

ORSAY
n° d'ordre : 3014

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le grade de DOCTEUR D'ETAT

ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANTONIO ROGERIO DE SOUZA

SUJET : TRANSFERTS D'ENERGIE ENTRE LES MOLECULES METASTABLES D'AZOTE
 $N_2(A^3\Sigma)$ ET LES ATOMES ET MOLECULES D'OXYGENE.

soutenu le 24 Mai 1985 devant la Commission d'examen

MM. J.L. DELCROIX Président

A. RICARD

A. CATHERINOT

T. GOVERS

M. PETITDIDIER

M. TOUZEAU

Ao meu irmão

João Taecil DE SOUZA

Je remercie vivement Monsieur J.L. DELCROIX qui m'a accueilli dans le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas de l'Université Paris-Sud et a accepté de présider le jury de cette thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur A. RICARD qui a accepté d'être le Directeur de cette thèse.

Je tiens à remercier profondément Monsieur M. TOUZEAU, pour avoir proposé ce sujet, pour son aide constante et efficace pendant le déroulement de ce travail.

A Madame M. PETITDIDIER et Messieurs T. GOVERS, A. CATHERINOT qui me font l'honneur de juger ce travail, je témoigne toute ma reconnaissance.

Je remercie Madame L. HOCHARD et Messieurs D. PAGNON, J. JOLLY, G. GOUSSET et G. CERNOGORA pour leur aide et leur soutien amical.

Je remercie également Madame C. BOISSE-LAPORTE et Monsieur J. GODIOT de leur précieuse collaboration pour l'utilisation du traitement de texte qui a permis la frappe de ce mémoire.

Pour leur amitié et leurs suggestions, je remercie Mademoiselle M. VIALLE, Messieurs TU KHIET et E. LE DUC.

A tout le personnel du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, j'exprime ici ma profonde gratitude.

Agradeço em especial, à Universidade Federal de Santa Catarina e ao CNPq pelo suporte financeiro durante estes 4 anos.

Do fundo de meu coração agradeço, à minha esposa, ILCA e às nossas filhas JULIANA e GISELA pela compreensão e apoio durante a realização deste trabalho.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
I . <u>INTRODUCTION</u>	1
II . <u>DESCRIPTION GENERALE DU DISPOSITIF D'ETUDE</u>	4
1. MONTAGE EXPERIMENTAL	4
2. CARACTERISTIQUES DU FLUX	8
3. ETABLISSEMENT DU PROFIL D' ECOULEMENT	10
4. EQUILIBRE THERMIQUE	11
5. MESURES DE TEMPERATURE	11
6. DENSITE DES ATOMES METASTABLES D' ARGON	12
7. DENSITE DES METASTABLES D' AZOTE $N_2(A)$	17
7.1. Transfert Argon-Azote	17
7.2. Distribution vibrationnelle des états $A^3\Sigma_u, B^3\Pi, C^3\Pi$.	17
7.3. Détermination de la densité de $N_2(A)$	23
7.4. Désactivation des métastables $N_2(A, v)$ par l'azote N_2	29
III . <u>ETUDE DU TRANSFERT D'ENERGIE ENTRE LES METASTABLES $N_2(A)$ ET LES MOLECULES D'OXYGENE</u>	31
1. DETERMINATION DE COEFFICIENTS DE REACTION	31
1.1. Description de la technique de mesure	31
1.2. Conditions expérimentales	33
1.3. Détermination du point d'injection	33
1.4. Processus de pertes	34
1.4.1. Pertes par diffusion	34
1.4.2. Pertes par collisions avec les impuretés et gaz porteur	34
1.4.3. Pertes radiatives	37
1.4.4. Les réactions de "Pooling"	37
1.5. Résultats	40
1.6. Discussion	43
2. VARIATION DES COEFFICIENTS DE REACTIONS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	44
2.1. Conditions expérimentales	45
2.2. Résultats	45
2.3. Discussion	51

3. PRODUITS DE LA REACTION	54
3.1. Dispositif expérimental	59
3.2. Méthode de mesure	59
3.3. Etalonnage du Spectromètre de masse	66
3.4. Détermination du rapport de branchement	68
3.4.1. Analyse cinétique	68
3.4.2. Analyse de la réaction	73
3.5. Résultats	73
3.5.1. Densité de $N_2(A)$	73
3.5.2. Densité de N_2O	74
3.5.3. Rapport de branchement	74
3.6. Discussion	78

IV . ETUDE DU TRANSFERT D'EXCITATION ENTRE LES MOLECULES METASTABLES $N_2(A)$ ET L'OXYGENE ATOMIQUE 84

1. INTRODUCTION	84
2. DESCRIPTION EXPERIMENTALE	85
3. DETERMINATION DE COEFFICIENTS DE REACTION	85
3.1. Analyse cinétique et méthode de mesure	85
3.2. Rôle des impuretés	93
3.3. Dissociation de l'oxygène	93
3.3.1. Description de la méthode expérimentale	93
3.3.2. Calibration et mesure de la densité de $O(^3P)$	94
3.4. Résultats	100
3.5. Discussion	105
4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU GAZ	110
4.1. Méthode de détermination des coefficients de réaction	110
4.2. Résultats	111
4.3. Discussion	114

5. PRODUITS DE LA REACTION	118
5.1. Réactions prises en compte dans le modèle	118
5.2. Equations d'évolution des métastables dans la post-décharge	120
5.3. Méthode de mesures	130
5.4. Résultats	131
5.5. Variation du rapport de branchement en fonction de la température	134
5.6. Discussion	139
5.6.1. Rôle de $O_2(^1\Delta)$	140
5.6.2. Rôle des espèces métastables d'oxygène $O_2^*(A, B, c)$	140
5.6.3. Formation d'autres produits	144
V . <u>APPLICATIONS A L'AERONOMIE</u>	147
1. INTRODUCTION	147
2. GENERALITES SUR L'ATMOSPHERE DE LA TERRE	147
2.1. Température	147
2.2. Les constituants majoritaires	149
2.3. Densité des molécules métastables $N_2(A)$	151
3. LES OXYDES D'AZOTE DANS L'ATMOSPHERE	153
4. MECANISMES D'EMISSION DE LA RAIE "VERTE" DANS LES AURORES	155
4.1. Mécanismes proposés	155
4.2. Rôle de la réaction $N_2(A) + O(^3P)$	156
5. CONCLUSION	161
VI . <u>CONCLUSION</u>	162
BIBLIOGRAPHIE	164

APPENDICE 1. PROBABILITES DE TRANSITIONS	168
APPENDICE 2. REPOSE SPECTRALE DU SYSTEME DE DETECTION	172
APPENDICE 3. EQUATIONS D' ECOULEMENT	178
APPENDICE 4. MESURES DE TEMPERATURE ROTATIONNELLE	193
APPENDICE 5. MESURES DE CONCENTRATION DE METASTABLES D' ARGON	204
APPENDICE 6. REACTION O+NO.	225
APPENDICE 7. REACTION $N_2(A) + N_2(A)$	229

I. INTRODUCTION

L'azote dans son état métastable $N_2(A)$ est une espèce active particulièrement importante. Constituant le premier état excité de l'azote à 6,2 eV du fondamental et ayant une durée de vie de 2s, il est un réservoir important d'énergie. Il est abondamment présent dans les décharges à basse pression, avec des densités de l'ordre de 10^{12} cm^{-3} (1,2) et à haute pression jusqu'à des densités de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} (3). Dans l'atmosphère, il est formé efficacement, principalement dans les aurores, par impact de particules chargées sur les molécules d'azote (4,5) et jusqu'à basse altitude ($\geq 20 \text{ km}$) par absorption U.V. résonnante dans la fenêtre O_2-O_3 (180-220 nm)(6).

L'étude de transferts d'énergie entre $N_2(A)$ et des atomes et molécules a mérité, depuis longtemps, l'attention de plusieurs auteurs(7-12). Les transferts avec les atomes et molécules d'oxygène ont été particulièrement étudiés ces dernières années (13-18) du fait de leur importance pour l'interprétation des décharges dans des mélanges N_2-O_2 et des phénomènes aéronomiques (19-23). Pour les décharges, l'intérêt s'est porté sur l'interprétation de processus de synthèse de l'ozone et de synthèse des oxydes d'azote où les réactions $N_2(A) + O$ et $N_2(A) + O_2$ peuvent jouer un rôle important (19). Dans l'atmosphère, ces transferts sont importants pour l'interprétation de l'émission de la raie "verte" des aurores (transition $O(^1S) \rightarrow O(^1D)$, correspondant à une des émissions les plus intenses dans les aurores) où la réaction $N_2(A) + O$ doit être une des principales source de l'oxygène $O(^1S)$ (21-22). D'autre part il a été suggéré que ces réactions pouvaient être des sources importantes d'oxydes d'azote dans l'atmosphère (6,14,21), qui interviennent dans la physico-chimie de la couche d'ozone.

Si plusieurs études ont été réalisées sur la détermination des coefficients de réaction entre ces métastables et les atomes ou molécules d'oxygène, l'évolution de la valeur de ces coefficients avec le niveau vibrationnel n'a été déterminée systématiquement que ces dernières années. De plus, la variation avec la température, résultat important pour les interprétations aéronomiques, n'a été déterminée que pour le transfert avec l'oxygène moléculaire dans un intervalle de température très réduit, sans distinction des niveaux vibrationnels(11).

Les produits des réactions n'ont été étudiés systématiquement que dans les derniers 4 ans et les résultats sont encore contradictoires. Suivant les auteurs, le rapport de branchement pour la création de protoxyde d'azote, N_2O , par la réaction $N_2(A)+O_2$ varie entre 2% (17) et 60% (21). Les résultats divergent aussi sur la formation de $O(^1S)$ par la réaction $N_2(A) + O(^3P)$. La valeur de 75% obtenue en laboratoire (18) est contestée par certains modelistes de l'atmosphère (23) mais confirmée par d'autres (24).

Cette étude a pour but de déterminer:

- les coefficients de réactions pour les transferts d'énergie entre l'azote dans son état métastable et les atomes et molécules d'oxygène.

- la variation de ces coefficients avec la température principalement dans l'intervalle 200-400K, intervalle de grand intérêt aéronomique.

- les produits formés et plus particulièrement les rapports de branchement pour la formation de l'oxygène $O(^1S)$, source de la raie "verte" des aurores (transition $O(^1S) \rightarrow O(^1D)$), et du N_2O , molécule qui intervient dans la physico-chimie de l'ozone.

Les coefficients de réactions sont déterminés expérimentalement par la technique de post-décharge en écoulement. Ce dispositif permet de mesurer ces coefficients, leur variation avec la température et d'identifier les produits de réaction.

Les molécules métastables $N_2(A)$ sont formées par le transfert d'énergie à partir des atomes métastables d'argon. La concentration et la distribution vibrationnelle des molécules $N_2(A)$ sont mesurées par spectroscopie d'émission des bandes interdites du système Vegard-Kaplan de l'azote, en utilisant une technique de comptage de photons.

Les produits de réaction sont détectés, soit par spectroscopie d'émission pour la détection de l'oxygène $O(^1S)$, soit par spectrométrie de masse pour la détection de N_2O . On utilise la même technique de comptage de photons pour détecter $O(^1S)$ à partir de l'émission de la raie interdite 558 nm correspondant à la transition $O(^1S) \rightarrow O(^1D)$. Pour mesurer les oxydes d'azote, nous utilisons un système d'accumulation par piégeage cryogénique analysé par un spectromètre de masse quadrupolaire.

Le montage expérimental et l'étude des meilleures conditions de fonctionnement sont décrits dans le chapitre II.

Le chapitre III est consacré à l'étude du transfert d'énergie entre l'azote dans son état métastable $N_2(A)$ et les molécules d'oxygène. Les coefficients de réaction sont déterminés pour les trois premiers niveaux vibrationnels de cet état et leur variation avec la température est donnée entre 80 et 560 K. On décrit le dispositif expérimental utilisé pour la détection de N_2O et on détermine le rapport de branchement pour la formation de cette molécule.

Au chapitre IV nous étudions le transfert des molécules $N_2(A)$ sur les atomes d'oxygène dans leur état fondamental. Nous déterminons les coefficients de réactions et leur variation avec la température pour les trois premiers niveaux vibrationnels. La méthode de dissociation et de détection d'oxygène atomique est décrite. Un modèle cinétique pour l'analyse des produits formés dans une post-décharge en écoulement est proposé et le rapport de branchement pour la formation de l'oxygène $O(^1S)$ entre 190 et 365 K est déterminé.

Finalement au chapitre V, nous présentons une discussion des derniers articles sur le rôle de ces réactions dans l'interprétation de certains phénomènes atmosphériques.

II: DESCRIPTION GENERALE DU DISPOSITIF D'ETUDE

L'état excité $A^3\Sigma_u$ de l'azote moléculaire est créé par transfert d'énergie entre l'argon métastable $^3P_{O,2}$ et l'azote moléculaire $N_2(X)$.

Pour l'étude du transfert entre l'azote excité à l'état $A^3\Sigma_u$ et l'oxygène atomique et moléculaire, il nous faut trouver des conditions telles que la densité de ces métastables puisse être mesurée par spectroscopie d'émission. Pour cela les conditions optimales de fonctionnement doivent être définies.

Dans ce chapitre nous présentons une description du dispositif expérimental et l'étude de la concentration des molécules métastables $A^3\Sigma_u$ et des atomes $^3P_{O,2}$ pour plusieurs conditions de décharge. Les meilleures conditions de fonctionnement sont déterminées en fonction des paramètres de la décharge (pression, courant et température).

1. MONTAGE EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure II.1. L'argon N55 fourni par la Société L'Air Liquide traverse un piège à azote liquide pour éliminer les impuretés d'eau, CO_2 , etc. Le tube à décharge est en verre pyrex à double paroi ce qui permet un refroidissement de la paroi en contact avec le gaz.

Les électrodes sont placées latéralement et distantes de 10 cm de façon à permettre les mesures de concentration des métastables par absorption optique suivant l'axe de la décharge.

Les entrées de gaz sont réalisées en spirale autour du tube entre les deux couches ce qui permet d'ajuster la température des gaz avant leur introduction dans la décharge et/ou la post-décharge.

Les mesures dans la post-décharge sont réalisées transversalement au tube d'écoulement de 50 mm de diamètre. De chaque côté du tube, des fenêtres en Suprasil, distantes d'environ 15 cm ont permis les mesures d'émissions du système VEGARD-KAPLAN de l'azote (U.V.proche) et d'absorption sur les métastables d'argon.

LEGENDE DE LA FIGURE II.1

- V = haute tension
- SN = sonde de contacte
- Ar = entrée d'argon
- N = entrée d'azote
- O₂ = entrée d'oxygene
- A = picoampèremetre
- PM2 = photomultiplicateur HM 585
- PM1 = photomultiplicateur EMI9862
- D = discriminateur
- PH = compteur de photons
- T = ordinateur TEKTRONIX 4051
- PL = table traçante
- E = monochromateur HRS2
- F = lentilles
- L = lampe Philips (d'argon)
- P = Jauge à capacitance
- S = sortie de fluide refroidisseur
- I = entrée de fluide refroidisseur

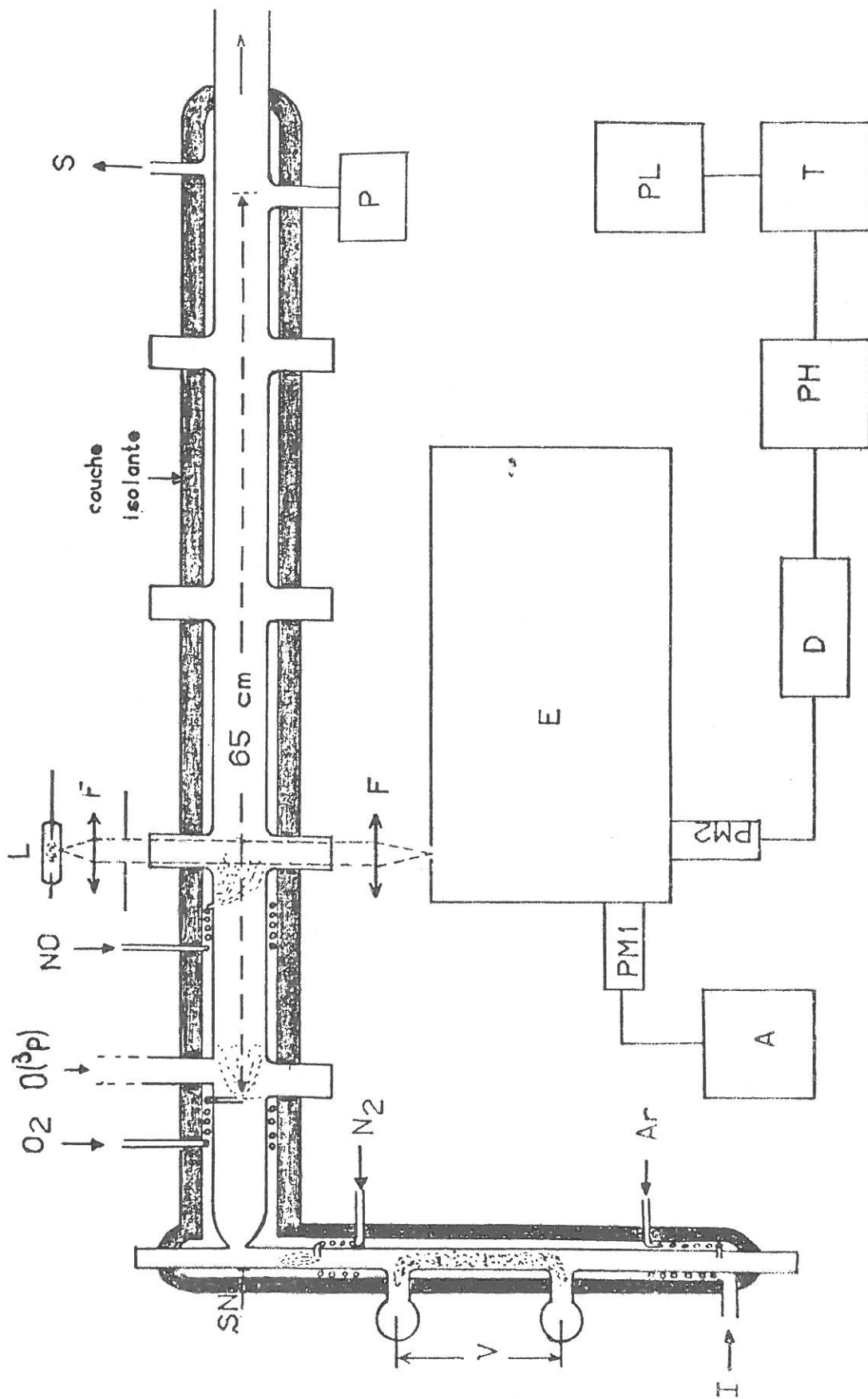


FIGURE II.1. Dispositif expérimental

La variation de température, peut être maîtrisée par circulation de fluide entre les deux couches de verre. Pour atteindre des températures supérieures à 300 K, nous avons utilisé un autre tube semblable, construit en quartz, en couche unique et chauffé par des résistances.

a) Températures entre 80 et 300 K

Dans ce domaine de température, nous avons utilisé trois fluides: Circulation d'azote liquide, de vapeur d'azote liquide, et d'alcool refroidi.

Dans tous les cas, la température a été reliée à la température du gaz, par des mesures spectroscopiques sur des raies rotationnelles de l'azote (voir APPENDICE 4), et par une sonde placée à l'intérieur du tube d'écoulement. Nous avons constaté que la température de la paroi était approximativement égale à la température du gaz en écoulement.

Entre 210 et 300 K, nous avons utilisé un refroidisseur à alcool qui permettait un contrôle automatique de la température.

Les mesures avec les vapeurs d'azote liquide, n'ont pas permis le même contrôle. Un gradient d'environ 15°C entre l'entrée et la sortie de la vapeur a été détecté. Ainsi, nous avons toujours, dans ce cas, utilisé une température moyenne.

b) Mesures entre 300 et 560 K

Pour atteindre des températures supérieures à 300 K, nous avons utilisé, soit de l'eau chaude (jusqu'à 360 K) soit un autre tube semblable que l'on pouvait chauffer par des résistances électriques. L'ensemble entouré de laine de verre, donnait une bonne uniformité de température. Le contrôle, a été fait automatiquement par un thermocouple lié à un contrôleur de température. En déplaçant une sonde de platine à l'intérieur du tube d'écoulement, nous n'avons détecté aucun gradient de température. Cela nous a permis de fonctionner jusqu'à 560 K.

Le pompage est assuré par une pompe "ROOTS" de gros débit (1000 m³/h) associée à une primaire de 70 m³/h. Ce dispositif nous a permis de travailler à des pressions variant de 0,2 à 2 torr avec des vitesses d'écoulement de 6 à 100 m/s.

Avant chaque expérience, l'ensemble expérimental est pompé, jusqu'à 1E-6 torr à l'aide d'une pompe à diffusion à huile.

Sur la figure II.2, la courbe pression débit correspond à une de nos conditions expérimentales. Cette courbe a été modifiée, suivant les dispositifs ajoutés en aval.

Les débits d'argon et d'azote sont mesurés par des débitmètres MKS et L'Air Liquide respectivement. Chaque débitmètre a été étalonné à l'aide d'un volumètre. La pression est mesurée en aval, à 65 cm du point d'injection des réactants (O₂,O), à l'aide d'une jauge à capacitance (MKS BARATRON 170 M).

Le système de détection spectroscopique est constitué d'un monochromateur HRS2 JOBIN YVON, équipé d'un réseau de 1200 traits/mm Blazé à 2500 Å. Nous disposons de deux photomultiplicateurs: un sensible dans le bleu et l'U.V. proche (P.M.HAMAMATSU 585), et l'autre pour les mesures dans le "rouge" (P.M.EMI9862). Le signal du P.M. EMI est détecté directement par un pico-ampèremètre, tandis que le signal du HM585 est amplifié et traité postérieurement, par un amplificateur discriminatoire, un compteur de photons (PAR 1110) et un ordinateur (TEKTRONICS4051).

Dans l'appendice 2, on montre la courbe de réponse spectrale du système de détection entre les longueurs d'onde de 200 et 600 nm.

2. CARACTERISTIQUES DU FLUX

Dans nos conditions expérimentales, le libre parcours moyen varie entre 0,25 et 0,014 mm et le nombre de KNUDSEN (λ/R est inférieur à 0,01, donc, le flux est visqueux laminaire (25) (λ est le libre parcours moyen en cm et $R = 2,5$ cm est le rayon du tube).

La pression est corrigée selon la Loi de POISEUILLE dans chaque position de mesure. Pour cela on écrit, (voir appendice 3), l'équation:

$$p(65) = p(z)[1 - (65-z)/Z]^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

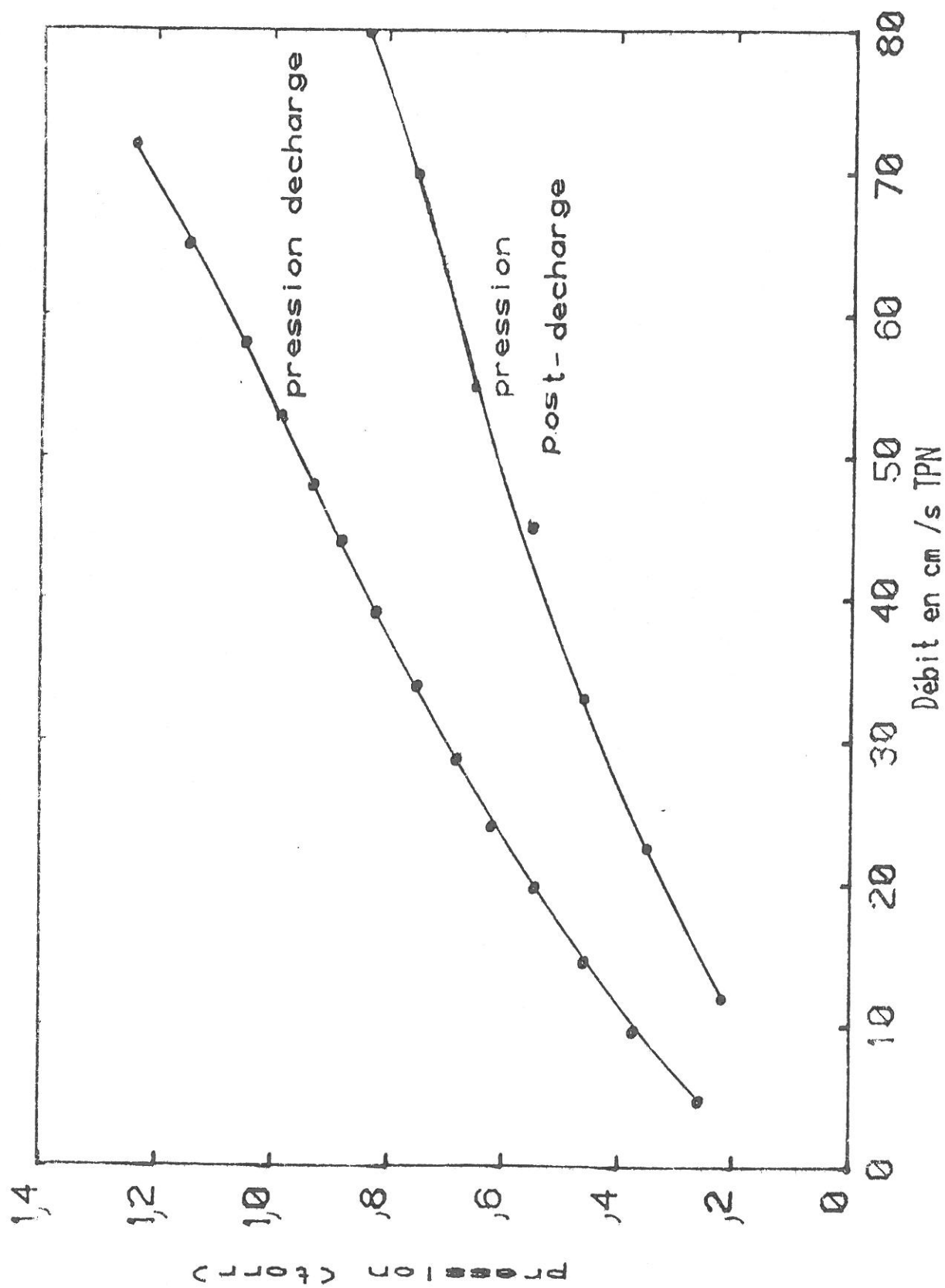


FIGURE II.2. Courbe pression-débit

où $p(65)$ est la pression indiquée par la jauge, Z une grandeur exprimée en cm définie dans l'appendice 3 (relation A3.17), et z la coordonnée axiale. Pour l'argon à 300 K on trouve l'expression:

$$p^2(z) = p^2(65) + 1,6 \times 10^{-5} \cdot (65-z) \cdot Q \quad (\text{II.2})$$

avec Q en cm^3/s TPN (conditions normales de température et pression), z en cm et p en torr. La pression au niveau de chaque fenêtre, sera la moyenne entre celle du point d'injection et celle mesurée à la position " z ".

$$p = [p(0) + p(z)]/2 \quad (\text{II.3})$$

3. DEVELOPPEMENT DU PROFIL ET MELANGE DE GAZ

Le gaz porteur entre dans le tube d'écoulement dans des conditions telles que le profil de vitesses n'est pas parabolique. Ce profil sera totalement développé à une distance " l " donnée suivant DUSCHMAN ET LAFERTY(25) par:

$$l = 0,227 \cdot R \cdot \text{Re} \quad (\text{II.4})$$

où R est le rayon du tube et Re le nombre de REYNOLDS pour le flux, exprimé par:

$$\text{Re} = R \cdot \rho(T) \cdot u(T) / \mu(T) \quad (\text{II.5})$$

où $\rho(T) = n \cdot m \cdot p / p_{\text{atm}} \cdot 273/T$ (densité)

$$u(T) = 760 \cdot Q \cdot T / (\pi \cdot R^2 \cdot p \cdot 273) \quad (\text{vitesse moyenne})$$

$$\eta(T) = \text{viscosité de l'argon} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm.s à } 300 \text{ K}$$

$$Q = \text{débit en cm}^3/\text{s TPN}$$

$$n = 2,69 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3 \quad (\text{nombre de LOSCHIMITT})$$

$$p = \text{pression en torr}$$

$$T = \text{température}$$

$$p_{\text{atm}} = \text{pression atmosphérique}$$

$$m = \text{masse de l'argon} = 6.7 \times 10^{-23} \text{ g}$$

Comme le produit $p.v$ est approximativement indépendant de la température, la valeur de Re est fonction uniquement de la viscosité de l'argon. Celle-ci diminue quand la température diminue de telle sorte que Re augmente et par conséquent, la longueur de développement du flux.

Il est préférable de réaliser des mesures à des positions telles que $z \gg l$ ce qui permet une interprétation plus aisée. Dans nos expériences, l est inférieur à 8 cm de telle sorte qu'il est toujours possible de considérer que le flux est développé avec un profil de vitesse parabolique.

Un autre problème à considérer est l'effet de l'injection. Lorsque le réactant entre dans le gaz porteur, son profil n'est pas uniforme. Il le devient après une certaine distance qui dépend du type de gaz et du système d'injection. Pour améliorer le mélange des gaz, nous avons utilisé dans certains cas, principalement à basse température un mélange du réactant avec l'hélium. Celui-ci augmente la vitesse d'injection, ce qui permet un mélange plus rapidement homogène.

4. EQUILIBRE THERMIQUE

Le temps nécessaire pour que l'équilibre thermique argon-paroi soit réalisé est long, du fait que celui-ci est un mauvais conducteur de la chaleur. Des mesures réalisées à l'aide d'une sonde placée à l'intérieur du tube d'écoulement, nous ont montré que cet équilibre demandait une distance de l'ordre 60 cm pour que le gaz soit en équilibre thermique avec la paroi. Nous avons conçu les entrées de gaz, fabriquées en tubes capillaires de 2 mm de diamètre, en spirales autour du tube d'écoulement et de décharge, où la longueur de parcours des gaz dans ces tubes est de l'ordre de 80 cm. Dans ces conditions, nous avons constaté que les gaz entraînaient dans le tube, à la même température du liquide de refroidissement.

5. MESURES DE TEMPERATURE

Pour contrôler de façon continue la température du gaz, nous avons utilisé une sonde de contact, placée sur la paroi du tube. La température obtenue par cette sonde (précision de 1°) est reliée à la température du gaz à l'aide de mesures sur la température rotationnelle du $N_2(B)$ et $N_2(C)$ suivant la méthode décrite dans l'appendice 4.

Les résultats obtenus sont :

T(sonde)	298 K	77 K
T(N ₂ ⁺ (B))	330 K	93 K
T(N ₂ (C))	300 K	91 K

On voit qu'il existe un très bon accord entre les températures rotationnelles et celles indiquées par la sonde sur la paroi du tube. Les écarts observés sont de l'ordre des incertitudes de mesures.

6. DENSITE DES ATOMES METASTABLES D' ARGON

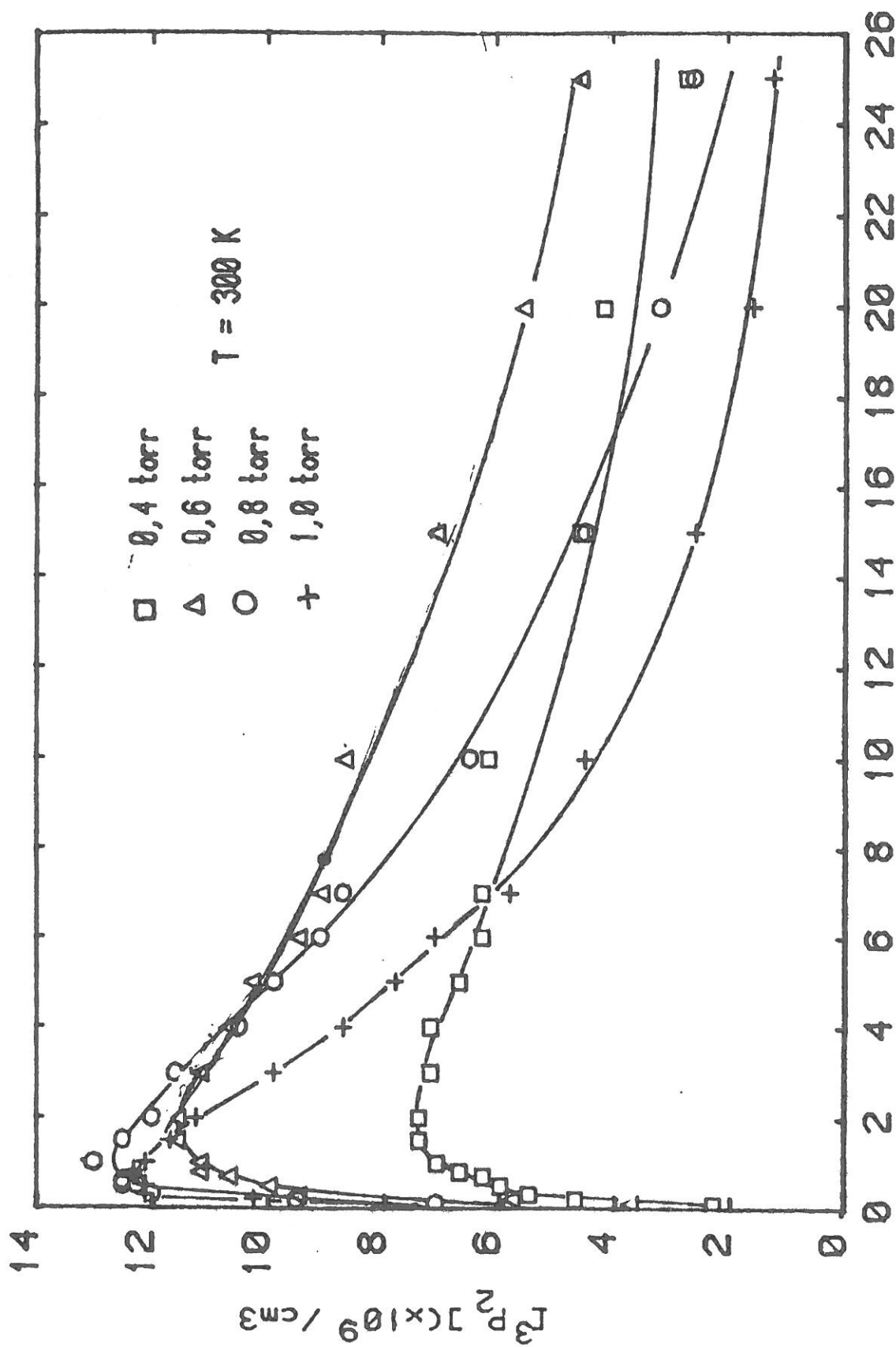
Avant de mesurer et de déterminer le comportement des molécules métastables l'azote (N₂(A)) en fonction de la température, nous avons entrepris une étude générale de la densité des atomes excités d'argon (³P₀ et ³P₂) en fonction des paramètres de la décharge. Cela nous permettra une meilleure analyse des résultats.

Les mesures de la densité des atomes métastables, ont été faites dans la décharge et post-décharge, suivant la méthode décrite dans l'appendice 5.

D'après ces mesures, nous avons constaté que le rapport de densités des atomes métastables d'argon ³P₂ sur ³P₀ dans la décharge diminue d'un facteur 2 entre 300 et 80 K, à 1 mA, passant de 20 à 10. Cette diminution est encore plus accentuée dans la post-décharge. Il arrive que à 40 cm et 80 K les densités de ³P₂ et ³P₀ soient pratiquement égales.

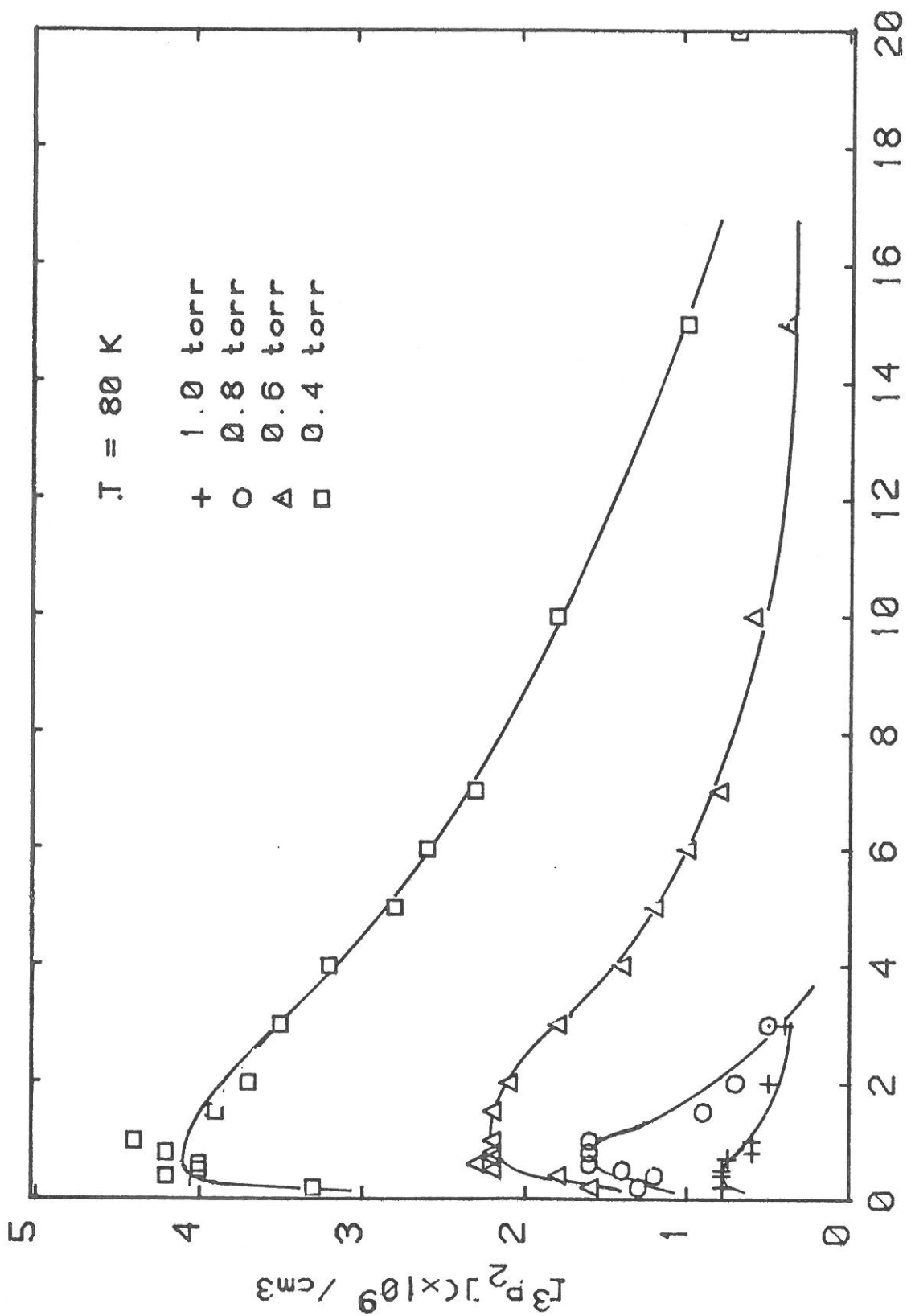
Sur les figures II.3-6, nous présentons les résultats du comportement des atomes métastables de l'argon en fonction du courant et de la température. Ces résultats ont été obtenus dans la post-décharge à ~ 40 cm environ de la décharge. Ils mettent en évidence deux faits essentiels pour nos études futures :

1. Les meilleures conditions de fonctionnement sont aux environs de 1 mA de courant de décharge et des pressions de l'ordre de 0,8 torr, valeurs pour lesquelles nous observons un maximum de métastables d'argon ³P₂ dans la post-décharge (z ~ 40 cm).



$I(\text{mA})$

FIGURE II.3



I (mA)

FIGURE II.4

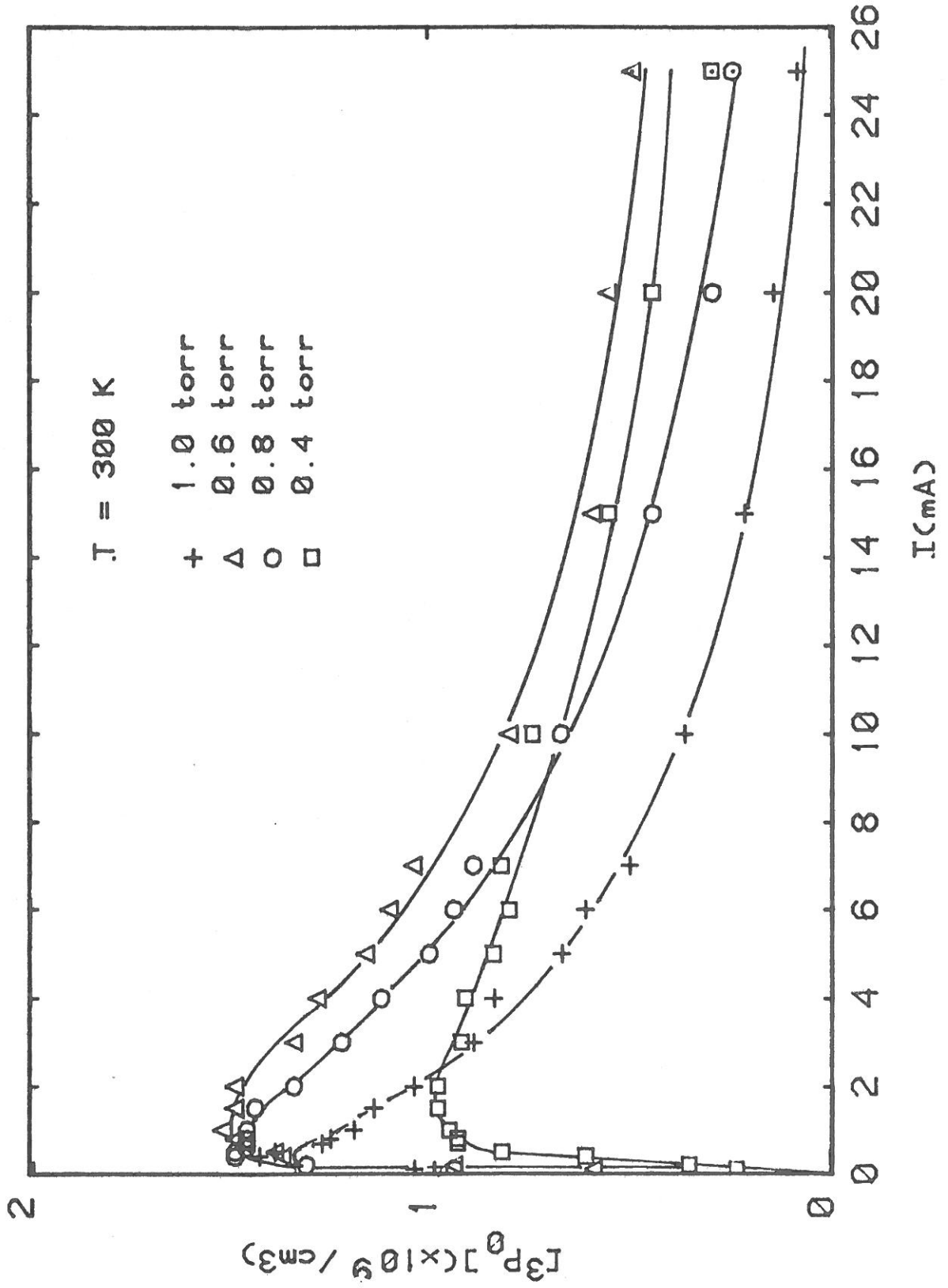


FIGURE II.5

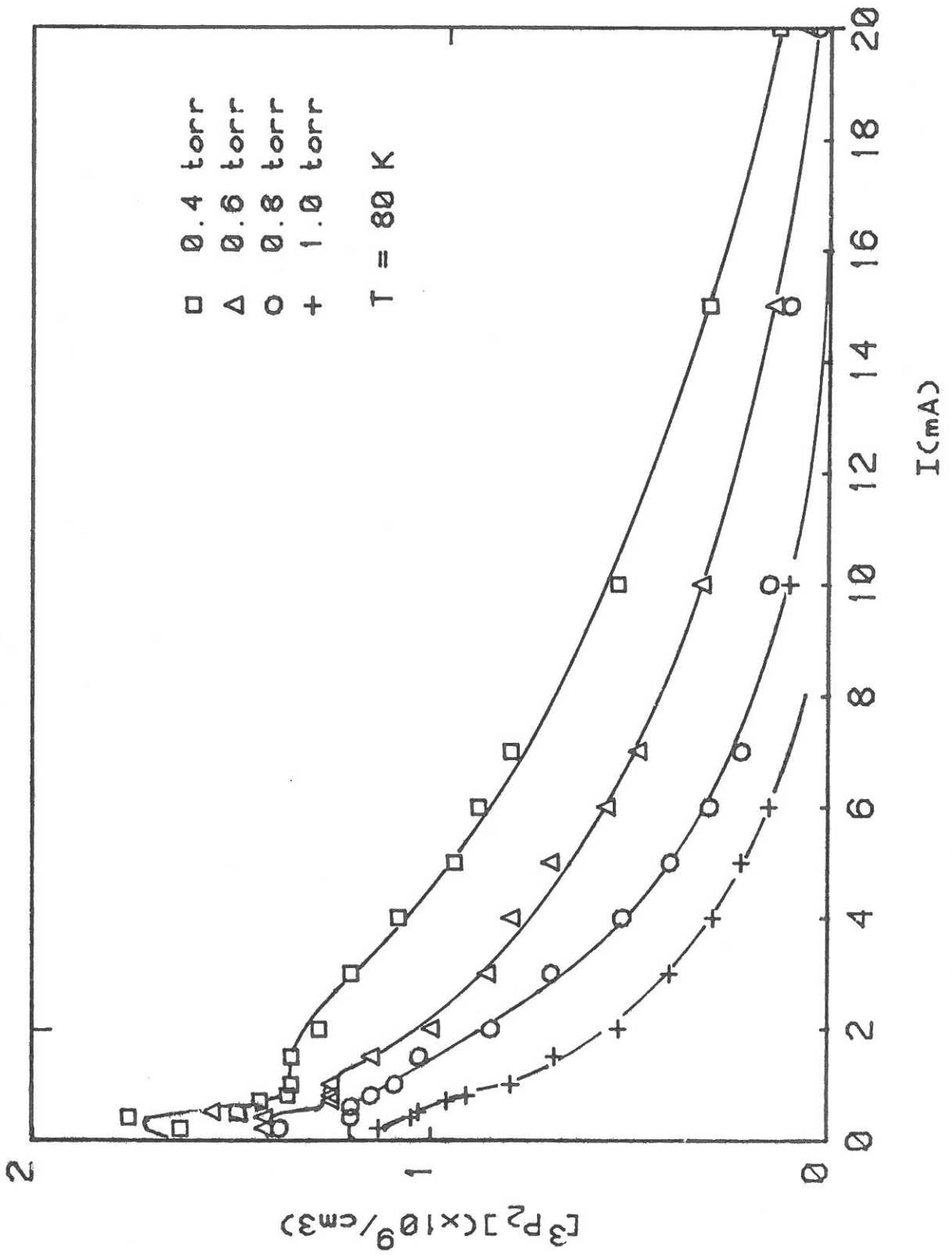


FIGURE II.6

2. On peut faire varier la densité des états 3P_0 et 3P_2 et par conséquent la concentration de molécules métastables $N_2(A)$ en modifiant le courant de décharge (≥ 15 mA) et la pression.

La forme des courbes et sa relation avec la densité des atomes métastables dans la décharge, sont discutés dans l'appendice 5.

7. DENSITE DES METASTABLES D'AZOTE $N_2(A^3\Sigma_u, v)$

Dans cette partie, nous allons décrire le processus de formation des espèces métastables $N_2(A)$. Nous étudierons l'influence de la température sur la distribution vibrationnelle et nous comparerons les résultats expérimentaux aux valeurs calculées à partir du transfert Ar^*-N_2 et de la cascade radiative, pour les trois niveaux les plus peuplés par ce transfert. Ensuite nous ferons une étude du transfert V-V entre les molécules d'azote dans l'état métastable et fondamental le long du tube d'écoulement.

7.1. Transfert Argon- azote

Les atomes métastables d'argon excitent la molécule d'azote sur les niveaux vibrationnels de l'état $N_2(C)$ (26-29). Cet état émet le deuxième système positif, constitué d'une lumière caractéristique bleu-violette. Les niveaux radiatifs $N_2(C)$, formés à la suite du transfert, se désexcitent vers les états radiatifs et métastables inférieurs. Il se produit une "cascade" qui aboutit sur le métastable $N_2(A)$. La figure II.7 représente les courbes de potentiel de l'azote relatives aux états électroniques qui concernent cette étude.

L'interaction entre l'argon métastable et l'azote moléculaire, a été étudiée en détail par plusieurs auteurs (26-29). Ils montrent que seuls les 4 premiers niveaux du $N_2(C)$ sont peuplés. Le niveau $v'=3$ n'est formé que par l'action du métastable 3P_0 (24), dans un transfert endothermique comme le montre la figure II.8.

7.2. Distribution vibrationnelle des états $N_2(C), N_2(B)$ et $N_2(A)$

La distribution vibrationnelle de ces états à la température ambiante, par suite du transfert Ar^*-N_2 a été étudié par plusieurs auteurs (26,27,30). Par contre, à basse température, les résultats ne sont bien déterminés que pour l'état $C^3\Pi$, (27).

