 \rightleftharpoons CF_3 + F$	8,30E-14	0	0	[46]
$CF_3 + F_2 \rightleftharpoons CF_4 + F$	1,90E-14	0	0	[46]

<i>ionisation par impact électronique</i>				
$C + e^- \rightleftharpoons C^+ + 2e^-$	1,27E-09	1,648	7,853	[46]
$C_2F_3 + e^- \rightleftharpoons C_2F_3^+ + 2e^-$	3,58E-09	0,661	11,06	[46]
$C_2F_4 + e^- \rightleftharpoons C_2F_4^+ + 2e^-$	3,58E-09	0,661	11,06	[46]
$C_2F_5 + e^- \rightleftharpoons C_2F_5^+ + 2e^-$	1,44E-08	0,396	15,38	[46]
$C_3F_6 + e^- \rightleftharpoons C_3F_6^+ + 2e^-$	1,40E-08	0,68	10,6	[46]
$CF + e^- \rightleftharpoons CF^+ + 2e^-$	5,48E-09	0	0	[46]
$CF_2 + e^- \rightleftharpoons CF_2^+ + 2e^-$	1,10E-08	0,5608	14,29	[46]
$CF_3 + e^- \rightleftharpoons CF_3^+ + 2e^-$	1,36E-09	0,7963	9,057	[46]
<i>ionisation dissociative</i>				
$C_2F_4 + e^- \rightleftharpoons C_2F_3^+ + F + 2e^-$	3,03E-09	0,874	16,41	[46]
$C_2F_4 + e^- \rightleftharpoons CF_2^+ + CF_2 + 2e^-$	1,25E-10	1,514	9,053	[46]
$C_2F_4 + e^- \rightleftharpoons CF^+ + CF_3 + 2e^-$	5,87E-09	0,619	19,29	[46]
$C_2F_5 + e^- \rightleftharpoons CF_3^+ + CF_2 + 2e^-$	6,01E-08	0,3	19,15	[46]
$C_2F_6 + e^- \rightleftharpoons CF_3^+ + CF_3 + 2e^-$	4,83E-08	0,61	19,47	[46]
$C_3F_6 + e^- \rightleftharpoons C_3F_5^+ + F + 2e^-$	3,03E-09	0,874	16,41	[46]
$CF_2 + e^- \rightleftharpoons CF^+ + F + 2e^-$	5,43E-09	0,5608	14,29	[46]
$CF_3 + e^- \rightleftharpoons CF_2^+ + F + 2e^-$	7,02E-09	0,4297	16,28	[46]
$CF_3 + e^- \rightleftharpoons CF^+ + 2F + 2e^-$	4,15E-08	-0,3413	24,28	[46]
$CF_4 + e^- \rightleftharpoons CF_3^+ + F + 2e^-$	5,81E-08	0,37	20,68	[46]
$CF_4 + e^- \rightleftharpoons CF_3 + F^+ + 2e^-$	9,79E-10	0,24	2,27	[46]
$CF_4 + e^- \rightleftharpoons CF_3^+ + F^- + e^-$	1,14E-09	-0,91	26,82	[46]
<i>détachement par impact électronique</i>				
$F^- + e^- \rightleftharpoons F + 2e^-$	1,62e-7	0	0	[46]
<i>dissociation par impact électronique</i>				
$C_2F_3 + e^- \rightleftharpoons CF_2 + CF + e^-$	1,00E-08	0,91	5	[46]
$C_2F_4 + e^- \rightleftharpoons CF_2 + CF_2 + e^-$	5,22E-06	-1,3815	14,27	[46]
$C_2F_5 + e^- \rightleftharpoons CF_3 + CF_2 + e^-$	8,55E-08	0,45	19,4	[46]
$C_2F_6 + e^- \rightleftharpoons CF_3 + CF_3 + e^-$	8,55E-08	0,45	19,4	[46]
$C_3F_6 + e^- \rightleftharpoons C_2F_3 + CF_3 + e^-$	1,80E-08	0,52	12,3	[46]
$C_3F_6 + e^- \rightleftharpoons C_2F_4 + CF_2 + e^-$	1,07E-08	0,23	7,451	[46]
$C_3F_7 + e^- \rightleftharpoons C_2F_4 + CF_3 + e^-$	1,80E-08	0,52	12,3	[46]
$CF + e^- \rightleftharpoons C + F + e^-$	2,62E-08	-0,5701	8,033	[46]
$CF_2 + e^- \rightleftharpoons CF + F + e^-$	1,16E-08	-0,3803	14,35	[46]

$\text{CF}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{F} + \text{e}^-$	1,39E-08	-1,164	49,873	[46]
$\text{CF}_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CF}_2 + \text{F} + \text{e}^-$	6,48E-08	-0,959	11,25	[46]
$\text{CF}_4 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CF}_3 + \text{F} + \text{e}^-$	3,38E-10	1,0	15,48	[46]
$\text{CF}_4 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CF}_2 + 2\text{F} + \text{e}^-$	2,23E-10	0,96	16,91	[46]
