

THESE DE DOCTORAT de L'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialités :

Chimie Appliquée et Génie Electrique

Présentée par :

Jean-Pascal BORRA

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de L'UNIVERSITE PARIS VI

Sujet de la thèse :

**"Etude de la formation des décharges électriques de pointe dans la nature :
analyse des produits particulaires et gazeux en conditions contrôlées
et impact environnemental"**

Soutenue le 3 Mai 1995 devant le jury composé de :

M. BOULAUD Denis

Chef de Laboratoire à l'Institut de Protection
et sûreté des Installations Nucléaires

Mme. CACHIER Hélène

Maître de Conférence de l'Université Paris VII

M. AMOUROUX Jacques

Professeur à l'Université Paris VI

M. GARREC Jean-Pierre

Directeur de Recherche à l'I.N.R.A.

M. GOLDMAN Max

Directeur de Recherche I au C.N.R.S.

M. POLOUJADOFF Michel

Professeur à l'Université Paris VI

M. SIGMOND Svein

Professeur à l'Université de Trondheim, Norvège

M. SOULA Serge

Physicien à l'Observatoire Midi-Pyrénées

AVANT PROPOS

Je remercie en premier lieu, au travers de MM. Poloujadoff et Amouroux, les Ministères de la recherche et Technologie et de l'éducation nationale, pour m'avoir accordé une bourse et permis d'intégrer des équipes de chercheurs scientifiques et de professeurs universitaires.

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Physique des Décharges, (unité propre de recherche du Centre National de la Recherche Scientifique, U.P.R 114 dirigée par M. Marode, directeur de recherche au C.N.R.S.), au sein de l'Ecole Supérieure d'Electricité, sous la direction de M. Goldman, directeur de recherche au C.N.R.S.. Qu'ils reçoivent ici toute ma gratitude pour leurs rares moments de disponibilité et les éclaircissements qu'ils m'ont apportés.

Par ailleurs, je suis très reconnaissant envers les membres du jury MM. Sigmond, Soula et Garrec, spécialistes des divers champs scientifiques réunis dans ce sujet, pour avoir accepté ce travail de critique dans leur spécialité et l'approche des domaines connexes.

Je remercie, au sein de l'équipe du Laboratoire de Physique des Décharges, Mme Goldman et MM. Haug, Berger, Hartman pour m'avoir fait profiter de leurs expérience ; les secrétaires Mesdames Rio et Richard pour l'aide permanente au novice des formulaires, et bien sûr l'ensemble des techniciens et thésards pour leurs encouragements et assistance.

Je souhaite remercier André Roos, sans l'impulsion duquel, je n'aurais pu monter la station de mesures de Nocé, ainsi qu'Isabelle Halopeau et Monsieur Hervé Penot qui se sont assuré du suivi hebdomadaire. Toute ma gratitude aux météorologistes du centre d'Alençon qui m'ont apporté, avec patience et bonne humeur, les bases nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je remercie également l'équipe du Laboratoire de Physique et Métrologie des Aérosols (L.P.M.A.) du C.E.A. de Fontenay-aux-Roses pour l'accueil, l'ambiance et plus particulièrement MM. Boulaud et Rebours pour leurs discussions scientifiques.

Je tiens aussi à remercier vivement Mme Cachier et Melle Pertuisot, du Centre des Faibles Radioactivités (C.F.R) ainsi que M. Guénard, du Laboratoire d'Analyse des Substances Naturelles (L.A.S.N) du C.N.R.S de Gif-sur-Yvette, pour les discussions préliminaires quant à la stratégie de prélèvement des aérosols carbonés et pour la surcharge de travail qu'ils ont accepté pour le bon déroulement de ces analyses chimiques.

Je ne saurai clore cette page de remerciements sans une pensée pour mes anciens professeurs, MM. Bellasoued et Descoubes de l'Université Paris VI et Mme Marre du Lycée Pisciacais (Yvelines 78), qui ont su rendre les sciences passionnantes et attrayantes.

Orane Proisy, mon amie, a su m'épauler depuis le D.E.A et jusque dans les derniers détails invisibles de ce mémoire qu'elle a cousu de toutes pièces. Qu'elle en soit ici remerciée.

SOMMAIRE

	PAGE
LISTE DES ANNEXES	9
LISTE DES FIGURES.....	10
LISTE DES TABLEAUX.....	17
LISTE DES NOTATIONS.....	19
INTRODUCTION GENERALE	21

PREMIERE PARTIE : ETUDE DES DECHARGES POINTE-PLAN EN ATMOSPHERE CONTROLEE

<u>PREMIERE SECTION : RAPPELS THEORIQUES</u>	26
CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES PLASMAS	26
I.1- Historique.....	26
I.2- Rappels de physique élémentaire.....	26
I.2.a- Mécanismes d'activation des gaz : ionisation, excitation, dissociation.....	26
I.2.b- Paramètres influençant les mécanismes d'activation	27
I.3- Propriétés et différentiation des plasmas	29
I.3.a- Neutralité macroscopique et densité de charges.....	29
I.3.b- Plasma thermique et non-thermique	30
CHAPITRE II : LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES À PRESSION ATMOSPHÉRIQUE	31
II.1- Introduction et terminologie	31
II.2- Profil de champ électrique et topographie de la décharge	31
II.3- Description des mécanismes de formation de la décharge.....	33
II.3.a- Décharge de TOWNSEND par avalanches électroniques.....	33
II.3.b- Critère d'auto-entretien des décharges	34
II.3.c- Mécanisme de formation d'un dard et critères de seuil de la décharge positive	35
II.3.d- Evolution de la décharge positive par propagation des dards jusqu'au plan...	37
II.3.e- Evolution de la décharge négative	38
CHAPITRE III : PHYSICO-CHIMIE DES DECHARGES DANS L'AIR A PRESSION ATMOSPHERIQUE POUR DES POINTES METALLIQUES ET VEGETALES.....	39
III.1- Les différentes voies de transfert d'énergie	39
III.2- Conséquences physico-chimiques de l'activation électrique	40
III.2.1- Production d'espèces gazeuses	40
2.1.a- Nature des espèces primaires.....	40
2.1.b- Evolution spatio-temporelle des espèces primaires	42
III.2.2- Production de particules	44
2.2.a- Mécanismes de formation, évolution et granulométrie des particules ...	44
2.2.b- Production de particules en régime de décharges pré-disruptives	46
2.2.c- Production de particules en régime d'arcs	47
III.3- Interactions avec les parois et électrodes.....	47
CONCLUSIONS BIBLIOGRAPHIQUES	49

<u>DEUXIEME SECTION : ETUDE EXPERIMENTALE</u>	51
INTRODUCTION	51
CHAPITRE I : DISPOSITIF D'ETUDE EN ATMOSPHERE CONTROLEE ET METHODES DE DIAGNOSTIC	53
I.1- Conditionnement du mélange gazeux	53
I.2- Contrôle et régulation du plasma.....	57
I.3- Modifications physico-chimiques induites par les décharges.....	60
I.3.a- Caractérisation physique des particules	61
I.3.b- Caractérisation chimique des particules.....	65
I.3.c- Caractérisation chimique des produits gazeux.....	67
c.1- Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier	67
c.2- Piège cryogénique et dosage du peroxyde d'hydrogène.....	74
I.4- Conclusions	76
CHAPITRE II : CARACTERISATION ELECTRIQUE DES DECHARGES POUR DES POINTES METALLIQUES ET VEGETALES	77
II.1- Pointe Métallique de référence.....	78
II.1.a- Présentation des régimes de décharge positives dans l'air	78
II.1.b- Présentation des régimes de décharge négatives dans l'air	83
II.2- Pointe(s) végétale(s).....	84
II.2.a- Description des différents régimes électriques avec une unique pointe végétale et comparaison avec une unique pointe métallique	84
II.2.b- Effet multi-pointe avec un rameau.....	85
<u>Modification des tensions seuils</u>	86
<u>Modification du courant de décharge</u>	86
<u>Modification des régimes de décharge</u>	87
II.2.c- Preuve électrique de l'effet multi-pointe sur plusieurs rameaux.....	88
II.2.d- Influence de la résistance des rameaux.....	90
II.3- Evolution temporelle du courant moyen en champ constant	91
II.3.a- Description qualitative du phénomène.....	91
II.3.b- Evolution des distributions du nombre d'impulsions selon l'amplitude.....	93
II.3.c- Déformation des pointes végétales sous l'influence de la décharge.....	94
II.3.d- Perte de masse	96
II.4- Discussion et choix d'une électrode de référence	98
CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES INDUITES PAR L'ACTIVATION ELECTRIQUE DES GAZ	101
III.1- Produits gazeux de décharge dans l'air.....	102
III.1.a- Optimisation des conditions d'analyse	102
III.1.b- Nature et production de gaz selon le régime de décharge pour des pointes positives.....	103
b.1- Production d'ozone (O ₃) et de peroxyde d'hydrogène (H-O-O-H)	104
b.2- Production d'oxydes d'azote et de dérivés acides	105
III.1.c- Nature et production de gaz selon le régime de décharge pour des pointes négatives	107

III.1.d- Produits gazeux spécifiques des décharges autour des électrodes végétales .	107
III.1.e- Tableau synoptique de l'efficacité de production des différentes espèces gazeuses selon le régime de décharge et discussion	108
III.2- Production et granulométrie des aérosols avec une pointe métallique	110
III.2.a- Influence de la polarité et du régime de décharge	110
<u>Courant seuil de production</u>	110
<u>Régime d'arcs entravés positifs</u>	112
III.2.b- Influence des paramètres géométriques sur le courant seuil de production...	112
III.2.c- Influence du débit.....	113
III.2.d- Hypothèses mécanistiques sur les modes de formation des aérosols primaires	113
III.2.e- Production post-décharge par conversion gaz-particules	115
III.3- Production et granulométrie des aérosols avec la (les) pointe(s) végétale(s).....	116
III.3.a- Ressuspension en champ faible inférieur au seuil de décharge.....	116
III.3.b- Caractérisation des aérosols produits par les décharges électriques	118
b.1- Evolution temporelle et choix de la période de caractérisation des aérosols	118
b.2- Influence de la polarité et du régime de décharge.....	118
b.3- Influence du débit et origine macroscopique des aérosols.....	119
b.4- Distribution granulométrique selon le régime de décharge et hypothèses mécanistiques.....	119
III.4- Visualisation des dégats selon le régime de décharge.....	121
III.4.a- Perforations des pointes négatives.....	121
III.4.b- Modification du réseau de cires épicuticulaires des pointes positives	122
III.5- Nature chimique des fractions neutres et chargées de l'aérosol émis	123
III.5.a- Electrophorèse capillaire.....	124
III.5.b- Spectrométrie Infra-Rouge (Microscopie).....	127
III.5.c- Spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse	127
III.5.d- Bilan matière du phénomène d'émission d'aérosol carboné.....	129
III.6- Discussion	130
CONCLUSIONS DE L'ETUDE AU LABORATOIRE.....	132
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA PREMIERE PARTIE.....	136

<p>DEUXIEME PARTIE : CARACTERISATION DES DECHARGES ENVIRONNEMENTALES ET EVALUATION DES EFFETS PHYSICO-CHIMIQUES ATMOSPHERIQUES</p>
--

INTRODUCTION	142
<u>PREMIERE SECTION : BIBLIOGRAPHIE</u>	144
CHAPITRE I : GENERALITES	144
I.1- Description succincte de l'atmosphère.....	144
I.2- Définitions des grandeurs utilisées en électricité atmosphérique	148
I.2.a- Champ électrique ou gradient de potentiel : conventions de signe.....	148
I.2.b- Origine et évolution des espèces atmosphériques ionisées	149
b.1- Mécanismes d'ionisation	149
b.2- Mobilité ionique, conductivité locale et résistance atmosphérique...	149
b.3- Charges d'espace et gradient de potentiel induit.....	153
CHAPITRE II : GRADIENT DE POTENTIEL ET COURANTS ATMOSPHERIQUES.....	154
II.1- Image classique du circuit électrique équivalent de l'Atmosphère.....	154
II.2- Temps non perturbé : loi d' Ohm et état d'équilibre électrique quasi-stationnaire	155
II.2.a- Variation globale de $\Delta U_{\text{air-terre}}$	156
II.2.b- Variation locale de conductivité	157
II.2.c- Courant air-terre de conduction et de convection	158
II.3- Temps perturbés	158
II.3.a- Courant de précipitation, d'éclair et de décharge par temps orageux	158
a.1- Bilan électrique global de l'activité orageuse	161
II.3.b- Les générateurs extra-orageux	162
II.4- Les décharges électriques de pointes au niveau du sol	163
II.4.a- Historique	163
II.4.b- Importance dans le balance électrique de l'atmosphère	163
CHAPITRE III : BASES DE METEOROLOGIE.....	166
III.1- Origine et nature des masses d'air atmosphériques	166
III.2- Surfaces frontales et fronts	166
III.3- Surface frontale et nuages.....	169

<u>DEUXIEME SECTION : CAMPAGNES DE MESURES SUR SITE (1991-1994)</u>	172
CHAPITRE I : PRESENTATION DE LA STATION.....	172
I.1- Dispositif de mesures météorologiques	172
I.1.a- Température, pression, humidité	173
I.1.b- Vitesse et direction du vent.....	173
I.1.c- Luminosité	174
I.2- Dispositif de mesures électriques	175
I.2.a- Protection des capteurs installés sur site	175
I.2.b- Gradient de potentiel	175
b.1- Principe.....	175
b.2- Géométrie des sondes égalisatrices	176
b.3- Sources radioactives	177
b.4- Traitement du signal et protections électriques.....	177
b.5- Etalonnage et contrôle des performances.....	179
b.6- Limites de la méthode.....	181
I.2.c- Mesure du courant de décharge de pointe.....	183
c.1- Principe.....	184
c.2- Sonde de mesure	185
c.3- Traitement du signal et protections électriques.....	185
c.4- Etalonnage et contrôle des performances sur site.....	185
c.5- Limites de la méthode.....	187
I.2.d- Enregistrement des données.....	187
I.3- Données météorologiques complémentaires	187
1.3.a- Précipitations quotidiennes.....	187
1.3.b- Frontologie et origine des perturbations.....	187
CHAPITRE II : RESULTATS	188
II.1- Enregistrements typiques	189
II.1.a- Influences globale et locale par temps non perturbé	189
II.1.b- Temps perturbé	191
II.1.c- Conclusions et méthodes de traitement des données	199
II.2- Gradient vertical de potentiel et courant de décharge	200
II.3- Caractéristiques des décharges selon les périodes d'occurrence	202
II.3.a- Comparaison annuelle.....	203
II.3.b- Variations saisonnières	203
II.4- Influence des variables d'état locales	207
II.5- Caractéristiques électriques selon les conditions météorologiques.....	210
II.5.a- Influence de la hauteur des précipitations.....	210
II.5.b- Influence de la nature des précipitations	212
II.5.c- Influence de l'origine des précipitations	217
II.6- Discussion	221

<u>TROISIEME SECTION : EVALUATION DE L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES DECHARGES DE POINTE ATMOSPHERIQUE</u>	224
INTRODUCTION	224
CHAPITRE I : CHOIX DES PARAMETRES D'ENTREE DE L'EVALUATION	226
I.1- Paramètres électriques.....	226
I.1.a- Densités locales annuelles de quantités de charges pour le site de Nocé.....	226
I.1.b- Quantités de charges générées par régime selon l'événement inducteur.....	226
I.1.c- Détermination de l'activité électrique globale des décharges de pointe	232
I.2- Paramètres chimiques	236
I.2.a- Produits gazeux.....	236
I.2.b- Produits particuliers.....	236
CHAPITRE II : EVALUATION	238
II.1- Evaluation locale selon l'événement inducteur	238
II.1.a- Situation instable d'averse orageuse.....	238
II.1.b- Situation stable en période de bruine.....	239
II.2- Evaluation globale	240
II.3- Discussion	241
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA DEUXIEME PARTIE	250
CONCLUSIONS GENERALE	255
ANNEXES	261

LISTE DES ANNEXES

	PAGE
<u>Annexe 1</u> : Réactivité chimique conférée aux gaz par collision inélastiques	262
<u>Annexe 2</u> : Principe des compteurs de particules et granulomètre.....	266
<u>Annexe 3</u> : Principe de l'électrophorèse capillaire.....	270
<u>Annexe 4</u> : Principe de la chromatographie en phase liquide	271
<u>Annexe 5</u> : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.....	272
<u>Annexe 6</u> : Dosage du carbone organique de l'aérosol	273
<u>Annexe 7</u> : Principe de la Spectrométrie Infra-Rouge d'absorption vibrationnelle à Transformée de Fourier (IRTF)	275
<u>Annexe 8</u> : Piège cryogénique et analyse de H ₂ O ₂	277
<u>Annexe 9</u> : Principe de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	278
<u>Annexe 10</u> : Principe de l'analyse EDX (Energy Dispersive X-Ray Microanalysis).....	279
<u>Annexe 11</u> : Biologie végétale.....	280

LISTE DES FIGURES

PREMIERE PARTIE	PAGE
Figure I.0 : Gravure des feux de St Elm aux sommets des mâts d'une caravelle et photographie d'un conducteur en champ électrique fort.	24
Figure I.1 : Section efficace d'ionisation en fonction de l'énergie des électrons.....	28
Figure I.2 : Différenciation des plasmas selon l'énergie (kT_e) et la densité électronique (n_e), pour différentes longueurs de Debye, d'après [HOL, 1974].	29
Figure I.3 : Profil de champ électrique géométrique en l'absence de charge d'espace).....	32
Figure I.4 : Topographie de la décharge [GO, 1982].	32
Figure I.5 : Aspect d'une avalanche électronique.	34
Figure I.6 : Mécanisme de propagation d'un dard.	35
Figure I.7 : Influence de la pression et du rayon de courbure sur le champ seuil de décharge.	36
Figure I.8 : Profils de champ électrique entre une pointe anodique et le plan au cours de la propagation du dard jusqu'au plan, d'après le modèle de Djermoun D.	37
Figure I.9 : Importance des différentes voies de transfert d'énergie de la décharge couronne dans l'air à pression atmosphérique.....	39
Figure I.10 : Variation du vent électrique en fonction du courant de décharge dans l'air à pression atmosphérique, [BA, 1980].	40
Figure I.11 : Section efficace d'ionisation et d'attachement électronique en fonction du champ électrique réduit, selon [MA, 1991].	41
Figure I.12 : Variation temporelle de concentration des différentes espèces gazeuses produites par une impulsion électronique, à 300 K, [PE, 1990].	43
Figure I.13 : Evolution de l'enthalpie libre de formation en fonction du rayon de l'embryon [BR, 1977].	45
Figure I.14 : Principaux modes de formation des particules et dimensions, [BR, 1977].	45
Figure I.15 : Fraction d'énergie transférée sur l'électrode de masse par les ions et les espèces neutres de la décharge négative dans l'air à pression atmosphérique, [GO, 1974, 1979].	48
Figure I.16 : Schéma synoptique du dispositif expérimental	54
Figure I.17 : Variation des temps de séjour τ_d dans le volume V_d compris entre le système d'électrodes et la sortie de l'enceinte de décharge et τ_m dans le volume de maturation V_m placé en aval de la décharge pour différents débits d'alimentation.....	55
Figure I.18 : Perte de charge mesurée entre l'enceinte de décharge et la sortie de la ligne d'analyse pour différents débits d'alimentation.....	56

<u>Figure I.19</u> : Circuit électrique de contrôle et régulation de la décharge.	58
<u>Figure I.20</u> : Schéma du dispositif d'étalonnage de la sonde haute tension.....	58
<u>Figure I.21</u> : Pénétration des particules dans l'enceinte de décharge selon leur dimension pour différents débits.	62
<u>Figure I.22</u> : Pénétration ou fraction non déposée dans un conduit cylindrique (L= 20 cm, d = 0,5 cm) en fonction de la dimension des particules pour différents débits.....	63
<u>Figure I.23</u> : Pénétration ou fraction non déposée dans un conduit cylindrique (L= 70 cm, d = 0,5 cm) en fonction de la dimension des particules pour différents débits.....	63
<u>Figure I.24</u> : Efficacité de comptage des différents compteurs de particules selon la taille des particules.....	64
<u>Figure I.25</u> : Photographie du filtre membrane sans "liant" en argent, $D_{\text{pore}} = 0,45 \mu\text{m}$	66
<u>Figure I.26</u> : Photographie du filtre en profondeur à fibres en quartz.....	66
<u>Figure I.27</u> : Dispositif de test d'efficacité des filtres utilisés.....	67
<u>Figure I.28</u> : Loi d'absorption de Beer-Lambert	69
<u>Figure I.29</u> : Cellule à réflexion multiple avec chemin optique variable de 0,8 à 8 m (volume = 2 litres, diamètre intérieur = 11 cm, $D_{\text{miroir}} = 4 \text{ cm}$).	71
<u>Figure I.30</u> : Variation du bruit de fond (B.F. en u.a. d'absorbance) selon le nombre de scans ou durée d'analyse.....	72
<u>Figure I.31</u> : Variation de l'énergie du faisceau I.R. reçue par le détecteur et du bruit de fond sur l'absorbance selon la longueur du chemin optique	73
<u>Figure I.32</u> : Variation de la limite de détection et de l'absorbance d'un mélange étalon d'ozone à 35 p.p.m.v. selon la longueur du chemin optique (l en m).....	73
<u>Figure I.33</u> : Caractéristique potentiométrique d'une pointe de carbure de tungstène positive ($r = 50 \mu\text{m}$, $d = 1 \text{ cm}$, $Q = 2,5 \text{ l.min}^{-1}$, $P = 1013 \text{ hPa}$ soit 760 mm Hg , $H_r = 70 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).....	78
<u>Figure I.34</u> : Clichés d'une pointe d'acier (fer, carbone, nickel) avant et après décharge pendant 10 minutes de polarisation en régime de couronne	80
<u>Figure I.35</u> : Différenciation du signal impulsionnel associé à un dard éteint dans le gaz et propagé jusqu'au plan.	82
<u>Figure I.36</u> : Caractéristique potentiométrique d'une pointe métallique de carbure de tungstène négative ($r = 50 \mu\text{m}$) ($d = 1 \text{ cm}$, $P = 1001 \text{ hPa}$, soit 760 mmHg , $H_r = 70 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	83
<u>Figure I.37</u> : Caractéristiques potentiométriques pour les deux polarités d'une pointe métallique ($r = 50 \mu\text{m}$) et d'une aiguille d'if.	85
<u>Figure I.38</u> : Comparaison des caractéristiques potentiométriques dans les deux polarités pour une aiguille et un rameaux d'if ou d'épicéa ($d = 1 \text{ cm}$, $P = 1000 \text{ hPa}$, soit 750 mmHg , $H_r = 70 \%$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$).	86
<u>Figure I.39</u> : Clichés de l'effet multi-pointe sur un rameau d'if positif (mode pause pour 5 secondes, $d = 1 \text{ cm}$ dans l'air ambiant, $P = 1001 \text{ hPa}$ soit $750,8 \text{ mm Hg}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $H_r = 70\%$).....	88

<u>Figure I.40</u> : Cliché de l'enceinte de décharge en configuration permettant l'étude des décharges sur plusieurs rameaux.....	88
<u>Figure I.41</u> : Comparaison des caractéristiques potentiométriques dans les deux polarités pour un et plusieurs rameaux ($d = 1\text{cm}$, $P = 1000\text{ hPa}$, soit 750 mmHg , $H_r = 68\%$, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$).....	89
<u>Figure I.42</u> : Impulsions consécutives avec trois rameaux positifs espacés de 2cm , avec $d_1 = d_4 = d_3$	90
<u>Figure I.43</u> : Variations temporelles du courant moyen dans une aiguille et un rameau d'if pour différentes conditions de polarisation constante.....	91
<u>Figure I.44</u> : Alternance de régimes électriques sur une aiguille d'if après quelques minutes de polarisation à $+5\text{kV}$	92
<u>Figure I.45</u> : Evolution de la distribution des impulsions selon l'amplitude en régime d'auto-stabilisation.....	93
<u>Figure I.46</u> : Evolution de la distribution des impulsions selon l'amplitude en régime de dards.....	93
<u>Figure I.47</u> : Cliché d'aiguilles d'If avant décharge.....	95
<u>Figure I.48</u> : Cliché d'aiguilles d'If positives selon le régime de décharge.....	95
<u>Figure I.49</u> : Cliché d'aiguilles d'If négatives selon le régime de décharge.....	95
<u>Figure I.50</u> : Vitesses de perte de masse des rameaux positifs en fonction du courant initial.....	96
<u>Figure I.51</u> : Evolution de la concentration en ozone en fonction du débit d'alimentation, pour une pointe métallique positive, dans l'air sec ($P=995\text{ hPa}$, $T=303\text{ K}$ et $H_r < 10\%$).....	102
<u>Figure I.52</u> : Production d'ozone et de peroxyde d'hydrogène pour une pointe métallique et une multi-pointe végétale positive, en fonction du courant moyen.....	104
<u>Figure I.53</u> : Spectre I.R des effluents gazeux d'une décharge en régime de dards propagés jusqu'au plan (pointe métallique positive $I = 70\text{ }\mu\text{A}$).....	106
<u>Figure I.54</u> : Spectre I.R des effluents gazeux d'une décharge en régime d'arcs (pointe métallique positive $I = 500\text{ }\mu\text{A}$).....	106
<u>Figure I.55</u> : Production de particules ($D > 3\text{ nm}$) selon le courant, pour différentes distances inter-électrodes ($+$: $d = 1\text{cm}$, \square : $d = 2\text{ cm}$).....	110
<u>Figure I.56</u> : Evolution temporelle de la production de noyaux de condensation ($D_p > 3\text{ nm}$) en régime de dards propagés jusqu'au plan.....	111
<u>Figure I.57</u> : Granulométrie des aérosols produits selon le régime de décharge, sans maturation.....	111
<u>Figure I.58</u> : Production de particules selon la composante impulsionnelle du courant moyen pour différentes distances inter-électrodes ($+$: $d = 1\text{cm}$, \square : $d = 2\text{ cm}$).....	112
<u>Figure I.59</u> : Clichés d'une zone oxydée sur une pointe d'acier au nickel, fragmentée et "boursouflée" dont certaines bulles ont éclaté.....	114
<u>Figure I.60</u> : Evolution temporelle des concentrations après maturation en régime de dards selon le débit ($I = 15\text{ }\mu\text{A}$).....	115

<u>Figure I.61</u> : Spectre E.D.X typique du dépôt sec cristallisé, à la surface des aiguilles végétales et/ou des particules collectées sur la contre-électrode de platine.....	117
<u>Figure I.62</u> : Production de particules ($D_p > 3$ nm) par unité de temps à partir d'un rameau d'if en fonction du courant moyen de décharge, pour les deux polarités.....	118
<u>Figure I.63</u> : Distribution granulométrique des particules ($D_p > 3$ nm) selon le régime de décharge autour d'un rameau d'if.....	119
<u>Figure I.64</u> : Cliché d'une aiguille d'if négative (régime de Trichel, $I = -10 \mu A$).....	121
<u>Figure I.65</u> : Cliché d'une aiguille d'if positive (régime de dards éteints dans le gaz, $I = 10 \mu A$).....	122
<u>Figure I.66</u> : Spectre de masse caractéristique des dérivés aliphatiques à longues chaînes carbonées.....	128
<u>Figure I.67</u> : Schéma synoptique des mécanismes de production et d'évolution des aérosols d'origine végétale.	133

DEUXIEME PARTIE

<u>Figure II.1</u> : Principales caractéristiques de l'atmosphère d'après Triplet et Roche [TR, 1977].....	145
<u>Figure II.2</u> : Schéma synoptique des variations d'épaisseur de la couche limite entre les centres de haute et basse pression en surface.	146
<u>Figure II.3</u> : Les trois états principaux de la couche limite terre-atmosphère dans les zones de haute pression (anticyclone).	147
<u>Figure II.4</u> : Diminution des concentrations d'ions gazeux atmosphériques pour des concentration particulaires croissantes.....	151
<u>Figure II.5</u> : Conductivité de l'air mesurée en fonction de la concentration en particule [RE, 1992]	152
<u>Figure II.6</u> : Répartition de la résistance locale de l'atmosphère en fonction de l'altitude.	152
<u>Figure II.7</u> : Distribution des lignes de champ en cas d'inhomogénéité de la répartition des charges atmosphériques.	153
<u>Figure II.8</u> : Circuit global électrique de l'atmosphère d'après Wilson (1920).	154
<u>Figure II.9</u> : Comparaison des variations quotidiennes de champ électrique par beau temps et de l'activité orageuse totale à la surface du globe	157
<u>Figure II.10</u> : Variations verticales des principaux paramètres électriques en temps non perturbé.....	157
<u>Figure II.11</u> : Schéma des différentes voies d'échange de charges au voisinage d'un orage	159
<u>Figure II.12</u> : Schéma synoptique des transferts de charges électriques dans le circuit électrique équivalent à l'alimentation du condensateur atmosphérique : contributions des nuages d'orages (I_O , R_O , cumulo-nimbus), des nuages d'averse (R_a , I_a , cumulo-congestus) et de précipitations régulières de pluie et de neige (R_{NS} , I_{NS} , nimbo-stratus), avec $R_O < R_a < R_{NS} < R$ d'après Reiter 1992.....	162
<u>Figure II.13</u> : Chaque partie du globe est sous l'influence de "ses" masses d'air.....	166
<u>Figure II.14</u> : Principales zones frontales sur l'hémisphère Nord.....	167
<u>Figure II.15.a</u> : Ondulations à la surface frontale	167
<u>Figure II.15.b</u> : Evolution de l'ondulation.....	167
<u>Figure II.16</u> : Création du front occlus.	168
<u>Figure II.17.a</u> : Coupe verticale de front occlus.....	169
<u>Figure II.17.b</u> : Coupe verticale de fronts froids et de fronts chauds.....	169
<u>Figure II.18</u> : Photographie des "Vortex" liés à chaque occlusion	170
<u>Figure II.19</u> : Schéma d'un front froid secondaire.....	171
<u>Figure II.20</u> : Caractéristiques de la girouette 18D.....	173
<u>Figure II.21</u> : Caractéristiques de l'anémomètre.	173
<u>Figure II.22</u> : Dispositifs de mesure de la luminosité.....	174

<u>Figure II.23</u> : Egaliseur de potentiel radioactif utilisé au niveau du sol (h=1m).....	176
<u>Figure II.24</u> : Photographie de l'égaliseur de potentiel radioactif installé sur mât (h=7m)	177
<u>Figure II.25</u> : Circuit électronique de l'égalisateur de potentiel.....	178
<u>Figure II.26</u> : Dispositif d'étalonnage de l'égaliseur de potentiel radioactif.....	180
<u>Figure II.27</u> : Courbes d'étalonnage de l'égaliseur de potentiel radioactif avant installation et après un an sur site (T = 288 K, 60 < Hr < 70%).	180
<u>Figure II.28</u> : Déformation des lignes de champ selon la nature des mâts.....	182
<u>Figure II.29</u> : Circuit électronique de mesure du courant de décharge de pointe.	183
<u>Figure II.30</u> : Multi-pointe utilisée pour la mesure du courant de décharge de pointe.	184
<u>Figure II.31</u> : Courbe d'étalonnage du détecteur de décharge de pointe pour différentes conditions d'humidité relative et température. (d = 0,25 m)	186
<u>Figure II.32</u> : Enregistrements des variables météorologiques et électriques par temps non perturbé (20 Août 1993).....	190
<u>Figure II.33</u> : Enregistrements des variables météorologiques et électriques par beau temps avec orage d'été en début de soirée (24 Juillet 1993)	192
<u>Figure II.34</u> : Gradients de potentiels induits par un nuage bipolaire selon l'éloignement par rapport au point de mesure.....	194
<u>Figure II.35</u> : Enregistrements des variables météorologiques et électriques pendant toute la durée d'un retour d'occlusion (14 Octobre 1993).....	196
<u>Figure II.36</u> : Courant de décharge électrique de pointe en fonction du gradient de potentiel à Nocé (Basse-Normandie)..	201
<u>Figure II.37</u> : Répartition quotidienne moyenne de la quantité de charges transférées par décharge de pointe selon la saison.....	205
<u>Figure II.38</u> : Distribution des fréquences relatives (%) d'occurrence de décharge selon la pression et la température.....	207
<u>Figure II.39</u> : Distribution des fréquences relatives (%) d'occurrence de décharge selon la densité de l'air ($d=P/R.T$, avec P en Pa, T en K, et $R = 400 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	207
<u>Figure II.40</u> : Distribution des fréquences relatives (%) d'occurrence de décharge selon l'hygrométrie.....	208
<u>Figure II.41</u> : Distribution des fréquences relatives (%) d'occurrence de décharge selon la vitesse de vent.	209
<u>Figure II.42</u> : Nombre d'événements de décharge selon la hauteur de précipitation par mois, et par saison.....	210
<u>Figure II.43</u> : Durée de décharges mensuelle et saisonnière selon la hauteur de précipitation.	210
<u>Figure II.44</u> : Composantes positives et négatives des décharges selon la hauteur de précipitation par mois et par saison.....	211
<u>Figure II.45</u> : Contribution des différentes situations inductrices aux caractéristiques électriques de décharge	213

<u>Figure II.46</u> : Contribution des différents régime aux composantes positives et négatives de décharge selon la nature des précipitations	215
<u>Figure II.47</u> : Contribution des composantes positives et négatives de décharge selon l'origine des précipitations	220
<u>Figure II.48</u> : Variations de la densité de courant [SO, 1994], du courant mesuré dans une multi-pointe de référence à Nocé et du nombre de pointes, calculé par unité de surface, selon le gradient de potentiel.....	228
<u>Figure II.49</u> : Variations du nombre de pointes par unité de surface selon le courant mesuré dans une multi-pointe de référence sur site.....	229
<u>Figure II.50</u> : Variation d'activité totale de décharge (ΣQ) selon le bilan local (ΔQ) pour différents rapports (Q_+/Q_-) caractéristiques des zones tropicales et tempérées.....	232

LISTE DES TABLEAUX

PREMIERE PARTIE	PAGE
<u>Tableau I.0</u> : Préfixes standards.....	20
<u>Tableau I.1</u> : Energie d'excitation et d'ionisation de différentes molécules.	27
<u>Tableau I.2</u> : Concentration et vitesse de production des ions au voisinage du sol.	33
<u>Tableau I.3</u> : Ordres de grandeur des paramètres physiques dans les différentes régions de l'espace interélectrodes	38
<u>Tableau I.4</u> : Evolution des constantes cinétiques avec le champ électrique réduit.	41
<u>Tableau I.5</u> : Méthodes de caractérisation chimique des diverses fractions gazeuses et particulaires.	76
<u>Tableau I.6</u> : Efficacité de production de produits gazeux (en kg.C ⁻¹) selon le régime de décharge pour une multi-pointe végétale.....	108
<u>Tableau I.7</u> : Efficacité de production massique des espèces ioniques solubles dans l'eau (kg.C ⁻¹) selon le régime et la polarité de décharge, (fractions neutre + chargée = total).....	124
<u>Tableau I.8</u> : Efficacité de production en nombre ($D_p > 3$ nm) et en masse de carbone dans l'aérosol par unité de charge selon le régime et la polarité de décharge.....	129
DEUXIEME PARTIE	
<u>Tableau II.1</u> : Classes de mobilités ioniques des ions atmosphériques.	150
<u>Tableau II.2</u> : Surface, densité de courant et courants verticaux selon le caractère continental ou maritime de la surface terrestre d'après Mulheisen (1977).....	158
<u>Tableau II.3</u> : Différentes composantes du bilan électrique local mesurées en Angleterre au début du siècle et exprimées en densités de courants en C / an / km ²	164
<u>Tableau II.4</u> : Caractéristiques des composants utilisés dans l'égalisateur de potentiel de la figure II.25.....	178
<u>Tableau II.5</u> : Caractéristiques des composants utilisés pour la mesure du courant de décharge de pointe.....	184
<u>Tableau II.7</u> : Bilan et activité électrique annuelle des décharges de pointe par an (mC / an / pointe) pour une multi-pointe selon l'exposition de la multi-pointe.	203
<u>Tableau II.8</u> : Bilan et activité électriques mensuels moyens des décharges de pointe sous couvert végétal (mC / mois / pointe) selon la saison.	204
<u>Tableau II.9</u> : Bilan et activité électriques mensuels moyens des décharges de pointe à découvert (mC / mois / pointe) selon la saison.....	204
<u>Tableau II.10</u> : Comparaison des moyennes annuelles pour des campagnes représentatives de plusieurs années (mC / an / pointe).	206

<u>Tableau II.11</u> : Contributions moyennes et écart-type des différents régimes électriques de décharge selon la nature des précipitations	215
<u>Tableau II.12</u> : Polarité des décharges selon l'événement inducteur.	218
<u>Tableau II.13</u> : Tableau synoptique des quantités de charges créées par les différents régimes de décharge, à l'origine des composantes positives et négatives de l'activité totale et du bilan local annuel par unité de surface (C/an/km ²).	230
<u>Tableau II.14</u> : contributions de chaque régime électrique de décharge de pointe impliqué dans l'activité électrique moyenne par unité de surface des différentes situations inductrices de décharges triées selon la nature des précipitations.	231
<u>Tableau II.15</u> : Tableau synoptique des quantités de charges générées selon le régime pour chaque polarité impliquée dans le bilan de 30 à 300 C / an / km ² , pour une activité totale de décharge (ΣQ) comprise entre 60 et 2300 C / an / km ² . En gras figurent les valeurs extrapolées pour la surface continentale du globe (en C/an).	234
<u>Tableau II.16</u> : Efficacité de production et de fixation d'espèces gazeuses regroupées par classe de nature chimique (en kg.C ⁻¹) selon le régime de décharge pour une multi-pointe végétale.....	236
<u>Tableau II.17</u> : Efficacité de production en nombre et en masse d'aérosols carboné, azoté et minéral, ($D_p > 3$ nm) par unité de charge selon le régime et la polarité de décharge ((neutre + chargé) = total).....	237
<u>Tableau II.18</u> : Bilan matière de production électrique ou bilan massique d'espèces gazeuses et particulaires par unité de surface et concentrations selon les conditions de stabilité pour une bruine et une averse orageuse (mg / km ² / événement)..	239
<u>Tableau II.19</u> : Bilan matière de production électrique d'espèces gazeuses et particulaires au niveau global et contribution relative au budget des différents composés atmosphériques.....	240

LISTE DES NOTATIONS

- c : célérité de la lumière dans le vide (3.10^8 m.s^{-1})
 C : Capacité interne des câbles coaxiaux ($\text{Coax} = 50. 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)
 C_e : capacité d'entrée (F)
 C_i : concentration de l'espèce i (mol.m^{-3})
 C_{mi} : concentration massique de l'espèce i (kg.m^{-3})
 C_0 : capacité virtuelle de l'espace inter-électrodes (F)
 C_r : capacité de régulation (F)
 D : diamètre (m)
 e : charge électronique ($1,6. 10^{-19} \text{ C}$)
 d : distance inter-électrodes (m)
 D_p : diamètre de particule (nm et μm)
 E_i : efficacité de production de l'espèce i (kg.C^{-1})
 E_{imp} : énergie par impulsion (J.imp^{-1})
 f : fréquence des impulsions (Hertz ou s^{-1})
 h : constante de Planck ($6,6245.10^{-34} \text{ J.s}$)
 H_r : humidité relative (%)
 H_a : humidité absolue (kg.m^{-3} d'air)
 k : constante de Boltzmann ($1,3806 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}.\text{molécule}^{-1}$)
 l : longueur du chemin optique (m)
 L : longueur (m)
 N : nombre d'Avogadro ($6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 M_i : masse molaire de l'espèce (kg.mol^{-1})
 N : densité de neutres (m^{-3})
 N_p : densité ou concentration de particules (cm^{-3} avec $1 \text{ cm}^{-3} = 10^{-6} \text{ m}^{-3}$)
 n_e : densité électronique (m^{-3})
 P : pression (Pa)
 P_a : pression atmosphérique (Pa)
 P_d : pression au niveau des électrodes (Pa)
 P_i : pression partielle de l'espèce i (Pa)
 P_{is} : pression partielle de vapeur saturante de l'espèce i (Pa)
 p_i : production de l'espèce i (kg.s^{-1} ou mole.s^{-1})
 p_p : production de particules (particules.s^{-1})
 Q : débits ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
 r : rayon de l'électrode active (m)
 R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 R_a : résistance d'adaptation (Ω)
 R_e : résistance d'entrée (Ω)
 R_p : résistance de protection (Ω)
 R_r : résistance de régulation (Ω)
 T : température du gaz (K)
 T_e : température électronique (K)
 V_a : tension appliquée (V)
 V_d : volume compris entre les système d'électrodes et la sortie de l'enceinte de décharge (m^3)
 V_i : potentiel d'ionisation (eV)
 V_m : volume de maturation (m^3)
 V_{mes} : tension mesurée (V)
 V_0 : tension aux bornes de C_0 (V)
 y_i : fraction molaire ou rapport de mélange volumique en phase gazeuse de l'espèce i (p.p.m.v., ppbv ou pptv)

α : premier coefficient d'ionisation de Townsend (m^{-1})
 η : coefficient d'attachement (m^{-1})
 ∂ : densité du gaz ($kg.m^{-3}$)
 ρ : densité volumique de charge ou charge d'espace ($C.m^{-3}$)
 λ : libre parcours moyen (m)
 λ_{max} : longueur d'onde d'absorption maximale (m)
 σ : section efficace de la réaction de collision (m^2)
 ε : coefficient d'absorption ($p.p.m.v.^{-1}.m^{-1}$)
 ε_0 : permittivité de l'air ($8,84 \cdot 10^{-12} F.m^{-1}$)
 ΔP : perte de charge entre l'enceinte de décharge et la sortie du dispositif (Pa)
 τ : temps de résidence (s)
 τ_d : temps de résidence dans l'enceinte de décharge (s)
 τ_m : temps de résidence dans le volume de maturation (s)
 τ_{mes} : constante de temps RC d'un circuit électrique (s)

A.D.M.E. : Analyseur Différentiel de Mobilité Electrique
 C.N.C. : Compteur de Noyaux de Condensation
 C.O.P. : Compteur Optique de Particules
 G.C./M.S. : Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
 H.P.L.C. : Chromatographie Liquide Haute Pression
 H.T : Haute Tension
 I.R.T.F. : Infra-Rouge à Transformée de Fourier
 N.C. : Noyaux de Condensation
 P.U.F. : Particule Ultra-Fine
 T.H.E : Très Haute Efficacité
 U.V. : Ultra-Violet

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 761,84 \text{ mmHg}$$

$$1 \text{ l/min.} = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3.s^{-1}$$

p.p.m.v. : partie par million en volume (avec $1 \text{ p.p.m.v.} = 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3$)

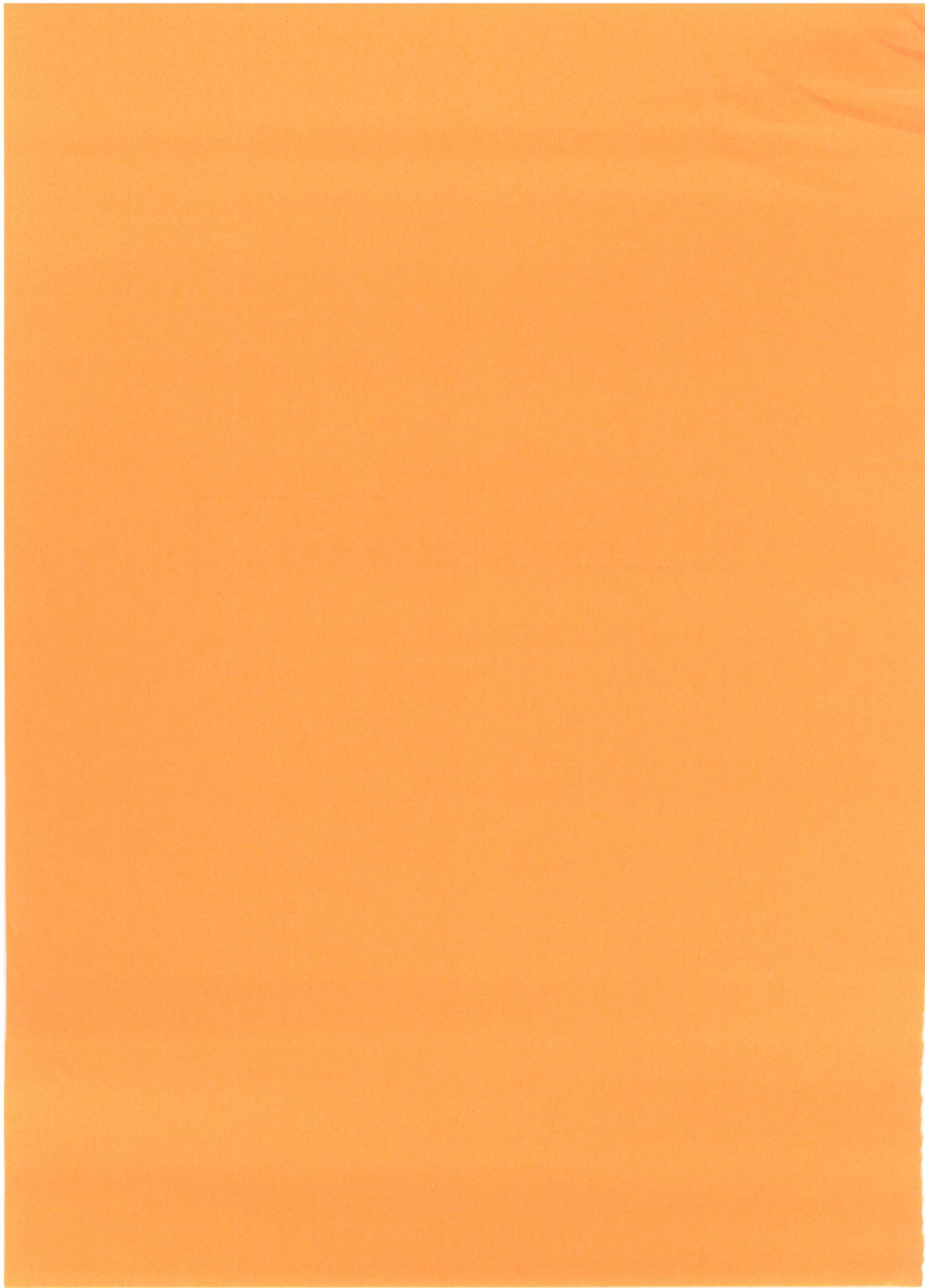
p.p.b.v. : partie par billion en volume (avec $1 \text{ p.p.m.v.} = 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^3$)

p.p.t.v. : partie par trillion en volume (avec $1 \text{ p.p.m.v.} = 10^{-12} \text{ m}^3/\text{m}^3$)

Préfixe	Facteur	Symbole
fento	10^{-15}	f
pico	10^{-12}	p
nano	10^{-9}	n
micro	10^{-6}	μ
milli	10^{-3}	m
kilo	10^3	k
Méga	10^6	M
Giga	10^9	G
Tera	10^{12}	T

Tableau I.0 : Préfixes standards

INTRODUCTION GENERALE



Dès l'Antiquité, les effets de l'électricité atmosphérique ont fasciné l'humanité au point que l'on retrouve aujourd'hui les traces de divinités de la pluie et de la foudre. Il faut remonter au XVIII^{ème} siècle pour voir apparaître les premiers travaux scientifiques de Wall (1707), visant à reproduire les phénomènes de foudre. Depuis, l'étude scientifique de l'électricité atmosphérique s'est développée, et on retrouve les phénomènes électriques dans beaucoup de domaines ayant trait à la physique du globe et à son atmosphère comme la physique des nuages et des précipitations, la biométéorologie, la protection contre la foudre et les systèmes de prévision des orages.

Trois siècles de recherches ont permis de comprendre le circuit global équivalent du système terre-atmosphère. Ces études concluent que, malgré la faible intensité des décharges de pointe (de l'ordre du micro-ampère), elles constituent le processus prépondérant de transfert de charges dans la balance électrique de l'atmosphère.

Au niveau du sol, ces décharges électriques sont produites à partir des pointes des conducteurs reliés à la terre, tels que les arbres et buissons, du fait de leur hauteur et du rayon de courbure des feuilles et aiguilles ($r < 200\mu\text{m}$, [AU, 1981]¹). Il existe, en effet, une amplification très locale du champ électrique autour des pointes jusqu'à des valeurs supérieures à $\pm 3.10^6 \text{ V.m}^{-1}$, seuil à partir duquel l'ionisation de l'air apparaît et s'amplifie selon les profils de champ au voisinage de la pointe ([GO, 1978]²). Ainsi, les champs électriques ambiants (rarement supérieurs à $\pm 10\text{kV.m}^{-1}$ sur la surface continentale du globe) sont à l'origine de décharges de pointe ou feux de St Elme bien connus des montagnards et des marins (figure I.0).

