



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Cotutelle internationale : *Université de Tunis El Manar*

---

---

Présentée et soutenue le *04/03/2020* par :

**Ali HLELI**

**Étude de la cinétique chimique et des propriétés radiatives d'un plasma  
d'arc dédié à la synthèse de nanoparticules de carbone**

---

---

### JURY

MME. CORINE ALONSO  
M. JEAN-MARC BAUCHIRE  
M. HATEM ELLOUMI  
M. RIADH HANNACHI  
M. PHILIPPE TEULET  
M. HASSEN GHALILA  
M. YANN CRESSAULT  
M. RIADH RIAHI

Professeur des universités  
Professeur des universités  
Professeur des universités  
Maitre de conférences  
Professeur des universités  
Maitre de conférences  
Professeur des universités  
Maitre de conférences

Président du Jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Membre  
Membre  
Invité  
Invité

---

### École doctorale et spécialité :

*GEET : Ingénierie des PLASMAS*

### Unité de Recherche :

*LABoratoire PLAsma et Conversion d'Énergie - UMR5213*

### Directeur(s) de Thèse :

*Philippe TEULET, Hassen GHALILA, Yann CRESSAULT et Riadh RIAHI*

### Rapporteurs :

*Jean-Marc BAUCHIRE et Hatem ELLOUMI*



---

## Remerciements

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidées et soutenues tout au long de ce travail de recherche scientifique.

Tout d'abord, je remercie M. Jean Marc BAUCHIRE, professeur des universités à l'Université d'Orléans, M. Hatem ELLOUMI, professeur des universités à l'université de Sfax (Tunisie) pour avoir accepté d'assumer la mission de rapporteur de ce manuscrit ainsi que Mme. Corinne ALONSO, professeure des universités à Université Toulouse III – Paul Sabatier, pour avoir présidé mon jury de soutenance et M. Riadh HANNACHI, Maître de conférences à l'université de Sousse (Tunisie), pour avoir participé à la soutenance en tant qu'examineur.

Mes remerciements chaleureux iront aussi à mes encadrants toulousains Philippe TEULET et Yann CRESSAULT, professeurs des universités à l'Université Toulouse III - Paul Sabatier ainsi que mes encadrants tunisiens Hassen GHALILA et Riadh RIAHI, Maîtres de conférences à l'Université de Tunis El Manar, pour m'avoir accepté puis aiguillé tout au long de ces trois années. Merci pour m'avoir fait confiance et de m'avoir initié à la physique des plasmas. Je vous suis reconnaissant pour le temps conséquent que vous m'avez accordé, votre attention de tout instant sur mes travaux et vos conseils avisés qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. J'ai beaucoup appris à vos côtés et je vous adresse ma gratitude pour tout cela.

Je tiens également à remercier toute l'équipe ScIPRA. Je suis contente de faire partie d'une superbe équipe. Merci à Mathieu MASQUERE, Flavien VALENSI et Manitra RAZAFINIMANANA et tous les autres pour leur accueil chaleureux, leur aide occasionnelle pour certains problèmes et leur bonne humeur.

Merci également à mes collègues postdocs, doctorants, stagiaires de l'équipe, mais aussi tous les autres avec qui j'ai pu partager de bons moments dans et en dehors du travail et qui m'ont, à leur façon, apporté leur aide. Merci à Xavier, Maxime, Jean, Gabriel, Thibaut, Thomas, Elise, Tacfarinas et Virgil et les filles Narjisse, Tetiana (Tania) et Shuangshuang. J'ai eu un grand plaisir à faire leur connaissance. Bien évidemment, un grand merci à mes co-détenus du bureau 226, Abdel et Soumaya. Abdel tu resteras mon compagnon de thèse, celui qui m'a encouragé et aidé le plus. Merci à Mohammed (Simo), Marvin, Mathias, Maillys, Menouar, Aurélien, Imed, Bojan, Sidhant, Khaled, Charles, Julien, Nicolas, Valentin et Alex. Merci à mes collègues doctorants en dehors du laboratoire LAPLACE, Seif, Manel, Pato et Nabil. Qu'ils soient tous assurés de ma sincère et profonde amitié et gratitude.

J'en profite maintenant pour remercier les permanents de l'équipe à Tunis. Merci à Nejmeddine JAIDENE, Yousef MAJDI, Mohamed NAKKACH, Jalloul BEN AHMED et tous les autres pour leur soutien, leur aide occasionnelle et leur bonne humeur. Bien sûr je n'oublierai pas mes collègues docteurs et doctorants. Merci à

Ahmed, Modou, Hamza, Chaïma, Malek, Atka, Yosra, Rihab, Afef, Imen, Rihem et tous les autres. Bonnes chances pour la suite et bien du succès.

Je voudrais aussi remercier Ridha DJEBALI, mon tuteur de stage de M2. Je le remercie infiniment de m'avoir accepté et initié à la recherche scientifique.

Je voudrais également remercier toutes les personnes extérieures du domaine universitaire qui m'ont, à leur façon, apporté leur aide.

Je remercie de tout mon cœur mes frères et sœurs, Fayçal, Mohammed, Zied, Koussay, Raja, Chiraz et Abir, mon père Salah et ma mère Mahbouba pour leur soutien de longue date et qui m'ont toujours encouragés (même si ils ne comprenait pas toujours ce que je faisais). Merci aussi à toute la grande famille pour leur soutien et leur amour et particulièrement, Mosbah, Naji, Chaker, Jihed, Nejma, Samia et leurs familles respectivement.

Pour finir, je remercie tous mes amis qui ont su m'apporter confiance et écoute à tous les moments : mes amis tunisiens Haider, Abdelaziz, Ali, Alain, Ahmed, Soufiane, Joseph et mes amis toulousains Loïk, Taher, Wajdi, Iyas, Adnan, Ayyoub, Helena, Rajaa, et Chahrazed. Et bien sûr mes amis de lycée Karim, Issam, Hamda et Mohammed, de la maternelle jusqu'à encore plus loin je l'espère. Qu'ils soient tous assurés de ma sincère et profonde amitié et gratitude.

Bien entendu, cette liste n'est pas exhaustive et je remercie tous ceux et celles qui me connaissent de près ou de loin et qui me permettent de me sentir exister...

*Je dédie ce mémoire de thèse à mon grand-père Mohammed Salah Hleli.*

---

## Résumé

Le procédé de synthèse par arc électrique ou plasma quasi-thermique est l'un des plus usités pour la production de nanomatériaux. L'étude des phénomènes physico-chimiques sous-jacents peut être réalisée au moyen de modèles collisionnels-radiatifs, pour décrire plus finement la composition chimique en s'appuyant sur les lois de conservation du nombre de particules dans le plasma, et accéder ensuite aux propriétés thermiques. Ces modèles fournissent une description réaliste de la chimie induite par les arcs et permettent de prendre en compte les éventuels écarts à l'équilibre thermodynamique local.

C'est dans ce contexte que se situe ce travail, relatif au développement des outils numériques multi-températures pour, prédire la composition chimique du mélange Ar-He-N<sub>2</sub> en présence de carbone, nickel et yttrium provenant de l'ablation des électrodes, employé expérimentalement pour la synthèse de nanoparticules de carbone, et élaborer une base de données spectroscopiques permettant de décrire les phénomènes radiatifs dans des mélanges composés de l'azote et du carbone, notamment la détermination des spectres en émission des deux systèmes C<sub>2</sub> Swan et CN Violet fréquemment observés et utiles pour la caractérisation et le diagnostic des arcs : détermination des températures de rotation et de vibration.

## Abstract

The electric arc process or the quasi-thermal plasma is one of the most used to produce nanomaterials. The study of the physicochemical phenomena underlying arcs can be achieved by means of collisional-radiative models to thoroughly describe the chemical composition with the use of the particles number conservation law in the plasma. This method allows a straightforward calculation of thermal properties. These models provide a realistic description of the arc-induced chemistry and allow better understanding of the deviations from local thermodynamic equilibrium.

It is in this context that the present work is clearly situated, relating to develop multi-temperature numerical tools able to predict, the chemical composition of Ar-He-N<sub>2</sub> mixtures in the presence of carbon, nickel and yttrium removal from electrodes, experimentally used for carbon nanotubes synthesis, and determine the radiative properties such as the emission spectra of the C<sub>2</sub> Swan and the CN Violet systems frequently observed in nitrogen and carbon containing mixtures and useful for arc characterization and diagnostics : the determination of the rotational and the vibrational temperatures.

**Keywords** : electrical arc, quasi-thermal plasma, collisional-radiative model, thermal properties, carbon nanotubes, emission spectra, C<sub>2</sub> Swan and CN Violet.



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Généralités</b>	<b>5</b>
2.1	Découverte . . . . .	5
2.2	Voies de Synthèse . . . . .	5
2.3	Synthèse par arc électrique . . . . .	5
2.3.1	Dispositif expérimental . . . . .	6
2.3.2	Catalyseurs, gaz inerte et pression du réacteur . . . . .	6
2.4	Fonctions de partition . . . . .	9
2.4.1	Fonction de partition de translation . . . . .	9
2.4.2	Fonction de partition de réaction . . . . .	9
2.4.3	Fonction de partition interne . . . . .	10
2.4.4	Fonction de partition totale volumique . . . . .	11
2.5	Notions de l'équilibre thermodynamique . . . . .	11
2.5.1	Équilibre thermodynamique complet . . . . .	11
2.5.2	Équilibre thermodynamique local . . . . .	12
2.5.3	Milieu hors équilibre thermique . . . . .	12
2.5.4	Loi de Maxwell . . . . .	12
2.5.5	Loi de Boltzmann . . . . .	12
2.5.6	Loi d'Action de Masse . . . . .	13
2.5.7	Contraintes physiques . . . . .	13
2.6	Calcul de la composition chimique . . . . .	14
2.7	Le modèle CR . . . . .	14
2.8	Propriétés thermodynamiques : expressions analytiques . . . . .	15
2.9	Compositions chimiques . . . . .	17
2.10	Propriétés thermodynamiques . . . . .	18
2.11	Propriétés radiatives : simulation de spectres . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Compositions et propriétés thermodynamiques à 2T</b>	<b>21</b>
3.1	Introduction . . . . .	21
3.2	Système d'équations . . . . .	21
3.2.1	Hypothèses sur le calcul des taux . . . . .	23
3.2.2	Résolution du système . . . . .	24
3.3	Calcul de la composition . . . . .	24
3.3.1	Plasma d'azote . . . . .	25
3.3.2	Mélange $Ar - He - N_2 [C_{100-x-y}Ni_xY_y]$ . . . . .	32
3.4	Propriétés thermodynamiques . . . . .	42
3.4.1	Plasmas d'azote et d'argon . . . . .	42
3.5	Mélange $Ar-He-N_2 [C]$ . . . . .	46
3.6	Conclusion . . . . .	49

<b>4 Spectres d'émission : C<sub>2</sub> Swan et CN Violet</b>	<b>51</b>
4.1 Introduction . . . . .	51
4.2 Modélisation de spectres d'émission diatomique . . . . .	51
4.2.1 Moments cinétiques . . . . .	51
4.2.2 Résolution de l'équation de Schrödinger et termes spectraux . . . . .	53
4.2.3 Intensité des raies rotationnelles . . . . .	54
4.2.4 Coefficient d'émission monochromatique . . . . .	55
4.3 Résultats et discussions . . . . .	56
4.3.1 Simulation d'un spectre radiatif . . . . .	56
4.3.2 Système C <sub>2</sub> Swan . . . . .	57
4.3.3 Système CN Violet . . . . .	79
4.4 Conclusion . . . . .	85
<b>5 Conclusions et perspectives</b>	<b>87</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>91</b>

# Table des figures

2.1	Représentation schématique d'un arc électrique . . . . .	6
3.1	Évolution avec la température à la pression atmosphérique des diverses espèces d'un plasma d'azote à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ). <i>CR - 1T</i> .vs. Colombo et al. . . . .	25
3.2	Évolution avec la température à la pression atmosphérique des diverses espèces d'un plasma d'azote hors équilibre ( $\Theta = 2$ ). <i>CR - 2T</i> .vs. Colombo et al. . . . .	26
3.3	Évolution avec la température à la pression atmosphérique des diverses espèces d'un plasma d'azote hors équilibre ( $\Theta = 2$ ). <i>CR - 2T</i> .vs. Aubreton et al. . . . .	26
3.4	Vitesse de réaction pour la création et de la destruction de l'azote atomique ( <i>a</i> ) et des électrons ( <i>b</i> ) à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ). . . . .	28
3.5	Vitesse de réaction pour la création ( <i>a</i> ) et la destruction ( <i>b</i> ) de l'azote atomique hors équilibre ( $\Theta = 2$ ). . . . .	29
3.6	Vitesse de réaction pour la création ( <i>a</i> ) et la destruction ( <i>b</i> ) des électrons hors équilibre thermique ( $\Theta = 2$ ). . . . .	30
3.7	Densités de population des espèces neutres dans un plasma d' <i>Ar - He - N<sub>2</sub> [C]</i> à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ). . . . .	34
3.8	Densités de population des espèces chargées dans un plasma d' <i>Ar - He - N<sub>2</sub> [C]</i> à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ). . . . .	36
3.9	Densités de population de <i>N</i> et de <i>N<sub>2</sub></i> en équilibre thermique ( $\Theta = 1$ ) et en déséquilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ). . . . .	36
3.10	Densités de population de <i>N</i> et de <i>N<sup>+</sup></i> en équilibre thermique ( $\Theta = 1$ ) et en déséquilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ). . . . .	37
3.11	Évolution de la densité des électrons en fonction du déséquilibre thermique ( $\Theta = 1, 2, 3$ ). . . . .	38
3.12	Densités de population des espèces neutres dans un plasma d' <i>Ar - He - N<sub>2</sub> [C - Ni - Y]</i> à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ). . . . .	40
3.13	Densités de population des espèces chargées dans un plasma d' <i>Ar - He - N<sub>2</sub> [C - Ni - Y]</i> à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ). . . . .	42
3.14	Enthalpie d'un plasma d'argon pur à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ). . . . .	43
3.15	Chaleur spécifique d'un plasma d'argon pur à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ). . . . .	44

3.16	Enthalpie d'un plasma d'azote pur à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ). . . . .	45
3.17	Chaleur spécifique d'un plasma d'azote pur à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ). . . . .	45
3.18	Enthalpie d'un mélange d' Ar-He- $N_2$ [C] dans des conditions de déséquilibre thermique. (a) enthalpie totale et (b) enthalpies des lourds et des électrons. . . . .	47
3.19	Chaleur spécifique d'un mélange d' Ar-He- $N_2$ [C] à l'équilibre thermique et en déséquilibre thermique. (a) chaleur spécifique totale et (b) chaleurs spécifiques des lourds et des électrons. . . . .	48
4.1	Spectres du système Swan de $C_2$ . (a) cas d'équilibre thermique $\Theta = 1$ et (b) cas de déséquilibre thermique $\Theta = 2$ . CODE comparé aux logiciels. $LMH = 0,03 \text{ nm}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . . . . .	60
4.2	Influence de la probabilité de transition $A_{e'',v''}^{e',v'}$ sur les intensités de raies du système $C_2$ Swan. $LMH = 0,03 \text{ nm}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . . . . .	61
4.3	Influence de la probabilité de transition $A_{e'',v''}^{e',v'}$ . Séquences vibrationnelles du système $C_2$ Swan. (a) pour $\Delta v = 0, -1$ et (b) pour $\Delta v = 1, 2$ . $LMH = 0,03 \text{ nm}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . . . . .	62
4.4	Influence de la probabilité de transition $A_{e'',v''}^{e',v'}$ . Séquences vibrationnelles du système $C_2$ Swan ( $\Delta = 1, 2$ ). CODE Kovacs/Cooper et CODE Kovacs/Babou. $LMH = 0,03 \text{ nm}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . . . . .	63
4.5	Influence des facteurs de Hönl-London (SHL) sur les intensités des raies du système Swan. $\Theta = 2$ , $LMH = 0,03 \text{ nm}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . . . . .	64
4.6	Influence des facteurs de Hönl-London (SHL). Séquences vibrationnelles du système Swan de $C_2$ . (a) pour $\Delta v = 0, -1$ et (b) pour $\Delta v = 1, 2$ . $LMH = 0,03 \text{ nm}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . . . . .	65
4.7	Influence de la température de vibration ( $T_v$ ) sur la séquence vibrationnelle $\Delta v = 0$ du système Swan de $C_2$ . $LMH = 0,03 \text{ nm}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . . . . .	67
4.8	Système de Swan de $C_2$ , $\Delta v = 0$ . Spectre simulé à $T = 4000 \text{ K}$ , $LMH = 0,03 \text{ nm}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . Diagramme de Fortrat : représentation des longueurs d'onde des raies des branches $P$ , $Q$ et $R$ . . . . .	67
4.9	Influence de la température de rotation ( $T_r$ ) sur la séquence vibrationnelle $\Delta v = 0$ du système Swan de $C_2$ . $LMH = 0,03 \text{ nm}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . . . . .	68
4.10	Système de Swan de $C_2$ , $\Delta v = 0$ . Spectre simulé ( $T_v = 4000 \text{ K}$ , $T_r = 1000 \text{ K}$ ), $LMH = 0,03 \text{ nm}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . Diagramme de Fortrat : représentation des longueurs d'onde des raies des branches $P$ et $R$ . . . . .	69
4.11	Influence de la largeur à mi-hauteur ( $LMH$ ) sur la séquence vibrationnelle $\Delta v = 0$ du système Swan de $C_2$ . $T_v = 6000 \text{ K}$ , $T_r = 4000 \text{ K}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . . . . .	70
4.12	Images des dépôts à la cathode avec 1 at% bore, 4 at% bore et 4 at% bore +1,2 at% yttrium. Réf. thèse Gourari [Gourari a]. . . . .	71

4.13 Montage optique pour les mesures en émission.. . . . .	72
4.14 Spectre du système Swan de $C_2$ mesuré sur un plasma $N_2$ [ $C_{100}$ ] ( $P = 200 \text{ mbar}$ , $LMH = 0,042 \text{ nm}$ ). A droite le diagramme de Boltzmann appliqué aux raies rotationnelles $J$ du système ( $0 - 0$ ). . .	73
4.15 Spectre du système Swan de $C_2$ mesuré sur un plasma $Ar$ [ $C_{100}$ ] ( $P = 300 \text{ mbar}$ , $LMH = 0,042 \text{ nm}$ ). A droite le diagramme de Boltzmann appliqué aux raies rotationnelles $J$ du système ( $0 - 0$ ). . .	74
4.16 Superposition de la bande ( $0 - 0$ ) du système Swan de $C_2$ . $N_2$ [ $C_{100}$ ], $P = 200 \text{ mbar}$ , $LMH = 0,042 \text{ nm}$ et $T_v = 7000 \text{ K}$ (CODE). . . . .	75
4.17 Superposition de la bande ( $0 - 0$ ) du système Swan de $C_2$ . $Ar$ [ $C_{100}$ ], $P = 300 \text{ mbar}$ , $LMH = 0,042 \text{ nm}$ et $T_v = 7000 \text{ K}$ (CODE). . . . .	76
4.18 Superposition de la bande ( $1 - 1$ ) du système Swan de $C_2$ . $N_2$ [ $C_{100}$ ], $P = 200 \text{ mbar}$ , $LMH = 0,042 \text{ nm}$ et $T_r = 5000 \text{ K}$ (CODE). . . . .	77
4.19 Superposition de la bande ( $1 - 1$ ) du système Swan de $C_2$ . $Ar$ [ $C_{100}$ ], $P = 200 \text{ mbar}$ , $LMH = 0,042 \text{ nm}$ et $T_r = 4500 \text{ K}$ (CODE). . . . .	78
4.20 Spectres du système violet de $CN$ . (a) à l'équilibre thermique ( $\Theta = 1$ ) et (b) en déséquilibre thermique ( $\Theta = 2$ ). CODE comparé aux logiciels. $LMH = 0,03 \text{ nm}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . . . . .	81
4.21 Influence de la probabilité de transition $A_{e'',v''}^{e',v'}$ sur les intensités de raies du système violet de $CN$ . $LMH = 0,03 \text{ nm}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . . . . .	82
4.22 Influence de la probabilité de transition $A_{e'',v''}^{e',v'}$ . Séquences vibrationnelles ( $\Delta v = 0, -1$ ) du système violet de $CN$ . $LMH = 0,03 \text{ nm}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . . . . .	83
4.23 Influence de la probabilité de transition $A_{e'',v''}^{e',v'}$ . Séquence vibrationnelle ( $\Delta v = 1$ ) du système violet de $CN$ . $LMH = 0,03 \text{ nm}$ , $P = 1 \text{ bar}$ . . . . .	84



# Liste des tableaux

3.1	Taux de réaction collisionnels, ( $X = Ar, He, C, N, Ni, Y$ ). $a_0, a_1, a_2$ et $a_3$ sont des constantes d'ajustement et $R$ est la constante des gaz parfaits. . . . .	22
3.2	Réactions majoritaires dans la création et la destruction de l'azote atomique $N$ ( $Ni$ ) et des électrons ( $Ei$ ). . . . .	31
3.3	Espèces chargées assurant la neutralité électrique dans le mélange $Ar - He - N_2$ [ $C$ ]. . . . .	38
4.1	Nomenclature des différentes branches rotationnelles (principales + satellites). . . . .	55
4.2	Considérations des perturbations rovibroniques dans les logiciels et notre CODE. . . . .	57
4.3	Constantes spectroscopiques des états $d^3\Pi_g$ et $a^3\Pi_u$ de la molécule $C_2$ [Phillips]. . . . .	58
4.4	Causes principales de différences : probabilités de transition et expressions des facteurs de Hönl-London. Système $C_2$ Swan. . . . .	59
4.5	Probabilités de transition de Babou et de Cooper et Nicholls pour le système $C_2$ Swan. . . . .	63
4.6	Conditions considérées dans le dispositif expérimental. . . . .	73
4.7	Constantes vibrationnelles des états $B^2\Sigma^+$ et $X^2\Sigma^+$ de la molécule $CN$ [?]. . . . .	80
4.8	Causes principales de différences : probabilités de transition et expressions des facteurs de Hönl-London. Système $CN$ Violet. . . . .	80
4.9	Probabilités de transition de Babou et de Da Silva pour le système $CN$ Violet. . . . .	82



# Introduction générale

---

Les plasmas thermiques ou les arcs électriques (réacteur à arc ou torches à plasma d'arc) occupent une place toute particulière dans la synthèse de nouveaux matériaux. Ils attirent de plus en plus de laboratoires de recherche dans le monde entier qui s'emploient à repousser les frontières de la connaissance de ces procédés vis-à-vis de la complexité rencontrée du fait de l'instabilité de l'arc et de l'usure des électrodes qui affectent ensuite les propriétés physiques des matériaux synthétisés. La maîtrise de ces procédés pour des applications à petit échelle requiert, une bonne compréhension des phénomènes physico-chimiques qui régissent le comportement dynamique de l'arc et la formation éventuelle du jet plasma dans le cas des torches. Cela revient à prédire les propriétés thermiques de base par le développement de modèles de calcul plus au moins complexes. Le calcul de ces propriétés est bien connu à l'équilibre thermodynamique local (ETL). Or l'état d'avancé des travaux de recherche sur ce type de plasma a montré que les lois de l'équilibre thermodynamique qui le régissent sont rarement totalement satisfaites. Elles imposent en effet, que les mécanismes de collisions inélastiques soient nettement prédominants vis-à-vis des pertes radiatives et cette situation ne pourra être rencontrée que dans des milieux plasmas de densité électronique très élevée. D'autre part elles supposent qu'il y a équipartition de l'énergie cinétique entre les différentes espèces présentes et donc une température uniforme ce qui implique que les collisions élastiques entre les électrons et les particules lourdes soient suffisamment efficaces pour préserver l'équilibre thermique. Ceci n'est pas le cas dans certaines régions, notamment au voisinage des électrodes et des parois ainsi que dans les zones externes de l'arc où le pompage du gaz froid a un effet significatif. Pour toutes ces raisons, des modèles théoriques multi-températures ont été proposés pour se rapprocher des conditions opératoires et en particulier mieux décrire les éventuels écarts à l'équilibre.

Cette préoccupation a fait l'objet de nombreux travaux de recherche dans la communauté des plasmas thermiques y compris dans notre équipe de recherche ScIPRA (Sciences et Ingénierie des Plasmas Réactifs et des Arcs) pour mieux comprendre l'effet de ces écarts à l'équilibre dans divers mélanges plasmagènes et pour diverses applications industrielles. Ces écarts à l'équilibre affectent en premier la composition chimique et ensuite les propriétés thermiques (une revue sur les principaux travaux antérieurs sera présentée dans le premier chapitre « Etat de l'art »). L'étude menée tout au long de cette thèse concerne le calcul de certaines propriétés thermiques d'un mélange Ar-He-N<sub>2</sub> [C-Ni-Y] utilisé pour la synthèse de nanotubes de carbone dans des plasmas d'arc. La première étape concerne la mise en place d'un modèle

collisionnel-radiatif (CR) pour la détermination de la composition chimique pour pouvoir ensuite accéder aux propriétés thermodynamiques à deux températures. La seconde partie de cette thèse est dédiée au calcul des propriétés radiatives notamment le développement d'un code de simulation de spectres d'émission moléculaire, en particulier pour les systèmes C<sub>2</sub> Swan (d <sup>3</sup>Π<sub>g</sub> - a <sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) et CN Violet (B <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> - X <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>).

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet collaboratif de recherche entre le Laboratoire PLASMA et Conversion d'Énergie (LAPLACE, Toulouse, France) et le Laboratoire de Spectroscopie Atomique, Moléculaire et Applications (LSAMA Tunis, Tunisie) intitulé « Caractérisation d'un plasma d'arc dédié à la synthèse de produits nano-structurés ». Ce projet est soutenu par le Comité Mixte Franco-Tunisien pour la Coopération Universitaire (CMCU, Utique, Partenariat Hubert Curien).

Ce manuscrit est scindé en 4 chapitres :

Le premier chapitre présente tout d'abord une introduction générale pour situer le contexte scientifique de ce travail.

Le deuxième chapitre présente quelques généralités sur les nanotubes de carbone et le pourquoi le mélange Ar-He-N<sub>2</sub> [C-Ni-Y], les grandeurs de base rencontrées dans les plasmas thermiques et quasi-thermiques, les lois d'équilibre, les méthodes de calcul de compositions chimiques. Nous mettons l'accent sur la méthode de calcul par le modèle collisionnel-radiatif (CR). Nous rappelons ensuite les expressions analytiques pour le calcul des propriétés thermodynamiques à deux températures. Nous terminerons ce chapitre par une revue sur les principaux travaux antérieurs qui ont portés sur le calcul de certaines propriétés thermiques (compositions, propriétés thermodynamiques, spectres radiatifs en émission) à l'équilibre et dans des conditions de déséquilibre thermique.

Le troisième chapitre porte sur l'élaboration d'un modèle collisionnel-radiatif (CR) stationnaire à deux températures pour étudier les éventuels écarts à l'équilibre et leurs impacts sur la composition chimique du mélange Ar-He-N<sub>2</sub> [C<sub>100-x-y</sub>-Ni<sub>x</sub>-Y<sub>y</sub>] employé expérimentalement dans l'équipe pour la synthèse des nanotubes de carbone par plasma d'arc. Une confrontation avec des résultats antérieurs sera présentée en fonction de la disponibilité des données.

Le quatrième chapitre est dédié au calcul des spectres d'émission (systèmes C<sub>2</sub> Swan et CN Violet) souvent rencontrés dans des plasmas contenant de l'azote et du carbone. Un rappel sur la théorie des bandes moléculaires sera présenté dans un premier temps. Ensuite une confrontation de nos spectres simulés avec des logiciels de simulation disponibles dans la littérature (SPECAR et SPARTAN) et avec des mesures expérimentales sur la « bande de Swan » effectuées dans l'équipe sera

discutée pour juger de la validité des modèles développés dans cette étude (modèle CR et simulations de spectres radiatifs).



## Nanotubes de carbone

### 2.1 Découverte

Le carbone est connu sous deux formes cristallines allotropiques : le graphite et le diamant. C'est à compter de 1985 et à partir des travaux d'Harold Kroto, Richard Smalley et Robert Curl (Prix Nobel de Chimie en 1997) qu'une nouvelle forme a été découverte, les fullerènes ( $C_{60}$ ) [Kroto]. Les nanotubes de carbone sont la forme allotropique du carbone la plus récemment identifiée expérimentalement par Iijima (Iijima, 1991). On distingue deux types de nanotubes : les nanotubes multi-parois (MWCNT, Multi Wall Carbon NanoTube) [Iijima a] et les nanotubes mono-parois (SWCNT, Single Wall Carbon NanoTube) [Iijima b].

### 2.2 Voies de Synthèse

Diverses méthodes ont été élaborées pour synthétiser des nanotubes de carbone NTC qui peuvent être classées en deux grandes familles :

- Voie de synthèse à haute température ( $T > 3000$  K) comme l'arc électrique [Farhat a, Farhat b, Krätschmer], l'ablation laser [Guo, Journet, Thess] et le four solaire [Laplaze].
- Voie de synthèse à moyenne température ( $500^{\circ}\text{K}$ - $1200^{\circ}\text{K}$ ) comme la CVD (Chemical Vapor Deposition) [José-Yacamán].

### 2.3 Synthèse par arc électrique

Nous nous sommes focalisés dans ce travail sur la voie de synthèse par arc électrique qui a fait l'objet de nombreuses thèses antérieures effectuées dans l'équipe [Gourari a, Pacheco, Saidane]. Des travaux expérimentaux (thèse en cours de Soumaya Ben Nasr) sont également menés en parallèle de ce travail et s'inscrivant dans le cadre du même projet PHC.

### 2.3.1 Dispositif expérimental

La technique par arc électrique a été développée pour la première fois pour des applications de synthèse de NTC par Krätschmer et al. [Krätschmer]. Elle consiste à établir une décharge électrique entre deux électrodes de graphite dans une enceinte remplie d'un gaz inerte. Les deux électrodes sont approchées (anode mobile et cathode fixe) jusqu'à ce que la distance interélectrodes soit assez faible pour qu'un arc électrique se déclenche. La décharge résultante permet d'augmenter le gradient de température interélectrodes qui peut atteindre la dizaine de milliers de kelvin. Un plasma (arc) est créé et il induit la sublimation du carbone au niveau de l'anode consommable. La cathode se recouvre au cours du processus par un dépôt de nanotubes. Lorsque le processus s'effectue sans catalyseur, les nanotubes synthétisés sont de types MWCNTs. Dans le cas contraire le mélange de graphite et de catalyseur permet de synthétiser des SWCNTs.

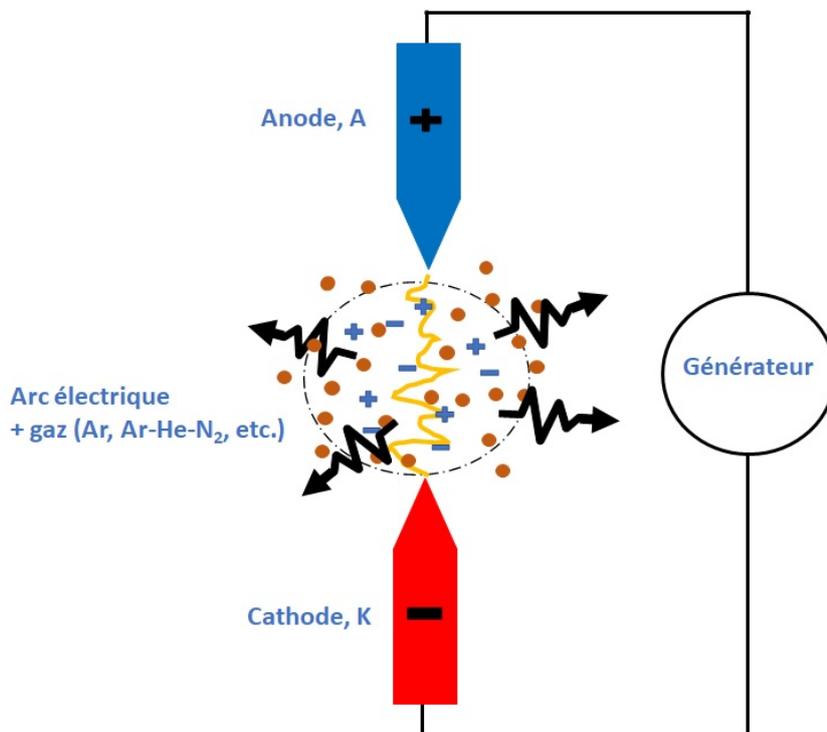


FIGURE 2.1 – Représentation schématique d'un arc électrique

### 2.3.2 Catalyseurs, gaz inerte et pression du réacteur

Dans les différentes techniques de synthèse et en particulier la synthèse des nanotubes (SWCNT) par voie d'arc électrique (ou plasma d'arc), on note l'utilisation de divers métaux de transition comme catalyseurs permettant la formation et la croissance des SWCNTs à savoir le Fer [Iijima c], le Cobalt [Bethune] et le

Nickel [Saito b]. On note aussi l'emploi de catalyseurs bimétalliques comme le Ni-Y qui est l'un des catalyseurs les plus performant pour la synthèse des SWCNTs [Journet , Takizawa ] comparé au Co-Ni, au Fe-Ni [Seraphin ] ou au Pt-Rh [Saito a].

Takizawa et al. ont montré que l'ajout d'une petite quantité de Y (1 at%) par rapport au carbone permet d'augmenter le taux de génération de suies dans l'arc de 2 à 3 fois plus comparée au cas du carbone seul. De plus l'addition d'une petite quantité de Ni a pour effet d'améliorer la génération de SWCNTs. Ils ont montré que dans un plasma d'Hélium (P=500 mbar) le diamètre du nanotube est contrôlé en changeant la concentration de Y de 0 à 9,0 at%, en revanche ce diamètre n'est pas sensible à la concentration du Ni de 0,2 -3,0 at%.

Farhat et al. [Farhat b] ont montré que la fraction d'argon dans un mélange Ar-He joue un rôle très important sur les diamètres des nanotubes (SWCNTs). Plus la fraction molaire d'argon dans le mélange He-Ar augmente plus les diamètres des nanotubes sont petits comparés à ceux de l'hélium pur. D'autre part, Waldorff et al. [Waldorff ] ont constaté que le diamètre moyen des SWCNTs dans un plasma d'hélium pur est indépendant de la pression de la chambre d'arc (P=100 à 1000 mbar).