$\text{CF}_4 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CF} + \text{F}_2 + \text{F} + \text{e}^-$	4,40E-10	0,84	24,65	[46]
<i>attachement dissociatif</i>				
$\text{C}_2\text{F}_5 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CF}_3^- + \text{CF}_2$	6,82E-09	-1,41	4,05	[46]
$\text{C}_2\text{F}_6 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CF}_3^- + \text{CF}_3$	5,456E-09	-1,41	4,05	[46]
$\text{C}_2\text{F}_6 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{C}_2\text{F}_5$	1,364E-09	-1,41	4,05	[46]
$\text{CF} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{C}$	3,00E-11	0	0	[46]
$\text{CF}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{CF}$	3,00E-11	0	0	[46]
$\text{CF}_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{CF}_2$	3,00E-11	0	0	[46]
$\text{CF}_4 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CF}_3^- + \text{F}$	3,20E-10	-1,47	7,46	[46]
$\text{CF}_4 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{CF}_3$	1,45E-09	-1,46	7,12	[46]
<i>dissociation par impact électronique</i>				
$\text{C}_2\text{F}_3^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CF}_2 + \text{CF}$	8,00E-08	-0,5	0	[46]
$\text{C}_2\text{F}_4^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CF}_2 + \text{CF}_2$	8,00E-08	-0,5	0	[46]
$\text{C}_2\text{F}_5^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CF}_3 + \text{CF}_2$	8,00E-08	-0,5	0	[46]
$\text{CF}_2^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CF} + \text{F}$	8,00E-08	0	0	[46]
$\text{CF}_3^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CF}_2 + \text{F}$	8,00E-08	0	0	[46]

Tableau 14 - Liste des réactions du C_2F_4 utilisées dans la cinétique chimique. Les taux de réaction directs sont calculés selon la loi d'Arrhenius $k_D(T) = A T^B \exp(-C/T)$.

Réaction	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_6	Réf.
$\text{C}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}^{2+} + 2\text{e}^-$	2,8E-8	-1,7E-8	-2,4E-9	3,2E-10	9,6E-10	5,3E-10	[48]
$\text{C}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}^{3+} + 2\text{e}^-$	9,0E-9	-6,3E-9	-1,3E-9	1,7E-9	3,3E-10	-3,8E-10	[48]
$\text{C}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}^{4+} + 2\text{e}^-$	2,1E-9	-1,2E-9	-9,0E-12	2,9E-10	-2,1E-10	3,2E-11	[48]

Tableau 15 - Liste des réactions du C_2F_4 utilisées dans la cinétique chimique. Les taux de réaction directs sont calculés selon la loi $k_D(T) = \exp\left(-\frac{I}{k_B T}\right) \left(\frac{k_B T}{I}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^5 a_n \left[\log_{10}\left(\frac{k_B T}{I}\right)\right]^n$ où I est l'énergie d'ionisation.

Bibliographie

- [1] Y. Cressault, "Basic knowledge on radiative and transport properties to begin in thermal plasmas modelling," *AIP Adv.*, vol. 5, no. 5, p. 057112, 2015.
- [2] P. Freton, J. Gonzalez, Z. Ranarijaona, and J. Mougenot, "Energy equation formulations for two-temperature modelling of 'thermal' plasmas," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 46, p. 465206, 2012.