Du fait de l'importance de la décharge de pointe dans le bilan électrique de l'atmosphère, de nombreux travaux ont, depuis le début du siècle, porté sur la mesure du courant dans les arbres ([SC, 1928]³, [MI, 1961]⁴ et [CH, 1962]⁵) ou dans les pointes métalliques prises en référence ([WO, 1930]⁶, [WH, 1936]⁷). L'hypothèse, pour estimer le flux net de charges par unité de surface et de temps, était que le courant dans une mono-pointe, placée à hauteur des arbres environnants, est représentatif du courant coulant dans chaque arbre. Cette hypothèse fut confirmée a posteriori par Jhawar et Chalmers pour un petit épicéa [JH, 1967]⁸ et utilisée pour valider les estimations du bilan électrique (flux net) local de l'activité de décharge de pointe. Toutefois, le problème de

¹ AURELA A.M., et PUNKKINEN R. (1981), "Atmospheric Nitrogen Dioxide and Northern Plants", Report from the Kevo Subarctic Research Station, **17**, pp1-6.

² GOLDMAN A. et GOLDMAN M. (1978), "Corona Discharges", Gaseous Electronics, **1**, Academic Press, New York, pp. 219-290.

³ SCHONLAND B.J.F. (1928), "The Interchange of Electricity Between Thunderclouds and the Earth", Proc. Roy. Soc., **A118**, pp. 252-262.

⁴ MILNER J.W., et CHALMERS J.A. (1961), "Point Discharge From Natural and Artificial Points", Quart. J. Roy. Met. Soc., **87**, pp. 592-596.

⁵ CHALMERS J.A. (1962), "Point Discharge Current Through a Living Tree During a Thunderstorm", J. Atm. Terr. Phys., **2**, pp. 1059-1063.

⁶ WORMELL T.W. (1930), "Vertical Electric Currents Below Thunderstorms and Showers", Proc. Roy. Soc. A., **127**, pp. 567-590.

⁷ WHIPPLE F.J.W. et SCARSE F.J. (1936), "Point Discharge in Electric Field of the Earth", Geophys. Mem. Lond., **68**, pp. 1-20.

⁸ JHAWAR D.S et CHALMERS J.A. (1967), "Point Discharge Current through Small Tree in Artificial Field", J. Atm. and Terr. Phys., **29**, pp. 1459-1463.

représentativité des mesures dans une mono-pointe métallique se pose car, si dès 1955, Large et Pierce [LA, 1955]¹ démontrent que les régimes électriques de décharges autour d'une unique pointe métallique sont identiques au laboratoire et dans l'environnement, Stromberg [ST, 1971]² remarque que les rameaux d'épicéa induisent des courants pour des champs électriques seuils supérieurs à ceux des pointes métalliques.

Outre les effets lumineux et sonores associés aux échanges électriques, il faut souligner que ces décharges de pointes sont des plasmas hors équilibre thermodynamique (ou plasmas "froids") qui confèrent au gaz traité une réactivité accrue à l'origine de produits gazeux et particulaires neutres et chargés. Toutefois, cette source électrique de produits atmosphériques n'a pratiquement jamais été prise en compte tant du fait de l'importance des moyens à mettre en oeuvre pour l'étude sur site, que des difficultés à déterminer l'origine des polluants analysés (source locale ou transport de masses d'air préalablement polluées). En effet, les observations qui établissent sans ambiguïté la causalité entre occurrence des décharges de pointe et production d'espèces gazeuses sont peu nombreuses et ne concernent, de plus, que les deux produits gazeux majoritaires des décharges de pointe, à savoir l'ozone [SH, 1972]³ et les oxydes d'azote [AU, 1981]⁴.

On comprend alors mieux pourquoi il existe à l'heure actuelle seulement deux évaluations à l'échelle globale des effets physico-chimiques de ces décharges, restreintes à la production d'ozone et d'oxyde d'azote en conditions orageuses ([GR, 1977]⁵, [PE, 1982]⁶). En outre, nous avons observé dans la forêt des Vosges, que la production d'ozone par les décharges de pointe ([BO, 1991]⁷) était associée à la création de produits secondaires, tels que l'eau oxygénée et des dérivés acides en phase liquide. Il nous paraît donc important, d'une part, de compléter le paramètre électrique d'entrée de l'évaluation pendant les orages par l'activité de décharge extra-orageuse, et d'autre part, de tenir compte des différences de nature et de quantité de produits formés selon la polarité et le régime de décharge, ainsi que de la nature végétale des pointes. Mais il est également intéressant d'élargir le bilan à la production des autres espèces gazeuses (H₂O₂, HNO_x, N₂O₅,...) et des particules carbonées et minérales d'origine végétale.

L'étude des produits générés par les décharges électriques de pointe s'articule donc autour de deux campagnes de mesures complémentaires. Des expériences de simulation en laboratoire sont

¹ LARGE M.I. et PIERCE E.T. (1955), "The fine Structure of Natural Point Discharge Currents", Quat. J. R. Met. Soc., **81**, pp. 92-95.

² STROMBERG I.M. (1971), "Some Characteristics of Point Discharge Pulses from Metal Points and Tree Branches", J. Atm. and Terr. Phys., **33**, pp. 473-484.

³ SHANTLA A. et MOORE C.B. (1972) "Ozone and Point Discharge Measurements Under Thunderclouds", Journal of Geophysical Research, **77-24**, pp 4500-4510.

⁴ AURELA A.M., et PUNKKINEN R. (1981), "Atmospheric Nitrogen Dioxide and Northern Plants", Report from the Kevo Subarctic Research Station, **17**, pp1-6.

⁵ GRIFFING G.W. (1977), "Ozone and Oxides of Nitrogen Production During Thunderstorms", J.Geophysys.Res., **82/6**, pp 943-950.

⁶ PEYROUS R. et LAPEYRE R-M. (1982), Gaseous Products Created by Electrical Discharges in the Atmosphere and Condensation Nuclei Resulting From Gaseous Phase Reactions." Atm. Env., **16/5**, pp 959-968.

⁷ BORRA J.P., GOLDMAN A., GOLDMAN M., ROOS R.A., (1991) "Modification of the Aerosol Content and of the Chemical Composition of the Lower Atmosphere due to Point Discharges", 4th. Japan-France I.E.E Workshop on lightning, pp 29-33.

indispensables pour compléter l'étude sur site de l'activité électrique des décharges de pointe, dans le but de s'affranchir de la variabilité naturelle des niveaux de polluants, susceptibles de masquer les effets éventuels de ces sources locales électriques. Les échantillons végétaux choisis sont des aiguilles et des rameaux de conifères très représentés dans l'hémisphère nord, l'if et l'épicéa [DU, 1992]¹, dont la persistance des aiguilles permet des expériences continues.

Nous présentons dans la première partie, les différents régimes électriques de décharges autour de pointes métalliques et végétales, afin de déterminer l'influence de la nature organique et de l'effet multi-pointe (caractéristiques des électrodes végétales). Nous pouvons ainsi choisir une électrode de référence, représentative des caractéristiques électriques des décharges autour de multi-pointes naturelles, pour l'étude sur site et déterminer la configuration expérimentale pour l'analyse des produits créés par activation électrique de l'air. Nous abordons ensuite les résultats d'analyses physico-chimiques des produits générés par décharge, de façon à déterminer les bilans matière de cette source électrique en fonction du régime et de la polarité.

Dans la deuxième partie, nous présentons la station d'observation de l'activité électrique (gradient vertical de potentiel et courant de décharge de pointe) et météorologique, située dans une zone rurale peu polluée de Basse Normandie. L'analyse des données collectées en continu pendant trois ans et demi, permet alors de définir les conditions inductrices de décharges et leurs caractéristiques électriques (durée, polarité, intensité régime électrique) pour ce climat océanique (zone tempérée). Associée à la nature et à l'intensité des flux gazeux et particulaires, définies en conditions contrôlées, cette nouvelle typologie des décharges sur des critères météorologiques, autorise la première évaluation des bilans matière par unité de surface, intégrés dans le temps, par an ou par événement météorologique inducteur trié selon la nature des précipitations.

En outre, sur des bases bibliographiques relatives à l'activité globale des décharges de pointe, nous proposons une évaluation d'impact de ces sources électriques sur le budget global annuel des espèces atmosphériques générées.

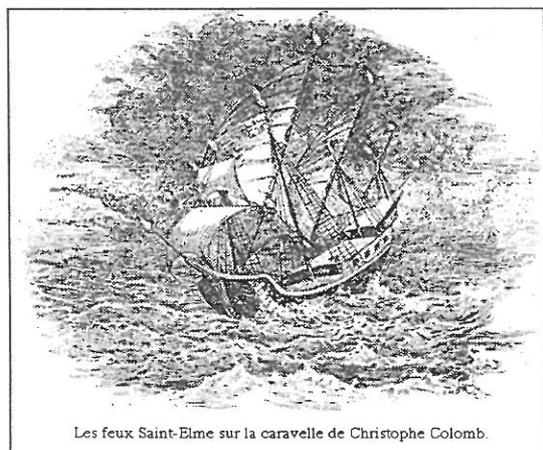
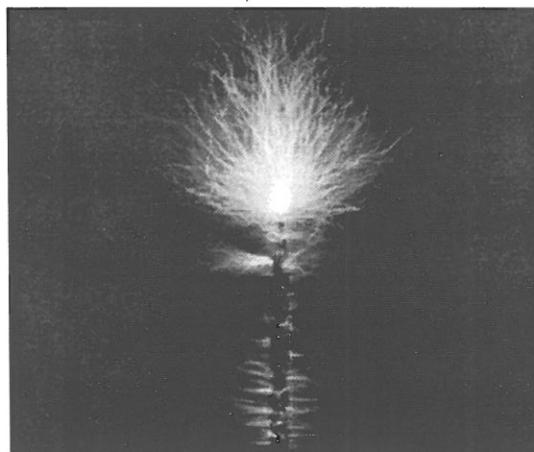


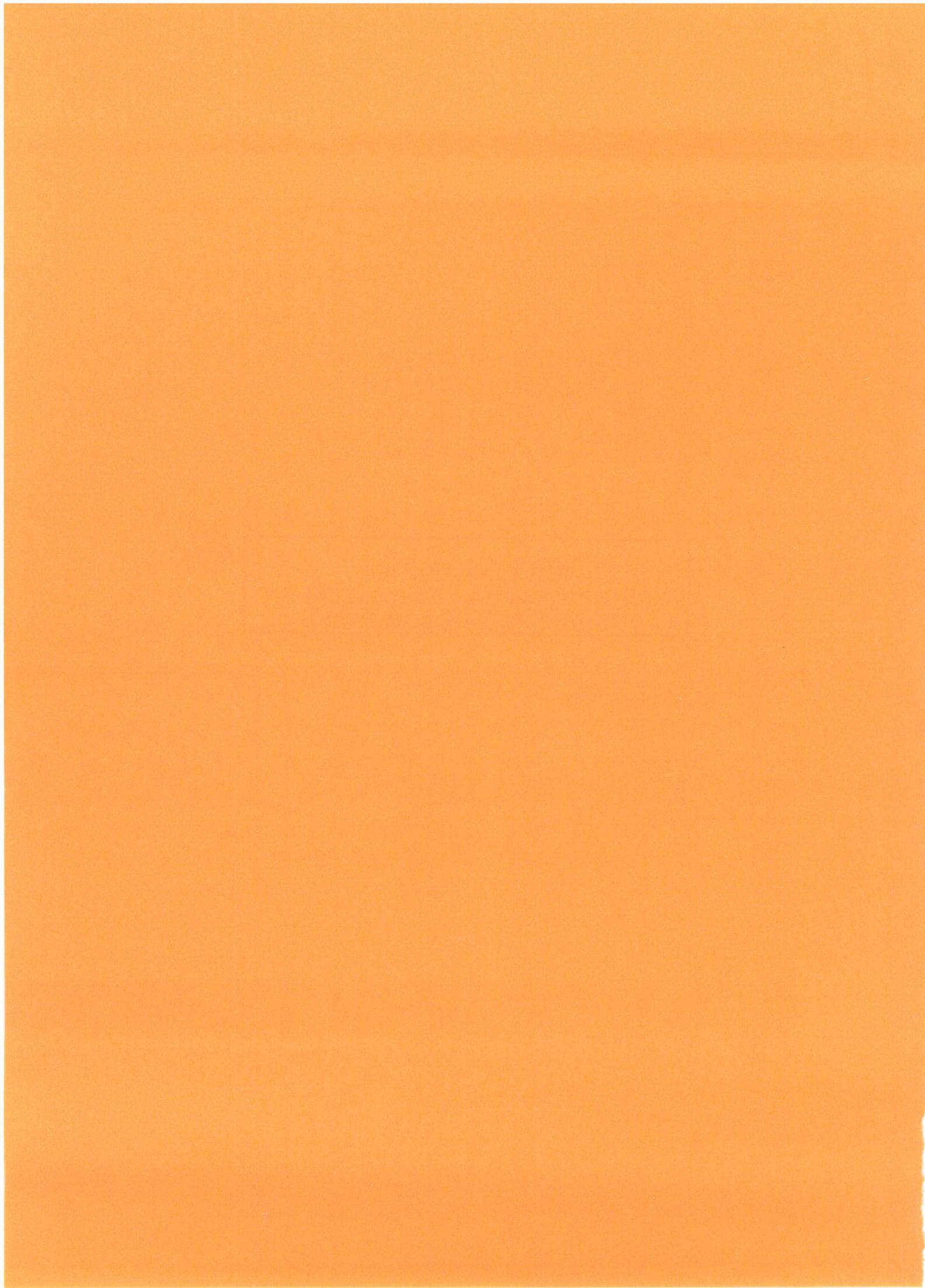
Figure I.0 : Gravure des feux de St Elm aux sommets des mâts de la caravelle de Christophe Colomb.



Conducteur en champ électrique fort (quelques kV.m^{-1}).

¹ DUDLEY N. (1992), "Forest in Trouble : A Review of the Status of Temperate Forest Worldwide", WWF or World Wildlife Fund Press, London, 260p.

**PREMIERE PARTIE :
ETUDE DES DECHARGES POINTE-PLAN
EN ATMOSPHERE CONTRÔLÉE**



CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PLASMAS

I.1- Historique

Outre les trois états fondamentaux de la matière (solide, liquide et gazeux), caractérisés par des propriétés physiques telles que la viscosité, conductivité thermique et électrique, Siemens en 1850 et Crookes en 1879 découvrent l'existence d'un quatrième état appelé plasma par Langmuir en 1927. Ils observent en effet la modification des propriétés électriques et radiatives (émission de lumière) d'un gaz à faible pression, contenu dans un tube de verre, selon la valeur du champ électrique appliqué entre des électrodes placées à chaque extrémité du tube.

- L'application d'un champ électrique en-deçà d'une valeur critique permet le passage d'un courant très faible, de l'ordre du fento-ampère, lié à la collection des charges électriques créées naturellement dans le gaz sous l'action du rayonnement cosmique, de la radioactivité ou de la photo-ionisation UV. Dans ce cas, le gaz se comporte comme un très bon isolant ($R = 10^{14} \Omega.m$).

- Au-delà de cette valeur critique, le gaz devient relativement conducteur ($R = 10^3 \Omega.m$), du fait d'une source d'ionisation supplémentaire, et le passage de courant s'accompagne d'une émission de lumière. Le gaz devient alors plasmagène.

Depuis cette découverte, la génération de plasmas a fait l'objet de nombreuses études ([GO, 1978]¹, [EL, 1991]²) et l'énergie nécessaire au phénomène d'ionisation et d'excitation du gaz est fournie au système soit par un rayonnement électromagnétique, soit par un champ électrique. Dans le cadre de cette étude, nous nous limitons à la présentation des plasmas générés par application d'un champ électrique.

I.2- Rappels de physique élémentaire

I.2.a- Mécanismes d'activation des gaz : ionisation, excitation, dissociation

Les processus d'activation du gaz reposent sur un transfert d'énergie cinétique par collision entre les électrons accélérés sous champ électrique et les molécules neutres du gaz. C'est pourquoi, il est indispensable de distinguer les différents types de collisions [GO, 1978]¹ :

- Les collisions élastiques (conservation de la quantité de mouvement) conduisent essentiellement à des changements de trajectoire des électrons et des transferts d'énergie cinétique sans modification des énergies internes. Elles ne participent donc pas directement à l'activation des gaz. Néanmoins, elles représentent une fraction importante du nombre de collisions total, même dans un gaz très ionisé. Ces collisions sont à l'origine de phénomènes hydrodynamiques et thermiques tels que la

¹ GOLDMAN A. et GOLDMAN M. (1978), "Corona Discharges", *Gaseous Electronics*, **1**, Academic Press, New York, pp. 219-290.

² ELIASSON B. et KOGELSCHATZ U. (1991), "Nonequilibrium Plasma Chemical Processing", *I.E.E.E Transaction on Plasma Science*, **19**, pp.1063-1077.

diffusion et la conduction de chaleur.

- Les collisions inélastiques, quant à elles, sont responsables de la modification des énergies internes (moléculaires ou atomiques) vibrationnelle, rotationnelle et électronique avec éventuellement perte ou attachement d'électrons ou de radicaux (ionisation, dissociation, attachement électronique et recombinaison). Les collisions inélastiques sont donc à l'origine de l'activation des gaz et des nouvelles propriétés macroscopiques des plasmas par rapport aux caractéristiques physiques du milieu gazeux initial. Si l'énergie cinétique de l'électron incident est suffisante pour éjecter un électron du cortège électronique de la molécule initialement neutre, ces collisions créent des électrons et des ions positifs responsables de l'augmentation de la conductivité des gaz. Dans le cas contraire, l'électron incident peut éventuellement faire passer un électron du cortège électronique sur une orbitale de niveau énergétique supérieur expliquant ainsi les désexcitations radiatives à l'origine de la lumière observée.

Le tableau I.1 donne des exemples des valeurs d'énergie à apporter pour exciter et ioniser quelques atomes et molécules.

Atome ou molécule	Energie de 1ère excitation électronique (eV)	Energie de 1ère ionisation (eV)	Energie de 2ème ionisation (eV)
N ₂	6,3	15,6	-
N	2,38 / 10,33	14,54	29,6
NO	5,4	9,5	-
NO ₂	-	11,0	-
N ₂ O	-	12,9	-
O ₂	7,5	12,5	-
O	1,97 / 9,15	13,61	35,2
H ₂	7	15,4	-
H	10,16	13,59	-
H ₂ O	7,6	12,6	-
CO ₂	10	13,7	-
CO	6	14,1	-

Tableau I.1 : Energie d'excitation et d'ionisation de différentes molécules [NA, 1971]¹

I.2.b- Paramètres influençant les mécanismes d'activation

L'ionisation ou l'excitation par collisions inélastiques électrons-molécules sont permises quand l'énergie cinétique acquise par les électrons ($E_{c_{e^-}}$ en J) est supérieure à l'énergie d'ionisation ou d'excitation de la molécule neutre rencontrée (V_i en J, voir tableau I.1, avec $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$).

¹ NASSER E. (1971) Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics, Wiley-Interscience, New York, United States, 455 p.

Ainsi, ces deux processus dépendent du milieu plasmagène et du champ électrique réduit (E/N ou E/P) qui détermine, selon la relation (1) l'énergie cinétique acquise par les particules chargées sur la longueur du libre parcours moyen entre deux chocs.

$$(1) \quad E_{ce} = \frac{1}{2} m V^2 = e E \lambda = \frac{e E}{\sigma N} = \frac{e E \cdot k T}{\sigma P} \geq W_i = e \cdot V_i$$

avec λ : libre parcours moyen (m),
 E : champ électrique ($V \cdot m^{-1}$),
 e : charge électronique ($1,6 \cdot 10^{-19} C$),
 k : constante de Boltzmann,
 σ : section efficace de collision (m^2),
 N : densité de neutres (m^{-3}),
 P : pression (Pa),
 V_i : potentiel d'ionisation (J).

La section efficace de la réaction de collision varie selon l'énergie cinétique des électrons incidents (voir figure I.1). Qualitativement, l'énergie des électrons (kT_e) est liée à la durée d'interaction entre électrons et molécules. Ainsi, l'optimum de section efficace reflète l'énergie ou la durée optimale pour la réaction considérée, sachant que pour des énergies électroniques faibles, i.e. des périodes d'interaction longues, certains électrons disparaissent par attachement et recombinaison (diminuant la section efficace associée à la production totale d'électrons). A contrario, pour des énergies trop grandes, la durée d'interaction est si petite que l'efficacité d'ionisation diminue.

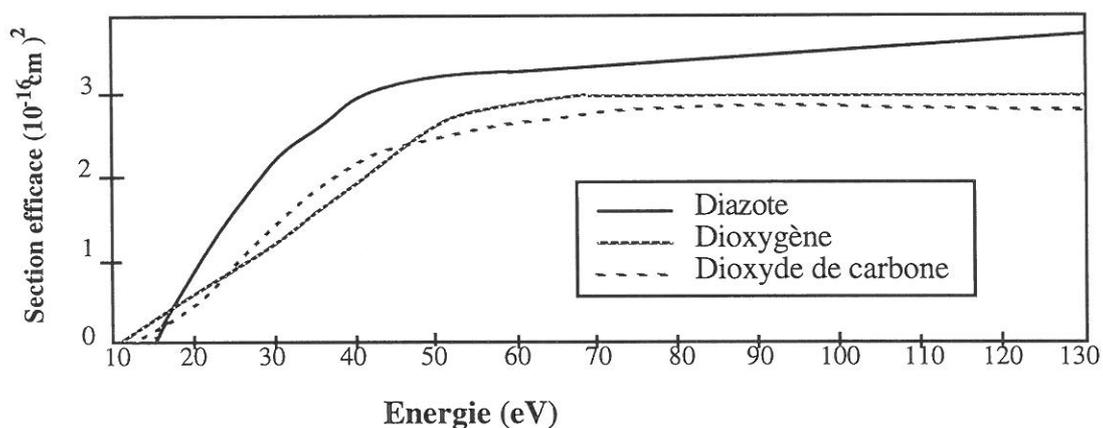


Figure I.1 : Section efficace d'ionisation en fonction de l'énergie des électrons [NA, 1971]¹.

Il apparaît ainsi que les mécanismes d'ionisation dépendent de trois classes de paramètres.

- les caractéristiques du milieu plasmagène (nature, pression, température, et hygrométrie) ;
- les paramètres électriques (polarité et nature alternative ou continue de la tension appliquée) ;
- les paramètres géométriques (forme, rayon de courbure et distance inter-électrodes) qui déterminent, avec les paramètres géométriques, le profil de champ électrique et l'énergie des électrons dans l'espace inter-électrodes (voir II.2.)

¹ NASSER E. (1971) Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics, Wiley-Interscience, New York, United States, 455 p.

I.3- Propriétés et différenciation des plasmas

I.3.a- Neutralité macroscopique et densité de charges

Si les mécanismes d'activation des gaz plasmagènes par les champs électriques sont identiques, il existe par contre de nombreux types de plasmas (voir figure I.2) différenciés par les conditions de champ électrique réduit qui gèrent la densité de charges et l'énergie des électrons (kT_e).

Le mécanisme d'ionisation par collision inélastique crée autant de charges positives que négatives. Le courant mesuré est associé à la migration des espèces positives et des électrons créés par ces collisions ionisantes. Le nombre de charges positives et de charges négatives est sensiblement le même dans le volume de plasma qui est donc neutre au niveau macroscopique.

Cependant, la neutralité électrique est établie uniquement si la dimension du plasma est supérieure à la longueur de Debye qui définit la longueur à partir de laquelle le champ électrique coulombien induit par une charge (e) est neutralisé par un ensemble de charges de signe opposé et donc négligeable dans le volume environnant. Ce concept de longueur de blindage fut introduit par Debye et Hückel en 1923 pour des électrolytes forts en phase aqueuse [NA, 1971]¹.

$$\lambda_D^2 = \frac{2\epsilon_0 \cdot kT_e}{n_e \cdot e^2}$$

ϵ_0 : permittivité du vide ($8,84 \cdot 10^{-12}$ F m⁻¹)

n_e : Densité électronique (cm⁻³)

T_e : Température électronique (K)

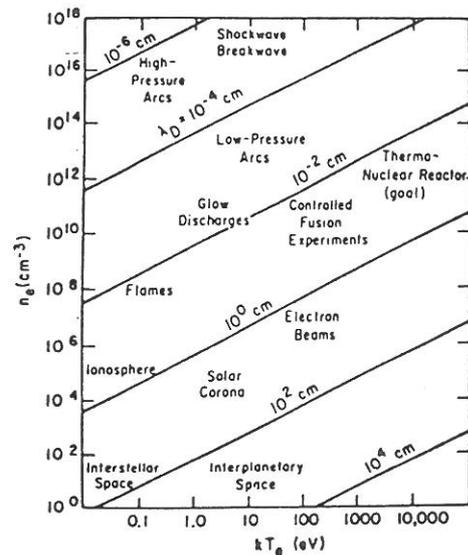


Figure I.2 : Différenciation des plasmas selon l'énergie (kT_e) et la densité électronique (n_e), pour différentes longueurs de Debye, d'après [HOL,1974]².

Les plasmas froids sont caractérisés par une énergie des électrons de $1,6$ à $16 \cdot 10^{19}$ J (soit 1 à 10 eV) et une densité électronique de l'ordre de 10^9 - 10^{15} cm⁻³, selon le régime et la polarité de la décharge, la région considérée dans l'espace inter-électrodes (voir ci-dessous) et la composition du gaz.

¹ NASSER E. (1971) Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics, Wiley-Interscience, New York, United States, 455 p.

² HOLLAHAN J.R. (1974), Techniques and Applications of Plasma Chemistry, Wiley-Interscience, New-York.

I.3.b- Plasmas thermiques et non-thermiques

Outre la différenciation basée sur des critères électriques, il est d'usage de distinguer les plasmas selon la température des neutres, c'est-à-dire selon la température du gaz.

Les plasmas thermiques sont en équilibre thermodynamique indiquant une température de gaz (T_g) élevée et une énergie des neutres (kT_g) et des électrons (kT_e) du même ordre de grandeur.

A l'inverse, les plasmas froids sont hors équilibre thermodynamique indiquant que le milieu gazeux conserve une température proche de l'ambiante, alors que les électrons peuvent y acquérir des énergies suffisamment élevées pour induire un taux élevé de collisions inélastiques d'ionisation, dissociation et excitation. Ces transferts d'énergie génèrent des radicaux libres, des ions et des métastables, espèces primaires qui interagissent pour former des espèces secondaires plus stables, en phase gazeuse d'une part et à la surface des électrodes et parois de l'enceinte de décharge d'autre part. Le confinement ultérieur pendant quelques minutes des produits gazeux secondaires peut conduire à la formation de produits particuliers ([PE, 1982]¹, [DU, 1992]², [BO, 1993]³).

Les principales applications des plasmas froids reposent sur la conversion d'énergie électrique en énergie d'ionisation, dissociation, et excitation des molécules du gaz, plutôt qu'en énergie thermique. La sélectivité des réactions, les bons rendements énergétiques qui en découlent ainsi que l'échauffement réduit du gaz expliquent leur application à la synthèse industrielle d'ozone [KO,1988]⁴, à la dépollution sélective d'effluents gazeux (SO₂, Composés Organiques Volatils), pour la valorisation des produits ([CH, 1993]⁵, [MA, 1993]⁶, [GO, 1983]⁷, [DU, 1992]², [DU, 1993]⁸) et aux traitements de surface des matériaux thermosensibles (matières plastiques, papiers et laines [GO, 1983]⁷, [CH, 1986]⁹).

¹ PEYROUS R. et LAPEYRE R-M. (1982), Gaseous Products Created by Electrical Discharges in the Atmosphere and Condensation Nuclei Resulting From Gaseous Phase Reactions." Atm. Env., **16/5**, pp959-968.

² DUCRET D., (1992), "Contribution à l'étude d'un réacteur de transformation gaz-particules par une décharge électrique à effet couronne : Application à l'épuration des composés iodés radioactifs", Thèse de l'Univ. de Savoie.

³ BORRA J-P, GOLDMAN A, GOLDMAN M. (1993) "Production de noyaux de condensation par les plasmas froids à pression atmosphérique ; Perspectives d'application à la dépollution des effluents gazeux" PIRSEM 1993, Programme ECOTECH, Gif/Yvette.

⁴ KOGELSCHAFT U. (1988), "Advanced Ozone Generation", Process Technologies for Water Treatment, S. Stucky Ed. New-York and London Plenum, pp.. 87-120.

⁵ CHANG J. S. (1993), "Energetic Electron Induced Plasma Process for Reduction of Acid and Greenhouse Gases in Combustion Flue Gas", Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Non Thermal Plasma Technique for Pollution Control, Serie G, 34-A, pp.1-32.

⁶ MARODE M., GOLDMAN A. et GOLDMAN M. (1993), "High Pressure Discharge for Pollution Control", Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Non Thermal Plasma Technique for Pollution Control, Serie G, 34-A, pp..167-190.

⁷ GOLDMAN A. et AMOUROUX J. (1983), "Plasma Chemistry", tiré de Electrical Breakdown and Discharges in Gases. Part B, E.E. Kundhart et Luessen Eds, NATO-ASI Series, **B89b**, Plenum Press, New-York.

⁸ DUCHATEAU F; et PINEL B. (1993), " Applications potentielles des plasmas froids en électrotechnique", Club Effluves Electriques, Matrerial Science Network EMRS Europe XIII, pp. 1-6.

⁹ CHAKER M., MOISAN M. et ZAKRZEWSKI Z. (1986), "Micro-wave and RF Surface Wave Sustained Discharges Plasma Sources for Plasma Chemistry and Processing ", Plasma Chem. & Process, **6-1**, pp..79-96.

CHAPITRE II : LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES À PRESSION ATMOSPHERIQUE

II.1- Introduction et terminologie

Effet couronne / décharges prédisruptives : on désigne par ces termes l'ensemble des phénomènes électriques, optiques, acoustiques et chimiques qui se développent dans des intervalles gazeux soumis à des champs électriques, fortement inhomogènes du fait de la configuration géométrique du système d'électrodes dissymétriques (pointe-plan dans notre étude) et assez élevés pour produire une ionisation partielle du gaz.

Le terme "décharge couronne" est générique et désigne tous les phénomènes pré-disruptifs, c'est-à-dire les différents régimes électriques précédant l'arc. Toutefois, il correspond également à l'un de ces régimes pré-disruptif. Ainsi, pour éviter toute confusion, nous avons choisi, dans ce mémoire, d'utiliser ce terme pour désigner le régime spécifique de décharge couronne et "décharges pré-disruptives" comme terme générique relatif aux phénomènes d'ionisation précédant l'arc ou claquage ou disruption.

Dans la nature, ces décharges pré-disruptives se manifestent par des phénomènes optiques et/ou acoustiques tels que les grésillements et bruits d'abeilles audibles par "mauvais temps", au voisinage des lignes haute tension. En outre, ces décharges de pointe, générées sous l'influence de gradients verticaux de potentiel élevés, essentiellement induits par la proximité de nuages, participent à l'équilibre électrique de l'atmosphère de façon prépondérante. En effet, dans ces conditions, des décharges électriques se développent autour des pointes végétales ou métalliques reliées à la terre, avec les caractéristiques des plasmas froids hors équilibre thermodynamique telles que la production d'espèces oxydantes et acidifiantes (N_xO_y , HNO_x , O_3 et H_2O_2), sous forme gazeuse et particulière.

Dans un but didactique, suite à la présentation des processus élémentaires d'activation des gaz, nous introduisons ici la topographie de la décharge en configuration pointe-plan, ce qui permet d'expliquer le développement spatial et temporel des phénomènes d'avalanches électroniques à l'échelle microscopique et les critères de seuil des décharges. Les différents régimes de décharge seront décrits à partir des résultats expérimentaux et serviront d'introduction et de référence pour l'étude des régimes de décharges de pointe autour d'électrodes végétales.

II.2- Profil de champ électrique et topographie de la décharge

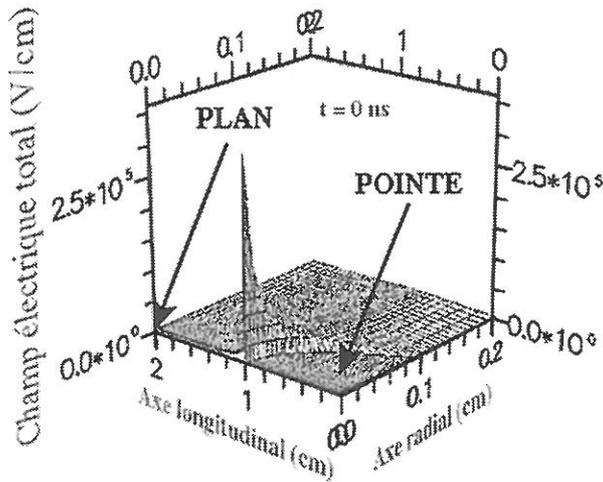
Le champ électrique entre une pointe hyperbolique et un plan, en l'absence de charge d'espace, est décrit en fonction du potentiel imposé à la pointe le long de l'axe de symétrie du système, par les formules de HARTMANN [HA, 1964]¹ :

¹ HARTMAN G., (1964), "Analyse temporelle ultra-rapide de phénomènes transitoires et faiblement lumineux", Mémoire Ing. du CNAM-Paris.

$$E_{(x)} = \frac{V}{(x+r/2) \ln [(2d+r)/r]}$$

Avec r , le rayon de courbure de la pointe (m),
 d la distance inter-électrodes (m),
 V le potentiel appliqué (Volt) à la pointe,
 et x l'abscisse du point considéré par rapport
 à l'extrémité de la pointe comme origine (m).

Les champs sont intenses au voisinage de l'électrode à haut potentiel et décroissent exponentiellement pour une distance équivalente à quelques rayons de courbure (figure I.3).



$$V_{\text{pointe}} = + 8 \text{ kV}$$

Figure I.3 : Profil de champ électrique géométrique en l'absence de charge d'espace, calculé d'après le modèle de Djermoun D. [DJ, 1994]².

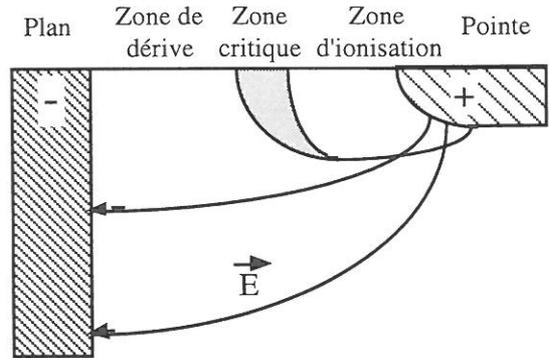


Figure I.4 : Topographie de la décharge [GO, 1982]¹

La topographie de la décharge en configuration pointe-plan est donc particulière (figure I.4) : on distingue l'électrode à faible rayon de courbure, confinant les processus d'ionisation à son voisinage, la zone de dérive à champ faible, dans laquelle les ions se déplacent le long des lignes de champ en réagissant avec les constituants du gaz, et la contre-électrode de collection des ions.

La divergence du champ est induite par la dissymétrie du système d'électrodes. Ainsi, le champ électrique augmente à proximité des pointes. Cela justifie le choix d'une configuration pointe-plan pour reconstituer au laboratoire, en conditions contrôlées, les décharges électriques autour de rameaux végétaux, initiées de façon similaire, par amplification géométrique du gradient de potentiel vertical.

Dans le paragraphe suivant, nous présentons le développement spatio-temporel des phénomènes d'ionisation à partir de la pointe, ce qui nous permet alors de définir le critère de représentativité de la reconstitution des décharges de pointe atmosphériques par une configuration pointe-grille.

¹ GOLDMAN M. et SIGMOND R.S. (1982), "Corona and Insulation", *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **EI.12/2**, p. 90.

² DJERMOUN D. et MARODE E. (1994), "Modélisation des plasmas non thermiques réactifs haute pression", *Rapport d'Activité 1990-1993 du Lab. de Phys. des Déch.*, pp. 26-33.

II.3- Description des mécanismes de formation des décharges

II.3.a- Décharge de TOWNSEND par avalanches électroniques

Quelle que soit la polarité, pour une certaine valeur de la tension appliquée, le champ au voisinage de l'électrode pointue est suffisant pour fournir aux électrons libres (présents naturellement dans le gaz) une énergie supérieure ou égale à l'énergie d'ionisation, V_i , du gaz ambiant. Il y a alors multiplication du nombre d'électrons par un processus de réactions en chaîne du type avalanche.

La région dans laquelle l'apparition d'un électron germe conduit à la formation d'une avalanche électronique est la zone d'ionisation. Son extension spatiale dépend de conditions à la fois géométriques (rayon de courbure de la pointe), électriques (potentiel appliqué) et chimiques (potentiel d'ionisation du gaz).

Si α est le nombre de collisions ionisantes et η le nombre d'attachements par unité de longueur parcourue dans la direction du champ, le nombre d'électrons dn créés par n_0 électrons initiaux pour un parcours de longueur dx est donné par l'expression :

$$dn = n (\alpha - \eta) dx \quad \text{soit :} \quad n = n_0 \cdot \exp \int (\alpha - \eta) dx = n_0 \cdot M$$

Le facteur de multiplication M peut atteindre des valeurs de 10^6 à 10^8 et donc fournir un courant mesurable à partir d'une valeur de n_0 relativement faible (4 à 10 électrons.cm⁻³.s⁻¹). La topographie de la décharge (présentée figure I.4) se justifie donc au niveau microscopique, : la zone d'ionisation est limitée par une surface où les processus d'ionisation et d'attachement s'équilibrent ($\alpha - \eta = 0$) et la zone de dérive unipolaire, contrôlée par la charge d'espace de même signe que la pointe, qui limite le champ à la pointe.

La différence de mobilité entre électrons et ions positifs entraîne une dispersion hétérogène des charges et l'apparition d'une charge d'espace positive. Les électrons forment, par attachement avec les molécules du gaz, une charge d'espace négative à la limite de la zone d'ionisation. Lorsque les charges d'espace ont diffusé, le champ local retrouve une valeur permettant le développement de nouvelles avalanches à partir de nouveaux électrons germes. Ce mécanisme, dit, de Townsend [TO, 1915]¹, nécessite donc une source d'électrons germes telles que les radiations cosmiques ou la radioactivité naturelle.

Soulignons en effet, que la conductivité d'un gaz n'est jamais nulle. Au voisinage du sol, dans l'air à pression atmosphérique, elle est de l'ordre de $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ (tableau I.2). Les décharges peuvent ainsi être induites dans la nature au niveau du sol quand le champ électrique est supérieur à la valeur seuil définie ci-dessous selon les conditions géométriques et environnementales.

n^+ ions.cm ⁻³	n^- ions.cm ⁻³	dn / dt (ions.cm ⁻³ .s ⁻¹)
500 - 1100	400 - 850	4-20

Tableau I.2 : Concentration et vitesse de production des ions au voisinage du sol [BR, 1977]².

¹ TOWNSEND J.S. (1914), Electricity in Gases, Oxford University Press.

² BRICARD J.,(1977), "Physique des Aérosols", 2^o partie, Rapport CEA-R-4831(2).

II.3.b- Critère d'auto-entretien des décharges

La condition d'auto-entretien exige que tout électron quittant la zone d'ionisation soit remplacé. Chaque électron doit créer suffisamment d'ions positifs, de photons et d'espèces métastables pour qu'au moins l'un d'entre eux produise un nouvel électron dans la zone d'ionisation. Ces processus, dits secondaires, ont lieu à la cathode en décharge négative (effet photoélectrique, émission électronique par bombardement ionique,...) et dans le gaz, à la limite de la région d'ionisation, en décharge positive (photo-ionisation, collisions ionisantes).

M_T représente le rapport du nombre d'électrons de remplacement produits dans la région d'ionisation et du nombre d'électrons captés. Lorsque M_T est inférieur à 1, il est capté plus d'électrons qu'il n'en est produit et la décharge s'éteint en l'absence d'électron germe. Quand M_T est égal 1, il y a auto-entretien de la décharge qui n'est plus intermittente : c'est le seuil des décharges "pré-disruptives" (avant l'arc) qui débute lorsque le champ au voisinage de l'électrode active dépasse un champ seuil associé à une tension seuil V_s de la pointe pour chaque configuration géométrique.

La figure I.5 schématise l'aspect d'une avalanche lors de l'amorçage d'une décharge couronne négative (A) et positive (B). Soulignons qu'avec une pointe négative, l'accélération vers la pointe des ions positifs créés par l'avalanche initiale participe à la production d'électrons secondaires dans la zone d'ionisation et à l'auto-entretien de la décharge. Le champ électrique ou tension seuil d'auto-entretien des décharges négatives est donc inférieur au seuil de décharges positives, pour lesquelles ce mécanisme de création d'électrons secondaires est inefficace.



Figure I.5 : Aspect d'une avalanche électronique.

Cette description permet d'introduire les phénomènes initiaux d'ionisation et justifie l'augmentation exponentielle du courant avec la tension. Toutefois, la non validité de la théorie de Townsend pour des pressions élevées et les grandes distances inter-électrodes, qui limitent conjointement l'efficacité des processus secondaires de production de nouveaux électrons germes dans la zone d'ionisation des pointes anodiques, a motivé la recherche d'une nouvelle théorie permettant de mieux décrire les phénomènes au seuil des décharges positives en configuration pointe-plan.

II.3.c- Mécanisme de formation d'un dard et critères de seuil de la décharge positive

La formation d'un dard (ou "streamer"), présentée sur la figure I.6, s'explique par la photo-ionisation résultant des désexcitations radiatives au sein de la première avalanche (a). Les photons produits sont absorbés par le gaz, et participent à la création d'électrons par photo-ionisation du gaz. Les photo-électrons sont à l'origine de nouvelles avalanches qui se développent maintenant dans un champ augmenté par la charge d'espace positive laissée par la première avalanche et supérieur ou égal au champ initial de l'anode (b).

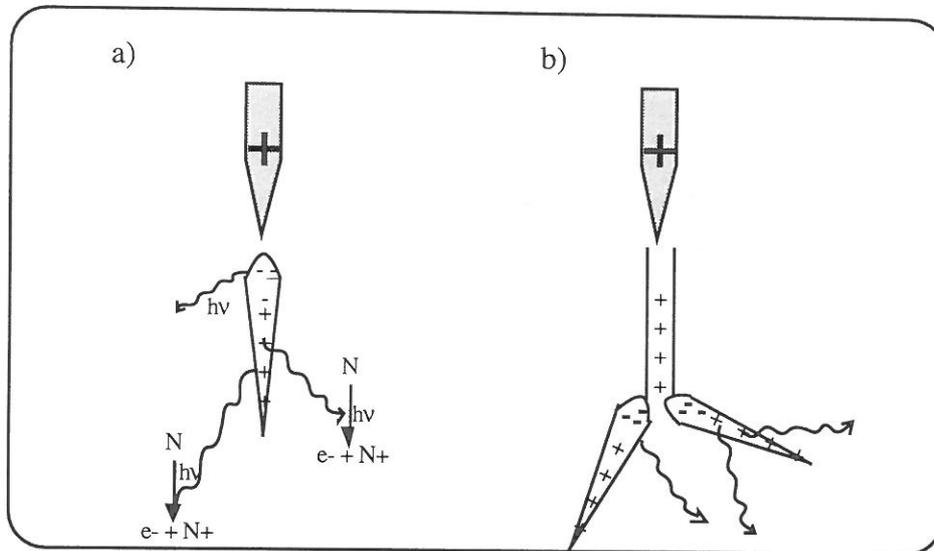


Figure I.6 : Mécanisme de propagation d'un dard.

La répétition de ce mécanisme conduit à l'avancement du dard dans le gaz et le dard se propage de cette façon comme une extension de l'anode par photo-ionisation [MA, 1975]¹. La propagation du dard est donc favorisée par l'absorption rapide des photons dans la zone de champ fort à proximité de la charge d'espace. Au contraire, la diffusion des avalanches sur toute la surface de l'électrode gêne leur apparition. Par ailleurs, la propagation du dard est influencée par l'existence, dans l'espace interélectrodes, de molécules excitées dans des états métastables.

Critères de seuil : il faut, avant tout, discerner le champ critique de déclenchement d'une avalanche et le champ seuil de la décharge, sous-entendu auto-entretenu. Le dard peut ensuite progresser ou s'éteindre dans le gaz, selon le nombre d'électrons produits par avalanche qui définit la densité de charge d'espace positive dans le front de propagation. Raether [RA, 1941]² a défini la taille de l'avalanche critique ($n_e < 10^8$ électrons.cm⁻³) pour que le dard puisse se développer, c'est-à-dire pour que le champ créé par la charge d'espace (entre la charge d'espace et le plan), soit du même ordre de grandeur que le champ électrique appliqué (critère de Meek, [ME, 1940]³).

¹ MARODE E. (1975), The Mechanism of Spark Breakdown in Air at Atmospheric Pressure Between Positive Point and a Plane : I, Experiments, II- Theoretical", *J. Appl. Phys.*, **46**, pp.. 2005-2020.

² RAETHER H., (1941), *Zeit. Phys.*, **117**, pp.. 394-524.

³ MEEK J.M., (1940), *Phys. Rev.*, **57**, pp.. 722-728.

Calcul du champ seuil : dans l'air à pression atmosphérique, on peut estimer, en première approximation, la valeur du champ critique de déclenchement d'une avalanche, en considérant que l'énergie d'ionisation V_i , de 12,5 eV (voir tableau I.1 pour l'oxygène), doit être acquise sur la longueur du libre parcours moyen, λ , des électrons soit $5 \cdot 10^{-6}$ m : $E_c = V_i / \lambda = 2,5 \cdot 10^6$ V.m⁻¹.

L'expression du champ seuil (E_s), initialement développée par Townsend [TO, 1914]¹ et formalisée empiriquement par Peek [PE, 1929]², est donnée par Hartman [HA, 1984]³, sous la forme suivante, avec pour hypothèses le critère de Meek complété par l'hypothèse que le champ électrique résultant des composantes du champ électrique appliqué (E_s) et du champ de charge d'espace (E_p) diminue à la pointe jusqu'à atteindre le champ critique (E_c) en-deçà duquel les électrons ne se multiplient plus :

$$E_{s(r, \partial, H_a)} = E_{c(\partial, H_a)} * [1 + \frac{(1750 * F(r, \partial, H_a) * g(r))}{r^{42500}}] \text{ et } \partial = \frac{P}{760} * \frac{293}{273 + T}$$

Avec E_c , F et g , des fonctions des conditions géométriques (avec r le rayon de courbure de la pointe) et des caractéristiques physiques du milieu gazeux (pression, température incluses dans le terme ∂ et H_a , l'humidité absolue).

Les paramètres influents au premier ordre sur le seuil de développement d'un dard sont le rayon de courbure de la pointe et la densité du gaz relatif à la pression et la température (figure I.7). La distance inter-électrodes n'intervient pas dans les variations du champ seuil mais seulement dans l'expression de la tension seuil associée.

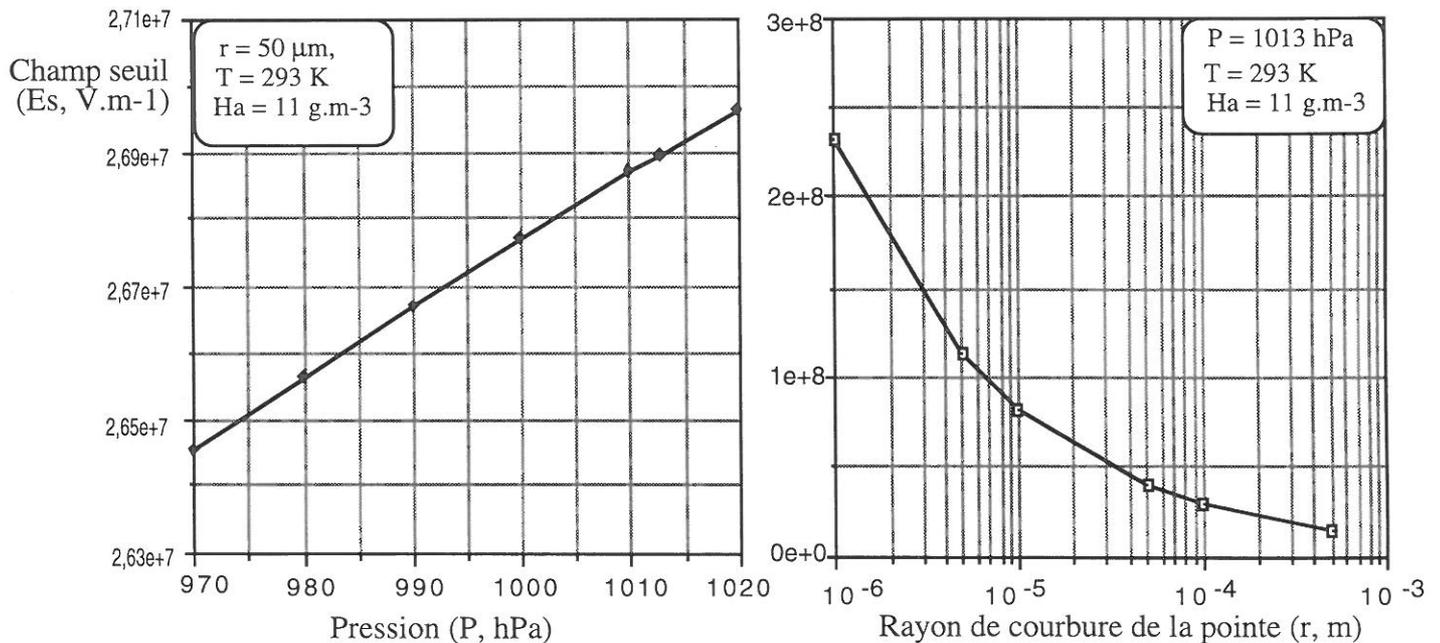


Figure I.7 : Influence de la pression et du rayon de courbure sur le champ seuil de décharge(3).