En utilisant des électrodes en graphite dopés au bore sous une atmosphère d'azote Stephan et al. [Seraphin ] ont pu montrer la possibilité de modifier la structure des nanotubes (MWCNTs) où certains atomes de carbone sont remplacés par d'autres éléments chimiques (N, CN, etc.). Weng-Sieh et al. [Weng-Sieh ] ont pu aussi synthétiser des nanotubes de carbone en utilisant des électrodes en graphite dopés au B/N sous atmosphère d'hélium. Droppa et al. [Droppa ] ont pu obtenir des nanotubes dopés à l'azote en utilisant des catalyseurs de types Fe-Ni-Co sous une atmosphère d'hélium-azote. En utilisant une atmosphère d'azote et des électrodes contenant du bore Ben Belgacem et al. [Ben Belgacem ] ont pu aussi synthétiser des MWCNTs.

Ces dernières années des travaux de recherches ont été effectués dans l'équipe concernant la synthèse/formation/croissance des nanotubes de carbone par plasma d'arc à électrode de graphite contenant du bore, du nickel/cobalt et de l'yttrium (B-Ni/Co-Y) immergé dans une atmosphère d'argon-hélium-azote, notamment les travaux de Saidane [Saidane ], de Pacheco [Pacheco ] et de Gourari et al. [Gourari a, Gourari c, Gourari b]. Cependant, le procédé de synthèse par arc électrique et en particulier la synthèse des SWCNTs dans ce type de mélange n'est pas complètement compris. En effet, il existe très peu d'informations sur la corrélation entre les paramètres plasmas (proportions de l'argon (Ar), l'hélium (He) et l'azote (N<sub>2</sub>), ratios des métaux (B-Ni/Co-Y) par rapport au carbone (graphite), pression, etc.) et les caractéristiques des nanotubes (morphologie, structure, composition chimique, etc.). Une bonne compréhension de ce procédé de synthèse nécessite tout d'abord la connaissance des propriétés thermiques des plasmas générés (compositions chi-

miques, propriétés thermodynamiques et radiatives et coefficients de transport).

Ces dernières considérations sont à l'origine des travaux de recherche menés dans ce travail portant sur le calcul de certaines propriétés thermiques à deux températures pour des mélanges Ar-He-N<sub>2</sub> [C<sub>100-x-y</sub>, Ni<sub>x</sub>, Y<sub>y</sub>] et en particulier la composition chimique, les propriétés thermodynamiques (densité de masse, enthalpie massique et chaleur spécifique), et les propriétés radiatives (calcul des spectres d'émission des deux systèmes C<sub>2</sub> Swan et CN Violet).

## Généralités sur les plasmas thermiques et quasi-thermiques

### 2.4 Fonctions de partition

Les fonctions de partition sont des grandeurs fondamentales qui décrivent les propriétés statistiques d'un système thermodynamique. Elles dépendent du nombre de particules  $N$  du volume du gaz  $V$  et de la température  $T$ . Ces fonctions permettent de faire le lien entre les propriétés microscopiques d'un système et certaines grandeurs macroscopiques : compositions chimiques, propriétés thermodynamiques, coefficients de transports, etc.

En général, l'énergie totale d'une particule  $i$  peut être scindée en 3 contributions : interne (*int*), translationnelle (*tr*) et réactionnelle (*re*),

$$E_{tot,i} = E_{tr,i} + E_{int,i} + E_{re,i} \quad (2.1)$$

Cela permet d'écrire alors la fonction de partition totale :

$$Q_{tot,i} = Q_{tr,i} + Q_{int,i} + Q_{re,i} \quad (2.2)$$

où  $Q_{tr,i}$ ,  $Q_{int,i}$  et  $Q_{re,i}$  sont les fonctions de partition translationnelle, interne et réactionnelle respectivement.

#### 2.4.1 Fonction de partition de translation

La fonction de partition de translation d'une particule  $i$  s'écrit :

$$Q_{tr,i} = V \left( \frac{2\pi m_i k_B T_i}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.3)$$

où  $V$  est le volume du système,  $m_i$  est la masse de la particule  $i$ ,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck et  $T_i$  la température qui dépend du type de particule considéré (électrons, atome, ion, molécule, etc.). En pratique  $T_i = T_e$  pour les électrons et  $T_i = T_h$  pour toutes les espèces lourdes.

#### 2.4.2 Fonction de partition de réaction

L'expression de la fonction de partition de réaction d'une particule  $i$  est donnée par :

$$Q_{re,i} = \exp\left(\frac{E_{ref,i}}{k_B T_i}\right) \quad (2.4)$$

où  $E_{ref,i}$  désigne l'énergie de référence de la particule  $i$  (cette énergie de référence est la plupart du temps considérée égale à l'enthalpie de formation à 0 K de l'espèce  $i$ ).

### 2.4.3 Fonction de partition interne

La fonction de partition interne est spécifique pour chaque type de particule  $i$  (électron, atome, molécule). C'est une sommation sur tous les niveaux d'énergies  $\varepsilon_i$  accessibles de la particule  $i$ . Son expression générale s'écrit :

$$Q_{int,i} = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T_i}\right) \quad (2.5)$$

avec  $g_i$  la dégénérescence du  $i^{eme}$  niveau de la particule  $i$ .

#### 2.4.3.1 Espèce atomique

La fonction de partition interne d'un atome  $i$  est obtenue par sommation sur tous ses états électroniques  $N$  :

$$Q_{int,i} = \sum_i^N g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T_{ex}}\right) \quad (2.6)$$

où  $T_{ex}$  est la température d'excitation atomique (souvent approximée à la température des électrons),  $g_i$  et  $\varepsilon_i$  sont respectivement la dégénérescence et l'énergie du  $i^{eme}$  niveau électronique. Le nombre d'états électroniques atomiques  $N$  est fixé par la valeur de l'abaissement du potentiel d'ionisation  $API$  dû aux interactions coulombiennes qui limite le nombre de niveaux accessibles avant ionisation de l'atome. L' $API$  s'écrit [Drawin ],

$$E_{API}^i (eV) = 2,087 \times 10^{-11} (r + 1) \sqrt{\frac{n_e}{T_e} + \sum_{j \neq e} \frac{Z_j^2 n_j}{T_h}} \quad (2.7)$$

où  $r$  est le degré d'ionisation de l'atome  $j$  ( $r = 0$  pour un atome neutre,  $r = 1$  pour un ion une fois chargé, etc.).  $Z_j$  et  $n_j$  sont respectivement la charge et la densité de population de l'espèce  $j$ .

#### 2.4.3.2 Espèce diatomique

La fonction de partition interne d'une molécule diatomique est la somme sur toutes les fonctions de partition internes des états électroniques  $T'_e$  possibles. Son expression est donnée par :

$$Q_{int,i} = \frac{1}{\sigma} \sum_{T'_e} (2 - \delta_{0,\Lambda}) (2S + 1) q_{T'_e}(T_v, T_r) \exp\left(-\frac{T'_e}{k_B T_i}\right) \quad (2.8)$$

où  $\sigma$  est la constante d'homo-nucléarité ( $\sigma = 1$  pour une molécule hétéro-nucléaire et  $\sigma = 2$  pour une molécule homo-nucléaire).  $\Lambda$  est le nombre quantique orbital,  $S$  est le spin électronique et  $\delta_{0,\Lambda}$  le symbole de Kronecker.  $T_v$  et  $T_r$  sont les températures de vibration et de rotation respectivement (dans cette étude  $T_v = T_e$  et

$T_r=T_h$ ).

La fonction de partition de chaque état électronique  $T'_e$  s'écrit sous la forme :

$$q_{T'_e}(T_v, T_r) = \sum_{v=0}^{V_L(T'_e)} \sum_{J=0}^{J_L(T'_e, v)} (2J+1) \exp\left(-\frac{G(v)}{k_B T_v}\right) \exp\left(-\frac{F_v(J)}{k_B T_r}\right) \quad (2.9)$$

où  $V_L(T'_e)$  et  $J_L(T'_e, v)$  sont les nombres quantiques limites de vibration et de rotation respectivement,  $G(v)$  est l'énergie associée à chaque niveau vibrationnel et  $F_v(J)$  est l'énergie rotationnelle associée à l'état rovibrationnel  $(v, J)$ .

#### 2.4.4 Fonction de partition totale volumique

La fonction de partition totale volumique d'une espèce chimique est très importante car elle intervient dans la loi d'action de masse. Elle est définie à partir des fonctions de partition de translation, de réaction, interne et du volume  $V$ . Pour une espèce  $i$ , elle est donnée par la relation :

$$Q_{tot,i}^{vol} = \frac{Q_{tot,i}}{V} = \left(\frac{2\pi m_i k_B T_i}{h^2}\right)^{3/2} Q_{int,i} \exp\left(\frac{E_{ref,i}}{k_B T_i}\right) \quad (2.10)$$

## 2.5 Notions de l'équilibre thermodynamique

### 2.5.1 Équilibre thermodynamique complet

Un système est dans un état d'équilibre thermodynamique complet (ETC) lorsqu'il est à la fois en équilibre chimique, thermique et radiatif :

- **Équilibre thermique** : lorsque l'état du système tend vers un état d'équipartition d'énergie cinétique entre les différentes particules (électrons et particules lourdes)
- **Équilibre chimique** : lorsque les processus collisionnels directs sont en équilibre avec leurs processus inverses. On peut alors écrire pour chaque réaction chimique une équation de balance détaillée qui met en jeu les taux directs et inverses ainsi que les densités des réactifs et des produits
- **Équilibre radiatif** : lorsque le peuplement des niveaux d'énergie, c'est-à-dire la répartition des particules dans les différents états, reste inchangé, ce qui implique que les échanges radiatifs sont équilibrés transition par transition.

Et donc si les quatre lois fondamentales suivantes sont satisfaites : (i) la loi de distribution de l'énergie cinétique des toutes les particules est une loi de Maxwell-Boltzmann, (ii) la distribution de population des états excités (électroniques, vibrationnels et rotationnels) obéit à la loi de Boltzmann, (iii) les densités des espèces chimiques sont décrites par la loi d'action de masse et (iv) la distribution spectrale du rayonnement obéit à la loi de Planck.

### 2.5.2 Équilibre thermodynamique local

Dans les plasmas de laboratoire, le rayonnement émis n'est pas complètement réabsorbé par le milieu. La loi de Planck n'est donc pas vérifiée vis-à-vis des pertes radiatives du milieu. Toutefois, les lois de Maxwell, de Boltzmann et la loi d'action de masse sont encore satisfaites à condition que les interactions collisionnelles entre particules soient suffisamment efficaces et nombreuses de sorte qu'elles dominent localement les processus radiatifs. Le milieu est alors dans un état d'équilibre thermodynamique local dans lequel seule la loi de Planck n'est pas vérifiée et la microréversibilité est vérifiée localement. Par ailleurs, la température sur l'axe de la décharge est plus élevée que sur la périphérie et on peut donc concevoir le plasma comme un ensemble de  $n$  sous-systèmes juxtaposés, chacun d'eux ayant une température  $T_n$ .

### 2.5.3 Milieu hors équilibre thermique

L'hypothèse de l'équilibre thermique est parfois mise en défaut au sein des plasmas de laboratoire, notamment pour les arcs de faible puissance. Des écarts à l'ETL peuvent également exister au voisinage des électrodes, des parois ou dans les zones froides périphériques du plasma. Pour ce type de milieu, les lois de l'ETL doivent être modifiées pour tenir compte de l'existence de plusieurs températures au sein du plasma. Les lois de l'ETL appliqués à ces milieux multi-températures peuvent être réécrites sous la forme :

### 2.5.4 Loi de Maxwell

Dans la réalité, le nombre considérable de particules en présence dans un gaz ne permet pas l'étude des trajectoires individuelles, mais impose le recours à des valeurs moyennes. Le champ de vitesse pour une température donnée est décrit par la distribution maxwellienne  $f(u)$  qui représente la densité moyenne de particules présentes au point  $r$ , à l'instant  $t$  ayant une vitesse  $u$ . Soit  $dN$  le nombre de particules d'une espèce donnée, dont la vitesse est comprise entre  $u$  et  $u + du$  pour une température  $T$  alors la proportion de particules est donnée par :

$$f(u)du = \frac{dN}{N} = 4\pi u^2 \left( \frac{m}{2\pi k_B T_i} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{1}{2} \frac{mu^2}{k_B T_i} \right) \quad (2.11)$$

où  $m$  est la masse de chacune des particules,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T_i$  la température thermodynamique ( $T_e$  pour les électrons et  $T_h$  pour les particules lourdes).

### 2.5.5 Loi de Boltzmann

Elle dicte le rapport de populations entre un niveau haut ( $u$ ) et un niveau bas ( $l$ ) :

$$\frac{n_l}{n_u} = \frac{g_l}{g_u} \exp\left( -\frac{E_l - E_u}{k_B T_{ex}} \right) \quad (2.12)$$

où  $n_l$ ,  $n_u$ ,  $g_l$ ,  $g_u$ ,  $E_l$  et  $E_u$  sont les densités de population, les dégénérescences et les énergies des niveaux électroniques vibrationnels ou rotationnels bas et haut respectivement.

### 2.5.6 Loi d'Action de Masse

On peut écrire cette loi pour chaque réaction chimique au sein d'un gaz :

$$\prod_{i=1}^N (Q_{tot,i}^{vol})^{c_i} = \prod_{i=1}^N n_i^{c_i} \quad (2.13)$$

où  $Q_{tot,i}^{vol}$  désigne la fonction de partition totale volumique ( $m^{-3}$ ) de la particule  $i$ .  $c_i$  les coefficients stoechiométriques de la réaction chimique considérée et  $N$  le nombre de particules total du système thermodynamique.

- **Loi de Saha**, est un cas particulier de la loi d'action de masse. Elle établit l'équilibre chimique d'ionisation. Elle s'écrit :

$$n_e \left( \frac{n_i^+}{n_i} \right) = \frac{2Q_{int,i}^+(T_i)}{Q_{int,i}(T_i)} \left( \frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{E_i^+}{k_B T_i} \right) \quad (2.14)$$

avec  $n_e$ ,  $n_i$  et  $n_i^+$  les densités de population des électrons, des neutres et des ions.  $Q_{int,i}$ ,  $Q_{int,i}^+$ ,  $E_i$  et  $E_i^+$  sont les fonctions de partition internes et les énergies associées.  $m_e$  est la masse des électrons.

- **Loi de Guldberg-Waage**, est un autre cas particulier de la loi d'action de masse. Elle pilote l'équilibre de dissociation des molécules lors d'une réaction chimique et s'écrit sous la forme :

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{Q_{int,A}(T_i) Q_{int,B}(T_i)}{Q_{int,AB}(T_i)} \left( \frac{2\pi \mu_{AB} k_B T_h}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{E_{diss,AB}}{k_B T_i} \right) \quad (2.15)$$

avec  $n_A$ ,  $n_B$  et  $n_{AB}$  sont les densités de population des atomes A et B et de la molécule AB.  $Q_{int,A}$ ,  $Q_{int,B}$  et  $Q_{int,AB}$  sont les fonctions de partition internes.  $E_{diss,AB}$  et  $\mu_{AB}$  sont l'énergie de dissociation et la masse réduite de la molécule AB.

### 2.5.7 Contraintes physiques

- **Loi de Dalton**, elle établit la conservation de la pression du milieu :

$$P = \sum_{i=1}^N n_i k_B T_i \quad (2.16)$$

- **Loi de neutralité électrique**, elle établit la conservation de la charge électrique :

$$n_e = \sum_{i=1}^N n_i Z_i \quad (2.17)$$

où  $Z_i$  désigne la charge ( $Z_i = 0$  pour les particules neutres,  $Z_i = 1$  pour les ions positifs et  $Z_i = -1$  pour les ions négatifs) et  $n_e$  la densité des électrons.

- **Loi de conservation des noyaux atomiques**, cette loi permet d'assurer la conservation des rapports de concentration entre les constituants de base d'un système thermodynamique. Son expression est donnée par Godin et al. [Godin a, Godin b] :

$$\varepsilon_i \sum_i n_i C_{i,k} = \varepsilon_k \sum_i n_i C_{i,j} \quad (2.18)$$

où  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_k$  sont respectivement les proportions des éléments ( $i$ ) et ( $k$ ) dans le mélange, et  $C_{i,k}$  et  $C_{i,j}$  sont les coefficients de la matrice de composition [Godin a].

## 2.6 Calcul de la composition chimique

Le calcul de la composition chimique d'un plasma, soit à l'équilibre, soit hors équilibre, constitue une étape essentielle pour accéder aux propriétés thermodynamiques (densité de masse, enthalpie massique, chaleur spécifique massique, ...), de transport (conductivité thermique et électrique, viscosité, coefficients de diffusion) et radiatives (coefficient d'émission nette ou coefficients moyens d'absorption). Pour la calculer, différentes méthodes ont été proposées dans la littérature :

- **L'approche thermodynamique**, proposée par White et al. [White] basée sur la minimisation d'une fonction thermodynamique (énergie libre de Helmholtz ou enthalpie libre de Gibbs).
- **La loi d'action de masse**, proposée par Godin [Godin a, Godin b] également basée sur les lois de la thermodynamique (lois de Saha et de Guldberg-Waage).
- **Le modèle collisionnel-radiatif (CR)**, implémenté par Bates et al. [Bates a, Bates b] qui prend en compte les processus collisionnels et radiatifs susceptibles de se produire dans un plasma.

## 2.7 Le modèle CR

La méthode de calcul par le modèle CR constitue l'approche la plus pertinente pour prédire la composition chimique d'un plasma en déséquilibre thermique. Cette approche offre plus de souplesse et de précision, puisqu'elle permet à la distribution des niveaux internes de s'écarter de l'équilibre. Cependant son application nécessite l'utilisation de base de données riches en sections efficaces ou en taux de réaction sur les processus collisionnels et radiatifs afin de modéliser le plus largement possible les interactions cinétiques et radiatives entre les particules du plasma.

L'implémentation d'un modèle CR est fondée sur la résolution des équations de conservation du nombre de particules  $n_i$  du plasma. L'équation associée à une espèce  $i$  s'écrit :

$$\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{CR} = \frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i w_i), \quad i \rightarrow N \quad (2.19)$$

où  $dn_i/dt$  est la dérivée totale lagrangienne qui décrit l'évolution temporelle du nombre de particules le long de la trajectoire lagrangienne d'une particule dans le plasma.  $\partial n_i/\partial t$  est la dérivée eulérienne. Le terme  $\nabla \cdot (n_i w_i)$  est la dérivée convective, et  $w_i$  est la vitesse de diffusion de la particule  $i$  qui peut être un atome neutre, une molécule, un ion, ...

En régime stationnaire, la dérivée totale lagrangienne s'annule et l'équation de conservation du nombre de particules devient alors

$$0 = \frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i w_i) \quad (2.20)$$

Pour simplifier la résolution de cette équation de conservation, nous supposons que le milieu est homogène. Dans ce cas la dérivée convective s'annule et l'équation de conservation simplifiée pour un milieu stationnaire et homogène sera décrite uniquement par la dérivée eulérienne :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = 0 \quad (2.21)$$

Dans un modèle CR stationnaire par espèce, l'évolution du nombre de particules 2.21 doit vérifier le principe de la microréversibilité des processus inélastiques qui se produisent au sein du plasma. Elle sera tout simplement fonction des termes de création/peuplement et de destruction/dépeuplement de la particule  $i$ . Elle s'écrit alors :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = C_i - n_i D_i = 0 \quad (2.22)$$

où  $C_i$  et  $D_i$  sont respectivement les termes de création et de destruction de la particule  $i$  qui s'obtiennent à partir des densités  $n_i$ , des taux de réaction des collisions inélastiques, des lois de l'équilibre chimique et des fonctions des partitions internes.

## 2.8 Propriétés thermodynamiques : expressions analytiques

A partir des fonctions de partition et de leurs dérivées premières et secondes, de la composition chimique et des enthalpies de formation des particules, nous pouvons déduire les propriétés thermodynamiques d'un milieu plasma en déséquilibre thermique (le déséquilibre thermique sera quantifié à l'aide du rapport « $\Theta = T_e/T_h$ ») selon les formules de la physique statistique.

- **Densité de masse** ( $kg \cdot m^{-3}$ ), la densité de masse ou masse volumique mesure la quantité de masse continue dans  $1 m^3$  de plasma. Elle est donnée par :

$$\rho(T_e, \Theta) = \sum_i^N n_i m_i \quad (2.23)$$

où  $N$  est le nombre total d'espèce au sein du système,  $n_i$  la densité de l'espèce  $i$  et  $m_i$  sa masse.

- **Densité de particules** ( $kg^{-1}$ ), cette grandeur thermodynamique exprime le nombre de particules présentes dans 1kg de mélange. Elle est indispensable pour calculer les autres fonctions thermodynamiques. Elle s'écrit :

$$N_i^{kg}(T_e, \Theta) = \frac{n_i}{\rho(T_e, \Theta)} \quad (2.24)$$

- **Energie libre de Helmholtz (J)**, l'énergie libre de Helmholtz est une fonction d'état qui permet de déterminer le travail mis en jeu au sein d'un système thermodynamique fermé où la température et la pression restent invariantes. Cette grandeur thermodynamique s'exprime en fonction de la fonction de partition totale du système  $Q_{tot}$ . Cette dernière s'écrit :

$$Q_{tot}(T_e, \Theta) = \prod_{i=1}^N \frac{Q_{tot,i}^{N_i}}{N_i!} = \prod_{i=1}^N \frac{Q_{int,i}^{N_i} Q_{tr,i}^{N_i}}{N_i!} \exp\left(\frac{-N_i E_{ref,i}}{k_B T_i}\right) \quad (2.25)$$

où  $N_i$  est le nombre total de particules  $i$  au sein du système thermodynamique.

L'énergie libre de Helmholtz s'écrit alors :

$$F(T_e, \Theta) = -k_B T_i \ln[Q_{tot}(T_e, \Theta)] \quad (2.26)$$

Soit après développement :

$$F(T_e, \Theta) = -k_B T_i \sum_{i=1}^N N_i \left[ \ln\left(\frac{Q_{int,i} Q_{tr,i}}{N_i}\right) + 1 \right] + \sum_{i=1}^N N_i E_{ref,i} \quad (2.27)$$

- **Energie libre de Gibbs (J)**, l'enthalpie libre de Gibbs permet d'étudier les systèmes à température variable et à pression constante. Elle permet d'exprimer la variation totale de l'entropie. Une réaction tend à se produire spontanément lorsque la variation de l'enthalpie libre devient négative. Cette fonction thermodynamique est donnée par :

$$G = \sum_{i=1}^N \mu_i N_i \quad (2.28)$$

où  $\mu_i$  est le potentiel chimique de la particule  $i$  donné par la relation suivante :

$$\mu_i = -k_B T_i \frac{Q_{tot,i}}{N_i} = -k_B T_i \frac{Q_{tot,i}^{vol}}{n_i} \quad (2.29)$$

- **Entropie** ( $J.K^{-1}$ ), l'entropie mesure le «désordre» thermodynamique engendré par les diverses réactions chimiques considérées dans le milieu plasma à température variable et à pression constante. Elle est directement reliée à l'énergie libre de Gibbs selon la relation suivante :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T_i}\right)_{P, N_i} = -\left(\frac{\Delta G}{\Delta T_i}\right)_{P, N_i} \quad (2.30)$$

- **Enthalpie massique** ( $J.K^{-1}$ ), cette fonction thermodynamique exprime la quantité de chaleur transférée à pression constante entre le système étudié et le milieu extérieur. La transformation résultante est dite exothermique si la variation de l'enthalpie  $\Delta$  s'accompagne d'une libération de chaleur ( $\Delta < 0$ ) et endothermique lorsqu'elle s'accompagne d'une absorption de chaleur ( $\Delta > 0$ ). Dans les modèles hydrodynamiques  $2T$ , les contributions des électrons et des lourds sont généralement découplées. L'enthalpie totale est alors répartie entre l'enthalpie des lourds  $H_h$  (l'enthalpie des lourds est répartie en trois contributions : translationnelle  $H_{h,tr}$ , interne  $H_{h,int}$ , réactionnelle  $H_{h,re}$  et l'enthalpie des électrons  $H_e$  :

$$H_h(T_e, \Theta) = H_{h,tr} + H_{h,int} + H_{h,re} \quad (2.31)$$

$$H_h(T_e, \Theta) = \frac{5}{2}k_B T_h \sum_{i \neq e} N_i^{kg} + k_B T_h^2 \sum_{i \neq e} N_i^{kg} \frac{\partial \ln Q_{int,i}}{\partial T_h} + \sum_{i \neq e} N_i^{kg} E_{ref,i} \quad (2.32)$$

$$H_e(T_e, \Theta) = \frac{5}{2}k_B T_h N_e^{kg} \quad (2.33)$$

- **Chaleur spécifique massique** ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ), la chaleur spécifique est souvent appelée capacité thermique massique. Elle représente la capacité d'un système à emmagasiner de la chaleur à pression constante. Elle permet donc de mesurer le taux de variation de l'enthalpie totale. Comme pour l'enthalpie sa contribution est répartie en deux contributions : les lourds  $C_{ph}$  et les électrons  $C_{pe}$  :

$$C_{pe}(T_e, \Theta) = \left( \frac{\partial H_e}{\partial T_e} \right)_P \quad (2.34)$$

$$C_{ph}(T_e, \Theta) = \left( \frac{\partial H_h}{\partial T_h} \right)_P \quad (2.35)$$

## Revue bibliographique sur les propriétés thermiques

### 2.9 Compositions chimiques

Il existe, un très grand nombre de publications qui ont abordé les calculs de compositions de plasmas thermiques ou quasi-thermiques. On peut notamment citer les travaux de [Annaloro , Colombo , Hingana , Van de Sanden ] pour l'argon pur, [André a, Aubreton c, Colombo , Teulet a] pour l'azote pur et [Colombo , Teulet a] pour l'oxygène. Les travaux de [Hingana , Teulet a, Dhouioui , Sarrette , Laux d] sur des plasmas d'air, air-sodium et air-méthane.

On peut citer aussi les travaux de [André b, Cliteur , Gleizes , Rat a] sur le  $SF_6$ , et plus récemment les travaux de [Baumann a, Vanhulle ] sur le  $SF_6 - C_2F_4$ . Pour des mélanges correspondant aux plasmas d'arc de synthèse de nanotubes de carbone, des calculs dans des conditions d'équilibre ont été effectués au sein de l'équipe SciPRA pour des mélanges de type Ar-He- $N_2$  [C-B-Ni-Co-Y]. Ces mélanges ont servi de bases à de nombreuses publications portant sur la synthèse de nanotubes de carbone par plasma d'arc notamment les travaux de [Hannachi , Salem a, Salem b, Salem c]. Pour ces travaux, la méthode de calcul de la composition est fondée sur la loi d'action de masse à une seule température (LAM-1T). Ces résultats seront utilisés dans ce travail (chapitre 3) pour comparer et valider le modèle CR-1T développé dans ce travail.

### 2.10 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques sont essentielles pour le développement des modèles hydrodynamiques (MHD). Pour les calculer, deux approches théoriques ont été employées : l'approche à une seule température développée par Tan [Tan ] et celle de Devoto [Devoto ] à deux températures qui propose de traiter séparément les contributions des éléments lourds et des électrons. Cette dernière approche a été reprise et améliorée par Bonnefoi [Bonnefoi ] afin d'étudier les phénomènes de transport et les propriétés thermodynamiques dans des plasmas thermiques dédiés à des applications industrielles comme la projection thermique au moyen d'un gaz Ar- $H_2$  [Aubreton a], Ar- $O_2$  [Aubreton b], Ar- $H_2$  et Ar-He [Pateyron ] et  $SF_6$  [Sakuta ].

On peut également citer différents travaux effectués dans l'équipe qui ont porté sur l'argon pur et l'air [Cressault , Hingana ] et [Salem c] sur le mélange Ar-He- $N_2$  [C-Ni-Co] pour des applications de synthèse de nanotubes de carbone. Concernant les calculs à deux températures, on peut citer les travaux effectués pour différents gaz :  $N_2$  [Aubreton c],  $H_2$  [Capitelli ],  $O_2$  [Ghorui a],  $N_2$ , Ar et  $O_2$  [Colombo ], Ar

[Trelles ],  $O_2$  et  $N_2-O_2$  [Ghorui b, Ghorui a] et plus récemment les travaux effectués dans l'équipe par Baumann et Kabbaj [Baumann a, Kabbaj ] sur le  $SF_6 - C_2F_4$  et l'air respectivement.

## 2.11 Propriétés radiatives : simulation de spectres

Le calcul des spectres d'émission à l'équilibre ou dans des conditions de déséquilibre thermique a fait l'objet de nombreux travaux. On peut notamment citer les travaux de [Chauveau , Laux a] sur un plasma d'air ( $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $NO$ , etc.), [Babou , Lino da Silva a, Vacher ] appliqués à des plasmas de type  $CO_2 - N_2$  ( $C_2$ ,  $CN$ , etc.).

On trouve aussi des logiciels de simulation de spectres à l'équilibre et dans des conditions de déséquilibre notamment SPECAIR développé par Laux et al. [Laux b, Laux c] et SPARTAN par Lino Da Silva et al. [Lino da Silva c]. Ces derniers seront employés dans ce travail pour comparer et valider les spectres d'émission multi-températures (température des électrons  $T_e$ , température vibrationnelle  $T_v$  et température rotationnelle  $T_r$ ) obtenus dans cette étude. Ainsi, nous étudierons les deux systèmes moléculaires  $C_2$  Swan et  $CN$  Violet observés dans les plasmas contenant de l'azote et du carbone notamment  $C_xH_yN_zO_w$ . Le code de simulation de spectres multi-températures développé dans cette thèse reprend les éléments mis en place dans l'équipe par Billoux et Cressault [Billoux ] pour des plasmas à l'équilibre et sera étendu à des plasmas hors équilibre thermique.



# Compositions et propriétés thermodynamiques à 2T

---

## 3.1 Introduction

Calculer la composition chimique du plasma à deux températures au moyen d'un modèle collisionnel-radiatif (CR) nécessite la mise en place d'une banque de données de taux de réaction pour l'ensemble des processus inélastiques susceptibles de se produire au sein du milieu. La calculer avec précision revient à décrire plus finement les collisions entre lourds et entre électrons et lourds au travers des hypothèses faites sur le calcul des taux directs et inverses (relation de balance détaillées multi-températures).

L'objet principal de ce chapitre est de développer un modèle CR pour prédire la composition chimique pour un mélange Ar-He-N<sub>2</sub> [C<sub>100-x-y</sub>Ni<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>] utilisé pour la production de nanotubes de carbone par la voie de synthèse «arc électrique» [Gourari a, Hannachi , Saidane , Salem a] et ensuite déterminer certaines propriétés thermodynamiques (la densité de masse, l'enthalpie massique et la chaleur spécifique).

## 3.2 Système d'équations

Les taux de réaction des processus inélastiques nécessaires à la mise en place du système d'équations du modèle CR-2T pour le mélange Ar-He-N<sub>2</sub> [C<sub>100-x-y</sub>Ni<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>], sont listés dans le tableau 3.1. Les espèces prises en compte dans le modèle sont les suivantes : Ar, Ar<sup>+</sup>, N, N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, He, He<sup>+</sup>, C, C<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub><sup>+</sup>, CN, CN<sup>+</sup>, Ni, Ni<sup>+</sup>, Y, Y<sup>+</sup> et les électrons.

L'acronyme «S.E.T» désigne les sections efficaces théoriques données dans les bases de données NIST [NIST], Pandya et al. [Pandya] et Naghma et Antony [Naghma].

La formule analytique de Voronov [Voronov] s'écrit :

$$k_i^+ = A \frac{1 + P\sqrt{y}}{X + Y} y^k \exp(-y) \quad (3.1)$$

où  $A$ ,  $P$ ,  $k$  et  $X$  sont des paramètres de lissage [Voronov] et  $y = \frac{E_i^+}{k_B T_e}$  où  $E_i^+$  est l'énergie d'ionisation de l'atome.

TABLE 3.1 – Taux de réaction collisionnels, ( $X = Ar, He, C, N, Ni, Y$ ).  $a_0, a_1, a_2$  et  $a_3$  sont des constantes d'ajustement et  $R$  est la constante des gaz parfaits.

