

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR EN SCIENCE

SPECIALITE : PHYSIQUE DES GAZ ET DES PLASMAS

PAR

LIONEL MAGNE

SUJET: ETUDE DU SINGULET METASTABLE DE L'AZOTE MOLECULAIRE ET DES
ATOMES D'OXYGENE DANS LES DECHARGES ET POST-DECHARGES

soutenue le : **15 Février 1991** devant la Commission d'Examen

A.M. POINTU	Président
A. CATHERINOT	Rapporteur
C.M. FERREIRA	Rapporteur
M. BARAT	
G. CERNOGORA	

Je dédie ce manuscrit à mes parents
pour les efforts soutenus dont ils ont
toujours fait preuve.

Monsieur Jorge LOUREIRO, Enseignant à l'Université de Lisbonne, pour son encadrement attentionné lors de mon séjour à Lisbonne et nos nombreuses discussions enrichissantes.

Une mention spéciale à Monsieur Daniel PAGNON, du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, pour son amitié sans faille ainsi que pour la mise au point de la technique de comptage de photons et pour le savoir faire dont il a fait preuve à maintes reprises;

Monsieur Jacques BOULMER, de l'Institut d'Electronique Fondamentale, qui a mis le générateur d'impulsion haute tension à notre disposition, permettant ainsi la réalisation de passionantes expériences en régime pulsé;

Monsieur Jacques JOLLY, du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, à qui je dois mes compétences en informatique ainsi qu'en acquisition et traitement du signal, et qui de plus, a accepté de mettre son matériel à ma disposition;

Monsieur Gérard GOUSSET, du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, pour nos interminables discussions sur les atomes d'oxygène, et pour l'acharnement dont il a fait preuve lors des calculs de densité atomique;

Madame Marinette VIALLE et Monsieur Michel TOUZEAU du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, pour nos nombreux et fructueux échanges scientifiques et pour leur amitié;

Monsieur André PILORGET du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, pour sa précieuse aide technique ;

Madame Laurence STEPHEN pour avoir participé à la dactylographie d'une partie de ce manuscrit;

Madame Claudine VERGAND, du service reprographie, pour sa serviabilité à toute épreuve et sa constante amabilité;

et enfin, à tous mes camarades du laboratoire, pour leur support professionnel et amical et leur contribution anonyme mais néanmoins précieuse.

TABLE DES MATIERES

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES ETATS METASTABLES $N_2(a^1\Pi_g, v')$ DANS UNE COLONNE POSITIVE EN REGIME STATIONNAIRE ET EN POST DECHARGE TEMPORELLE.I ETUDE DES ETATS METASTABLES $N_2(a^1\Pi_g, v')$ PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'EMISSION DANS LA COLONNE POSITIVE D'UNE DECHARGE LUMINESCENTE CONTINUE EN REGIME STATIONNAIRE.

I-1 Introduction

I-2 Dispositif expérimental

I-2-1 le Tube à décharge

I-2-2 Le Monochromateur

I-2-3 Le Photomultiplicateur

I-2-4 Le Système de comptage et d'acquisition

I-3 Calibration relative en intensité

I-3-1 Approximation de FRANCK et CONDON pour les transitions dipolaires magnétiques

I-3-2 Détermination expérimentale de la courbe de réponse spectrale relative de la chaîne de mesure

I-4 Résultats expérimentaux

I-4-1 Mesure de l'intensité de la transition (0-2) en fonction de la pression

- I-4-2 Intensités en fonction du courant de décharge
- I-4-3 Mesure du champ électrique axial dans la colonne positive
- I-4-4 Distributions vibrationnelles relatives.

I-5 Conclusion

II MODELISATION DE LA CINÉTIQUE DES ETATS $N_2(a^1\Pi_g, v')$ DANS LA COLONNE POSITIVE D'UNE DECHARGE CONTINUE EN REGIME STATIONNAIRE

II-1 Introduction

II-2 Distributions vibrationnelles limites

- II-2-1 Distribution type "Franck et Condon"
- II-2-2 Distribution type "Boltzmann"

II-3 Présentation du code numérique

II-4 Cinétique du système couplé composé des niveaux $a^1\Pi_g$, $a'^1\Sigma_u^-$ et $w^1\Delta_u$

- II-4-1 Gains de molécules $N_2(a^1\Pi_g, v')$, $0 \leq v' \leq 6$
- II-4-2 Pertes de molécules $N_2(a^1\Pi_g, v')$, $0 \leq v' \leq 6$
- II-4-3 Gains de molécules $N_2(a'^1\Sigma_u^-, v)$, $0 \leq v \leq 7$
- II-4-4 Pertes de molécules $N_2(a'^1\Sigma_u^-, v)$, $0 \leq v \leq 7$
- II-4-5 Gains de molécules $N_2(w^1\Delta_u, v)$, $0 \leq v \leq 4$
- II-4-6 Pertes de molécules $N_2(w^1\Delta_u, v)$, $0 \leq v \leq 4$

II-5 Résultats et comparaison modèle-expérience

- II-5-1 Importance relative des divers processus.
- II-5-2 Comparaison des distributions vibrationnelles

calculées et mesurées.

II-5-3 Densité absolue du niveau $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0)$.

III-ETUDE DES ETATS $N_2(a^1\Pi_g, v')$ PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE RESOLUE EN TEMPS DANS UNE POST-DECHARGE TEMPORELLE

III-1 Introduction

III-2 Dispositif expérimental

III-2-1 Le tube à décharge

III-2-2 Le contrôle des impuretés

III-2-3 Le système d'acquisition

III-2-4 Le diagnostic hyperfréquence

III-3 Mesure de la densité électronique en post-décharge

III-3-1 Méthode expérimentale

III-3-2 Résultats expérimentaux

III-3-3 Cinétique des électrons en post-décharge temporelle

III-3-4 Interprétation des résultats expérimentaux

III-3-5 Conclusion

III-4 Mesure de la fluorescence en post-décharge

III-4-1 Protocole expérimental

III-4-2 Résultats expérimentaux

III-4-3 Fréquences de pertes et interprétation

III-5 Cinétique des états $N_2(a^1\Pi_g, v')$ en post-décharge temporelle

III-6 Conclusion

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES PERTES DES ATOMES D'OXYGENE DANS L'ETAT FONDAMENTAL $O(^3P_j)$ EN POST-DECHARGE TEMPORELLE PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'ABSORPTION RESOLUE EN TEMPS

1 Introduction

2 Dispositif expérimental

3 Mesure de la densité électronique en post-décharge

4 Mesure de la densité d'atomes $O(^3P_j)$ en post-décharge

4-1 Protocole expérimental

4-2 Mesure de l'absorption

4-3 De l'absorption à la densité atomique

4-4 Densité atomique en fonction du temps

4-5 Fréquences de pertes des atomes

5 Conclusion

ANNEXE

Calcul de la pression et du temps de séjour dans le tube à décharge

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

111-5 (1971) - Étude de la décharge à basse pression de l'oxygène dans un tube à décharge temporellement résolue.

111-4 (1970) - III

INTRODUCTION GENERALE

Les décharges dans l'azote, l'oxygène et les mélanges contenant ces molécules sont utilisées dans de nombreuses applications. On peut citer par exemple la nitruration de surfaces à l'aide de décharges basse pression dans un mélange azote hydrogène. Cette technique est utilisée à l'échelle industrielle pour les durcissements de certaines pièces de mécanique automobile. Les plasmas d'oxygène sont utilisés pour les traitements superficiels de polymères afin d'améliorer leurs propriétés d'adhésion, de mouillabilité ect... Ces décharges d'azote et d'oxygène sont aussi utilisées dans le domaine de la micro électronique pour des opérations de nitruration, d'oxydation et de délaquage.

La connaissance des différents processus réactionnels dans les décharges d'azote et d'oxygène est aussi très utile à l'étude des problèmes d'environnement.

Le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas du centre scientifique d'Orsay étudie depuis de nombreuses années les décharges d'azote et d'oxygène.

Les trois états triplets $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, et $C^3\Pi_u$ de l'azote moléculaire ont été étudiés par spectroscopie optique d'émission et d'absorption dans le domaine visible étendu au proche ultra violet et au proche infra rouge. Il a été ainsi possible de doser les concentrations des niveaux vibrationnels de ces trois états électroniques.

D'autre part, une étude similaire sur l'oxygène se poursuit actuellement dans des décharges continues et micro ondes. Ces expériences ont permis de doser les différentes espèces actives telles que les atomes, l'ozone, et le métastable moléculaire $O_2(a^1\Delta)$.

Afin d'améliorer notre connaissance des états électroniques de l'azote nous avons étudié, dans le cadre de cette thèse, l'état singulet métastable $a^1\Pi_g$ de l'azote moléculaire.

Cet état qui se trouve à une énergie comparable à celles des états triplets n'est observable que par spectroscopie optique d'émission dans le lointain ultra violet.

Le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas ayant acquis une expérience certaine dans la spectroscopie d'émission et d'absorption dans le lointain ultra violet, nous avons donc entrepris l'étude du peuplement de cet état singulet dans les décharges électriques et celle de sa fluorescence en post-décharge temporelle.

Les résultats obtenus nous permettent de poursuivre le travail de modélisation de ces décharges dans les gaz moléculaires.

En ce qui concerne les décharges d'oxygène, les processus de perte des atomes sont encore mal connus. En effet, des divergences existent sur la valeur du coefficient de réassociation de ces atomes sur la paroi des décharges. D'autre part, il est difficile de maîtriser la reproductibilité de ces décharges d'oxygène. Cette reproductibilité est indispensable lorsque l'on désire les utiliser comme sources d'atomes d'oxygène pour les différentes applications précédemment citées.

Nous avons donc utilisé notre savoir faire en spectroscopie optique d'absorption dans le lointain ultra violet et en décharges impulsionnelles pour mesurer la perte des atomes d'oxygène en post-décharge temporelle. Nous en déduisons une probabilité de réassociation des atomes sur la paroi du tube à décharge, coefficient important pour la modélisation des décharges d'oxygène.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES ETATS METASTABLES $N_2(a^1\Pi_g, v')$ DANS UNE COLONNE POSITIVE EN
REGIME STATIONNAIRE ET EN POST DECHARGE TEMPORELLE

I ETUDE DES ETATS METASTABLES $N_2(a^1\Pi_g, v')$ PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE DANS LA COLONNE POSITIVE D'UNE DECHARGE LUMINESCENTE CONTINUE EN REGIME STATIONNAIRE.

I-1 INTRODUCTION.

La figure I-1 présente les courbes d'énergie potentielle des premiers niveaux électroniques de l'azote moléculaire en fonction de la distance internucléaire. Cette figure montre que le niveau singulet $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0)$ se trouve à environ 8,5 eV au dessus du niveau fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' = 0)$.

Les transitions radiatives entre les niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ et les niveaux vibrationnels de l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+, v'')$ sont interdites par voie dipolaire électrique, la règle de sélection sur la symétrie n'étant pas vérifiée (les transitions $g \rightarrow g$ sont interdites). Ces transitions sont cependant permises par voie dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique. Elles sont émises dans l'ultra violet lointain de 120 nm à 210 nm et constituent le système des bandes de Lyman, Birge, Hopfield (L.B.H.). Dans ce domaine de longueur d'onde, la désexcitation des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ vers les niveaux $N_2(X^1\Sigma_g^+, v'')$ constitue le processus radiatif dominant. La durée de vie radiative de ce niveau a longtemps été controversée et les valeurs calculées ou mesurées sont comprises entre 170 μs et 54 μs [1,2,3,4,5]. Cependant, la dernière valeur expérimentale publiée de 54 μs , obtenue par fluorescence induite par laser [5], est sûrement la plus correcte.

Le système des bandes L.B.H. à été observé dans des décharges électriques dans l'azote [6] et dans les aurores boréales [4,7,8]. Ces aurores boréales se produisent dans les hautes couches atmosphérique où la pression est basse. Dans ces conditions les distributions vibrationnelles observées présentent de inversions de population. Dans les décharges électriques, le niveau $N_2(a^1\Pi_g)$ se trouve fortement peuplé par collisions

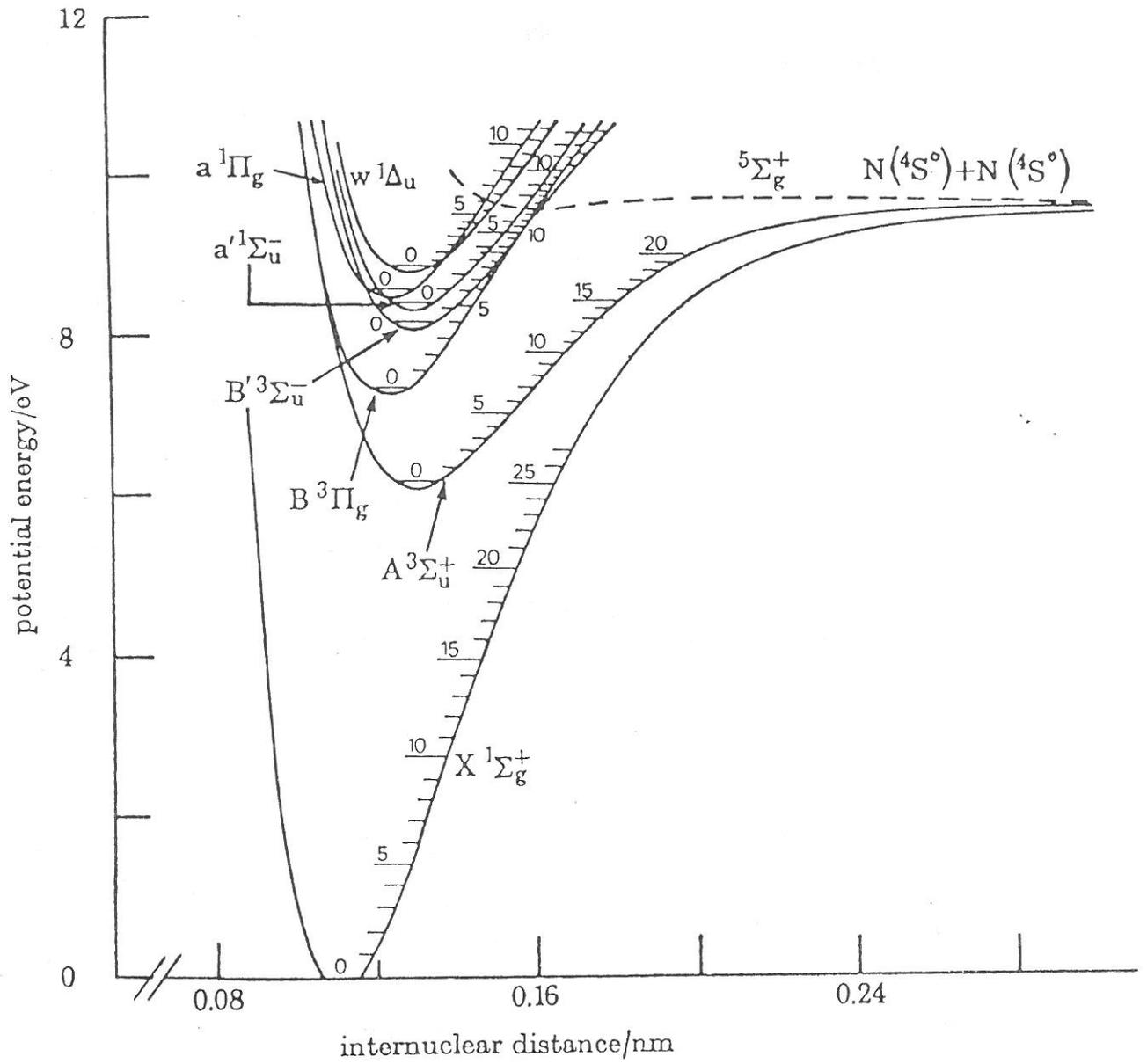


Figure I-1: Courbes de potentiel pour les premiers niveaux électroniques de l'azote moléculaire

électroniques à partir de l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+, v'')$. Il peut jouer un rôle dans l'ionisation par étape [9] et constitue une voie pour la réassociation des atomes d'azote dans leur état fondamental $N(^4S^0)$ via l'état non lié $^5\Sigma_g^+$ [10,11,12].

Les niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ sont couplés radiativement à deux autres niveaux singulets $N_2(a^1\Sigma_u^-, v)$ et $N_2(w^1\Delta_u, v)$ à longue durée de vie. Les transitions entre ces deux derniers niveaux et l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+, v'')$ sont interdites. Les transitions vers le singulet $N_2(a^1\Pi_g, v')$ sont permises par voie dipolaire électrique et sont émises dans l'infrarouge. Les probabilités de transition sont donc faibles mais un modèle radiatif proposé par R.S. Freund [1] a montré qu'à très basse pression, ces transitions peuvent peupler significativement les niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$.

Les transferts collisionnels entre les niveaux $N_2(a^1\Sigma_u^-, v)$ et les niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ ont été observés expérimentalement [18,19]. Ces transferts sont importants à des pressions élevées. Ils sont donc à prendre en compte pour la compréhension de la cinétique de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$.

Les niveaux métastables $N_2(a^1\Pi_g, v')$ sont donc impliqués dans un grand nombre de réactions mettant en jeu d'autres niveaux moléculaires à longue durée de vie et les atomes dans leur état fondamental.

De nombreux auteurs ont mené des expériences portant sur l'étude de ces niveaux soit en excitant l'azote par laser [5,19,20,21], soit par faisceau d'électrons [2,4]. Les diagnostics mis en oeuvre sont variés: mesure de la durée de vie apparente par fluorescence induite par laser [19,20,], par temps de vol [22,23,24] ou étude par spectroscopie d'absorption [25].

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ par spectroscopie optique d'émission V.U.V., ces niveaux étant peuplés dans la colonne positive d'une décharge luminescente en régime stationnaire.

Ce travail s'inscrit dans la continuité des études menées au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (Université Paris-Sud) sur le peuplement des états électroniques de l'azote [26,27].

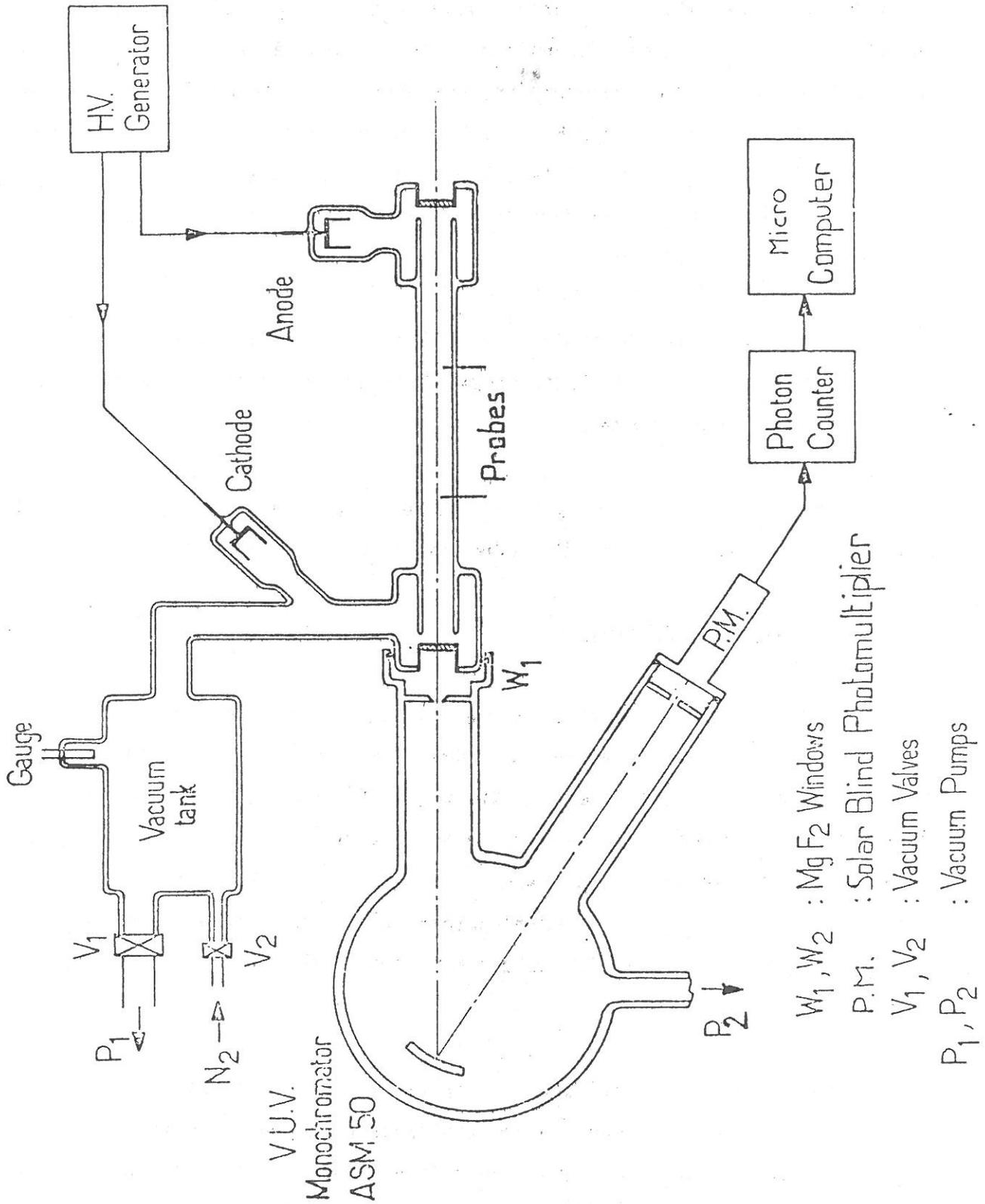


Figure I-2-1: Dispositif expérimental.

I-2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous voulons mesurer par spectroscopie optique d'émission dans la colonne positive d'une décharge luminescente, l'intensité relative des raies émises lors des transitions entre les états $N_2(a^1\Pi_g, v')$ et $N_2(X^1\Sigma_g^+, v'')$ de l'azote moléculaire. Les énergies mises en jeu lors de ces transitions sont de l'ordre 8,5 eV. L'émission optique est donc mesurée dans l'ultra violet lointain (V.U.V). Nous maintenons le monochromateur sous vide secondaire afin d'éviter l'absorption de la lumière entre l'expérience et le détecteur.

Ainsi que nous le verrons par la suite, les transitions du système de Lyman. Birge. Hopfield sont interdites par voie dipolaire électrique. Elles sont donc peu intenses.

Nous avons utilisé, pour la détection, un système de comptage de photons. Le schéma du dispositif expérimental est présenté figure I-2-1.

I-2-1 Le tube à décharge

C'est un tube en pyrex de 2cm de diamètre intérieur et de 50 cm de long, fermé à ses extrémités par des fenêtres en MgF_2 . A cause de la différence des coefficients de dilatation, le fluorure de magnésium ne peut être soudé directement sur le pyrex mais doit être brasé sur un support en titane. Un raccord en inox assure la jonction entre le titane et le verre. Les fenêtres en MgF_2 transmettent le lointain ultra violet jusqu'à 120 nm. Le détail de la conception des extrémités du tube est donné figure I-2-2.

Nous avons constaté que la transmission de ces fenêtres diminue au cours du temps de fonctionnement de la décharge. Cependant cette évolution est suffisamment lente pour que l'on puisse négliger cet effet au cours de l'acquisition d'une série de spectres. Nous avons aussi constaté que cette perte de transmission ne dépend pas de la longueur d'onde.

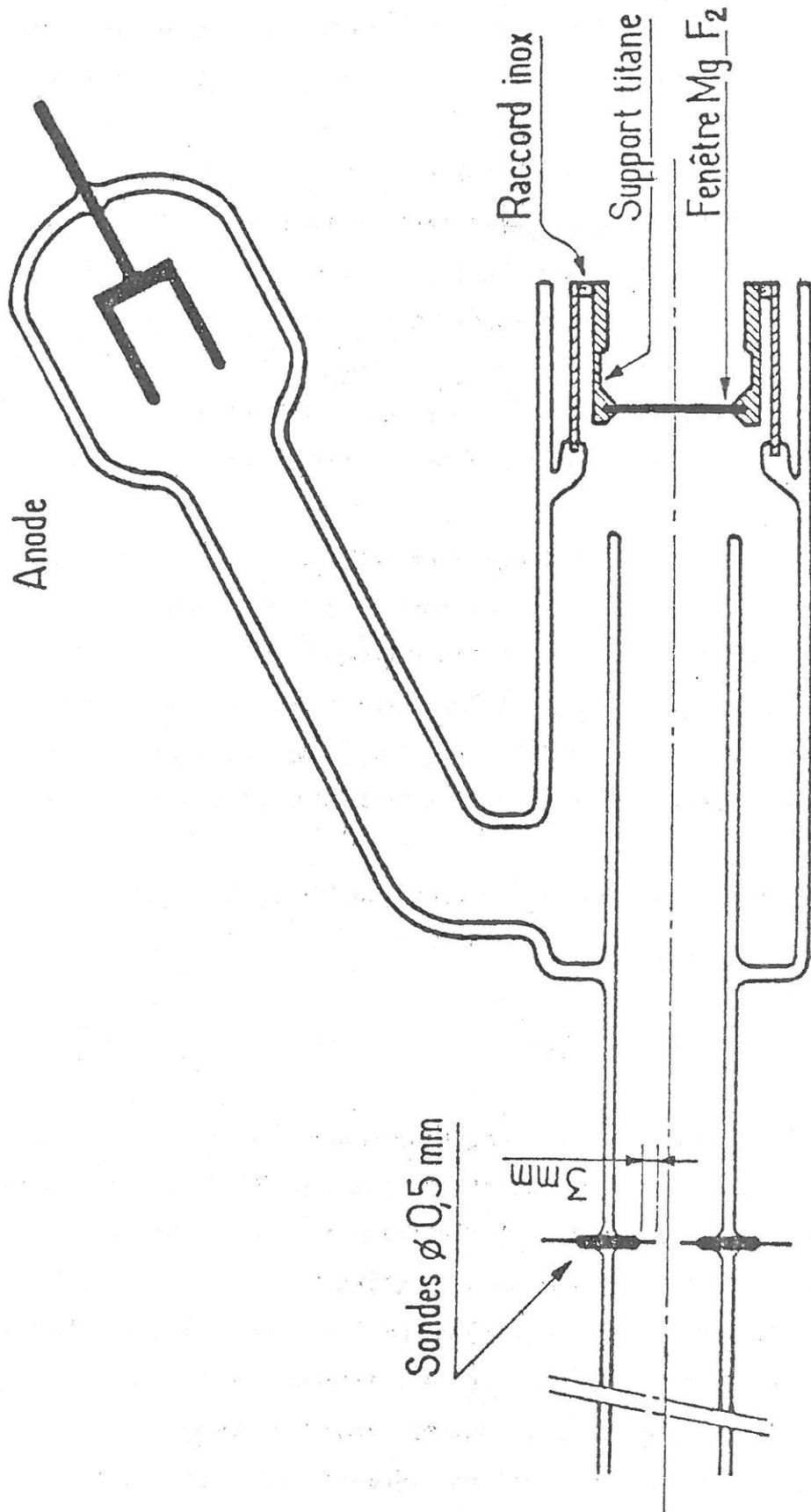


Figure I-2-2: Détail de la conception des extrémités du tube à décharge.

Afin de garder une pression de fonctionnement stable, le tube à décharge est relié à une réserve à vide de 10 litres environ.

La pression est mesurée à l'aide d'une jauge absolue à capacitance MKS BARATRON étuvable permettant des mesures de 10^{-3} Torr à 1 Torr. Pour des pressions supérieures à 1 Torr, nous avons utilisé une jauge PIRANI SOGEV permettant des mesures de 10^{-4} Torr à 10 Torr. Ces deux jauges sont placées sur la réserve à vide. L'ensemble a été préalablement étuvé à 200°C et pompé jusqu'à $5 \cdot 10^{-8}$ Torr par une pompe turbomoléculaire. L'azote utilisé est de type N48 fourni par l'Air liquide.

La mesure du champ électrique axial dans la colonne positive a été faite à l'aide de deux sondes électrostatiques distantes de 20 cm. Les sondes sont des fils de Tungstène de 0,5 mm de diamètre et de 3 mm de long. Nous mesurons la différence des potentiels flottants entre les deux sondes grâce à une sonde T.H.T de $990 \text{ M}\Omega$ d'impédance d'entrée reliée à un voltmètre numérique (METRIX 727A) de $10 \text{ M}\Omega$ d'impédance interne.

Une alimentation de puissance (Sorensen) 12 Kv - 125 mA fournit le courant de décharge.

I-2-2 Le Monochromateur

La sélection en longueur d'onde se fait grâce à un monochromateur V.U.V de 50 cm de focale (type ASM 50 JOBIN & YVON) équipé d'un réseau holographique torique de 1200 traits par mm de meilleure luminosité qu'un réseau sphérique. Pour des fentes d'entrée et de sortie réglées respectivement à $20 \mu\text{m}$ et $30 \mu\text{m}$ de largeur, l'ensemble donne une fonction d'appareil dissymétrique avec une largeur à mi hauteur de 0,13 nm [28]. La rotation du réseau est assurée par un moteur de façon à obtenir un défilement en longueur d'onde linéaire au cours du temps sur la fente de sortie.

Le monochromateur est maintenu sous vide par un groupe de pompage comprenant une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire à diffusion munie d'un piège à azote liquide pour éviter les remontées d'huile sur le réseau. Le vide limite atteint par ce système est de 10^{-6} Torr dans le monochromateur.

I-2-3 Le Photomultiplicateur

Le détecteur utilisé est un photomultiplicateur de comptage "Solar Blind" (type EMI) ayant une fenêtre en MgF_2 et une photocathode en CsI. Ce détecteur est sensible aux radiations ayant une longueur d'onde comprise entre 110 nm et 210 nm. Le signal d'obscurité de ce PM est de 1 coup pour un temps de comptage de 0,35 s.

I-2-4 Le système de comptage et d'acquisition de données

La sortie du photomultiplicateur est connectée à un amplificateur discriminateur relié à un compteur d'impulsions (Princeton Applied Research modèle 1110). Ce compteur est piloté par un microordinateur (TEKTRONIX 4051).

Le moteur du monochromateur n'étant pas asservi par le microordinateur, la synchronisation a été obtenue en faisant boucler le programme de façon à avoir coïncidence entre le défilement en longueur d'onde, le nombre de canaux d'acquisition et le temps de comptage par canal. Pour l'acquisition des spectres nous avons choisi un temps de comptage par canal de 0,35 s, une vitesse de défilement des longueurs d'onde de 5 nm/mn, l'acquisition se faisant sur 3000 canaux. Un spectre type ainsi obtenu est présenté figure I-2.

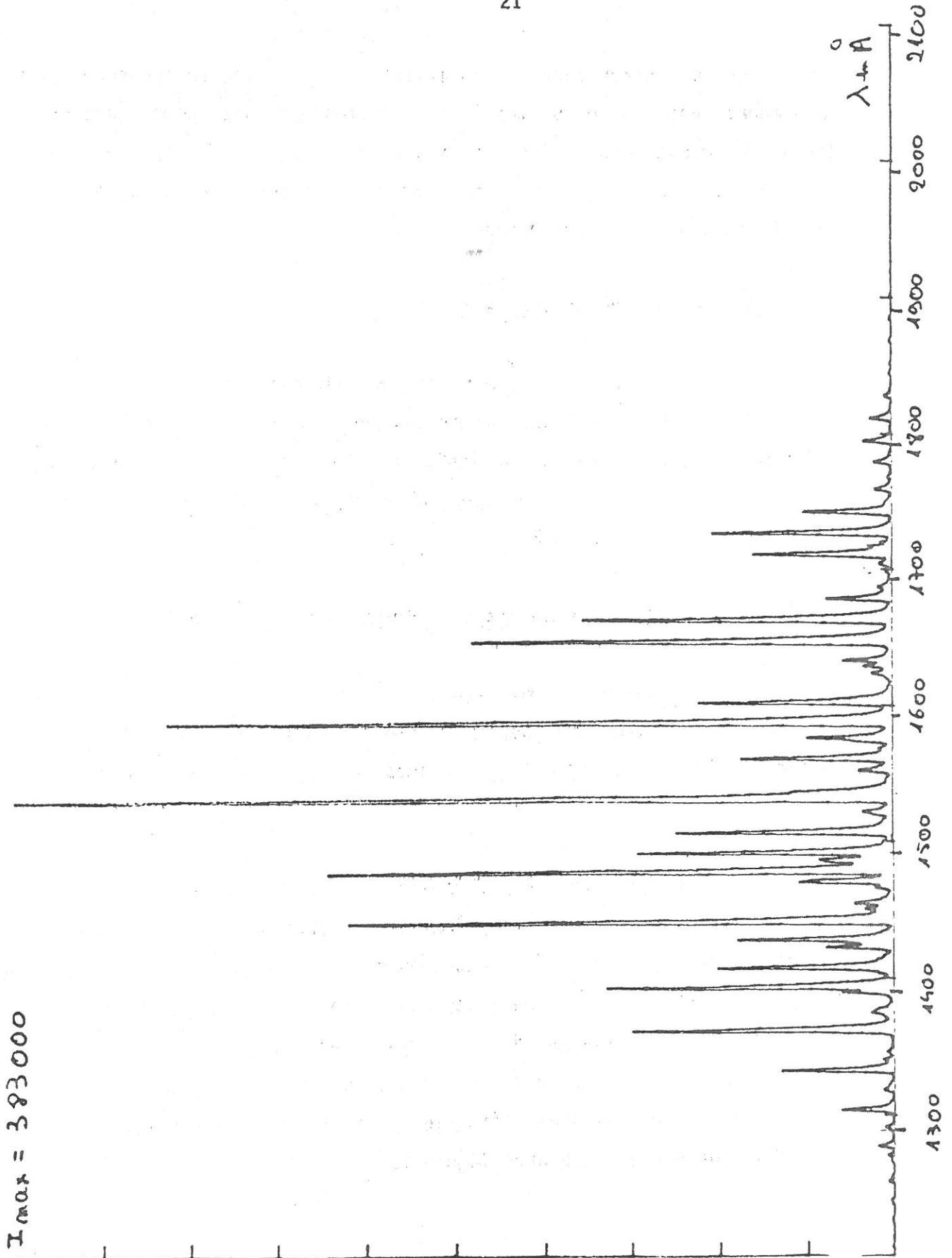


Figure I-2: Spectre L.B.H. P = 0,1 Torr I = 50 mA.

I-3 CALIBRATION RELATIVE EN INTENSITE.

La réponse spectrale du système constitué par les fenêtres en fluorure de magnésium, le réseau et la photocathode du photomultiplicateur dépend fortement de la longueur d'onde dans le domaine étudié. Nous sommes donc amenés à déterminer expérimentalement la courbe de réponse spectrale relative du système de transmission et de détection du signal lumineux.

Dans le premier paragraphe de ce chapitre nous déterminerons la relation existant entre le flux d'énergie lumineuse émis par le tube à décharge et le signal en bout de chaîne de mesure.

Enfin dans le second paragraphe nous exposerons comment nous avons déterminé expérimentalement la courbe de réponse spectrale du dispositif à partir d'un spectre étalon enregistré dans les conditions optimales de courant de décharge et de pression.

I-3-1 Approximation "Franck et Condon" pour les transitions dipolaires magnétiques.

Des mesures préliminaires ont montré que l'auto-absorption était très faible pour les transitions du système L.B.H. Ceci est dû au fait qu'elles sont interdites par voie dipolaire électrique.

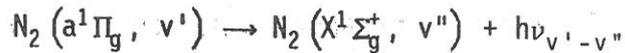
Nous nous plaçons donc dans l'hypothèse où le plasma est optiquement mince pour l'ensemble des transitions du système L.B.H.

L'intensité $I_{v',-v''}$ émise par le plasma lors de la désexcitation radiative de l'état $N_2(a^1\Pi_g, v')$ vers l'état $N_2(X \Sigma_g^+, v'')$ est donnée par la relation :

$$I_{v',-v''} = C_1 h\nu_{v',-v''} [N_2(a^1\Pi_g, v')] A_{v',-v''} \quad (1.1)$$

où

- $h\nu_{v',-v''}$ est l'énergie du photon émis;
- $[N_2(a^1\Pi_g, v')]$ est la densité de molécules dans l'état supérieur;
- $A_{v',-v''}$ est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition



- C_1 est une constante géométrique dépendant du volume émetteur observé.

La probabilité de transition est la somme d'une composante dipolaire magnétique et d'une composante quadrupolaire électrique [25,29]. Nous avons donc:

$$A_{v',-v''} = A_{v',-v''}^D + A_{v',-v''}^Q \quad (1.2)$$

où

- $A_{v',-v''}^D$ est la contribution dipolaire magnétique,

et

- $A_{v',-v''}^Q$ est la contribution quadrupolaire électrique.

Les calculs récents de DAHL et ODDERSHEDE [30] ont montré que seulement 5% de la probabilité de transition peut être attribuée au terme quadrupolaire électrique. Nous négligerons donc cette contribution et nous pouvons écrire:

$$A_{v',-v''} = A_{v',-v''}^D \quad (1.3)$$

Nous pouvons expliciter cette fréquence de désexcitation de la manière suivante [31]:

$$A_{v',-v''}^D = C_2 (h\nu_{v',-v''})^3 \left| \int \psi_{v'}(a^1\Pi_g) \psi_{v''}(X^1\Sigma_g^+) R_M^D(r) dr \right|^2 \quad (1.4)$$

où

- ψ_v est la partie vibrationnelle de la fonction d'onde de l'état considéré;
- r est la distance inter-nucléaire;
- $R_M^D(r)$ est la valeur moyenne de l'opérateur moment dipolaire magnétique entre les deux états électroniques $a^1\Pi_g$ et $X^1\Sigma_g^+$;
- C_2 est une constante.

Comme $R_M^D(r)$ dépend peu de r [31,32], on peut écrire :

$$\left| \int \psi_{v'} (a^1\Pi_g) \psi_{v''} (X^1\Sigma_g^+) R_M^D(r) dr \right|^2 = R_M^D(\bar{r})^2 \left| \int \psi_{v'} (a^1\Pi_g) \psi_{v''} (X^1\Sigma_g^+) dr \right|^2 \quad (1.5)$$

où

- \bar{r} est le r -centroïde défini par la relation :

$$\bar{r} = \frac{\int \psi_{v'} (a^1\Pi_g) \psi_{v''} (X^1\Sigma_g^+) r dr}{\int \psi_{v'} (a^1\Pi_g) \psi_{v''} (X^1\Sigma_g^+) dr}$$

et où

- $\left| \int \psi_{v'} (a^1\Pi_g) \psi_{v''} (X^1\Sigma_g^+) dr \right|^2$ est le facteur de FRANCK et CONDON noté $q_{v'-v''}$.

Les grandeurs $\bar{r}_{v'-v''}$ et $q_{v'-v''}$ ont été calculées pour les transitions L.B.H par plusieurs auteurs [33,34] et une bibliographie critique de ces calculs a été faite par A. LOFTHUS et P.H. KRUPENIE [15]. Nous avons donc choisi d'utiliser ces données.

Le coefficient d'EINSTEIN d'émission spontanée peut donc être écrit de la façon suivante:

$$A_{v'-v''} = C_4 R_M^D(\bar{r})^2 \frac{q_{v'-v''}}{\lambda_{v'-v''}^3} \quad (1.6)$$

D.J. Mc EVEN et R.W. NICHOLLS [35] ont mesuré les intensités des bandes partant des niveaux $v' = 0; 1; 2; 3$ et montré que

$$\left(\frac{I_{v' - v''}}{q_{v' - v''} \nu_{v' - v''}^4} \right)^{1/2}$$

ne dépendait pas de $\bar{r}_{v' - v''}$.

Ils en ont déduit que les rapports entre les facteurs de FRANCK et CONDON et le cube de la longueur d'onde indiquent directement l'intensité relative des raies du système L.B.H.

De plus, M.J. PILLING, A.M. BARS et W. BRAUM [3], ont mesuré R_M^D pour des transitions partant des niveaux $v' = 0; 1; 2; 3; 5; 6$ et aboutissant sur le niveau $v'' = 0$ de l'état fondamental. Ces mesures montrent que R_M^D ne dépend pas de v' .

Nous en déduisons que l'intensité $I_{v' - v''}$ peut être donnée par la relation suivante:

$$I_{v' - v''} = C (h\nu_{v' - v''}) \cdot [N_2 (a^1 \Pi_g, v')] \cdot \frac{q_{v' - v''}}{\lambda_{v' - v''}^3} \quad (1.7)$$

Avec notre dispositif nous mesurons un nombre de photons comptés pendant le temps de comptage t_c à une longueur d'onde correspondant au maximum de la raie $v' - v''$. Nous noterons par la suite cette quantité $N_b(\lambda_{v' - v''})$. Ce nombre photons est relié à l'intensité par la relation :

$$N_b(\lambda_{v' - v''}) = C(\lambda_{v' - v''}) \frac{I(\lambda_{v' - v''})}{h\nu_{v' - v''}} \quad (1.8)$$

où $C(\lambda)$ est ce que nous définissons comme la courbe de réponse spectrale relative de la chaîne de mesure.

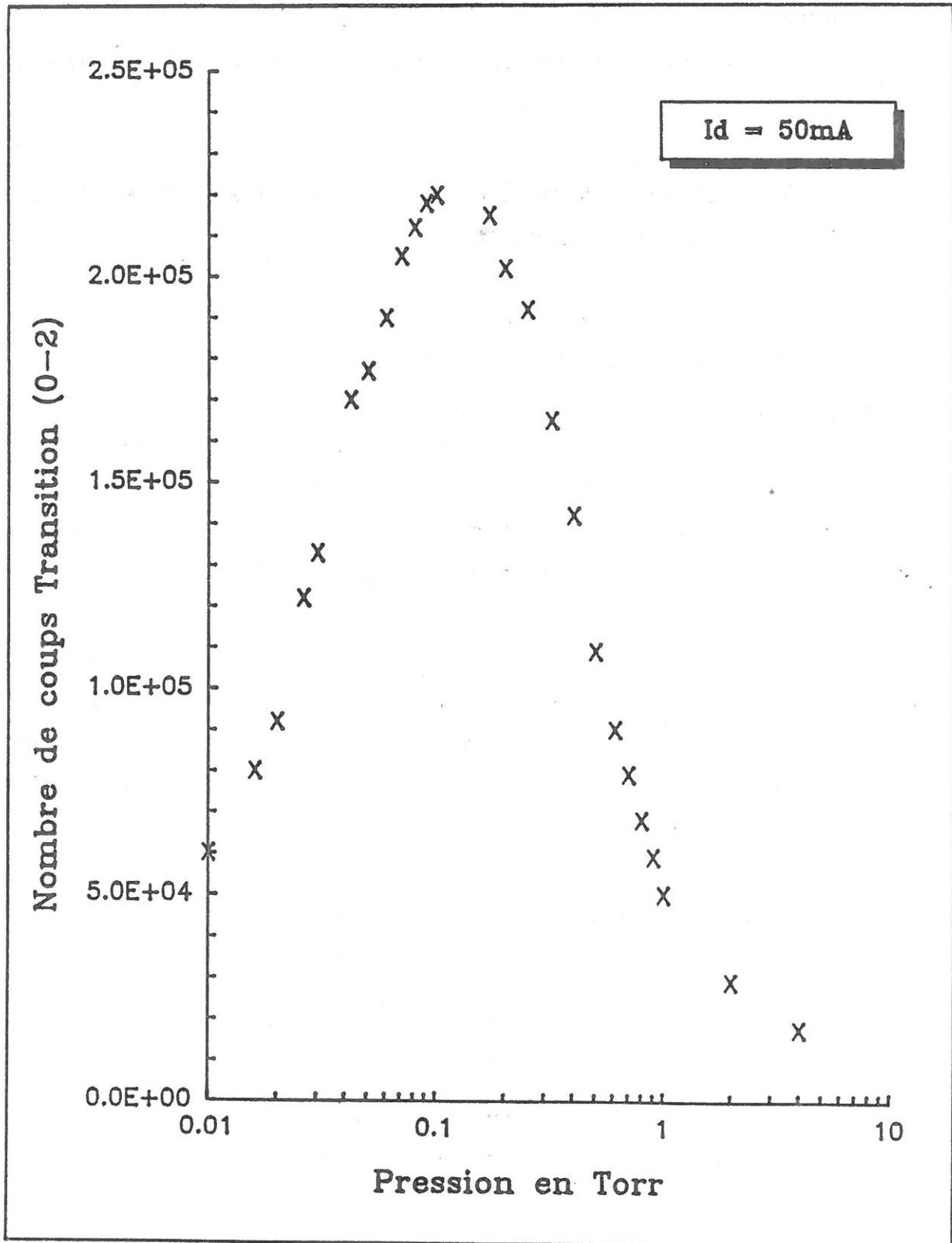


Figure I-3-1: Nombre de photons comptés pour la transition (0-2) en fonction de la pression avec $I = 50 \text{ mA}$.

Remarque:

Le temps de comptage t_c étant fixé pour toutes les expériences, il est pris en compte dans $C(\lambda)$.

I-3-2 Détermination expérimentale de la courbe de réponse spectrale relative de la chaîne de mesure

Pour déterminer $C(\lambda)$ nous avons besoin d'un spectre de référence. Afin de déterminer la pression optimale à laquelle nous devons enregistrer le spectre de référence, nous avons calé le monochromateur au sommet de la raie la plus intense correspondant à la transition $v' = 0 \rightarrow v'' = 2$ et nous avons mesuré $N_b(155,45 \text{ nm})$, le nombre de photons comptés à $\lambda=155,45 \text{ nm}$ en fonction de la pression pour un courant de 50mA. La courbe obtenue est présentée figure I-3-1.

Nous voyons qu'il y a un maximum du signal pour une pression de 0.1 Torr. Nous choisissons donc ces conditions de fonctionnement de la décharge pour l'acquisition du spectre de référence. La liste des raies que nous avons identifiées ainsi que les facteurs de FRANCK et CONDON correspondants sont donnés tableau I-3-1.

D'après les relations (1.7) et (1.8) nous avons:

$$N_b(\lambda_{v' - v''}) = C(\lambda_{v' - v''}) [N_2(a^1\Pi_g, v'')] \cdot \frac{q_{v' - v''}}{\lambda_{v' - v''}^3} \quad (1.9)$$

Le rapport du nombre de photons mesuré pour deux transitions partant du même niveau donne donc:

$$\frac{N_b(\lambda_{v' - v''_1})}{N_b(\lambda_{v' - v''_2})} = \frac{C(\lambda_{v' - v''_1})}{C(\lambda_{v' - v''_2})} \cdot \frac{q_{v' - v''_1}}{\lambda_{v' - v''_1}^3} \cdot \frac{\lambda_{v' - v''_2}^3}{q_{v' - v''_2}} \quad (1.10)$$

Transition $v'-v''$	λ en nm	$\frac{q_{v'-v''}}{\lambda^3}$ en μm^{-3}	Transition $v'-v''$	λ en nm	$\frac{q_{v'-v''}}{\lambda^3}$ en μm^{-3}
6-0	127.32	40.21	6-8	164.73	11.79
5-0	129.85	55.52	3-6	165.76	13.96
6-1	131.22	37.43	0-4	167.19	36.98
4-0	132.53	68.73	1-5	168.74	39.17
5-1	133.90	19.39	2-6	170.31	13.98
3-0	135.36	73.87	0-5	173.61	16.59
4-1	136.75	24.20	1-6	175.20	32.63
2-0	138.38	64.42	2-7	176.81	30.41
6-3	139.59	26.74	3-8	178.44	15.02
4-2	141.19	34.26	0-6	180.46	5.63
1-0	141.59	40.69	1-7	182.08	16.80
5-3	142.63	11.87	2-8	183.72	26.00
2-1	142.99	33.21	3-9	185.38	26.18
3-2	144.42	25.17	4-10	187.08	17.73
0-0	145.01	14.13	0-7	187.77	14.63
1-1	146.42	61.52	5-11	188.79	6.97
5-4	147.35	17.48	1-8	189.42	6.04
2-2	147.82	1.05	2-9	191.09	13.03
6-5	148.86	19.41	3-10	192.78	19.61
0-1	150.08	45.14	4-11	194.50	22.34
4-4	150.80	22.84	5-12	196.24	19.48
1-2	151.53	22.94	1-9	197.26	1.57
2-3	153.00	30.27	6-13	198.01	12.70
3-4	154.49	1.13	2-10	198.96	4.41
0-2	155.45	66.92	3-11	200.60	8.83
4-5	156.02	9.36	4-12	202.35	13.71
5-6	157.57	20.19	5-13	204.12	17.41
2-4	158.44	21.34	6-14	205.90	18.35
6-7	159.15	10.72	2-11	207.30	1.08
3-5	159.97	23.66	3-12	209.05	2.66
0-3	161.14	59.80	4-13	210.81	5.24
1-4	162.66	23.03			

Tableau I-3-1: Liste des transitions L.B.H. observées.

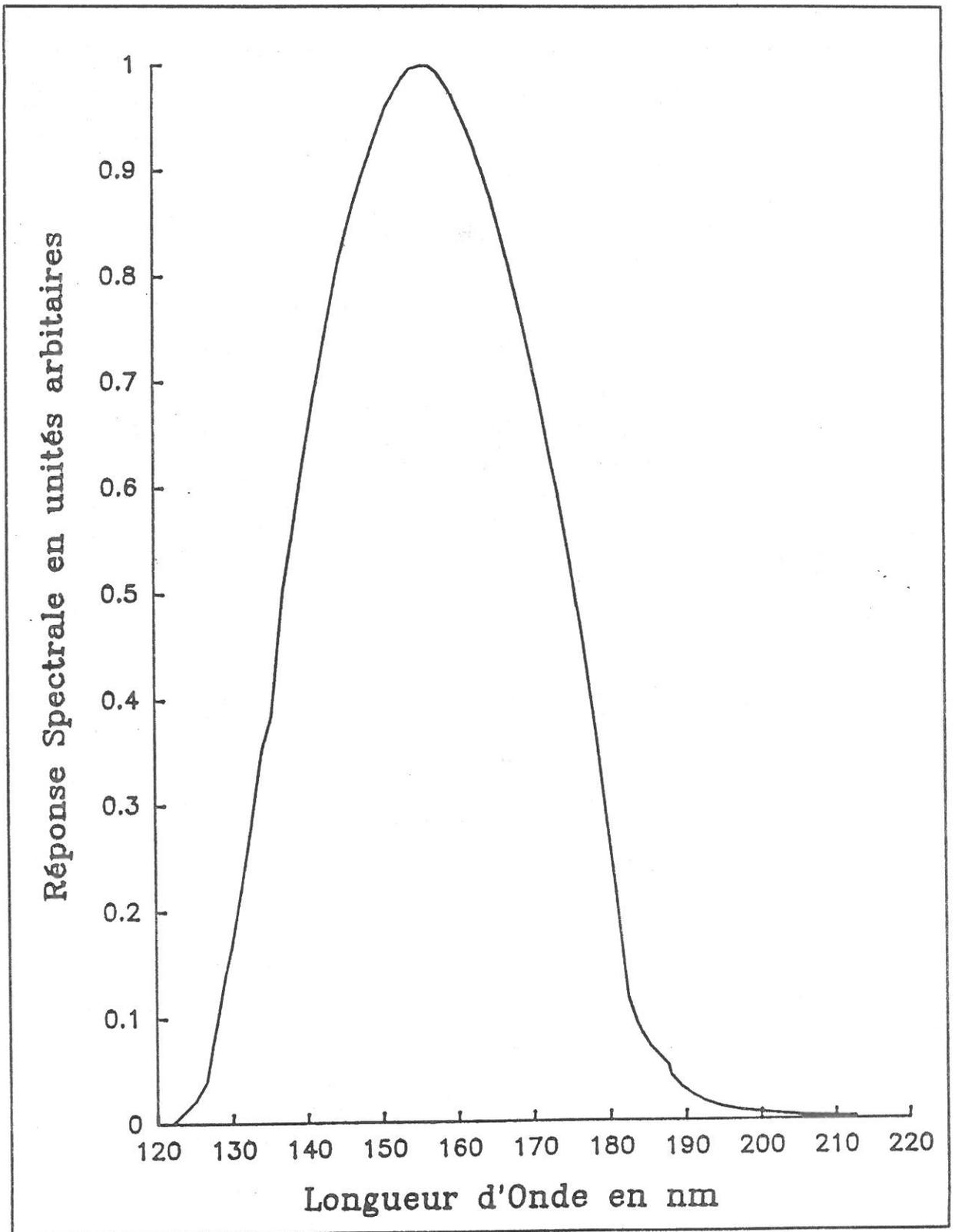


Figure I-3-2: Courbe de réponse spectrale relative du dispositif.

Nous avons fixé arbitrairement la valeur de $C(\lambda=155,45 \text{ nm})$ pour la raie la plus intense à 1.

D'après la relation (1.10) nous pouvons donc écrire :

$$C(\lambda_{0-v''}) = \frac{N_b(\lambda_{0-v''})}{N_b(\lambda_{0-2})} \cdot \frac{q_{0-2}}{\lambda_{0-2}^3} \cdot \frac{\lambda_{0-v''}^3}{q_{0-v''}} \quad (1.11)$$

Nous pouvons ainsi calculer $C(\lambda_{0-v''})$ d'après les nombres de photons comptés pour les transitions $0-v''$. En interpolant entre les points obtenus et en lisant la valeur de $C(\lambda=146,42 \text{ nm})$ correspondant à la transition 1-1, nous pouvons calculer les valeurs $C(\lambda_{1-v''})$ grâce à la relation :

$$C(\lambda_{1-v''}) = C(146,42_{1-1}) \cdot \frac{N_b(\lambda_{1-v''})}{N_b(\lambda_{1-1})} \cdot \frac{q_{1-1}}{\lambda_{1-1}^3} \cdot \frac{\lambda_{1-v''}^3}{q_{1-v''}} \quad (1.12)$$

En recommençant cette opération pour $v' = 2, 3, 4, 5, 6$ nous obtenons $C(\lambda_{v'-v''})$ pour toutes les transitions identifiées sur le spectre de référence.

Après un lissage de cette courbe et en calculant des points intermédiaires, nous obtenons la courbe de réponse sur les 3000 canaux d'acquisition, c'est à dire pour des longueurs d'onde comprises entre 120 nm et 210 nm. Pour corriger un spectre brut par la réponse spectrale du dispositif, il suffit de diviser canal par canal le nombre de photons comptés $N_b(\lambda)$ par la valeur $C(\lambda)$. Une représentation de $C(\lambda)$ est donnée figure I-3-2. La coupure aux basses longueurs d'onde est due à la limite de transmission des fenêtres en fluorure de magnésium et celle aux grandes longueurs d'onde est due à la baisse de l'efficacité de la photocathode du photomultiplicateur pour des photons de basse énergie.

Le spectre de référence corrigé par la réponse spectrale est présenté figure I-3-3. En comparant ce spectre au même spectre brut présenté figure I-2 nous voyons que la correction par la réponse spectrale fait ressortir les parties du spectre enregistrées aux limites de transmission du dispositif de détection.

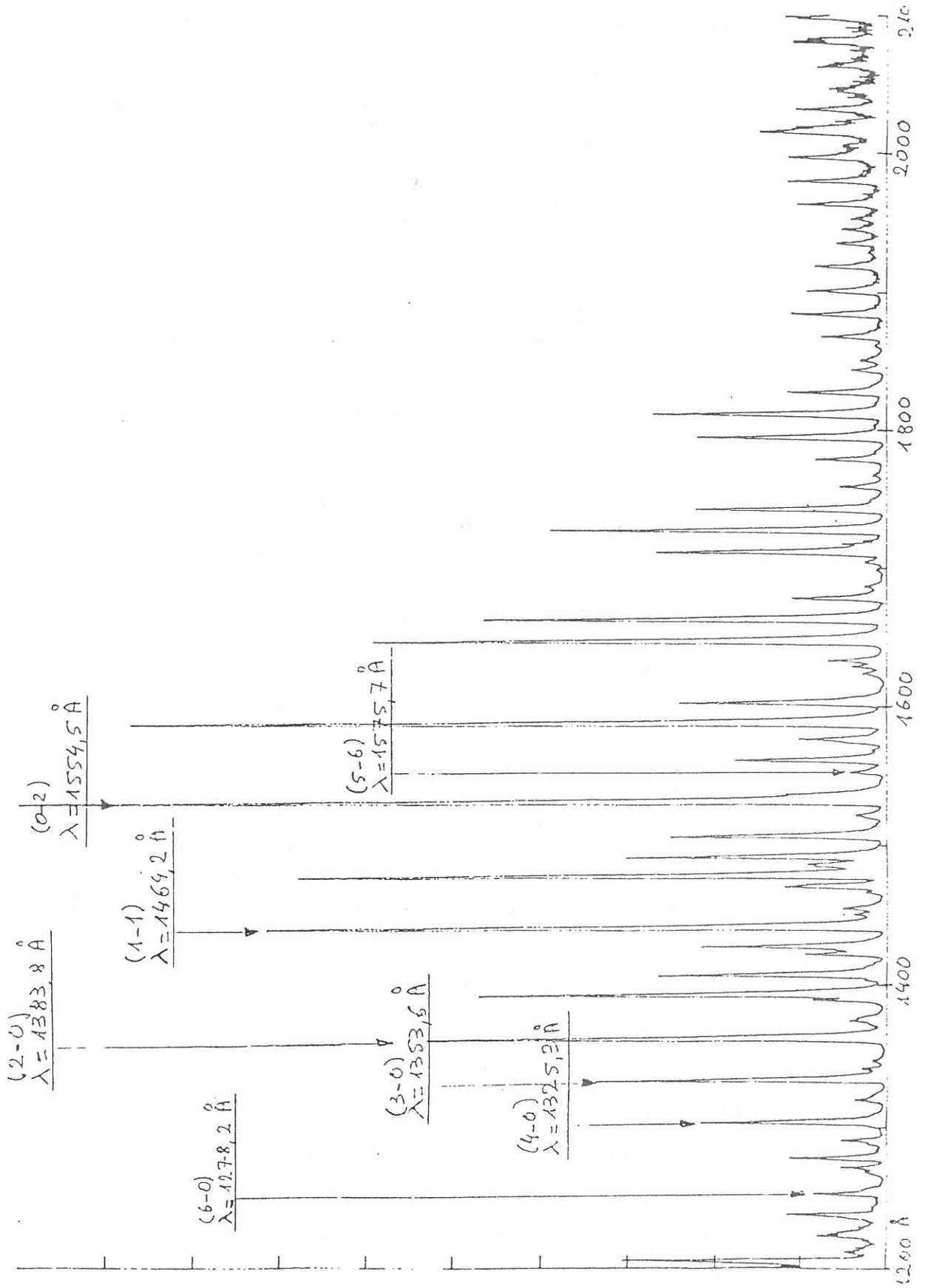


Figure I-3-3: Spectre L.B.H. corrigé pour $P = 0.1$ Torr et $I = 50$ mA.

I-4 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour chaque niveau vibrationnel v' nous avons observé plusieurs transitions. Nous avons donc choisi pour la mesure du nombre de photons les raies ayant une longueur d'onde située dans la zone centrale de la courbe de réponse du dispositif de mesure afin de limiter l'incertitude sur $C(\lambda)$ et de bénéficier du meilleur rapport signal sur bruit. Nous avons également choisi les transitions les mieux isolées afin d'éviter la superposition de plusieurs raies.

Les transitions remplissant le mieux ces deux critères sont les suivantes:

$v' - v''$	LONGUEUR D'ONDE EN nm
0 - 2	155,45
1 - 1	146,42
2 - 0	138,38
3 - 0	135,36
4 - 0	132,53
5 - 6	157,57
6 - 0	127,32

I-4-1 Mesure de l'intensité de la transition (0-2) en fonction de la pression.

Nous avons mesuré le nombre de photons pour la transition (0-2) à 155,45 nm à courant de décharge fixé en fonction de la pression. Les résultats obtenus sont présentés figure I-4-1 pour $I_d = 20$ mA, figure I-3-1 pour $I_d = 50$ mA et figure I-4-2 pour $I_d = 100$ mA.