¹ TOWNSEND J.S. (1914), Electricity in Gases, Oxford University Press.

² PEEK F.J. (1929), Dielectric Phenomena in H.V. Engineering, Mc Graw Hill Ed., pp.. 52-80.

³ HARTMANN G., (1984), "Theoretical Evaluation of Peek's Law", IEEE Trans. on Industry Application, **Ia-20** N°6, pp.. 1647-1651.

II.3.d- Evolution de la décharge positive par propagation des dards jusqu'au plan

A tension croissante, l'augmentation du champ électrique et de l'efficacité d'ionisation ou coefficient d'ionisation (voir figures I.1 et I.11) entraîne une augmentation de la densité de charge d'espace dans le front de propagation des dards. Quand le dard atteint le plan, la charge d'espace est absorbée et le champ à la pointe réaugmente brutalement (voir figure I.8).

Canal : une décharge lumineuse s'établit alors, elle relie les deux électrodes et fait pont conducteur de l'électricité. En augmentant le potentiel, les séquences dard-canal se succèdent. Coexistent dans cette phase, un pont plasma et un spot cathodique. Le courant décroît, car dans cette phase, la valeur locale de E/N est telle que le nombre d'électrons qui sont piégés sous la forme d'ions négatifs est supérieur au nombre d'électrons créés par ionisation [MA, 1983]¹.

Arc : la décharge lumineuse induit ensuite une légère augmentation de la température du milieu (de 300K à 500K environ). Une expansion hydrodynamique du canal de décharge en résulte et conduit à une diminution graduelle de la densité N du milieu gazeux. Quand le potentiel appliqué est encore accru, le rapport E/N qui augmente graduellement peut alors atteindre une valeur suffisante pour dépasser le seuil pour lequel l'ionisation dépasse l'attachement et l'arc électrique se forme. Le dard et le canal (ou filament) ont troué le gaz et, quand le trou est suffisamment creusé, l'arc électrique s'y engouffre. Le temps de latence entre les phases dard-canal et l'arc est donc lié au temps de relaxation des phénomènes hydrodynamiques [BO, 1982]², [MA, 1983]³.

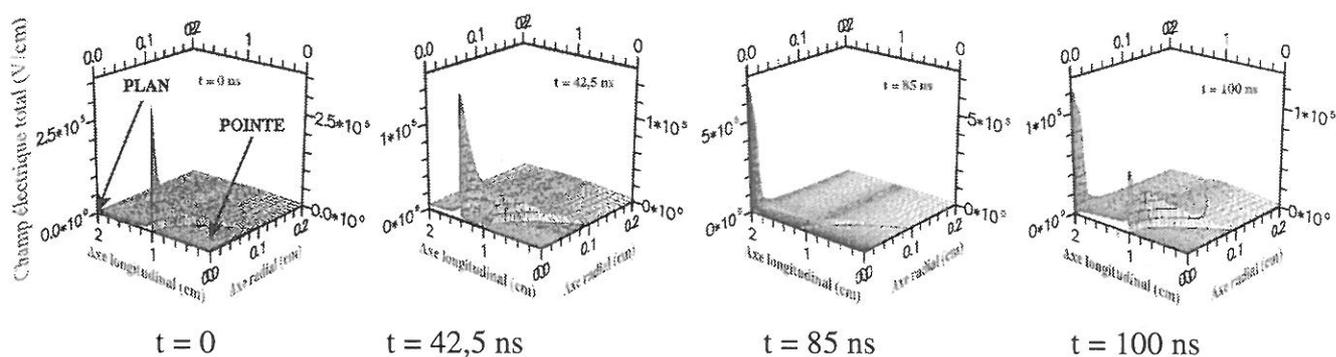


Figure I.8 : Profils de champ électrique entre une pointe anodique ($V_{\text{pointe}} = + 8 \text{ kV}$) et le plan au cours de la propagation du dard jusqu'au plan, d'après le modèle de Djermoun D. [DJ, 1994]⁴.

¹ MARODE E. (1983), "A Glow-to-Arc Transition, Electrical Breakdown and Discharges in Gases" NATO ASI Series, B, pp. 119-166.

² BOEUF J.P. et MARODE E. (1982), "A Monte Carlo Simulation of an Electron Swarm in a non Uniform Field : the Cathode Region of a Glow Discharge", J.Phys. D : Appl. Phys., 15, pp. 2169-2187.

³ MARODE E. et BOEUF J.P. (1983), "Modelling of non Equilibrium Regions in Weakly Ionized Gases", Sixteen Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Invited Lectures, Allemagne, pp. 206-223.

⁴ DJERMOUN D. et MARODE E. (1994), "Modélisation des plasmas non thermiques réactifs haute pression", Rapport d'Activité 1990-1993 du Lab. de Phys. des Déch., pp. 26-33.

Du fait de l'importance du champ électrique réduit sur les réactions électrons-molécules d'activation, nous présentons l'ordre de grandeur des paramètres physiques dans les différentes régions de l'espace inter-électrodes d'une décharge positive. La température du milieu gazeux est indiquée, car les constantes cinétiques des réactions entre les neutres en dépendent (tableau I.3).

	Activité faible	Activité moyenne	Activité forte			
	Région de dérive ionique (a)	Avalanches, (Q/e = 10 ⁶ , b)	Canal du dard (c)	Electrode polarisée (a)	Dard (c,d)	Région cathodique (e)
Densité élect. n _e (cm ⁻³)	Négligeable	10 ¹³	10 ¹³ / 10 ¹⁵	10 ¹⁴	10 ¹⁵	Non hydro-dynamique
Densité de courant j _e (A.cm ⁻²)	< 10 ⁻⁴	20	≥ 5.10 ³ contrôlable	10 ² / 10 ³	5.10 ³	Hors équilibre
Champ électrique réduit E/N (V.cm ²)	10 ⁻¹⁷ / 10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁵	≥ 5.10 ⁻¹⁶ contrôlable	10 ⁻¹⁵ / 10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹⁵ / 10 ⁻¹⁴
Energie des électrons, ε (eV)	< 1 si ≠ 0	2	≥ 1,4, contrôlable	12 / 16	10 / 20	0->quelques keV dans le glow -
Température des neutres, T _N (K)	300	300	1000 / 3000	1000 / 1500	300	1000
Temps τ (s) caractéristique	10 ⁻⁶ / 10 ⁻³	10 ⁻⁹	10 ⁻⁹ / 10 ⁻³	10 ⁻⁹ / 10 ⁻³	2.10 ⁻¹¹ / 10 ⁻¹⁰	Quasi-continu

Tableau I.3 : Ordres de grandeur des paramètres physiques dans les différentes régions de l'espace interélectrodes - (a) [GO, 1978]¹ ; (b) [RA, 1964]² ; (c) [MA, 1983]³ ; (d) [GA, 1972]⁴ ; (e) [BO, 1982]⁵, [MA, 1983]⁶.

II.3.e- Evolution de la décharge négative

La diffusion et la migration rapide des électrons produits à la pointe conduit à une faible densité de charges négatives (par attachement électronique dans la zone de dérive) et empêche la formation et la propagation d'une onde d'ionisation de la pointe vers le plan (ou dard négatif). Ainsi, à tension croissante, seuls les mécanismes d'avalanches décrits plus haut au seuil se poursuivent. Les impulsions de courant d'abord irrégulières, car sous la dépendance de la présence d'un électron germe, deviennent régulières quand les mécanismes secondaires de création d'électrons germes interviennent (bombardement de la pointe par les ions positifs). La fréquence augmente avec la tension jusqu'à ce qu'elles soient indiscernables et constituent le fond continu de courant. Ainsi, en dehors du régime d'arcs, les décharges négatives génèrent des plasmas confinés autour de la pointe, sans propagation dans le gaz et sans interaction avec le plan, car seuls les produits des plasmas créés à la pointe transitent entre les électrodes.

¹ GOLDMAN A. et GOLDMAN M. (1978), "Corona Discharges", *Gaseous Electronics*, 1, Academic Press, New York, pp. 219-290.

² RAETHER H. (1964), "Electron Avalanches and Breakdown in Gases", *Butterworths*, London, U.K.

³ MARODE E. (1983), "A Glow-to-Arc Transition, Electrical Breakdown and Discharges in Gases" *NATO ASI Series, B*, pp. 119-166.

⁴ GALLIMBERTI I. (1972), "A Computer Model for Streamer Propagation", *J.Phys. D : App. Phys.*, 5, pp. 2179-89.

⁵ BOEUF J.P. et MARODE E. (1982), "A Monte Carlo Simulation of an Electron Swarm in a non Uniform Field : the Cathode Region of a Glow Discharge", *J.Phys. D : Appl. Phys.*, 15, pp. 2169-2187.

⁶ MARODE E. et BOEUF J.P. (1983), "Modelling of non Equilibrium Regions in Weakly Ionized Gases", *Sixteen Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Invited Lectures*, Allemagne, pp. 206-223.

CHAPITRE III : PHYSICO-CHEMIE DES DECHARGES DANS L'AIR A PRESSION ATMOSPHERIQUE

III.1 Les différentes voies de transfert d'énergie

La décharge électrique peut être considérée comme un réacteur chimique produisant, à partir des molécules du gaz ambiant et de l'énergie cinétique des électrons, un grand nombre d'espèces réactives primaires : espèces chargées (10 à 20 eV/paire ion-électrons), fragments neutres de molécules (quelques eV/atome et radical) et espèces excitées (de 1 à 10 eV pour l'excitation électronique, de 0,1 à quelques eV pour l'excitation vibrationnelle, et une fraction d'eV pour l'excitation rotationnelle). Soulignons qu'environ 95% de l'énergie injectée dans la décharge se dissipe en réactions autres que les réactions d'ionisation [GO, 1991]¹. Ces espèces primaires réagissent entre elles et avec les molécules du gaz auxquelles elles communiquent une partie de leur énergie. Enfin, les espèces secondaires dissipent sur les parois une partie de l'énergie injectée dans la décharge (figure I.9).

Le déplacement de ces espèces sous l'action de l'agitation thermique, du champ électrique (espèces chargées) et du "vent électrique" généré par les collisions des ions avec les molécules du gaz ambiant ne consomme qu'une faible part de l'énergie injectée dans la décharge [SI, 1992]². On distingue les ions des entités non chargées (molécules ou atomes dans un état énergétique différent du fondamental et radicaux), qui parviennent aux parois selon des voies différentes. Les premiers migrent le long des lignes de champ et les secondes sont entraînées par le vent électrique (jusqu'à des vitesses de 10 m.s⁻¹, figure I.10).

Les circuits de transfert de l'énergie électrique fournie à la décharge puis aux parois sont assurés par les collisions élastiques (échanges d'énergie cinétique) et par les collisions inélastiques (modifications d'énergie interne) des espèces en présence. Selon la nature du gaz, la configuration géométrique et le régime de décharge, l'un ou l'autre de ces circuits peut devenir prépondérant.

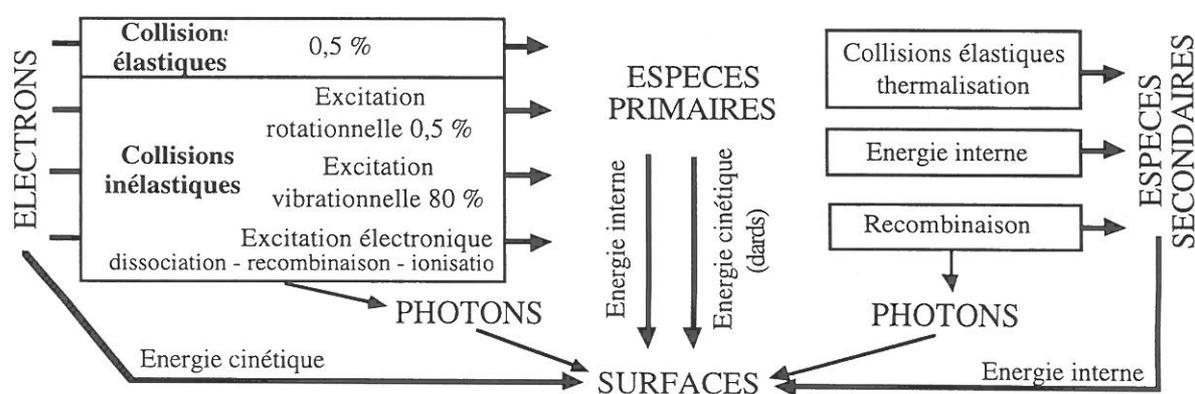


Figure I.9 : Importance des différentes voies de transfert d'énergie de la décharge couronne dans l'air à pression atmosphérique.

¹ GOLDMAN A. et GOLDMAN M., (1991), "Les plasmas froids à pression atmosphérique" dans Les plasmas dans l'Industrie, Coll. DOPEE, Ed. Electra, Paris, **chap. 1.2.2**, pp. 56-69.

² SIGMOND R.S. et LÄGSTAD I.H. (1992), "Mass and Species Transport in Corona Discharges", Club Effluves Electriques. Material Science Network EMRS Europe XIII, pp. 13-21.

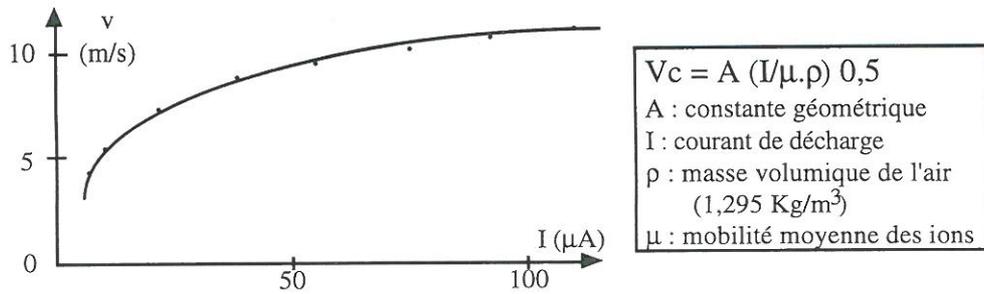


Figure I.10 : Variation du vent électrique en fonction du courant de décharge dans l'air à pression atmosphérique, [BA , 1980]¹.

III.2- Conséquences physico-chimiques de l'activation électrique

Les plasmas générés par les décharges électriques pré-disruptives sont des plasmas hors équilibre thermodynamique, indiquant que le milieu gazeux conserve une température voisine de l'ambiante, alors qu'un certain nombre d'électrons peuvent y acquérir des énergies suffisamment élevées pour activer les molécules du gaz. La variabilité des effets physico-chimiques des décharges résulte du couplage de deux phénomènes complexes :

- la production d'espèces primaires très réactives, liée au champ électrique réduit local, et donc confinée dans les zones de plasma hors équilibre thermodynamique telles que la zone d'ionisation, le front de propagation et le canal des dards (diamètre de 10 à 50 μm à pression atmosphérique) ;
- l'évolution spatio-temporelle de ces réactifs en produits secondaires plus stables par le biais d'un ensemble de processus réactionnels et sous l'influence directe des mécanismes de transport diffusif (agitation thermique) et mécanique (vent électrique).

Devant une telle complexité, nous ne prétendons pas décrire toutes les réactions générées par une décharge électrique mais présenter les produits gazeux et particuliers mis en évidence dans les effluents des décharges et à la surface des électrodes, dans les conditions d'étude qui sont les nôtres : configuration pointe-plan alimentée en tension continue (positive ou négative), sur un intervalle centimétrique, dans l'air à pression atmosphérique.

III.2.1- Production d'espèces gazeuses

2.1.a- Nature des espèces primaires

La zone d'ionisation et le front de propagation des dards, petites régions d'une fraction de millimètre (à pression atmosphérique) autour de l'électrode active ou en tête du dard, sont les zones de champ électrique fort, où se forment les espèces primaires de la décharge, car la section efficace des

¹ BALLEREAU (1980), "Etude du vent électrique, contribution à l'étude et à la réalisation d'un détecteur de pollution", Thèse de troisième cycle, Université Paris Sud Orsay.

différentes collisions électrons-molécules est fortement liée à l'énergie des électrons. Il en résulte une évolution très rapide des constantes cinétiques des diverses réactions en fonction du champ électrique réduit et donc du régime de décharge, qui détermine le champ électrique en chaque point de l'espace inter-électrodes (tableau I.3). La gamme d'évolution des constantes cinétiques avec le champ électrique réduit (tableau I.4) peut être importante pour certaines réactions (rapport 10^8 des constantes cinétiques pour une variation de champ électrique réduit d'un facteur 6), et négligeable pour d'autres.

La répartition des espèces primaires varie donc selon la zone considérée de l'espace inter-électrodes pour un régime de décharge défini et a fortiori d'un régime à l'autre.

Réaction	Champ électrique réduit ($V.cm^2.10^{15}$)				
	0,6	1,0	1,5	2,0	4,0
$N_2 + e^- \rightarrow N_2^+ + 2e^-$	$5,5.10^{-6}$	$8,3.10^{-6}$	0,012	0,059	1,1
$O_2 + e^- \rightarrow O(1D) + O^-$	$1,9.10^{-9}$	$2,8.10^{-6}$	$1,3.10^{-4}$	$1,3.10^{-3}$	0,065
$O + e^- \rightarrow O^-$	0,0024	0,0024	0,0024	0,0024	0,0024
$O_2 + e^- \rightarrow O + O^-$	0,023	0,039	0,045	0,048	0,043

Tableau I.4 : Evolution des constantes cinétiques avec le champ électrique réduit, [MA, 1991]¹.

De même que pour les réactions d'activation des neutres radicalaires et excités, l'efficacité des réactions d'ionisation et d'attachement dépend du champ électrique réduit. A partir de l'ensemble des réactions de collision électrons-molécules se produisant dans l'air, Mc Farlane et Wren¹ ont déterminé les coefficients d'ionisation et d'attachement électronique totaux en fonction du champ électrique réduit (figure I.11) et de l'humidité. Le coefficient d'ionisation est très sensible à E/N et indépendant de l'humidité. Seul l'attachement varie avec la quantité de vapeur d'eau.

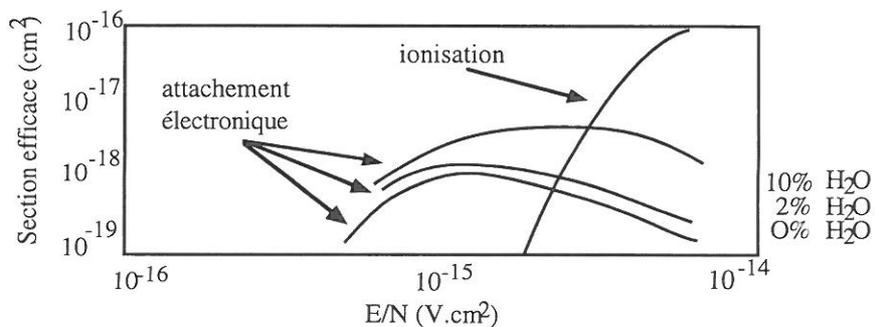


Figure I.11 : Section efficace d'ionisation et d'attachement électronique en fonction du champ électrique réduit, selon [MA, 1991]¹.

¹ Mc FARLANE J. et WREN J.C., (1991), "Modeling Electric Discharge Chemistry", Whiteshell Laboratories, Pinawa, Manitoba ROELLO.

En outre, à partir d'un modèle de cinétique chimique incluant 136 réactions de N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 (annexe 1), Mc Farlane et Wren ont déterminé les espèces primaires majoritaires des décharges dans l'air et leur évolution. Ils démontrent ainsi que l'oxygène singulet (O^1D) et le radical hydroxyl (OH°) produits en présence d'eau, influencent de façon notable la nature des produits des décharges du fait de leur très grande réactivité, justifiant ainsi leur absence en dehors des zones de production.

La production de O^1D est de 10^6 à 10^8 fois plus importante que pour OH° et résulte uniquement des collisions électrons-molécules. Ces productions augmentent avec le champ électrique réduit (de façon plus sensible pour O^1D que pour OH°) et varient avec l'humidité ; la production de O^1D diminue, alors que celle d' OH° augmente de 30 à 50 % avec l'humidité.

Parmi les espèces primaires non chargées très réactives produites par décharge se trouvent aussi des fragments atomiques d'azote et d'oxygène excités au niveau électronique ($N\ 2^2\ D_{3/2}$, $2^2\ D_{5/2}$, $2^2\ P_{3/2}$, et $O\ 2^2\ D_{1/2}, \dots$), ainsi que des fragments radicalaires générés par interaction plasma-surface tels que CH_2° , CH_3° , dans le cas d'électrodes de polymères organiques [FO, 1993]¹.

Enfin, les espèces ioniques primaires créées par décharge dans l'air sont N_2^+ , O_2^+ et O^- , O_2^- .

2.1.b- Evolution spatio-temporelle des espèces primaires

Ces espèces très réactives ont une durée de vie relativement courte, variant de la nano-seconde à la milliseconde (figure I.14). Leurs concentrations, hors de la zone d'ionisation, diminuent du fait des nombreuses réactions auxquelles elles participent dans la zone de dérive.

Espèces ioniques secondaires : dans la zone de dérive, les ions grossissent par agglomération de molécules d'eau (formation d'agrégats ou clusters) qui diminuent leur réactivité. Un courant d'ions de même polarité que la tension imposée va s'impacter sur le plan, sur une surface de rayon approximativement égal à la distance inter-électrodes ($J_e = 10^{-4}$ A.cm⁻²). Dans l'air à pression atmosphérique, ne subsistent à l'équilibre que les espèces suivantes dans des rapports de concentrations qui dépendent des conditions expérimentales ([SH, 1971]², [PE, 1982]³) :

En décharge négative : $O_3^-(H_2O)_x$, $O_2^-(H_2O)_x$, $O^-(H_2O)_x$, OH^- ,
 $CO_3^-(H_2O)_x$, $CO_4^-(H_2O)_x$,
 $NO_2^-(H_2O)_x$ et $NO_3^-(H_2O)_x$,

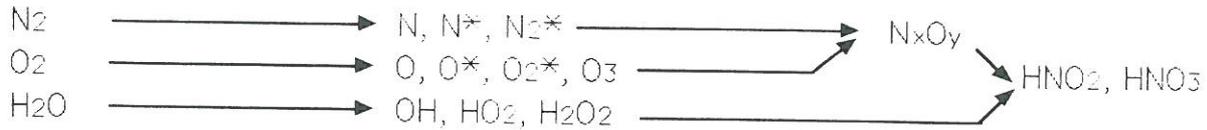
En décharge positive: O_2^+ , O_3^+ , O_4^+ , N_2^+ , NO_2^+ , H^+ $(H_2O)_x$.

¹ FOULON-BELKACEMI N., PANAGET M-P., GOLDMAN M. et GOLDMAN A. (1993), "", Proc. 4th Int Conf. on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE IV), Bratislava, Slovaquie, p. 123.

² SHAHIN MM. (1971), Reactions under Plasma Conditions, Venugopalan M, Ed., Wiley, New-York, **II.14**, p. 237.

³ PEYROUS R., COXON P. et MORRUZZI J. (1982), "Mass-spectra of Ionic Speciesq Created by Corona Discharges in Air", Proc. 7th Intern. Conf. on Gas Discharges and their Applications, London, pp. 169-172.

Espèces neutres secondaires : la présence d'azote et d'oxygène dans l'air activé par décharge électrique induit la formation d'ozone [LE, 1988]¹ et d'oxydes d'azote (NO_x : NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 et NO_y : N_2O) en quantités variables selon le régime et la polarité. Les espèces primaires liées à la présence de vapeur d'eau HO , HO_2 conduisent alors aux dérivés acides HNO_2 , HNO_3 et oxydants H_2O_2 , dont la formation peut s'expliquer par le schéma réactionnel suivant :



La variation temporelle de concentration des espèces gazeuses produites par une impulsion dans l'air sec et humide (figures I.12) a été calculée par simulation numérique [PE, 1990]².

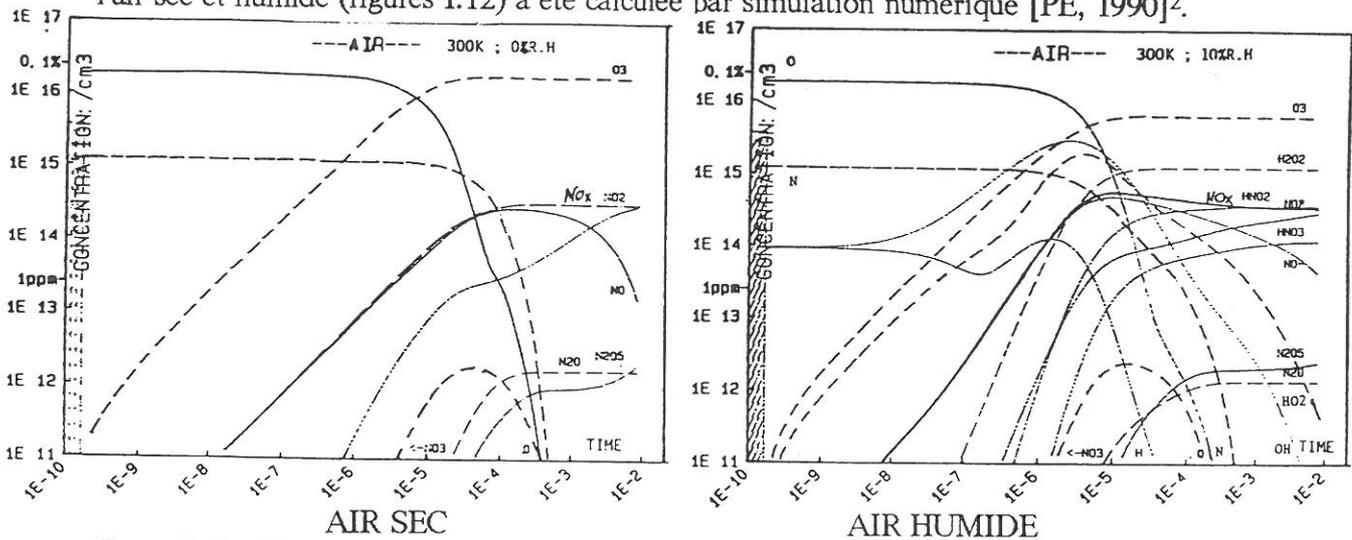


Figure I.12 : Variation temporelle de concentration des différentes espèces gazeuses produites par une impulsion électronique, à 300 K, [PE, 1990]².

Dans l'air sec, le rapport NO_x/O_3 est d'environ 1/50. Une augmentation de température favorise la production d'oxydes d'azote aux dépens de la production d'ozone. Dans le cas d'impulsions successives, la concentration maximale d'ozone dépend de la température et donc de la fréquence des impulsions, alors que la concentration des oxydes d'azote ne varie pas. Toutefois, la température influe sur la cinétique des réactions de formation des différents oxydes d'azote, si bien qu'à 300 K, le pentoxyde d'azote (N_2O_5) est majoritaire tandis qu'à 400 K, le dioxyde d'azote (NO_2) est prépondérant. De plus, l'auteur démontre que la présence de vapeur d'eau, à l'origine de H_2O_2 , HNO_3 et HNO_2 diminue la concentration de N_2O_5 .

Il faut remarquer que les résultats de cette simulation numérique concernant la chimie des oxydes d'azote et l'inter-conversion des différentes espèces ne sont pas vérifiés expérimentalement pour des raisons de sensibilité des appareillages disponibles, qui, de plus, ne permettent que la distinction du monoxyde d'azotes de l'ensemble des NO_x et NO_y .

¹ LECUILLER M. et GOLDMAN M. (1988), "Analyse des régimes et des zones de la décharge couronne en termes de production d'ozone", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 21, pp. 51-56.

² PEYROUS R., (1990), "The Effect of Relative Humidity on Ozone Production by Corona Discharge in Oxygen or Air. A Numerical Simulation", *Ozone Science and Engineering*, 12, p. 41.

III.2.2- Production de particules

Du fait des nombreuses applications des décharges en configuration pointe-plan pour la neutralisation et la charge d'aérosols [TA, 1992]¹, l'ionisation de l'air [HO, 1990]², la précipitation électrostatique [KE, 1986]³, [LI, 1987]⁴, la dépollution d'effluents gazeux par conversion des gaz en particules [DU, 1991]⁵, la production de petits noyaux ($D_p < 100$ nm), observée pour la première fois par Nolan [NO, 1957]⁶, a de nouveau été étudiée en termes de conversion gaz-particules et resuspension des oxydes et produits de corrosion des électrodes.

2.2.a- Mécanismes de formation, évolution et granulométrie des particules

Le concept de particule implique de définir la limite entre l'état gazeux et particulaire. La dimension minimale d'une particule est de l'ordre de 10^{-9} m (1nm). Cette limite est fixée par la distinction entre les agrégats moléculaires qui se forment et disparaissent continuellement du fait de l'agitation moléculaire, et ceux qui conservent leur individualité après leur formation [BR, 1977]⁷. En conséquence, la description d'un élément gazeux isolé des autres n'a aucun sens. Seule l'approche statistique ou théorie cinétique des gaz est possible. Par contre, la caractérisation individuelle de chaque particule (dimension, composition,...) constituant l'aérosol (suspension de particules solides ou liquide en phase gazeuse) est valide.

Transformation gaz-particules : le passage de l'état gazeux à celui de particules nécessite la sursaturation d'un composé du gaz ($P_i > P_{s,i}$ soit $S = P_i / P_{s,i} > 1$). Si la sursaturation est faible, le changement de phase ne se produit que sur des irrégularités de surface en contact avec le gaz (aérosols, ions ou surface). Ce mécanisme est appelé nucléation hétérogène. Par contre, pour de fortes sursaturations, la nucléation homogène peut avoir lieu au sein de la phase gazeuse. Les conditions thermodynamiques (température et sursaturation du mélange gazeux) déterminent le rayon critique (R^*) correspondant au maximum d'enthalpie libre de formation. Les embryons dont le rayon est inférieur à R^* sont instables et disparaissent sous l'action de l'agitation thermique [BR, 1977]⁷. Par contre, la croissance des embryons de rayon supérieur à R^* est irréversible car : $d(\Delta G) / dR < 0$ (figure I.13).

¹ TAMM E., MIRME A. and KIKAS Ü (1992), "Corona Discharge as a Generator of Nanometer Range Monodisperse Aerosol", *Acta et commentationes universitatis Tartuensis*, N°947, pp. 80-88.

² HOBBS P.C.D., GROSS V.P. et MURRAY K.D., (1990), "Suppression of Particle Generation in a Modified Clean Room Corona Air Ionizer", *J. Aerosol Sci.*, Vol. 21, N°3, pp. 463-465.

³ KESSINEN J., JANKA K., GRAEFFE G., KULMALA V., (1986), "Aerosol Formation caused by Electrostatic Precipitator", *J. Aerosol Sci.*, Vol. 17, N°3, pp. 647-649.

⁴ LIU B.Y.H., PUI D.Y.H., KINSTLEY W.O., FISCHER W.G. (1987), "Characterization of Electronic Ionizers for Clean Rooms", *J. Aerosol Sci.*, 33, pp. 42-46.

⁵ DUCRET D., BERNIS A., GONTHIER Y., VENDEL J. (1991). Utilisation d'un reacteur a effet couronne pour la transformation d'une pollution gazeuse en aerosol", *G.F.G.P.*, Compiègne, pp. 263-268.

⁶ NOLAN P.J. and KUFFEL E. (1957), "Metal Point-Discharge Nuclei and Production of Multiple Charged Ions from Condensation Nuclei", *Geofisica pura Appl.*, 36, 201-210.

⁷ BRICARD J., (1977), "Physique des Aérosols", 2° partie, Commissariat à l'énergie Atomique, *Rapport CEA-R-4831(2)*.

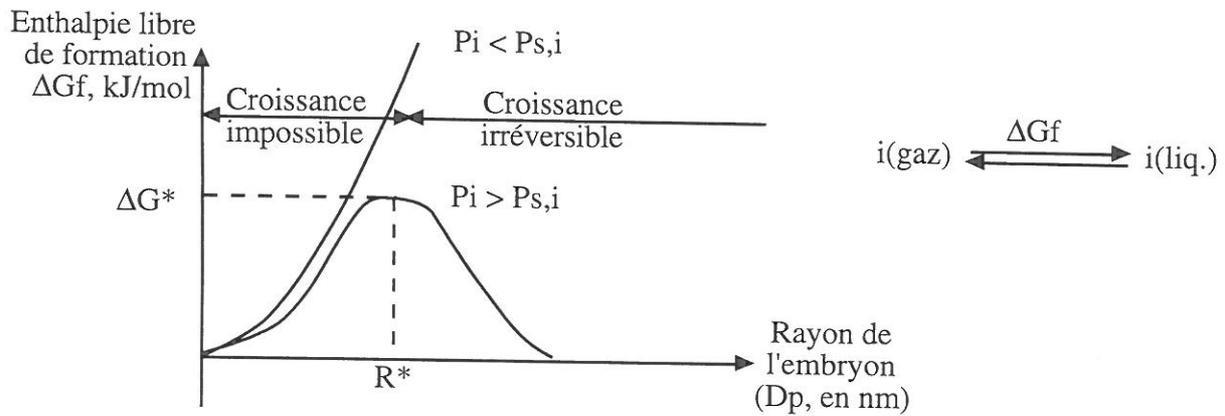


Figure I.13 : Evolution de l'enthalpie libre de formation en fonction du rayon de l'embryon [BR, 1977]¹.

La taille des noyaux de condensation produits par la nucléation (voir figure I.14) peut ensuite évoluer [BO, 1987]¹ :

- par condensation de vapeur sur les particules existantes (nucléation hétérogène),
- par coagulation des noyaux de condensation très sensibles à l'agitation thermique et soumis à de nombreuses collisions inter-particulaires. Ce processus, efficace pour des concentrations supérieures à 10^6 cm^{-3} , est à l'origine de l'adhésion et de la fusion de plusieurs particules en une seule plus grosse.

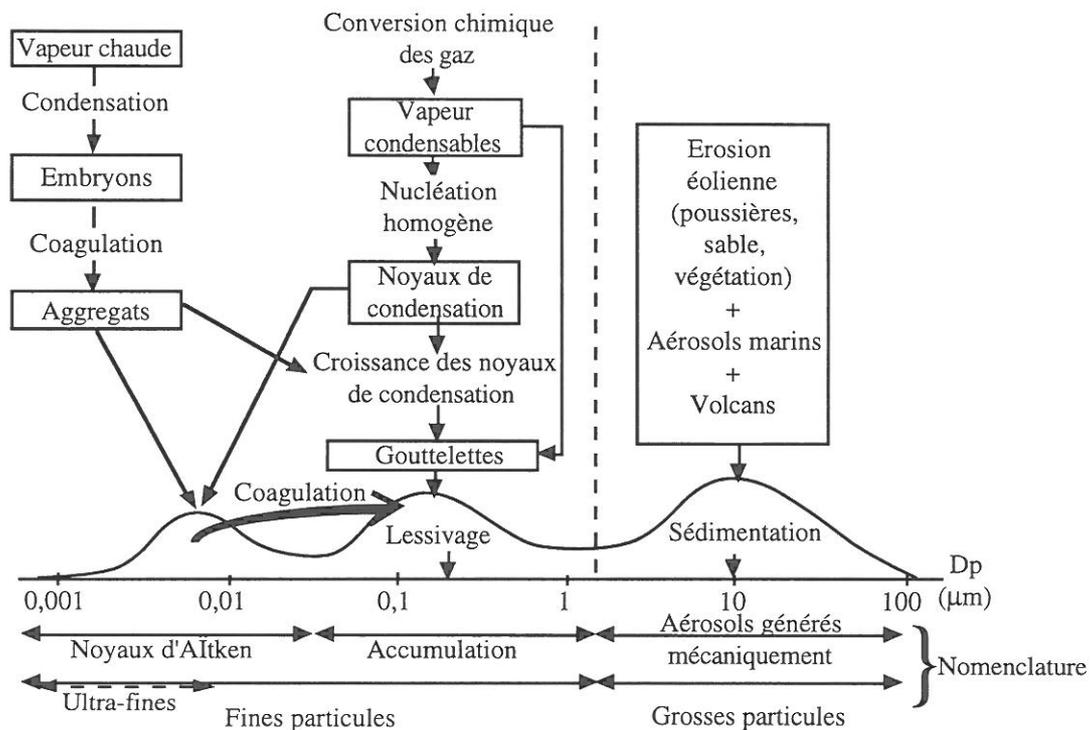


Figure I.14 : Schéma des principaux modes de formation de l'aérosol atmosphérique à l'origine de la distribution trimodale de dimension, principales sources de masse et processus de disparition selon les modes [BR, 1977]².

¹ BOULAUD D., (1987), "Formation and Dynamics of Aerosols", Cours à l'Institut Von Karman.

² BRICARD J., (1977), "Physique des Aérosols", 2^o partie, Commissariat à l'énergie Atomique, Rapport CEA-R-4831(2).

2.2.b- Production de particules en régime de décharges pré-disruptives

Les résultats de Nolan [NO, 1957]¹ et Tamm [TA, 1992]² indiquent qu'en polarité négative (de la pointe), il y a production de particules dès le seuil d'ionisation, alors que Lapeyre et Peyrous [PE, 1982]³ ne détectent les premiers noyaux que pour des courants de l'ordre d'une dizaine de micro-ampère et uniquement dans l'air humide ($H_r > 60\%$). De même, en polarité positive, Peyrous indique un seuil de courant ($I > 20 \mu A$) et d'hygrométrie ($H_r > 75\%$) et une production qui augmente avec l'humidité relative alors que Tamm détecte des particules dès le seuil de la décharge dans l'air ambiant filtré.

Il apparaît donc que les résultats sont très variables et parfois contradictoires, tant sur les seuils de courant ou de tension d'apparition des particules que sur les lois de productions (noyaux de condensation par seconde) selon l'intensité. Nous avons souligné que les mécanismes d'activation des gaz par les décharges électriques dépendent étroitement de la polarité ainsi que des conditions géométriques et environnementales. La variabilité de ces résultats, difficiles à comparer, résulte vraisemblablement de la diversité des conditions expérimentales et des limites dimensionnelles de détection de particules. Il est donc important, avant d'entamer l'étude des mécanismes de production de particules avec des électrodes végétales, de comprendre les mécanismes de production avec des pointes métalliques de référence. Une attention particulière sera alors portée, pour chaque polarité, sur l'influence du régime de décharge sur la production.

Toutefois, à la sortie de l'enceinte de décharge, tous les travaux s'accordent à conclure que la majorité des noyaux (90% à 99%) sont neutres en régime de décharge pré-disruptive. L'arrêt de la décharge fait apparaître une augmentation impulsionnelle du nombre de particules [NO, 1957]⁴. Ainsi, la majorité des noyaux de condensation chargés produits dans le réacteur sont captés sur les électrodes par collection électrostatique (voir ci-dessous III.4- Interactions avec les électrodes). Les comptages réalisés en sortie de décharge caractérisent donc la fraction neutre de l'aérosol. C'est pourquoi les flux de matière particulaire sont évalués par collection pour analyses chimiques des fractions neutre (à la sortie de l'enceinte de décharge) et chargée (sur le plan) de l'aérosol.

En aval du réacteur : les produits secondaires de la décharge sont à l'origine de particules par conversion gaz-particules en aval du réacteur [PE, 1982]⁵. L'ordre de grandeur des temps de réactions est de plusieurs minutes. Il est donc nécessaire de prendre en compte un temps de maturation entre le réacteur et la mesure des particules ou leur filtration.

¹ NOLAN P.J. and KUFFEL E. (1957), "Metal Point-Discharge Nuclei and Production of Multiple Charged Ions from Condensation Nuclei", *Geofisica pura Appl.*, **36**, 201-210.

² TAMM E., MIRME A. and KIKAS Ü (1992), "Corona Discharge as a Generator of Nanometer Range Monodisperse Aerosol", *Acta et commentationes universitatis Tartuensis*, N°947, pp. 80-88.

³ LAPEYRE R.M. et PEYROUS R. (1981), "Produits gazeux (NO, NO_x, O₃) et noyaux de condensation créés par des décharges électriques entre une pointe et un plan", *Environmental Technology Letters*, **2**, pp.. 29-38.

⁴ NOLAN P.J. and KUFFEL E. (1957), "Metal Point-Discharge Nuclei and Production of Multiple Charged Ions from Condensation Nuclei", *Geofisica pura Appl.*, **36**, 201-210.

⁵ PEYROUS R. et LAPEYRE R-M. (1982), Gaseous Products Created by Electrical Discharges in the Atmosphere and Condensation Nuclei Resulting From Gaseous Phase Reactions." *Atm. Env.*, **16/5**, pp 959-968.

Peyrous attribue cette production à la nucléation de l'acide nitrique formé par réaction de l'ozone et des oxydes d'azote en présence d'eau [PE, 1982]¹. Toutefois, dès 1977, une simulation de nucléation homogène et hétérogène sur les ions gazeux atmosphériques démontre qu'à des pressions et températures normales, l'acide nitrique ne peut condenser [CA, 1977]² du fait de sa pression de vapeur saturante élevée ($P_s = 47 \text{ mm Hg}$ soit 61800 p.p.m.v).

2.2.c- Production de particules en régime d'arcs

D'autres auteurs ont également constaté la création de particules métalliques par arrachement mécanique limité au régime d'arc. De plus, le processus de nucléation homogène de vapeurs métalliques produites par passage à l'arc et l'échauffement des électrodes, a déjà été mis en évidence [SC, 1988]³.

III.3- Interaction avec les parois et électrodes

Transfert de matière inter-électrodes : avec des électrodes métalliques, Buchet et Goldman [BU, 1970]⁴ ont mis en évidence expérimentalement le transport de métal (sous forme atomique) d'une électrode à l'autre. De même, avec des électrodes organiques, les fragments de chaînes organiques légers sont volatils et justifient l'apparition de carbone sur la contre-électrode [FO, 1994]⁵.

La figure I.15 souligne l'importance du rôle moteur du vent électrique qui transfère jusqu'à 50% de l'énergie électrique sur la contre-électrode par le biais de neutres activés.

Par ailleurs, Sigmond a récemment modélisé le mouvement hydrodynamique du gaz dans l'axe dirigé des pointes positives et négatives vers le plan ([SI, 1992]⁶). Ce modèle met en évidence l'apparition de vortex (mouvements circulaires du vent électrique) dirigés vers les pointes négatives, qui n'existent pas avec des pointes positives. Cette différence de la composante hydrodynamique entre les décharges positives et négatives permet d'expliquer, a posteriori, les meilleures productions d'ozone avec des pointes positives [LE, 1988]⁷ et l'apparition de bandes concentriques de zones corrodées et dépôts sur la contre-électrode et sur les pointes négatives [SI, 1992]. Autour de pointes négatives, le vortex circulaire confine les espèces produites par la décharge dans la zone d'ionisation

¹ PEYROUS R. et LAPEYRE R-M. (1982), Gaseous Products Created by Electrical Discharges in the Atmosphere and Condensation Nuclei Resulting From Gaseous Phase Reactions." *Atm. Env.*, **16/5**, pp 959-968.

² CABANE G., MADELEINE G., BRICARD J., (1977), "Rôle des impuretés gazeuses de l'air dans la formation des particules atmosphériques ultra-fines et des petits ions", *La météorologie*, **VI-8**, pp.11-26.

³ SCHWYN S., GARWIN E., SCHMIDT-OTT A., (1988), "Aerosol Generation by Spark Discharge", *J. Aerosol Sci.*, **19**, pp. 639-642.

⁴ BUCHET G. et GOLDMAN A. (1970), "Effects of the Negative Corona Discharge on the Electrode Surfaces", *Gas Discharge*.

⁵ FOULON-BELKACEMI N., (1994), "Etude de la dégradation de matériaux isolants sous décharge couronne en régime de streamers", *Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI*.

⁶ SIGMOND R.S. et LÄGSTAD I.H. (1992), "Mass and Species Transport in Corona Discharges", *Club Effluves Electriques. Material Science Network EMRS Europe XIII*, pp. 13-21.

⁷ LECUILLER M. et GOLDMAN M. (1988), "Analyse des régimes et des zones de la décharge couronne en termes de production d'ozone", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **21**, pp. 51-56.

en champ fort, alors qu'autour d'une pointe positive, elles sont extraites immédiatement après production dans la zone d'ionisation par le seul vent électrique dirigé vers le plan. Il en résulte une diminution de concentration des composés formés, par interaction avec la pointe négative et par collisions électrons-molécules, effets qui sont limités dans le cas des décharges positives par des temps de séjour plus courts dans la zone d'ionisation.

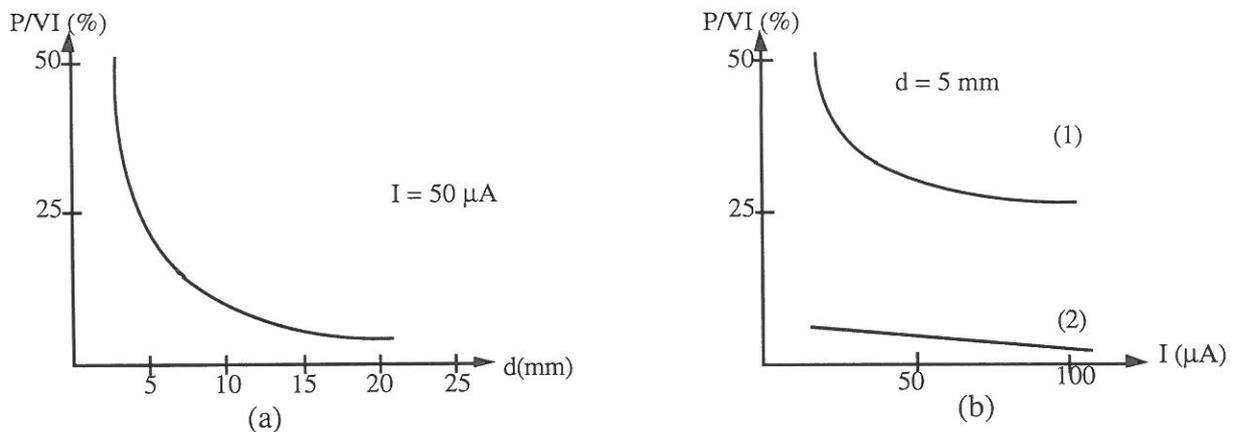


Figure I.15 : Fraction d'énergie transférée sur l'électrode de masse par les ions et les espèces neutres de la décharge négative dans l'air à pression atmosphérique, [GO, 1974, 1979]^{1, 2}.
a- En fonction de la distance inter-électrodes pour un courant de 50 μA démontrant que les espèces neutres excitées réagissent selon une constante de temps de l'ordre de la milliseconde.
b- En fonction du courant pour une distance inter-électrodes donnée ; (1) contribution des neutres incluse et (2) contribution des neutres exclue.

Les processus aux parois sont usuellement classés en trois catégories :

- Effets mécaniques : phénomènes de migrations et de pulvérisation par les ions positifs, formation de cloques (blisters) et de cratères. Il faut discerner les ions positifs produits par les dards de ceux qui migrent dans l'espace inter-électrodes dans la zone de dérive et sont collectés par le plan avec des énergies incidentes d'une fraction d'eV. Les premiers sont formés dans le front de propagation et arrivent sur le plan avec des énergies cinétiques de plusieurs eV promouvant l'activité cinétique de pulvérisation de la contre-électrode aux dépens de la transformation des espèces primaires en entités secondaires plus stables pendant le transit entre les électrodes [BE, 1976]³.

- Effets électrostatiques : si la surface est isolante, elle est le siège de processus d'injection de charges, de claquage résultant du champ électrique créé par l'accumulation des charges ou bien de migration des ions le long de la paroi (figures de Lichtenberg).

¹ GOLDMAN A., (1974), "Contribution of the Excited and Dissociated Particles to the Energy Transfer to the Anode Surface by the Negative Corona Discharge", Proc. 3rd Int. Conf. on Gas Discharge, IEE, N°118, p.275.

² GOLDMAN A., (1979), "Analysis of the Energy Losses on the Plane of a Point to Plane Negative Corona for Short Gaps". Proc. 3rd Int. Symp. on High Voltage Engineering, p. 53.

³ BERGER G. et GOLDMAN M., (1976), "Dielectric Degradation Under Corona Discharge", Proc. 4th Int. Conf. Gas Discharge, p. 105.

- Effets physico-chimiques : les dards atteignent l'électrode avec une énergie cinétique importante provoquant des modifications chimiques (oxydation) et physiques (taux de cristallinité). Toutefois, même les espèces actives sans énergie cinétique, ainsi que les photons, peuvent interagir avec les surfaces et y induire des modifications.