	Réaction chimique	$k(cm^3 s^{-1}$ ou $cm^6 s^{-1})$
1	$X + e \rightarrow X^+ + 2e$	Formule analytique [Voronov ]
2	$N_2 + e \rightarrow N_2^+ + 2e$	$8,58 \times 10^{-12} T^{0,72} \exp\left(\frac{-184300,2}{T}\right)$ [Teulet b]
3	$N_2 + e \rightarrow N + N + e$	$4,11 \times 10^{-33} T^{6,16} \exp\left(\frac{-113263,2}{T}\right)$ [Teulet b]
4	$N_2 + N \rightarrow N + N + N$	$1,18 \times 10^{-8} \left[1 - \exp\left(\frac{-3354}{T}\right)\right] \exp\left(\frac{-113200}{T}\right)$ [Krivonosova ]
5	$N_2^+ + e \rightarrow N^+ + N + e$	$8,02 \times 10^{-31} T^{5,54} \exp\left(\frac{-101117,1}{T}\right)$ [Teulet b]
6	$N_2^+ + e \rightarrow N + N$	$4,48 \times 10^{-6} T^{-0,5}$ [Teulet b]
7	$N_2 + N_2 \rightarrow N_2^+ + e + N_2$	$4,74 \times 10^{-22} T^2 \exp\left(\frac{-180640,1}{T}\right)$ [Teulet b]
8	$N^+ + N_2 + e \rightarrow N + N_2$	$6,01 \times 10^{-27} \left(\frac{300}{T}\right)^{1,5}$ [Krivonosova ]
9	$N_2 + N_2 \rightarrow N + N + N_2$	$5,31 \times 10^{-6} \left[1 - \exp\left(\frac{-3354}{T}\right)\right] \exp\left(\frac{-113200}{T}\right)$ [Kossyi ]
10	$N_2 + N^+ \rightarrow N + N_2^+$	$2,02 \times 10^{-19} T^{2,06} \exp\left(\frac{-30057}{T}\right)$ [Teulet c]
11	$N + N^+ + N_2 \rightarrow N_2 + N_2^+$	$10^{-29}$ [Kossyi ]
12	$N_2 + Ar \rightarrow N + N + Ar$	$1,79 \times 10^{-8} \left[1 - \exp\left(\frac{-3354}{T}\right)\right] \exp\left(\frac{-113200}{T}\right),$ $T \leq 6000K$ $3,08 \times 10^5 T^{-3,6} \exp\left(\frac{-113200}{T}\right), T > 6000K$ [Krivonosova ]
13	$N_2 + Ar^+ \rightarrow Ar + N_2^+$	$a_0 + a_1 \left(\frac{T}{11603}\right) + a_2 \left(\frac{T}{11603}\right)^2 + a_3 \left(\frac{T}{11603}\right)^3$ [Dotan ]

14	$CN + Ar \rightarrow C + N + Ar$	$1,2 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-141000}{RT}\right)$ [Krivonosova ]
15	$C_2 + Ar \rightarrow C + C + Ar$	$1,8 \times 10^{12} T^{-1,6}$ [NIST ]
16	$CN + e \rightarrow CN^+ + 2e$	S.E.T [Pandya ]
17	$C_2 + e \rightarrow C_2^+ + 2e$	S.E.T [Naghma ]
18	$CN + CN \rightarrow N_2 + C_2$	$2,66 \times 10^{-9} T^2 \exp\left(\frac{-21650}{T}\right)$ [NIST ]
19	$CN + N \rightarrow N_2 + C$	$4,4 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-9000}{RT}\right)$ [Slack ]
20	$CN + C \rightarrow C_2 + N$	$3 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-36000}{RT}\right)$ [Slack ]

### 3.2.1 Hypothèses sur le calcul des taux

Pour calculer les taux directs et inverses, les hypothèses suivantes ont été retenues :

- **Taux directs**  $k_D$ , si le processus inélastique considéré est :
  - Un processus direct par impact électronique, le taux de réaction dépend alors de  $T_e$ .
  - Un processus direct par impact des lourds, le taux de réaction dépend alors de  $T_h$ .
- **Taux inverses**  $k_I$ , les taux inverses sont calculés en fonction des lois d'équilibre de Saha et/ou de Guldberg-Waage. Les hypothèses retenues sont :
  - Si la réaction implique des électrons dans le sens inverse, le taux de réaction et la constante d'équilibre appropriée sont en fonction de  $T_e$ .
  - Si la réaction ne met en jeu que des particules lourdes, le taux de réaction et la constante d'équilibre sont en fonction de  $T_h$ .

Certaines exceptions ont été retenues dans ce travail : - Pour le calcul du taux inverse de dissociation par impact électronique ( $AB + e \rightarrow A + B + e$ ), nous avons utilisé la loi de Guldberg-Waage modifiée proposée par Baumann et al. (Baumann et al., 2019)

- Pour le calcul du taux inverse de dissociation par impact électronique  $AB + e \rightarrow A + B + e$ , nous avons utilisé la loi de Guldberg-Waage modifiée proposée par Baumann et al. [Baumann b]

$$\frac{k_D}{k_I} = \frac{Q_{int,A}(T_i)Q_{int,B}(T_i)}{Q_{int,AB}(T_i)} \left( \frac{2\pi\mu_{AB}k_B T_h}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{E_{diss,AB}}{k_B T_h} \right) \alpha_{corr} \quad (3.2)$$

où,  $\mu_{AB}$  est la masse réduite,  $E_{diss,AB}$  est l'énergie de dissociation de la molécule

AB et  $\alpha_{corr}$  désigne un facteur correctif donné par :

$$\alpha_{corr} = \frac{\Theta^3 \exp\left(\frac{(\Theta-1)E_{diss,AB}}{k_B T_e}\right) (E_{diss,AB} + 2k_B T_e)}{\Theta E_{diss,AB} + 2k_B T_e} \quad (3.3)$$

- Pour le calcul du taux inverse du processus d'ionisation par impact des lourds  $X + X \rightarrow X + X^+ + e$ , nous avons utilisé la loi de Saha modifiée proposée par Annaloro et al. [Annaloro ]

$$\frac{k_D}{k_I} = \frac{2Q_{int,X}^+(T_i)}{Q_{int,X}(T_i)} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_X^+}{k_B T_h}\right) \quad (3.4)$$

### 3.2.2 Résolution du système

Le système d'équations obtenu est fortement non-linéaire. Nous avons finalement opté pour une résolution de type «*Newton-Raphson*» [pre ]. La résolution complète du système d'équations se résume en deux étapes :

- **Première étape**, elle consiste à introduire un jeu de densités  $n_i$  à l'équilibre avec maintien de la densité des électrons ne constante. Avec cette étape nous cherchons à faire converger le système de façon à minimiser le rapport  $\frac{C_i - n_i D_i}{n_i}$ . Cette première étape de convergence est vérifiée lorsque la totalité des rapports des  $n_i$  ont une valeur inférieure à une valeur seuil fixée à  $10^{-4}$ .
- **Deuxième étape**, elle permet de vérifier l'équation de neutralité électrique. Au cours de cette étape, nous faisons varier la densité électronique de façon à minimiser l'écart entre la densité totale des espèces positives et la densité totale des espèces négatives. Si l'écart (bilan de charge) n'est pas inférieur à la valeur seuil multipliée par la densité des électrons, la résolution du système reprend à la première étape avec les nouvelles densités issues de la première étape. La convergence finale est obtenue lorsque l'écart devient inférieur à la valeur seuil multipliée par la densité électronique.

## 3.3 Calcul de la composition

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, il existe de très nombreuses sources bibliographiques présentant des calculs de compositions chimiques à l'équilibre et hors équilibre. Par contre sur le mélange  $Ar - He - N_2$  [ $C_{100-x-y} N_{i_x} - Y_y$ ], la seule source disponible pour déterminer la composition chimique c'est la loi d'action de masse (LAM) développé dans l'équipe pour décrire la composition dans des conditions d'équilibre. Cependant, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de travaux décrivant les conditions de déséquilibre thermique. On trouve par contre des publications présentant des calculs de composition 2T pour quelques gaz simples tels que l'azote pur [Aubreton c, Colombo , Hingana , Teulet a] et l'argon pur [Annaloro , Colombo , Hingana , Rat b], ou pour le SF6 [Gleizes ].

### 3.3.1 Plasma d'azote

Pour calculer la composition chimique d'un plasma d'azote pur, nous avons considéré les taux de réaction (1-11) listés dans le tableau 3.1. Les figures 3.1, 3.2 et 3.3 présentent une comparaison de la composition chimique d'un plasma d'azote pur avec les travaux de Colombo et al. et de Aubreton et al. à l'équilibre thermique ( $\Theta = 1$ ) et dans des conditions de déséquilibre thermique ( $\Theta = 2$ ).

La composition du plasma donnée par Colombo et al. (cf. figures 3.1, 3.2) est basée sur la méthode de calcul proposée par Ghorui et al. [Ghorui a] couplée à l'équation de Saha à  $2T$  déduite par Van de Sanden et al. [Van de Sanden]. Le calcul dans des conditions de déséquilibre thermique de Aubreton et al. est fondé sur une minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs [White].

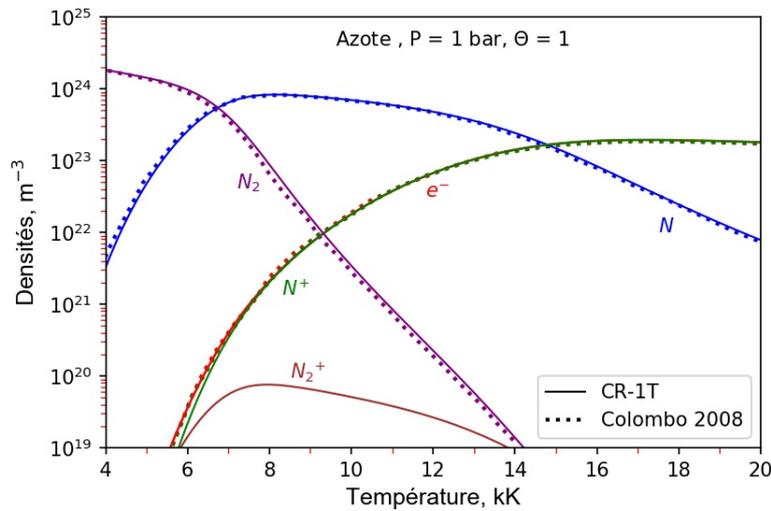


FIGURE 3.1 – Évolution avec la température à la pression atmosphérique des diverses espèces d'un plasma d'azote à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ). *CR - 1T* .vs. Colombo et al.

Sur la figure 3.1, nous avons comparé les densités des espèces du plasma d'azote à l'équilibre thermique calculées par notre modèle *CR-1T* avec celles fournies par Colombo et al. (avec l'absence de la densité de  $N_2^+$  dans les travaux de Colombo et al.). Les deux compositions obtenues sont en bon accord sur toute l'échelle de température.

Dans le cas hors équilibre thermique ( $\Theta = 2$ ) (cf. figure 3.2), nous constatons des différences entre les densités obtenues par les deux approches de calcul. Ces écarts sont inhérents aux méthodes de calcul utilisées (description différente de la chimie  $2T$  du plasma entre notre modèle *CR - 2T* et la technique de calcul utilisée par

Colombo et al.). Nous discuterons plus en détails l'origine de ces écarts plus loin dans ce chapitre.

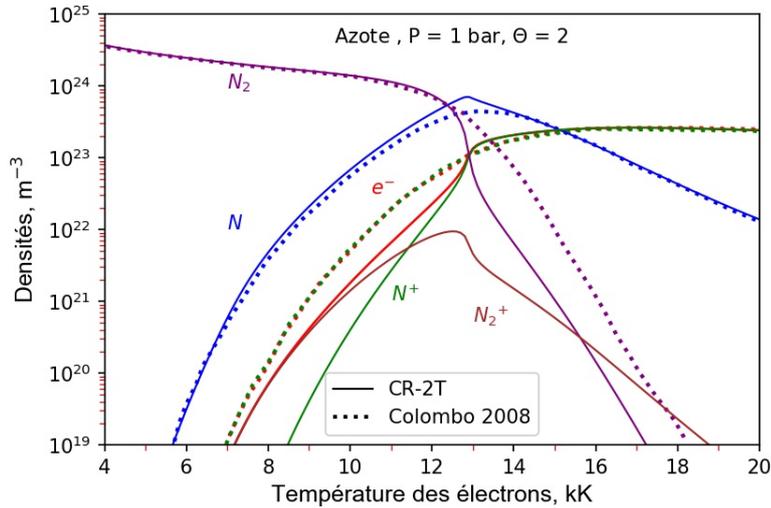


FIGURE 3.2 – Évolution avec la température à la pression atmosphérique des diverses espèces d'un plasma d'azote hors équilibre ( $\Theta = 2$ ). *CR - 2T* .vs. Colombo et al.

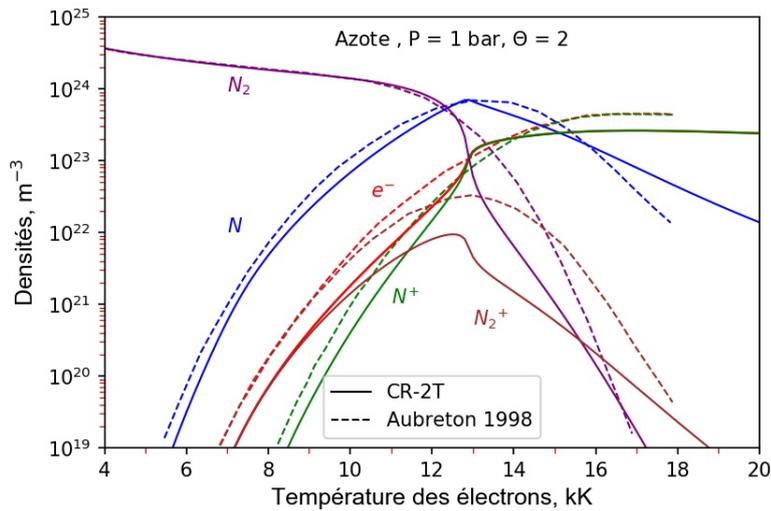


FIGURE 3.3 – Évolution avec la température à la pression atmosphérique des diverses espèces d'un plasma d'azote hors équilibre ( $\Theta = 2$ ). *CR - 2T* .vs. Aubreton et al.

On remarque l'apparition d'une transition abrupte sur l'évolution des densités

calculées par le modèle  $CR - 2T$  aux alentours de  $12700\text{ K}$  ( $T_{tran}$ ) alors que les données de Colombo et al. ne présentent aucune variation abrupte. Ce changement de comportement des densités d'espèces est lié aux hypothèses faites dans ce travail. Il correspond à la limite de la prédominance des collisions entre lourds à basse température ( $T_e < T_{tran}$ ) et celles des électrons-lourds à haute température ( $T_e > T_{tran}$ ).

La figure 3.3 montre une comparaison des résultats obtenus, pour l'azote pur entre notre modèle  $CR - 2T$  et les travaux d'Aubreton et al. dans des conditions de déséquilibre thermique ( $\Theta = 2$ ). Ici aussi, comme avec les données de Colombo et al., nos densités présentent des différences notables avec celles proposées par Aubreton et al. Comme le cas précédent, ces écarts proviennent principalement des méthodes de calcul utilisées (modèle  $CR - 2T$  dans notre cas et approche thermodynamique pour Aubreton et al.).

Pour mieux comprendre l'origine de la transition abrupte que nous observons dans les résultats du modèle  $CR - 2T$ , nous allons calculer les vitesses des réactions chimiques majoritaires qui gouvernent la création et la destruction des électrons et de l'azote atomique  $N$ . Nous rappelons que les vitesses de création (peuplement)  $V_C$  et de destruction (dépeuplement)  $V_D$  d'un atome  $X$  lors d'un processus inélastique donné (ex :  $X + e \rightarrow X^+ + 2e$ ) s'obtiennent par les relations suivantes :

$$V_C(m^{-3}s^{-1}) = n_e^2 n_X + k_I \quad (3.5)$$

$$V_D(m^{-3}s^{-1}) = n_e n_X k_D \quad (3.6)$$

où  $n_e$ ,  $n_X$  et  $n_X^\dagger$  sont respectivement les densités des particules,  $k_D$  et  $k_I$  les taux direct et inverse de la réaction en question.

Les figures 3.4, 3.5 et 3.6 présentent les vitesses des réactions chimiques ( $V_C$  et  $V_D$ ) ayant le plus d'impact sur la création et la destruction de  $N$  et des électrons (à l'équilibre et hors équilibre thermique). Les réactions majoritaires dans la création et la destruction de l'azote atomique ainsi que des électrons dans un plasma d'azote pur en équilibre thermique et hors équilibre thermique sont tabulées dans le tableau 3.2.

A l'équilibre thermique, on voit clairement que les vitesses  $V_C$  et  $V_D$  se compensent (cf. figure 3.4 où les courbes donnant  $V_C$  et  $V_D$  se superposent pour chaque réaction dans les sens direct et inverse).

Cependant hors équilibre thermique ( $\Theta = 2$ ), cette compensation n'est pas toujours vérifiée (cf. figures 3.5 et 3.6).

**Cas de l'azote atomique,** dans des conditions de déséquilibre thermique ( $\Theta = 2$ ), les vitesses de création et de destruction de  $N$  subissent un changement assez marquant comparé au cas de l'équilibre thermique (figure 3.5). On remarque notamment :

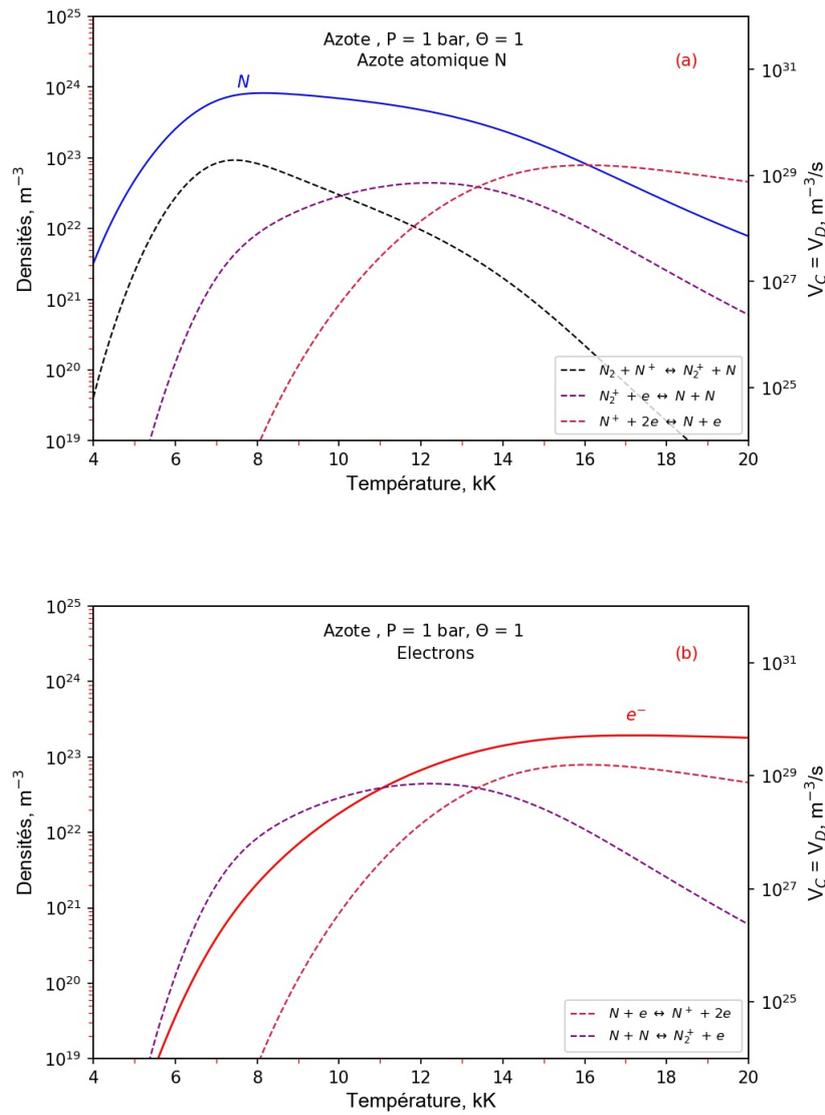


FIGURE 3.4 – Vitesse de réaction pour la création et de la destruction de l'azote atomique (a) et des électrons (b) à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ).

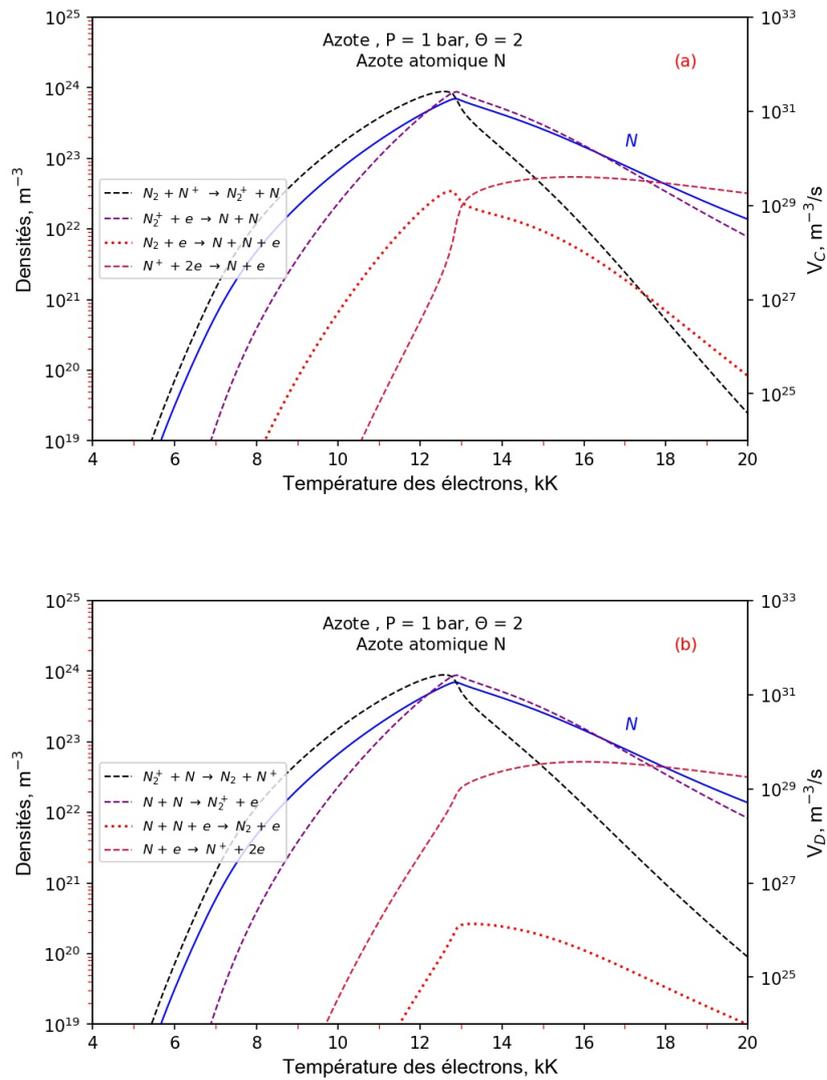


FIGURE 3.5 – Vitesse de réaction pour la création (a) et la destruction (b) de l'azote atomique hors équilibre ( $\Theta = 2$ ).

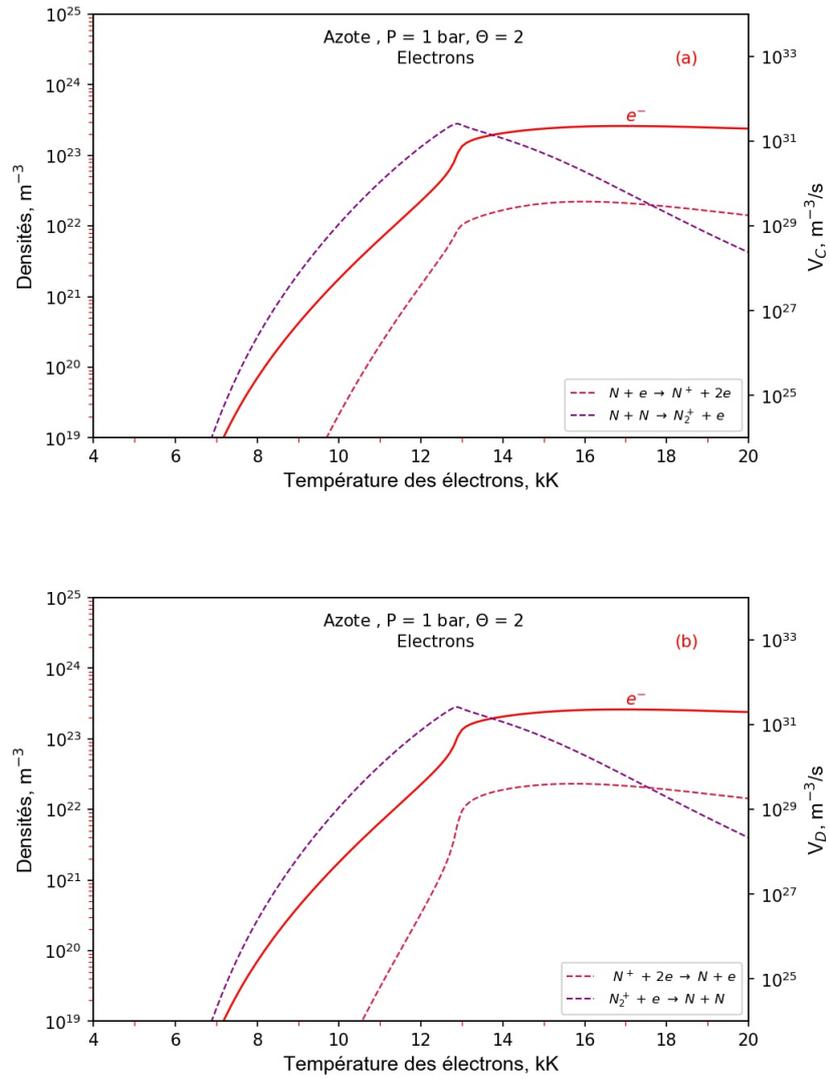


FIGURE 3.6 – Vitesse de réaction pour la création (a) et la destruction (b) des électrons hors équilibre thermique ( $\Theta = 2$ ).

TABLE 3.2 – Réactions majoritaires dans la création et la destruction de l'azote atomique  $N$  ( $Ni$ ) et des électrons ( $Ei$ ).

Réactions chimiques dominantes	
$N_2 + e \rightarrow N + N + 2e$	$N1$
$N_2 + N^+ \rightarrow N_2^+ + N$	$N2$
$N_2^+ + e \rightarrow N + N$	$N3$ et $E1$
$N + e \rightarrow N^+ + 2e$	$N4$ et $E2$

- Un déplacement de la chimie du plasma vers les hautes températures notamment la dissociation de la molécule  $N_2$  (à l'équilibre  $T_{diss} (\Theta = 1) = 6700K$  et en déséquilibre  $T_{diss} (\Theta = 2) = 12400 K$ ).
- L'apparition d'un écart entre les vitesses de création et de destruction qui diffère d'une réaction à l'autre en fonction du type d'impact notamment le processus d'ionisation  $N4$  (à  $12000 K$ ,  $V_C \approx 8 \cdot 10^{28} m^{-3}/s \gg V_D \approx 5 \cdot 10^{24} m^{-3}/s$ )
- Une transition brutale qui s'opère à une température de l'ordre de  $T_{tran}$  où l'évolution de la densité de  $N$  varie brusquement.

L'analyse de l'évolution des vitesses  $V_C$  et  $V_D$  permet de tirer quelques conclusions qui justifient l'origine de la transition abrupte observée sur l'évolution de la composition chimique du plasma d'azote pur et particulièrement sur la densité atomique d'azote  $N$ . A basse température ( $T_e < T_{tran}$ ), on voit que les vitesses  $V_C$  et  $V_D$  du processus d'échange de charge  $N2$  ( $N_2 + N^+ \rightarrow N_2^+ + N$ ) pilotent le peuplement/dépeuplement de  $N$ . Lorsque  $T_e$  augmente, ce sont la dissociation de l'ion moléculaire  $N_2^+$  par impact électronique  $N3$  ( $N_2^+ + e \rightarrow N + N$ ) et également l'ionisation de  $N$  par impact électronique  $N4$  ( $N + e \rightarrow N^+ + 2e$ ) qui deviennent dominantes.

Les processus inélastiques par impact des lourds deviennent de moins en moins importants lorsque  $T_e$  augmente. Ce sont alors les collisions électrons-lourds qui gouvernent le peuplement/dépeuplement des espèces dans le plasma.

Nous pouvons donc conclure qu'avant la cassure (zone basse température), la densité de l'azote atomique est fixée à  $T_h$  alors qu'au-delà (haute température), elle est pilotée par  $T_e$ , d'où l'apparition d'une zone de transition sur l'évolution de la densité de  $N$ .

**Cas des électrons,** pour les électrons, les processus majoritaires sont l'ionisation par impact électronique  $E2$  et le processus de recombinaison dissociative  $E1$  (cf. figure 3.6). Les vitesses  $V_C$  et  $V_D$  se compensent notamment pour la réaction

$E1$  qui est le processus dominant de peuplement/dépeuplement des électrons jusqu'à  $18000\text{ K}$  à  $\Theta = 2$ . Avant la transition, c'est la réaction  $E1$  qui pilote le peuplement/dépeuplement des électrons ( $E1$  est une collision entre lourds) alors qu'à haute température ( $T_e > 18000\text{ K}$ ) c'est la réaction d'ionisation  $E2$  qui gouverne la création/destruction des électrons ( $E2$  est une collision entre électrons et lourds).

### 3.3.2 Mélange $Ar - He - N_2$ [ $C_{100-x-y}Ni_xY_y$ ]

Nous avons considéré le cas d'un réacteur plasma de 25 litres (30%Ar-10%He-60% $N_2$ ) avec une masse de matériau (carbone + métaux) ablaté de 5 mg (98.8%C - 0.6%Ni - 0.6%Y). Ces proportions de mélange viennent des conditions de plasmas rencontrés dans le réacteur de synthèse des NTCs. Nous étudions dans cette section les cas sans métaux ( $Ar - He - N_2$  [ $C_{100}$ ]) et avec métaux ( $Ar - He - N_2$  [ $C_{98,8}Ni_{0,6} - Y_{0,6}$ ]). Dans la suite, nous désignerons les deux cas par ( $Ar - He - N_2$  [ $C$ ] et  $Ar - He - N_2$  [ $C - Ni - Y$ ]) respectivement.

#### 3.3.2.1 Mélange sans métaux

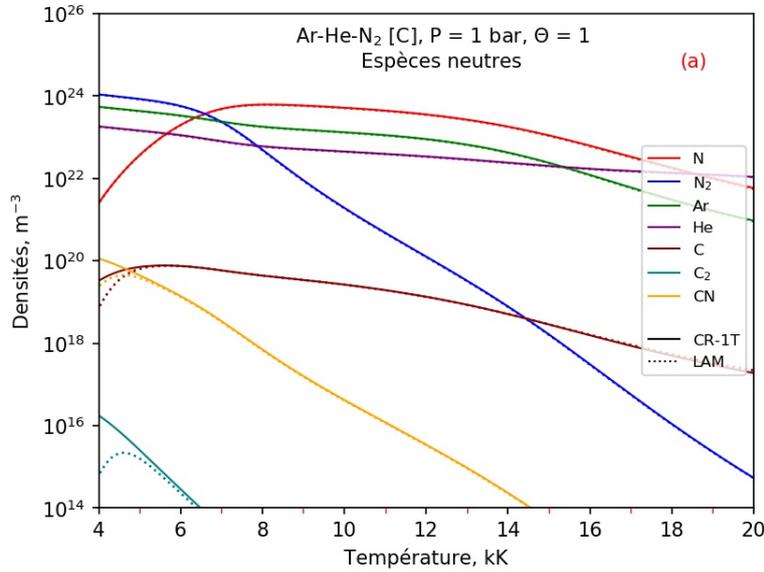
Les figures 3.7 (a) et 3.8 (a) présentent les densités des espèces du mélange  $Ar - He - N_2$  [ $C$ ] sous une pression de 1 bar et à l'équilibre thermique ( $\Theta = 1$ ) obtenues par application de la loi d'action de masse ( $LAM$ ) développée dans l'équipe et le modèle  $CR - 1T$  que nous avons implémenté.

Les densités obtenues avec le modèle  $CR - 1T$  sont cohérentes avec les densités obtenues par la  $LAM$ . On note toutefois des petites différences vers les basses températures : les densités de ( $C$ ,  $C_2$  et  $C_2^+$ ) sont légèrement différentes du fait de la présence du graphite et d'autres espèces carbonées prises en compte uniquement dans la  $LAM$ . Cette confrontation avec les résultats issus de la  $LAM$  permet de valider le modèle CR développé dans ce travail (calcul des taux inverses par micro-réversibilité et écriture du système d'équations).

Les figures 3.7 (c, b) et 3.8 (c, b) montrent l'influence du déséquilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ) sur l'évolution des densités des espèces obtenues avec le modèle  $CR - 2T$  dans un mélange  $Ar - He - N_2$  [ $C$ ].

L'analyse de l'évolution des densités montre que la composition chimique du mélange  $Ar - He - N_2$  [ $C$ ] est très sensible au rapport du déséquilibre thermique ( $\Theta \neq 1$ ). On constate notamment :

- Un déplacement de la chimie du plasma en fonction de  $\Theta$ , principalement les phénomènes de dissociation vers des températures plus élevées ainsi qu'un décalage des phénomènes d'ionisation atomiques et moléculaires.
- La transition brutale observée dans le cas de l'azote pur n'est plus visible ici pour le mélange  $Ar - He - N_2$  [ $C$ ]. Toutefois le basculement de la prédominance des collisions entre lourds à basse température vers la domination des



collisions électroniques à haute température existe toujours. Nous le mettons en évidence en analysant les vitesses de réaction pour quelques espèces.

Afin de visualiser plus précisément l'effet du déséquilibre thermique sur l'évolution des densités des espèces du mélange  $Ar - He - N_2$  [C] nous avons tracé les densités de l'azote atomique  $N$  ainsi que celui de la molécule  $N_2$  en fonction du déséquilibre thermique  $\Theta = 1, 2, 3$  (cf. figure 3.9).

Sur la figure 3.9, on constate un déplacement notable des phénomènes de dissociation de la molécule  $N_2$  vers les hautes températures ( $T_{diss}(\Theta = 1) \approx 6600 K$ ,  $T_{diss}(\Theta = 2) \approx 11500 K$ ,  $T_{diss}(\Theta = 3) \approx 12900 K$ ). Ces résultats démontrent que ce sont plutôt les processus par impact de lourds (réaction 4, 9 et 12 du tableau 3.1) qui contrôlent la dissociation de  $N_2$ .

Les phénomènes d'ionisation sont également affectés par le rapport du déséquilibre thermique  $\Theta$ . Sur la figure 3.10, nous avons tracé l'évolution des densités de l'azote atomique ainsi que son ion  $N^+$ . On remarque que les températures où se produit l'ionisation de  $N$  sont aussi très sensibles au rapport de déséquilibre  $\Theta$ . Pour  $\Theta = 2$ , l'ion  $N^+$  devient majoritaires par rapport à  $N$  à partir d'une température  $T_{ion} = 15100 K$ . Lorsque  $\Theta$  augmente,  $T_{ion}$  se déplace vers les basses températures électroniques ( $T_{ion}(\Theta = 3) \approx 13500 K$ ).

Pour visualiser l'effet du déséquilibre thermique sur la densité des électrons, nous avons reporté sur la figure 3.11 la densité électronique pour différentes valeurs de  $\Theta$ .