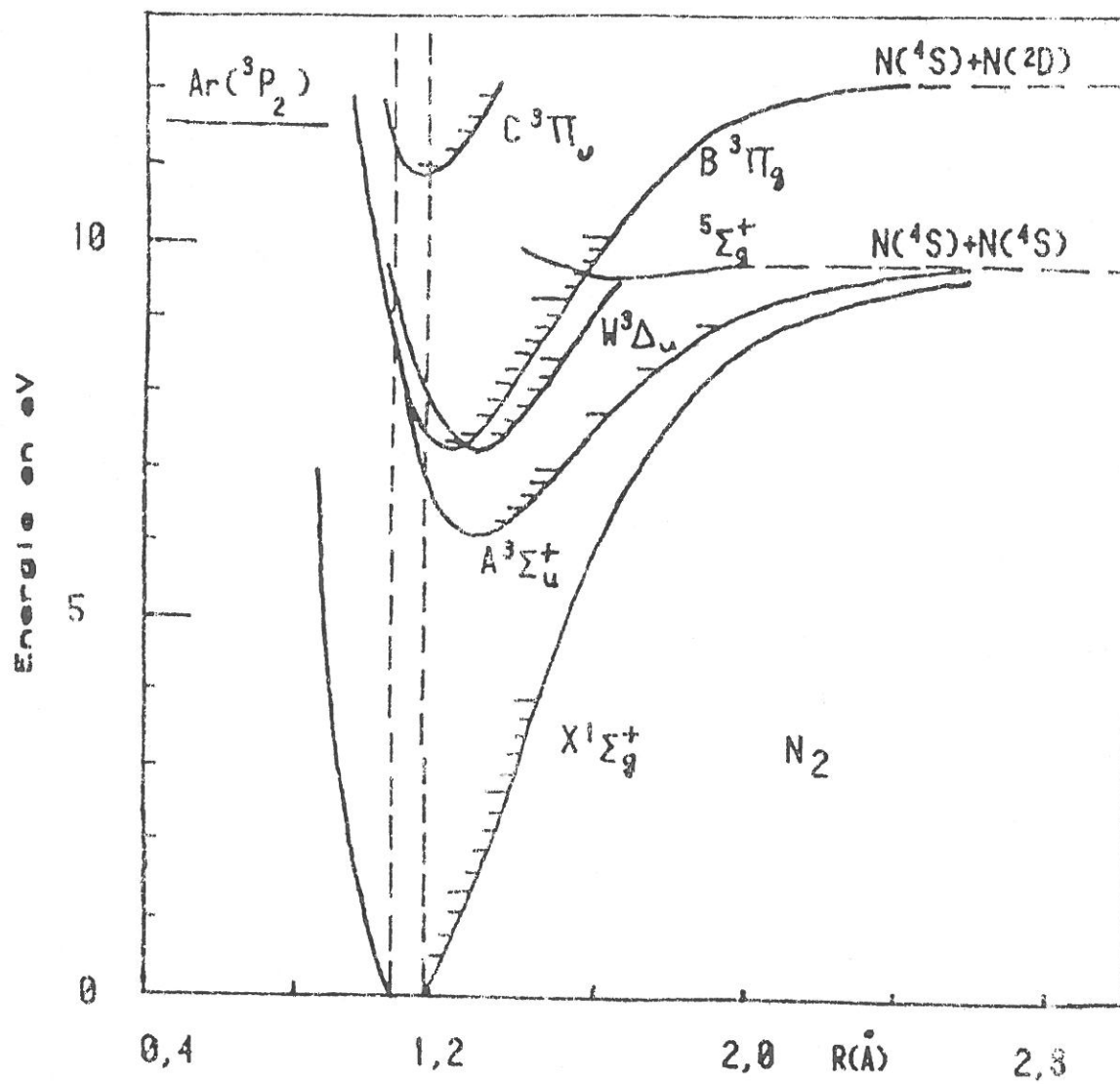


FIGURE II.7: Courbes de potentiel de l'azote
 D'après LOFTHUS et KRUPENIE (1977) [28]

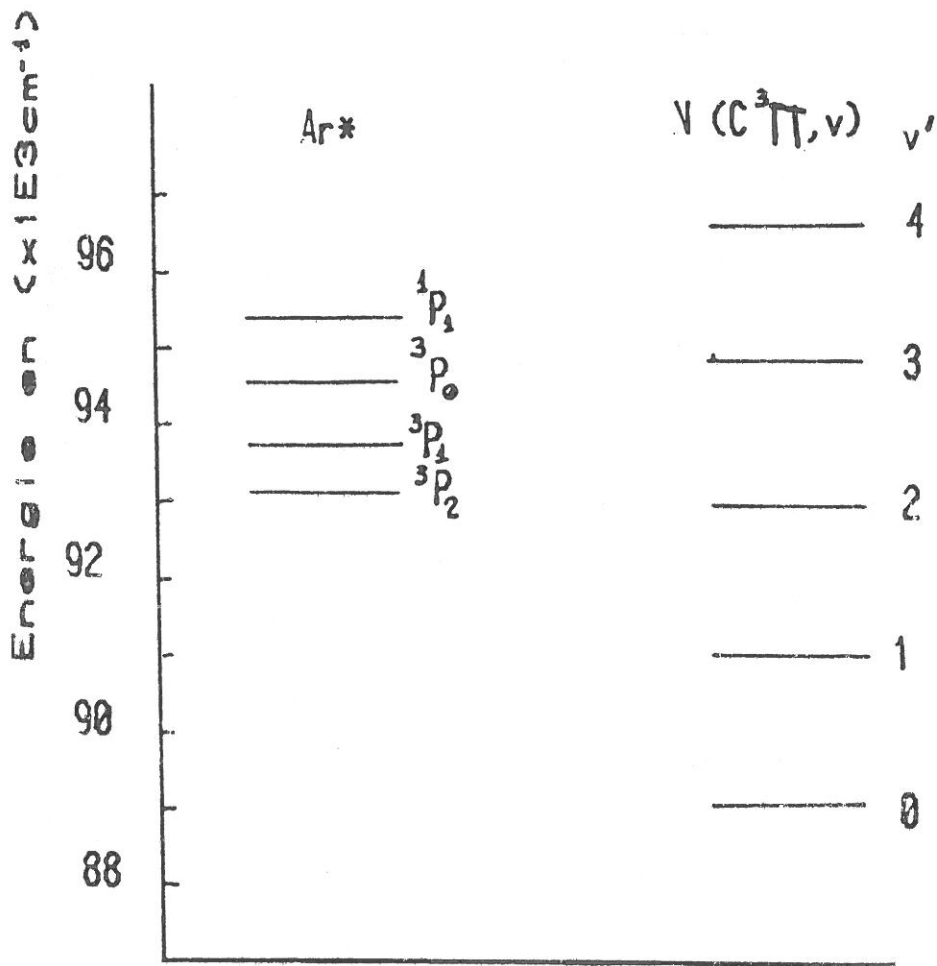


FIGURE II.8. Energies des atomes metastables d'argon
et des niveaux vibrationnels de l'etat $N_2(C^3\Pi)$

Nous allons voir que cette distribution est fortement modifiée par une variation de température principalement pour ce qui concerne l'état $A^3\Sigma_u$ en contradiction avec les résultats antérieurs obtenus par CLARK et SETSER(9).

a) Dans une première étape, nous déterminons la distribution vibrationnelle du $N_2(C)$ à 300 K. A partir de ces valeurs, nous calculons, à l'aide d'un modèle radiatif, la population relative de l'état $N_2(B)$, c'est à dire:

$$[N_2(B, v'')] / \tau_{v''} = \sum_v [N_2(C, v')] \cdot A_{v', v''} \quad (II.7)$$

où $A_{v', v''}$ est la probabilité de transition, v'' le niveau vibrationnel du $N_2(C)$ et v' celui du $N_2(B)$. A partir de la population relative de $N_2(B)$, nous utilisons le modèle radiatif couplé aux pertes par diffusion et transfert V-V (voir la fin de ce chapitre) pour déterminer la distribution vibrationnelle de $N_2(A, v)$ dans la zone de réaction (-40 cm en aval). Dans ce modèle on écrit la population de $N_2(A)$ par un système d'équations en deux étapes:

- D'abord la formation de l'état $N_2(A)$ à partir de $N_2(B)$

$$[N_2(A, v)] / \tau_v = \sum_v [N_2(B, v)] \cdot A_{v'', v} \quad (II.8)$$

- Ensuite nous calculons les pertes dues à la diffusion et au transfert collisionnel V-V, conformément à la discussion à la fin de ce chapitre.

Ces résultats, sont comparés avec les mesures faites dans la décharge (pour le $N_2(B)$ et $N_2(C)$) et dans la post-décharge (pour le $N_2(A)$). Sur la figure II.9, nous rapportons l'ensemble des résultats, nous constatons un très bon accord entre les valeurs calculées et mesurées.

b) Ensuite, nous utilisons les coefficients de transfert Ar^*-N_2 déterminés par SADEGUI(24) pour $T=90$ K et les concentrations respectives de 3P_0 et 3P_2 déterminées dans nos conditions (voir appendice 5), pour déterminer la distribution vibrationnelle du $N_2(C)$ à 80 K. Ces résultats sont comparés avec les mesures et fait apparaître un très bon accord (Figure II.10). On voit, par exemple, que la population du niveau $v'=3$ est fortement augmentée à 80 K. Cela est en accord avec les mesures faites par SADEGUI(24) et avec le calcul.

T = 300 K

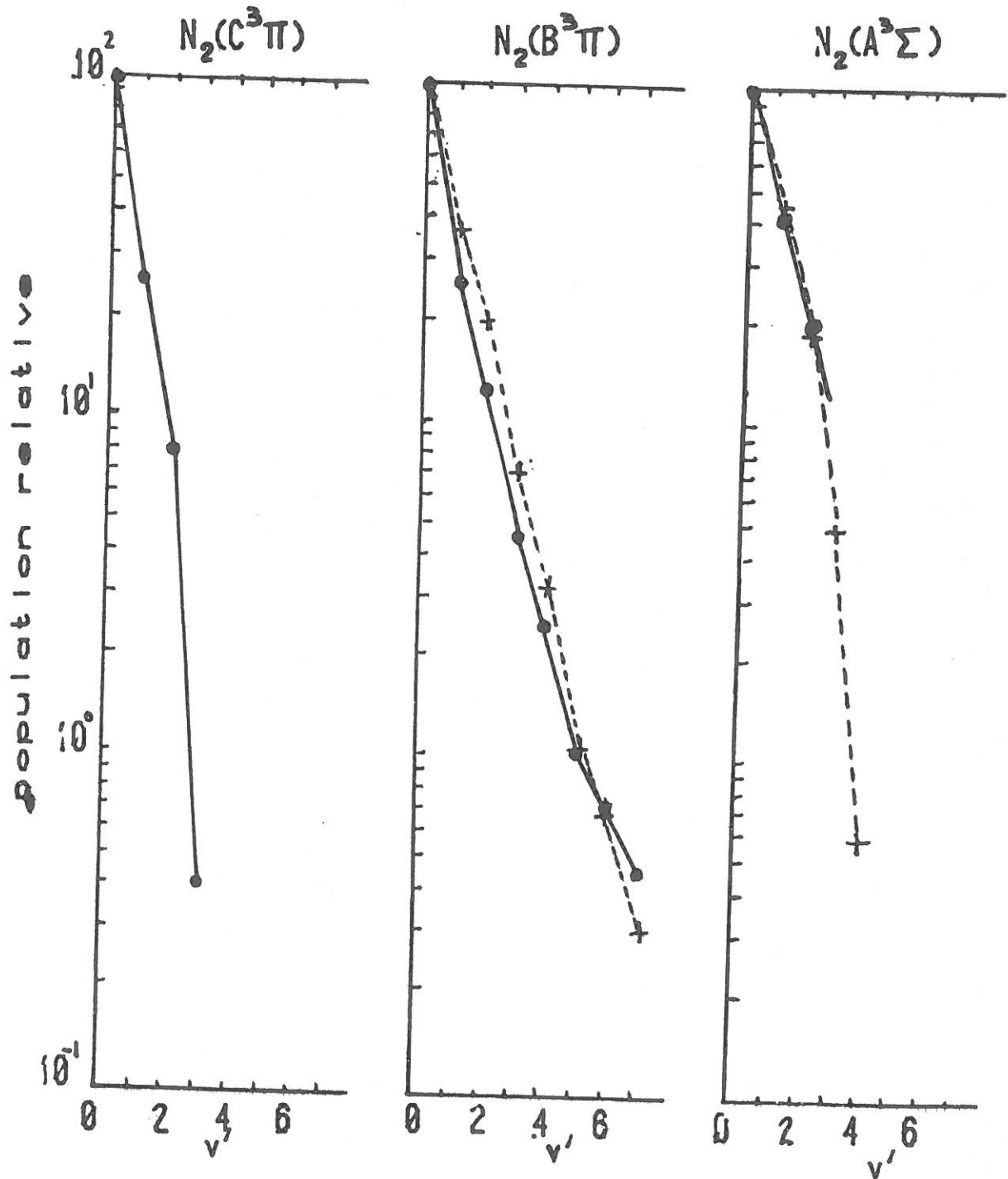


FIGURE II. 9. Distribution vibrationnelle des états $A^3\Sigma$, $B^3\Pi$ et $C^3\Pi$ + calculées; ● mesurées

T = 80 K

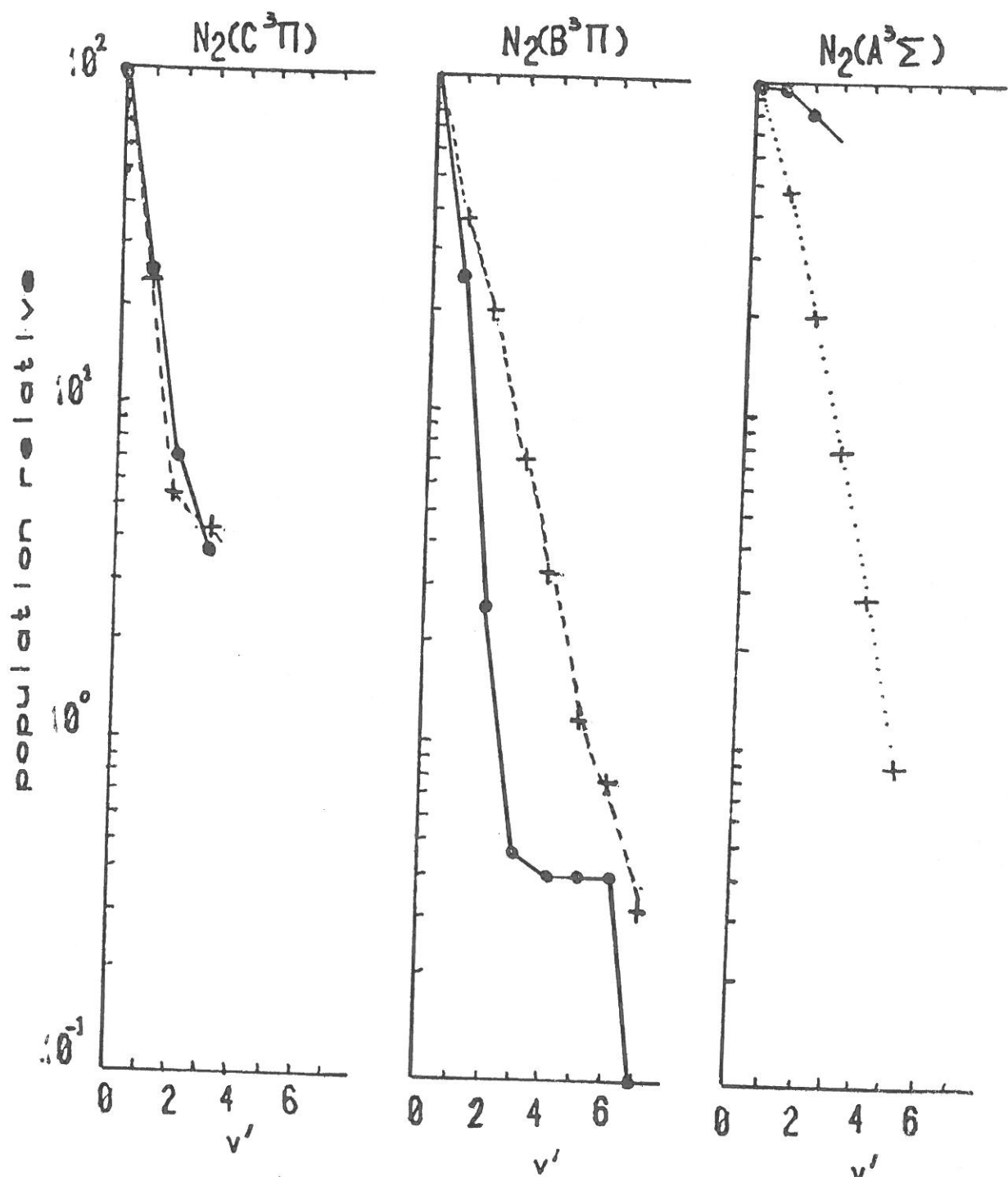


FIGURE II.10. Distribution vibrationnelle des états A³Σ, B³Π et C³Π + calculées ● mesurées

D'après les valeurs expérimentales de distribution vibrationnelles de $N_2(C)$ nous utilisons le même modèle radiatif pour déterminer la population de $N_2(B)$. Sur la figure II.10, nous rapportons les résultats expérimentaux et les résultats du calcul. Nous pouvons voir qu'il y a une grande discordance entre les valeurs calculées et mesurées. Cela doit être dû à des transferts $B \rightleftharpoons W$ et $B \rightleftharpoons A$ (31,32) qui ne sont pas considérés dans notre modèle du fait de la méconnaissance de ces coefficients de transfert à 80 K.

D'après les populations relatives de $N_2(B)$ mesurées à 80K, nous déterminons par le modèle radiatif, la population de l'état $N_2(A)$. Ces résultats sont ensuite comparés avec les mesures faites dans le tube d'écoulement. Comme nous pouvons le voir, il n'y a pas de comparaison possible entre le modèle et les valeurs expérimentales. On aboutit à la même conclusion en partant des valeurs calculées de $N_2(B)$. Nous pensons que cette distribution peut être due à des transferts collisionnels $B \rightleftharpoons A$ pour des niveaux $A^3\Sigma_u, v > 7$, suivis de relaxations par transfert V-V vers les niveaux inférieurs qui sont moins détruits par l'azote et l'argon. Sur la figure II.12 nous présentons les spectres des émissions VEGARD-KAPLAN à 300 et 80 K, où nous pouvons observer clairement que les bandes originaires des niveaux $v=1$ et 2 sont plus intenses à 80 K. Sur la figure II.11 les distributions vibrationnelles respectives sont rapportées pour différentes températures à une distance de 34 cm du point d'injection des réactants.

Ces résultats sont très importants, du fait qu'ils devront être pris en compte dans nos analyses cinétiques futures en ce qui concerne la formation des produits des réactions étudiées.

7.3. Détermination de la densité du $N_2(A)$

Les transitions $N_2(A) \rightarrow N_2(X)$, sont caractéristiques dans la post-décharge où l'azote est excité par transfert $Ar^* - N_2$. Ce système, appelé VEGARD-KAPLAN est constitué des bandes dans l'U.V. proche, dégradées vers le rouge ce qui les distingue facilement des autres systèmes de l'azote, dégradées en sens inverse.

Pour déterminer la population des molécules métastables $N_2(A, v)$, nous avons utilisé la mesure de l'intensité de ces bandes en faisant un pré-étalonnage en valeur absolue du système de détection.

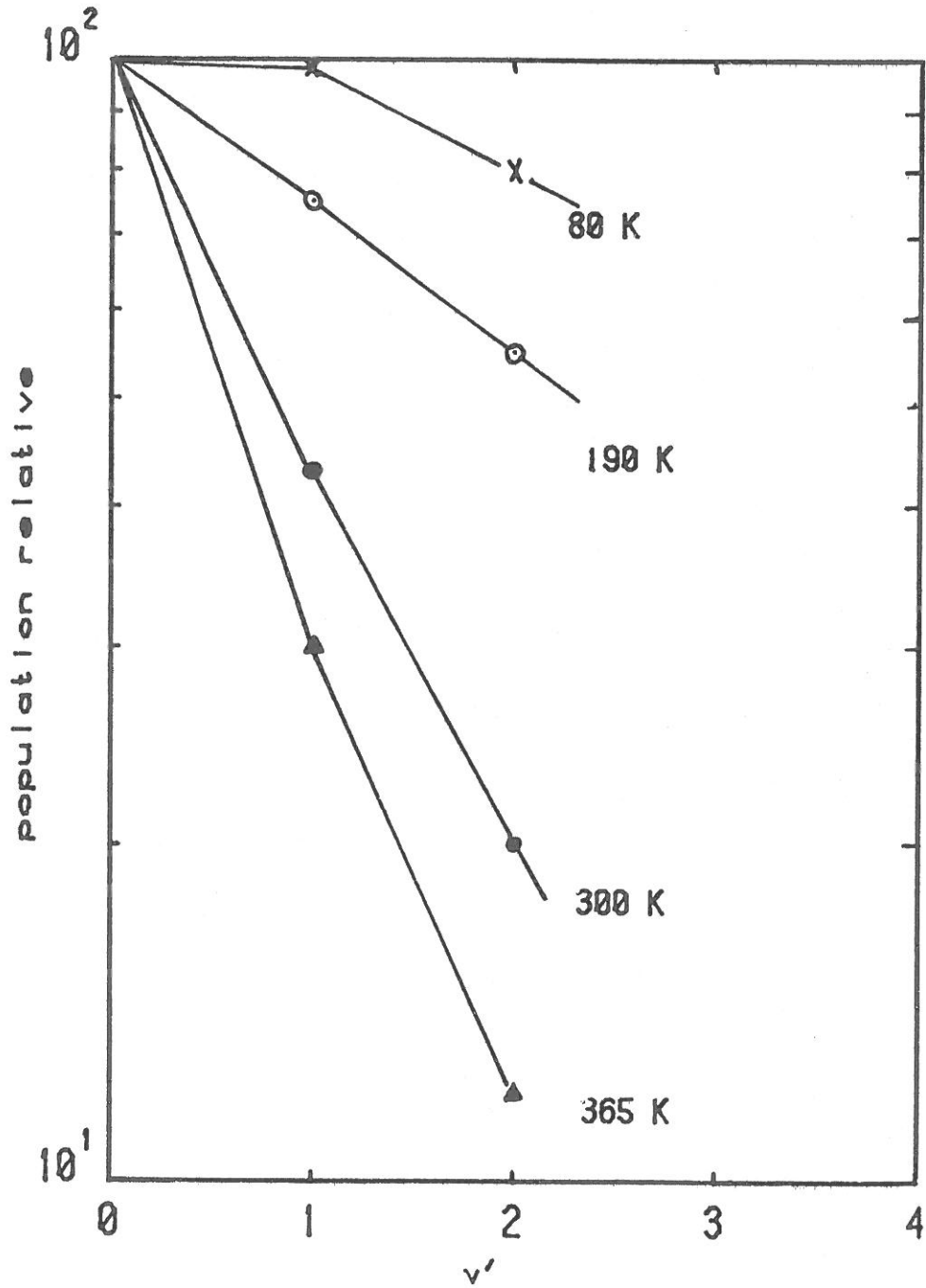


FIGURE II.1. Distribution vibrationnelle de l'état $A^3\Sigma_u^-$ a différentes températures

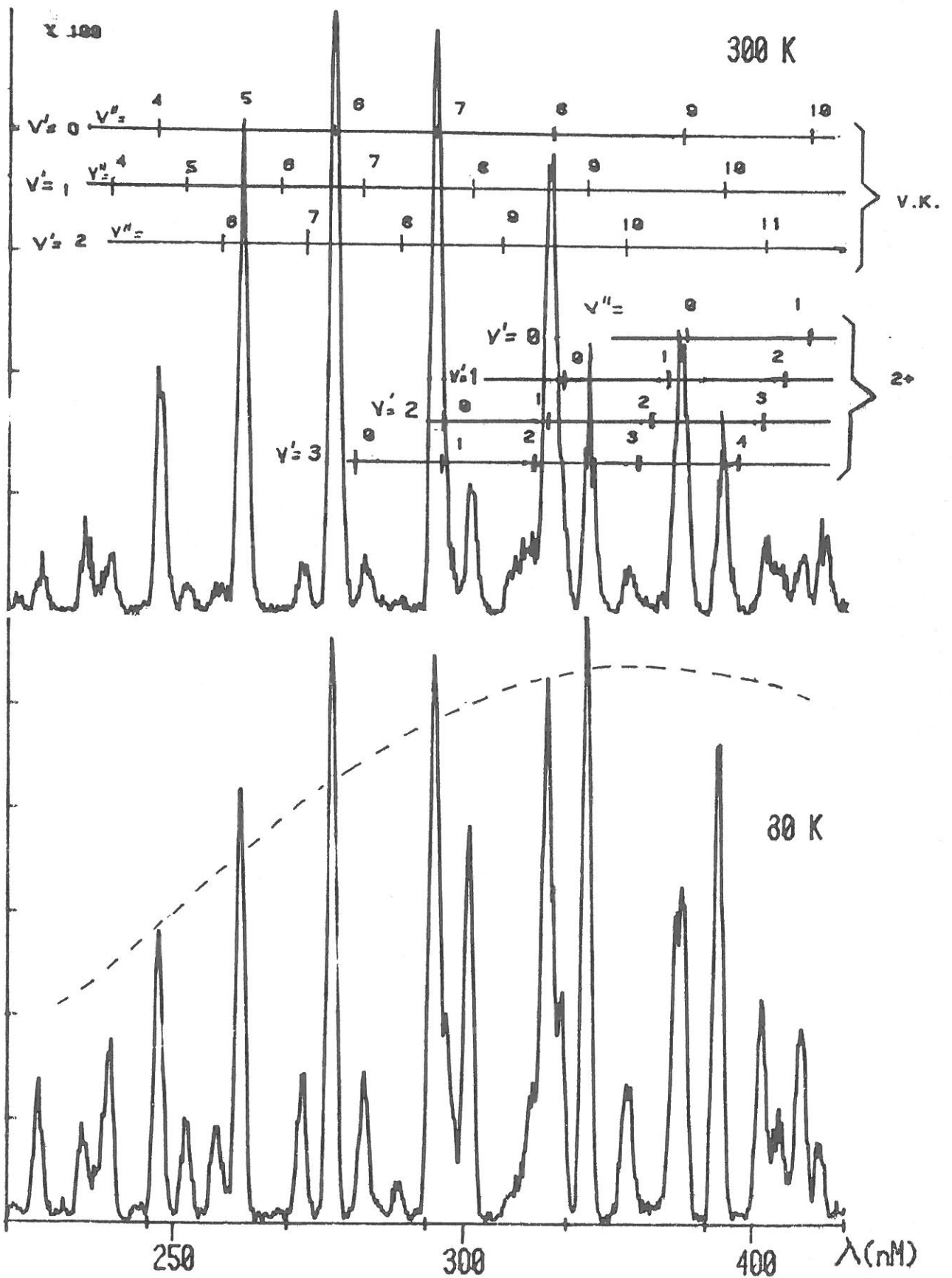


FIGURE II.12. Spectre des émission VEGARD-KAPLAN

Pour faire cet étalonnage nous avons utilisé le transfert d'énergie entre les atomes métastables d'argon et l'azote moléculaire selon la méthode suivante:

- On établit une décharge à faible courant dans l'argon et on introduit en aval, un faible débit d'azote.

- On mesure la densité des atomes métastables et l'intensité relative d'une bande du deuxième positif. Cette mesure doit être faite dans une position où la flamme est déjà homogène.

Dans nos expériences, nous avons utilisé la bande 337 nm, de la façon suivante:

$$I_{337}/R_{337} = E \cdot A_{00} \cdot [N_2(A, v'=0)] \quad (\text{II.9})$$

où I_{337} - correspond à la surface de la bande
 R_{337} - la réponse spectrale relative donnée dans l'appendice 2

et

$$[N_2(C,0)] = \tau_0 \{k_1 [^3P_2] + k_2 [^3P_0]\} [N_2] \quad (\text{II.10})$$

o. τ_0 - Durée de vie de l'état $N_2(C, v'=0)$ (voir appendice 1)

k_0 et k_2 - les coefficients de transferts (27,26)

N_2 - Densité d'azotemoléculaire

$[^3P_0]$ et $[^3P_2]$ - les concentrations des atomes métastables

d'argon

E - la constante d'étalonnage cherchée

D'après les équations antérieures on trouve

$$E = [A_{00} \tau_0 k_2 R_{337}]^{-1} \cdot \{\Delta(I_{337})\} / \Delta\{[^3P_2] \cdot [N_2]\} \quad (\text{II.11})$$

où $[^3P_0] \ll [^3P_2]$ de façon à négliger le terme correspondant.

Sur la figure II.13. on représente la variation de l'intensité de la bande 337 nm en fonction du produit $[^3P_2] \cdot [N_2]$. A partir de la pente de cette droite et de l'équation II.11, on calcule la valeur de E.

La population d'un niveau vibrationnel de l'état $A^3\Sigma_u$ est donc déterminée par:

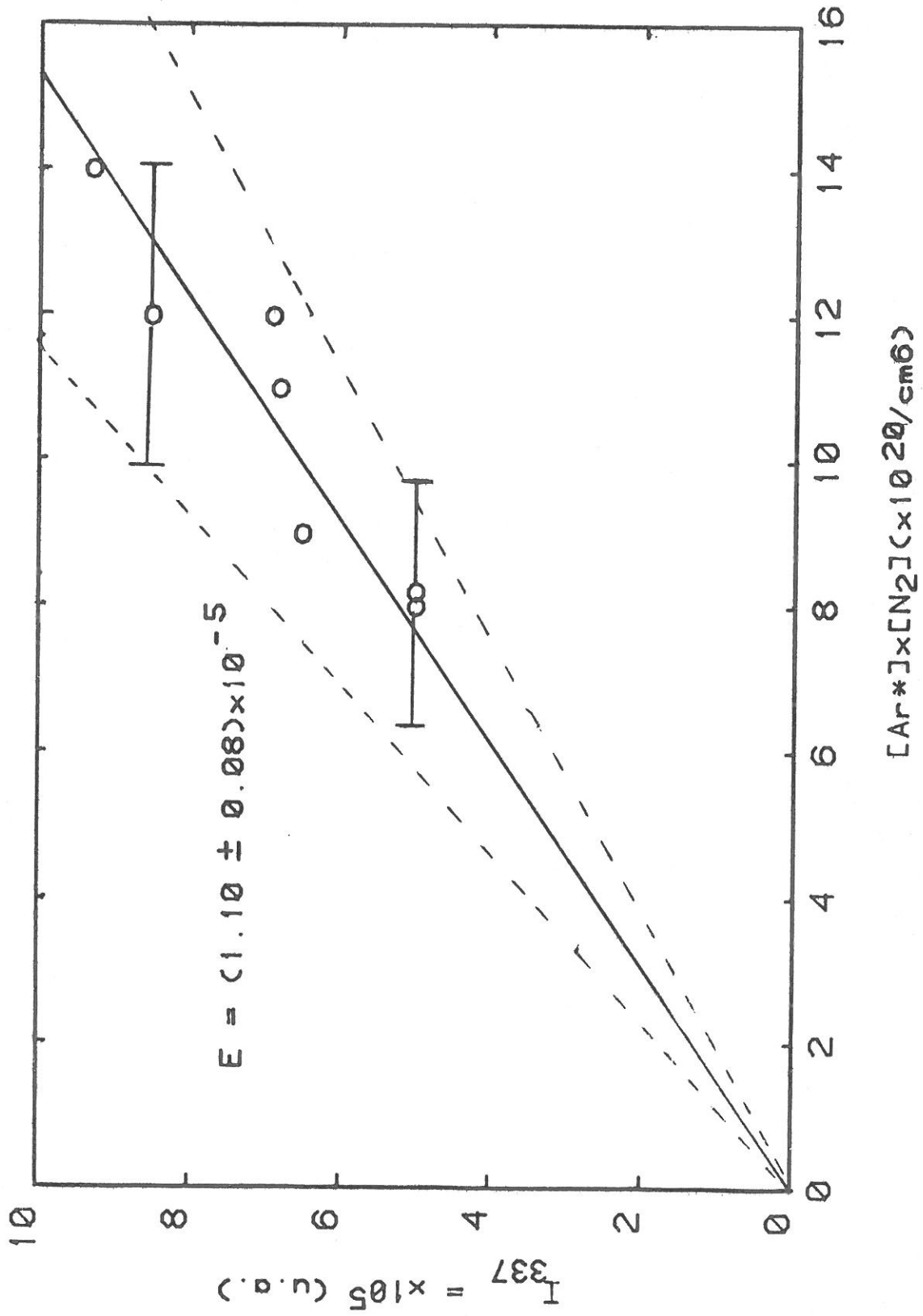


FIGURE II.13

$$I_{v', v''} = E \cdot A_{v', v''} \cdot [N_2(A, v')] \quad (\text{II.12})$$

et

$$[N_2(A, v')] = I_{v', v''} / (R_{\lambda} \cdot A_{v', v''} \cdot E) \quad (\text{II.13})$$

où v' et v'' sont les niveaux vibrationnels du haut et du bas respectivement, R la réponse spectrale et $A_{v'v''}$ les probabilités de transitions tabulées dans l'appendice 1, d'après les résultats de SHEMANSKY(49).

On a estimé que l'erreur probable ($\epsilon = \sqrt{\sum \epsilon_i^2}$) sur la concentration trouvée par cette méthode est de l'ordre de 35%. Pour cela nous considérons un erreur de 20% sur la probabilité de transition et de 15% sur les coefficients de transfert ajoutées aux erreurs sur les concentrations des atomes métastables estimé en 15%.

Nous avons mesuré la densité de molécules métastables d'azote, à 20 cm du point d'injection du réactant. Les mesures ont été ensuite, corrigées par rapport à la diffusion, pour trouver les populations respectives au point d'injection du réactant par l'équation:

$$[N_2(A, v')]_{z=0} = [N_2(A, v')]_z / \exp[(-\Delta \cdot Dp / R^2 \cdot p) \cdot z / u] \quad (\text{II.14})$$

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous pour les transitions originaires du niveau supérieur $v' = 0$.

Transition 0 - v'	7	6	5	4
Concentration x1E9/cm3	7.6	7.4	7.7	7.9

$$I_{v', v''} = E_{v', v''} \cdot W_{v', v''} \cdot I_{v', v''} \quad (11.12)$$

et

$$I_{v', v''} = I_{v', v''} \cdot W_{v', v''} \cdot E_{v', v''} \quad (11.13)$$

où v' et v'' sont les niveaux vibrationnels du haut et du bas respectivement, R la réponse spectrale et $A_{v', v''}$ les probabilités de transitions tabulées dans l'appendice 1, d'après les résultats de SHERANSKY (69).

On a estimé que l'erreur probable ($\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2}$) sur la concentration trouvée par cette méthode est de l'ordre de 35%. Pour cela nous considérons un erreur de 20% sur la probabilité de transition et de 15% sur les coefficients de transfert ajoutés aux erreurs sur les concentrations des atomes métastables estimés en 15%.

Nous avons mesuré la densité de molécules métastables d'azote à 20 cm du point d'injection du réactant. Les mesures ont été ensuite corrigées par rapport à la diffusion, pour trouver les populations respectives au point d'injection du réactant par l'équation :

$$I_{v', v''} = I_{v', v''} \cdot \exp(-\Delta \cdot D \cdot R_{v', v''} \cdot \lambda \cdot \mu) \quad (11.14)$$

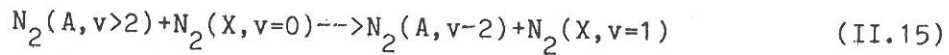
Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous pour les transitions originales du niveau supérieur $v' = 0$.

Transition	λ	μ	Δ	$\mu \cdot \lambda$
Concentration $\times 10^4$	7.6	7.4	7.1	7.9

résultats de CLARK et SETSER(1980)(9) qui ont observé, tout au contraire une diminution des densités de $N_2(A)$ lorsque la température diminuait.

7.4. Désactivation des métastables $N_2(A,v)$ par l'azote fondamental

Les états $N_2(A, v'=0,1)$ ne sont désactivés que faiblement par l'azote moléculaire. Par contre, pour les niveaux plus élevés, il se produit la réaction de transfert V-V exprimée par:



Les vitesses de ces réactions sont données dans le tableau ci-dessous:

TABLEAU II: Constantes de désactivation de l'état $A^3\Sigma, v$ par l'azote, d'après DREYER et PERNER(33)

v'	$k(v') (cm^3/s)$
1	$(3,7 \pm 1,0) \times 10^{-16}$
2	$(3,4 \pm 1,0) \times 10^{-16}$
3	$(5,0 \pm 0,2) \times 10^{-15}$
4	$(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-14}$
5	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-13}$
6	$(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-13}$
7	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^{-12}$

Pour pouvoir comparer calculs et mesures, nous allons déterminer les pertes de $N_2(A, v)$ entre $z=0$ et z par transfert V-V et par diffusion. La diffusion n'est connue que pour les deux premiers niveaux $D_p(N_2(A,0)) = 153 \text{ cm}^2/s$ (34,35) et $D_p(N_2(A,1)) = 169 \text{ cm}^2/s$ (35) à 1 torr. Nous allons supposer que la diffusion augmente avec v' suivant une relation linéaire, déduite des valeurs trouvées pour les deux premiers niveaux :

$$D_p(N_2(A, v')) = D_p(N_2(A, 0)) + 16 \cdot v' \quad (II.15)$$

Ainsi nous pouvons écrire:

$$u \cdot d[N_2(A, v')] / dz = -(\gamma^{v'} + \Gamma \cdot k(v') \cdot [N_2(A, v')] \cdot [N_2]) + \Gamma \cdot k(v'+2) \cdot [N_2] \cdot [N_2(A, v'+2)] \quad (\text{II.16})$$

où

u = la vitesse moyenne du flux

$\gamma^{v'}$ = $\Delta \cdot Dp / (R^2 \cdot \mu p)$ pertes par diffusion; $\Delta = 3.76$

$\Gamma = 0,63$

$k(v') \cdot [N_2] \cdot [N_2(A, v'+2)]$ = gain de population du fait du transfert V-V, du niveau $v+2$ au niveau v .

$k(v')$ = coefficients de transferts V-V, donnés dans le tableau

II.1

En fait nous obtenons 4 équations couplées pour les niveaux pairs et autant pour les niveaux impairs. Nous négligeons les populations pour v' supérieur à 7.

Si on utilise les coefficients du tableau II.1 et les populations calculées à 300 K par la cascade radiative on peut trouver les populations respectives à 34 cm. Le résultat du modèle présenté sur la figure II.9 a été obtenu pour un débit d'argon de 32 cm³/s TPN et de 6 cm³/s TPN pour l'azote. D'après ces résultats, nous pouvons voir que à 300 K le niveau $v' = 3$ sera de l'ordre de 160 fois moins peuplé que le niveau $v' = 0$, d'où, l'impossibilité de faire des mesures sur la cinétique de ce niveau par spectroscopie d'émission des bandes VEGARD-KAPLAN, dans nos expériences.

III. ETUDE DU TRANSFERT D'ENERGIE ENTRE LES METASTABLES N₂(A) ET LES MOLECULES D'OXYGENE

1. DETERMINATION DE COEFFICIENTS DE REACTIONS

Les expériences de post-luminescence en flux de gaz ont été utilisées très souvent pour déterminer les coefficients de destruction collisionnelle ("quenching") des atomes ou molécules métastables(14,18,29;47).

Cette méthode permet de mesurer le coefficient de réaction "k" en cm³/s, la variation avec la température et, dans certains cas, les produits des réactions.

Dans nos expériences, avec le dispositif décrit dans le chapitre II, nous avons déterminé les constantes de réaction entre les températures de 80 K et 560 K.

1.1. Description de la technique de mesure

La technique de post-décharge en écoulement, présente l'avantage d'une simplicité relative d'interprétation puisque dans la zone de réaction la plus grande partie des espèces excitées et chargées ont complètement disparues.

Les mesures de destruction d'une espèce excitée A^{*}, sont faites en mesurant la décroissance relative ou absolue de A^{*} en fonction de la position ou de la concentration du réactant. Le temps de réaction est alors défini par z/u, z étant l'abscisse du point de mesure, et u la vitesse moyenne d'écoulement.

La détermination des constantes de réaction doit être réalisée en tenant compte des profils des espèces dans le tube d'écoulement (voir appendice 3 et chapitre IV) et les processus de pertes qui seront discutés postérieurement.

La variation de la densité des molécules métastables le long du tube d'écoulement est donnée d'après l'appendice 3:

$$A(z) = A(0) \frac{\bar{u}(0)}{\bar{u}(z)} \exp \left\{ - \left[\frac{\Delta DP}{R^2 P} + \sum_i \frac{\Gamma \cdot k_i \dot{N}_i}{\pi R^2 \bar{u}} \right] \frac{(z-z_0)}{\bar{u}} \right\} \quad (\text{III.1})$$

où

- $u(z)$ représente la vitesse à l'abscisse z
- u et p sont la vitesse et la pression moyenne
- D est le coefficient de diffusion
- N_i est le débit de réactant i
- R est le rayon du tube
- k la constante de réaction entre une espèce active A^* et un réactant i
- Δ et Γ sont des constantes du flux définies dans l'appendice

3.

La concentration des molécules $N_2(A)$ est déterminée par l'intensité des bandes d'émission VEGARD-KAPLAN $N_2(A) \rightarrow N_2(X)$, qui bien que très faibles, sont mesurables à l'aide d'un système optique sensible, représenté sur la figure II.1. On a alors, $N_2(A, v') \propto I(v')$ et on peut déterminer les coefficients de destruction de $N_2(A)$ par:

$$k_2(v) = \frac{\pi R^2 u^2}{\Gamma \cdot (z - z_0)} \cdot \frac{\Delta \ln(I^v / I_0^v)}{\Delta \ln(O_2)} \quad (\text{III.2})$$

où

- $k_2(v')$ - la constante de réaction correspondante à $N_2(A, v') + O_2$
- $\Gamma = 0,63$
- I^v = l'intensité V.K. correspondante, à une position " z " et un débit de O_2 différent de zéro.
- I_0^v = l'intensité V.K. à une position " z ", avec un débit d'oxygène nul.
- z_0 = la position fictive d'injection qui sera discutée plus tard.

Nous avons utilisé les bandes suivantes:

$v' - v''$	λ (nm)	niveau
0-6	276	0
1-10	348	1
2-7	271	2
2-10	327	2

L'évolution de l'intensité spectrale était contrôlée par la hauteur du pic de chaque bande dans des conditions telles que les niveaux rotationnels sont complètement intégrés. Les perturbations possibles du deuxième système positif de l'azote sur la bande 2-10 ont été considérées et aucune trace de $\text{NO}(\gamma)$, bande 0-4, n'a été détectée. La distinction entre ces bandes est aisée car les bandes $\text{NO}(\gamma)$ et V.K. sont dégradées en sens inverse.

1.2. Conditions expérimentales

Dans le chapitre II, nous avons décrit le dispositif expérimental. L'oxygène est introduit en aval de la décharge dans le tube d'écoulement à l'aide d'une pipette placée au centre du tube.

Le débit d'oxygène moléculaire est mesuré à l'aide d'un microdébitmètre (SEPTARAM U70), pré-étaloné à l'aide d'un volumètre.

La pression dans la zone de réaction est de l'ordre de 0,38 torr pour un débit d'argon de 32 cm^3/s NTP et d'azote de 8 cm^3/s NTP. Dans ces conditions la vitesse à température ambiante est de 45 m/s environ.

Le débit d'oxygène reste toujours faible devant le débit total: normalement il variait entre 0 et 0,5 cm^3/s NTP.

1.3. Détermination du point d'injection " z_0 "

Pour utiliser l'équation II.2 et déterminer les coefficients de réactions, il faut d'abord déterminer la valeur de " z_0 ". Celle-ci correspond à une correction en distance à partir de l'injection de réactant qui rend compte du mélange entre le réactant et le gaz porteur.

La méthode de détermination, consiste à mesurer la pente correspondant à $\alpha = (\Delta \ln I / I_0) / \Delta(O_2)$ en fonction de la position " z ". La droite formée par α en fonction de la position " z ", coupe l'axe des z à une position un peu différente du point d'injection, notée point fictif d'injection z_0 .

Sur la figure III.1, nous montrons la détermination de " z_0 " dans les conditions expérimentales utilisées pour la détermination de $k_0(\nu)$.

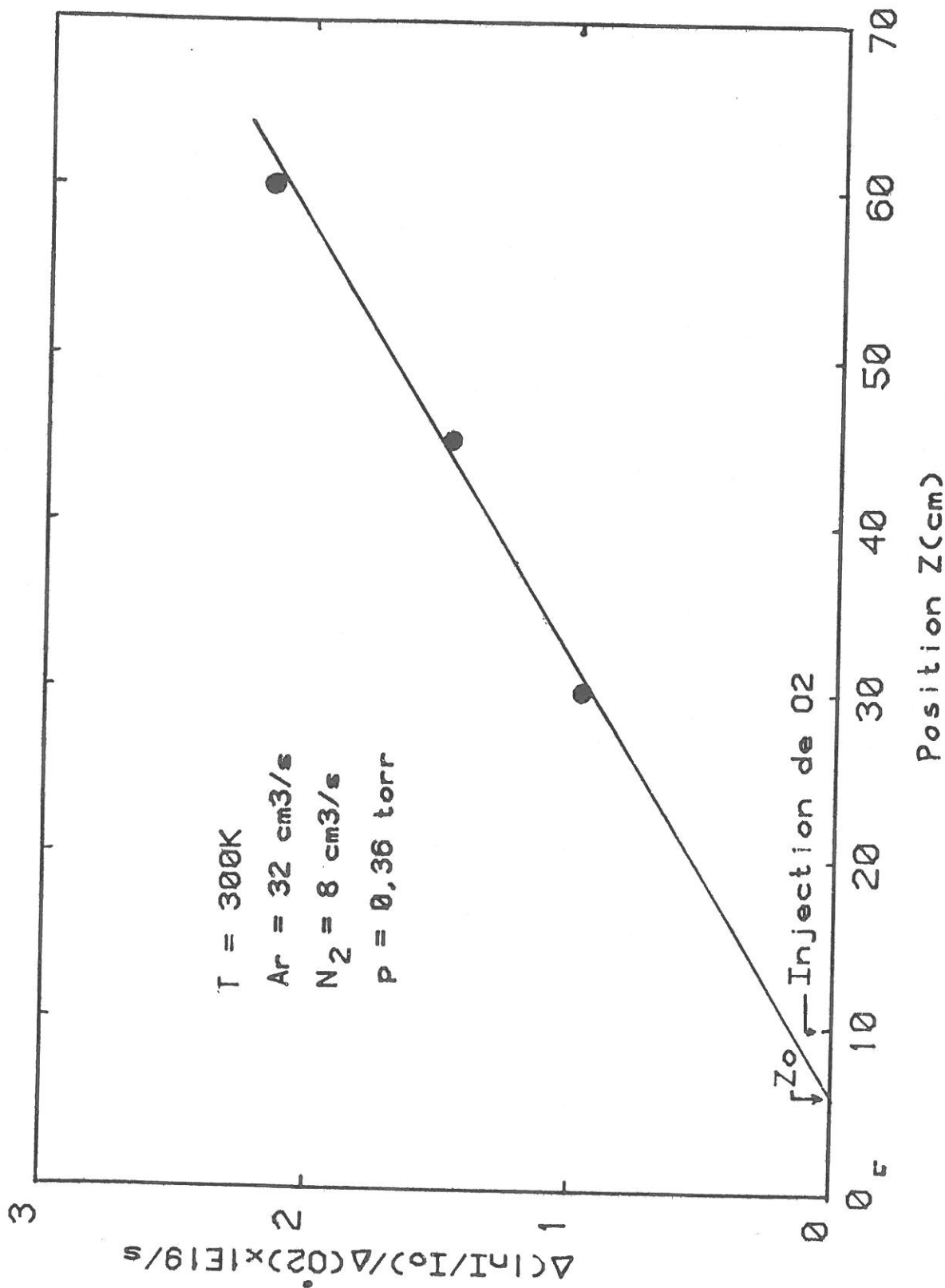


FIGURE III.1: Point d'injection a 300 K

$N_2 < 3$ p.p.m.
 $H_2O < 2$ p.p.m.
 $O_2 < 1$ p.p.m.
 $CH_4 < 0,5$ p.p.m.

Pour l'azote, nous avons utilisé le "N48" de la même Société où le taux d'impuretés est de 8,2 p.p.m. distribué de la façon suivante:

$O_2 < 3$ p.p.m.
 $H_2O < 2$ p.p.m.
 $CO < 2$ p.p.m.
 $CO_2 < 1$ p.p.m.
 $C_n H_n < 0,2$ p.p.m.

Le flux d'argon étant très important (>20 cm³/s NTP) devant le taux de fuites et de dégazage des parois de façon que le taux d'impureté est celui du gaz porteur. En fait, pendant 24 h la pression remontait à seulement 0,1 torr, après l'arrêt du système de pompage, ce qui donne un débit de dégazage + fuites, inférieur à $1E-6$ du débit du gaz porteur.