- [3] G. Vanhulle, "Etude de la cinétique chimique et des propriétés de transport d'un plasma d'arc de SF₆-C₂F₄ en déséquilibre thermique. Application à l'étude des disjoncteurs haute tension.," Paul Sabatier, Toulouse, 2019.
- [4] G. Vanhulle, Y. Cressault, P. Teulet, F. Reichert, and A. Petchanka, "Transport properties of multi-temperature SF₆ plasmas: influence of assumptions done in the plasma composition calculation," presented at the ISPC23, Montréal, Canada, 2017.
- [5] N. Peyraud and J. Peyraud, "Théorie quasi statique d'un plasma moyennement ionisé avec piégeage partiel du rayonnement," *J. Phys.*, vol. 30, no. 10, pp. 773–788, 1969.
- [6] Y. Tanaka, Y. Yokomizu, M. Ishikawa, and T. Matsumura, "Particle composition of high-pressure SF₆/sub 6/plasma with electron temperature greater than gas temperature," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 25, no. 5, pp. 991–995, 1997.
- [7] P. André, J. Aubreton, M.-F. Elchinger, P. Fauchais, and A. Lefort, "A new modified pseudoequilibrium calculation to determine the composition of hydrogen and nitrogen plasmas at atmospheric pressure," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 21, no. 1, pp. 83–105, 2001.
- [8] A. Gleizes, B. Chervy, and J. J. Gonzalez, "Calculation of a two-temperature plasma composition: bases and application to SF₆," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 16, p. 2060, 1999.
- [9] H. Hingana, "Contribution à l'étude des propriétés des plasmas à deux températures, application à l'argon et l'air.," Toulouse 3 Paul Sabatier, 16/12/2010.
- [10] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, and others, *NIST atomic spectra database (ver. 5.2)*. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2015.
- [11] H.-W. Drawin and P. Felenbok, "Data for plasmas in local thermodynamic equilibrium," *Data Plasmas Local Thermodyn. Equilib. Draw. Hans-Werner Felenbok Paul Paris Gauthier-Villars 1965*, 1965.
- [12] B. Diu, B. Roulet, C. Guthmann, and D. Lederer, *Eléments de physique statistique*. Hermann, 1989.
- [13] C. Cohen-Tannoudji, F. Laloe, and B. Diu, *Mécanique quantique*, vol. 3. EDP Sciences, 2017.
- [14] G. Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure. Vol. 1: Spectra of diatomic molecules," *N. Y. Van Nostrand Reinhold 1950 2nd Ed*, 1950.
- [15] K. Drellishak, D. Aeschliman, and A. B. Cambel, "Partition functions and thermodynamic properties of nitrogen and oxygen plasmas," *Phys. Fluids*, vol. 8, no. 9, pp. 1590–1600, 1965.
- [16] G. Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure. Vol. 2: Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules," *Mol. Spectra Mol. Struct. Vol 2 Infrared Raman Spectra Polyat. Mol. G Herzb. N. Y. Van Nostrand Reinhold 1945*, vol. 2, 1945.
- [17] G. Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure. Vol. 3: Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules," *N. Y. Van Nostrand Reinhold 1966*, 1966.
- [18] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud, *JANAF Thermochemical Tables Third Edition.*, vol. 14. 1985.

- [19] D. Godin and J. Trépanier, "A robust and efficient method for the computation of equilibrium composition in gaseous mixtures," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 24, no. 3, pp. 447–473, 2004.
- [20] D. Godin, "Calcul de compositions chimiques de plasma à l'équilibre thermodynamique : application à la modélisation de l'ablation dans les disjoncteurs," Mémoire de master, Université de Montréal.
- [21] W. B. White, S. M. Johnson, and G. B. Dantzig, "Chemical equilibrium in complex mixtures," *J. Chem. Phys.*, vol. 28, no. 5, pp. 751–755, 1958.
- [22] D. Gillespie, "A General Method for Numerically Simulating the Stochastic Time Evolution of Coupled Chemical Reactions," *J. Comput. Phys.*, vol. 22, pp. 403–434, 1976.
- [23] D. Gillespie, "Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reactions," *J. Phys. Chem.*, vol. 81, no. 25, 1977.