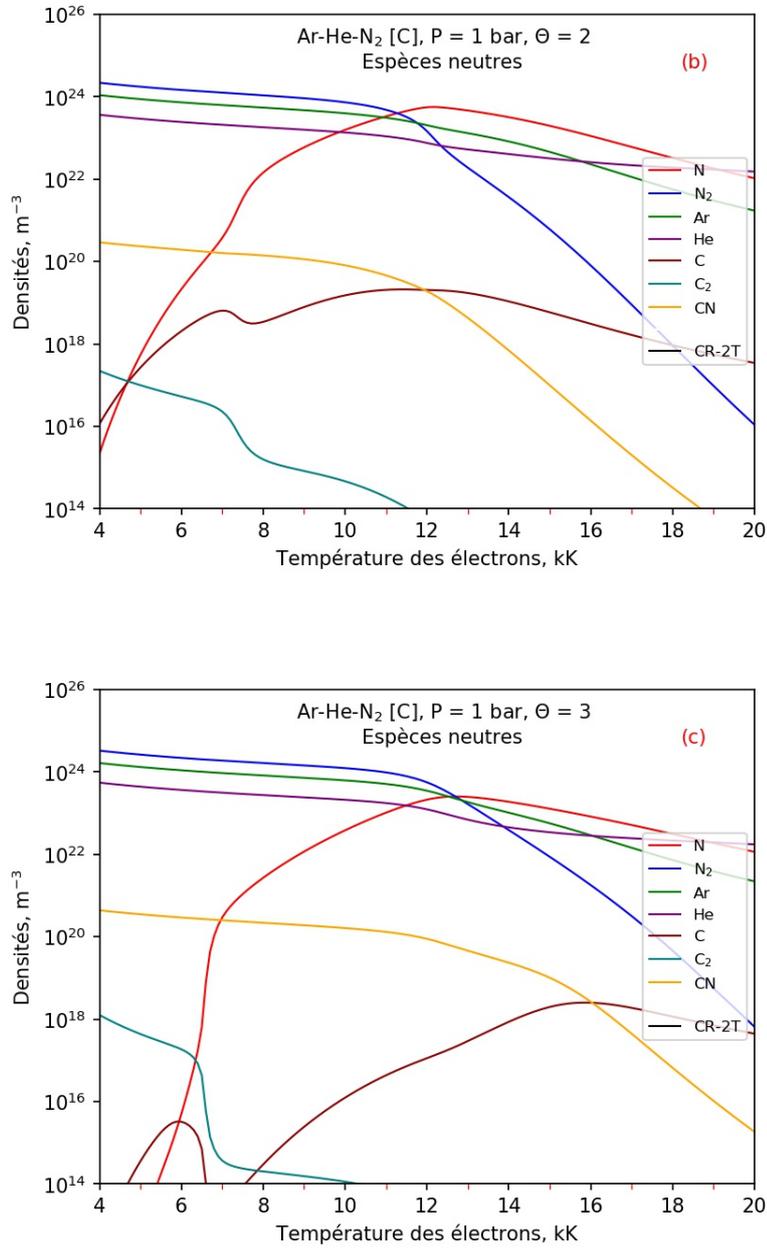
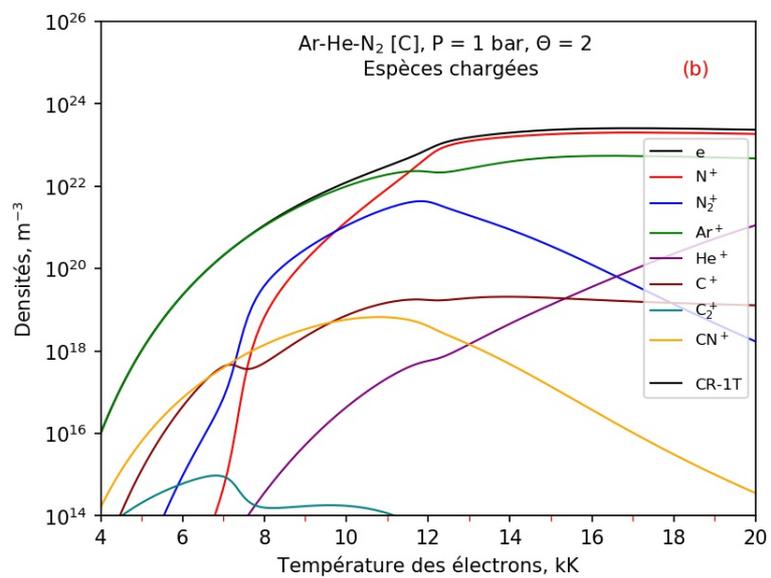
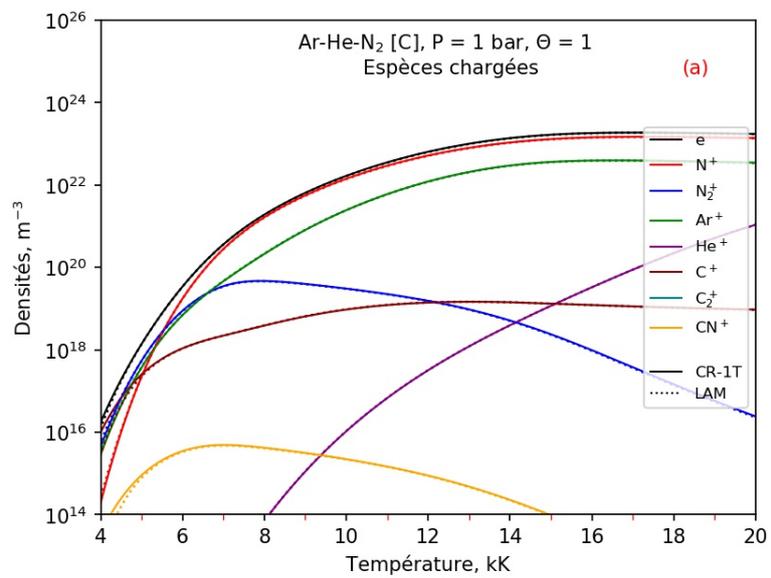


FIGURE 3.7 – Densités de population des espèces neutres dans un plasma d’Ar – He – N<sub>2</sub> [C] à l’équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ).



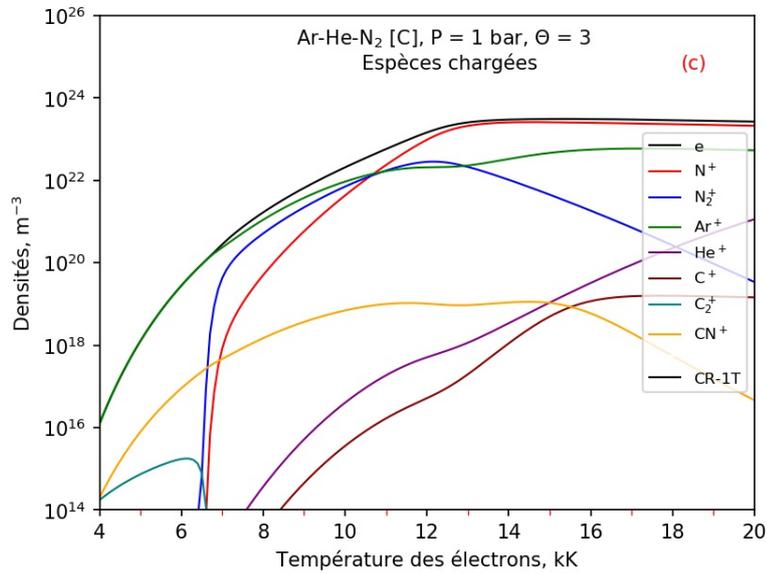


FIGURE 3.8 – Densités de population des espèces chargées dans un plasma d’Ar – He – N<sub>2</sub> [C] à l’équilibre (Θ = 1) et hors équilibre thermique (Θ = 2, 3).

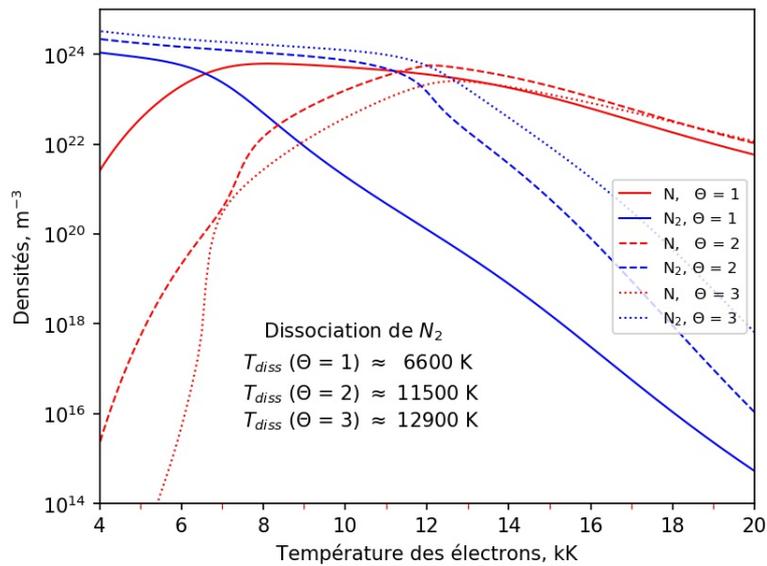


FIGURE 3.9 – Densités de population de N et de N<sub>2</sub> en équilibre thermique (Θ = 1) et en déséquilibre thermique (Θ = 2, 3).

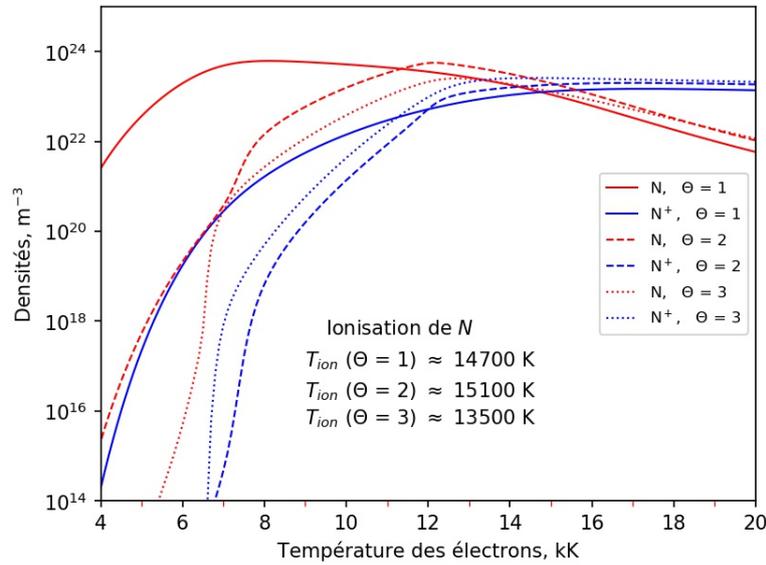


FIGURE 3.10 – Densités de population de  $N$  et de  $N^+$  en équilibre thermique ( $\Theta = 1$ ) et en déséquilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ).

Comme on le voit sur la figure 3.11, la densité des électrons varie suivant le rapport du déséquilibre  $\Theta$ . Et comme dans le cas de l'azote atomique, on voit bien l'apparition d'une zone de transition (8000 K – 13000 K) sur les densités électroniques pour les  $\Theta \neq 1$  qui traduit la présence de deux régimes différents (domination des collisions électroniques à haute température et prédominance des collisions lourd-lourd à basse température). A basse température, l'ionisation (c'est-à-dire la création d'électrons) est pilotée par des collisions entre particules lourdes. C'est donc la température  $T_h$  qui contrôle les phénomènes d'ionisation. On observe en conséquence une diminution de la densité des électrons lorsque  $\Theta$  augmente. A l'inverse, à haute température, ce sont les collisions électroniques qui gouvernent le peuplement des électrons. Les électrons sont alors contrôlés par la température  $T_e$  et l'influence de  $\Theta$  est moins marquée. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la densité des électrons pour les grandes valeurs de  $\Theta$  est uniquement liée à la conservation de la pression.

Enfin, les principales espèces chargées qui assurent la neutralité électrique du mélange  $Ar - He - N_2 [C]$  sont tabulées dans le tableau 3.3 en fonction de la température des électrons  $T_e$  et du rapport du déséquilibre thermique  $\Theta$

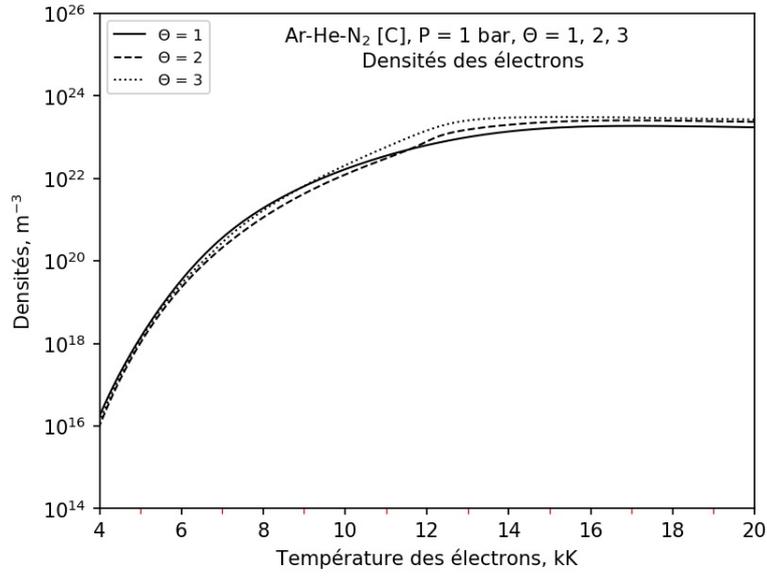


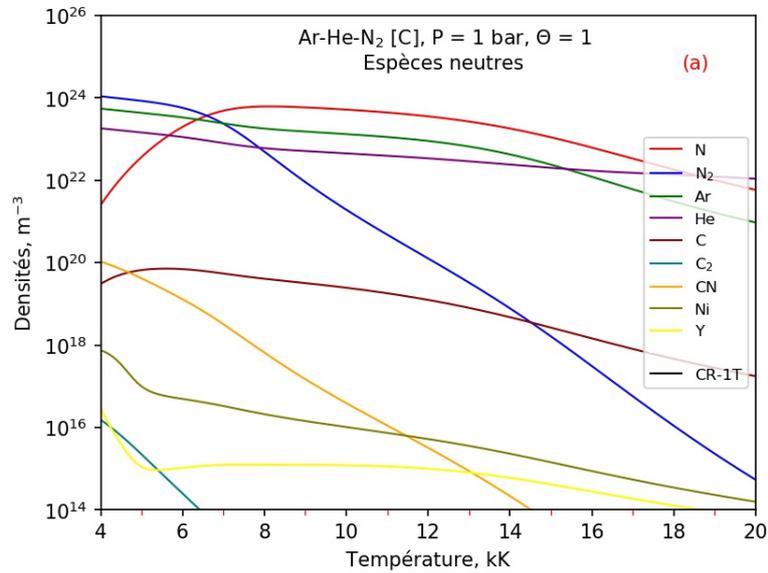
FIGURE 3.11 – Évolution de la densité des électrons en fonction du déséquilibre thermique ( $\Theta = 1, 2, 3$ ).

TABLE 3.3 – Espèces chargées assurant la neutralité électrique dans le mélange  $Ar - He - N_2 [C]$ .

Espèces	$\Theta = 1$	$\Theta = 2$	$\Theta = 3$
$C^+$	$T_e < 6000 K$	-	-
$N^+$	$T_e > 6000 K$	$T_e > 12000 K$	$T_e > 15000 K$
$Ar^+$		$T_e < 12000 K$	$T_e < 11500 K$

## 3.3.2.2 Mélange avec métaux

Les figures 3.12 et 3.13 présentent les densités des espèces présentes dans un mélange  $Ar - He - N_2$  [ $C - Ni - Y$ ] obtenues avec notre modèle  $CR - 1T&2T$ . Dans l'ensemble, on note une allure semblable à celle du mélange  $Ar - He - N_2$  [ $C$ ], sauf à basse température. Ceci s'explique par le caractère non réactif du nickel et de l'yttrium dans le système d'équations. On remarque également que c'est l'ion  $Y^+$  qui assure la neutralité du plasma à basse température, alors que dans le mélange  $Ar - He - N_2$  [ $C$ ] c'est l'ion  $N^+$ . Ceci s'explique par un potentiel d'ionisation de  $Y$  bien plus faible que les autres atomes, ce qui augmente la densité électronique dès les basses températures.



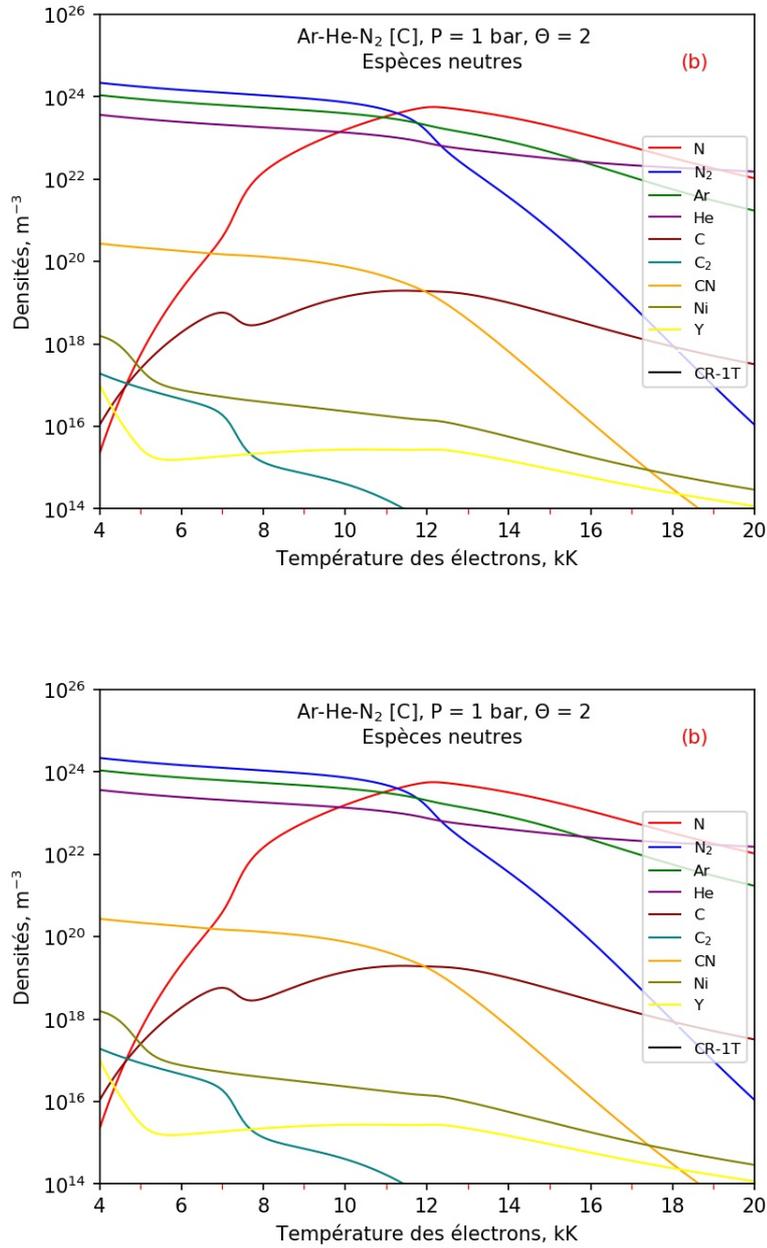
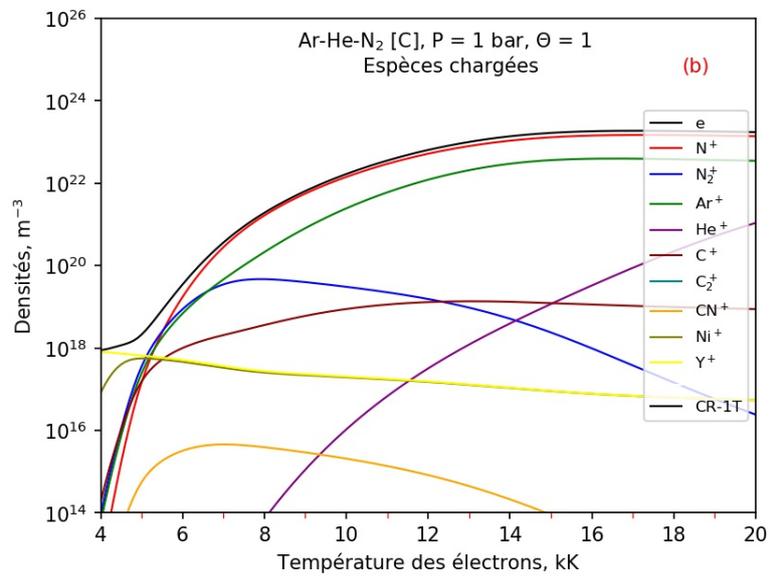
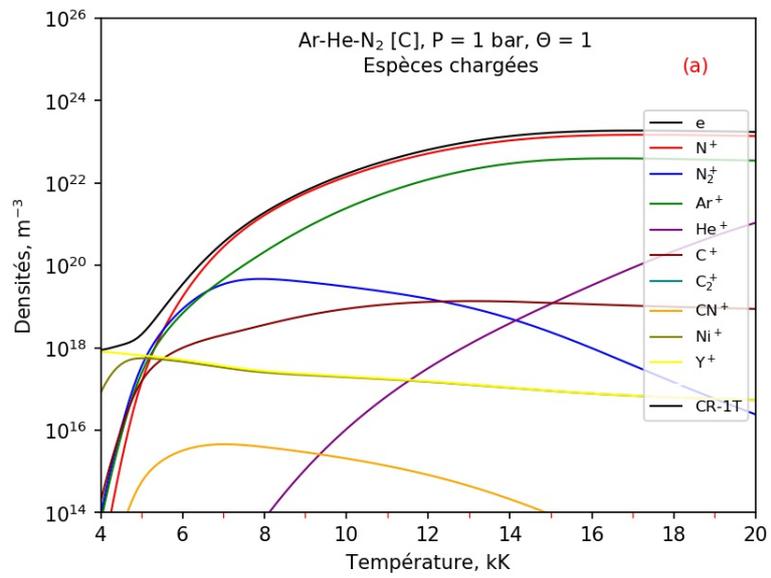


FIGURE 3.12 – Densités de population des espèces neutres dans un plasma d’Ar – He – N<sub>2</sub> [C – Ni – Y] à l’équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ).



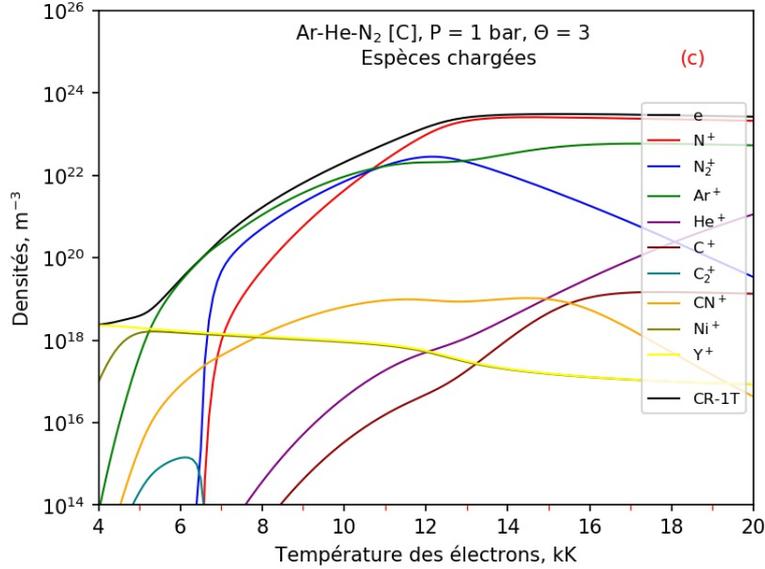


FIGURE 3.13 – Densités de population des espèces chargées dans un plasma d'Ar – He – N<sub>2</sub> [C – Ni – Y] à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ).

### 3.4 Propriétés thermodynamiques

#### 3.4.1 Plasmas d'azote et d'argon

Les figures 3.14 (a) et 3.15 montrent l'évolution de l'enthalpie massique totale ( $H = H_e + H_h$ ) et de la chaleur spécifique totale ( $C_p = C_{pe} + C_{ph}$ ) pour un plasma d'argon en équilibre thermique ( $\Theta = 1$ ) et en déséquilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ). Sur ces graphes, les valeurs de  $H$  et  $C_p$  obtenues dans ce travail à partir des densités issues de notre modèle CR – 2T sont confrontées aux données publiées par Colombo et al. [Colombo]. Pour l'argon, nous obtenons des résultats en accord avec les calculs de Colombo et al. à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre ( $\Theta = 2$ ). Ceci n'est pas surprenant puisque les compositions obtenues avec notre modèle CR sont très proches de celles de Colombo et al.

La figure 3.14 (b) montre les trois contributions à l'enthalpie totale  $H$  :  $H_{tr}$  (contribution translationnelle lourds + électrons),  $H_{int}$  (contribution interne),  $H_{re}$  (contribution réactionnelle). On retrouve un résultat bien connu montrant l'importance des termes de translation et de réaction qui contribuent le plus au transfert de chaleur dans le plasma comparé à l'énergie interne.

D'après la figure 3.15, on constate que la chaleur spécifique dépend fortement de la température avec l'apparition de pics dans les régions où l'enthalpie varie

rapidement : pics de la première ionisation de l'argon atomique.

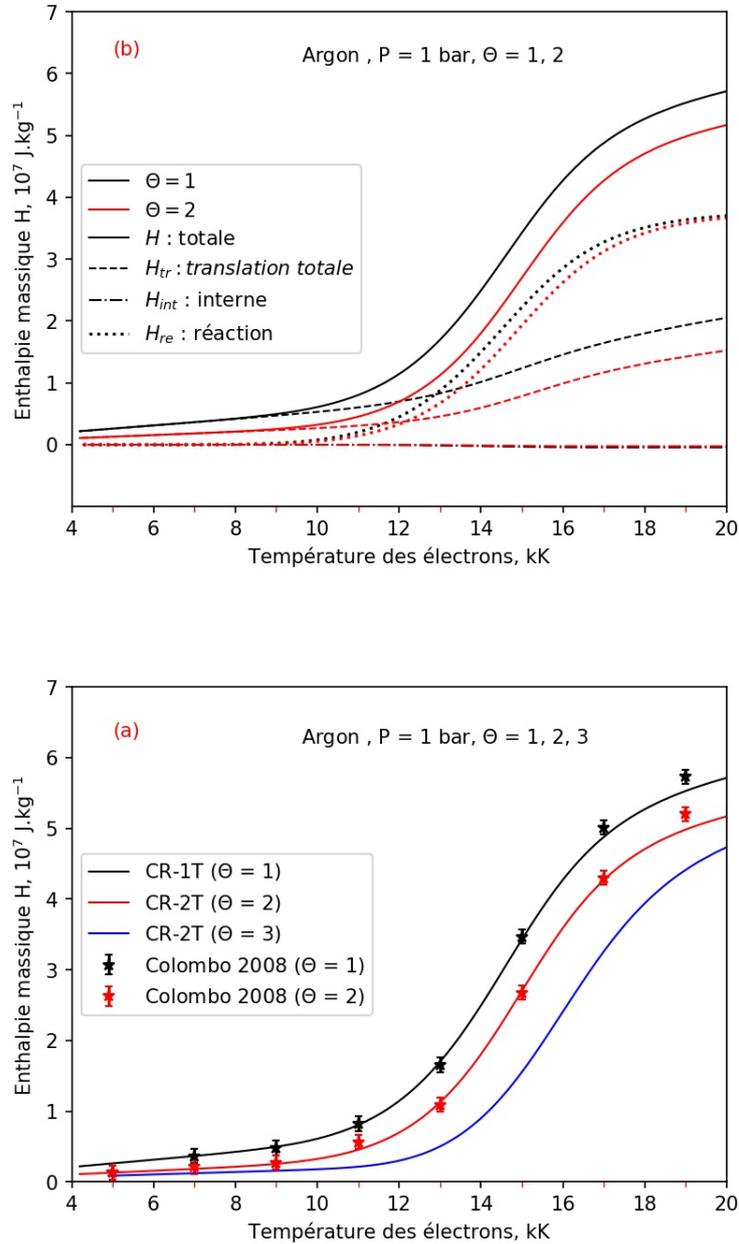


FIGURE 3.14 – Enthalpie d'un plasma d'argon pur à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ).

Les figures 3.16 et 3.17 montrent l'évolution de l'enthalpie massique totale  $H = H_e + H_h$  et de la chaleur spécifique totale  $C_p = C_{pe} + C_{ph}$ , pour un plasma d'azote pur ( $\Theta = 1, 2, 3$ ). Nos résultats sont comparés à ceux proposées par Colombo et al.

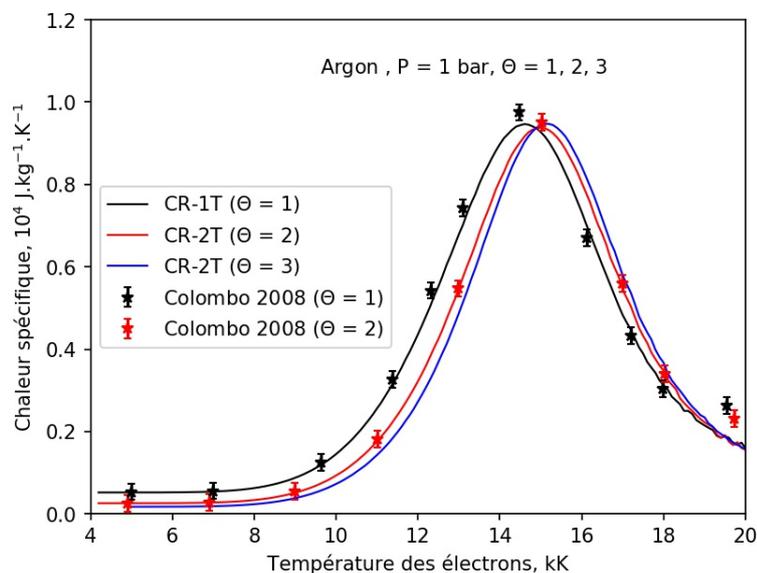


FIGURE 3.15 – Chaleur spécifique d'un plasma d'argon pur à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ).

[Colombo] (cas  $\Theta = 1$  et 2). En ce qui concerne l'enthalpie massique (cf. figure 3.16), on observe quelques écarts entre nos résultats et ceux de Colombo et al. notamment dans le cas hors équilibre ( $\Theta = 2$ ). Ces écarts sont dus aux valeurs des densités de particules différentes obtenues avec les deux approches de calcul de la composition employées (modèle CR dans ce travail et méthode de Ghorui et al. pour Colombo et al.).

Pour la chaleur spécifique  $C_p$  (cf. figure 3.17), les petites différences observées entre notre travail et celui de Colombo et al. sur l'évolution à l'équilibre thermique ( $\Theta = 1$ ) sont également liées aux deux méthodes de calcul de composition chimique qui ne conduisent pas exactement au même jeu de densités d'espèces chimiques. On observe par contre des différences plus marquées dans le cas hors équilibre ( $\Theta = 2$ ). Ceci s'explique par la prise en compte des collisions entre lourds dans notre modèle  $CR - 2T$  qui implique l'apparition d'une zone de transition qui délimite la prédominance des collisions entre lourds à basse température et la dominance des collisions entre électrons-lourds à haute température.

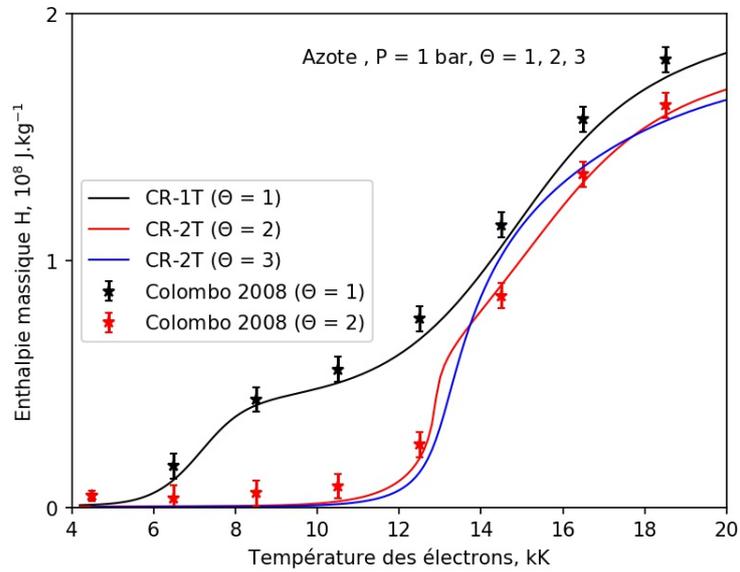


FIGURE 3.16 – Enthalpie d'un plasma d'azote pur à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ).

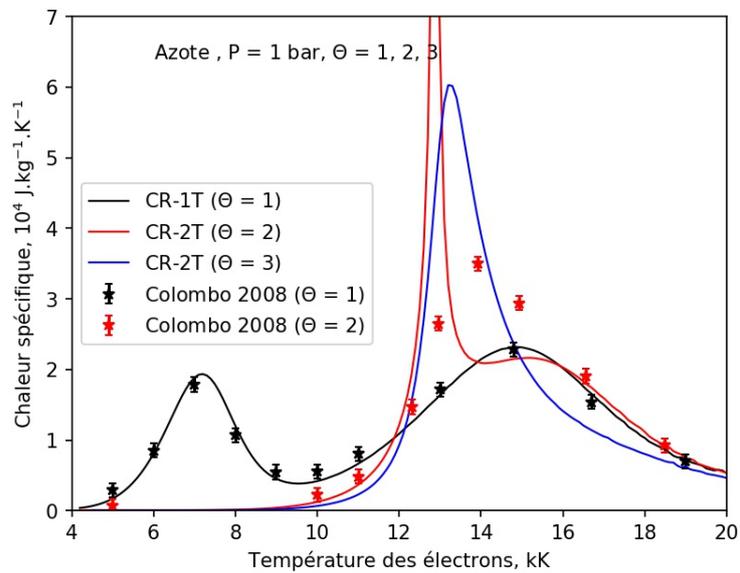


FIGURE 3.17 – Chaleur spécifique d'un plasma d'azote pur à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et hors équilibre thermique ( $\Theta = 2, 3$ ).