On peut comparer l'importance de la destruction des métastables $N_2(A)$ par ces impuretés à la destruction par l'oxygène. Sur le tableau III.1, on a reporté les coefficients de destruction de l'azote métastable par chacune des impuretés contenues dans le gaz. On peut alors estimer la destruction de molécules $N_2(A)$ par celles-ci de la façon suivante:

$$d[N_2(A)]/dt = \sum_i k_i [N_2(A)][i] \quad (III.3)$$

Si on fait $[i] = x(i)[Ar+N_2]$ où $x(i)$ est la proportion d'impureté "i" donnée par le fournisseur, on a:

$$d[N_2(A)]/dt = \sum_i k_i x(i) [N_2(A)][Ar+N_2] \quad (III.4)$$

où k_i sont les coefficients de destruction du $N_2(A,v)$ par l'espèce "i" et $[Ar+N_2]$ est la concentration de gaz porteur.

Soit $x(O_2)$ la proportion d'oxygène moléculaire injecté dans la zone de réaction. Le taux de destruction de $N_2(A,v)$ sera:

La valeur $z_0 = 4$ cm en amont correspond à une moyenne de trois mesures pour les niveaux 0 et 1. Dans toutes nos conditions expérimentales la valeur de z a varié entre 0 et 5 cm du point d'injection de O_2 .

1.4. Les processus de pertes

Les molécules métastables $N_2(A)$ sont détruites le long du tube d'écoulement par plusieurs processus. Nous présentons à la suite, une comparaison de l'importance de chacun des processus de perte vis à vis de l'action de réactant (oxygène). Ils peuvent être classés en quatre groupes:

- Pertes par diffusion
- Pertes par collisions avec les impuretés ou avec le gaz
- Pertes par émission radiative
- Pertes par la réaction de $N_2(A) + N_2(A)$ ("Pooling").

1.4.1. Pertes par diffusion

La destruction des métastables sur les parois est déterminée par le coefficient de diffusion. Dans notre cas, où le gaz porteur est l'argon, les coefficients de diffusion pour les niveaux $v = 0$ et $v = 1$ ont été déterminés par ZIPF(34) et LEVRON et PHELPS(35). Ils ont trouvé 153 et 169 cm^2/s à 1 torr respectivement. Nous n'avons pas trouvé de données pour le niveau $v' = 2$. Dans nos calculs, nous considérons, pour ce niveau une valeur extrapolée de 185 cm^2/s .

Dans nos conditions expérimentales la fréquence de destruction des métastables $N_2(A)$ par diffusion est de l'ordre de 200/s à 0,4 torr.

1.4.2. Pertes par collisions avec les impuretés et gaz porteur.

Nous avons utilisé de l'argon "N55" de la Société "l'Air Liquide" dont le taux d'impuretés est de l'ordre de 6,5 p.p.m. distribué de la façon suivante, d'après le fournisseur:

$$d[N_2(A)]/dt = k_{O_2} [N_2(A)] [Ar+N_2] \cdot x(O_2) \quad (III.5)$$

A partir des équations III.4 et III.5 et des coefficients de réaction k_i pour chaque taux d'impuretés $x(i)$ et $x(O_2) = 0,02$, par exemple, on obtient:

$$\{d[N_2(A)]/dt\}_i / \{d[N_2(A)]/dt\}_{O_2} < 10^{-3} \quad (III.6)$$

un taux de destruction par les impuretés complètement négligeable.

Si on fait le même type d'analyse, on constate que la relation III.6 est aussi vérifiée par rapport à l'argon et l'azote qui constituent le gaz porteur.

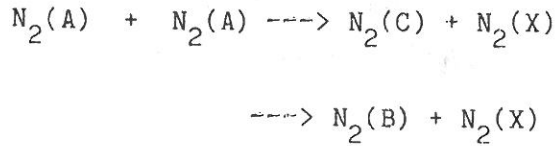
1.4.3. Pertes radiatives

Il est important que les pertes radiatives soient faibles devant celles due au réactant ou à la diffusion. Normalement l'état excité doit avoir une durée de vie telle que $\tau \geq \Delta t/e$ où Δt est le temps d'observation. Dans notre cas $\tau \sim 2s$ et $\Delta t < 50$ ms. Cette condition est donc largement satisfaite et les pertes radiatives du $N_2(A)$ sont complètement négligeables dans toutes nos expériences.

1.4.4. Les réactions de "pooling"

Les molécules métastables $N_2(A)$ réagissent entre elles au cours d'une collision pour former des espèces N_2^* , excitées dans des états électroniques plus élevés ($N_2(C)$ et $N_2(B)$). Ces "pertes" par "pooling", peuvent être importantes si la concentration de molécules métastables est élevée. Nous allons faire une comparaison de ce type de perte, par rapport aux autres en utilisant les coefficients de réactions déterminées par OSKAM (90,91). Dans l'appendice 7, nous présentons un étude de ce phénomène dans nos conditions expérimentales où nous déterminons la distribution vibrationnelle de l'état $C^3\Pi$ et la constante de réaction.

Les réactions de "pooling" sont de la forme:



où k_C et k_B sont respectivement $2,6 \times 10^{-10}$ cm³/s et $1,2 \times 10^{-9}$ cm³/s (90,91)

Le taux de destruction des molécules $N_2(A)$ par réaction de "pooling" est donc

$$d[N_2(A)]/dt = k_{C,B} \{ [N_2(A)]^2 \}$$

et

$$\left\{ \frac{d[N_2(A)]}{dt} \right\}_{N_2(A)} / \left\{ \frac{d[N_2(A)]}{dt} \right\}_{O_2} = k_{C,B} \cdot x(N_2(A)) / k_{O_2} \cdot x(O_2) \quad (\text{III.7})$$

$$\begin{aligned} \text{avec } x(N_2(A)) &= [N_2(A)] / [Ar + N_2] \\ \text{et } x(O_2) &= [O_2] / [N_2 + Ar] \end{aligned}$$

si on a:

$$\begin{aligned} N_2(A) &\sim 10^{10} / \text{cm}^3 \\ x(O_2) &\sim 0,02 \\ k_{C,B} &\sim 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s} \\ k(O_2) &= 2,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s} \end{aligned}$$

on obtient un taux de destruction de $N_2(A)$ par rapport à O_2 de:

$$\left\{ \frac{d[N_2(A)]}{dt} \right\}_{N_2(A)} / \left\{ \frac{d[N_2(A)]}{dt} \right\}_{O_2} < 10^{-2} \quad (\text{III.8})$$

donc l'effet pooling est négligeable devant la destruction par l'oxygène. Il faut remarquer que ces "pertes", finissent par réalimenter l'état $N_2(A,v)$ dans un temps inférieur à 10^{-4} s par cascade radiative.

Le pooling donne une distribution vibrationnelle de l'état $C^3\Pi$ complètement différente de celle du transfert $Ar^* - N_2$, comme cela montré dans l'appendice 7. Lorsqu'on utilise la bande $2-10$ ($\lambda = 327$ nm), une

contribution de l'ordre de 15% de l'intensité totale vient des transitions (4,4), (3,3) et (2,2) du deuxième positif dont l'origine est principalement ce processus. Dans le chapitre IV nous ferons une analyse plus approfondie de cette perturbation.

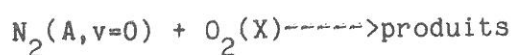
TABLEAU III.1. Coefficients de réactions entre les métastables d'azote $N_2(A,v)$ et les molécules d'impuretés (i).

Molécule	molécule excitée	coefficient de réaction $\times 10^{-11}$ cm ³ /s	spectre
H ₂	-	0,0019(36)	-
O ₂	-	k ₀ =2,5 k ₁ =4,0 (13,37) k ₂ =4,5	
H ₂ O	-	k = 0,05 (38)	
CO	CO(a ³ Π)	k ₀ =1,8 k ₁ =1,8 (10) k ₂ =4,6	a ³ Π - X bandes de camerun
CH ₄	CH ₄ (X,v)	k ₀ =0,01 k ₁ =1,5 (12) k ₂ =3,1	
N ₂		k ₀ =2.10 ⁻⁴ k ₁ =4,3.10 ⁻⁴ (33) k ₂ =5,0 10 ⁻³	
Ar		k ₀ =2,1.10 ⁻⁴ k ₁ =3,0.10 ⁻⁴ (39) k ₂ =1,0.10 ⁻⁴	

1.5. Resultats

Sur les figures III.2 et III.3, sont montrées les valeurs des coefficients de réaction $k_2(v)$ pour les trois premiers niveaux vibrationnels de $N_2(A)$. Les mesures sont faites en trois positions différentes à la température ambiante.

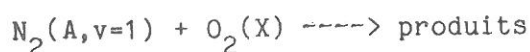
Nous avons mesuré plusieurs fois dans des conditions différentes de pression et débit d'argon, en utilisant soit le tube en pyrex soit le tube en quartz. Sur les tableaux suivants nous montrons les valeurs trouvées à partir des figures III.2 et III.3 et la moyenne de nos résultats.



position(cm)	20	35	50
--------------	----	----	----

$k \times 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$	2,6	2,5	2,6
--	-----	-----	-----

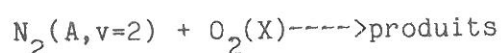
$$k_2(0) = (2,5 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$$



position(cm)	20	35	50
--------------	----	----	----

$k \times 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$	4,0	4,1	3,8
--	-----	-----	-----

$$k_2(1) = (4,0 \pm 0,6) \times 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$$



position(cm)	20	35	50
--------------	----	----	----

$k \times 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$	4,5	4,4	-
--	-----	-----	---

$$k_2(2) = (4,5 \pm 0,6) \times 10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$$

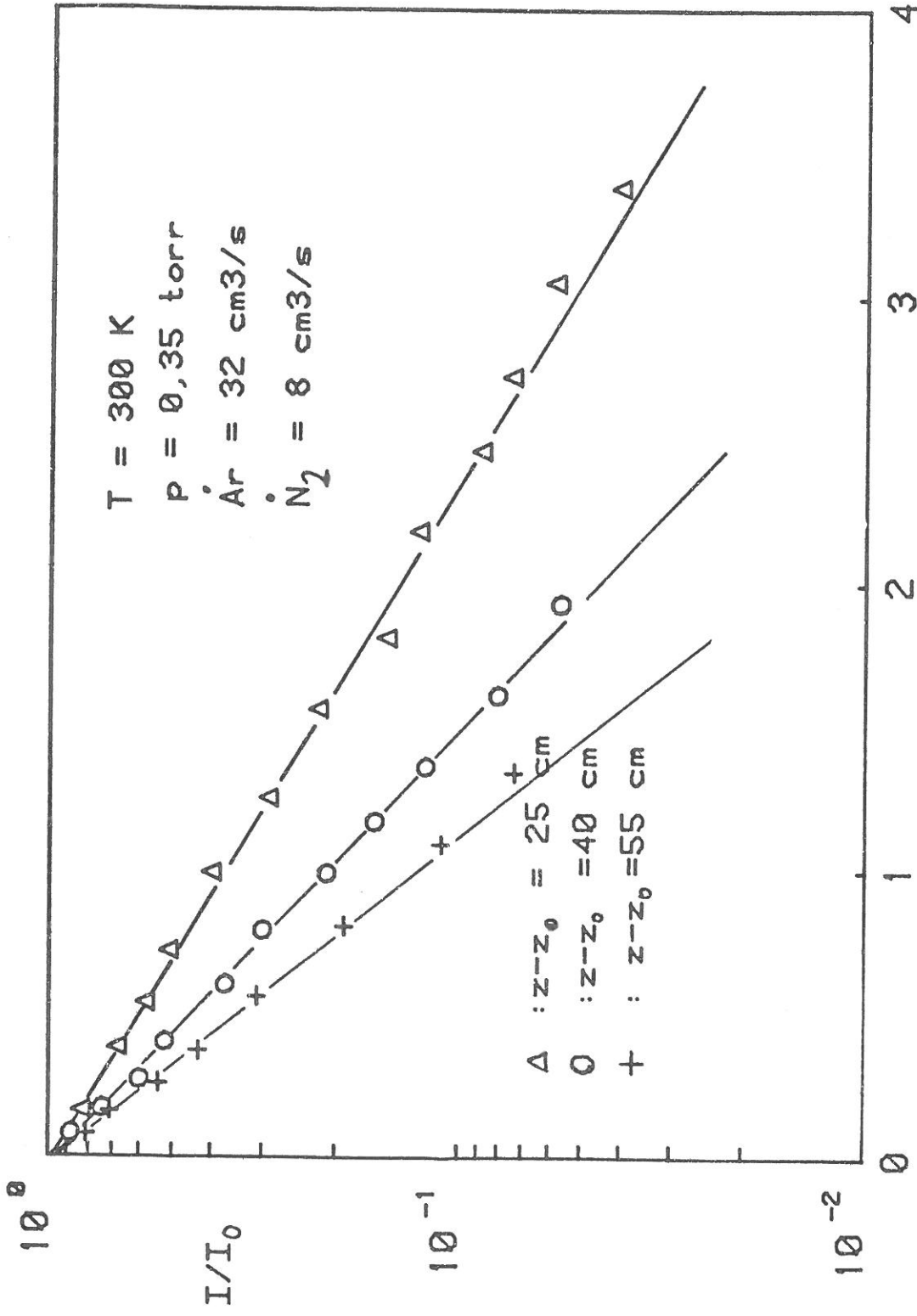


FIGURE III.2: Décroissance de la bande V.K.(0-6) en fonction du débit d'oxygène moléculaire en 10^{19} molec./s

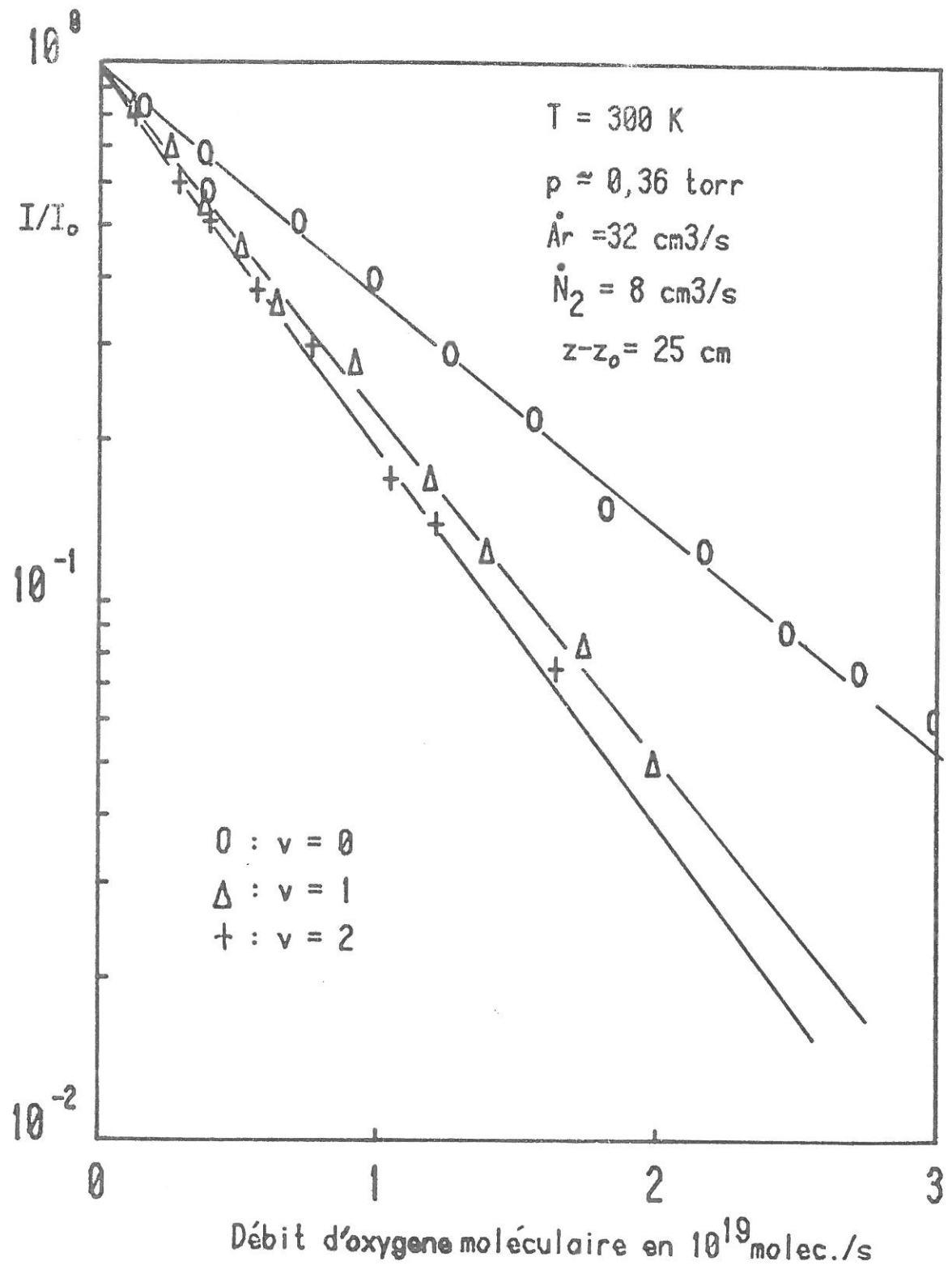


FIGURE III.3: Décroissance des bandes V.K (0-6), (1-10) et (2-7) en fonction du débit d'oxygène

La valeur de $k_2(2)$ a été déterminée à partir de l'émission des bandes (2-7) 271 nm et (2-10) 327 nm du système VEGARD-KAPLAN.

Du fait de la faible intensité de ces bandes il a fallu vérifier qu'il n'y avait pas de superposition de bandes parasites. Pour la bande (2-7) il est nécessaire de s'assurer qu'il n'y a pas de superposition de la bande (0-4) de NO(γ) situé à 270 nm. Les résultats obtenus à partir des deux émissions, (2-7), (2-10), sont complètement identiques compte-tenu des erreurs expérimentales.

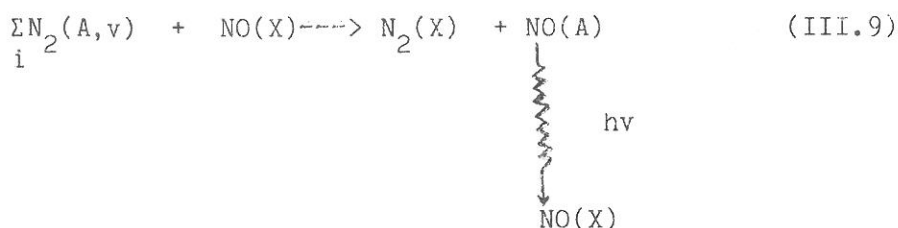
1.6. Discussion

Dans le tableau III.2, nous montrons les résultats les plus récents.

TABLEAU III.2. Coefficients de réaction pour le $N_2(A,v)+O_2$ en unités $1E-12$ cm³/s

Références	$k_2(0)$	$k_2(1)$	$k_2(2)$
(37) Nos résultats (83)	2,5	4,0	4,5
(15) IANNUZZI/KAUFMAN(81)	2,5	3,9	4,3
(13) PIPER/CALEDONIA (81)	2,3	4,1	-
(10) DREYER et al.(74)	1,9	7,4	5,0
(14) ZIPF (80)	1,9	4,0	-
(38) CALLER/WOOD (80)		3,6	
(9) CLARK/SETZER (80)		0,9	
(11) SLANGER et al.(73/74)		3,0	

Les trois derniers résultats ne tiennent pas compte des niveaux vibrationnels. Les valeurs des références (8) et (10), ont été obtenues à partir des bandes γ de NO comme traceur, où la détection de $N_2(A)$ est faite par la réaction:



où $I \propto \sum [N_2(A, v)]$, ne permet pas une bonne séparation de la contribution de chaque niveau vibrationnel de $N_2(A, v)$ et représente une valeur moyenne.

D'une manière générale, les résultats de la littérature ont été obtenus dans des conditions expérimentales très différentes. Les post-luminescences par écoulement (FLOWING AFTERGLOW) (13,15) ou temporelle(10), ont été réalisées à basse pression ($p < 10$ torr). L'expérience de DREYER ET PERNER (36) réalisée à des pressions supérieures à 10 torr par radiolyse pulsée est la seule à donner des résultats pour $0 < v < 7$. Pour le niveau $v' = 2$, notre résultat obtenu par émission directe des bandes V.K., est en très bon accord avec celui obtenu par IANNUZZI et KAUFMAN (81)(15), par fluorescence laser. Diverses méthodes de détection (fluorescence laser (15), utilisation des bandes V.K.(13,15) ou de bandes de NO(γ) (11), ont été utilisés. D'après le tableau III.2, nous pouvons conclure que nos résultats sont en très bon accord avec ceux les plus récents. Ils viennent préciser la valeur de ces coefficients jusqu'à $v' = 2$. Compte-tenu de la différence des techniques utilisées par les différents auteurs et de la cohérence entre les valeurs obtenues, ces coefficients peuvent être pris comme valeur test pour l'étude d'autres réactions.

2. VARIATION DES COEFFICIENTS DE REACTIONS AVEC LA TEMPERATURE

La connaissance de la variation des coefficients de destruction des espèces excitées avec la température, a un intérêt fondamental, principalement pour les molécules d'intérêt atmosphérique.

La valeur de $k_2(2)$ a été déterminée à partir de l'émission des bandes (2-7) 271 nm et (2-10) 327 nm du système VEGARD-KAPLAN.

Du fait de la faible intensité de ces bandes il a fallu vérifier qu'il n'y avait pas de superposition de bandes parasites. Pour la bande (2-7) il est nécessaire de s'assurer qu'il n'y a pas de superposition de la bande (0-4) de NO(γ) situé à 270 nm. Les résultats obtenus à partir des deux émissions, (2-7), (2-10), sont complètement identiques compte-tenu des erreurs expérimentales.

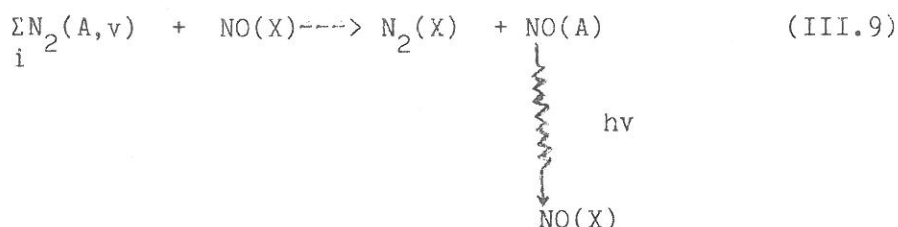
1.6. Discussion

Dans le tableau III.2, nous montrons les résultats les plus récents.

TABLEAU III.2. Coefficients de réaction pour le $N_2(A,v)+O_2$ en unités $1E^{-12}$ cm³/s

Références	$k_2(0)$	$k_2(1)$	$k_2(2)$
(37) Nos résultats (83)	2,5	4,0	4,5
(15) IANNUZZI/KAUFMAN(81)	2,5	3,9	4,3
(13) PIPER/CALEDONIA (81)	2,3	4,1	-
(10) DREYER et al.(74)	1,9	7,4	5,0
(14) ZIPF (80)	1,9	4,0	-
(38) CALLER/WOOD (80)		3,6	
(9) CLARK/SETZER (80)		0,9	
(11) SLANGER et al.(73/74)		3,0	

Les trois derniers résultats ne tiennent pas compte des niveaux vibrationnels. Les valeurs des références (8) et (10), ont été obtenues à partir des bandes γ de NO comme traceur, où la détection de $N_2(A)$ est faite par la réaction:



où $I \propto \sum [N_2(A, v)]$, ne permet pas une bonne séparation de la contribution de chaque niveau vibrationnel de $N_2(A, v)$ et représente une valeur moyenne.

D'une manière générale, les résultats de la littérature ont été obtenus dans des conditions expérimentales très différentes. Les post-luminescences par écoulement (FLOWING AFTERGLOW) (13,15) ou temporelle (10), ont été réalisées à basse pression ($p < 10$ torr). L'expérience de DREYER ET PERNER (36) réalisée à des pressions supérieures à 10 torr par radiolyse pulsée est la seule à donner des résultats pour $0 < v < 7$. Pour le niveau $v' = 2$, notre résultat obtenu par émission directe des bandes V.K., est en très bon accord avec celui obtenu par IANNUZZI et KAUFMAN (81)(15), par fluorescence laser. Diverses méthodes de détection (fluorescence laser (15), utilisation des bandes V.K. (13,15) ou de bandes de NO(γ) (11), ont été utilisés. D'après le tableau III.2, nous pouvons conclure que nos résultats sont en très bon accord avec ceux les plus récents. Ils viennent préciser la valeur de ces coefficients jusqu'à $v' = 2$. Compte-tenu de la différence des techniques utilisées par les différents auteurs et de la cohérence entre les valeurs obtenues, ces coefficients peuvent être pris comme valeur test pour l'étude d'autres réactions.

2. VARIATION DES COEFFICIENTS DE REACTIONS AVEC LA TEMPERATURE

La connaissance de la variation des coefficients de destruction des espèces excitées avec la température, a un intérêt fondamental, principalement pour les molécules d'intérêt atmosphérique.

Dans cette étude nous déterminons la variation des coefficients de réactions $k_2(v)$, dans l'intervalle de température 80 K-560 K, pour les trois premiers niveaux vibrationnels.

2.1. Conditions expérimentales

Pour la détermination des coefficients de réactions à différentes températures, nous avons toujours cherché, à nous placer dans les meilleures conditions, c'est à dire, à $z > 0,23R.Re.$ Cette condition a été remplie pour toutes les fenêtres sauf à 80 K où le profil n'était pas complètement développé pour la première fenêtre (la plus proche du point d'injection d'oxygène).

Les mesures à 80 K ont été faites en utilisant un mélange He/O₂ (2% de O₂ dans l'Hélium), de façon à faciliter le mélange dans le gaz porteur. En effet les mesures avec l'oxygène pur, ne donnaient pas une décroissance exponentielle de N₂(A) en fonction du débit de O₂, ceci étant dû à des problèmes d'homogénéité.

2.2. Résultats

2.2.1. Le point d'injection

Pour chacune des conditions expérimentales nous avons déterminé le point d'injection. Ce point est toujours situé entre 0 et 5 cm de l'entrée d'oxygène.

Sur la figure III.4 nous présentons le résultat sur la détermination de ce point à 80K. La valeur 5 cm en amont de l'entrée, est à peu près la même que celle déterminée à la température ambiante.

2.2.2. Coefficients de réactions

Sur les figures III.5 et III.6, nous montrons la décroissance de l'intensité des émissions V.K. (densité de N₂(A)) en fonction du débit de O₂ et de la position z à partir de l'entrée d'oxygène, pour les trois premiers niveaux vibrationnels. Sur la figure III.7 on a rapporté l'ensemble des résultats. Le "fit" de la droite

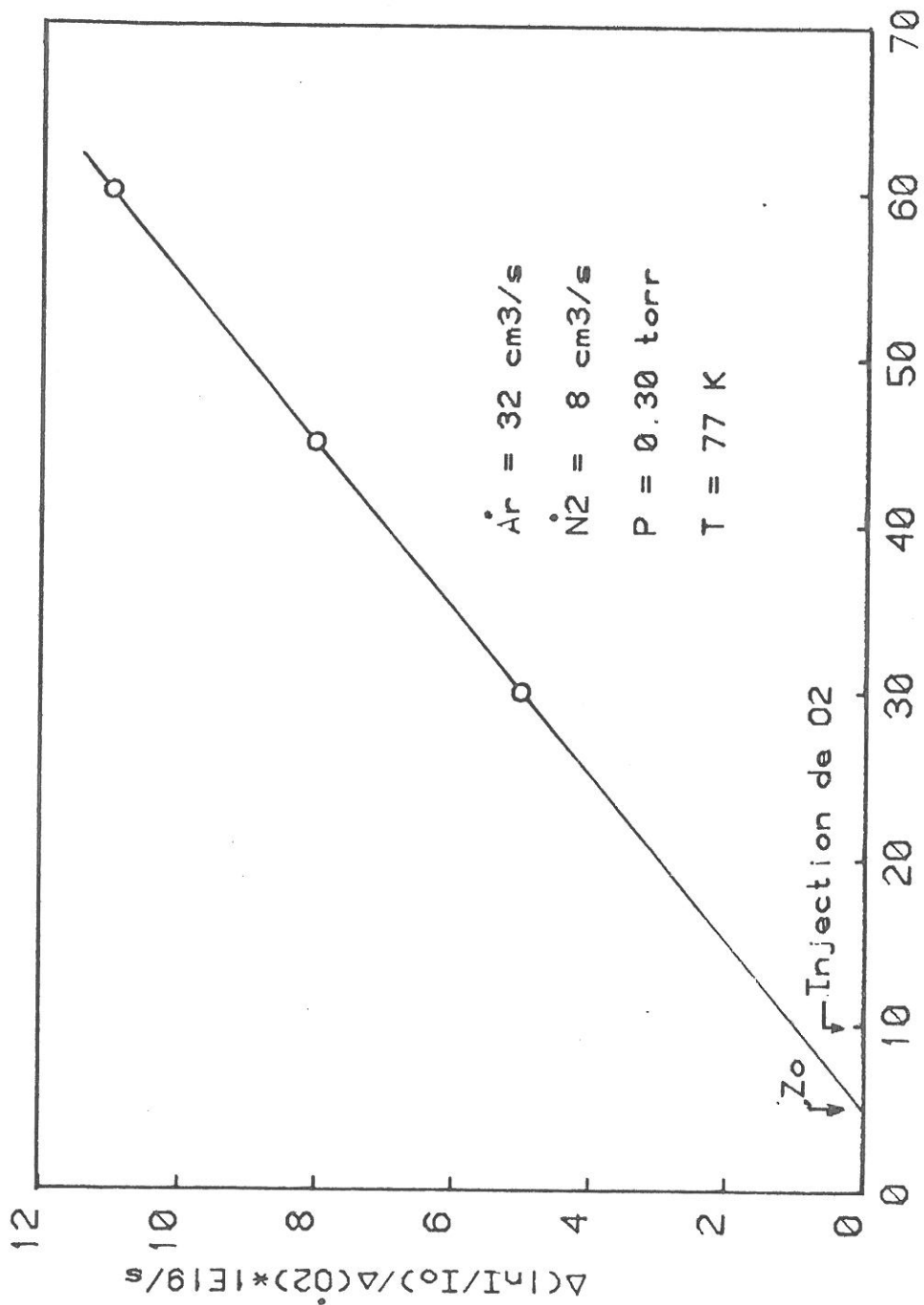


FIGURE III.4: Point d'injection a 77 K

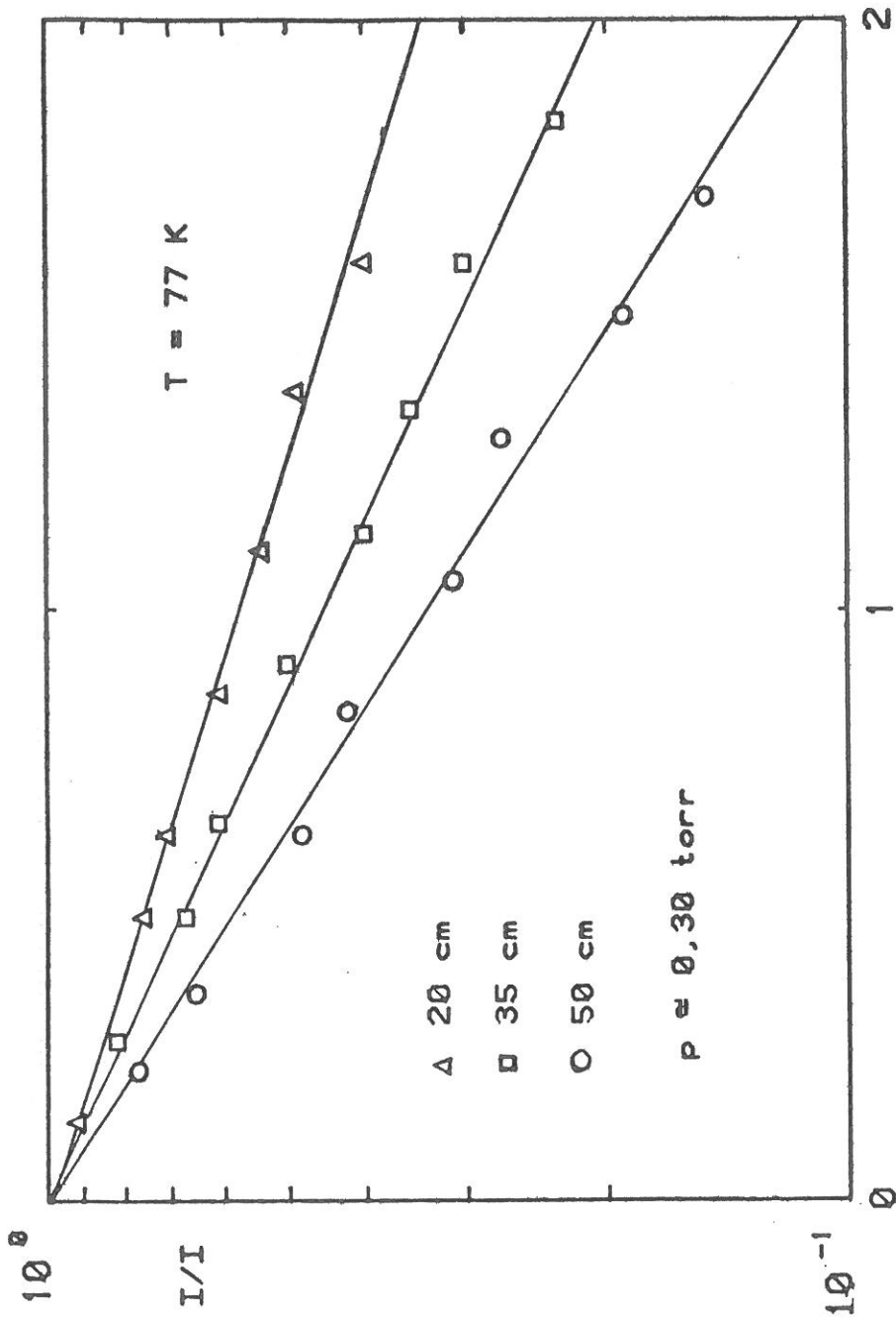
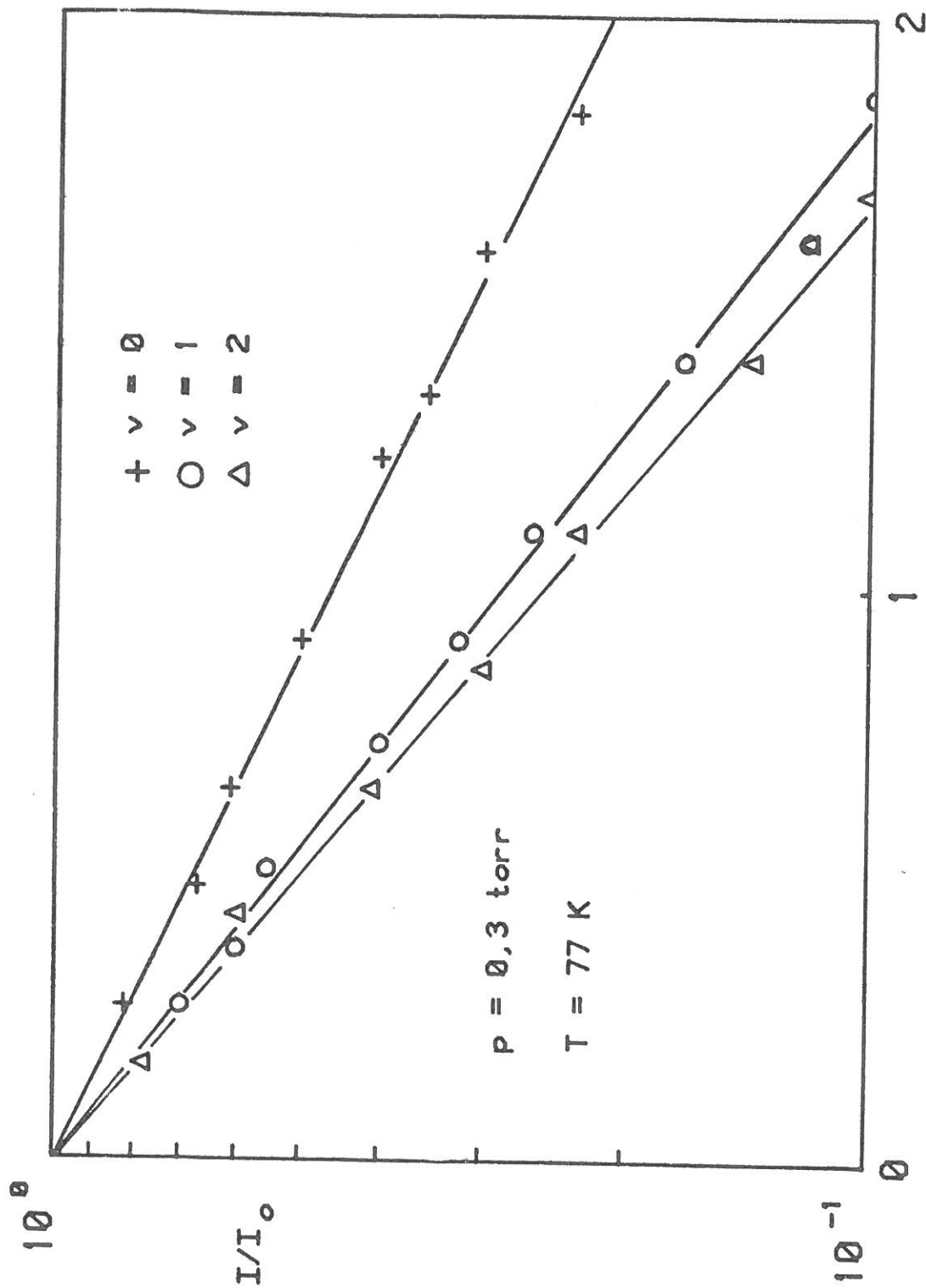


FIGURE III. 5 : Variation de l'intensité de la bande (0-6) en fonction du débit d'oxygène moléculaire



Debit d'oxygène moléculaire en 10^{18} molec./s

FIGURE III.6: Variation de l'intensité des bandes (0-6), (1-10) et (2-7) en fonction du débit d'oxygène moléculaire

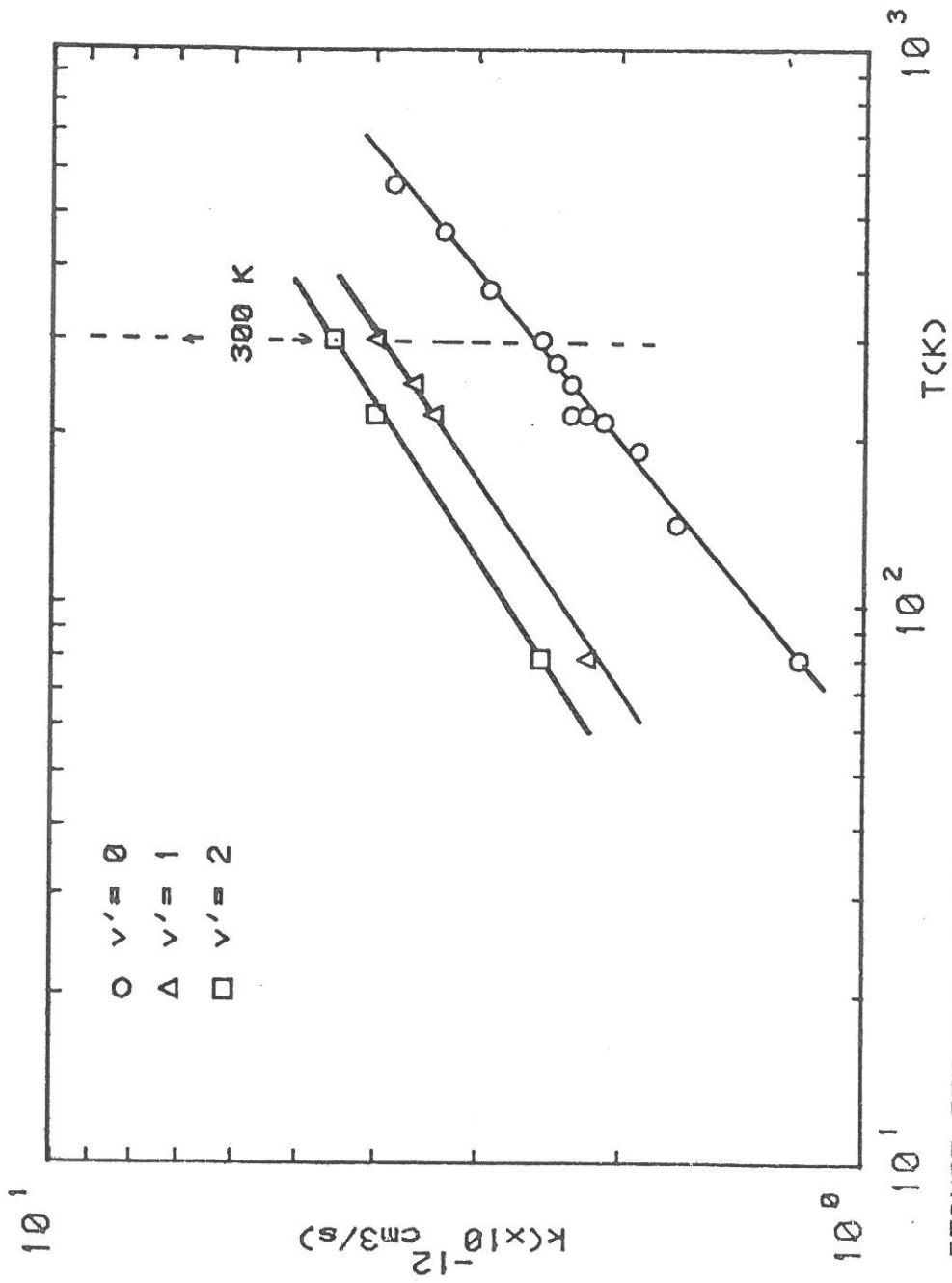


FIGURE III.7: Variation des coefficients de réaction $\text{N}_2(\text{A}, v) + \text{O}_2$ en fonction de la température

permet déterminer une variation des coefficients en fonction de la température par une fonction: $k_2 \propto T^n$ avec $n = 0,55$.

Une bonne approximation de la variation des coefficients de réactions $k_2(v)$ en fonction de T est exprimée par:

$$k_2 T = k_2(300) \sqrt{\frac{T}{300}} \quad (\text{III.10})$$

La valeur de $k_2(v)$ est exprimée par:

$$k_2(v) = \langle \sigma \cdot v \rangle$$

où $v = \sqrt{(8kT/\pi\mu)}$ et $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ est la masse réduite du système N_2/O_2 .

Comme k_2 et v sont proportionnels à \sqrt{T} , on peut logiquement supposer que la section efficace est constante, dans cet intervalle de température.

La valeur de la vitesse v à la température ambiante est de 650 m/s ce qui donne une valeur de section efficace pour la réaction entre le $N_2(A,0)$ et l'oxygène moléculaire de $\sigma \sim 0,4 \text{ \AA}^2$ dans l'intervalle de température considéré.

2.3. Discussion

2.3.1. Comparaison avec la littérature

Nous avons déterminé systématiquement l'effet de la température sur la réaction. Sur la figure III.8, nous traçons un diagramme d'ARRHENIUS dans l'intervalle de 200-500K. D'après la courbe nous pouvons trouver une énergie d'activation par l'équation:

$$E_a = K \cdot \frac{d \ln k_2(v)}{d(1/T)} \quad (\text{III.12})$$

où $K = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

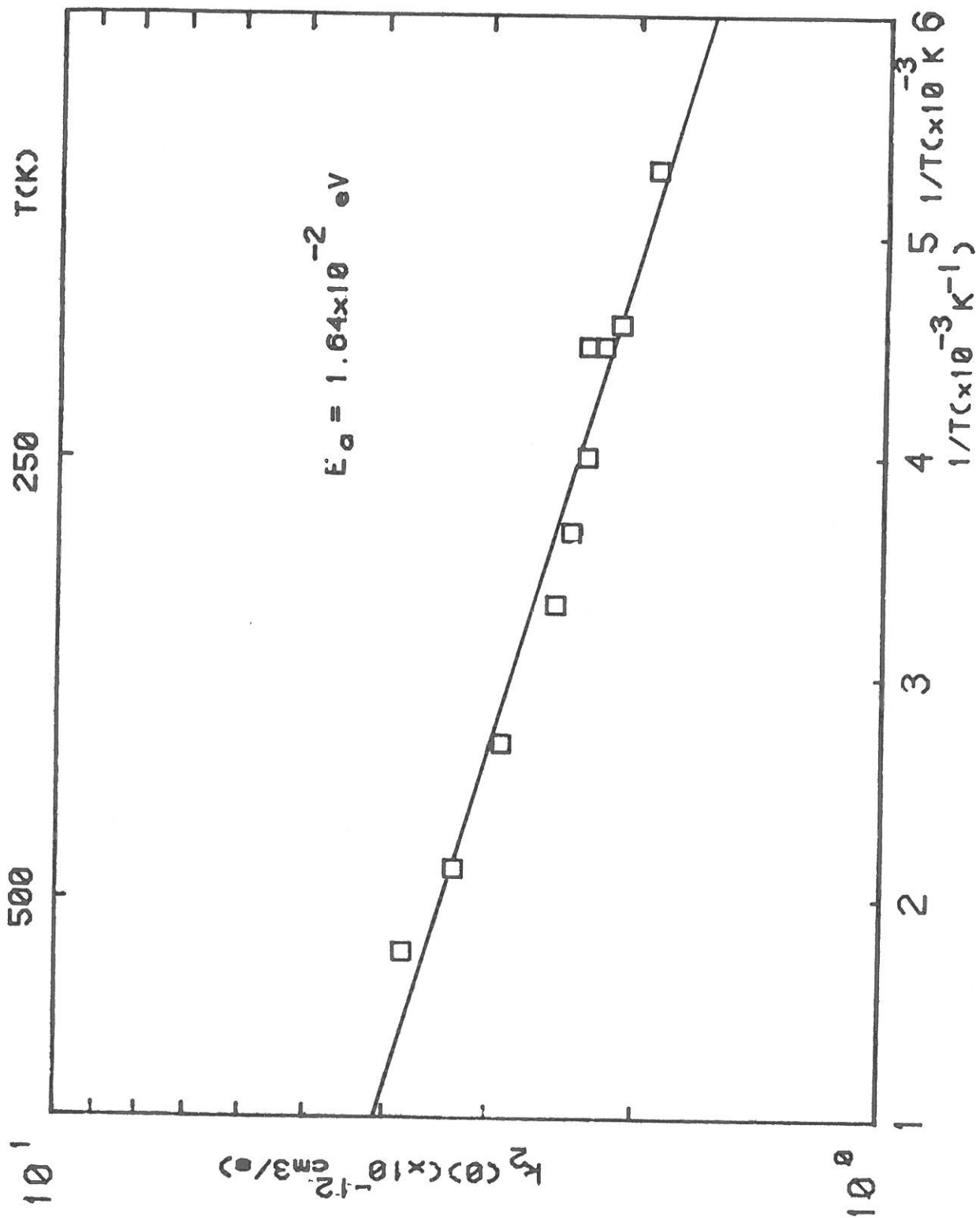


FIGURE III.8: Diagramme d'ARRHENIUS .

de 0,016 eV, soit 380 cal/mol. L'écart moyen des valeurs est inférieur à 8%. Si on tient compte de l'erreur sur k_2 on aura une erreur cumulée de l'ordre de 25% sur l'énergie d'activation. Donc nous pouvons écrire:

$$K_2(0) = (4,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-12} \exp\left\{-\frac{190}{T}\right\} \quad (\text{III.13})$$

CLARK et SETSER (9) ont étudié cette variation en mesurant les coefficients de réaction à 120 et 300 K. Ils trouvent une valeur de n entre 1 et 1,5, en désaccord avec nos résultats. SLANGER et al. (11) ont déterminé cette variation dans un domaine très réduit (360 - 245). Ils ont trouvé une énergie d'activation de 470 ± 320 cal/mol en bon accord avec notre résultat dans la région de 200-500K montré dans la figure III.8.

2.3.2. Probabilité de désexcitation de $N_2(A)$ par O_2

Nous avons vu qu'on pouvait écrire $k_2(v) \sim \sigma(v) \cdot \sqrt{8KT/\pi\mu}$. Nous pouvons donc essayer de déterminer le rapport entre la section efficace calculée avec celle d'une collision du type sphère dure, définie par:

$$\sigma_{SD} = \pi \left(\rho_{N_2(A)} + \rho_{O_2} \right)^2 \quad (\text{III.14})$$

où ρ est le rayon de la molécule

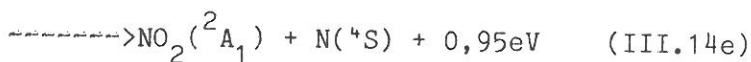
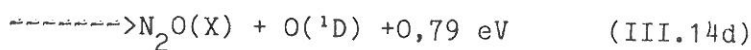
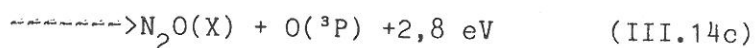
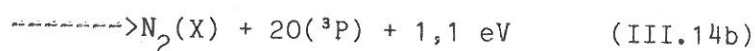
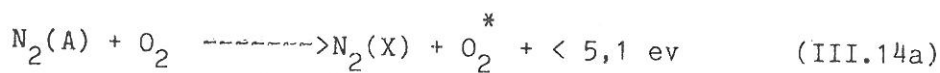
Le rayon du $N_2(A)$, peut être déterminé d'une manière approchée à partir de la diffusion et le rayon de l'oxygène est donné dans la référence (40). De cette façon on a:

$$\begin{aligned} \rho_{N_2(A)} &= 2 \text{ \AA} \\ \rho_{O_2} &= 1,8 \text{ \AA} \\ \sigma_{SD} &= 45 \text{ \AA}^2 \end{aligned}$$

La section efficace mesurée est de l'ordre de $0,4 \text{ \AA}^2$, donc, beaucoup plus faible que la section efficace sphère dure. On conclut que l'azote métastable se désexcite faiblement avec l'oxygène.