Quelle que soit la nature des matériaux des parois et des électrodes, toutes les études des produits de surface témoignent de la fixation d'oxygène et d'azote sur les surfaces, sous l'influence des neutres actifs (radicaux et espèces excitées) drainés par le vent électrique uniquement ou conjointement avec les espèces ioniques [SO, 1991]¹, [GO, 1979]². Sur les surfaces métalliques, les produits de corrosion issus des réactions d'oxydoréduction dépendent de la polarité de l'électrode concernée (oxydation anodique et réduction cathodique). Toutefois, les neutres oxydant (ozone, eau oxygénée) et les acides participent à la corrosion des deux électrodes et accélèrent les phénomènes induits par les ions [GO, 1985]³.

Avec des électrodes organiques, il y a oxydation des polymères par rupture de liaisons C-C et scission des chaînes pour de faibles énergies d'activation de quelques eV: ($E_{C-C} = 3,6$ eV et $E_{C-H} = 4,29$ eV). La fixation d'oxygène conduit à la formation de fonction organiques polaires à la surface du polymère, facilitant ainsi l'adsorption d'eau [AM, 1977]⁴.

CONCLUSIONS BIBLIOGRAPHIQUES

Si le champ seuil de décharge à la surface de l'électrode active varie nettement avec son rayon de courbure et les conditions environnementales, l'influence de la distance interélectrodes est, quant à elle, quasi négligeable et n'intervient que sur la tension seuil associée. En effet, le champ électrique induit par la charge d'espace à la surface de l'électrode active, dépend de sa densité et de sa position par rapport à la pointe. Toutefois, la diffusion et la migration de la charge d'espace en champ fort au voisinage de la pointe sont rapides, et l'influence de celle-ci sur le champ réel à la pointe est limitée dans le temps (ms pour les charges positives et μ s pour les électrons), quelle que soit la distance inter-électrodes. Par conséquent, dans l'environnement, seule la migration lente de ces charges d'espace vers les nuages induit, pendant les quelques minutes nécessaires au transit, une diminution du champ électrique moyen et une rétroaction sur la décharge. Ainsi, l'éloignement de l'électrode collectrice des charges, que représentent par exemple, les nuages dans l'environnement, ne modifie en rien les mécanismes microscopiques des phénomènes ultra-rapides d'ionisation à la pointe. Seule l'évolution temporelle du courant de décharge, à l'échelle de la minute, est modifié, du fait de

¹ SOBECK V., GOLDMAN A., GOLDMAN M., CARBALLEIRA M., (1991), "Initiation Phenomena of Atmospheric Corrosion of Steel Simulated by the Action of Neutral Activated Species from a Corona Discharge", Proc. 3Int. Conf. on Gas Disch. and High Press. Low Temp. Plasma Chemistry, Strasbourg, pp.135-138.

² GOLDMAN A., (1979), "Analysis of the Energy Losses on the Plane of a Point to Plane Negative Corona for short gaps". Proc. 3rd Int. Symp. on High Voltage Engineering, p. 53.

³ GOLDMAN A. et SIGMOND R.S., (1985), Electrochem.Soc., **132**, p. 2842.

⁴ AMOUROUX J., GOLDMAN M., TRAN M., (1977), "Application des décharges couronne à l'amélioration des propriétés adhésives des films de Polyéthylène", J. Chem. Phys., **75**, N°6, p. 662.

l'évolution dynamique du champ électrique environnemental.

Les décharges pré-disruptives en configuration pointe-plan sont donc représentatives des décharges électriques naturelles, sous réserve que le plasma n'interagisse pas directement avec le plan. Ainsi, pour les pointes positives, le critère de représentativité est l'absence de dards propagés jusqu'au plan. En revanche, les décharges négatives sont représentatives, car les plasmas pré-disruptifs interagissent avec la pointe, le gaz et non avec la contre-électrode.

Au laboratoire, les paramètres macroscopiques ou grandeurs physiques directement accessibles à la mesure sont aussi les variables d'action permettant de choisir un régime de décharge particulier et d'en contrôler la stabilité. Parmi les principaux paramètres, citons la pression (pression atmosphérique dans notre étude) et la composition chimique du gaz (air reconstitué à hygrométrie contrôlée). La tension appliquée et l'intensité du courant de décharge, de même que les caractéristiques géométriques du système (forme et position relative des électrodes), sont donc les paramètres à modifier pour se placer dans les conditions d'activation de l'air représentatives des décharges naturelles sur les critères définis ci-dessus.

Par ailleurs, si de nombreux travaux traitent des produits gazeux générés par les décharges pré-disruptives dans l'air à pression atmosphérique, pour des intervalles centimétriques, les espèces particulières font l'objet d'études plus sporadiques, parfois contradictoires et difficilement comparables. Les mécanismes de formation des espèces gazeuses majoritaires sont à peu près définis pour l'ozone, les oxydes d'azote et leurs dérivés acides et oxydants et justifient les différences de production (p_i en mole.s⁻¹ ou Kg.s⁻¹) et/ou de rendement électrique (R_i en mole.kW⁻¹.h⁻¹) avec le régime de décharge ; mais l'origine microscopique et la nature chimique des noyaux de condensation en sont encore aujourd'hui au stade d'hypothèses. Quant à l'étude des produits générés par ces plasmas froids autour de pointes végétales, seule la production d'ozone [SH, 1972]¹, [BA, 1971]² et de NO₂ [AU, 1981]³ a été abordée.

L'influence de l'effet multi-pointe sur le régime de décharge et sur la production d'espèces qui en résulte, ainsi que l'étude des transferts de matières sous forme particulière constituent donc les objectifs de cette étude au laboratoire.

¹ SHANTLA A. et MOORE C.B. (1972) "Ozone and Point Discharge Measurements Under Thunderclouds", Journal of Geophysical Research, **77-24**, pp 4500-4510.

² BACHMAN C.H. et HADEMENOS D.G., (1971) "Ozone and Air Ions Accompanying Biological Applications of Electric Fields", J.Atm. Terr. Phys., **33**, pp. 497-505.

³ AURELA A.M., et PUNKKINEN R. (1981), "Atmospheric Nitrogen Dioxide and Northern Plants", Report from the Kevo Subarctic Research Station, **17**, pp1-6.

INTRODUCTION

A partir des conclusions de l'étude bibliographique, nous concevons un dispositif expérimental permettant de simuler les décharges de pointes environnementales à l'aide d'un système d'électrodes en configuration pointe-plan, seul capable de restituer les profils de champ inhomogène et l'amplification du champ électrique atmosphérique moyen par effet de pointe.

Le courant moyen de décharge et l'absence d'interaction directe plasma-plan sont alors les critères de représentativité des conditions expérimentales par rapport aux conditions atmosphériques.

Afin de simuler la dispersion des produits éventuellement créés à la cime des arbres [ST, 1988]¹, il nous faut limiter l'effet rétroactif, sur les caractéristiques électriques de la décharge, des produits neutres gazeux, tels que O₃ [SK, 1990²], NO_x et H₂O, [AL, 1985³ ; GO, 1982⁴ ; HA, 1985⁵]. De plus, l'étude des produits particulaires générés par les décharges impose d'éviter toute contamination de la chambre de mesure par le milieu extérieur (contenant de 10⁴ à 10⁶ particules.cm⁻³ au laboratoire). C'est pourquoi le système d'électrodes est placé dans une enceinte parfaitement étanche, balayée par un flux d'air laminaire [SP, 1986⁶].

Nous mesurons simultanément les paramètres électriques (tension appliquée, courant moyen, caractéristiques impulsionnelles) et les modifications physico-chimiques induites par la décharge dans des conditions de débit, de densité, d'humidité et de contamination particulaires contrôlées.

L'objectif de cette reconstitution en laboratoire est d'aborder expérimentalement deux aspects fondamentaux des décharges de pointe atmosphériques.

Aspect électrique

- Définir les régimes électriques de décharge autour d'aiguilles végétales pour des courants inférieurs à $\pm 15 \mu\text{A}$, mesurés dans les arbres ou pointes métalliques en conditions naturelles (voir deuxième partie).

¹ STULL R.B. (1988), An Introduction to Boundary Layer Meteorology, Atmospheric Sciences Library, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Pays-Bas, 666 p.

² SKALNY J.D., SOBEK V. et LUKAC P. (1990), "The Corona Discharge Current in Flowing Air", 8th Symposium on Elementary Processes and Chemical Reactions in Low Temperature Plasma, Stara Lesna.

³ ALLEN N.L. (1985), "The Effect of Humidity on Avalanche Growth and Streamer Initiation", J. Phys. D : Appl. Phys., **18**, pp. 47-52.

⁴ GOSHO Y. (1982), "Considerable Change in DC Breakdown Characteristics of Positive-Point-Plan Gaps due to Varying Concentrations of NO₂, CO₂ and H₂O in air and Intensity of Irradiation", J. Phys. D : Appl. Phys., **18**, pp. 1217-1225.

⁵ HARTMANN G. (1985), "Positive DC Corona Inception in Humid Air", Int. Conf. Gas Discharge and their Applications, Oxford, pp. 157-160.

⁶ SPURNY K.R. (1986), "Physical and Chemical Characterization of Individual Airborne Particles", Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, New York.

- Etudier l'influence du nombre de pointes sur le seuil des décharges, le courant moyen et le régime électrique associé selon les conditions de polarisation afin de définir les critères de choix de l'électrode de référence pour les mesures sur site et la configuration d'étude des produits créés par activation électrique de l'air.

Aspect physico-chimique

- Quantifier la production et l'évolution des produits selon les régimes de décharges, dans le but d'estimer le bilan-matière du phénomène d'électro-émission d'aérosols d'origine végétale et d'évaluer la production d'espèces gazeuses oxydantes et acidifiantes (NO_x , HNO_x , O_3 , H_2O_2 ...) induite par l'activation électrique de l'air à la cime des arbres.

- Caractériser les mécanismes de transfert de matière sous l'influence du champ électrique terrestre à l'interface forêt-atmosphère selon les conditions de champ électrique.

Après description du dispositif expérimental, nous présentons les résultats obtenus avec des pointes métalliques de référence avant d'aborder l'étude principale des pointes végétales.

CHAPITRE I : DISPOSITIF D'ETUDE EN ATMOSPHERE CONTROLEE ET METHODES DE DIAGNOSTIC

Ce chapitre constitue une description des trois étages du dispositif expérimental (figure I.16). Nous présentons en premier lieu le circuit de conditionnement du mélange gazeux et l'enceinte de décharge, ces deux éléments permettant de maîtriser la densité, l'humidité et les contaminations particulières. Nous abordons ensuite l'étape de contrôle et de régulation des paramètres électriques d'une part et des paramètres géométriques du système d'électrodes d'autre part. Enfin, nous décrivons les différents outils de diagnostic des modifications induites par les décharges.

I.1- Conditionnement du mélange gazeux

Le circuit aéraulique est alimenté par de l'air comprimé du réseau du laboratoire ou par des bouteilles de gaz liquéfiés de type "Précis haute pureté" d'air reconstitué ou d'azote (air reconstitué contenant 5 ppmv H₂O, 1 ppmv CO₂, 0,1 ppmv NO_x, 1 ppmv CO, 0,2 ppmv d'hydrocarbures pour tout contaminant et azote contenant pour toute impureté 3 ppmv H₂O, 1 ppmv CO, 0,5 ppmv d'hydrocarbures, 50 ppmv de gaz rare, 3 ppmv O₂, 1 ppmv CO₂ et 2 ppmv H₂).

Ce circuit aéraulique comprend ensuite, de l'amont vers l'aval, les éléments suivants (les numéros en gras) font référence à la figure I.16 :

1- Un ensemble d'épuration de l'air comprimé, constitué d'un deshuileur et d'un détendeur permettant de contrôler le débit et d'un étage de déshumidification par passage de l'air sur une colonne de silicagel.

2- Un filtre à fibres Très Haute Efficacité (T.H.E.) qui débarrasse l'air de toute contamination particulaire.

3- Un circuit humidificateur qui permet de réguler l'humidité de l'air par l'intermédiaire de deux boucles parallèles d'air humide et d'air sec à débits relatifs variables :

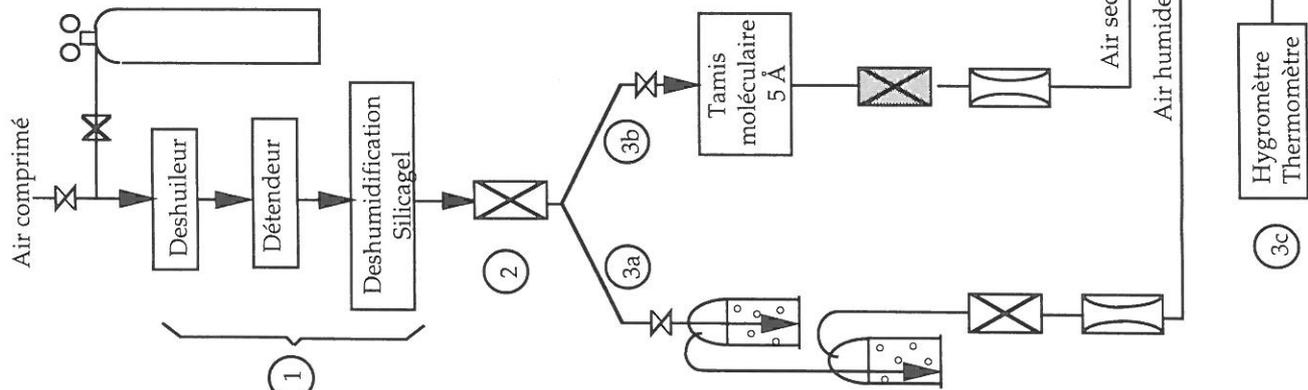
3a- La ligne d'air sec comprend un tamis moléculaire 5 Å, suivi d'un filtre THE à charbon actif et d'un débitmètre volumique.

3b- L'air est humidifié par bullage dans deux barboteurs en série (contenant de l'eau distillée et des billes de verre) alimentés par un capillaire terminé par un verre fritté, ce qui assure le fractionnement des bulles nécessaire pour augmenter la surface d'échange air-eau liquide. Cet humidificateur peut fonctionner dans une gamme de 0 à 10 l.min⁻¹, et les humidités relatives sont comprises entre 95 % et 10 % (limite inférieure de sensibilité du capteur d'humidité).

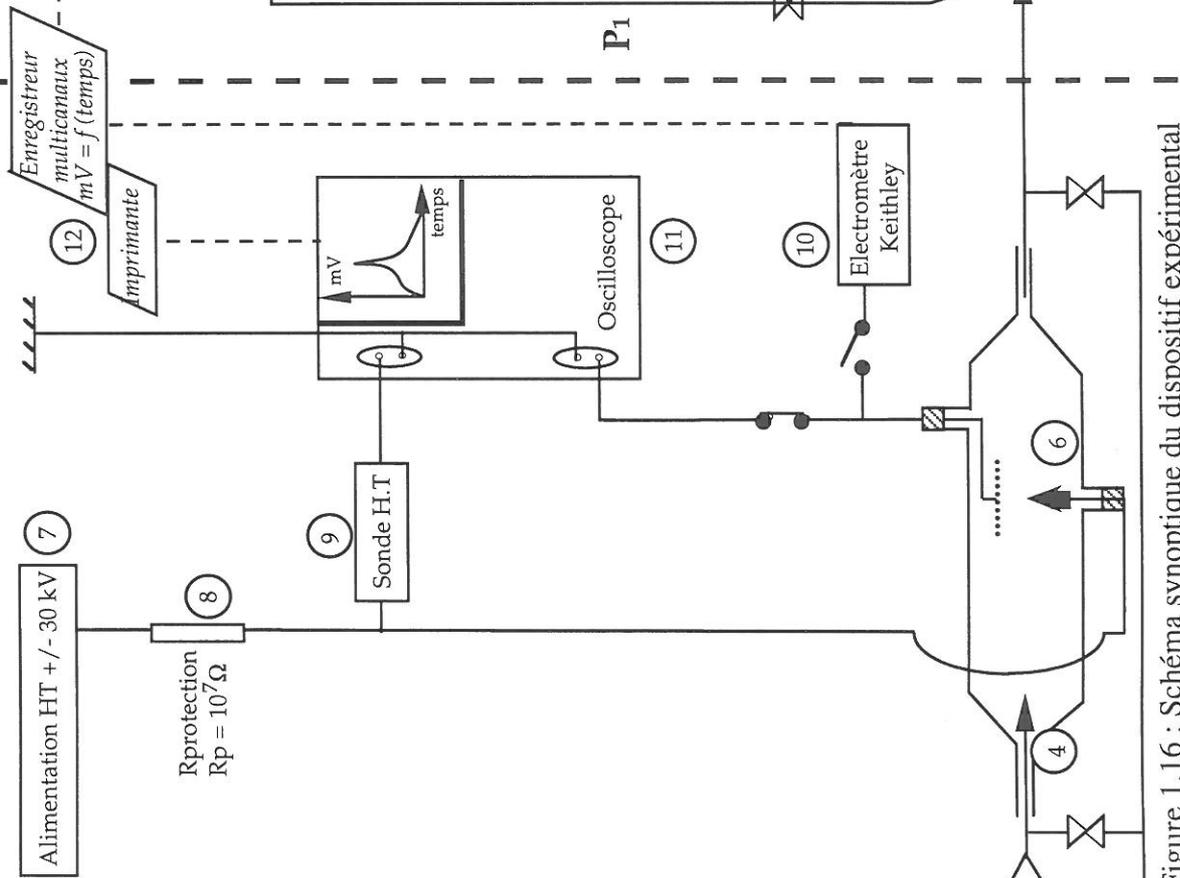
L'air humide est ensuite débarrassé de toute contamination particulaire (résultant de l'éclatement des bulles à la surface de l'eau dans les barboteurs, [BO, 1989]¹) grâce à un filtre à fibres THE suivi d'un débitmètre volumique.

¹ BORRA J.P.(1989), Etude de la production de gouttes de film par les bulles marines, Rapport de stage, CEA.

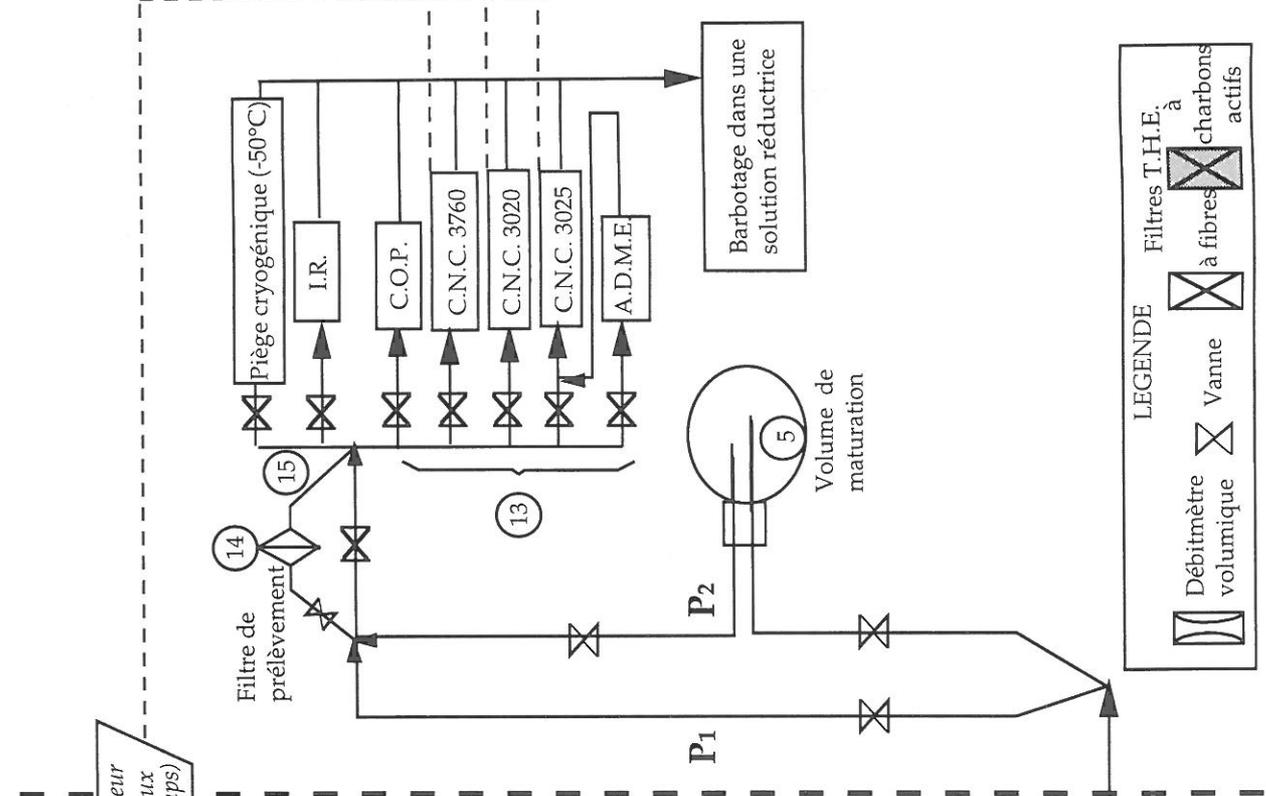
CONDITIONNEMENT DU MELANGE GAZEUX



CONTROLE ET REGULATION DU REGIME DE DECHARGE



CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DES MODIFICATIONS INDUITES PAR ACTIVATION ELECTRIQUE DU MELANGE



3c- Un thermomètre-hygromètre à sonde capacitive (HANNA HI 8564) mesure la température et l'humidité à l'entrée et à la sortie de l'enceinte de décharge. Les erreurs relatives sont respectivement de 0,4 % de 273 à 333 K et de 2 % dans la gamme de 10 à 95 % .

4- L'enceinte de décharge cylindrique en pyrex (D = 7 cm, L = 24 cm), terminée à l'entrée et à la sortie par des entonnoirs en Pyrex (diamètre extérieur = 7 cm, diamètre intérieur = 0,5 cm, L = 12,5 cm, angle d'ouverture / axe central = 30°) pour un volume total de 1,3 litres. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par des joints toriques en Téflon.

Nous choisissons des débits d'air compris entre 0,5 et 25 l.min⁻¹, de telle sorte que la vitesse du gaz soit représentative des vitesses de vent comprise entre 0,1 et 10 m.s⁻¹ et que, par ailleurs, le flux gazeux dans l'enceinte de décharge soit laminaire. Cela nous assure du comportement type "piston" du réacteur et détermine le temps de résidence (τ en seconde) des espèces gazeuses et particulaires dans les différentes sections du dispositif de volume V (en m³), dans l'enceinte de décharge ou dans le volume de maturation, d'après la relation empirique suivante (voir figure I.17) avec Q, débit en l.min⁻¹ :

$$\tau = 10 \frac{V}{Q}, \text{ soit } \tau = 60 * \left(\frac{10 * V}{10^{-3} * Q} \right)$$

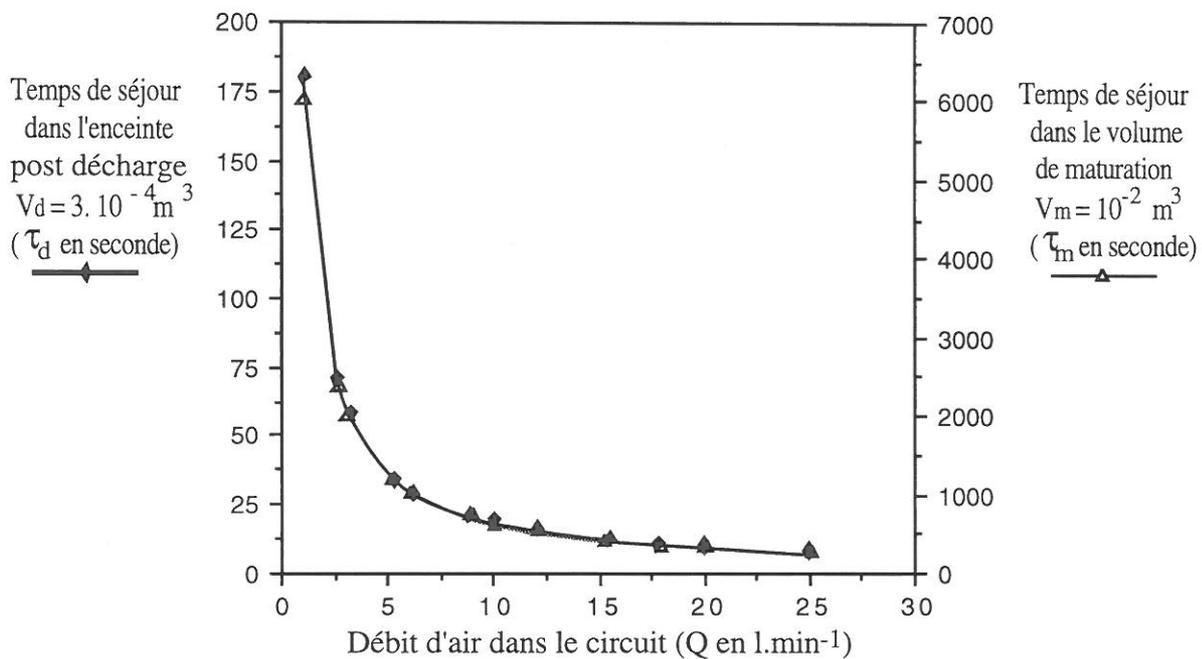


Figure I.17 : Variation des temps de séjour τ_d dans le volume V_d compris entre le système d'électrodes et la sortie de l'enceinte de décharge et τ_m dans le volume de maturation V_m placé en aval de la décharge pour différents débits d'alimentation (cf figure I.16 et texte ci-dessous).

Par ailleurs, le conditionnement dynamique assure une légère surpression dans l'enceinte et dans la ligne de prélèvement par rapport à la pression atmosphérique. Cette surpression évite les contaminations par le milieu extérieur et supprime donc toute variation par bouffée du bruit de fond en particules, qui, par ailleurs, est maintenu constant et nul dans le flux d'alimentation à l'aide du circuit de conditionnement utilisé.

Ainsi, le contrôle du débit permet de réguler la pression et la densité du gaz plasmagène au niveau de la décharge c'est-à-dire au niveau du système d'électrodes. En effet, comme le montre la figure I.18, la perte de charge mesurée (ΔP définie en Pascal par (1), avec $101325 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg}$) entre la sortie à la pression atmosphérique (P_a) et l'enceinte de décharge (P_d), induite par les contraintes géométriques dans le circuit aéraulique en aval du réacteur, varie avec le débit selon la relation (2) obtenue par régression linéaire. Ainsi, la mesure du débit d'air dans le circuit et de la pression atmosphérique permet de calculer la pression au niveau des électrodes par la relation (3) :

$$\Delta P = P_d - P_a \quad (1)$$

$$\text{avec } \Delta P = 22,25*Q + 1,4643*Q^2 \quad (r^2 = 0,998) \quad (2)$$

$$\text{soit } P_d = (22,25*Q + 1,4643*Q^2) + P_a \quad (3)$$

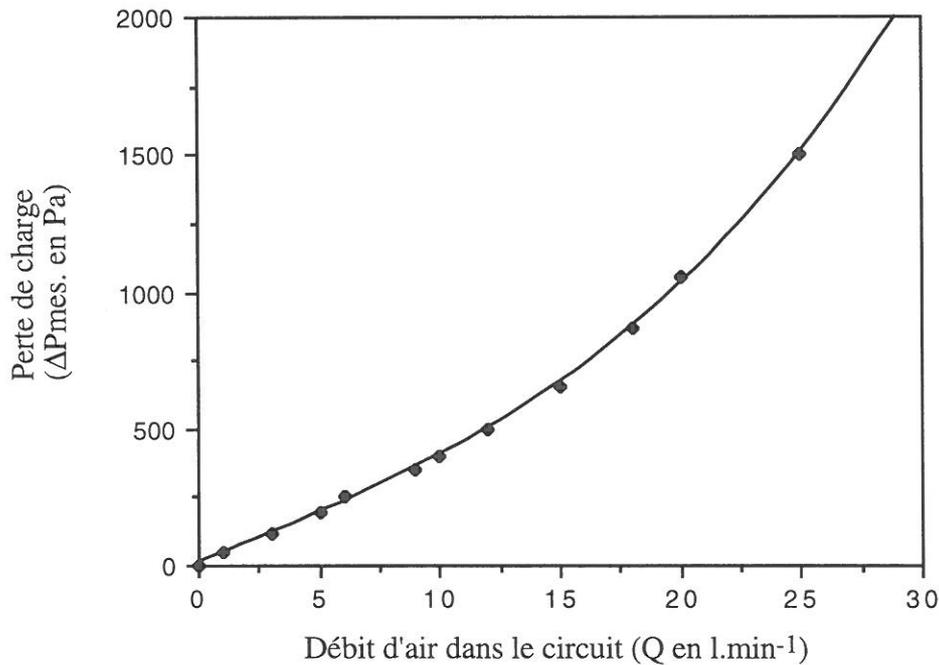


Figure I.18 : Perte de charge mesurée entre l'enceinte de décharge et la sortie de la ligne d'analyse pour différents débits d'alimentation d'air dans le circuit.

L'erreur relative sur les mesures de pression effectuées à l'aide d'un baromètre à mercure est estimée à 0,05 % dans la gamme des pressions atmosphériques mesurées.

5- L'enceinte de décharge est suivie d'un réservoir en Pyrex de 10 litres recouvert de papier noir pour éviter les réactions photochimiques. Les analyses chimiques des gaz et de particules ainsi que la caractérisation métrologique (nombre et taille) des particules sont réalisées soit directement après la décharge, soit après réaction en phase gazeuse dans le volume de maturation après un temps de résidence de quelques minutes directement relié au débit (voir figure I.17).

I.2- Contrôle et régulation du plasma

Le montage électrique est conçu dans le but de reconstituer les conditions réelles de champs environnementaux autour de pointes végétales ou métalliques de référence.

6- Présentation du système d'électrodes : la pointe est positionnée au centre de l'enceinte de décharge, perpendiculairement au flux d'air en direction de la sortie des effluents gazeux, de façon à limiter les interactions avec les parois du réacteur et à optimiser l'entraînement des produits formés vers la ligne de diagnostic. Avant d'entamer l'étude principale concernant les pointes végétales, nous travaillons avec des pointes métalliques de différentes natures chimiques (carbure de Tungstène, acier, Rhodium) et de forme similaire à celle des pointes végétales (rayons de courbures de 100 ou 50 μm). Les échantillons végétaux sont des aiguilles et rameaux d'if et épicéa très représentés dans l'hémisphère nord et choisis pour la persistance de leurs aiguilles.

Le plan est constitué d'une grille de Pt-Ir 5 %, cerclée pour éviter les effets de bords ($D_{\text{grille}} = 5$ cm, $D_{\text{fil}} = 0,16$ mm, densité de maillage = 196 mailles. cm^{-2}). La grille est maintenue perpendiculaire au flux d'air par des pattes en Téflon, plantées sur une couronne de Téflon parfaitement calée dans le réacteur, car de même diamètre (largeur = 1 cm, $D_{\text{réacteur}} = 7$ cm). La distance inter électrodes est ajustée de 0,5 à 3,5 cm, à l'aide de cales de réglage de longueur calibrée. Nous optons pour ce système plutôt que pour un dispositif de réglage continu à vis car l'étanchéité des pièces mobiles est toujours difficile à réaliser.

7- Les pointes végétales ou métalliques utilisées sont polarisées en continu par une alimentation haute tension (Brandenburg alpha III, modèle 3807) qui délivre une tension stabilisée dans la gamme de -30 à +30 kV et débite un courant de 0 à 1,5 mA.

8- Le générateur est relié à la pointe par l'intermédiaire d'une résistance de protection (R_p) qui limite le courant de décharge par la chute de tension qu'elle impose à la pointe en cas de passage de fort courant. Le circuit électrique représenté sur la figure I.19 permet alors de relever :

- la tension appliquée à la pointe,
- le courant éventuellement recueilli sur le corps de l'enceinte,
- le courant collecté au plan,
- les caractéristiques impulsionnelles (fréquence, temps de montée, durée, intensité, quantité de charges et énergie par impulsion).

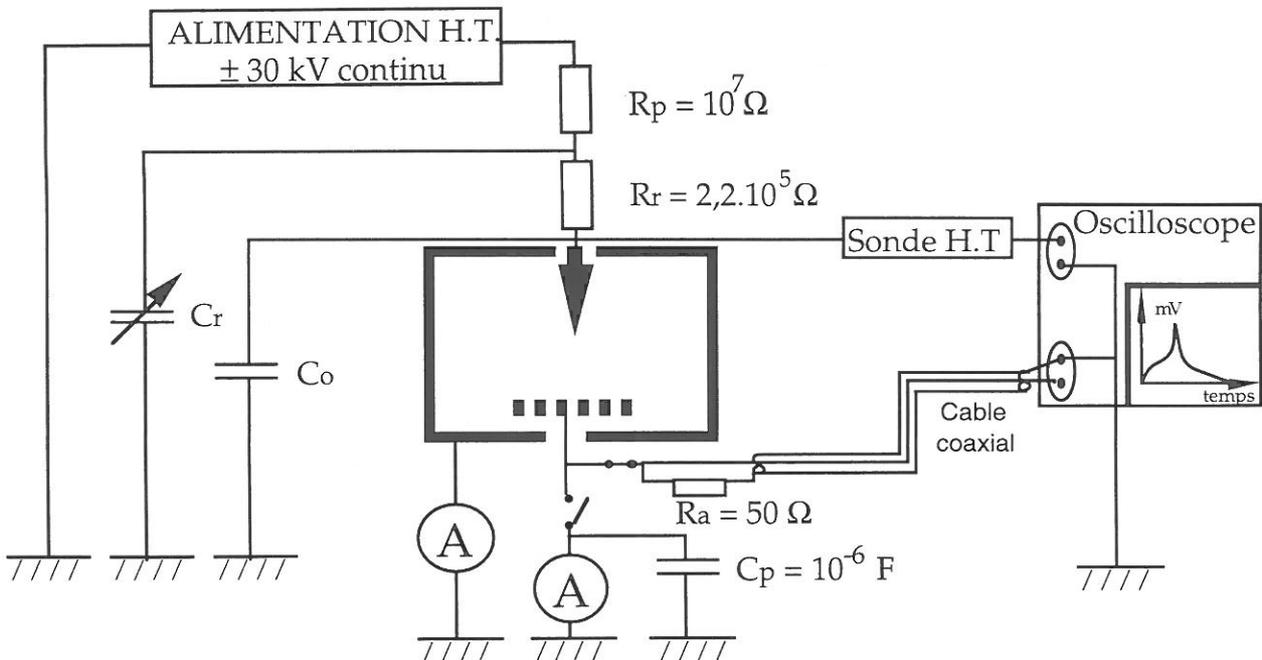


Figure I.19 : Circuit électrique de contrôle et régulation de la décharge (le trait gras représente l'enceinte de décharge).

9- La sonde haute tension (Tektronix P6015, $R_e = 10^8 \Omega (\pm 3 \%)$, $C_e = 3.10^{-12} \text{ F}$, Bande passante = 75.10^6 Hz) mesure la tension à la pointe et permet de suivre à l'oscilloscope la chute de tension associée à chaque impulsion. Cette sonde est en fait un pont diviseur résistif de rapport donné par le constructeur comme voisin de 1000. L'étalonnage selon le dispositif présenté figure I.20 a été réalisé en appliquant une tension (V_a) de 0 à 1000 V et en mesurant la tension (V_m) de sortie. Ce rapport de division entre les tensions appliquées et les tensions mesurées est compris entre 975 et 979. Ceci implique une erreur relative maximale sur la tension mesurée de 0,4 %.

Par ailleurs, la dérive de la tension de sortie de l'alimentation haute tension dans le temps demeure inférieure à 0,1 % sur plusieurs heures pour différentes tensions comprises entre -30 et +30 kV.

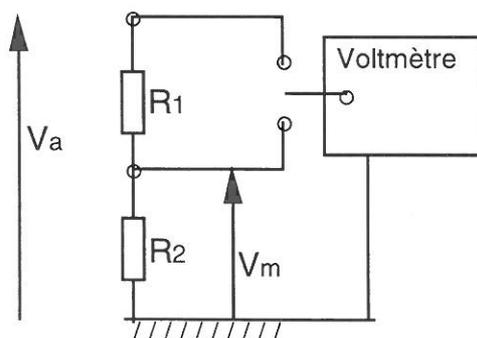


Figure I.20: Schéma du dispositif d'étalonnage de la sonde haute tension.

10- Le courant recueilli par les parois est collecté par un anneau de garde métallique plaqué sur la paroi intérieure de l'enceinte entre le support circulaire de la grille et la paroi. L'anneau de garde est relié à la masse par le biais d'un ampèremètre de contrôle.

Le courant moyen collecté au plan est mesuré à l'aide d'un électromètre Keithley 610 C protégé des instabilités de courant de la décharge par une capacité de protection ($C_p = 10^{-6}$ F).

11- Pour la mesure des caractéristiques impulsionnelles, on utilise un oscilloscope (TDS 544 - Tektronix) à l'échantillonnage ultra-rapide ($BP > 10^{12}$ Hz) dont la constante de temps RC de 3,75 ns, dans nos conditions expérimentales, permet de caractériser précisément l'évolution temporelle du courant impulsionnel : fréquence, temps de montée, durée, intensité, quantité de charge et énergie par impulsion.

$$\tau_{\text{mes.}} = \frac{[R_e \times R_a] \times [C_e + C_{\text{coax.}}]}{R_e + R_a} = 25 * [50 + 100] \cdot 10^{-12} = 3,75 \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

Résistance et capacité de régulation : sur la figure I.19 apparaissent une résistance (R_r), une capacité (C_r) de régulation et la capacité virtuelle C_0 de l'espace inter électrodes qui n'interviennent qu'en régime de décharge à fort courant [GO, 1978]¹. Ce système original, imaginé par Marode [MA, 1993]², permet en effet de réguler la fréquence et l'énergie injectée par impulsion en régime d'arc entravé.

L'énergie disponible aux bornes de l'espace inter électrodes dépend de la répartition sous forme d'énergies capacitives dans le circuit extérieur entre le circuit de charge (R_r , C_r , C_0) et le circuit de décharge dans le plasma. Pour des valeurs de C_0 inférieures à 7 pF, l'énergie disponible aux bornes de l'intervalle gazeux dans le circuit de décharge est insuffisante pour donner naissance à un arc. L'état du milieu permet alors de délivrer l'énergie stockée dans la capacité de régulation du système de charge aux bornes de l'intervalle gazeux. La nature du plasma obtenu peut alors être régulée en jouant sur les résistances et capacités de régulation (R_r et C_r). En effet, la valeur de R_r limite l'intensité du pic de courant d'arc entravé du plasma, alors que la constante de temps $(RC)_r$ en détermine la durée.

Il faut souligner que ce dispositif de régulation du régime d'arcs entravés n'est pas utilisé au cours de l'étude principale des pointes végétales pour laquelle ce régime de décharge à fort courant n'est plus représentatif des décharges de pointe environnementales.

Par contre, dans le cadre de l'étude préliminaire des différents régimes de décharges électriques autour de pointes métalliques, ce système à capacité variable nous permet d'étudier l'influence du

¹ GOLDMAN A. et GOLDMAN M. (1978), "Corona Discharges", *Gaseous Electronics*, 1, Academic Press, New York, pp. 219-290.

² MARODE M., GOLDMAN A. et GOLDMAN M. (1993), "High Pressure Discharge for Pollution Control", *Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Non Thermal Plasma Technique for Pollution Control*, Serie G, 34-A, pp. 167-190.

circuit extérieur de décharge sur les différentes phases de l'arc d'une part, ainsi que la relation entre les différentes phases de l'arc entravé et la génération d'aérosols ultra-fin d'autre part.

L'énergie par impulsion ($E/Imp.$ en $J/Imp.$) peut être calculée à partir de plusieurs relations équivalentes (avec les indices m pour minimal et M pour maximal) :

$$E/imp. = \frac{1}{2} C_o (V_{0.M}^2 - V_{0.m}^2)$$

$$E/imp. = \frac{1}{2} C_r (V_{r.M}^2 - V_{r.m}^2)$$

$$E/imp. = \int_0^{t_f} V_0 \cdot I \cdot dt$$

Après avoir vérifié la validité des différentes relations, nous choisissons de calculer l'énergie des impulsions par la relation intégrale. En effet, cette relation est valable quelque soit le régime électrique et ne tient pas compte des valeurs de capacité qui peuvent évoluer ($\Delta C/C < 10\%$) au cours de l'expérience, notamment en régime d'arcs entravés. Ces variations sont vraisemblablement induites par la modification des propriétés électriques des matériaux composant la capacité, du fait des fortes énergies qui transitent aux bornes.

12- Les mesures de courant moyen et des caractéristiques impulsionnelles sont enregistrées en continu sur papier à l'aide d'un enregistreur multi-canaux et d'une imprimante.

I.3- Modifications physico-chimiques induites par les décharges

Ce paragraphe vise à expliciter la stratégie et les protocoles d'étude de produits de décharge plutôt qu'à décrire le principe de fonctionnement des appareils utilisés (renvoyé en annexe).

L'activation électrique des gaz génère des espèces neutres et chargées. Il faut souligner que l'étude physico-chimique en aval de la décharge porte essentiellement sur les effluents neutres entraînés par le flux continu d'alimentation. En effet, les espèces électriquement chargées sont collectées par les électrodes sous l'influence du champ électrique.

Par ailleurs, l'étude bibliographique a montré que la création de particules se poursuit pendant quelques minutes en aval du réacteur de décharge. C'est pourquoi, la métrologie des particules ainsi que les analyses chimiques des gaz et particules sont réalisées soit directement après la décharge, soit après un temps de résidence du même ordre de grandeur dans le volume de maturation (5).

I.3.a- Caractérisation physique des particules (13)

Nous étudions la granulométrie (distribution du nombre de particules par classe de dimension) des aérosols créés par les décharges électriques autour de pointes métallique ou végétale. En effet, la quantification en nombre de particules par unité de temps (production P_p en s^{-1}) ou par unité de volume (densité ou concentration N_p en cm^{-3}) est insuffisante pour déterminer les transferts de masse directement reliés à la taille des particules. De plus, ces mesures granulométriques permettent de distinguer les mécanismes de formation de l'aérosol selon les dimensions des particules créées (voir figure I.14 de la partie bibliographique).

Avant de présenter les méthodes de caractérisation granulométrique utilisées, nous abordons deux points importants pour la représentativité des mesures : les dépôts pendant le transport dans les lignes de prélèvement ainsi que l'efficacité d'échantillonnage à l'entrée des lignes d'analyse.

Les pertes dans l'enceinte et les conduits sont évaluées pour nos conditions expérimentales à l'aide d'un code de calcul des dépôts conçu au CEA [DE, 1989]¹. La pénétration ou fraction des particules transférées jusqu'à la sortie du réacteur et des conduits (en %) est représentée en fonction du diamètre des particules (D_p en nm), pour différents débits, dans l'enceinte de décharge (figure I.21) et dans les lignes de transfert des effluents de différentes longueurs (figures I.22 et I.23). D'après ces courbes de pénétration, les pertes dans l'enceinte de décharge peuvent être considérées comme négligeables devant les dépôts (pour les mêmes débits) dans les lignes de transfert. Cela résulte du mécanisme prépondérant de dépôt par diffusion des aérosols fins étudiés ici [BO, 1988]².

Par ailleurs, l'augmentation notable des dépôts avec la longueur des conduits (20 ou 70 cm) est relative, en termes physiques, au temps de séjour dans la ligne, et reflète l'efficacité des processus de diffusion des aérosols fins. En outre, la diminution de pénétration avec l'augmentation du débit de 5 à 10 $l \cdot min^{-1}$, reflète la transition entre écoulement laminaire pour des débits inférieurs à 5 $l \cdot min^{-1}$ et écoulement turbulent. Dans ce cas, les pertes de l'aérosol fin ne sont plus seulement le résultat de la diffusion sous l'influence de l'agitation brownienne mais aussi de la diffusion turbulente [SH, 1993]³.

Les résultats de cette simulation nous conduisent donc d'une part à limiter la longueur des tubes de transfert des effluents de l'enceinte jusqu'aux différents appareils de comptage et d'autre part à travailler avec des débits inférieurs à 5 $l \cdot min^{-1}$. De la sortie du dispositif de décharge jusqu'aux différents compteurs de particules utilisés, les lignes de prélèvement directe (P_1) ou passant par le volume de maturation (P_2) mesurent respectivement 20 et 70 cm. Le code de calcul nous permet alors de corriger les concentrations mesurées par les différents compteurs.

¹ DESCROIX D. (1989), Réalisation d'un code de calcul de dépôts d'aérosol dans un conduit circulaire et étude de deux modèles de dépôts en régime fortement turbulent, DESS Université Paris XII.

² BOULAUD D. (1988), "Les paramètres physiques qui caractérisent la particule d'aérosol : leur calcul et les applications en mécanique des aérosols", *FILTRA'*, Paris, 18-20 octobre.

³ SHIMADA M. et OKUYAMA K. (1993), "Deposition of Submicron Aerosol Particles in Turbulent and Transitional Flow", *AIChE Journal*, **39**, pp. 17-26.

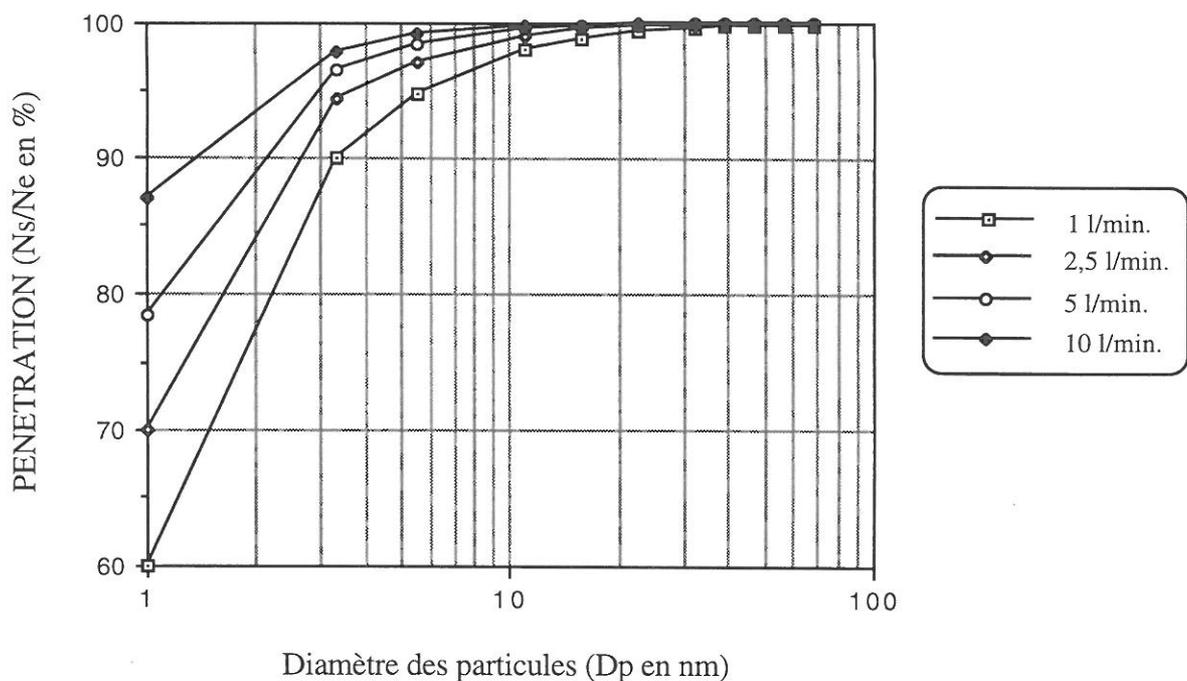


Figure I.21 : Pénétration ou fraction du nombre de particules à la sortie de l'enceinte de décharge en fonction de la dimension des particules (D_p en nm) pour différents débits.

Après son parcours de l'enceinte de décharge jusqu'à la chaîne de mesures, l'aérosol est aspiré dans les différentes lignes d'analyse avec un débit spécifique du type de compteur de particules (voir annexe 2). L'échantillon prélevé à l'entrée de ces lignes d'analyse est représentatif, en taille et en concentration, de l'aérosol circulant dans la veine principale de prélèvement. Il faut préciser que, lors de l'aspiration de l'aérosol dans les différentes lignes d'analyse, l'efficacité d'échantillonnage n'est pas affectée par la différence de vitesse des gaz dans la ligne de prélèvement et dans la ligne d'analyse. En effet, l'aérosol fin suit les lignes du flux d'air sans pertes ni surestimation des concentrations dans la plage granulométrique ($10\text{nm} < D_p < 100\text{ nm}$), car seule l'inertie pour les particules de plus gros diamètre ($D_p > 100\text{ nm}$) [WI, BA, 1993]¹ et la diffusion pour les particules très fines ($D_p < 10\text{ nm}$) induisent des distorsions granulométriques notables. En effet, seul l'échantillonnage d'un aérosol plus gros ($D_p > 100\text{-}500\text{ nm}$) serait sensible aux conditions cinétiques à l'entrée du conduit d'aspiration. En outre, les pertes par diffusion de l'aérosol fin dans les lignes d'aspiration de chaque compteur sont négligées, car ces lignes n'excèdent pas 5 cm de longueur, limitant ainsi le temps de transit à une seconde et l'efficacité des pertes par diffusion.