### 3.5 Mélange Ar-He- $N_2$ [C]

Les figures 3.18 et 3.19 présentent les propriétés thermodynamiques ( $H$ ,  $H_h$ ,  $H_e$ ,  $C_p$ ,  $C_{ph}$ ,  $C_{pe}$ ) du mélange Ar-He- $N_2$  [C] à l'équilibre et en déséquilibre thermique ( $\Theta = 1, 2, 3$ ).

On observe des variations plus au moins rapides sur l'évolution de l'enthalpie massique totale (cf. 3.18 (a)). Plus le rapport du déséquilibre thermique augmente et plus la transition est marquée. Cette transition est entre autres liée aux sauts abrupts sur les densités d'espèces pour  $\Theta \neq 1$  calculées par notre modèle  $CR - 2T$ . La figure 3.18 (b) montre l'évolution des enthalpies des électrons  $H_e$  et des lourds  $H_h$ . On observe une évolution rapide des enthalpies des lourds et des électrons aux alentours de 12000 K dans des conditions de déséquilibre thermique qui se justifie par la zone de transition entre la prédominance des collisions par impact des lourds à basse température et la dominance des collisions électrons-lourds à haute température.

Les figures 3.19 (a) et (b) montrent l'évolution de la chaleur spécifique du mélange Ar-He- $N_2$  [C] en fonction de  $\Theta$ .

A l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) (cf. 3.19 (a)), on note la présence de deux maxima sur les régions où l'enthalpie massique varie rapidement. Le premier maximum se situe à une température électronique de l'ordre de  $T_e = 7000$  K et correspond à la dissociation moléculaire de  $N_2$ . Le deuxième maximum se situe à une température électronique d'environ  $T_e = 14700$  K, il est associée à la première ionisation atomique ( $N$ ,  $Ar$ ).

En déséquilibre thermique ( $\Theta = 3$ ), on observe l'apparition d'un seul pic (sauf pour  $\Theta = 2$  on a deux pics) dont l'intensité augmente avec  $\Theta$ . Ce maximum est en partie lié à la transition qui s'opère sur l'évolution des densités des espèces issues du modèle  $CR - 2T$ . Il est également associé au déplacement des phénomènes de dissociation vers des températures plus élevées. En effet, pour  $\Theta > 1$ , le pic de dissociation de  $N_2$  se rapproche du pic de la première ionisation de l'azote atomique neutre N.

Sur la figure 3.19 (b), nous avons présenté les chaleurs spécifiques des électrons  $C_{pe}$  et des lourds  $C_{ph}$ . On voit aussi l'apparition de deux maxima qui reproduisent indirectement les sauts déjà observés sur les densités des lourds comme sur les électrons et sur l'évolution des enthalpies massiques.

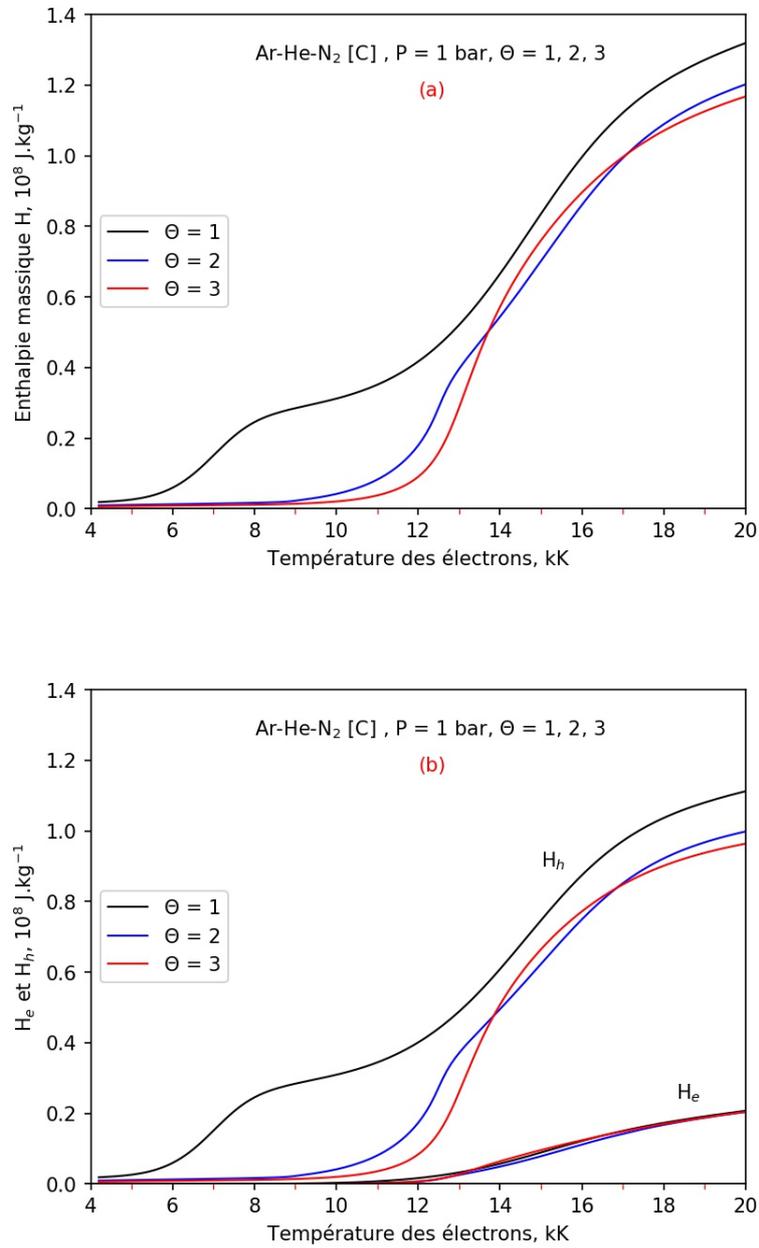


FIGURE 3.18 – Enthalpie d'un mélange d' Ar-He-N<sub>2</sub> [C] dans des conditions de dés-équilibre thermique. (a) enthalpie totale et (b) enthalpies des lourds et des électrons.

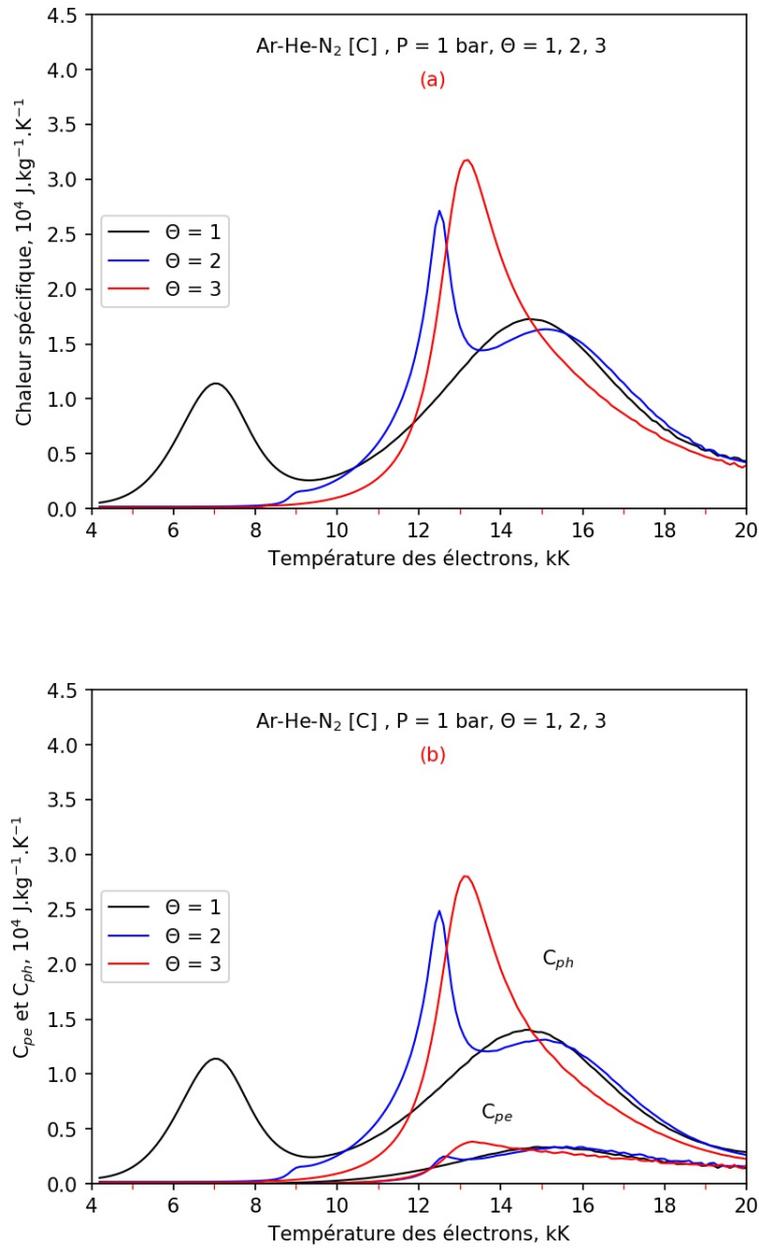


FIGURE 3.19 – Chaleur spécifique d'un mélange d' Ar-He-N<sub>2</sub> [C] à l'équilibre thermique et en déséquilibre thermique. (a) chaleur spécifique totale et (b) chaleurs spécifiques des lourds et des électrons.

## 3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'approche théorique du modèle collisionnel-radiatif (*CR*) développé dans ce travail afin d'étudier la composition chimique du mélange Ar-He-N<sub>2</sub> [C-Ni-Y] à l'équilibre et dans des conditions de déséquilibre thermique. Nous avons montré qu'à l'équilibre thermique, il existe un très bon accord entre les résultats de notre modèle et les travaux antérieurs de Colombo et al. et de Aubreton et al. dans le cas d'un plasma d'azote pur à la pression atmosphérique. Dans des conditions de déséquilibre, nous avons constaté des différences marquées sur l'évolution de la composition avec apparition d'une zone de transition sur l'évolution des densités des espèces. L'analyse de l'évolution des vitesses de création/destruction de l'azote atomique et des électrons a permis de montrer que les collisions entre lourds pilotent le peuplement/dépeuplement des espèces chimiques à basse température alors que ce sont les collisions électrons-lourds qui contrôlent la chimie à haute température.

Concernant le mélange Ar-He-N<sub>2</sub> [C-Ni-Y], la confrontation avec la composition obtenue par la loi d'action de masse développée dans l'équipe montre un très bon accord à l'équilibre. Malheureusement dans des conditions de déséquilibre, nous n'avons pas trouvé des travaux théoriques antérieurs pour comparer. D'autre part l'analyse des deux compositions sans métaux et avec métaux (Ni-Y) montre que les métaux modifient peu la composition chimique du mélange Ar-He-N<sub>2</sub> [C] du fait de leur faible réactivité (excepté à basse température où l'Yttrium augmente de façon notable la densité électronique du fait de son faible potentiel d'ionisation).

Les propriétés thermodynamiques calculées à partir des densités issues du modèle *CR* – *2T* sont en bon accord (équilibre et déséquilibre thermique) avec la littérature dans le cas d'un plasma d'argon pur. Pour l'azote pur nous avons obtenu des résultats cohérents à l'équilibre thermique. En revanche en déséquilibre thermique nous ne retrouvons pas les mêmes résultats que ceux précédemment publiés par Colombo et al. en raison de l'utilisation de deux méthodes de calcul de composition différentes.

Enfin, les compositions chimiques et les fonctions de partitions obtenues dans ce chapitre vont servir à la mise en place de codes de calcul de spectres d'émission (C<sub>2</sub> Swan et CN Violet). Les spectres simulés seront confrontés aux mesures expérimentales réalisées dans l'équipe sur le réacteur à plasma d'arc (cas de la bande de Swan (0 – 0)) pour validation des résultats sur les compositions hors équilibre et aide au diagnostic du plasma d'arc de synthèse des nanotubes de carbone.



# Spectres d'émission : $C_2$ Swan et $CN$ Violet

---

## 4.1 Introduction

Accéder à la température de rotation et à la température de vibration dans des plasmas contenant de l'azote et du carbone revient souvent à faire des diagnostics par spectroscopie d'émission des systèmes moléculaires :  $C_2$  Swan ( $d\ ^3\Pi_g - a\ ^3\Pi_u$ ) et  $CN$  Violet ( $B\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Sigma^+$ ).

Dans ce chapitre nous présentons les bases théoriques du code de simulation que nous avons développé pour décrire les spectres d'émission hors équilibre des deux systèmes moléculaires  $C_2$  Swan et  $CN$  Violet. Ce code reprend les éléments mis en place dans l'équipe par Billoux [Billoux] pour des plasmas à l'équilibre. Nous rappelons, dans un premier temps, quelques notions de bases sur la théorie des bandes moléculaires diatomiques. Nous donnons ensuite les expressions des énergies rotationnelles pour les deux systèmes moléculaires étudiés. Enfin, pour s'assurer de la qualité des spectres d'émission calculés, nous comparons nos spectres avec des spectres d'émission moléculaire simulés par les logiciels SPARTAN [Lino da Silva c] et SPECAIR [Laux b, Laux c] ainsi qu'avec des spectres expérimentaux mesurés ( $C_2$  Swan) dans l'équipe sur le réacteur à plasma d'arc dédié à la synthèse de nanoparticules.

## 4.2 Modélisation de spectres d'émission diatomique

Dans ce mémoire nous allons rappeler brièvement les principales notions de bases de la théorie des spectres moléculaires diatomiques. Pour plus de détails, nous invitons le lecteur à consulter l'ouvrage de Herzberg [Herzberg], les thèses publiées de Billoux [Billoux], Chauveau [Chauveau], les travaux de Lino da Silva [Lino da Silva a] et ceux de Laux [Laux a].

### 4.2.1 Moments cinétiques

On distingue divers moments cinétiques associés aux mouvements nucléaire et électronique au sein d'une molécule diatomique :

- *Le moment cinétique nucléaire orbital*

Le moment cinétique orbital total des noyaux autour du barycentre de la molécule est souvent noté  $\vec{R}$ . La projection de ce moment sur l'axe internucléaire est nulle et ne nécessite pas l'introduction d'un nombre quantique.

- *Le moment cinétique orbital électronique*

Le moment cinétique orbital électronique notée  $\vec{L}$ , représente la somme de tous les vecteurs moments angulaires orbitaux ( $\vec{l}_i$ ) du cortège électronique de la molécule.  $M_L$  est sa composante sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique  $M_L$  peut prendre  $(2L + 1)$  valeurs différentes :

$$\begin{aligned}\vec{L} &= \sum \vec{l}_i \\ \|\vec{L}\| &= \sqrt{L(L+1)}\hbar \\ L &= 0, 1, 2, \dots \\ M_L &= L, L-1, \dots, L\end{aligned}\tag{4.1}$$

On associe le nombre quantique  $\Lambda$  à  $M_L$  tel que :

$$\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \dots\tag{4.2}$$

Ainsi, seuls les états électroniques pour lesquels  $\Lambda \neq 0$  sont doublement dégénérés (leurs projections sur l'axe internucléaire sont non nulles). Les états correspondants sont désignés par les lettres grecques :  $\Sigma$  ( $\Lambda = 0$ ),  $\Pi$  ( $\Lambda = 1$ ),  $\Delta$  ( $\Lambda = 2$ ),  $\Phi$  ( $\Lambda = 3$ ).

- *Le moment cinétique orbital total*

Le moment cinétique orbital total de rotation de la molécule est noté  $\vec{N}$ . Il correspond à la somme de tous les moments cinétiques orbitaux nucléaires et électroniques de la molécule :

$$\vec{N} = \vec{R} + \vec{\Lambda}\tag{4.3}$$

où  $\vec{\Lambda}$  est la projection du moment cinétique orbital électronique sur l'axe internucléaire.

- *Le moment cinétique de spin électronique*

La structure multiplet des spectres moléculaires est due au spin des électrons dont la résultante est notée  $\vec{S}$ . Le nombre quantique associé peut être un entier ou demi entier selon la parité du nombre d'électrons du cortège électronique de la molécule (pair ou impair).  $\vec{\Sigma}$  est sa composante sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique  $\Sigma$  peut prendre  $(2S + 1)$  valeurs différentes (il ne faut pas confondre cette notation ( $\Sigma$ ) avec la notion employée pour désigner les états électroniques qui correspondent à  $\Lambda = 0$ ) :

$$\|\vec{S}\| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

$$\Sigma = S, S - 1, \dots, -S \quad (4.4)$$

Cas où  $\Lambda = 0$  :  $\Sigma$  n'est pas défini (puisqu'il n'y a pas de champ magnétique interne résultant du mouvement orbital des électrons).

• *Le moment cinétique total des électrons*

Le moment cinétique total des électrons autour de l'axe internucléaire s'obtient en ajoutant les deux moments cinétiques  $\vec{\Lambda}$  et  $\vec{\Sigma}$  (dirigés sur le même axe),

$$\begin{aligned} \vec{\Omega} &= \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma} \\ \Omega &= |\Lambda + \Sigma| \end{aligned} \quad (4.5)$$

En spectroscopie, on définit un état électronique d'une molécule de la manière suivante :

$$\text{Lettre}^{2S+1}[\Lambda]_{\Omega} \quad (4.6)$$

où la « Lettre » désigne l'état électronique d'énergie  $T'_e$  et  $\Omega$  le nombre quantique associé au moment cinétique  $\vec{\Omega}$ ,  $2S + 1$  désigne sa multiplicité et  $\Lambda$  son moment angulaire. Par exemple l'état fondamental la molécule  $C_2$  a la configuration suivante  $X^1\Sigma_g^+$  ( $\Lambda = 0$ , «+» désigne la parité de la fonction d'onde électronique et «g (pair)» désigne la symétrie de la fonction d'onde électronique par rapport à l'opérateur de symétrie  $i$  correspondant à l'inversion des coordonnées dans le référentiel de la molécule).

• *Le moment cinétique total*

Le moment cinétique total (noté  $\vec{J}$ ) représente la somme de tous les moments cinétiques de la molécule (excepté le moment associé au spin nucléaire omis par convention) :

$$\vec{J} = \vec{R} + \vec{L} + \vec{S} \quad (4.7)$$

Le nombre quantique associé est noté  $J$ , appelé nombre quantique de rotation total.

### 4.2.2 Résolution de l'équation de Schrödinger et termes spectraux

Pour trouver les énergies propres  $E$  des états moléculaires d'une molécule diatomique, il faut résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.8)$$

où  $H$  est l'hamiltonien du système étudié. Sa résolution conduit également aux fonctions d'ondes  $\Psi$  du système noyaux-électrons. L'énergie totale de la molécule diatomique dans un état électronique est donnée dans l'approximation de Born Oppenheimer par :

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (4.9)$$

où  $E_e$  est son énergie électronique,  $E_v$  son énergie de vibration et  $E_r$  son énergie de rotation. On peut aussi écrire l'expression précédente en terme spectral noté  $TS$ ,

$$TS(\text{cm}^{-1}) = T'_e + G(v) + F_v(J) \quad (4.10)$$

où  $T'_e$  ( $cm^{-1}$ ) est le terme spectral électronique et  $G(v)$  ( $cm^{-1}$ ) le terme spectral de vibration donné par :

$$G(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 \quad (4.11)$$

avec  $v$  et  $J$  les nombres quantiques de vibration et de rotation respectivement.  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  et  $\omega_e y_e$  sont des constantes spectroscopiques ( $cm^{-1}$ ) données dans les tables de JANAF [Chase] et dans la base de données NIST.  $F_v(J)$  ( $cm^{-1}$ ) est le terme de rotation dont l'expression est spécifique pour chaque état électronique moléculaire étudié (voir les ouvrages d'Istvan Kovacs [Kovacs] et de Herzberg [Herzberg]).

### 4.2.3 Intensité des raies rotationnelles

Une raie rotationnelle est la somme des transitions autorisées entre niveaux hyperfins des deux états rotationnels impliqués dans la transition. L'état haut est désigné par  $(e', v', J')$  et l'état bas par  $(e'', v'', J'')$ .

Dans la suite, nous indiquerons l'état rotationnel haut par  $u$  (upper) et l'état rotationnel bas par  $l$  (lower) pour simplifier les expressions analytiques.

#### 4.2.3.1 Position et intensité d'une raie rotationnelle

La position d'une raie rotationnelle est donnée par la différence entre les énergies des deux niveaux rotationnels  $u$  et  $l$ ,

$$\sigma(cm^{-1}) = E_u - E_l = E_{e',v',J'} - E_{e'',v'',J''} \quad (4.12)$$

L'intensité d'une raie rotationnelle s'écrit alors :

$$\varepsilon_{ul} = (Wcm^{-3}sr^{-1}) = \frac{hc}{4\pi} n_u A_{ul} \sigma_{ul} \quad (4.13)$$

où,  $n_u$  est la densité de population du niveau rotationnel émetteur et  $A_{ul}$  est la probabilité de transition entre les deux niveaux rotationnels en question. La probabilité de transition  $A_{ul}$  s'écrit :

$$\begin{aligned} A_{ul} &= A_{e'',v'',J''}^{e',v'} A_{J''}^{J'} \\ A_{e'',v'',J''}^{e',v'} &= \frac{64\pi^4}{3h} \sigma_{ul}^3 \frac{S_{e'',v''}^{e',v'}}{(2 - \delta_{0,\Lambda})(2S' + 1)} \\ A_{J''}^{J'} &= \frac{S_{J''}^{J'}}{2J' + 1} \end{aligned} \quad (4.14)$$

où  $A_{e'',v'',J''}^{e',v'}$  est la probabilité de transition électro-vibrationnelle.  $S_{e'',v''}^{e',v'}$  est la force de la bande et  $S_{J''}^{J'}$  est le facteur de Hönl-London représentatif d'une probabilité de transition rotationnelle.

### 4.2.3.2 Notions de Branches et facteurs de Hönl-London

On appelle une branche, l'ensemble des raies rotationnelles entre deux niveaux électroniques  $(e',v')$  et  $(e'',v'')$  qui ont les mêmes valeurs de  $\Delta J = J' - J''$  et de  $\Delta N = N' - N''$ . Suivant ces valeurs, on distingue deux types de branches : les branches principales pour lesquels  $\Delta J = \Delta N$  et les branches satellites pour lesquelles les  $\Delta J \neq \Delta N$ .

Une branche est notée  ${}^Y X_{ij}$  où  $i$  est l'indice de la composante  $E_i$  de spin-multiplet de l'état  $u$  ( $i = 1$  pour un état singulet,  $i = 2$  pour un état doublet, etc.).  $j$  est l'indice de la composante  $E_j$  de l'état  $l$ .  $X$  et  $Y$  désignent les valeurs des  $\Delta J$  et  $\Delta N$  respectivement. La nomenclature des différentes branches rotationnelles est illustrée sur le tableau 4.1.

En fonction de la transition électronique ( $\Sigma - \Sigma$ ,  $\Sigma - \Pi$ ,  $\Pi - \Pi$ , etc.), diverses expressions analytiques des facteurs de Hönl-London  $S_{j''}^{j'}$ , associés à chaque branche ont été proposées : Schadee [Schadee], Kovacs [Kovacs] et Whiting [Whiting].

TABLE 4.1 – Nomenclature des différentes branches rotationnelles (principales + satellites).

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

En particulier les différentes branches relatives aux transitions  ${}^3\Pi - {}^3\Pi$  ( $C_2$  Swan) et  ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$  ( $CN$  Violet) sont les suivantes :

- **Cas du système  $C_2$  Swan**, la transition  ${}^3\Pi - {}^3\Pi$  correspondante appartient au cas de couplage Hund ( $a$ ) vers un cas Hund ( $b$ ). Elle présente une structure rotationnelle constituée de 27 branches : 9 branches principales ( $P_1, P_2, P_3, Q_1, Q_2, Q_3, R_1, R_2, R_3$ ) et 18 branches satellites ( ${}^Q P_{21}, {}^R Q_{21}, {}^S R_{21}, {}^R P_{31}, {}^S Q_{31}, {}^T R_{31}, {}^O P_{12}, {}^P Q_{12}, {}^Q R_{12}, {}^Q P_{32}, {}^R Q_{32}, {}^S R_{32}, {}^N P_{13}, {}^O Q_{13}, {}^P R_{13}, {}^O P_{23}, {}^P Q_{23}, {}^Q R_{23}$ ).
- **Cas du système  $CN$  Violet**, la transition  ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$  appartient au cas de couplage Hund ( $b$ ). La structure rotationnelle correspondante possède 12 branches : 6 branches principales ( $P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1, R_2$ ) et 6 branches satellites ( ${}^Q P_{21}, {}^R Q_{21}, {}^S R_{21}, {}^O P_{12}, {}^P Q_{12}, {}^Q R_{12}$ ).

### 4.2.4 Coefficient d'émission monochromatique

Le coefficient d'émission monochromatique d'une raie rotationnelle s'obtient en multipliant l'intensité intégrée par le profil spectral de Voigt normalisé  $P_{voigt}(w)$

résultant du produit de convolution entre le profil collisionnel Lorentzien et le profil Doppler Gaussien [Billoux , Chauveau ] :

$$P_{voigt}(w) = \frac{\frac{\gamma_L \ln 2}{\gamma_D}}{\pi \gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{\left(\frac{\gamma_L}{\gamma_D}\right)^2 + \left(\sqrt{\ln 2} \frac{w-w_{ul}}{\gamma_D} - y\right)^2} dy \quad (4.15)$$

où  $\gamma_L$  et  $\gamma_D$  sont les demi-largeurs à mi-hauteur Lorentz et Doppler respectivement.  $w_{ul}$  est la fréquence du rayonnement émis (ou de la transition). Considérons une particule de vitesse  $\vec{u}$  émettant un photon de fréquence  $w_{ul}$  dans son référentiel propre, se propageant selon  $\vec{n}$ , ce rayonnement sera observé dans le référentiel fixe du laboratoire à la fréquence :

$$w = w_{ul} \left(1 + \frac{1}{c} \vec{u} \vec{n}\right) \quad (4.16)$$

Finalement l'expression du coefficient d'émission monochromatique est donnée alors par :

$$\varepsilon_{W_{ul}}(W cm^{-3} sr^{-1} cm) = \varepsilon_{ul} P_{voigt}(w_{ul}) \quad (4.17)$$

## 4.3 Résultats et discussions

### 4.3.1 Simulation d'un spectre radiatif

Pour le choix de la température de calcul des spectres, nous nous sommes basés sur les travaux de Babou [Babou]. Il ressort de ses travaux que la contribution maximale des deux systèmes dans des mélanges contenant de l'azote et du carbone s'opère à des températures de l'ordre de 6000 K dans des conditions d'équilibre thermique ( $\Theta = T_e/T_h = 1$ ). Nous présenterons le cas d'un déséquilibre où  $\Theta = T_e/T_h = 2$  ( $T_e = T_v = 6000 K$  et  $T_r = T_h = 3000 K$ ).

Le calcul des spectres est effectué en trois principales étapes :

- La mise en place d'une base de données des constantes spectroscopiques des deux états électroniques mis en jeu pour les deux systèmes ainsi que les expressions de calcul des énergies rovibroniques.
- La détermination des probabilités de transition  $A_{J''}^{J'}$  nécessaires au calcul des intensités de raies (calcul des facteurs/probabilités de transition de Hönl-London  $S_{J''}^{J'}$ ).
- Le calcul de l'intensité monochromatique multipliée par le profil spectral de Voigt normalisé  $P_{voigt}(w)$

**Logiciels de comparaison :** afin de s'assurer de la qualité de nos spectres calculés pour C<sub>2</sub> Swan et CN Violet, une comparaison avec les logiciels SPECAIR et SPARTAN est réalisée.

- **SPECAIR** est un logiciel simulant le rayonnement atomique et moléculaire (calcul de spectres d'émission et d'absorption) d'un plasma atmosphérique hors ETL, développé à Stanford par Laux et al. [Laux b, Laux c].
- **SPARTAN** est un simulateur de spectres d'émission et d'absorption raie par raie « line by line » pour des plasmas hors ETL, développé sous Matlab par Da Silva et al. [Lino da Silva c].

**Modélisation des perturbations :** les perturbations dans un spectre diatomique donné peuvent affecter les courbes de potentiel sans rotation ( $J = 0$ ) ou alors avec un nombre quantique  $J$  donné (un évitement de croisement des courbes de potentiel). Dans le premier cas (sans rotation), ce sont les constantes spectroscopiques vibrationnelles ( $B_v$ ,  $D_v$ , etc.) qui sont corrigées. Pour le cas de perturbations rotationnelles (à un nombre quantique  $J$  donné) on peut, soit utiliser une approche de résolution de l'hamiltonien perturbé (approche exacte) pour retrouver les niveaux d'énergie perturbés [Lefebvre-Brion], soit une approche simplifiée où la perturbation s'exprime simplement par une expression de type  $1/x$  [Herzberg]. Le tableau 4.2 récapitule les approches utilisées par les logiciels ainsi que par notre CODE.

TABLE 4.2 – Considérations des perturbations rovibroniques dans les logiciels et notre CODE.

	Perturbations vibrationnelles	Perturbations rotationnelles
CODE	Oui ( $C_2$ Swan), Non ( $CN$ Violet)	Non
SPECAIR	Oui	Oui (approche exacte)
SPARTAN	Oui	Oui (approche simplifiée)

### 4.3.2 Système $C_2$ Swan

Dans ce travail, nous utilisons les constantes spectroscopiques proposées par Phillips [Phillips] également utilisées dans SPARTAN. Ces constantes tiennent compte du dédoublement  $\Lambda$  ( $\Lambda \neq 0$ ) et des perturbations vibrationnelles qui affectent les niveaux  $v > 4$ .

Les perturbations rotationnelles ne sont pas considérées dans notre CODE et sont modélisées dans SPARTAN et SPECAIR (cf. tableau 4.2). L'expression des niveaux d'énergies des états électroniques  $^3\Pi$  est donnée par [Budó, Phillips] :

- Pour  $N = J - 1$  :

$$E_1(v, N) = T_e + G(v) + B_v \left[ N(N+1) - [y_1 + 4N(N+1)]^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{2}{3} \right) \frac{y_2 - 2N(N+1)}{y_1 + 4N(N+1)} \right]$$

$$- D_v \left( N - \frac{1}{2} \right)^4 \quad (4.18)$$

- Pour  $N = J$  :

$$E_2(v, N) = T_e + G(v) + B_v \left[ N(N+1) + \left( \frac{4}{3} \right) \frac{y_2 - 2N(N+1)}{y_1 + 4N(N+1)} \right] - D_v \left( N + \frac{1}{2} \right)^4 \quad (4.19)$$

- Pour  $N = J + 1$  :

$$E_3(v, N) = T_e + G(v) + B_v \left[ N(N+1) + [y_1 + 4N(N+1)]^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{2}{3} \right) \frac{y_2 - 2N(N+1)}{y_1 + 4N(N+1)} \right] - D_v \left( N + \frac{3}{2} \right)^4 \quad (4.20)$$

avec,  $y_1 = \Lambda^2 Y(Y-4) + \frac{4}{3}$ ,  $y_2 = \Lambda^2 Y(Y-1) - \frac{4}{9}$ ,  $Y = \frac{A_v}{B_v}$ ,  $A_v$  désigne le couplage entre le moment orbital et le moment cinétique de spin (couplage spin-orbite). Généralement, le terme spectral de vibration  $G(v)$  et les constantes vibrationnelles  $B_v$  et  $D_v$  s'obtiennent d'après le formalisme de Zare [Zare] :

$$G(v) = \sum_{i=0}^l Y_{i0} \left( v + \frac{1}{2} \right)^i \quad (4.21)$$

$$B_v = \sum_{i=0}^m Y_{i1} \left( v + \frac{1}{2} \right)^i \quad (4.22)$$

$$D_v = \sum_{i=0}^N Y_{i2} \left( v + \frac{1}{2} \right)^i \quad (4.23)$$

où  $Y_{i0}$ ,  $Y_{i1}$  et  $Y_{i2}$  sont les coefficients de Klein-Dunham [Zare].

Ces expressions des niveaux d'énergies ne permettent pas de décrire le dédoublement-lambda des niveaux mais seulement le couplage spin-orbite permettant de calculer les énergies correspondant à chaque multiplet de spin. Pour décrire plus finement le dédoublement-lambda des états  $d^3\Pi_g$  et  $a^3\Pi_u$ , Phillips [Phillips] propose des constantes spectroscopiques pour les  $J$  pair et impair. Les constantes spectroscopiques des états de la molécule C<sub>2</sub> utilisées dans ce travail sont rappelées dans le tableau 4.3.

TABLE 4.3 – Constantes spectroscopiques des états  $d^3\Pi_g$  et  $a^3\Pi_u$  de la molécule C<sub>2</sub> [Phillips].

Constantes ( $cm^{-1}$ )	$T_e$	$w_e$	$w_e x_e$	$w_e y x_e$
$d^3\Pi_g$	20022, 5	1788, 22	16, 44	-0, 5067
$a^3\Pi_u$	716, 24	1641, 35	11, 67	

### 4.3.2.1 Comparaisons avec les logiciels

La figure 4.1 montre une comparaison de notre spectre calculé (désigné par le terme « CODE ») avec les logiciels disponibles dans la littérature, à l'équilibre thermique ( $\Theta = 1$ ) et dans des conditions de déséquilibre thermique ( $\Theta = 2$ ). Comme on peut le voir sur l'allure générale du spectre, nous obtenons globalement un bon accord. Par contre, des différences marquées sur l'intensité des raies apparaissent. Ces différences peuvent être liées à des perturbations rotationnelles non modélisées dans notre CODE, et/ou à des probabilités de transition électro-vibrationnelles ( $A_{e'',v''}^{e',v'}$ ) différentes d'une source à l'autre, et/ou à des expressions différentes utilisées pour calculer les facteurs de Hönl-London (SHL) (cf. tableau 4.4).

Pour déterminer plus finement l'origine des différences observées sur la figure 4.1 (impact des probabilités de transition et des facteurs SHL), nous avons calculé le spectre en utilisant les mêmes sources que SPARTAN à savoir les expressions SHL de Kovacs et les probabilités  $A_{e'',v''}^{e',v'}$  de Cooper et Nicholls [Cooper].