3. PRODUITS DE LA REACTION

Les réactions énergétiquement possibles à partir de l'interaction entre le $N_2(A)$ et O_2 sont:



* où O_2^* représente un état excité au-dessous du niveau de dissociation d'oxygène (voir figure III.9).

Nous disposons de données expérimentales sur la formation d'oxygène atomique (7,17) et sur la formation de N_2O (17,21). Par contre nous n'avons aucune donnée sur la production des espèces NO et NO_2 .

Dans l'ensemble de ce paragraphe, nous décrirons nos expériences relatives à la production du protoxyde d'azote (N_2O), par les réactions III.14d et III.14c.

3.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est une version modifiée du montage en écoulement utilisé pour la détermination des coefficients de réaction décrite dans les chapitres antérieurs.

La détermination de la constante de branchement pour la formation du N_2O , est faite dans un système expérimental constitué par:

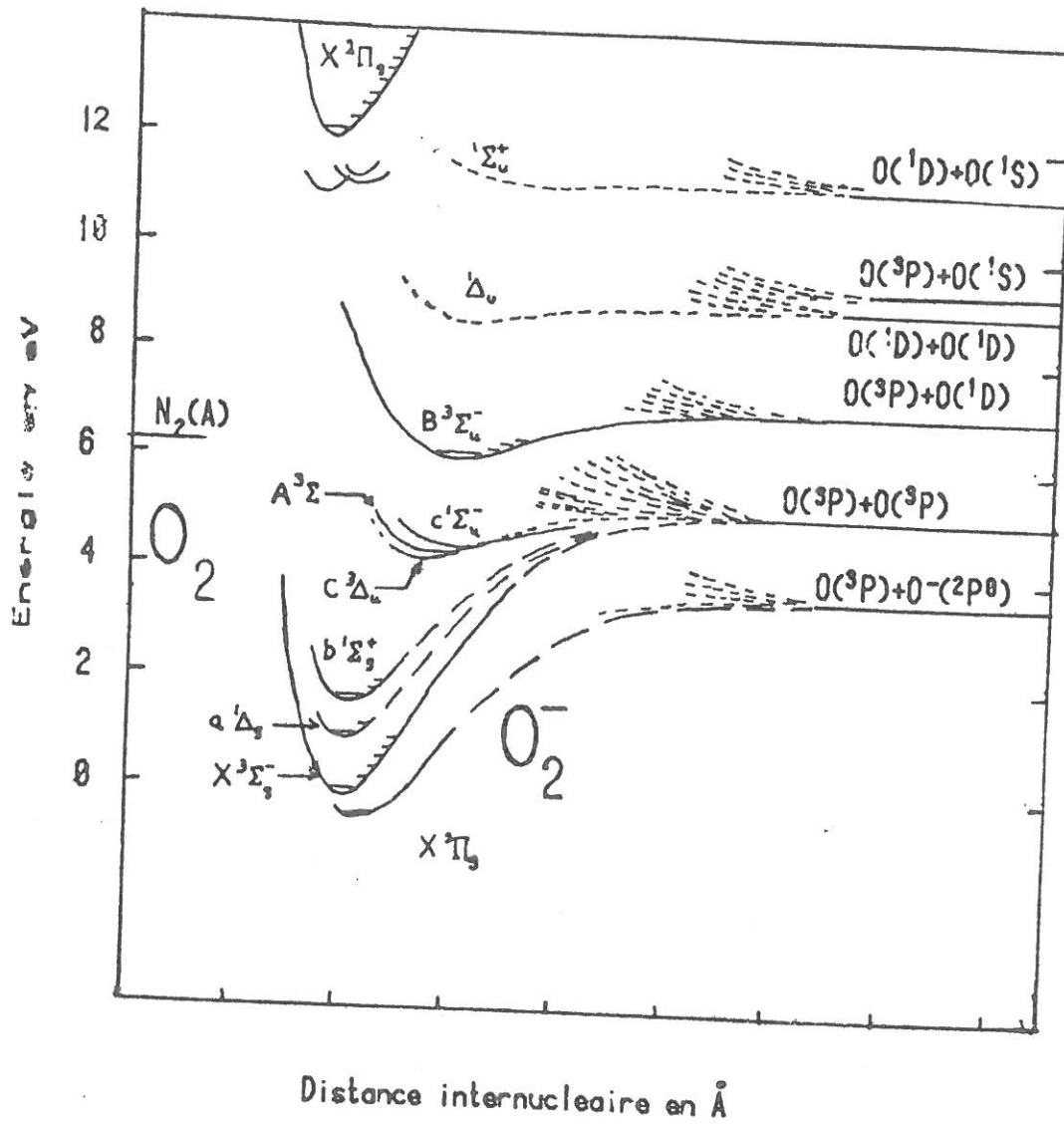


FIGURE III.9: Courbes de potentiel de la molécule d'oxygène

- Post-décharge en écoulement
- Système de détection du $N_2(A)$
- Système d'accumulation du N_2O (pièges)
- Système de détection de masse (quadrupole)

Les deux premiers ont été déjà décrits antérieurement. Quelques modifications sur les conditions de débit et pression ont été apportées du fait de la diminution de la conductance de l'ensemble expérimental, par l'introduction des pièges et vannes. Les conditions de travail ont été:

Ar: 26,4 cm³/s

N₂: 1cm³/s

p : 0,9 torr

Comme nous pouvons l'observer, le rapport pression débit est différent de ce qu'il était antérieurement. Dans ces expériences, nous avons également prè-piégés tous les gaz avant leur introduction pour éliminer les traces de CO₂ qui gênent considérablement les mesures de N₂O par spectroscopie de masse, comme nous le verrons plus loin.

Sur la figure III.10, nous montrons le dispositif utilisé pour l'analyse de masse et sur la figure III.11 le système de pièges utilisés pour l'accumulation du N₂O. Celui-ci est constitué des deux cylindres concentriques en verre pyrex, de volume total (avec les vannes) d'environ 3 litres. Les deux pièges sont séparés par une vanne, ce qui permet les mesures du contenu de l'un ou de l'autre, ou des deux pièges à la fois. Cet ensemble est immergé à l'azote liquide durant le temps d'accumulation.

Le système de détection de masse est constitué d'un quadrupôle (QM511 BALZERS) en détection à 90°. Ce système, avec un multiplicateur d'électron (SEM) a une sensibilité de l'ordre de 1E-14 torr en pression partielle. A la sortie du multiplicateur, un picoampèremetre et une table traçante permettent l'enregistrement du

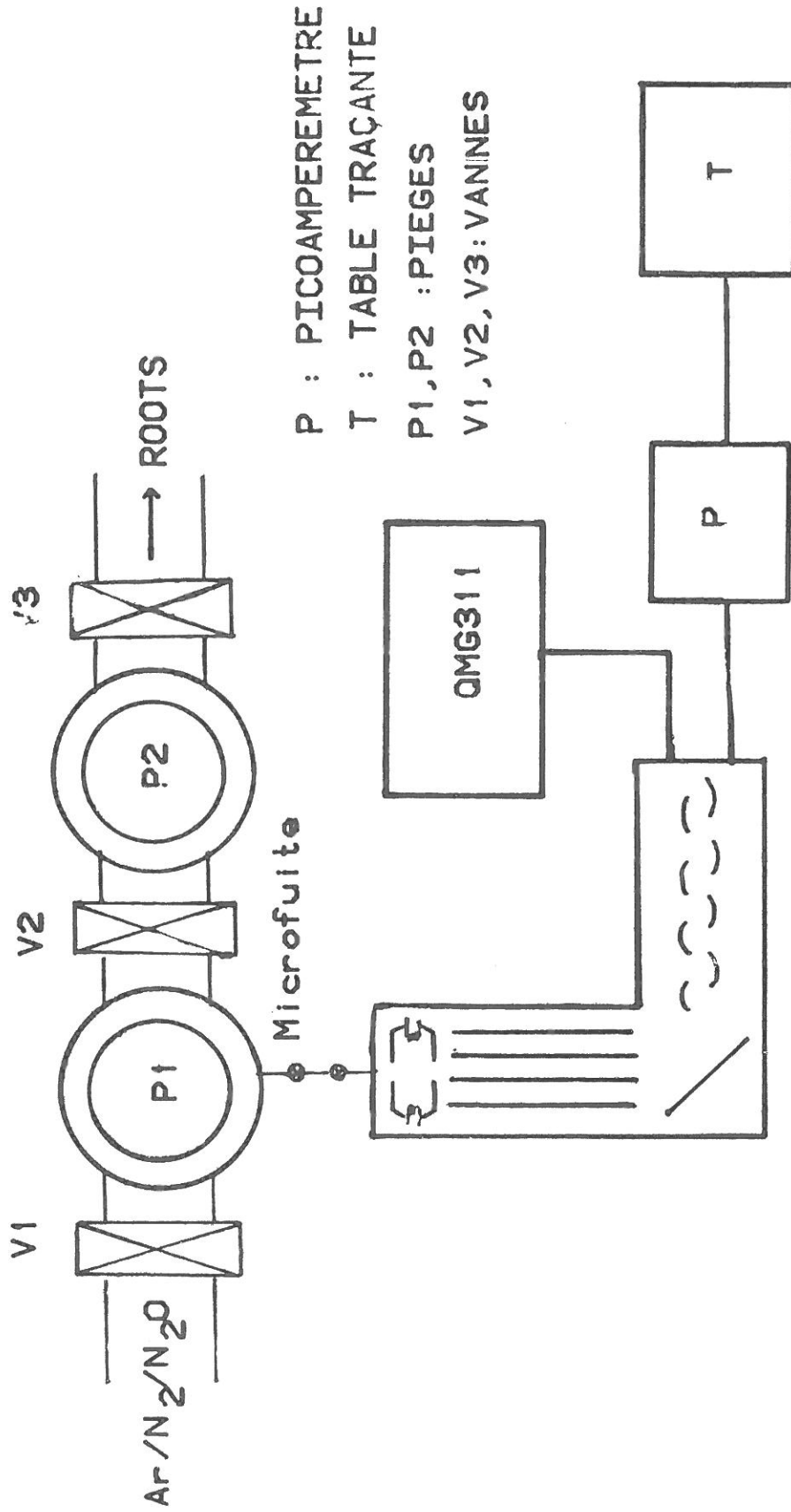


FIGURE III.10 : Schema du dispositif expérimental

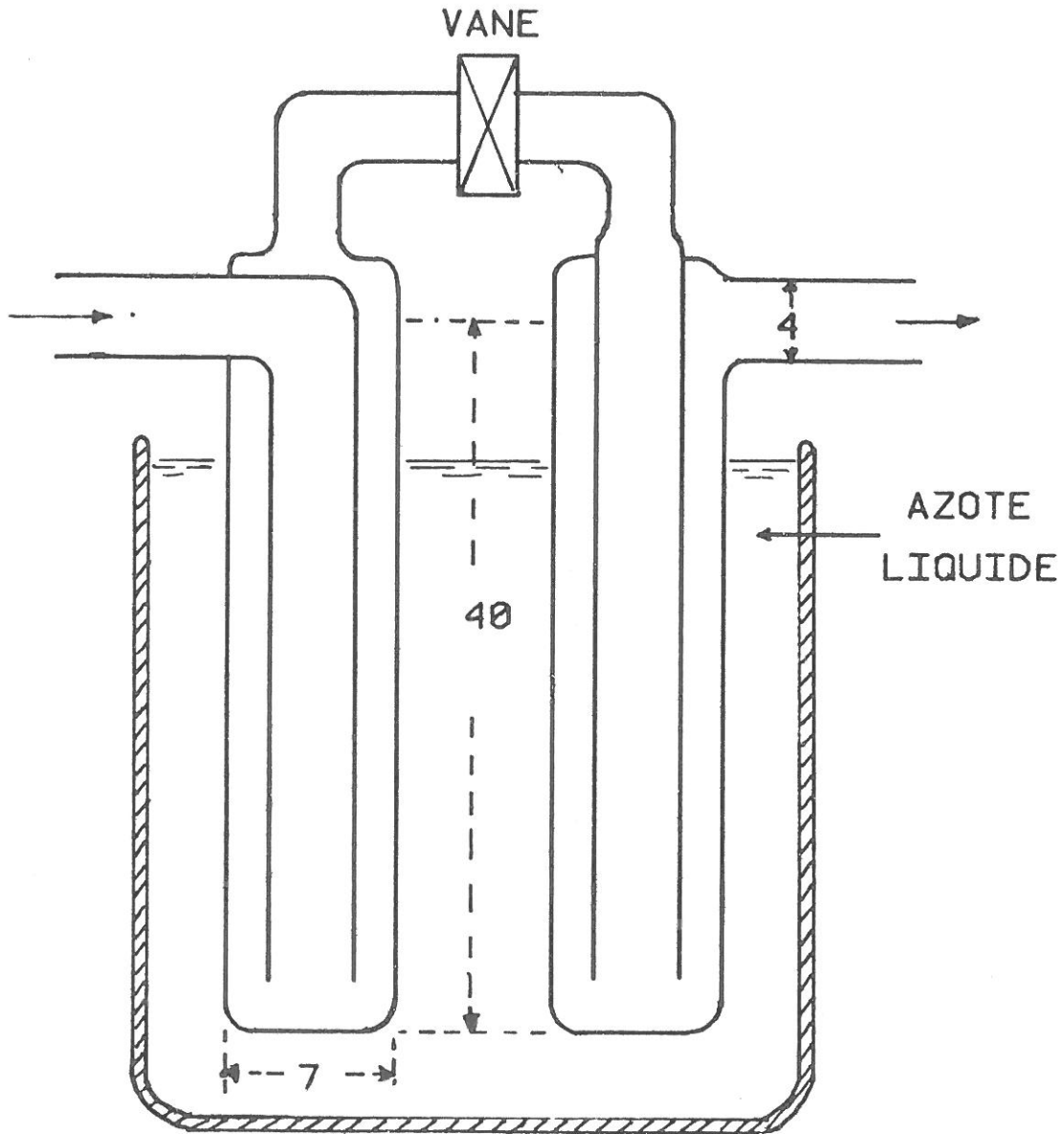


FIGURE III.11 · Schéma du système de pièges

signal. L'enceinte du quadrupole est pompée par une turbomoléculaire de 150 l/s et après étuvage à 350°C durant 24 h, nous a permis d'atteindre des pressions inférieures à 1E-9 torr.

3.2. Méthode de mesure

Nous avons fait quelques essais pour détecter directement le N_2O (sans accumulation) avec un mélange de 8,9 p.p.m. dans l'argon. Il nous a été impossible de détecter des traces de N_2O inférieures à cette valeur. Ceci étant dû à la présence de CO_2 dans le spectromètre de masse. Ce dernier est créé par des réactions entre l'oxygène et le carbone ou le monoxyde de carbone désorbé par les parois (42,43). Pour résoudre ce problème, nous avons adopté la procédure suivante:

Le N_2O est piégé pendant un temps (10 min à 3 h) suffisamment long pour permettre les mesures. Ensuite, les pièges sont remplis jusqu'à une pression de l'ordre de 1 torr avec de l'argon pur. Cet argon sera le gaz de référence pour les analyses de masse. La pression partielle de N_2O est toujours beaucoup plus faible que la pression d'argon, de façon que la pression du piège est représentée par celle de l'argon. Ensuite les pièges sont réchauffés à la température ambiante avec toutes les vannes fermées. Enfin on analyse, par spectrométrie de masse le contenu des pièges.

La méthode, consiste à déterminer le rapport entre l'intensité du signal 44 (signal corrigé de la contribution de CO_2) et le signal d'un pic référence d'argon. Nous avons choisi pour cela le pic 20 (Ar^{++}). Ce rapport, prè-étalonné par un mélange N_2O-Ar , peut être relié directement à la concentration de N_2O dans le tube d'écoulement (voir tableau III.3).

Avant de réaliser nos mesures, nous avons étalonné le spectromètre dans nos conditions de mesures. Sur le tableau III.3, nous rapportons les intensités relatives des pics, pour les gaz qui nous sont indispensables dans nos analyses. De plus, nous avons choisi des conditions spéciales que nous décrirons par la suite:

TABLEAU III.3: Intensités relatives de chaque pic de CO₂ et N₂O dans nos conditions expérimentales (I = 0,04mA, Vi = 80 eV dans des mélanges Ar + qq% de CO₂ et Ar + qq% N₂O)

m/e	12	14	16	22	28	30	44	45	46
ions	C+	N+	O+	N ₂ O ⁺⁺ CO ₂ ⁺⁺	N ₂ ⁺ CO ⁺	NO ⁺	N ₂ O ⁺ CO ₂ ⁺	CO ₂ ⁺	CO ₂ ⁺
CO ₂	2,9	-	7,5	0,95	7,3	-	100	1,1	0,3
N ₂ O	-	6,2	3,1	<0,01	20	23	100	-	-

a) Utilisation de faible émission

Le filament du spectromètre de masse émet des électrons qui chauffent et arrachent des atomes de carbone et de molécules de monoxyde de carbone qui sont à l'origine du CO₂ dans le quadrupôle (41,42). Pour diminuer cet effet, nous avons travaillé à la plus faible intensité d'émission possible. Sur la figure III.12, nous pouvons voir l'effet du courant de filament sur le pic 44. On voit qu'il y a une augmentation plus prononcée sur ce pic que sur les autres lorsque le courant passe de 0,04 à 0,2 mA. Pour cela nous avons utilisé toujours un courant de 0,04 mA.

b) Prè-piégeage des gaz

Les mesures avec le mélange étalon ont montré que, sans un prè-piégeage, il nous était impossible de détecter des traces de N₂O inférieures à 0,1 p.p.m. Un passage des gaz par des pièges à l'azote

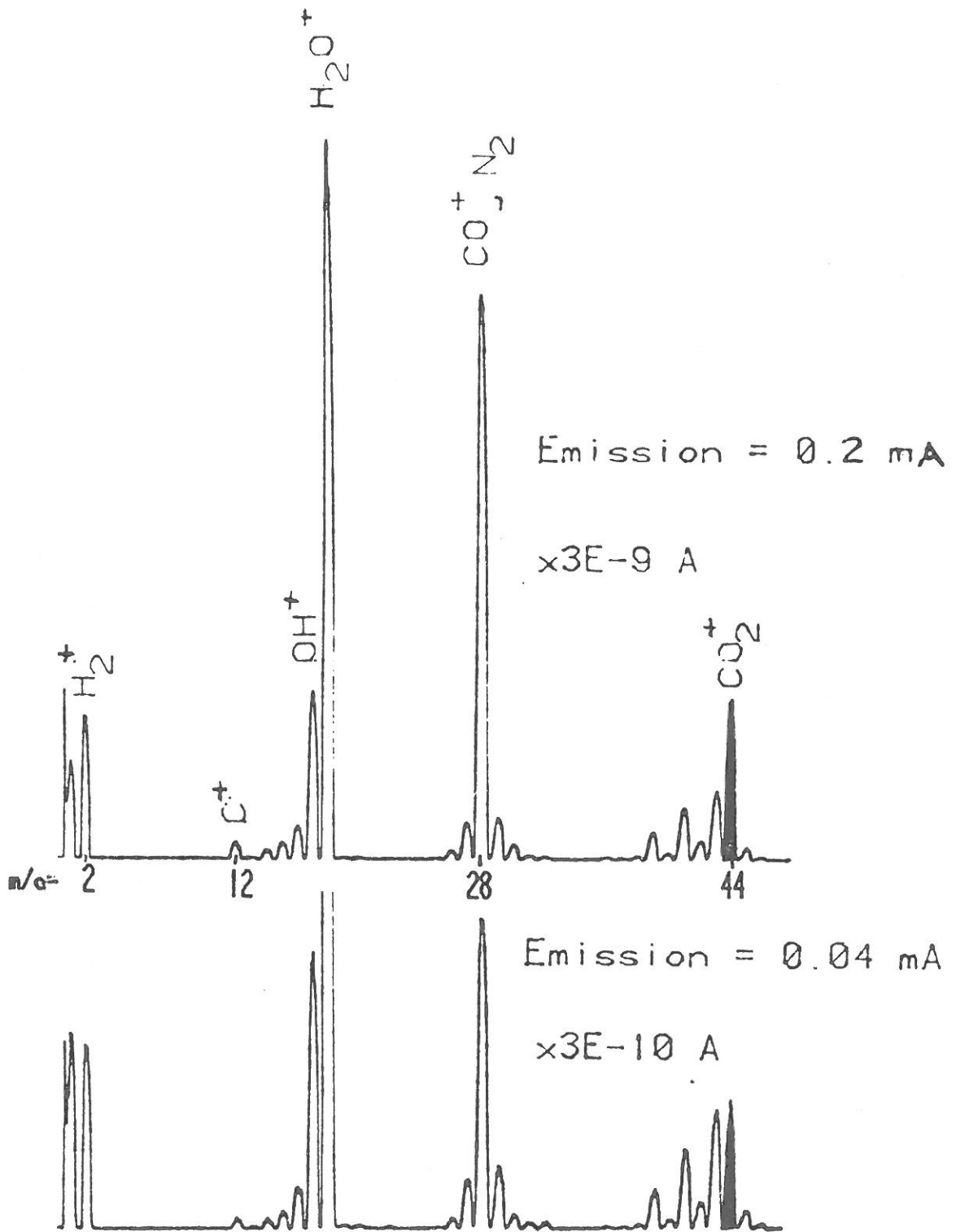


FIGURE III.12: Spectre residual a $p \sim 10^{-9}$ torr

liquide, nous a permis de détecter des traces de N_2O jusqu'à 0,005 p.p.m.

c) Détermination de la contribution du CO_2

Nous avons déterminé, d'après nos étalonnages, que le pic 22 était dû uniquement au CO_2^{++} . De cette façon, on peut connaître l'intensité de CO_2^+ au pic 44 par la relation:

$$I_{CO_2^+}^{44} = \frac{I_{CO_2^+}^{22}}{9,5 \cdot 10^{-3}} \approx 105 \times I_{CO_2^{++}}^{22} \quad (\text{III.15})$$

où la valeur 0,0095 est indiquée dans le tableau III.3

Ainsi, l'intensité de N_2O^+ sur le pic 44 est déterminé par:

$$I_{N_2O^+}^{44} = I^{44} - 105 \times I_{CO_2^{++}}^{22} \quad (\text{III.16})$$

Sur la figure III.13, nous montrons un exemple de la méthode. Cette mesure correspond à la plus faible dilution de N_2O dans l'argon utilisée durant les étalonnages, qui seront discutés par la suite.

Nous avons considéré que l'intensité du pic 44 due à CO_2^+ et N_2O^+ . Il n'est pas impossible que d'autres impuretés soient aussi présentes. D'après le tableau III.4 nous pouvons voir que par exemple le $C_2H_8^+$ a aussi la même masse. La perturbation de ces impuretés ne peut se faire qu'à très faibles densités de N_2O . Elles sont complètement négligeables au dessus de 0,02p.p.m. de N_2O d'après nos étalonnages.

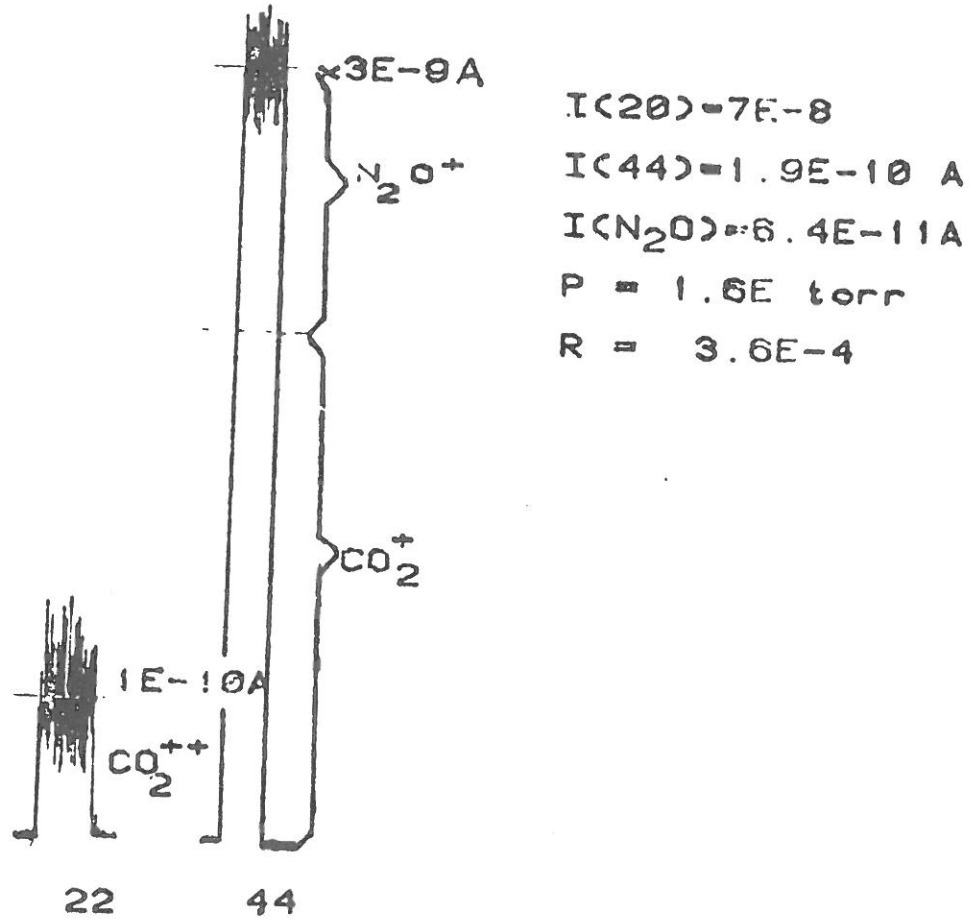


FIGURE 13 : Etalonnage a 0.005 p.p.m.
Ar : $26.4\text{cm}^3/\text{s}$
 N_2O : $1.2\text{E}-6\text{ cm}^3/\text{s}$

d) **Limitations**

Pour utiliser cette méthode, il est nécessaire de vérifier que tout le N_2O est piégé, et ensuite vérifier si la quantité piégée est linéairement fonction du temps.

Pour vérifier le degré de piégeage (nombre de molécules piégées/nombre de molécules injectées), nous avons utilisé deux méthodes:

- La première consiste à comparer les intensités de pic correspondant au N_2O en analysant séparément le contenu des deux pièges (la vanne intermédiaire est fermée avant le réchauffement). Au bout de 30 minutes de fonctionnement, nous avons trouvé que la quantité de molécules de N_2O du piège en aval de l'écoulement était inférieure à 4% de celles du piège amont. Par la suite nous avons utilisé le contenu des deux pièges.

- La deuxième, consiste à évaluer le nombre de molécules retenues dans les pièges, durant un certain temps, connaissant le volume et les sections efficaces d'ionisation déterminées par RAPP(64) (44) et les rapports de branchements donnés par BIGUENET (72) (43). On a ainsi, dans le spectromètre de masse:

$$[N_2O] = \frac{I_{N_2O^+}}{I_{Ar^{++}}} \cdot \frac{\sigma_{Ar^{++}}}{\sigma_{N_2O^{++}}} [Ar]$$

où $[Ar] = 3,5 \times 10^{16} \text{ xp } (/cm^3)$

La quantité totale de N_2O mesuré ($N_2O \Big|_t^m$) dans le piège après un temps "t" de piégeage est:

$$N_2O \Big|_t^m = [N_2O] \times V$$

où V est le volume des pièges et N_2O la densité de N_2O .

La quantité totale injectée est

$$N_2O \Big|_t^i = Q_{N_2O} \times t$$

où t est le temps de piégeage et Q_{N_2O} le débit de N_2O en molécules/s.

TABLEAU III.4: Principaux ions et molécules responsables des pics. D'après C.BIGUENET(1972) (43).

m/q	ions	mol.de base	m/q	ions	mol.de base
1	H ⁺	H ₂	30	C ₂ H ₆ ⁺	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₆ O
2	H ₂ ⁺	H ₂	31	CH ₃ O ⁺	
4	He ⁺	He	32	O ₂ , S ⁺	O ₂ , SO ₂ , H ₂ S
8	O ⁺⁺	O ₂	33	HS ⁺	H ₂ S
10	Ne ⁺⁺	Ne	34	H ₂ S ⁺	H ₂ S
11	Ne ⁺⁺	Ne	35	Cl ⁺	HCl, C ₂ HCl ₃
12	C ⁺	CH ₄ , C ₂ H ₄ , CO, CO ₂	36	H ³⁵ Cl ⁺ , ³⁶ Ar ⁺	HCl, C ₂ HCl ₃ , ³⁶ Ar
13	N ⁺ , CH ₂ ⁺	¹³ C, CH ₄ , C ₂ H ₄	37	³⁷ Cl ⁺ , C ₃ H ⁺	HCl, C ₂ HCl ₃ , C ₃ H ₆
14	N ⁺ , CH ₂ ⁺	N ₂ , NH ₃ , CH ₄ , C ₂ H ₄	38	H ³⁷ Cl ⁺ , C ₃ H ₂ ⁺	HCl, C ₂ HCl ₃ , C ₃ H ₆
	CO ⁺⁺	CO			
15	NH ⁺ , CH ₃ ⁺	NH ₃ , CH ₄	39	C ₃ H ₃ ⁺	C ₃ H ₆
16	O ⁺	H ₂ O, CO, CO ₂ , O	40	Ar ⁺ , C ₃ H ₄ ⁺	Ar, C ₃ H ₆
	NH ₂ ⁺ , CH ₄ ⁺	NH ₃ , CH ₄			
17	OH ⁺ , NH ₃ ⁺	H ₂ O, NH ₃	41	C ₃ H ₅ ⁺	C ₃ H ₆ , huiles
18	H ₂ O ⁺	H ₂ O	42	C ₃ H ₆ ⁺	C ₄ H ₆ , huiles
19	F ⁺	F	43	C ₃ H ₇ ⁺ , C ₂ H ₃ O ⁺	C ₄ H ₁₀ , huiles
20	Ne ⁺ , Ar ⁺⁺	Ne, Ar	44	CO ₂ ⁺ , C ₃ H ₈ ⁺	CO ₂ , C ₃ H ₈
22	Ne ⁺ , CO ₂ ⁺⁺	Ne, CO ₂	45	CO ₂ ⁺ , C ₂ H ₅ O ⁺	CO ₂ , C ₂ H ₆ O
24	C ₂ ⁺	C ₂ H ₄	48	SO ⁺	SO ₂
25	C ₂ H ⁺	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ O	50	C ₄ H ₂ ⁺	C ₆ H ₆
			51	C ₄ H ₃ ⁺	C ₆ H ₆
			52	C ₄ H ₄ ⁺	C ₆ H ₆
26	C ₂ H ₂ ⁺ , CN ⁺	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ O CNH	55	C ₄ H ₇ ⁺	huiles
27	C ₂ H ₃ ⁺ , CNH ⁺	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ O CNH	57	C ₄ H ₉ ⁺	huiles
28	C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺ , N ⁺	C ₂ H ₄ , CO, CO ₂ , N	64	SO ₂ ⁺	SO ₂
29	¹⁴ CO ⁺ , C ₂ H ₅ ⁺	CO, C ₂ H ₆ O, C ₂ H ₆	69	C ₅ H ₉ ⁺	huiles
	¹⁴ N ⁺ , ¹⁵ N ⁺	N	71	C ₅ H ₁₁ ⁺	huiles

Nous avons constaté, à l'aide du mélange étalon que le nombre de molécules piégées, $N_2O_t^m$, était approximativement égal à celui injecté en amont, $N_2O_t^i$.

La détermination de la linéarité, est faite en mesurant le rapport de pic $I_{N_2O^+}/I_{Ar^{++}}$ en fonction du temps, pour une concentration de N_2O dans l'argon connue (nous avons utilisé une dilution de 0,023 p.p.m.)

Cela nous permet de définir un rapport R' par:

$$R' = \left[\frac{I_{N_2O^+}^{44}}{I_{Ar^{++}}^{20}} \cdot \frac{p(\text{torr})}{1(\text{torr})} \right] \quad (\text{III.17})$$

où p est principalement la pression d'argon qu'on rajoute dans le piège comme gaz porteur avant les mesures par spectrométrie de masse.

Le résultat est montré dans la figure III.14. Nous pouvons voir qu'il existe une bonne linéarité de R' en fonction du temps de piégeage.

3.3. Etalonnage du spectromètre en N_2O

L'étalonnage a été fait en utilisant un mélange constitué de $8,9 \pm 0,3$ p.p.m. de N_2O dans l'argon porteur, qui a été fourni par la Société l'Air Liquide. Ensuite, nous avons ajouté de l'argon pur, successivement jusqu'à atteindre une dilution minimale de 0,005 p.p.m.

Pour chaque mélange, on mesure le rapport entre les pics 44 correspondant au N_2O^+ et le pic 20 (Ar^{++}) de l'argon porteur. Ce rapport est ensuite normalisé à la pression de 1 torr (pression du piège) et pour un temps de piégeage de 30 min.

Le rapport est défini par:

$$M = R' \frac{30(\text{min})}{t(\text{min})} \quad (\text{III.18})$$

où t est le temps de piégeage et p la pression dans le piège (pression d'argon porteur).

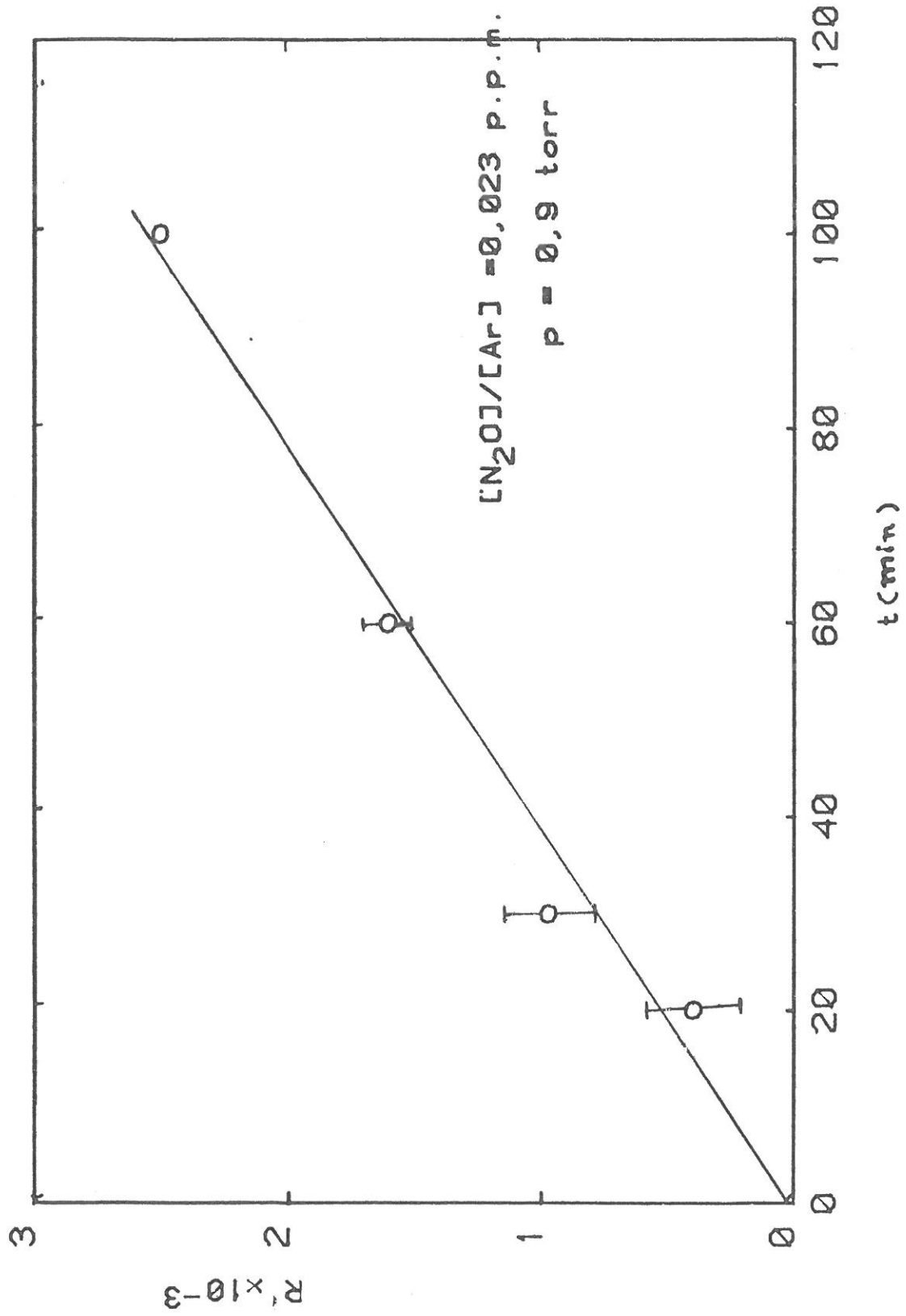
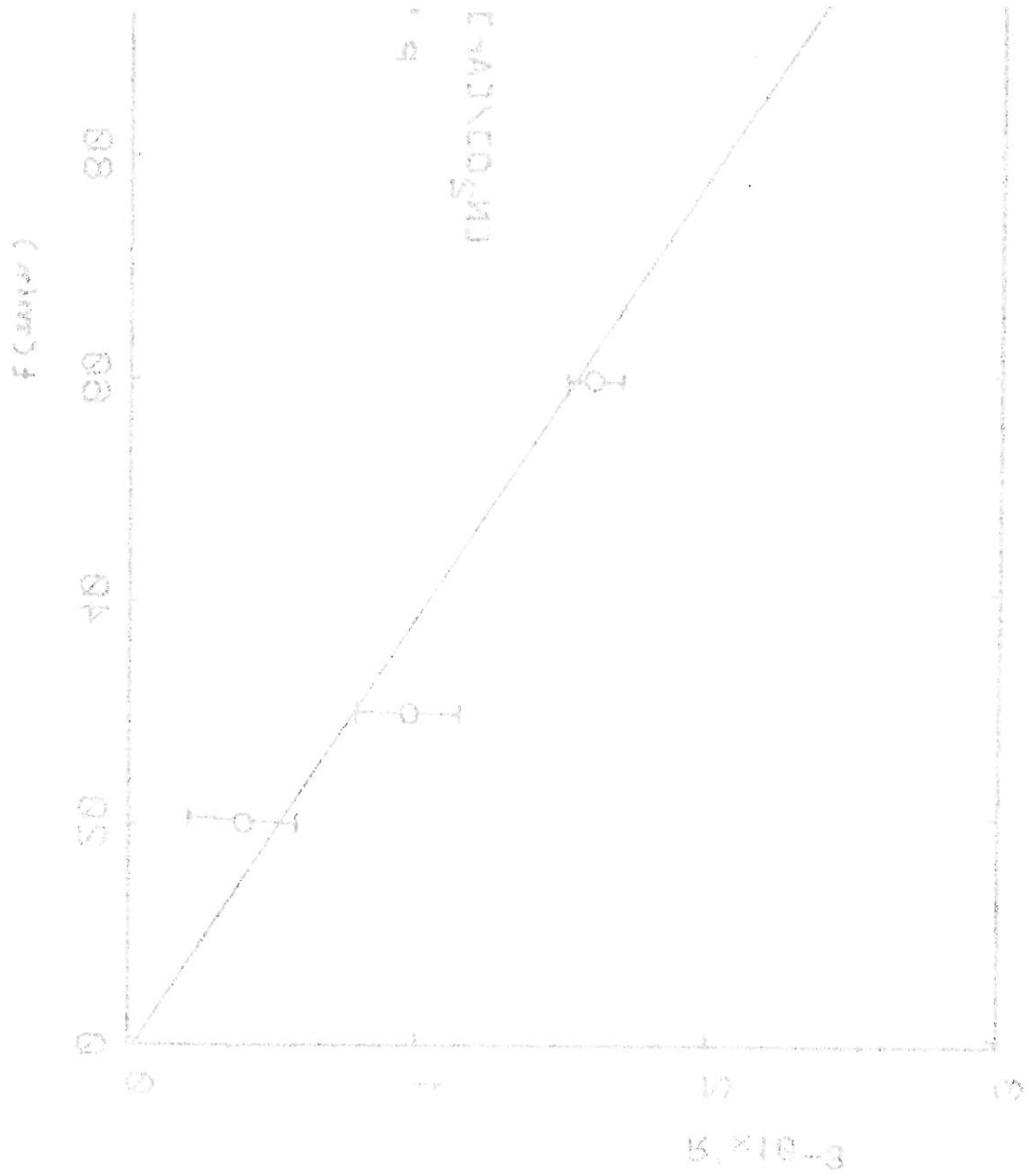


FIGURE III. 14: Variation du rapport $I(N_2O+)/I(Ar++)$ en fonction du temps de piégeage

FIGURE III.14: Acquisition of labels ICM^{50+2N}



Sur la figure III.15, on trace la courbe d'étalonnage du spectromètre jusqu'à la limite minimale de dilution. A partir de cette courbe, on peut relier directement la densité de N_2O dans le tube d'écoulement au rapport M, par la relation:

$$M = \alpha \cdot (N_2O) / (\dot{A}r)$$

où α est la pente de la droite formée par M en fonction de la concentration de N_2O injectées dans le tube d'écoulement.

D'après la figure on trouve la relation entre la valeur de M et le débit de N_2O dans le tube d'écoulement, exprimée par la pente, c'est à dire:

$$M = 5.9 \times 10^{-4} (N_2O) / (\dot{A}r)$$

soit, dans les conditions

$$Ar = 26,4 \text{ cm}^3/\text{s}; N_2 = 1 \text{ cm}^3/\text{s}; p = 0,9 \text{ torr } ([N_2O] = N_2O / (u \cdot \pi \cdot R^2)).$$

$$[N_2O] = 5,3 \times 10^{11} \cdot M. \text{ (/cm}^3\text{)} \quad (\text{III.19})$$

à niveau d'écoulement

Il faut remarquer que cette relation est valable seulement pour les conditions (réglage du spectromètre, débit, pression, etc.) où nous avons fait l'étalonnage.

3.4. Détermination du rapport de branchement

3.4.1. Analyse cinétique

Parmi les équations III.14a-f, nous sommes intéressés par celles qui conduisent à la formation du N_2O .

Pour écrire les équations cinétiques de formation de N_2O dans la post-décharge, nous allons partir des hypothèses simples, en négligeant en principe les problèmes de flux. Nous discuterons plus tard, la validité et le choix de ces équations simplifiées par rapport à une solution complète.

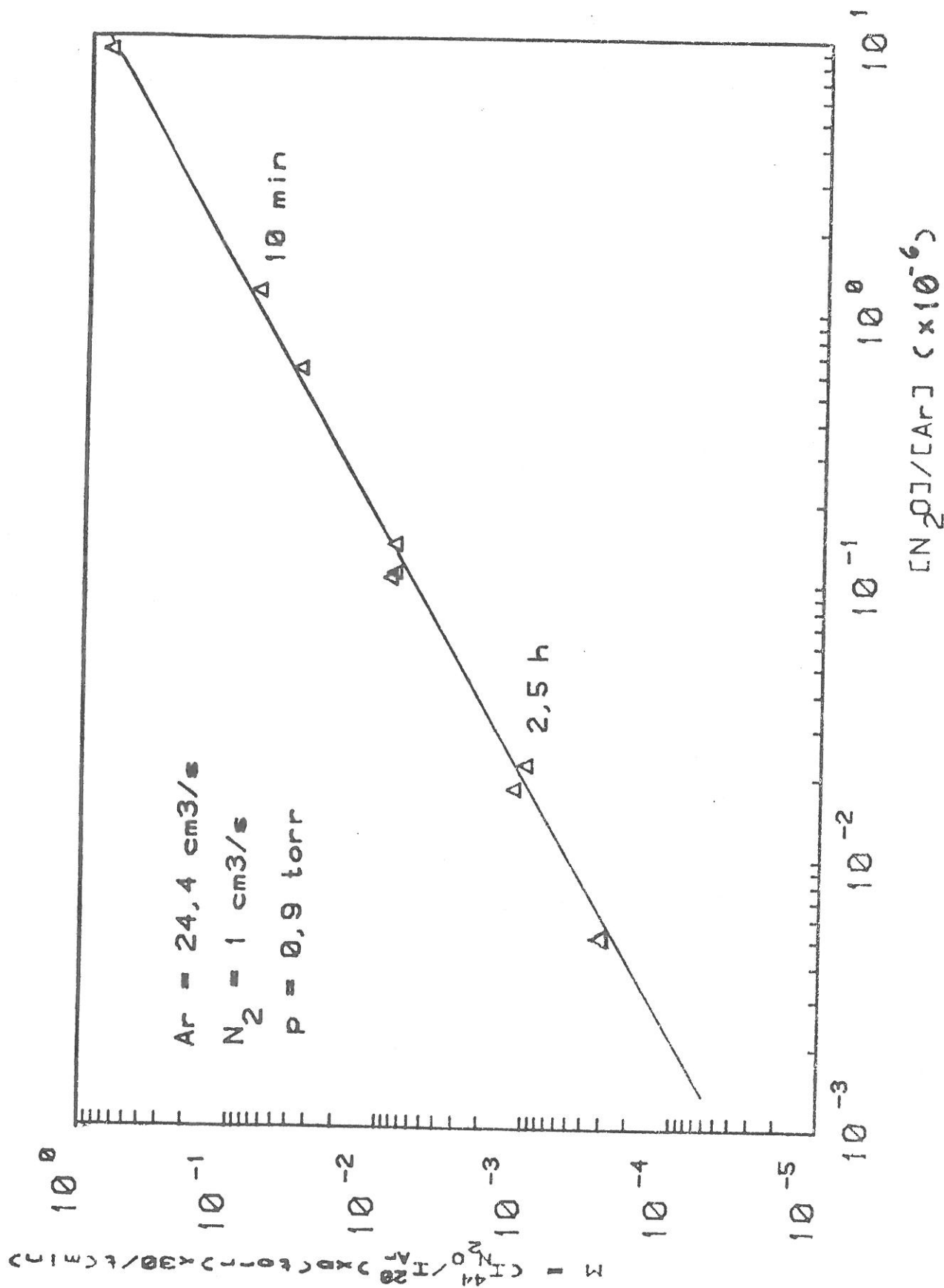


FIGURE III.15: Courbe d'étalonnage en N₂O

L'équation qui décrit la formation de N_2O le long du tube d'écoulement est donnée par:

$$\bar{u} \frac{d[N_2O]}{dt} = \Gamma \sum_v k_{20}^v [N_2(A, v)] [O_2] \quad (III.20)$$

Dans cette équation nous considérons la contribution de tous les niveaux de $N_2(A)$ peuplés dans nos expériences (négligeables pour $v > 2$). La constante k_{20} représente la vitesse de réaction pour la formation de N_2O à partir du niveau vibrationnel v .