- [24] V. Rat, A. Murphy, J. Aubreton, M.-F. Elchinger, and P. Fauchais, "Treatment of non-equilibrium phenomena in thermal plasma flows," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 18, p. 183001, 2008.
- [25] P. André *et al.*, "A Statistical Mechanical View of the Determination of the Composition of Multi-Temperature Plasmas," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 24, no. 3, pp. 435–446, 2004.
- [26] X. Chen and P. Han, "On the thermodynamic derivation of the Saha equation modified to a two-temperature plasma," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 14, p. 1711, 1999.
- [27] I. Prigogine, "Extension de l'équation de Saha au plasma non isotherme," *Bull. Cl. Sci.*, pp. 53–63, 1940.
- [28] A. Potapov, "Chemical equilibrium of multitemperature systems," *High Temp.*, vol. 4, p. 48, 1966.
- [29] M. Van de Sanden and P. Schram, "Generalized law of mass action for a two-temperature plasma," *Phys. Rev. A*, vol. 44, no. 8, p. 5150, 1991.
- [30] D. Giordano and M. Capitelli, "Nonuniqueness of the two-temperature Saha equation and related considerations," *Phys. Rev. E*, vol. 65, no. 1, p. 016401, 2001.
- [31] J. Bacri, M. Lagreca, and A. Medani, "Composition of a quasi-homogeneous stationary nitrogen plasma at atmospheric pressure," *Phys. B C*, vol. 113, no. 3, pp. 403–418, 1982.
- [32] J. Kunc and W. Soon, "Collisional-radiative nonequilibrium in partially ionized atomic nitrogen," *Phys. Rev. A*, vol. 40, no. 10, p. 5822, 1989.
- [33] L. Pierrot, C. Laux, and C. Kruger, "Vibrationally-specific collisional-radiative model for nonequilibrium Nitrogen plasmas," in *29th AIAA, Plasmadynamics and Lasers Conference*, 1998, p. 2664.
- [34] A. Gomes, A. Essoltani, and J. Bacri, "Collisional-radiative modelling of a non-equilibrium stationary oxygen plasma at atmospheric pressure, $3000 < T_e$, $K < 18,000$," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 43, no. 6, pp. 471–498, 1990.
- [35] P. Teulet, J. Sarrette, and A. Gomes, "Collisional-radiative modelling of one-and two-temperature air and air-sodium plasmas at atmospheric pressure with temperatures of 2000–12 000 K," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 70, no. 2, pp. 159–187, 2001.
- [36] C. Laux *et al.*, "Ionization mechanisms in two-temperature air plasmas," in *30th Plasmadynamic and Lasers Conference*, 1999, p. 3476.
- [37] A. Bultel, B. G. Chéron, A. Bourdon, O. Motapon, and I. F. Schneider, "Collisional-radiative model in air for earth re-entry problems," *Phys. Plasmas*, vol. 13, no. 4, p. 043502, 2006.
- [38] J. Annaloro, A. Bultel, and P. Omaly, "Collisional-radiative modeling behind shock waves in nitrogen," *J. Thermophys. Heat Transf.*, vol. 28, no. 4, pp. 608–622, 2014.

- [39] A. Bultel and J. Annaloro, "Elaboration of collisional–radiative models for flows related to planetary entries into the Earth and Mars atmospheres," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 22, no. 2, p. 025008, 2013.
- [40] D. J. Drake, S. Popovic, L. Vuskovic, and T. Dinh, "Kinetic description of Martian atmospheric entry plasma," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 37, no. 8, p. 1646, 2009.
- [41] Y. Tanaka, K. Suzuki, T. Iijima, and T. Shinkai, "Development of a thermally and chemically non-equilibrium model for decaying SF₆ arc plasmas," in *Electric Power Equipment-Switching Technology (ICEPE-ST), 2013 2nd International Conference on*, 2013, pp. 1–4.
- [42] J. Ross and P. Mazur, "Some deductions from a formal statistical mechanical theory of chemical kinetics," *J. Chem. Phys.*, vol. 35, no. 1, pp. 19–28, 1961.
- [43] N. S. Snider and J. Ross, "Nonequilibrium Effects in the Kinetics of Gas-Phase Reactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 44, no. 3, pp. 1087–1094, 1966.