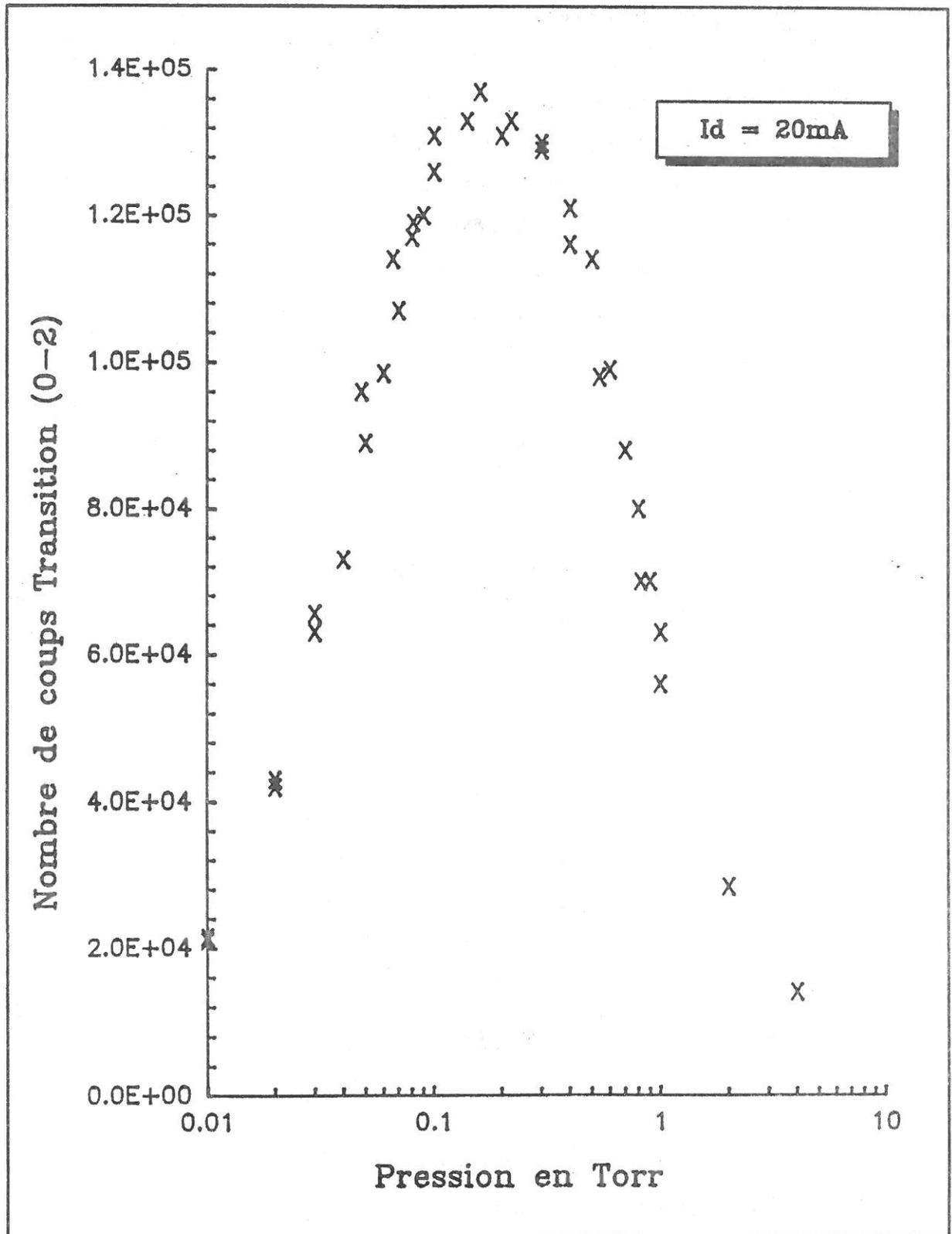


Figure I-4-1: Nombre de photons comptés pour la transition (0-2) en fonction de la pression avec $I = 20 \text{ mA}$.

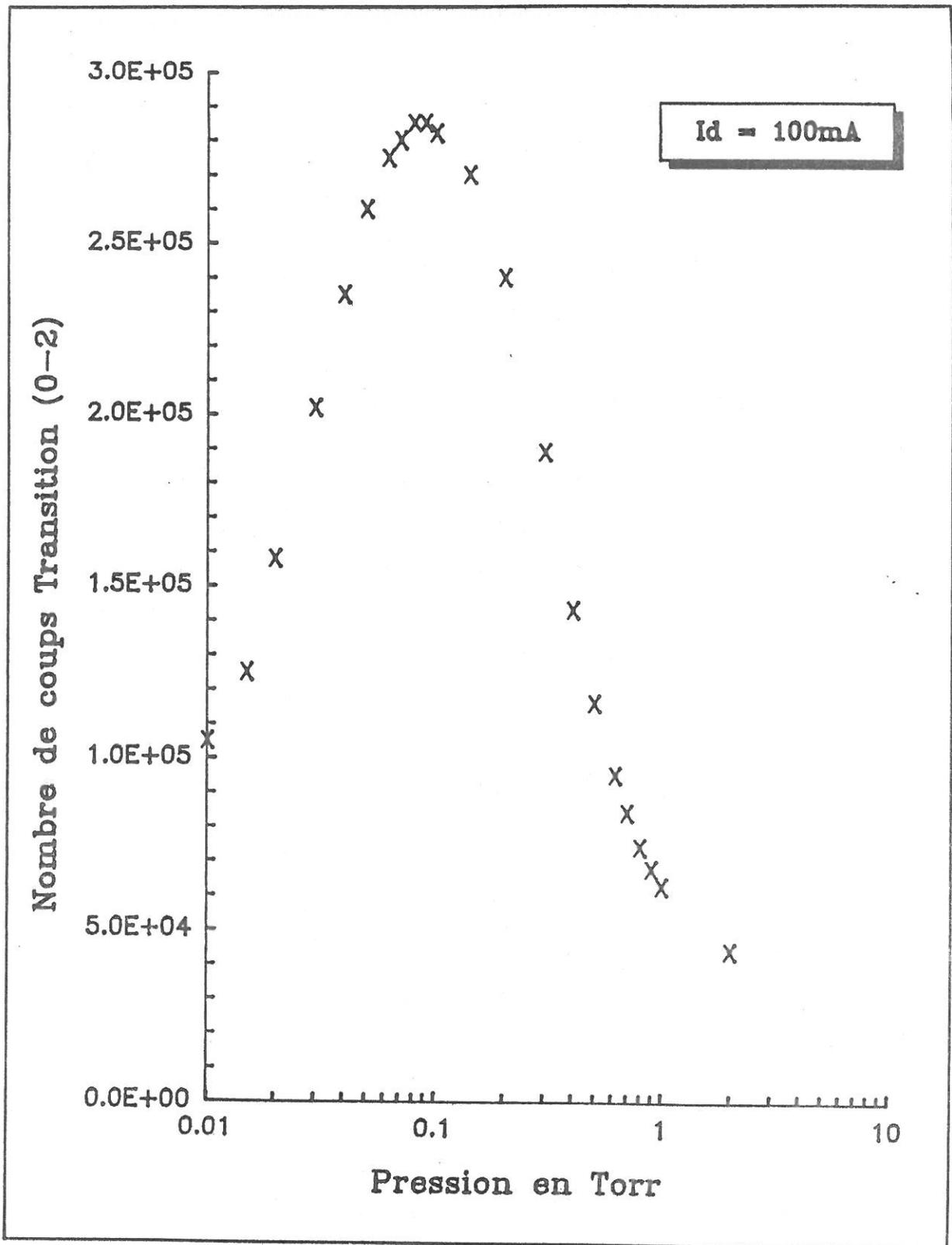


Figure I-4-2: Nombre de photons comptés pour la transition (0-2) en fonction de la pression avec $I = 100$ mA.

Le nombre de photons comptés pour la transition (0-2) est proportionnel à la densité de métastables $N_2(a^1\Pi_g, 0)$. Par conséquent, ces figures donnent l'évolution de la densité de $N_2(a^1\Pi_g, 0)$ en fonction de la pression à courant de décharge fixé.

Nous constatons que ces figures sont semblables. La densité de molécules $N_2(a^1\Pi_g, 0)$ augmente avec la pression et atteint un maximum aux environs de 0.10 Torr puis décroît.

L'interprétation de ces résultats nécessite une cinétique détaillée prenant en compte les transferts collisionnels possibles avec les niveaux électroniques singulets voisins, le peuplement par transfert Vibration-Translation à partir des niveaux vibrationnels supérieurs et l'évolution des coefficients d'excitation par collisions électroniques inélastiques en fonction de la pression (plus exactement en fonction du champ électrique réduit $E/[N_2]$). Cette cinétique complexe est proposée au chapitre II-4.

I-4-2 Intensités en fonction du courant de décharge.

Nous avons mesuré le nombre de photons émis pour les six transitions choisies, à pression fixée en fonction du courant de décharge. L'augmentation du courant de décharge correspond dans ce cas à une augmentation de la densité électronique.

Les résultats obtenus sont présentés figures I-4-3 à I-4-10.

Pour des valeurs de la pression inférieures à 0,45 Torr, la densité des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ croît quasiment linéairement à faible densité électronique, puis semble tendre vers une limite aux fortes valeurs de la densité électronique.

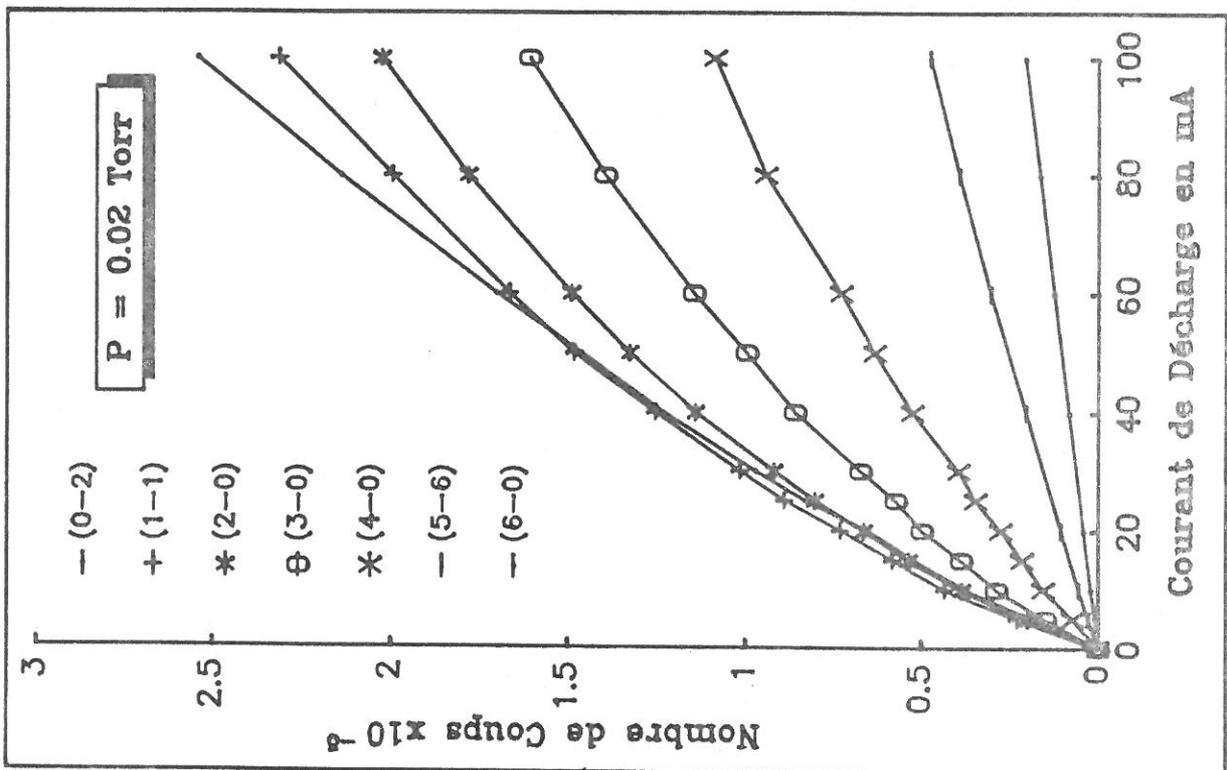
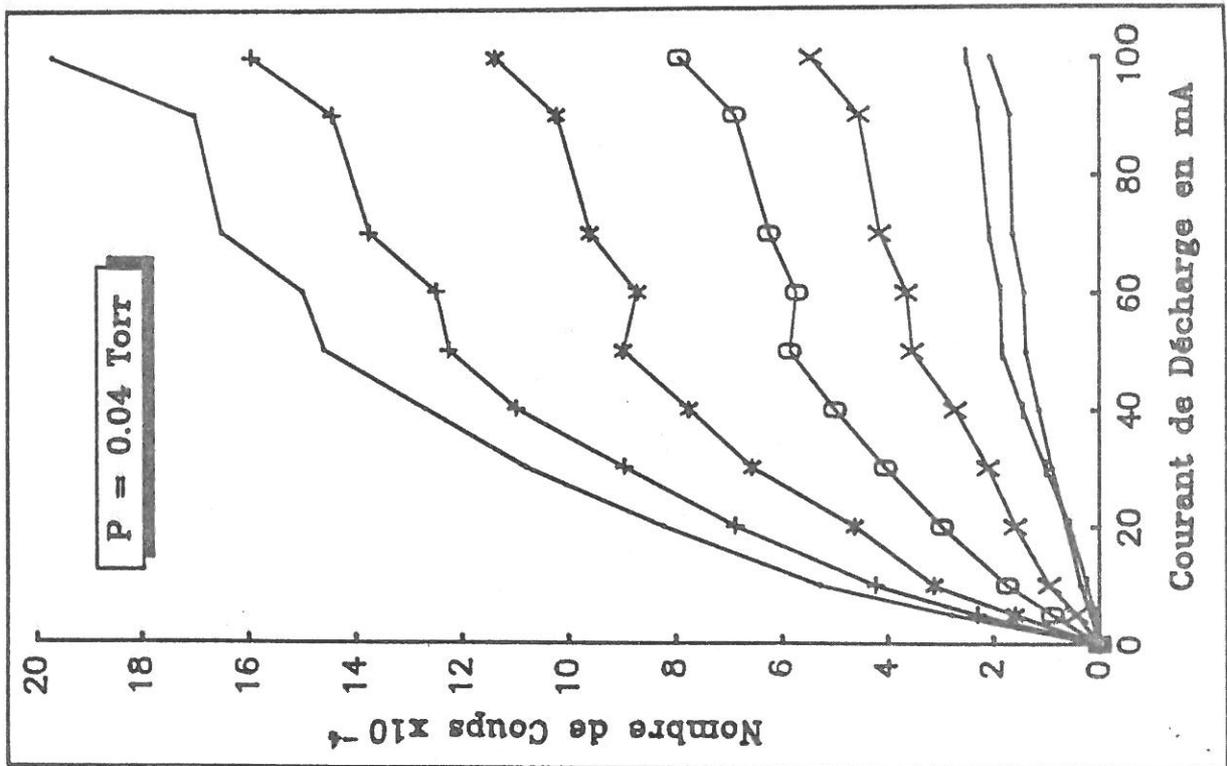


Figure I-4-3: Nombre de photons comptés en fonction du courant de décharge pour $P = 0.02$ Torr.

Figure I-4-4: Nombre de photons comptés en fonction du courant de décharge pour $P = 0.04$ Torr.

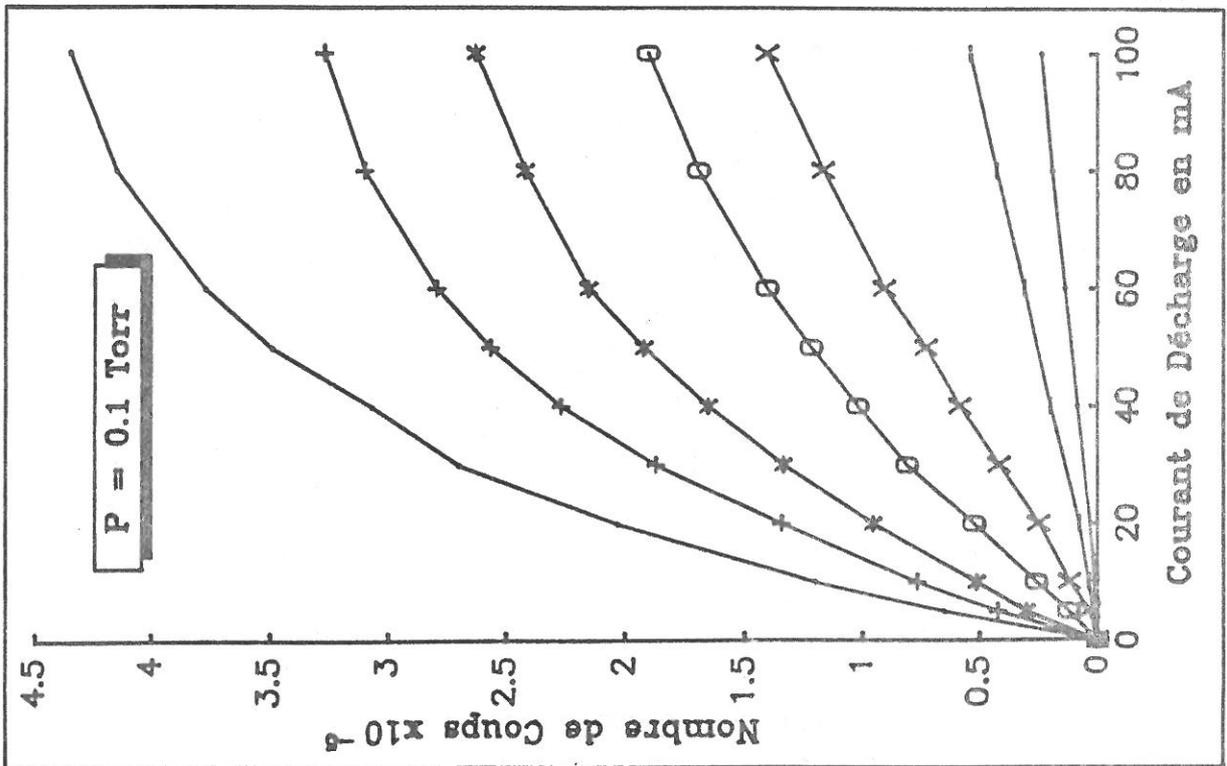
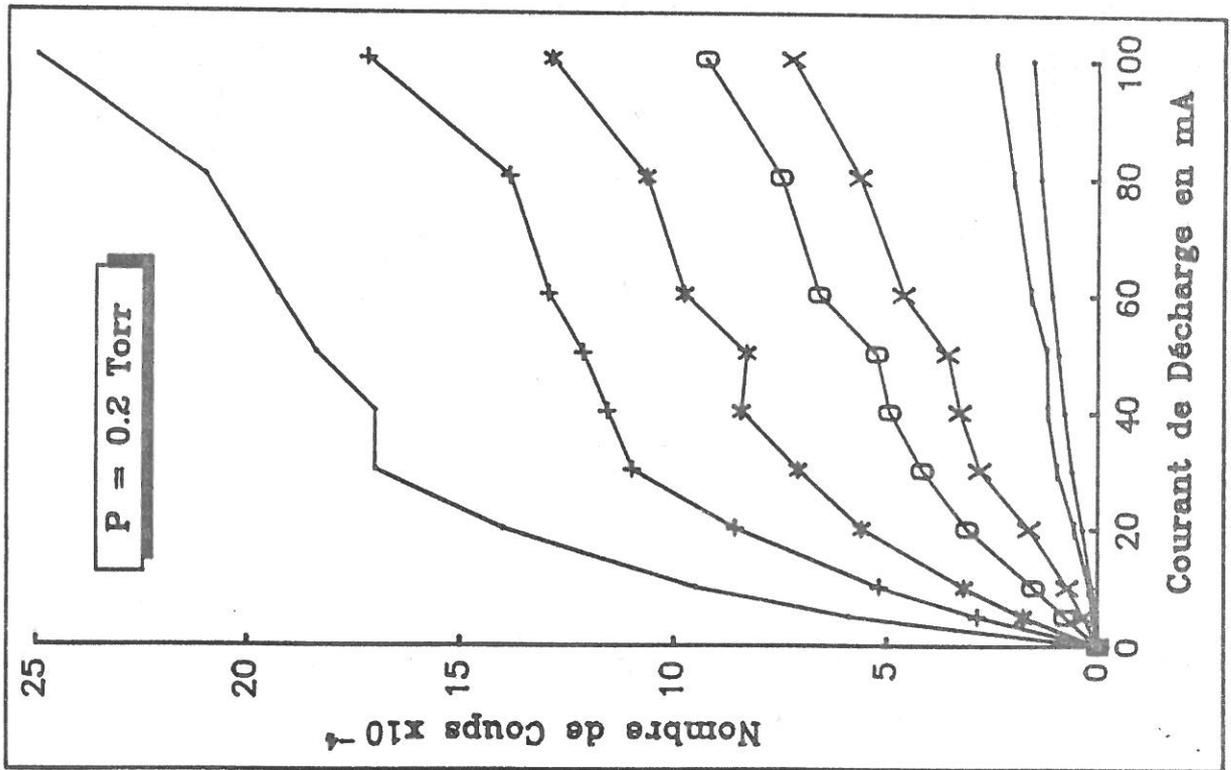


Figure I-4-5: Nombre de photons comptés en fonction du courant de décharge pour $P = 0.1$ Torr.

Figure I-4-6: Nombre de photons comptés en fonction du courant de décharge pour $P = 0.2$ Torr.

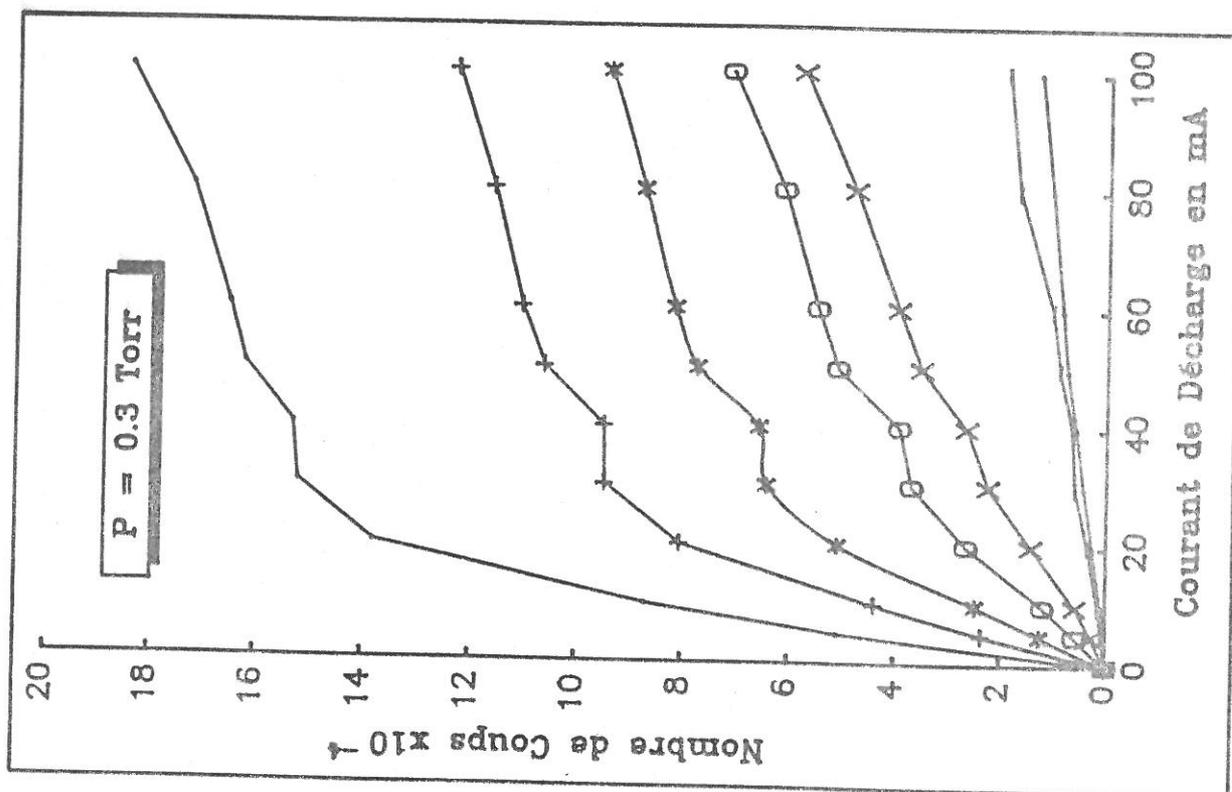
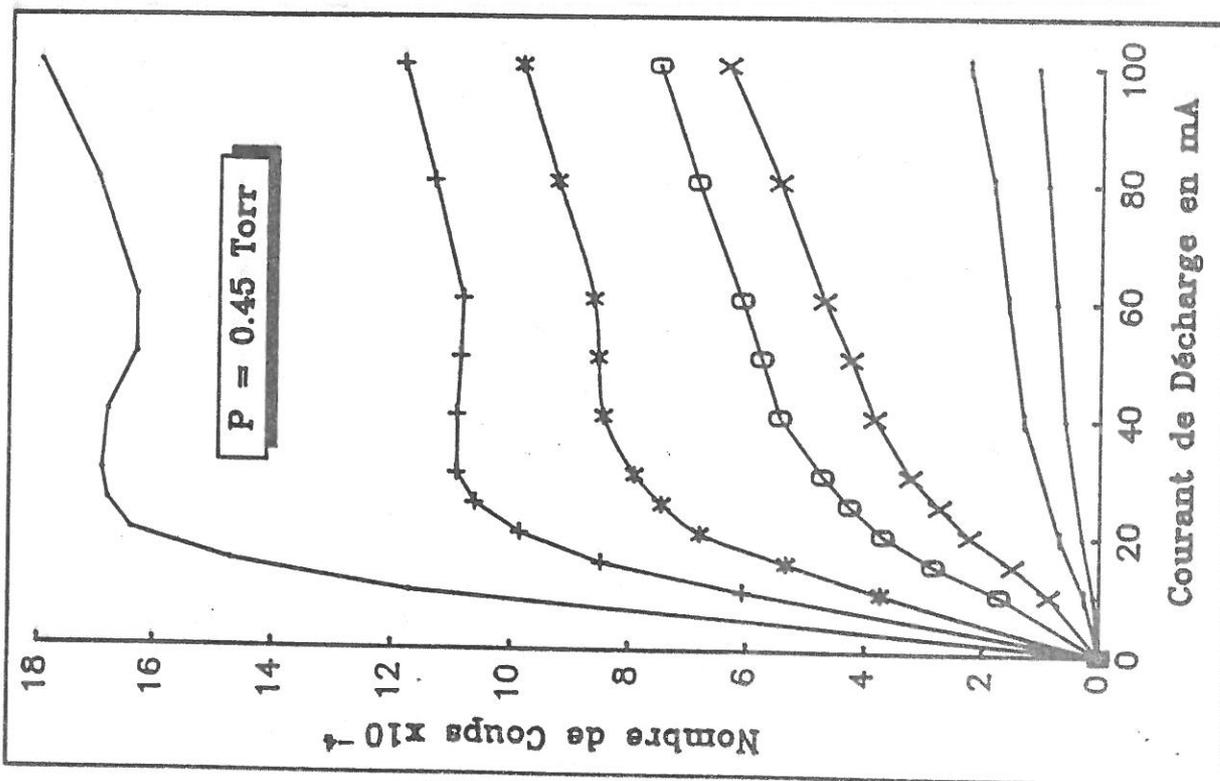


Figure I-4-7: Nombre de photons comptés en fonction du courant de décharge pour $P = 0.3$ Torr.

Figure I-4-8: Nombre de photons comptés en fonction du courant de décharge pour $P = 0.45$ Torr.

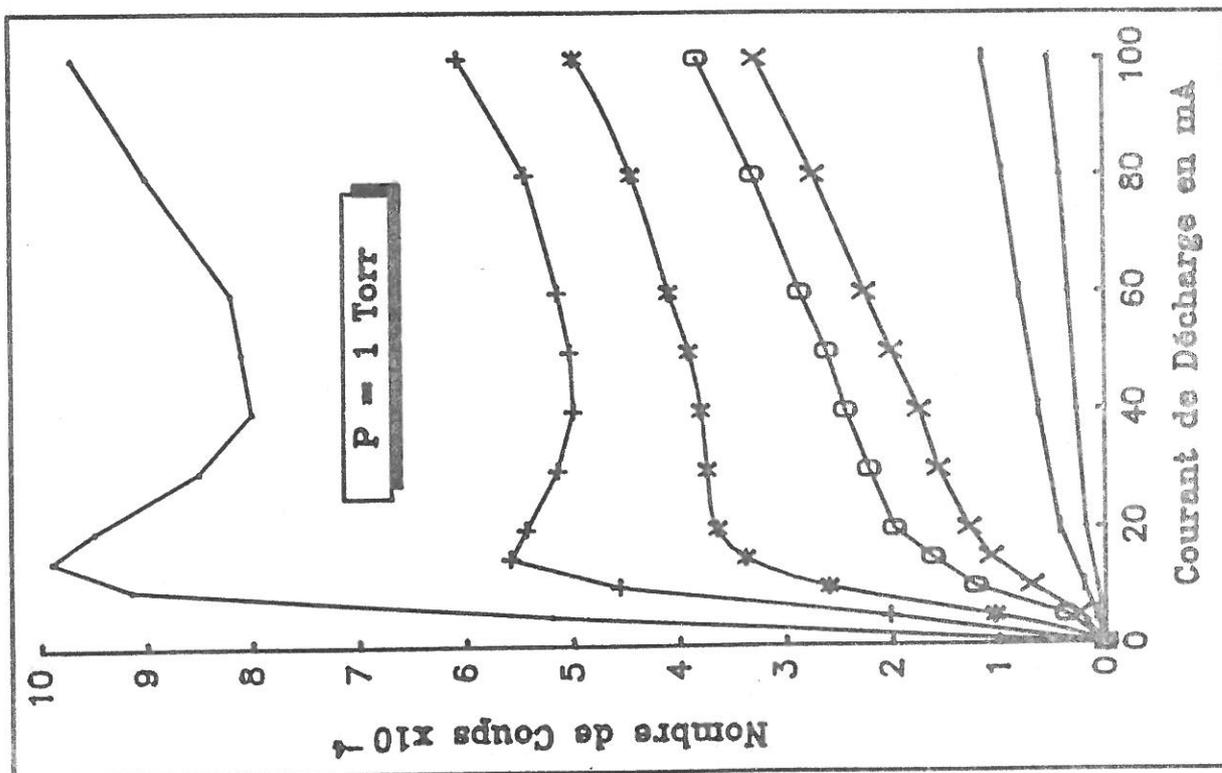
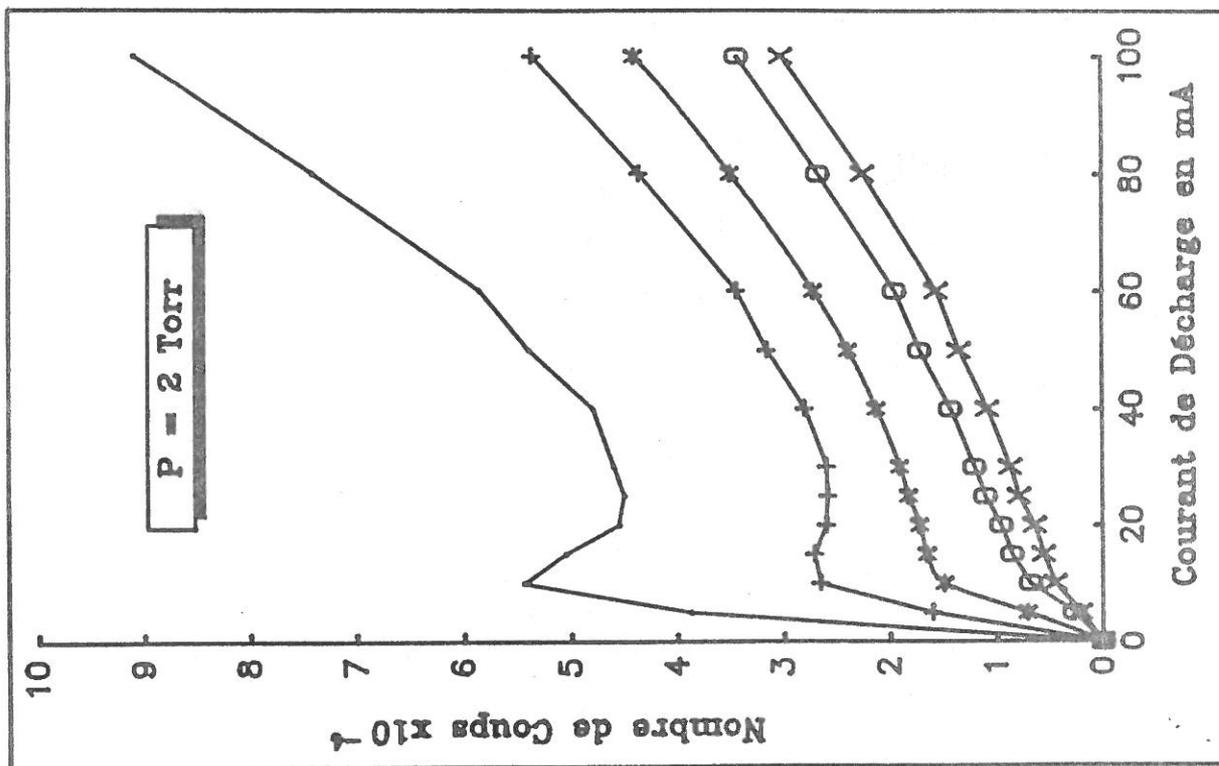


Figure I-4-9: Nombre de photons comptés en fonction du courant de décharge pour $P = 1$ Torr.

Figure I-4-10: Nombre de photons comptés en fonction du courant de décharge pour $P = 2$ Torr.

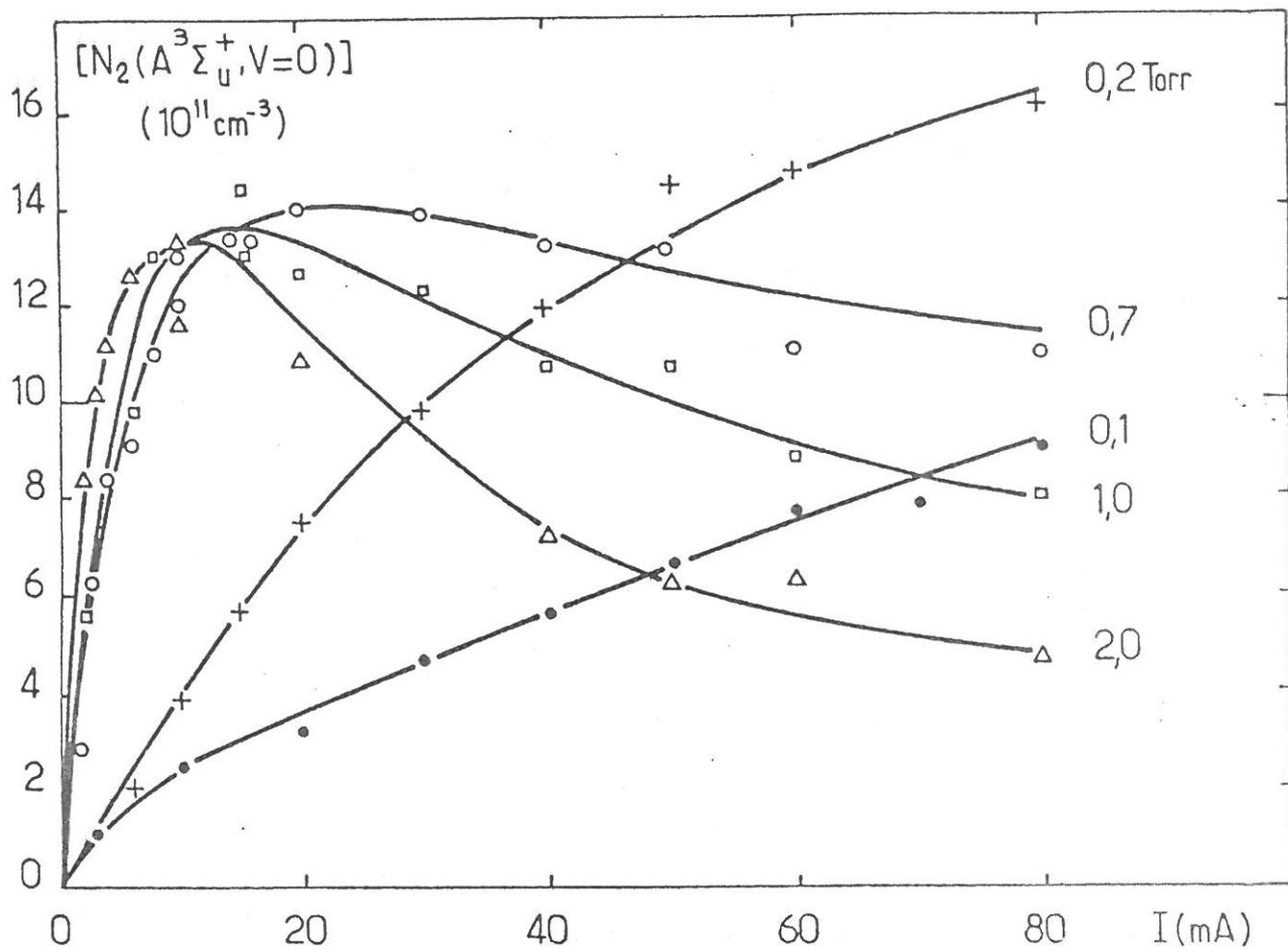


Figure I-4-11: Densité du niveau $N_2(A^3\Sigma_u^+, v=0)$ en fonction du courant de décharge.

Pour des pressions supérieures à 0,45 Torr, la densité des trois premiers niveaux $v' = 0$, $v' = 1$ et $v' = 2$ présente un maximum, puis décroît jusqu'à un minimum puis ensuite croît fortement quand la densité électronique augmente. Nous remarquons que le maximum se déplace vers les faibles valeurs de la densité électronique et devient de plus en plus étroit quand la pression augmente.

Nous pouvons comparer ces résultats avec l'évolution de la densité du niveau moléculaire métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$ obtenue par Guy CERNOGORA [39] dans la même colonne positive. Ces résultats sont représentées figure I-4-11. Pour les faibles valeurs de la pression, la densité du niveau $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$ présente la même évolution en fonction de la densité électronique que celle du niveau $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0)$. Par contre, pour les fortes valeurs de la pression, la densité du niveau $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$ ne présente pas la même évolution que celle du niveau $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0)$. En effet, elle passe bien par un maximum mais ensuite elle décroît pour tout le domaine de courant de décharge étudié. Nous remarquons que, comme pour l'évolution du niveau $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0)$ le maximum se déplace vers les faibles valeurs du courant de décharge et devient de plus en plus étroit quand la pression augmente. Ce maximum de densité est d'ailleurs situé dans le même intervalle de valeurs du courant de décharge que pour le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0)$ c'est à dire entre 5 mA et 20 mA.

Cette comparaison entre l'évolution de la densité du métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$ est celle du métastable $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0)$ en fonction de la densité électronique à forte pression nous permet de penser qu'il existe un processus de peuplement des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ favorisé par une forte densité électronique qui n'existe pas dans la cinétique des niveaux $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.

I-4-3 Mesure du champ électrique axial dans la colonne positive.

Un des paramètres importants de la décharge est la valeur du champ électrique axial réduit noté $E / [N_2]$. En effet, l'énergie prise par les électrons entre deux collisions est proportionnelle à ce paramètre. Nous pouvons la calculer de façon très simplifiée en considérant que cette énergie est égale au travail du champ électrique le long d'un déplacement correspondant au libre parcours moyen:

$$\mathcal{E} = \int_{\ell_0} q \vec{E} \cdot d\vec{\ell}$$

où

- ℓ_0 est le libre parcours moyen des électrons.

Le libre parcours moyen est le produit de la vitesse moyenne des électrons et du temps entre deux collisions:

$$\ell_0 = \overline{V_e} \cdot \tau$$

La fréquence de collision ν s'écrit de la façon suivante :

$$\nu = [N_2] \langle \sigma V_e \rangle_{FDVE}$$

où

- $[N_2]$ est la densité de molécules,

et

- $\langle \sigma V_e \rangle_{FDVE}$ est le produit de la section efficace de collision et de la vitesse des électrons moyenné sur la fonction de distribution des vitesses des électrons.

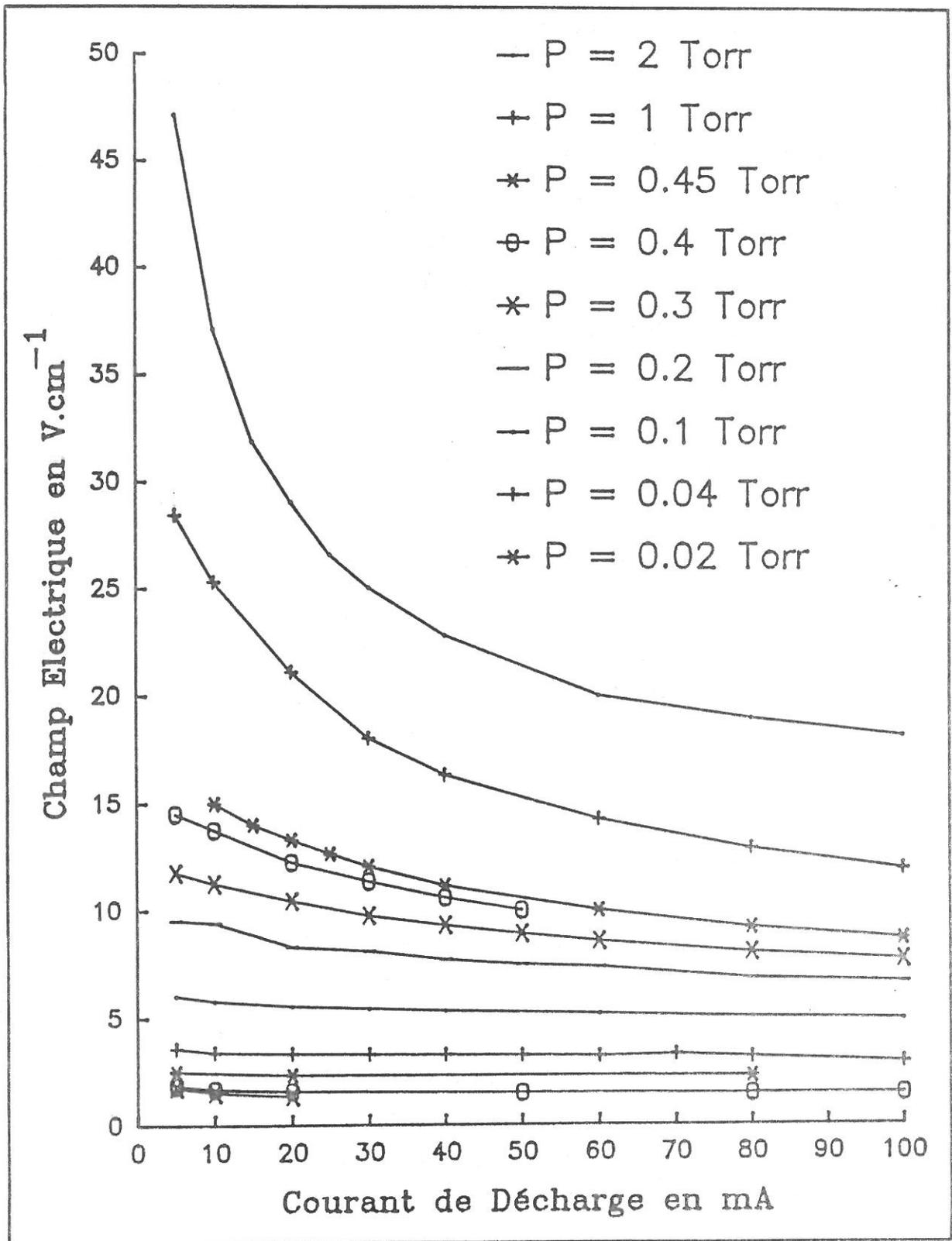


Figure I-4-12: Champ électrique axial dans la colonne positive.

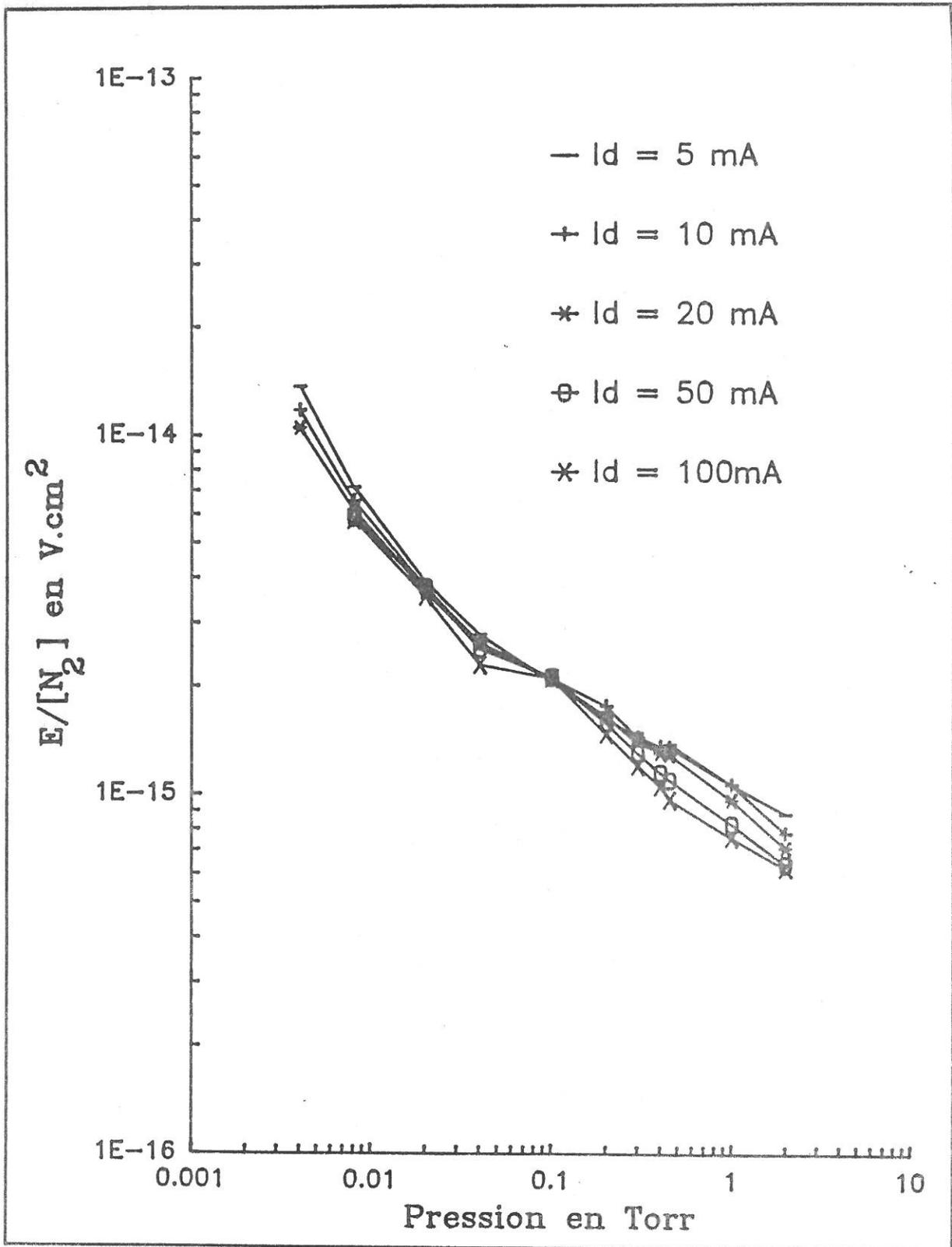


Figure I-4-13: Champ électrique réduit $E/[N_2]$ dans la colonne positive.

Ainsi, nous voyons que l'énergie prise par les électrons est bien proportionnelle à $E / [N_2]$:

$$\mathcal{E} = q \frac{E}{[N_2]} \frac{\overline{V_e}}{\langle \sigma V_e \rangle_{FDVE}} C$$

où C est une constante tenant compte de la dispersion angulaire des vitesses des électrons par rapport au champ électrique.

Pour l'ensemble de notre domaine expérimental, nous avons mesuré le champ électrique axial dans la colonne positive à l'aide des sondes électrostatiques. Ces résultats sont présentés figure I-4-12. Nous en avons déduit les valeurs du champ réduit $E / [N_2]$ tenant compte de l'échauffement du gaz en utilisant les températures de gaz, déduites de la température rotationnelle du niveau $N_2(C^3\Pi_u)$ mesurée par G. CERNOGORA [39]. Les valeurs de $E / [N_2]$ pour les diverses situations expérimentales sont données figure I-4-13. Dans notre domaine expérimental, le champ électrique réduit $E / [N_2]$ varie de plus d'un ordre de grandeur. Il est supérieur à 10^{-15} V.cm^2 pour des pressions inférieures à 0,2 Torr.

I-4-4 Distributions vibrationnelles relatives.

A partir du comptage des photons pour les transitions choisies, nous pouvons calculer les distributions vibrationnelles relatives de l'état $a^1\Pi_g$.

D'après la relation (1.9) nous avons:

$$N_b(\lambda_{v'-v''}) = C(\lambda_{v'-v''}) [N_2(a^1\Pi_g, v')] \frac{q_{v'-v''}}{\lambda_{v'-v''}^3}$$

En calculant le rapport entre le nombre de photons comptés pour une raie $v'-v''$ et celui de la raie 0-2 nous obtenons le rapport entre la densité de molécules sur le niveau v' et la densité de molécules sur le niveau $v'=0$.

En effet:

$$\frac{N_b(\lambda_{v'-v''})}{N_b(\lambda_{0-2})} = \frac{C(\lambda_{v'-v''})}{C(\lambda_{0-2})} \cdot \frac{[N_2(a^1\Pi_g, v')]}{[N_2(a^1\Pi_g, 0)]} \cdot \frac{q_{v'-v''}}{\lambda_{v'-v''}^3} \cdot \frac{\lambda_{0-2}^3}{q_{0-2}} \quad (1.13)$$

Puisque $C(\lambda_{0-2})$ a été fixé arbitrairement à 1 nous déduisons:

$$\frac{[N_2(a^1\Pi_g, v')]}{[N_2(a^1\Pi_g, 0)]} = \frac{N_b(\lambda_{v'-v''})}{N_b(\lambda_{0-2})} \cdot \frac{\lambda_{v'-v''}^3}{q_{v'-v''}} \cdot \frac{q_{0-2}}{\lambda_{0-2}^3} \cdot \frac{1}{C(\lambda_{v'-v''})} \quad (1.14)$$

Nous avons obtenu les distributions vibrationnelles relatives du niveau $N_2(a^1\Pi_g)$ pour un domaine de pressions allant de $4 \cdot 10^{-3}$ Torr à 4 Torr et pour des courants de décharge compris entre 5 mA et 100 mA.

Les résultats sont rassemblés figures I-4-14 à I-4-21.

Les transitions (5-6) et (6-0) étant peu intenses, la précision sur la densité relative des niveaux $v'=5$ et $v'=6$ est plus faible que pour les autres niveaux. La précision de ces mesures est difficile à évaluer. Cependant, nous estimons que les résultats obtenus pour ces deux derniers niveaux peuvent être entachés d'une erreur relative de 20 % environ. La précision sur les densités relative des niveaux vibrationnels inférieurs est meilleure.

Les distributions vibrationnelles sont très différentes suivant les conditions de pression et de courant de décharge, c'est à dire suivant les valeurs correspondantes du champ électrique réduit. Les distributions mesurées ne sont pas boltzmanniennes et nous ne pouvons pas définir de température vibrationnelle du niveau $a^1\Pi_g$.

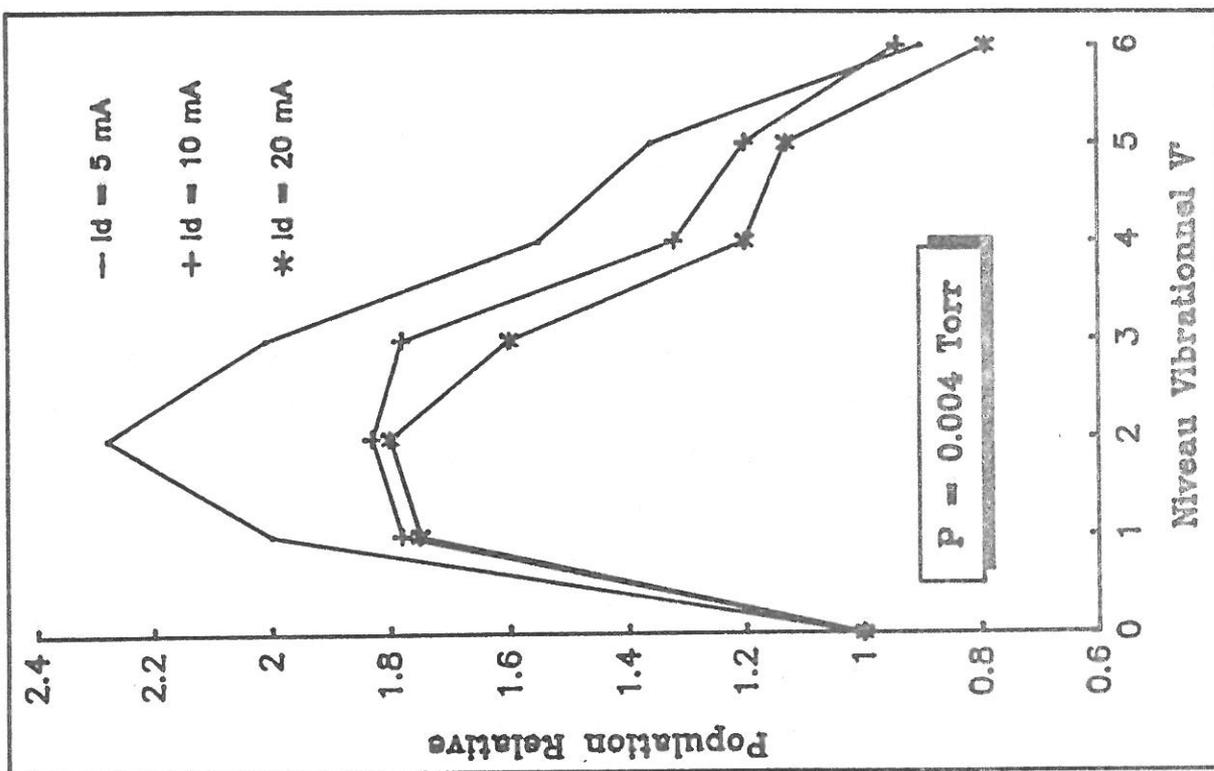
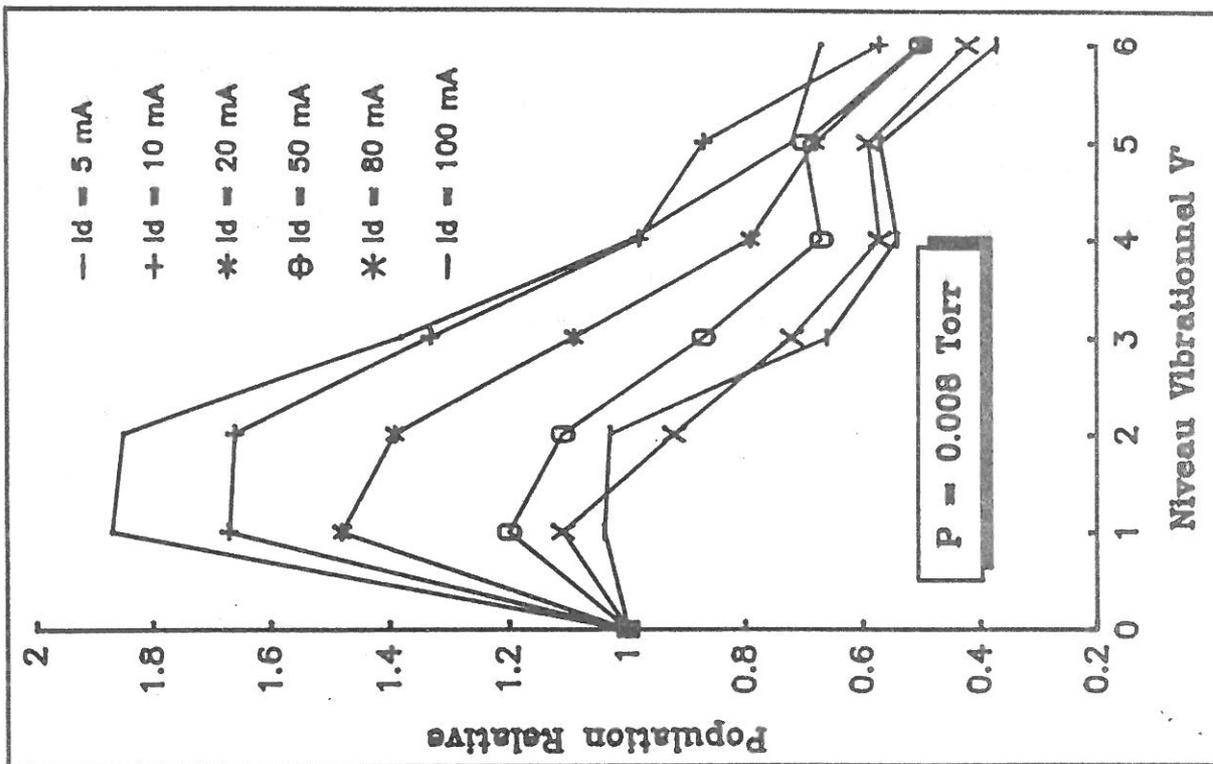


Figure I-4-14: Distribution vibrationnelle du niveau $N_2(a^1\Pi_g)$ $P = 0.004$ T.

Figure I-4-15: Distribution vibrationnelle du niveau $N_2(a^1\Pi_g)$ $P = 0.008$ T.

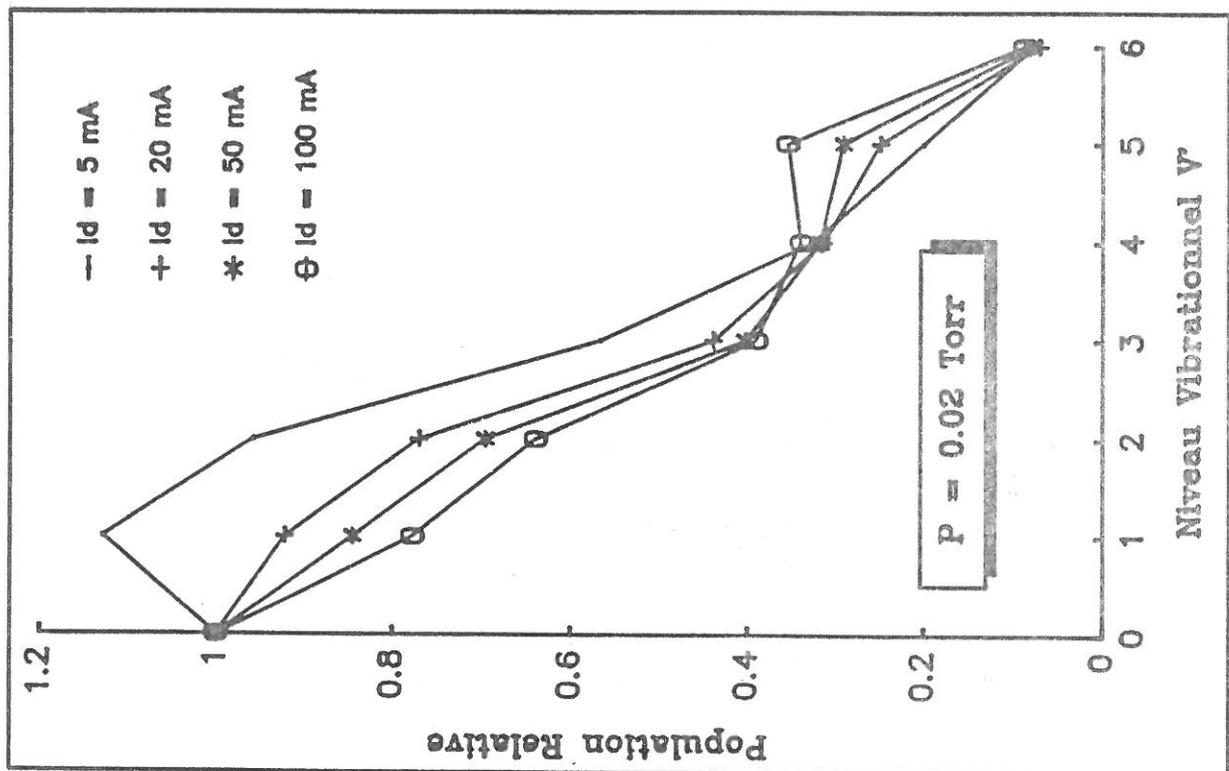
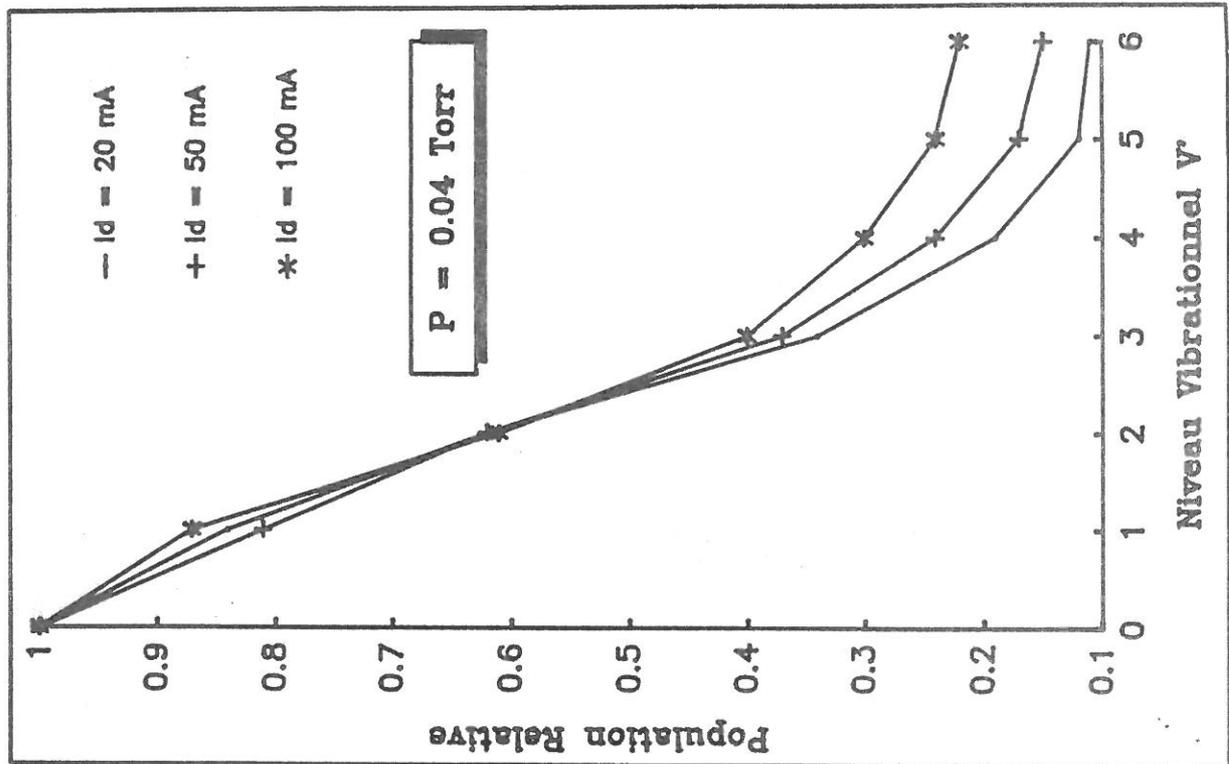


Figure I-4-16: Distribution vibrationnelle du niveau $N_2(a^1\Pi_g)$ $P = 0.02$ T.