TABLE 4.4 – Causes principales de différences : probabilités de transition et expressions des facteurs de Hönl-London. Système  $C_2$  Swan.

	$A_{e'',v''}^{e',v'}$	SHL
SPARTAN	Copper [Cooper]	Kovacs
SPECAIR	Arnold [Arnold]	Whiting
CODE	Babou [Babou]	Schadee et Kovacs

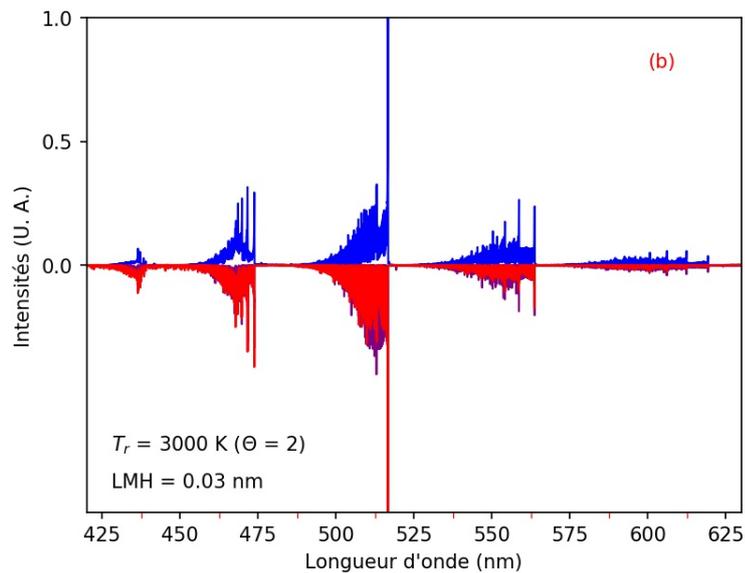
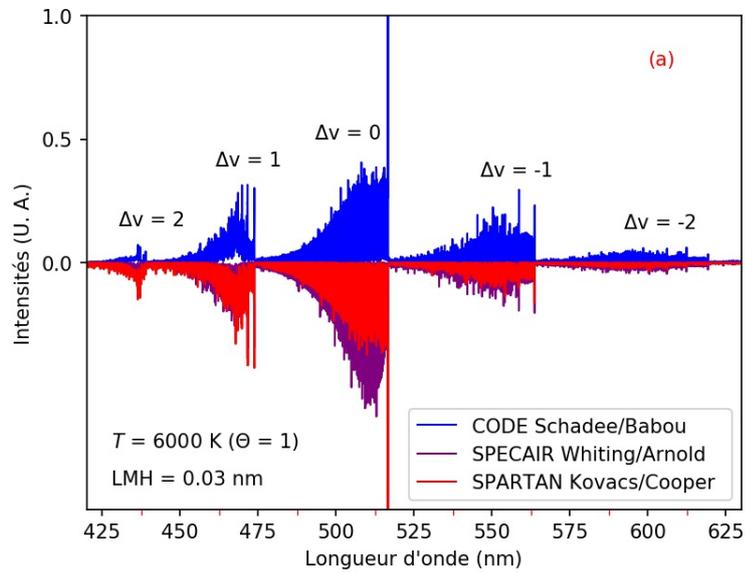


FIGURE 4.1 – Spectres du système Swan de  $C_2$ . (a) cas d'équilibre thermique  $\Theta = 1$  et (b) cas de déséquilibre thermique  $\Theta = 2$ . CODE comparé aux logiciels.  $LMH = 0,03 \text{ nm}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ .

Impact des  $A_{e'',v''}^{e',v'}$ 

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.2 ((CODE Kovacs/Cooper) et (SPARTAN Kovacs/Cooper)).

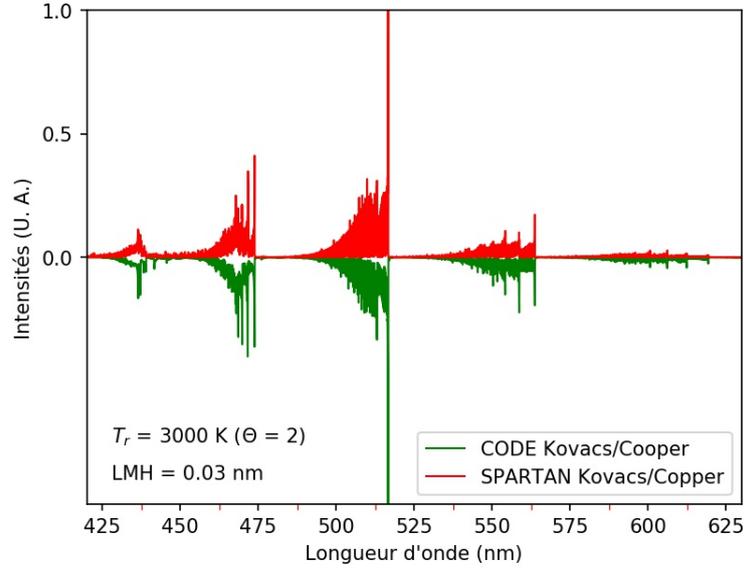


FIGURE 4.2 – Influence de la probabilité de transition  $A_{e'',v''}^{e',v'}$  sur les intensités de raies du système  $C_2$  Swan.  $LMH = 0,03 \text{ nm}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ .

Nous pouvons constater l'effet des probabilités  $A_{e'',v''}^{e',v'}$  sur les différentes séquences vibrationnelles  $\Delta v = 2, 1, 0, -1$ , (cf. figure 4.3). Les séquences  $\Delta v = 2, 1, -1$  présentent le plus d'écart comme le montre la figure 4.3 comparé à la séquence  $\Delta v = 2$ . Ceci s'explique par des probabilités de transition électro-vibrationnelles différentes (cf. tableau 4.5). L'analyse des spectres permet de confirmer que les probabilités de transition jouent un rôle très important sur l'allure du spectre (intensités de raies rotationnelles et vibrationnelles) comme on le voit sur la figure 4.4 qui montre nos spectres (séquences  $\Delta v = 2, 1$ ) calculés avec les probabilités de transition de Cooper et Nicholls et de Babou (CODE Kovacs/Babou .vs. CODE/Kovacs/Cooper).

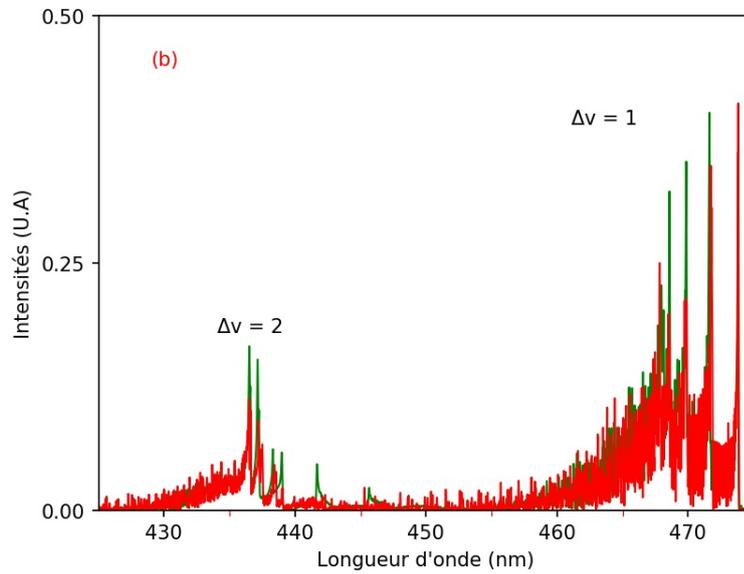
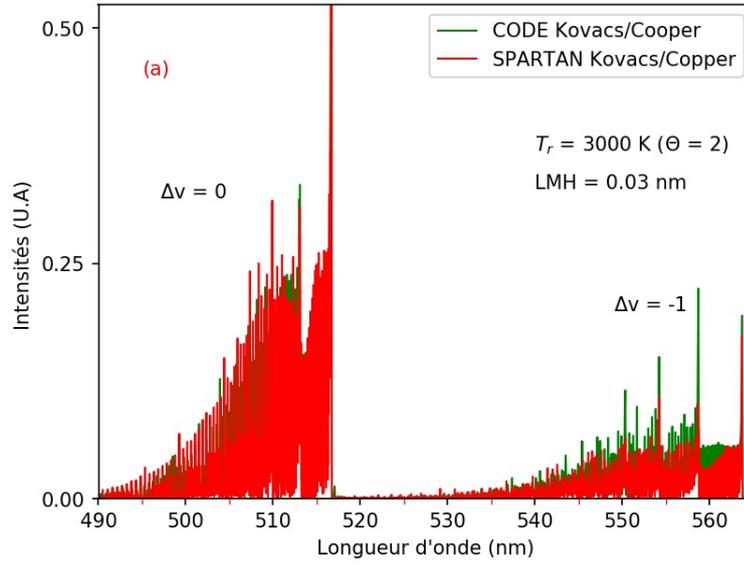
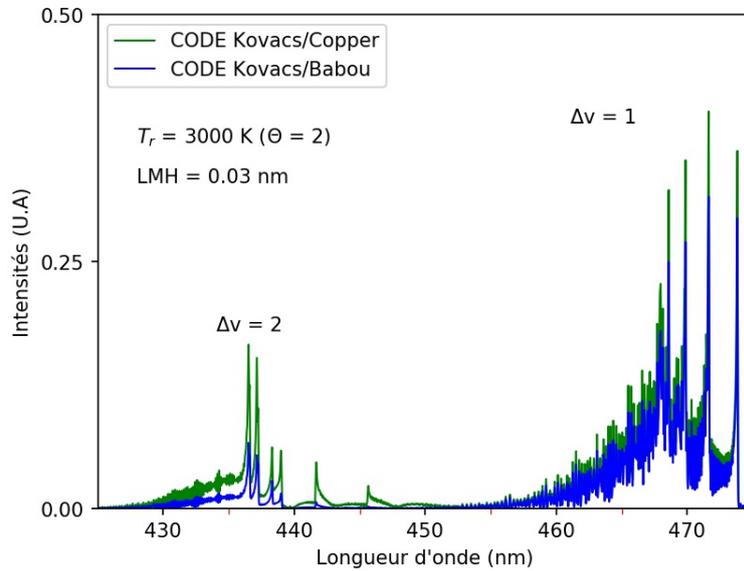


FIGURE 4.3 – Influence de la probabilité de transition  $A_{e'',v''}^{e',v'}$ . Séquences vibrationnelles du système C<sub>2</sub> Swan. (a) pour  $\Delta v = 0, -1$  et (b) pour  $\Delta v = 1, 2$ .  $LMH = 0,03$  nm,  $P = 1$  bar.

TABLE 4.5 – Probabilités de transition de Babou et de Cooper et Nicholls pour le système  $C_2$  Swan.

	$v'$	$v''$	$A_{e'',v''}^{e',v'}(B)$ [Babou]	$A_{e'',v''}^{e',v'}(C)$ [Cooper]	Écart relatif $ \sigma_{rel}(\%) $
$\Delta v = 2$	2	0	$2,52 \cdot 10^5$	$4,11 \cdot 10^6$	1530
	3	1	$5,99 \cdot 10^5$	$1,07 \cdot 10^6$	87,6
$\Delta v = 1$	1	0	$2,57 \cdot 10^6$	$2,76 \cdot 10^6$	7,39
	2	1	$3,77 \cdot 10^6$	$4,20 \cdot 10^6$	11,4
$\Delta v = 0$	0	0	$7,22 \cdot 10^6$	$6,27 \cdot 10^6$	13,2
	1	1	$3,26 \cdot 10^6$	$2,91 \cdot 10^6$	10,7
$\Delta v = -1$	0	1	$2,06 \cdot 10^6$	$1,47 \cdot 10^6$	28,6
	1	2	$2,64 \cdot 10^6$	$1,96 \cdot 10^6$	25,8

FIGURE 4.4 – Influence de la probabilité de transition  $A_{e'',v''}^{e',v'}$ . Séquences vibrationnelles du système  $C_2$  Swan ( $\Delta = 1, 2$ ). CODE Kovacs/Cooper et CODE Kovacs/Babou.  $LMH = 0,03 \text{ nm}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ .

### Impact des SHL

La figure 4.5 compare nos spectres calculés avec les probabilités de transition de Cooper et Nicholls mais des expressions différentes des facteurs de Hönl-London (Schadee et Kovacs) pour montrer l'impact de ces derniers sur nos simulations. Les deux spectres (CODE Schadee/Cooper et CODE Kovacs/Cooper) présentent une allure générale comparable avec de très légères différences en intensités comme pour les séquences  $\Delta v = 0, -1$  (cf. figure 4.6).

Par conséquent, nous pouvons conclure que les différences observées sur les spectres simulés du système Swan de C<sub>2</sub> sont liées aux probabilités de transitions et aux perturbations rotationnelles non-modélisées dans notre CODE. Par contre, les expressions des facteurs de Hönl-London (SHL) n'ont pas un impact significatif sur l'allure globale du spectre.

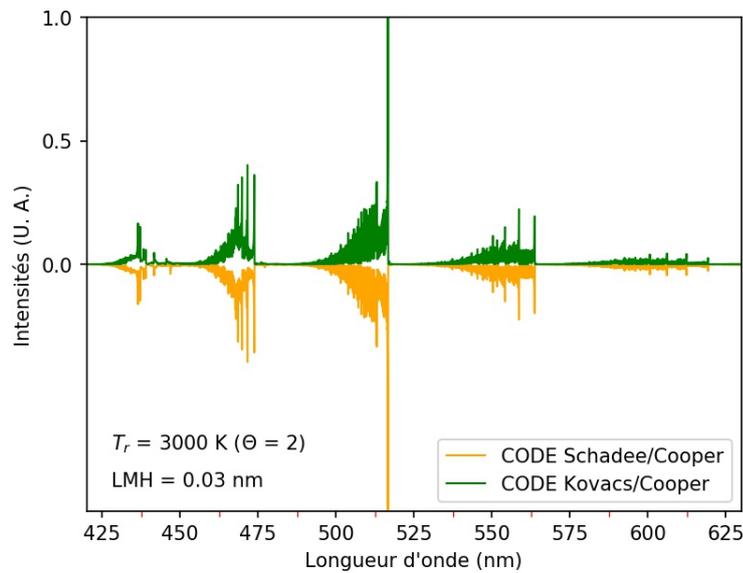


FIGURE 4.5 – Influence des facteurs de Hönl-London (SHL) sur les intensités des raies du système Swan.  $\Theta = 2$ ,  $LMH = 0,03 \text{ nm}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ .

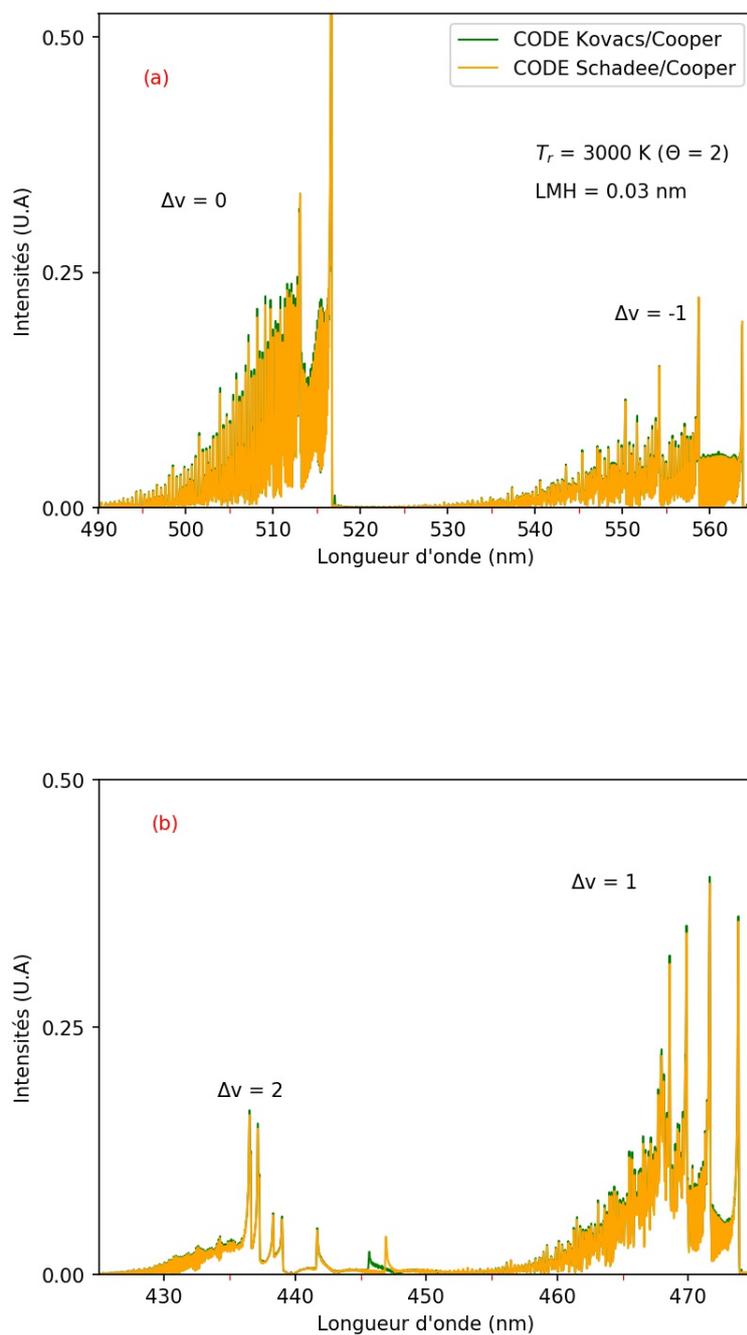
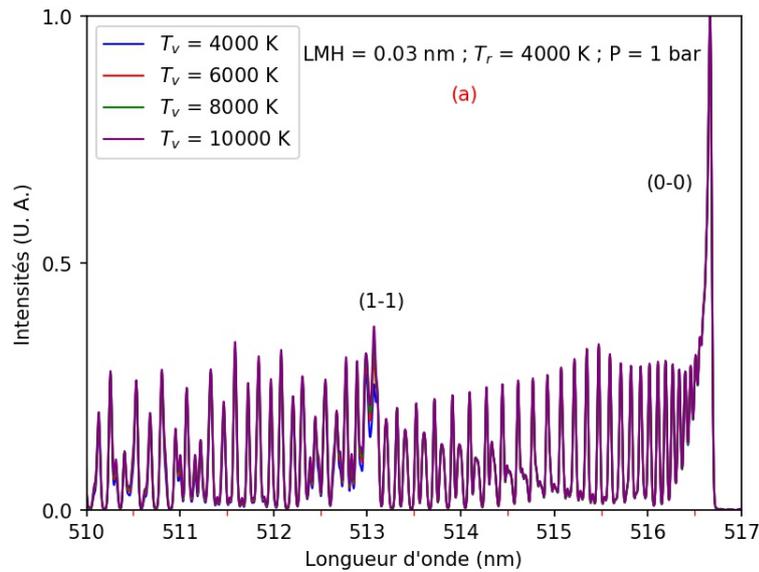


FIGURE 4.6 – Influence des facteurs de Hönl-London (SHL). Séquences vibrationnelles du système Swan de  $C_2$ . (a) pour  $\Delta v = 0, -1$  et (b) pour  $\Delta v = 1, 2$ .  $LMH = 0,03$  nm,  $P = 1$  bar.

### Influences des températures ( $T_v, T_r$ ) et de la largeur à mi-hauteur : CODE Kovacs/Cooper

L'influence des températures de vibration et de rotation et de la largeur à mi-hauteur sur le spectre du système de Swan de  $C_2$  est montré sur les figures 4.7 - 4.11.

La figure 4.7 représente des spectres simulés (séquence  $\Delta v = 0$ , de 510 nm à 517 nm) pour une même largeur à mi-hauteur (0,03 nm) et une même température de rotation (4000 K). Le seul paramètre différent intervenant sur les intensités des raies est la température de vibration ( $T_v = 4000 K$  à 10000 K). Lorsque  $T_v$  augmente, seule la bande (1 - 1) varie en intensité avec  $T_v$  comme le montre la figure 4.7 (b). De plus on voit aussi que cette partie du spectre (513~517 nm) est principalement composée des raies des branches  $P$  et  $R$  comme le montre la figure 4.8. En allant de la bande (0 - 0) vers la bande (1 - 1), l'intensité des raies des branches  $R$  devient de plus en plus marquée et inversement pour les branches  $P$ .



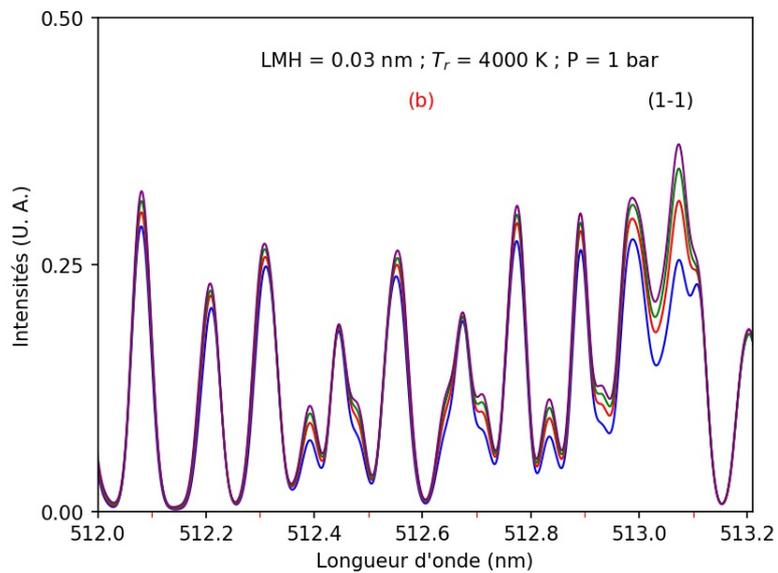


FIGURE 4.7 – Influence de la température de vibration ( $T_v$ ) sur la séquence vibrationnelle  $\Delta v = 0$  du système Swan de  $C_2$ .  $LMH = 0,03 \text{ nm}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ .

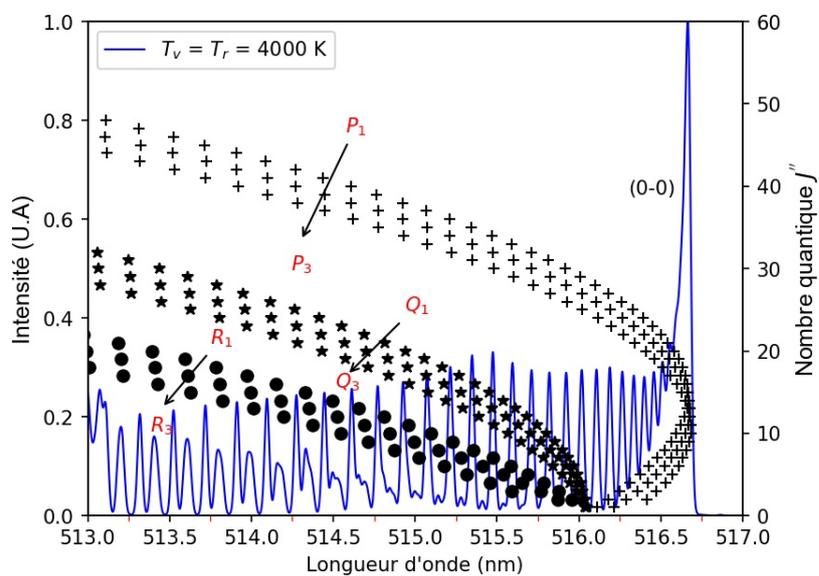


FIGURE 4.8 – Système de Swan de  $C_2$ ,  $\Delta v = 0$ . Spectre simulé à  $T = 4000 \text{ K}$ ,  $LMH = 0.03 \text{ nm}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ . Diagramme de Fortrat : représentation des longueurs d'onde des raies des branches  $P$ ,  $Q$  et  $R$ .

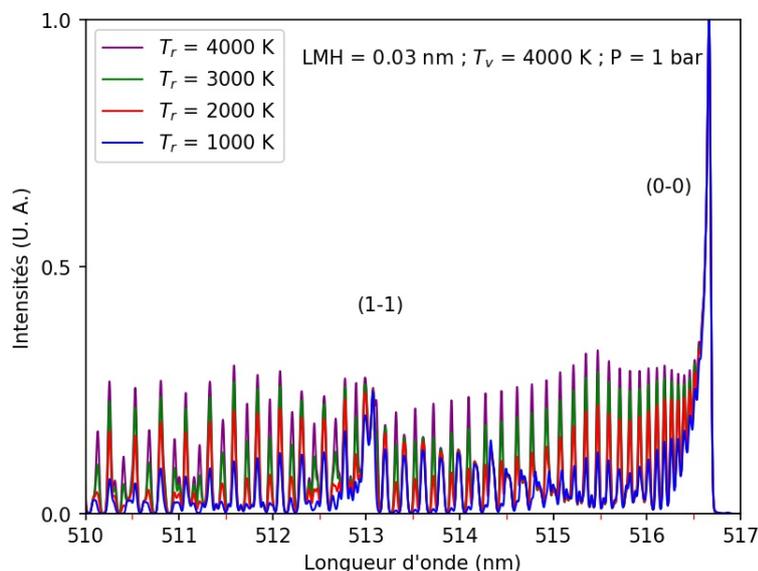


FIGURE 4.9 – Influence de la température de rotation ( $T_r$ ) sur la séquence vibrationnelle  $\Delta v = 0$  du système Swan de  $C_2$ .  $LMH = 0.03 \text{ nm}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ .

La figure 4.9 présente des spectres (séquence  $\Delta v = 0$ , de  $510 \text{ nm}$  à  $517 \text{ nm}$ ) pour la même largeur à mi-hauteur ( $0,03 \text{ nm}$ ) comme dans le cas précédent mais pour une température de vibration fixe ( $4000 \text{ K}$ ) et une température de rotation variable ( $1000 \text{ K}$  à  $4000 \text{ K}$ ).

On constate que lorsque la température de rotation augmente, l'intensité des raies de rotation devient importante (cf. figure 4.9). Pour des valeurs de température de rotation de l'ordre de  $1000 \text{ K}$  cette partie du spectre ( $510 - 517 \text{ nm}$ ) est principalement formée des raies des branches  $R$  qui dominent en intensité celles des branches  $P$  comme le montre la figure 4.10. Par contre, lorsque la température de rotation augmente (cf. figure 4.9), c'est l'intensité des raies des branches  $P$  qui prédomine.

L'influence de la fonction d'appareil (largeur à mi-hauteur,  $LMH$ ) est montrée sur la figure 4.11. On voit clairement que la largeur à mi-hauteur influe sur les positions des têtes des bandes  $(0 - 0)$  et  $(1 - 1)$  et aussi sur la structure globale du spectre. En effet la structure plus ou moins fine du spectre est due à la largeur à mi-hauteur. Donc pour observer cette structure, il faut que la  $LMH$  permette de séparer les branches principales (principalement  $P$  et  $R$ ). De plus, il faut que les branches  $P$  soient visibles (raies intenses) pour accéder à la température de rotation.

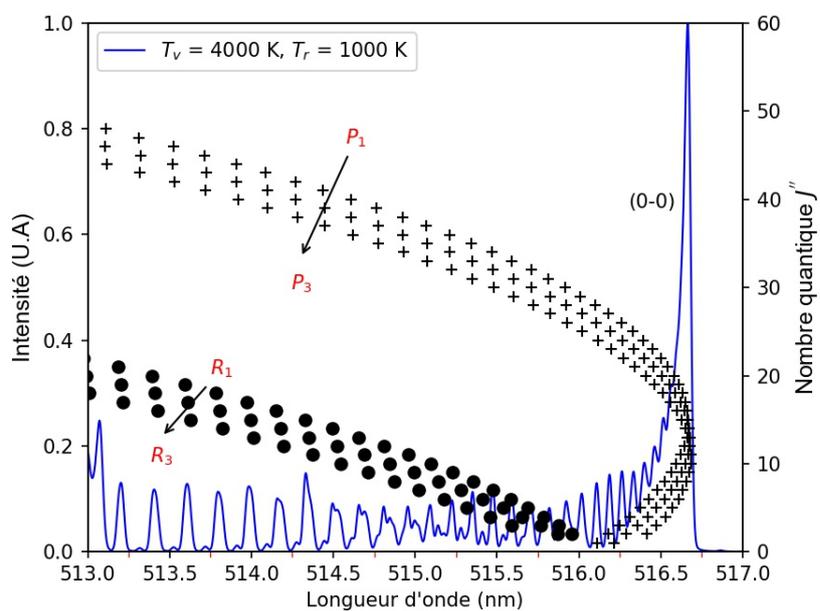


FIGURE 4.10 – Système de Swan de  $C_2$ ,  $\Delta v = 0$ . Spectre simulé ( $T_v = 4000 K$ ,  $T_r = 1000 K$ ),  $LMH = 0,03 nm$ ,  $P = 1 bar$ . Diagramme de Fortrat : représentation des longueurs d'onde des raies des branches  $P$  et  $R$ .

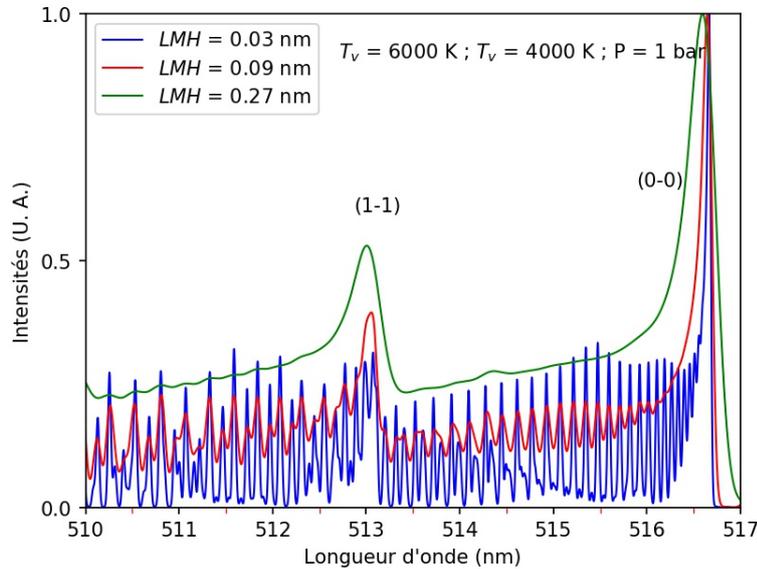


FIGURE 4.11 – Influence de la largeur à mi-hauteur ( $LMH$ ) sur la séquence vibrationnelle  $\Delta v = 0$  du système Swan de  $C_2$ .  $T_v = 6000\text{ K}$ ,  $T_r = 4000\text{ K}$ ,  $P = 1\text{ bar}$ .

#### 4.3.2.2 Confrontations avec l'expérience

##### Dispositif expérimental

**Arc électrique,** Il est établi entre deux électrodes en graphite dans une enceinte remplie d'un mélange gazeux  $Ar - He - N_2$  ( $x\text{ vol}\% Ar$ ,  $y\text{ vol}\% He$ ,  $z\text{ vol}\% N_2$ ). La cathode  $K$  est un barreau de graphite pur et l'anode  $A$  est identique à la cathode mais percée co-axialement et remplie, soit avec des poudres de graphite ( $C_{100} - x - y$ ) et de catalyseurs ( $Ni_x$  et  $Y_y$ ) pour la synthèse des NTCs purs, soit avec un mélange de poudre de graphite, de catalyseurs ( $Ni$  et  $Y$ ) et de composés azotés pour la synthèse de nanotubes hétérogènes. Les deux électrodes  $A$  et  $K$  sont approchées jusqu'à ce que l'arc électrique se déclenche. Une fois que l'arc est établi, la distance inter-électrodes est fixée tout d'abord à  $d_{K-A} = 1\text{ mm}$ . L'érosion de l'anode consommable au cours du temps tend à éloigner les deux électrodes. Afin de conserver la distance  $d_{K-A}$ , la cathode est maintenue immobile pendant le processus alors que l'anode est mobile. De plus, en présence de l'arc, la cathode se couvre d'un dépôt de nanotubes (collerette). La figure 4.12 montre des images antérieures dans l'équipe des dépôts à la cathode.

**Dispositif spectroscopique en émission,** le montage optique est schématisé sur la figure 4.13. La distance arc-miroir est de  $450\text{ mm}$  sur l'installation. La distance focale de la lentille  $L2$  est de  $750\text{ mm}$  (arc-lentille  $L2$ ). Le rayonnement traverse un

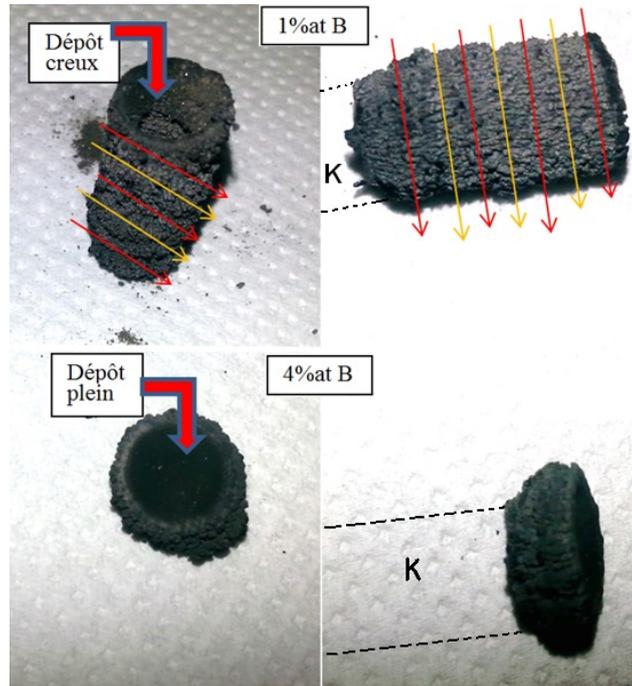


FIGURE 4.12 – Images des dépôts à la cathode avec 1 *at%* bore, 4 *at%* bore et 4 *at%* bore +1,2 *at%* yttrium. Réf. thèse Gourari [Gourari a].

prisme de Dove qui permet de faire pivoter l'image de l'arc de 90 deg. Une lentille  $L1$  est placée à une distance de 350 *mm* pour refocaliser l'image de l'arc sur la fente d'entrée du monochromateur (THR1000 de Jobin Yvon) et aussi pour limiter les réflexions parasites et la lumière diffusée. Le monochromateur est de 1 *m* de distance focale. Il est équipé d'un réseau de diffraction holographique de 1200 *traits/mm* dont le domaine d'utilisation s'étend de l'*UV* à *IR*. Une camera *CCD* est placée à la sortie du monochromateur pour transformer les faisceaux lumineux collectés en signaux électroniques. Enfin, le logiciel Winspec permet de commander la caméra et d'acquérir les signaux électroniques et de les enregistrer sous format *SPE*. Le traitement des données a été effectué avec *Python3.7*. Pour plus de détails sur le dispositif expérimental, nous invitons le lecteur à consulter la thèse de [Gourari a].