¹ WILLEKE K. et BARON P.A. (1993), *Aerosol Measurement : Principles, Techniques and Applications*, VNR, New York, pp. 77-108.

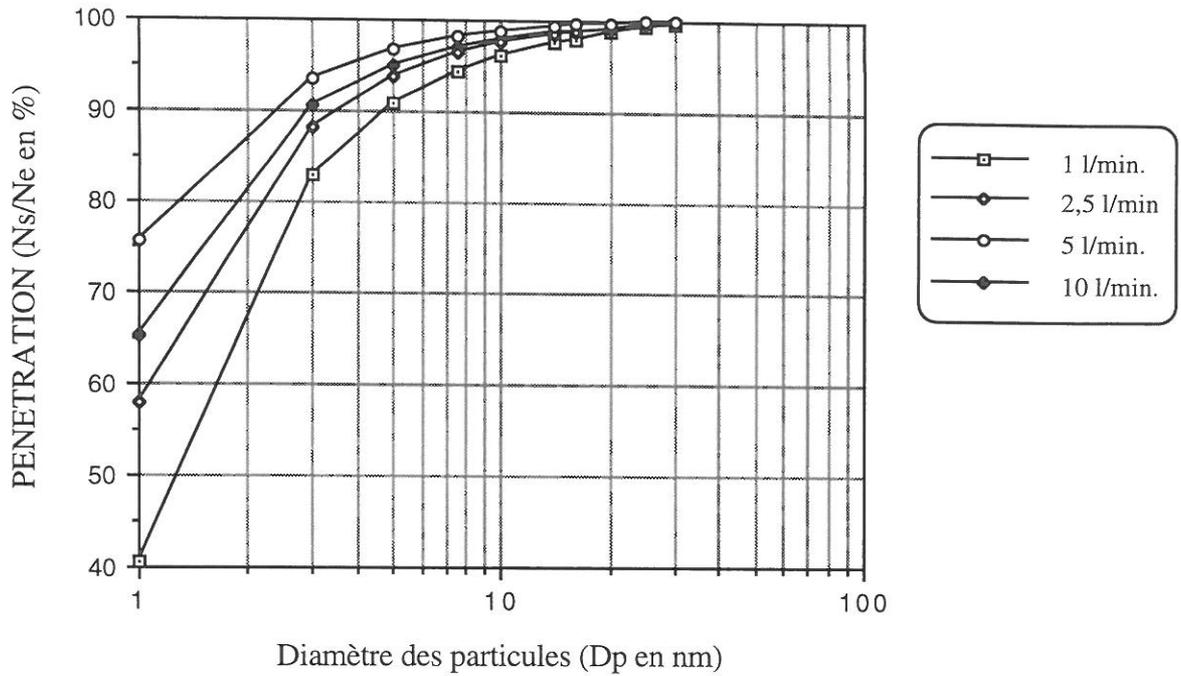


Figure I.22 : Pénétration ou fraction non déposée dans un conduit cylindrique ($L = 20$ cm, $D = 0,5$ cm) en fonction de la dimension des particules (D_p en nm) pour différents débits.

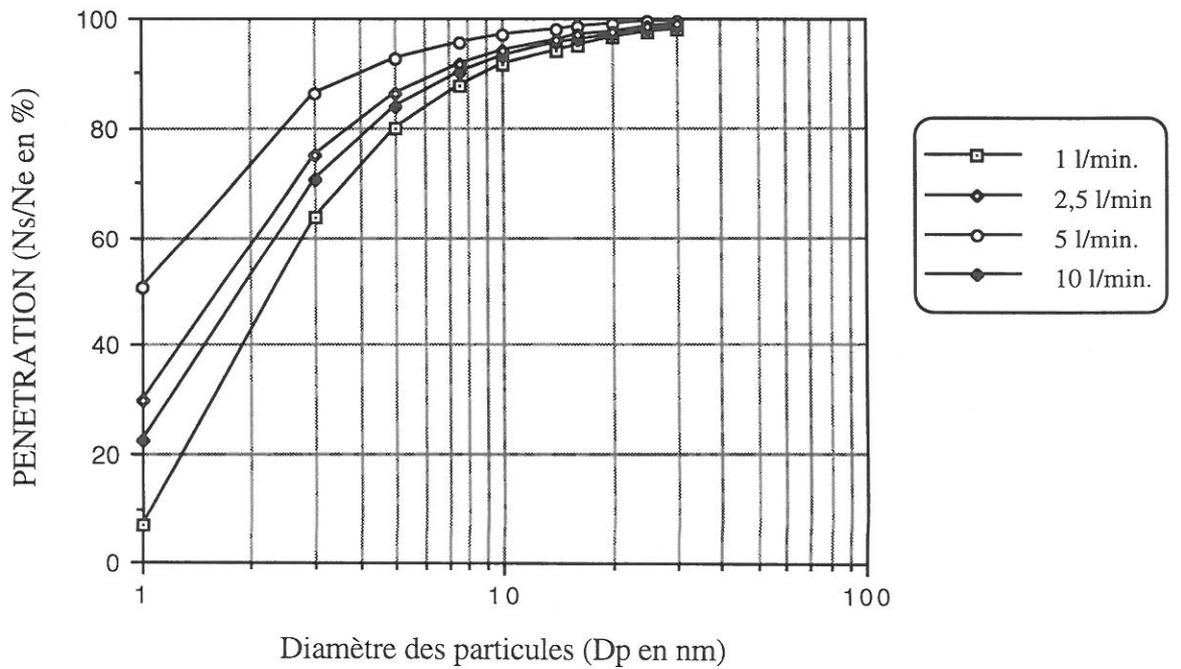


Figure I.23 : Pénétration ou fraction non déposée dans un conduit cylindrique ($L = 70$ cm, $D = 0,5$ cm) en fonction de la dimension des particules (D_p en nm) pour différents débits.

Les techniques de mesure de distribution granulométrique d'un aérosol associent par exemple au compteur de noyaux de condensation un dispositif de sélection des particules selon leur taille tel que l'Analyseur Différentiel de Mobilité Electrique (ADME, voir annexe 2) utilisé ici. Le temps d'acquisition d'un spectre granulométrique complet dépend alors d'une part du nombre de classes granulométriques à étudier, c'est-à-dire de la résolution souhaitée et d'autre part, du temps de réponse des compteurs. Dans nos conditions expérimentales, un cycle de mesure de 2,3 à 101 nm répartis en 22 canaux dure environ vingt minutes. Cette méthode de mesure n'est donc fiable que si la concentration de l'aérosol est stable pendant cette période.

Or, à la sortie de l'enceinte de décharge, les concentrations mesurées présentent des instabilités et varient par bouffées induites par les fluctuations de la décharge. C'est pourquoi dans ce cas, l'étude granulométrique est réalisée par le comptage en parallèle dans trois compteurs de noyaux de condensation (C.N.C. modèles 3760, 3020, 3025 de T.S.Inc., voir annexe 2) ayant des diamètres de coupure différents (respectivement 14, 5 et 3 nm correspondant aux diamètres pour lequel 50% des particules sont comptées, voir figure I.24). Dans cette configuration, nous obtenons une granulométrie grossière de l'aérosol (4 classes granulométriques) avec un temps de réponse de l'ordre de la seconde, adapté aux conditions expérimentales.

Par contre, à la sortie du volume de maturation, la concentration mesurée est stable du fait de l'effet tampon du volume qui homogénéise l'aérosol et lisse les fluctuations. Nous pouvons alors déterminer la distribution granulométrique plus fine de l'aérosol avec l'ADME.

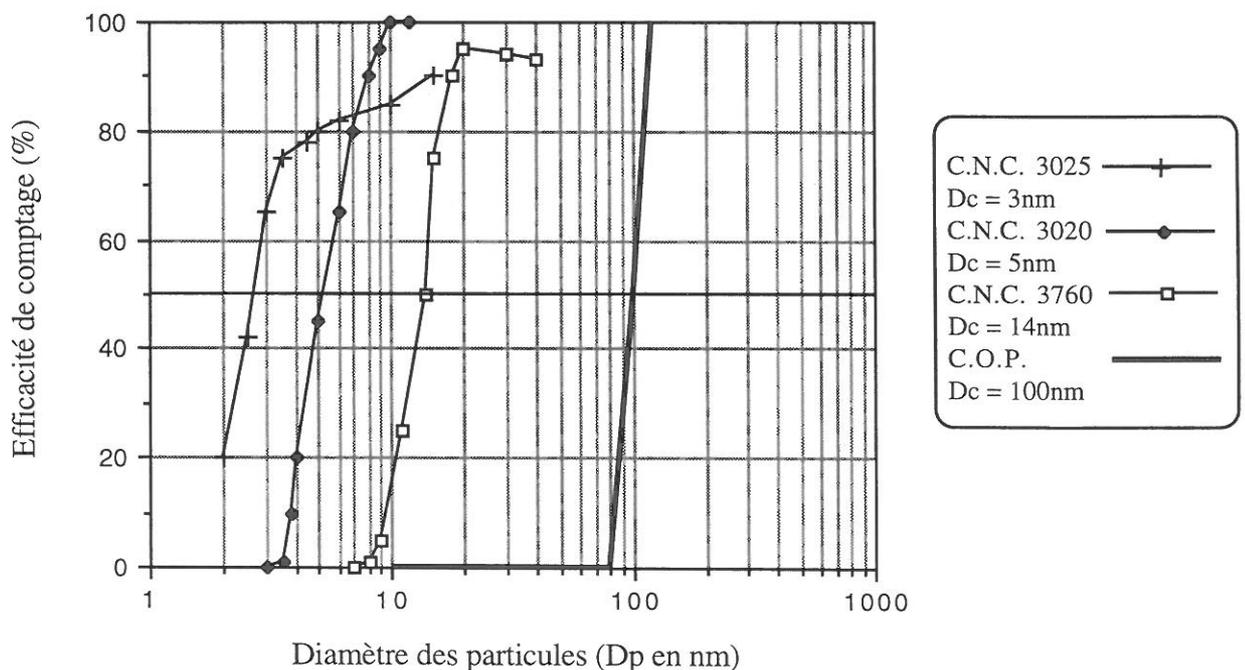


Figure I.24 : Efficacité de comptage des différents compteurs de particules selon la taille des particules.

I.3.b- Caractérisation chimique des particules

Nous présentons maintenant les objectifs et les méthodes d'analyse de la phase particulaire. Nous abordons ensuite les contraintes propres aux différentes techniques utilisées et le protocole expérimental ainsi défini.

D'un point de vue analytique, nous voulons déterminer la composition chimique des différentes espèces des fractions minérale et organique, de l'aérosol produit. De plus, sur le plan quantitatif, il nous faut dresser le bilan matière c'est à dire déterminer la production massique (P_g en $g.s^{-1}$) des éléments ou atomes constituant l'aérosol d'origine végétale généré sous l'influence des décharges de pointe.

Les méthodes analytiques utilisées dans cette étude reposent sur la séparation et l'identification des différentes espèces, selon un temps de rétention dans un capillaire ou une colonne, propre à chacun des produits car entraîné par migration du solvant d'analyse (ou éluant mobile) et ralenti par interaction avec le support de migration (ou phase stationnaire). Les fractions minérale et organique ioniques solubles dans l'eau sont analysées par électrophorèse capillaire (voir annexe 3). L'analyse et le dosage des différents constituants organiques de l'émission est réalisé par chromatographie liquide haute pression (H.P.L.C. couplée avec un détecteur U.V. voir annexe 4) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (G.C./M.S. voir annexe 5). Ces mesures sont effectuées en collaboration avec une équipe de l'Institut d'Analyse des Substances Naturelles du CNRS spécialiste des produits de l'If ou *Taxus Baccata* [GU, 1991, 1993]^{1, 2}.

Ces méthodes d'analyse imposent que l'échantillon injecté soit homogène c'est à dire que l'aérosol initialement solide ou liquide soit solvato ou dissout dans le solvant d'analyse. C'est pourquoi, nous choisissons de collecter l'aérosol pour ensuite extraire les particules par sonication du support de prélèvement en phase liquide, et ainsi piéger les aérosols dans des solvants spécifiques (selon les fractions à analyser et les méthodes d'analyses choisies). Cette extraction "homogénéisante" présente un caractère pré-séparatif lié au choix du solvant :

- l'eau pour la fraction minérale et organique soluble et ionisée en phase aqueuse de pH neutre,
- un solvant polaire tel que l'éthanol pour les aérosols organiques polaires,
- le cyclohexane pour les longues chaînes carbonées apolaires.

Par ailleurs, le dosage de la masse de carbone organique dans l'aérosol collecté repose sur une méthode développée en France par Cachier [CA, 1987]³. Le principe général (décrit en détail dans l'annexe 6) repose sur le dosage du CO_2 généré par oxydation complète en phase gazeuse des composés organiques volatilisés pendant la combustion du support de prélèvement.

¹ GUENARD D. (1991), "A la recherche de nouvelles substances anticancéreuses", *La recherche*, **226**, pp. 1427-1429.

² GUENARD D., GUERITTE-VOEGELEIN F., POTIER P. (1993), "Taxol and Taxotere : Discovery, Chemistry, and Structure-Activity Relationships", *Acc. Chem. Res.*, **26** N° 4, pp. 160-167.

³ CACHIER H. (1987), Approche isotopique du cycle atmosphérique du carbone particulaire, Thèse de doctorat, Paris VII.

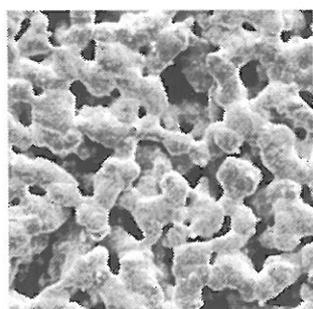
Si ces méthodes d'analyse de la matière permettent d'obtenir des informations précises sur la composition atomique, sur l'enchaînement de ces atomes en molécules et enfin sur d'éventuelles interactions intermoléculaires, elles ont néanmoins des limites de sensibilité encore élevées pour l'analyse de traces entreprise ici (voir tableau récapitulatif I.5 ci-dessous). C'est pourquoi, nous accumulons l'aérosol sur un média filtrant [HI 1982]¹, ensuite analysé après extraction homogénéisante ou par combustion directe du filtre.

14- La ligne de collection de l'aérosol neutre (entraîné par le flux continu d'alimentation jusqu'à la sortie de l'enceinte de décharge) est constituée de deux voies parallèles :

- la première aspire à $0,3 \text{ l.min}^{-1}$ pour le comptage des particules par les CNC 3020 ou 3025 (13),
- la deuxième contient le dispositif de prélèvement de l'aérosol (14).

Le choix du média filtrant dépend alors des méthodes d'analyse et de la nature des produits. Si la technique d'analyse impose une extraction en phase liquide de l'aérosol collecté, les contaminants que contient le filtre peuvent se retrouver dans l'échantillon préparé [SP, 1986]². C'est pourquoi nous travaillons avec des filtres membranes sans "liant" en argent (Millipore AG45[®], $D_{\text{filtre}} = 2,5 \text{ cm}$, $D_{\text{pore}} = 0,45 \mu\text{m}$, voir photo I.25). L'aérosol collecté en surface ne pénètre pas dans la masse du filtre facilitant ainsi l'extraction post-collection. D'autre part, la nature chimique du filtre n'interfère pas avec la fraction organique ou minérale de l'aérosol à étudier.

Par contre, la méthode de dosage du carbone organique repose sur la combustion du filtre sans extraction préalable de l'aérosol. Nous pouvons alors utiliser des filtres en profondeur à fibres en quartz (Whatman QMA[®], $D_{\text{filtre}} = 1,2 \text{ cm}$, voir photo I.26), classiquement utilisés pour ce type d'analyse, qui présentent, à moindre coût, une très bonne efficacité de filtration puisque l'aérosol est collecté sur la surface et dans la masse.



× 1500

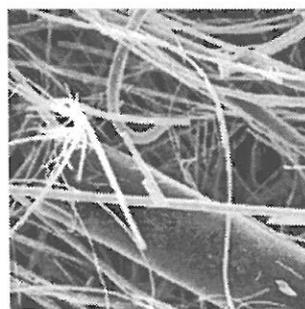


Figure I.25 : Photographie du filtre membrane sans "liant" en argent Millipore AG45[®], $D_{\text{pore}} = 0,45 \mu\text{m}$.

Figure I.26 : Photographie du filtre en profondeur à fibres en quartz Whatman QMA[®].

L'efficacité de filtration (N_p^0/N_p^1) de ces deux filtres est déterminée, dans nos conditions

¹ HINDS W.C. (1982), Aerosol Technology : Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles, John Wiley & sons, New York.

² SPURNY K.R. (1986), Physical and Chemical Characterization of Individual Airborne Particles, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, Chichester, England.

expérimentales, à l'aide du dispositif représenté sur la figure I.27, pour lequel la décharge est utilisée comme générateur d'aérosol. La fraction retenue sur le filtre est dans tous les cas supérieure à 95 % du nombre total d'aérosol généré.

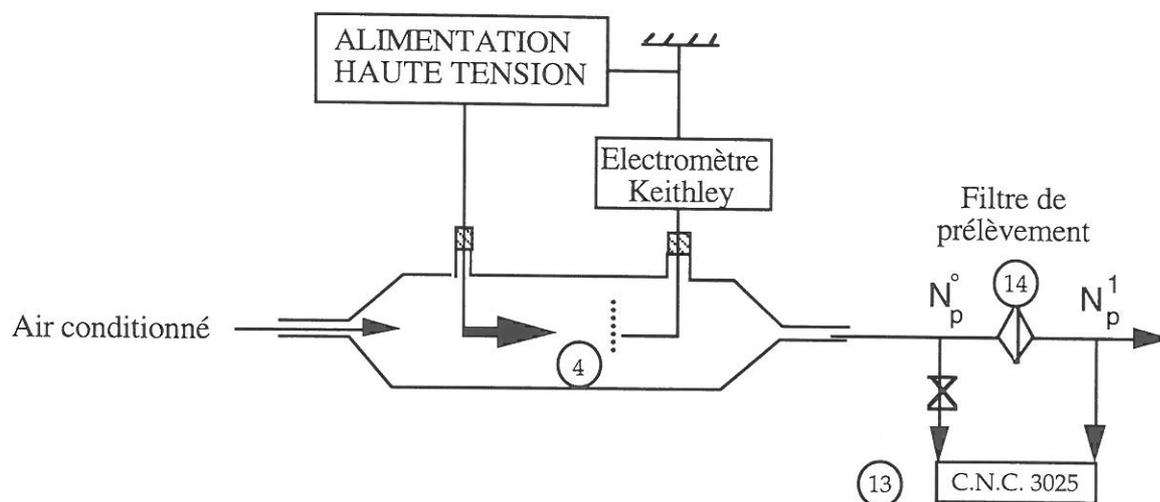


Figure I.27 : Dispositif de test d'efficacité des filtres utilisés.

Par ailleurs, la fraction chargée de l'aérosol est collectée sous l'influence du champ électrique sur des filtres conducteurs en argent fixés sur la contre électrode de platine.

I.3.c- Caractérisation chimique des produits gazeux (15)

Le choix de la méthode d'analyse repose sur un critère de sensibilité maximale d'une part et devrait d'autre part permettre d'observer aussi bien les produits "classiques" de décharge sur l'air synthétique (O_3 , H_2O_2 , NO_x , HNO_x) que les espèces organiques d'origine végétale définies dans l'annexe 11.

c.1- Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (I.R.F.T.)

Nous retenons la spectroscopie d'absorption IR qui répond à ces deux critères d'analyse-multi-espèces et de sensibilité [HA, 1990]¹. De plus, fréquemment utilisée dans le cadre d'études environnementales de mélanges gazeux ([ST, 1956]², [NI, 1977]³, [HA, 1982]⁴, [TI, 1991]⁵, [PA,

¹ HANST P.L. et HANST S.T. (1990), Gas Analysis Manual for Analytical Chemists (Tomes I et II), Infrared Analysis, Anaheim.

² STEPHENS E.R., HANST P.L., DOERR R.C. et SCOTT W.E. (1956), "Reactions of Nitrogen Dioxide and Organic Compounds in Air" Ind. Engin. Chem., p. 1498.

³ NIKI H., MAKER P.D., SAVAGE C.M. et BREITENBACH L.P. (1977), "Fourier Transform IR Spectroscopic Observation of Pernitric Acid Formed via $HO_2 + NO_2 \rightarrow HOONO_2$ ", Chem. Phys. Lett., **45**, pp. 564-566.

⁴ HANST P.L. et HANST S.T. (1990), Gas Analysis Manual for Analytical Chemists (Tome I), Infrared Analysis, Anaheim.

⁵ TIMOTHY W.C. (1991), "Infrared Spectroscopy-Based Property-Reactivity Correlations for Predicting Environmental Fate for Organic Chemicals", Env. Toxicology and Chem., **11**, pp. 981-991.

1992]¹), on dispose aujourd'hui de plusieurs centaines de spectres d'absorption IR de référence réunis dans plusieurs ouvrages de synthèse [HA, 1990]² et dans la bibliothèque de spectres de la société BRUCKER, ce qui facilite considérablement le dépouillement des spectres enregistrés.

Nous utilisons donc un spectromètre IR à transformée de FOURIER (IRTF) IFS 48® de la société BRUCKER dont le principe repose sur l'absorption de longueurs d'onde IR spécifiques des différentes liaisons chimiques (voir annexe 7 : principe de la spectrométrie vibrationnelle IR). Cela permet, sans dénaturation de l'échantillon gazeux, d'identifier et de quantifier simultanément plusieurs espèces avec une grande sensibilité et des résolutions spectrales et temporelles favorables. En effet, l'identification des différents composés d'un mélange gazeux est possible car chaque composé du mélange absorbe plusieurs longueurs d'onde spécifiques à ses liaisons inter atomiques. Comme le spectre IRTF des différents composés sont constitués de bandes d'absorption bien définies, l'interprétation du spectre d'un mélange créé par décharge repose sur la sélection d'une série de bandes caractéristiques propres à chaque composé sans interférence avec les bandes d'absorption des autres gaz présents dans le mélange.

Outre ce critère de région spectrale favorable à l'identification d'un composé, reste le problème de quantification. Comme toutes les méthodes spectroscopiques basées sur l'absorption de lumière, la quantité de lumière absorbée pour une longueur d'onde donnée est reliée à la concentration de l'espèce absorbante par la relation de Beer-Lambert.

$$di(\lambda) = -k_{i(x)} dx \text{ (voir figure I.28)}$$

soit sous la forme intégrée en logarithmes décimaux

$$\text{Log} \frac{i(\lambda)}{i_0(\lambda)} = -k(\lambda)l \text{ avec } k(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot c$$

$$\text{soit } \log \frac{i_0(\lambda)}{i(\lambda)} = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot l = \text{DO} = \text{Abs}$$

avec $i(\lambda)$: flux lumineux transmis
 $i_0(\lambda)$: flux lumineux incident
 dx : unité d'épaisseur traversée
 l : longueur du chemin optique (m)
 ϵ : coefficient d'absorption par unité de longueur et de concentration ($\text{m}^{-1} \cdot \text{ppmv}^{-1}$)
 c : concentration (ppmv)
 DO : densité optique (u.a.)
 Abs : absorbance (u.a.)

¹ PALEN E.J. et ALLEN D.T. (1992), "Fourier Transform Infrared Analysis of Aerosol Formed in the Photo-Oxydation of Isoprene and β -Pinene", *Atm. Env.*, **26A**, pp. 1239-1251.

² HANST P.L. et HANST S.T. (1990), *Gas Analysis Manual for Analytical Chemists* (Tomes I et II), Infrared Analysis, Anaheim.

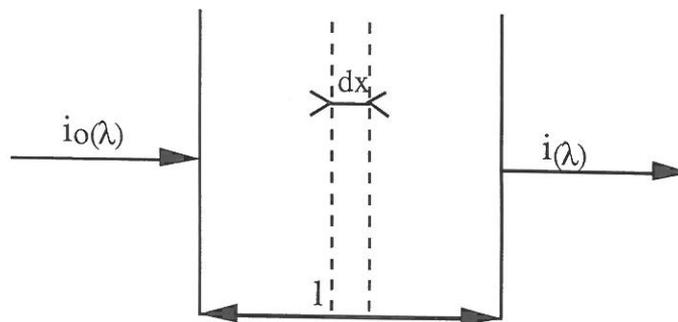


Figure I.28 : Loi d'absorption de Beer-Lambert

Ainsi, à l'aide des bibliothèques de spectres de différents gaz étalons, nous pouvons calculer les coefficients d'absorption des différents composés étalons pour les longueurs d'onde où l'absorption est maximale (λ_{\max} en μm). Les valeurs ainsi déduites de la littérature permettent de relier l'absorbance des différents produits à la concentration de chaque espèce en phase gazeuse d'après la relation de Beer-Lambert.

Choix des unités de concentration en phase gazeuse

Les deux principales unités des concentrations en phase gazeuse sont la ppmv ou partie par million en volume (ppm ou vpm pour d'autres auteurs) exprimant l'abondance relative en volume ou fraction molaire ou rapport de mélange volumique et le $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ relatif à la concentration massique.

Le rapport de mélange volumique (noté y_i en ppmv) exprime l'abondance relative d'une espèce i dans l'air selon :

$$y_{i(\text{ppm})} = \frac{C_i}{C} * 10^6 = \frac{P_i}{P} * 10^6$$

où C , P , C_i et P_i représentent les concentrations (en $\text{mole}\cdot\text{m}^{-3}$) et la pression partielle (en Pa) respectivement de l'air (ou gaz de fond) et de l'espèce i pour une pression P et une température T (en K) fixée avec :

$$C = \frac{P}{RT} = \frac{n}{V}$$

Par ailleurs, la concentration massique de l'espèce C_{mi} en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ est égale à C_i / M_i , avec M_i , la masse molaire de l'espèce i en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On obtient donc la relation entre la fraction molaire ou rapport de mélange volumique et la concentration massique selon :

$$y_{i(\text{ppm})} = \frac{R * T * 10^6}{P * M_i} * C_{mi} \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-3}) \quad \text{avec : } R = 8,314 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Le ppbv et pptv représentent aussi des fractions molaires ou rapport de mélange volumique (y_i) en partie par billion (soit 10^{-9}) et partie par trillion (soit 10^{-12}).

Après avoir rappelé succinctement les caractéristiques techniques du spectromètre utilisé et le principe d'acquisition d'un spectre, nous présentons le protocole d'analyse en ligne ainsi que les conditions d'analyse qui permettent d'abaisser les limites de détection.

Caractéristiques techniques et principe d'acquisition d'un spectre

Le rayonnement IR polychromatique est généré par une source en Carbure de Silicium refroidie à l'eau. Le faisceau polychromatique émis traverse le mélange gazeux à analyser et le dispositif interdifférentiel recueille, pour chacune de ses positions, une information globale sur l'absorption de l'échantillon à toutes les fréquences du rayonnement incident.

Le détecteur MCT (Mercure, Cadmium et Tellurium) est un semi-conducteur refroidi à l'azote liquide permettant l'analyse de longueurs d'onde de 4000 à 600 cm^{-1} (soit de $2,5$ à $16,67 \mu\text{m}$). Le signal enregistré, appelé interferogramme, est la somme des intensités des franges dues à chaque fréquence. Le spectre d'absorption est déduit de l'interferogramme par un calcul à l'aide d'une transformation mathématique dite à transformée de Fourier qui permet de passer de l'espace du temps à l'espace des fréquences.

Conditions d'acquisition des spectres I.R

- Stabilité des concentrations : les produits gazeux sont transférés de l'enceinte de décharge jusqu'à la cellule d'analyse des gaz (décrite ci-dessous) balayée par le faisceau IR dans le spectromètre. La durée d'acquisition d'un spectre est d'environ 5 min pendant lesquelles la cellule d'analyse est alimentée en continu par les effluents gazeux de la décharge. C'est pourquoi seuls les spectres obtenus pour des décharges stables (sans fluctuations de courant) sont présentés ici. Cela nous assure de l'homogénéité du volume total d'effluents qui transitent dans la cellule pendant l'analyse.

Par ailleurs, pour une bonne reproductibilité des conditions de mesures, le système optique du spectromètre et la chambre contenant la cellule d'analyse sont purgés en continu par de l'air comprimé séché pour limiter l'influence de l'atmosphère environnante dans lequel CO_2 et H_2O varient en permanence.

- Abaissement des limites de détection : pour une longueur d'onde fixée, la loi de Beer-Lambert indique que plus le chemin optique est long et plus l'absorbance mesurée pour une concentration donnée augmente. Devant l'intérêt de cette propriété quant à la détection de traces par allongement du chemin optique, nous utilisons une cellule à réflexions multiples qui permet d'ajuster le chemin optique de $0,8$ à 8 m par réglage externe. La cellule à gaz (figure I.29) possède un corps en verre borosilicaté et des fenêtres d'entrée et de sortie du faisceau IR en Zn-Se transparentes jusqu'à 400 cm^{-1} ($25 \mu\text{m}$), présentant un indice de réfraction faible qui limite les pertes d'énergie par multi-réflexions dans l'épaisseur de la fenêtre. Les miroirs disposés aux deux extrémités de la cellule sont dorés pour limiter la corrosion par les gaz oxydants et acides créés par décharge.

De plus, la température des gaz à l'intérieur de la cellule est régulée par l'intermédiaire d'un système chauffant entourant la cellule. Cela nous permet de réaliser toutes nos mesures dans des conditions de température contrôlées ($T = 303 \text{ K}$), ce qui exclut les problèmes de variations donc d'absorbance induites par les variations de température [GA, 1994].

Par ailleurs, le mélange gazeux à analyser traverse la cellule en continu et ressort à la pression atmosphérique. On peut ainsi calculer précisément les concentrations massiques à partir des fractions volumiques de mélange mesurées dans la cellule dans des conditions de pression et de température connues.

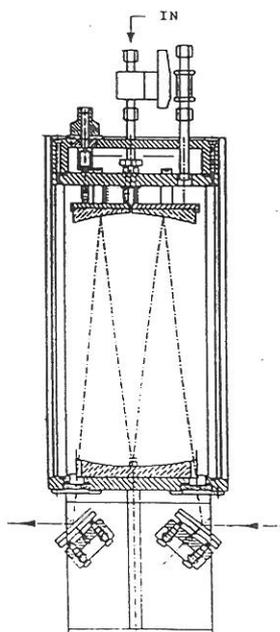


Figure I.29 : Cellule à réflexion multiple avec chemin optique variable de 0,8 à 8 m (volume = 2 litres, diamètre intérieur = 11 cm, $D_{\text{miroir}} = 4 \text{ cm}$).

La limite de détection (L_d en ppmv) d'un composé donné est directement reliée au rapport signal (mesuré pour la longueur d'onde d'absorption maximale) sur bruit par la relation suivante :

$$L_d = \frac{BF}{\epsilon \cdot l}$$

avec BF : bruit de fond (u.a d'absorbance),
 ϵ : coefficient d'absorption ($\text{ppmv}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$),
 l : longueur du chemin optique (m).

Le bruit de fond est mesuré sur une plage spectrale exempte de toute bande d'absorption située de 2510 à 2460 cm^{-1} [GA,1993]²⁶. L'absorbance minimale mesurable est identifiée au bruit de fond : un signal est donc détecté dès que son intensité dépasse celle du bruit de fond. Il y a donc deux moyens d'abaisser la limite de détection : diminuer le bruit de fond du spectre ou/et augmenter le signal d'absorbance.

¹ GAUDEZ M.T., PITSCH H., FLORESTAN J. et BOULOU J.C. (1993), "Multicomponent Analysis of Small Volumes of Gas Mixtures : an Original Method for Processing ftir Spectra", XXVIII Colloquium Spectroscopicum Internationale, York, Royaume Uni.

Le bruit de fond d'un spectre dépend de l'énergie du faisceau ou du flux de lumière arrivant jusqu'au détecteur et du nombre de balayages du faisceau dans la cellule (ou nombre de scans) directement relié à la durée d'acquisition [HA, 1990]¹.

Dans le but d'optimiser les conditions d'analyse, nous étudions expérimentalement l'influence de la durée d'analyse ou nombre de scans selon l'intensité du bruit de fond. D'après la figure I.30, le bruit de fond du spectromètre suit une loi de décroissance en fonction inverse de la racine carrée du temps de mesure. C'est pourquoi tous les spectres présentés dans cette étude ont été obtenus pour un nombre de balayage égal à 200 ; compromis acceptable entre une durée d'analyse relativement courte d'environ 5 min et une réduction suffisante du bruit de fond (voir figure I.30).

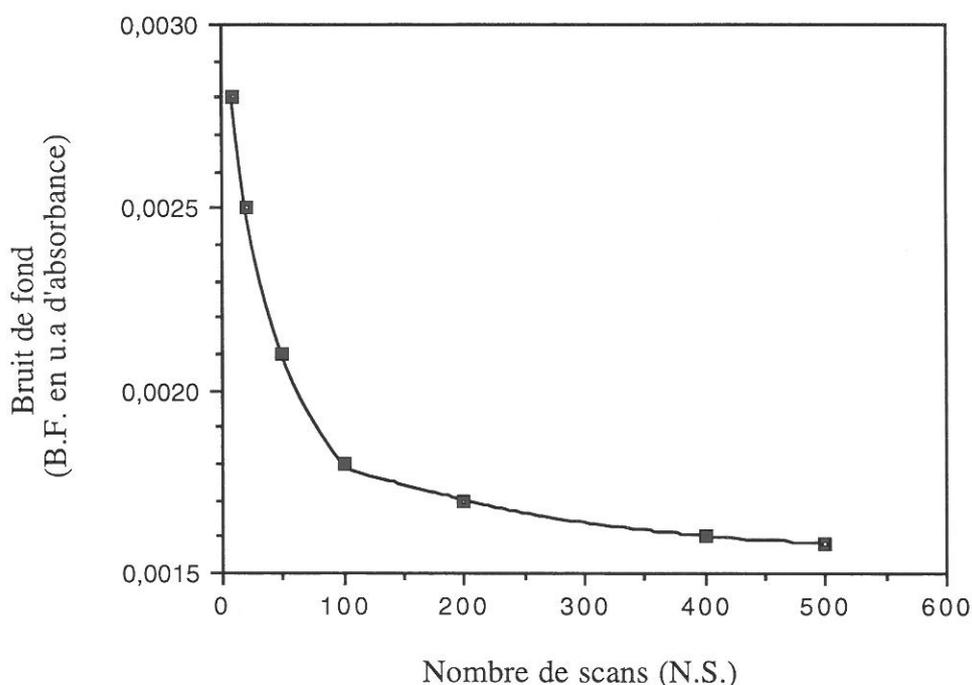


Figure I.30 : Variation du bruit de fond (B.F. en u.a. d'absorbance) selon le nombre de scans ou durée d'analyse.

Dans ces conditions, nous mesurons alors le bruit de fond pour différentes longueurs du chemin optique (voir figure I.31).

¹ HANST P.L. et HANST S.T. (1990), Gas Analysis Manual for Analytical Chemists (Tome II), Infrared Analysis, Anaheim.

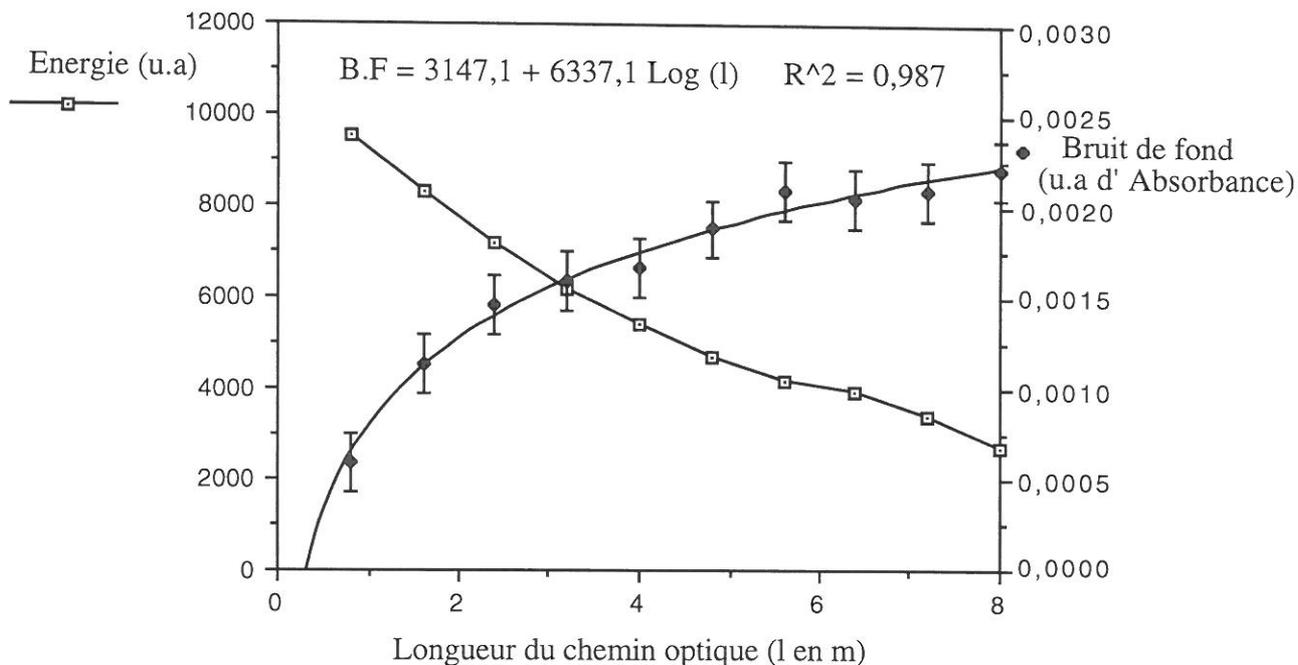


Figure I.31 : Variation de l'énergie du faisceau I.R. reçue par le détecteur (en u.a.) et du bruit de fond (B.F. en u.a. d'absorbance) selon la longueur du chemin optique (l en m).

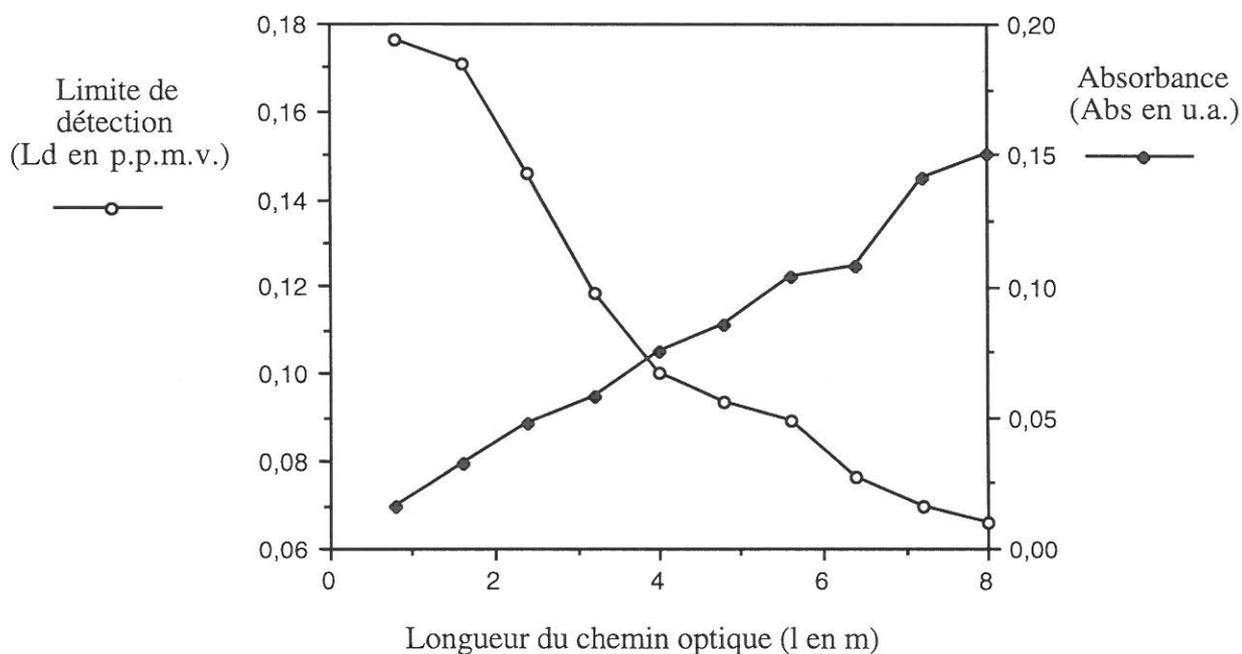


Figure I.32 : Variation de la limite de détection (L_d en p.p.m.v. pour $\epsilon = 3.10^{-3}$ p.p.m.v. $^{-1}$.m $^{-1}$) et de l'absorbance (Abs. en u.a.) à $\lambda_{max.} = 9,52 \mu m$ soit $\sigma_{max.} = 1050$ cm $^{-1}$ d'un mélange étalon d'ozone à 35 p.p.m.v. selon la longueur du chemin optique (l en m).

D'après l'évolution du bruit de fond selon une fonction logarithmique du parcours optique, la limite de détection du composé gazeux représentée sur la figure I.32 est optimale à 8 m puisque, d'après la loi de Beer-Lambert représentée sur la même figure, l'intensité d'absorbance augmente linéairement avec la longueur du chemin optique.

Un moyen supplémentaire d'augmenter l'absorbance mesurée consiste à diminuer la résolution de telle sorte que les bandes d'absorption apparaissent plus précisément. Néanmoins, en travaillant à pression atmosphérique, une résolution de 0,5 cm⁻¹ permet d'augmenter l'absorbance des bandes sans augmenter le bruit de fond [HA, 1990]¹.

En conclusion, tous les spectres présentés dans cette étude sont obtenus dans les conditions optimales de limite de détection suivantes : un nombre de balayage égal à 200, une longueur de chemin optique de 8 m et une résolution de 0,5 cm⁻¹.

c.2- Piège cryogénique et dosage du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

Pour des raisons de représentativité des conditions environnementales, nous étudions l'influence de l'humidité sur la production d'espèces telles que le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et autres dérivés acides (HNO₃, HNO₂). Il nous faut, pour s'affranchir des problèmes d'interférence avec les bandes d'absorption de l'eau, utiliser une technique complémentaire spécifique du peroxyde d'hydrogène. Cette méthode développée par Lazrus [LA, 1985]² repose sur le prélèvement cryogénique et le dosage par fluorescence U.V. des effluents humides gazeux (voir annexe 8). La concentration de peroxyde d'hydrogène mesurée dans la phase condensée ([H₂O₂], en mol.m³) est reliée au rapport de mélange volumique (y_{H₂O₂} en ppmv) et/ou concentration massique dans le flux de gaz produits par décharge selon la relation suivante détaillée en annexe.

$$y_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{ppbv}) = (\text{H}_2\text{O}_2)_l * \frac{M_e * P_{es} * H_r}{\rho * 100} * \frac{V_0 * P_0}{T_0} * \frac{10^9}{RP}$$

soit
$$y_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{ppbv}) = 179,89 * (\text{H}_2\text{O}_2)_l * \frac{P_{es} * H_r}{P}$$

avec $M_e = 18.10^{-3}$ kg.mol⁻¹ masse molaire de l'eau,
 $\rho_e = 1000$ kg.m⁻³ masse volumique de l'eau,
 $V_0 = 22,4.10^{-3}$ m⁻³, volume d'une mole dans les conditions normales de température et de pression, soit $P_0 = 1,01325.10^5$ Pascal et $T_0 = 273,15$ K,
 $R = 8,314$ Pa.m³.mole⁻¹.K⁻¹,
 P_{es} : Pression de vapeur saturante en eau (Pa),
 P : Pression (Pa),
 H_r : Humidité relative (en %).

¹ HANST P.L. et HANST S.T. (1990), Gas Analysis Manual for Analytical Chemists (Tome II), Infrared Analysis, Anaheim.

² LAZRUS A.L., KOK G.L., GITLIN S.N., LIND J.A. et McLARENSE.E. (1985), Anal. Chem., **57**, pp. 917-922.

Protocole de caractérisation chimique

- 1 - Conditionnement ou pré-nettoyage des ustensiles utilisées pour la collection (dispositif de filtration, filtres), pour l'extraction homogénéisante pré-analyse (contenant : flacons en verre) ou pour le transport jusqu'au laboratoire d'analyse du carbone organique (boîtes de pétri en verre). Pour l'analyse de la fraction organique, le nettoyage est réalisé à l'aide de solvants organiques très volatils : Acétone et Ethanol. Pour l'analyse de la fraction minérale, nous utilisons un détergent classique (DECON). Il faut ensuite rincer abondamment à l'eau ultra-pure (bidistillée, puis passée trois fois sur une série de résines échangeuses d'ions avant distillation finale).
 - 2 - Prélèvement et pesée des rameaux ou aiguilles végétales à polariser et d'un témoin d'évaporation hors champ électrique.
 - 3 - Positionnement des électrodes et fermeture de l'enceinte de décharge.
 - 4 - Contrôle des fuites dans l'enceinte et dans les différentes lignes d'analyse par mesure amont/aval des débits.
 - 5 - Contrôle du bruit de fond ou contamination particulaire qui doit être nulle pendant plusieurs minutes.
 - 6 - Mesure du spectre IR de référence sur le mélange gazeux d'alimentation.
 - 7 - Mise sous tension (allumage du plasma).
 - 8 - Caractérisation chimique des produits de décharge : collection sur filtre pendant une durée liée à la production de particules par unité de temps (de 10-12 heures en régime d'auto-stabilisation à une heure en régime de dards) aussi bien qu'à la sensibilité des méthodes utilisées (voir tableau I.5).
 - Mesure simultanée du spectre IR d'absorption ou échantillonnage cryogénique des effluents gazeux en aval du filtre.
 - 9 - Arrêt de la tension.
 - 10 - Conditionnement de l'aérosol collecté sous hotte à flux laminaire classe 10 pour analyses (contamination < 10 particules/28 cm³, de diamètre < 0,1 µm).
 - Ouverture du dispositif de filtration,
 - Extraction homogénéisante pour HPLC et électrophorèse capillaire dans les flacons préparés,
 - ou conditionnement dans des boîtes de pétri en verre pour transfert des filtres jusqu'au laboratoire d'analyse du carbone organique.
 - 11 - Pesée des rameaux polarisés et des témoins d'évaporation.
 - 12 - Analyses des différentes fractions de l'aérosol.
 - 13 - Traitement des données.
- N.B : On répète les mêmes opérations pour différents témoins :
- témoin électrique avec pointe métallique, indicatif des produits créés par interaction plasma/gaz
 - témoin végétal avec pointe végétale sans polarisation, indicatif des contaminations introduites au cours de l'installation des électrodes végétales.

Méthodes d'analyse	Fraction analysée		Sensibilité
Coulométrie	PA	Carbone organique	µg/filtre
Electrophorèse capillaire	R TI CU	Anions et Cations minéraux et organiques à chaîne courte	ppbm en phase aqueuse
HPLC et GC/MS	L ES	Fraction organique totale (polaire et apolaire)	10 ⁻⁷ mole.l ⁻¹ dans l'éthanol ppbv, pptv
Spectrométrie d'absorption IRTF	G	Gaz neutres	ppmv, ppbv selon l'espèce
Prélèvement cryogénique et spectrométrie de fluorescence U.V.	A Z	Peroxydes d'hydrogène (H ₂ O ₂) et peroxydes organiques (R-O-O-R')	0,4 ppbv

Tableau I.5 : Méthodes de caractérisation chimique des diverses fractions gazeuses et particulaires.

Remarques préliminaires à la présentation des résultats : il est nécessaire de souligner que l'étude des transformations gaz-particules pose le problème de sensibilité des méthodes de détection des gaz. En effet, à partir des mesures de noyaux de condensation, il est possible de mettre en évidence le mécanisme de conversion des gaz en particules. Néanmoins, la quantité de produits gazeux consommée pour la production de 1000 part.m⁻³ de diamètre inférieur à 100 nm, constituées de 10 à 10⁷ molécules selon le volume moléculaire de l'espèce condensable et la taille des noyaux consomme de 10⁴ à 10¹⁰ molécules gazeuses.m⁻³. Dans les conditions standards (P = 1,01325.10⁵ Pa, à T = 293,15 K soit 2,5.10¹³ molécules.cm⁻³), cela représente des rapports de mélange volumique de 4.10⁻⁴ pptv à 400 pptv ou 0,4 ppbv. Il n'est donc pas contradictoire de détecter des noyaux créés par conversion gaz-particules sans variation notable des concentration ou fraction volumique de mélange en phase gazeuses. Nous avons vérifié que les aérosols fins produits par la décharge ne modifient pas les spectres d'absorption enregistrés avec ou sans pré-filtre de collection (14).