Figure I-4-17: Distribution vibrationnelle du niveau $N_2(a^1\Pi_g)$ $P = 0.04$ T.

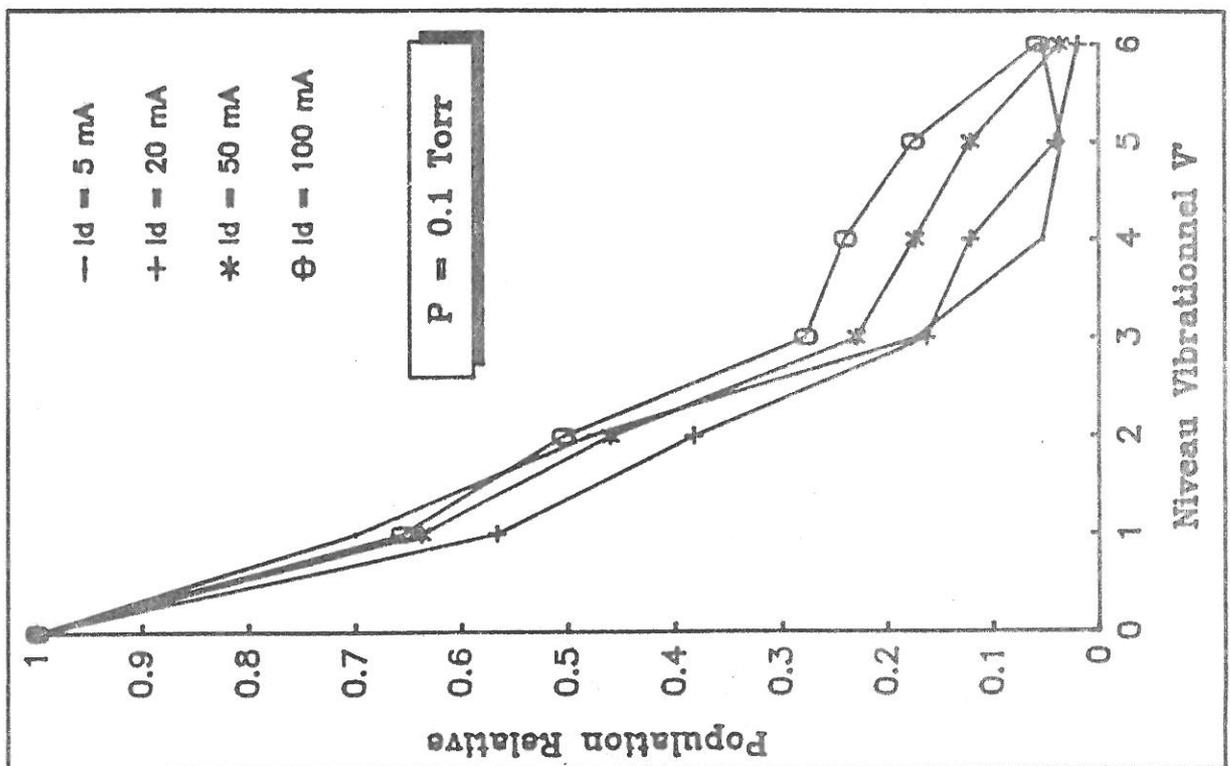
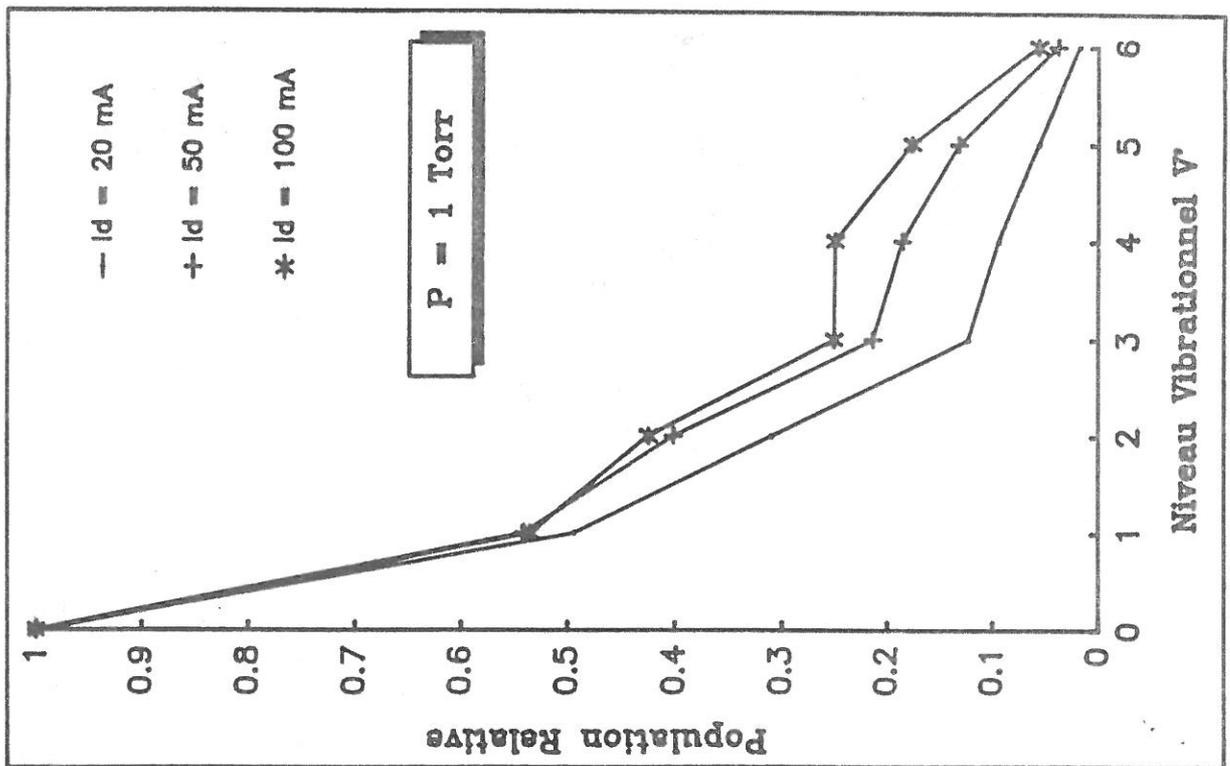


Figure I-4-18: Distribution vibrationnelle du niveau $N_2(a^1\Pi_g)$ $P = 0.1$ T.

Figure I-4-19: Distribution vibrationnelle du niveau $N_2(a^1\Pi_g)$ $P = 1$ T.

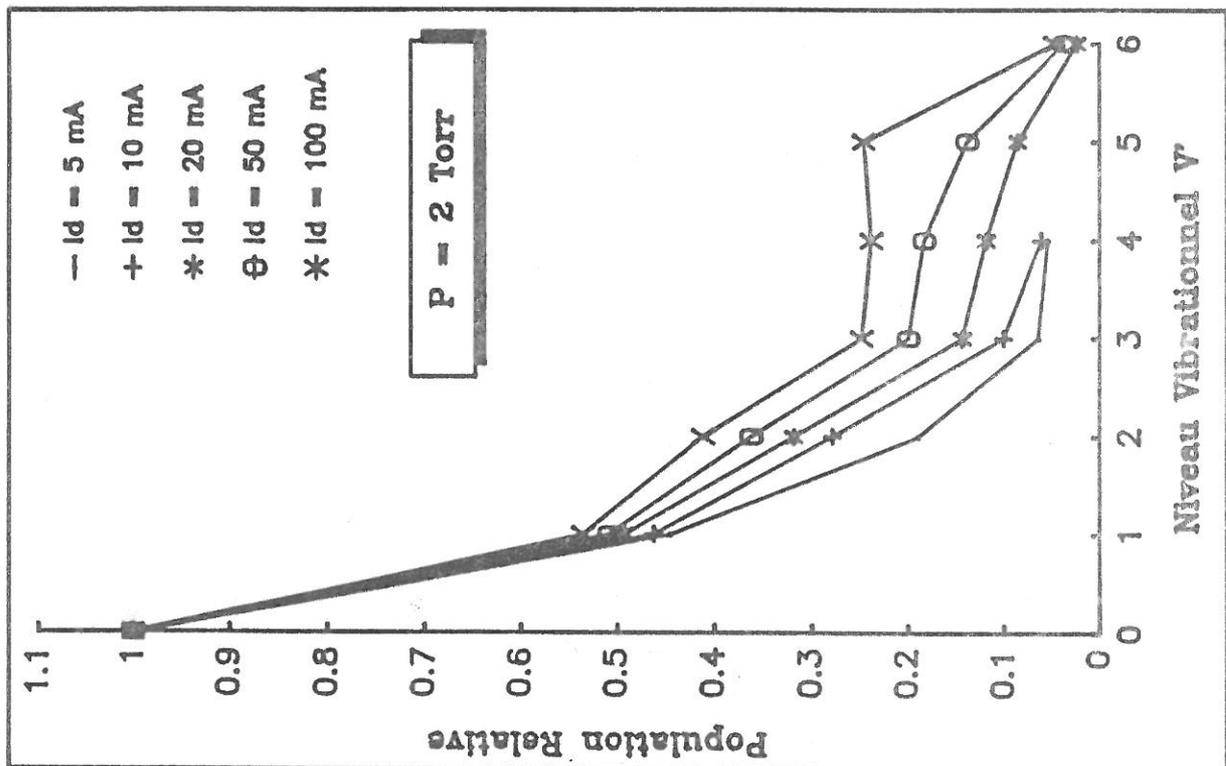
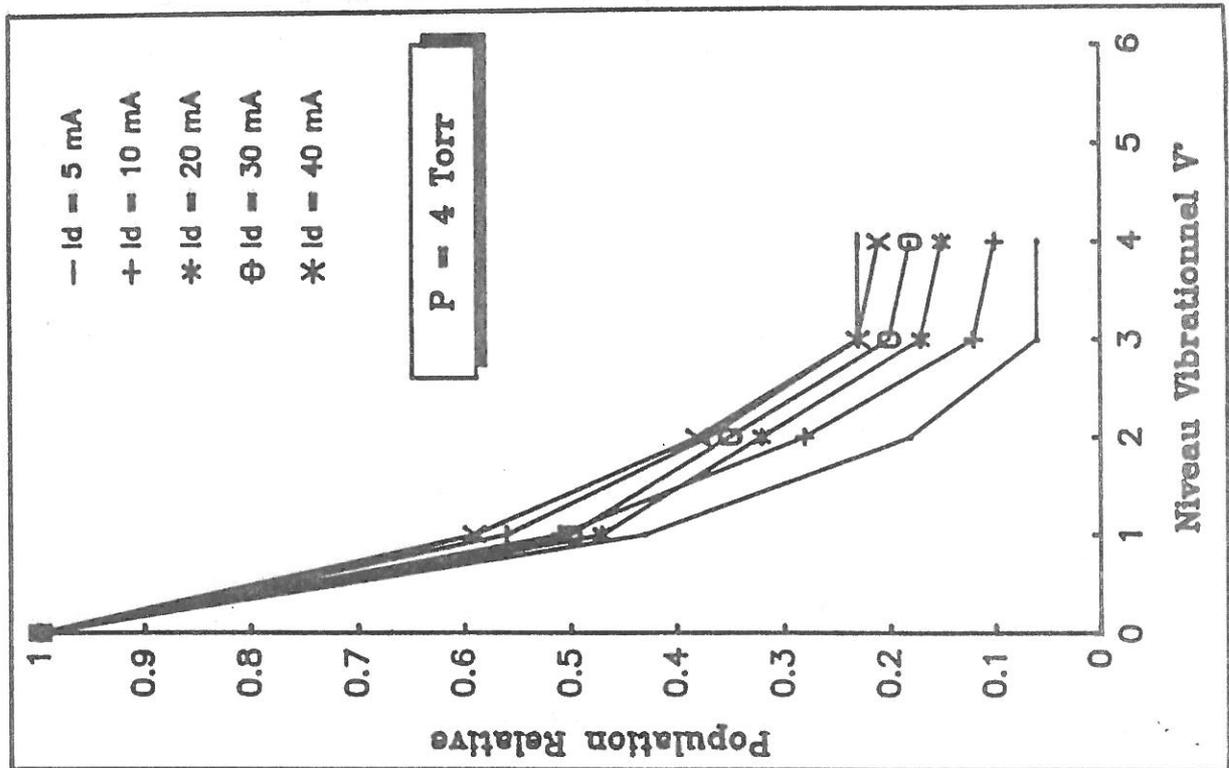


Figure I-4-20: Distribution vibrationnelle du niveau $N_2(a^1\Pi_g)$ $P = 2$ T.

Figure I-4-21: Distribution vibrationnelle du niveau $N_2(a^1\Pi_g)$ $P = 4$ T.

Pour les fortes valeurs du champ réduit, les distributions vibrationnelles présentées figures I-4-14 et I-4-15 à des pressions de 4.10^{-3} Torr et 8.10^{-3} Torr présentent d'importantes inversions de population. En comparant sur ces deux figures les distributions à courant de décharge fixé nous remarquons que la densité relative de tous les niveaux décroît quand la pression augmente. A pression fixée, la densité relative de tous les niveaux vibrationnels décroît quand la densité électronique augmente.

Pour des valeurs de champ électrique réduit plus faible, les inversions de population disparaissent et l'évolution des distributions vibrationnelles en fonction de la pression à courant de décharge fixé est moins importante. Par contre, à pression fixée, les distributions changent selon les valeurs du courant de décharge:

Pour $P = 2.10^{-2}$ Torr (figure I-4-16), la densité relative des niveaux 1, 2 et 3 diminue et celle du niveau 5 augmente quand la densité électronique augmente. Le manque de précision pour la densité relative du niveau $v'=6$ ne permet pas de décrire son évolution.

Pour $P = 4.10^{-2}$ Torr (figure I-4-17), la densité relative du niveau $v'=1$ diminue et celles des niveaux 3, 4, 5 et 6 augmentent quand le courant de décharge c'est à dire la densité électronique croît. La densité relative du niveau $v'=2$ ne change pas.

Pour des pressions supérieures à 0,1 Torr (figures I-4-18 à I-4-21), les densités relatives de tous les niveaux vibrationnels augmentent avec le courant de décharge donc avec la densité électronique.

Pour des valeurs de champ réduits inférieurs à 5.10^{-15} V.cm², la densité relative des niveaux élevés augmente avec la densité électronique. Quand la pression augmente, ce phénomène affecte des niveaux de plus en plus bas.

I-5 CONCLUSION

Cette étude par spectroscopie optique d'émission de l'état singulet métastable $N_2(a^1\Pi_g, v')$ a montré qu'il existe une pression optimum de l'ordre de 0,1 Torr pour laquelle le peuplement du niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ est maximum.

Nous avons mis aussi en évidence une évolution de la densité de chacun des niveaux vibrationnels en fonction de courant de décharge. Nous avons observé que la densité des premiers niveaux vibrationnels présente un maximum relatif aux bas courants de décharge pour des pressions supérieures à 0,45 Torr.

Enfin, les distributions vibrationnelles mesurées varient fortement avec le champ électrique réduit.

Il nous faut donc interpréter ces différents résultats à partir d'un modèle cinétique que nous présentons au chapitre suivant.

II MODELISATION DE LA CINETIQUE DES ETATS $N_2(a^1\Pi_g, v)$ DANS LA COLONNE POSITIVE D'UNE DECHARGE CONTINUE EN REGIME STATIONNAIRE.

II-1 INTRODUCTION.

Les niveaux d'énergie de l'état singulet métastable $N_2(a^1\Pi_g, v')$ sont très voisins des niveaux d'énergie des deux autres états singulets à longue durée de vie $N_2(a^1\Sigma_u, v)$ et $N_2(w^1\Delta_u, v)$. Ces trois niveaux électroniques couplés sont peuplés par collisions électroniques dans la décharge.

Le modèle cinétique permettant d'interpréter les résultats expérimentaux doit donc prendre en considération, à la fois les processus réactionnels et radiatifs entre ces trois niveaux singulets et les processus de peuplement par collisions électroniques.

Nous présentons d'abord les résultats obtenus avec deux modèles simplifiés.

Nous décrivons ensuite les deux parties du code numérique à savoir le calcul de la fonction de distribution en énergie des électrons couplée à la distribution vibrationnelle de l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+, v'')$, puis la cinétique des trois niveaux singulets couplés.

II-2 DISTRIBUTIONS VIBRATIONNELLES LIMITES.

Afin d'interpréter les distributions vibrationnelles mesurées, nous les comparons dans un premier temps à deux cas limites simples.

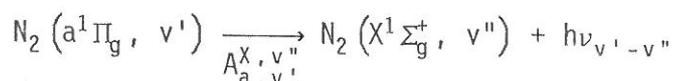
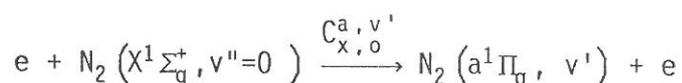
II-2-1 Distribution type "Franck et Condon".

Sur la figure II-2-1, nous avons rassemblé la distribution vibrationnelle relative calculée à partir du modèle de Franck et Condon pour les coefficients d'excitation par collisions électroniques, une distribution mesurée dans une Aurore Boréale par MEIR et al [7] et les distributions vibrationnelles expérimentales obtenues pour un courant de

décharge de 5mA et des pressions de $4 \cdot 10^{-3}$; $8 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-2}$; 0,1 et 2 Torr. Pour ces conditions de décharge les valeurs du champ électrique réduit sont respectivement de $137 \cdot 10^{-16}$; $71 \cdot 10^{-16}$; $39 \cdot 10^{-16}$; $21 \cdot 10^{-16}$ et $9 \cdot 10^{-16} \text{V.cm}^2$.

Le modèle de Franck et Condon suppose une excitation directe des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ à partir du niveau fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+, v''=0)$ par des électrons de haute énergie. Si ces électrons ont une grande énergie cinétique, le temps d'interaction électron-molécule est bien plus court que le temps caractéristique de vibration de la molécule. Dans ces conditions, le coefficient d'excitation par collisions électroniques inélastiques à partir du niveau $v''=0$ de l'état fondamental est proportionnel au moment de transition électronique entre les deux niveaux.

A faible pression et pour des électrons très énergétiques, nous pouvons établir une cinétique très simplifiée des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ dans laquelle ces niveaux sont excités par collisions électroniques et détruits radiativement:



Dans cette cinétique tous les processus de collision entre molécules sont négligés.

Le bilan en régime stationnaire des molécules sur le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v')$ pour ce modèle limite où la perte radiative compense le gain par collisions électroniques s'écrit:

$$n_e C_{x,0}^{a,v'} [N_2(X^1\Sigma_g^+, v''=0)] = \sum_{v''} A_{a,v'}^{x,v''} \cdot [N_2(a^1\Pi_g, v')]$$

Puisque le coefficient $C_{x,0}^{a,v'}$ est supposé être proportionnel au moment de transition électronique et compte tenu de l'expression des coefficients d'EINSTEIN que nous avons établi en I-3-1 nous pouvons écrire:

$$C_{x,0}^{a,v'} = \alpha_1 |R_D^M|^2 \cdot q_{v'-0}$$

et

$$\sum_{v''} A_{a,v'}^{x,v''} = \alpha_2 |R_D^M|^2 \sum_{v''} \frac{q_{v'-v''}}{\lambda_{v'-v''}^3}$$

où

- α_1 et α_2 sont des constantes

Nous pouvons réécrire le bilan en régime stationnaire compte tenu de ces approximations:

Pour le niveau $v' \neq 0$:

$$\alpha_1 |R_M^D|^2 n_e \cdot q_{v'-0} \cdot [N_2 (X^1 \Sigma_g^+, 0)] = \alpha_2 |R_M^D|^2 \sum_{v''} \frac{q_{v'-v''}}{\lambda_{v'-v''}^3} [N_2 (a^1 \Pi_g, v')]$$

Pour le niveau $v'=0$:

$$\alpha_1 |R_M^D|^2 n_e \cdot q_{0-0} \cdot [N_2 (X^1 \Sigma_g^+, 0)] = \alpha_2 |R_M^D|^2 \sum_{v''} \frac{q_{0-v''}}{\lambda_{0-v''}^3} [N_2 (a^1 \Pi_g, 0)]$$

De ces deux bilans en régime stationnaire, nous pouvons déduire la distribution vibrationnelle relative de l'état $a^1 \Pi_g$:

$$\frac{[N_2 (a^1 \Pi_g, v')]}{[N_2 (a^1 \Pi_g, 0)]} = \frac{q_{v'-0}}{q_{0-0}} \cdot Z_{v'}$$

avec

$$Z_{v'} = \frac{\sum_{v''} \frac{q_{0-v''}}{\lambda_{0-v''}^3}}{\sum_{v''} \frac{q_{v'-v''}}{\lambda_{v'-v''}^3}}$$

En utilisant les facteurs de FRANCK et CONDON tabulés par LOFTHUS

et KRUPENIE [15], nous pouvons calculer les valeurs de $Z_{v'}$ et la distribution vibrationnelle relative ainsi établie nous obtenons:

v'	$Z_{v'}$
0	1,000
1	1,014
2	1,029
3	1,044
4	1,060
5	1,076
6	1,095

La distribution vibrationnelle calculée à partir de ces données est reportée sur la figure II-2-1.

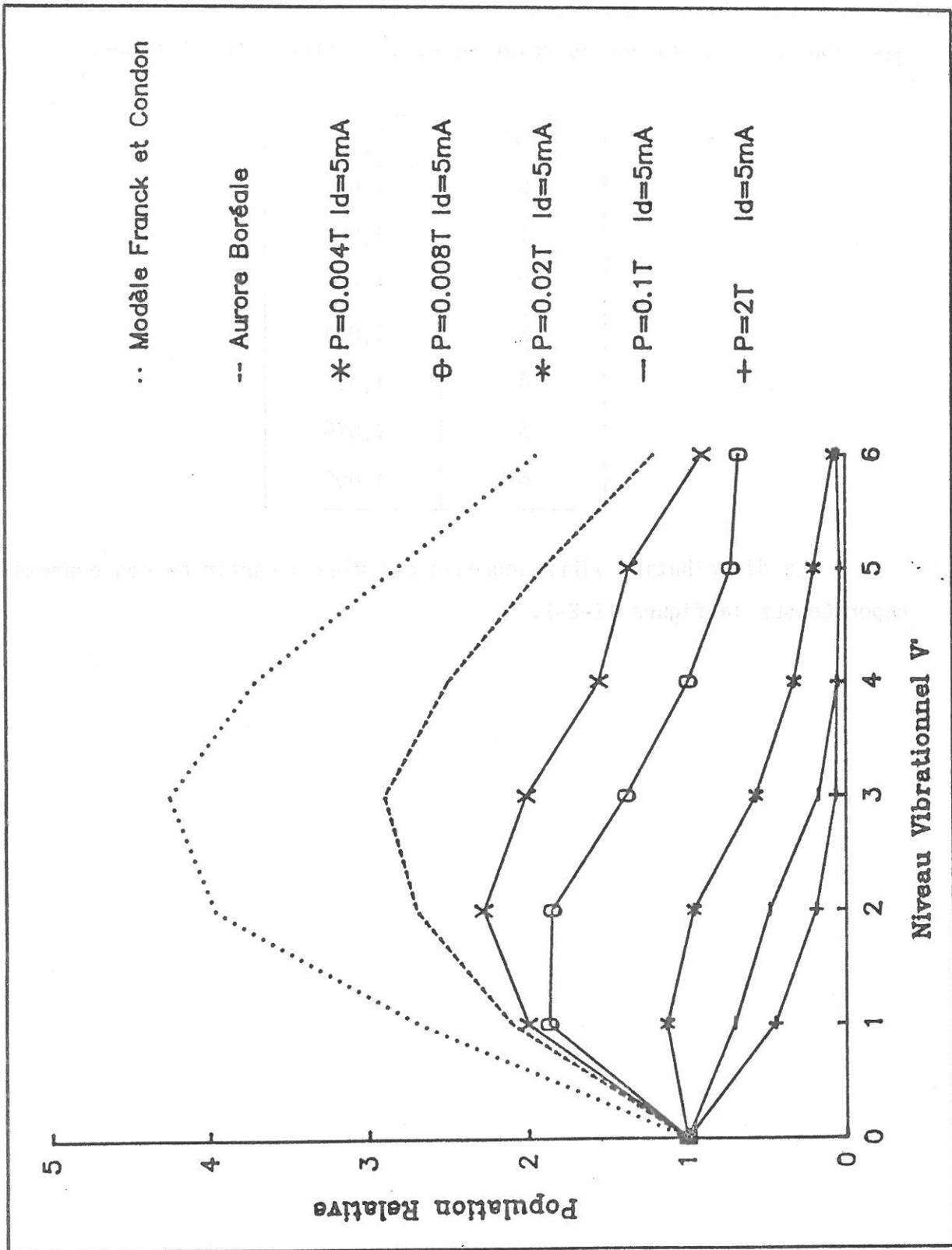


Figure II-2-1: Distributions vibrationnelles mesurées comparées à la distribution limite "Franck et Condon".

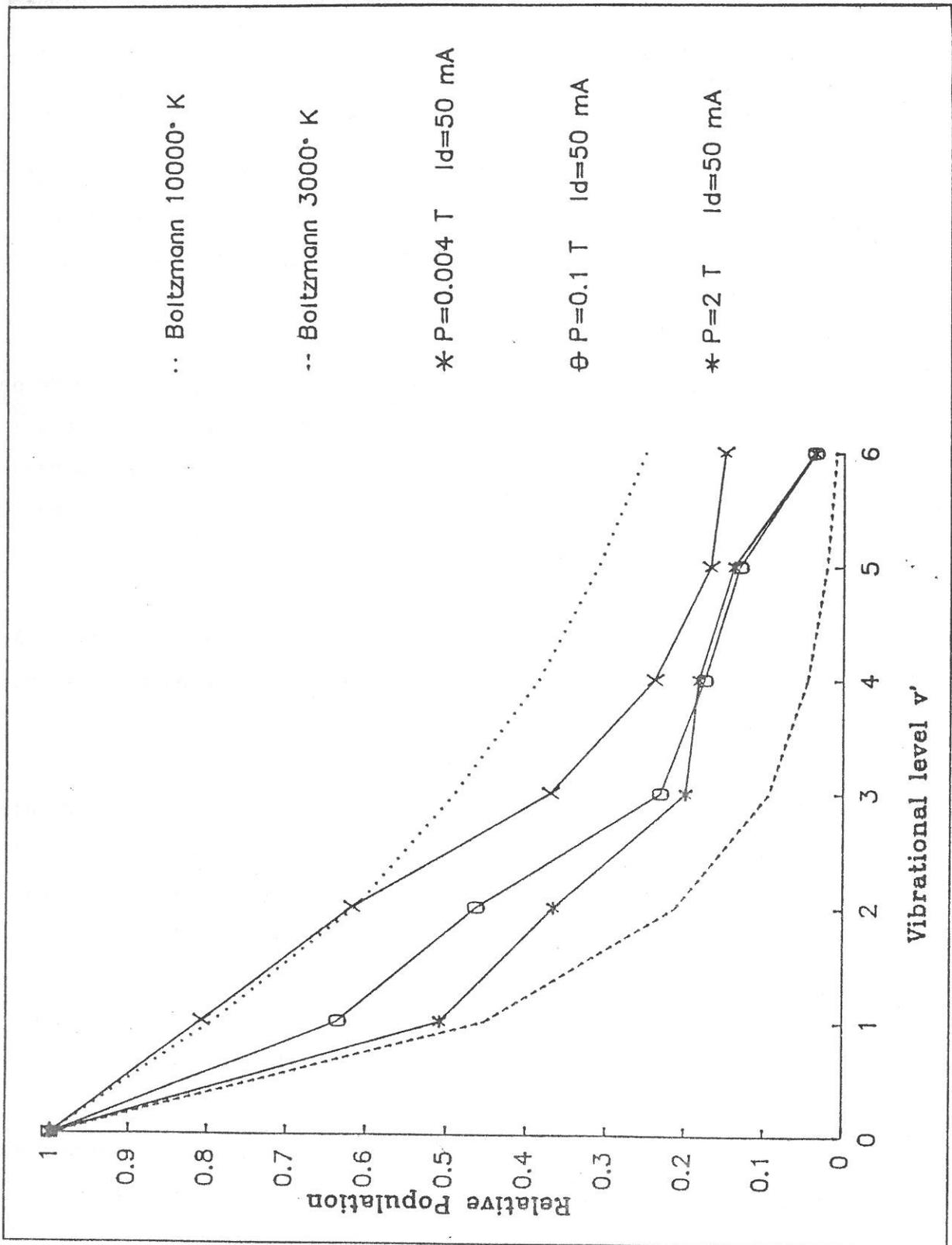


Figure II-2-2: Distributions vibrationnelles mesurées comparées à la distribution limite "Boltzmann".

Nous voyons sur cette figure que, quand la pression diminue, les distributions vibrationnelles mesurées tendent vers la limite calculée dans l'approximation de FRANCK et CONDON.

En effet, plus la pression est faible, plus le champ électrique réduit $E / [N_2]$ augmente et plus les coefficients d'excitation par collisions électroniques inélastiques s'approchent de l'approximation de FRANCK et CONDON.

De plus, à faible pression, les processus de peuplement ou de perte des niveaux $a^1\Pi_g, v'$ par collision avec d'autres espèces moléculaires deviennent négligeables par rapport aux pertes radiatives et au gain par collisions électroniques. La cinétique à faible pression tend donc vers celle que nous avons utilisée pour le calcul.

Nous pouvons comparer la fréquence de perte radiative à la fréquence de perte par collisions avec les molécules neutres pour la pression expérimentale limite de $4 \cdot 10^{-3}$ Torr:

D'après le coefficient de destruction collisionnelle du niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ publié par Van Veen et al [19] qui est de $2,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ la fréquence de perte par collisions avec les molécules neutres est d'environ $2,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ pour une pression de $4 \cdot 10^{-3}$ Torr.

La fréquence de perte radiative des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ donnée par Marinelli et al [40] est de $18,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$.

Nous voyons donc que pour les basses pressions de notre domaine expérimental, les pertes radiatives sont bien dominantes par rapport aux pertes collisionnelles.

II-2-2 Distribution type "Boltzmann"

Sur la figure II-2-2 sont présentées les distributions vibrationnelles mesurées à 0,04 Torr, 0,1 Torr et 2 Torr pour un courant de décharge de 50 mA et des distributions de Boltzmann calculée pour des

températures vibrationnelles de 3000 K et 10000 K.

Les distributions mesurées sont comprises entre ces deux limites mais ne correspondent pas à des distributions de Boltzmann. L'interprétation de ces distributions vibrationnelles obtenues pour des faibles valeur du champ réduit nécessite une cinétique plus complexe qui sera décrite en II-4.

Cette règle semi-empirique permet de générer les sections efficaces $\sigma_{X,v}^{Y,v}$ en utilisant la relation:

$$\sigma_{X,v}^{Y,v}(u) = |\text{Re}|^2 \sigma_X^Y(u / V_{X,v}^{Y,v}) q_{X,v}^{Y,v}$$

où

- Re est l'élément de matrice de l'opérateur moment électrique entre les deux niveaux électroniques considérés,
- $V_{X,v}^{Y,v}$ est l'énergie seuil de la transition.

et

- $q_{X,v}^{Y,v}$ le facteur de FRANCK et CONDON de la transition.

Les coefficients d'excitation par collisions électroniques inélastiques $C_{X,v}^{Y,v}$ sont obtenus en moyennant le produit section efficace par vitesse des électrons sur la FDEE:

$$C_{X,v}^{Y,v} = \int_0^\infty \sigma_{X,v}^{Y,v}(u) \cdot V_e \cdot F_{\text{DEE}}(u) du$$

La fonction de distribution en énergie des électrons est normalisée

à:

$$\int_0^\infty F_{\text{DEE}}(u) \cdot \sqrt{u} du = 1$$

Les coefficients globaux sont calculés en utilisant la distribution vibrationnelle de l'état fondamental d'après la relation:

$$C_X^{Y,v'} = \sum_{v''} \frac{[N_2(X^1 \Sigma_g^+, v'')]}{[N_2]} C_{X,v''}^{Y,v'}$$

Les coefficients d'excitation par collisions électroniques inélastiques ainsi obtenus pour les niveaux $N_2(a^1 \Pi_g, v)$, $N_2(a^1 \Sigma_u^-, v)$ et $N_2(w^1 \Delta_u, v)$ sont présentés figures II-3-1 à II-3-3.

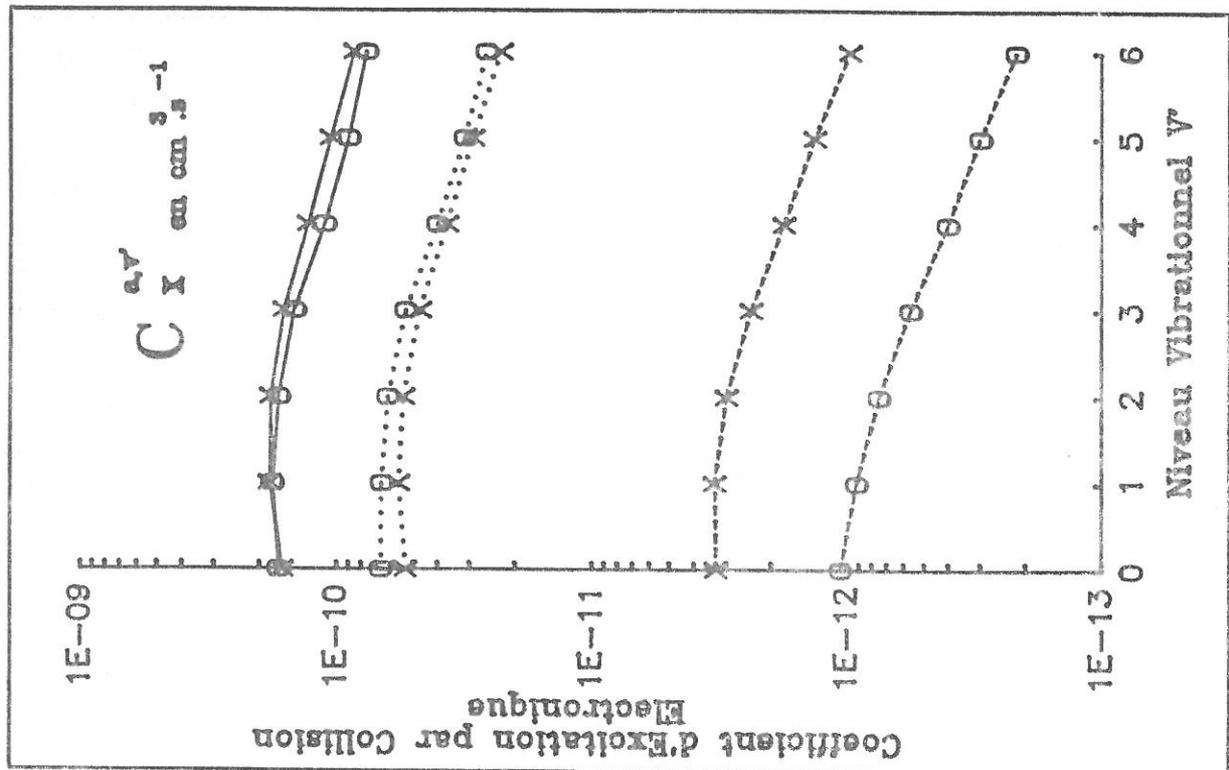
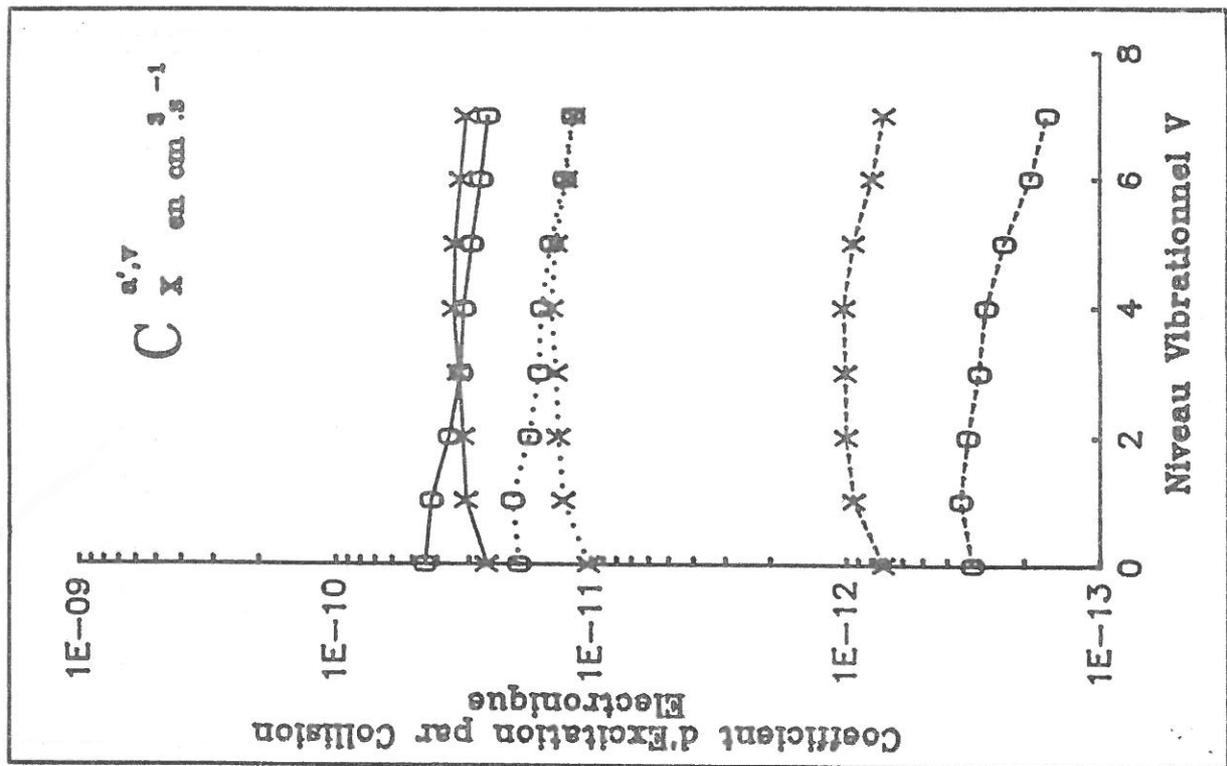


Figure II-3-1: Coefficients d'excitation par collisions électroniques des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$.

Figure II-3-2: Coefficients d'excitation par collisions électroniques des niveaux $N_2(a^1\Sigma_u^-, v)$.

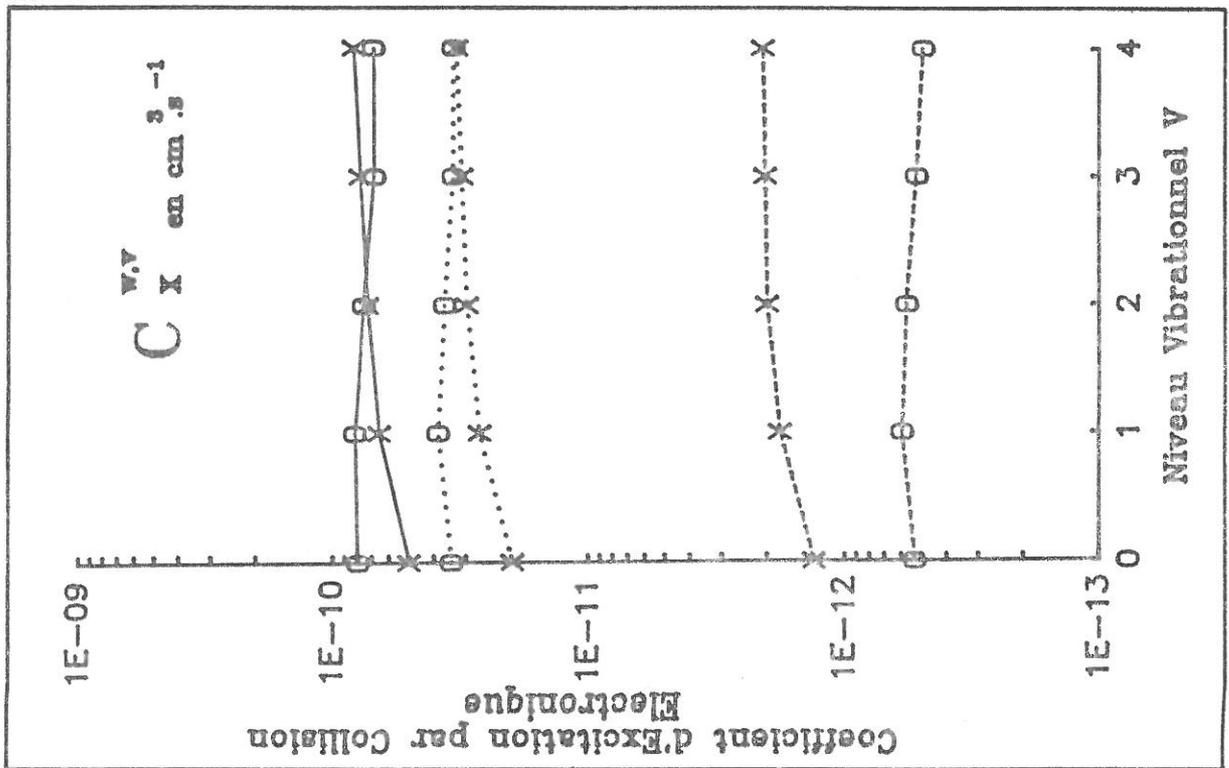
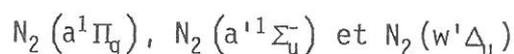


Figure II-3-3: Coefficients d'excitation par collisions électroniques des niveaux $N_2(w^1 \Delta_v, v)$.

* P = 0.02 Torr	Id = 5 mA
· P = 0.02 Torr	Id = 50 mA
· X P = 0.1 Torr	Id = 5 mA
· P = 0.1 Torr	Id = 50 mA
* P = 2 Torr	Id = 5 mA
· P = 2 Torr	Id = 50 mA

II-4. CINÉTIQUE DU SYSTÈME COUPLE COMPOSÉ DES ÉTATS SINGULETS



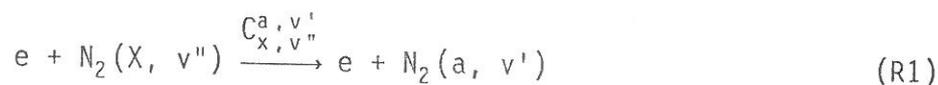
La seconde partie du code de calcul est un code cinétique mis au point par J. LOUREIRO et C.M. FERREIRA couplant les niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v)$ pour $0 \leq v \leq 6$; $N_2(a^1\Sigma_u^-, v)$ pour $0 \leq v \leq 7$ et $N_2(w^1\Delta_u, v)$ pour $0 \leq v \leq 4$. Ce code utilise les coefficients d'excitation par collisions électroniques calculés par le code de Boltzmann précédemment décrit.

Les transitions dans l'Infrarouge $w \rightarrow a$ et $a \leftrightarrow a'$ sont prises en compte ainsi que les transferts collisionnels entre les niveaux vibrationnels des états $N_2(a^1\Pi_g)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-)$. La réassociation à partir du niveau vibrationnel $N_2(a^1\Pi_g, v=6)$, ainsi que les transferts à partir de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ par collision avec les atomes sont considérés. Le modèle traite aussi la perte par diffusion des trois états singulets métastables $N_2(a^1\Pi_g)$, $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, $N_2(w^1\Delta_u)$.

II-4-1 Gains de métastables $N_2(a^1\Pi_g, v')$ $0 \leq v' \leq 6$

II-4-1-1 Excitation par collisions électroniques.

Les niveaux vibrationnels de $N_2(a^1\Pi_g)$ sont excités par collision électronique inélastique à partir des niveaux vibrationnels de l'état fondamental selon le processus:



Le taux de création de molécules dans l'état $N_2(a^1\Pi_g, v')$ lors de cette réaction est:

$$n_e \sum_{v''} C_{x,v''}^{a,v'} [X^1\Sigma_g^+, v'']$$

Les coefficients $C_{x,v''}^{a,v'}$ sont calculés à l'aide du code de Boltzmann.

Il faut connaître la température vibrationnelle T_V de l'état fondamental pour calculer les coefficients d'excitation par collisions électroniques.

T_V est obtenue d'après les populations des quatre premiers niveaux vibrationnels de l'état fondamental. Elle a été estimée à partir des valeurs expérimentales de $\frac{E}{[N_2]}$ et $\frac{n_e}{[N_2]}$ d'après ces courbes

$T_V \left(\frac{E}{[N_2]}, \frac{n_e}{[N_2]} \right) =$ C^{te} publiées par J. LOUREIRO et C.M. FERREIRA [36] pour une température du gaz $T_g = 400$ K.

La densité électronique utilisée pour l'estimation de T_V est celle que les auteurs ont calculée. C'est une moyenne sur le profil radial $n_e(r)$.

Les paramètres expérimentaux nécessaires à ce calcul sont:

- $\frac{E}{[N_2]}$ mesuré dans la colonne positive,
- T_g la température du gaz mesurée par G. CERNOGORA [39],
- $\frac{n_e}{[N_2]}$ calculé à partir du courant de décharge expérimental en utilisant la relation:

$$n_e = \frac{Id}{\pi R^2 e V_D}$$

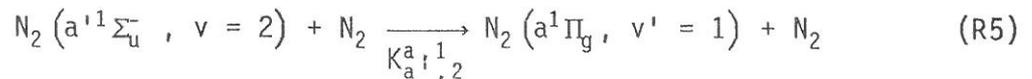
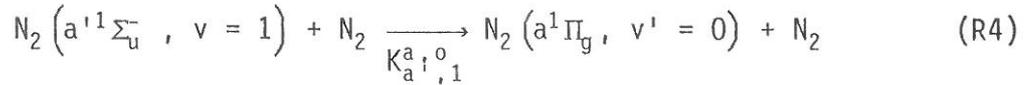
où

- I_d est le courant de décharge,
- R le rayon interne du tube,
- V_D la vitesse de dérive des électrons dans le champ axial,

Les valeurs de ces paramètres sont les suivantes :

II-4-1-4 Transferts collisionnels $a^1\Sigma_u^- \rightarrow a^1\Pi_g$

Les niveaux vibrationnels $v'=0$ et $v'=1$ sont peuplés par transferts collisionnels à partir du niveau singulet voisin $a^1\Sigma_u^-$ selon les mécanismes:



Les taux de création de molécules $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ et $N_2(a^1\Pi_g, v'=1)$ par ces processus sont respectivement:

$$K_{a^1,0}^{a^1,0,1}[N_2][N_2(a^1\Sigma_u^-, v=1)]$$

et

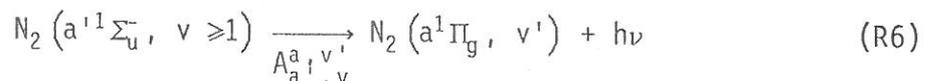
$$K_{a^1,1}^{a^1,1,2}[N_2][N_2(a^1\Sigma_u^-, v=2)]$$

Les coefficients $K_{a^1,0}^{a^1,0,1}$ et $K_{a^1,1}^{a^1,1,2}$ ont été mesurés par N. VAN VEEN, P. BREWER, P. DAS et BERSOHN [19] par fluorescence induite par laser et les auteurs ont obtenu:

$$K_{a^1,0}^{a^1,0,1} = K_{a^1,1}^{a^1,1,2} = 2,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

II-4-1-5 Cascade radiative $a^1\Sigma_u^- \rightarrow a^1\Pi_g$

Les niveaux $a^1\Pi_g, v'$ sont peuplés par cascade radiative dans l'infrarouge à partir des niveaux $a^1\Sigma_u^-$:



Le taux de création de métastable $N_2(a^1\Pi_g, v')$ au cours de cette cascade radiative est:

$$\sum_{v \geq 1} [N_2(a'^1 \Sigma_u^-, v')] A_{a', v}^{a, v'}$$

avec $A_{a', v}^{a, v'} = 0$ lorsque $a^1 \Pi_g, v'$ a une énergie supérieure au niveau $a'^1 \Sigma_u^-, v$.

Les valeurs des coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{a', v}^{a, v'}$ ont été calculés par R.S. FREUND [1] d'après la relation:

$$A_{a', v}^{a, v'} = 3,14 \cdot 10^{-7} \nu^3 |\mu_{a', -a}|^2 q G''$$

où

- q est le facteur de Franck et Condon de la transition.
- $G'' = 2$ est un facteur de dégénérescence.

et

- $\mu_{a', -a}$ est la valeur du moment dipolaire électrique.

L'auteur a supposé que $\mu_{a', -a}$ était peu différent de μ_{B-A} car les transitions $N_2(B^3 \Pi_g, v) \rightarrow N_2(A^3 \Pi_g, v') + h\nu$ impliquent les mêmes variations de configurations électroniques que les transitions $a' \rightarrow a$.

La valeur de $\mu_{B-A} = 0.75$ Debye a été donnée par M. JEUNEHOMME [13].

Les valeurs des coefficients d'Einstein ainsi calculés sont les suivantes (en s^{-1}):

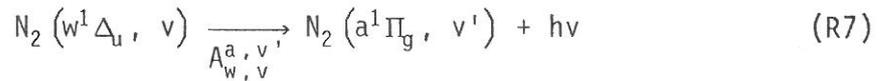
		$a^1 \Pi_g$						
		0	1	2	3	4	5	6
$a'^1 \Sigma_u^-$	0	191,3	1687,5	1068,8	213,8	13,5	0,1	0
	1	-2,3	67,5	1968,8	2587,5	731,3	61,9	0,6
	2	-168,3	0	5,6	1968,8	4218,8	1631,3	157,5
	3	-281,3	-213,8	0	101,3	1631,3	5625,0	2812,5
	4	-213,8	-585,0	-157,5	0	67,5	1181,3	6750,0
	5	-112,5	-607,5	-731,3	-92,3	-0,6	146,3	731,3
	6	-49,5	-405,0	-1080,0	-708,3	-40,5	0	230
	7	-27,0	-213,8	-855,0	-1350,0	-573,8	-13,5	0

Un coefficient positif signifie que le transfert à lieu de a vers a' .

Un coefficient négatif signifie que le transfert à lieu de a' vers a .

II-4-1-6 Cascade radiative $w^1\Delta_u \rightarrow a^1\Pi_g$

Les niveaux $a^1\Pi_g, v'$ sont peuplés par transferts radiatifs dans l'infrarouge à partir du niveau singulet voisin $w^1\Delta_u$:



Le taux de création de molécules métastables $N_2(a^1\Pi_g, v')$ au cours de cette désexcitation radiative est:

$$\sum_v A_{w,v}^{a,v'} [N_2(w^1\Delta_u, v)]$$

avec $A_{w,v}^{a,v'} = 0$ lorsque l'énergie du niveau $a^1\Pi_g, v'$ est supérieur à celle du niveau $w^1\Delta_u, v$.

Les valeurs des fréquences de désexcitation $A_{w,v}^{a,v'}$ ont été calculées par R.S. FREUND [1] de la même façon que pour les transitions $a' \rightarrow a$ avec le facteur de dégénérescence $G'' = 1$.

Pour les mêmes raisons de changement de configuration électroniques l'auteur a choisi $\mu_{w-a} = \mu_{B-A} = 0.75$ Debye les valeurs de ces coefficients d'Einstein en s^{-1} sont les suivantes:

		$w^1\Delta_u$				
		0	1	2	3	4
$a^1\Pi_g$	0	10012,5	13162,5	7875,0	3600,0	1237,5
	1	168,8	2925,0	14625,0	13500,0	9000,0
	2	-1,1	258,8	776,3	10800,0	18000,0
	3	-3,4	-3,9	202,5	48,4	6750,0
	4	0	-12,4	-9,6	135,0	49,5
	5	0	-1,1	-28,7	-17,4	77,6
	6	0	0	-2,3	-52,3	-27,0

Un coefficient positif indique que le transfert à lieu de w vers a .

Un coefficient négatif indique que le transfert à lieu de a vers w .

D'autres valeurs des fréquences de désexcitation ont été calculées

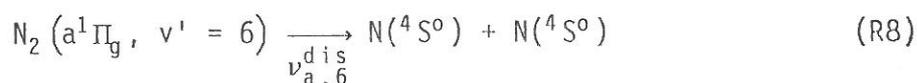
par M.E. FRASER et N.T. RAWLINS [14] à partir des facteurs de FRANCK et CONDON et des r -centroïdes tabulés par A. LOFTHUS et P.H. KRUPENIE [15], les moments de transitions ayant été donnés par D.L. YEAGER et U. MCKAY [16]. Ces valeurs en s^{-1} sont les suivantes:

		$w^1 \Delta_u$						
		0	1	2	3	4	5	6
$a^1 \Pi_g$	0	636	979	660	308	117	40	13
	1	13	206	1030	1199	797	394	164
	2		13	444	767	1415	1284	800
	3			10	2	466	1362	1600
	4				6	4	237	1130
	5					4	17	95
	6						2	28

Nous avons utilisé les coefficients publiés par R.S. FREUND qui sont les plus fiables.

II-4-2 Pertes de métastables $N_2(a^1 \Pi_g, v')$

II-4-2-1 Dissociation moléculaire.



M.F. GOLDE et B.A. TRUSH ont publié à deux reprises la valeur de la fréquence de dissociation [10], [11]. Les valeurs publiées sont respectivement les suivantes:

$$\nu_{a,6}^{dis} = 10^6 \text{ s}^{-1}$$

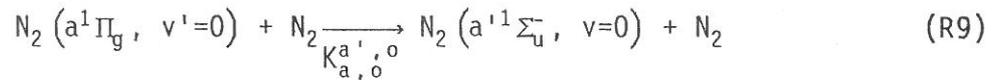
et

$$\nu_{a,6}^{dis} = 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

Les distributions vibrationnelles que nous avons obtenues en utilisant ces fréquences présentaient une population relative du niveau $v'=6$ beaucoup plus faible que celle mesurée. Nous avons donc décidé de supprimer ce processus dans notre modèle ce qui revient à privilégier le mécanisme de réassociation. Les résultats que nous avons ainsi obtenus sont

plus proches des distributions vibrationnelles expérimentales.

II-4-2-2 Transfert collisionnel $a^1\Pi_g, v'=0 \rightarrow a'^1\Sigma_u^-, v=0$



Le taux de perte de molécules métastables $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ au cours de ce transfert est donné par:

$$K_{a,0}^{a',0} [N_2(a^1\Pi_g, v'=0)]$$

M.F GOLDE et B.A. TRUSH ont mesuré ce coefficient et ont donné la valeur [11]:

$$K_{a,0}^{a',0} = 1,7 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

puis GOLDE [18] a publié ensuite:

$$K_{a,0}^{a',0} = 3 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

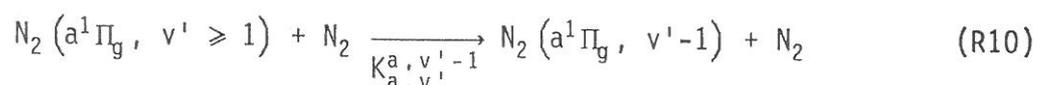
Enfin des expériences de fluorescence induite par laser menées par N. VAN VEEN, P. BRAVER, P. DAS, R. BERSOHN [19] puis par W.J. MARINELLI, W.J. KESSLER et B.D. GREEN [20] ont donné le résultat suivant:

$$K_{a,0}^{a',0} = 2.1 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Nous avons choisi cette dernière valeur, plus récente, obtenue avec une excitation sélective du niveau $a^1\Pi_g, v'=0$.

II-4-2-3 Transferts collisionnels vibration-Translation

Ce mécanisme est à la fois un processus de peuplement et de dépeuplement.



M.F. GOLDE et B.A. TRUSH ont mesuré ces coefficients et ont publié les valeurs suivantes [11] (N_a est le nombre d'Avogadro):

V'	$K_{a,v'}^{a, v'-1} (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	$N_a K_{a,v'}^{a, v'-1} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1	3.3 (-12)	2.0 (12)
2	5.0 (-12)	3.0 (12)
3	1.1 (-11)	6.5 (12)
4	2.0 (-11)	1.2 (13)
5	2.5 (-11)	
6	2.7 (-11)	1.6 (13)

W.J. MARINELLI, B.D GREEN et M.A. DE FACCIO [40] ont plus récemment donné les valeurs suivantes:

V'	$K_{a,v'}^{a, v'-1} (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$
1	2.7 (-11)
2	4.0 (-11)
3	10.7 (-11)
4	26.6 (-11)
5	23.0 (-11)
6	11.5 (-11)

Nous avons choisi ces derniers coefficients plus récents.

II-4-2-4 Diffusion.



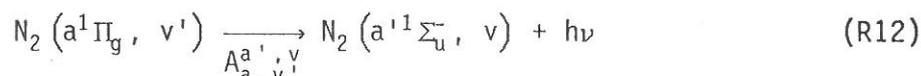
Aucune valeur de la fréquence de diffusion n'a été publiée. Nous avons donc utilisé le coefficient de diffusion mesuré par D. Levron et A.N. Phelps [41] pour les états $N_2 (A^3\Sigma_u^-, v=0 \text{ et } 1)$.

En supposant un profil de Bessel pour le mode de diffusion et en effectuant une correction en température nous avons:

$$\nu_{\text{Diff}} = \frac{5.10^{18}}{(R/2.405)^2} \cdot \sqrt{\frac{T_g}{300}} \cdot \frac{1}{[N_2]} \text{ en s}^{-1} \quad \text{avec } [N_2] \text{ en cm}^{-3} \text{ et } R = 1\text{cm}$$

Nous supposons que la fréquence de diffusion ne dépend pas du niveau vibrationnel.

II-4-2-5 Cascade radiative $a^1\Pi_g \rightarrow a'^1\Sigma_u^- .0$

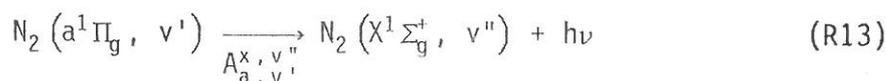


Le taux de perte de molécules sur le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v')$ au cours de cette réaction est:

$$\sum_{v'} A_{a,v'}^{a',v'} [N_2(a'^1\Sigma_u^-, v)]$$

Comme pour le processus inverse décrit en II-4-1-5 les coefficients d'Einstein ont été calculés par R.S. FREUND [1].

II-4-2-6 Désexcitation radiative par émission des bandes de Lyman. Birge. Hopfield.



La perte de molécules $N_2(a^1\Pi_g, v')$ au cours de cette désexcitation est:

$$[N_2(a^1\Pi_g, v')] A_{a,v'}^x$$

avec

$$A_{a,v'}^x = \sum_{v''} A_{a,v'}^{x,v''}$$

Plusieurs valeurs de $A_{a,v'}^x$ ont été publiées et une bibliographie critique de ces valeurs a été faite par R.S. FREUND [1].

W.S. MARINELLI et al [40] ont tout d'abord utilisé la valeur $A_{a,0}^x = 12500 \text{ s}^{-1}$ mesurée par HOLLAND [2] et M.J. PILLING [3] et D.E. SHEMANSHY [4]. Puis plus récemment W.J. MARINELLI, W.J. KESSLER et B.D. GREEN [20] ont mesuré, par fluorescence induite par laser, les valeurs:

$$\tau_{a,0} = \tau_{a,1} = \tau_{a,2} = 54\mu\text{s}.$$

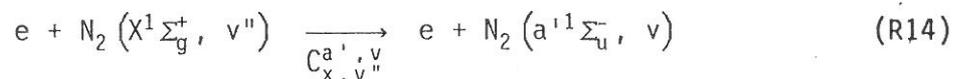
correspondant à :

$$A_{a,0}^X = A_{a,1}^X = A_{a,2}^X = 18500 \text{ s}^{-1}$$

Nous avons utilisé cette valeur plus récente.

II-4-3 Gains de métastables $N_2(a^1\Sigma_u^-, v)$ $0 \leq v \leq 7$

II-4-3-1 Excitation par collisions électroniques.