- [44] L. G. Christophorou and J. K. Olthoff, "Electron interactions with SF₆," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 29, no. 3, pp. 267–330, 2000.
- [45] J. Annaloro, P. Teulet, A. Bultel, Y. Cressault, and A. Gleizes, "Non-uniqueness of the multi-temperature law of mass action. Application to 2T plasma composition calculation by means of a collisional-radiative model," *Eur. Phys. J. D*, vol. 71, no. 12, p. 342, 2017.
- [46] Y. Haidar *et al.*, "SF₆ and C₄F₈ global kinetic models coupled to sheath models," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, no. 6, p. 065037, 2014.
- [47] R. Girard, J. Belhaouari, J. Gonzalez, and A. Gleizes, "A two-temperature kinetic model of SF₆ plasma," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 22, p. 2890, 1999.
- [48] M. Lennon *et al.*, "Recommended data on the electron impact ionization of atoms and ions: Fluorine to nickel," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, no. 3, pp. 1285–1363, 1988.
- [49] M. W. Markus and P. Roth, "On the reaction of CH with CO studied in high temperature CH₄/Ar+CO mixtures," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 24, no. 5, pp. 433–445, 1992.
- [50] J. O. Hirschfelder, C. Curtiss, and B. Bird, "Molecular theory of gases and liquids," 1964.
- [51] P. Debye and E. Hückel, "De la theorie des electrolytes. I. abaissement du point de congelation et phenomenes associes," *Phys. Z.*, vol. 24, no. 9, pp. 185–206, 1923.
- [52] M. Capitelli, G. Colonna, and A. D'Angola, *Fundamental aspects of plasma chemical physics: thermodynamics*, vol. 66. Springer Science & Business Media, 2011.
- [53] M. Capitelli, G. Colonna, C. Gorse, P. Minelli, D. Pagano, and D. Giordano, "Thermodynamic and transport properties of two temperature H₂ plasmas," in *35th AIAA Thermophysics Conference*, 2001, p. 3018.
- [54] J. Aubreton, M. F. Elchinger, and P. Fauchais, "New method to calculate thermodynamic and transport properties of a multi-temperature plasma: application to N₂ plasma," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 18, no. 1, pp. 1–27, 1998.
- [55] J. Aubreton, M.-F. Elchinger, P. Fauchais, V. Rat, and P. André, "Thermodynamic and transport properties of a ternary Ar–H₂–He mixture out of equilibrium up to 30 000 K at atmospheric pressure," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 16, p. 2232, 2004.
- [56] V. Colombo, E. Ghedini, and P. Sanibondi, "Two-temperature thermodynamic and transport properties of argon–hydrogen and nitrogen–hydrogen plasmas," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 5, p. 055213, 2009.

- [57] S. Ghorui, J. Heberlein, and E. Pfender, "Thermodynamic and transport properties of two-temperature nitrogen-oxygen plasma," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 28, no. 4, pp. 553–582, 2008.
- [58] K. Meher, N. Tiwari, and S. Ghorui, "Thermodynamic and transport properties of nitrogen plasma under thermal equilibrium and non-equilibrium conditions," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 35, no. 4, pp. 605–637, 2015.
- [59] J.-M. Lamet, Y. Babou, P. Riviere, M.-Y. Perrin, and A. Soufiani, "Radiative transfer in gases under thermal and chemical nonequilibrium conditions: Application to earth atmospheric re-entry," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 109, no. 2, pp. 235–244, 2008.
- [60] J.-M. Lamet, P. Rivière, M.-Y. Perrin, and A. Soufiani, "Narrow-band model for nonequilibrium air plasma radiation," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 111, no. 1, pp. 87–104, 2010.
- [61] L. Soucasse, J. B. Scoggins, P. Rivière, T. E. Magin, and A. Soufiani, "Flow-radiation coupling for atmospheric entries using a Hybrid Statistical Narrow Band model," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 180, pp. 55–69, 2016.
- [62] R. Fitzpatrick, "Introduction to plasma physics," *Univ. Tex. Austin Sn*, p. 242, 2008.
- [63] L. Biberman and G. Norman, "On the calculation of photoionization absorption," *Opt. Spectrosc.*, vol. 8, p. 230, 1960.