I.4- Conclusions

Ce dispositif expérimental permet de simuler les décharges de pointes environnementales à l'aide d'un système d'électrodes en configuration pointe-plan, seul capable de restituer les profils de champ inhomogène et l'amplification du champ électrique atmosphérique moyen par effet de pointe. Le courant moyen de décharge et l'absence d'interaction directe plasma-plan sont alors les critères de représentativité des conditions expérimentales par rapport aux conditions atmosphériques.

Nous mesurons simultanément les paramètres électriques (tension appliquée, courant moyen, caractéristiques impulsionnelles) et les modifications physico-chimiques induites par la décharge dans des conditions de débit, de densité, d'humidité et de contamination particulaires contrôlées.

La caractérisation électrique des décharges selon la nature de l'électrode, l'effet multi-pointe et les critères de choix de la géométrie de l'électrode utilisée sur site sont présentés dans le chapitre II. Les effets physico-chimiques des différents régimes de décharges constituent l'objet du chapitre III.

CHAPITRE II : CARACTERISATION ELECTRIQUE DES DECHARGES DANS L'AIR A PRESSION ATMOSPHERIQUE POUR DES POINTES METALLIQUE ET VEGETALE

Avant d'entamer l'étude principale concernant les pointes végétales, nous travaillons avec des pointes métalliques de différentes natures chimiques (carbure de tungstène, acier et rhodium). L'utilisation de pointes usinées en série nous assure une bonne reproductibilité des mesures tant électriques que chimiques sur des périodes de quelques minutes à plusieurs jours (selon les régimes étudiés et la nature chimique de la pointe), alors que les pointes végétales entraînent des variations spontanées de courant de décharge.

Cette configuration de référence permet alors, dans un premier temps, de discerner les régimes de décharge et les composantes impulsionnelle et continue de courant associées, sur une large plage de tension et pour les deux polarités. Pour comparer les régimes de décharge autour de pointes végétales et métalliques, l'étude bibliographique montre qu'il est nécessaire de travailler dans les mêmes conditions expérimentales. C'est pourquoi les pointes métalliques présentent un rayon de courbure similaire aux aiguilles végétales d'if et d'épicéa ($50 \mu\text{m} < r < 100 \mu\text{m}$), définis par observation d'une centaine d'aiguilles végétales au microscope électronique à balayage (voir clichés présentés ci-dessous et annexe 9).

La comparaison des résultats obtenus pour des pointes métalliques et végétales vise ensuite à définir les régimes électriques de décharge autour de multi-pointe végétales, avec le courant moyen de décharge comme critère de représentativité des conditions expérimentales par rapport aux conditions atmosphériques. En outre, l'étude oscillographique permet d'affiner cette notion de représentativité par une condition supplémentaire d'absence d'interaction plasma-plan qui fixe la limite supérieure de courant moyen pour chaque configuration et détermine ainsi les conditions expérimentale pour l'étude des produits gazeux et particuliers. Nous portons ensuite notre attention sur les variations spontanées de régimes observées autour des pointes végétales. Une discussion des résultats permet alors de choisir la forme de l'électrode de référence utilisée pour l'étude sur site.

Les caractéristiques courant-tension, présentées dans ce chapitre pour les deux polarités, sont obtenues dans la configuration expérimentale décrite ci-dessus. La pointe est polarisée par rapport à la grille de platine reliée à la masse, et placée perpendiculairement au flux d'air dans l'enceinte de décharge avec $d = 1\text{cm}$.

II.1- Pointe Métallique de référence

II.1.a- Présentation des régimes de décharge positives

Sur la caractéristique courant-tension d'une pointe positive, nous distinguons cinq régimes électriques (repérés par les chiffres romains sur la figure I.33 pour renvoi au texte), soit à tension appliquée croissante :

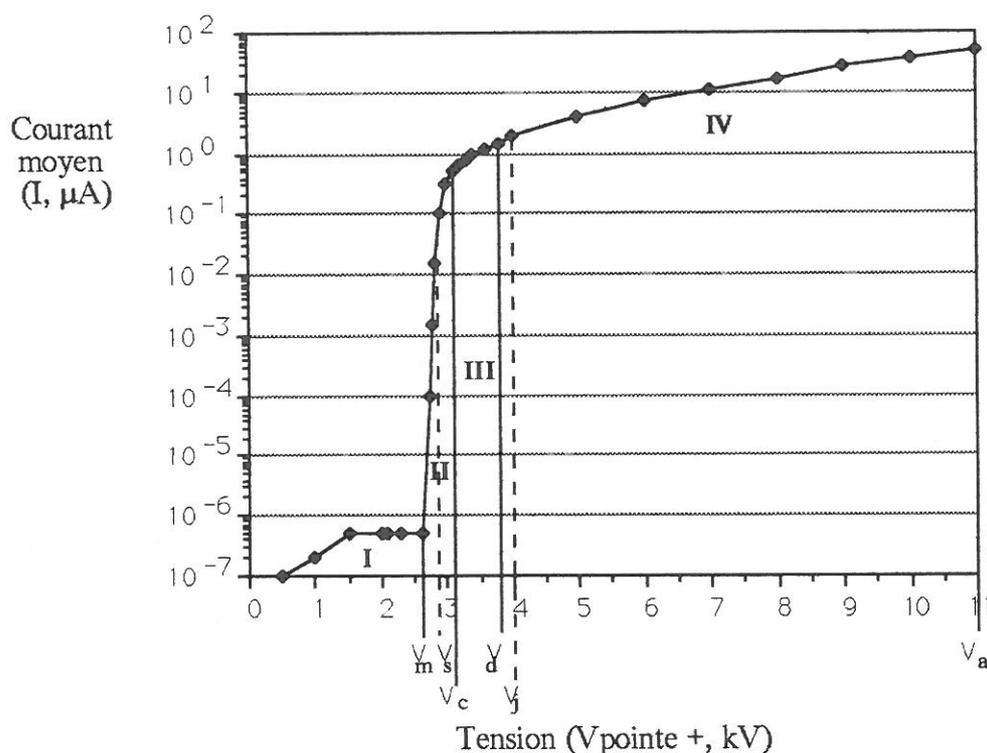


Figure I.33 : Caractéristique potentiométrique d'une pointe de carbure de tungstène positive ($r = 50 \mu\text{m}$, $d = 1\text{cm}$, $Q = 2,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, $P = 1013 \text{ hPa}$ soit 760 mm Hg , $H_r = 70 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Régime (I) de collection des charges atmosphériques ($V < V_m$) : le très faible courant (de 10^{-15} à 10^{-13} A) correspond à la collecte des charges créées dans le gaz de façon aléatoire par les agents ionisants externes (rayonnements cosmiques, radioactivité naturelle, photo-émission). La collecte, de plus en plus efficace au fur et à mesure que la différence de potentiel entre les électrodes augmente, explique la croissance initiale du très faible courant jusqu'au palier de saturation de Geiger où le courant collecté est maximal et n'augmente plus avec la tension. En effet, le volume de collection des charges est maximum (lié à la forme des électrodes et à l'espace qui les sépare) et le champ électrique est trop faible pour engendrer des avalanches électroniques dans le gaz.

Régime (II) de TOWNSEND

Régime (II.1) de multiplication électronique non auto-entretenu (de V_m à V_s) : le courant présente successivement et de façon aléatoire une composante quasi-continue, à laquelle se superposent des trains d'impulsions dont les premières ont une grande amplitude (impulsions d'auto-stabilisation ou "burst pulses") et sont suivies de dards ("preonset streamers") qui se propagent de la pointe vers le plan. Il y a multiplication des charges créées naturellement dans le gaz mais pas d'auto-entretien de la décharge qui s'éteint en l'absence d'ionisation externe.

Le caractère aléatoire des avalanches électroniques résulte de la probabilité de présence d'un électron germe dans la zone d'ionisation et l'extinction de la décharge de la compétition qui existe entre le champ électrique imposé par la différence de potentiel et le champ antagoniste induit par les nuages de charges d'espace positives. La présence de ces nuages de charge d'espace modifie le profil de champ entre les électrodes et diminue le champ électrique à la surface de la pointe. Cette période, qu'on peut qualifier de réfractaire (phase descendante de l'impulsion), est nécessaire à la migration de ces charges d'espaces pour retrouver un champ électrique supérieur au champ seuil d'ionisation et déclencher une nouvelle avalanche à la pointe. En terme de courant moyen, on note une soudaine augmentation de plusieurs ordres de grandeur (d'une fraction de pico-Ampère à quelques nano-Ampères).

Régime (II.2) de TOWNSEND ou décharge auto-entretenu (de V_s à V_c): l'augmentation du champ électrique imposé par la différence de potentiel entre les électrodes compense suffisamment le champ antagoniste induit par les nuages de charges d'espace ; ainsi la dissipation complète de ces nuages de charges n'est plus nécessaire au déclenchement d'une avalanche dans la zone d'ionisation. Dans ces conditions le critère d'auto-entretien est satisfait (voir bibliographie, p 34) et la décharge ne s'éteint plus. Le niveau de courant continu (représentatif de la quantités de charges dans l'espace inter-électrodes) augmente avec la tension alors que l'intensité et la fréquence des impulsions diminuent jusqu'à disparition complète sous l'influence grandissante de la charge d'espace.

Régime (III) de décharge couronne ou zone d'HERMSTEIN ("glow" de V_c à V_d) : dans ce domaine de tension appliquée, le champ antagoniste créé par les nuages de charges d'espace devient prépondérant devant le champ électrique géométrique (imposé par la différence de potentiel entre les électrodes) et contrôle le champ à la pointe. Le courant ne présente plus qu'une composante continue - caractéristique du chevauchement des nuages de charges d'espace présents simultanément dans l'espace inter-électrodes - et croît alors moins rapidement avec la tension, qu'en régime d'auto-stabilisation.

Disparition du régime de décharge couronne et état de surface : Il faut noter que l'existence même de cette plage de tension est conditionnée par la nature chimique de la pointe, son rayon de courbure ($r < 500 \mu\text{m}$) et son état de surface, c'est-à-dire son degré d'oxydation clairement lié au temps de décharge couronne. L'étude initiée sur des pointes d'acier ($r = 50 \mu\text{m}$) a en effet permis de mettre en évidence la disparition progressive de la zone d'Hermstein au profit des régimes impulsionnels. Les clichés des pointes, avant et après quelques minutes en régime de décharge couronne, sont obtenus par microscopie électronique à balayage (figure I.34). L'interaction de la pointe anodique et de la couronne entraîne l'apparition de zones sombres et la croissance et la dégradation périodique de cristaux répartis sur la surface.

L'analyse par rayons X des zones sombres et des micro-défauts met en évidence leur composition atomique (annexe 10) et révèle la présence d'azote et d'oxygène. L'oxydation et l'insertion de produits gazeux (N_xO_y) dans les couches superficielles du réseau métallique sont donc certaines. En outre, il y a augmentation de la teneur en nickel dans les zones oxydées, comparée à la teneur initiale de l'acier.

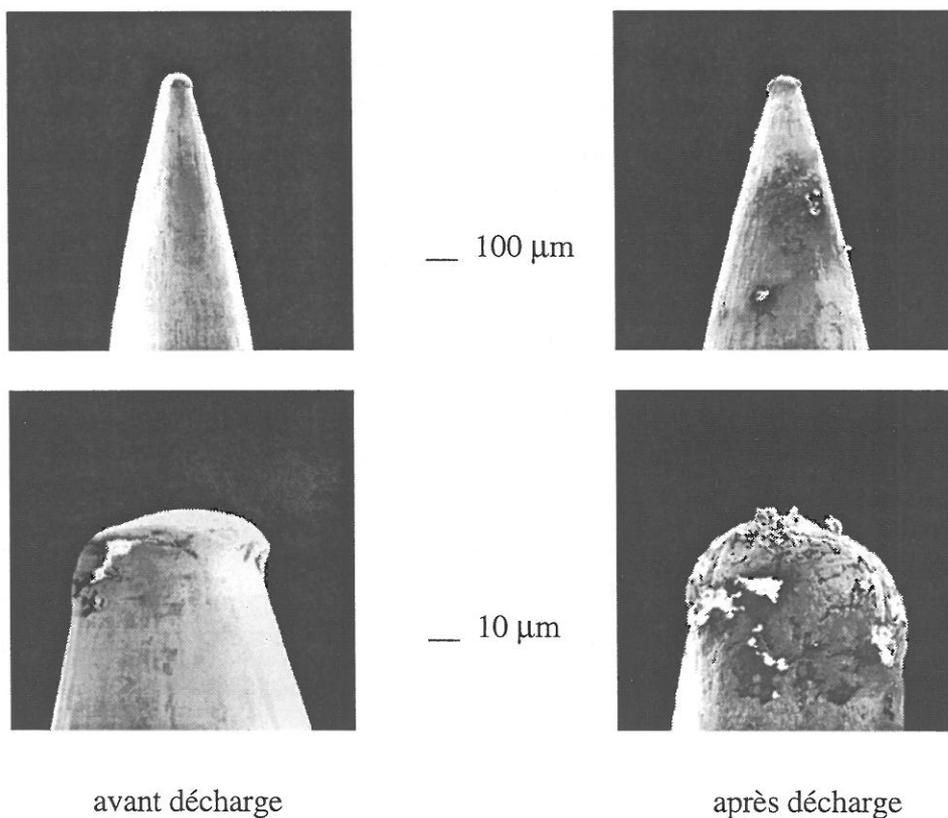


Figure I.34 : Clichés d'une pointe d'acier (fer, carbone, nickel) avant et après décharge pendant 10 minutes de polarisation en régime de couronne ($V_{\text{Pointe}} = + 5 \text{ kV}$, $I = 10 \mu\text{A}$).

Au cours des premières minutes de polarisation, ces cristaux naissent au sommet de la pointe, c'est-à-dire dans et autour de la zone d'ionisation. En augmentant le temps de décharge, l'étendue des zones oxydées s'agrandit et les cristaux apparaissent de plus en plus loin jusqu'à 0,5 mm de la pointe. Nous observons une cristallisation des cristaux, initialement amorphes, qui se regroupent pour former des amas cristallins (plus gros) de quelques microns.

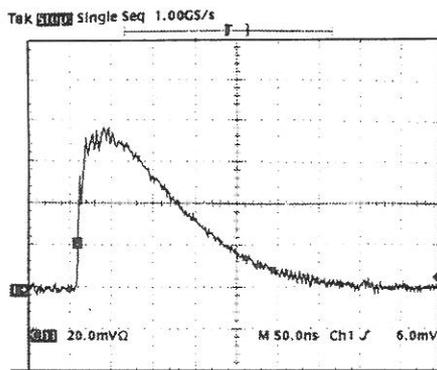
Il semble que la croissance et l'extension de la surface occupée par ces amas oxydés soit à l'origine de la disparition progressive de la zone d'Hermstein. Une explication possible de ce phénomène repose sur la modification très locale de la conductivité de l'électrode et du champ à la surface de ces micro-défauts. Ainsi, dans les mêmes conditions de champ géométrique appliqué, l'activation électrique du milieu gazeux conduit à la formation d'oxydes métalliques amorphes et cristallins. La conductivité électrique réduite des oxydes comparée à celle de l'alliage de départ provoque le déplacement de la zone d'ionisation vers les zones moins corrodées par les neutres gazeux excités et donc plus conductrices. Ce déplacement de la zone d'ionisation à la surface de la pointe entraîne une dissymétrie spatiale (par rapport à l'axe de la pointe) des phénomènes d'ionisation et des profils de champ dans l'espace inter-électrodes. Ainsi, le champ créé par la charge d'espace (décalée par rapport à la pointe) diminue le champ à la surface de l'électrode du côté d'où elle est créée mais augmente le champ sur la côté opposé de la pointe, d'où démarre alors une nouvelle onde d'ionisation. Cette description qualitative des processus d'annulation de l'effet de la charge d'espace par croissance de micro-défaut de surface reste à confirmer par une étude spécifique.

Pour contrôler les régimes de décharge, nous avons donc continué l'étude avec des pointes de rhodium et de carbure de tungstène plus résistantes à l'oxydation et à la déformation. Sans disparaître totalement, les amas se forment beaucoup plus lentement (de quelques dizaines de minutes à quelques heures selon le régime de décharge étudié) et les plages de tensions des différents régimes ne sont que très sensiblement modifiées pendant la première heure d'utilisation.

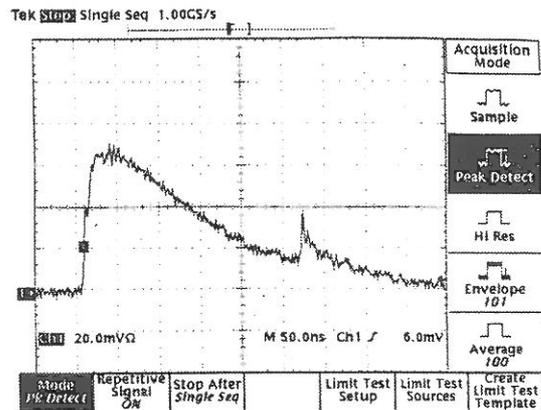
Régime (IV) de dards : ce régime est caractérisé par la présence simultanée des composantes continue et impulsionnelle du courant moyen associées à la propagation de dards ("streamers").

Régime (IV.1) de dards éteints dans le gaz (de V_d à V_j) : dans cette gamme de tensions, la charge d'espace positive (à proximité de la zone d'ionisation) diminue le champ à la pointe et augmente le champ entre la charge d'espace et le plan, jusqu'à des valeurs supérieures au champ seuil de propagation des dards ($E_d = 4 \text{ kV.cm}^{-1}$). Le dard se propage dans le gaz et s'éteint quand la densité de charge en tête de dard diminue par diffusion, en deçà de E_d .

Régime (IV.2) de dards-canal propagés jusqu'au plan ("prebreakdown streamers", de V_j à V_a) : à partir d'une certaine tension (V_j), les dards ou ondes successives d'ionisation avancent dans l'espace inter-électrodes de la pointe vers le plan par photo-ionisation. Mais la charge d'espace positive en tête d'avalanche reste suffisamment concentrée ($n_+ > 10^8 \text{ cm}^{-3}$) pour que le dard se propage jusqu'au plan et que la jonction s'établisse entre les deux électrodes. D'un point de vue pratique, la transition du régime de dards éteints dans le gaz au régime de dards touchant le plan est facilement repérable avec un oscilloscope. En effet, elle s'accompagne systématiquement d'une décroissance de fréquence d'impulsions et d'un pic de courant témoin de l'arrivée au plan du front de propagation des dards et qui s'ajoute au signal impulsionnel de propagation des dards éteints dans le gaz (figure I.35).



Dard éteint dans le gaz
 $f = 1,3 \text{ kHz}$



Dard propagé jusqu'au plan
 $f = 1,2 \text{ kHz}$

Figure I.35 : Différenciation du signal impulsionnel associé à un dard éteint dans le gaz et propagé jusqu'au plan ($r = 50 \mu\text{m}$, $d = 1\text{cm}$, $Q = 2,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, $P = 1013 \text{ hPa}$, soit 760 mm Hg , $V = 6,3 \text{ kV}$, $I = 12 \mu\text{A}$).

Bien que le dard progresse plus rapidement dans l'espace inter-électrodes dans ce domaine de tension (temps de montée plus court car $V_j > V_d$), la disparition de la charge d'espace positive (à l'arrivée du front de propagation au plan) conduit à une restructuration instantanée du profil de champ électrique, qui augmente alors à la pointe (voir évolution des profils de champ, figure I.8). De nouveaux phénomènes d'ionisation prennent naissance à la pointe et la phase initiale de dard est alors prolongée par la phase canal qui augmente la durée de chacune des impulsions (voir oscillogrammes I.35). La diminution observée de fréquence des impulsions au cours de cette transition s'explique alors par l'augmentation de la durée des impulsions propagées jusqu'au plan. Nous disposons donc de deux critères complémentaires pour repérer cette transition de régimes électriques, qui marque la fin du domaine de courants représentatifs des décharges naturelles caractérisées par l'absence d'interaction des dards avec une contre-électrode.

Régime (V) d'arcs ou décharges disruptives (à partir de V_a) : la tension V_a marque la limite de la zone de stabilité des régimes prédisruptifs de décharge et la transition vers la formation d'étincelles ou arcs liés à la connexion dans l'espace inter-électrodes d'un dard initié à la pointe et d'un canal secondaire matérialisé par un spot cathodique sur le plan.

II.1.b- Présentation des régimes de décharge négatives

Dans l'air à pression atmosphérique, la caractéristique courant-tension de la décharge négative a une allure semblable à celle de la décharge positive, à ceci près que la tension seuil (V_s), est plus faible alors que celle de la transition à l'arc (V_a , tension seuil du domaine V) est plus élevée.

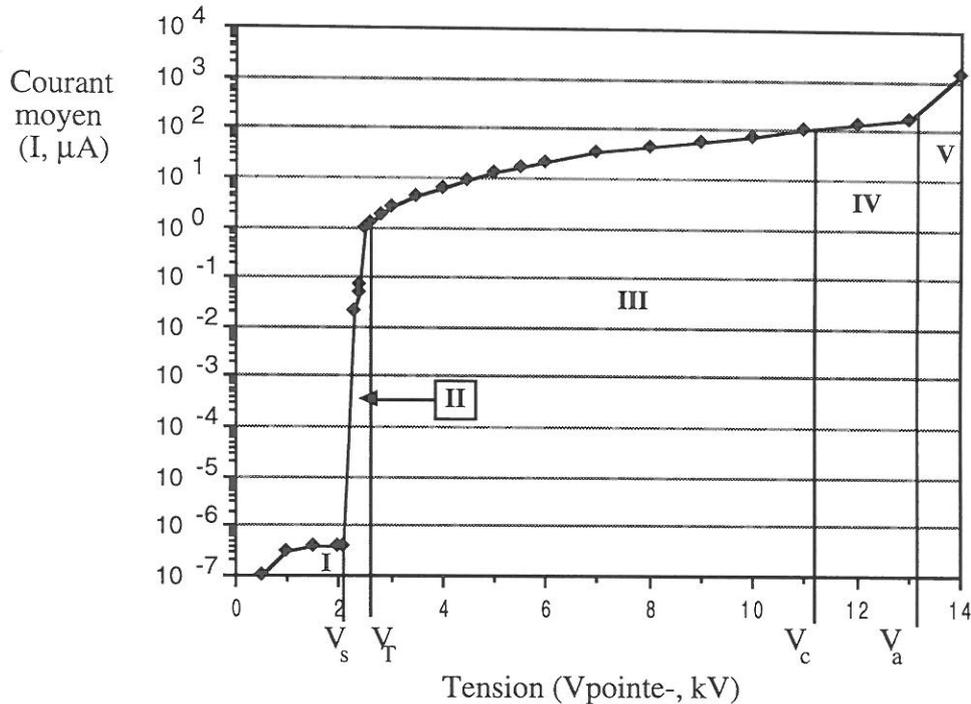


Figure I.36 : Caractéristique potentiométrique d'une pointe métallique de carbure de tungstène négative ($r = 50 \mu\text{m}$) ($d = 1\text{cm}$, $P = 1001\text{hPa}$, soit 760 mmHg , $H_r = 70 \%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

A partir du seuil d'apparition de la décharge négative jusqu'à une tension V_c de transition vers un régime de décharge continue (IV, pour un courant moyen de l'ordre de 100 à 300 μA selon la configuration de décharge), le courant présente une composante continue, et une composante impulsionnelle constituée d'impulsions irrégulières auto stabilisation (II, de V_s à V_T) puis d'impulsions régulières de Trichel (III, de V_T à V_c). Celles-ci varient peu en forme et en amplitude avec la tension, alors qu'il existe une relation de proportionnalité entre la fréquence et l'intensité du courant continu. Les amplitudes observées sont comprises entre 0,5 et 5 mA et les fréquences de répétition varient avec la tension appliquée, de quelques dizaines de kilohertz à un mégahertz. La répartition du courant total en composantes impulsionnelle et continue est relativement constante dans presque tout le domaine de la décharge de Trichel et de l'ordre de 50% dans l'air atmosphérique.

Lorsque la tension atteint la valeur V_c , les impulsions deviennent indistinctes les unes des autres et l'on observe un courant continu. Ce dernier régime est stable jusqu'au seuil V_a de transition à l'arc. Les tensions seuils dépendent des caractéristiques du système de décharge, notamment de la pression du gaz et de la longueur de l'intervalle entre les électrodes.

II.2- Pointe(s) végétale(s)

Dans le but de préciser l'influence d'une pointe végétale molle et rugueuse sur les divers régimes électriques de décharges définis ci-dessus autour de pointes métalliques "dures et polies", ce paragraphe débute par l'étude des caractéristiques électriques d'une unique aiguille d'if, selon les conditions de champ électrique et vise ensuite à se rapprocher des conditions environnementales par l'étude potentiométrique de l'effet multi-pointe sur un, puis plusieurs rameaux. Enfin, nous relient l'évolution temporelle des décharges aux modifications morphologiques qu'elles induisent sur les pointes végétales émettrices.

Les électrodes végétales sont des aiguilles et des rameaux de *Taxus Baccata* (ou If) et d'épicéa très représentés dans l'hémisphère Nord, choisis pour la persistance de leurs aiguilles qui permet des expériences sans interruption.

II.2.a- Description des différents régimes électriques avec une unique pointe végétale et comparaison avec une unique pointe métallique

La variabilité naturelle de la forme des aiguilles - notamment du rayon de courbure des pointes naturelles - implique, que toutes choses égales par ailleurs, les tensions seuils des différents régimes de décharge et les courants mesurés varient d'une aiguille à l'autre. C'est pourquoi nous présentons les résultats sous forme de nuages de points pour ensuite tracer une caractéristique moyenne des phénomènes naturels.

Les caractéristiques courant-tension (présentées figure I.37 pour les deux polarités) sont obtenues dans la même configuration expérimentale que pour l'étude des pointes métalliques (pointe polarisée par rapport à la grille de platine reliée à la masse et placée perpendiculairement au flux d'air dans l'enceinte de décharge $d = 1\text{cm}$, $P = 1013\text{hPa}$, soit 760 mmHg , $Hr = 70\%$, $T = 25\text{ °C}$).

La similitude des tensions seuils d'ionisation de l'air avec une électrode métallique et une aiguille d'if ou d'épicéa ($-2,7\text{ kV} < V_{s-} < -3,5\text{ kV}$ et $2,85\text{ kV} < V_{s+} < 3,7\text{ kV}$) confirme, que les rayons de courbure des aiguilles végétales sont du même ordre de grandeur ($50 < r < 100\text{ }\mu\text{m}$), que ceux des pointes métalliques (voir "Profil de champ électrique", p 31 et figure I.7 pour remonter du champ seuil calculé, au rayon de courbure).

A tension croissante, pour une unique pointe végétale, on observe que la décharge démarre en régime d'auto-stabilisation impulsionnel (II) suivi du régime de décharge couronne (III, courant exclusivement continu). Pour des pointes positives, c'est le régime de dards (IV), qui succède à la couronne. Il est caractérisé par un courant moyen, somme d'une composante continue associée à la couronne localisée à la pointe, sur laquelle se superpose une composante impulsionnelle, liée à l'extension volumique du plasma dans le gaz (environ 10 % du courant moyen). Pour des pointes négatives, ce sont les impulsions de Trichel qui succèdent aux régimes de Townsend (multiplication et auto-stabilisation).

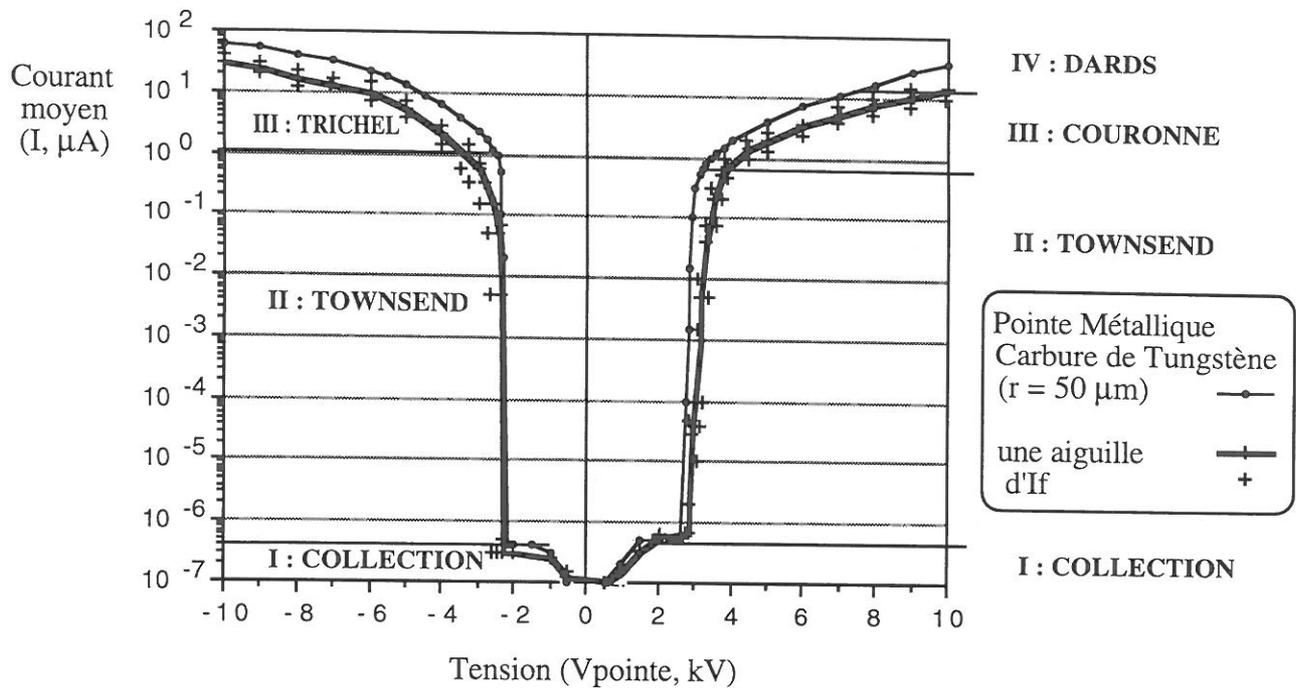


Figure I.37 : Caractéristiques potentiométriques pour les deux polarités d'une pointe métallique ($r = 50 \mu\text{m}$) et d'une aiguille d'if.

Pour des conditions environnementales (H_r , T , P) et géométriques (d , r) données, la succession des régimes électriques à tension de pointe croissante et l'intensité des courants dans les différents régimes de décharge sont semblables pour une pointe végétale ou métallique.

Toutefois, il existe avec des aiguilles végétales des instabilités de courant qui peuvent, en régime de dards, représenter jusqu'à 50% de la valeur du courant. De plus, pour chaque polarisation supplémentaire d'une même aiguille (de 0 à $\pm 10\text{kV}$ en dix minutes), nous observons une augmentation des tensions seuil d'ionisation (dans les deux polarités), alors que la tension seuil de la première polarisation est du même ordre de grandeur, quelle que soit la nature (végétale ou métallique) de l'électrode. Cette modification des conditions d'ionisation autour des pointes végétales est étudiée ci-dessous (II.3, "Evolution temporelle du courant moyen en champ constant", p. 91).

II.2.b- Effet multi-pointe avec un rameau

Pour définir les régimes naturels de décharge électrique à partir des pointes les plus exposées des arbres, il faut étudier les caractéristiques électriques des décharges induites autour de rameaux végétaux selon les conditions de champ électrique (ou tension appliquée). C'est pourquoi nous présentons en premier lieu la caractéristique courant-tension obtenue dans la même configuration expérimentale, avec un rameau de 2 à 5 cm en guise d'électrode. La pointe la plus proche du plan est toujours à 1 cm de façon à permettre la comparaison des courbes potentiométriques d'une aiguille et d'un rameau. Les courbes présentées sur la figure I.38 ont été obtenues par polarisation de vingt rameaux d'épicéa et d'if. L'écart de tensions seuils pour les différentes espèces ne dépasse pas 200 Volts, et l'ensemble des caractéristiques potentiométriques est identique. Il faut noter qu'en conséquence, seule la caractéristique moyenne (pour les deux espèces) est représentée, la variabilité

des données étant mise en évidence sous forme de barres d'erreurs verticales (courant) et horizontales (tension).

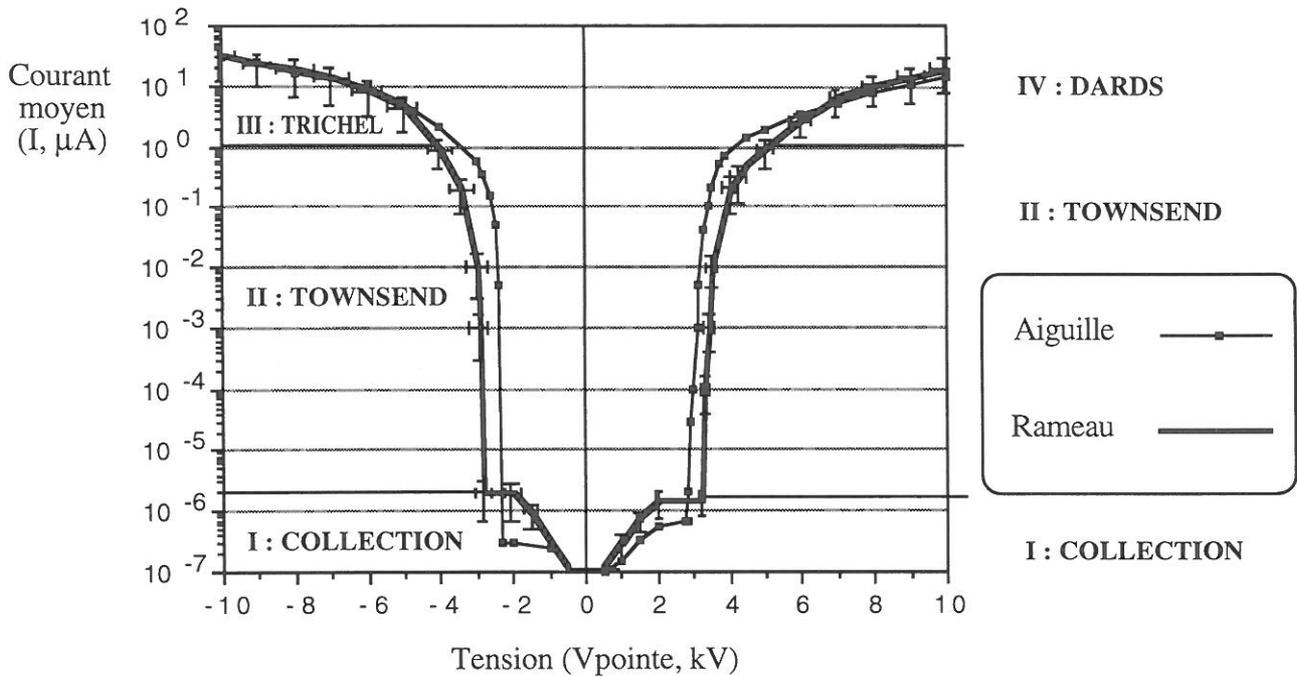


Figure I.38 : Comparaison des caractéristiques potentiométriques dans les deux polarités pour une aiguille et un rameaux d'if ou d'épicéa ($d = 1\text{cm}$, $P = 1000\text{hPa}$, soit 750 mmHg , $H_r = 70\%$, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$). Les régimes de décharge relatifs aux rameaux figurent en gras.

Modification des tensions seuils : il apparaît dans les deux polarités que la tension seuil est systématiquement plus grande pour un rameau que pour une aiguille isolée. Ainsi, dans des conditions identiques de polarisation, ce résultat implique que le champ électrique à la surface de l'aiguille la plus proche de la contre électrode (relié à la densité des lignes de champ par unité de surface) est plus grand dans le cas d'une unique pointe que de multi-pointes. Ce résultat, déjà mis en évidence tant avec des multi-pointes métalliques ([JH, 1965]¹, [AL, 1982]²) que végétales [ST, 1971]³, reflète la diminution de densité des lignes de champs sur l'aiguille la plus exposée du rameau (toujours à 1 cm de la contre électrode) du fait de la proximité des pointes voisines.

Modification du courant de décharge : quelle que soit la configuration expérimentale et l'arrangement géométrique des pointes (variant naturellement d'un rameau à l'autre), les résultats présentés pour les deux polarités, montrent l'existence d'un potentiel (noté $V_{=}$), pour lequel il y a égalité du courant détecté dans une multi-pointe et une mono-pointe. Par contre, pour des valeurs plus faibles de la tension appliquée, le courant de décharge est plus grand dans la mono-pointe et inversement pour

¹ JHAWAR D.S et CHALMERS J.A, (1965), "Point Discharge From Multiple Points", *J. Atm. and Terr. Phys.*, **27**, pp. 367-371.

² ALLIBONE T.E, et SAUNDERSON J.C, (1982), "Corona Currents From Earthed Points in a D.C Field", *Seventh International Conference on Gas Discharges and their Applications*, pp. 189-192.

³ JHAWAR D.S et CHALMERS J.A, (1967), "Point Discharge Current through Small Tree in Artificial Field", *J. Atm. and Terr. Phys.*, **29**, pp. 1459-1463.

des potentiels plus forts. Ce résultat est capital pour le choix d'une électrode de référence car les conditions de champ électrique naturel sont à l'origine de courants de décharge de pointe qui restent le plus souvent inférieurs au micro-ampère (voir deuxième partie, II.1- "Enregistrements typiques", p. 192). Nous en déduisons que, pour la quantification des flux surfaciques de charges induits par décharge de pointe dans la nature, l'utilisation d'une mono-pointe de référence implique une surestimation du courant circulant réellement dans les multi-pointes végétales (voir "Discussion", ci-après).

Modification des régimes de décharge : l'étude oscillographique des courants montre qu'à tension croissante, pour un rameau végétal, la décharge démarre en régime d'auto-stabilisation impulsif mais que, contrairement au cas des mono-pointes étudiées jusqu'ici, le régime de décharge couronne (courant exclusivement continu) n'existe que sur des périodes transitoires de quelques millisecondes.

Ainsi, le régime de dards succède directement à l'auto-stabilisation. La transition entre les deux régimes est alors repérée sur un critère de quantité de charges par impulsion (inférieure à 150 pC par impulsion d'auto-stabilisation dans les conditions expérimentales choisies). Il faut remarquer que l'auto-stabilisation se prolonge sur une plage de tension plus importante avec une multi-pointe et jusqu'à des courants de l'ordre du micro-Ampère avec des rameaux (comparé à 0,5 μA pour une mono-pointe). A l'inverse, le courant seuil d'établissement du régime de dards diminue jusqu'à 1 μA au lieu d'une dizaine de micro-Ampères dans le cas de mono-pointes. Toutefois le seuil de propagation des dards jusqu'au plan intervient pour des tensions identiques, quel que soit le nombre de pointes et pour des courants plus grands avec une mono-pointe. Ainsi, la plage de courants relatifs aux dards éteints dans le gaz, représentatifs des décharges environnementales s'élargit considérablement de 0,1 à 14 μA avec des rameaux, comparé aux cas des aiguilles isolées (de 0,1 à 0,5 et de 10 à 15 μA).

Nous proposons une hypothèse pour expliquer qualitativement la disparition du régime de décharge couronne sous l'influence de l'effet multi-pointe. L'étude bibliographique ci-avant a montré que la propagation volumique d'un dard implique une période réfractaire nécessaire à la purge de la charge d'espace générée par le dard pour qu'une nouvelle onde d'ionisation parte de la même pointe quand le champ à l'extrémité de la zone d'ionisation retrouve sa valeur initiale supérieure au champ seuil d'auto-propagation des dards. En effet, le champ induit par la charge d'espace diminue le champ réel à la pointe d'où s'est propagé le dard.

Cependant, comme le montrent les clichés de la figure I.39, les pointes voisines, bien que plus éloignées du plan sont alors initiatrices de décharges à courants plus faibles qui expliquent les instabilités de courants. Cette tendance de délocalisation de la décharge sur des pointes voisines, pourtant en condition de champ électrique plus faible, reflète les modifications permanentes du profil de champ électrique dans l'espace inter-électrodes, causées par la propagation des dards et à l'origine des périodes transitoires entre deux dards consécutifs partant de l'aiguille la plus exposée. Pendant ces courtes périodes, l'ionisation démarre des pointes plus éloignées du plan, soumises à

Pendant ces courtes périodes, l'ionisation démarre des pointes plus éloignées du plan, soumises à un champ électrique plus fort que la pointe à l'origine du premier dard.

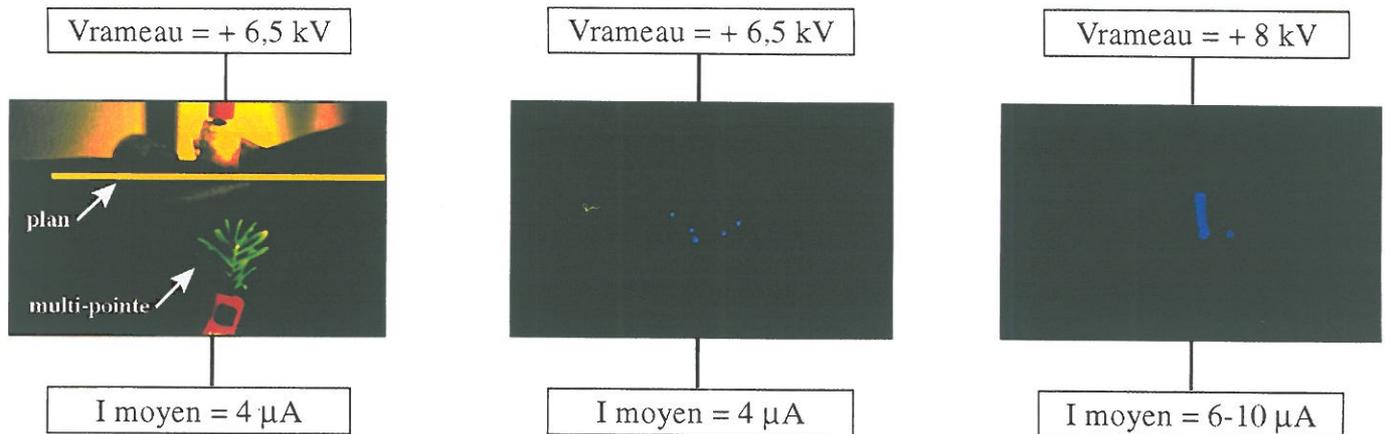


Figure I.39 : Clichés de l'effet multi-pointe sur un rameau d'if positif (mode pause pour 5 secondes, $d = 1$ cm dans l'air ambiant, $P = 1001$ hPa soit 750,8 mm Hg, $T = 20^\circ\text{C}$, $H_r = 70\%$).

II.2.c- Preuve électrique de l'effet multi-pointe sur plusieurs rameaux

Pour concilier la caractérisation électrique d'un plus grand nombre de rameaux et les analyses physico-chimiques décrites dans le troisième chapitre, nous utilisons une nouvelle configuration des électrodes. Un plan de cuivre de 20 cm² est relié à l'alimentation haute tension et le courant de décharge est collecté par des voies indépendantes pour chaque rameau (figure I.40).

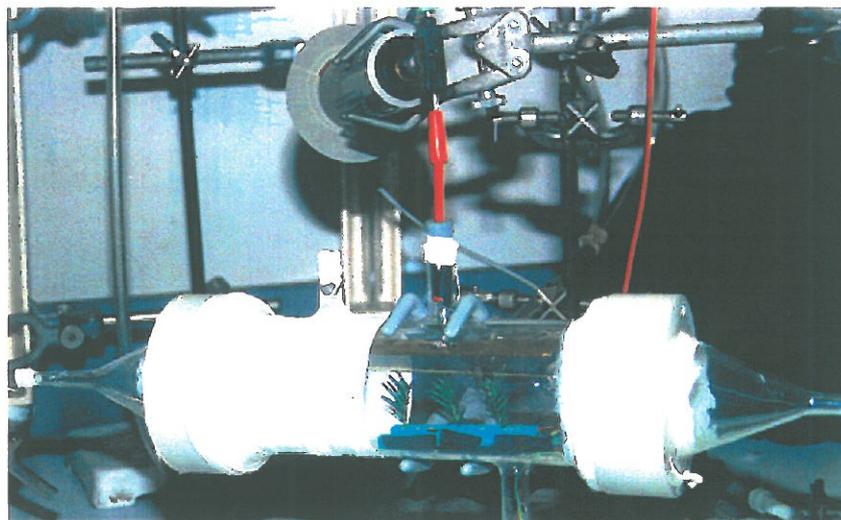


Figure I.40 : Cliché de l'enceinte de décharge en configuration permettant l'étude des décharges sur plusieurs rameaux.

Avec plusieurs rameaux en parallèle, le courant moyen mesuré à chaque instant correspond à la somme des courants moyens dans chaque rameau (voir figure I.41).

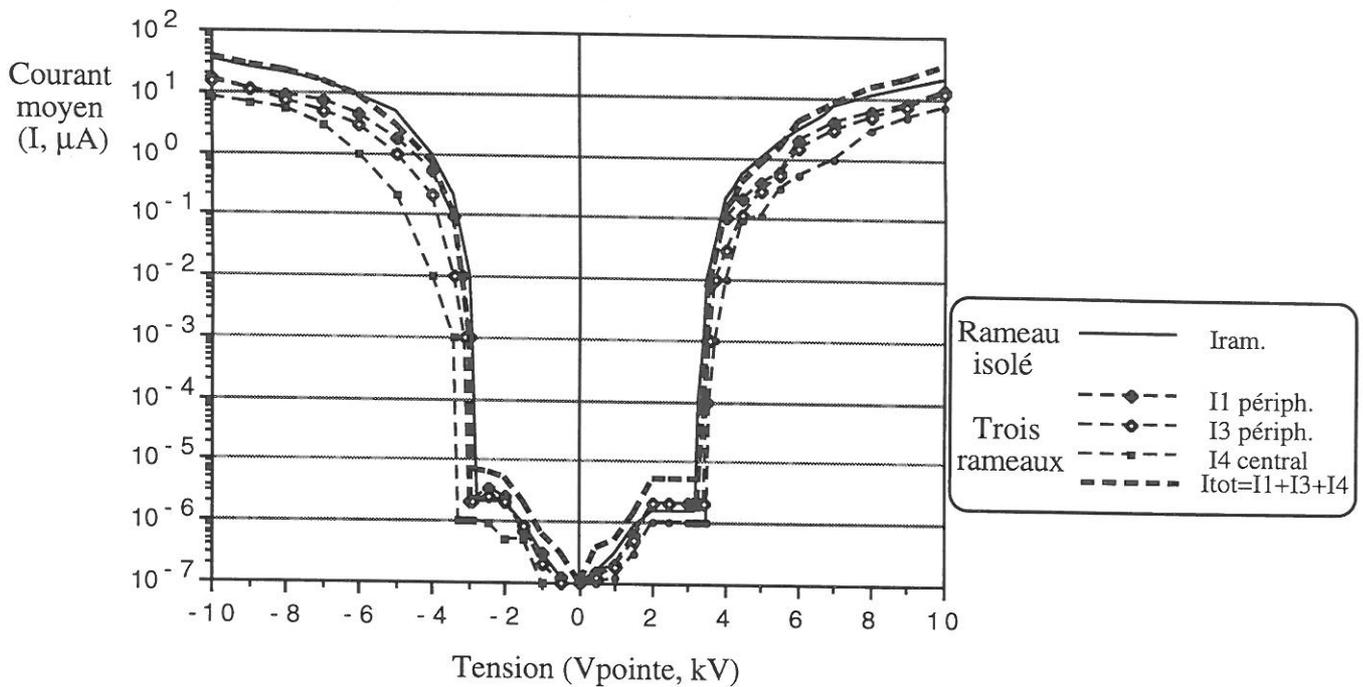


Figure I.41 : Comparaison des caractéristiques potentiométriques dans les deux polarités pour un rameau et plusieurs rameaux ($d = 1\text{cm}$, $P = 1000\text{hPa}$, soit 750 mmHg , $H_r = 68\%$, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$).

En régime d'auto-stabilisation, les trois rameaux ionisent l'air par impulsions successives, partant le plus souvent du rameau le plus exposé (en l'occurrence le plus proche du plan). Comme dans le cas d'un unique rameau, lorsque la tension croît, on passe du régime d'auto-stabilisation au régime de dards induit par l'effet multi-pointe décrit ci-dessus.

En régime de dard, le courant moyen par rameau augmente, comme dans le cas d'une unique pointe métallique ou végétale, avec l'intensité du courant continu associé à la couronne, la fréquence et la quantité de charges par impulsion, c'est-à-dire avec le champ réel à la pointe. Ainsi, dans chaque configuration de rameaux en parallèle, la multi-pointe, soumise aux conditions de champ électrique le plus intense, provoque une ionisation plus importante de l'atmosphère et collecte donc un courant moyen plus grand (voir oscillogramme de la figure I.42).