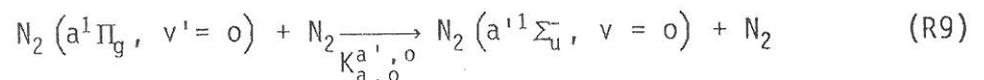


Le gain de molécules sur le niveau $N_2(a^1\Sigma_u^-, v)$ au cours de ce processus est :

$$n_e \sum_{v''} C_{X,v''}^{a^1,v} [N_2(X^1\Sigma_g^+, v'')]$$

Comme pour le processus R1, les coefficients d'excitation électronique sont calculés par le code de Boltzmann. Ils sont présentés figure II-3-2.

II-4-3-2 Transfert d'excitation collisionnelle



Ce processus a été exposé en II-4-2-2 réaction (R9).

II-4-3-3 Cascade radiative $a^1\Pi_g, v' \rightarrow a^1\Sigma_u^-, v$

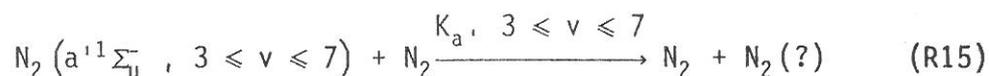
Ce mécanisme peuple les niveaux $0 \leq v \leq 6$ et a été décrit en II-4-1-5 réaction (R12).

II-4-4 Pertes de métastables $N_2(a'^1\Sigma_u^-, v)$

II-4-4-1 Transferts collisionnels $a'^1\Sigma_u^- \rightarrow a^1\Pi_g, v = 1$ et $v = 2$

Ce processus dépeuple les niveaux $v=1$ et $v=2$ et a été décrit en II-4-1-4 Réactions (R4) et (R5).

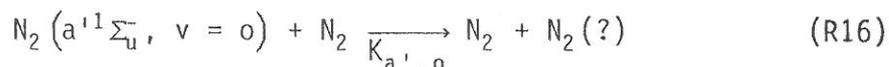
II-4-4-2 Quenching des états $a'^1\Sigma_u^-$ $3 \leq v \leq 7$



Aucun coefficient n'a été publié. Nous avons utilisés les coefficients des réactions (R4) et (R5) soit:

$$2,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

II-4-4-3 Quenching de l'état $a'^1\Sigma_u^-, v = 0$



Aucun coefficient n'a été publié. Nous avons utilisé un coefficient de même ordre de grandeur que celui de la réaction (R9) soit:

$$10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

II-4-4-4 Diffusion.



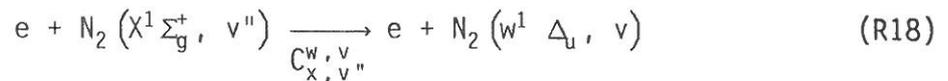
Comme pour la processus (R11) aucune valeur des fréquences de diffusion n'ont été publiées. Nous avons donc utilisé le même que pour (R11).

II-4-4-5 Cascade radiative $a^1\Sigma_u^- \rightarrow a^1\Pi_g$

Ce mécanisme dépeuple les niveaux $1 \leq v \leq 7$ et a été décrit en II-4-1-2 processus (R6).

II-4-5 Gains de métastables $N_2(w^1\Delta_u, v)$ $0 \leq v \leq 4$

II-4-5-1 Excitation par collisions électroniques.



Le taux de création de molécules $N_2(w^1\Delta_u, v)$ au cours de ce processus est:

$$n_e \sum_{v''} C_{X;v''}^{w;v} [N_2(X^1\Sigma_g^+, v'')]$$

Comme pour les processus (R1) et (R14) les coefficients d'excitation électronique sont donnés par le code de Boltzmann. Ils sont présentés figure II-3-3.

II-4-6 Pertes de métastables $w^1\Delta_u, v$ $0 \leq v \leq 4$

II-4-6-1 Diffusion.



Aucune valeur des fréquences de diffusion n'ont été publiées. Nous avons donc utilisé les mêmes que pour (R11) et (R17).

II-4-6-2 Cascade radiative $w^1\Delta_u \rightarrow a^1\Pi_g$

Ce mécanisme dépeuple les niveaux $0 \leq v \leq 4$ et a été exposé en II-4-1-6 processus (R7).

II-5 RESULTATS ET COMPARAISON MODELE-EXPERIENCE.

Le code cinétique nous permet de calculer les distributions vibrationnelles relatives du singulet métastable $N_2(a^1\Pi_g)$.

Nous évaluons aussi la densité absolue du niveau vibrationnel $v'=0$.

Nous avons aussi calculé, pour chaque niveau vibrationnel l'importance relative des processus pris en compte.

II-5-1 Importance relative des divers processus.

Nous pouvons évaluer l'importance relative des processus de gain et de perte pris en compte dans la cinétique. Les résultats sont présentés tableaux II-5-1 à II-5-3 et sont exprimés en pourcentage de gain et de pertes pour chaque niveau vibrationnel v' .

Le gain par transferts radiatifs $N_2(a^1\Sigma_u^-, v) \rightarrow N_2(a^1\Pi_g, v')$ sont toujours négligeables devant les autres processus de gain.

En revanche, le peuplement par transferts radiatifs à partir des niveaux $N_2(w^1\Delta_u, v)$ n'est pas négligeable pour les quatre premiers niveaux vibrationnels, même à forte pression. Il faut noter que le modèle ne tient compte d'aucun processus de pertes collisionnelles pour les niveaux $N_2(w^1\Delta_u, v)$. Les populations de ces niveaux sont donc surévaluées. Les taux de création des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ par cette cascade radiative étant proportionnels aux populations des niveaux $N_2(w^1\Delta_u, v)$ ils sont surestimés.

Le peuplement du niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=6)$ par réassociation de l'azote atomique $N(^4S^0)$ est négligeable devant le gain par collisions électroniques.

Les collisions entre atomes $N(^4S^0)$ et molécules $N_2(B^3\Pi_g)$ ne sont efficaces que pour les quatre premiers niveaux vibrationnels et pour des valeurs élevées de la pression et du courant de décharge.

GAINS pour P = 0.02 Torr et Id = 5 mA

PROCESSUS	0	1	2	3	4	5	6
Collisions Electroniques	60.2	69.4	65.8	94.9	99.5	99.9	100
Cascade Radiative a' a	0.3	0.6	0.7	0.8	0.3	0.0	0.0
Cascade Radiative w a	13.5	16.2	11.4	4.3	0.2	0.1	0.0
$N(^4S^0) + N(^4S^0) \rightarrow N_2(a^1\Pi_g, v'=6)$	-	-	-	-	-	-	-
$N(^4S^0) + N_2(B^3\Pi_g)$	-	-	-	-	-	-	-
Transfert Collisionnel a' a	0.1	0.1	-	-	-	-	-
Transfert Vibration-Translation	26.0	13.8	22.0	0.0	0.0	0.0	0.0

PERTES pour P = 0.02 Torr et Id = 5 mA

PROCESSUS	0	1	2	3	4	5	6
Emission des Transtions L.B.H	23.3	27.8	27.3	25.9	13.2	11.5	12.2
Diffusion	58.2	69.6	68.1	64.7	33.0	28.8	30.5
Cascade Radiative a a'	0.2	2.7	4.6	7.0	4.9	5.5	7.2
Transfert Collisionnel a a'	18.3	-	-	-	-	-	-
Transfert Vibration-Translation	-	0.0	0.0	2.5	48.9	54.2	50.1

GAINS pour P = 0.02 Torr et Id = 50 mA

PROCESSUS	0	1	2	3	4	5	6
Collisions Electroniques	59.8	71.3	67.8	95.3	99.6	99.9	100
Cascade Radiative a' a	0.2	0.5	0.7	0.8	0.3	0.0	0.0
Cascade Radiative w a	16.0	16.3	10.9	4.0	0.2	0.1	0.0
$N(^4S^0) + N(^4S^0) \rightarrow N_2(a^1\Pi_g, v'=6)$	-	-	-	-	-	-	-
$N(^4S^0) + N_2(B^3\Pi_g)$	-	-	-	-	-	-	-
Transfert Collisionnel a' a	0.1	0.1	-	-	-	-	-
Transfert Vibration-Translation	23.8	11.8	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0

Pertes pour P = 0.02 Torr et Id = 50 mA

PROCESSUS	0	1	2	3	4	5	6
Emission des Transtions L.B.H	23.3	27.8	27.3	25.2	13.2	11.7	12.2
Diffusion	58.2	69.5	68.1	63.0	33.1	29.2	30.5
Cascade Radiative a a'	0.2	2.7	4.6	6.8	4.9	5.6	7.2
Transfert Collisionnel a a'	18.3	-	-	-	-	-	-
Transfert Vibration-Translation	-	0.0	0.0	5.0	48.8	53.5	50.1

Tableau II-5-1: Evaluation de l'importance des processus pour P = 0.02 T

GAINS pour P = 0.1 Torr et Id = 5 mA

PROCESSUS	0	1	2	3	4	5	6
Collisions Electroniques	19.7	60.8	68.0	87.0	98.2	99.8	100
Cascade Radiative a' a	0.4	2.4	3.4	3.5	1.4	0.0	0.0
Cascade Radiative w a	12.3	35.9	28.5	9.5	0.4	0.2	0.0
$N(^4S^0) + N(^4S^0) \quad N_2(a^1\Pi_g, v'=6)$	-	-	-	-	-	-	-
$N(^4S^0) + N_2(B^3\Pi_g)$	-	-	-	-	-	-	-
Transfert Collisionnel a' a	0.4	0.9	-	-	-	-	-
Transfert Vibration-Translation	67.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

PERTES pour P = 0.1 Torr et Id = 5 mA

PROCESSUS	0	1	2	3	4	5	6
Emission des Transtions L.B.H	19.4	44.5	30.6	13.0	5.0	4.3	4.8
Diffusion	11.2	25.7	17.7	7.5	2.9	2.5	2.8
Cascade Radiative a a'	0.2	4.3	5.2	3.5	1.8	2.1	2.8
Transfert Collisionnel a a'	69.2	-	-	-	-	-	-
Transfert Vibration-Translation	-	25.4	46.6	76.0	90.3	91.1	89.6

GAINS pour P = 0.1 Torr et Id = 50 mA

PROCESSUS	0	1	2	3	4	5	6
Collisions Electroniques	23.2	63.4	71.7	89.1	98.6	99.8	100
Cascade Radiative a' a	0.3	1.8	2.6	2.7	1.1	0.0	0.0
Cascade Radiative w a	14.9	34.1	25.7	8.3	0.4	0.2	0.0
$N(^4S^0) + N(^4S^0) \quad N_2(a^1\Pi_g, v'=6)$	-	-	-	-	-	-	-
$N(^4S^0) + N_2(B^3\Pi_g)$	-	-	-	-	-	-	-
Transfert Collisionnel a' a	0.4	0.7	-	-	-	-	-
Transfert Vibration-Translation	61.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

PERTES pour P = 0.1 Torr et Id = 50 mA

PROCESSUS	0	1	2	3	4	5	6
Emission des Transtions L.B.H	21.0	45.5	33.3	14.6	5.8	5.1	5.5
Diffusion	15.5	33.7	24.7	10.8	4.3	3.8	4.1
Cascade Radiative a a'	0.2	4.4	5.6	3.9	2.1	2.4	3.3
Transfert Collisionnel a a'	63.3	-	-	-	-	-	-
Transfert Vibration-Translation	-	16.4	36.4	70.7	87.8	88.7	87.1

Tableau II-5-2: Evaluation de l'importance des processus pour P = 0.1 T

GAINS pour P = 2 Torr et Id = 5 mA

PROCESSUS	0	1	2	3	4	5	6
Collisions Electroniques	12.1	44.3	58.8	81.9	97.8	99.6	99.9
Cascade Radiative a' a	0.2	1.7	3.0	3.5	1.5	0.0	0.0
Cascade Radiative w a	13.3	40.7	37.9	14.3	0.7	0.3	0.0
$N(^4S^0) + N(^4S^0) \rightarrow N_2(a^1\Pi_g, v'=6)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
$N(^4S^0) + N_2(B^3\Pi_g)$	0.3	0.6	0.2	0.3	0.0	0.0	0.0
Transfert Collisionnel a' a	3.3	12.7	-	-	-	-	-
Transfert Vibration-Translation	70.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

PERTES pour P = 2 Torr et Id = 5 mA

PROCESSUS	0	1	2	3	4	5	6
Emission des Transtions L.B.H	1.5	3.2	2.0	0.8	0.3	0.3	0.3
Diffusion	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Cascade Radiative a a'	0.0	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2
Transfert Collisionnel a a'	98.4	-	-	-	-	-	-
Transfert Vibration-Translation	-	96.4	97.6	99.0	99.6	99.6	99.5

GAINS pour P = 2 Torr et Id = 50 mA

PROCESSUS	0	1	2	3	4	5	6
Collisions Electroniques	8.9	26.3	43.1	59.4	97.2	99.6	97.3
Cascade Radiative a' a	0.2	1.3	2.9	3.4	2.1	0.1	0.0
Cascade Radiative w a	9.9	23.2	26.8	10.3	0.8	0.4	0.0
$N(^4S^0) + N(^4S^0) \rightarrow N_2(a^1\Pi_g, v'=6)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.7
$N(^4S^0) + N_2(B^3\Pi_g)$	20.6	41.0	27.2	26.9	0.0	0.0	0.0
Transfert Collisionnel a' a	2.6	8.1	-	-	-	-	-
Transfert Vibration-Translation	57.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

PERTES pour P = 2 Torr et Id = 50 mA

PROCESSUS	0	1	2	3	4	5	6
Emission des Transtions L.B.H	2.4	3.9	2.7	1.0	0.5	0.4	0.5
Diffusion	0.2	0.3	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0
Cascade Radiative a a'	0.0	0.4	0.5	0.3	0.2	0.2	0.3
Transfert Collisionnel a a'	97.4	-	-	-	-	-	-
Transfert Vibration-Translation	-	95.4	96.6	98.7	99.3	99.4	99.2

Tableau II-5-3: Evaluation de l'importance des processus pour P = 2 T

Les transferts collisionnels à partir du niveau $N_2(a^1\Sigma_u^-, v=1$ et $v=2)$ ne sont pas importants, même à forte pression.

Le peuplement par transferts Vibration-Translation des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ à partir des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v'+1)$ est toujours faible devant les gains par collisions électroniques sauf pour le niveau $v' = 0$.

Les pertes par transferts radiatifs $N_2(a^1\Pi_g, v') \rightarrow N_2(a^1\Sigma_u^-, v)$ sont toujours faibles devant les autres pertes et peuvent être négligées.

Les pertes par émission des transitions L.B.H. sont importantes jusqu'à $P = 0.10$ Torr pour les quatre premiers niveaux vibrationnels.

La diffusion vers les parois est forte pour tous les niveaux et commence à diminuer devant les autres mécanismes de perte à 0.10 Torr.

Le processus de perte le plus efficace est le transfert Vibration-Translation. Même à 0.02 Torr, il est le mécanisme de perte le plus important pour les trois derniers niveaux vibrationnels $v'=4$, $v'=5$ et $v'=6$.

La perte du niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ est essentiellement due au transfert collisionnel vers $N_2(a^1\Sigma_u^-, v=0)$ à partir de $0,1$ Torr.

II-5-2 Comparaison entre les distributions vibrationnelles calculées et mesurées.

Les figures II-5-1 à II-5-6 présentent la comparaison entre les distributions vibrationnelles calculées et les distributions mesurées

Pour une pression de 0.02 Torr (figures II-5-1 et II-5-2), l'accord modèle expérience est peu satisfaisant. Les distributions expérimentales montrent une diminution de la population relative des niveaux 1 et 2 quand le courant de décharge passe de 5 à 50 mA. Cette

tendance n'est pas retrouvée avec le calcul. Il faut noter que les valeurs de $\frac{E}{[N_2]}$ pour ces conditions de pression et de courant sont respectivement 3.9×10^{-15} et $3.6 \times 10^{-15} \text{ V. cm}^2$. Les approximations faites dans le code de Boltzmann pour le calcul des coefficients d'excitation par collisions électroniques ne sont plus justifiées et le mauvais accord modèle expérience pourrait être dû à des coefficients d'excitations par collisions électroniques erronés.

Pour une pression de 0.1 Torr et un courant de décharge de 5 mA (figure II-5-3), la distribution vibrationnelle obtenue avec le modèle est proche de la distribution expérimentale. Pour un courant de décharge de 50 mA (figure II-5-4) la montée en densité relative des niveaux élevés visible sur la distribution vibrationnelle expérimentale n'est pas reproduite par le modèle.

Pour une pression de 2 Torr et un courant de décharge de 5 mA (figure II-5-5) la distribution calculée est assez proche de la distribution vibrationnelle mesurée mais l'augmentation avec le courant de la population relative des niveaux élevés (figure II-5-6) n'est encore pas obtenue avec le calcul.

Nous remarquons qu'à pression fixée, les distributions vibrationnelles calculées changent peu quand le courant de décharge passe de 5 à 50 mA contrairement aux distributions vibrationnelles mesurées.

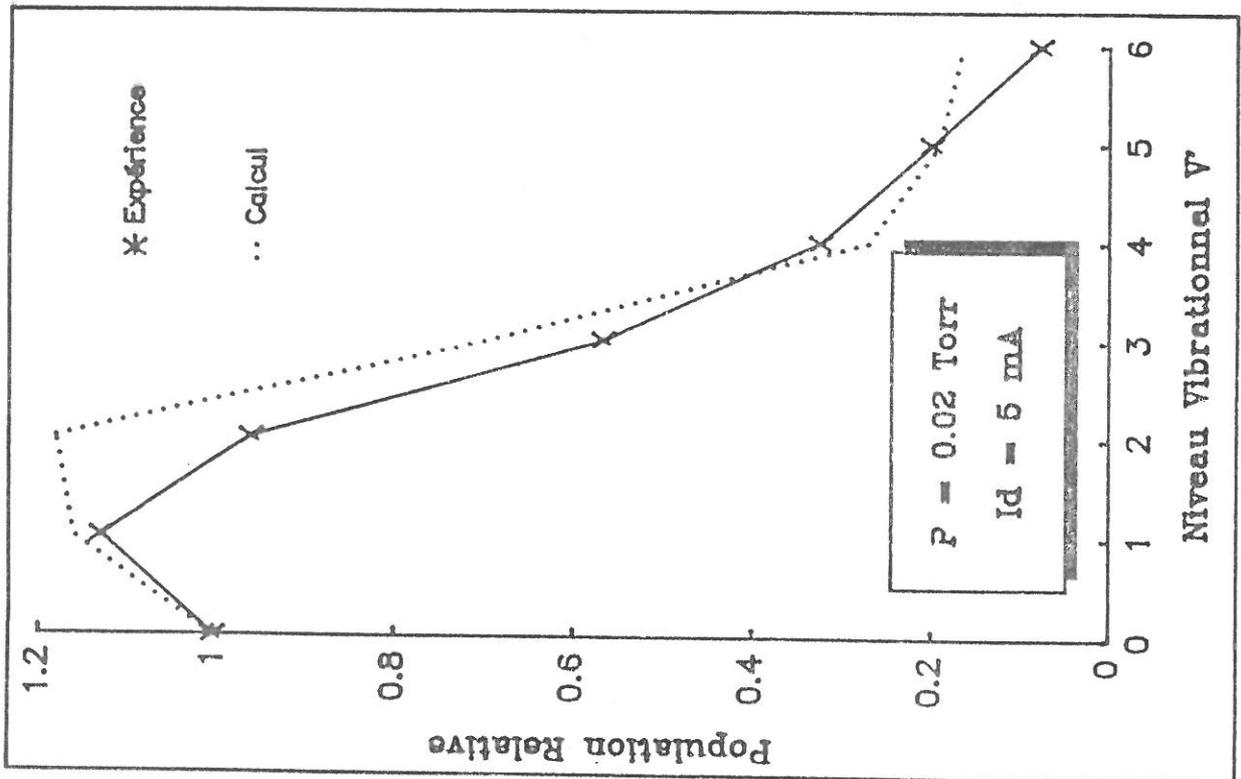
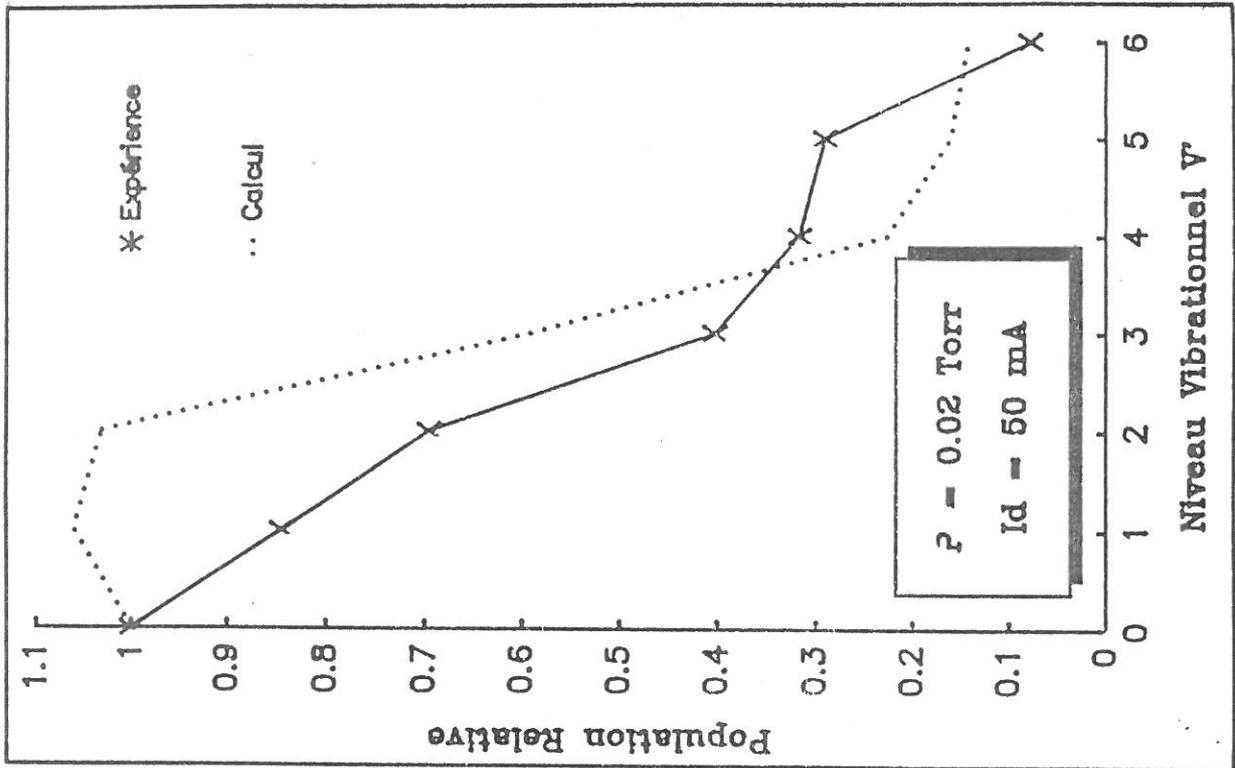


Figure II-5-1: Comparaison entre distributions vibrationnelles calculées et mesurées pour $P = 0.02 \text{ T}$ et $I = 5 \text{ mA}$.

Figure II-5-2: Comparaison entre distributions vibrationnelles calculées et mesurées pour $P = 0.02 \text{ T}$ et $I = 50 \text{ mA}$.

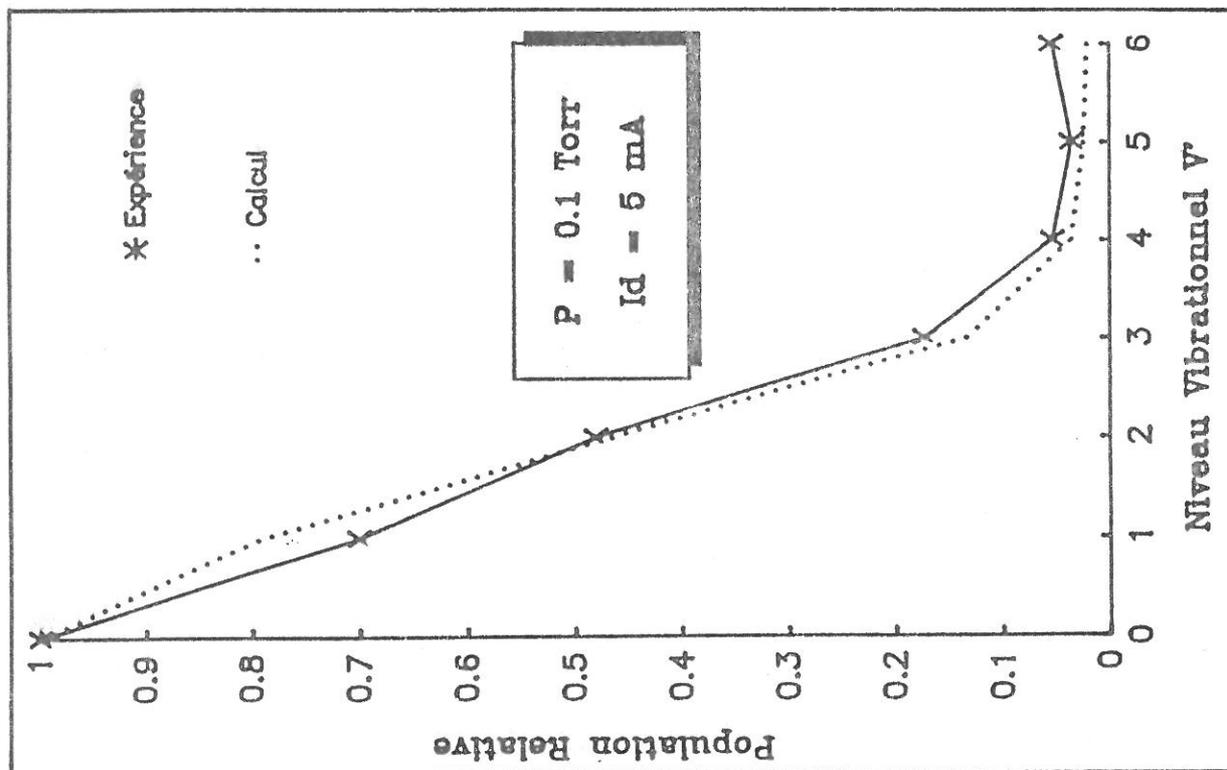
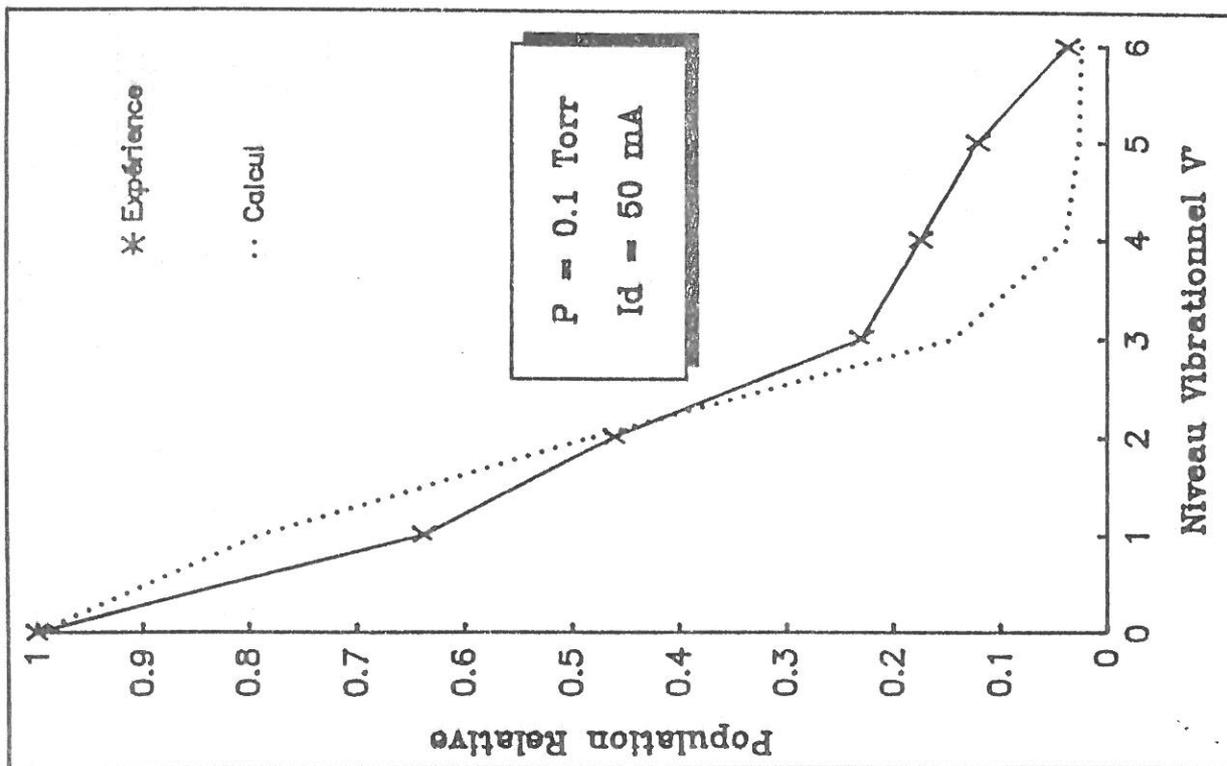


Figure II-5-3: Comparaison entre distributions vibrationnelles calculées et mesurées pour $P = 0.1$ T et $I = 5$ mA.

Figure II-5-4: Comparaison entre distributions vibrationnelles calculées et mesurées pour $P = 0.1$ T et $I = 50$ mA.

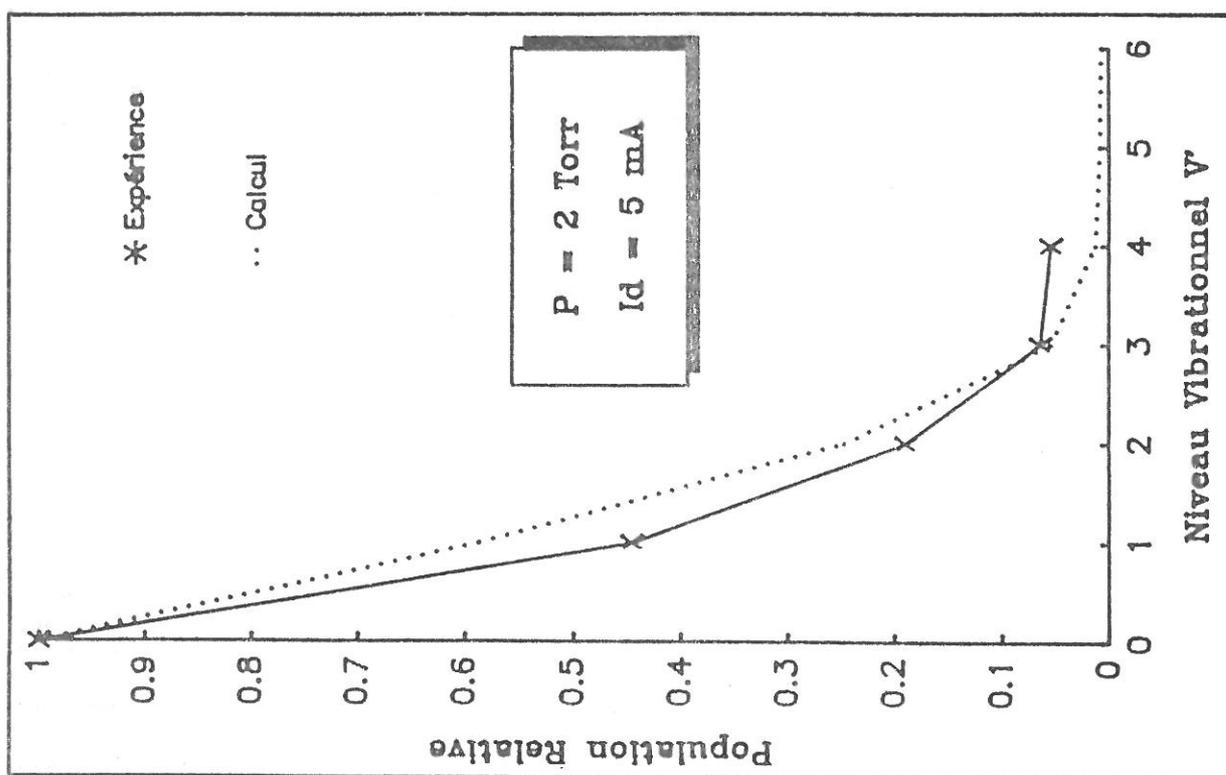
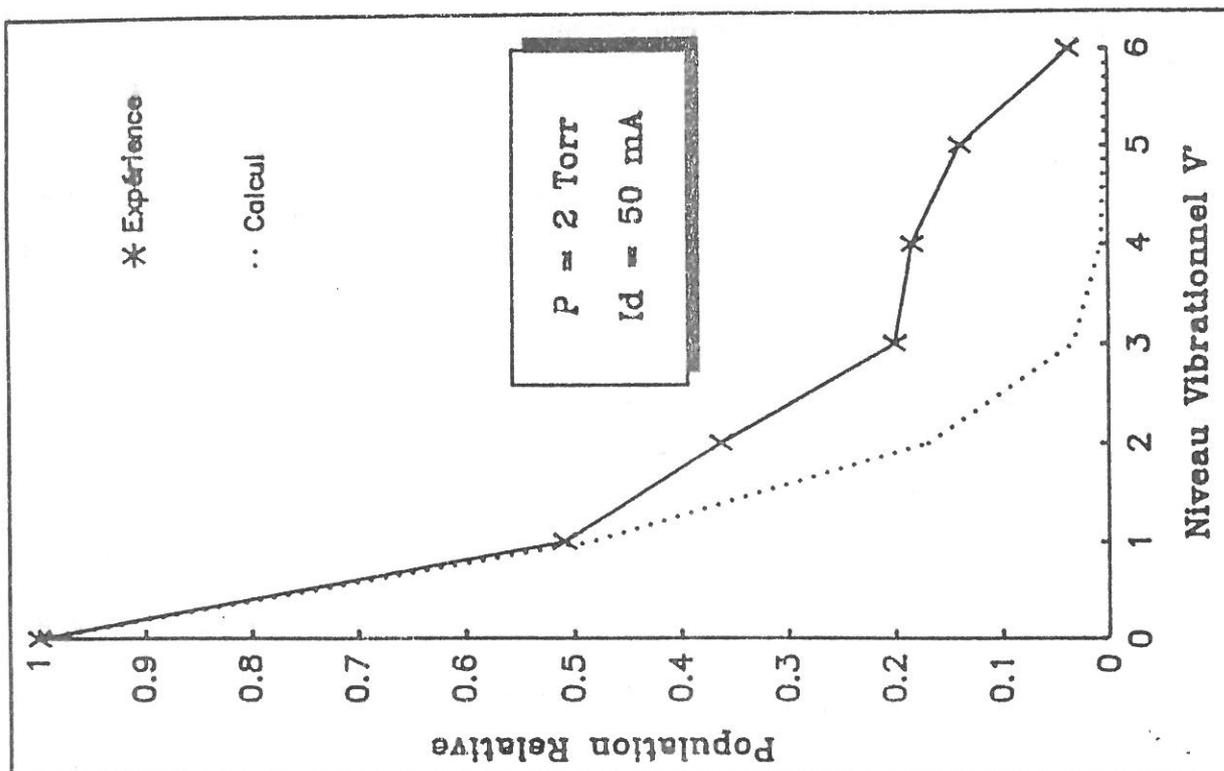


Figure II-5-5: Comparaison entre distributions vibrationnelles calculées et mesurées pour $P = 2 \text{ T}$ et $I = 5 \text{ mA}$.

Figure II-5-6: Comparaison entre distributions vibrationnelles calculées et mesurées pour $P = 2 \text{ T}$ et $I = 50 \text{ mA}$.

II-5-3 Densité absolue du niveau $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0)$

Nous avons calculé la densité du niveau $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0)$. Nous pouvons comparer l'évolution de cette densité en fonction de la pression à l'évolution de l'intensité de la transition 0-2 mesurée à 50 mA (figure I-3-1).

La densité absolue obtenue par le modèle pour un courant de 50 mA est de :

$$8,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3} \quad \text{pour } P = 0.02 \text{ Torr}$$

$$4,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \quad \text{pour } P = 0.10 \text{ Torr}$$

$$6,7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3} \quad \text{pour } P = 2.00 \text{ Torr}$$

Nous pouvons normaliser ces résultats à la densité obtenue à 0.10 Torr et comparer ces rapports avec ceux du signal de la transition 0-2 pour les conditions expérimentales équivalentes. Nous obtenons :

	Modèle	Transition 0-2
P = 0.02 Torr	0.19	0.42
P = 0.10 Torr	1	1
P = 2.00 Torr	0.15	0.13

Nous obtenons, comme pour l'expérience, une densité plus élevée à 0.10 Torr qu'à 0.02 et 2.00 torr. Le rapport de la densité à 2.00 torr sur la densité à 0.10 Torr donne un résultat semblable à l'expérience. En revanche, à faible pression, le rapport des densité calculées est deux fois plus faible que celui du rapport des intensités mesurées.

II-6 CONCLUSION

Les résultats obtenus par le code numérique sont en relativement bon accord avec les résultats expérimentaux.

Nous décrivons correctement à l'aide du modèle l'évolution de la densité du niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ en fonction de la pression. Bien qu'au fur et à mesure que la pression augmente, la densité électronique et la densité de neutres augmentant on s'attende à ce que la densité de molécules $N_2(a^1\Pi_g, v')$ soit une fonction croissante de la pression. Nous mettons ainsi en évidence l'importance de l'évolution des coefficients d'excitation par collisions électroniques et des termes de pertes collisionnelles en fonction de la pression.

La comparaison des distributions vibrationnelles relatives calculées avec les distributions mesurées montre qu'il existe à forte pression et à fort courant un processus de peuplement des niveaux vibrationnels élevés plus important que ceux pris en considération dans notre modèle. Pour des valeurs de courant et de pression intermédiaires, l'accord entre les distributions vibrationnelles calculées et les distributions vibrationnelles mesurées est très satisfaisant. Ce résultat est d'autant plus remarquable que le modèle prend en compte un grand nombre de réactions.

Ces résultats sont très fortement tributaires des coefficients de réaction utilisés. Afin d'améliorer le code cinétique, nous avons essayé de mesurer les coefficients de pertes collisionnelles des niveaux vibrationnels de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$. Pour cela nous avons utilisé une post-décharge temporelle et mesuré les durées de vie apparentes de ces niveaux.

Cette étude est présentée au chapitre suivant.

III ETUDE DES ETATS $N_2(a^1\Pi_g, v')$ PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION RESOLUE EN TEMPS DANS UNE POST-DECHARGE TEMPORELLE.

III-1 INTRODUCTION.

Les coefficients utilisés dans la modélisation de la cinétique des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ n'ont pas été mesurés dans des conditions de décharge. Par exemple le coefficient de perte collisionnelle du niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ à été mesuré par fluorescence induite par laser. Dans ce type d'expérience, l'excitation est sélective, il n'y a pas d'électrons et les autres états électroniques ne sont pas excités.

La situation d'une décharge est bien plus complexe et nous voulons savoir si la perte des niveaux vibrationnels $N_2(a^1\Pi_g, v')$ est différente dans nos conditions expérimentales.

Pour cela, nous avons mis au point une décharge impulsionnelle qui nous permet d'observer la fluorescence des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ en post-décharge temporelle.

III-2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La figure III-2-1 présente le dispositif nous permettant de mesurer la fluorescence émise lors de la désexcitation des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ vers les niveaux vibrationnels de l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+, v'')$.

Nous utilisons une décharge électrique pulsée de durée et de fréquence de répétition réglables.

Pour la détection du signal lumineux V.U.V., nous avons utilisé le même monochromateur et le même photomultiplicateur que lors de l'étude en régime stationnaire. Nous avons cependant été contraints, à cause de la faible intensité de la fluorescence, d'ouvrir les fentes d'entrée et la sortie du monochromateur respectivement à 70 et 110 μ m en nous assurant que les raies choisies restaient bien résolues.

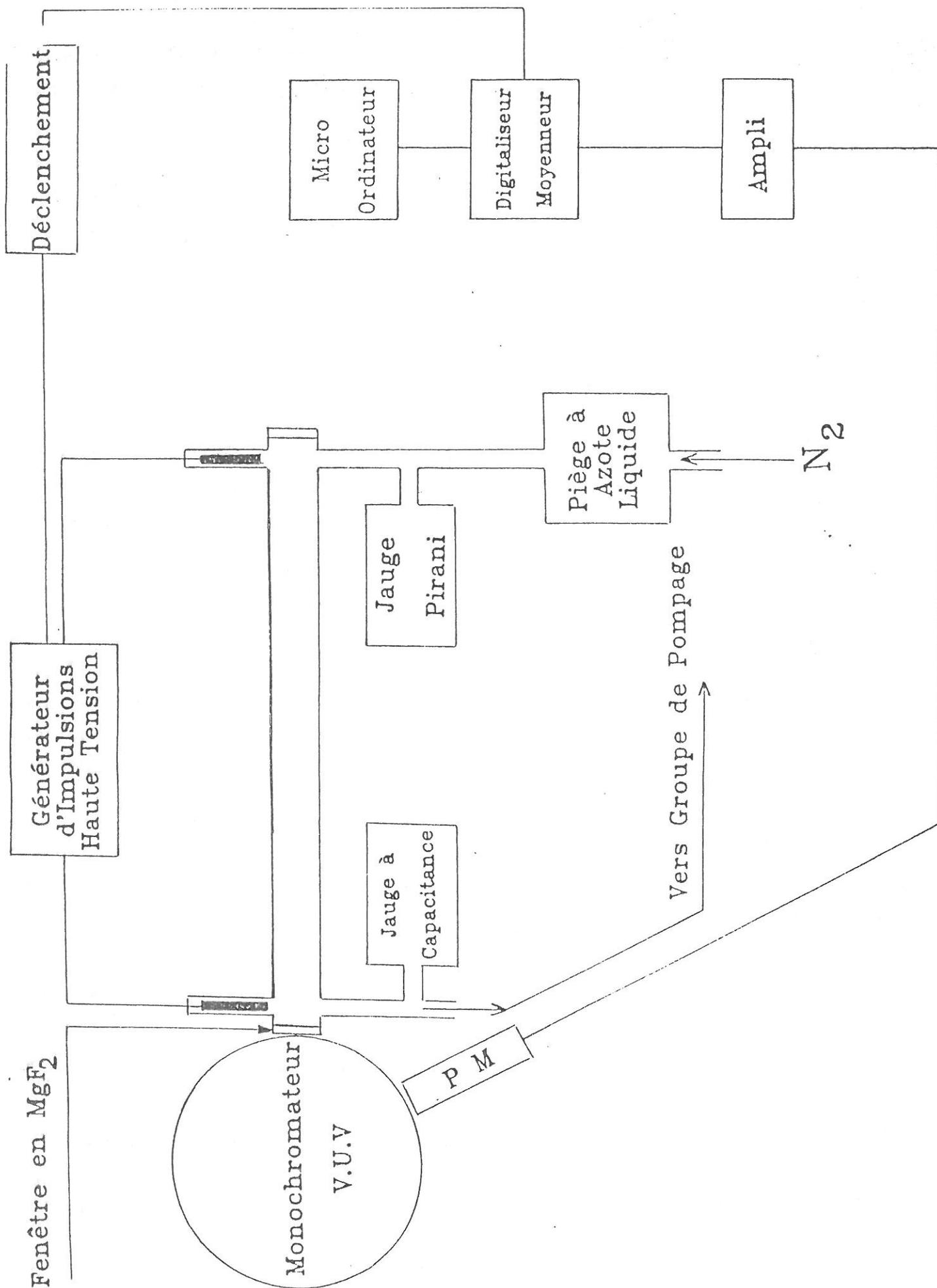


Figure III-2-1: Dispositif expérimental.

III-3 MESURE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE EN POST-DECHARGE TEMPORELLE.

Afin de savoir si les électrons jouent un rôle dans la cinétique des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ en post-décharge temporelle, nous avons mesuré par cavité hyperfréquence la densité électronique dans la post-décharge.

III-3-1 Méthode de mesure.

Le décalage Δf entre la fréquence de résonance f_0 du système cavité - tube - gaz et la fréquence de résonance f du système cavité - tube - plasma est une fonction de la densité électronique. La correspondance entre le décalage en fréquence Δf et la densité électronique est calculée à l'aide du programme mis au point par Claude BARBEAU [42]. Les résultats de ce calcul sont présentés sur la figure III-3-1. La densité électronique n'est pas linéaire en fonction de Δf . La fonction décrivant le mieux les résultats de ce calcul est:

$$n_e(\text{cm}^{-3}) = A + B \cdot \Delta f (\text{MHz}) + C \cdot [\Delta f (\text{MHz})]^2$$

avec

- $A = 1,063 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$,
- $B = 1,267 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{MHz}^{-1}$,
- $C = -1,737 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{MHz}^{-2}$.

Pour obtenir la densité électronique en fonction du temps dans la post-décharge temporelle, nous fixons le décalage en fréquence Δf en excitant la cavité à une fréquence $f = f_0 + \Delta f$. Nous mesurons l'intervalle de temps entre le début de la post-décharge et le pic de résonance du système. Le système résonne à l'instant t où la densité électronique est

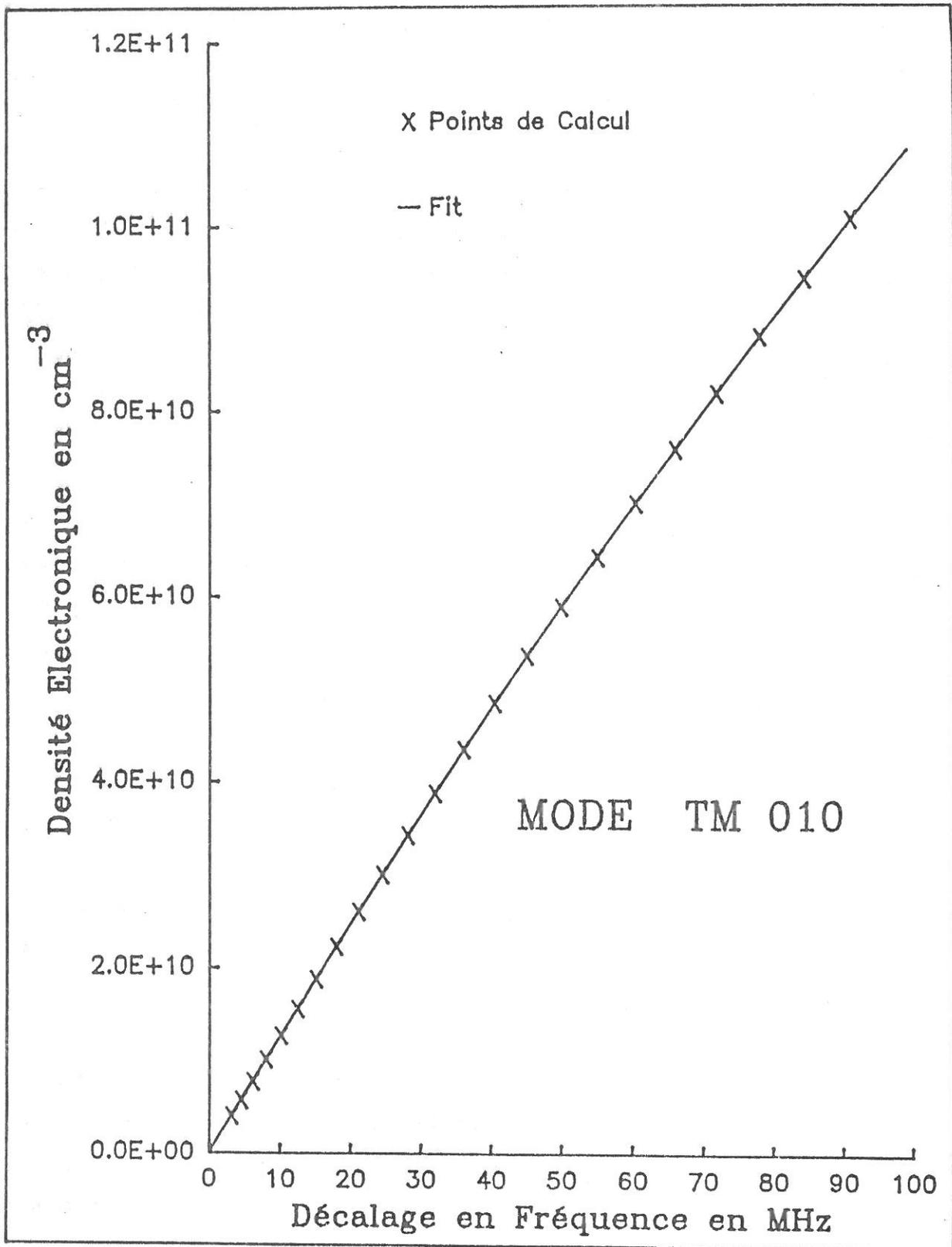


Figure III-3-1: Correspondance entre densité électronique et décalage en fréquence.

telle que la fréquence de résonance du dispositif cavité-tube-plasma corresponde à la fréquence f . Nous obtenons donc le décalage en fréquence Δf en fonction du temps.

La fréquence de résonance du système sans plasma est $f_0 = 1607,7 \text{ MHz} \pm 0,3 \text{ MHz}$ pour le mode TM.010. L'incertitude sur la fréquence du signal injecté étant de 0,1 MHz, nous obtenons une incertitude sur la mesure du décalage en fréquence de 0,4 MHz. Chaque mesure de densité électronique se fait donc avec une précision de $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ environ.

III-3-2 Résultats expérimentaux

Les figures III-3-2 et III-3-3 présentent les résultats des mesures de Δf en fonction du temps pour des pressions de 0,15 Torr; 0,22 Torr; 0,33 Torr; 0,40 Torr; 0,56 Torr; 0,62 Torr; 0,72 Torr; 0,81 Torr et 1 Torr pour une largeur d'impulsion de $100 \mu\text{s}$ et une fréquence de répétition de 100Hz. Le courant de décharge en fin d'impulsion était de 300 mA.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'incertitude sur le décalage en fréquence est de 0,4 MHz. L'incertitude sur le temps est difficile à évaluer. Le pic de résonance étant de moins en moins fin lorsque f tend vers f_0 , l'incertitude relative sur le temps augmente en fin de post-décharge. Pour Δf inférieur à 4MHz, nous estimons l'erreur relative sur le temps à environ 5%.

De ces mesures de décalage en fréquence Δf en fonction du temps nous déduisons les variations de la densité électronique en post-décharge temporelle. Les résultats obtenus sont rassemblés figure III-3-4 et III-3-5. Nous constatons que la densité électronique décroît quasiment exponentiellement avec le temps et que la décroissance semble plus lente quand la pression augmente.

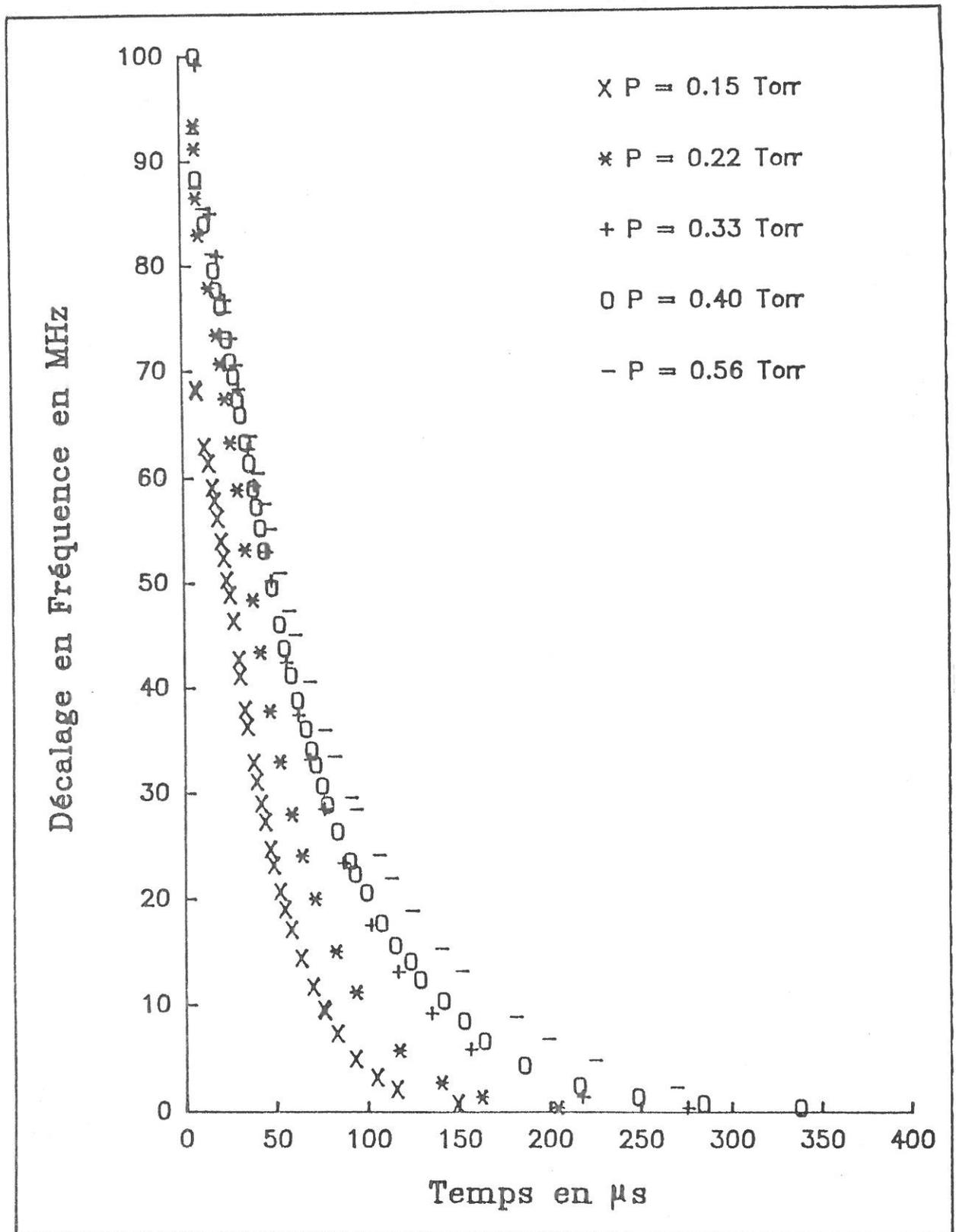


Figure III-3-2: Décalage en fréquence au cours du temps.

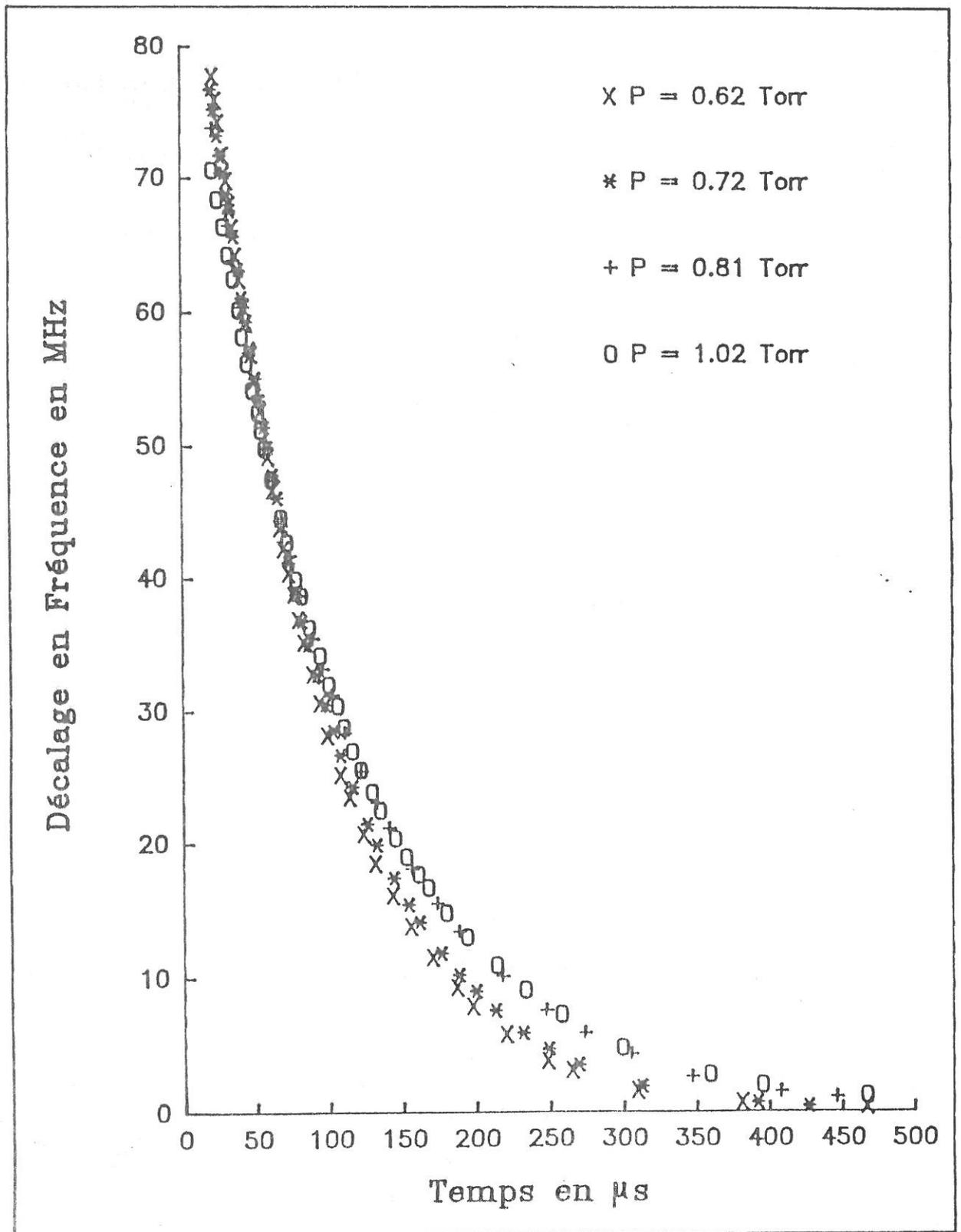


Figure III-3-3: Décalage en fréquence au cours du temps.

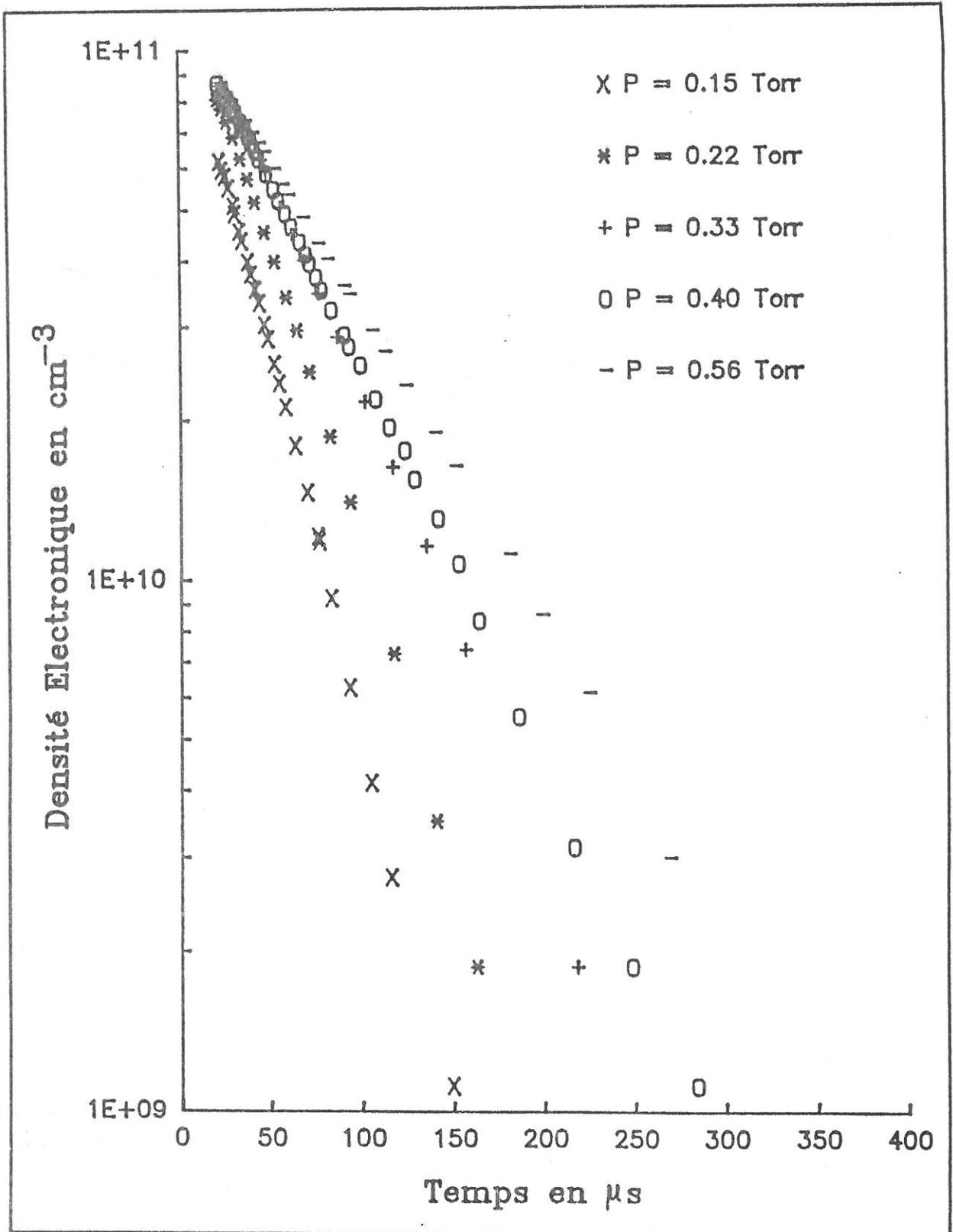


Figure III-3-4: Densité électronique en post-décharge.