- [64] L. Biberman, G. Norman, and K. Ulyanov, "On the calculation of photoionization absorption in atomic gases," *Opt. Spectrosc.*, vol. 10, p. 297, 1961.
- [65] D. Hofsaess, "Photoabsorption of alkali and alkaline earth elements calculated by the scaled Thomas Fermi method," *Z. Für Phys. At. Nucl.*, vol. 281, no. 1–2, pp. 1–13, 1977.
- [66] D. Hofsaess, "Emission continua of rare gas plasmas," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 19, no. 3, pp. 339–352, 1978.
- [67] D. Hofsaess, "Photoionization cross sections calculated by the scaled Thomas-Fermi method ($h\nu \leq 50$ eV)," *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 24, no. 4, pp. 285–321, 1979.
- [68] W. Karzas and R. Latter, "Electron Radiative Transitions in a Coulomb Field.," *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, vol. 6, p. 167, 1961.
- [69] E. J. Robinson and S. Geltman, "Single- and Double-Quantum Photodetachment of Negative Ions.," *Phys. Rev.*, vol. 153, no. 1, Jan. 1967.
- [70] D. Bresteau, C. Drag, and C. Blondel, "Isotope shift of the electron affinity of carbon measured by photodetachment microscopy," *Phys. Rev. A*, vol. 93, no. 1, p. 013414, 2016.
- [71] C. Blondel, C. Delsart, and F. Goldfarb, "Electron spectrometry at the μeV level and the electron affinities of Si and F," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 34, no. 9, p. L281, 2001.
- [72] W. Chaibi, R. Peláez, C. Blondel, C. Drag, and C. Delsart, "Effect of a magnetic field in photodetachment microscopy," *Eur. Phys. J. D*, vol. 58, no. 1, pp. 29–37, 2010.
- [73] H. Bethe and W. Heitler, "On the stopping of fast particles and on the creation of positive electrons," *Proc R Soc Lond A*, vol. 146, no. 856, pp. 83–112, 1934.
- [74] R. R. Johnston, "Free-free radiative transitions - A survey of theoretical results," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 7, no. 6, pp. 815–835, 1967.
- [75] P. Ranson, O. Vallée, and J. Chapelle, "Étude expérimentale de l'émission de Bremsstrahlung électron atome dans un jet de plasma d'argon," *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 12, no. 12, pp. 1829–1834, 1977.

- [76] C. Jan, "Etude du transfert radiatif dans des plasmas thermiques de mélanges SF₆-C₂F₄: application à la simulation de disjoncteurs haute tension," PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [77] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, and others, "NIST Atomic Spectra Database (version 5.0); National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2012."
- [78] C. Moore, "Atomic Energy Levels vol 1 (Washington, DC: National Bureau of Standards) Moore CE 1958," *At. Energy Levels*, vol. 3, 1949.
- [79] R. Kurucz and B. Bell, "Atomic line data," *At. Line Data RL Kurucz B Bell Kurucz CD-ROM No 23 Camb. Mass Smithson. Astrophys. Obs. 1995*, vol. 23, 1995.
- [80] R. L. Kurucz and E. Peytremann, *A table of semiempirical gf values*. Smithsonian Institution Astrophysical Observatory, 1975.
- [81] J. J. Olivero and R. Longbothum, "Empirical fits to the Voigt line width: A brief review," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 17, no. 2, pp. 233–236, 1977.
- [82] T. Ida, M. Ando, and H. Toraya, "Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 33, no. 6, pp. 1311–1316, 2000.
- [83] A. Ali and H. Griem, "Theory of resonance broadening of spectral lines by atom-atom impacts," *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, p. A1044, 1965.
- [84] G. Traving, "Interpretation of line broadening and line shift," *Plasma Diagn.*, 1968.
- [85] P. Schwerdtfeger, "Table of experimental and calculated static dipole polarizabilities for the electronic ground states of the neutral elements (in atomic units)," *Cent. Theor. Chem. Phys. Massey Univ.*, 2014.
- [86] H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*. New York: McGraw-Hill, 1964.
- [87] H. R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, New York: Academic. 1974.
- [88] S. Bréchet and H. van Regemorter, "L'élargissement des raies spectrales par chocs," in *Annales d'Astrophysique*, 1964, vol. 27, p. 432.