Toutefois, deux dards consécutifs partent rarement de deux aiguilles d'un même rameau, mais plutôt de deux rameaux différents (figure I.42). Cela semble indiquer que même si, à chaque instant, le profil de champ électrique autour de chaque rameau fixe l'intensité d'ionisation de l'atmosphère, le développement volumique de dards à partir d'un rameau exerce une influence sur le profil de champ électrique, non seulement autour des aiguilles du rameau mais aussi autour des pointes des rameaux voisins. Cette observation implique que le volume blindé de champ "affaibli" par la charge d'espace "couvre" plusieurs aiguilles du même rameau : la charge d'espace diffuse non seulement dans l'axe de la décharge mais aussi latéralement.

Pour tester cette hypothèse, nous avons placé trois rameaux à la même distance du plan. Il ressort que, quel que soit le régime de décharge, le rameau situé au centre de la ligne collecte toujours un courant plus faible que les deux rameaux placés en périphérie. Ce résultat mis en évidence sur

l'oscillogramme de la figure I.42 confirme que la charge d'espace induite par le développement de décharges sur les rameaux environnant influe directement sur le niveau de courant mesuré dans le rameau central. Toutefois, il est difficile de modéliser cette influence, qui nécessite une étude spécifique, car nous avons mis en évidence le rôle de nombreux paramètres tels que la distance entre les rameaux (densité surfacique de pointes, c'est-à-dire la forme même du rameau, le nombre d'aiguilles et leur disposition), la hauteur relative des rameaux, les conditions de champ et la distance inter-électrodes relative en termes physiques à la divergence du champ.

$$100 \text{ mV} \cdot \Omega = 4 \text{ mA}$$

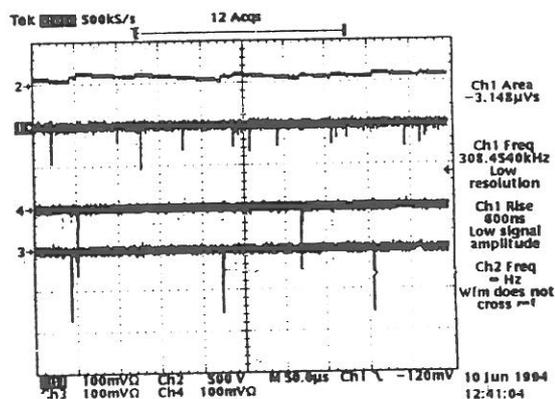


Figure I.42 : Impulsions consécutives avec trois rameaux positifs espacés de 2cm, avec $d_1 = d_4 = d_3$. La voie 2 représente la tension avec un décalage de 10 kV par rapport à l'origine. $V_{\text{plan}} = 10,05 \text{ kV}$, $I_{\text{tot.}} = 37 \mu\text{A}$ avec $I_1 = 15 \mu\text{A}$, $I_3 = 14 \mu\text{A}$ et $I_4 = 8 \mu\text{A}$ pour le rameau central.

En outre, le développement simultané de dards à partir de rameaux différents, pour des espaces variant de 1 à 5 centimètres n'a jamais été observé au cours de l'étude, malgré la variabilité des conditions tant géométriques que potentiométriques. Cela semble indiquer que, si l'intensité d'ionisation et la fréquence des dards associée dépendent des profils de champ électrique autour de chaque rameau, le système d'électrodes avec trois rameaux en parallèle et une plaque constitue une capacité globale virtuelle. En effet, cette observation s'explique si on admet que l'ionisation s'accompagne d'une chute de tension aux bornes d'une capacité globale du système, limitant ainsi la probabilité d'ionisation simultanée.

II.2.d- Influence de la résistance des rameaux

La résistance intrinsèque des rameaux végétaux est difficile à mesurer, et variable d'un rameau à l'autre (de 1 à 8 kΩ) selon l'âge, la saison et l'heure de prélèvement. Nous avons donc choisi, pour cerner l'influence de ce paramètre sur la caractéristique courant-tension des pointes naturelles (toutes choses égales par ailleurs), de connecter les rameaux à différentes résistances calibrées.

Il apparaît que, pour les niveaux de courant de décharge de pointe naturelle ($I_d < \pm 15 \mu\text{A}$), la résistance en série avec l'électrode végétale ne modifie ni les tensions seuils des différents régimes, ni le courant collecté dans les mêmes conditions de champ électrique. Ainsi, l'absence du régime de décharge couronne continue noté avec les multi-pointes ne provient pas de la résistance en série avec le rameau et confirme ainsi l'effet multi-pointes ou, plus précisément, l'étouffement de la décharge sur la pointe initiatrice du dard et la naissance d'ondes d'ionisation à partir des pointes voisines.

II.3- Evolution temporelle du courant moyen en champ constant

L'effet multi-pointe est à l'origine de variations périodiques ou instabilités de courant, mais il existe une évolution systématique et irréversible du courant sur une échelle de temps comprise entre quelques dizaines de secondes et quelques dizaines de minutes, selon le régime de décharge initial et le nombre de pointes. Pour restituer la démarche expérimentale, nous abordons successivement les méthodes d'études complémentaires afin de caractériser le phénomène électrique de décroissance du courant et de mettre en évidence l'évolution morphologique des aiguilles. Les observations amènent enfin une discussion sur les mécanismes à l'origine de ces variations spontanées de courant.

II.3.a- Description qualitative du phénomène

Nous suivons l'évolution du courant moyen dans le temps, pour différentes tensions appliquées au plan et constantes au cours de chaque essai. Nous présentons sur la figure I.43 les enregistrements typiques d'une seule aiguille d'if et d'un rameau selon le régime de décharge initial.

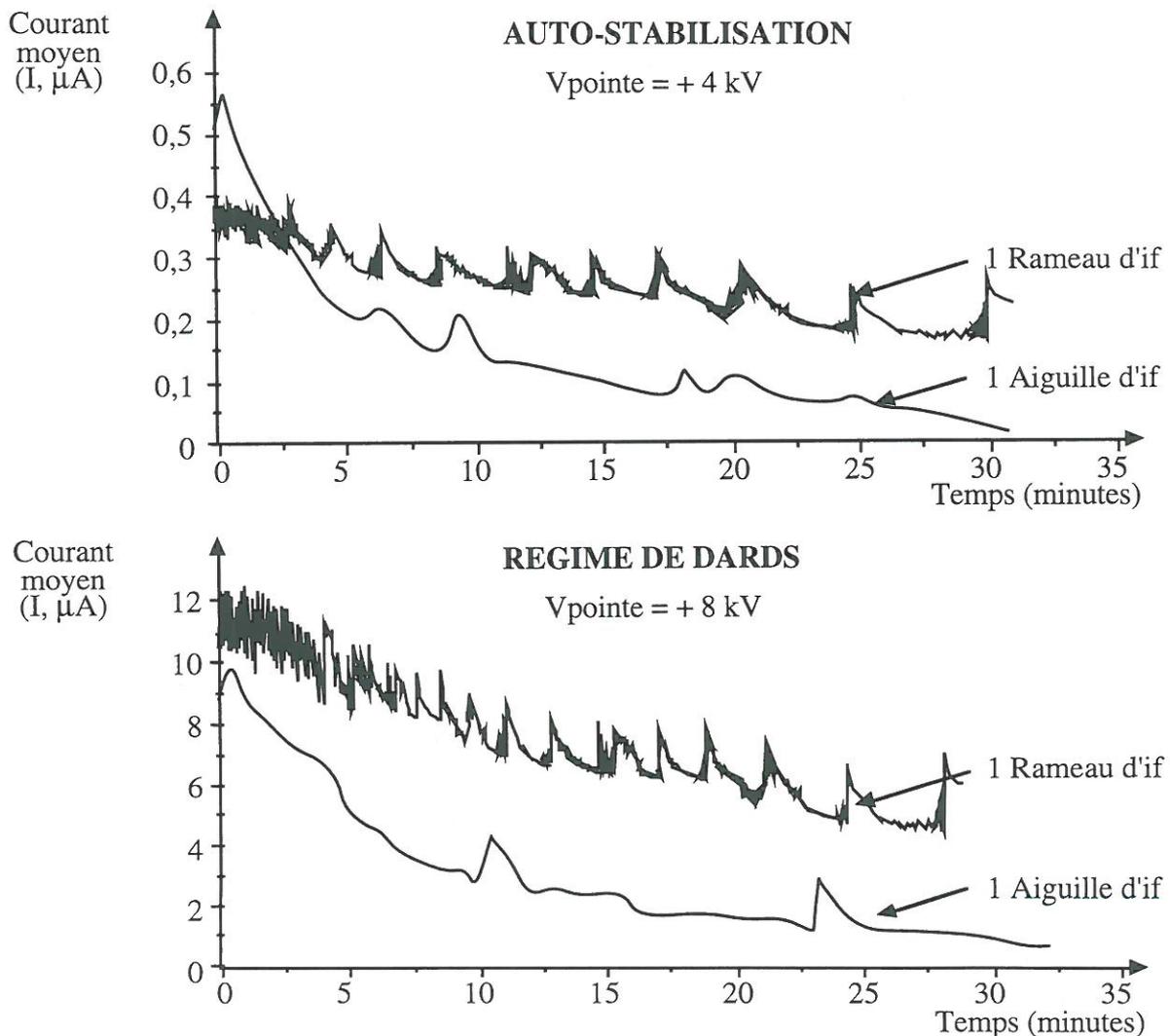


Figure I.43 : Variations temporelles du courant moyen dans une aiguille et un rameau d'if pour différentes conditions de polarisation constante.

A la mise sous tension, le courant augmente car l'aiguille se déplace dans le champ et se rapproche de la contre-électrode. Le champ électrique à la surface de la pointe et les mécanismes d'avalanches électroniques s'amplifient en conséquence. Après une période de 1 à 10 secondes de polarisation, le courant commence à décroître rapidement et des variations de courant apparaissent en phase avec le déplacement de la zone d'ionisation à la surface de l'aiguille (de sa pointe vers sa base). Au fur et à mesure que le courant décroît, la zone lumineuse (témoin du point de départ de la décharge) s'allume successivement à la pointe puis sur les arêtes en passant par la face inférieure de l'aiguille et s'éloigne de la pointe.

Lorsque la zone d'ionisation est suffisamment éloignée de la pointe, il arrive qu'une couronne se rallume à la pointe. A l'oeil nu, il semble exister une simultanéité des deux événements, mais l'oscillogramme de la figure I.44 démontre que ces deux régimes de décharge (impulsionnel ou couronne continue) sont consécutifs.

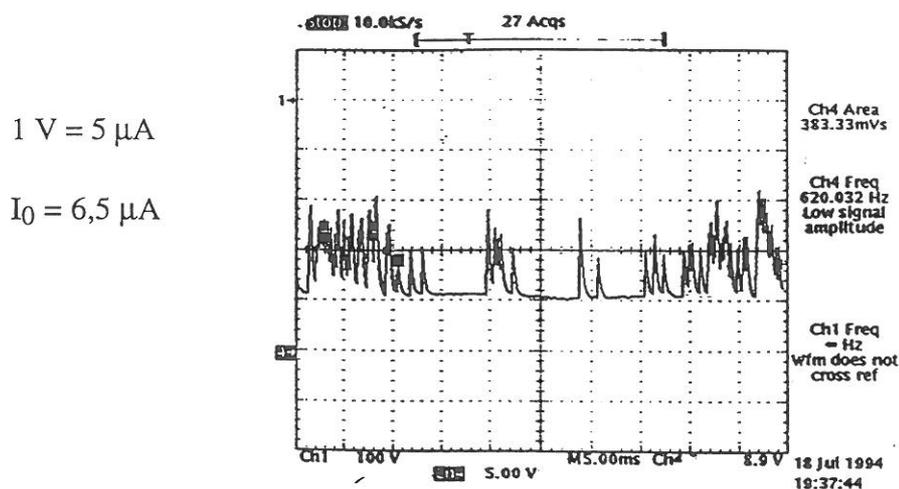


Figure I.44 : Alternance de régimes électriques sur une aiguille d'if après quelques minutes de polarisation à +5kV.

Avec un rameau, l'évolution du courant moyen est similaire, mais la décroissance est moins rapide, d'abord très nerveuse, puis en "dents de scie". La nervosité du signal de courant enregistré durant les premières minutes de polarisation reflète l'effet multi-pointe décrit plus haut, tandis que l'évolution ultérieure en "dents de scie" témoigne de l'accrochage de la décharge sur chaque aiguille pour des périodes de plus en plus longues (de 0,1 ms à quelques dizaines de secondes) au fur et à mesure de la polarisation.

Tout se passe comme si la "zone attaquée" séchait. La diminution très localisée de conductivité justifie, en effet, la décroissance de courant observée dans le cas d'une unique aiguille, en relation avec le déplacement de la zone d'ionisation vers une partie plus conductrice encore humide, un peu en retrait par rapport au point de départ. La nervosité initiale du signal reflète l'effet multi-pointe de période croissante avec le temps de décharge sur les aiguilles les plus exposées d'un rameau.

II.3.b- Evolution des distributions du nombre d'impulsions selon l'amplitude

Pour comprendre l'origine des variations de courant, nous utilisons un compteur d'impulsions (CANBERA série 20, V2802 MCA®). Ce compteur permet non seulement de dénombrer les impulsions mais également de les classer selon leur amplitude. On obtient donc une distribution du nombre d'impulsions par classes d'amplitude pendant la durée de l'acquisition, fixée à une minute pendant la phase initiale de décroissance rapide du courant et à cinq minutes quand les variations rapides s'atténuent. Nous présentons ci-dessous les résultats obtenus avec un rameau d'if positif par rapport à la grille reliée à la masse.

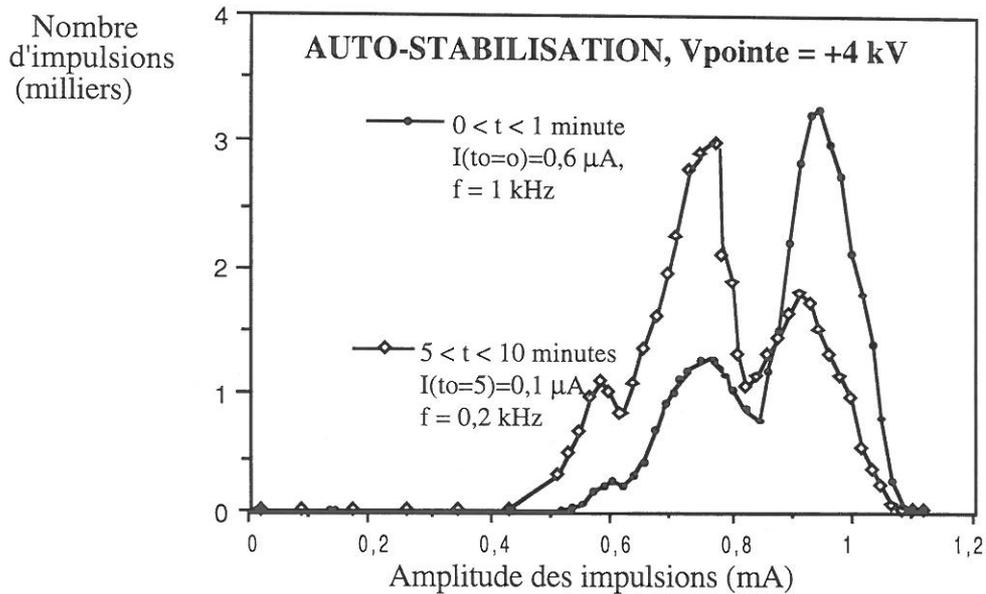


Figure I.45 : Evolution de la distribution des impulsions selon l'amplitude en régime d'auto-stabilisation pendant la première minute d'acquisition ($d = 1 \text{ cm}$, $Q = 2,5 \text{ l.min}^{-1}$, $P = 1013 \text{ hPa}$ soit 760 mmHg , $T = 19^\circ\text{C}$, $H_r = 65\%$) et de la cinquième à la dixième minute d'acquisition.

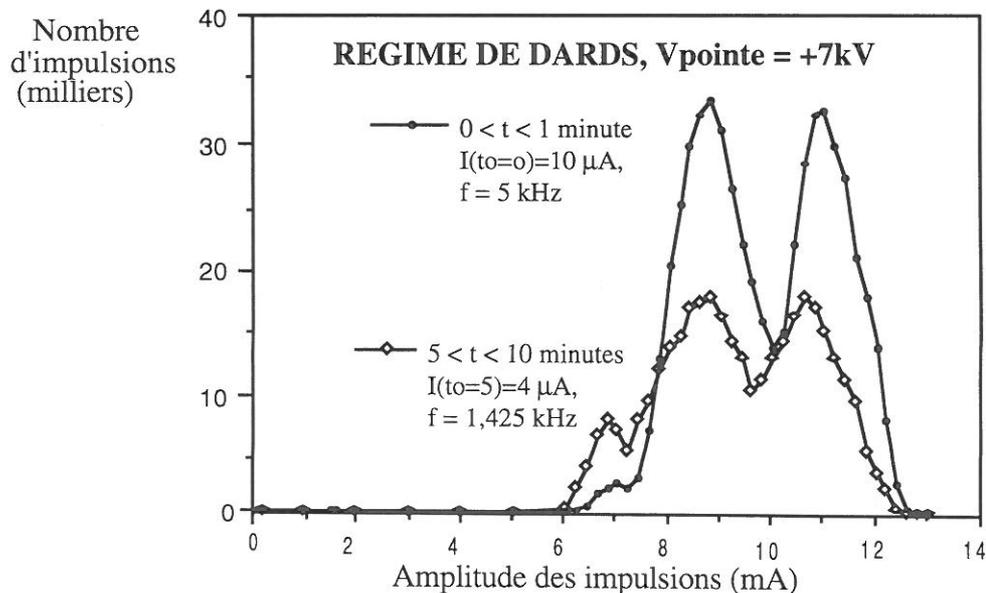


Figure I.46 : Evolution de la distribution des impulsions selon l'amplitude en régime de dards pendant la première minute d'acquisition ($d = 1 \text{ cm}$, $Q = 2,5 \text{ l.min}^{-1}$, $P = 1013 \text{ hPa}$ soit 760 mmHg , $T = 19^\circ\text{C}$, $H_r = 65\%$) et de la cinquième à la dixième minute d'acquisition.

La première remarque concerne l'allure multi-modale des spectres, quels que soient le régime de décharge étudié et le délai après la mise sous tension. Pour une configuration de décharge donnée, l'amplitude des impulsions est représentative de la quantité de charges par impulsion. Les pics d'impulsions pour différentes classes d'amplitudes correspondent alors à des séries d'impulsions partant d'aiguilles, en conditions différentes de champ électrique selon leur position, ou de différentes positions à la surface d'une même aiguille. Ces résultats confirment donc l'effet multi-pointe décrit plus haut.

Par ailleurs, le décalage du spectre vers les faibles amplitudes (figures I.45 et 46) et la diminution conjointe du nombre d'impulsions par classe expliquent la décroissance du courant en relation avec une modification des conditions d'ionisation à la surface des aiguilles.

La première hypothèse repose sur la modification du milieu gazeux plasmagène par émission de produits gazeux d'origine végétale, tels que l'eau ou les composés organiques volatils. Toutefois, la diminution du courant est continue, alors que l'émission d'espèces gazeuses est limitée car le réservoir végétal qui sert d'électrode est déconnecté de son alimentation en eau et autres composés organiques et limite ainsi ce processus, aux premières minutes de polarisation.

La seconde hypothèse implique la polarisation de la multi-pointe positive qui se chargerait négativement en surface sous le flux d'électrons et d'ions négatifs, réduisant alors le champ réel à la surface des aiguilles. Une étude spécifique des phénomènes de polarisation de surface de différentes espèces végétales (telles que la tulipe, le lierre et l'if) a donc été entreprise. Les observations confirment en effet que les potentiels de surface mesurés après exposition à un flux ionique contrôlé augmentent jusqu'à une valeur limite ne dépassant pas -100 Volts, quelle que soit l'intensité du courant d'ions incidents. Le temps caractéristique de décroissance du potentiel, jusqu'à 5% de sa valeur initiale, est inférieur à la dizaine de secondes, selon la teneur en eau des feuilles et aiguilles. Ce mécanisme ne peut donc, à lui seul, expliquer les variations de vitesse de décroissance du courant selon l'intensité initiale. Il intervient néanmoins dans les instabilités du courant de décharge autour de tissus végétaux en modifiant localement et faiblement (centaine de Volts) les potentiels de la surface de l'électrode (quelques kiloVolts).

Enfin, cette décroissance de courant peut résulter d'une variation du champ à la pointe en relation avec une déformation géométrique, c'est-à-dire une augmentation du rayon de courbure sous l'influence de la décharge.

II.3.c- Déformation des pointes végétales sous l'influence de la décharge

L'utilisation d'un microscope électronique à balayage permet de visualiser les éventuelles modifications morphologiques des pointes. Comme le montrent les clichés des aiguilles présentés ci-dessous, nous pouvons effectivement affirmer que les pointes soumises à l'action de la décharge s'incurvent d'autant plus que le courant et la durée de polarisation sont importants. Il faut néanmoins souligner que les déformations sont plus marquées en polarité positive que négative.

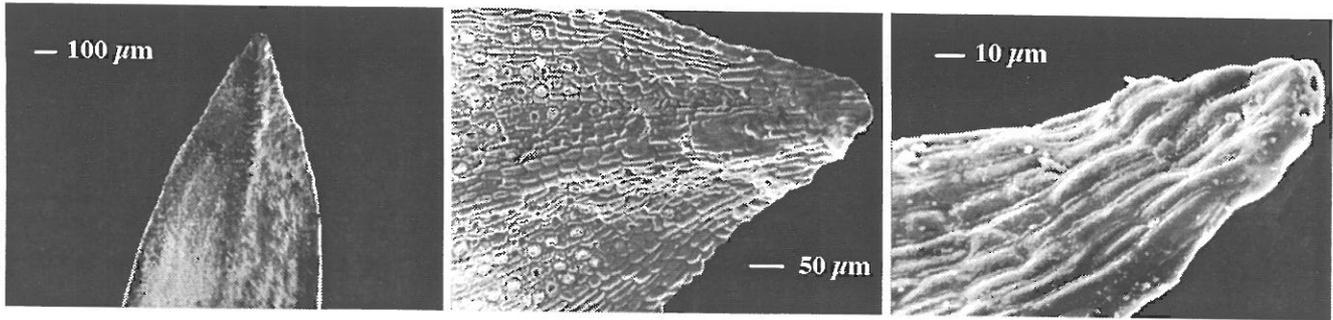
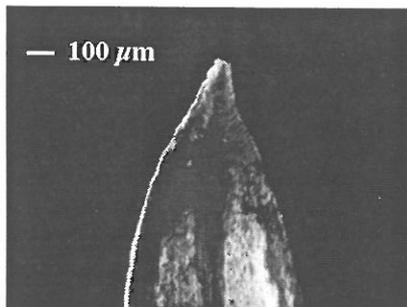
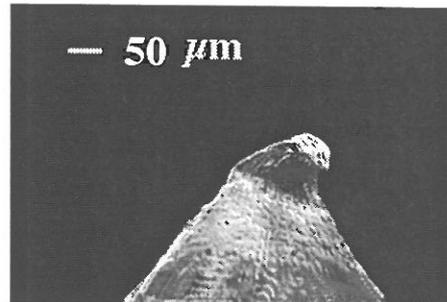


Figure I.47 : Clichés d'aiguilles d'If avant décharge.

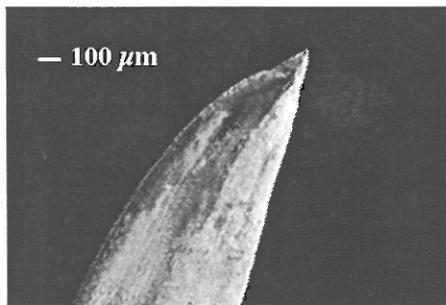


AUTO-STABILISATION ($I = 0,1 \mu\text{A}$)

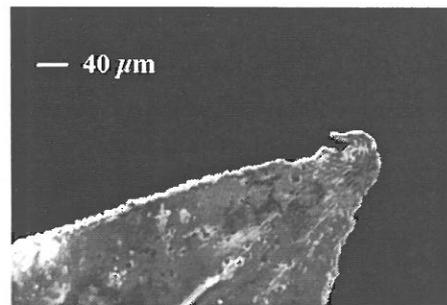


DARDS ($I = 5 \mu\text{A}$)

Figure I.48 : Clichés d'aiguilles d'If positives selon le régime de décharge.



AUTO-STABILISATION ($I = - 0,1 \mu\text{A}$)



REGIME DE TRICHEL ($I = - 5 \mu\text{A}$)

Figure I.49 : Clichés d'aiguilles d'If négatives selon le régime de décharge.

Ces résultats justifient a posteriori les décroissances plus lentes du courant, observées dans le cas des pointes négatives et confirment, par là-même, la relation de causalité entre diminution du courant et augmentation du rayon de courbure apparent de l'aiguille. Tout se passe en effet comme si l'aiguille se rétractait sous l'influence du champ électrique. Par analogie avec une fleur fanée, une hypothèse pour expliquer ces faits implique l'évaporation sous champ, qu'on désigne désormais par le terme d'électro-évaporation par opposition à l'évapo-transpiration naturelle.

II.3.d- Perte de masse

Pour tester l'hypothèse de l'électro-évaporation, nous avons entrepris une série de mesures de perte de masse pour les différents régimes de décharge dans les deux polarités. Après prélèvement de plusieurs rameaux d'if, nous choisissons et pesons deux rameaux d'âge et de taille similaires. L'un sert de témoin de l'évapo-transpiration naturelle hors-champ et l'autre est polarisé à tension constante. L'erreur relative sur les mesures est de 1 à 10% selon les pertes de masse, ensuite exprimées en relatif par rapport à la masse du rameau à la pesée précédente (notée Δm en % de $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$). Nous pouvons ainsi comparer les vitesses de perte de masse mesurées avec différentes électrodes, dont la masse varie de 0,1 à 0,5 g pour les rameaux et de 10 à 40 mg pour les aiguilles.

La vitesse de perte de masse d'un rameau (mesurée sur une minute) à différents instants de la polarisation varie avec le courant initial (figure I.50). Toutefois, la perte de masse par unité de charge (pente $\partial(\% \Delta m \cdot \text{s}^{-1}) / \partial I_0$) varie d'un facteur deux selon le rameau, vraisemblablement avec son état physiologique, empêchant ainsi toute comparaison sans définir, par une étude spécifique préalable, les facteurs de variation.

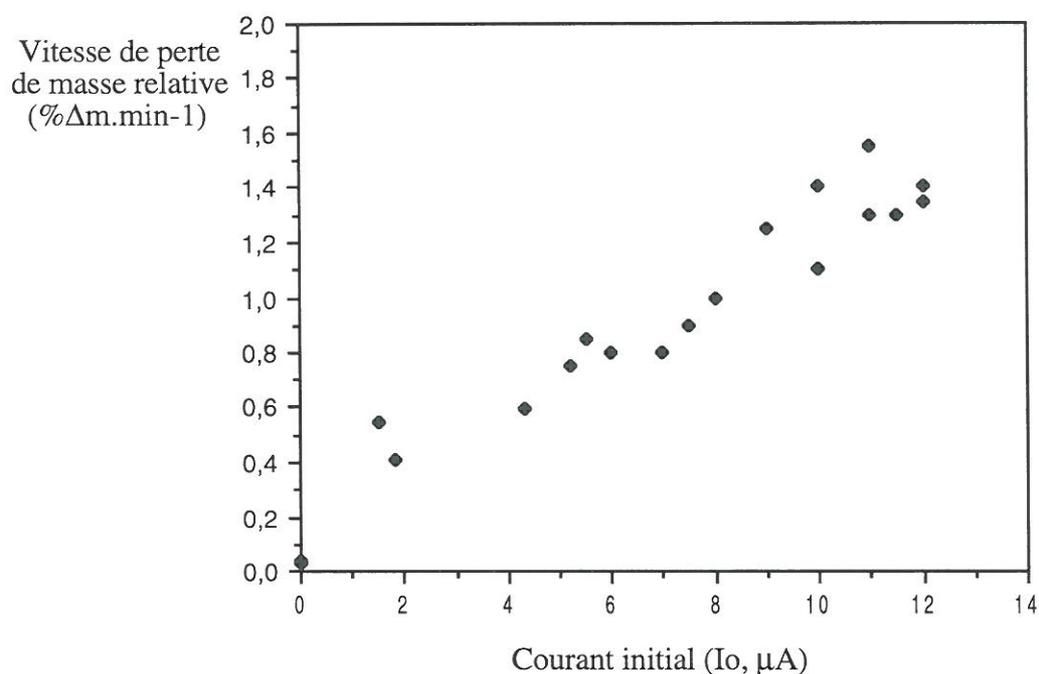


Figure I.50 : Vitesses de perte de masse des rameaux positifs en fonction du courant initial (I_0).

Le transfert de matière du rameau vers l'atmosphère sous l'influence du champ électrique n'est pas induit par effet thermique (ou effet Joule). En effet, si on considère que le courant s'écoule par les tissus conducteurs des rameaux, soit vraisemblablement par les canaux contenant les sèves (qui affleurent à la pointe de chaque aiguille, voir figure I.47), il est possible de calculer l'élévation de température du milieu aqueux (ΔT en $^{\circ}\text{C}$) par l'une des relations suivantes. Ces relations reposent sur l'hypothèse que toute l'énergie apportée électriquement au système est dissipée par effet Joule

dans les tissus végétaux de résistance R (comprise entre 1 à 10 kΩ), de masse m (d'environ 2.10⁻⁵ Kg) avec la capacité calorifique de l'eau (C_p = 4,19.10³ kJ.Kg⁻¹.°C⁻¹) :

$$E = V_a \cdot I_d \cdot t = (V_a^2 \cdot t) / R = R \cdot I_d^2 \cdot t = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Dans ces conditions, nous calculons que l'échauffement du milieu ne dépasse pas quelques degrés, excluant ainsi l'hypothèse de l'origine thermique de l'évaporation des espèces.

Par ailleurs, nous verrons dans le prochain chapitre que le nombre et la taille des particules neutres (étudiées à la sortie de l'enceinte de décharge), générées par polarisation d'aiguilles végétales ne peuvent intervenir dans la perte de masse qu'à hauteur d'environ 1‰. De même, l'analyse de la fraction chargée de l'aérosol végétal, collectée sur le plan, ne représente qu'une proportion négligeable des pertes de masse mesurées. Il existe donc bien un mécanisme supplémentaire et prépondérant d'émission d'espèces gazeuses, assisté par le champ électrique pour rendre compte des pertes de masse enregistrées.

De plus, il apparaît que les stomates situés sur la face inférieure des aiguilles sont contractés, indiquant la réaction des aiguilles à une évaporation forcée. Il semble donc que les transferts de gaz par la voie stomatique (dont la fonction est d'assurer les échanges gazeux avec l'environnement) soient efficaces.

Une autre voie possible de transfert à l'interface forêt-atmosphère repose sur la fragilisation et perméabilisation des couches cutiniques par interaction avec les espèces oxydantes et acidifiantes de l'atmosphère ou de la décharge [GA, 1995]¹.

Pour tester l'hypothèse d'une évaporation trans-cuticulaire, nous avons profité des recherches bibliographiques (regroupées dans l'annexe 11, "biologie végétale"), indiquant que l'if est un arbre à aiguilles persistantes qui se renouvellent tous les deux ans. Ce cycle biennal implique en effet la présence simultanée d'aiguilles d'âges différents (les jeunes pousses aux extrémités prolongent les rameaux de la génération précédente constitués d'aiguilles âgées d'un an). Sur une idée originale de J-P Garrec (spécialiste des interactions surfaces végétales-environnement, de l'Institut National de Recherches Agronomiques), nous avons donc comparé les pertes de masse par polarisation de jeunes pousses et d'aiguilles plus âgées, mieux cutinisées et donc a priori plus résistantes au processus d'évaporation trans-cuticulaire.

Les résultats obtenus confirment que les pertes de masse relatives, enregistrées dans les mêmes conditions de polarisation, sont systématiquement plus importantes pour les jeunes pousses que pour les aiguilles de la génération précédente. Cela prouve donc le rôle non-négligeable du processus d'évaporation trans-cuticulaire.

¹ GARREC J-P. (1995, à paraître), Air Pollutants and the Leaf Cuticule, Chap of NATO ASI Serie G, Ecological Science, Springer Verlag, Heidelberg, Eds : Percy K.E, Cape J-N, Jagels R., Simpín C.J..

II.4- Discussion et choix d'une électrode de référence

L'étude des composantes de courants continu et impulsionnel montre que les mécanismes physiques d'ionisation et de développement volumique des dards sont identiques autour des pointes métalliques et végétales. Toutefois, les courants mesurés dans les multi-pointes végétales sont exclusivement impulsionnels en raison du développement d'impulsions sur les aiguilles voisines, quand la charge d'espace "étouffe" la décharge sur la pointe initiatrice. Le régime de décharge couronne (courant continu) est donc limité aux cas d'une mono-pointe métallique ou d'une unique aiguille végétale et n'existe que par intermittence avec des rameaux.

Sous l'influence de champs électriques, à la surface des aiguilles, supérieurs au champ seuil d'ionisation (soit $2,7 \cdot 10^6 \text{ V.m}^{-1}$), une modification du rayon de courbure apparent des pointes est induite par électro-évaporation forcée par les voies stomatique et trans-cuticulaire. Les variations spontanées de courant qui en résultent, sans variations de tension, imposent de prendre le courant moyen de décharge comme critère du stress (ou exposition) électrique réel à la pointe, plutôt que le champ électrique moyen qui, constant, ne reflète pas les variations de champ réel à la surface des aiguilles.

La combinaison de ces deux effets implique, qu'après initiation de la décharge sur les pointes les plus exposées au champ électrique (les plus hautes par rapport au sol et les plus isolées), la charge d'espace et l'électro-évaporation diminuent considérablement le champ local, les mécanismes d'ionisation à la surface de ces pointes et renforcent alors le champ sur les pointes voisines.

Ce résultat permet d'expliquer la difficulté de mise en évidence des effets physico-chimiques des décharges électriques naturelles. Cette source d'espèces ionisées et neutres, gazeuses et particulaires est, en conséquence, diffuse à la surface du houppier (feuillage) du fait d'une délocalisation continue, indiquant que les décharges initialement produites sur les pointes culminantes se déplacent ensuite sur les pointes alentours. Dans l'environnement, où les charges d'espace migrent pendant quelques minutes jusqu'au nuage, les échelles de temps et la zone blindée par la charge d'espace sont plus grandes qu'au laboratoire ; les périodes de ce va-et-vient du point d'initiation des décharges sont vraisemblablement de l'ordre de quelques minutes (temps nécessaire à l'étouffement de la décharge en un point par accumulation de charge d'espace à l'aplomb du site), et le nouveau point de départ de la décharge se situe à quelques dizaines de mètres du point de départ initial.

Pour quantifier l'activité électrique de décharge de pointe naturelle sur site, il ressort des conclusions présentées ci-dessus que la mesure dans une électrode végétale n'est pas représentative de l'activité totale de décharge par unité de surface. La mesure dans le rameau le plus exposé au champ électrique ne représente en effet qu'une fraction du courant total coulant dans l'arbre par délocalisation sur les rameaux voisins, sous l'influence combinée de la géométrie variable des pointes naturelles à l'origine des décharges et de l'effet multi-pointe. Cela justifie la différence importante relevée par Stromberg [ST, 1971]¹ entre la quantité de charges mesurées, durant la même période, dans le

¹ STROMBERG I.M. (1971), "Point Discharge Current Measurements in a Plantation of Spruce Trees Using a New Pulse Technique", *J. Atm. and Terr. Phys.*, **33**, pp. 485-495.

rameau le plus exposé d'un épicéa de 18 m de hauteur et la quantité de charges transférées jusqu'au sol (vingt cinq fois plus grande) dans une pointe métallique de rayon de courbure similaire, à 4 mètres du sol dans un champ adjacent. Cette différence s'explique essentiellement par la délocalisation des décharges à la cime de la forêt qui implique, comme le souligne l'auteur, des durées de décharge variant de deux heures pour le rameau végétal à 25 heures pour la pointe métallique, sur trois mois de mesures continues.

Une solution à ce problème de délocalisation permanente de la décharge sur les différents rameaux les plus exposés au champ électrique consistait à mesurer le courant dans un arbre. Toutefois, une première tentative de mesure dans un arbre déraciné et mis en pot, réalisée au début du siècle [SC, 1928]¹, s'est vite révélée être un échec pour les mesures sur de longues périodes, car l'arbre dépérit et meurt très rapidement (quelques semaines).

L'alternative envisagée par la suite ([MI, 1961]², [CH, 1962]³) consistait à implanter des électrodes dans les tissus conducteurs situés en périphérie des branches et du tronc d'un arbre vivant en conditions naturelles. Toutefois on sait, aujourd'hui, que ces vaisseaux conducteurs ne sont pas distribués de façon homogène, ce qui pose le problème de la position des électrodes et invalide toutes les méthodes de mesure du courant circulant dans les arbres, en conséquence des décharges électriques autour des rameaux. En outre, un autre problème provient des potentiels de contact à l'interface électrode-sève, à l'origine d'effets électro-chimiques et de variations lentes, continues et de faible amplitude du courant mesuré même en l'absence de décharges de pointe.

Enfin, le principal inconvénient des mesures dans un arbre (à supposer qu'on vienne à bout de ces difficultés multiples) provient de la mesure de toutes les composantes de courant circulant dans l'arbre. Il existe en effet une composante artéfactuelle de courant, liée aux variations de champ électrique ambiant, à l'origine d'un courant de déplacement induit dans toute surface exposée aux modifications de champ. La densité de courant de déplacement (notée J_D en $A.m^{-2}$) s'exprime par la relation suivante : $J_D = -\epsilon_0.dF/dt$. Ette [ET, 1966]⁴ a calculé la surface effective d'un arbre et montré que, pour un arbre de taille moyenne dans un champ variant à $500 V.m^{-1}.s^{-1}$, le courant de déplacement induit pouvait atteindre $5 \mu A$. Ainsi, même en conditions de variation modérée du champ électrique, le courant de déplacement induit dans l'arbre peut être plus grand que le courant micro-ampèremétrique de décharge à mesurer.

Il convient donc d'utiliser une électrode de référence dont la caractéristique potentiométrique est constante dans le temps et représentative des seuils des différents régimes avec une multi-pointe végétale, ce qui exclut l'utilisation d'une mono-pointe. C'est pourquoi nous optons pour la mesure

¹ SCHONLAND B.J.F. (1928), "The Interchange of Electricity Between Thunderclouds and the Earth", Proc. Roy. Soc., **A118**, pp. 252-262.

² MILNER J.W., et CHALMERS J.A. (1961), "Point Discharge From Natural and Artificial Points", Quart. J. Roy. Met. Soc., **87**, pp. 592-596.

³ CHALMERS J.A. (1962), "Point Discharge Current Through a Living Tree During a Thunderstorm", J. Atm. Terr. Phys., **2**, pp. 1059-1063.

⁴ ETTE A.I.I. (1966), "Measurements of Electrode By-passing Efficiency in Living Tree", J. Atm. Terr. Phys., **28**, pp. 295-302.

du courant dans une électrode métallique de référence constituée de six pointes de 70 μm de rayon de courbure, espacées de 0,5 à 2 cm, représentative des dimensions naturelles des aiguilles d'if et d'épicéa, très représentés dans l'hémisphère Nord.

Pour convertir le courant (A) mesuré sur un rameau ou une multi-pointe métallique de référence, en densité surfacique de courant (A/m^2), seule grandeur représentative de l'activation électrique des gaz par décharge de pointe dans l'environnement, il faudrait alors calculer le courant coulant dans chaque type d'arbre selon la densité du feuillage, la forme des feuilles et aiguilles et la hauteur. Il est possible de modéliser, par une étude spécifique, l'expansion de la charge d'espace associée à la propagation volumique d'une onde d'ionisation pour expliquer l'influence, discutée plus haut, de la densité de pointe par unité de surface [AB, 1985]¹. Néanmoins, cette étude ne présente que peu d'intérêt au niveau environnemental, car la forme, la proximité des pointes, et les conditions géométriques qui déterminent le profil de champ électrique local autour des pointes sont naturellement très variables selon l'espèce végétale considérée. C'est pourquoi, nous choisissons d'utiliser un modèle récent, qui permet de calculer la densité de courant de décharge (en $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) selon les conditions de champ électrique mesuré. Il faut noter que l'avantage essentiel de ce modèle repose sur le caractère global des densités de courant mesurées sur des terrains hétérogènes d'arbres et de bosquets de forme et hauteur diverses.

¹ ABDEL SALAM M. et THAWAT-EL-MOHANDES M. (1985), "Positive Corona Pulse Repetition Rate from the Neighboring Protrusions Theory Versus Experiment", Proceedings of Gas Discharge, Oxford, pp. 199-202.

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES INDUITES PAR L'ACTIVATION ELECTRIQUE DES GAZ

Après la différenciation des régimes électriques de décharge du chapitre II, nous présentons ici leurs conséquences physico-chimiques respectives selon le courant moyen de décharge, seule grandeur caractéristique du stress électrique réel de la pointe, mesuré par ailleurs dans la nature (voir deuxième partie).

Il s'agit donc de définir les effets des champs électriques naturels sur les pointes végétales. D'un point de vue qualitatif, nous étudions, pour la première fois, la nature chimique des espèces gazeuses et particulaires produites par les différents régimes de décharge autour de multi-pointes végétales (auto-stabilisation et dards avec des pointes positives ou impulsions de Trichel avec des pointes négatives).

Nous précisons la nature et les productions (notée P_i en kg.s^{-1}) associées aux décharges autour de pointes métalliques et pour les électrodes végétales, de façon à disposer d'une référence de l'activité physico-chimique des plasmas froids. La comparaison des résultats obtenus pour des pointes métalliques et végétales permet alors, conjointement à la caractérisation physique de l'émission (distribution granulométrique) et à l'étude qualitative des altérations d'aiguilles d'if soumises aux différents régime de décharge, de discuter des mécanismes de formation des espèces (aussi bien dans le volume sous forme gazeuse et particulaire qu'à la surface des pointes), par interaction du plasma avec le milieu gazeux et la surface des électrodes végétales.

De plus, le dosage des quantités produites par unité de temps (ou production) selon les processus électriques, permet ensuite de calculer l'efficacité de production (notée E_i , en kg.C^{-1}) selon le régime de décharge. Nous pourrons alors, à partir des flux de charges par unité de surface, générés par les décharges de pointe et déterminés pour différentes situations inductrices dans la deuxième partie, estimer le bilan matière du phénomène d'électro-émission d'aérosols d'origine végétale et d'espèces gazeuses oxydantes et acidifiantes (N_xO_y , HNO_x , O_3 , H_2O_2 ...) induite par l'activation électrique de l'air en conditions naturelles. Il est donc important de souligner que les mesures des produits d'origine végétale sont effectuées sur un unique rameau de façon à permettre l'utilisation des données électriques collectées sur site avec une multi-pointe de référence (de caractéristique électrique similaire à celle d'un rameau), sans modification de l'efficacité de production par la proximité des rameaux voisins.

Nous étudions par ailleurs l'évolution de l'air traité par décharge électrique dans le but d'évaluer l'efficacité des processus de conversion gaz-particule dans la nature.

Les résultats d'analyses présentés dans ce chapitre sont obtenus selon les protocoles définis dans la description du dispositif expérimental (p. 53). Rappelons simplement que la pointe métallique est en carbure de tungstène ou rhodium, avec un rayon de courbure de $50 \mu\text{m}$. Les pointes végétales sont des rameaux d'if et d'épicéa, polarisés par rapport à la grille de platine reliée à la masse, et placées perpendiculairement au flux d'air dans l'enceinte de décharge ($d = 1\text{cm}$).

III.1- Produits gazeux de décharge dans l'air

L'analyse des produits gazeux est réalisée après un délai de 1 à 10 secondes nécessaire au transit des effluents dans la ligne d'analyse entre l'enceinte de décharge et la cellule d'analyse par spectrométrie I.R, placée à 2 mètres de l'enceinte de décharge. En outre, un piège cryogénique, situé juste à la sortie de l'enceinte de décharge permet le dosage des peroxydes dans les effluents. L'expérience est réalisée dans un premier temps avec les pointes métalliques de façon à apprécier l'influence de la nature de la pointe sur les quantités de produits formés.

Avant d'entamer la comparaison de la nature et des quantités de produits gazeux selon la nature métallique ou organique de la pointe, nous avons réalisé une série d'expériences préliminaires dans le but de définir les conditions optimales d'analyse.

III.1.a- Optimisation des conditions d'analyse

Outre l'optimisation des conditions d'acquisition des spectres I.R, définies dans la description du dispositif expérimental (p 53), nous avons étudié l'influence du débit des gaz d'alimentation de l'enceinte de décharge sur les concentrations mesurées dans les effluents.

Les résultats présentés ci-dessous (figure I.51) montrent que la concentration des produits (en l'occurrence l'ozone) est inversement proportionnelle au débit d'alimentation. Ce résultat est important pour la suite des analyses, qui sont donc réalisées pour un débit ($Q = 1 \text{ l.min}^{-1}$) relativement faible, permettant ainsi d'augmenter les concentrations dans les effluents, pour des vitesses de l'air de l'ordre de $0,4 \text{ m.s}^{-1}$, représentatives des conditions naturelles.

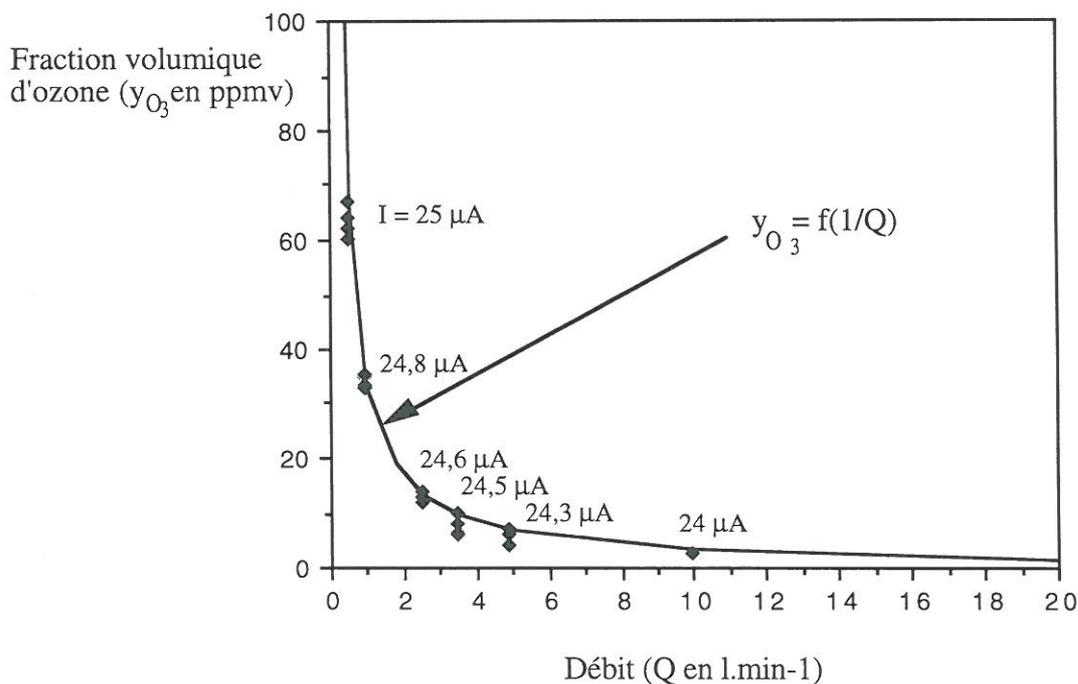


Figure I.51 : Evolution de la concentration en ozone en fonction du débit d'alimentation, pour une pointe métallique positive, dans l'air sec ($P = 995 \text{ hPa}$, $T = 303 \text{ K}$ et $H_r < 10\%$).

Nous avons montré que l'augmentation du débit implique une augmentation de la pression dans le réacteur (figure I.18). Cela nous permet d'expliquer qualitativement la décroissance de courant moyen et les variations des paramètres électriques décrites ci-dessous pour des débits croissants.

La fréquence des impulsions augmente moins que ne diminue la quantité de charges par impulsion. Cela provoque la diminution du courant impulsionnel avec le débit et la pression.

D'un point de vue physique, la hausse de pression ou densité du gaz entraîne une diminution du champ électrique réduit et modifie donc l'efficacité des processus d'activation du gaz. Les phénomènes d'ionisation à la tête du dard deviennent moins efficaces. Le volume de champ fort aux abords du front de propagation du dards se réduit, si bien que les photo-électrons créés statistiquement dans le gaz sont plus éloignés de la zone de champ fort, limitant encore l'amplification de la charge d'espace, favorable à leur propagation. Ainsi, une augmentation de pression entraîne une diminution du nombre de charges créées et drainées par impulsion. Cette diminution du nombre de charges dans l'espace inter-électrodes associée à la diminution d'efficacité des processus d'ionisation à la pointe et donc de la composante continue de courant implique des périodes réfractaires plus courtes pour la purge de la charge d'espace, qui est nécessaire à l'initiation d'un nouveau dard. L'augmentation de fréquence des impulsions est donc liée à la diminution de ces périodes réfractaires induites par la diminution des composantes impulsionnelle et continue du courant avec la pression.