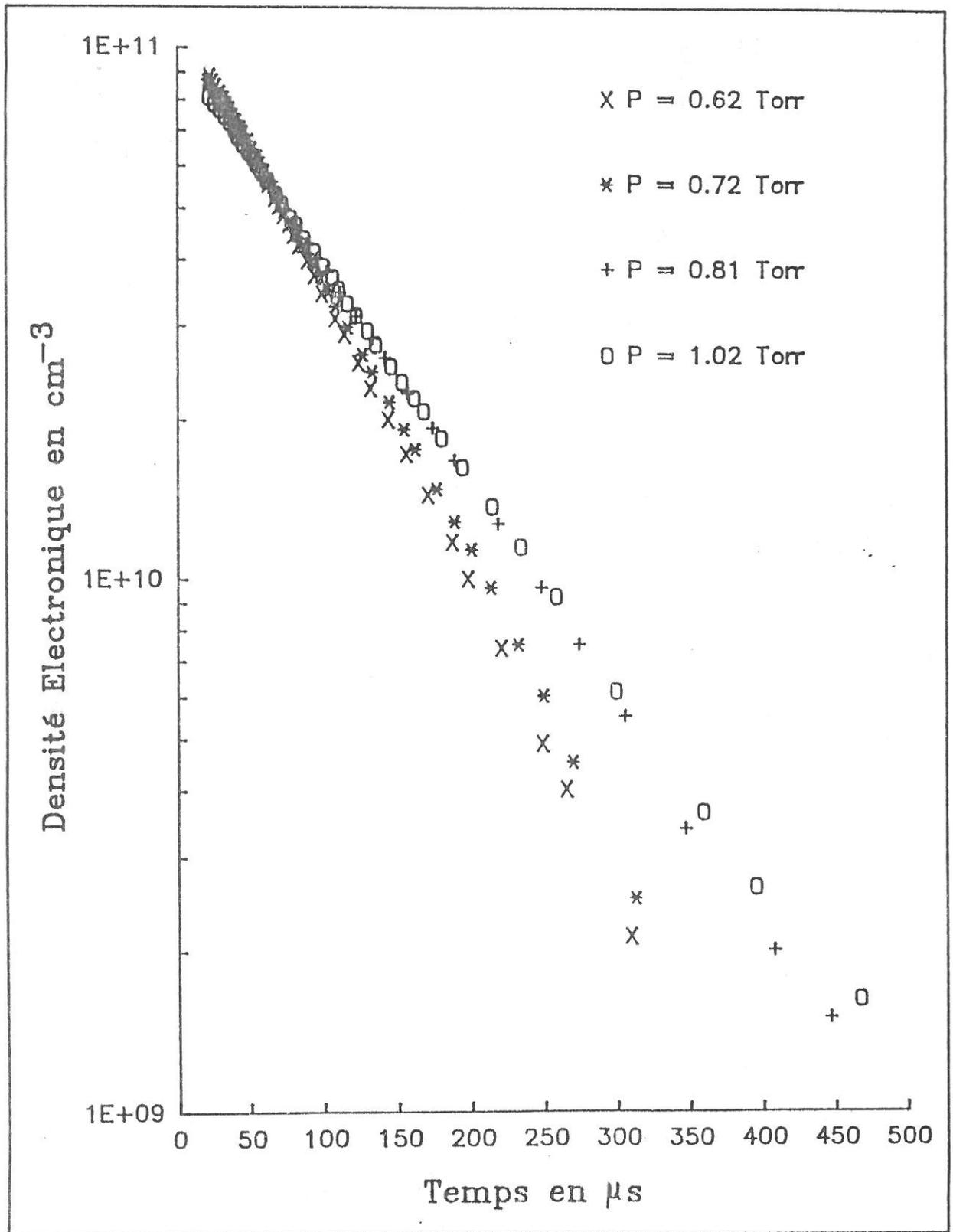


Figure III-3-5: Densité électronique en post-décharge.

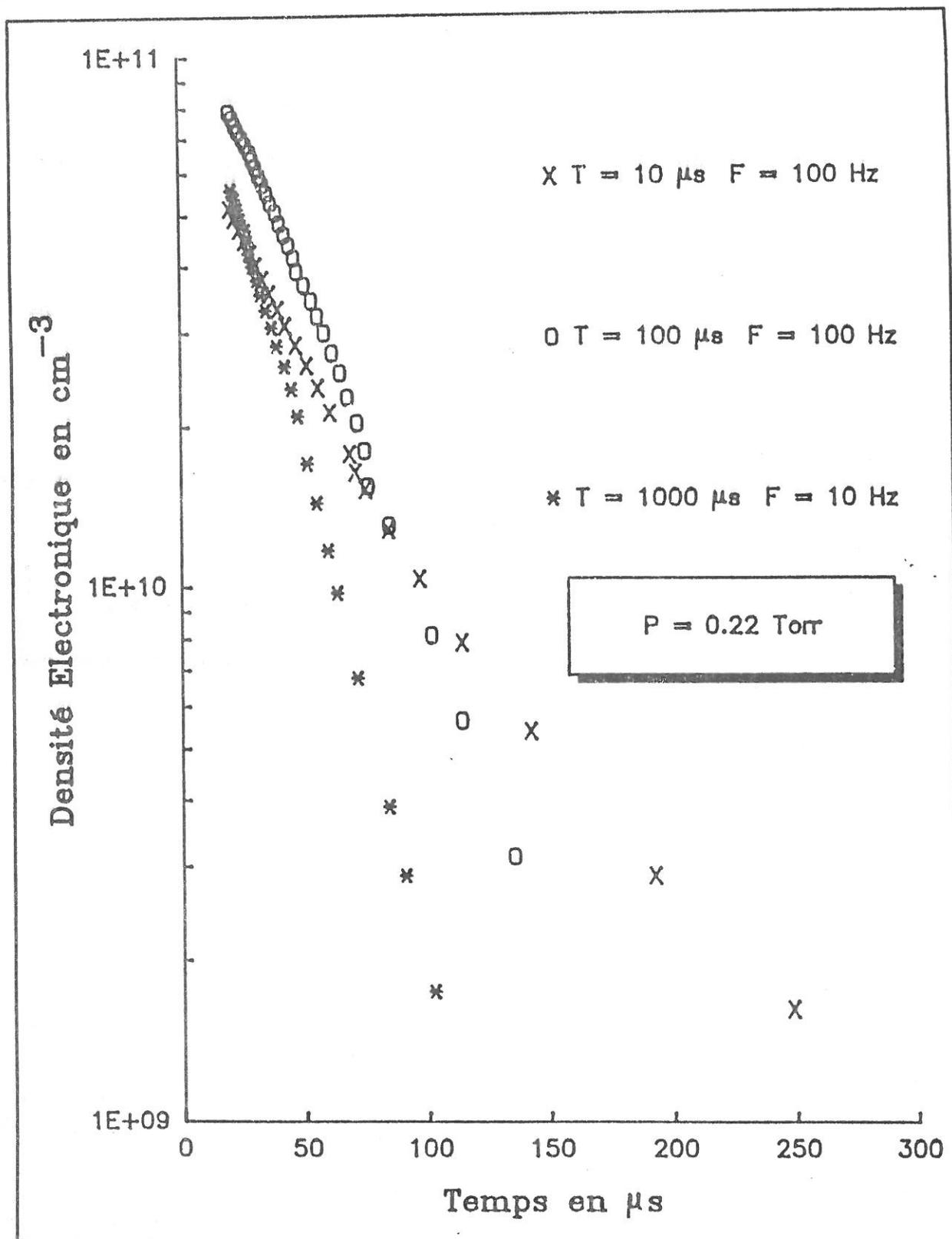


Figure III-3-6: Densité électronique en post-décharge pour des durées d'impulsion de $10 \mu\text{s}$, $100 \mu\text{s}$ et $1000 \mu\text{s}$.

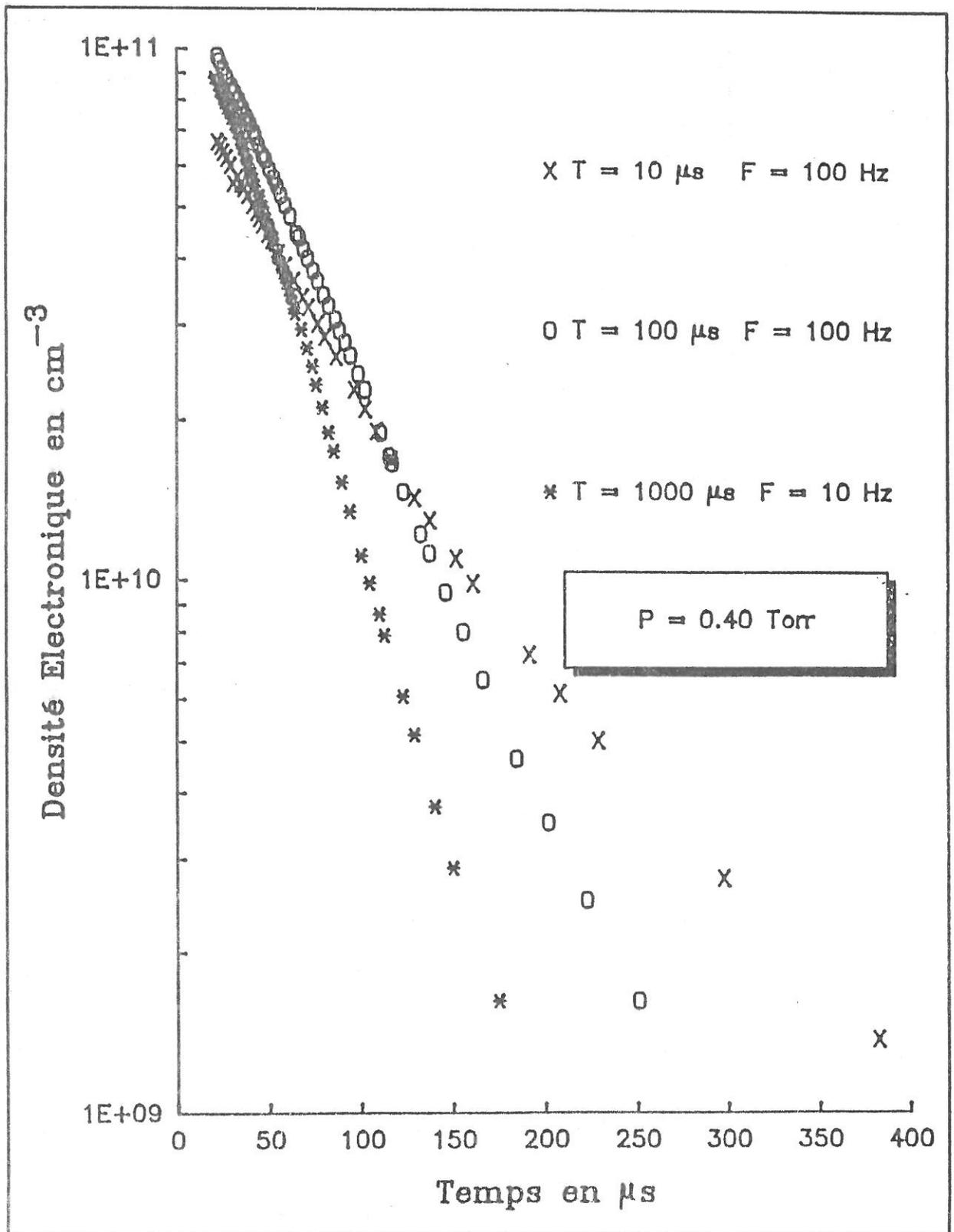


Figure III-3-7: Densité électronique en post-décharge pour des durées d'impulsion de $10 \mu\text{s}$, $100 \mu\text{s}$ et $1000 \mu\text{s}$.

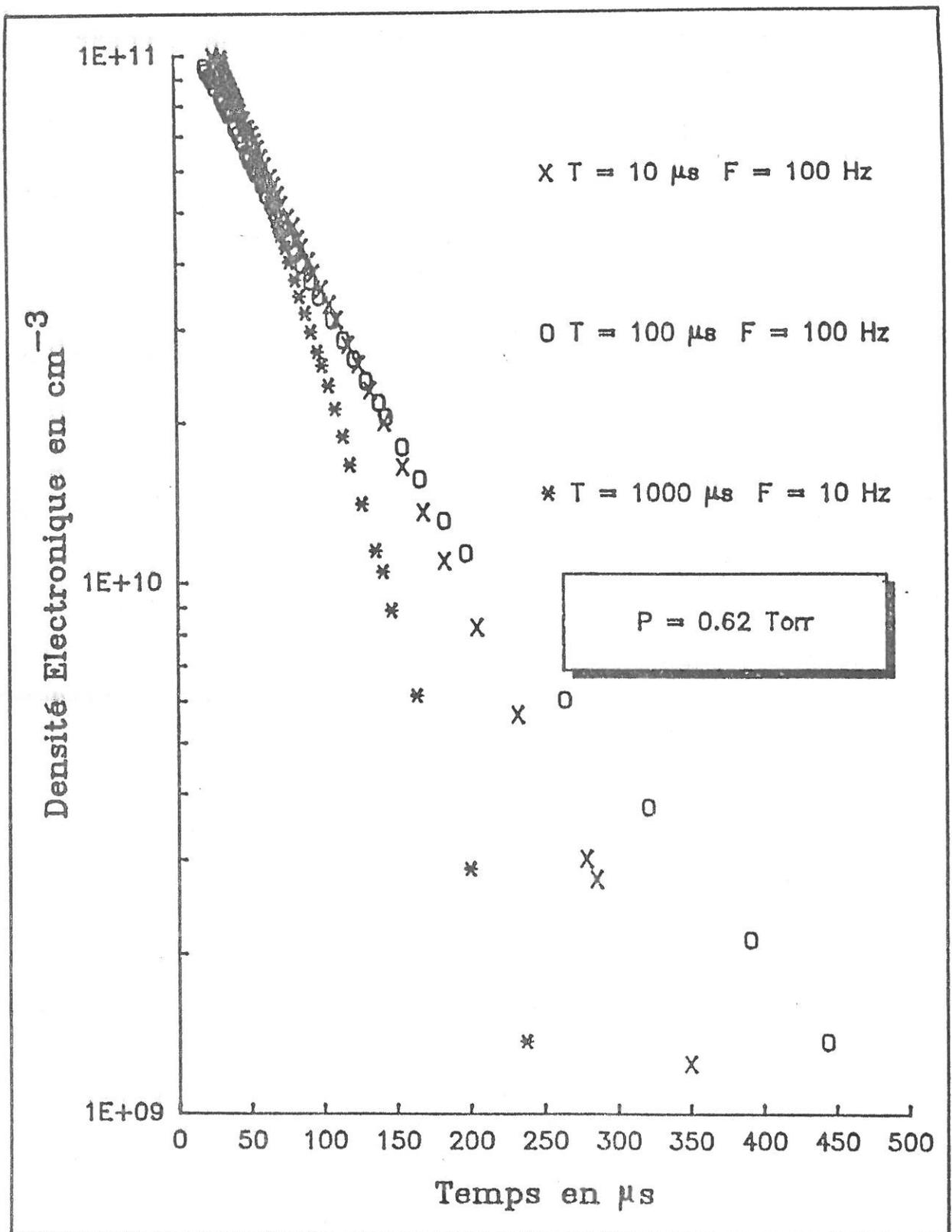


Figure III-3-8: Densité électronique en post-décharge pour des durées d'impulsion de $10 \mu s$, $100 \mu s$ et $1000 \mu s$.

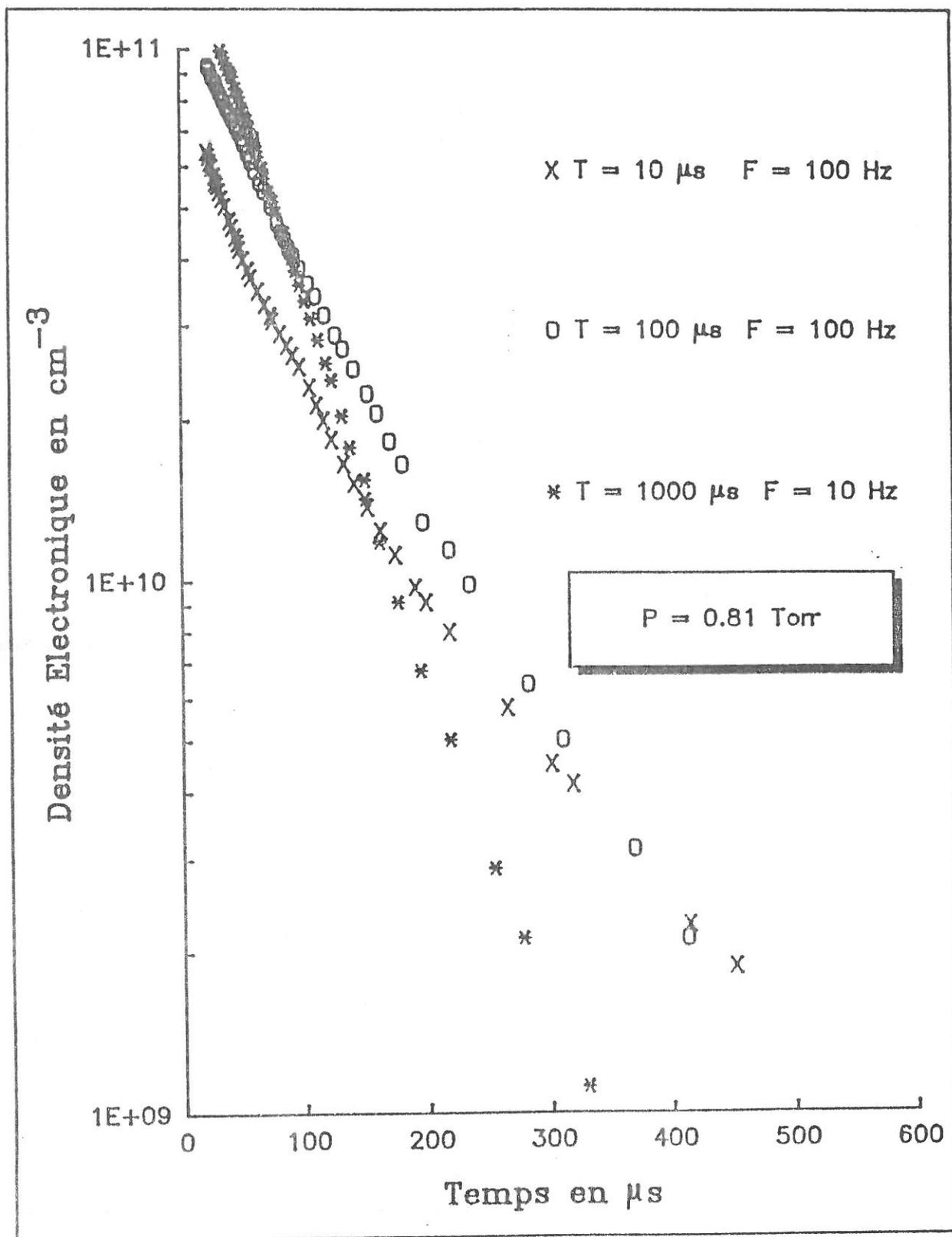


Figure III-3-9: Densité électronique en post-décharge pour des durées d'impulsion de 10 μs , 100 μs et 1000 μs .

Afin d'étudier l'influence de la largeur de l'impulsion sur la décroissance de la densité électronique nous avons fait une série de mesures pour des durées d'impulsion de 10 μs , 100 μs et 1000 μs avec des fréquences de répétition respectivement de 100 Hz, 100 Hz et 10 Hz et à des pressions de 0,22 Torr; 0,40 Torr; 0,62 Torr et 0,81 Torr.

Les résultats obtenus sont reportés figures III-3-6 à III-3-9. Ces mesures montrent que la décroissance de la densité électronique devient plus rapide quand la durée de l'impulsion augmente.

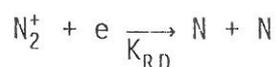
Afin d'interpréter ces résultats nous proposons une cinétique simplifiée des électrons en post-décharge temporelle.

III-3-3 Cinétique des électrons en post-décharge temporelle

Nous supposons qu'il existe aucun processus de gain d'électrons durant la post-décharge. Nous supposons donc l'ionisation Penning négligeable.

Les pertes en post-décharge temporelle sont dues à la recombinaison en volume et à la diffusion ambipolaire.

La recombinaison en volume ion positif-électron est dissociative.



De nombreux auteurs [43,44,45,46,47,48,49,50] ont calculé ou mesuré ce coefficient K_{RD} .

Les deux valeurs mesurées les plus récentes et en accord entre elles sont les suivantes:

P.M. MUL et J.Wm. Mc GOWAN ont publié en 1979 [49]:

$$K_{RD} = 3,5 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{300}{T_e}} \text{ pour } T_e \text{ compris entre } 100^\circ\text{K et } 10^4 \text{ }^\circ\text{K}$$

J.Wm. Mc GOWAN et al ont publié en 1979 [50]:

$$K_{RD} = 5,7 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{120}{T_e}} \text{ pour } T_e \text{ inférieur à } 1000^\circ\text{K}$$

L'ion majoritaire étant N_2^+ et, comme il n'y a pas d'ions négatifs, nous pouvons supposer que la densité d'ions N_2^+ est égale à la densité électronique. Le taux de perte d'électrons par recombinaison dissociative est donc:

$$K_{RD} n_e^2 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'évolution de la densité électronique au cours du temps en post-décharge temporelle est régie par l'équation :

$$\frac{\partial n_e(t)}{\partial t} = D_{AMB} \nabla^2 n_e - K_{RD} n_e^2$$

Le terme $D_{amb} \nabla^2 n_e$ exprime la diffusion ambipolaire des électrons et des ions N_2^+ vers la paroi où ils se recombinent.

Le coefficient de diffusion ambipolaire se calcule connaissant la mobilité μ_i des ions N_2^+ d'après l'expression:

$$D_{AMB} = \mu_i \frac{k}{e} (T_e + T_i) \quad (3.3)$$

où T_e et T_i sont respectivement les températures électronique et ionique. Cette expression suppose une fonction de distribution en énergie des électrons maxwellienne ce qui dans notre cas est faux d'après les calculs de FDEE de J. LOUREIRO et de C.M. FERREIRA [36,37]. Il faut remplacer $\frac{kT_e}{e}$ par une énergie caractéristique des électrons.

La mobilité ionique est donnée par la relation:

$$\mu_i = \frac{e}{m_i \nu'} \quad (3.4)$$

- où
- m_i est la masse de l'ion
 - ν' la fréquence de collision pour le transfert de la quantité de mouvement.

Puisque ν' est proportionnelle à la densité de particules neutres donc à la pression, nous pouvons définir une mobilité ionique réduite aux conditions normales de température et de pression :

$$\mu_{i0} = \mu_i \frac{P}{P_0} \quad (3.5)$$

où P_0 est la pression atmosphérique. Le coefficient de diffusion ambipolaire varie en $\frac{1}{P}$ d'après la relation (3-5).

Dans le cas où la recombinaison en volume est faible devant la diffusion (c'est à dire pour les faibles densités électroniques) la répartition radiale de la densité électronique est déterminée essentiellement par la diffusion. Quand cette répartition radiale de densité électronique est voisine de celle définie par le mode fondamental de diffusion du tube nous avons:

$$n_e(r) = n_e(0) J_0\left(2,405 \frac{r}{R}\right)$$

où R est le rayon interne du tube.

Le terme représentant la diffusion ambipolaire se simplifie

$$D_{AMB} \nabla^2 n_e = - \frac{D_{AMB}}{\Lambda^2} n_e$$

où Λ est la longueur du mode fondamental de diffusion définie par:

$$\Lambda = \frac{R}{2,405}$$

Nous pouvons alors définir une fréquence de perte par diffusion ambipolaire:

$$\nu_{DAMB} = \frac{D_{AMB}}{\Lambda^2}$$

Quand les hypothèses décrites plus haut sont vérifiées, l'équation (3.2) peut-être simplifiée et on peut écrire :

$$\frac{\partial n_e(t)}{\partial t} = -\nu_{DAMB} n_e - K_{RD} n_e^2 \quad (3.6)$$

La solution de cette équation est facilement obtenue par intégration:

$$\frac{n_e(t)}{\nu_{DAMB} + K_{RD} n_e(t)} = \frac{n_e(o)}{\nu_{DAMB} + K_{RD} n_e(o)} e^{-\nu_{DAMB}(t - t_o)}$$

III-3-4 Interprétation des résultats expérimentaux.

La décroissance de la densité électronique étant relativement bien décrite par une exponentielle, nous avons calculé les fonctions $n_0 e^{-\nu t}$ approchant le mieux les points expérimentaux. Nous en avons déduit les fréquences de pertes pour chaque condition expérimentale. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous:

Pour une durée d'impulsion de $100 \mu\text{s}$ et une fréquence de répétition de 100 Hz:

Pression en Torr	Fréquence de perte des électrons en KHz
0.15 ± 0.02	31.5 ± 4
0.22 ± 0.02	26.0 ± 3
0.33 ± 0.03	19.0 ± 3
0.40 ± 0.04	16.5 ± 2
0.56 ± 0.06	13.0 ± 1
0.62 ± 0.06	12.0 ± 1
0.72 ± 0.07	12.0 ± 1
0.81 ± 0.08	10.5 ± 1
1.00 ± 0.10	9 ± 1

Evolution en fonction des paramètres des impulsions:

$P = 0.22 \pm 0.022$ Torr

Durée de l'impulsion	Fréquence de répétition	Fréquence de perte en KHz
$10 \mu\text{s}$	100 Hz	19.5 ± 6
$100 \mu\text{s}$	100 Hz	27.5 ± 2
$1000 \mu\text{s}$	10 Hz	41.0 ± 5

$P = 0.40 \pm 0.040$ Torr

Durée de l'impulsion	Fréquence de répétition	Fréquence de perte en KHz
$10 \mu\text{s}$	100 Hz	13.0 ± 3
$100 \mu\text{s}$	100 Hz	18.0 ± 1
$1000 \mu\text{s}$	10 Hz	26.0 ± 3

$P = 0.62 \pm 0.062$ Torr

Durée de l'impulsion	Fréquence de répétition	Fréquence de perte en KHz
10 μ S	100 Hz	14.0 \pm 1
100 μ S	100 Hz	11.5 \pm 4
1000 μ S	10 Hz	19.5 \pm 2

$P = 0.81 \pm 0.081$ Torr

Durée de l'impulsion	Fréquence de répétition	Fréquence de perte en KHz
10 μ S	100 Hz	10.5 \pm 4
100 μ S	100 Hz	10.5 \pm 2
1000 μ S	10 Hz	16.0 \pm 1

Les incertitudes données sur les fréquences de perte des électrons ont été estimées en calculant une première fois la fonction $n_0 e^{-\nu t}$ avec un critère de convergence favorisant l'accord avec les points expérimentaux en début de post-décharge, puis une deuxième fois en utilisant un critère de convergence favorisant l'accord en fin de post-décharge. L'écart entre les deux fréquences obtenues donne une estimation de l'erreur commise.

Les résultats montrent:

- que la fréquence de perte des électrons diminue quand la pression augmente,
- qu'à pression fixée la fréquence de perte des électrons augmente quand la durée de l'impulsion augmente.

Nous avons porté sur les figures III-3-10 à III-3-13 les fréquences de pertes en fonction de $\frac{1}{P}$. Nous voyons que la fréquence de perte croît linéairement avec $\frac{1}{P}$. Le mécanisme prépondérant est donc la diffusion ambipolaire.

La pente des droites est reliée au coefficient de diffusion ambipolaire à 1 Torr par la relation :

$$\nu_{DAMB} = \frac{\alpha}{P} = \frac{D_{AMB}(1\text{Torr})}{\Lambda^2} \cdot \frac{1}{P}$$

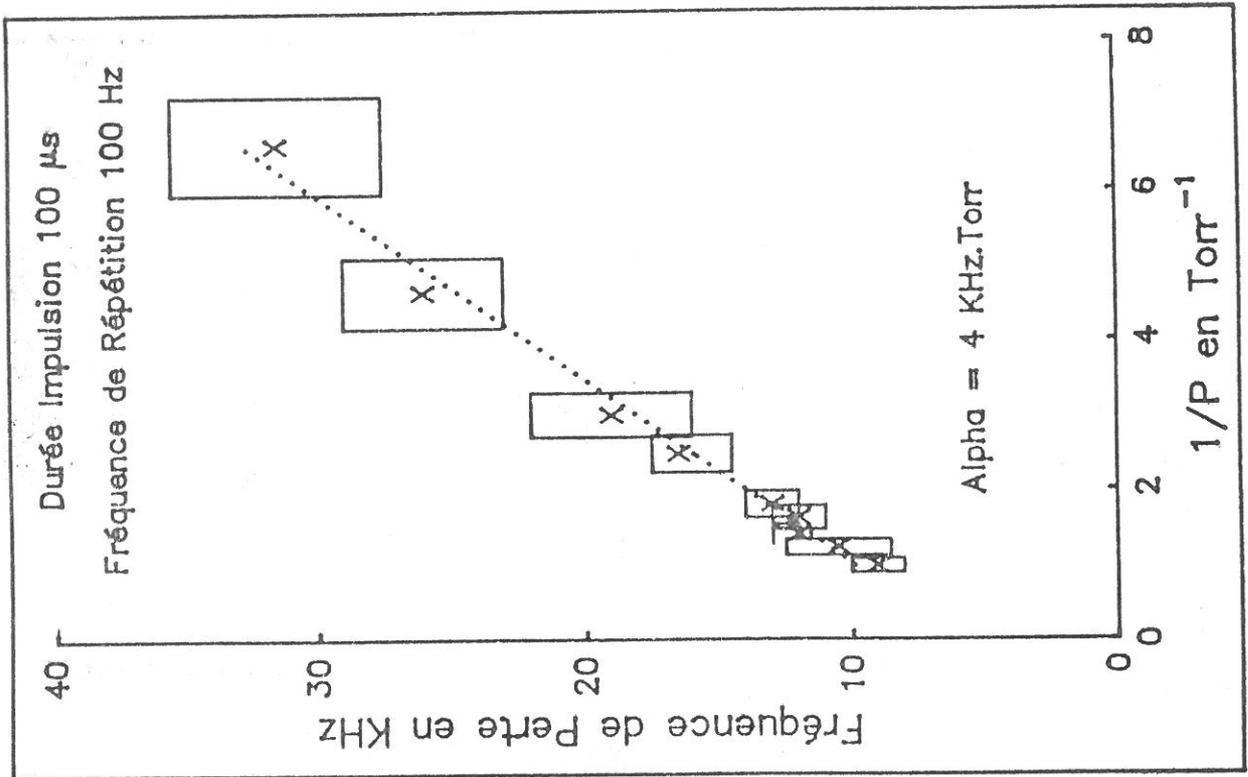
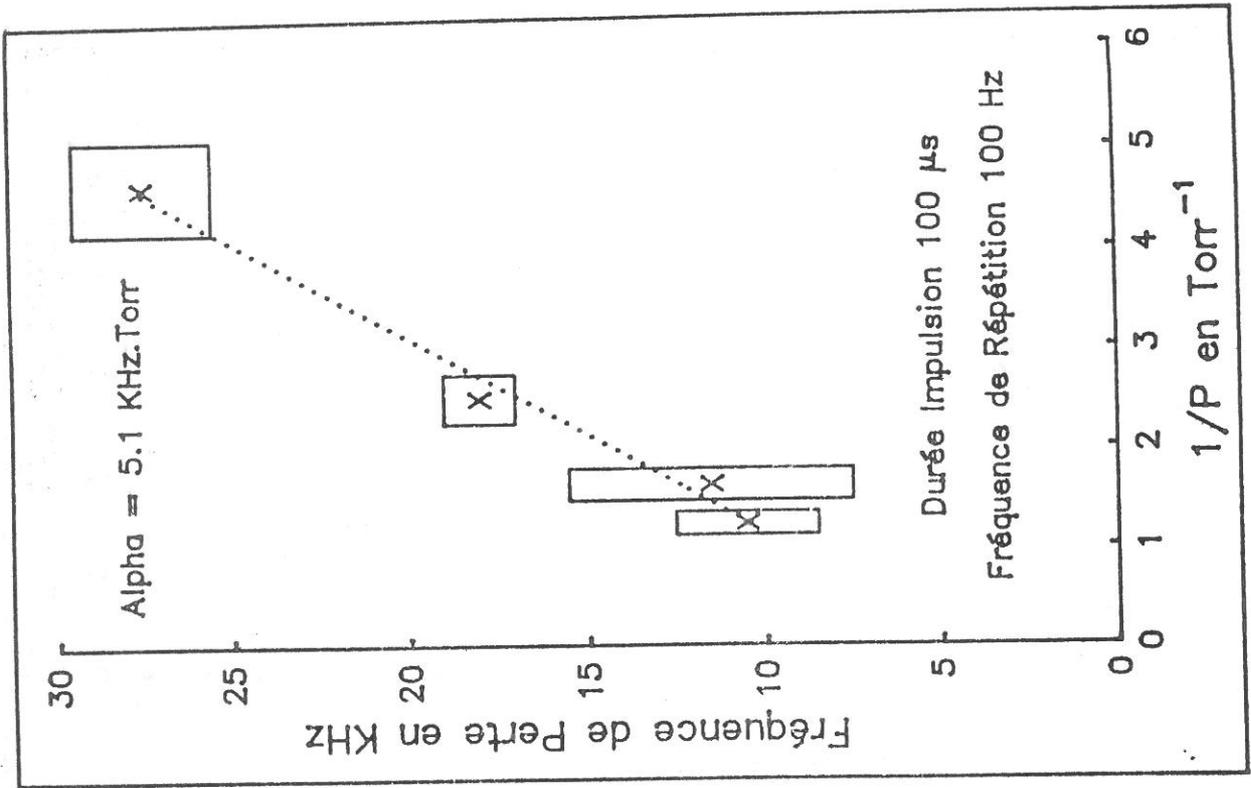


Figure III-3-10: Fréquence de perte des électrons en fonction de 1/P.

Figure III-3-11: Fréquence de perte des électrons en fonction de 1/P.

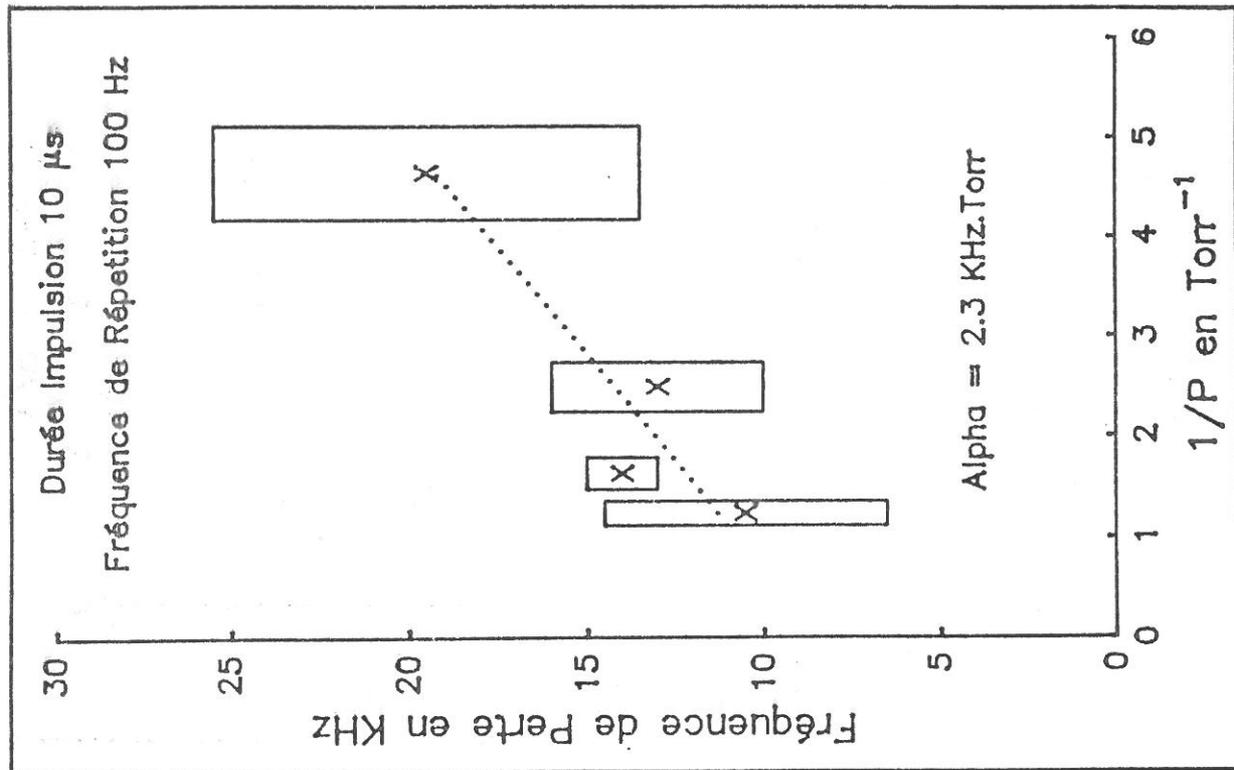
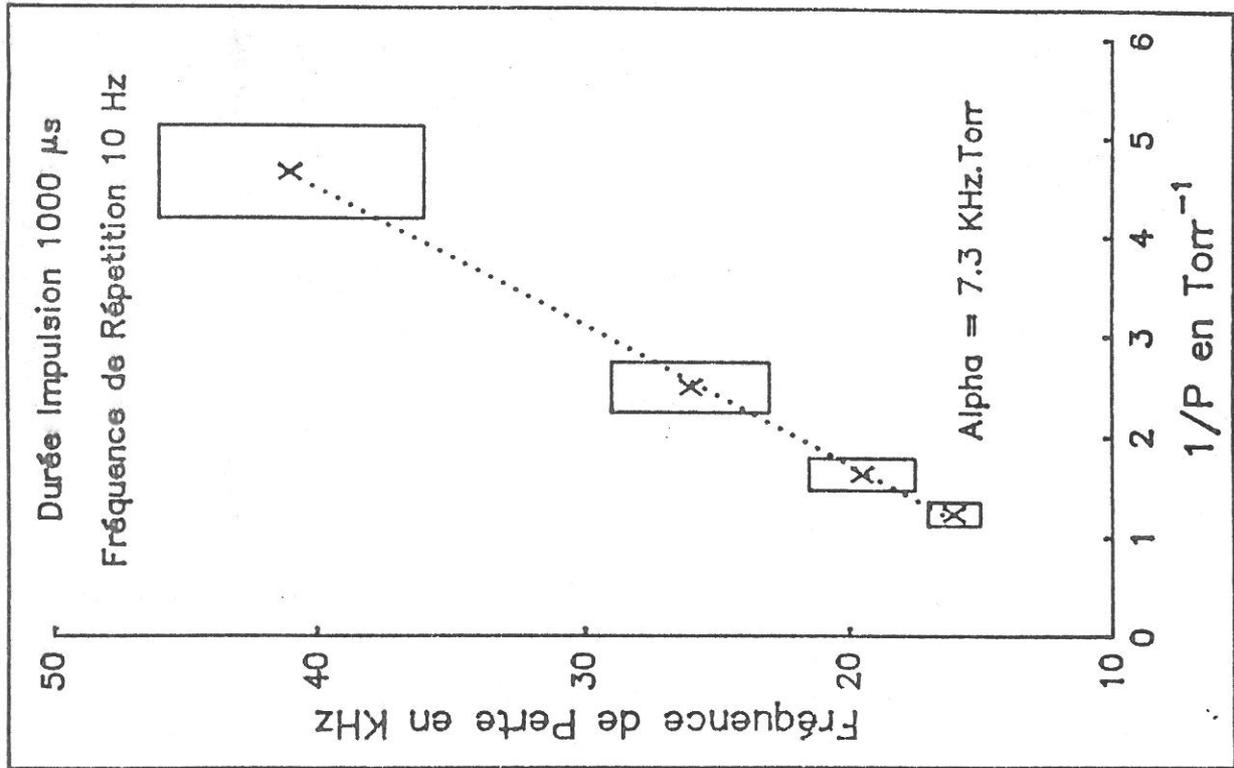


Figure III-3-12: Fréquence de perte des électrons en fonction de 1/P.

Figure III-3-13: Fréquence de perte des électrons en fonction de 1/P.

Nous calculons la pente α par régression linéaire. Le rayon intérieur de notre tube à décharge étant de 0,8 cm, nous obtenons une longueur de diffusion pour le mode fondamental de:

$$\Lambda = 0.333\text{cm}$$

Les résultats obtenus pour α et D_{AMB} à 1 Torr sont les suivants:

Figure	Impulsion	Répétition	Pente(KHz.Torr)	D_{AMB} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
III-3-12	10 μs	100 Hz	2.3	254
III-3-10	100 μs	100 Hz	4.0	443
III-3-11	100 μs	100 Hz	5.1	564
III-3-13	1000 μs	10 Hz	7.3	808

Les mesures présentées sur les figures III-3-10 et III-3-11 ont été effectuées avec les mêmes conditions de durée d'impulsion et de fréquence de répétition. L'écart entre les deux coefficients de diffusion ambipolaire que nous avons déduits de ces mesures donne une évaluation de la précision sur D_{AMB} .

Nous pouvons comparer ces résultats avec ceux que l'on obtient en supposant que les électrons et les ions sont en équilibre avec le gaz:

Aux champs électriques faibles, la mobilité réduite des ions N_2^+ est égale à [51]:

$$\mu_{i0} = 1,9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

A 1 Torr, nous obtenons :

$$\mu_i = 1444 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Nous pouvons calculer le coefficient de diffusion ambipolaire à 1 Torr pour $T_i = T_e = T_g = 300$ K:

$$D_{AMB} = 75 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Le coefficient de diffusion ambipolaire augmente quand la durée de l'impulsion augmente. Les coefficients mesurés sont bien supérieurs à celui que nous avons calculé en supposant une fonction de distribution en énergie des électrons maxwellienne à 300 K. Puisque D_{AMB} croît avec l'énergie caractéristique des électrons, cette énergie augmente quand la durée de l'impulsion augmente. Ceci est du fait que la fonction de distribution en énergie n'est pas stationnaire au bout de 1000 μs de décharge. En faisant varier la durée de l'impulsion, nous changerons les conditions initiales sur l'énergie des électrons en post-décharge. D'après les résultats expérimentaux cette énergie caractéristique en fin de décharge augmente quand la durée de l'impulsion augmente.

Nous pouvons évaluer cette énergie d'après les coefficients de diffusion ambipolaire mesurés. Nous obtenons:

Durée de l'impulsion	température équivalente à l'énergie
10 μs	1700 K
100 μs	3000 K
1000 μs	6200 K

III-3-5 Conclusion

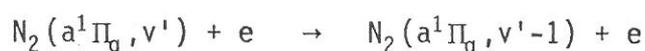
Les mesures de densité électronique en post-décharge montrent qu'il subsiste des électrons longtemps après la coupure de courant de décharge. Le temps caractéristique de décroissance de la densité électronique varie selon les conditions expérimentales de 25 μs à 110 μs . Nous verrons au paragraphe III-4-2 que les temps caractéristiques de décroissance de la densité de métastables $N_2(a^1\Pi_g, v')$ varient entre 5 μs et 70 μs . La cinétique des électrons n'est donc pas à priori découplée de la cinétique des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ en post-décharge.

L'énergie caractéristique des électrons que nous avons déduite du coefficient de diffusion ambipolaire pour 100 μ s de durée d'impulsion est de 0,26 eV environ. L'écart en énergie entre le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ et le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=1)$ est de 0,206 eV.

Les collisions électroniques inélastiques



et les collisions électroniques superélastiques



sont donc possibles.

Il convient donc de comparer la fréquence des collisions électroniques à la fréquence des collisions avec les molécules.

C'est à dire:

$\nu_{e,a,1}^{a,0}$ la fréquence de perte du niveau $v'=1$ par collisions électroniques superélastiques à $\nu_{V-T,a,1}^{a,0}$ la fréquence de perte du niveau $v'=1$ par transfert Vibration-Translation,

et

$\nu_{e,a,0}^{a,1}$ la fréquence de perte du niveau $v'=0$ par collisions électroniques inélastiques à $\nu_{N_2,a,0}$ la fréquence de perte par collisions avec les neutres.

La densité électronique n_e en début de post-décharge est au maximum égale à 10^{11} cm^{-3} . La densité de molécules neutres à 1 Torr est $[N_2] = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Le coefficient de transfert V-T est donné par Marinelli [40] $K_{V-T,a,1}^{a,0} = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, et le coefficient de perte du niveau $v'=0$ par collisions avec les neutres est [19] $K_{N_2,a,0} = 2,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour que la fréquence de perte du niveau $v'=1$ par collisions électroniques superélastique soit du même ordre de grandeur que la fréquence de perte par transfert V-T il faudrait que le coefficient $C_{e,a,1}^{a,0}$ vérifie la relation:

$$n_e \cdot C_{e,a,1}^{a,0} \simeq K_{V-T,a,1}^{a,0} \cdot [N_2]$$

ce qui conduit à:

$$C_{e,a,1}^{a,0} \simeq 8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

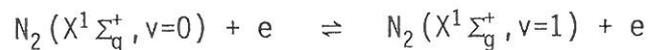
De la même manière, pour que la fréquence de perte du niveau $v'=0$ par collisions électroniques inélastiques soit du même ordre de grandeur que la fréquence de perte par collisions avec les neutres, il faudrait que:

$$n_e \cdot C_{e,a,0}^{a,1} \simeq K_{N_2,a,0}^{a,1} \cdot [N_2]$$

ce qui conduit à:

$$C_{e,a,0}^{a,1} \simeq 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Les coefficients d'excitation par collisions électroniques inélastiques $C_{e,X,0}^{X,1}$ et superélastiques $C_{e,X,1}^{X,0}$ du processus:



ont été calculés par J. Loureiro [52]. Les résultats sont:

$$C_{e,X,0}^{X,1} \simeq 6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{et} \quad C_{e,X,1}^{X,0} \simeq 9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ces processus mettent en jeu des électrons ayant sensiblement la même énergie que ceux impliqués dans les collisions inélastiques et superélastiques avec les niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$.

Pour que les processus électroniques soient en compétition avec les processus collisionnels il faudrait donc que les coefficients $C_{e,a;1}^a;0$ et $C_{e,a;0}^a;1$ soient de trois ordres de grandeur plus élevés que les coefficients $C_{e,x;1}^x;0$ et $C_{e,x;0}^x;1$ ce qui est peu probable.

Les collisions électroniques inélastiques et superélastiques sur les niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ peuvent donc être négligées devant les processus collisionnels.

D'autre part, nos mesures de densité électronique en post-décharge ne donnent aucune indication sur la queue de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). Les temps de mise à l'équilibre et de relaxation de cette FDEE, couplée à la distribution vibrationnelle de l'état fondamental sont bien plus long que les temps de fluorescence mesurés au paragraphe III-4-3 [53,54]. A cause des collisions superélastiques sur les niveaux vibrationnels de l'état fondamental et sur les métastables moléculaires, des électrons énergétiques peuvent être présents dans la post-décharge. L'évaluation des coefficients d'excitation des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ à partir des niveaux $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ par ces électrons énergétiques présents en post-décharge exigerait l'emploi d'un code numérique de calcul de FDEE résolu dans le temps du type de ceux développés par Capitelli [54]. Cette étude de la relaxation de la FDEE couplée à la distribution vibrationnelle de l'état fondamental en post-décharge temporelle dépasse le cadre de cette thèse.

Nous faisons donc l'hypothèse que le nombre d'électrons rapides susceptibles d'exciter les niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ est suffisamment faible pour que les taux de création soient négligeables devant ceux des autres processus.

Nous considérons donc dans la suite de notre étude que la cinétique des électrons est découplée de la cinétique des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ en post-décharge.

III-4 MESURE DE LA FLUORESCENCE EN POST-DECHARGE

III-4-1 Protocole Expérimental

Le domaine de pression que nous avons exploré a été limité pour deux raisons. Le générateur d'impulsions haute tension utilisé ne nous a permis d'amorcer la décharge que pour des pressions comprises entre 0.1 et 1 Torr. Ensuite, pour les hautes pressions de ce domaine, le signal lumineux V.U.V. est très faible (les niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ sont détruits par collisions avec les molécules). Nous avons vu au chapitre I-4-1 sur les figures I-3-1, I-4-1 et I-4-2 que l'intensité de la transition (0-2) présente un maximum à 0.1 Torr et décroît à des pressions plus élevées. De plus, à forte pression, la décroissance du signal lumineux devient très rapide et le temps caractéristique de décroissance n'est plus suffisamment grand devant le temps de décroissance du courant.

Le signal lumineux émis en post-décharge temporelle est très faible. Il faut le moyenné sur beaucoup d'impulsions pour avoir un rapport signal sur bruit permettant une analyse précise des temps de décroissance. Nous voyons sur la figure III-4-1 le signal reçu lors de la désexcitation du niveau $a^1\Pi_g, 0$ vers le niveau $X^1\Sigma_g^+, 2$ lors d'une impulsion, comparé à la trace obtenue en moyennant ce signal sur 10000 impulsions.

La fiabilité de la trace est fonction de plusieurs paramètres. Le nombre d'impulsions prises en compte dans la moyenne doit être le plus grand possible. Néanmoins, la durée de l'acquisition de la trace doit être suffisamment courte pour que la pression n'évolue pas au cours de l'expérience. Il a donc fallu trouver un compromis entre le nombre d'impulsions moyennées et la durée de l'acquisition. Le paramètre nous permettant de jouer avec ces deux quantités est la fréquence de répétition des impulsions.

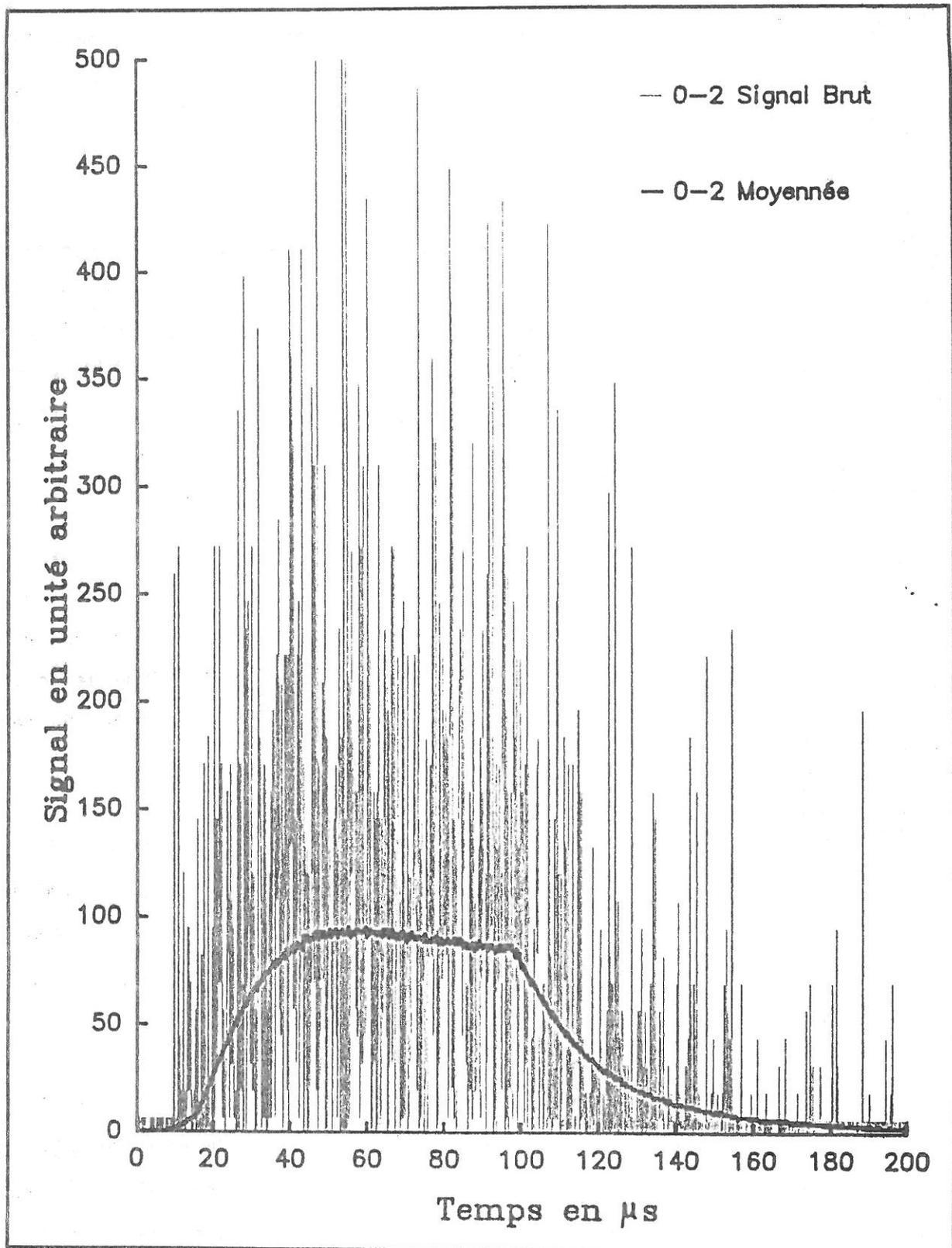


Figure III-4-1: Comparaison entre le signal brut et le signal moyenné.

Comme nous moyennons sur un grand nombre d'impulsions, la reproductibilité du déclenchement doit être bien maîtrisée. Ce problème a été résolu en déclenchant l'acquisition sur le front descendant de l'impulsion de commande du générateur de fonctions.

La pureté du gaz joue un rôle crucial dans la reproductibilité des résultats. Nous avons constaté que la fluorescence disparaissait complètement quand la propreté de la décharge n'était pas suffisante. Là aussi, la durée de l'expérience joue un rôle important. En effet, bien que nous soyons sûrs de la propreté de la décharge en début d'acquisition, il n'est pas certain qu'au cours d'une expérience trop longue le taux d'impuretés n'augmente pas jusqu'à perturber les mesures.

L'intensité du signal en fin de décharge doit aussi être reproductible d'une impulsion à l'autre. Ici, c'est la durée de la décharge qui nous permet de maîtriser ce paramètre. Elle a été choisie de manière à ce que les populations des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ présentent un plateau en fin de décharge.

Compte tenu de ces contraintes, nous avons choisi une durée d'impulsion de $100 \mu s$ et une fréquence de répétition de 100 Hz . Pour un tel choix, le nombre d'impulsions moyennées étant compris entre 5000 et 10000 selon l'intensité de la raie observée. Le temps nécessaire à l'acquisition d'une trace était compris entre 5 mn et 10 mn.

Il faut noter que, pour de tels paramètres, la fonction de distribution en énergie des électrons et la distribution vibrationnelle du niveau fondamental n'ont pas atteint leur régime stationnaire. Nous avons donc mené une série d'expériences avec des durées d'impulsion de $10 \mu s$ et $100 \mu s$ et des fréquences de répétition respectivement égales à 1 KHz et de 10 Hz . Nous avons constaté que ces conditions ne modifiaient pas le temps de décroissance des raies du système L.B.H. (compte tenu de la précision de nos mesures).

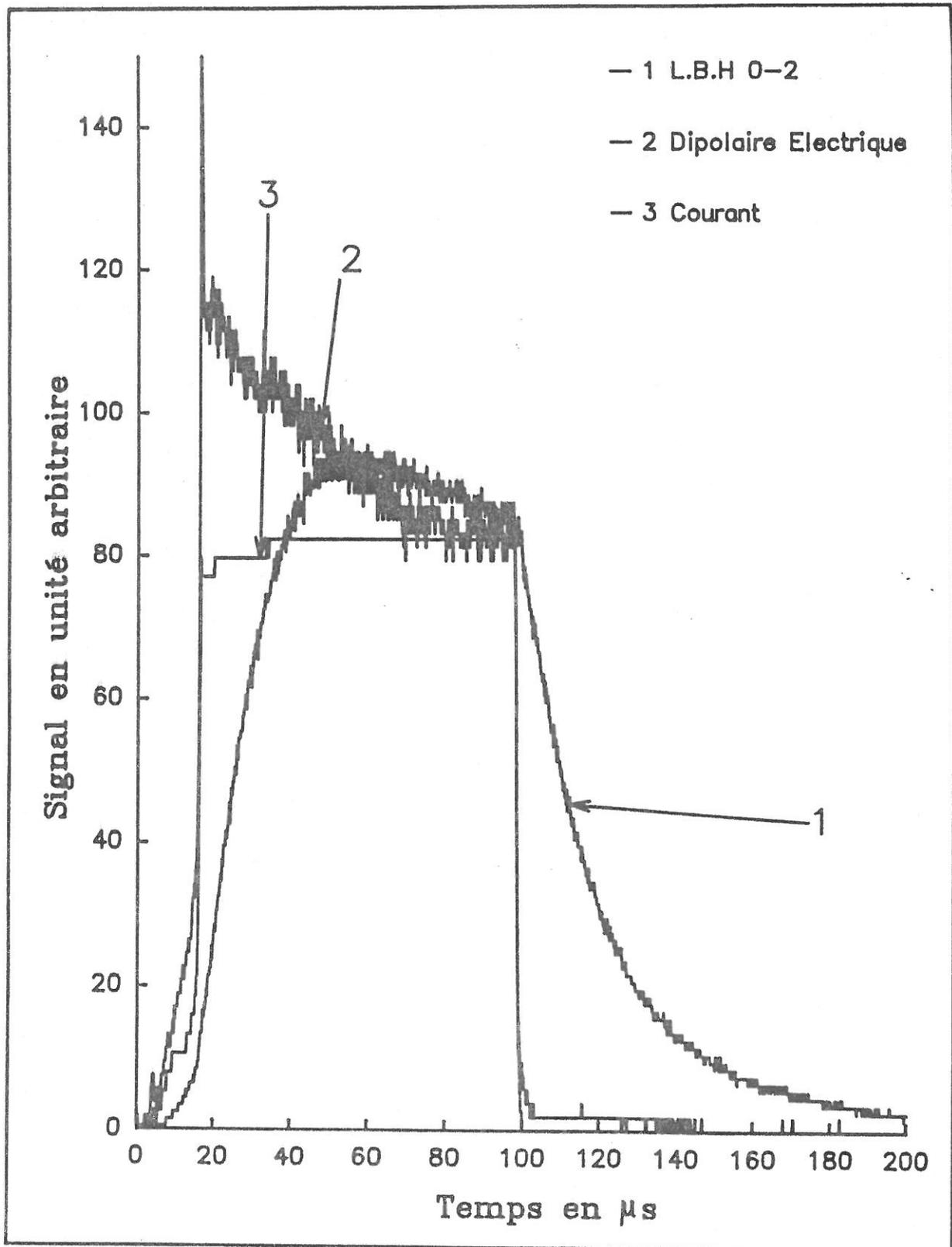


Figure III-4-2: Comparaison entre la décroissance d'une transition permise, de la transition L.B.H. (0-2) et du courant de décharge.

L'alimentation pulsée étant un générateur de tension, nous avons utilisé une résistance balast de $7.5 \text{ K}\Omega$ afin de stabiliser et de limiter le courant. Dans ces conditions, le courant de crête était de 300 mA et le temps de décroissance toujours inférieur à $1 \mu\text{s}$.

Afin de s'assurer que la lente décroissance du signal L.B.H. observée n'était pas due à une constante de temps du circuit d'acquisition, nous l'avons comparée à la décroissance du courant de décharge et à la décroissance d'une transition du second système positif, permise par voie dipolaire électrique, émise à 337.1 nm lors de la désexcitation du niveau $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ vers le niveau $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$. Ces traces sont rassemblées figure III-4-2. Le signal de la transition permise suit la décroissance du courant de décharge tandis que la transition L.B.H. (0-2) présente une lente fluorescence en post-décharge temporelle. Ceci nous confirme que le temps de décroissance est bien celui de la densité du niveau $\text{N}_2(\text{a}^1\Pi_g, v'=0)$ et non une constante de temps due à une imperfection du circuit d'acquisition.

Le dispositif nous a permis d'étudier les niveaux $v'=0$, $v'=1$, $v'=2$ et $v'=3$. Nous n'avons pas pu étudier les niveaux vibrationnels supérieurs car ils sont peu peuplés. Le signal est trop faible pour la sensibilité du dispositif d'acquisition utilisé.