Pour un seul niveau vibrationnel on a simplement:

$$\bar{u} \frac{d[N_2O]^0}{dt} = \Gamma k_{20}^0 [N_2(A, 0)] [O_2] \quad (III.21)$$

avec $[N_2(A, 0)] = [N_2(A, 0)]_0 \exp -k_A^0 \frac{z}{u}$

où $[N_2O]$ - est la densité de N_2O formé par $v' = 0$

$[N_2(A, 0)]$ - est la densité de $N_2(A)$ dans sont niveau vibrationnel $v' = 0$ en $z=0$:

$$K_A = \gamma_D^0 + 0,63.k_2(0).[O_2]$$

$$\gamma_D^0 = \text{Pertes par diffusion définie par } \gamma_D^0 = \Delta Dp / (R^2 p)$$

$$k_2(0) = 2,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$$

k_{20}^0 - est la vitesse de réaction pour $v' = 0$

En intégrant l'équation III.20 entre $t = 0$ et $t = t$ on trouve:

$$[N_2O] = \frac{\Gamma k_{20}^0 [N_2(A, 0)]_0 [O_2]}{k_A} \left\{ 1 - \exp \left(- k_A \frac{z}{u} \right) \right\} \quad (III.22)$$

Cette équation, peut être transformée en une relation plus simple si on suppose une densité d'oxygène très importante (voir figure III.16), de façon que:

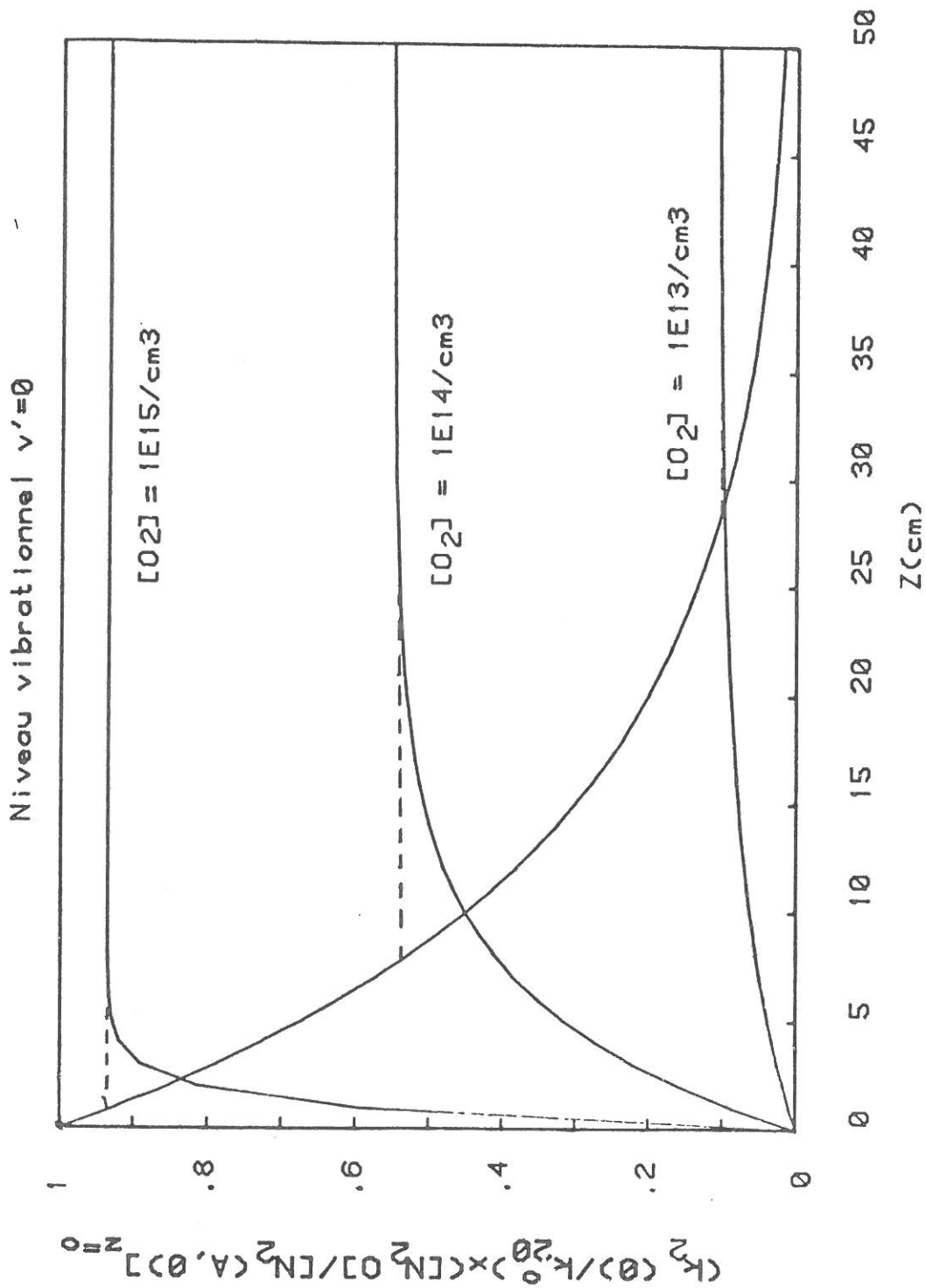


FIGURE III.16: Conversion de $N_2(A)$ en N_2O . La courbe décroissante représente les pertes de $N_2(A)$ par diffusion le long du tube. Les trois autres courbes sont obtenues par l'équation III, où le terme exponentiel est $\ll 1$.

$$k_2^0 [O_2] \gg \gamma_D^0 \quad (\text{III.23})$$

on obtient alors

$$[N_2O] \approx \frac{k_{20}^0}{k_2(0)} [N_2(A,0)] \quad (\text{III.24})$$

L'équation III.23, signifie que toutes les molécules $N_2(A,0)$ existant au niveau du point du point d'injection ont été détruites immédiatement, de façon que les pertes par diffusion soient négligeables. Cette solution, nous donne une précision supérieure à 90% (conforme figure III.16), lorsque la densité de O_2 est supérieure à $5E14/cm^3$. Dans ce cas les pertes par diffusion restent très faibles le $N_2(A)$ étant détruit dans les 5 premiers cm.

La solution complète de l'équation III.21 est compliquée car elle implique de résoudre les équations du flux au voisinage du point d'injection, où la concentration d'oxygène n'est pas uniforme (93). Dans notre cas le taux de formation de N_2O , ainsi que nous le verrons plus tard, est très faible, la solution approximée est suffisante.

Dans nos mesures nous ne pouvons pas séparer la contribution de chacun des niveaux vibrationnels de $N_2(A)$ à la formation de N_2O . Nous mesurons donc une densité de N_2O , soit

$$[N_2O] \approx \sum_v [N_2O]^v \quad (\text{III.25})$$

et

$$[N_2O] = \frac{k_{20}^{(0)}}{k_2(0)} [N_2(A,0)] + \frac{k_{20}^{(1)}}{k_2(1)} [N_2(A,1)] + \frac{k_{20}^{(2)}}{k_2(2)} [N_2(A,2)] \quad (\text{III.26})$$

où $[N_2(A,0)]$, $[N_2(A,1)]$ et $[N_2(A,2)]$ sont les densités des niveaux métastables 0,1 et 2 respectivement.

On suppose que la production de N_2O par le niveau v' est proportionnelle au coefficient respectif de destruction totale $k_2(v)$

$$k_{20}^0 = k_{20}^0 k_2(v) / k_2(0) \quad (\text{III.27})$$

De plus, avec la distribution vibrationnelle dans les conditions de cette mesure:

v	0	1	2
$N_2(A,v)/N_2(A,0)$	1	0,53	0,2

l'équation III.25 s'écrit alors

$$[N_2O] = 2,2 \frac{k_{20}^{(0)}}{k_2(0)} [N_2(A,0)] \quad (\text{III.28})$$

Cette nouvelle équation permet, donc, de déterminer le rapport de branchement pour le niveau $v' = 0$, $k_{20}^0/k_2(0)$. Les autres rapports ($v' = 1,2$) peuvent être trouvés par la relation III.25.

3.4.2. Analyse de la méthode

Pour déterminer le rapport de branchement, nous avons donc mesuré la densité de N_2O en fonction de la densité d'oxygène moléculaire, jusqu'à les conditions proches de la destruction de tout le $N_2(A)$ (figure III.16). Pour cette saturation, le rapport $[N_2O]/[N_2(A,0)]$ donne la valeur de $k_{20}^0/k_2(0)$ (équation III.26). Les résultats sont montrés dans le paragraphe suivant.

3.5. Résultats

3.5.1. Densité de $N_2(A)$

Dans le chapitre II nous avons montré la méthode de détermination de la densité de $N_2(A)$. D'après cette méthode nous avons déterminé que la densité de $N_2(A)$ totale (somme de la contribution des trois premiers niveaux) au niveau du point d'injection, était de:

$$[N_2(A)] = (1,3 \pm 0,5) \times 10^{10} / \text{cm}^3$$

3.5.2. Densité de N_2O

Sur la figure III.17, nous avons reporté les résultats de l'une des mesures réalisée avec une concentration d'oxygène de $7,5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$. Nous pouvons voir que pratiquement, après un temps de piègeage de 3 h, le pic 44 correspond principalement au CO_2^+ . La valeur $M = 2 \times 10^{-4}$ est très faible et l'équation III.19 conduit à une densité de N_2O de $10^8/\text{cm}^3$.

Pour une meilleure compréhension de nos mesures nous reportons sur le tableau III.5 quelques uns des résultats expérimentaux. La valeur maximale de M est 4×10^{-4} . Dans toutes ces mesures le CO_2^+ correspond à environ de 90 % du pic (N_2O entre 5 et 10% du pic) ce qui rend les mesures très imprécises.

3.5.3. Rapport de branchement

La figure II.18 représente l'ensemble des mesures, la valeur de $[N_2O]/[N_2(A,0)]$ étant donnée en fonction de la densité d'oxygène moléculaire. D'après cette figure on trouve

$$k_{20}^0/k_2(0) \sim 0,01$$

En tenant compte d'une incertitude de 40% sur la densité de $N_2(A,0)$ et d'environ 50% sur la détermination de N_2O la valeur maximale du rapport de branchement est de 0,02, soit, une constante de réaction de

$$k_{20}^0 < 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$$

En fait il est possible, que la valeur trouvée pour le rapport de branchement soit inférieure à 0,01, du fait, de la contribution des autres impuretés qui peuvent, en principe, être contenues sur le pic 44. Donc nous devons écrire

$$k_{20}^0/k_2(0) = (1 \pm 1)\%$$

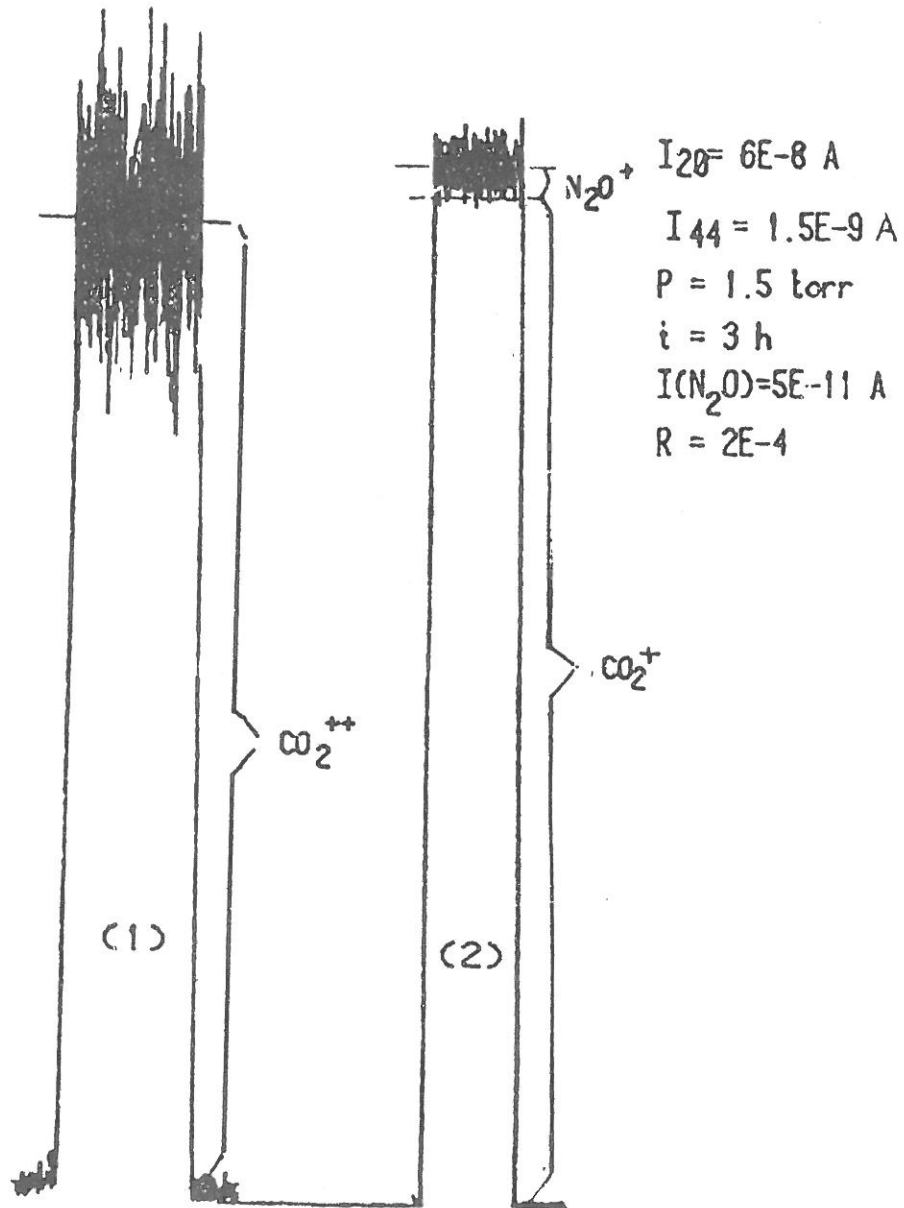


FIGURE III.1 : Mesure de la concentration de N_2O

(1) : Intensite du pic 22 (x100)

(2) : Intensite du pic 44 (x1)

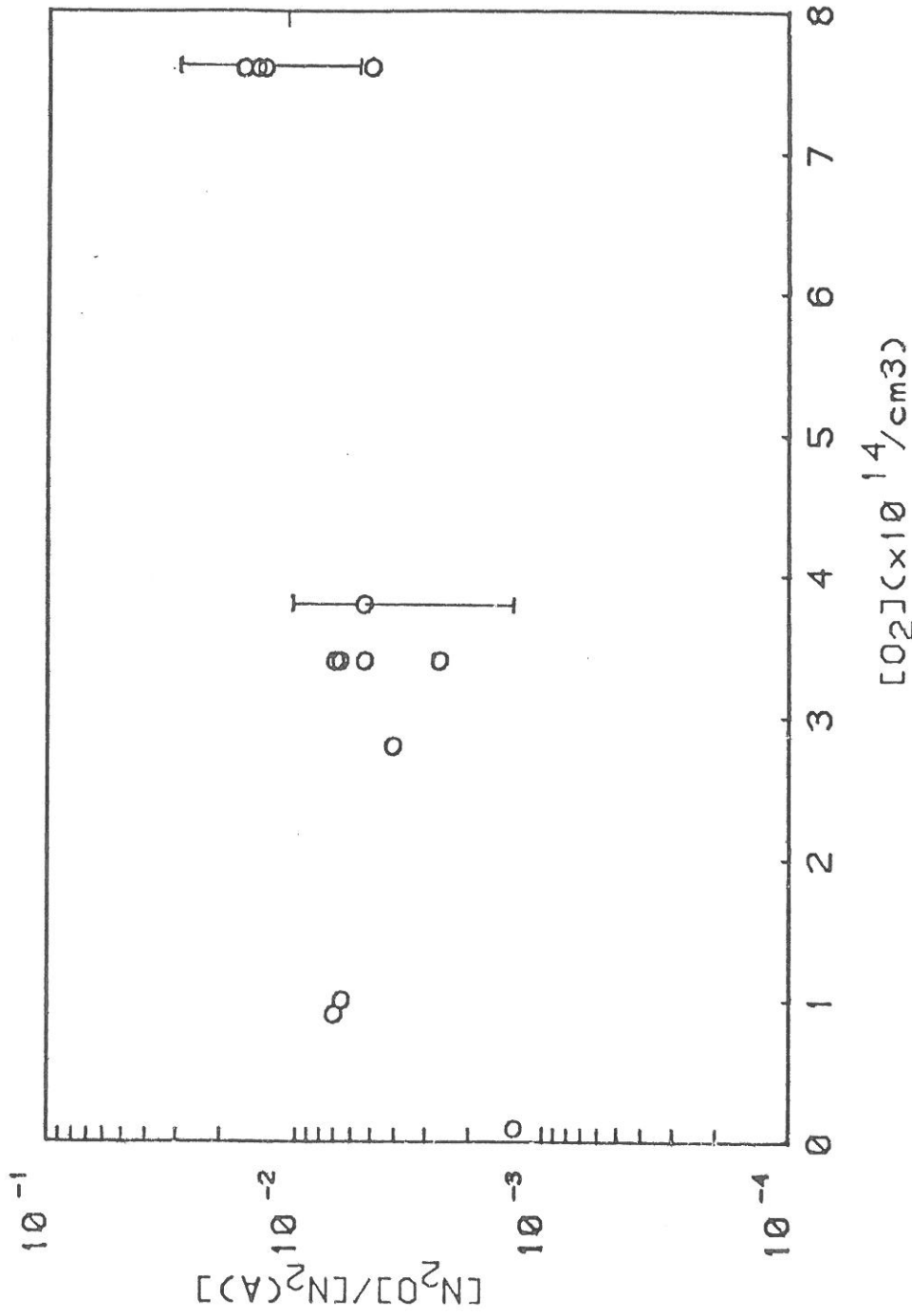


FIGURE III.18: Valeurs du rapport entre la densité de N_2O et la densité totale de $N_2(A)$

TABLEAU III.4: Quelques exemples de mesures de la concentration de N_2O .

conditions	0,36	0,38	0,32	7,5	0	0,01	0,14	1,0	7,5	7,5	75
P(torr)	1,23	1,7	1,44	1,58	1,5	0,8	1,4	1,5	1,28	1,58	1,8
t (h)	3	3	2,5	2,5	2,5	2,5	3	3	2,5	2,5	2,5
I(1E-8A)	8	7,9	7,0	6,8	8	8	8	6	9,2	8	8
I(1E-10A)	1,05	8,6	6,9	9,1	2,7	5,8	8,1	14	2	14,5	12,5
I(1E-12A)	1,01	7,8	6,3	8,2	3	5,4	7,4	12	17	12,8	12
I(1E-11A)	5,5	4,0	2,4	4,5	0	1,3	2,1	14	20	10	7,7
M(1E-4)	1,5	0,8	0,7	1,4	0	0,4	1,2	2	4	4	3,7
$[N_2O]10^8 \text{ cm}^{-3}$	0,8	0,4	0,4	0,7	0	0,2	0,6	1,1	2	2	2

$$[N_2O] = M \times 5,3 \times 10^{11} / \text{cm}^3$$

3.6. Discussion

Dans le tableau III.5 nous comparons nos résultats pour le rapport de branchement avec les valeurs obtenues par d'autres auteurs.

Ces études ont été réalisées dans des conditions très diverses. ZIPF(21) a utilisé une décharge pulsée dans un mélange Ar/N₂/O₂ à faible débit. L'analyse, faite par spectrométrie de masse directe, lui a permis de détecter le N₂O. Il trouve un rapport de branchement de 0,6 (~50 fois plus fort que le notre). IANNUZZI et al.(17) utilisent un système en flux et un piègeage cryogénique. Un chromatographe et un spectromètre U.V. couplé au système lui ont permis de mesurer le N₂O et l'oxygène atomique. Le rapport de branchement de 0,02, trouvé dans ces expériences est en accord avec nos résultats. Plus récemment BLACK et al.(3) ont également établi que cette valeur doit être inférieure à 10%. Leur expérience est réalisée à l'aide d'un faisceau d'électrons dans un mélange Ar/N₂/O₂ à la pression atmosphérique. L'analyse est réalisée par chromatographie. Dans ces conditions, le niveau vibrationnel v' = 0 du N₂(A) était le seul peuplé. Cette expérience a été réanalysée par ZIPF (1985), où il a inclus l'effet du POOLING. Il trouve que la valeur de BLACK et al(3) doit être corrigée et donnerait une valeur de <45%. De cette façon, nous sommes en face des valeurs discordantes. Nos expériences et celles de IANNUZZI et al.(17) sont semblables et en très bon accord. Celle réalisée par BLACK et al (3), est contestée par ZIPF et a été faite, comme celle de ZIPF(21) dans des conditions totalement différentes des nôtres.

Il nous paraît clair que la formation de N₂O par les trois premiers niveaux vibrationnels est très faible. L'hypothèse faite par HILL (46) qui suppose que les niveaux vibrationnels plus élevés formeraient le N₂O nous semble peut-être probable du fait que l'état N₂O(a³II) qu'il suggère comme produit est un état dissociatif (figure III.19).

Il n'est pas impossible que l'origine du N₂O détecté par ZIPF ait comme origine des réactions parasites comme $N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$ comme est suggéré par IANNUZZI et al(17).

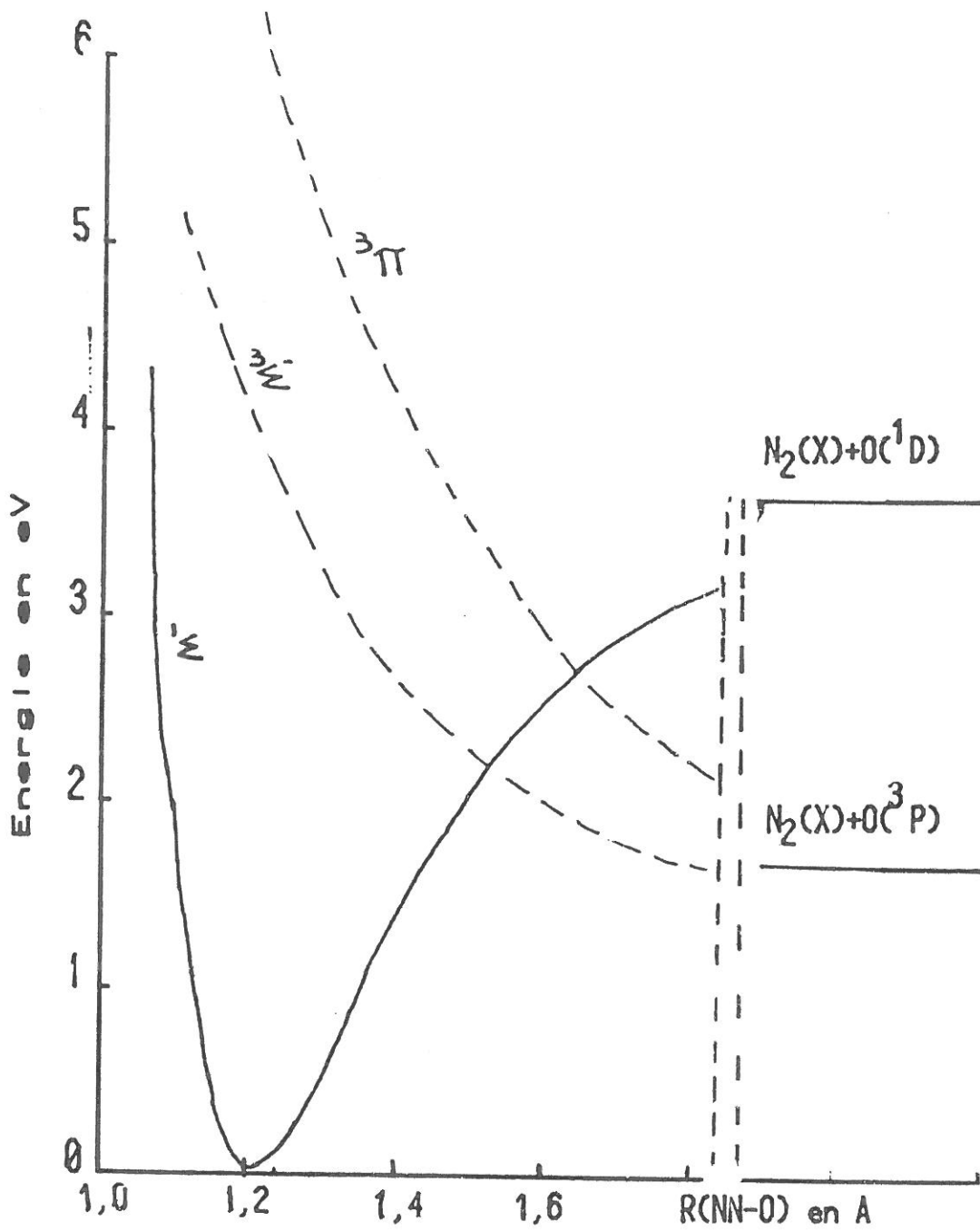
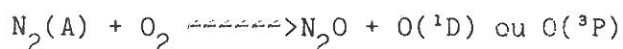


FIGURE III.19 Courbes de potentiel du N_2O
D'après CHUTJIAN et SEGAL [50]

TABLEAU III.5 Coefficients de branchement pour la réaction:

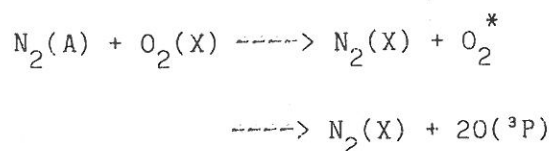


auteur	k_{20}/k_2	technique	détection de N_2O
ZIPF(81)(21)	$0,6 \pm 0,2$	décharge pulsée	spectrometrie de masse
IANNUZZI et al.(82)(17)	$0,02 \pm 0,005$	post-décharge en écoulement	chromatographie
BLACK et al.(83) (3)	$<0,1$	faisceau d'électrons	chromatographie
NOS RESULTATS(85)(98)	$0,01 \pm 0,01$	post-décharge en écoulement	spectrometrie de masse

FORMATION D'AUTRES PRODUITS

Le NO_2 pouvait aussi être détecté par spectrométrie de masse (pic 46). Par contre, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence une participation significative qui ne soit pas due à l'isotope de CO_2 (CO_2^+ avec C(14)). Nous pouvons, donc conclure que la réaction $\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{N}({}^4\text{S})$ doit être aussi négligeable dans nos conditions. En ce qui concerne le NO, (qui en principe doit être analysé par le pic 30) nos résultats ne sont pas concluants. A la température de l'azote liquide et pour une pression de 1 torr, il est probable que le NO ne soit pas complètement piégé. En plus, des traces d'azote isotopique ($\text{N}_2^+=30$) et d'autres impuretés données sur le tableau III.4, nous interdisent une analyse fine de cette réaction. SWIDER(20) suggère qu'elle doit être très faible vu que les réactions où les deux molécules sont dissociées sont apparemment insignifiantes devant les autres voies de sortie possibles.

Enfin, il reste à considérer les réactions qui conduisent à la formation d'oxygène atomique et d'oxygène moléculaire excité, c'est à dire:



Dans le tableau III.6, nous avons reporté les résultats de la littérature relatifs à ces réactions. En termes énergétiques, plusieurs espèces d'oxygène pouvaient être formées, comme le montre le diagramme de corrélation des espèces $\text{N}_2\text{-O}_2$ (figure III.20). Mais d'après les données de la littérature, il nous semble que l'oxygène atomique doit être le produit principal de la réaction.

Nous avons essayé de détecter l'oxygène $\text{O}_2(\text{B}^3\Sigma)$, qui en principe, peut être formé à partir de l'interaction entre le $\text{N}_2(\text{A})$ et $\text{O}_2(\text{X})$. Cet état, à 6,2 eV du fondamental a une très faible durée de vie ($\tau_B = 1,7 \times 10^{-9}$ s). Ses émissions s'appellent SCHUMAN-RUNGE et les bandes se situent dans la même région spectrale du système VEGARD-KAPLAN (175-500 nm). Expérimentalement, aucune émission a été détectée. Nous allons montrer que si ces émissions existait on était capable de les détecter. Pour cela on écrit

$$\frac{d[\text{O}_2(\text{B})]}{dt} = k_2^{\text{B}}[\text{N}_2(\text{A})][\text{O}_2] - \frac{[\text{O}_2(\text{B})]}{\tau_B}$$

qui, dans des conditions stationnaires, nous permet de trouver l'intensité émise par une bande par

$$I(\text{B}, \lambda) = E \cdot R \cdot \tau_B \cdot k_2^{\text{B}}[\text{O}_2][\text{N}_2(\text{A})] \cdot A_{\text{B}}$$

où E et R sont des constantes d'étalonnage du système de détection antérieurement définies, τ_B la durée de vie de l'état $\text{B}^3\Sigma$, A_{B} la probabilité de la bande (par exemple la $0 \leftarrow 13$; 323nm, qui serait une des plus intenses) et k_2^{B} le coefficient de réaction.

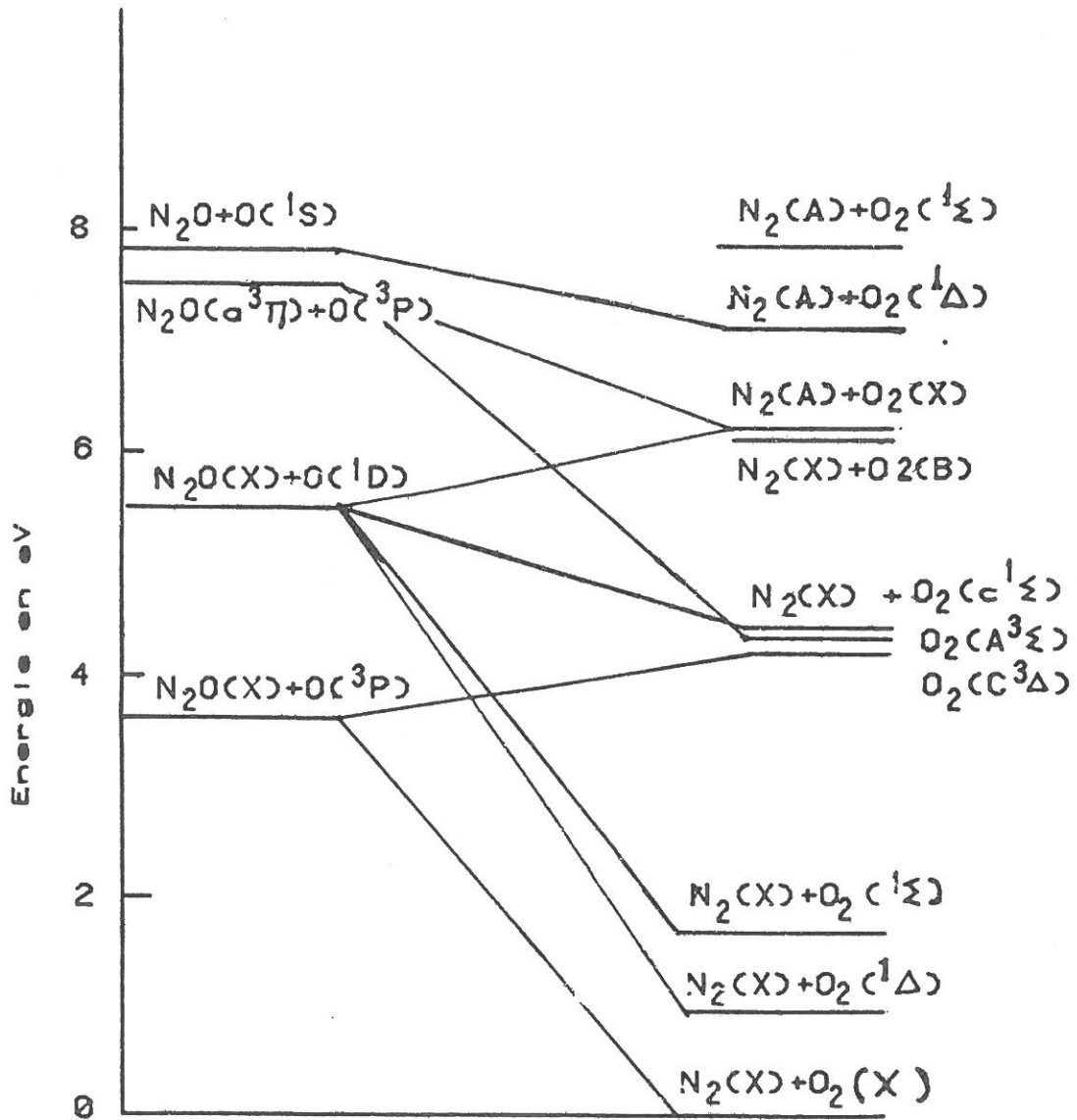


FIGURE III.20: Diagramme de corrélation $(O-N_2O)-(N_2-O_2)$
D'après DONOVAN et HUSSAIN [51]

L'intensité des bandes V.K. est exprimée par

$$I(v.k) = E.R.[N_2(A)]A_{v.k}$$

de façon que on trouve

$$\frac{I(B)}{I(v.k)} = \tau_B \cdot \frac{A_B}{A_{v.k}} \cdot k_2^B [O_2]$$

Si on suppose

$$[O_2] = 1E13/cm^3$$

$A_B = 8 \times 10^7/s$ (d'après durée de vie et F.C. tabulés par KRUPENIE (48))

$$A_{VK} = 0,1/s \text{ (49)}$$

on trouve

$$I(B)/I(V.K.) = 40$$

Cela veut dire, qu'on pouvait détecter la formation de cet état même si le coefficient de branchement était inférieur à 10%. Quant aux autres états d'oxygène, aucune conclusion a pu être obtenu par nos expériences du fait de la faible probabilité de transition de ces états.

TABLEAU III.6. Coefficients de branchements pour la formation de O_2^* et $O(^3P)$.

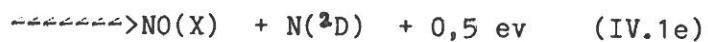
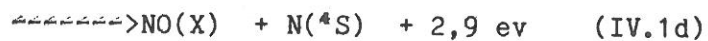
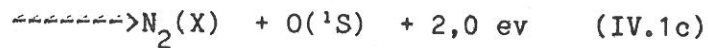
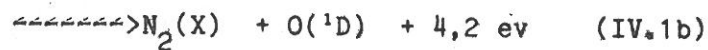
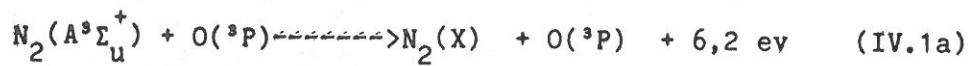
Auteur	k_0/k_2	k_2^*/k_2	Détection
IANNUZZI(82)(17)	0,66	0,33	U.V.
MAYER (71) (7)	présence de $O(^3P)$		

IV. ETUDE DU TRANSFERT D'EXCITATION ENTRE LES MOLECULES

METASTABLES $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ET L'OXYGENE ATOMIQUE

1. INTRODUCTION

L'interaction entre l'azote métastable $N_2(A)$ et l'oxygène atomique, peut donner les réactions suivantes:



Parmi les réactions énergétiquement possibles notées ci-dessus, nous nous sommes intéressés à la formation de l'espèce $O(^1S)$, source de la raie verte des aurores boréales (transition $O(^1S) \leftrightarrow O(^1D)$).

Pour réaliser cette étude nous avons déterminé d'abord les coefficients de destruction de $N_2(A)$ par l'oxygène atomique, puis étudié l'influence de l'excitation vibrationnelle de l'espèce $N_2(A)$ et de la température du gaz sur la valeur de ces coefficients. Ensuite, nous avons déterminé le coefficient de formation de $O(^1S)$ à l'aide d'un modèle collisionnel d'une post-décharge en écoulement $Ar-N_2$.

2. DESCRIPTION EXPERIMENTALE

Le dispositif expérimental déjà décrit dans les chapitres antérieurs, a été légèrement modifié, en y ajoutant la source d'oxygène atomique .

Dans la figure IV.1, nous montrons les détails de cette source pour la dissociation de l'oxygène moléculaire. Cette dissociation est réalisée dans une décharge créée dans un mélange He/O₂, par une source HF type surfatron (84-86). Le tube à décharge est de 2 mm de diamètre et l'alimentation électrique est faite par un générateur HF de 2450 MHz avec une puissance variable de 0-->200 W. En fait, dans nos expériences, nous avons constaté que la puissance ne joue pas un grand rôle sur la dissociation. Nous avons donc, toujours travaillé à 50 W, pour minimiser l'échauffement du gaz par la décharge. Ainsi, pour refroidir le tube à décharge il a suffi d'utiliser un flux constant d'air comprimé.

Le mélange He/O₂ est constitué de traces (variables de 0 à 4%) d'oxygène moléculaire dans un flux d'hélium de 5 cm³/s TPN. La variation du pourcentage d'O₂ est faite par un changement du débit d'oxygène moléculaire mesuré continûment par un microdébitmètre SETARAM (U70).

Après la formation d'oxygène atomique, le mélange O/He/O₂, est dirigé jusqu'à la zone de réaction, par un tube en verre de 25 cm de longueur et 8 mm de diamètre. Ce tube est à double paroi pour permettre un refroidissement du gaz.

Les conditions expérimentales ont été légèrement changées par rapport à celles des chapitres antérieurs, notamment par la présence d'un débit supplémentaire en hélium utilisé pour la dissociation d'oxygène. Nous avons utilisé des débits variant entre 30 et 70 cm³/s TPN pour des pressions entre 0,3 et 0,7 torr.

3. DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE REACTIONS

3.1. Analyse cinétique et méthode de mesure

L'équation qui décrit la décroissance de la concentration des

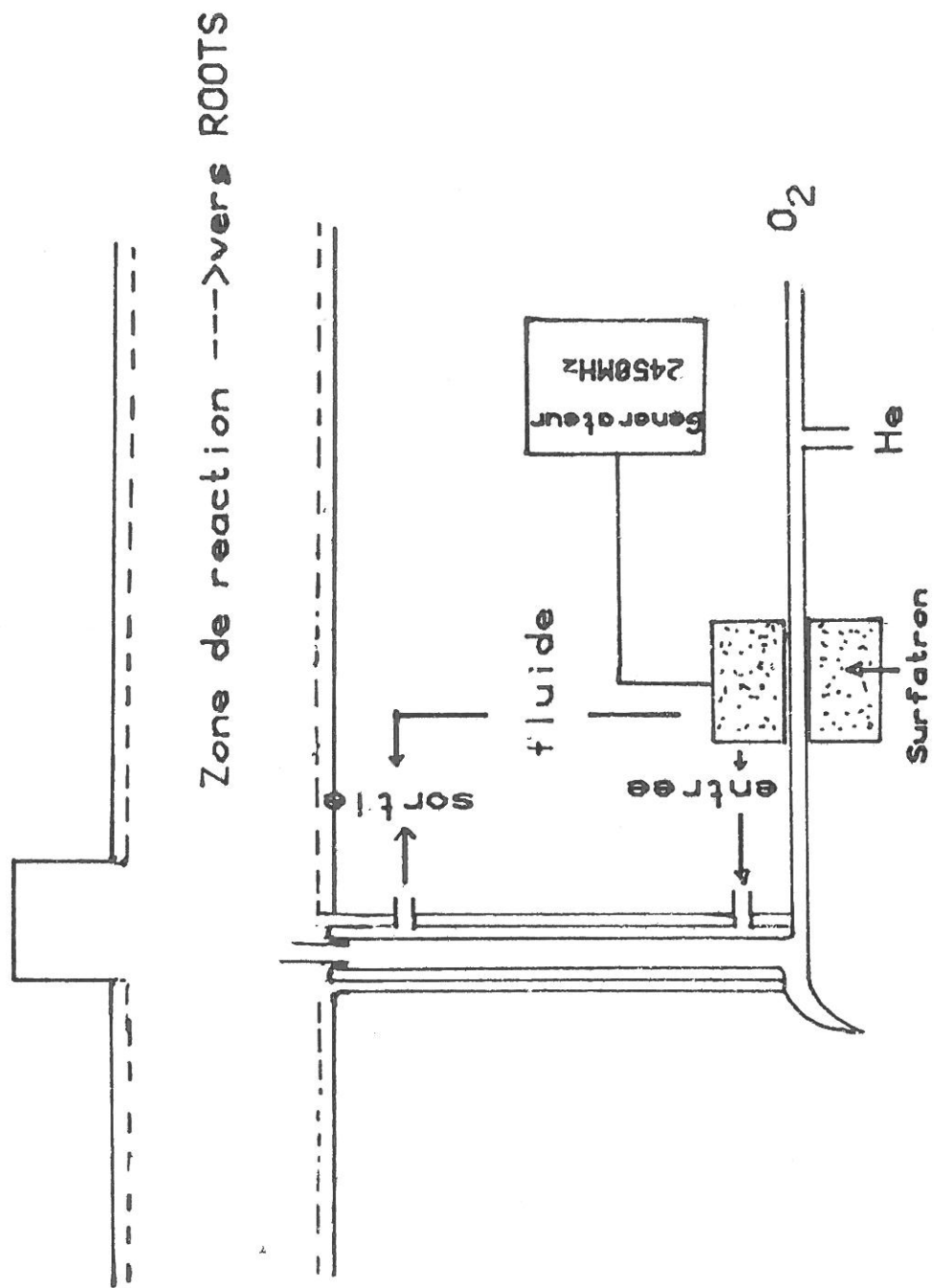


FIGURE IV.1. Dispositif expérimental de dissociation des molécules d'oxygène

métastables $N_2(A)$ le long du tube à écoulement peut être exprimée, comme nous l'avons déjà montré, par:

$$[N_2(A)] = [N_2(A)]_0 \exp\left\{-\left[\frac{\Delta D_p}{R^2 p} + \sum_i \frac{\Gamma k_i \dot{N}_i}{\pi R^2 \bar{u}}\right] \frac{(z-z_0)}{\bar{u}}\right\} \quad (IV.2)$$

Dans cette équation, les N_i représentent les flux de $O(^3P)$ et de O_2 , soit

$$\dot{N}_2 = \dot{O}_2 \quad \text{et} \quad \dot{N}_1 = O(^3P)$$

Bien que de l'oxygène métastable $O_2(^1\Delta)$ et d'ozone soient présent dans l'écoulement, nous négligerons, comme nous le montrerons plus loin, les termes de destruction de $N_2(A)$ par ces espèces.

Nous allons modifier l'équation IV.2 pour la rendre directement utilisable et cohérente avec notre méthode de mesure. En effet, expérimentalement, nous avons accès directement à la concentration $[i]$, d'oxygène atomique. La relation entre le flux et la concentration de l'espèce i peut s'écrire:

$$\dot{N}_i = [i] \cdot \pi \cdot R^2 \cdot u$$

Par ailleurs nous poserons

$$\gamma_D = \frac{\Delta \cdot D_p}{R^2 p} ; \quad \Delta = 3,76$$

Nous savons aussi que la concentration de métastables $N_2(A)$ d'azote est proportionnelle à l'intensité, V.K., I_a , soit

$$[N_2(A)] \propto I_a$$

Avec ces nouvelles définitions, on peut réécrire l'équation IV.2 comme:

$$I_a = (I_a)_0 \exp\left\{-\left(\gamma_D + \Gamma k_1 [O] + \Gamma k_2 [O_2]\right) \frac{(z-z_0)}{\bar{u}}\right\} \quad (IV.3)$$

où nous connaissons, déjà k_2 et Γ . Il nous reste donc à déterminer k_1 à partir de la comparaison de cette équation et de l'expérience. Pour cela nous allons procéder de la façon suivante:

1. On mesure d'abord l'intensité relative V.K., avec la décharge HF éteinte. Dans ce cas seul l'oxygène moléculaire contribue à la destruction de $N_2(A, v)$. Nous appellerons cette intensité de I^A .

2. Ensuite, on mesure l'intensité du système V.K. avec la décharge surfatron allumée. La destruction sera due aux espèces $O(^3P)$ et O_2 et nous appellerons cette intensité I^E .

Dans le premier cas nous pouvons écrire, à partir de l'équation IV.3 que:

$$\ln I^E = \ln I^E_0 - (\gamma_D + \Gamma k_2 [O_2]_0) \frac{(z-z_0)}{\bar{u}} \quad (IV.4)$$

et dans le deuxième

$$\ln I^A = \ln I^A_0 - (\gamma_D + \Gamma k_1 [O] + \Gamma k_2 [O_2]) \frac{(z-z_0)}{\bar{u}} \quad (IV.5)$$

$$\text{où } [O_2] = [O_2]_0 - [O(^3P)] / 2$$

I^A_0 et I^E_0 étant les intensités du système V.K. au point d'injection, $z = z_0$, on doit avoir $I^A_0 = I^E_0$. A partir de cette remarque on trouve par soustraction de IV.5 et IV.4 que la solution finale est:

$$\ln \frac{I^A}{I^E} = -\Gamma(k_1 - k_2/2)[O] \frac{(z-z_0)}{\bar{u}} \quad (IV.6)$$

En fait on a autant d'équations de type IV.6 que de niveaux vibrationnels v' de $N_2(A)$ observables et donc autant de constantes $k_1(v)$.

La constante $k_1(v)$ peut être déterminée par la pente de la courbe correspondante $\ln(I^{A,v}/I^{E,v})$ en fonction de la concentration d'oxygène $[O(^3P)]$.

Pour chaque niveau vibrationnel on a :

$$k_1(v) = - \frac{1}{T} \cdot \frac{\Delta \ln(I^A/I^E)_v}{[O]} \cdot \frac{\bar{u}}{z-z_0} + k_2/2 \quad (\text{IV.7})$$

Il est important de noter, que la détermination de $k_1(v)$, par cette méthode, est indépendante de la concentration d'oxygène moléculaire O_2 , ce qui simplifie l'équation.

Détermination du point d'injection des réactants, " z_0 "

Le point d'injection est déterminé par la même méthode que celle décrite dans le chapitre III. Sur la figure IV.2 on montre la détermination de ce point dans une de nos conditions expérimentales. Nous pouvons voir qu'il est différent de celui trouvé au chapitre III. Cela est dû à une injection différente et à la présence d'un flux supplémentaire d'hélium transportant les réactants. La valeur trouvée est de l'ordre de 2 cm en aval de l'injection.

Le point montré a été déterminé par la mesure de la décroissance de l'intensité de la bande (1-10) du système V.K. Une valeur identique est trouvée à l'aide de la transition (0-6) du même système.

3.2. Role des impuretés

Comme nous l'avons déjà montré dans le chapitre III, les impuretés contenues dans le gaz porteur utilisé ne jouent aucun rôle dans la détermination des coefficients de réaction. Comme les coefficients de réactions sont beaucoup plus forts qu'avec les molécules d'oxygène, les mêmes argumentations faites antérieurement restent valables dans le cas présent.

Par contre, un autre problème se pose lorsqu'on est en présence d'oxygène atomique formé par une décharge. En effet on peut former de l'oxyde d'azote, NO, avec les impuretés d'azote contenues dans l'hélium (-2 ppm). Le NO formé, réagit avec le $N_2(A)$ pour former l'état

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre III, les impuretés contenues dans le gaz porteur utilisé ne jouent aucun rôle dans la détermination des coefficients de réaction. Comme les coefficients de réaction sont beaucoup plus forts qu'avec les molécules d'oxygène, les mêmes argumentations liées antérieurement restent valides dans le cas présent.

Par contre, un autre problème se pose lorsqu'on est en présence d'oxygène atomique formé par une décharge. En effet on peut former de l'oxyde d'azote, NO, avec les impuretés d'azote contenues dans l'hélium (1-2 ppm). Le NO formé, réagit avec le $N_2(A)$ pour former l'état

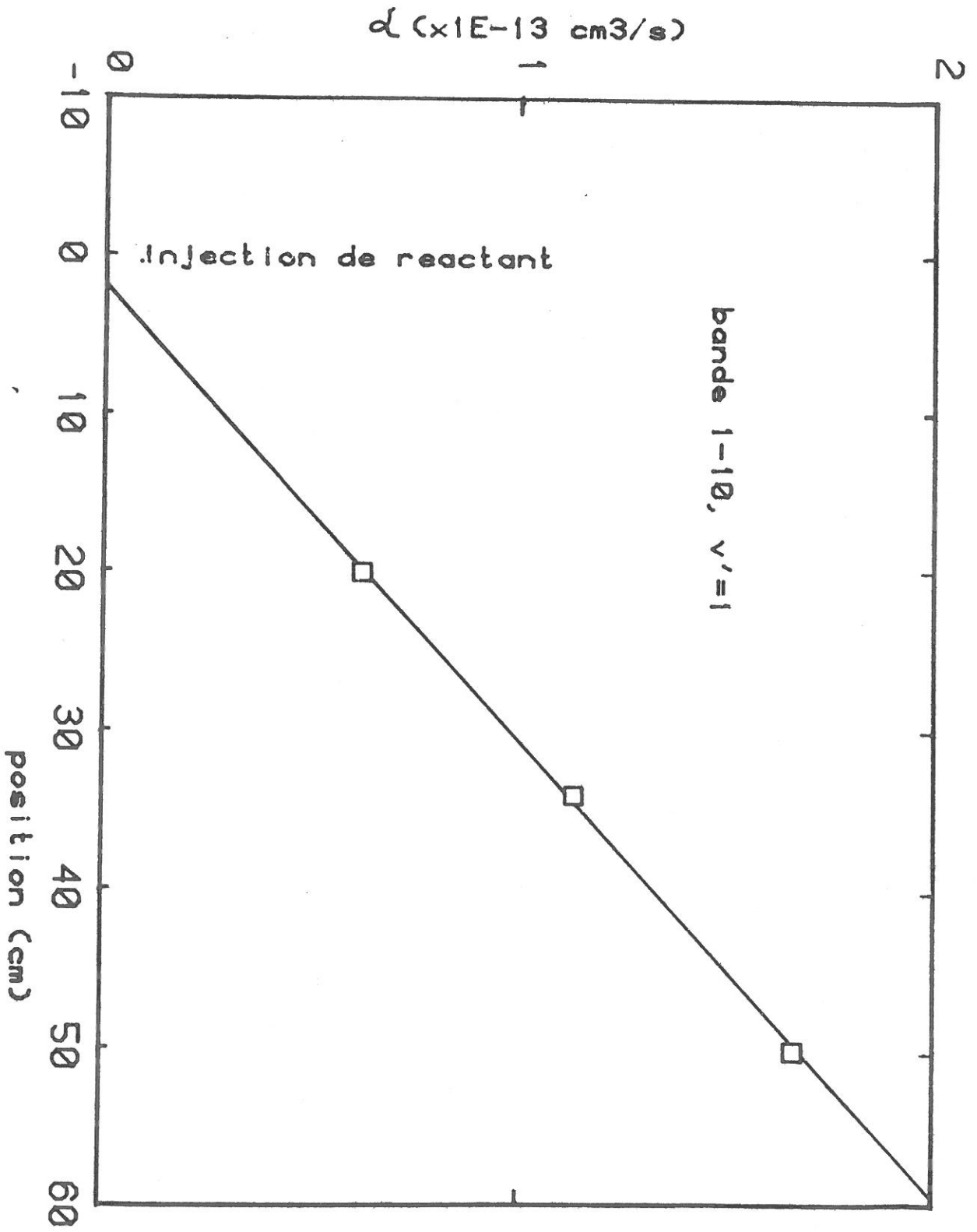
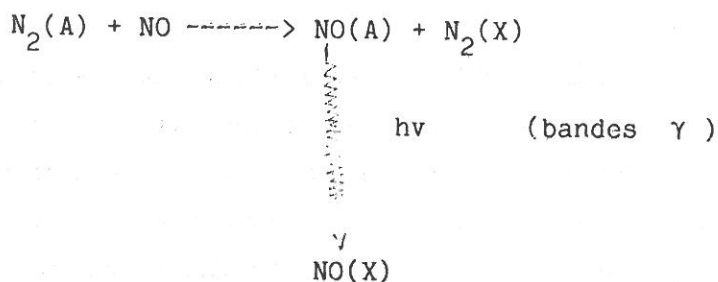


FIGURE IV.2. Point fictif d'injection à 300 K

NO(A). Cet état émet des bandes très intenses, appelées "bandes γ " dans la même région spectrale que les bandes V.K.. Le schéma de cette réaction est écrit ci-dessous:



$$k_{\text{NO}}^{\text{A}} = 8,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s} \quad (38)$$

Nous avons constaté pendant nos expériences que l'intensité des émissions était toujours inférieure à celle des bandes V.K. En effet, elles sont normalement de l'ordre de la moitié de l'intensité des bandes VEGARD-KAPLAN. Nous devons, donc faire une estimation de la densité de NO dans notre tube pour déterminer son influence sur la destruction de $\text{N}_2(\text{A})$. Pour cela on doit écrire:

$$I_{\text{VK}} \propto A_{\text{VK}} \cdot [\text{N}_2(\text{A}, \nu)] \quad (\text{IV.8a})$$

$$I_{\gamma} \propto A_{\text{A}} \cdot [\text{NO}(\text{A}, \nu)] \quad (\text{IV.8b})$$

$$[\text{NO}(\text{A}, \nu)] / \tau_{\text{A}} = k_{\text{NO}}^{\text{A}} [\text{NO}] \cdot [\text{N}_2(\text{A})] \quad (\text{IV.9})$$

τ_{A} = Durée de vie du niveau NO(A)

D'après ces équations, on trouve:

$$I_{\text{A}} / I_{\text{VK}} = (A_{\text{A}} / A_{\text{VK}}) \cdot \tau_{\text{A}} \cdot k_{\text{NO}}^{\text{A}} \cdot [\text{NO}] \quad (\text{IV.10})$$

où $A_{\text{A}} \sim 10^6 \text{ s}$

$$A_{\text{VK}} = 0,1 \text{ s}$$

$$\tau_A \sim 10^{-7} \text{ s}$$

Ces valeurs injectées dans l'équation IV.10 donnent:

$$[\text{NO}] \approx (1\text{E}9\text{-}1\text{E}10/\text{cm}^3)$$

Pour cette densité de NO la destruction de $\text{N}_2(\text{A})$ par cette espèce est négligeable devant celle provoquée par les atomes et molécules d'oxygène. Mais cette densité est suffisante pour empêcher l'utilisation de la bande V.K. (2-7) comme nous le faisons antérieurement. Cette impossibilité résulte du fait qu'elle est très proche ($\sim 10 \text{ \AA}$) de la bande NO(γ) (0-4). Or pour utiliser ces bandes, nous sommes obligés de travailler à faible résolution (fentes ouvertes). Pour contourner ce problème, nous avons utilisé, l'émission 327 nm correspondant à la transition V.K.(2-10). Cette bande est faiblement perturbée par la lumière du deuxième système positif de l'azote (bandes 2-2,3-3 et 4-4) émises par la lumière parasite. Cette lumière parasite est due principalement à la région d'interaction entre les atomes métastables d'argon et les molécules d'azote. Nous avons réussi à réduire la contribution de cette lumière à des valeurs complètement négligeables devant l'intensité de la bande 2-10. En fait, à partir du transfert argon-azote, on peut calculer que $I(\text{parasite}) = 0,006I(0,0)$.