Le courant moyen varie à hauteur de 5% dans la gamme de débits étudiée et justifie l'écart entre la loi de variation des concentrations avec le débit, dans l'hypothèse d'une simple dilution, et les mesures de concentrations réalisées (voir figure I.51).

III.1.b- Nature et production de gaz selon le régime de décharge pour des pointes positives.

La recherche d'indicateurs électriques, représentatifs de l'efficacité de production des différentes espèces gazeuses nécessite une étude spécifique, toujours d'actualité pour l'optimisation des procédés de synthèse d'ozone et d'oxydes d'azote, mais trop éloignée de notre objectif et bien documentée par ailleurs ([PE, 1990]¹ pour l'évolution des concentrations de l'ensemble des produits créés par impulsion, et [LE, 1988]² pour l'ozone et pour les N_xO_y selon le régime de décharge).

C'est pourquoi, nous focalisons notre attention sur les variations de production en fonction du courant moyen pour chaque régime de décharge et surtout sur l'influence de la nature végétale de l'électrode sur ces productions. Les conditions environnementales (air reconstitué à pression atmosphérique, pour une humidité relative de 70%) sont fixées d'après les résultats de l'étude des conditions de formation des décharges de pointe, définies dans la deuxième partie.

¹ PEYROUS R., (1990), "The Effect of Relative Humidity on Ozone Production by Corona Discharge in Oxygen or Air. A Numerical Simulation", *Ozone Science and Engineering*, **12**, p. 41.

² LECUILLER M. et GOLDMAN M. (1988), "Analyse des régimes et des zones de la décharge couronne en termes de production d'ozone", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **21**, pp. 51-56.

b.1- Production d'ozone (O₃) et de peroxyde d'hydrogène (H-O-O-H).

La figure I.52 montre que la production d'ozone et de peroxyde d'hydrogène (P_i exprimée en $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$), directement reliée à la concentration ou fraction volumique mesurée (y_i en ppmv dans les conditions définies de débit) dépend du régime électrique et donc nécessairement du courant de décharge pour une géométrie fixée.

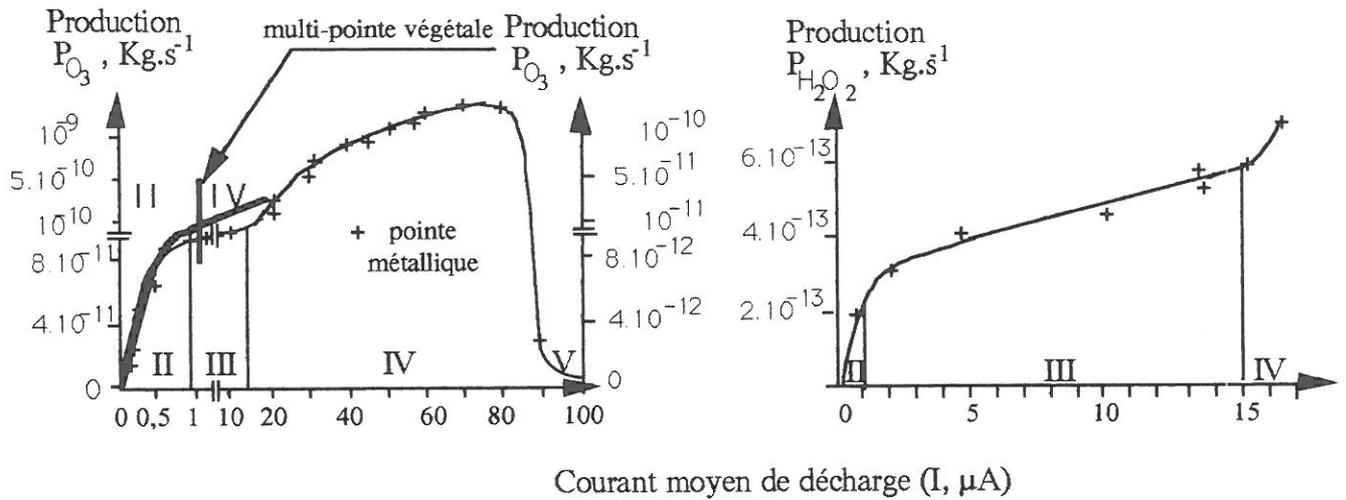


Figure I.52 : Production d'ozone et de peroxyde d'hydrogène pour une pointe métallique et une multi-pointe végétale positive, en fonction du courant moyen.

La pente ($\Delta P_i/\Delta I$, en $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}/\mu\text{A}$ soit en $\text{kg}\cdot\mu\text{C}^{-1}$) varie essentiellement d'un régime à l'autre, mais demeure approximativement constante pour chaque régime de décharge. Cela confirme la spécificité des régimes déjà décrite par ailleurs [LE, 1991]¹ et attribuée aux modifications des profils de champ électrique dans l'espace inter-électrodes (voir bibliographie). Ce mode de représentation permet donc de calculer l'efficacité de production spécifique de chacun des régimes de décharge, qui est reportée dans le tableau récapitulatif I.6 (p. 108), pour les différents produits gazeux analysés.

La variation de pente, mise en évidence avec une pointe métallique en régime d'auto-stabilisation (II), implique, pour le même courant dans une unique pointe et dans une multi-pointe de nature semblable, une production d'ozone supérieure dans le cas d'une multi-pointe. En effet, le courant par pointe est nécessairement inférieur au courant dans la mono-pointe et induit, par conséquent, une efficacité de production par pointe (pente) supérieure, et une production globale pour la multi-pointe supérieure à celle d'une mono-pointe. L'explication qualitative de cette observation repose sur les conclusions de travaux antérieurs, qui démontrent que la production d'ozone varie avec le courant mais que le critère de densité de courant est plus représentatif car, corrélé à la température des gaz, il permet de rendre compte du rôle néfaste de l'élévation de température sur la production d'ozone [LE, 1991]¹. Ainsi, à courant constant, la répartition du courant sur plusieurs pointes induit une diminution de densité de courant par pointe dans une multi-pointe comparée à une unique pointe, ce qui justifie la meilleure efficacité de production pour la multi-pointe et confirme le bien-fondé de

¹ LECUILLER M. et GOLDMAN M. (1988), "Analyse des régimes et des zones de la décharge couronne en termes de production d'ozone", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 21, pp. 51-56.

l'étude des produits gazeux et des décharges naturelles sur une multi-pointe, plutôt que sur une mono-pointe.

Toutefois, quel que soit le régime de décharge étudié, nous observons une réduction considérable d'un facteur compris entre 8 et 10, de la production d'ozone avec des électrodes végétales, comparée à celle d'une pointe métallique. L'origine de cette différence est renvoyée ci-dessous (III.1.e, p. 108) et s'explique par l'apparition de produits spécifiques des décharges autour d'électrodes organiques.

Les résultats de mesure de la production de peroxydes d'hydrogène, présentés sur la figure I.52, sont obtenus par décharge avec une pointe métallique car le dosage par piégeage cryogénique impose au moins une demi-heure de prélèvement. Cela exclut la quantification des peroxydes produits par des pointes végétales du fait des variations importantes et spontanées du courant sur des durées aussi longues (voir II.3 "Evolution temporelle du courant", p. 91). L'efficacité de production de peroxyde d'hydrogène doit donc être évaluée à partir des pointes métalliques, avec l'hypothèse que le facteur 10 entre la production d'ozone pour une pointe métallique et végétale est le même pour la production de peroxyde d'hydrogène.

b.2- Production d'oxydes d'azote et de dérivés acides

L'exploitation des spectres I.R enregistrés selon le courant moyen de décharge permet de discerner les différents oxydes d'azote et dérivés acides, souvent mesurés sans distinction, par chimie-luminescence des NO_x . Elle révèle la multiplicité et la variabilité des oxydes d'azote produits par les différents régimes de décharge (voir figure I.53 et I.54). De même que pour l'ozone, l'efficacité de production des oxydes d'azote varie essentiellement d'un régime à l'autre, mais demeure approximativement constante pour chaque régime de décharge. Les productions mesurées pour des électrodes végétales sont aussi inférieures aux productions des pointes métalliques (d'un facteur plus petit que pour l'ozone, variant de 5 à 6).

En régime d'autostabilisation, les dérivés azotés majoritaires produits par activation électrique de l'air humide sont, par ordre décroissant de production, l'acide nitrique (HNO_3), le pentoxyde et le dioxyde d'azote (respectivement N_2O_5 et NO_2).

En régime de dards éteints dans le gaz, nous mesurons les mêmes espèces dans le même ordre d'importance de production et une espèce supplémentaire, le N_2O apparaît.

En régime d'arcs, la production des produits d'oxydation de l'azote augmente d'un ordre de grandeur et la production d'acide nitrique et de pentoxyde d'azote (N_2O_5) chute au profit de l'acide nitreux (HNO_2) et d'oxydes d'azote (NO_2 , NO) de degré d'oxydation moins important. Bien qu'obtenu dans des conditions éloignées des décharges de pointe naturelle (du fait de l'interaction plasma-plan), ce résultat est intéressant car il permet de faire ressortir la réactivité spécifique des différents plasmas et la sélectivité des processus réactionnels selon le régime de décharge et non simplement selon l'énergie injectée, comme dans le cas des systèmes de réactions chimiques classiques faisant intervenir des espèces dans leur état énergétique fondamental. En effet, à l'inverse

d'un système en équilibre thermodynamique, l'augmentation de l'énergie injectée dans le gaz avec la transition des régimes de décharges prédisruptives au régime d'arcs, conduit à la diminution du degré d'oxydation des oxydes d'azote et dérivés.

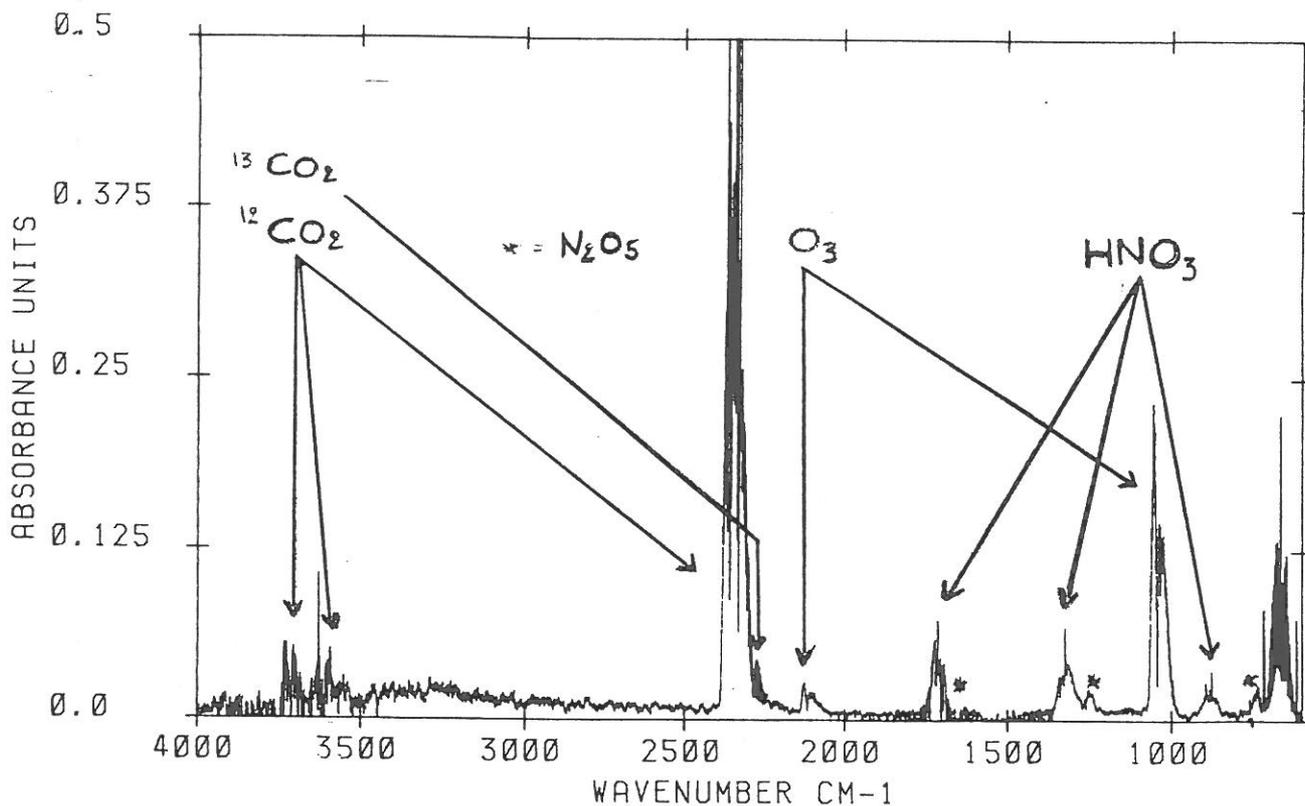


Figure I.53 : Spectre I.R des effluents gazeux d'une décharge en régime de dards propagés jusqu'au plan (pointe métallique positive I = 70 μ A)

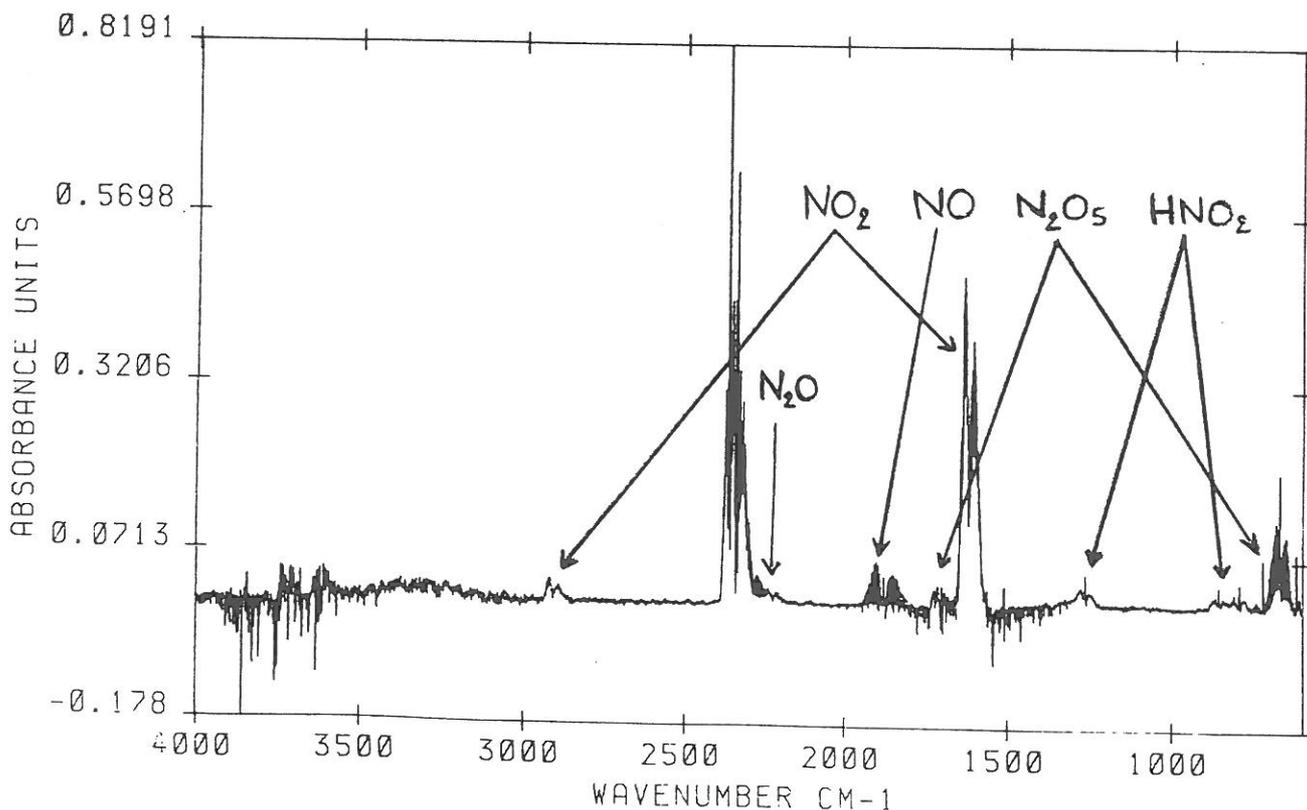


Figure I.54 : Spectre I.R des effluents gazeux d'une décharge en régime d'arcs (pointe métallique positive I = 500 μ A)

III.1.c- Nature et production de gaz selon le régime de décharge pour des pointes négatives.

Quelle que soit la nature de la pointe, les produits neutres de décharge sont les mêmes qu'en polarité positive, mais les quantités produites s'avèrent plus faibles aussi bien pour l'ozone que pour les oxydes d'azote et dérivés acides. En effet, avec des pointes végétales, la production d'ozone, de peroxyde d'hydrogène et d'oxydes d'azote est moindre (facteur 1,3 à 1,6 en régime d'autostabilisation pour $I < 1\mu\text{A}$ et facteur 1,5 à 2 pour $I > 1\mu\text{A}$ en régime de Trichel) qu'avec des pointes positives dans les mêmes conditions de courant (voir tableau récapitulatif I.6, p. 108).

Comme pour les pointes positives, l'efficacité de production des différentes espèces diminue avec le courant. Elle est, en effet, supérieure en régime d'autostabilisation qu'en régime d'impulsions de Trichel.

III.1.d- Produits gazeux spécifiques des décharges autour des électrodes végétales

Nous observons en outre dans les effluents de décharge sur des pointes végétales toutes une série de bandes d'absorption I.R. spécifiques des électrodes organiques d'if et d'épicéa :

- de 3000 à 3300 cm^{-1} , preuve de l'existence de liaisons O-H qui peuvent correspondre à différentes fonctions organiques acides (R-COOH), alcools (R-OH), hydroperoxydes (H-O-O-H) et l'eau (H_2O). Toutefois, l'augmentation systématique des bandes de l'eau de 1300 à 1800 cm^{-1} , confirme l'hypothèse de l'électro-évaporation (émission d'eau par les aiguilles sous l'influence du champ électrique). Soulignons que la présence d'eau est gênante du fait du très fort coefficient d'absorption moléculaire de l'eau. Ces bandes d'absorption masquent la présence d'autres espèces dans ces gammes spectrales, compliquent l'analyse quantitative de ces produits et affaiblissent considérablement l'intensité relative des bandes des gaz absorbant dans les autres régions du spectre (nécessité de dépouiller le spectre par tranche de 500 cm^{-1}).

- de 2950 à 3000 cm^{-1} , zone caractéristique des liaisons carbone hydrogène

- doublet à 2780 cm^{-1} caractéristique de la fonction aldéhyde (-CHO)

- 1700-1750 cm^{-1} zone caractéristique des carbonyles ($>\text{C}=\text{O}$) des cétones, aldéhydes, acides et ester.

- 1250 cm^{-1} , zone caractéristique des liaisons C-O, dont l'origine peut indiquer la présence de peroxydes organiques R-O-O-R', d'éther (C-O-C) et des liaisons (C-OH) des alcools et acides.

Il faut souligner que ces produits sont essentiellement créés pour des courants supérieurs au micro-ampère (relatifs au régime de dards, pour les pointes positives et aux impulsions de Trichel négatives). Les concentrations sont très faibles (de l'ordre du ppbv) et variables selon l'âge du rameau (première ou deuxième génération) et l'heure de prélèvement du rameau. Toutefois, la détection de fonctions organiques ne permet pas de définir la structure complète des molécules. Il est donc impossible d'évaluer à partir de ces analyses, la production de chacune des nombreuses molécules gazeuses émises par les plantes. Nous avons malgré tout observé que les pointes positives émettent généralement plus de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone et de produits organiques que les pointes négatives.

III.1.e- Tableau synoptique de l'efficacité de production des différentes espèces gazeuses selon le régime de décharge et discussion

Nous avons mis en évidence l'existence de deux sources principales de produits gazeux, à savoir l'activation électrique de l'air par les décharges qui produit l'ozone et les dérivés azotés et l'émission de produits d'origine végétale (H₂O, CO₂ et espèces organiques oxydées).

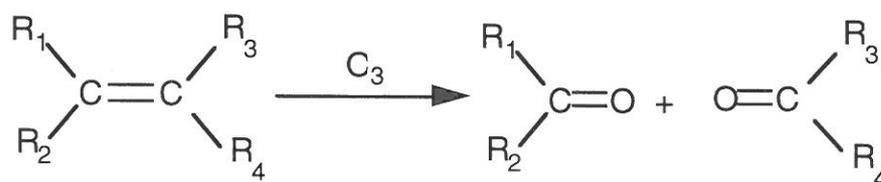
Le tableau récapitulatif des efficacités de production des produits gazeux majoritaires, présenté ci-dessous, sert de base de données pour l'évaluation des quantités de produits gazeux émis et fixés par décharges électriques naturelles (voir deuxième partie).

	POINTES POSITIVES		POINTES NEGATIVES	
	Auto-stabilisation	Dards	Auto-stabilisation	Trichel
H ₂ O ₂	2.10 ⁻⁸	0,9.10 ⁻⁸	1,3.10 ⁻⁸	0,5.10 ⁻⁸
O ₃	7,98.10 ⁻⁶	3,73.10 ⁻⁶	6.10 ⁻⁶	2,4.10 ⁻⁶
NO ₂	8,14.10 ⁻⁸	4,08.10 ⁻⁸	6,1.10 ⁻⁸	3.10 ⁻⁸
N ₂ O ₅	10 ⁻⁶	4,45.10 ⁻⁷	6.10 ⁻⁷	3,3.10 ⁻⁷
N ₂ O	-	3,4.10 ⁻¹³	-	2,1.10 ⁻¹³
HNO ₃	5,8.10 ⁻⁷	2,5.10 ⁻⁷	4,5.10 ⁻⁷	2,4.10 ⁻⁷
N fixé	2,5.10 ⁻⁶	1,6.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁶	10 ⁻⁶

Tableau I.6 : Efficacité de production et de fixation en kg.C⁻¹ selon le régime de décharge pour une multi-pointe végétale.

L'hypothèse la plus probable pour expliquer la diminution de production autour de pointes végétales repose sur l'interaction avec l'interface organique aiguille-atmosphère, essentiellement constitué de cires épicuticulaires insaturées (doubles liaisons >C=C<), percées d'ensembles de cellules (ou stomates) qui assurent les échanges de gaz avec l'environnement (voir annexe 11).

Pour l'ozone, l'oxydation des chaînes carbonées insaturées ou ozonolyse est un mécanisme qui consomme une molécule d'ozone par double liaison ainsi oxydée pour former des dérivés carbonylés de poids moléculaire moins élevé, selon le schéma réactionnel suivant :



De plus, le rapport de production d'ozone entre un rameau végétal et une pointe métallique est plus petit dans le cas des pointes négatives (1/15) que positives (de 1/10 à 1/8). Ainsi, le confinement prolongé des espèces produites par les décharges négatives (expliqué dans la bibliographie) entraîne une diminution plus marquée de concentration en ozone et autres produits que pour les décharges positives, confirmant la réactivité de l'ozone vis-à-vis des aiguilles végétales. En outre, cela justifie a posteriori l'augmentation moins grande de concentration en ozone, mesurée au niveau du sol, au

dessus d'un carré d'herbe que d'une pointe métallique, à proximité d'un orage [SH, 1972]¹.

Quelle que soit la polarité, la diminution de production des différents oxydes d'azote et du dérivé acide (HNO₃) par les pointes végétales comparées aux pointes métalliques, est moins marquée que pour l'ozone. Ce résultat témoigne néanmoins de l'affinité et de la fixation des espèces azotées par les aiguilles et met en évidence la moins grande réactivité des oxydes d'azotes en régimes de décharges pré-disruptives vis-à-vis des surface végétales. Ce résultat confirme l'utilisation de l'azote gazeux par les parties aériennes des plantes qui n'est pas surprenant dans la mesure où cette hypothèse, élaborée par Lemström dès 1904 [LE,1904]², a déjà été confirmée au laboratoire ([ME, 1993]³, [YO, 1979]⁴ et dans l'environnement [AU, 1981]⁵.

Il est donc maintenant possible de quantifier l'efficacité de fixation de produits azotés (en kg d'azote par unité de charge selon le régime de décharge) par comparaison de l'efficacité de production des espèces azotées selon la nature de la pointe. Ce résultat nous permet de quantifier l'efficacité de fixation électrique d'azote atmosphérique par les parties aériennes des plantes. D'après les résultats présentés ci-dessus, elle est de l'ordre du milligramme d'azote par coulomb, et représente un peu plus de la moitié de la quantité totale d'azote oxydé par la décharge. Il ressort donc de nos résultats des efficacités de production d'oxydes d'azote qui sont du même ordre de grandeur que l'unique valeur de comparaison obtenue en régime d'autostabilisation de 5,4 mgN.C⁻¹ [PU, 1984]⁶.

Il faut souligner que l'augmentation d'intensité des bandes d'absorption de l'eau et du dioxyde de carbone sont systématiquement plus marquée avec des pointes positives que négatives. Cela confirme le mécanisme d'électro-évaporation, présenté plus haut (voir II.3.d, p 96) pour expliquer les modifications géométriques des pointes végétales soumises aux décharges de pointe. En outre, ce résultat indique que les pointes positives induisent des flux de vapeur d'eau plus importants, ce qui corrobore les pertes de masse plus importantes et les décroissances de courant plus rapides des pointes positives.

Enfin, les dérivés organiques gazeux produits par les rameaux d'if et d'épicéa sont de mêmes natures et les concentrations mesurées sont très faibles (de l'ordre de quelques ppbv). De plus, quelle que soit la polarité, les concentrations sont du même ordre de grandeur. Toutefois, les pointes négatives semblent émettre des quantités moindres de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone.

¹ SHANTLA A. et MOORE C.B. (1972) "Ozone and Point Discharge Measurements Under Thunderclouds", Journal of Geophysical Research, **77-24**, pp 4500-4510.

² LEMSTRÖM S. (1904), "Electricity in Agriculture and Horticulture", The Electrician Publ.Co., London, 72 p.

³ MEYER C., HIREL C., MOROT J-F, CABOCHE M., (1993) "L'utilisation de l'azote par les plantes", La Recherche, N° **257**, Vol. **34**, pp. 956-962.

⁴ YONEYAMA T., SASAKAWA H., ISHIZUKA S.& TOTSUKA T., (1979), "Absorption of Atmospheric NO by Plants and Soils", Soil Science Plant Nutr., **25**, pp. 267-275.

⁵ AURELA A.M., et PUNKKINEN R. (1981), "Atmospheric Nitrogen Dioxide and Northern Plants", Report from the Kevo Subarctic Research Station, **17**, pp1-6.

⁶ PUNKKINEN R & AURELA A.M., (1984), "Production of NO₂ and Sound in Positive Streamer Discharges", Proc. Int. Conf. on Atmos. Elec., June 4-6, Albany, New-York, **7**, pp.500-503.

III.2- Production et granulométrie des aérosols avec une pointe métallique

La revue bibliographique a montré que, avant d'entamer l'étude des mécanismes de formation de particules avec des électrodes végétales, il est nécessaire de préciser les conditions électriques de production avec des pointes métalliques de référence. Aussi, nous étudions, pour chaque polarité, l'influence du régime de décharge sur la production, afin de mieux cerner les conditions de formation.

III.2.a- Influence de la polarité et du régime de décharge

Avec une pointe cathodique (négative), la production de noyaux de condensation (N.C) est quasiment nulle quel que soit le régime de décharge, hormis en régime d'arcs ($-150 \mu\text{A} < I_{\text{seuil}} < -300 \mu\text{A}$ selon la configuration géométrique du système d'électrodes). Par contre, en polarité inverse, il y a production de N.C. dès que la tension appliquée devient suffisante pour générer des décharges filamenteuses de dards ("streamers") qui se propagent de la pointe jusqu'au plan.

Courant seuil de production : à tension croissante, et en dessous d'un certain seuil V_j , de nombreux types de décharges sont induits et ne conduisent pas à la traversée totale de l'espace inter-électrodes (voir "Présentation des régimes de décharges positives", p 81). Dans ces régimes de décharges à extension limitée, quelles que soient la configuration géométrique du système d'électrodes (rayon de courbure de la pointe, distance inter-électrodes) et les caractéristiques du flux gazeux (débit, composition), il n'y a aucun noyau de condensation généré. En revanche, comme le montre la figure I.55, il existe bien un courant seuil de production de particules fines ($D_p < 100 \text{ nm}$) associé au développement de dards propagés jusqu'au plan, repérés sur les critères définis ci-dessus.

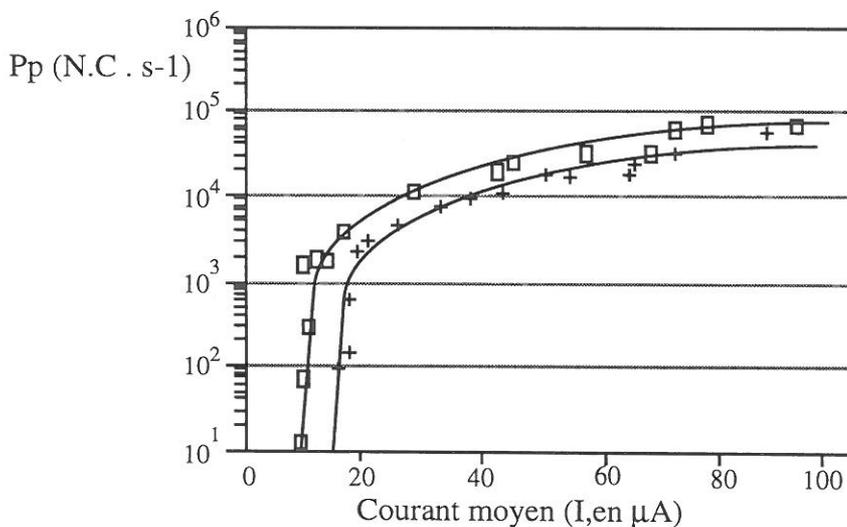


Figure I.55 : Production de particules ($D > 3 \text{ nm}$) selon le courant, pour différentes distances inter-électrodes (+ : $d = 1 \text{ cm}$, □ : $d = 2 \text{ cm}$).

L'évolution temporelle des concentrations en N.C à la sortie de l'enceinte, montre que la production correspond à un niveau de fond environ constant sur lequel se superposent des pics de production d'aérosol de granulométrie plus fine, en phase avec des instabilités de courant (figure I.56). Ces bouffées d'aérosol fin apparaissent systématiquement en phase avec une augmentation transitoire du courant impulsionnel (augmentation de fréquence d'un facteur de 2 à 10, pour une diminution moindre de la quantité de charges par impulsion). Au niveau macroscopique, pendant ces périodes transitoires (d'une fraction de seconde à quelques secondes), le point de départ des dards ou zone d'ionisation se déplace à la surface de la pointe.

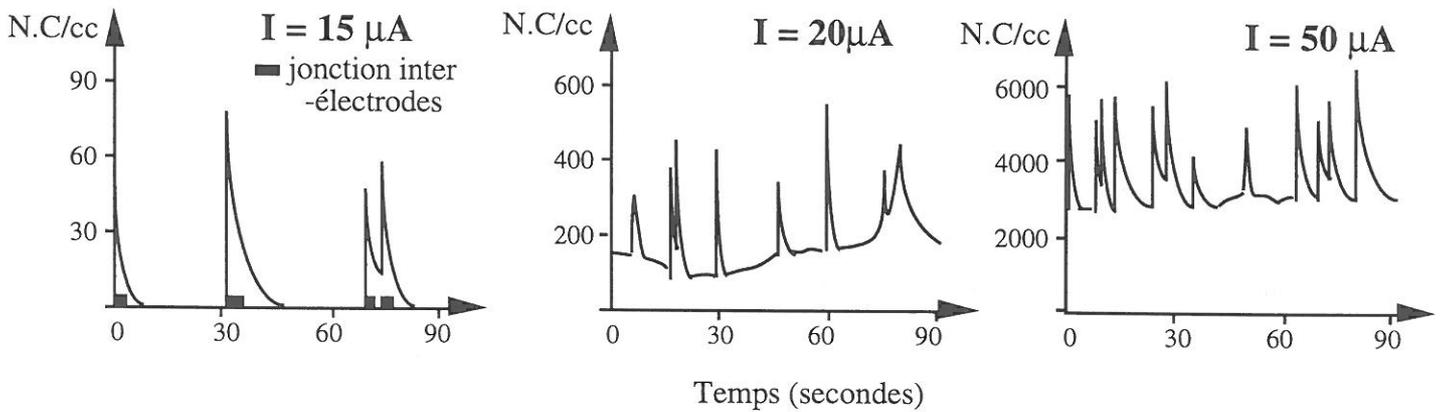


Figure I.56 : Evolution temporelle de la production de noyaux de condensation ($D_p > 3 \text{ nm}$) en régime de dards propagés jusqu'au plan.

Régime d'arcs entravés positifs : en augmentant la tension, la décharge évolue vers le régime d'arc entravé ($V > V_a$). Dans ce cas, la production de N.C. dans l'air augmente de plusieurs ordres de grandeurs et la distribution granulométrique est décalée vers des diamètres ultra-fins inférieurs à 10 nm.

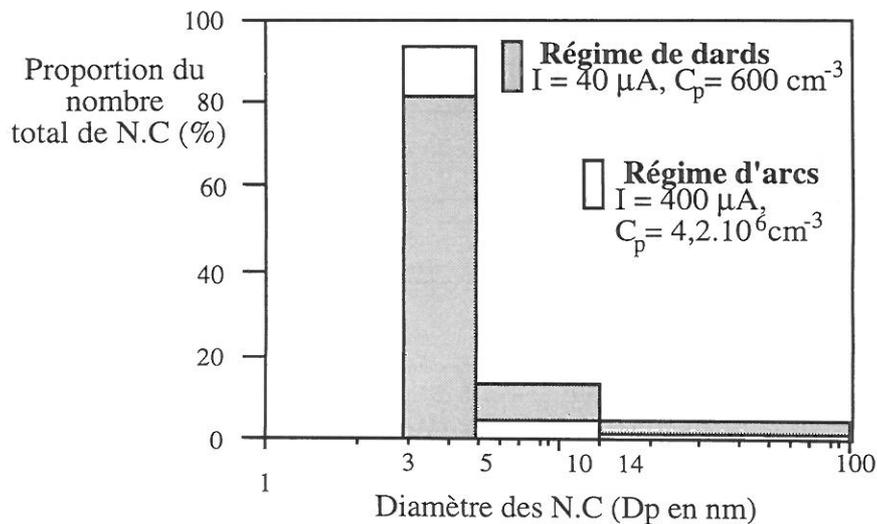


Figure I.57 : Granulométrie des aérosols produits selon le régime de décharge, sans maturation.

III.2.b- Influence des paramètres géométriques sur le courant seuil de production

La variation des paramètres géométriques modifie le rapport des composantes impulsionnelle et continue de courant. Ainsi avons-nous pu étudier les relations entre les paramètres électriques et la production d'espèces particulières, en d'autres termes qu'en courant moyen, pour les mêmes conditions environnementales. Du fait de l'étendue sur plusieurs ordres de grandeurs de la production de N.C (de 10 à 10^8 s^{-1}) et de la composante impulsionnelle de courant (de 10^{-2} à 10^2 μA) ou de la puissance impulsionnelle (de 10^{-5} à 1 W), nous représentons la production de N.C en fonction du courant impulsionnel avec des axes logarithmiques (figure I.58).

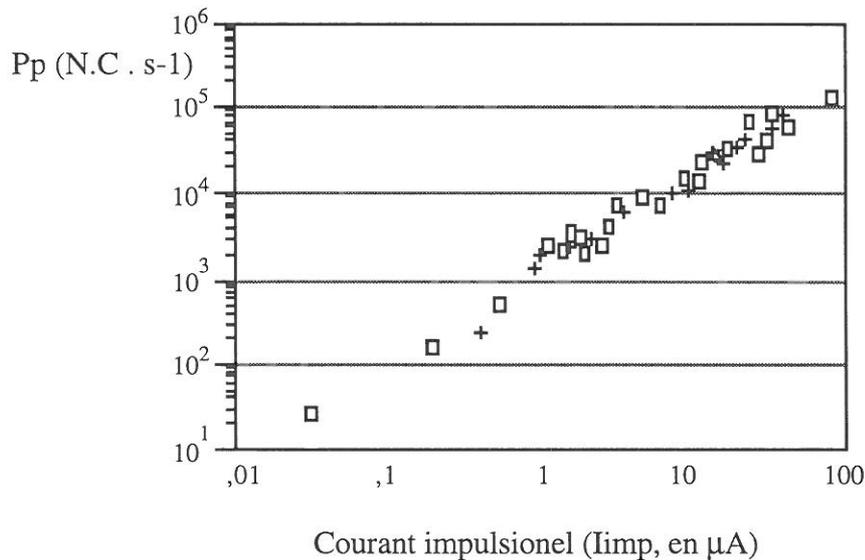


Figure I.58 : Production de particules selon la composante impulsionnelle du courant moyen pour différentes distances inter-électrodes (+ : $d = 1$ cm, \square : $d = 2$ cm).

La figure I.55 montre que le courant seuil de production des particules varie avec le rayon de courbure de la pointe ($50 < r < 100$ μm) et la distance inter-électrodes. Toutefois, quelle que soit la configuration géométrique, la production de N.C. se révèle liée à la quantité de charges drainée par les impulsions de courant témoin de la propagation des dards entre les électrodes et/ou à l'énergie impulsionnelle correspondante. La divergence de production de N.C. mise en évidence en fonction du courant moyen pour différentes distances inter-électrodes disparaît, démontrant que la production de noyaux de condensation est directement reliée à la propagation des dards jusqu'au plan. Il semble donc que nous sommes, pour la première fois, en mesure d'expliquer les divergences de résultats expérimentaux obtenus par les différents auteurs vis-à-vis des seuils de courants et de tension de production de N.C. par les décharges électriques. En effet, une étude spécifique de l'influence de l'orientation du flux gazeux par rapport à l'axe de la décharge, met en évidence qu'il est possible de générer des dards propagés jusqu'au plan dès le seuil de la décharge, en limitant la diffusion radiale de la charge d'espace. Ce confinement hydrodynamique de la charge d'espace dans l'axe de la décharge augmente en effet la densité de charges positives dans le front de propagation du dard, facilite ainsi sa progression jusqu'au plan et diminue enfin considérablement les tensions et les courants seuils de génération des N.C.

III.2.c- Influence du débit

Cette étude est menée en régime de dards, optimal compte-tenu des résultats énoncés. Avec l'augmentation du débit, toutes choses égales par ailleurs (tension et configuration géométrique), on observe que la concentration numérique de l'aérosol est, comme pour les produits gazeux, inversement proportionnelle au débit (voir figure I.51, p. 102), sans modification de la distribution granulométrique. Ce résultat indique d'une part, que la production de particules par unité de temps est constante et d'autre part, que la variation de temps de séjour (paramètre représentatif de la masse ou du nombre de molécules qui condenseraient à la surface des embryons métalliques dans l'hypothèse d'une nucléation hétérogène) n'influe pas notablement sur la dynamique de croissance des embryons. Ainsi, la variation observée implique une production de particules quasi-instantanée, à une fréquence constante indépendante du débit des gaz vecteurs et donc de la concentration des espèces gazeuses au niveau macroscopique.

III.2.d- Hypothèses mécanistiques sur les modes de formation des aérosols primaires

A ce stade, deux mécanismes de génération peuvent être envisagés en accord avec les résultats obtenus en régime de dards :

- électroérosion des produits de surface des électrodes (de la pointe par les dards secondaires et/ou du plan par les spots cathodiques) ;
- conversion directe des espèces gazeuses en particules par nucléation homogène ou hétérogène impliquant la sursaturation des espèces initialement gazeuses.

Toutefois, la figure I.57 montre que la distribution granulométrique des aérosols produits, indépendamment du régime électrique de décharge, varie dans une plage granulométrique de 3 à 100 nm, largement décalée vers les diamètres ultra-fins ($D_p < 10$ nm). Nous en déduisons que ces aérosols sont formés par nucléation homogène (conversion gaz-particules) et/ou par nucléation hétérogène (condensation sur les embryons nanométriques, voire atomiques et sur les ions).

De plus, les résultats relatifs aux variations de temps de séjour et concentration des espèces (ou débit) sans modification des distributions granulométriques indiquent que si l'hypothèse la plus probable pour expliquer la formation des particules repose sur un mécanisme de nucléation, il s'agit de conversion gaz-particules de vapeurs sursaturées très localement au voisinage des électrodes ou dans la canal du dard secondaire. En effet, la formation d'aérosol en régime de dards propagés jusqu'au plan, est un phénomène rapide, à une fréquence constante indépendante du débit des gaz vecteurs et donc de la concentration des espèces gazeuses au niveau macroscopique.

Influence de la composition du mélange gazeux : l'activation électrique d'azote plutôt que d'air a pour effet, avec une pointe anodique, de supprimer le développement des dards, repoussant ainsi le seuil d'apparition des N.C. au seuil du régime d'arcs entravés. La production de N.C. est alors du même ordre de grandeur que dans l'air pour le même régime électrique, alors que la nature chimique des espèces gazeuses créées par le passage à l'arc entravé est forcément différente dans l'air et dans

l'azote. La génération de N.C. en régime d'arc résulte donc de l'interaction plasma/électrodes et non l'interaction plasma/gaz, excluant ainsi définitivement des hypothèses, non pas le mécanisme de conversion gaz-particules, mais la conversion des espèces secondaires gazeuses produites par activation du gaz (dans les dards qui précèdent l'arc), au profit des vapeurs métalliques facilement condensables.

Cette hypothèse implique un échauffement très localisé (vraisemblablement sur la surface exposée au flux de charges créées par les dards, soit quelques μm^2). Cela expliquerait, en effet, le passage à l'état gazeux de vapeurs métalliques et/ou d'oxydes métalliques, à l'origine des aérosols ultra-fins produits par conversion gaz-particules ou condensation des vapeurs chaudes. Ce processus de formation d'aérosols par décharge électrique était bien connu en régime d'arcs [SC, 1988]¹, mais avait été écarté en régime de dards ou l'élévation de température du milieu gazeux et des électrodes (au niveau macroscopique) ne dépasse pas quelques degrés. Toutefois, la température dans le spot cathodique (à l'arrivée du dard au plan) peut atteindre plusieurs milliers de degrés (voir tableau I.3, p. 38) et suffit donc à expliquer la production constante d'aérosols par ce processus d'évaporation et condensation, qui est alors proportionnel à la fréquence et à l'intensité du pic de courant impulsionnel, témoin de l'arrivée du dard au plan. Cela justifie alors la relation mise en évidence entre la composante impulsionnelle de courant et la production.

Quant aux instabilités de courant en phase avec les bouffées de particules, une hypothèse repose sur la modification de la pointe par oxydation. Après quelques minutes de croissance des amas oxydés, le champ à la surface de ces micro-défauts augmente, si bien que les mécanismes d'ionisation par impulsion et la densité de courant s'amplifient et induisent des variations locales de température de la pointe. La dilatation des gaz, ayant préalablement diffusés dans les couches superficielles du réseau métallique, pourrait expliquer les déformations observées de la surface et expliquer la projection de métal liquéfié (voir figure I.59). Le décalage de la distribution granulométrique vers les diamètres ultra-fins ($D_p < 10 \text{ nm}$) associé aux instabilités de courant, laisse à penser que chacune des gouttes de métal explose ensuite en nano-gouttelettes sous l'effet des répulsions électrostatiques. Une seconde hypothèse pour expliquer les observations granulométriques est basée sur l'explosion directe des cristaux oxydés, présents à la surface et soumis aux fortes densités de courant associées aux dards (voir tableau I.3, p 38).

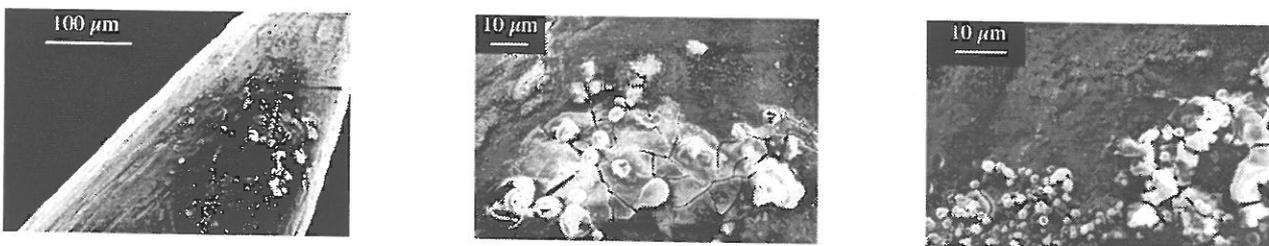


Figure I.59 : Clichés d'une zone oxydée sur une pointe d'acier au nickel, fragmentée et "boursouflée" dont certaines bulles ont éclaté.

¹ SCHWYN S., GARWIN E., SCHMIDT-OTT A., (1988), "Aerosol Generation by Spark Discharge", *J.Aerosol Sc.*, 19-5, pp. 639-642.

III.2.e- Production post-décharge par conversion gaz-particules selon le régime de décharge

La réactivité post-décharge et les mécanismes de conversion gaz-particules sont étudiés par comparaison des produits analysés directement en sortie de réacteur, ou après maturation des gaz.

La figure I.60 montre l'évolution temporelle des concentrations et révèle l'influence du temps de séjour dans le volume de maturation sur l'état d'équilibre transitoire ou concentration ($C_{p,eq}$ en cm^{-3}) et le délai pour atteindre cet équilibre (τ_{eq} en minutes) en relation avec le débit d'alimentation. Cet effet de génération de N.C. post-décharge n'est observé que pour des temps de maturation de l'ordre de quelques minutes. Cela implique un mécanisme de conversion gaz-particules d'espèces gazeuses produites par des réactions chimiques à cinétique lente entre les espèces secondaires créées par la décharge. Non seulement le nombre, mais aussi la distribution granulométrique varie avec le temps de résidence des effluents dans le volume maturation, démontrant de plus, l'efficacité des mécanismes de condensation sur les noyaux préexistants. La production de N.C. pendant la phase de maturation s'accompagne effectivement d'une diminution de concentration en ozone et composés azotés (NO_2 , HNO_3 et N_2O_5) témoin des processus de diffusion, d'adsorption et des réactions chimiques à la surface des particules métalliques.

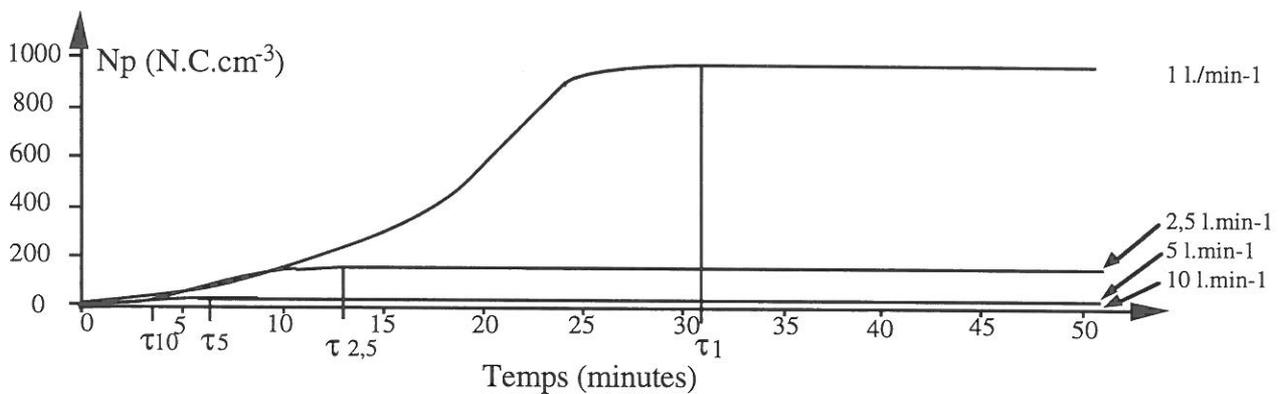


Figure I.60 : Evolution temporelle des concentrations après maturation en régime de dards selon le débit ($i = 15 \mu\text{A}$).

En régime de dards propagés jusqu'au plan, la concentration des N.C. dans le volume de maturation placé à la sortie du réacteur augmente jusqu'à des valeurs dépendant de l'énergie impulsionnelle des dards et du temps de maturation. De même, en régime de décharge couronne, (courant exclusivement continu), et pour des petits débits de l'ordre de $0,5 \text{ l.min}^{-1}$, il y a production de N.C. par maturation des gaz pendant quelques dizaines de minutes. En revanche, ce processus de formation de particules fines n'est plus efficace dans les effluents produits en régime d'arcs entravés, pour lesquels, la variation du débit d'alimentation modifie la distribution granulométrique de l'aérosol. La condition de formation des particules par conversion des gaz est donc liée à la présence d'ozone, effectivement produit par la décharge couronne et les dards mais détruit en régime d'arcs du fait de l'échauffement du milieu qui favorise sa décomposition thermique au profit de la synthèse d'oxydes d'azote.