Pour chaque niveau vibrationnel étudié, nous avons utilisé plusieurs transitions, lorsque cela était possible. Ceci nous permet d'évaluer la fiabilité des résultats. Les transitions choisies sont les suivantes (l'astérisque marque la plus intense) :

Niveau $v' = 0$

transition $v' \rightarrow v$	Longueur d'onde en nm
0-1	150.08
0-2*	155.54
0-3	161.14

Niveau $v' = 1$

Transition $v' \rightarrow v$	Longueur d'onde en nm
1-0	141.59
1-1*	146.42
1-2	151.53

Niveau $v' = 2$

Transition $v' \rightarrow v$	Longueur d'onde en nm
2-0*	138.38
2-1	142.99

Niveau $v' = 3$

Transition $v' \rightarrow v$	Longueur d'onde en nm
3-0*	135.36

Afin que les mesures soient effectuées dans les meilleures conditions, nous avons établi un protocole expérimental. Tout d'abord, nous nettoyons la décharge comme indiqué au chapitre III-2-2. Ensuite, ayant fixé la pression et le flux de gaz, nous procédons à l'acquisition des traces correspondant à un niveau donné. La durée d'une telle expérience varie entre 15 mn et 30 mn environ. Nous nettoyons le tube à décharge avant l'étude d'un autre niveau.

Pour déduire de ces traces les fréquences de pertes des molécules, nous les avons traitées de façon à ce qu'elles puissent être "fitée" à l'aide d'un programme de régression non linéaire.

III-4-2 Résultats expérimentaux

Des traces issues du moyennage des transitions L.B.H. choisies nous déduisons les fréquences caractéristiques de décroissance de la fluorescence des molécules sur les niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ pour les quatre premiers niveaux vibrationnels. La fluorescence émise en post-décharge n'est pas décrite par une simple exponentielle. Nous avons calculé, à l'aide d'un programme de régression non linéaire, la fonction approchant le mieux le signal émis en post-décharge temporelle.

Cette fonction est supposée être de la forme $Ae^{-\nu_R t} + Be^{-\nu_L t}$

- ν_R est la fréquence rapide,
- A est le coefficient de l'exponentielle rapide,
- ν_L est la fréquence lente,
- B est le coefficient de l'exponentielle lente.

Pour le niveau $v'=0$, les fréquences ν_R et ν_L sont présentées sur les figures III-4-3 et III-4-4 en fonction de la pression et les coefficients normalisés sont présentés figure III-4-11.

Pour le niveau $v'=1$, les fréquences ν_R et ν_L sont présentées figures III-4-5 et III-4-6 et les coefficients figure III-4-12.

Pour le niveau $v'=2$, les fréquences ν_R et ν_L sont présentées figures III-4-7 et III-4-8 et les coefficients figure III-4-13.

Pour le niveau $v'=3$, les fréquences ν_R et ν_L sont présentées figures III-4-9 et III-4-10 et les coefficients figure III-4-14.

Nous pouvons faire quelques remarques concernant la précision de ces résultats en examinant ceux obtenus pour le niveau $v'=0$. Ce niveau est le plus peuplé et la transition (0-2) est la plus intense du spectre.

Les résultats obtenus pour ν_R , la fréquence rapide, sont bien groupés pour les basses pressions du domaine étudié. Cette fréquence croît proportionnellement à la pression. A partir de 0.5 Torr, les résultats se dispersent et semblent tendre vers une limite. En ce qui concerne ν_L , la fréquence lente, les résultats sont, à l'inverse de ν_R , dispersés pour les faibles pressions et se groupent pour les pressions élevées. Compte tenu de la dispersion des points, cette fréquence ne semble pas présenter d'évolution en fonction de la pression.

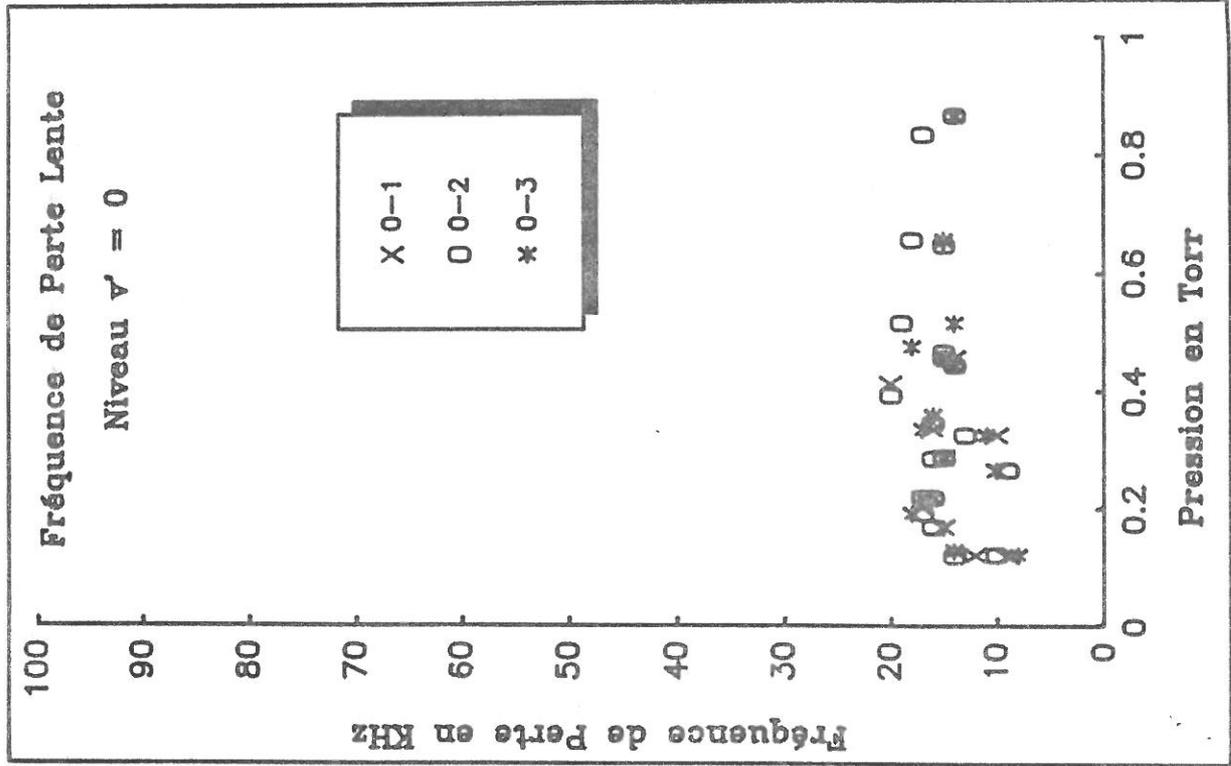
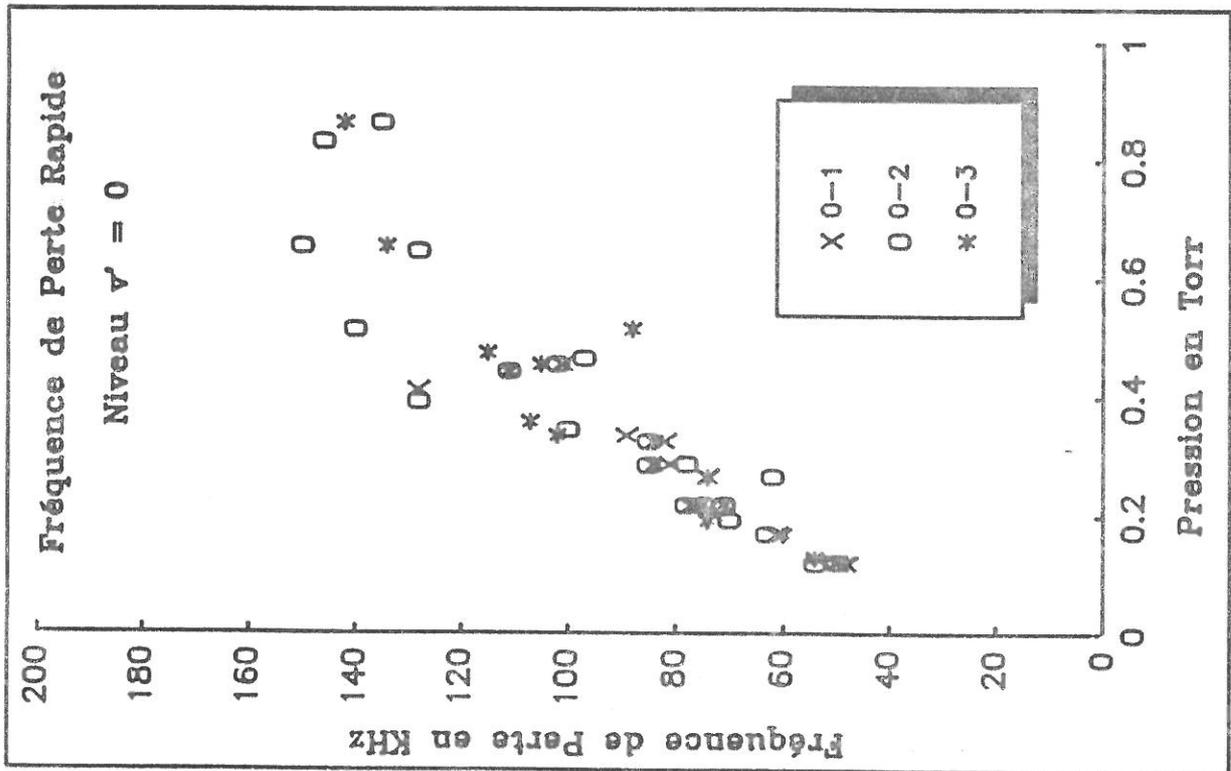


Figure III-4-3: Fréquence de décroissance rapide pour $\nu' = 0$.

Figure III-4-4: Fréquence de décroissance lente pour $\nu' = 0$.

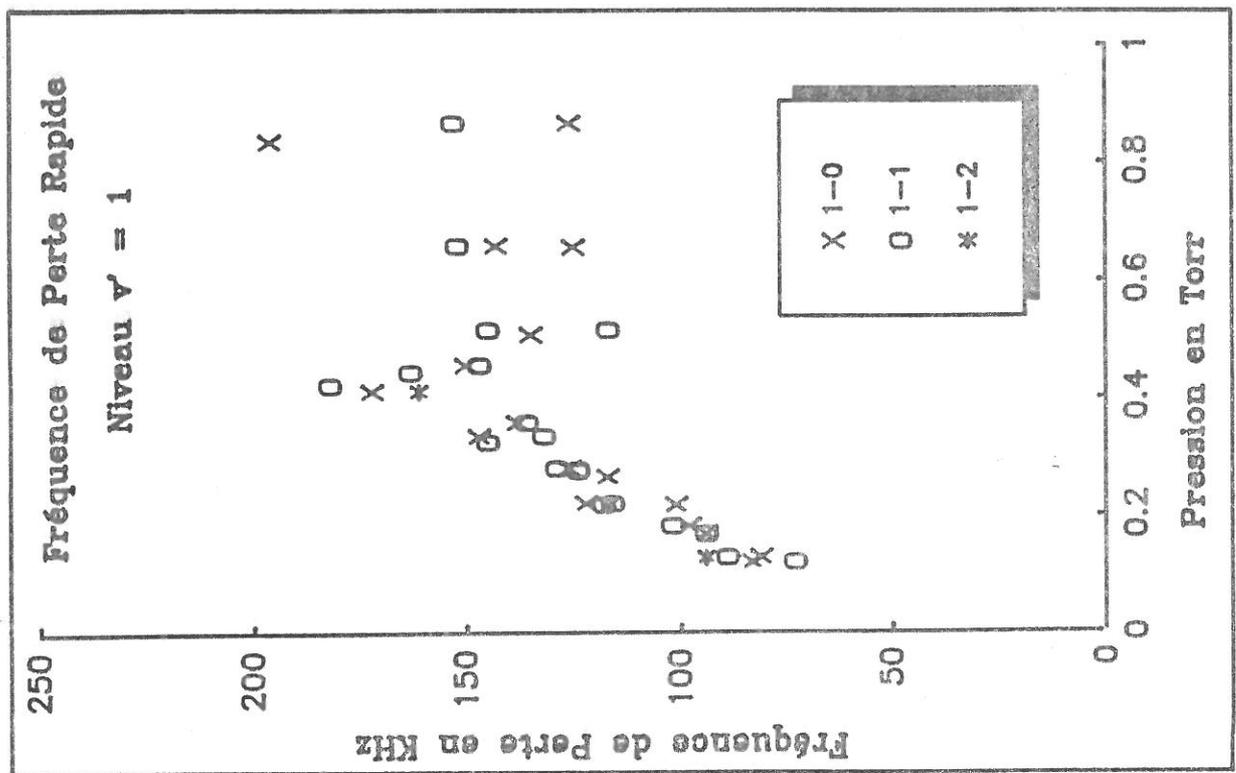
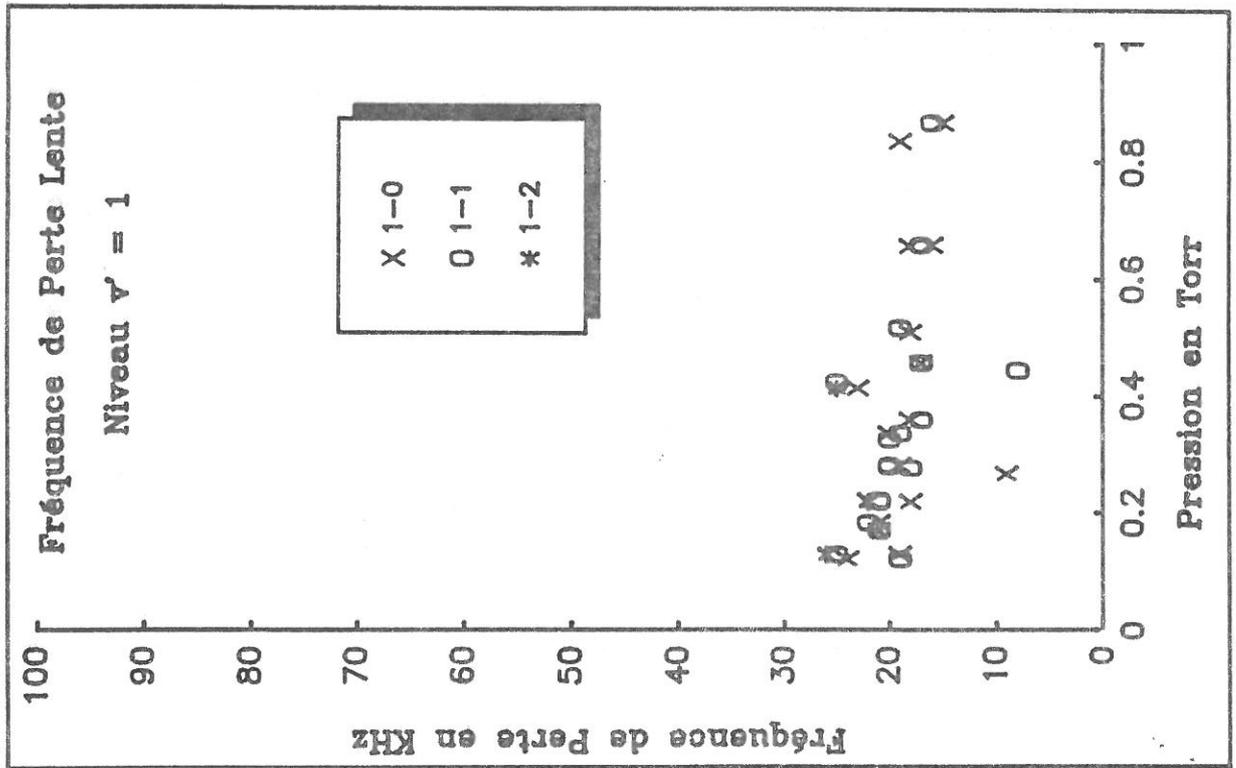


Figure III-4-5: Fréquence de décroissance rapide pour $v' = 1$.

Figure III-4-6: Fréquence de décroissance lente pour $v' = 1$.

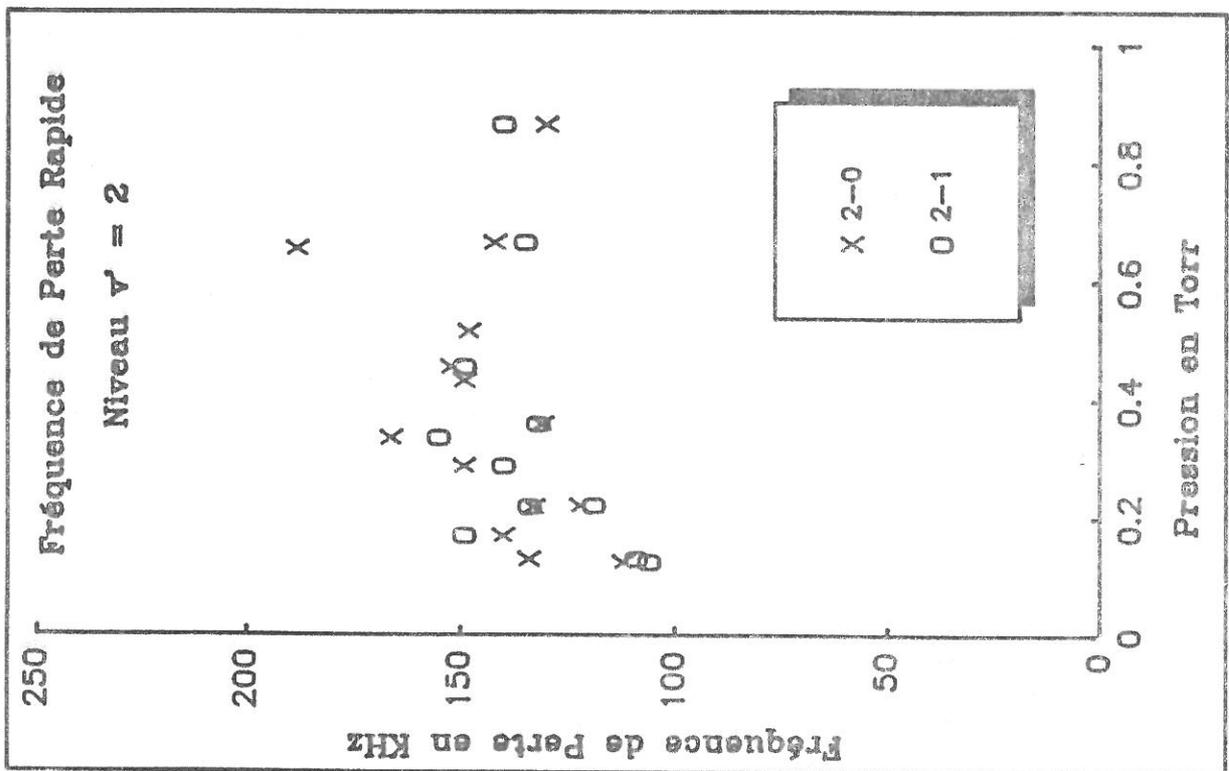
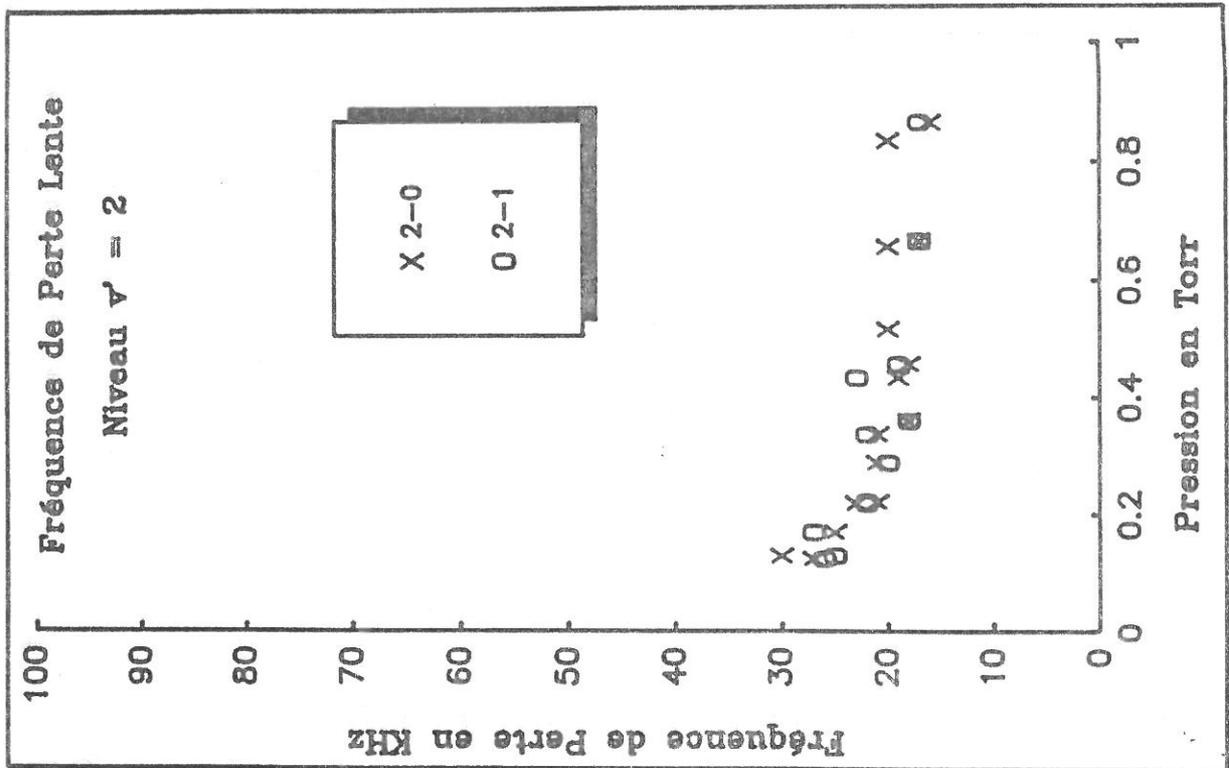


Figure III-4-7: Fréquence de décroissance rapide pour $\nu' = 2$.

Figure III-4-8: Fréquence de décroissance lente pour $\nu' = 2$.

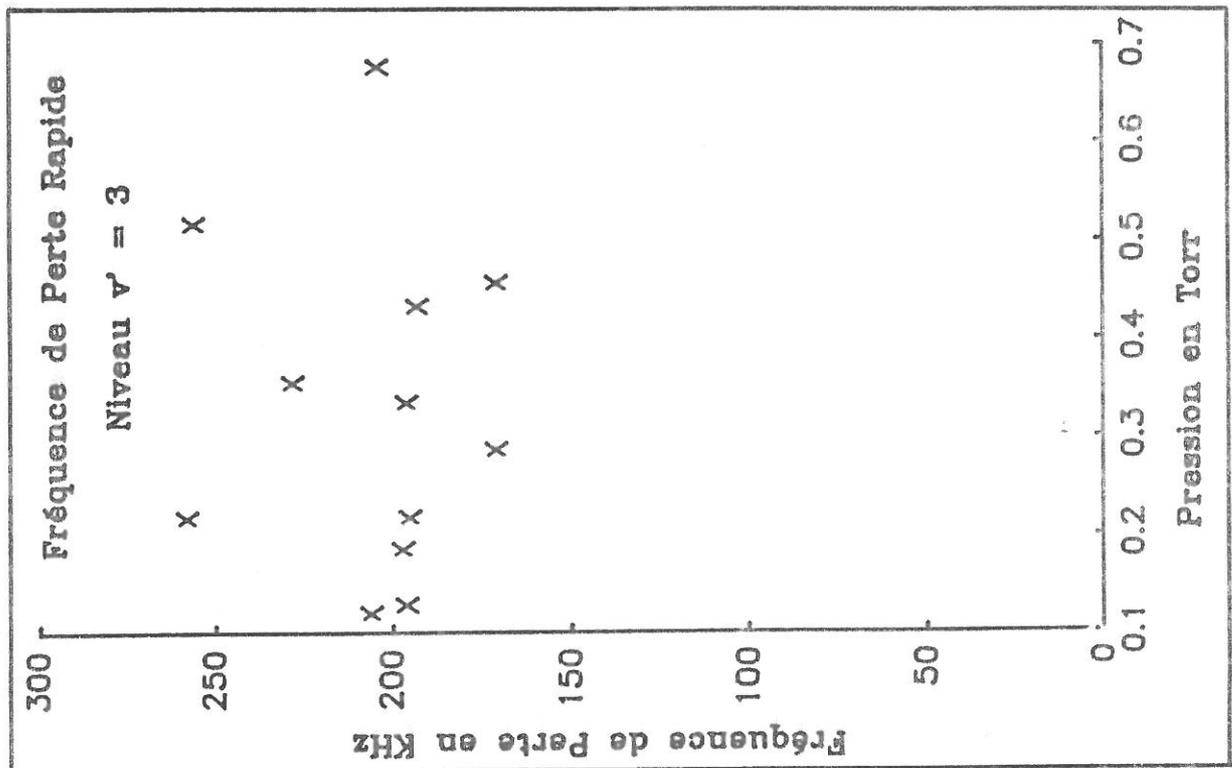
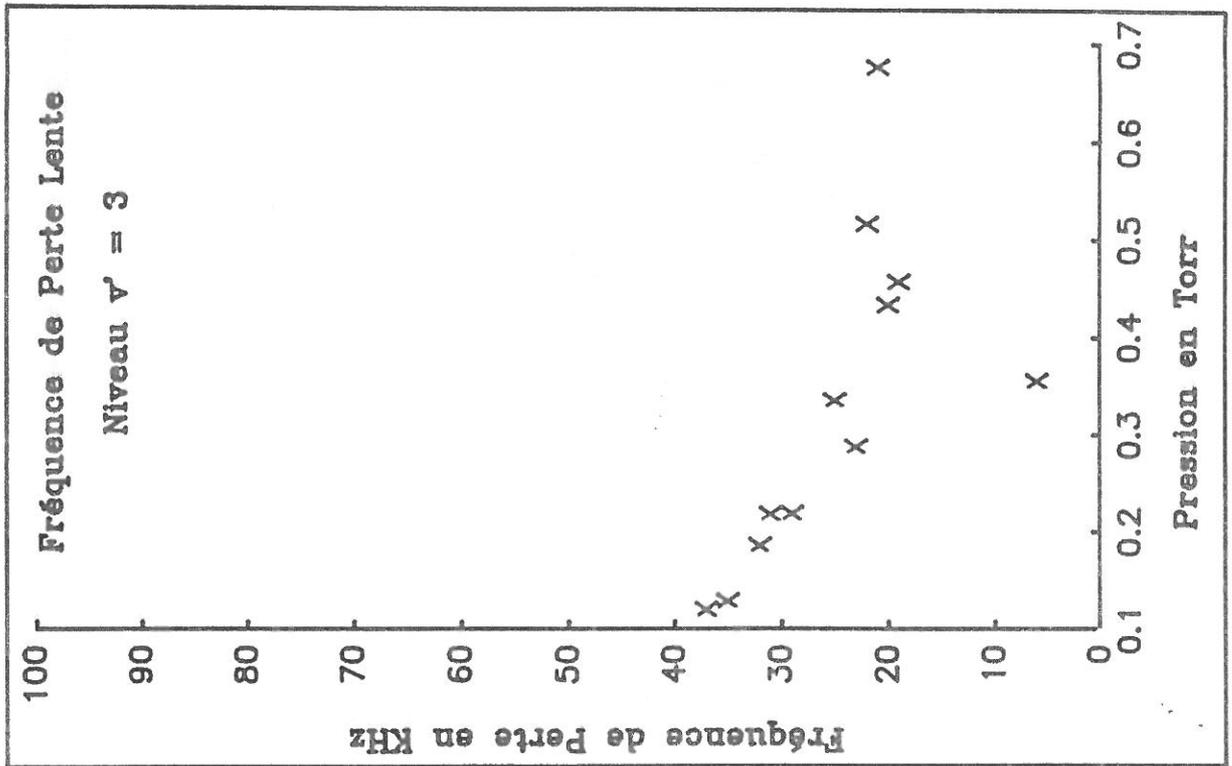


Figure III-4-9: Fréquence de décroissance rapide pour $\nu' = 3$.

Figure III-4-10: Fréquence de décroissance lente pour $\nu' = 3$.

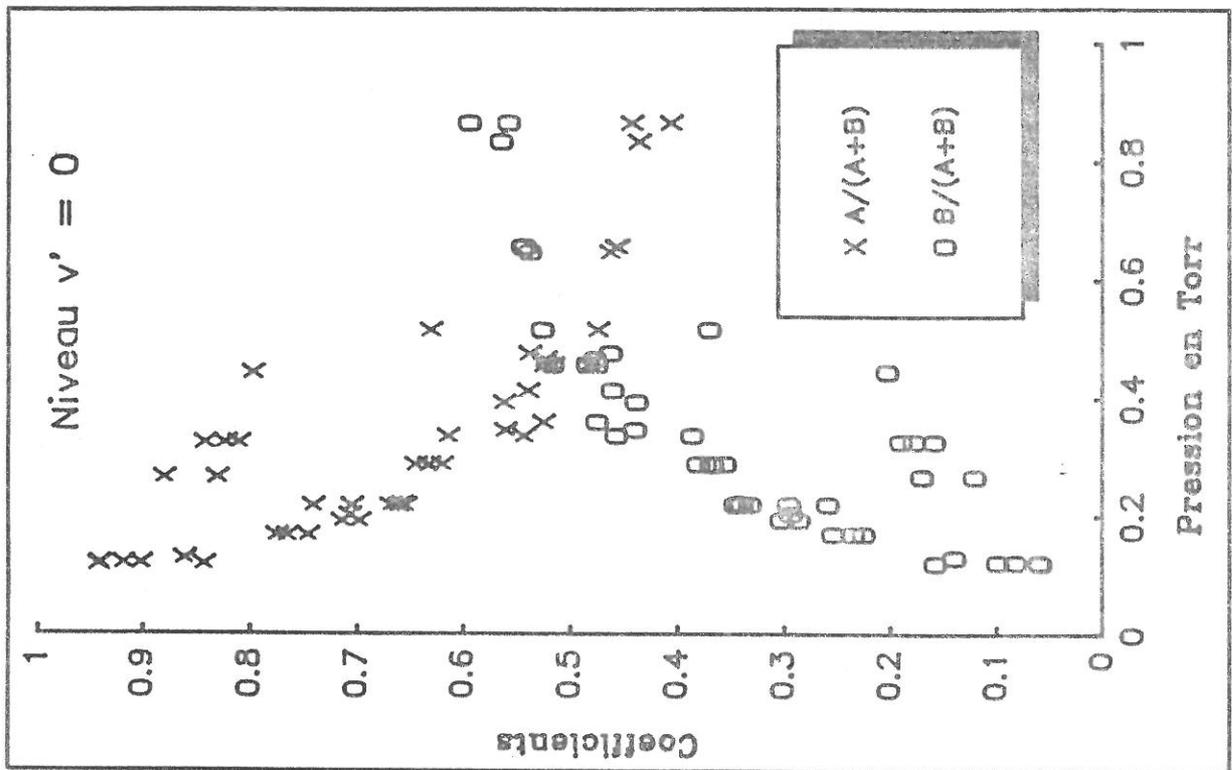
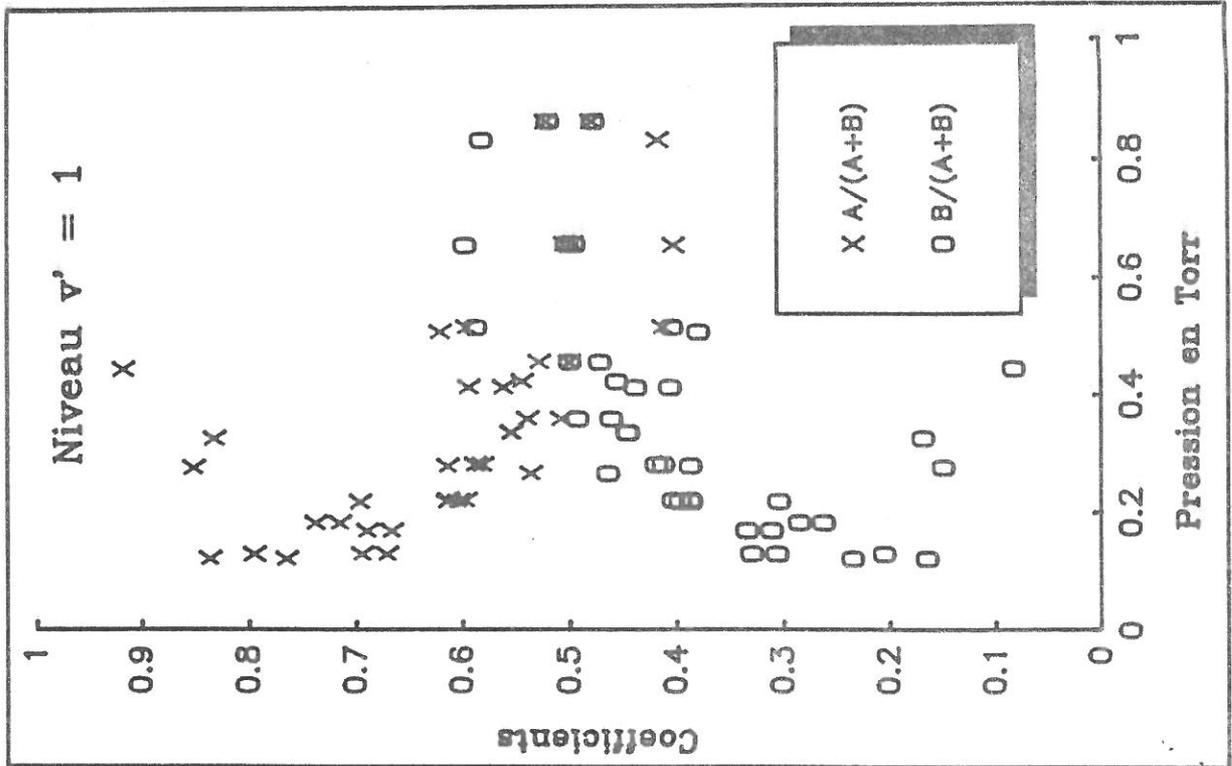


Figure III-4-11: Coefficients normalisés pour $v' = 0$.

Figure III-4-12: Coefficients normalisés pour $v' = 1$.

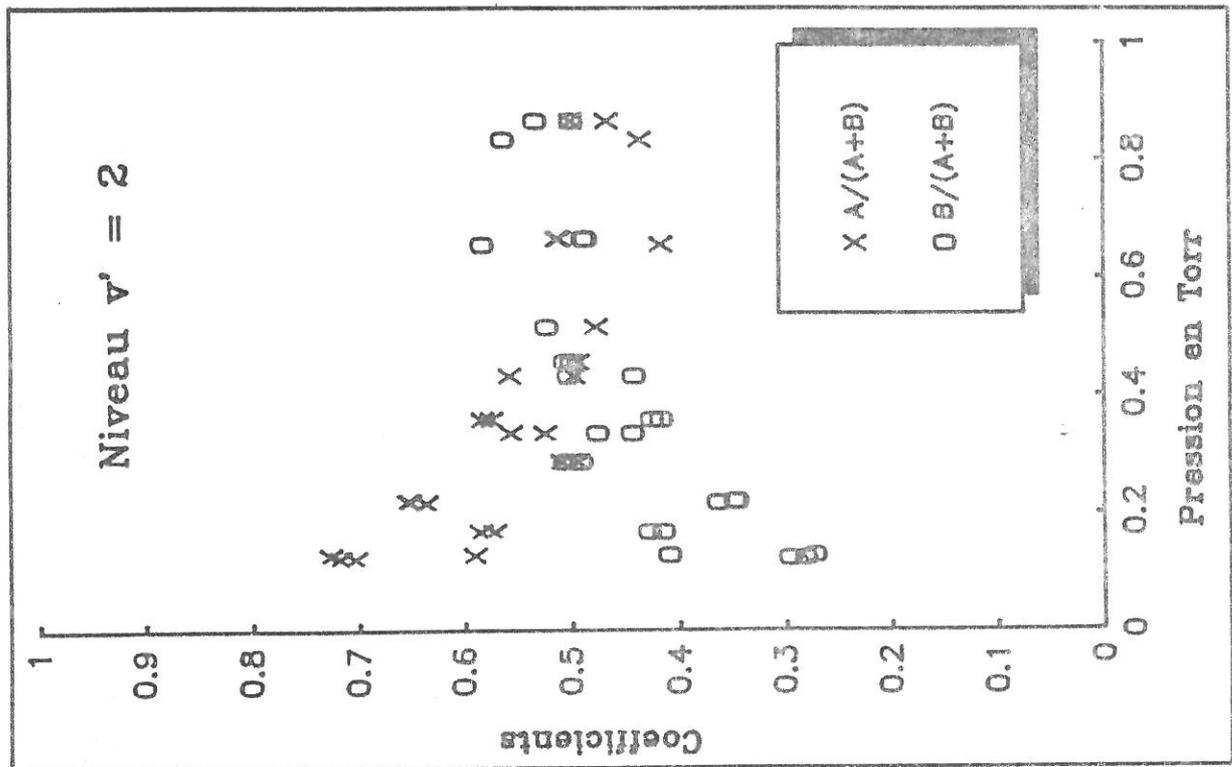
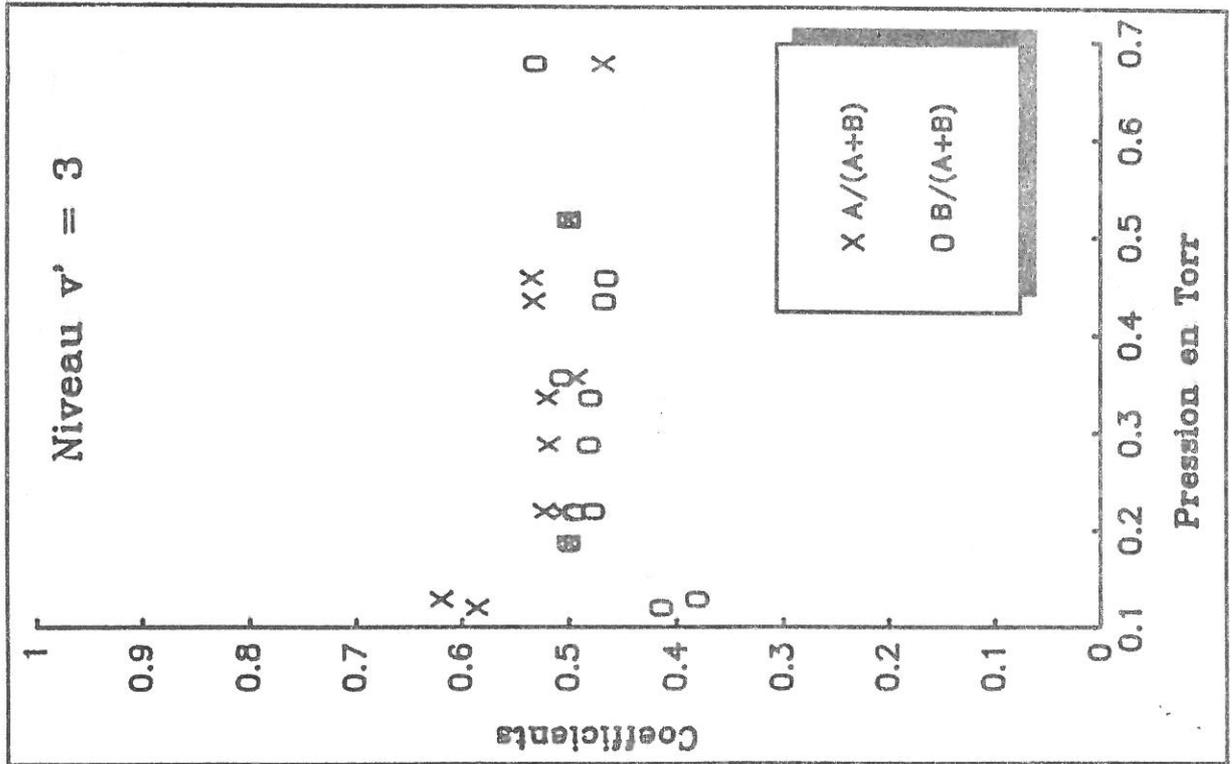


Figure III-4-13: Coefficients normalisés pour $v' = 2$.

Figure III-4-14: Coefficients normalisés pour $v' = 3$.

La figure III-4-11, présentant les coefficients normalisés des deux exponentielles en fonction de la pression, montre qu'à basse pression, le signal est quasiment une simple exponentielle. Quand la pression augmente, la seconde exponentielle plus lente apparaît. Quand la pression augmente, son coefficient croît par rapport à celui de l'exponentielle rapide.

Ceci explique la dispersion des valeurs obtenues pour la fréquence rapide à forte pression et celles de la fréquence lente à faible pression. En effet, à basse pression, il est difficile d'obtenir une grande fiabilité sur la fréquence lente puisque le coefficient de l'exponentielle lente est très faible devant celui de l'exponentielle rapide. La partie de la trace utilisée pour la détermination de la fréquence lente est donc très peu intense.

Inversement, il devient difficile de déterminer avec précision la fréquence rapide à pression élevée car son coefficient est approximativement égal à celui de l'exponentielle lente. Le nombre de points dans la trace permettant de déterminer la fréquence rapide en début de post-décharge devient trop faible.

Ces remarques sont d'autant plus importantes pour les niveaux vibrationnels élevés. Nous voyons sur les figures III-4-12 à III-4-14 que plus le niveau vibrationnel est élevé et plus les coefficients tendent à être égaux dès les basses pressions du domaine.

D'une manière générale, nous avons vu que pour notre domaine expérimental, l'intensité des transitions baisse quand la pression augmente. Ceci rend difficile l'analyse des post-décharges à forte pression.

D'autre part, plus le niveau vibrationnel est élevé, plus le signal émis est faible ce qui rend les résultats obtenus pour les niveaux $v'=2$ et $v'=3$ difficiles à interpréter.

Ces remarques étant faites, présentons les résultats obtenus:

Niveau $v' = 0$:

Pour le niveau $v'=0$, la fréquence de perte rapide ν_R est proportionnelle à la pression de 0.1 à 0.5 Torr. Si nous calculons par régression linéaire la droite passant le mieux par les points expérimentaux dans ce domaine nous trouvons une pente de:

$$248 \text{ KHz.Torr}^{-1}$$

Ceci correspondrait à un coefficient de pertes collisionnelles ("quenching") de :

$$7,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 300 \text{ K}$$

La valeur la plus élevée de cette fréquence rapide que nous ayons mesurée est de 150 KHz ce qui correspond à un temps de décroissance de 6.8 μs . Ce temps est encore supérieur au temps de décroissance du courant. Au delà de 0.5 Torr, la fréquence rapide semble tendre vers une valeur limite. Il est difficile de préciser si cet effet est du à un processus dans la post-décharge ou si la fréquence est sous estimée à cause de l'existence de la seconde exponentielle plus lente qui, à partir de 0.5 Torr, a un coefficient égal à celui de l'exponentielle rapide.

La fréquence lente ne présente pas d'évolution visible avec la pression et reste sensiblement égale à 15 KHz.

Niveau $v' = 1$:

Pour le niveau $v'=1$, nous observons la même évolution de la fréquence rapide avec la pression que pour le niveau $v'=0$. Cependant, à pression égale, cette fréquence est plus élevée que pour le niveau $v'=0$. Pour les faibles pressions nous obtenons une pente de :

$$276 \text{ KHz.Torr}^{-1}$$

ce qui correspondrait à un coefficient de pertes collisionnelles de :

$$8,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 300 \text{ K}$$

La valeur la plus élevée de la fréquence rapide que nous ayons mesurée est de 196 KHz correspondant à un temps de décroissance de 5 μs .

La fréquence basse ne présente pas d'évolution visible avec la pression. Elle est sensiblement égale à 20 KHz.

Niveaux $v' = 2$ et $v' = 3$:

Pour les niveaux $v'=2$ et $v'=3$, les résultats sont très dispersés. Il est difficile de préciser l'évolution des fréquences avec la pression. La fréquence lente semble cependant diminuer quand la pression augmente. A pression fixée, la fréquence rapide de perte du niveau 2 est plus grande que celle du niveau 1 et celle du niveau 3 est plus élevée que celle du niveau 2.

III-4-3 Fréquences de décroissance et interprétation.

Les fréquences caractéristiques de la décroissance de la densité des niveaux $a^1\Pi_g, v'$ obtenues sont difficiles à interpréter. Il n'est pas possible pour le moment de les attribuer sans ambiguïté à un processus particulier. Afin de montrer ceci, nous allons exposer brièvement une expérience menée par Van Veen et al [19] dont les résultats ont abouti à la détermination d'un coefficient de pertes collisionnelles ("quenching") obtenue par fluorescence induite par laser (L.I.F.). En faisant un parallèle avec notre expérience, nous mettrons en évidence les difficultés d'interprétation de nos résultats.

L'expérience de fluorescence induite par laser permet d'exciter sélectivement un niveau donné. Les auteurs ont excité, à deux photons, le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ puis $N_2(a^1\Pi_g, v'=1)$ dans de l'azote pur à la température ambiante. La fluorescence émise après l'excitation laser présente une décroissance exponentielle simple dans un large domaine de pression allant de 10^{-3} à 0,1 Torr. La fréquence déduite de l'analyse de cette fluorescence est proportionnelle à la pression. La cinétique temporelle après l'excitation laser est dans ce cas très simple. Seul le niveau $N_2(a^1\Pi_g, 0)$ a été excité, il est donc le seul à intervenir dans cette cinétique.

L'évolution de la densité au cours du temps s'écrit alors dans ce cas:

$$\frac{\partial [N_2(a^1\Pi_g, 0)](t)}{\partial t} = -\nu [N_2(a^1\Pi_g, 0)](t)$$

La solution de cette équation est donc simplement:

$$[N_2(a^1\Pi_g, 0)](t) = [N_2(a^1\Pi_g, 0)](0)e^{-\nu t}$$

La fréquence de perte peut se décomposer de la manière suivante :

$$\nu = \sum A_{a,0}^{x,v} + \frac{D}{\Lambda^2} \frac{1}{[N_2]} + Q \cdot [N_2]$$

où :

- $\sum A_{a;0}^X$ représente la perte radiative,
- D le coefficient de diffusion des molécules excitées,
- Λ la longueur de diffusion,
- Q le coefficient de perte par collisions avec les neutres (quenching).

La sélectivité de l'excitation permet de dire que la fréquence de décroissance mesurée expérimentalement est la somme des fréquences des processus dont les taux sont proportionnels à la densité de molécules sur le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$, c'est à dire des processus de pertes. Dans ces conditions, la pente expérimentale de la fréquence en fonction de la pression permet de déterminer Q . Le coefficient de "Quenching" déduit de cette expérience est de :

$$2,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Le même résultat a été trouvé pour le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=1)$

Le même résultat pour le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ a été trouvé par Marinelli et al [20].

Dans le cas de notre expérience, nous n'excitons pas sélectivement un niveau donné. En toute rigueur, notre cinétique en post-décharge temporelle doit faire intervenir les mêmes niveaux et les mêmes processus qu'en régime stationnaire mis à part les excitations par collisions électroniques à partir de l'état fondamental. L'évolution temporelle des N niveaux à prendre en compte dans cette cinétique est régie par un système de N équations différentielles du premier ordre couplées qui peut présenter des termes non linéaires (la réassociation par exemple).

Sans tenir compte des termes non linéaires, un tel système peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{\partial[n_1]}{\partial t} = -\nu_1[n_1] + \sum \nu_j[n_j]$$

$$\frac{\partial[n_i]}{\partial t} = -\nu_i[n_i] + \sum \nu_j[n_j]$$

.....

$$\frac{\partial[n_N]}{\partial t} = -\nu_N[n_N] + \sum \nu_j[n_j]$$

Où:

- n_i sont les niveaux à considérer (par exemple, les niveaux vibrationnels des états électroniques voisins et d'une manière générale, toutes les espèces couplées),
- ν_i est la somme des fréquences des processus de pertes dont les taux sont proportionnels à la densité sur le niveau considéré.
- ν_j la somme des fréquences des processus dont les taux sont proportionnels à la densité sur le niveau n_j et qui aboutissent au peuplement du niveau n_i considéré.

Pour un tel système, les solutions $[n_i](t)$ sont une somme de N exponentielles. Les fluorescences émises en post-décharge lors de la désexcitation des niveaux $a^1\Pi_g, v'$ sont donc des sommes de N exponentielles. Puisque nous ne pouvons en extraire que deux et que le nombre de niveaux à prendre en compte dans la cinétique est certainement supérieur à deux, nous ne pouvons pas associer à une fréquence un processus particulier. Par exemple, la fréquence rapide obtenue pour le niveau $v'=0$ n'est certainement pas seulement représentative de la somme des pertes du niveau $v'=0$.

Si nous calculons une fréquence de perte du niveau $v'=0$ d'après le coefficient de "quenching" mesuré par Van Veen et al, nous obtenons environ 78 KHz pour une pression de 0,1 Torr. Il faut ajouter à ceci la fréquence de perte radiative qui, nous l'avons vu, est de 18,5 KHz. Nous obtenons un total de 96,5 KHz. La fréquence caractéristique de décroissance que nous avons mesurée et de 50 KHz environ. La densité du niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$

dans des conditions de post-décharge temporelle diminue moins vite que ne le prévoit une cinétique ne contenant que des processus de pertes. Ceci montre que le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ est probablement repeuplé en post-décharge temporelle.

Le même raisonnement peut être suivi pour le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=1)$. Comme pour le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ la fréquence de perte calculée à partir du coefficient de "quenching" et de la fréquence de perte radiative est de 96,5 KHz à 0,1 Torr. Nous avons obtenu, dans les conditions de post décharge temporelle une fréquence caractéristique de décroissance lors de la fluorescence de 60 KHz environ. Ce niveau aussi décroît moins vite, en post-décharge temporelle, que ne le prévoit une cinétique ne comprenant que des processus de pertes. Comme le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ il doit donc être repeuplé dans la post-décharge.

Pour interpréter complètement nos résultats, il faudrait donc mettre au point un modèle cinétique en régime variable qui tienne compte des processus de repeuplement en post-décharge.

Dans le paragraphe suivant, nous proposons une ébauche de cinétique temporelle mettant en jeu les mécanismes nous semblant les plus probables.

III-5 Cinétique des états $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ en post-décharge temporelle.

Nous avons vu au chapitre III-3-5 que les temps caractéristiques de décroissance de la densité électronique sont compris entre 25 μ s et 100 μ s. Ces temps de décroissance sont plus lents que ceux de la décroissance de la densité des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$. Cependant, nous avons vu au paragraphe III-3-5 que nous supposons que les électrons ne jouent aucun rôle dans la cinétique des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$.

Cette cinétique, ainsi que celle en régime stationnaire, doit à priori faire intervenir les niveaux électroniques voisins $N_2(a^1\Sigma_u^-, v)$ et $N_2(w^1\Delta_u, v)$ à longue durée de vie. Afin d'estimer quels sont les processus à

prendre en compte, nous nous appuyerons sur l'évaluation de l'importance relative de ces mécanisme qui à été présentée au chapitre II-5-1.

Nous avons vu que l'azote atomique, en se réassociant, alimente le niveau $v'=6$. Les atomes d'azote ayant une longue durée de vie, il faut considérer ce processus. Par contre, les transferts par collisions entre molécules $N_2(B^3\Pi_g)$ et l'azote atomique ne jouent certainement aucun rôle car le niveau $N_2(B^3\Pi_g)$ est radiatif et se dépeuple rapidement en post-décharge.

Les transferts radiatifs de $N_2(a^1\Sigma_u^-,v)$ vers $N_2(a^1\Pi_g,v')$ sont négligeables à partir de 0,1 Torr.

Par contre, nous avons vu que la création des niveaux $N_2(a^1\Pi_g,v')$ par transferts radiatifs dans l'infrarouge pour $v'=0$, $v'=1$ et $v'=2$ à partir des niveaux $N_2(w^1\Delta_u,v)$ est élevée en régime stationnaire. Nous ne pouvons donc pas la négliger à priori.

En ce qui concerne les processus collisionnels, il faut en comparer les taux de créations.

Le coefficient de transfert collisionnel du niveau $N_2(a^1\Sigma_u^-,v=1)$ vers $N_2(a^1\Pi_g,v'=0)$ publié par Van Veen et al [19] est de $2,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Le coefficient de peuplement du niveau $N_2(a^1\Pi_g,v'=0)$ à partir du niveau $N_2(a^1\Pi_g,v'=1)$ par transfert Vibration-Translation publié par Marinelli et al [40] est de $2,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Le coefficient de transfert Vibration-Translation est donc de deux ordres de grandeur plus grand. Si nous supposons que les densités initiales de $N_2(a^1\Sigma_u^-,v=1)$ et de $N_2(a^1\Pi_g,v'=1)$ sont sensiblement égales et que leurs temps caractéristique de décroissance sont du même ordre de grandeur, nous pouvons négliger le couplage collisionnel des niveaux $N_2(a^1\Sigma_u^-,v)$. Ces niveaux n'interviennent donc pas dans cette cinétique.

Le niveau $N_2(a^1\Pi_g,v'=0)$ est créé par cascade radiative infrarouge à

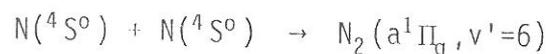
partir des niveaux $N_2(w^1\Delta_u, v)$ pour v compris entre 0 et 4 avec des fréquences respectives de 10 KHz, 13 KHz, 8 KHz, 4 KHz et 1 KHz (d'après les coefficients publiés par R.S. Freund [1]). Nous devons de voir que le coefficient de transfert V-T est de $2,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui donne à 0,1 Torr une fréquence de 96 KHz environ. Si nous faisons l'hypothèse que les densités initiales des niveaux $N_2(w^1\Delta_u, v)$ sont du même ordre de grandeur que celle du niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=1)$ (ce qui revient probablement à les surestimer), et si nous supposons que leurs temps de décroissance est sensiblement égal, nous pouvons négliger le gain par cascade radiative par rapport au gain par transfert V-T pour le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v'=0)$ en post-décharge.

Cette approximation est d'autant mieux vérifiée que le niveau vibrationnel v' est élevé. En effet, les coefficients publiés de transferts V-T des niveaux supérieurs à $v'=1$ sont plus grands que celui du niveau $v'=1$ tandis que les coefficients d'Einstein diminuent pour les niveaux élevés. De plus, si nous pouvons négliger la cascade radiative à 0,1 Torr, a fortiori nous pouvons le faire pour une pression plus élevée.

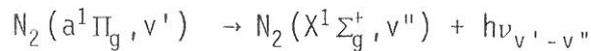
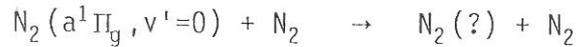
D'après les comparaisons des ordres de grandeur des taux de réaction que nous venons de présenter, nous aboutissons à une cinétique très simplifiée où le niveau $N_2(a^1\Pi_g)$ est découplé des niveaux électroniques singulets voisins.

Les processus que nous pensons être les plus importants sont les suivants:

Gains en post-décharge.



Pertes en post décharge.



Le système d'équations régissant l'évolution temporelle des densités $[N_2(a^1\Pi_g, v')](t)$ s'écrit:

$$\frac{\partial[N_2(a^1\Pi_g, 0)](t)}{\partial t} = -\nu_0[N_2(a^1\Pi_g, 0)](t) + \nu_{1-0}[N_2(a^1\Pi_g, 1)](t)$$

$$\frac{\partial[N_2(a^1\Pi_g, 1)](t)}{\partial t} = -\nu_1[N_2(a^1\Pi_g, 1)](t) + \nu_{2-1}[N_2(a^1\Pi_g, 2)](t)$$

$$\frac{\partial[N_2(a^1\Pi_g, 2)](t)}{\partial t} = -\nu_2[N_2(a^1\Pi_g, 2)](t) + \nu_{3-2}[N_2(a^1\Pi_g, 3)](t)$$

$$\frac{\partial[N_2(a^1\Pi_g, 3)](t)}{\partial t} = -\nu_3[N_2(a^1\Pi_g, 3)](t) + \nu_{4-3}[N_2(a^1\Pi_g, 4)](t)$$

$$\frac{\partial[N_2(a^1\Pi_g, 4)](t)}{\partial t} = -\nu_4[N_2(a^1\Pi_g, 4)](t) + \nu_{5-4}[N_2(a^1\Pi_g, 5)](t)$$

$$\frac{\partial[N_2(a^1\Pi_g, 5)](t)}{\partial t} = -\nu_5[N_2(a^1\Pi_g, 5)](t) + \nu_{6-5}[N_2(a^1\Pi_g, 6)](t)$$

$$\frac{\partial[N_2(a^1\Pi_g, 6)](t)}{\partial t} = -\nu_6[N_2(a^1\Pi_g, 6)](t) + K[N(^4S^0)]^2(t)$$

$$\frac{\partial[N(^4S^0)](t)}{\partial t} = ?$$

avec:

$$\nu_0 = \sum A_{a;0}^X \cdot \nu'' + \frac{\text{Diff}_0}{[N_2]} + Q_0 \cdot [N_2]$$

$$\nu_1 = \sum A_{a,1}^{X,v''} + \frac{\text{Diff}_1}{[N_2]} + K_{1-0} \cdot [N_2]$$

$$\nu_2 = \sum A_{a,2}^{X,v''} + \frac{\text{Diff}_2}{[N_2]} + K_{2-1} \cdot [N_2]$$

$$\nu_3 = \sum A_{a,3}^{X,v''} + \frac{\text{Diff}_3}{[N_2]} + K_{3-2} \cdot [N_2]$$

$$\nu_4 = \sum A_{a,4}^{X,v''} + \frac{\text{Diff}_4}{[N_2]} + K_{4-3} \cdot [N_2]$$

$$\nu_5 = \sum A_{a,5}^{X,v''} + \frac{\text{Diff}_5}{[N_2]} + K_{5-4} \cdot [N_2]$$

$$\nu_6 = \sum A_{a,6}^{X,v''} + \frac{\text{Diff}_6}{[N_2]} + K_{6-5} \cdot [N_2]$$

$$\nu_{1-0} = K_{1-0} \cdot [N_2]$$

$$\nu_{2-1} = K_{2-1} \cdot [N_2]$$

$$\nu_{3-2} = K_{3-2} \cdot [N_2]$$

$$\nu_{4-3} = K_{4-3} \cdot [N_2]$$

$$\nu_{5-4} = K_{5-4} \cdot [N_2]$$

$$\nu_{6-5} = K_{6-5} \cdot [N_2]$$

Les valeurs des coefficients sont les suivantes:

$$A_{a,v}^X = \sum A_{a,v}^{X,v''} = 18500 \text{ s}^{-1} [5]$$

$$Q_0 = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} [19], [20]$$

$$K_{1-0} = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} [40]$$

$$K_{2-1} = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} [40]$$

$$K_{3-2} = 10,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} [40]$$

$$K_{4-3} = 26,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} [40]$$

$$K_{5-4} = 23,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} [40]$$

$$K_{6-5} = 11,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} [40]$$

$$K = 1.10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [40]$$

Aucun coefficient de diffusion des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$ n'a été publié. Nous supposons, comme pour le code cinétique en régime stationnaire, qu'il est égal à celui du niveau $N_2(A^3\Sigma_u^+, v=0)$ publié par Levron et Phelps [41]:

$$\text{Diff}_{v'} = \frac{5.10^{18}}{(R/2,405)^2} \cdot \sqrt{\frac{T_g}{300}} \quad \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Soit pour $R = 1 \text{ cm}$ et $T_g = 300 \text{ K}$:

$$\text{Diff}_{v'} = 2,9.10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

La densité d'azote atomique diminue lentement en post-décharge. Le temps caractéristique de perte des atomes est bien supérieur aux temps de fluorescence mesurés qui sont de quelques dizaines de micro secondes au maximum. Nous ne connaissons pas la densité d'azote atomique en début de post-décharge. Il n'est pas possible de calculer le peuplement des niveaux $v' = 6$ par réassociation atomique.

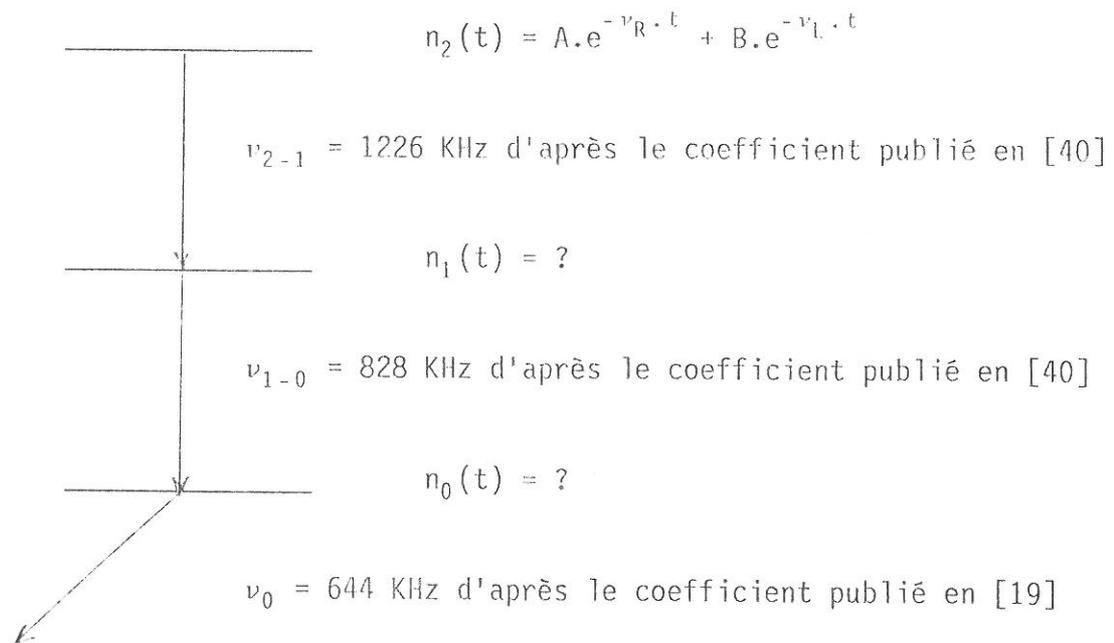
Nous pouvons tout de même résoudre de manière non auto consistante le système couplé d'équations différentielles régissant d'évolution des niveaux $N_2(a^1\Pi_g, v')$. A partir de l'évolution expérimentale du niveau $v'=2$, nous pouvons calculer l'évolution temporelle du niveau $v'=1$ et $v'=0$ et comparer ces résultats aux évolutions expérimentales de ces deux derniers niveaux.