Si on suppose que 20% de l'émission 337 nm est due à l'émission de la bande 0,0 et 80% à la bande V.K.(0,9). On peut voir à partir de la figure II.11 du chapitre II que l'intensité de la bande 2,2 sera complètement négligeable. De cette façon nous pouvons conclure que s'il existe une perturbation des ces bandes elle est due aux réactions de "Pooling" de $\text{N}_2(\text{A})$. D'après l'appendice 7 la distribution vibrationnelle du $\text{N}_2(\text{C})$ est de la forme:

v	0	1	2	3	4
$\text{N}_2(\text{C})$	96	100	30	67	20

Les bandes (2,2), (3,3) et (4,4) du deuxième positif sont recouvertes avec la bande 2-10 du système V.K. à 342,7nm, de sorte que:

$$I(3427) = I(\text{V.K.}) + I(\text{POOL})$$

où

$$I(\text{POOL}) = I(2,2) + I(3,3) + I(4,4)$$

Par les probabilités de transitions et les distributions vibrationnelles on a:

$$I(\text{POOL}) = 0,45I(0,0)$$

Cela implique, d'après nos mesures, une contribution de l'ordre de 15 % sur l'intensité totale mesurée. Comme l'intensité due au pooling est quadratique en $N_2(A)$ cette perturbation est plus intense, lorsque la concentration de l'oxygène atomique est faible. Lorsque la densité de $N_2(A)$ tombe à la moitié cette influence est déjà inférieure à 8%. On estime que l'erreur due à ce processus, sur la constante de réaction est inférieure à 10%.

3.3. Dissociation de l'oxygène

3.3.1. Description de la méthode

L'oxygène est dissocié dans une décharge de type surfatron. Un flux d'hélium (N55 de la Société l'Air liquide) très important par rapport à celui de l'oxygène traverse la décharge, de façon à garder la pression totale constante avec la variation du débit d'oxygène ($O_2/He < 0,04$). On peut alors faire varier simplement le débit de O_2 , pour changer le rapport O_2/He , à débit total et pression constants dans le tube d'écoulement.

Dans nos meilleures conditions le taux de dissociation

$$\tau_D = \frac{\text{Densité d'atomes}}{2 \text{ Densité de molécules}} \times 100$$

a été de l'ordre de 14% ce qui correspond à un rapport de $[O]/[O_2]$ dans le tube à écoulement de l'ordre de 0,28. La valeur de ce rapport est très sensible aux conditions de "propreté" des surfaces du tube qui conduit le mélange $O/O_2/He$ au tube d'écoulement. Nous avons constaté que dans certains cas, avec des tubes géométriquement identiques, cette valeur peut changer jusqu'à un facteur 5. Ainsi nous pensons que "certaines impuretés" qui se déposent sur les parois augmentent la

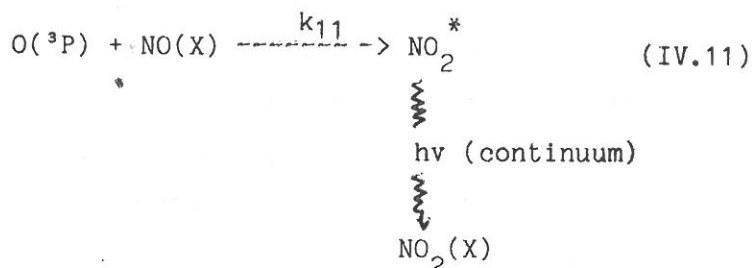
recombinaison d'oxygène atomique. (En effet une analyse par Rayon X, d'une "poussière grise" déposée sur le piège à lumière de la décharge a montré la présence d'oxydes de fer (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4). On peut supposer qu'ils sont à l'origine de la faible dissociation.)

Nous avons essayé le traitement des surfaces avec l'acide phosphorique dans un tube où la dissociation était très faible. Après le traitement qui consiste à tremper le tube de "transport" dans l'acide phosphorique puis à étuver sous vide jusqu'à 400°C pendant 24 h (88,89), les meilleures conditions de dissociation ont été retrouvées.

3.3.2. Calibration de la densité de $\text{O}(^3\text{P})$

L'oxygène atomique est détecté par la méthode classique utilisant la chimie-luminescence de la réaction avec l'oxyde d'azote NO (Voir appendice VII).

Cette réaction est donnée par :



$$k_{11} = 7.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s} (54)$$

L'intensité de l'émission qui est constituée d'un continuum entre 385-1400 nm, est directement proportionnelle au produit $[\text{O}].[\text{NO}]$ et indépendante de la pression pour $p > 0,2$ torr (57).

Pour une longueur d'onde λ , on peut représenter:

$$I_\lambda = k_\lambda \cdot [\text{O}].[\text{NO}] \quad (\text{IV.12})$$

où

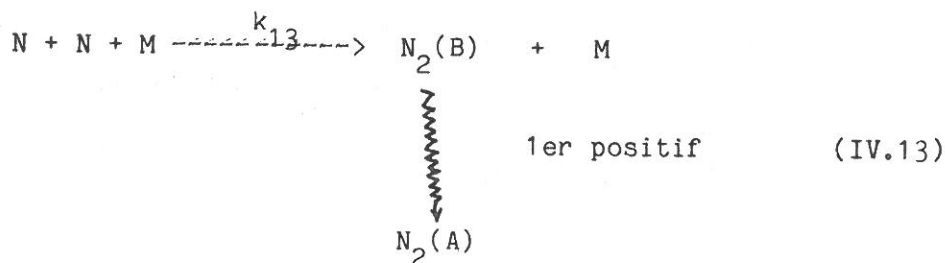
I_λ = intensité du continuum à une longueur d'onde λ .

$[\text{O}]$ = concentration d'oxygène

$[NO] =$ La concentration d'oxyde d'azote = $(\dot{NO})/\pi.R^2.u$

k_λ = Une constante d'étalonnage qui depend de la geométrie, de la constante de réaction O/NO et de la sensibilité du système de détection.

L'utilisation de l'équation IV.12 pour la détermination de la concentration de l'oxygène atomique nécessite la connaissance de la constante k_λ . Pour la déterminer nous avons utilisé la méthode de TITRATION par NO (16,54). Nous allons expliciter cette méthode. Il s'agit d'abord de créer de l'azote atomique au moyen d'une décharge. Dans le tube à écoulement cet azote atomique se recombine en peuplant l'état $B^3\Pi_g$ de N_2 suivant la réaction:



où la valeur de k_{13} , de l'ordre de $10^{-33} \text{ cm}^6/\text{s}$, est summarisé par CERNOGORA (92).

Lorsque l'on ajoute de l'oxyde d'azote NO, il se produit la réaction d'échange



où $k_{14} = 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ (55)

Dans les conditions typiques des expériences, la concentration d'azote est de l'ordre de $3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$, celle d'azote atomique de l'ordre de $10^{13}/\text{cm}^3$, d'où un taux de recombinaison de l'ordre de $10^{-4}/\text{s}$. Si la densité de NO est de l'ordre de $10^{12}/\text{cm}^3$ le taux de la réaction d'échange est aux environs de 30/s. Cette réaction provoque donc une diminution de l'intensité du premier positif $(I_{\alpha\sqrt{N}})$ émis par les

molécules $N_2(B^3\Pi_g)$ à 580 nm. Il est à noter que la réaction IV.11 est 1×10^6 fois plus lente que la réaction IV.14. Nous n'observons donc pas, lorsque $[NO] \ll [N]$ d'émission radiative due à NO^* . La diminution de l'intensité de $N_2(B)$ se poursuivra donc, lorsque l'on augmente la concentration de NO jusqu'à un "point noir" où, tous les atomes d'azote sont, en principe, détruits par la réaction IV.14, pendant leur trajet entre le point d'injection de NO et le point de visée. Si on continue à augmenter le NO, on observe une intensité croissante à $\lambda = 580$ nm due cette fois à l'émission radiative des molécules NO_2^* . La réaction IV.11 montre que cette croissance de l'intensité du continuum est linéaire avec NO.

La constante k_λ est déterminée par la pente de droite représentant l'intensité $I(NO_2^* \rightarrow NO_2)$ en fonction de la concentration d'oxyde d'azote NO. Il faut remarquer que l'utilisation d'une décharge d'azote pour trouver k_λ est nécessaire pour connaître la concentration d'oxygène atomique qui doit être utilisée pour mesurer l'intensité émise par la réaction $O + NO$. Une telle concentration est connue par le "point noir" où $[O](\text{point noir}) = [N_O] = [NO](\text{point noir})$.

La valeur de k est exprimée par:

$$k_\lambda = \frac{\Delta(I_O/N_O)}{\Delta([NO])} \cdot \frac{1}{[O]_{\text{Point noir}}} \quad (\text{IV.15})$$

où $I_{O/NO} = I(NO_2^* \rightarrow NO_2)$ à une longueur d'onde ($\lambda = 580$ nm dans notre cas).

Sur la figure IV.3, nous montrons une courbe typique d'une titration par NO. Nous avons fait plusieurs étalonnages et nous avons estimé que l'erreur sur la valeur de k_λ est inférieure à 10%.

3.3.3. Dissociation de O_2

Après la détermination de la constante d'étalonnage " k_λ ", nous pouvons déterminer la densité d'oxygène atomique par:

$$[O] = \frac{I_{O/NO}}{k_\lambda [NO]} \quad (\text{IV.16})$$

La figure IV.4 représente l'intensité " I_λ " de l'émission du NO_2^* ($\lambda = 580$ nm) en fonction de la densité d'oxygène moléculaire. Ici la densité de NO est fixée à $4 \times 10^{13}/\text{cm}^3$. Ces intensités sont transformées en

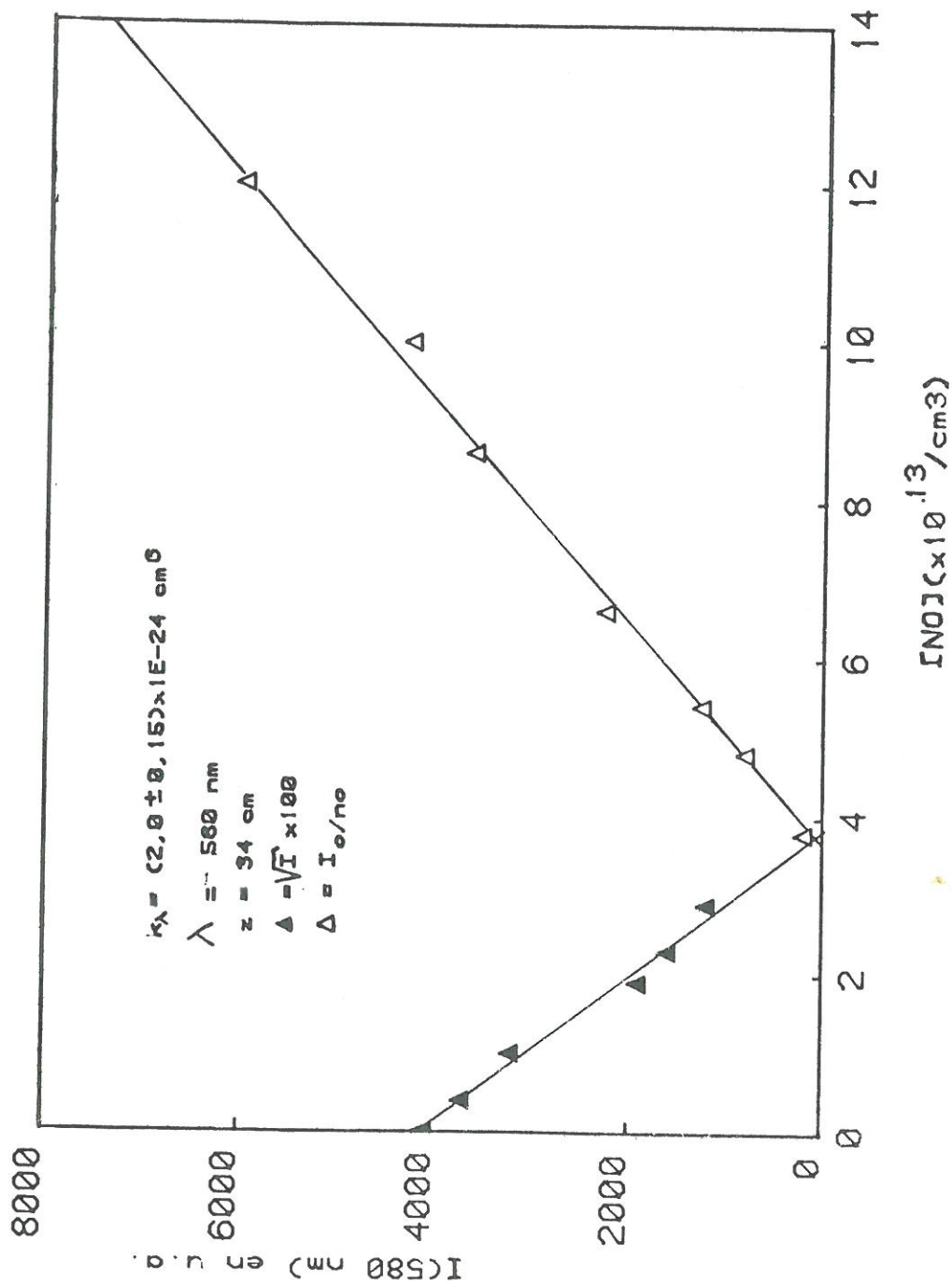


FIGURE IV.3: TITRATION PAR NO. ▲: I(C2+)^{1/2}; △: I(CN02*)

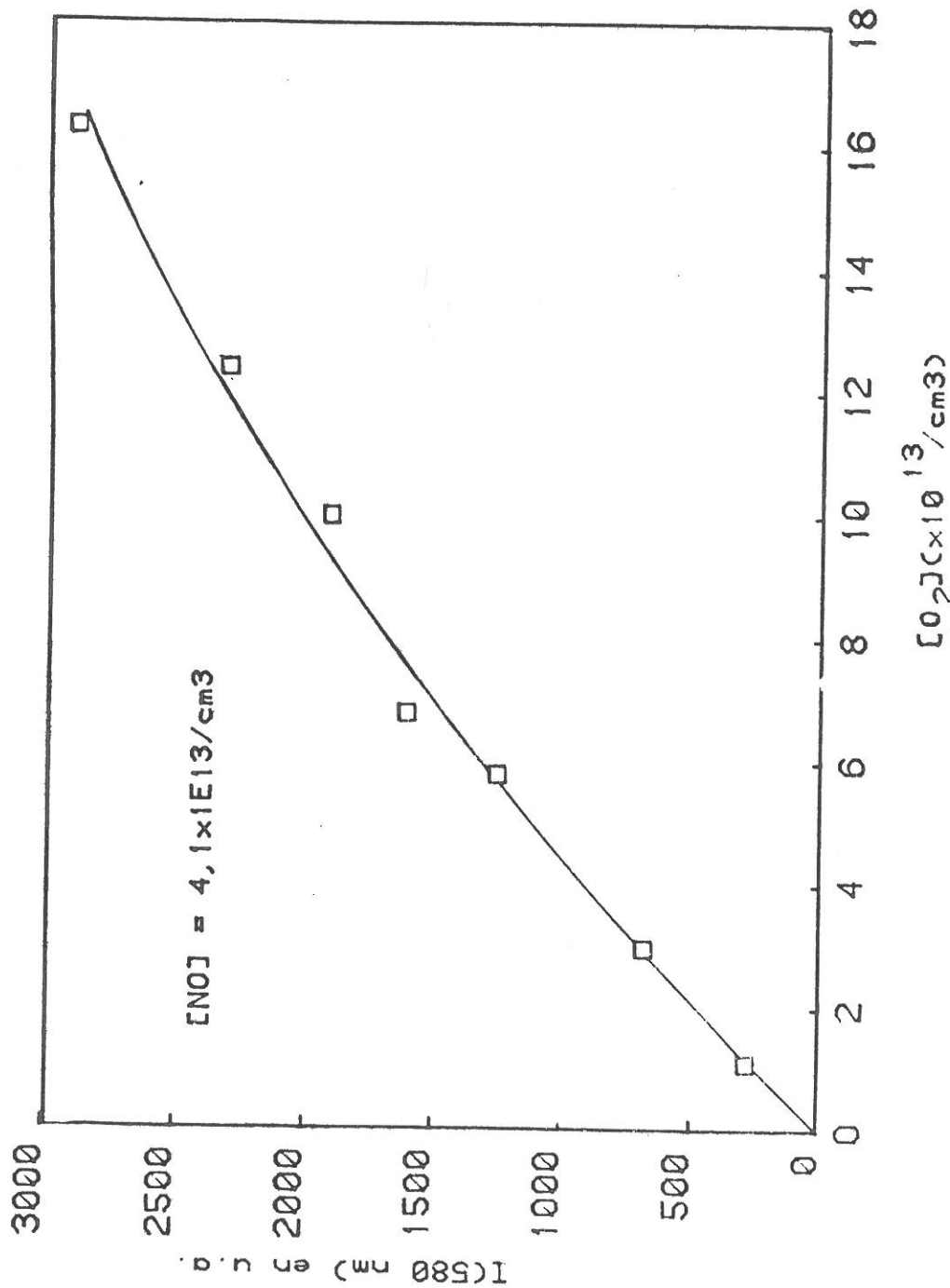


FIGURE IV.4. Intensité de l'émission du NO₂* en fonction de la concentration des molécules d'oxygène

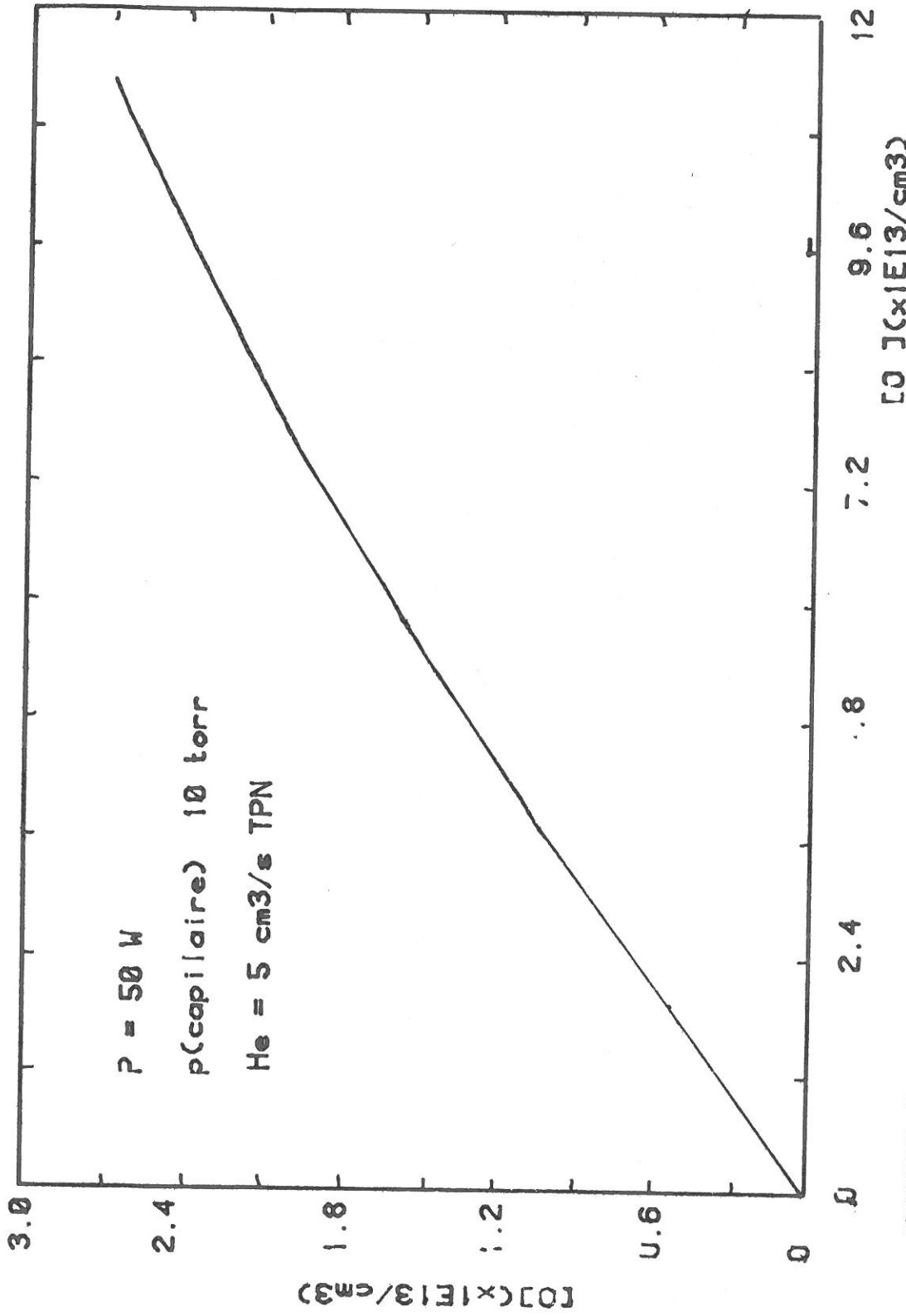


FIGURE IV.5. Courbe de calibration atome-molecule d'oxygene

densités d'oxygène atomique par l'équation IV.16. Sur la figure IV.5 on a porté la concentration d'oxygène atomique en fonction de la concentration d'oxygène moléculaire. On peut voir que le taux de dissociation n'est pas tout à fait linéaire. En fait, il varie entre 13 et 15%. Nous pensons que cela est dû à la variation du rapport $(O)/(He)$.

Pour mettre en évidence une éventuelle recombinaison d'oxygène atomique le long du tube d'écoulement, nous avons mesuré le rapport $[O]/[O_2]$ en deux positions. Mais aucune différence n'a été constatée. Cette constatation est en accord avec des estimations théoriques. D'après GOULOMB(75) (56)

$$[O] = [O]_0 \exp(-k_w \cdot t) \quad (IV.17)$$

$$\text{où } k_w = \gamma(v_{th}/2R)$$

v_{th} = Vitesse thermique de l'oxygène

R = Le rayon du tube = 2,5cm

γ = Coefficient de recombinaison pour le pyrex = 8×10^{-5} (56)

D'après cette formule, pour 50 cm de tube on peut estimer à 1% les pertes d'oxygène atomique par recombinaison sur les parois. Nous ne tiendrons donc pas compte de ce processus de perte dans nos analyses.

L'imprécision sur la concentration $[O]$, est en principe inférieure à 13% si l'on considère l'accumulation des erreurs dues à la détermination de k_λ , à la pression et au débit de NO . Par ailleurs il peut y avoir des variations pendant les mesures cinétiques de $k_2(v)$, qui peuvent ne pas être détectées. Pour essayer de détecter ces possibles variations, nous avons fait deux étalonnages: Une avant et une autre après les mesures de $k_2(v)$. Aucune variation significative n'a été détectée. S'il y a des variations, elles sont prises en compte dans la dispersion des points $\ln(I^A/I^E)$ en fonction de $[O]$.

3.4. Résultats

Nous avons fait plusieurs mesures, dans des conditions très diverses. Sur les figures IV.6-8, nous montrons la variation des densités des métastables $N_2(A,v)$ (intensités V.K.) en fonction de la

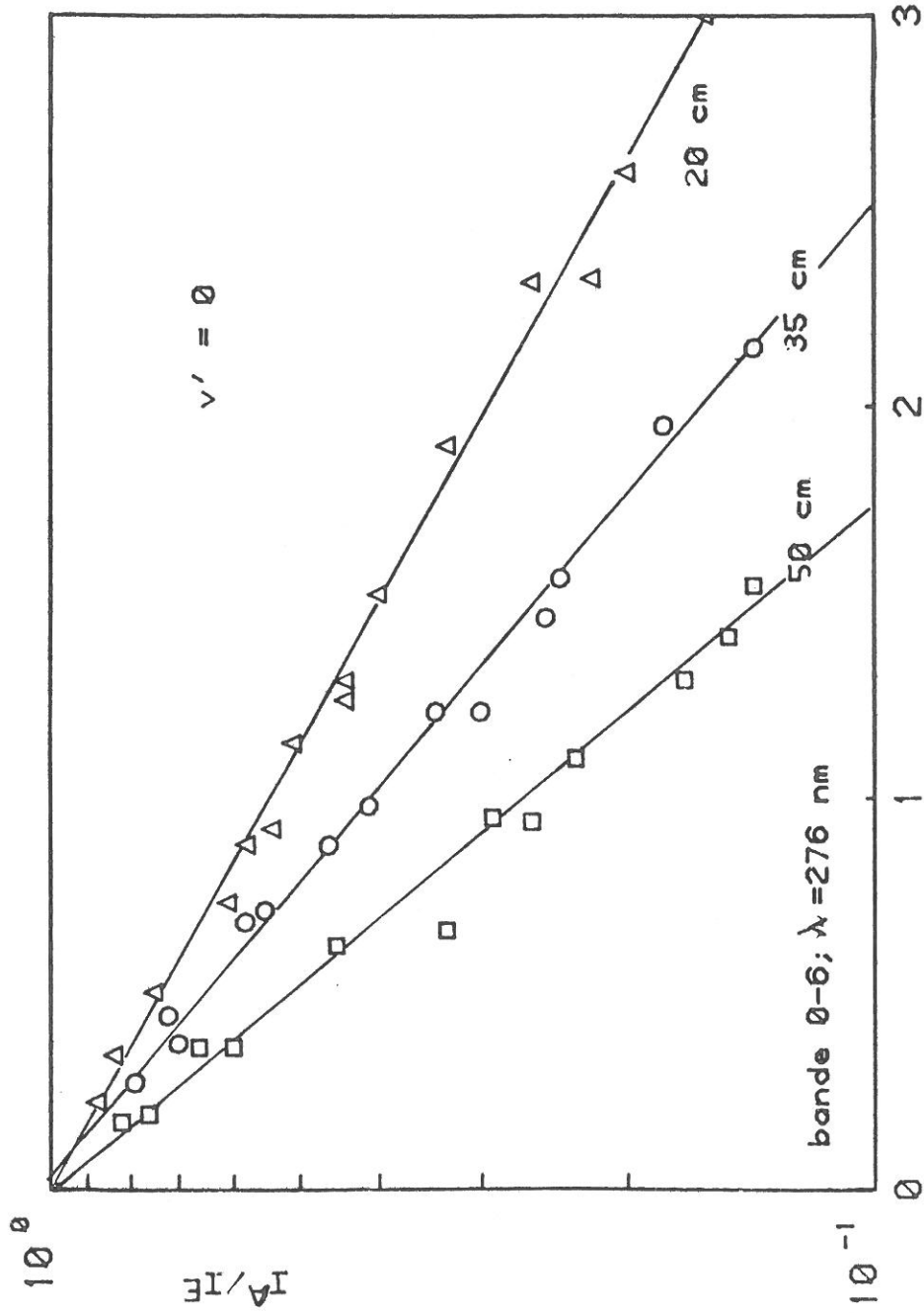


FIGURE IV.6. Variation de l'intensité relative de la bande 0-6
 $[N_2(CA)-N_2(X)]_{\text{atomique}}$ en fonction de la densité d'oxygène
 $[O(^3P)] (\times 10^{13} / \text{cm}^3)$

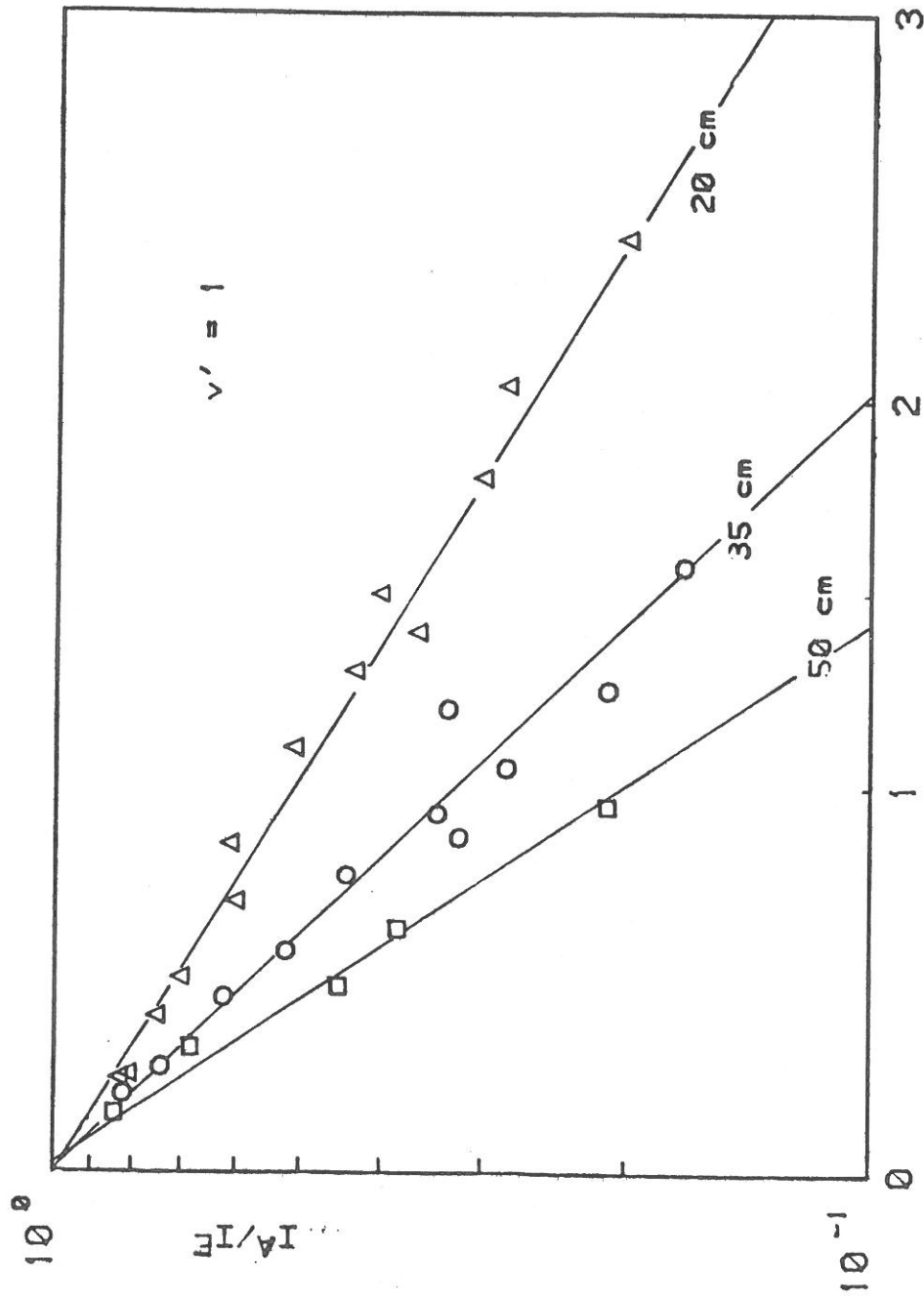


FIGURE IV.7: Variation de l'intensité de la bande 1-10 $[N_2(A)-N_2(X)]$ en fonction de la concentration d'oxygène atomique

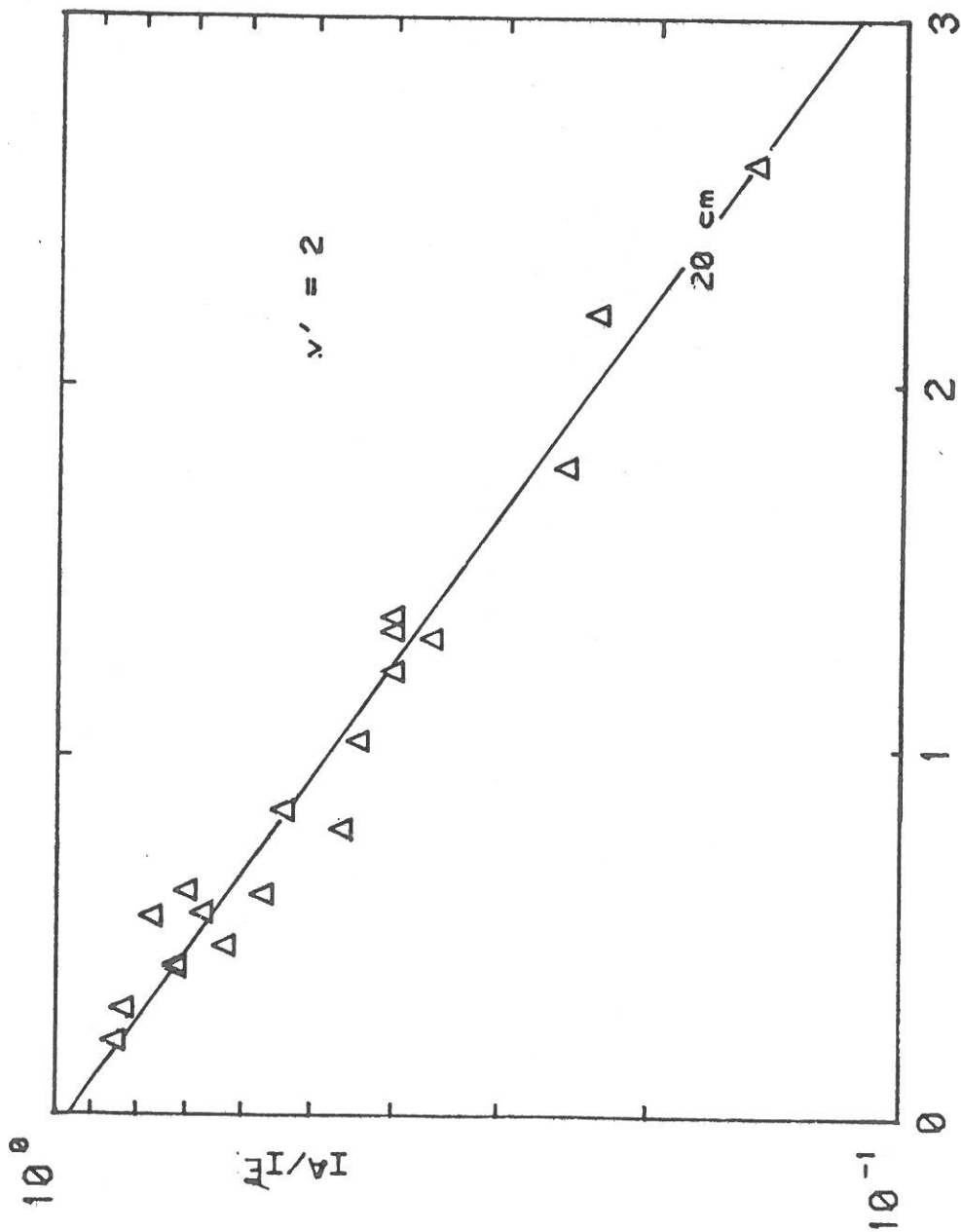


FIGURE IV. 8: Variation de l'intensité de la bande 2-10 $[N_2(C^2\Sigma^+ - N_2(X^2\Sigma^+))]$ en fonction de la concentration d'oxygène atomique

concentration d'oxygène atomique et de la position z. Ces courbes ont été obtenues dans les conditions suivantes:

$$\text{Ar} = 39 \text{ cm}^3/\text{s TPN}$$

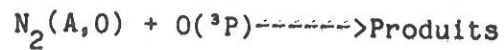
$$\text{N}_2 = 10 \text{ cm}^3/\text{S TPN}$$

$$\text{He} = 7 \text{ cm}^3/\text{S TPN}$$

$$p = .42 \text{ torr}$$

$$[\text{O}]/[\text{O}_2] = 0,25$$

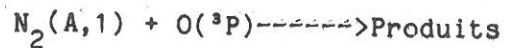
Sur les tableaux ci-dessous, nous donnons les résultats obtenus à partir des figures et la valeur moyenne de l'ensemble des nos mesures.



z(cm)	20	35	50
-------	----	----	----

k(1E-11)	2,9	2,7	2,6
----------	-----	-----	-----

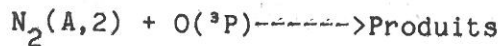
$$\text{Valeur moyenne: } k_2(0) = (2.7 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$$



z(cm)	20	35	50
-------	----	----	----

k(1E-11)	3,3	3,3	3,3
----------	-----	-----	-----

$$\text{Valeur moyenne: } k_1(1) = (3.3 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$$



z(cm)	20	35	50
-------	----	----	----

k(1E-11)	3,6	-	-
----------	-----	---	---

$$\text{Valeur moyenne: } k_1(2) = (3,6 \pm 0,8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$$

Les mesures sur le niveau $v'=2$, ont été faites sur une seule fenêtre, du fait de la faible intensité de la bande 2-10 utilisée.

3.5. Discussion

3.5.1. Comparaison avec les données de la littérature

Nous présentons, sur le tableau IV.1, l'ensemble des résultats expérimentaux présentés par les différents auteurs. Nous pouvons constater d'après l'ensemble des valeurs qu'il y a de bons accords entre nos valeurs et celles mesurées par PIPER et al.(11). Par contre nos résultats sont en désaccord avec les mesures atmosphériques faites par SHARP (71) (57), VALANCE JONES et al.(76) (58) et TORR et SHARP(79) (59). Il faut par contre remarquer, que seuls nos résultats et ceux obtenus par PIPER et al.(16) (16) ont été obtenus en laboratoire pour chaque état vibrationnel de l'état $A^3\Sigma$ de N_2 .

La plupart des résultats ont été obtenus à partir d'analyses de mesures atmosphériques (~100 Km) pour lesquelles les imprécisions des modèles ou de la concentration des espèces réactives introduisent des imprécisions sur la valeur de $k_1(v)$. D'autres mesures en laboratoire ont été faites par MAYER et al.(69) (60) et DUNN et YOUNG (76) (61) en utilisant des méthodes différentes de celles de PIPER ou des nôtres. MAYER et al.(60),utilisent le Hg(6^3P) comme traceur des métastables $N_2(A)$. Cette méthode ne permet pas une analyse des différents niveaux vibrationnels. YONG (61) mesure l'intensité du système V.K. par moyen de filtres interférentiels sans utiliser un monochromateur. Il utilise les bandes 0-6 et 0-5 qui sont perturbées par les émissions des bandes γ de $NO(A)$ toujours présentes dans ce type d'expérience.

TABLEAU IV.1: Constantes de réactions entre le $N_2(A, v)$ et $O(^3P)$
en $1E^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$

v	0	1	2
Nos resultats(84) (62)	2,7	3,3	3,6
PIPER et al(81) (16)	2,8	3,4	-
SHARP (71) (57)	9	11	-
DUNN and YONG(76) (61)	1,5		
O'NEILL et al.(79) (63)	2 - 3,5		
TORR and SHARP (79) (59)	20		
VALANCE JONES (76) (58)	7,5 ± 5,0		
MAYER et al (69) (60)	2,2		

Nous pouvons comparer la variation de nos constantes de réaction en fonction du niveau vibrationnel avec le modèle de VALANCE JONES(58) .

Dans son modèle il suppose que:

$$k_1(v') = k_1(0) (1 + \alpha_1 v' + \alpha_2 v'^2)$$

où $\alpha_2 = 0$ pour les niveaux $v' < 6$. D'après nos résultats, nous pouvons trouver, une valeur approchée en utilisant les valeurs de $k_1(v')$ pour les trois premiers niveaux vibrationnels. Cette valeur est de l'ordre de 0,17, donc pas très différente de la valeur prévue par Valance Jones (de 0,27). Dans notre cas nous pouvons écrire:

$$k_1(v') = k_1(0) (1 + 0,17 v')$$

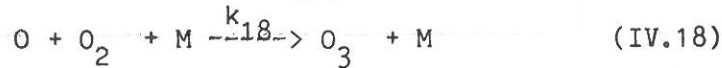
3.5.2. Rôle d'autres espèces d'oxygène: O_3 et $O(^1\Delta)$

Dans une décharge dans l'oxygène d'autres espèces stables ou de longue durée de vie peuvent se former. Ces espèces, O_3 et $O_2(^1\Delta)$ principalement, peuvent en principe détruire l'espèce $N_2(A)$. Les coefficients de destruction de $N_2(A)$ par ces espèces ne sont pas connus, ainsi que leurs concentrations respectives dans nos expériences. Cela nous amène à faire des hypothèses pour estimer la contribution du taux de destruction de $N_2(A)$ par celles-ci.

Si l'on considère la destruction de $N_2(A)$ par O_3 et $O_2(^1\Delta)$, l'équation qui décrit l'évolution de $N_2(A)$ dans le tube à écoulement sera exprimée par:

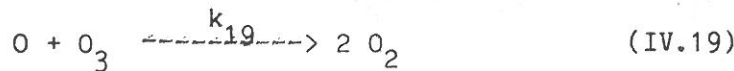
$$\ln \frac{I^A}{I^E} = -(\gamma_D + \Gamma \sum_i k_i [i]) \frac{(z-z_0)}{\bar{u}}$$

L'ozone est formé principalement par la réaction à trois corps:



$$k_{18} = 3,6 \times 10^{-34} \text{ cm}^6/\text{s} \quad (64); M = \text{Ar}$$

La destruction de l'ozone se fait principalement par collision avec l'oxygène atomique suivant la réaction:



$$k_{19} = 8,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s} \quad (64)$$

En régime stationnaire on a:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_{18} [M][O][O_2] - k_{19} [O][O_3] = 0$$

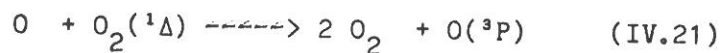
et

$$[O_3] \approx \frac{k_{18}}{k_{19}} [M][O_2] \quad (IV.20)$$

La décharge dans laquelle est dissocié l'oxygène est créée à une pression de l'ordre de 10 torr d'hélium. Si l'on suppose $k_{18}^{He} = k_{18}^{Ar}$ on a dans les conditions limites:

$$[O] \sim 0,015 [O_2]$$

Cette valeur est probablement surestimée, puisque nous négligeons dans cette analyse le rôle de $O_2(^1\Delta)$ qui détruit l'ozone par la réaction:



$$k_{21} = 3,7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s} \quad (65)$$

Ainsi, si l'on suppose une constante de destruction de $N_2(A)$ par O_3 très grande (de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$), l'erreur sur les valeurs de $k_1(v)$ serait inférieure à 20%. Par ailleurs des mesures faites avec des rapports $[O]/[O_2]$ différents donnent la même valeur pour les constantes de réaction $k_1(v)^*$. Donc nous pensons que l'influence de l'ozone est négligeable.

Pour considérer la destruction de $N_2(A)$ par $O_2(^1\Delta)$, il faut introduire dans l'équation IV.3, un terme dû à la contribution de l'oxygène dans l'état $O_2(^1\Delta)$.

De cette façon on peut déduire que:

$$\ln\left(\frac{I^A}{I^E}\right) = -(\gamma_D + \Gamma k_1 [O] + \Gamma k_{\Delta} [O_2(^1\Delta)] + \Gamma k_2 [O_2]) \frac{(z-z_0)}{\bar{u}}$$

*Ces mesures ont été faites dans les mêmes conditions de décharge HF. Le différent degré de dissociation doit être du en principe, à la recombinaison dans le transport jusqu'au tube d'écoulement.

Si l'on suppose raisonnablement, d'après les données existantes dans la littérature (66), que la densité de $O_2(^1\Delta)$ est du même ordre que celle des atomes d'oxygène, on trouve l'équation

$$\ln \left(\frac{I^A}{I^E} \right) = -\Gamma [(k_1 - k_2(2) + (k_\Delta - k_2))][O] \frac{(z-z_0)}{u}$$

On peut alors considérer deux hypothèses:

a) La destruction par $O_2(^1\Delta)$ est moins efficace que celle par O_2

Si l'on suppose, par exemple $k = 1E-13$ cm³/s, la valeur de k_1 que nous avons trouvée, aurait une erreur de l'ordre de 10%. C'est à dire, qu'il serait 10% supérieur à nos valeurs.

b) Le coefficient de destruction de $N_2(A)$ par $O_2(^1\Delta)$ est supérieur à celui par O_2

Dans ce cas nous pouvons supposer k_Δ limité entre $1,2 \times 10^{-11} > k_\Delta > 2,5 \times 10^{-12}$ cm³/s. Cette limite supérieure correspond à la limite inférieure de k_{1s} (coefficient de formation de $O(^1S)$ par la réaction de $O(^3P)$ avec $N_2(A)$ qui vaut $(2,2 \pm 0,6) \times 10^{-11}$ cm³/s), comme nous verrons plus tard. Or le $O_2(^1\Delta)$ en interagissant avec le $N_2(A)$ ne peut pas donner comme produit le $O(^1S)$ (Il manque -1 eV pour la réaction). Donc, la valeur de la constante de réaction serait $1,9 \times 10^{-11}$ cm³/s à la place de $2,7 \times 10^{-11}$ cm³/s, c'est à dire, un erreur maximale de l'ordre de 30%.

4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU GAZ

Dans cette partie, nous présentons les résultats d'expériences montrant le rôle de la température du gaz sur les coefficients de réactions $k_1(v)$.

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé deux méthodes de mesures (variation de la densité de $O(^3P)$ et variation de la densité de $N_2(A)$) qui seront énoncées à la suite:

4.1. Méthodes de mesure

Pour déterminer $k_1(v)$ aux températures les plus hautes (220 à 363K), nous avons utilisé la même procédure que celle décrite antérieurement à température ambiante. Pour la température de 190 K et de l'azote liquide (80 K), nous avons procédé différemment par suite de la difficulté rencontrée lors de l'étalonnage de la concentration de l'oxygène atomique à l'aide de NO.

Pour ces dernières températures nous avons comparé la décroissance de la concentration de $N_2(A)$ en fonction du débit de O_2 (faibles débits $[O] \propto [O_2]$) à température T, avec la décroissance à 300 K.

Pour cela nous avons supposé que:

- $[O]$ est proportionnelle au débit de O_2
- Le point d'injection ne varie pas avec la température
- Le taux de dissociation de l'oxygène est le même dans les deux cas.