### Spectres mesurés et détermination de $T_r$

En principe, la température de rotation peut être déterminée en utilisant n'importe quelle bande de vibration du spectre d'émission de n'importe quel système moléculaire. On peut notamment utiliser la bande (0 – 0) du système Swan pour remonter à la valeur expérimentale de  $T_r$ . Pour la calculer, on utilise la méthode du diagramme de Boltzmann appliquée aux raies rotationnelles de la bande (0 – 0).

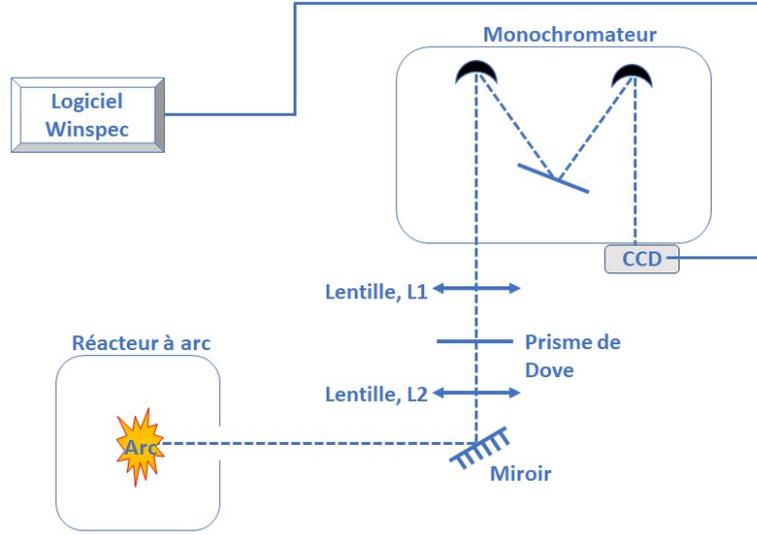


FIGURE 4.13 – Montage optique pour les mesures en émission..

**Diagramme de Boltzmann,** on peut écrire l'intensité d'une raie rotationnelle particulière (après développement de l'expression présentée au paragraphe 4.2.3)

$$\varepsilon_{ul} = \frac{hc}{4\pi} \frac{N(T)\Phi(2J+1)\exp\left(-\frac{hcE_{e',v',J'}}{k_B T}\right)}{Q_{int}(T)} \frac{64\pi^4}{3h} \sigma_{ul}^4 \frac{S_{e',v',J'}}{(2-\delta_{0,\Lambda})(2J'+1)^2} \quad (4.24)$$

Soit après développement,

$$\varepsilon_{ul} = C_{ul} S_{J''}^{J'} \sigma_{ul}^4 \exp\left(\frac{-hcF_{v'}(J')}{k_B T_r}\right) \quad (4.25)$$

où,  $C_{ul}$  est un facteur identique pour toutes les raies de la même bande vibrationnelle.

Finalement on trouve,

$$\ln \frac{\varepsilon_{ul}}{\sigma_{ul}^4 \sum S_{J''}^{J'}} = Constante - \frac{hcF_{v'}(J')}{k_B T_r} \quad (4.26)$$

Ainsi pour une valeur donnée de la température, le premier terme à gauche de cette expression est une fonction linéaire du niveau supérieur d'émission de la raie rotationnelle. On peut donc déterminer la température de rotation  $T_r$  à partir du coefficient directeur  $-1/(k_B T_r)$  de la droite obtenue.

**Mesures expérimentales,** nous avons représenté sur les figures 4.14 et 4.15 les spectres de la bande de Swan mesurés dans l'équipe sur le réacteur à arc. Le tableau

TABLE 4.6 – Conditions considérées dans le dispositif expérimental.

Gaz	Azote	Argon
Courant ( $A$ )	40	80
Pression ( $mbar$ )	200	300
Électrodes	Graphite	Graphite
$d_{A-K}(mm)$	1	1
Fonction d'appareil (nm)	0,042	0,042

4.6 récapitule les conditions opératoires.

Pour accéder à la température rotationnelle  $T_r$  de chaque spectre, nous avons appliqué le diagramme de Boltzmann aux raies rotationnelles correspondant aux branches principales  $P$  ( $P_{30} \sim P_{40}$ ). Le diagramme obtenu est illustré à droite des figures 4.14 et 4.15.

Les températures de rotation relevées sur les spectres sont : 4600  $K$  (Azote) et 4100  $K$  (Argon). L'incertitude relative sur les deux températures est estimée à 440  $K$  (par régression linéaire).

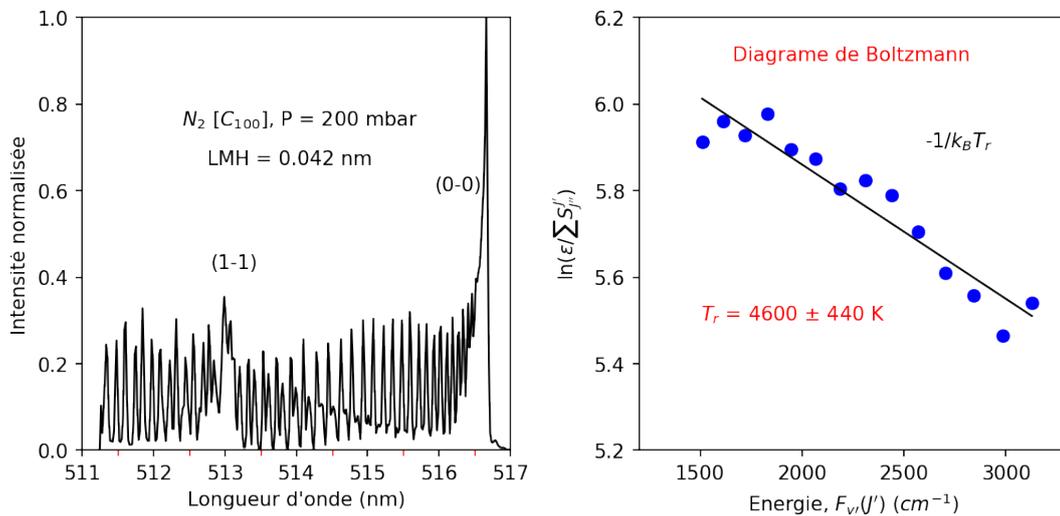


FIGURE 4.14 – Spectre du système Swan de  $C_2$  mesuré sur un plasma  $N_2 [C_{100}]$  ( $P = 200 \text{ mbar}$ ,  $LMH = 0,042 \text{ nm}$ ). A droite le diagramme de Boltzmann appliqué aux raies rotationnelles  $J$  du système  $(0-0)$ .

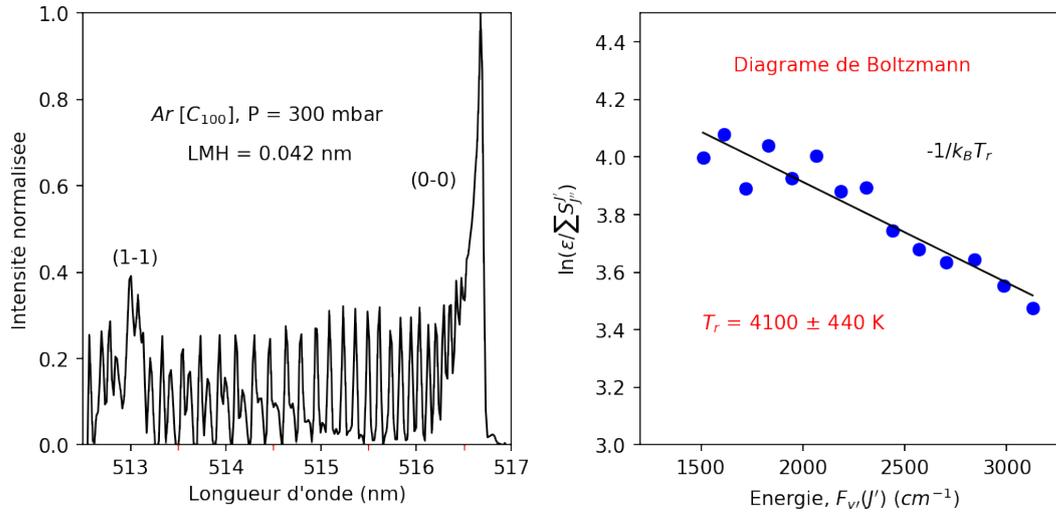


FIGURE 4.15 – Spectre du système Swan de  $C_2$  mesuré sur un plasma Ar [ $C_{100}$ ] ( $P = 300$  mbar,  $LMH = 0,042$  nm). A droite le diagramme de Boltzmann appliqué aux raies rotationnelles  $J$  du système (0-0).

**Confrontation des spectres,** comme nous l'avons vu précédemment, la seule température modifiant de manière significative les intensités des raies de la bande (0-0) du système Swan de  $C_2$  est la température de rotation  $T_r$ . Dans un premier temps, nous allons confronter nos spectres simulés avec les spectres mesurés pour  $T_v = 7000 K$ . Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 4.16 et 4.1.7.

Dans le cas  $N_2$  [ $C_{100}$ ] (cf. figure 4.16), nous avons tracé nos spectres simulés avec trois valeurs différentes de  $T_r = 5000 K$ ,  $4600 K$ ,  $4200 K$ . On constate un bon accord avec l'expérience pour le cas où  $T_r = 5000 K \approx 4600 K \pm \Delta T_r$ .

Pour le cas du mélange Ar [ $C_{100}$ ] et comme dans le cas précédent, l'analyse des spectres présentés sur la figure 4.17 montre un bon accord entre la simulation et l'expérience ( $T_r = 4500 K \approx 4100 K \pm \Delta T_r$ ). Par contre, les têtes des bandes et en particulier la (0-0) sont très sensibles à l'absorption contrairement aux raies de rotation. Il est donc difficile de remonter à la température de vibration à partir des spectres mesurés dans les deux cas (Azote et Argon).

Et comme nous l'avons mentionné précédemment (section 4.3.2.1.3), la température de vibration devient influente lorsque la bande (1-1) vient se superposer à la bande (0-0). Ainsi pour remonter à la valeur de la température de vibration à partir de la simulation, nous avons confronté les spectres simulés et mesurés. Les résultats sont présentés sur les figures 4.18 et 4.19 pour différentes valeurs de température de vibration :

- $N_2$  [ $C_{100}$ ],  $T_r = 5000 K$ ,  $T_v = [5000 K, 6000 K, 7000 K, 8000 K]$ ,

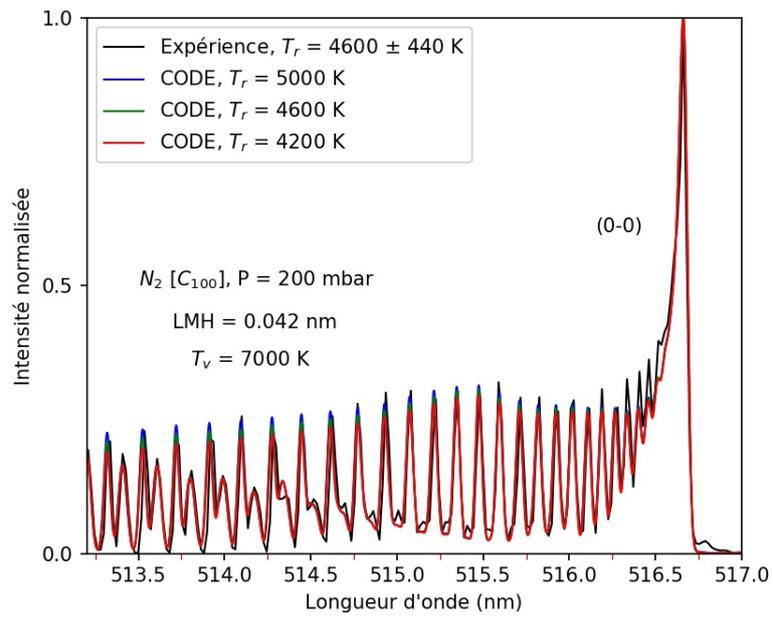


FIGURE 4.16 – Superposition de la bande (0–0) du système Swan de  $C_2$ .  $N_2 [C_{100}]$ ,  $P = 200$  mbar,  $LMH = 0,042$  nm et  $T_v = 7000$  K (CODE).

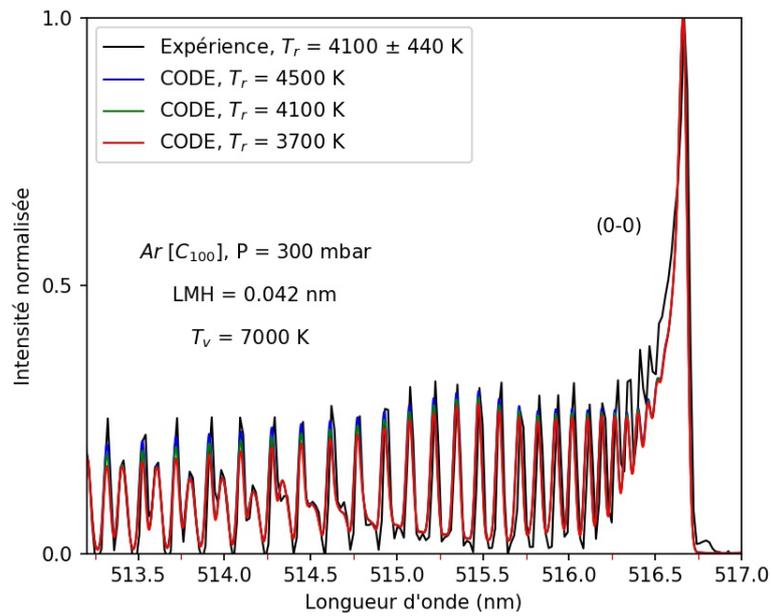


FIGURE 4.17 – Superposition de la bande (0–0) du système Swan de  $C_2$ . Ar [ $C_{100}$ ],  $P = 300$  mbar,  $LMH = 0,042$  nm et  $T_v = 7000$  K (CODE).

- $Ar [C_{100}]$ ,  $T_r = 4500 K$ ,  $T_v = [4500 K, 6000 K, 7000 K, 8000 K]$ .

D'après les résultats obtenus, il s'avère très difficile d'estimer la valeur de la température de vibration. Cependant, si l'on suppose que l'on est à l'équilibre thermique (arc dans des conditions proches de l'équilibre thermique), l'allure du spectre simulé à l'équilibre (azote,  $T_v = T_r = 5000 K$  et argon,  $T_v = T_r = 4500 K$ ) semble reproduire l'allure de la tête de bande (1-1) mesurée expérimentalement. Dans notre CODE de simulation de spectres, nous tenons compte de l'absorption au travers de la loi de Kirchhoff qui est valide à l'équilibre. D'où la meilleure concordance dans des conditions proches de l'équilibre que l'on voit entre les spectres calculés et les spectres expérimentaux. Cependant, dans des conditions de déséquilibre thermique, nous ne pouvons pas prédire la température de vibration tant que nous ne tenons pas compte de l'absorption qui influe significativement sur l'intensité des têtes de bandes, et tant que l'absorption n'est pas encore totalement quantifiée sur les spectres expérimentaux.

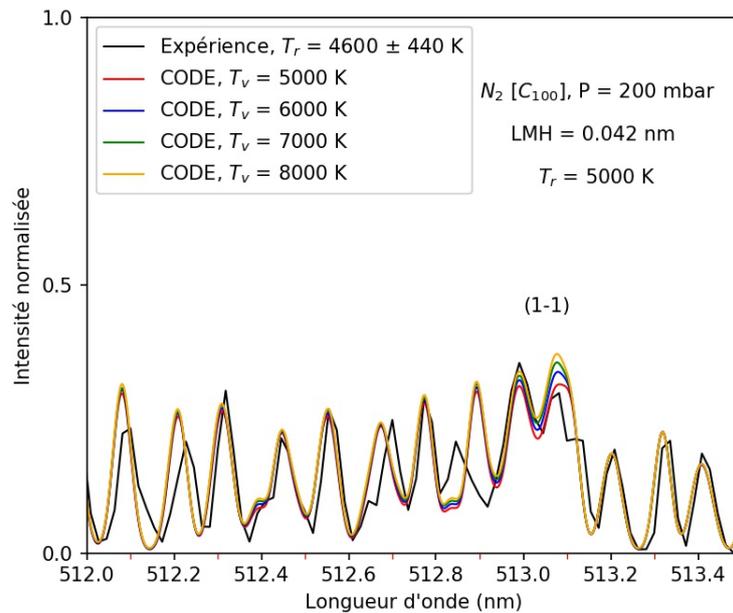


FIGURE 4.18 – Superposition de la bande (1-1) du système Swan de  $C_2$ .  $N_2 [C_{100}]$ ,  $P = 200 mbar$ ,  $LMH = 0,042 nm$  et  $T_r = 5000 K$  (CODE).

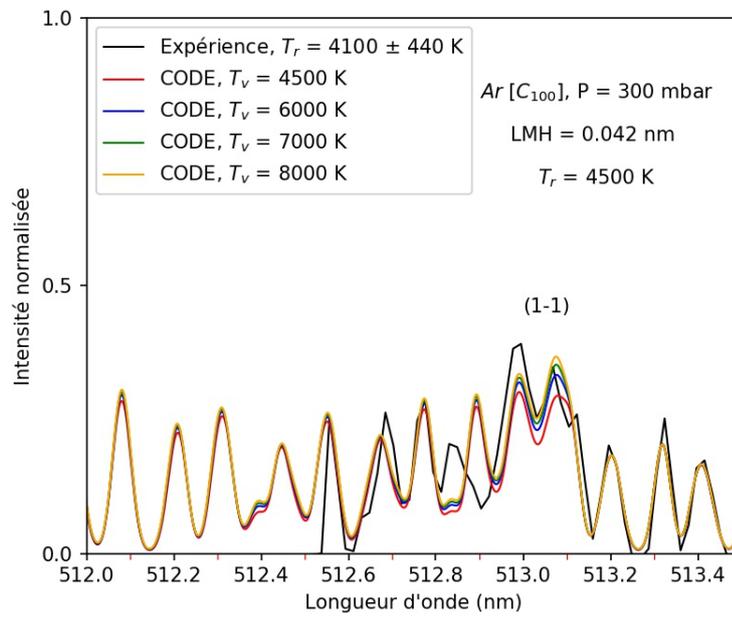


FIGURE 4.19 – Superposition de la bande (1 – 1) du système Swan de C<sub>2</sub>. Ar [C<sub>100</sub>],  $P = 200$  mbar,  $LMH = 0,042$  nm et  $T_r = 4500$  K (CODE).

### 4.3.3 Système CN Violet

Dans notre code, nous utilisons les probabilités de transition calculées par Babou et les facteurs de Hönl-London de Schadee. Cependant, SPARTAN utilise les probabilités de transition de Da Silva et al. [Lino da Silva b] et les facteurs de Hönl London de Schadee alors que SPECAIR utilise les probabilités de transition de Bauschlicher et al. [Bauschlicher] et les facteurs de Hönl London de Whiting. De plus, nous ne considérons pas les perturbations rovibroniques alors que SPECAIR et SPARTAN les modélisent différemment (cf. tableau 4.2). L'expression des niveaux d'énergies des états électroniques  $^2\Sigma$  est donnée par [Herzberg] :

- Pour  $N = J - \frac{1}{2}$  :

$$E_1(v, N) = T_e + G(v) + B_v N(N + 1) + D_v N^2(N + 1)^2 + \frac{1}{2}\gamma N \quad (4.27)$$

- Pour  $N = J + \frac{1}{2}$  :

$$E_1(v, N) = T_e + G(v) + B_v N(N + 1) + D_v N^2(N + 1)^2 - \frac{1}{2}\gamma N \quad (4.28)$$

avec,  $\gamma = 0,0076 - 0,00066v$  et  $G(v)$ ,  $B_v$  et  $D_v$  sont issues des expressions analytiques de Zare (eq. 67). Les constantes vibrationnelles des deux états électroniques du système violet de CN ainsi que la correspondance avec les coefficients de Klein-Dunham  $Y_{ij}$  sont illustrées dans le tableau 4.7.

La figure 4.20 montre une comparaison de nos spectres avec les logiciels disponibles dans la littérature, à l'équilibre ( $\Theta = 1$ ) et dans des conditions de déséquilibre thermique ( $\Theta = 2$ ). Nous obtenons un bon accord sur l'allure globale des spectres. En revanche, on remarque des petites différences (séquences  $\Delta v = 0$  et 1) en termes d'intensités de raies qui peuvent être expliquées par les mêmes arguments avancés précédemment pour la bande Swan de  $C_2$  (cf. tableau 4.8).

#### Impact des $A_{e'',v''}^{e',v'}$

Comme précédemment pour la bande de Swan de  $C_2$ , pour déterminer plus finement les origines des différences observées sur la figure 4.20, nous avons calculé le spectre avec les mêmes  $A_{e'',v''}^{e',v'}$  [Lino da Silva b] utilisé dans SPARTAN (cf. tableau 4.8). Les spectres obtenus présentent des petites différences sur les séquences vibrationnelles  $\Delta v = 0, -1$  comme le montre les figures 4.21 et 4.22. Ceci s'explique par des probabilités de transition très proches (cf. tableau 4.9). Cependant sur la séquence  $\Delta v = 1$ , il y a des différences marquantes (cf. figure 4.23(a)).

Concernant l'influence des  $SHL$  sur l'intensité de raies (cf. figure 4.23(b)), nous aboutissons aux mêmes conclusions que celles écrites pour le système Swan de  $C_2$ , à savoir que les SHL ne modifient pas les intensités de raie. Nous pouvons donc conclure que les différences observées sont principalement liées aux perturbations rovibroniques non-modélisées dans notre CODE.

TABLE 4.7 – Constantes vibrationnelles des états  $B \ ^2\Sigma^+$  et  $X \ ^2\Sigma^+$  de la molécule CN [?].

Constantes ( $cm^{-1}$ )	$B \ ^2\Sigma^+$	$X \ ^2\Sigma^+$
$T_e$	25952,801	0
$Y_{10} = w_e$	2160,38	2068,648
$Y_{20} = -w_e x_e$	-17,744	-13,0971
$Y_{30} = w_e y_e$	-0,467	-0,0124
$Y_{40} = w_e z_e$		$7 \cdot 10^{-4}$
$Y_{50} = w_e a_e$		$-3,23 \cdot 10^{-5}$
$Y_{10} = B_e$	1,96879	1,89978316
$Y_{11} = -\alpha_e$	-0,01996	-0,01737
$Y_{21} = \gamma_e$	$-3,31 \cdot 10^{-4}$	$-2,586 \cdot 10^{-5}$
$Y_{31} = \delta_e$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$-2,11 \cdot 10^{-7}$
$Y_{41}$		$-1,61 \cdot 10^{-8}$
$Y_{02} = -D_e$	$-6,6 \cdot 10^{-6}$	$-6,4 \cdot 10^{-6}$
$Y_{03} = \beta_e$	$-6,8 \cdot 10^{-8}$	$-1,2 \cdot 10^{-8}$

TABLE 4.8 – Causes principales de différences : probabilités de transition et expressions des facteurs de Hönl-London. Système CN Violet.

	$A_{e'',v''}^{e',v'}$	SHL
SPARTAN	Da Silva [Lino da Silva b]	?
SPECAIR	Bauschlicher [Bauschlicher ]	Whiting
CODE	Babou [Babou ]	Schadee et Kovacs

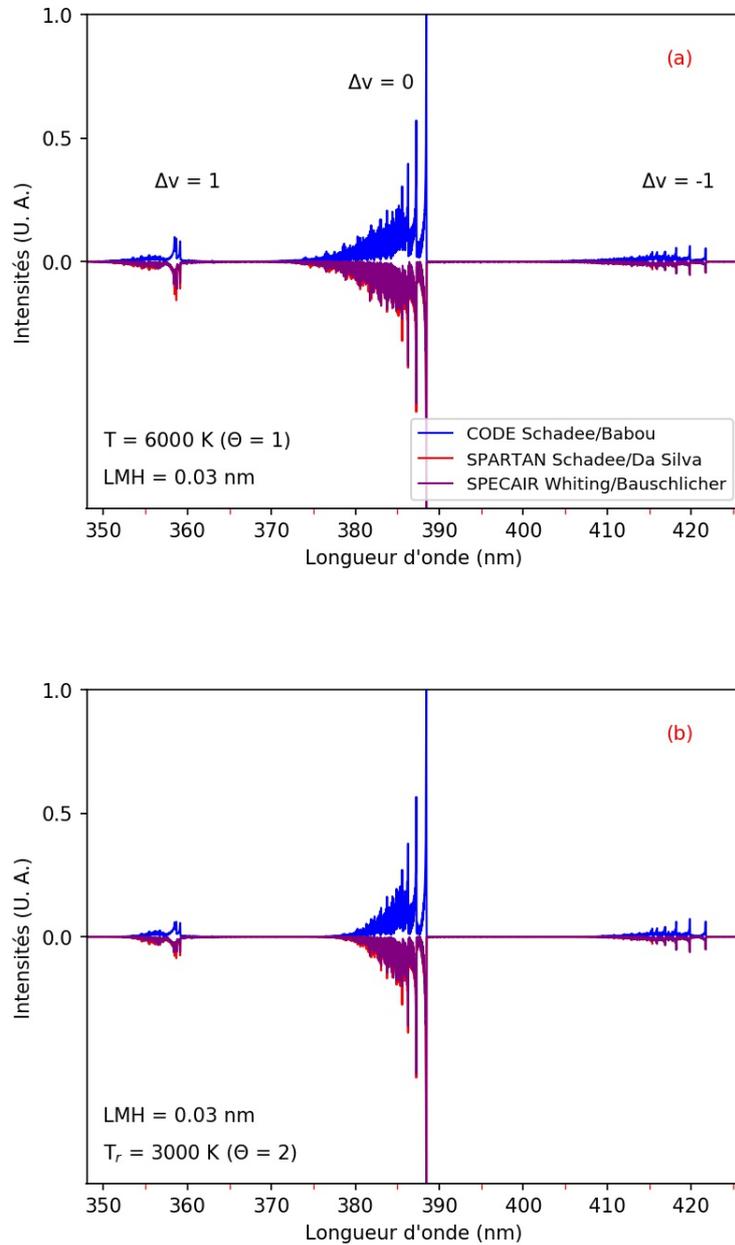
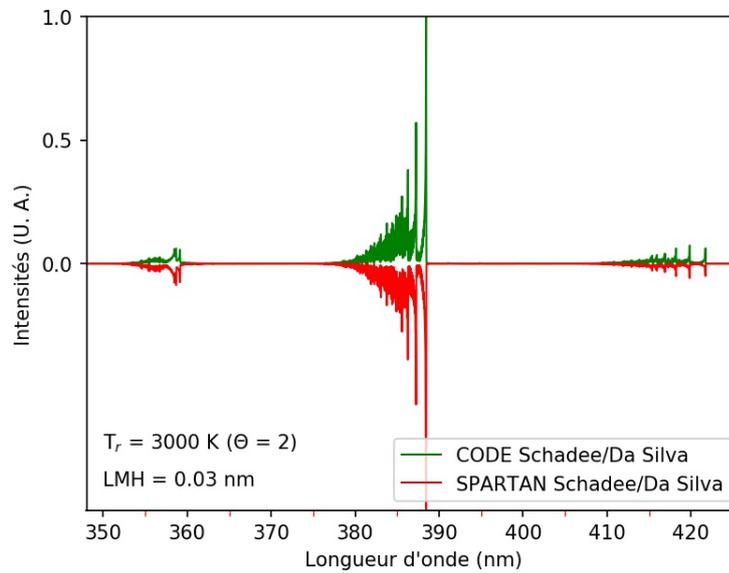


FIGURE 4.20 – Spectres du système violet de *CN*. (a) à l'équilibre thermique ( $\Theta = 1$ ) et (b) en déséquilibre thermique ( $\Theta = 2$ ). CODE comparé aux logiciels.  $LMH = 0,03 \text{ nm}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ .

TABLE 4.9 – Probabilités de transition de Babou et de Da Silva pour le système CN Violet.

	$v'$	$v''$	$A_{e'',v''}^{e',v'}(B)$ [Babou]	$A_{e'',v''}^{e',v'}(C)$ [Lino da Silva b]	Écart relatif $ \sigma_{rel}(\%) $
$\Delta v = 1$	1	0	$1,545 \cdot 10^6$	$1,545 \cdot 10^6$	0,0
	2	1	$2,719 \cdot 10^6$	$2,719 \cdot 10^6$	0,0
$\Delta v = 0$	0	0	$1,491 \cdot 10^6$	$1,478 \cdot 10^6$	0,87
	1	1	$1,228 \cdot 10^7$	$1,228 \cdot 10^7$	0,0
$\Delta v = -1$	0	1	$9,967 \cdot 10^5$	$9,968 \cdot 10^5$	0,01
	1	2	$1,711 \cdot 10^6$	$1,710 \cdot 10^6$	0,05

FIGURE 4.21 – Influence de la probabilité de transition  $A_{e'',v''}^{e',v'}$  sur les intensités de raies du système violet de CN.  $LMH = 0,03 \text{ nm}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ .

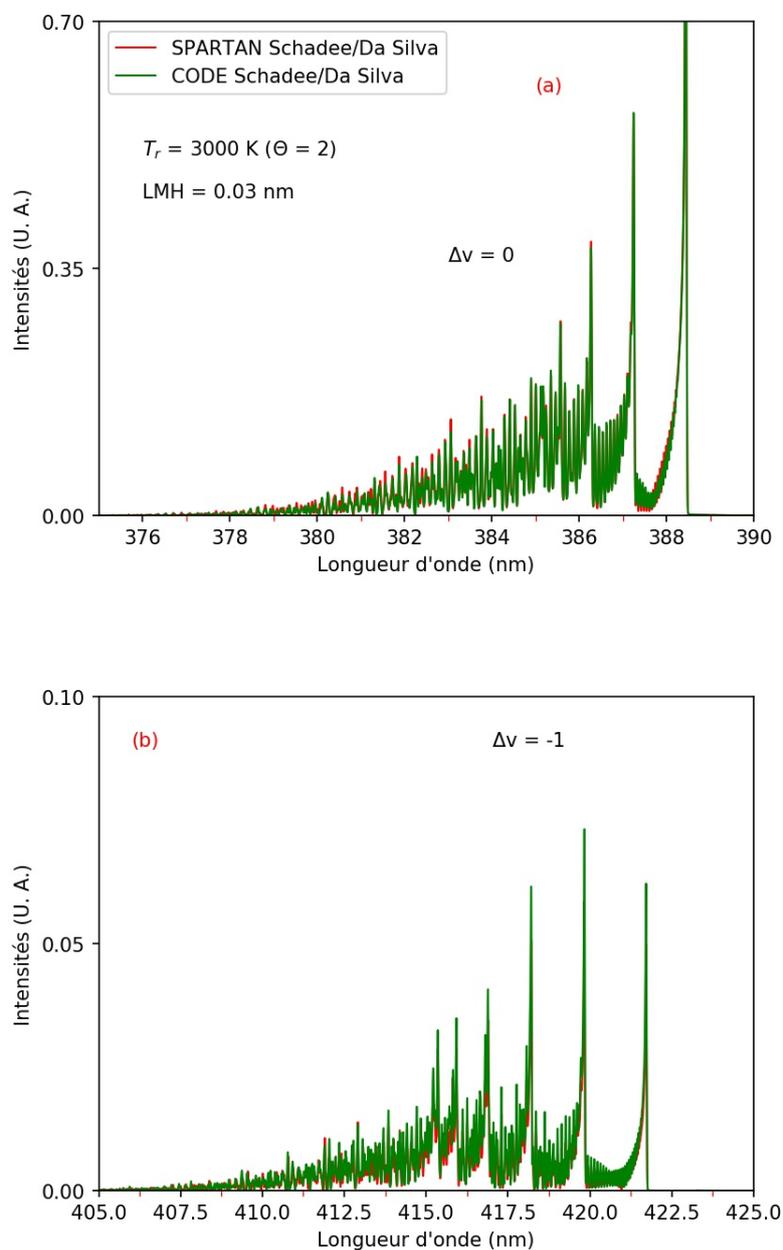


FIGURE 4.22 – Influence de la probabilité de transition  $A_{e'',v''}^{e',v'}$ . Séquences vibrationnelles ( $\Delta v = 0, -1$ ) du système violet de CN.  $LMH = 0,03$  nm,  $P = 1$  bar.