Les calculs que nous présentons sont établis à partir des résultats expérimentaux obtenus pour $P = 0.87 \text{ Torr}$

Pour cette pression, les décroissances sont représentée par une somme de deux exponentielles $\frac{n_{v'}(t)}{n_{v'}(0)} = A.e^{-\nu_R \cdot t} + B.e^{-\nu_L \cdot t}$. Les résultats que nous avons obtenus par régression non linéaire sur les traces expérimentales sont les suivants (les fréquences sont exprimées en KHz):

niveau	transition	Régression non linéaire
$N_2(a^1\Pi_g, v' = 0)$	(0-2)	$\frac{n_0(t)}{n_0(0)} = 0,44.e^{-135.t} + 0,56.e^{-14.t}$
$N_2(a^1\Pi_g, v' = 0)$	(0-3)	$\frac{n_0(t)}{n_0(0)} = 0,41.e^{-142.t} + 0,59.e^{-14.t}$
$N_2(a^1\Pi_g, v' = 1)$	(1-0)	$\frac{n_1(t)}{n_1(0)} = 0,52.e^{-126.t} + 0,48.e^{-15.t}$
$N_2(a^1\Pi_g, v' = 1)$	(1-1)	$\frac{n_1(t)}{n_1(0)} = 0,48.e^{-153.t} + 0,52.e^{-16.t}$
$N_2(a^1\Pi_g, v' = 2)$	(2-0)	$\frac{n_2(t)}{n_2(0)} = 0,5.e^{-130.t} + 0,5.e^{-16.t}$
$N_2(a^1\Pi_g, v' = 2)$	(2-1)	$\frac{n_2(t)}{n_2(0)} = 0,47.e^{-140.t} + 0,53.e^{-17.t}$

Pour $P = 0,87$ Torr, nous pouvons négliger la diffusion et les pertes radiatives. Le schéma de la cinétique simplifiée devient donc:



Les évolutions en densité des niveaux $v' = 1$ et $v' = 0$ solutions du système sont les suivantes:

Niveau $v' = 1$

$$\frac{n_1(t)}{n_1(0)} = A' \cdot e^{-\nu_R \cdot t} + B' \cdot e^{-\nu_L \cdot t} + C' \cdot e^{-\nu_{1-0} \cdot t}$$

Avec

$$A' = \left(\frac{\nu_{2-1}}{\nu_{1-0} - \nu_R} \right) \cdot \frac{n_2(0)}{n_1(0)} \cdot A \quad B' = \left(\frac{\nu_{2-1}}{\nu_{1-0} - \nu_L} \right) \cdot \frac{n_2(0)}{n_1(0)} \cdot B$$

$$C' = 1 - \left(\left(\frac{\nu_{2-1}}{\nu_{1-0} - \nu_R} \right) \cdot A + \left(\frac{\nu_{2-1}}{\nu_{1-0} - \nu_L} \right) \cdot B \right) \cdot \frac{n_2(0)}{n_1(0)}$$

Niveau $v' = 0$

$$\frac{n_0(t)}{n_0(0)} = A'' \cdot e^{-\nu_R \cdot t} + B'' \cdot e^{-\nu_L \cdot t} + C'' \cdot e^{-\nu_{1-0} \cdot t} + D'' \cdot e^{-\nu_0 \cdot t}$$

Avec

$$A'' = \left(\frac{\nu_{1-0}}{\nu_0 - \nu_R} \right) \cdot \frac{n_1(0)}{n_0(0)} \cdot A' \quad B'' = \left(\frac{\nu_{1-0}}{\nu_0 - \nu_L} \right) \cdot \frac{n_1(0)}{n_0(0)} \cdot B'$$

$$C'' = \left(\frac{\nu_{1-0}}{\nu_0 - \nu_{1-0}} \right) \cdot \frac{n_1(0)}{n_0(0)} \cdot C' \quad D'' = 1 - (A'' + B'' + C'')$$

A partir des résultats de la régression non linéaire obtenus sur les fluorescences des transitions (2-0) et (2-1) nous pouvons calculer l'évolution temporelle des niveaux vibrationnels $v'=1$ et $v'=0$

Les conditions initiales en densité sont déterminées à partir des distributions vibrationnelles en régime stationnaire du paragraphe I-4-4:

$$\frac{n_2(0)}{n_1(0)} = 0,774 \quad \text{et} \quad \frac{n_1(0)}{n_0(0)} = 0,646$$

Nous obtenons les évolutions temporelles calculées suivantes:

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES PERTES DES ATOMES D'OXYGENE DANS L'ETAT FONDAMENTAL $O(^3P_j)$ EN
POST-DECHARGE TEMPORELLE PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'ABSORPTION RESOLUE EN
TEMPS

ETUDE DES PERTES DES ATOMES D'OXYGENE DANS L'ETAT FONDAMENTAL $O(^3P_j)$ EN POST-DECHARGE TEMPORELLE PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'ABSORPTION RESOLUE EN TEMPS

1 INTRODUCTION

Les décharges continues et les décharges micro-ondes dans l'oxygène sont étudiées au Laboratoire de physique des Gaz et des Plasmas.

La compréhension de ces décharges nécessite la mise au point de modèles cinétiques pour lesquels il est nécessaire de connaître les coefficients de réaction des différents processus à prendre en considération.

La réassociation des atomes d'oxygène, processus des plus important, reste néanmoins mal comprise. Différentes valeurs de la probabilité de réassociation des atomes sur les parois en verre des décharges ont été mesurées. Les résultats dépendent de la technique expérimentale utilisée. En outre, la reproductibilité des décharges d'oxygène est difficile à maîtriser.

Nous utilisons la technique mise au point en post-décharge d'azote pour mesurer le temps caractéristique de perte des atomes. Nous mesurons l'évolution de la densité atomique au cours du temps pendant une post-décharge temporelle, par spectroscopie optique d'absorption dans l'ultra violet lointain.

2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous avons mesuré l'absorption des transitions $^3S^0 \rightarrow ^3P_j$ pour $j = 2$, $j = 1$ et $j = 0$ à respectivement 130,2 nm; 130,5 nm et 130,6 nm par les atomes d'oxygène en post-décharge temporelle afin d'en déduire l'évolution temporelle de leur densité en post-décharge.

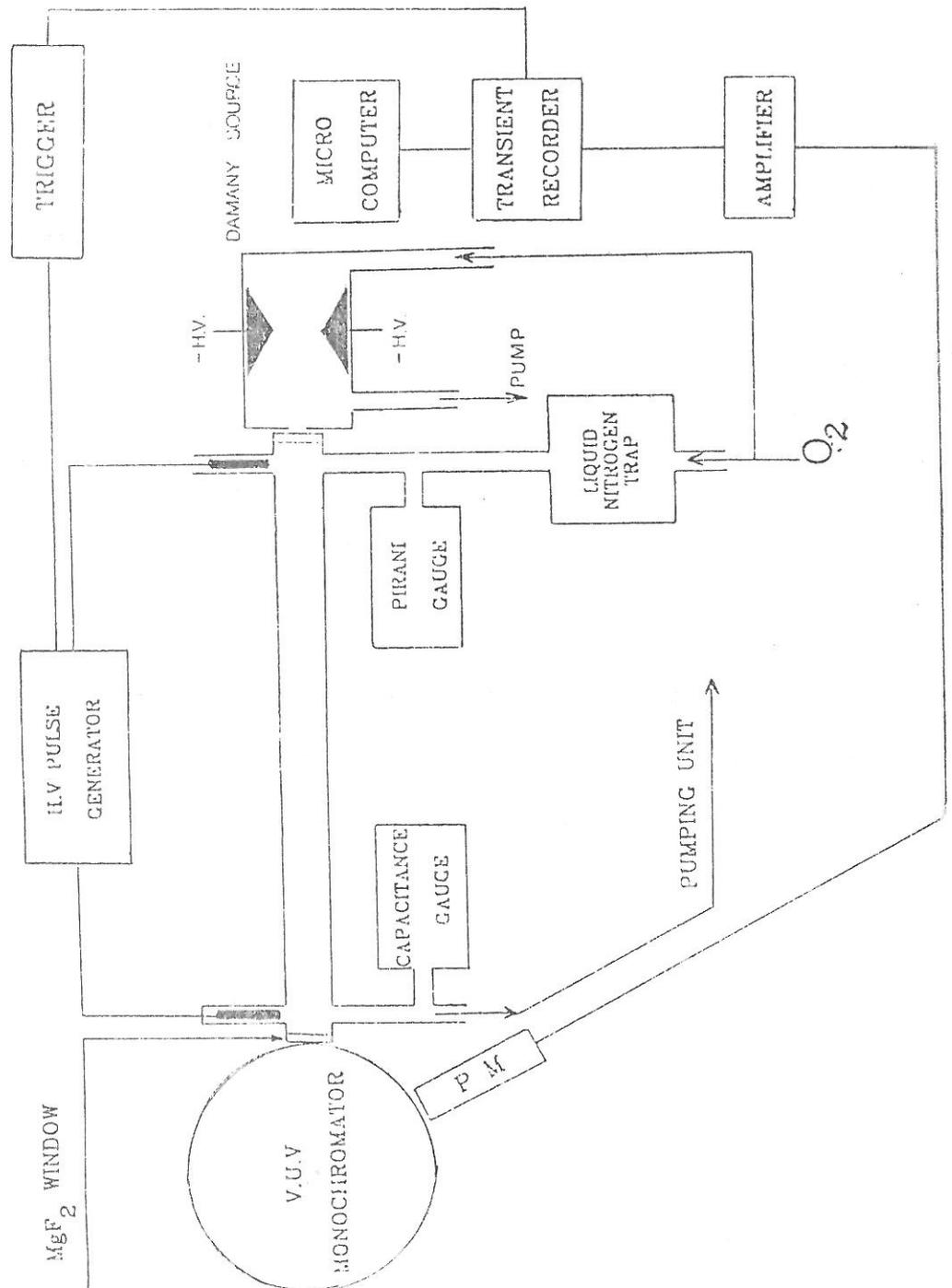


Figure 2-1: Dispositif expérimental.

ETUDE DES PERTES DES ATOMES D'OXYGENE DANS L'ETAT FONDAMENTAL $O(^3P_j)$ EN POST-DECHARGE TEMPORELLE PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'ABSORPTION RESOLUE EN TEMPS

1 INTRODUCTION

Les décharges continues et les décharges micro-ondes dans l'oxygène sont étudiées au Laboratoire de physique des Gaz et des Plasmas.

La compréhension de ces décharges nécessite la mise au point de modèles cinétiques pour lesquels il est nécessaire de connaître les coefficients de réaction des différents processus à prendre en considération.

La réassociation des atomes d'oxygène, processus des plus important, reste néanmoins mal comprise. Différentes valeurs de la probabilité de réassociation des atomes sur les parois en verre des décharges ont été mesurées. Les résultats dépendent de la technique expérimentale utilisée. En outre, la reproductibilité des décharges d'oxygène est difficile à maîtriser.

Nous utilisons la technique mise au point en post-décharge d'azote pour mesurer le temps caractéristique de perte des atomes. Nous mesurons l'évolution de la densité atomique au cours du temps pendant une post-décharge temporelle, par spectroscopie optique d'absorption dans l'ultra violet lointain.

2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous avons mesuré l'absorption des transitions $^3S^0 \rightarrow ^3P_j$ pour $j = 2$, $j = 1$ et $j = 0$ à respectivement 130,2 nm; 130,5 nm et 130,6 nm par les atomes d'oxygène en post-décharge temporelle afin d'en déduire l'évolution temporelle de leur densité en post-décharge.

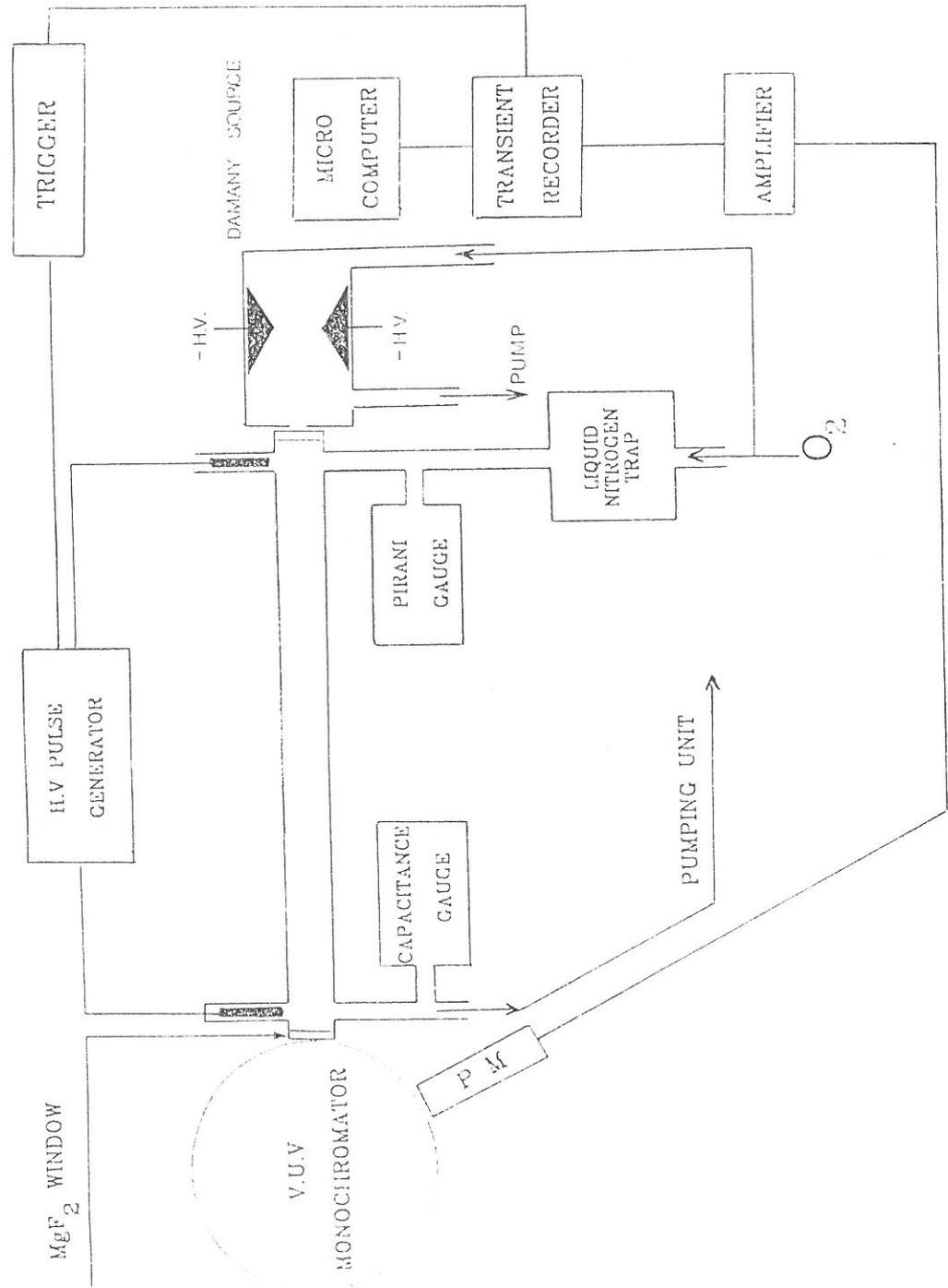


Figure 2-1: Dispositif expérimental.

Un schéma du dispositif expérimental utilisé est présenté figure 2-1.

Les molécules d'oxygène sont excitées et dissociées par une décharge électrique pulsée dans le tube décrit en III-2-1. Les alimentations servant à cette expérience sont les mêmes que celles utilisées pour les décharges pulsées d'azote.

Le tube à décharge est éclairé à l'une de ses extrémités par une source de type DAMANY. C'est une décharge continue à basse pression (0,1 Torr; 200 mA) dans l'oxygène pur. Les électrons sont confinés par le champ magnétique permanent d'un aimant. Dans cette décharge l'oxygène est fortement dissocié et excité. Cette source émet les raies atomiques de façon intense et stable. Cette décharge est alimentée par un générateur haute tension continue de 1,5 KV et 500 mA (Fontaine).

La sélection en longueur se fait grâce au monochromateur V.U.V. décrit en détail au paragraphe I-2-2. Le monochromateur est utilisé au deuxième ordre du réseau, avec les fentes d'entrée et de sortie réglées respectivement à 20 μm et 30 μm de large. Le photomultiplicateur "Solar Blind" coupant en effet à 210 nm, ceci nous permet d'utiliser le réseau au second ordre sans risque de superposition de raies observées au premier ordre. Nous pouvons ainsi résoudre les trois composantes du triplet de l'oxygène atomique.

Le photomultiplicateur est connecté à un oscilloscope numérique (LE CROY 9400) permettant de digitaliser et de moyenner le signal transmis à travers notre post-décharge. Les traces sont ensuite transférées à un micro-ordinateur pour être stockées puis traitées.

3. MESURE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE EN POST-DECHARGE

Afin de savoir si les espèces chargées telles que les électrons peuvent jouer un rôle en post-décharge d'oxygène, nous mesurons par cavité hyperfréquence la densité électronique. Cette méthode est identique à celle décrite au paragraphe III-3.

L'évolution de la densité électronique au cours du temps est présentée figure 3-1 pour des pressions de 0,1 Torr; 0,4 Torr et 1,52 Torr. La durée de l'impulsion était de 100 μ s et la fréquence de répétition de 100Hz.

Les fréquences caractéristiques de décroissance de la densité électronique que nous déduisons de ces mesures sont les suivantes:

Pour P = 0,1 Torr	$\nu \simeq 61\text{KHz}$	\rightarrow	$\tau \simeq 16\mu\text{s}$
Pour P = 0,4 Torr	$\nu \simeq 17\text{KHz}$	\rightarrow	$\tau \simeq 59\mu\text{s}$
Pour P = 1,52 Torr	$\nu \simeq 10\text{KHz}$	\rightarrow	$\tau \simeq 100\mu\text{s}$

Comme nous le verrons au paragraphe 4-5, les fréquences caractéristiques de décroissance de la densité d'oxygène atomique au cours du temps sont de quelques dizaines de Hertz. La densité électronique décroît donc environ mille fois plus rapidement que la densité d'atomes. Ceci nous permet donc de dire que les électrons ne jouent aucun rôle dans la cinétique des atomes $O(^3P_j)$ en post-décharge temporelle.

4 MESURE DE LA DENSITE D'ATOMES $O(^3P_j)$ EN POST-DECHARGE.

4.1 Protocole expérimental.

Le générateur d'impulsions utilisé, dont la tension maximum est de 3 kV, ne nous a permis d'amorcer la décharge que pour des pressions comprises entre 0,1 Torr et 2 Torr. Le courant de décharge est resté fixé à 300 mA durant les impulsions. Afin de dissocier fortement l'oxygène nous avons fixé la durée de l'impulsion à 5 ms.

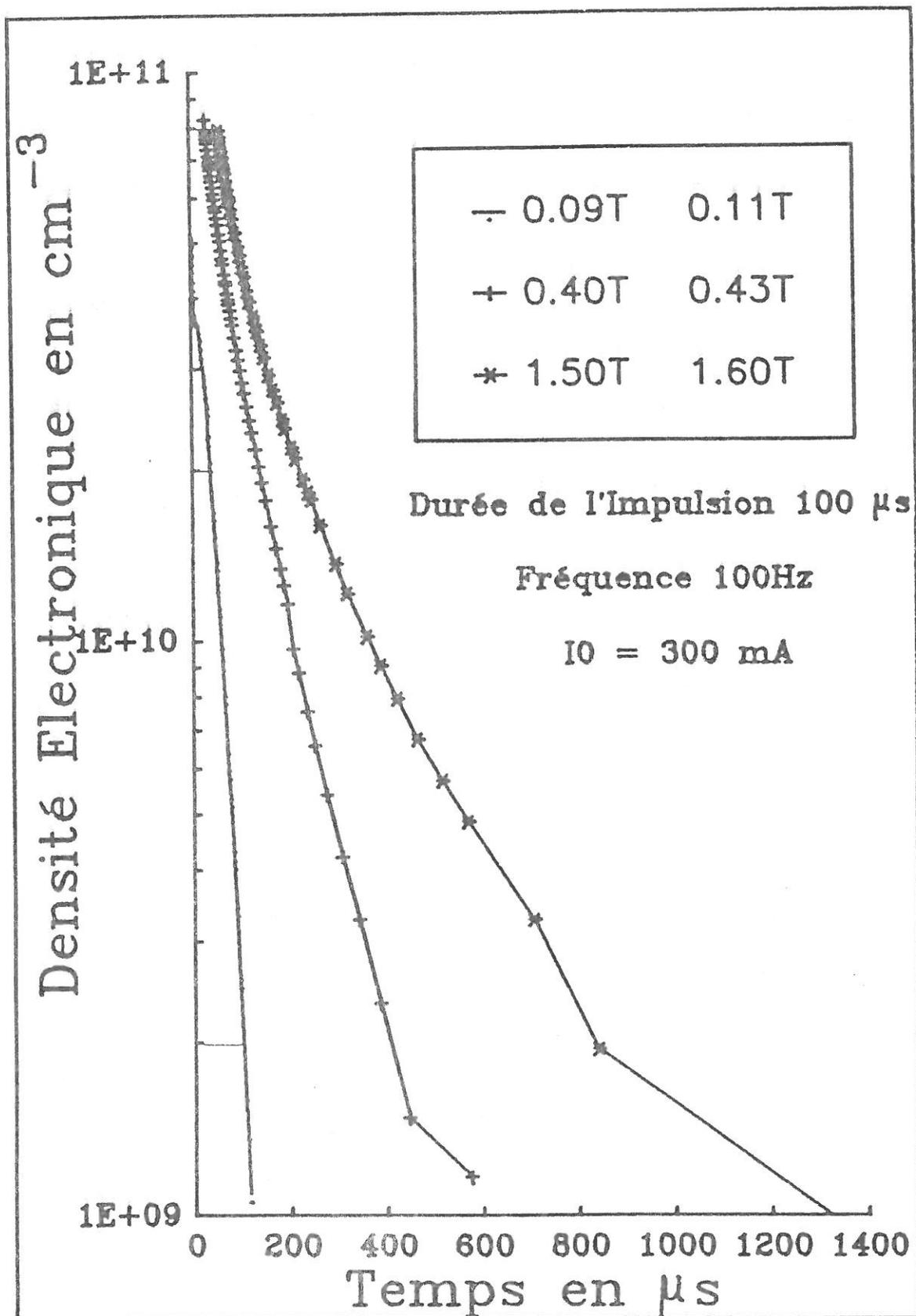


Figure 3-1: Densité électronique en post-décharge.

Comme nous le verrons au paragraphe 4-5, le temps caractéristique de décroissance de la densité d'atome dans l'état fondamental en post-décharge temporelle est de plusieurs dizaines de millisecondes. Puisque nous moyennons l'intensité transmise sur plusieurs post-décharges, il faut attendre que la densité en oxygène atomique soit nulle avant d'amorcer l'impulsion suivante. Nous avons donc utilisé des fréquences de répétition comprises entre 0,1 Hz et 1 Hz.

Les raies observées correspondent à des transitions permises. La source Damany est une source intense de ces raies atomiques. Nous observons donc des intensités bien plus importantes que pour les bandes L.B.H. de l'azote. En post-décharge, la lumière observée est celle émise par la source. Le signal est toujours suffisamment important. Pour obtenir un bon rapport signal sur bruit en post-décharge, il suffit de moyennner sur 100 ou 500 impulsions suivant les cas. La durée de l'acquisition d'une trace est, dans ces conditions, comprise entre 2 mn et 8 mn environ.

La propreté de la décharge et l'état de surface des parois du tube sont très importants pour la reproductibilité des mesures. Afin que les conditions de propreté soient les meilleures possibles et que l'état de surface du tube soit le plus reproductible possible, nous allumons, pendant une heure environ entre chaque série de mesures, une décharge continue avec un fort débit de gaz pour entraîner les impuretés hors du tube. Durant ce traitement, le tube est en plus chauffé extérieurement par des cordons résistifs.

Une série d'acquisitions correspond à la mesure du signal transmis pour les trois composantes du triplet $^3S^0 \rightarrow ^3P_j$. Le temps nécessaire aux mesures et aux transferts des données pour ces trois composantes varie entre 15 mn et 30 mn.

4-2 Mesure de l'absorption.

La figure 4-1 présente, pour une pression de 0,44 Torr, le signal transmis au cours du temps au travers du tube à décharge pour les trois transitions du triplet $^3S^0 \rightarrow ^3P_j$. La durée d'impulsion est de 5 ms et le courant de décharge de 300 mA. Sur cette figure, l'origine des temps est prise 50 ms avant l'impulsion.

Avant la décharge, le signal détecté correspond à l'intensité transmise en l'absence d'atomes d'oxygène. C'est donc l'intensité incidente émise par la source, absorbée par le niveau fondamental de l'oxygène moléculaire $O_2(X^3\Sigma)$. Nous appellerons cette intensité transmise avant la décharge $I_o(\lambda, t = 0)$. Son expression en fonction de l'intensité émise par la source avant le milieu absorbant est la suivante:

$$I_o(\lambda, 0) = I_{o0}(\lambda) \cdot e^{-\sigma_X(\lambda) \cdot [O_2(X)](0) \cdot L} \quad (1)$$

où

- $I_{o0}(\lambda)$ est l'intensité incidente émise par la source avant le milieu absorbant;
- $\sigma_X(\lambda)$ est la section efficace d'absorption par le niveau fondamental de l'oxygène moléculaire $O_2(X^3\Sigma)$;
- $[O_2(X)](0)$ est la densité de molécules sur le niveau fondamental avant la décharge;
- L est la longueur du milieu absorbant (pour notre expérience, $L = 50$ cm).

Après 50 ms, la trace présentée figure 4-1, montre l'impulsion de 5 ms de durée. Le signal détecté est constitué de l'émission des trois composantes du triplet $^3S^0 \rightarrow ^3P_j$ pendant la décharge. Pendant la décharge, l'oxygène est fortement dissocié et excité par collisions électroniques inélastiques. Le signal détecté augmente brusquement, les atomes sont excités vers le niveau $^3S^0$ qui relaxe ensuite vers les trois états du niveau fondamental $O(^3P_j)$ en émettant les raies du triplet. Quand la décharge est coupée, cette émission de transitions radiatives suit la

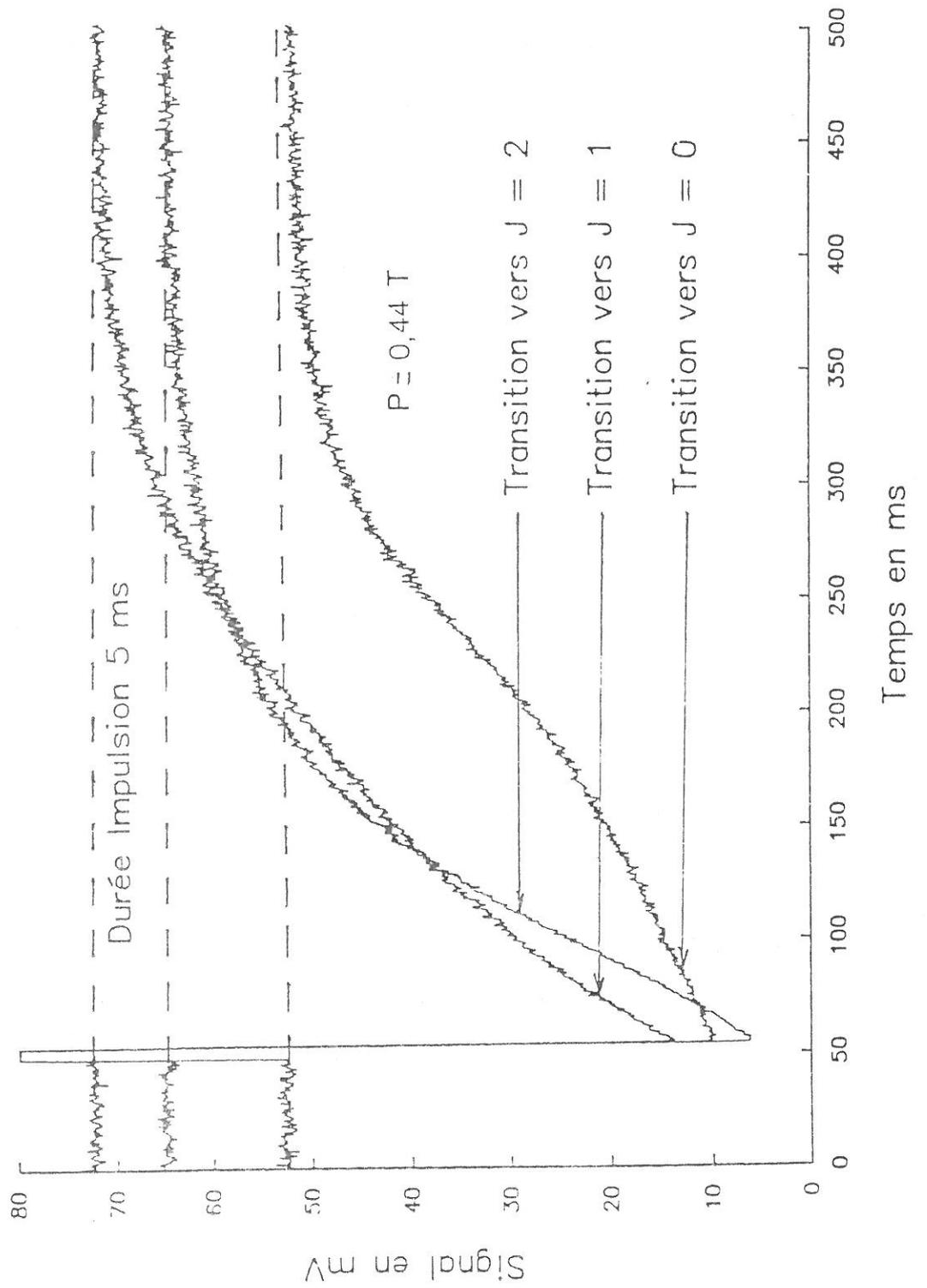


Figure 4-1: Signal transmis.

décroissance du courant. Le temps de décroissance du courant est de quelques microsecondes. Dans la post-décharge, le signal lumineux mesuré ne correspond donc pas à une fluorescence.

La dernière partie de la trace présentée figure 4-1 correspond à l'intensité détectée pendant la post-décharge. Durant cette post-décharge, les atomes dans leur état fondamental, absorbent une partie de la lumière V.U.V. émise par la source et se trouvent réexcités sur le niveau $^3S^0$ radiatif. Ce niveau se désexcite très rapidement en émettant les raies du triplet de façon isotrope. La contribution de cette émission spontanée au signal détecté pendant la post-décharge dans la direction d'observation est donc négligeable devant l'intensité transmise à travers le milieu absorbant. Le signal détecté en post-décharge est donc uniquement constitué de l'intensité transmise à travers la post-décharge temporelle.

Au début de la post-décharge, le signal est bien moins intense que celui détecté avant la décharge. Cette intensité transmise augmente ensuite au cours du temps jusqu'à atteindre l'intensité détectée avant la décharge.

Cette intensité transmise, que nous appellerons $I_T(\lambda, t)$, correspond à l'intensité émise par la source et absorbée, en partie par les molécules dans leur état fondamental et en partie par les atomes $O(^3P_j)$ présents dans la post-décharge.

La relation entre cette intensité transmise et l'intensité incidente émise par la source est:

$$I_T(\lambda, t) = I_{o_0}(\lambda) \cdot e^{-\sigma_X(\lambda) \cdot [O_2(X)](t) \cdot L} \cdot e^{-K(\lambda, t) \cdot L} \quad (2)$$

La première exponentielle correspond à l'absorption par les molécules dans leur état fondamental. Nous avons une expression identique à celle de la relation (1) mais ici, la densité de molécules $[O(X)](t)$ varie au cours du temps à cause de la réassociation atomique.

Dans la seconde exponentielle, $K(\lambda, t)$ est le coefficient d'absorption par les atomes $O(^3P_j)$. Nous définirons ce coefficient de façon plus détaillée au paragraphe 4-3. Ce coefficient varie au cours du temps car la densité d'atomes $O(^3P_j)$ diminue au cours de la post décharge temporelle.

Nous pouvons écrire l'intensité transmise durant la post-décharge de la manière suivante:

$$I_T(\lambda, t) = I_o(\lambda, t) \cdot e^{-K(\lambda, t) \cdot L} \quad (3)$$

avec

$$I_o(\lambda, t) = I_{o_0}(\lambda) \cdot e^{-\sigma_x(\lambda) \cdot [O_2(x)](t) \cdot L} \quad (4)$$

Dans ces relations $I_o(\lambda, t)$ correspond à l'intensité transmise après absorption par les molécules dans leur état fondamental.

A partir de l'intensité transmise avant la décharge $I_o(\lambda, 0)$ et de l'intensité transmise en post-décharge temporelle $I_T(\lambda, t)$, nous définissons l'absorption expérimentale que nous noterons $A_L^{exp}(\lambda, t)$ de la façon suivante:

$$A_L^{exp}(\lambda, t) = \frac{I_o(\lambda, 0) - I_T(\lambda, t)}{I_o(\lambda, 0)} \quad (5)$$

La figure 4-2 présente l'absorption expérimentale ainsi calculée pour les trois composantes du triplet d'après les intensités transmises présentées sur la figure 4-1.

Dans le paragraphe suivant, nous verrons comment, d'après cette absorption expérimentale, nous pouvons calculer la densité d'atomes sur chaque sous niveau de l'état fondamental $O(^3P_j)$.

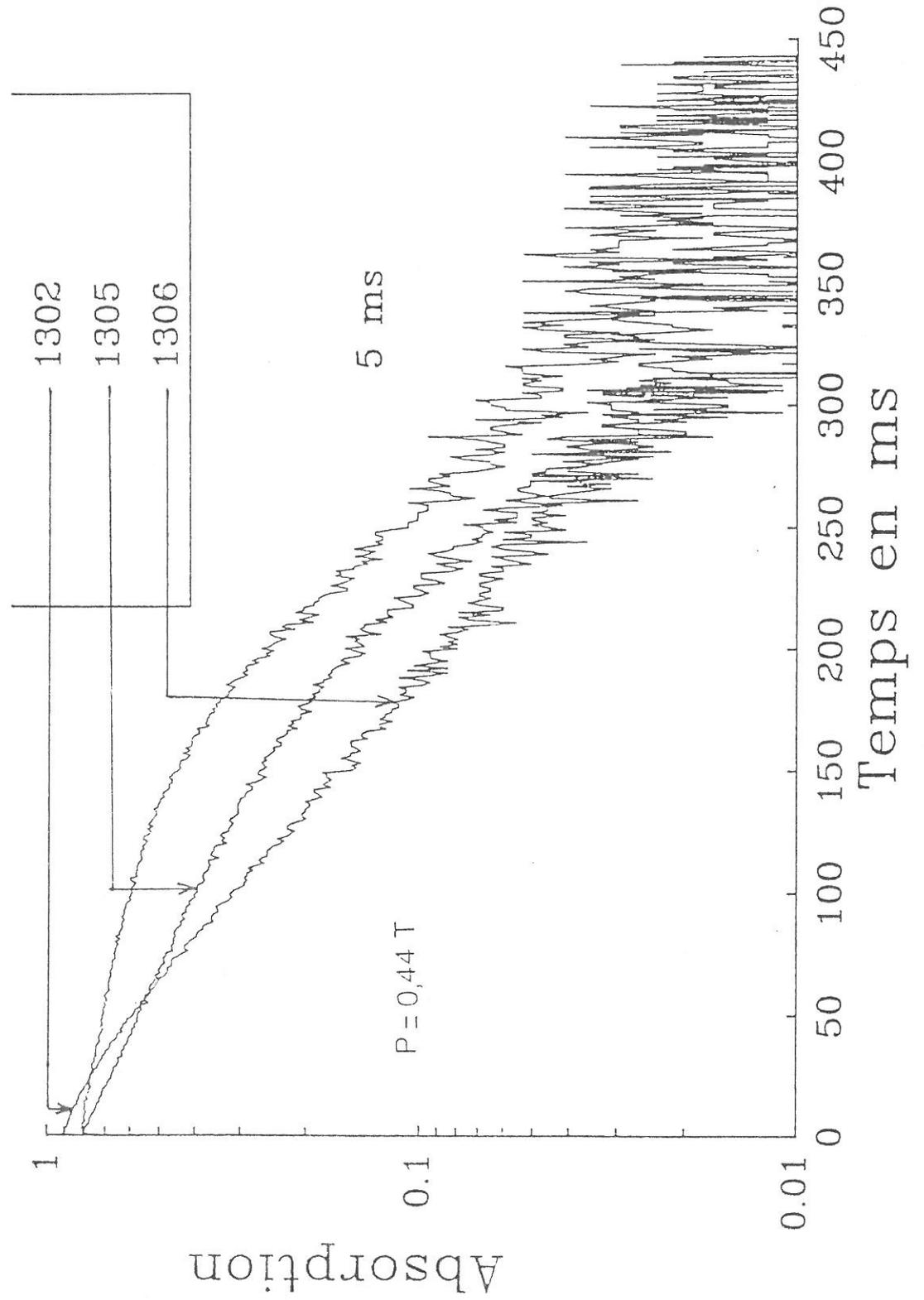


figure 4-2: Absorption expérimentale.

4-3 De l'absorption expérimentale à la densité d'atomes.

Le but de ce chapitre est de montrer comment, à partir de l'absorption expérimentale sur chaque composante du triplet, nous pouvons calculer la densité d'atomes sur chaque sous niveau $O(^3P_j)$.

Nous avons vu au paragraphe précédent qu'une partie de la lumière incidente émise par la source était absorbée par les atomes présents en post-décharge. Une partie de la lumière incidente est aussi absorbée par l'état fondamental moléculaire $O_2(^1\Sigma)$ vers un continuum. La densité d'oxygène moléculaire sur le niveau fondamental varie au cours du temps pendant la post-décharge. L'absorption expérimentale définie au paragraphe précédent ne tient pas compte de cette variation temporelle de la densité de molécules sur l'état fondamental puisqu'elle est définie par rapport au signal transmis avant la décharge. Il faudra donc effectuer une correction pour obtenir la correspondance entre l'absorption expérimentale et la densité d'atomes sur les niveaux $O(^3P_j)$.

Dans un premier paragraphe nous définirons l'absorption atomique, c'est à dire l'absorption temporelle due uniquement à la présence des atomes en post-décharge. Puis, dans un second paragraphe, nous établirons la relation liant cette absorption atomique et l'absorption expérimentale afin de pouvoir en extraire les densités atomiques.

Définition de l'absorption atomique.

L'intensité lumineuse transmise à travers la post-décharge a été définie au paragraphe précédent par la relation (2):

$$I_T(\lambda, t) = I_{00}(\lambda) \cdot e^{-\sigma_X(\lambda) \cdot [O_2(X)](t) \cdot L} \cdot e^{-K(\lambda, t) \cdot L}$$

$K(\lambda, t)$ est le coefficient d'absorption par les atomes dont la densité $[O(^3P_j)](t)$ est une fonction du temps. Ce coefficient s'écrit sous la forme d'un produit du coefficient d'absorption au centre de la raie à la

longueur d'onde λ_0 et d'une fonction $P(\lambda, t)$ représentant le profil de la raie d'absorption qui en toute rigueur dépend aussi du temps:

$$K(\lambda, t) = K(\lambda_0, t) \cdot P(\lambda, t) \quad (6)$$

L'élargissement des raies est du à deux phénomènes

Le premier élargissement est du à la largeur naturelle des raies observées. Pour un niveau dont la durée de vie τ est finie, le principe d'incertitude de Heisenberg donne la largeur naturelle des raies d'absorption:

$$\Delta\nu_N = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\tau} \quad (7)$$

Dans notre cas, le niveau $^3S^0$ se désexcite sur les trois sous niveaux $0(^3P_j)$. La durée de vie $\frac{1}{\tau}$ est donc la somme des trois coefficients d'émission spontanée des transitions:



Si seul l'élargissement naturel était à prendre en compte, le profil de la raie d'absorption serait une lorentzienne:

$$P(\nu) = \frac{1}{1 + \left(\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_N} \right)^2} \quad (8)$$

La seconde cause d'élargissement est l'effet Doppler. Les atomes présents dans la post-décharge ont un mouvement d'agitation thermique. L'élargissement Doppler (en fréquence) de la raie d'absorption est donné par la relation :

$$\Delta\nu_D(t) = \sqrt{8R \ln 2} \cdot \nu_0 \cdot \sqrt{\frac{T_{\text{atome}}(t)}{M}} \quad (9)$$

où:

- R est la constante des gaz parfaits en $J.K^{-1}.mol^{-1}$
- M est la masse molaire des atomes en $kg.mol^{-1}$.
- $T_{\text{atome}}(t)$ est la température des atomes en post-décharge temporelle qui, toute rigueur, dépend du temps.

Dans notre calcul, nous avons considéré que la température des atomes était indépendante du temps et égale à la température ambiante:

$$T_{\text{atome}}(t) \simeq 300 \text{ K}$$

Il est probable qu'à la fin de la décharge de durée 5 ms, la température du gaz soit plus élevée. Cependant, nous verrons que nous ne nous intéresserons qu'à la post-décharge lointaine où cette approximation est justifiée. Notons que, compte tenu de cette approximation, les densités obtenues dans les premiers instants de la post-décharge temporelle seront probablement erronées. Dans la suite de notre étude, l'élargissement par effet Doppler est donc considéré comme invariant au cours du temps.

Quand seul l'élargissement par effet Doppler est significatif, le profil en fréquence de la raie d'absorption est une Gaussienne :

$$P(\nu) = e^{-\left(\frac{2\ln 2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu_D}\right)^2} \quad (10)$$

Dans notre cas, il faut tenir compte des deux élargissements. Le profil des raies d'absorption est donc un profil de Voigt, produit de convolution du profil Doppler et du profil naturel. Son expression en fonction de la longueur d'onde est donné par l'expression:

$$P(\lambda) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{a^2 + (w-y)^2} \cdot dy \quad (11)$$

Avec:

$$\begin{aligned} \bullet a &= \frac{\Delta\nu_N}{\Delta\nu_D} \cdot \sqrt{\ln 2} \\ \bullet w &= \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \cdot \sqrt{\ln 2} \end{aligned}$$

Pour un tel profil, le coefficient d'absorption au centre de la raie à la longueur d'onde λ_0 est donné par la relation:

$$K(\lambda_0, t) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc} \cdot \frac{\sqrt{4\pi \ln 2}}{\Delta\nu_D} \cdot f \cdot [O(^3P_j)](t) \quad (12)$$

où

- $\Delta\nu_D$ est l'élargissement par effet Doppler,
- e est la charge de l'électron,
- m est la masse de l'électron,
- c est la célérité de la lumière,
- ϵ_0 est la permittivité du vide,
- f est la force d'oscillateur de la transition.

En remplaçant $\Delta\nu_D$ par son expression donnée en (9), nous obtenons :

$$K(\lambda_0, t) = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right) \cdot \sqrt{\frac{\pi M}{2R}} \cdot \lambda_0 \cdot f \cdot \frac{[O(^3P_j)](t)}{\sqrt{T_g}} \quad (13)$$

ce qui donne dans le système S.I. (M.K.S.):

$$K(\lambda_0, t) = 4,65 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda_0 \cdot f \cdot \frac{[O(^3P_j)](t)}{\sqrt{T_g}} \quad (14)$$

Nous définissons l'absorption due à la présence des atomes dans la post-décharge temporelle par la relation:

$$A_L^{\text{atomique}}(\lambda, t) = \frac{I_0(\lambda, t) - I_T(\lambda, t)}{I_0(\lambda, t)} \quad (15)$$

$I_0(\lambda, t)$ a été définie au paragraphe 4-3 par la relation (4).

La fonction d'appareil de notre dispositif $F(\lambda)$ est bien plus large que les profils des raies atomiques incidentes et que les profils d'absorption. Nous devons donc tenir compte de cette fonction d'appareil. Nous obtenons donc :

$$A_L^{\text{atomique}}(\lambda, t) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I_{00}(\lambda-y) e^{-\sigma_\chi(\lambda-y)} [O_2(x)](t) \cdot L \left(1 - e^{-K(\lambda_0, t) \cdot P(\lambda-y) \cdot L}\right) F(y) dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} I_{00}(\lambda-y) \cdot e^{-\sigma_\chi(\lambda-y)} [O_2(x)](t) \cdot L \cdot F(y) dy} \quad (16)$$

Nous avons considéré que la section efficace d'absorption $\sigma_\chi(\lambda)$ d'une composante du triplet est constante sur la largeur de la raie d'émission. Cette approximation est valable car les raies émises sont très fines par rapport aux variations de $\sigma_\chi(\lambda)$. Ceci nous permet de simplifier l'expression de l'absorption atomique.

Nous obtenons :

$$A_L^{\text{atomique}}(\lambda, t) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I_{00}(\lambda-y) \cdot \left(1 - e^{-K(\lambda_0, t) \cdot P(\lambda-y) \cdot L}\right) \cdot F(y) \cdot dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} I_{00}(\lambda-y) \cdot F(y) \cdot dy} \quad (17)$$

Les profils des trois raies atomiques $I_{00}(\lambda)$ émises par la source sont présentés figures 4-3 à 4-5. Ces profils ont été mesurés avec le spectromètre V.U.V. de 10 m de distance focale de l'observatoire de Meudon.

La fonction d'appareil $F(\lambda)$ a été déterminée à partir de l'aile bleue de la transition $^3S^0 - ^3P_2$ à 130.2 mm et de l'aile rouge de la transition $^3S^0 - ^3P_0$ à 130.6 mm émises par la source en absence d'absorption et enregistrées avec notre monochromateur dont les fentes étaient réglées dans nos conditions de mesures. Cette fonction d'appareil est présentée figure 4-6.

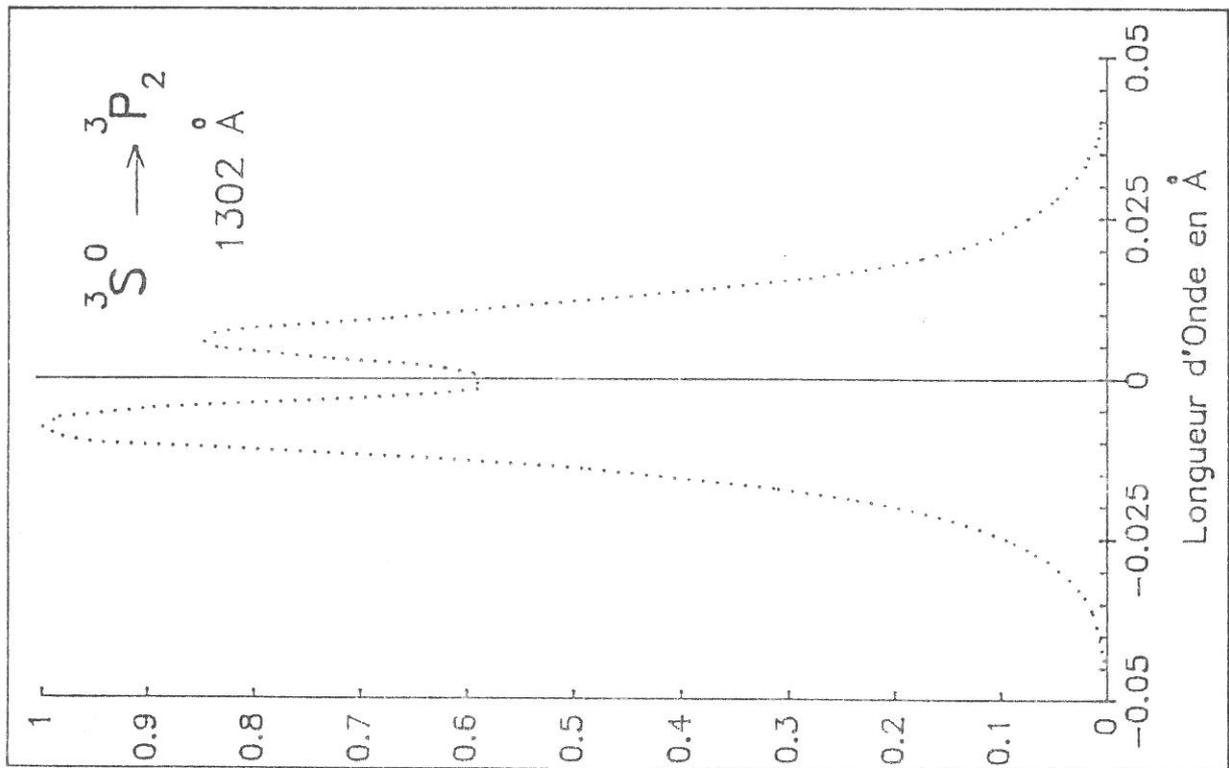
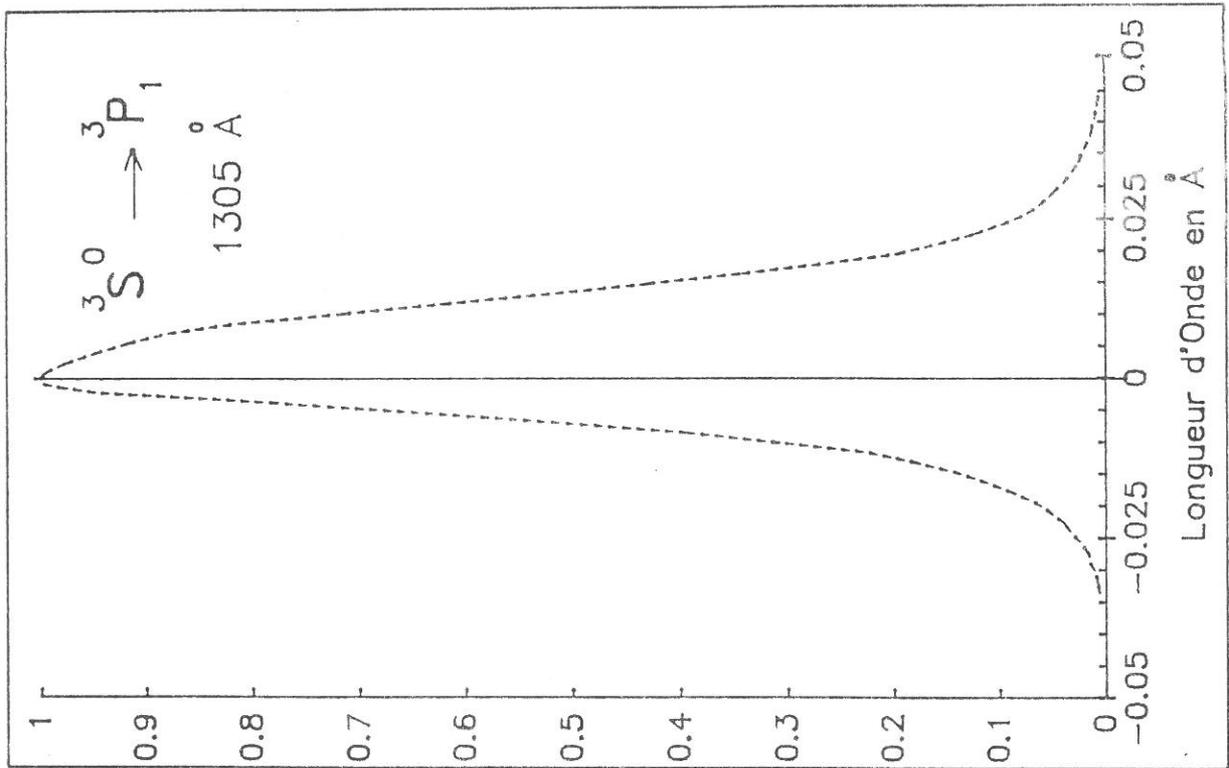


Figure 4-3: Profil haute résolution.

Figure 4-4: Profil haute résolution.

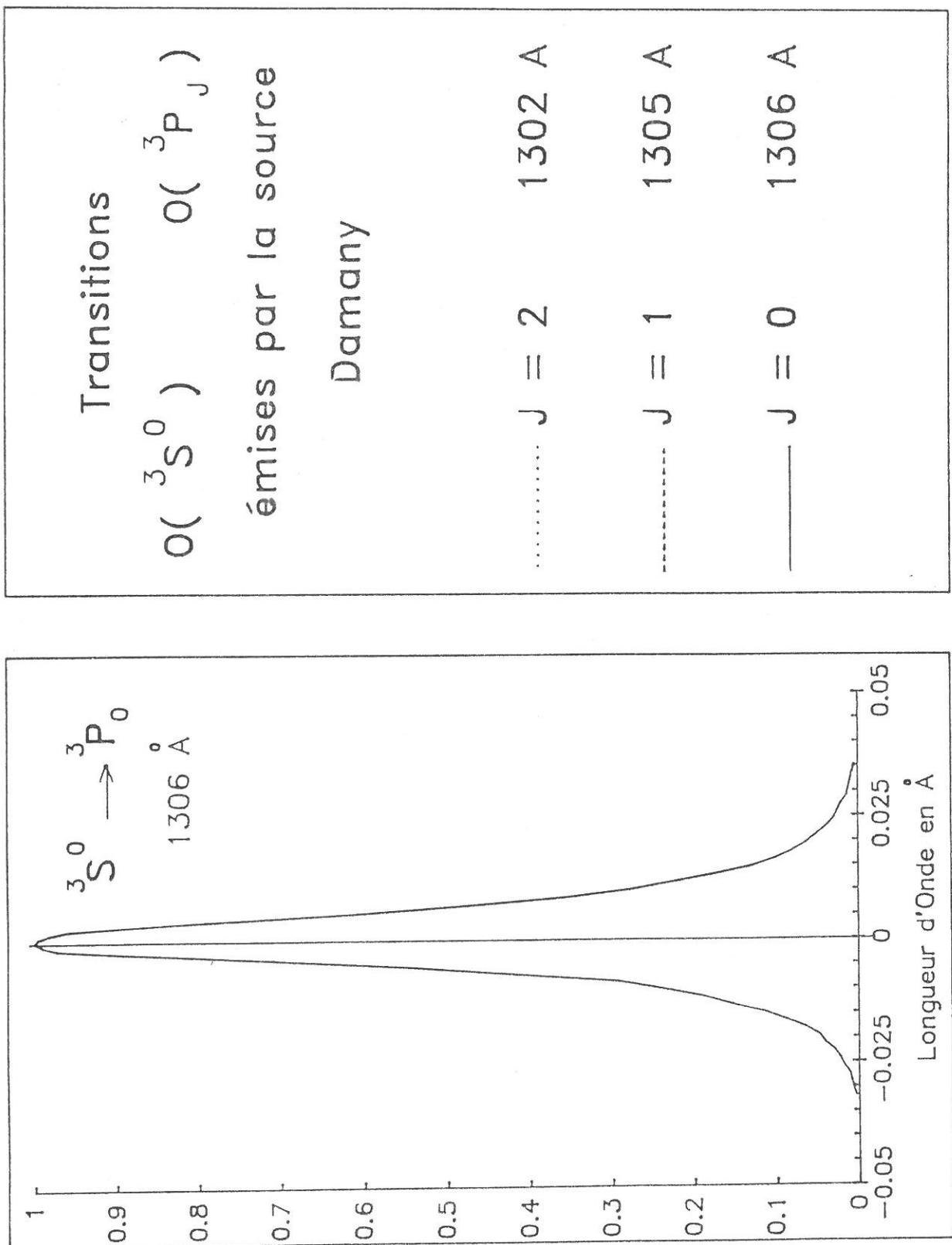


Figure 4-5: Profil haute résolution.

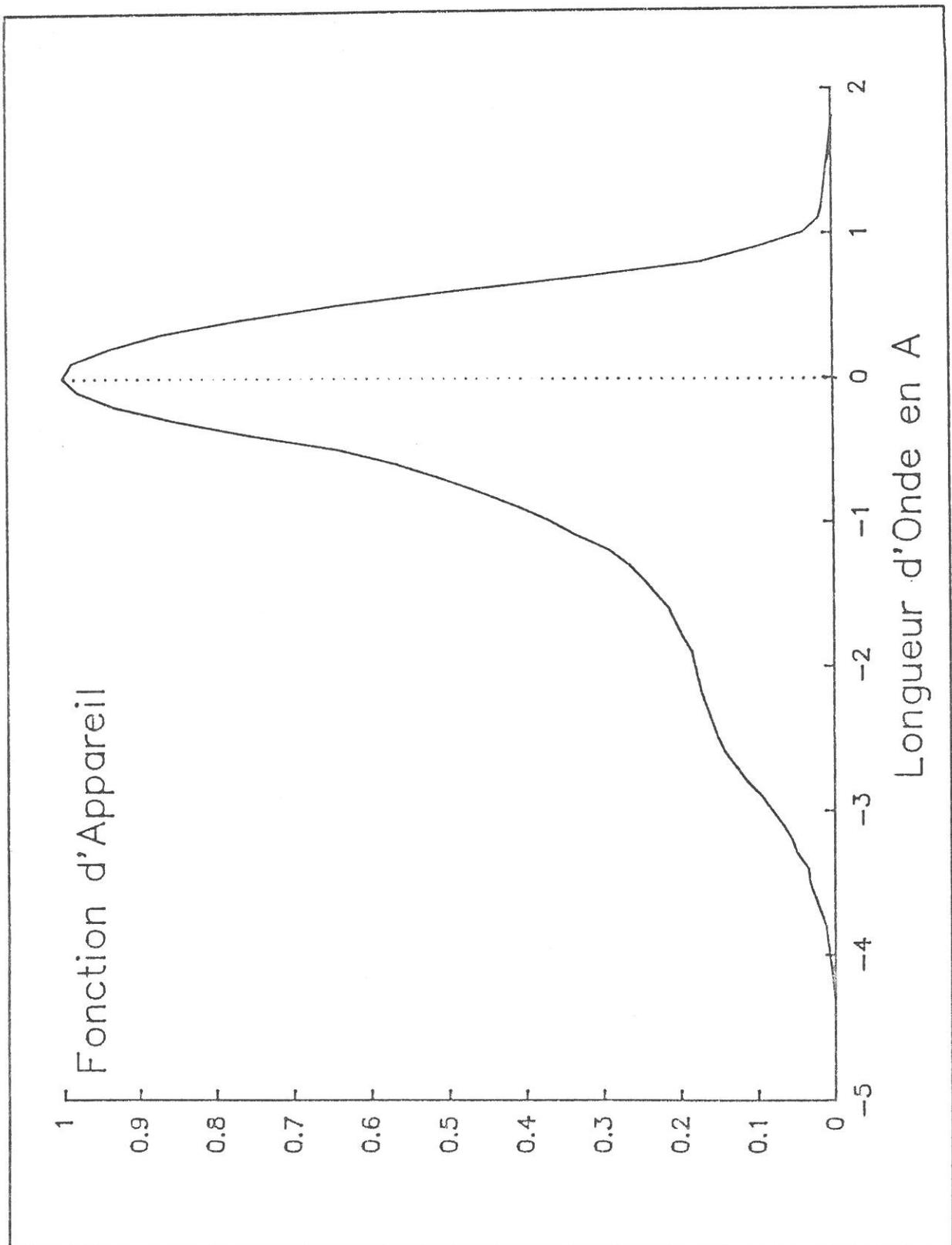


Figure 4-6: Fonction d'appareil.