Les expériences, dans d'autres conditions de température, ont montré que la première et la deuxième hypothèses sont raisonnables. La troisième est, par contre, plus discutable. Mais comme les conditions de la décharge HF restent constantes, on peut supposer qu'au niveau de la formation de l'oxygène atomique l'hypothèse peut être utilisée sans risque. Par contre le taux de dissociation qui nous intéresse, est celui

au niveau du tube à écoulement, à 30 cm de la décharge HF. Nous savons que les surfaces jouent un rôle très important sur le taux de dissociation $[O]/[O_2]$. Il peut y avoir une recombinaison plus ou moins importante qu'à la température ambiante sur les parois du tube de transport refroidi à 190 K et 80 K, qui ne serait pas considérée. Nous pensons, par contre, qu'à 190 K cette hypothèse est valable du fait que des étalonnages faits à 220 K et 363 K ont donné des résultats approximativement égaux à ceux de 300 K. A 80 K, il est possible que d'autres phénomènes puissent modifier complètement les conditions (comme le piègeage de l'ozone, par exemple) de sorte que le taux $[O]/[O_2]$ peut être complètement modifié. En fait les valeurs trouvées à cette température n'étaient pas répétitives.

Les hypothèses étant supposées vérifiées on a :

$$\frac{\{\ln I^A/I^E\}^{300}}{\{\ln I^A/I^E\}^T} = \frac{\{(k_1 - k_2/2)\}^{300}}{\{(k_1 - k_2/2)\}^T} \cdot \frac{\bar{u}(T)}{\bar{u}(300)} \cdot \frac{[O]^{300}}{[O]^T} \cdot \frac{(z-z_0)^{300}}{(z-z_0)^T}$$

$$[O] \propto \frac{(\dot{O}_T)}{\bar{u}(T)} \quad (IV.23)$$

mais

$$(z-z_0)^{300} \sim (z-z_0)^T$$

Avec ces substitutions on a :

$$\{k_1 - k_2/2\}^T = \{k_1 - k_2/2\}^{300} \cdot \left\{ \frac{\Delta \ln I^A/I^E}{\Delta \ln I^A/I^E} \right\}^{300} \left/ \left\{ \frac{\Delta \ln I^A/I^E}{\Delta(\dot{O}_2)} \right\}^T \cdot \frac{T^2}{300^2} \cdot \frac{p(300)}{p(T)} \right.$$

(IV.24)

où $p(300)$ est la pression à 300 K et $p(T)$ la pression à la température T.

Dans l'équation 15, $k_1(v)$ est connu dans tout le domaine de température considéré, de même pour $k_1(v)$ à 300 K. Si on trace $\ln(I^A/I^E)$ en fonction du débit de O_2 pour les deux températures considérées, dans les mêmes conditions, on peut déterminer $k_1(T)$.

4.2. Resultats

Sur les figures IV.9 et IV.10, on montre les résultats à 363,300 et 220 K pour le niveau $v' = 0$ et 220 K pour le niveau $v' = 1$. Dans toutes

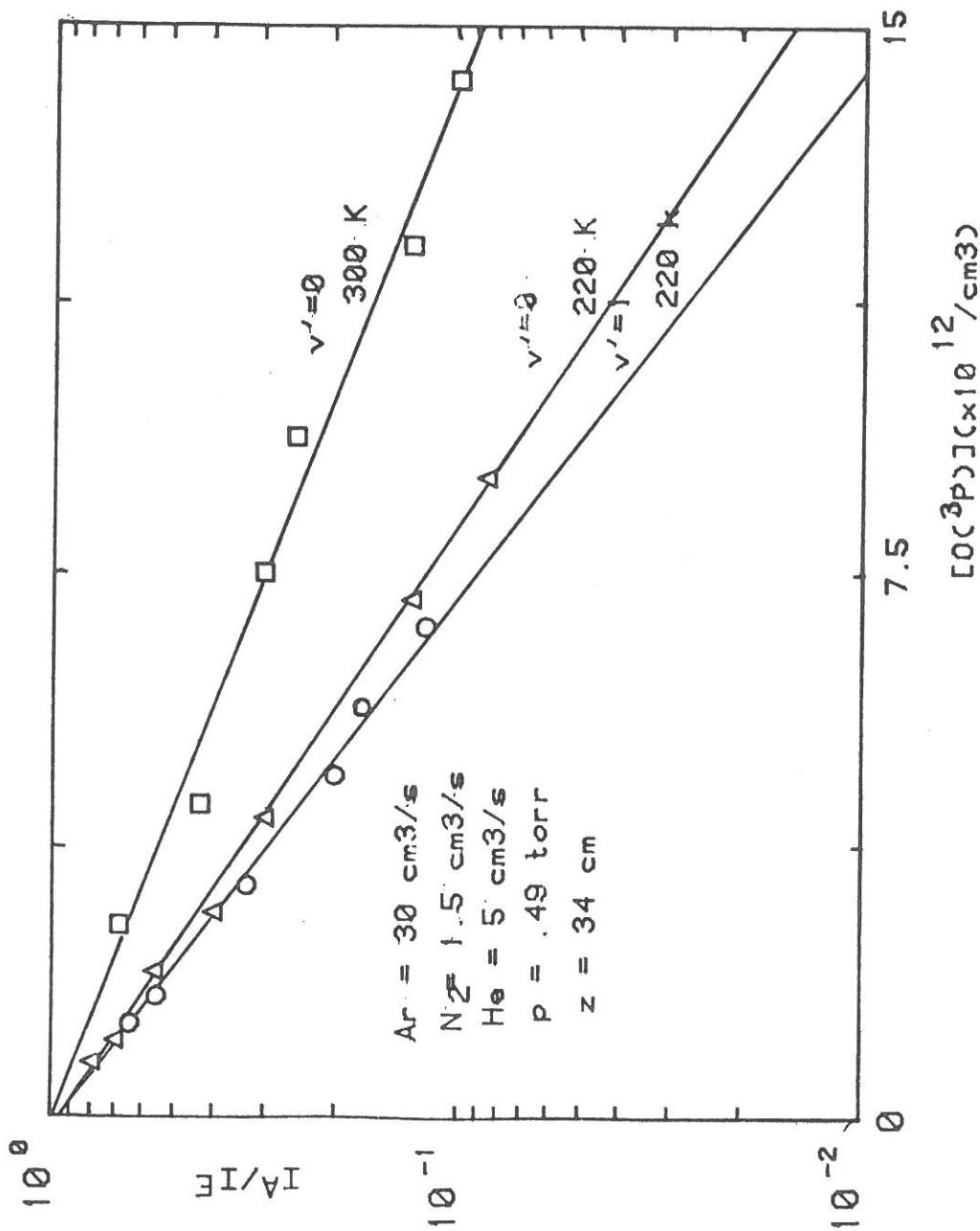


FIGURE IV.9: Coefficients de réaction a 300 et 220 K.

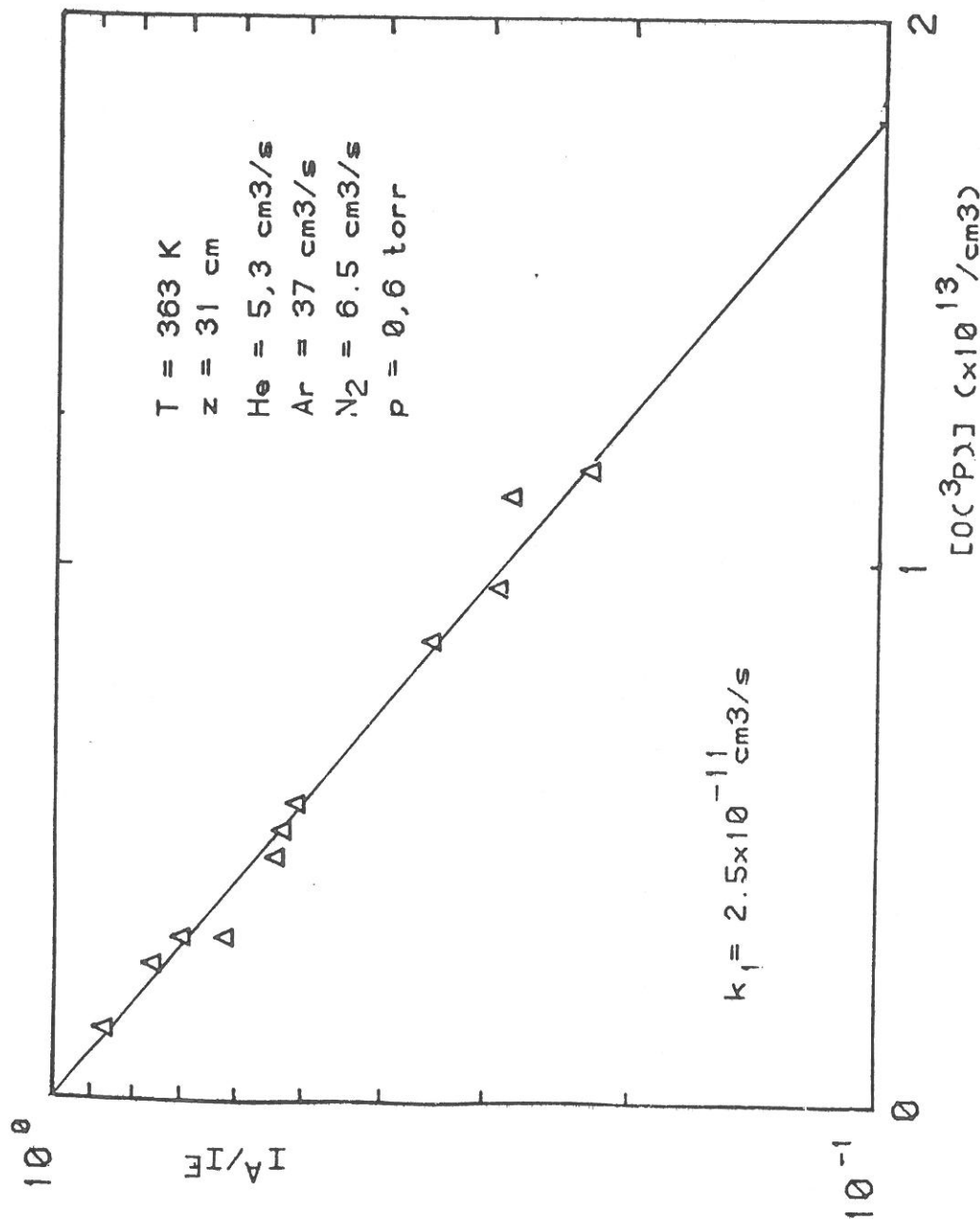


FIGURE IV 10: Coefficient de la réaction $\text{N}_2(\text{A}) + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$ a 363 K

ces mesures, la concentration d'oxygène a été déterminée.

Sur la figure IV.11, nous rapportons successivement la décroissance de la concentration de $N_2(A)$ (intensité V.K) en fonction du débit d'oxygène moléculaire à 300 et 190 K. la puissance HF du surfatron utilisée était de 50 W et le débit d'hélium est de 5 cm³/s TPN.

L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau IV.2 et sur la figure IV.12.

TABLEAU IV.2. Coefficients de la réaction $N_2(A) + O(^3P)$ entre 363 et 80 K en 1E-11cm³/s.

T(K)	$k_1(0)$	$k_1(1)$	$k_1(2)$
363	2,5	-	-
300	2,7	3,3	3,6
220	2,7	3,4	-
190	3,0	-	-

4.3. Discussion

A partir des résultats expérimentaux, nous pouvons constater que le coefficient de destruction de $N_2(A)$ par $O(^3P)$ ne dépend pas significativement de la température.

D'après nos résultats, la "section efficace" définie par $\sigma = k/v$ où $v = \sqrt{8kT/\pi\mu}$ suit approximativement une loi en $1/\sqrt{T}$.

La probabilité de désexcitation du $N_2(A)$ par le $O(^3P)$ à 300 K

$$P = \sigma_{SD} / \sigma_k$$

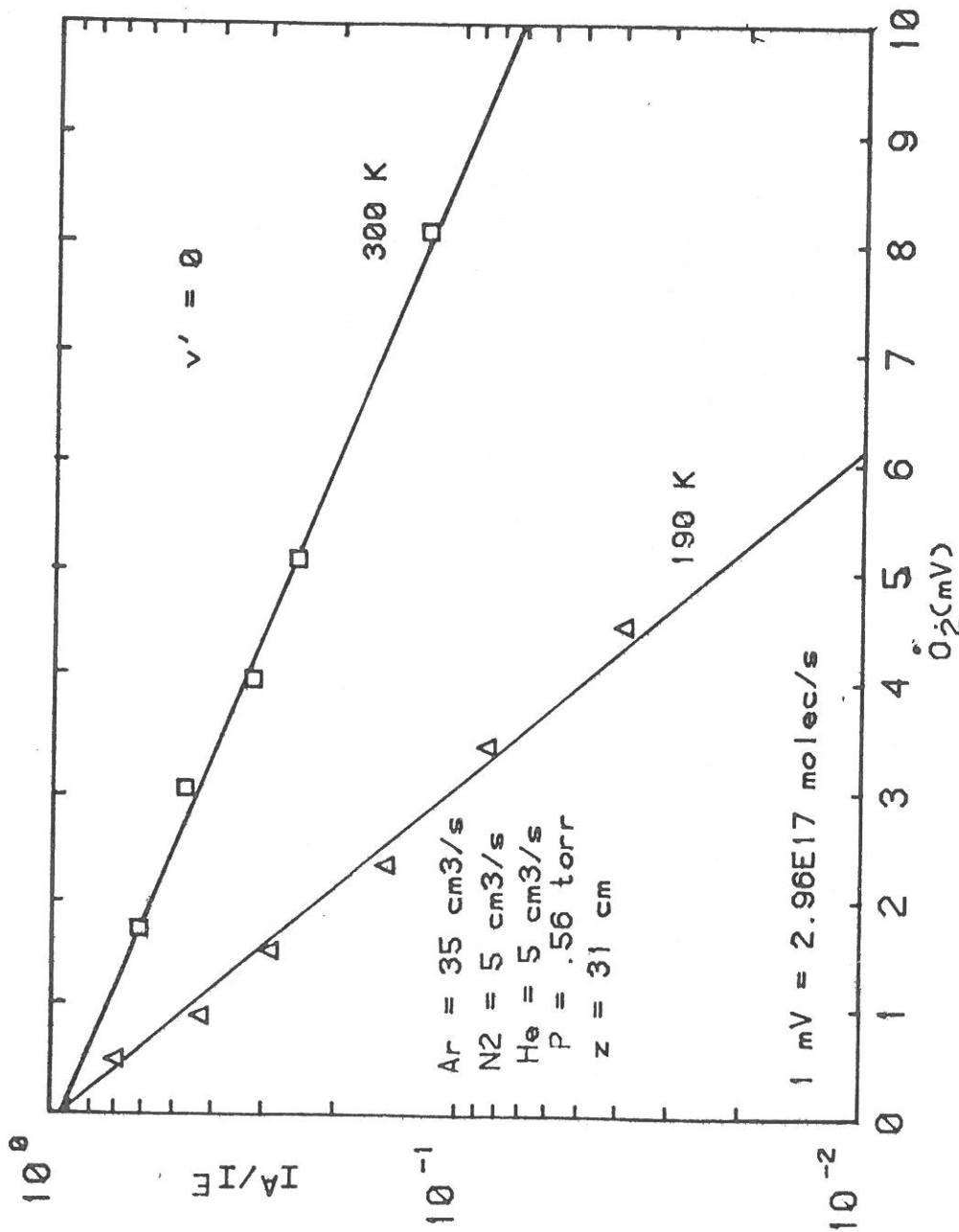


FIGURE IV.11 : Variation de l'intensité de la bande 0-6 en fonction du débit d'oxygène moléculaire a deux températures.

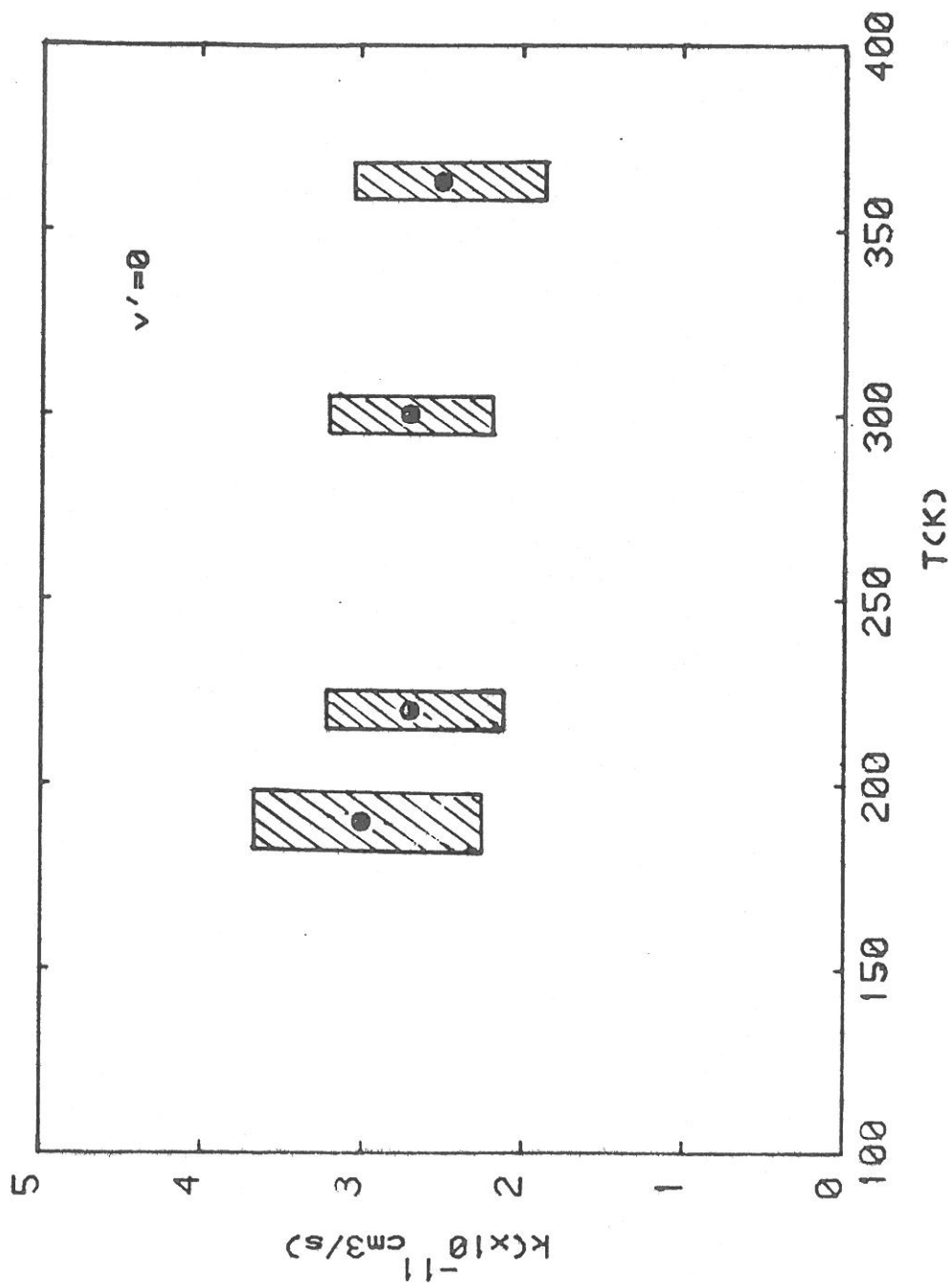


FIGURE IV.12: Variation du coefficient de réaction en fonction de la température.

pour le $v' = 0$ est de l'ordre de 0,18; donc beaucoup plus forte que celle pour l'oxygène moléculaire. En effet.

$$P_O/P_{O_2} = 20$$

c'est à dire que la probabilité de destruction du métastable $N_2(A)$ par l'oxygène atomique est 20 fois supérieure à celle par l'oxygène moléculaire.

5. PRODUITS DE LA REACTION

Parmi les réactions IV.1a-e, nous nous sommes intéressé particulièrement à celles qui conduisent à la formation de l'oxygène excité dans l'état $O(^1S)$ (réaction IV.1c). Cette étude, utilisant le dispositif expérimental décrit précédemment, est faite en mesurant transversalement au tube le rapport entre les intensités de la raie "verte" 558 nm, correspondant à la transition $O(^1S) \rightarrow O(^1D)$ et celle de la transition $N_2(A, v=0) \rightarrow N_2(X, v=6)$, $\lambda = 276$ nm du système VEGARD-KAPLAN de l'azote. Le rapport de ces intensités, intégrées le long du diamètre du tube, peuvent être reliées directement aux concentrations relatives de $O(^1S)$ et $N_2(A)$, c'est à dire:

$$\langle N_2(A) \rangle \propto \langle I_A \rangle / A_A R_A$$

$$\langle O^1S \rangle \propto \langle I_S \rangle / A_S R_S$$

$$\langle I_A \rangle \propto [N_2(A)]_0 \int_0^1 A_V(\rho) d\rho \quad (IV.25)$$

$$\langle I_S \rangle \propto [O(^1S)]_0 \int_0^1 S(\rho) d\rho$$

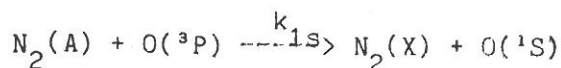
$$\text{où } A_S = 1,18/s \text{ (57,68)}$$

$$A_A = 0,108/s \text{ (49)}$$

avec $N_2(A)$ et $O(^1S)$ les densités respectives de $N_2(A, v)$ et $O(^1S)$ au centre du tube, les fonctions $A_V(\rho)$ et $S(\rho)$ les profils radiaux de ces espèces, R_A et R_S les réponses spectrales, A_A et A_S les probabilités de transitions et $\rho = r/R$.

5.1. Réactions utilisées dans le modèle

Pour construire le modèle collisionnel servant à déterminer le coefficient k_{1S} de la réaction

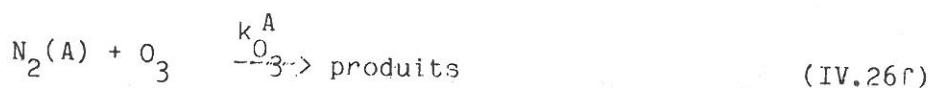
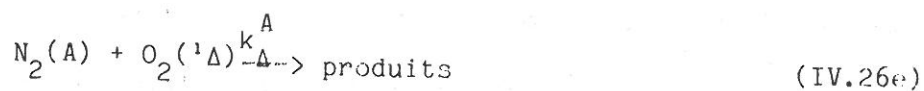
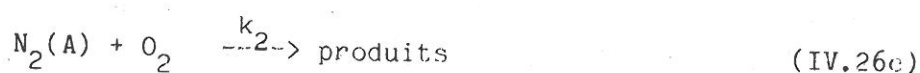
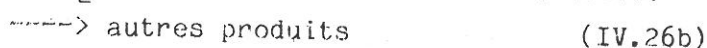
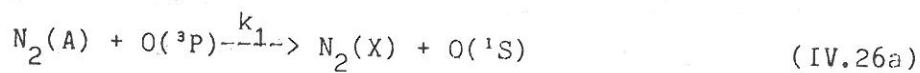


on va considérer, en principe, tous les mécanismes de perte et de

création des espèces métastables $O(^1S)$ et $N_2(A)$. Les processus collisionnels peuvent être divisés en deux groupes:

a) Réactions de destruction des espèces $N_2(A)$

Les métastable $N_2(A)$ sont détruits, par les processus suivants:

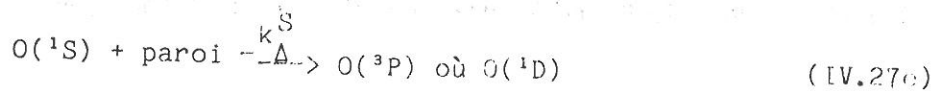
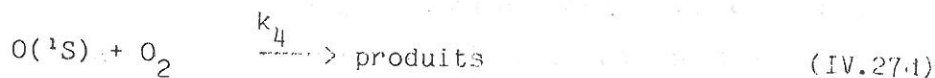
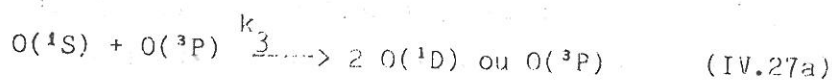


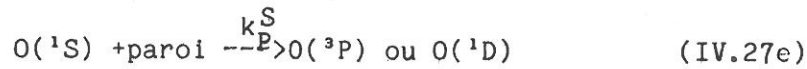
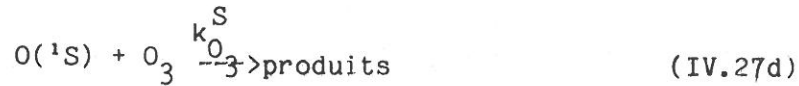
Le rôle de chaque réaction a été discuté dans le paragraphe précédent. Nous avons vu que l'ozone et le $O_2(^1\Delta)$ ne doivent pas jouer un grand rôle dans la destruction des métastables $N_2(A)$. Ainsi nous ne considérerons pas les réactions IV.26c et f dans notre modèle.

b) Réactions de destruction de métastables $O(^1S)$

Les métastables $O(^1S)$, formés par la réaction IV.26a, sont aussi détruits, le long du tube d'écoulement, par les espèces atomiques et moléculaires contenues dans le mélange de gaz.

Les réactions qui doivent être considérées sont:





On peut remarquer que le coefficient k_{Δ}^S de la réaction est d'après le tableau IV.2 de $1,7 \times 10^{-10}$ cm³/s. Or si l'on suppose une densité de $O_2(^1\Delta)$ de l'ordre de $0,2[O_2]$, le taux de destruction de $O(^1S)$ par $O_2(^1\Delta)$ est 10 fois supérieur à celui par $O(^3P)$ pour une condition de dissociation $[O]/[O_2]$ de l'ordre de 20%. D'autre part, la concentration de l'ozone est aussi inconnue. Donc nous ne pouvons pas négliger, à priori, ces processus de pertes dans notre modèle.

Par ailleurs les coefficients de destruction de l'oxygène $O(^1S)$ par l'azote et l'argon sont respectivement de $k_{N_2} < 5 \times 10^{-17}$ cm³/s (69) et $k_{Ar} = 4,8 \times 10^{-18}$ cm³/s (69,70). A partir de ces valeurs on montre que

$$\{d [O(^1S)]/dt\}_{N_2+Ar} < 10^{-4} \{d [O(^1S)]/dt\}_{\text{diffusion}}$$

où le terme de gauche représente les pertes par collision de $O(^1S)$ avec N_2 et Ar, et celui de droite les pertes par diffusion. Donc, dans cette analyse, nous ne tiendrons pas compte de la destruction de l'oxygène $O(^1S)$ par les gaz porteurs. Dans le tableau IV.2, nous présentons l'ensemble des constantes de destructions des métastables $O(^1S)$ et $N_2(A)$ qui seront utilisées dans notre modèle.

5.2. Equations des métastables dans la post-décharge

Soit $A_v(\rho, z)$ et $S(\rho, z)$ les densités respectives des métastables d'azote dans l'état $A^3\Sigma, v$ et l'oxygène $O(^1S)$ en un point du tube d'écoulement repéré en coordonnées cylindriques. L'axe des "z" est l'axe du tube. L'origine de l'axe est le point d'injection fictif "z₀" et ρ est la coordonnée radiale sans dimension $\rho = r/R$.

D'après l'appendice 3, la concentration des espèces $A_v(\rho, z)$, peut être décrite par deux équations: une radiale exprimée par

$$\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left[\rho \frac{dA_v(\rho)}{d\rho} \right] + \left[k_v^2 (b - \rho^2) - g_v^2 \right] A_v(\rho) = 0 \quad (\text{IV.28})$$

et l'autre longitudinale de la forme

$$A_v(\rho, z) = A_v(0,0)A_v(\rho)\exp\left[-\frac{k_v^2}{\delta_v R^2}\cdot\tau\right] \quad (\text{IV.29})$$

où

$$\delta_v = \frac{\bar{u}\cdot w\cdot p}{(D_v P)} \quad ; \quad k_v^2 = \frac{\alpha_v p R^2}{(D_v p)} \quad (\text{IV.30})$$

et k_v^2/R est l'expression correspondante donnée antérieurement comme $(\Delta D_p/R^2 p + \Gamma k_i[i])/u$, où et sont les constantes définies dans l'appendice 3. Typiquement, dans nos conditions expérimentales $w = 1.96$, $b=1;01$, $p = 0.5$ torr et $u = 3000$ cm/s.

Dans les équations ci-dessous, D représente le coefficient de diffusion du niveau vibrationnel v , et α_v la fréquence de destruction collisionnelle, soit:

$$\alpha_v = [O(^3P)]\cdot k_1(v) + [O_2]\cdot k_2(v) \quad (\text{IV.31})$$

Il existe autant d'équations du type IV.29 à 31, que de niveaux vibrationnels v . Or nous avons vu dans le chapitre II, qu'à la température ambiante, les niveaux vibrationnels $v>3$ du $N_2(A)$ sont très peu peuplés. Donc, dans notre analyse nous ne considérerons que les trois premiers niveaux 0,1 et 2.

Pour l'oxygène $O(^1S)$ nous écrirons:

$$\begin{aligned} \frac{\partial s(\rho, z)}{\partial t} &= \text{creation-destruction} \\ &= \sum_{v=0}^2 k_{1S}^v \cdot A_v(\rho, \tau)[O] - \sum_i k_i[i]S(\rho, z) \end{aligned} \quad (\text{IV.32})$$

TABLEAU IV.2. Coefficients de destruction des espèces métastables $O(^1S)$ et $N_2(A, v)$ en cm^3/s

REACTION	$k \times 10^{-11}$	Influence de T	Auteurs
$N_2(A) + O(^3P)$	$2,7 \pm 0,4 \quad v=0$	$k(T) = k(300)$ entre 190-363	De SOUZA/TOUZEAU 1984 (62)
	$3,3 \pm 0,5 \quad v=1$		
	$3,6 \pm 0,7 \quad v=2$		
$N_2(A) + O_2$	$0,25 \pm 0,04 \quad v=0$	$K(T) = k(300)\sqrt{(T/300)}$ entre 80-560 K	De SOUZA/TOUZEAU 1983 (37)
	$0,40 \pm 0,06 \quad v=1$		
	$0,45 \pm 0,06 \quad v=1$		
$N_2(A) + O_2(^1\Delta)$?		
$N(A) + O$?		
$N_2(A) + \text{paroi}$	$D_p = 153 \text{ cm}^2/s$	$D_p = D_p (T/300)^{3/2}$	ZIPF (1963) (34)
	$D_p = 169 \text{ cm}^2/s$		
$O(^3S) + O(^3P)$	<1		SLANGER (71) (1981)
$O(^1S) + O_2(^1\Delta)$	17		SLANGER (72) (1982)
$O(^1S) + O_2$	0,03		SLANGER (73) (1972)
$O(^1S) + O_3$	58		CONKYE et al. (1971)(93)
$O(^1S) + \text{paroi}$	$D_p = 268 \text{ cm}^2/s$	$D_p = D_p (T/300)^{3/2}$	CORNEY/WILLIAMS (1971) (68)
	$D_p = 260 \text{ cm}^2/s$		
			ZIPF (1969) (74)

où

v = Niveau vibrationnel de l'état $N_2(A, v=0,1,2)$

$A_v(\rho, z) = N_2(A, z)$ = densité de $N_2(A)$ dans un niveau vibrationnel v

$[O]$ = La densité d'oxygène atomique dans l'état fondamental

$O(^3P)$

$[i]$ = Concentration des espèces $O(^3P), O_2, O_2(^1\Delta)$ et O_3 .

k_i = le coefficient de destruction de $O(^1S)$ par l'espèce i .

Si on introduit IV.32 dans l'équation de la continuité et en utilisant les mêmes approximations définies dans l'appendice 3, on trouve pour l'oxygène $O(^1S)$ l'équation:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \cdot \rho \frac{\partial S(\rho, z)}{\partial \rho} - R^2 \delta_s (b - \rho^2) \frac{\partial S(\rho, z)}{\partial z} - g_s^2 S(\rho, z) = - \sum_{v=0}^2 A_v(\rho, z) k_{1s}^v [O] \frac{\rho R^2}{(D_{vp})} \quad (IV.33)$$

avec

$$g_s^2 = \frac{\alpha_s \rho R^2}{(D_{sp})}; \quad \delta_s = \frac{w \bar{u} \rho}{(D_{sp})} \quad (IV.34)$$

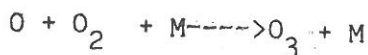
$$\alpha_s = k_3 [O] + k_4 [O_2] + k_{\Delta}^s [O_2(^1\Delta)] + k_{O_3}^s [O_3]$$

Il faut remarquer que les densités de $O_2(^1\Delta)$ et O_3 , ne sont pas connues dans nos expériences. Nous reprenons l'hypothèse utilisée par PIPER(82) (18): "Les densités de $O_2(^1\Delta)$ et O_3 sont supposées proportionnelles à celle de l'oxygène atomique". Nous allons essayer de montrer que ces hypothèses sont raisonnables de façon que l'on puisse écrire

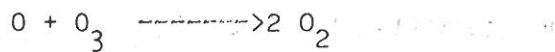
$$\alpha_s = k_{eff} [O] \quad (IV.35)$$

a) L'ozone

L'ozone est formé principalement par la réaction



et détruit principalement par l'oxygène atomique



De cette façon on peut écrire en première approximation que

$$[O_3] \propto [O_2] \quad (IV.36)$$

b) L'oxygène $O_2(^1\Delta)$

Comme nous travaillons dans un intervalle de variation d'oxygène très faible ($0-0,3 \text{ cm}^3/\text{s}$) nous allons supposer que les conditions de formation de $O_2(^1\Delta)$ restent approximativement inchangées (pression, puissance absorbée, etc.) de façon que l'on puisse écrire

$$[O_2(^1\Delta)] \propto [O] \propto [O_2] \quad (IV.37)$$

Avec ces hypothèses nous pouvons écrire IV.34 par

$$\alpha_s = \left(k_3 + k_4 \frac{[O_2]}{[O]} + k_{\Delta}^s \frac{[O_2(^1\Delta)]}{[O]} + k_{O_3} \frac{[O_3]}{[O]} \right) [O] \quad (IV.38)$$

où

$$k_{\text{eff}} = \left(k_3 + k_4 \frac{[O_4]}{[O]} + k_{\Delta}^s \frac{[O_2(^1\Delta)]}{[O]} + k_{O_3}^s \frac{[O_3]}{[O]} \right) \quad (IV.39)$$

Nous discuterons plus tard de la validité de cette hypothèse et l'influence sur la détermination de k_{1s} .

D'autre part, nous ne pouvons pas séparer la contribution de chaque niveau vibrationnel du $N_2(A,v)$ dans la formation de $O(^1S)$. Pour lever cette difficulté on supposera que les coefficients de formation k sont proportionnels aux coefficients de destruction respectifs de $N_2(A,v)$ par $O(^3P)$, c'est à dire:

$$k_{1s}^0 = k_{1s}^0 \cdot k_1(v) / k_1(0) \quad (IV.40)$$

A partir de cette dernière hypothèse, on peut réécrire le second membre de l'équation IV.33 sous la forme:

$$A_v(\rho, z) = k_{1s}^0 A_v(0,0) \sum_{v=0}^2 B_v A_v(\rho) \exp \left[- \frac{k_v^2}{\delta_v R^2} \cdot z \right] \quad (IV.41)$$

$$B_v = \frac{k_1(v)}{k_1(0)} \cdot \frac{A_v}{A_0} \cdot [O]$$

où $A_v(v)/A_0(0)$ = représente le rapport de populations d'un niveau v et du niveau $v=0$.

$A_v(\rho)$ = la distribution radiale de population $N_2(A,v)$ calculée à l'aide de l'équation IV.28 ($A_v(\rho=1)=1$).

La solution de l'équation IV.33, peut être écrite comme la somme de deux solutions: une particulière $S_h(\rho,z)$, de l'équation sans second membre et l'autre, $S_i(\rho,z)$, la solution de l'équation avec second membre, c'est à dire:

$$S(\rho,z) = S_h(\rho,z) + S_i(\rho,z) \quad (\text{IV.42})$$

L'équation IV.33 sans second membre a la même forme que celle des métastable $N_2(A)$, (équation IV.28). On pourra donc écrire cette solution sous la forme

$$S_h(\rho,z) = S_h(\rho,0) \exp\left[-\frac{k_s^2}{\delta_s R^2} \cdot z\right] \quad (\text{IV.43})$$

Le second membre de l'équation inhomogène est une combinaison linéaire de fonctions linéairement indépendantes ($\exp^{-\kappa_v^2 \cdot z / (\delta_v R^2)}$). La solution de l'équation inhomogène peut donc s'écrire comme une combinaison linéaire de ces fonctions. D'où

$$S_i(\rho,z) = A_0(0,0) k_{1s}^0 \sum_{v=0}^2 B_v \chi_v(\rho) \exp\left[-\frac{k_v^2}{v R^2} \cdot z\right] \quad (\text{IV.44})$$

où les fonctions $\chi(\rho)$ doivent, chacune, vérifier une équation du type:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left[\rho \frac{d\chi_v(\rho)}{d\rho} \right] + \left[\frac{\delta_s}{\delta_v} k_v^2 (b-\rho^2) - g_s^2 \right] \chi_v(\rho) = -A_v(\rho) \quad (\text{IV.45})$$

pour chaque niveau vibrationnel $v = 0, 1$ et 2 . Par ailleurs au point d'injection (z_0), $S(\rho, 0)$ doit être nulle quelque soit ρ (il n'y a pas encore de $O(^1S)$ formé). Soit

$$S(\rho, 0) = 0 \quad (\text{IV.46})$$

soit encore $S_h(\rho, 0) = -S_i(\rho, 0)$.

A partir de cette relation et des équations IV.43, 44 et 45, on trouve

$$S(\rho, z) = A_\rho(0, 0) k_{1S}^0 \left\{ \sum_{v=0}^2 B_v \chi_v(\rho) \exp\left[-\frac{k_v^2}{\delta_v R^2} \cdot z\right] - \sum_{v=0}^2 B_v \chi_v(\rho) \exp\left[-\frac{k_v^2}{\delta_s R^2} \cdot z\right] \right\} \quad (\text{IV.47})$$

Comme nous l'avons vu, nous avons accès au rapport des densités, intégrées le long d'un diamètre, de $O(^1S)$ et de $N_2(A, v=0)$ à une distance z du point d'injection fictif de mélange O, O_2 dans l'écoulement.

On doit donc calculer le rapport

$$\frac{\langle S(\rho, z) \rangle}{\langle A_{v=0}(\rho, z) \rangle} = \frac{\int_0^1 S(\rho, z) d\rho}{\int_0^1 A_{v=0}(\rho, z) d\rho}$$

On va donc, diviser l'équation IV.47 par

$$A_v(\rho, z) = A_0(0,0)A_v(\rho)\exp\left[-\frac{k_{v=0}^2}{\delta_{v=0}R^2}\cdot z\right]$$

et à l'aide des équations IV.25 on trouve

$$\frac{\langle S \rangle}{\langle A_{v=0} \rangle} = k_{1s}^0 \left\{ \sum_{v=0}^2 B_v \frac{\int_0^1 \chi_v(\rho) d\rho}{\int_0^1 A_{v=0}(\rho) d\rho} \exp\left[(k_{v=0}^2 - k_v^2) \frac{z}{\delta_v R^2}\right] - \sum_{v=0}^2 B_v \frac{\int_0^1 \chi_v(\rho) d\rho}{\int_0^1 A_{v=0}(\rho) d\rho} \exp\left[-(k_s^2 - k_{v=0}^2) \frac{z}{\delta_v R^2}\right] \right\} \quad (\text{IV.48})$$

Ainsi pour calculer $\langle S \rangle / \langle A_{v=0} \rangle$ défini ci-dessus, il nous faut résoudre les trois équations différentielles, c'est à dire: l'équation IV.28, l'équation homogène et l'équation inhomogène IV.45, pour chaque niveau vibrationnel v , ceci pour une condition expérimentale donnée ($0_2, 0, z, u, p, \dots$).

Les équations homogènes ont une solution analytique donnée par H.M.P.STOCK(1973) (75). Par contre, l'équation IV.45 est beaucoup plus difficile à résoudre analytiquement. On a donc choisi de résoudre numériquement ces systèmes d'équations. La solution des équations homogènes permet de tester la méthode de RUNGE-KUTTA choisie. Ainsi, nous avons pu retrouver à 10^{-3} près la variation linéaire de k_i^2 en fonction de g_i^2 où i représente v et s respectivement. On trouve

$$k_i^2 = 7,223 + 1,217g_i^2 \quad (\text{IV.49})$$

qui correspond aux valeurs trouvées par STOCK(73) (75).

Cette valeur injectée dans l'équation IV.28, en intégrant numériquement de $\rho = 0$ à $\rho = 1$ avec les conditions limites

$$\chi(\rho=1)=0$$

$$d \chi(\rho=0)/d\rho = 0$$

permet de calculer $A_v(\rho)$ et de trouver la condition limite $A_v(\rho = 1) = 0$.

La fonction $A_v(\rho)$ étant maintenant connue, on peut résoudre l'équation IV.45 correspondante. Mais la méthode de RUNGE-KUTTA nécessite la connaissance de $\chi(\rho)$ en $\rho = 0$ et de $d \chi(\rho)/d\rho = 0$. Avec l'autre condition $\chi(\rho = 0) = 0$, on tabule $\chi(\rho = 1) = f(\chi(\rho=0))$ pour $0 < \chi(\rho=0) < 1$ par intégration de l'équation IV.38. Puis, par interpolation, on remonte à la valeur de $\chi(\rho=0)$ qui satisfait aux conditions aux limites. Cette procédure est réalisée pour chaque niveau vibrationnel v .

Comme exemple, sur la figure IV.13, nous donnons la forme de $\chi(\rho)$ et $A_v(\rho)$ en $g_i^2 \rightarrow 0$ et sur le tableau ci dessous les valeurs de

$$\chi_1^v = \int_0^1 \chi_v(\rho) d\rho / \int_0^1 A_{v=0}(\rho) d\rho$$

en fonction du niveau vibrationnel v à $g_i^2 \rightarrow 0$

v	χ_1^v
0	0,39
1	0,44
2	0,48

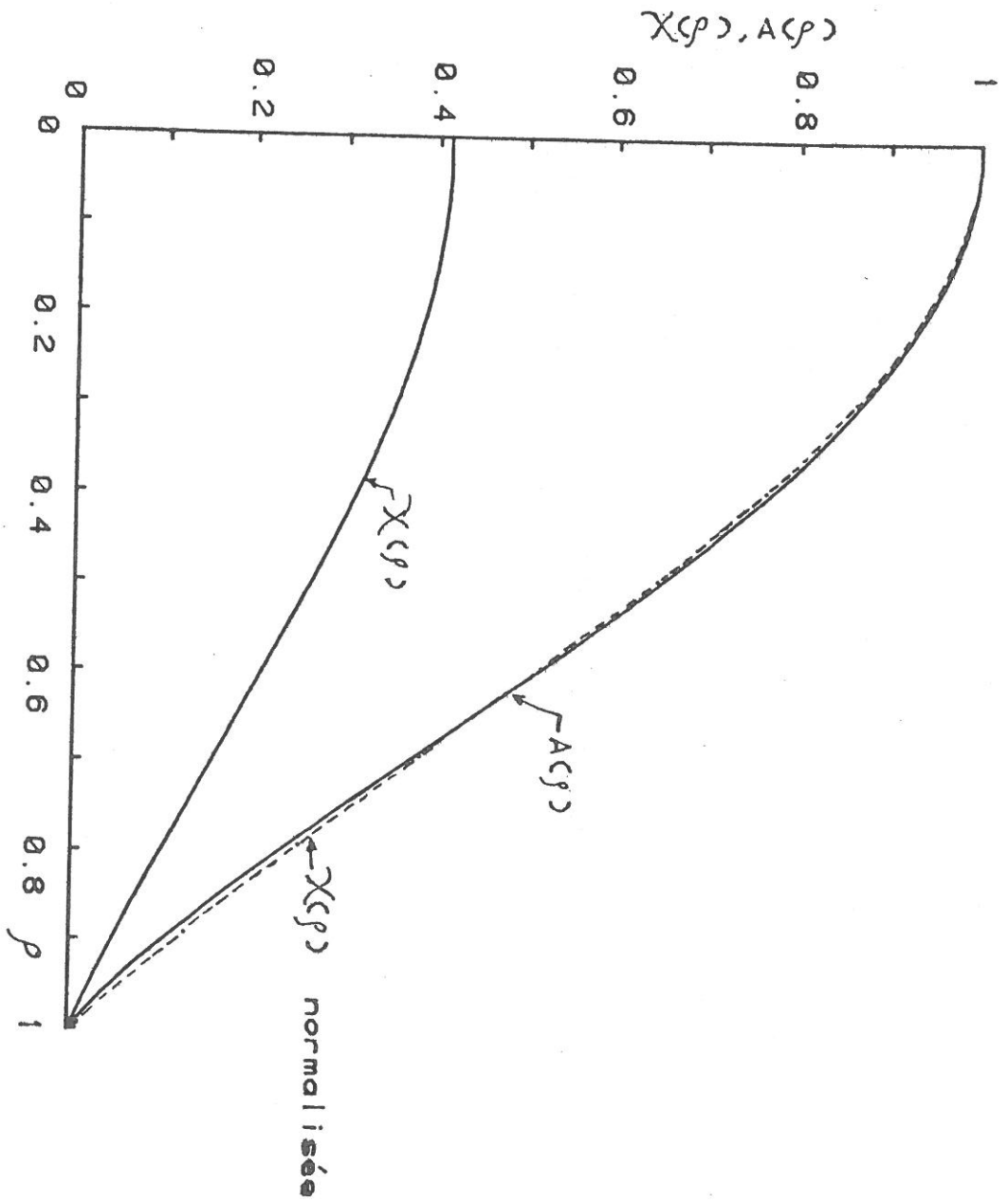


FIGURE IV.13

Enfin les constantes χ_1^v, k_s^2 et k_v^2 sont déterminées pour chaque condition et on peut alors calculer k par l'équation IV.48, dans les conditions expérimentales.

5.3. Méthodes de mesure

La détermination de k_{1s} par comparaison au résultat de la solution de l'équation IV.39 des mesures expérimentales peut être faite de trois façons différentes; en faisant varier

- a) soit la concentration d'oxygène atomique
- b) soit la densité de $N_2(A)$
- c) soit la position d'observation z

Dans chaque méthode on mesure les intensités relatives I_S et I_A d'où l'on calcule le rapport

$$\langle S \rangle / \langle A_{v=0} \rangle$$

Par commodité, nous n'avons utilisé que les deux premières méthodes.

- a) Détermination de k par la variation de $O(^3P)$

Dans cette méthode, la concentration de $N_2(A)$ en $z = 0$, reste inchangée. Le débit de O_2 et donc de O est modifié continûment. Pour chaque valeur de $[O]$, on détermine le rapport $\langle S \rangle / \langle A_{v=0} \rangle$.

La variation du rapport $\langle S \rangle / \langle A_{v=0} \rangle$ en fonction de la densité d'oxygène atomique forme une courbe à partir de laquelle, la valeur de k_{1s} , peut être déterminée de deux façons différentes:

(1) en première approximation par la pente à l'origine, et à l'aide de la solution de l'équation IV.48 avec $[O] \rightarrow 0$. Dans ce cas les termes exponentiels ne dépendent pas de $[O]$ et $[O_2]$. Mais, comme cette pente à l'origine n'est pas bien définie, cette méthode est imprécise et nous avons opté pour une deuxième méthode de calcul.

(2) La courbe théorique $\langle S \rangle / \langle A_{v=0} \rangle$ en fonction de la

concentration de $O(^3P)$ dans une position z est déterminée en faisant varier les valeurs de k_{eff} et k_{1S}^O jusqu'à ce que la quantité

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_i \left[\left(\frac{\langle S \rangle}{\langle A_{v=0} \rangle} \right)_i^{\text{calculé}} - \left(\frac{\langle S \rangle}{\langle A_{v=0} \rangle} \right)_i^{\text{exp}} \right]^2 \quad (\text{IV.50})$$

soit minimale. (i représente les valeurs expérimentales de $O(^3P)$ pour lesquelles $\langle S \rangle / \langle A_{v=0} \rangle$ est mesuré).

b) Détermination de k par variation de $N_2(A)$.

Dans ce cas, nous maintenons $O(^3P)$ et z constant et nous faisons varier $N_2(A)$ à l'aide du courant de décharge ($I < 15$ mA pour éviter l'échauffement du gaz par la décharge).

Pour une concentration d'oxygène atomique et une concentration d'oxygène moléculaire données, à partir de l'équation IV.48 on montre que $\langle S \rangle / \langle A_{v=0} \rangle = \text{constante} = a$. L'expérience le confirme comme le montre la figure IV.16 et 17. La pente "a" de la droite est une fonction non linéaire de $O(^3P)$, O_2 et k_{eff} , mais est proportionnelle à k_{1S}^O . Ainsi le rapport a_1/a_2 des pentes déterminées à partir de l'expérience pour deux conditions de $O(^3P)$ et O_2 ne dépend plus que de k_{eff} . On peut donc, à l'aide de l'équation IV.48 en faisant varier la valeur de k_{eff} , calculer les rapports (a_1/a_2), puis comparer à la valeur expérimentale de (a_1/a_2) pour en déduire k_{eff} . Il est alors facile de calculer k_{1S}^O par la même équation et la pente des droites.