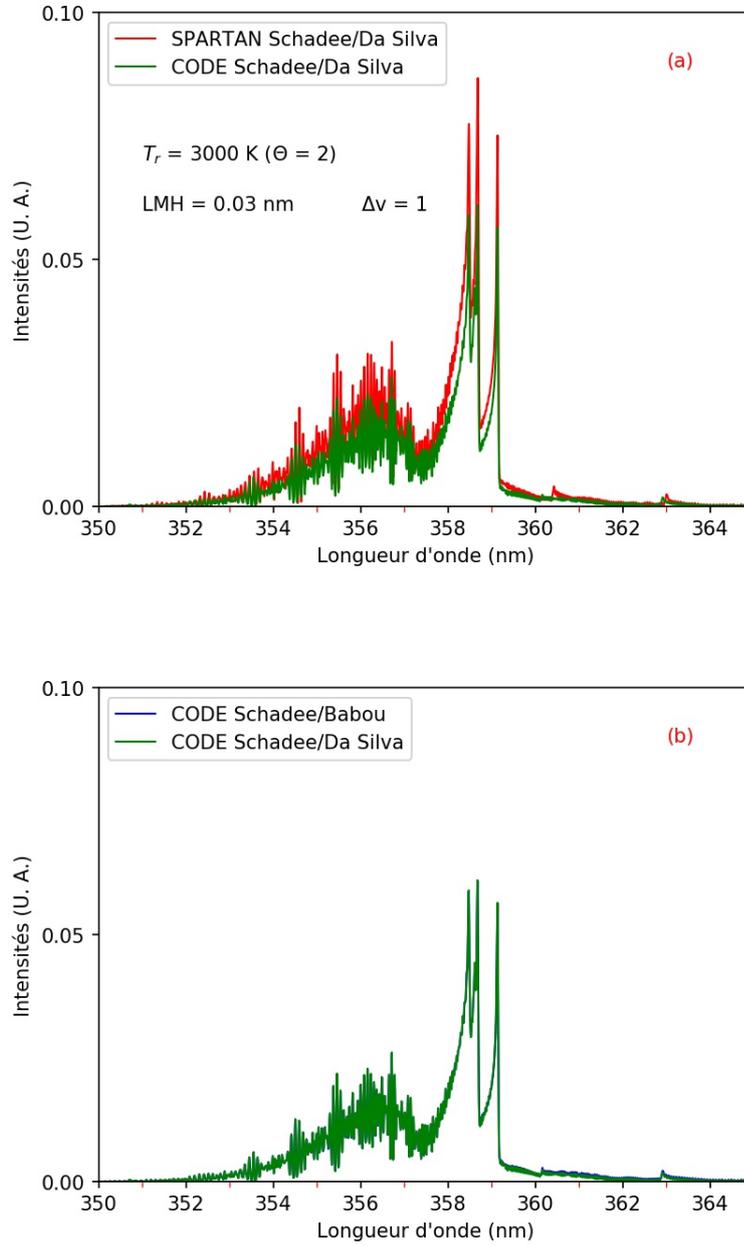


FIGURE 4.23 – Influence de la probabilité de transition  $A_{e'',v''}^{e',v'}$ . Séquence vibrationnelle ( $\Delta v = 1$ ) du système violet de CN.  $LMH = 0,03 \text{ nm}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ .

## 4.4 Conclusion

Comme nous l'avons vu, les spectres simulés (Systèmes Swan de  $C_2$  et Violet de  $CN$ ) montrent un bon accord avec les logiciels (SPARTAN et SPECAIR) en termes d'allure globale avec des différences en termes d'intensités de raies. Nous avons attribué les différences observées en comparaison avec ces logiciels à des perturbations rotationnelles non modélisées dans nos CODEs, à des probabilités de transition électro-vibrationnelles  $A_{e'',v''}^{e',v'}$  qui sont parfois assez différentes d'une bande vibrationnelle à l'autre et aussi à des facteurs de Hönl-London ( $SHL$ ) différents. L'étude paramétrique effectuée sur les deux systèmes traités ( $C_2$  Swan et  $CN$  Violet) a montré le rôle très important des  $A_{e'',v''}^{e',v'}$  sur les intensités des raies. Alors que la comparaison de nos spectres simulés avec des  $SHL$  différents (Schadee .vs. Kovacs) ne présente pratiquement pas de différences. Par conséquent l'influence de ce paramètre peut être considérée comme négligeable.

La confrontation de nos spectres simulés avec les spectres expérimentaux (spectres d'émission de la bande de Swan,  $\Delta v = 0$ ) mesurés sur le réacteur à plasma d'arc montre des résultats cohérents. En comparant la bande  $(0 - 0)$  obtenue avec notre CODE à la température de rotation déduite du spectre expérimental par la méthode du diagramme de Boltzmann, nous observons une bonne concordance sur l'intensité et les positions de la plupart des raies rotationnelles. Toutefois de petites différences sont relevées qui se justifient par la limitation de notre CODE qui ne tient pas compte de l'impact des perturbations rotationnelles. La détermination de la température de vibration (par comparaison des spectres théoriques et expérimentaux) est difficile en raison de la présence de l'absorption qui influe sur les intensités des têtes des bandes vibrationnelles. Ainsi nous avons essayé de faire varier la température de vibration pour une température de rotation fixe proche de celle déterminée par le diagramme de Boltzmann. Les résultats obtenus ne permettent pas d'estimer la valeur de la température de vibration avec certitude mais semblent indiquer qu'elle est proche de la température de rotation (ce qui est caractéristique de plasmas quasi-thermiques créés par les arcs électriques).



# Conclusions et perspectives

---

Au cours de ces travaux, nous nous sommes intéressés essentiellement à la composition chimique et à la simulation de spectres d'émission moléculaires. La première partie sur les calculs de compositions est incontournable car elle permet d'accéder ensuite aux autres propriétés thermiques (propriétés thermodynamiques, coefficients de transport et propriétés radiatives). La seconde partie sur la simulation de spectres d'émission constitue une étape préliminaire dans la mise en place d'un outil de diagnostic permettant de superposer des spectres calculés et expérimentaux afin d'en déduire des grandeurs caractéristiques du milieu, telles que la température de rotation  $T_r$  et la température de vibration  $T_v$ .

Le premier objectif de cette thèse était, de développer un modèle Collisionnel-Radiatif (CR) pour prédire la composition chimique dans des conditions de déséquilibre thermique ( $T_e \neq T_h$ ) du mélange  $Ar - He - N_2 [C - Ni - Y]$  employé par l'équipe pour la synthèse de nanoparticules de carbone par la technique de plasma d'arc. Afin de pouvoir caractériser ce plasma, il nous fallait ensuite mettre en place un code de simulation de spectres moléculaires multi-températures ( $T_e, T_v, T_r$ ) des systèmes  $C_2$  Swan et  $CN$  Violet typiquement utilisés pour caractériser des plasmas contenant de l'azote et du carbone.

En ce qui concerne le calcul de composition, nous nous sommes inspirés des travaux de l'équipe en chimie des plasmas afin de développer un modèle CR à deux températures ( $T_e, T_h$ ). Nous avons mis l'accent sur les lois d'équilibre et les relations de calcul des taux directs et inverses pour prédire avec précision les densités des espèces présentes dans le mélange  $Ar - He - N_2 [C - Ni - Y]$  où les électrons et les particules lourdes sont décrits par des fonctions de distributions maxwelliennes à  $T_e$  et  $T_h$  respectivement. Comme première étape dans l'élaboration d'un code  $CR$  et afin de simplifier sa mise œuvre et de s'assurer de sa convergence, nous nous sommes limités aux processus collisionnels (électrons, lourds) (négligeant les processus radiatifs). La confrontation des densités issues de ce modèle CR avec la littérature pour le cas de l'azote et de l'argon pur montre des résultats cohérents dans des conditions d'équilibre. Toutefois, nous observons des différences en déséquilibre thermique qui sont liées aux méthodes de calcul de composition utilisées (modèle  $CR$  dans ce travail et méthode de Ghorui et al [Colombo, Ghorui a]). Par ailleurs, dans le cas du mélange  $Ar - He - N_2 [C - Ni - Y]$ , la confrontation des densités de particules obtenues par le modèle  $CR$  avec celles prédites avec la méthode de calcul de composition par la loi d'action de masse ( $LAM$ ) développée au sein de l'équipe montre un

bon accord avec toutefois des petites différences à basse température attribuées à la prise en compte du graphite et d'autres espèces carbonées dans la *LAM*. L'étude de l'effet du déséquilibre thermique au travers du rapport  $\Theta = T_e/T_h$  montre que la chimie du mélange est très sensible à ce paramètre avec l'apparition d'une zone de transition qui délimite deux régimes différents. A basse température, la cinétique est pilotée par des collisions entre lourds à la température  $T_h$ . En revanche, à haute température elle est régie par des collisions électrons-lourds à la température  $T_e$ . Néanmoins, le modèle *CR* reste la meilleure approche pour une description fine de la composition chimique à deux températures. Il permet également de prendre en compte de manière plus réaliste les écarts à l'équilibre thermodynamique rencontrés dans les plasmas d'arc. La prédiction de la composition a permis ensuite de calculer les propriétés thermodynamiques. Les contributions des électrons et des lourds ont été découplées à l'exception de la densité de masse. La comparaison des résultats obtenus avec les travaux antérieurs de Colombo et al. (azote, argon) montre une cohérence à l'équilibre. Cependant, dans des conditions de déséquilibre thermique, nous avons constaté l'apparition d'un pic atypique provenant de la transition qui s'opère entre la prédominance des collisions entre lourds à basse température et la dominance des collisions électrons-lourds à haute température.

Ensuite, nous avons développé un code de simulation de spectres d'émission moléculaire qui étudie le rayonnement des deux transitions électroniques  $C_2$  Swan et  $CN$  Violet. Le code est applicable à tout type de plasma à basse pression contenant du carbone et de l'azote. Les points délicats du calcul de spectres sont les constantes spectroscopiques, les probabilités de transition électro-vibrationnelles et les perturbations rovibroniques. La confrontation de nos spectres simulés avec la littérature montre un bon accord en termes d'allure globale. Toutefois, nous avons souligné des différences en intensité de raies et un décalage en longueur d'onde. Une étude paramétrique effectuée sur ces deux systèmes nous a permis d'attribuer les différences observées à des probabilités de transition qui diffèrent d'une source à l'autre et à des perturbations rotationnelles et/ou vibrationnelles non-traitées dans le cadre de ce travail et modélisées différemment suivant les logiciels de comparaison employés dans cette étude (SPECAR, SPARTAN). Afin de juger de la validité de notre code de simulation, nous avons comparé nos spectres simulés pour la séquence  $\Delta v = 0$  du système  $C_2$  Swan avec les spectres relevés sur l'expérience menée dans le laboratoire. Pour pouvoir superposer les spectres, il nous fallait connaître les températures de rotation  $T_r$  et de vibration rotation  $T_v$ . La température de rotation  $T_r$  a été calculée en appliquant la méthode du diagramme de Boltzmann sur des raies rotationnelles judicieusement choisies de la bande (0, 0). La confrontation des spectres mesurés et simulés à  $T_r$  pour cette même bande nous a permis de vérifier la validité de notre code de calcul pour une température de vibration fixée à  $T_v = 7000 K$  (puisque  $T_v$  n'influe pas sur la bande (0 - 0)). En se référant aux travaux de Saidane [Saidane], nous nous sommes aperçus que les têtes des bandes sont absorbées – il est donc difficile de déduire avec précision la température de vibration par comparaison avec le spectre expérimental. Pour avoir une idée sur l'ordre de grandeur de cette dernière,

---

nous avons comparé les spectres mesurés avec nos spectres simulés pour la séquence  $\Delta v = 0$  à la température rotationnelle déterminée par le digramme de Boltzmann et pour des températures  $T_v$  variables. Nous nous sommes aperçus que le spectre simulé à  $T_v = T_r$  reproduisait au mieux le spectre mesuré. Ce résultat suggère l'existence d'un milieu proche de l'*ETL* caractéristique des plasmas d'arc.

Les deux principaux objectifs de ce travail ont été atteints : développement d'un modèle *CR* à deux températures et d'un code de simulation de spectres d'émission moléculaire. Certes nous avons conscience que les deux codes sont loin d'être totalement aboutis. En ce qui concerne le modèle *CR*, nous nous sommes restreint au cas optiquement épais. Ce modèle peut être amélioré par la prise en compte des processus radiatifs, et la réévaluation des lois d'équilibre chimique et de certains taux de réaction si de nouvelles valeurs expérimentales deviennent disponibles. De plus, le modèle *CR* développé dans ce travail est un modèle par espèce, il serait intéressant d'étendre ce modèle à tous les niveaux électroniques voire vibrationnels pour étudier plus en détails la chimie du mélange  $Ar - He - N_2 [C - Ni - Y]$  et rendre le modèle *CR* le plus complet possible d'un point de vue physique. Concernant le code de simulation de spectres d'émission, comme nous n'avons pas modélisé les perturbations vibrationnelles et/ou rotationnelles, il serait également intéressant de les prendre en compte pour se rapprocher de la réalité physique et reproduire avec une meilleure précision les spectres observés expérimentalement.



# Bibliographie

- [André a] P André. *Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique*. (Cité en page 17.)
- [André b] P. André. *Étude d'un plasma de SF<sub>6</sub> hors d'équilibre thermique*. vol. 7, no. 6, pages 1339–1359. (Cité en page 17.)
- [Annaloro ] Julien Annaloro, Philippe Teulet, Arnaud Bultel, Yann Cressault et Alain Gleizes. *Non-uniqueness of the multi-temperature law of mass action. Application to 2T plasma composition calculation by means of a collisional-radiative model*. vol. 71, no. 12. (Cité en pages 17 et 24.)
- [Arnold ] J.O. Arnold et S.R. Langhoff. *A theoretical study of the electronic transition moment for the C<sub>2</sub> swan band system*. vol. 19, no. 5, pages 461–466. (Cité en page 59.)
- [Aubreton a] J. Aubreton. *Etude des propriétés thermodynamiques et de transport dans des plasmas à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique : applications aux plasmas de mélange Ar-H<sub>2</sub> et Ar-O<sub>2</sub>*. (Cité en page 18.)
- [Aubreton b] J. Aubreton, C. Bonnefoi et J.M. Mexmain. *Calcul de propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport dans un plasma Ar-O<sub>2</sub> en non-équilibre thermodynamique et à la pression atmosphérique*. vol. 21, no. 6, pages 365–376. (Cité en page 18.)
- [Aubreton c] J. Aubreton, M. F. Elchinger et P. Fauchais. *New method to calculate thermodynamic and transport properties of a multi-temperature plasma : application to N<sub>2</sub> plasma*. vol. 18, no. 1, pages 1–27. (Cité en pages 17, 18 et 24.)
- [Babou ] Y. Babou. *Transferts radiatifs dans les plasmas de mélanges CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> : base de données spectroscopiques, étude expérimentale et application aux rentrées atmosphériques*. (Cité en pages 18, 56, 59, 63, 80 et 82.)
- [Bates a] D. R. Bates, A. E. Kingston et R. W. P. McWhirter. *Recombination Between Electrons and Atomic Ions. I. Optically Thin Plasmas*. vol. 267, no. 1330, pages 297–312. (Cité en page 14.)
- [Bates b] D. R. Bates, A. E. Kingston et R. W. P. McWhirter. *Recombination between Electrons and Atomic Ions. II. Optically Thick Plasmas*. vol. 270, no. 1341, pages 155–167. (Cité en page 14.)
- [Baumann a] X Baumann. *Etude de la composition chimique et des propriétés thermodynamiques et radiatives d'un plasma de SF<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> en condition de dés-équilibre thermique*. (Cité en pages 17 et 18.)
- [Baumann b] X Baumann, Ph Teulet, Y Cressault et A Bultel. *Study on reaction rates for 2T SF<sub>6</sub> plasma : application to chemical kinetics of a decaying arc in high voltage circuit breakers*. vol. 1243, page 012007. (Cité en page 23.)

- [Bauschlicher ] C.W. Jr. Bauschlicher, S.R. Langhoff et P.R. Taylor. *Theoretical study of the dissociation energy and the red and violet band systems of CN*. (Cité en pages 79 et 80.)
- [Ben Belgacem ] Abir Ben Belgacem, Ivaylo Hinkov, Sana Ben Yahia, Ovidiu Brinza et Samir Farhat. *Arc discharge boron nitrogen doping of carbon nanotubes*. vol. 8, pages 183–195. (Cité en page 7.)
- [Bethune ] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez et R. Beyers. *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*. vol. 363, no. 6430, pages 605–607. (Cité en page 6.)
- [Billoux ] T. Billoux. *Elaboration d'une base de données radiatives pour des plasmas de type  $C_wH_xO_yN_z$  et application au transfert radiatif pour des mélanges air,  $CO_2$  et  $CO-H_2$* . (Cité en pages 19, 51 et 56.)
- [Bonnetfoi ] E Bonnetfoi. *Contribution à l'étude des méthodes de résolution de l'équation de Boltzmann dans un plasma à deux températures : exemple le mélange Argon-hydrogène*. (Cité en page 18.)
- [Budó ] A. Budó. *Über die Triplet-Bandentermformel für den allgemeinen intermediären Fall und Anwendung derselben auf die B  $^3\Pi$ -, C  $^3\Pi$ -Terme des  $N_2$ -Moleküls*. vol. 96, no. 3, pages 219–229. (Cité en page 57.)
- [Capitelli ] M. Capitelli, G. Colonna, C. Gorse, P. Minelli, D. Pagano et D. Giordano. *Thermodynamic and transport properties of two temperature  $H_2$  plasmas*. American Institute of Aeronautics and Astronautics. (Cité en page 18.)
- [Chase ] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald et A. N. Syverud. *JANAF thermochemical tables. Third Edition*. vol. 62, no. 10, pages 588A–588A. (Cité en page 54.)
- [Chauveau ] S. Chauveau. *Constitution de bases de données spectroscopiques relatives à un plasma d'air. Application au calcul de transferts radiatifs*. (Cité en pages 18, 51 et 56.)
- [Cliteur ] G J Cliteur, K Suzuki, Y Tanaka, T Sakuta, T Matsubara, Y Yokomizu et T Matsumura. *On the determination of the multi-temperature  $SF_6$  plasma composition*. vol. 32, no. 15, pages 1851–1856. (Cité en page 17.)
- [Colombo ] V. Colombo, E. Ghedini et P. Sanibondi. *Thermodynamic and transport properties in non-equilibrium argon, oxygen and nitrogen thermal plasmas*. vol. 50, no. 8, pages 921–933. (Cité en pages 17, 18, 24, 42, 44 et 87.)
- [Cooper ] D. M. Cooper et R. W. Nicholls. *Transition Probability Data for Seven Band Systems of  $C_2$* . vol. 9, no. 3, pages 139–155. (Cité en pages 59 et 63.)
- [Cressault ] Y Cressault et A Gleizes. *Thermodynamic properties and transport coefficients in Ar- $H_2$ -Cu plasmas*. vol. 37, no. 4, pages 560–572. (Cité en page 18.)
- [Devoto ] R.S Devoto. *The transport properties of partially ionized monoatomic gas*. (Cité en page 18.)

- [Dhouioui ] R. Dhouioui. *Etude des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport d'un plasma air-méthane en déséquilibre thermique*. (Cité en page 17.)
- [Dotan ] I. Dotan et W. Lindinger. *Energy dependencies of the reactions of Ar+ with H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, and COS*. vol. 76, no. 10, pages 4972–4977. (Cité en page 22.)
- [Drawin ] H. W. Drawin et P. Felenbok. *Data for plasmas in local thermodynamic equilibrium*. (Cité en page 10.)
- [Droppa ] R. Droppa, P. Hammer, A.C.M. Carvalho, M.C. dos Santos et F. Alvarez. *Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes*. vol. 299-302, pages 874–879. (Cité en page 7.)
- [Farhat a] Samir Farhat, Ivaylo Hinkov et Carl D. Scott. *Arc Process Parameters for Single-Walled Carbon Nanotube Growth and Production : Experiments and Modeling*. vol. 4, no. 4, pages 377–389. (Cité en page 5.)
- [Farhat b] Samir Farhat, Marc Lamy de La Chapelle, Annick Loiseau, Carl D. Scott, Serge Lefrant, Catherine Journet et Patrick Bernier. *Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases*. vol. 115, no. 14, pages 6752–6759. (Cité en pages 5 et 7.)
- [Ghorui a] S. Ghorui, J. V. R. Heberlein et E. Pfender. *Thermodynamic and Transport Properties of Two-Temperature Nitrogen-Oxygen Plasma*. vol. 28, no. 4, pages 553–582. (Cité en pages 18, 25 et 87.)
- [Ghorui b] S. Ghorui, Joachim V. R. Heberlein et E. Pfender. *Thermodynamic and Transport Properties of Two-temperature Oxygen Plasmas*. vol. 27, no. 3, pages 267–291. (Cité en page 18.)
- [Gleizes ] A. Gleizes, B. Chervy et J. J. Gonzalez. *Calculation of a two-temperature plasma composition : bases and application to SF<sub>6</sub>*. vol. 32, no. 16, pages 2060–2067. (Cité en pages 17 et 24.)
- [Godin a] D. Godin. *Calcul de compositions chimiques de plasmas à l'équilibre thermodynamique : Application à la modélisation de l'ablation dans les disjoncteurs*. (Cité en page 14.)
- [Godin b] D. Godin et J. Y. Trépanier. *A Robust and Efficient Method for the Computation of Equilibrium Composition in Gaseous Mixtures*. vol. 24, no. 3, pages 447–473. (Cité en page 14.)
- [Gourari a] D. E. Gourari. *Synthèse par arc électrique de nanotubes de carbone hybrides incorporant de l'azote et/ou du bore*. (Cité en pages viii, 5, 7, 21 et 71.)
- [Gourari b] Djamel E. Gourari, Flavien Valensi, Manitra Razafinimanana, Marc Monthieux, Sébastien Joulie et Raul Arenal. *Synthesis of (B- and/or N-) substituted carbon nanoforms*. pages 1–2. IEEE. (Cité en page 7.)
- [Gourari c] Djamel Eddine Gourari, Manitra Razafinimanana, Marc Monthieux, Raul Arenal, Flavien Valensi, Sébastien Joulie et Virginie Serin. *Synthesis*

- of (B-C-N) Nanomaterials by Arc Discharge Using Heterogeneous Anodes.* vol. 18, no. 5, pages 465–468. (Cité en page 7.)
- [Guo | Ting Guo, Pavel Nikolaev, Andrew G. Rinzler, David Tomanek, Daniel T. Colbert et Richard E. Smalley. *Self-Assembly of Tubular Fullerenes.* vol. 99, no. 27, pages 10694–10697. (Cité en page 5.)
- [Hannachi | R Hannachi, S Ben Nasr, Y Cressault, Ph Teulet et L Béji. *Net emission coefficient of complex thermal plasmas used in SWNT synthesis.* vol. 52, no. 9, page 095203. (Cité en pages 18 et 21.)
- [Herzberg | G Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure i. spectra of diatomic molecules.* Van nostrand reinhold company 2nd édition. (Cité en pages 51, 54, 57 et 79.)
- [Hingana | H. Hingana. *Contribution à l'étude des propriétés des plasmas à deux température. Application à l'argon et l'Air.* (Cité en pages 17, 18 et 24.)
- [Iijima a] Sumio Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon.* vol. 354, no. 6348, pages 56–58. (Cité en page 5.)
- [Iijima b] Sumio Iijima et Toshinari Ichihashi. *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.* vol. 363, no. 6430, pages 603–605. (Cité en page 5.)
- [Iijima c] Sumio Iijima et Toshinari Ichihashi. *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.* vol. 363, no. 6430, pages 603–605. (Cité en page 6.)
- [José-Yacamán | M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón et J. G. Santiesteban. *Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure.* vol. 62, no. 6, pages 657–659. (Cité en page 5.)
- [Journet | C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee et J. E. Fischer. *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique.* vol. 388, no. 6644, pages 756–758. (Cité en pages 5 et 7.)
- [Kabbaj | N. Kabbaj. *Etude du transfert radiatif d'un plasma d'air : Influence des propriétés radiatives dans la modélisation d'un arc libre.* (Cité en page 18.)
- [Kossyi | I A Kossyi, A Yu Kostinsky, A A Matveyev et V P Silakov. *Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures.* vol. 1, no. 3, pages 207–220. (Cité en page 22.)
- [Kovacs | I. Kovacs. *Rotational structure of the spectra of diatomic molecules.* (Cité en pages 54 et 55.)
- [Krivonosova | OE Krivonosova, SA Losev, VP Nalivaiko, Yu K Mukoseev et OP Shatalov. *Recommended data on the rate constants of chemical reactions among molecules consisting of N and O atoms.* pages 1–29. (Cité en pages 22 et 23.)
- [Kroto | H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl et R. E. Smalley. *C60 : Buckminsterfullerene.* vol. 318, no. 6042, pages 162–163. (Cité en page 5.)

- [Krätschmer ] W. Krätschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos et Donald R. Huffman. *Solid C60 : a new form of carbon*. vol. 347, no. 6291, pages 354–358. (Cité en pages 5 et 6.)
- [Laplaze ] D. Laplaze, P. Bernier, W.K. Maser, G. Flamant, T. Guillard et A. Loiseau. *Carbon nanotubes : The solar approach*. vol. 36, no. 5, pages 685–688. (Cité en page 5.)
- [Laux a] C. L. Laux. *Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasmas*. (Cité en pages 18 et 51.)
- [Laux b] C. O. Laux. *Radiation and nonequilibrium collisional-radiative models*. (Cité en pages 18, 51 et 57.)
- [Laux c] C O Laux, T G Spence, C H Kruger et R N Zare. *Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas*. vol. 12, no. 2, pages 125–138. (Cité en pages 18, 51 et 57.)
- [Laux d] Christophe Laux, Lan Yu, Denis Packan, Richard Gessman, Laurent Pierrot, Charles Kruger et Richard Zare. *Ionization mechanisms in two-temperature air plasmas*. American Institute of Aeronautics and Astronautics. (Cité en page 17.)
- [Lefebvre-Brion ] H. Lefebvre-Brion et R. W. Field. *Perturbations in the spectra of diatomic molecules*. Academic press inc-london édition. (Cité en page 57.)
- [Lino da Silva a] M. Lino da Silva. *Simulation des propriétés radiatives du plasma entourant un véhicule traversant une atmosphère planétaire à vitesse hypersonique : application à la Planète Mars*. (Cité en pages 18 et 51.)
- [Lino da Silva b] M. Lino da Silva et M. Dudeck. *Arrays of radiative transition probabilities for plasmas*. vol. 102, no. 3, pages 348–386. (Cité en pages 79, 80 et 82.)
- [Lino da Silva c] M. Lino da Silva, B. Lopèz et S. Espinho. *SPARTAN 2.6 User's Manual*. (Cité en pages 18, 51 et 57.)
- [Naghma ] Rahla Naghma et Bobby Antony. *Electron impact ionization cross-section of C<sub>2323</sub>, SiC, SiC<sub>22</sub> C*. vol. 111, no. 2, pages 269–275. (Cité en pages 21 et 23.)
- [NIST ] NIST. *National Institute of Standards and Technology Database*. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>. (Cité en pages 21 et 23.)
- [Pacheco ] P. M. Pacheco. *Synthèse des nanotubes de carbone par arc électrique*. (Cité en pages 5 et 7.)
- [Pandya ] Siddharth H. Pandya, Foram A. Shelat, K.N. Joshipura et Bhushit G. Vaishnav. *Electron ionization of exotic molecular targets CN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, HCN, HNC and BF—Theoretical cross sections*. vol. 323-324, pages 28–33. (Cité en pages 21 et 23.)
- [Pateyron ] B. Pateyron, M. F. Elchinger, G. Delluc et P. Fauchais. *Thermodynamic and transport properties of Ar-H<sub>2</sub> and Ar-He plasma gases used for spraying*

- at atmospheric pressure. I : Properties of the mixtures.* vol. 12, no. 4, pages 421–448. (Cité en page 18.)
- [Phillips ] John G Phillips. *Perturbations in the Swan system of the C2 molecule.* vol. 28, no. 2, pages 233–242. (Cité en pages xi, 57 et 58.)
- [pre ] *Numerical recipes in C++ : the art of scientific computing.* (Cité en page 24.)
- [Rat a] V Rat, P André, J Aubreton, M F Elchinger, P Fauchais et A Lefort. *A modified pseudo-equilibrium model competing with kinetic models to determine the composition of a two-temperature SF<sub>6</sub> atmosphere plasma.* vol. 34, no. 14, pages 2191–2204. (Cité en page 17.)
- [Rat b] V Rat, A B Murphy, J Aubreton, M F Elchinger et P Fauchais. *Treatment of non-equilibrium phenomena in thermal plasma flows.* vol. 41, no. 18, page 183001. (Cité en page 24.)
- [Saidane ] K. Saidane. *Caractérisation expérimentale d'un plasma d'arc a électrodes de graphite dans l'hélium. Contribution a l'optimisation de la production des fullerenes.* (Cité en pages 5, 7, 21 et 88.)
- [Saito a] Yahachi Saito, Yoshihiko Tani, Norihisa Miyagawa, Koichi Mitsushima, Atsuo Kasuya et Yuichiro Nishina. *High yield of single-wall carbon nanotubes by arc discharge using Rh–Pt mixed catalysts.* vol. 294, no. 6, pages 593–598. (Cité en page 7.)
- [Saito b] Yahachi Saito, Tadanobu Yoshikawa, Mitsumasa Okuda, Naoya Fujimoto, Kenji Sumiyama, Kenji Suzuki, Atsuo Kasuya et Yuichiro Nishina. *Carbon nanocapsules encaging metals and carbides.* vol. 54, no. 12, pages 1849–1860. (Cité en page 7.)
- [Sakuta ] T Sakuta et T Takashima. *Multi-mixing effects of nozzle and electrode materials on transport and thermodynamic properties of SF<sub>6</sub> under current interrupting condition.* pages 1, 110. (Cité en page 18.)
- [Salem a] D Salem, R Hannachi, Y Cressault, Ph Teulet et L Béji. *Mean absorption coefficients of He/Ar/N<sub>2</sub>/(C-Ni-Co) thermal plasmas for CNT synthesis.* vol. 50, no. 3, page 035203. (Cité en pages 18 et 21.)
- [Salem b] D Salem, R Hannachi, Y Cressault, Ph Teulet et L Béji. *Radiative properties of argon–helium–nitrogen–carbon–cobalt–nickel plasmas used in CNT synthesis.* vol. 48, no. 6, page 065202. (Cité en page 18.)
- [Salem c] Donia Salem. *Thermodynamic properties of He/Ar/N<sub>2</sub> /C/Ni/Co thermal plasmas used in carbon nanotube synthesis.* vol. 52, no. 50, page 505502. (Cité en page 18.)
- [Sarrette ] J.P Sarrette. *Modélisation d'un plasma d'air à la pression atmosphérique 2000 K < T < 12000 K.* (Cité en page 17.)
- [Schadee ] A. Schadee. *The formation of molecular lines in the solar spectrum.* (Cité en page 55.)
- [Seraphin ] Supapan Seraphin et Dan Zhou. *Single-walled carbon nanotubes produced at high yield by mixed catalysts.* vol. 64, no. 16, pages 2087–2089. (Cité en page 7.)

- [Slack ] M. W. Slack. *Kinetics and thermodynamics of the CN molecule. III. Shock tube measurement of CN dissociation rates.* vol. 64, no. 1, pages 228–236. (Cité en page 23.)
- [Takizawa ] M. Takizawa, S. Bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama et S. Iijima. *Change of tube diameter distribution of single-wall carbon nanotubes induced by changing the bimetallic ratio of Ni and Y catalysts.* vol. 326, no. 3, pages 351–357. (Cité en page 7.)
- [Tan ] C.W. Tan. *Thermodynamic and transport properties of non equilibrium partially ionized monoatomic gases.* (Cité en page 18.)
- [Teulet a] P Teulet. *Etude des écarts à l'équilibre radiatif et thermique dans des plasmas air et air-sodium. Applications au diagnostic spectroscopique.* (Cité en pages 17 et 24.)
- [Teulet b] P. Teulet, J.P. Sarrette et A.M. Gomes. *Calculation of electron impact inelastic cross sections and rate coefficients for diatomic molecules. Application to air molecules.* vol. 62, no. 5, pages 549–569. (Cité en page 22.)
- [Teulet c] P Teulet, J.P Sarrette et A.M Gomes. *Collisional–radiative modelling of one- and two-temperature air and air-sodium plasmas at atmospheric pressure with temperatures of 2000–12000K.* vol. 70, no. 2, pages 159–187. (Cité en page 22.)
- [Thess ] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer et R. E. Smalley. *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes.* vol. 273, no. 5274, pages 483–487. (Cité en page 5.)
- [Trelles ] J P Trelles, J V R Heberlein et E Pfender. *Non-equilibrium modelling of arc plasma torches.* vol. 40, no. 19, pages 5937–5952. (Cité en page 18.)
- [Vacher ] D Vacher, M Lino da Silva, P André, G Faure et M Dudeck. *Radiation from an equilibrium CO<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> plasma in the [250–850 nm] spectral region : I. Experiment.* vol. 17, no. 3, page 035012. (Cité en page 18.)
- [Van de Sanden ] M. C. M. Van de Sanden, P. P. J. M. Schram, A. G. Peeters, J. A. M. Van der Mullen et G. M. W. Kroesen. *Thermodynamic generalization of the Saha equation for a two-temperature plasma.* vol. 40, no. 9, pages 5273–5276. (Cité en pages 17 et 25.)
- [Vanhulle ] G. Vanhulle. * tude de la composition chimique et des propriétés thermodynamiques et radiatives d'un plasma de SF<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> en condition de d s-équilibre thermique.* (Cité en page 17.)
- [Voronov ] G.S. Voronov. *A practical fit formula for ionization rate coefficients of atoms and ions by electron impact : Z=1–28.* vol. 65, no. 1, pages 1–35. (Cité en pages 21 et 22.)
- [Waldorff ] Erik I. Waldorff, Anthony M. Waas, Peretz P. Friedmann et Michael Keidar. *Characterization of carbon nanotubes produced by arc discharge : Effect of the background pressure.* vol. 95, no. 5, pages 2749–2754. (Cité en page 7.)

- [Weng-Sieh ] Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, Nasreen G. Chopra, X. Blase, Yoshiyuki Miyamoto, Angel Rubio, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie, A. Zettl et R. Gronsky. *Synthesis of  $B x C y N z$  nanotubules*. vol. 51, no. 16, pages 11229–11232. (Cité en page 7.)
- [White ] W. B. White, S. M. Johnson et G. B. Dantzig. *Chemical Equilibrium in Complex Mixtures*. vol. 28, no. 5, pages 751–755. (Cité en pages 14 et 25.)
- [Whiting ] E. E. Whiting. *Computer program for determining rotational line intensity factors for diatomic molecules*. (Cité en page 55.)
- [Zare ] R. N. Zare. *Calculation of Intensity Distribution in the Vibrational Structure of Electronic Transitions : The  $B^3 \Pi_{0+u} - X^1 \Sigma_{0+g}$  Resonance Series of Molecular Iodine*. vol. 40, no. 7, pages 1934–1944. (Cité en page 58.)