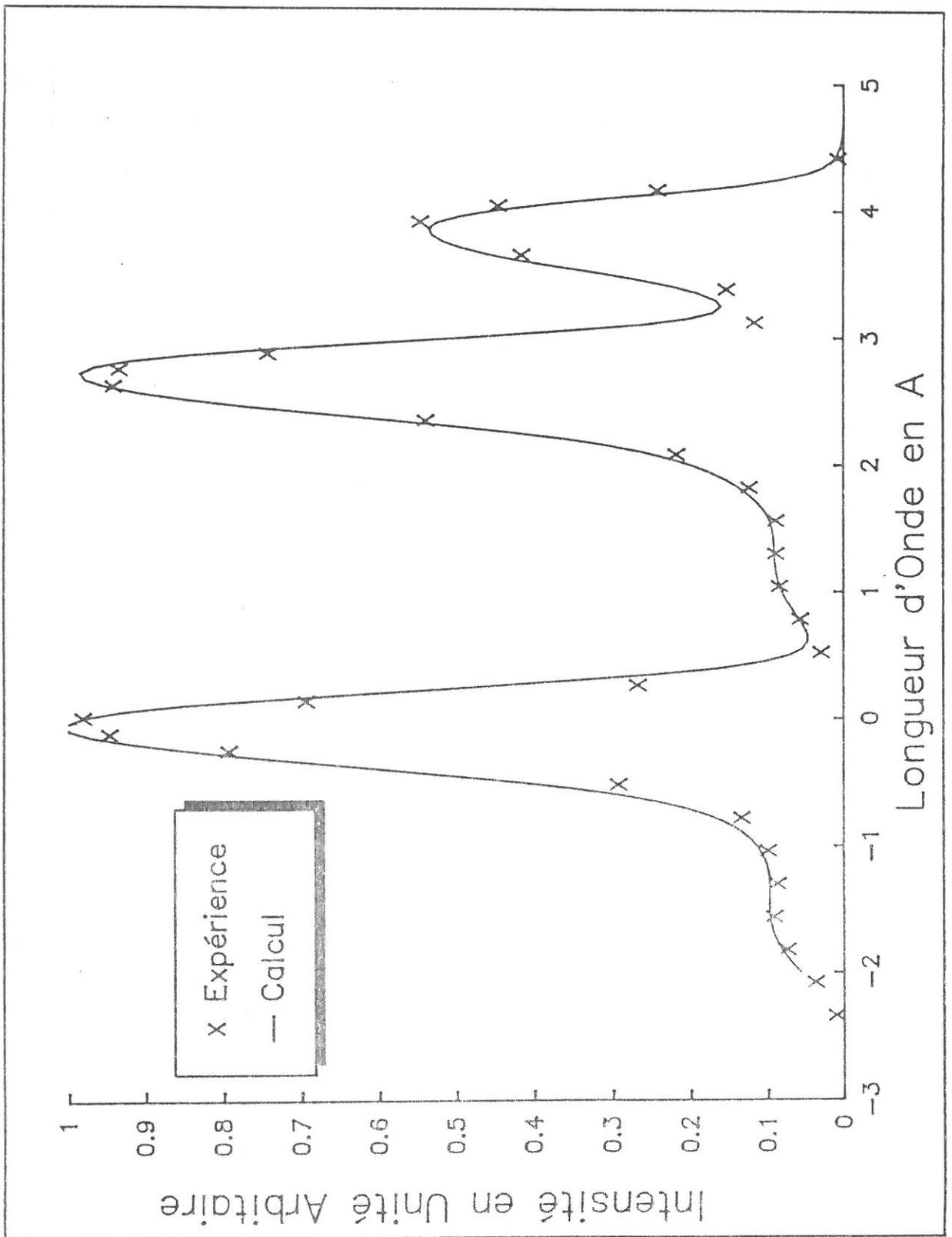


Figure 4-7: Comparaison entre spectre expérimental et spectre calculé.

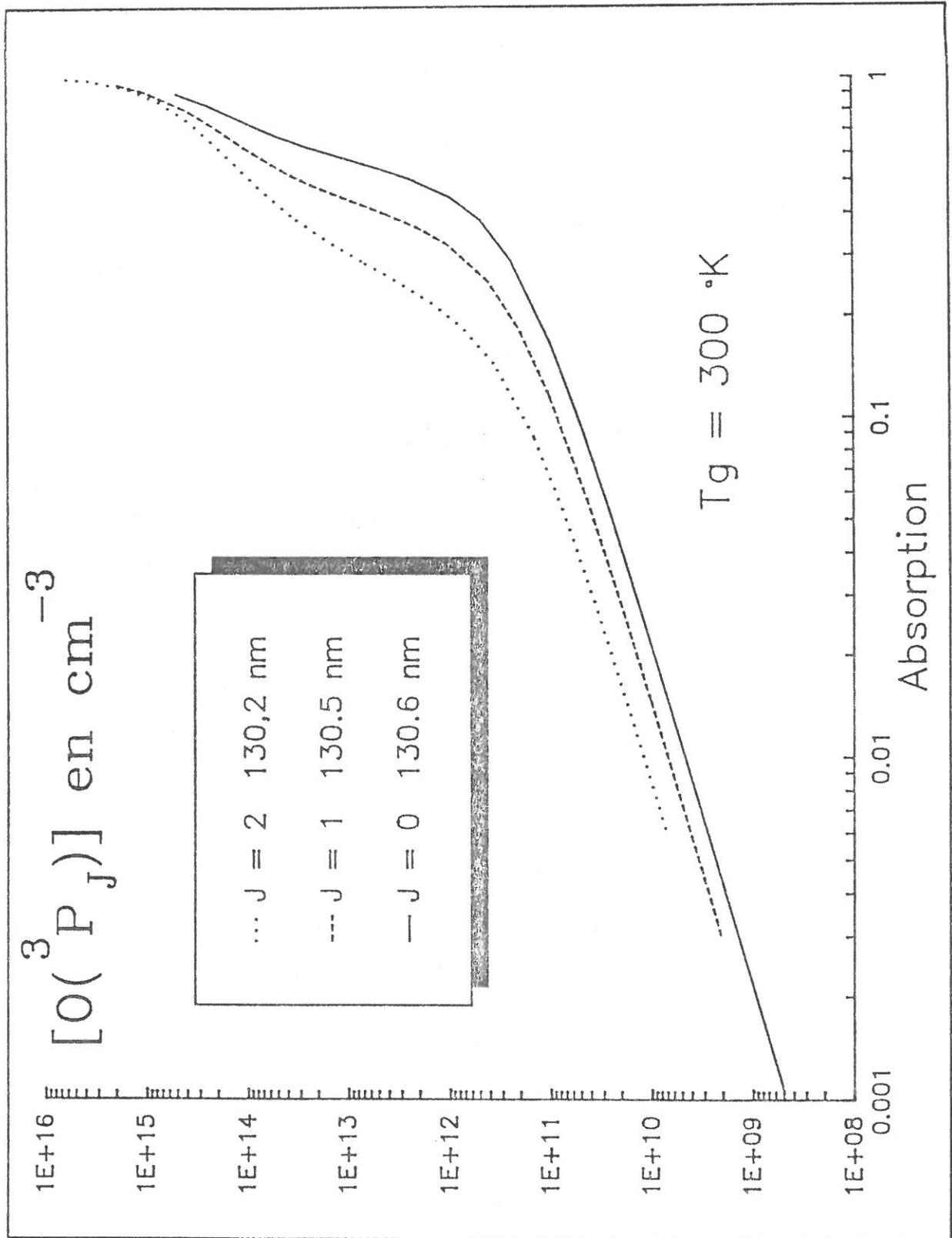


Figure 4-8: Densité atomique en fonction de l'absorption atomique.

Nous avons calculé le spectre des trois composantes du triplet à partir du produit de convolution de la fonction d'appareil et du spectre haute résolution des trois composantes $I_{00}(\lambda)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_{00}(\lambda-y) \cdot F(y) \cdot dy$$

Nous comparons ce spectre calculé avec le spectre enregistré du triplet (figure 4-7). Nous voyons que l'accord est correct. Nous validons ainsi notre calcul de convolution. Cette comparaison est présentée figure 4-7. Nous voyons que l'accord entre le calcul et l'expérience est correct.

La figure 4-8 présente la correspondance entre l'absorption atomique et la densité d'atomes sur chaque sous niveau j du fondamental calculée à l'aide d'un programme mis au point au L.P.G.P. par Gérard Gousset.

Correspondance entre l'absorption mesurée et l'absorption atomique

L'absorption expérimentale a été définie par la relation (5) de la manière suivante:

$$A_L^{\text{exp}}(\lambda, t) = \frac{I_0(\lambda, 0) - I_T(\lambda, t)}{I_0(\lambda, 0)}$$

où $I_0(\lambda, 0)$ est le signal transmis avant la décharge.

Cette absorption expérimentale est différente de l'absorption atomique que nous venons de définir.

$$A_L^{\text{atomique}}(\lambda, t) = \frac{I_0(\lambda, t) - I_T(\lambda, t)}{I_0(\lambda, t)}$$

Nous avons, d'après la définition de $I_0(\lambda, t)$ établie au paragraphe 4-2, relation (4) :

$$1 - A_L^{\text{atomique}}(\lambda, t) = \frac{I_T(\lambda, t)}{I_{00}(\lambda) \cdot e^{-\sigma_X(\lambda) \cdot [O_2(X)](t) \cdot L}} \quad (18)$$

Si nous supposons que la pression reste constante durant la post-décharge temporelle, nous avons la relation:

$$[O_2(X)](t) = [O_2(X)](0) - [O](t) \quad (19)$$

où $[O](t)$ est la densité totale d'atomes d'oxygène dans l'état fondamental.

En remplaçant dans l'expression (18) la densité de molécules dans l'état fondamental à l'instant t par son expression en fonction de la densité de molécules dans l'état fondamental avant la décharge $[O_2(X)](0)$ et de la densité totale d'atomes au temps t $[O](t)$, nous obtenons:

$$1 - A_L^{\text{atomique}}(\lambda, t) = \frac{I_T(\lambda, t)}{I_{00}(\lambda) \cdot e^{-\sigma_X(\lambda) \cdot [O_2(X)](0) \cdot L} \cdot e^{\sigma_X(\lambda) \cdot [O](t) \cdot L}} \quad (20)$$

ce qui, compte tenu de l'expression (1) se simplifie en:

$$1 - A_L^{\text{atomique}}(\lambda, t) = \frac{I_T(\lambda, t)}{I_0(\lambda, 0) \cdot e^{\sigma_X(\lambda) \cdot [O](t) \cdot L}} \quad (21)$$

D'après l'expression de l'absorption expérimentale, nous obtenons la relation liant cette absorption expérimentale à l'absorption atomique:

$$(1 - A_L^{\text{atomique}}(\lambda, t)) \cdot e^{\sigma_X(\lambda) \cdot [O](t) \cdot L} = 1 - A_L^{\text{exp}}(\lambda, t) \quad (22)$$

La correspondance entre la densité d'atomes sur chaque sous niveau $O(^3P_j)$ et l'absorption expérimentale sur chaque composante du triplet est calculée à l'aide d'un programme mis au point par Gérard Gousset.

Les données nécessaires à ce calcul sont :

- les profils haute résolution $I_{00}(\lambda)$ des trois raies émises par la source pour les trois composantes du triplet présentés figure 4-3 à 4-5,
- la fonction d'appareil $F(\lambda)$ de notre dispositif expérimental présentée figure 4-6,
- la température des atomes que nous avons supposés thermalisés à 300 K,
- les forces d'oscillateur des trois transitions du triplet qui sont égales à $f = 0,048$ [55],

- les sections efficaces d'absorption sur le niveau fondamental moléculaire supposées constantes sur la largeur d'une raie d'émission:

$$\sigma_{\chi}(130.2 \text{ nm}) = 4,12 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_{\chi}(130.5 \text{ nm}) = 3,72 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_{\chi}(130.6 \text{ nm}) = 3,62 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \quad [56].$$

4-4 Densité atomique en post-décharge temporelle

Les figures 4-9 à 4-16 présentent les densités en atomes $O(^3P_0)$, $O(^3P_1)$ et $O(^3P_2)$ que nous avons calculées à partir de la mesure de l'absorption en post-décharge temporelle.

Pendant les 150 premières millisecondes de la post-décharge, l'évolution des densités en atomes $O(^3P_j)$ présentée sur ces figures est certainement erronée. En effet, pour le calcul de la densité atomique à partir de l'absorption expérimentale, nous avons supposé que la température du gas était de 300 K.

Afin de mettre en évidence ce problème de température pendant les premiers instants de la post-décharge temporelle, nous avons fait une mesure de l'absorption pour une pression de 0,65 Torr avec une largeur d'impulsion de 5 ms, puis une autre mesure dans les mêmes conditions avec une largeur de 500 μ s. Nous avons ensuite calculé la densité atomique d'après ces mesures en supposant une température de 300 K.

Les résultats obtenus sont présentés figures 4-9 et 4-10.

En comparant ces résultats, nous voyons que l'évolution de la densité en atomes $O(^3P_j)$ est sensiblement la même pour les deux conditions de durée d'impulsion en lointaine post-décharge. En revanche, pour les premiers instants de la post-décharge, l'évolution de la densité en atomes $O(^3P_j)$ calculée est plus rapide pour la durée d'impulsion de 500 μ s.

En changeant la durée de l'impulsion, nous avons changé les conditions initiales sur la température en début de post-décharge. La température est d'autant plus proche de 300 K que la durée de l'impulsion est courte.

La comparaison entre ces deux résultats nous permet de situer à partir de quel instant de la post-décharge l'approximation $T_g = 300 \text{ K}$ est valable. Cette approximation est justifiée quand l'évolution de la densité en atomes calculée au cours du temps ne change plus en fonction de la largeur de l'impulsion. L'évolution de la densité calculée est correcte à partir de la décroissance rapide. Dans la suite de notre étude, nous considérerons donc uniquement l'évolution de la densité en atomes $O(^3P_j)$ postérieure à cet instant.

Les figures 4-11 à 4-16 présentent l'évolution des densités en atomes obtenues pour des pressions de 0,27 Torr; 0,44 Torr; 0,71 Torr; 0,87 Torr; 1 Torr et 2 Torr avec une durée d'impulsion de 5 ms.

La décroissance de la densité en atomes $O(^3P_j)$ ne peut pas être décrite comme une simple exponentielle. Elle est constituée d'une partie rapide puis d'une décroissance plus lente. A pression fixée, l'évolution temporelle de la densité est sensiblement la même pour tous les sous niveaux.

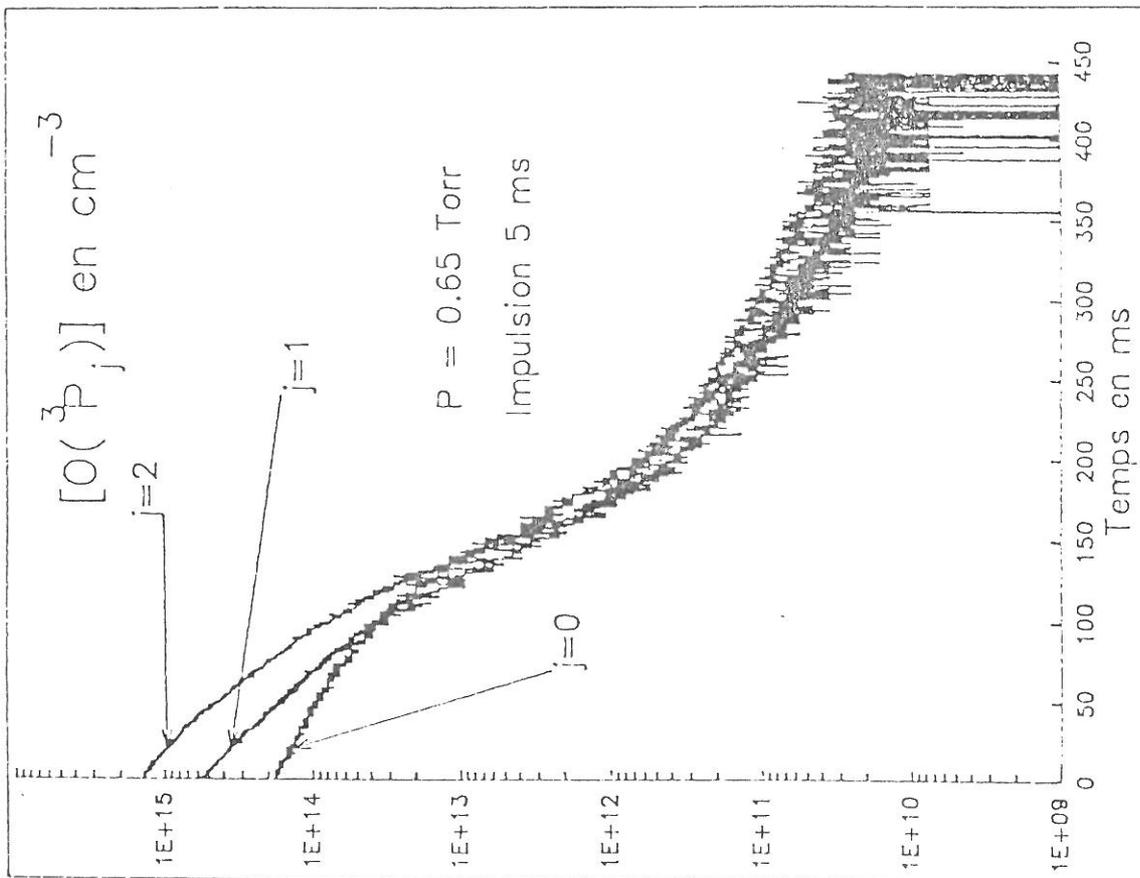
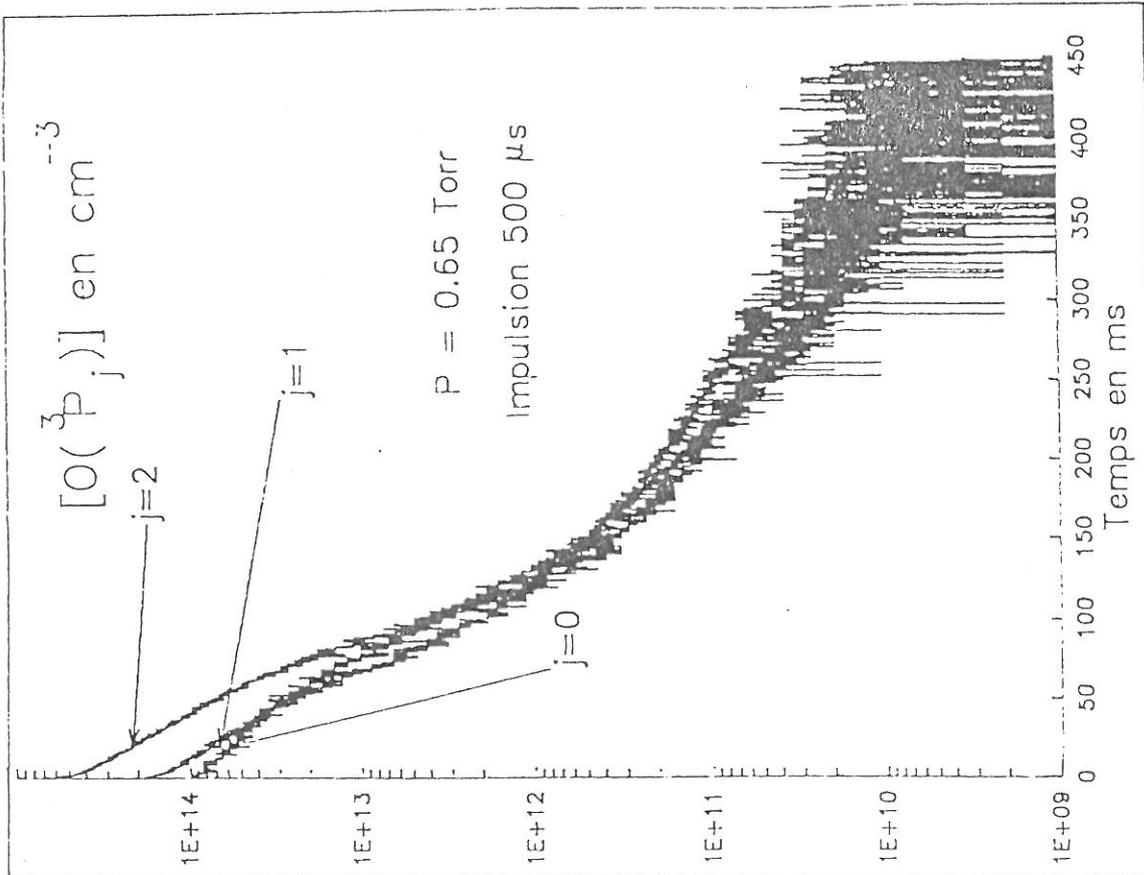


Figure 4-9: Evolution temporelle de la densité atomique.
 figure 4-10: Evolution temporelle de la densité atomique.

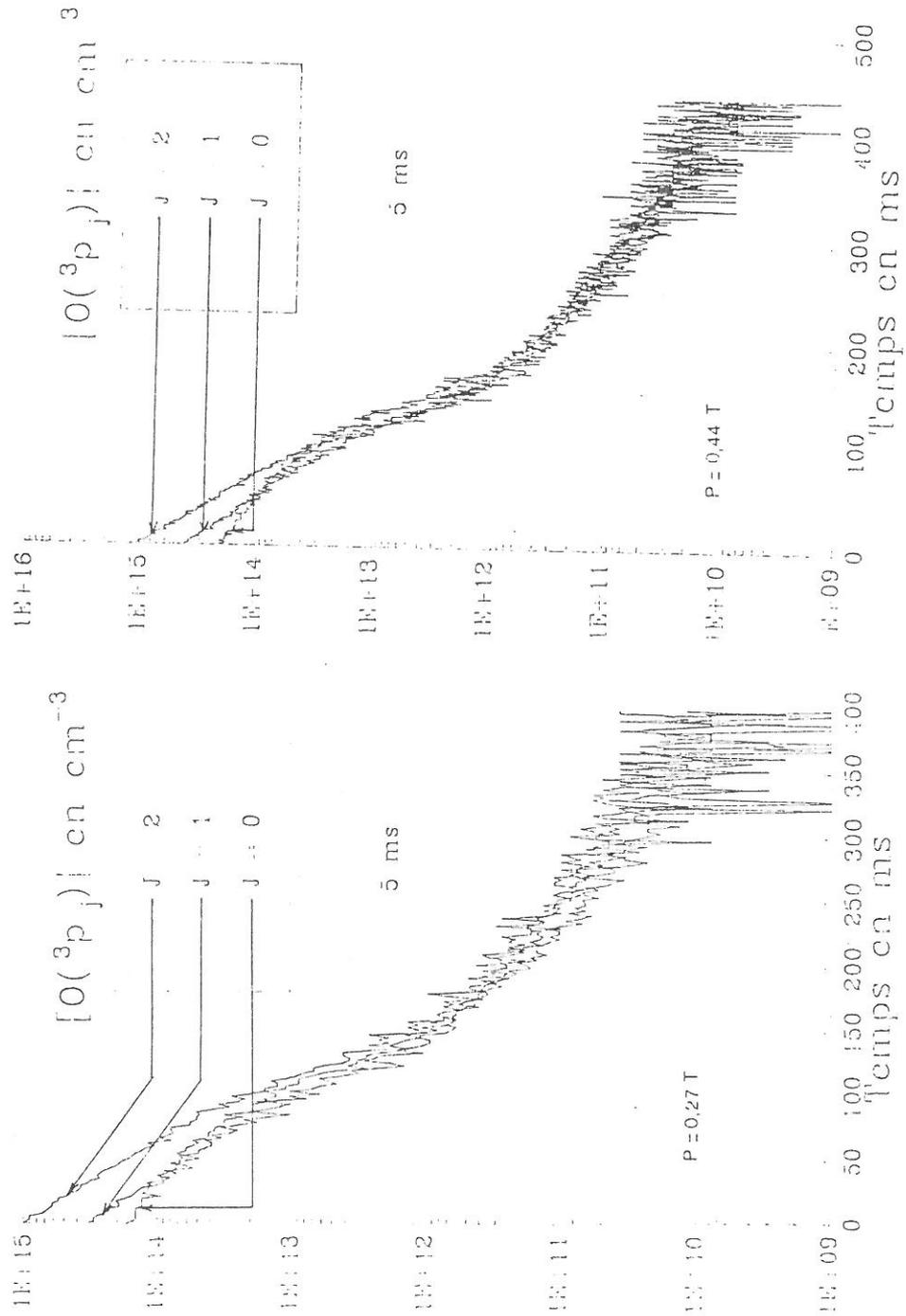


Figure 4-11: Evolution temporelle de la densité atomique.

figure 4-12: Evolution temporelle de la densité atomique.

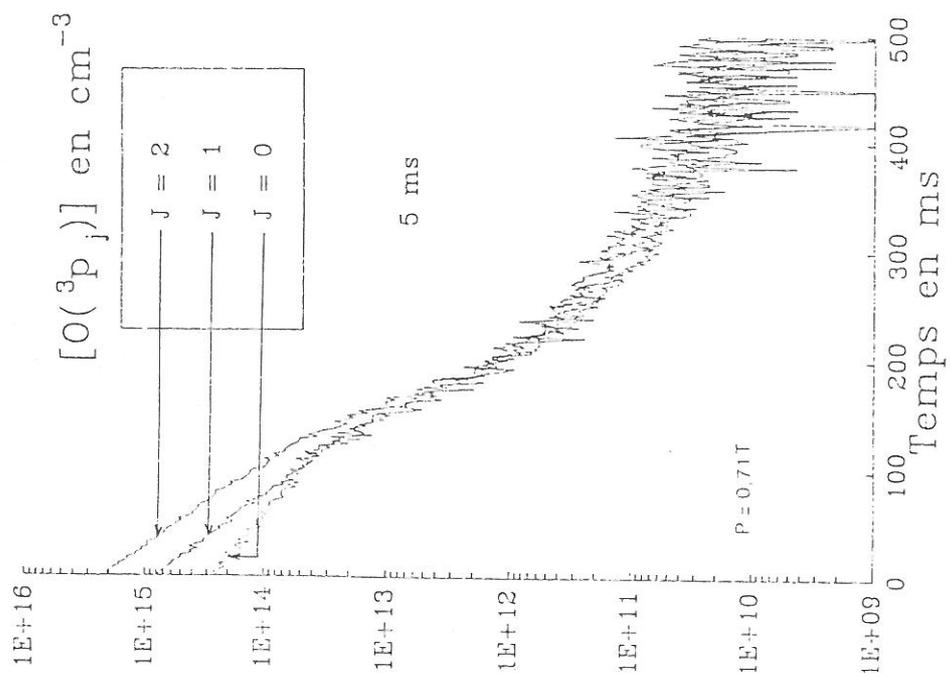
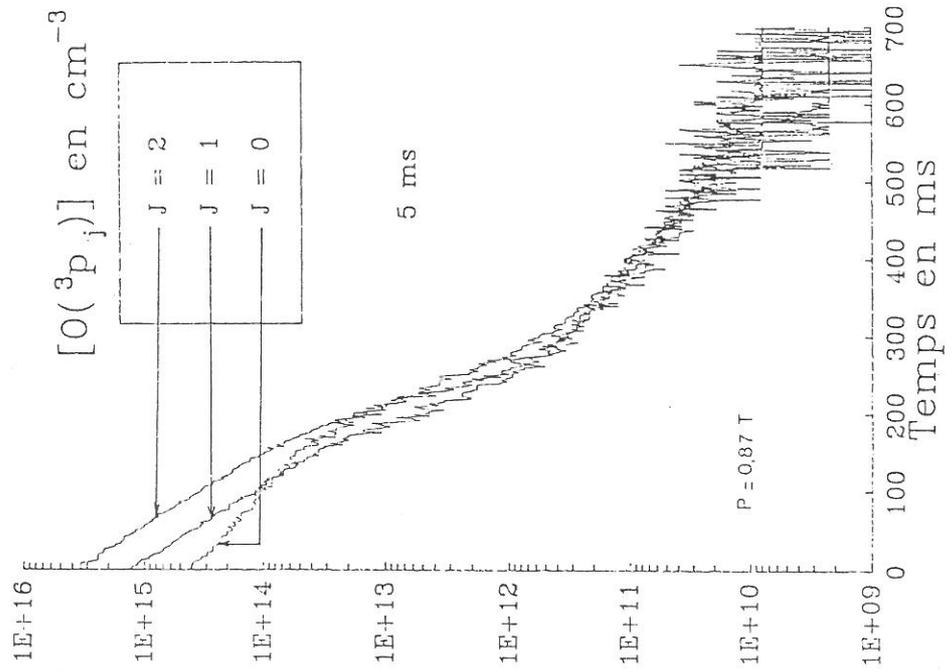


Figure 4-13: Evolution temporelle de la densité atomique.

figure 4-14: Evolution temporelle de la densité atomique.

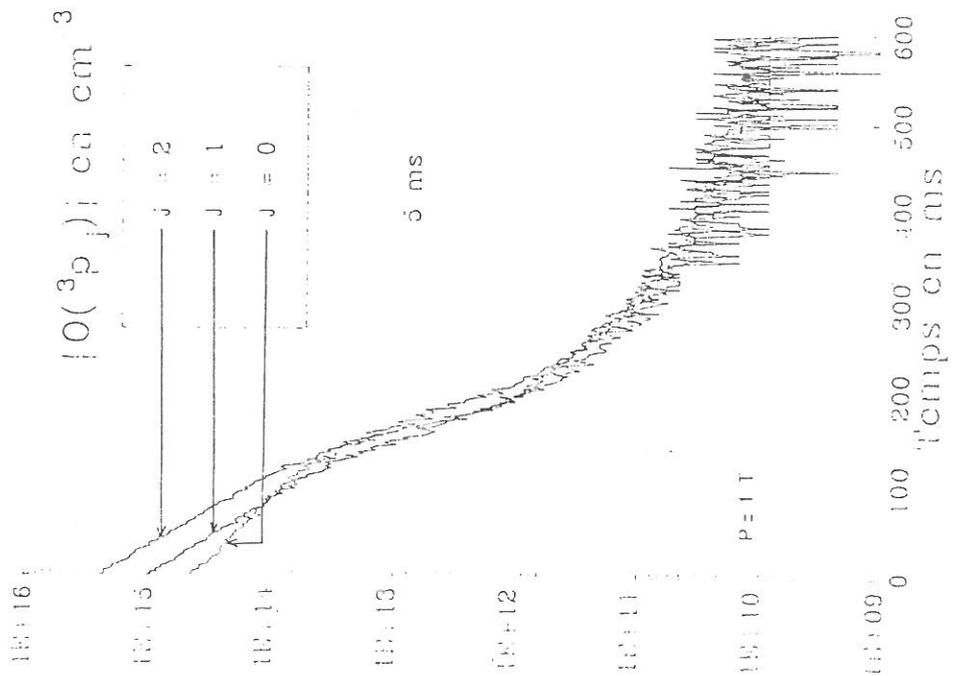
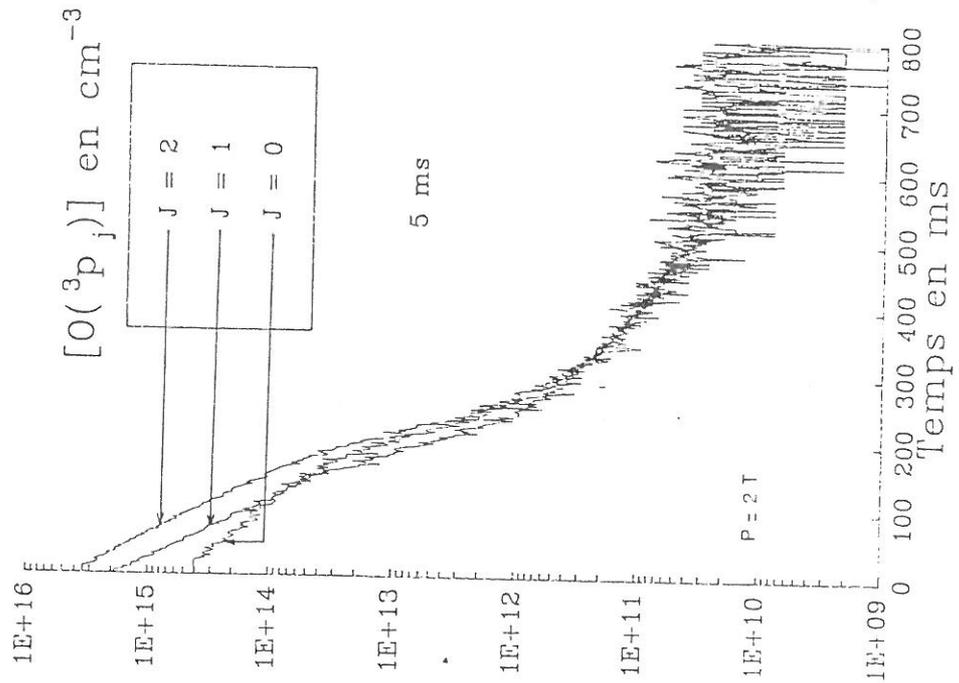


Figure 4-15: Evolution temporelle de la densité atomique.

figure 4-16: Evolution temporelle de la densité atomique.

4-5 Fréquences de pertes des atomes

L'évolution de la densité des atomes sur l'état fondamental $O(^3P_j)$ présente une décroissance rapide et une décroissance plus lente.

Nous avons déduit de l'évolution de la densité atomique calculée en post décharge, un ordre de grandeur de la fréquence de décroissance rapide et de la fréquence de décroissance lente.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Pression (Torr)	Fréquence Rapide (Hz)	Fréquence Lente (Hz)
0,12	400 ± 100	100 ± 50
0,27	75 ± 15	24 ± 5
0,33	70 ± 15	20 ± 5
0,43	60 ± 15	18 ± 5
0,65	50 ± 15	18 ± 5
0,71	50 ± 15	20 ± 5
0,87	34 ± 10	13 ± 5
1,00	47 ± 10	15 ± 5
2,00	45 ± 10	11 ± 5

Compte tenu des incertitudes sur ces fréquences, il est difficile de préciser leur évolution en fonction de la pression.

Les fréquences obtenues pour $p = 0,12$ Torr sont nettement supérieures à celles obtenues pour les autres valeurs de la pression. Ces fréquences élevées n'ayant été obtenues que pour cette expérience sans qu'aucune évolution ne puisse être nettement observée pour les autres valeurs de la pression, nous supposons qu'elles ne sont peut-être pas significatives.

Puisque nous utilisons un léger flux de gaz, il faut vérifier que les fréquences de décroissance obtenues sont supérieures à la fréquence de perte par pompage.

Nous avons estimé le temps de transit du gaz dans le tube à décharge en fonction du débit utilisé en supposant un flux laminaire. Le détail de ces calculs est présenté en annexe.

Les temps de transit des atomes dans le tube sont compris entre 0,4 s et 2 s selon le débit utilisé. Nous pouvons calculer les fréquences caractéristiques correspondantes de pertes par pompage. Nous trouvons que ces fréquences sont comprises entre 3,5 Hz et 0,7 Hz environ.

Les fréquences de décroissance de la densité atomique obtenues sont significativement supérieures aux fréquences de pertes par pompage estimées. Elles sont donc bien représentatives de processus en post-décharge.

Un des mécanismes importants de perte des atomes en post décharge temporelle est la perte aux parois:



La fréquence ν^* est indépendante de la pression.

Dans les décharges continues, il a été montré que le mécanisme de perte le plus rapide est la perte aux parois [57,59], la fréquence de décroissance rapide en est représentative.

La probabilité de perte des atomes sur la paroi peut-être définie comme le rapport entre le nombre d'atomes perdus à la paroi par unité de temps N^* et le nombre de collisions atomes - paroi par unité de temps N_{coll} :

$$\gamma = \frac{N^*}{N_{coll}}$$

Si nous supposons que la paroi peut être assimilée à une surface

plane (c'est à dire que le libre parcours moyen des atomes est petit devant le rayon du tube) et si nous supposons que la densité est homogène sur un libre parcours moyen, le flux d'atomes arrivant sur la paroi est :

$$\Phi = \frac{1}{4} \cdot \omega \cdot [O] \quad \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

où ω est la vitesse moyenne des atomes.

En post-décharge temporelle lointaine, nous avons supposé que les atomes étaient thermalisés à la température ambiante. La fonction de distribution des vitesses des atomes est une Maxwellienne à 300 K. Nous avons donc :

$$\omega = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{soit } \omega = 6,3 \cdot 10^4 \quad \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le nombre de collisions atomes-paroi par unité de temps est donc égal à ce flux multiplié par la surface de la paroi :

$$N_{\text{coll}} = \frac{1}{4} \omega [O] 2\pi RL$$

où R est le rayon du tube et L sa longueur.

Le nombre d'atomes perdus à la paroi par unité de temps, connaissant la fréquence de perte à la paroi ν^* est :

$$N^* = \nu^* [O] \cdot V$$

où V est le volume contenant les atomes.

Nous obtenons donc la probabilité de perte à la paroi :

$$\gamma = \frac{\nu^* 2R}{\omega}$$

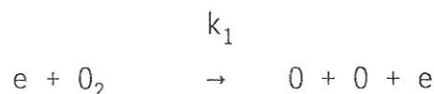
D'après la valeur de la fréquence de décroissance rapide que nous déduisons de l'évolution de la densité d'atomes au cours du temps en post-décharge temporelle, nous obtenons une probabilité de perte à la paroi

égale à :

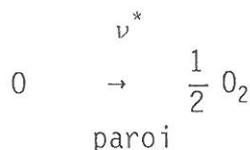
$$\gamma = (1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$$

Nous pouvons comparer cette valeur de γ avec les valeurs publiées :

• Gérard Gousset, Pierre Panafieu, Michel Touzeau et Marinette Vialle [57] ont publié une valeur de γ pour du pyrex dans la colonne positive d'une décharge luminescente continue. Les auteurs ont supposé que le mécanisme principal de gain est la dissociation par collisions électroniques inélastiques



et que le mécanisme principal de pertes est la perte aux parois



Du bilan de la densité atomique en régime stationnaire et ayant mesuré la densité en oxygène atomique par spectroscopie optique d'absorption V.U.V., ils en ont déduit la valeur de ν^* :

$$\nu^* = k_1 n_e \cdot \frac{[O_2]}{[O]} = \frac{\gamma \omega}{2R}$$

Le coefficient k_1 dépend de la valeur du champ réduit, du degré de dissociation et de la distribution vibrationnelle du niveau fondamental moléculaire $O_2(X^3\Sigma, \nu)$. la valeur de la probabilité de perte sur la paroi déduite de ce modèle est :

$$\gamma = 2,1 \cdot 10^{-3}$$

• H. Sabadil et S. Pfau [58] ont obtenu une valeur de $\gamma = 4,6 \cdot 10^{-4}$ pour du Pyrex dans une post-décharge spatiale.

Notre résultat est plus proche de celui obtenu par G. GOUSSET et al. L'état de surface du tube joue un rôle important sur la valeur de γ . La différence des résultats peut s'expliquer en considérant que, en post-décharge spatiale, l'état de surface est sûrement différent de celui en décharge continue ou en post-décharge temporelle. Dans ces deux derniers cas, le tube a été chauffé dans la décharge et a été bombardé par les électrons et les ions accélérés par le champ ambipolaire.

Pour le moment, nous n'avons pas pu attribuer la fréquence de décroissance lente à un processus réactionnel. La cinétique des atomes $O(^3P_j)$ en post-décharge temporelle est complexe et doit faire intervenir les espèces à longue durée de vie comme l'ozone et les métastables moléculaires. Pour résoudre une telle cinétique temporelle il faudrait connaître les densités initiales de ces espèces au bout de 5 ms de décharge. Certains coefficients de réaction entre les atomes et ces espèces à longue durée de vie dépendent de la température du gaz. Il faudrait donc aussi connaître la température initiale et sa relaxation au cours du temps. Bien qu'un grand nombre de réactions soient très bien connues dans l'oxygène et bien que les coefficients en aient été publiés [60], une telle cinétique temporelle est difficile à poser et à résoudre.

5 CONCLUSION

La technique de spectroscopie d'absorption résolue en temps utilisée pour cette étude, nous a permis de déterminer la probabilité de réassociation des atomes à la paroi, d'après l'évolution temporelle de la densité atomique en post-décharge. La valeur ainsi obtenue n'est tributaire d'aucune hypothèse sur la cinétique des atomes. Ainsi, cette nouvelle technique présente un avantage certain sur les autres méthodes de détermination de la probabilité de perte des atomes à la paroi.

ANNEXE

A CALCUL DE LA PRESSION ET DU TEMPS DE SEJOUR DANS LE TUBE A DECHARGE

Nous mesurons la pression en amont du tube à décharge, avant le serpentin en pyrex isolant la cathode de la jauge PIRANI et en aval du tube à décharge. Notre dispositif expérimental est schématisé figure A-1. Un écoulement supposé laminaire est établi afin d'éliminer les impuretés. Il faut donc, d'après la mesure de ces deux pressions, calculer les pressions aux extrémités du tube à décharge. Nous vérifions ainsi que le gradient de pression dans le tube est faible. Nous déduisons de ce calcul une pression moyenne et un temps de séjour des espèces observées dans la zone d'observation afin de s'assurer que ce temps de séjour est bien plus grand que les temps caractéristiques de pertes que nous mesurons.

La chute de pression le long d'un tuyau rectiligne de section circulaire constante qui est le siège d'un écoulement isotherme d'un gaz parfait de viscosité η (dans l'hypothèse où η est indépendante de la pression) est donnée par la loi de Poiseuille :

$$-\frac{dP}{dx} = \left(\frac{8\eta Q k T}{\pi m R^4} \right) \cdot \frac{1}{P} \quad (1)$$

où

- η est la viscosité dynamique en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- Q est le débit en masse, en $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
- m est la masse d'une molécule en kg
- R est le rayon du tube en m
- k est la constante de Boltzmann en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
- T est la température du gaz en K

Le débit en masse est fixé par les conditions d'injection du gaz en amont. En intégrant l'équation (1) par rapport à x , nous obtenons:

$$P_{\text{amont}}^2 - P_{\text{aval}}^2 = \frac{16\eta Q k T \ell}{\pi m R^4} \quad (2)$$

- P_{amont} et P_{aval} sont les pressions en Pascal aux extrémités du tube,
- ℓ est la longueur en m

Les viscosités dynamiques de l'azote et de l'oxygène sont respectivement de:

$$\eta(\text{N}_2) = 2,010 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 300 \text{ K}$$

et

$$\eta(\text{O}_2) = 1,786 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 300 \text{ K}$$

Nous pouvons calculer la relation (2) pour les deux gaz. Nous obtenons:

Pour l'azote:

$$P_{\text{amont}}^2 (\text{Torr}) - P_{\text{aval}}^2 (\text{Torr}) = 6,523 \cdot 10^{-4} \frac{Q(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ TPN}) \ell (\text{cm})}{R^4 (\text{cm})} \quad (3)$$

Pour l'oxygène:

$$P_{\text{amont}}^2 (\text{Torr}) - P_{\text{aval}}^2 (\text{Torr}) = 6,423 \cdot 10^{-4} \frac{Q(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ TPN}) \ell (\text{cm})}{R^4 (\text{cm})} \quad (4)$$

Le serpentin en pyrex est assimilé à un tube rectiligne de 0,4 cm de rayon intérieur et de 70 cm de long. Nous négligeons les pertes de charge dues à la courbure des spires.

Le tube à décharge a un rayon intérieur de 0,8 cm et la longueur entre l'injection et la sortie du gaz est de 40 cm.

Comme le serpentin, le tube de sortie est un tube en pyrex de 0,4 cm de rayon interne. Sa longueur est de 11 cm.

Nous appelons P_{amont} et P_{aval} les pressions mesurées respectivement

avec la jauge PIRANI et le BARTRON, P_x la pression à l'entrée du tube à décharge et P_y la pression en sortie.

Pour chaque section de tube nous pouvons écrire la relation (2):

- Pour le serpentín de rayon R_1 et de longueur ℓ_1

$$P_{\text{amont}}^2 - P_x^2 = \alpha_1 Q \quad (5)$$

- Pour le tube à décharge de rayon R_2 et de longueur ℓ_2

$$P_x^2 - P_y^2 = \alpha_2 Q \quad (6)$$

- Pour le tube de sortie de rayon R_3 et de longueur ℓ_3

$$P_y^2 - P_{\text{aval}}^2 = \alpha_3 Q \quad (7)$$

Le débit étant constant nous pouvons le calculer en faisant la somme des trois équations:

$$Q = \frac{P_{\text{amont}}^2 - P_{\text{aval}}^2}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3} \quad (8)$$

Nous calculons ensuite P_x et P_y

$$P_x = \sqrt{P_{\text{amont}}^2 - \alpha_1 Q} \quad (9)$$

$$P_x = \sqrt{\alpha_3 Q - P_{\text{aval}}^2} \quad (10)$$

Le gradient de pression étant faible dans le tube à décharge, nous en déduisons une pression moyenne:

$$P_{\text{moyen}} = \frac{P_x + P_y}{2} \quad (11)$$

et un débit ramené à la pression moyenne dans le tube à décharge

$$Q(P_{\text{moyen}}) = Q(\text{TPN}) \cdot \left(\frac{760}{P_{\text{moy}}} \right) \quad (12)$$

En divisant le débit à la pression moyenne par la section du tube à décharge nous obtenons la vitesse.

$$V = \frac{Q(P_{\text{moyen}})}{\pi R_2^2} \quad (13)$$

Nous en déduisons une estimation du temps de séjour du gaz dans la zone d'observation:

$$\Delta t = \frac{\ell_2}{V} \quad (14)$$

Les résultats de ces calculs sont donnés pour quelques une de nos mesures de pressions amont et aval tableau A-1.

Sur les figures A-2 et A-3 sont présentés les profils longitudinaux de la pression en fonction de la distance pour quelques conditions de pression amont et aval. Nous voyons sur ces figures que la perte de charge à surtout lieu dans le serpentin. Le gradient de pression dans le tube à décharge est très faible. Ceci nous permet donc de considérer que la pression dans le tube à décharge est uniforme et égale à la pression moyenne calculée à l'aide de la relation (11).

OXYGENE

Longueur 1	Longueur 2	longueur 3		
70	40	11		
Rayon 1	Rayon 2	Rayon 3		
.4	.8	.4		
Pamont(t)	Paval(torr)	P(torr)	Q(cm3/sTPN)	Temps(s)
.18	.11	.1225	9.689001E-03	1.34
.22	.18	.186	.007637	2.58
.33	.26	.271	.019713	1.45
.4	.32	.3325	.027494	1.28
.5	.42	.4325	.035131	1.3
.62	.56	.569	.033794	1.78
.7	.64	.649	.038377	1.78
.75	.7	.7075	.034606	2.16
.91	.86	.8675	.042243	2.17
1.1	.98	.9985	.11914	.88
2.2	1.96	1.997	.476562	.44

AZOTE

Longueur 1	Longueur 2	longueur 3		
70	40	11		
Rayon 1	Rayon 2	Rayon 3		
.4	.8	.4		
Pamont(t)	Paval(torr)	P(torr)	Q(cm3/sTPN)	Temps(s)
.17	.11	.1205	.007896	1.61
.25	.15	.168	.0188	.94
.31	.2	.2195	.026367	.88
.45	.34	.358	.040843	.92
.54	.44	.456	.04606	1.04
.74	.63	.647	.07083	.96
.76	.66	.6755	.066741	1.07
1	.84	.865	.13837	.66

Tableau A-1: Pression moyenne, débit et temps de séjour dans le tube à décharge en fonction des pressions amont et aval expérimentales.

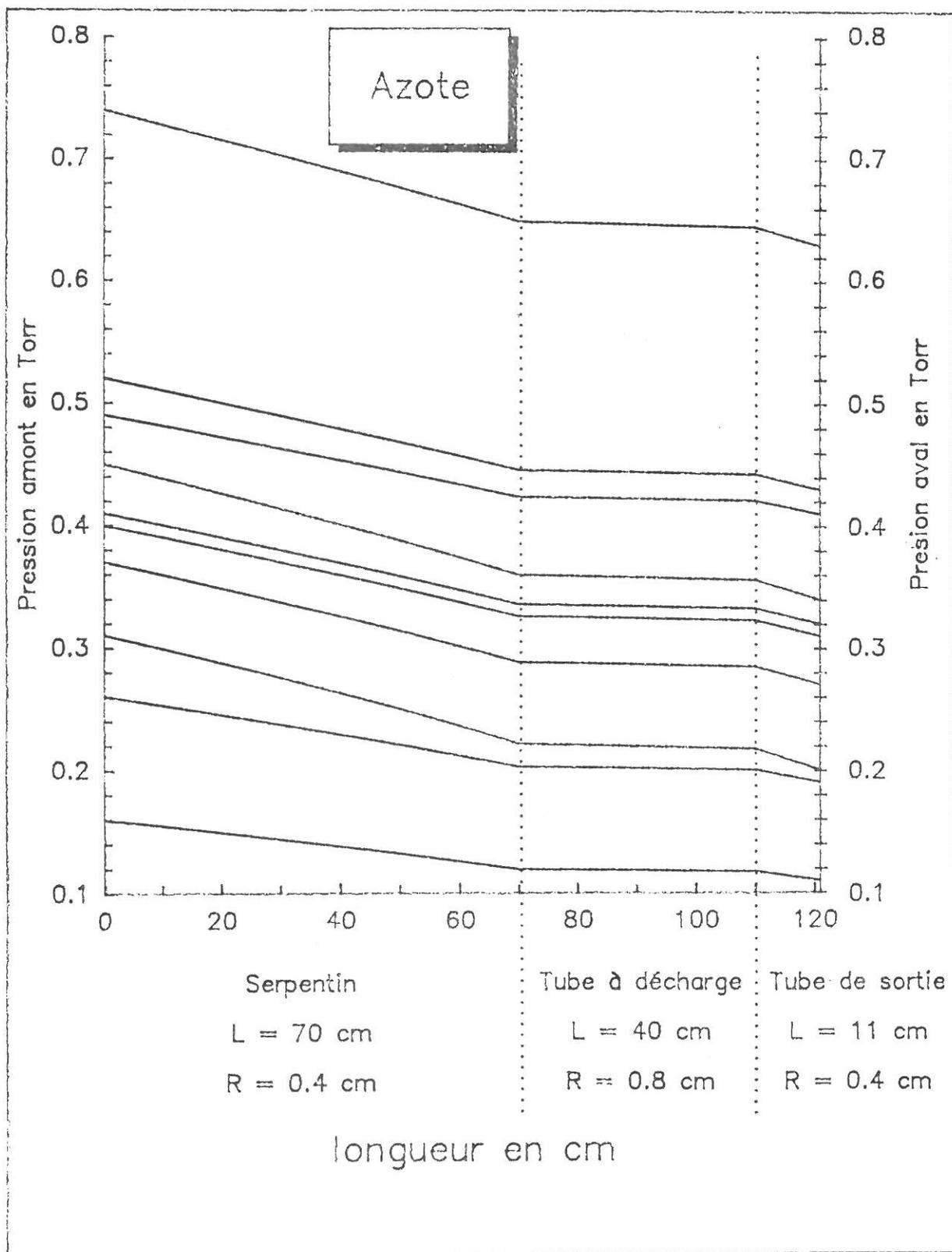


Figure A-1: Profils longitudinaux de la pression dans l'azote.

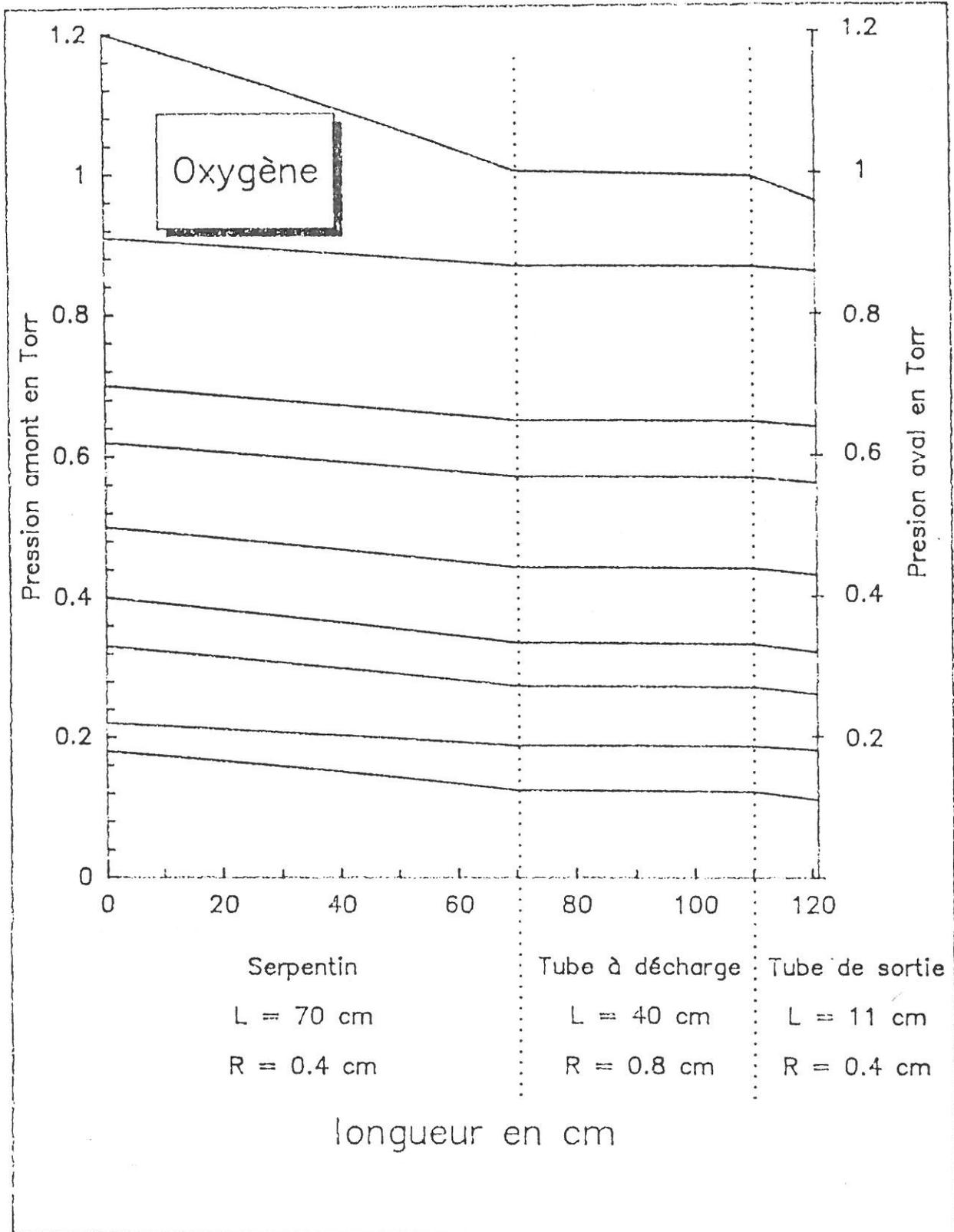


Figure A-2: Profils longitudinaux de la pression dans l'oxygène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R.S. FREUND, J. Chem. Phys. 56, 4344-4351, (1972).
- [2] R.F. HOLLAND J. Chem. Phys. 51, 3940 (1968).
- [3] M.J. PILLING, A.M. BASS and W. BRAUN, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 11, 1593-1604, (1971).
- [4] J.M. AJELLO, D.E. SHEMANSY, J. Geophys. Res. 90, 9845-9861, (1985).
- [5] W.J. MARINELLI, W.J. KESSLER, B.D. GREEN, W.A.M. BLUMBERG, J. Chem. Phys. 90, 701, (1989).
- [6] F. ROUX, C. EFFANTIN, J. D'INCAN J. Mol. Spectrosc. 91, 238 (1982).
- [7] R.R. MEIR, R.R. CONWAY, D.E. ANDERSON, Jr. P.D. FELDMEN, R.W. EASTES, E.P. GENTIEU, A.B. CHRISTENSEN, J. Geophys. Res. 90, 6608-6616, (1985).
- [8] R.W. EASTES, W.E. SHARP, J. Geophys. Res. 92, 10095-10100, (1987).
- [9] L.S. POLAK, P.A. SERGEEV, D.I. SLOVETSKII, Teplofizika Vysokikh Temp. 15, 15, (1977).
- [10] M.F. GOLDE, B.A. TRUSH Chem. Phys. Lett. 8, 375, (1971).
- [11] M.F. GOLDE, B.A. TRUSH, Proc. R. Soc. Lond. A330, 79-95, (1972).
- [12] K.H. BECKER, E.H. FINK, W. GROTH, Faraday Discus. Chem. Soc. 53, 35, (1972).
- [13] M. JEUNEHOMME, J. Chem. Phys. 45, 1805, (1966).

- [14] M.E. FRASER, W.T. RAWLINGS, J. Chem Phys. 88, 538, (1988).
- [15] A.LOFTHUS, P.H.KRUPENIE, J. Phys. Chem. Ref. Data 6, 113-307 (1977).
- [16] D. L. YEAGER, V. Mc KAY, J. Chem. Phys. 67, 2473, (1977).
- [17] C.YAMADA, E.HIROTA J. Chem. Phys. 87, 6434-6436, (1987).
- [18] M.F. GOLDE Chem. Phys. Lett. 31, 348-350 (1975).
- [19] N.VAN VEEN, P.BREWER, P.DAS, R.BERSOHN, J. Chem. Phys. 77, 4326-4329, (1982).
- [20] W.J. MARINELLI, W.J. KESSLER, B.D. GREEN, W.A.M. BLUMBERG J. Chem. Phys. 91, 2167-2173 (1989).
- [21] S.V. FILSETH, R. WALLENSTEIN, H. ZACHARIAS, Opto. Commun. 23, 231-235, (1977).
- [22] W. LICHTEN, J. Chem. Phys. 26, 306-313 (1957).
- [23] W.L. BORST, C. ZIPF, Phys. Rev. A, 3, 979-989, (1971).
- [24] N.J. MASON, W.R. NEWELL, J. Phys. B 20, 3913-3921, (1987).
- [25] R.R. CONWAY, J. Geophys. Res. 87, 859-866, (1982).
- [26] G. CERNOGORA, C.M. FERREIRA, L. HOCHARD, M. TOUZEAU, J. LOUREIRO, J. Phys. B 17 4429-37 (1984)
- [27] C.M. FERREIRA, M. TOUZEAU, L. HOCHARD, G.CERNOGORA, J. Phys. B 17, 4439-4448, (1984).

- [28] G. CERNOGORA, G.GOUSSET, M. POUEY, 5^{ème} V.U.V. inter. conf, III, 51 (1977)
- [29] VANDERSLICE, WILKINSON, TILFORD J.Chem.Phys 42 2681 (1965).
- [30] F. DAHL, J. ODDERSHEDE, Phy. Scr. 33, 185 (1986)
- [31] R.W NICHOLLS, J.Quant.Spect.Radiat.Transf. 2, 433-439 (1962)
- [32] P.A. FRASER, Canad. J. Phys. 32, 515 (1954)
- [33] R.N. ZARE, E.O. LARSON, R.A. BERG, J. Mol. Spect, 15, 117-139 (1965)
- [34] J.C. McCALLUM, W.R. JARMAN, R.W. NICHOLLS, York. Univ. Spectroscopic. Report n°1 (1970)
- [35] D.J. McEVEN, R.W. NICHOLLS, Nature 209, 902 (1966)
- [36] J. LOUREIRO, C.M. FERREIRA, J. Phys. D: Appl. Phys. 19, 17-35, (1986).
- [37] J. LOUREIRO, C.M. FERREIRA, J. Phys. D: Appl. Phys. 22, 67-75 (1989).
- [38] L.C.PITCHFORD, A.V. PHELPS, Bul. Am. Phys. Soc.27, 109 (1982).
- [39] G. CERNOGORA. Thèse d'état. Univ.PARIS-SUD. Orsay. (1980).
- [40] W.J. MARINELLI, B.D. GREEN, M.A. DE FACCIO, W.A.W. BLUMBERG, J. Phys. Chem. 92 3429 (1989)
- [41] D.LEVRON, A.N.PHELPS J. Chem. Phys. 69, 2260 (1978).
- [42] C. BARBEAU, Mémoire de maîtrise, Université de Montréal (1988).

- [43] R.C. STABLER, Phys. Rev. 131, 1578 (1963).
- [44] C.S. WARKE, Phys. Rev. 144, 120 (1966).
- [45] F.J.MEHR, M.A.BLONDI, Phys. Rev. 181, 264 (1969).
- [46] M.R. MAHDAVI, J.R. HASTED, M.M. NAKSHBANDI, J. Phys. B. 4, 1726 (1971).
- [47] A.J. CUNNINGHAM, R.M. HOBSON, J. Phys. B. 5, 2328 (1972).
- [48] H.N. MAIER, R.W. FESSEDEN, J. Chem. Phys. 62, 4790 (1972).
- [49] P.M. MUL, J.Wm. Mc. GOWAN, J. Phys. B. 12, 1591 (1979).
- [50] J. Wm. Mc GOWAN, P.M. MUL, V.S.D'ANGELO, J.B.A. MITCHELL, D. DEFRANCE, H.R. FROELICH, Phys. Rev. Letters 42 373 (1979).
- [51] H.S.W. MASSEY, E.H.S. BURSHOP, H.B. GILBODY. Electronic and Ionic Impact Phenomena Vol III (1971). ed. Oxford. Univ. Press.
- [52] J. LOUREIRO. Thèse. Instituto. Superior. técnico Universidade Técnica de Lisboa (1987).
- [53] B. MASSABIAU Thèse Université Paris-Sud (1982).
- [54] M. CAPITELLI, C. GORSE, A. RICARD, J. Phys. Letters 44, L251-L256 (1983).

- [55] M.A.A. CLYNE, L.G. PIPER, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 72, 2178 (1976).
- [56] S. OGAWA, M. OGAWA, Canad. J. Phys. 53, 1845 (1975).
- [57] G. GOUSSET, M. TOUZEAU, P. PANAFIEU, M.VIALLE, Plasma. Chem. Plasma. Process. 7, 409 (1987).
- [58] H. SABADIL, S. PFAU, Plasma. Chem. Plasma. Process 5, 67 (1985).
- [59] G. GOUSSET, M. TOUZEAU, M. VIALLE, C.M. FERREIRA, Plasma. Chem. Plasma. Process 9, 189 (1989).
- [60] B. ELIASON, Brow Boveri. Report. Electrical. discharge in Oxygen (1986).