- [89] S. Bréchet and H. van Regemorter, "L'élargissement des raies spectrales par chocs. II.-Théorie générale de l'élargissement par chocs électroniques," in *Annales d'Astrophysique*, 1964, vol. 27, p. 739.
- [90] H. Z. Randrianandraina, "Améliorations des méthodes de calcul du transfert radiatif dans des plasmas thermiques: application au SF₆," PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2011.
- [91] M. Gongassian, "Etude théorique du rayonnement émis par un plasma d'hexafluorure de soufre," Toulouse 3 Paul Sabatier, 1986.
- [92] S. Sahal-Bréchet, "Théorie de l'élargissement et du déplacement des raies sous l'effet des chocs avec les électrons et les ions dans l'approximation des impacts.," Observatoire de Paris-Meudon, 1968.
- [93] J. Lowke, "Predictions of arc temperature profiles using approximate emission coefficients for radiation losses," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 14, no. 2, pp. 111–122, 1974.
- [94] V. Aubrecht and J. Lowke, "Calculations of radiation transfer in SF₆ plasmas using the method of partial characteristics," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 10, p. 2066, 1994.
- [95] J. Menart, "Radiative transport in a two-dimensional axisymmetric thermal plasma using the S–N discrete ordinates method on a line-by-line basis," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 67, no. 4, pp. 273–291, 2000.

- [96] B. Peyrou *et al.*, "Radiative properties and radiative transfer in high pressure thermal air plasmas," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 45, p. 455203, 2012.
- [97] E. W. Larsen, G. Thömmes, A. Klar, M. Seaid, and T. Götz, "Simplified PN approximations to the equations of radiative heat transfer and applications," *J. Comput. Phys.*, vol. 183, no. 2, pp. 652–675, 2002.
- [98] L. Soucasse, P. Rivière, and A. Soufiani, "Monte Carlo methods for radiative transfer in quasi-isothermal participating media," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 128, pp. 34–42, 2013.
- [99] A. Gleizes and Y. Cressault, "Effect of metal vapours on the radiation properties of thermal plasmas," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 37, no. 3, pp. 581–600, 2017.
- [100] J. Annaloro, "Modèles collisionnels-radiatifs appliqués aux situations d'entrée atmosphérique martienne et terrestre," PhD Thesis, Ph. D. Dissertation (in French), CORIA, Université de Rouen, France, 2013.
- [101] Y. Tanaka and T. Iljima, "Chemically non-equilibrium state in SF₆ arc plasmas due to time variation and spatial gradient in temperature," in *22nd International Conference on Gas Discharges and their applications*, Novi Sad - Serbia, 2018, vol. 1, p. 167.
- [102] J. C. Light, J. Ross, and K. E. Shuler, "Rate coefficients, reaction cross sections and microscopic reversibility," *Kinet. Process. Gases Plasmas*, vol. 281, 1969.
- [103] J. Oxenius, *Kinetic theory of particles and photons: theoretical foundations of non-LTE plasma spectroscopy*, vol. 20. Springer Science & Business Media, 2012.
- [104] C. Park, in *AIAA/ASME*, Boston, Massachusetts, June 2-4, vol. 86, p. 1347.
- [105] P. Brown, G. Byrne, and A. Hindmarsh, "Vode: a variable-coefficient ODE solver," *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, vol. 10, no. 5, pp. 1038–1051, 1989.
- [106] K. Brand and J. Kopainsky, "Particle densities in a decaying SF₆ plasma," *Appl. Phys.*, vol. 16, no. 4, pp. 425–432, 1978.
- [107] L. Kline, "Electron and chemical kinetics in the low-pressure RF discharge etching of silicon in SF₆," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 14, no. 2, pp. 145–155, 1986.
- [108] L. Adamec and O. Coufal, "On kinetics of reactions in HV circuit breakers after current zero," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 14, p. 1702, 1999.
- [109] V. Rat, P. André, J. Aubreton, M.-F. Elchinger, P. Fauchais, and A. Lefort, "A modified pseudo-equilibrium model competing with kinetic models to determine the composition of a two-temperature SF₆ atmosphere plasma," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 14, p. 2191, 2001.