5.4. Résultats

Sur les figures IV.14-15 on montre la variation du rapport des densités entre l'oxygène $O(^1S)$ et $N_2(A, v=0)$. Les valeurs de $O(^1S)$ et $N_2(A)$, dans chaque condition expérimentale sont déterminées par les intensités de raies et de bandes. Le "fit" des points expérimentaux est fait par ordinateur en comparant le modèle et les points expérimentaux. Nous avons trouvé à 300 K la valeur.

$$k_{1S}^O = (2,2 \pm 0,6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$$

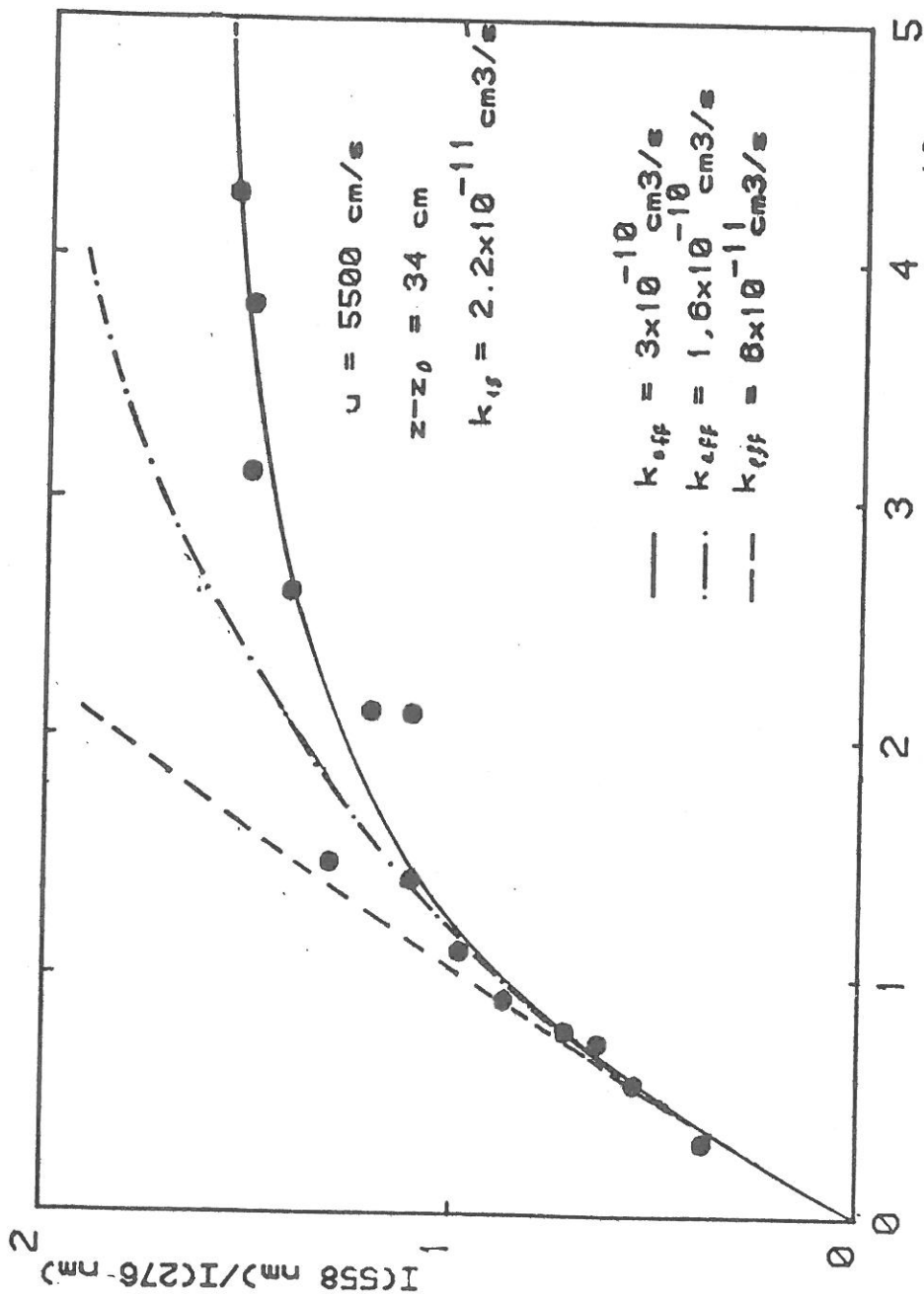


FIGURE IV. 14: Variation du rapport des intensités, I_{558}/I_{276} en fonction de la concentration d'oxygène atomique.

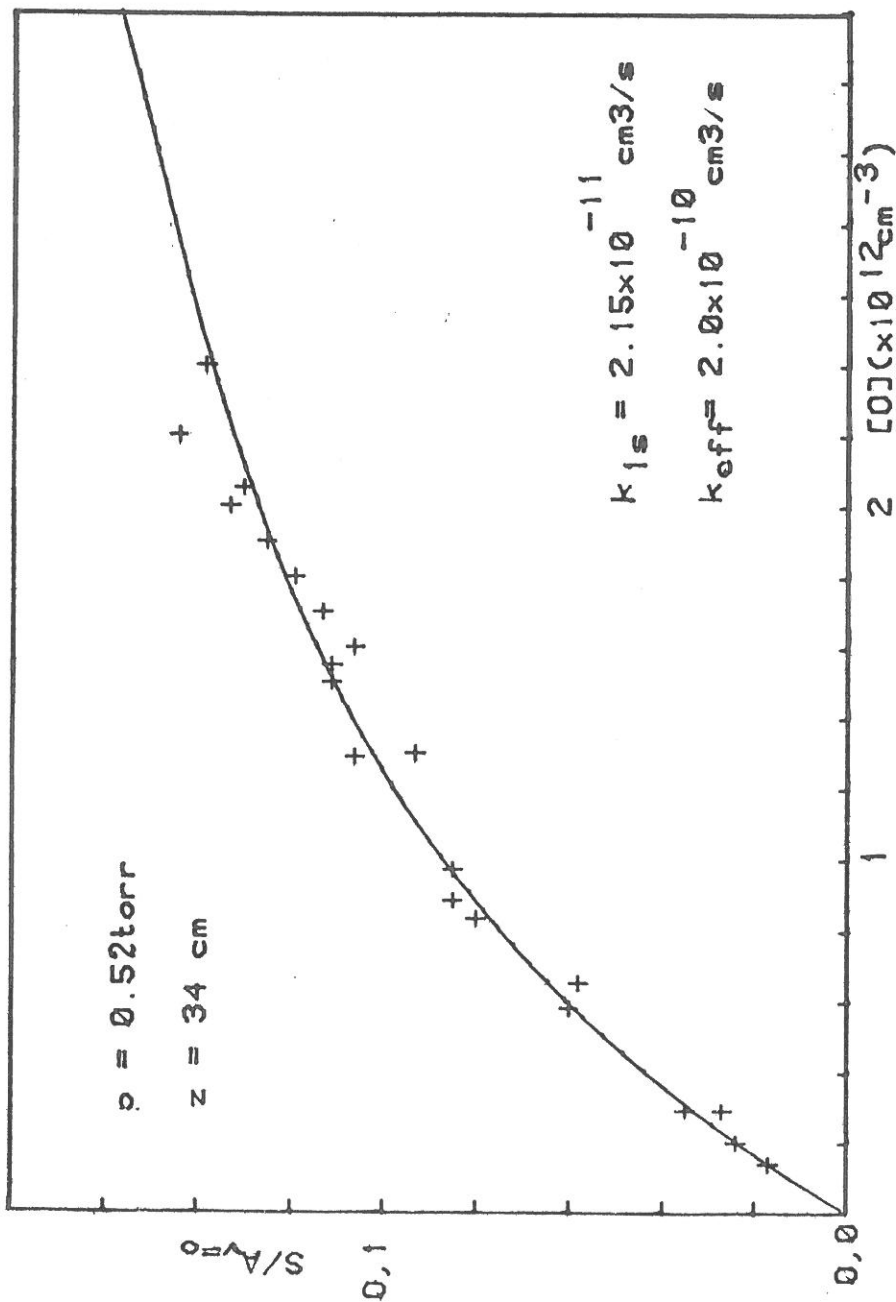


FIGURE IV.15: Variation du rapport de densités O(S)/N(CA) en fonction de la concentration de l'oxygène atomique

où l'imprécision principale est due à l'incertitude de la probabilité de transition de $N_2(A)$, 20% (49).

Le rapport de branchement est donc:

$$k_{1s}^0/k_1(0) = 0,80 \pm 0,23$$

5.5. Variation du rapport de branchement avec la température

La détermination de k_{1s}^0 pour des températures différentes de 300 K, nécessite la connaissance des lois de variations de toutes les constantes utilisées dans le modèle décrit antérieurement. En plus, comme nous l'avons déjà vu au chapitre II, la distribution vibrationnelle du $N_2(A)$ change avec la température ce qui pose certains problèmes d'interprétation, principalement à basse température.

Dans nos expériences, nous avons observé que l'intensité de l'émission 558 nm est beaucoup plus intense à basse température comme nous pouvons l'observer sur les figures IV.16 et IV.17. Cela est en parfait accord avec nos observations préliminaires au chapitre II, où nous avons remarqué que l'intensité de $N_2(A)$ était plus forte à basse température.

En utilisant les distributions vibrationnelles déterminées au chapitre II, et les mesures rapportées dans les figures IV.16 et 17, on trouve les rapports de branchement suivants:

T	nos résultats	PIPER et al.(82)	GATTINGER et al.(85)
363	$0,92 \pm 0,27$	-	-
300	$0,80 \pm 0,23$	$0,75 \pm 0,20$	0,20
190	$(0,8 - 1) *$	-	-

* Ce résultat a été obtenu avec une distribution vibrationnelle extrapolée pour les niveaux $v=3$ et 4 suivants:

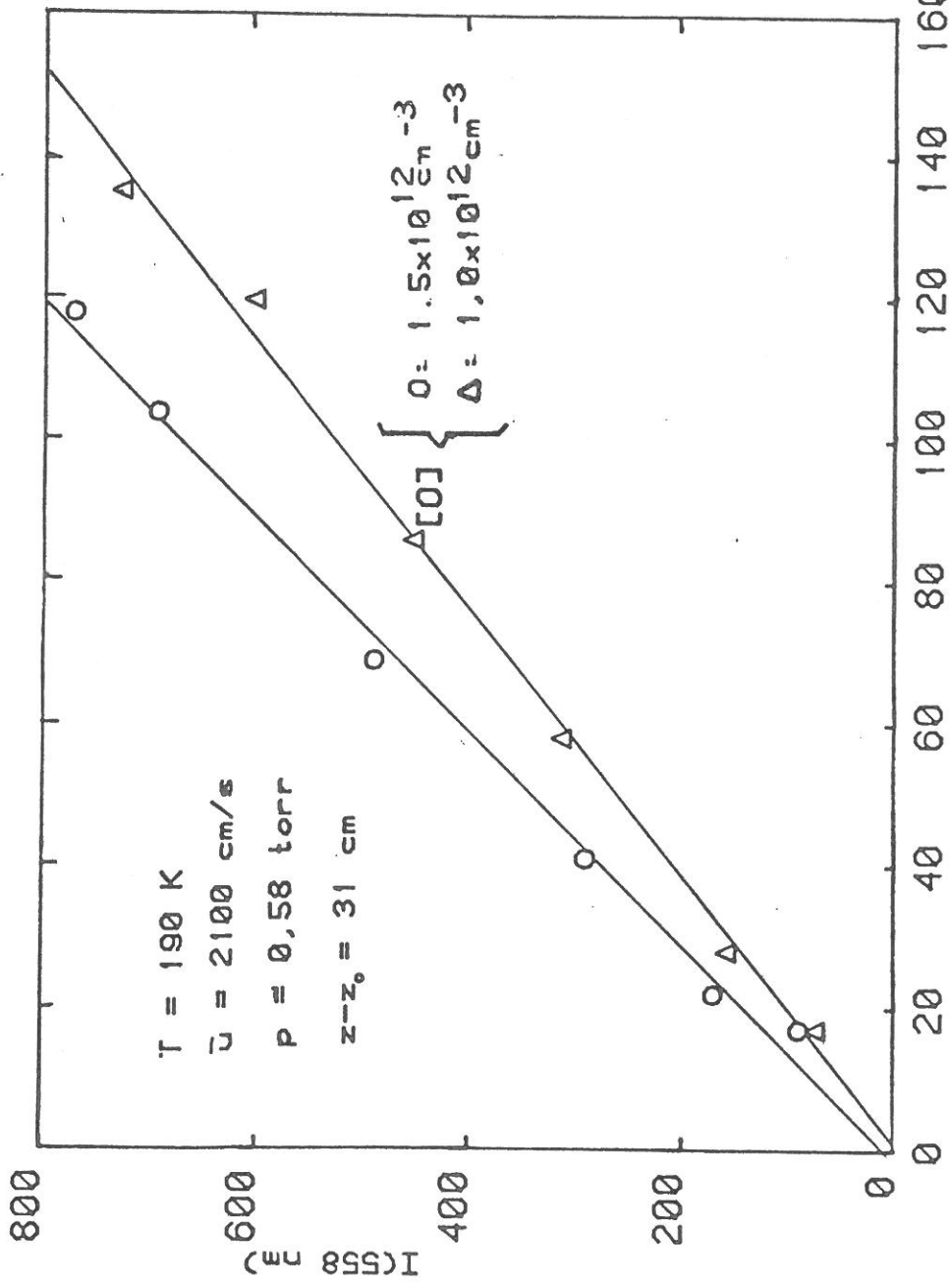


FIGURE IV.16: Variation de l'intensité de la raie verte en fonction de l'intensité de la bande V.K. (0-6).

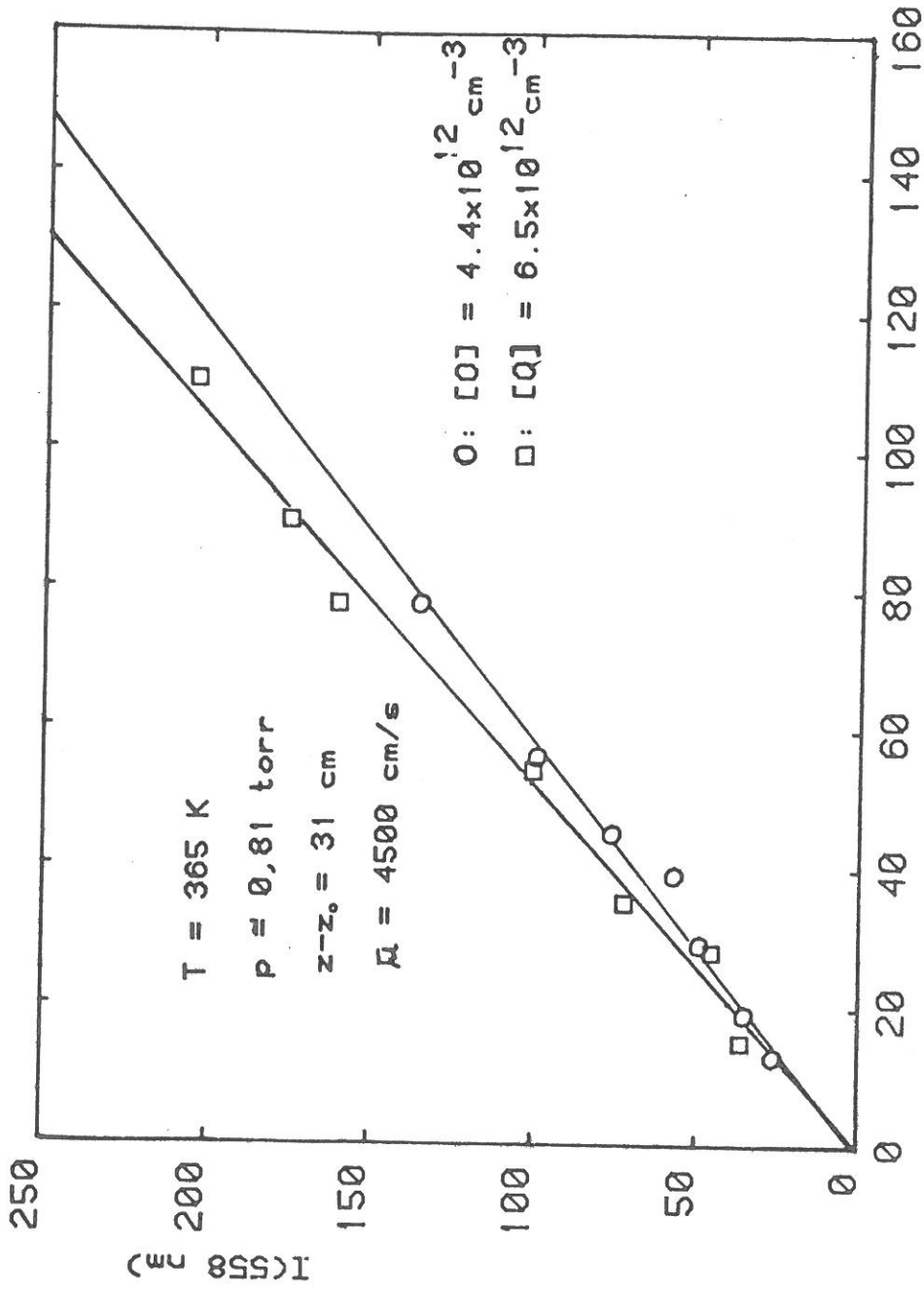


FIGURE IV.17: Variation de l'intensité de la raie verte $I(276 \text{ nm})$ en fonction de la bande V.K.(0-6)

v	0	1	2	3	4
$N_2(A, V)$	100	80	60	30	20

A partir de ces valeurs, nous avons trouvé un rapport de branchement de $1,2 \pm 0,4$. La valeur supérieure à 1 n'a pas de sens physique. Cela veut dire que cette distribution que nous avons prise n'est pas tout à fait correcte. Il est possible que dans ces conditions les niveaux $v > 4$ aient des populations non négligeables ou que les valeurs extrapolées suivant une maxwellienne ne sont pas correctes. Sur la figure IV.18 nous rapportons le rapport de branchement pour la formation du $O(^1S)$ en fonction de la température. Nous pouvons voir que ce rapport ne change pas significativement en fonction de T, dans cet intervalle.

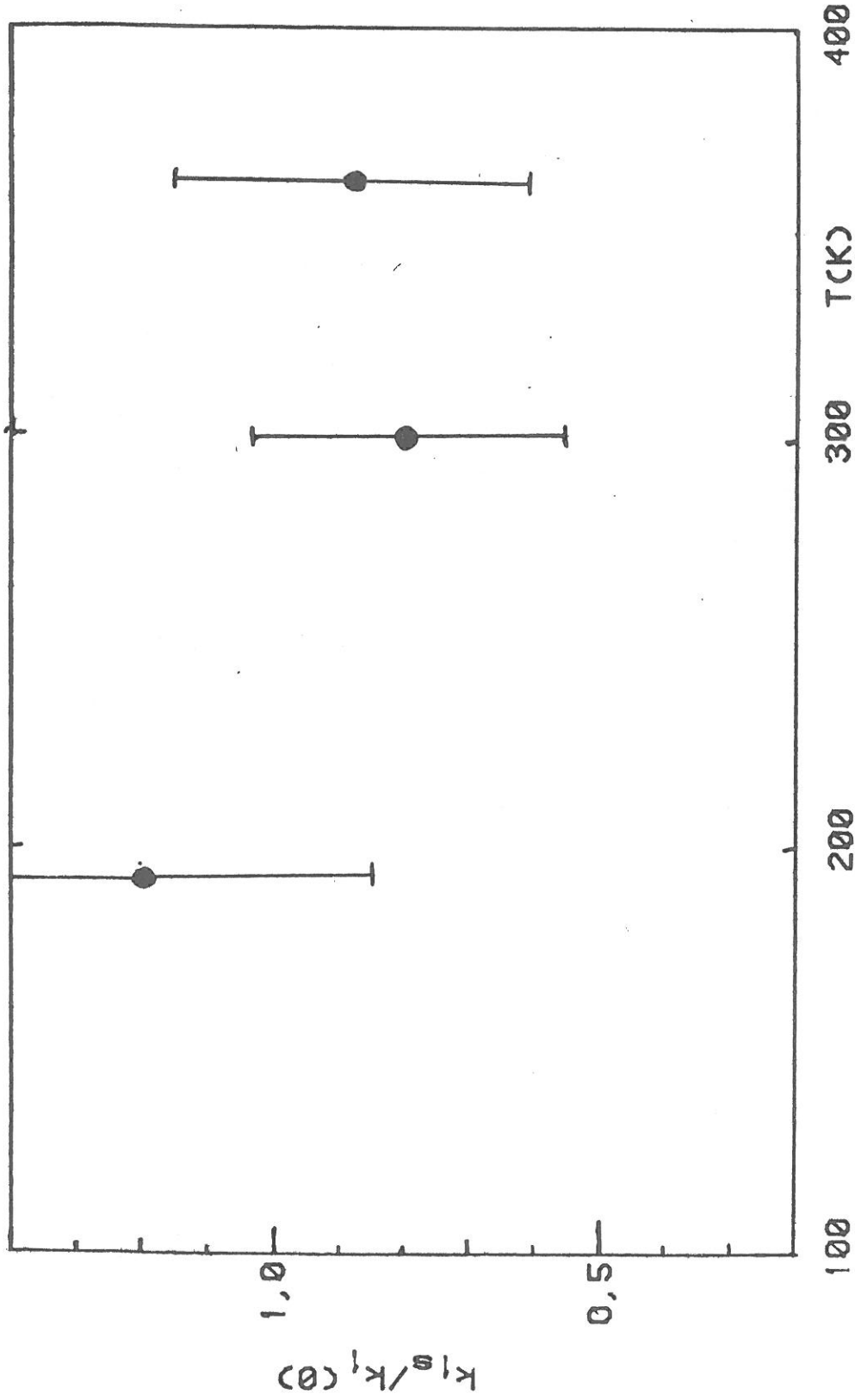


FIGURE IV.18: Variation du rapport de branchement pour la formation de l'oxygène $O(^1S)$ en fonction de la température du gaz.

5.6. Discussion

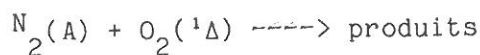
Nous avons montré que le métastable $O(^1S)$ est le produit principal de la réaction entre l'azote métastable $N_2(A)$ et l'oxygène atomique. Ce résultat semble être en très bon accord avec celui obtenu par PIPER (82) (18). Il faut remarquer par contre que l'analyse de PIPER présente deux erreurs qui se compensent. D'abord, son modèle semi-temporel, n'utilise pas les corrections de profil parabolique pour la constante de formation de $O(^1S)$. Nous avons montré qu'il faut multiplier la constante k_{1s}^O par le facteur classique de l'ordre de 1,6 lorsque l'on utilise ce modèle (correction due à la différence du profil radial entre les métastables $N_2(A)$ et celui de l'oxygène). D'autre part il utilise une probabilité de transition pour la bande 0-6, égale à 0,163/s. Or, d'après les articles de SHEMANSKY(69) (49,76), utilisés aussi dans nos analyses, cette valeur doit être multipliée par 2/3 (c.f. appendice 1). Cela entraîne un erreur de même ordre dans l'autre sens.

Les résultats récents déduits des modèles atmosphériques analysant la contribution de la réaction $N_2(A) + O \rightarrow O(^1S) + N_2$, dans l'émission de la raie verte aurorale, sont contradictoires. Si la valeur des constantes de réaction semble bien expliquer les observations, le rendement de cette réaction, varie entre 20% (d'après Gattinger et al (1985)(23)) et 80% (d'après Mc Dade et al (1984)(24)).

Nous avons étudié cette réaction dans des différentes conditions. Dans toutes nos mesures, le rapport de branchement trouvé est toujours proche de 0,8. Il est indiscutable que l'oxygène métastable $O(^1S)$ est produit avec un grand rendement dans nos expériences. Ils nous reste à discuter les possibilités d'erreur d'interprétation, principalement celles due à la présence de l'oxygène $O_2(^1\Delta)$ et des réactions parasites de deuxième ordre. Nous allons discuter celles suggérées par d'autres auteurs (78,79), comme par exemple la formation de l'oxygène $O_2^*(A,C,c)$ par le transfert $N_2(A) + O_2$ suivie du transfert $O_2^*(A,C,c) + O(^3P)$ qui produirait les métastables $O(^1S)$ (79).

5.6.1. Role de $O_2(^1\Delta)$

Le $O_2(^1\Delta)$ ne peut influencer nos résultats que par la destruction de l'oxygène $O(^1S)$, parce que la réaction



est énergétiquement impossible pour produire l'oxygène dans cet état (Voir figure III.18). Il nous reste, donc à interpréter la constante k_{eff} dans nos expériences.

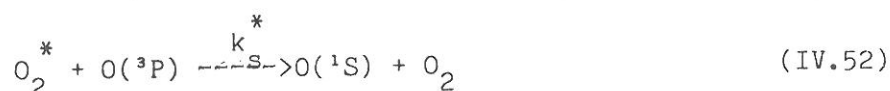
Si on suppose, dans l'équation IV.39 que les termes de pertes par $O(^3P)$, O_3 et O_2 sont négligeables devant la destruction de $O(^1S)$ par $O_2(^1\Delta)$, on peut écrire:

$$k_{\text{eff}} = k_{\Delta}^s \frac{[O_2(^1s)]}{[O]} \quad (\text{IV.51})$$

Or nous avons trouvé, $k_{\text{eff}} = 3 \cdot 10^{-10}$ cm³/s, et $2 \cdot 10^{-10}$ cm³/s. Cela donne de valeurs de $[O_2(^1\Delta)]/[O_2]$ de 0,12 et 0,15. Ces rapports sont en accord avec les résultats obtenus par BLACK et SLANGER (81) (66), dans des systèmes en post-décharge en écoulement. On voit que l'hypothèse supposant que la densité de $O_2(^1\Delta)$ est du même ordre que celle de l'oxygène atomique est valable. Il faut remarquer que le rapport $O_2(^1\Delta)/O_2$, trouvé par cette méthode, correspond à une valeur maximale, du fait que nous négligeons la destruction de l'oxygène $O(^1S)$ par l'ozone et par les atomes d'oxygène.

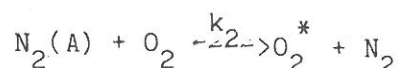
5.6.2. Role de l'oxygène O_2^*

McDADE et LLEVELLIN (84) (79) et YAU et SHEPHERD(79) (78), suggèrent que la réaction



$$k_2^* = 5,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s} \quad (78)$$

serait une source non négligeable de $O(^1S)$. Or il serait donc possible que la réaction



suivie de la réaction IV.52 soit l'origine de l'oxygène O(¹S) détecté dans nos expériences, comme cela a été suggéré par GATTINGER et al.(85) (23).

Nous allons montrer que nous ne pouvons pas expliquer nos résultats expérimentaux par ces réactions. Pour cela, nous allons utiliser les hypothèses suivantes:

1. Le rendement de la réaction $N_2(A) + O_2 \xrightarrow{k_s^*} O_2^* + N_2(X)$ est de 100%.

2. Le coefficient de diffusion de O_2^* est de même ordre que celui des molécules métastables $N_2(A)$.

3. Nous utiliserons la même méthode que PIPER(18) pour analyser le problème. Nous savons déjà, que cette méthode donne une erreur de l'ordre de 60% sur la valeur du coefficient de réaction, mais il nous permet une analyse simple du problème.

Le taux de formation de O_2^* est donné par:

$$\bar{u} \cdot \frac{dO_2^*}{dt} = k_2[O_2][N_2(A)] - k_c[O_2^*] \quad (IV.54)$$

où $[N_2(A)] = [N_2(A)]_0 \exp\left\{-\left(v_D + \Gamma \cdot k_2[O_2] + \Gamma \cdot k_1[O]\right) \frac{z}{\bar{u}}\right\}$
 K_c représente les pertes de O_2^* par diffusion et destruction par O(³P).

L'intégration de l'équation IV.54

$$[O_2^*] = \frac{k_2[O_2][N_2(A)]_0}{K_c - K_A} \left\{ \exp\left(-K_A \frac{z}{\bar{u}}\right) - \exp\left(-K_c \frac{z}{\bar{u}}\right) \right\} \quad (IV.55)$$

$$K_A = \frac{Dp}{R^2 p} + \Gamma \cdot k_2[O_2] + \Gamma \cdot k_1[O]$$

$$\text{où } K_s = k_{eff}[O] ; K_c = \frac{\Delta Dp}{R^2 p} + \Gamma \cdot k_s^*[O]$$

Le taux de formation de O(¹S) par la réaction IV.52 s'écrit

$$\frac{ds}{dt} = k_s^*[O_2^*][O] - K_s s \quad (IV.56)$$

où k est le coefficient de la réaction IV.52

D'après (IV.54) et (IV.56) on trouve

$$\frac{ds}{dt} + K_s S = k_s^* D \left\{ \exp\left(-K_A \frac{z}{u}\right) - \exp\left(-K_C \frac{z}{u}\right) \right\} \quad (\text{IV.57})$$

où D est exprimé par

$$D = \frac{k_2 [O_2] [N_2(A)]}{K_C - K_A} \quad (\text{IV.58})$$

La solution de l'équation (IV.57) s'écrit

$$S = \frac{k_s^* D [O]}{K_s - K_C} \left\{ \exp\left(-K_s \frac{z}{u}\right) - \exp\left(-K_C \frac{z}{u}\right) + \frac{k_s^* D [O]}{K_s - K_A} \right. \\ \left. \times \left\{ \exp\left(-K_A \frac{z}{u}\right) - \exp\left(-K_s \frac{z}{u}\right) \right\} \right\} \quad (\text{IV.59})$$

Si on divise par $N_2(A) \exp(-K_A \cdot z/u)$ on peut écrire l'équation 9

sous la forme

$$\frac{S}{A} = k_2 k_3^* [O] [O_2] \left\{ \frac{\exp\left[-(K_s - K_A) \frac{z}{u}\right] - \exp\left[-(K_C - K_A) \frac{z}{u}\right]}{(K_s - K_C)(K_C - K_A)} \right. \\ \left. - \left(\frac{1 - \exp\left[-(K_s - K_A) \frac{z}{u}\right]}{(K_s - K_A)(K_C - K_A)} \right) \right\} \quad (\text{IV.60})$$

Sur la figure IV.19 nous traçons $\langle S \rangle / \langle A_{v=0} \rangle$ en fonction de la densité d'oxygène atomique dans trois cas possibles:

(1) Courbe inférieure: la valeur de $k_s^* = 5,0 \times 10^{-11}$ cm³/s (coefficient de la réaction $O_2^* + O \rightarrow O(^1S) + O_2^*$) donné par la littérature(78). Les pertes par diffusion de O_2^* sont supposées de même ordre que celles de $N_2(A)$. On voit que la courbe n'est pas en accord avec les points expérimentaux.

(2) Une bonne approximation des résultats expérimentaux est obtenue avec $k_s^* = 5 \times 10^{-9}$ cm³/s et $k_{\text{eff}} = 1,3 \times 10^{-10}$ cm³/s. Cette valeur est 2 ordres de grandeur supérieur à la valeur de la littérature. Il est donc peut probable que cette réaction puisse avoir une influence significative sur la formation de l'oxygène $O(^1S)$ dans nos expériences. La courbe intermédiaire est obtenue avec la valeur de $k_{\text{eff}} = 2 \times 10^{-10}$ cm³/s obtenu antérieurement par le modèle avec le transfert $N_2(A) + O \rightarrow O(^1S) + N_2$ et $k_s^* = 5 \times 10^{-9}$ cm³/s.

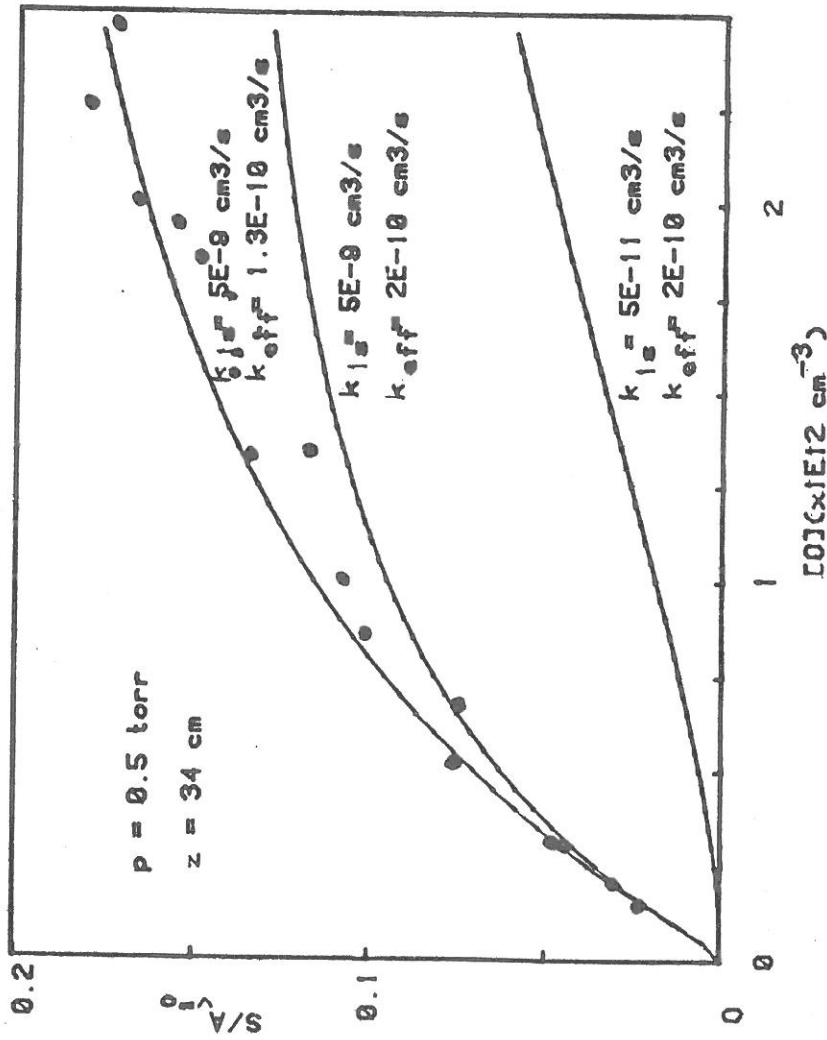
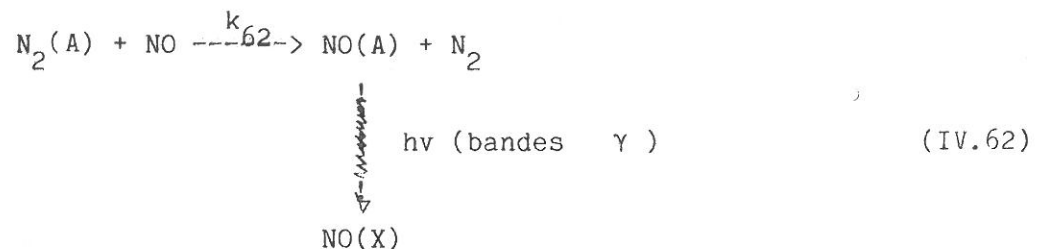
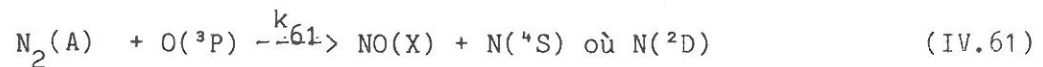


FIGURE IV.19: Variation du rapport S/A en fonction de la concentration d'oxygène atomique. Interprétation a. partir de la réaction $O_2^* + O(^3P)$.
 o: expérience; —: voir texte

Elle montre que la valeur de k_s^* est celui qui définit la pente à l'origine et k_{eff} la courbure.

5.6.3. Formation d'oxydes d'azote

Sur la figure IV.20 on a rapporté le diagramme de corrélation pour l'interaction $O-N_2$ d'après DONOVAN et HUSSAIN (70) (51). Nous pouvons voir que la formation directe du premier état excité du NO, l'état $A^2\Sigma$, est impossible (il manque ~ 2 eV). Par contre la formation de NO dans l'état fondamental reste une voie possible. Dans nos expériences, nous avons détecté des bandes γ qui peuvent être initialisées par les réactions



Si on utilise le même modèle du chapitre III (formation du N_2^O équation III.22) et une constante de formation de NO avec un rendement de 20% (il est rappelé que 80% de la réaction forme l'oxygène $O(^1S)$), on trouve dans la position $z=34$ cm, avec une densité de $[O] = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ et $[N_2(A)] = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, une concentration de NO formé de l'ordre de $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$.

Le taux de formation de $NO(A)$ par la réaction à $z=34$ cm est exprimé par:

$$\frac{d[NO(A)]}{dt} = k_{62} [N_2(A)] [NO] - \frac{[NO(A)]}{\tau_A} \quad (IV.63)$$

où

$$\tau_A = 2 \times 10^{-7} \text{ s}$$

$$k_{62} = 8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$$

dans le cas stationnaire on a:

$$[\text{NO(A)}] = \tau_A \cdot k_{62} \cdot [\text{N}_2(\text{A})] \cdot [\text{NO}] \quad (\text{IV.64})$$

Les intensités sont exprimées par

$$I(\text{V.K}) \propto [\text{N}_2(\text{A})] \cdot A(\text{V.K}) \quad (\text{IV.65})$$

$$I(\gamma) \propto [\text{NO(A)}] \cdot A(\gamma) \quad (\text{IV.66})$$

avec

$$\begin{aligned} A(\gamma) &= 1 \text{E}6 \text{ s}^{-1} \\ A(\text{V.K}) &= 0,1 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

On trouve $I(\gamma) \sim 0,05 I(\text{V.K.})$.

Les intensités de NO(γ) observées dans nos expériences, sont de même ordre que celles des bandes V.K. D'après VENUGOPALAN et RAJAEI-RIZI(1981)() la conversion de N₂ en NO dans des décharges HF sur des mélanges N₂/O₂ peut atteindre des valeurs de 10%. Notre décharge est constituée d'une mélange He/O₂ avec des traces d'azote (~2 p.p.m.) comme impuretés. Si 1% des impuretés d'azote contenues dans l'hélium sont converties en NO, l'intensité observée des bandes serait déjà supérieure à celles due au transfert N₂(A) + O → NO + N, suivie du transfert N₂(A) + NO. Cela nous amène à penser que ce sont les impuretés d'azote qui réagissent avec l'oxygène dans la décharge HF et forment les oxydes d'azote observés dans nos expériences.

La formation de NO par le transfert entre N₂(A) + O(³P) est cependant possible. D'après CHUTJIAN et SEGAL (72) (50) cette voie doit être en compétition avec la formation de l'oxygène O(¹S). A partir des courbes de potentiel de N₂O montrées dans les figures IV.21 et IV.22, on peut vérifier que NO peut être formé à la suite des états 2²Π et 2¹Π de N₂O, et O(¹S) à partir du croisement entre les courbes 2¹Π et 2¹Σ⁺ (50).

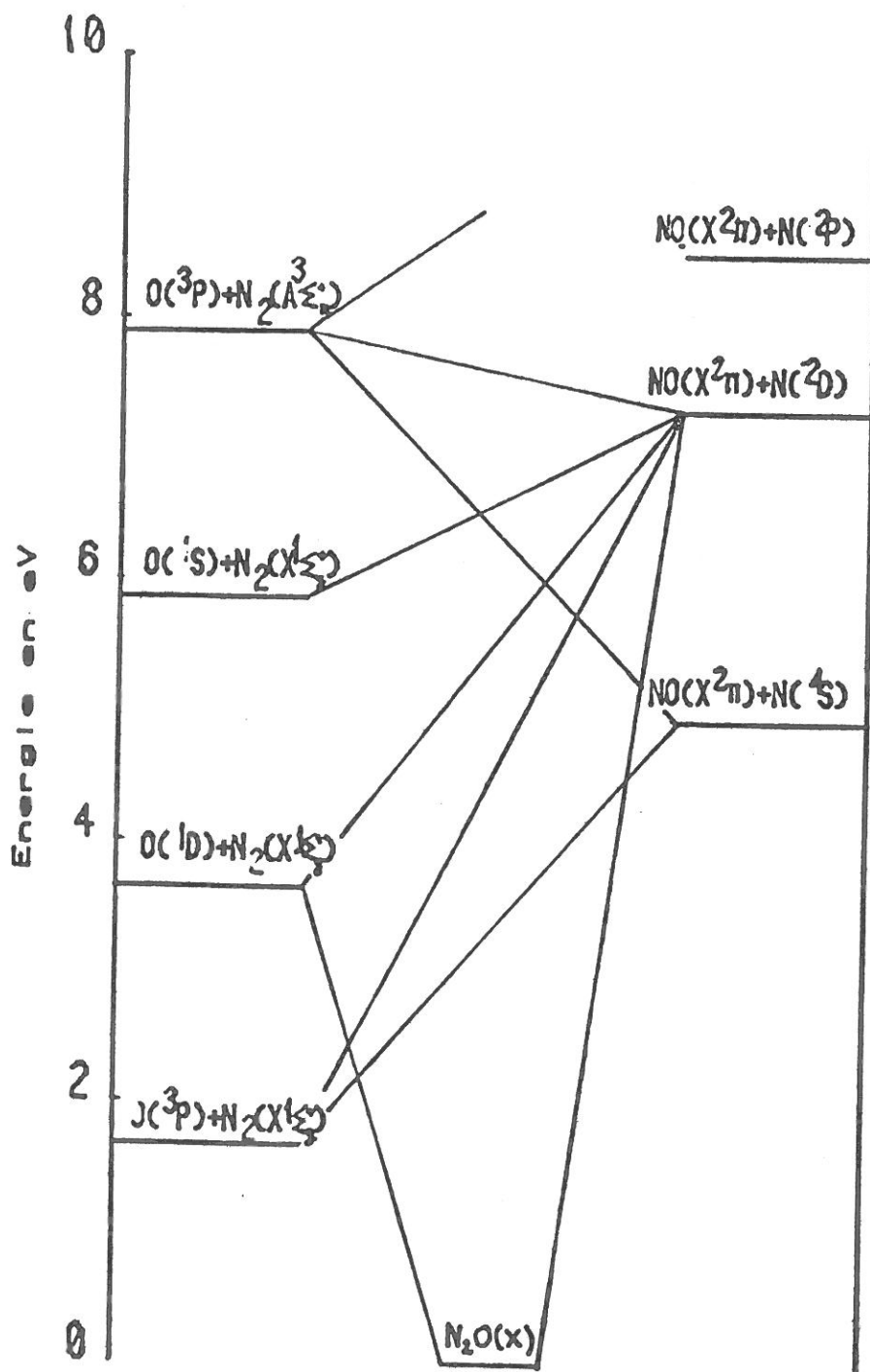


FIGURE.IV.20: Diagramme de correlations N-NO et O-N₂
D'après DONOVAN et HUSAIN [51]

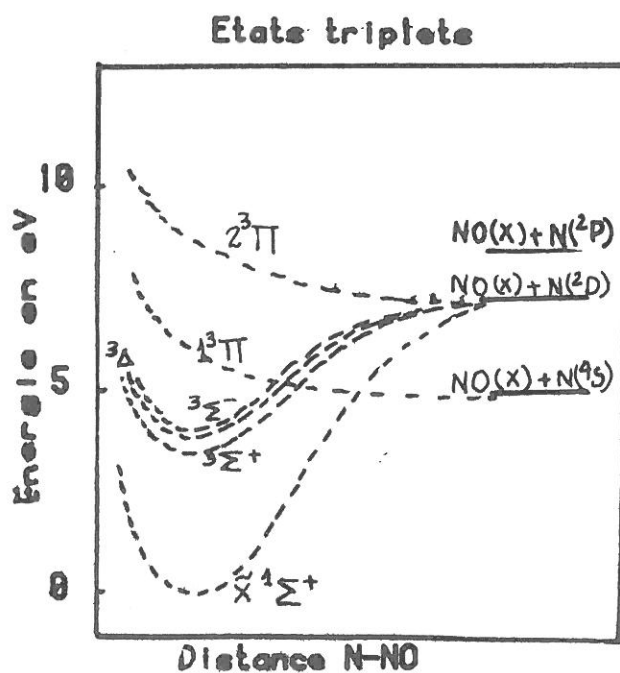
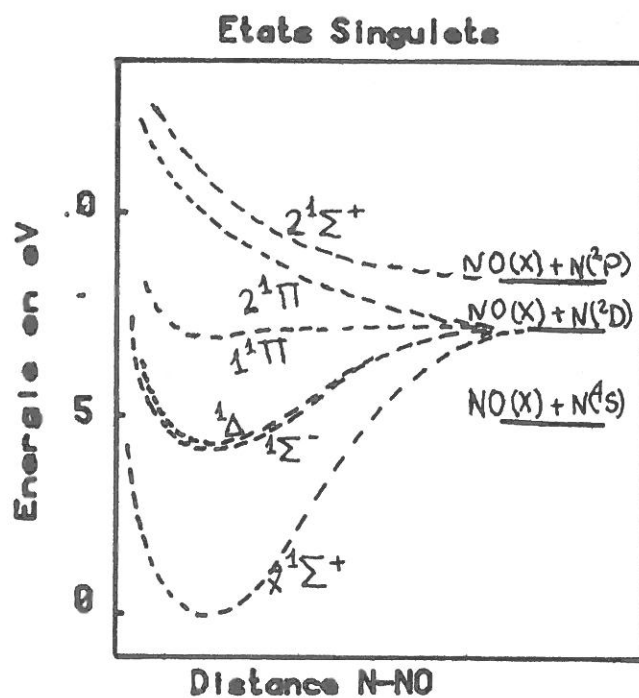


FIGURE.IV.21: Courbes de potentiel qualitatives pour le N_2O
 D'après CHUTJIAN et SEGAL [50]

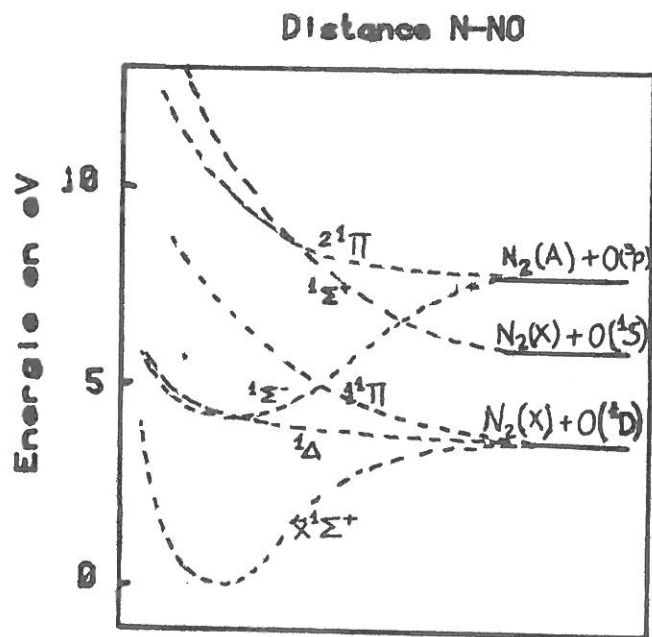


FIGURE IV.22: Courbes de potentiel qualitatives - N_2O
 D'après CHUTJIAN et SEGAL [50]

V. APPLICATIONS A L'AERONOMIE

1. INTRODUCTION

Dans cette étude nous nous sommes intéressés aux transferts d'énergie entre l'azote moléculaire métastable $N_2(A)$ et l'oxygène atomique et moléculaire, en vue d'apporter des éléments de réponse à 2 problèmes atmosphériques: (1) la production des oxydes d'azote NO et N_2O et (2) mécanisme d'excitation de l'oxygène atomique dans l'état $O(^1S)$ en zone aurorale. En effet, les oxydes d'azote jouent un rôle important dans le bilan global des constituants minoritaires de l'atmosphère moyenne en particulier de l'ozone. Leur chimie présente quelques points obscurs. Ainsi, on ne connaît pas toutes les espèces intervenant dans les réactions de production. En ce qui concerne l'excitation en zone aurorale, de l'oxygène atomique $O(^1S)$ qui conduit à l'émission à 557,7 nm - communément appelée raie verte - plusieurs mécanismes contribuent à sa production, mais leur part relative n'est pas bien définie. Cette incertitude rend difficile l'interprétation des données concernant cette émission - en particulier la détermination de la concentration en oxygène atomique - alors que c'est la raie la plus intense du spectre auroral, par conséquent facile à observer. Etant donné que $N_2(A)$ produit en quantité importante dans l'atmosphère, en particulier aurorale, peut contribuer à la production d'oxydes d'azote (NO, N_2O) et d'oxygène atomique $O(^1S)$, il est apparu intéressant de déterminer l'importance des réactions $N_2(A) + O$ et $N_2(A) + O_2$ dans la chimie de l'atmosphère.

Dans ce chapitre, nous allons résumer les derniers articles sur le bilan de l'émission à 558 nm et sur les oxydes d'azote dans l'atmosphère et nous les discuterons par rapport à notre étude. Nous rappellerons auparavant quelques données sur l'atmosphère: la densité de neutres, la température et la distribution vibrationnelle de $N_2(A)$.

2. GENERALITES SUR L'ATMOSPHERE DE LA TERRE.

2.1. Température

Traditionnellement l'atmosphère est décrite par une structure en couches définie à partir de ses caractéristiques thermiques (Figure V.1).

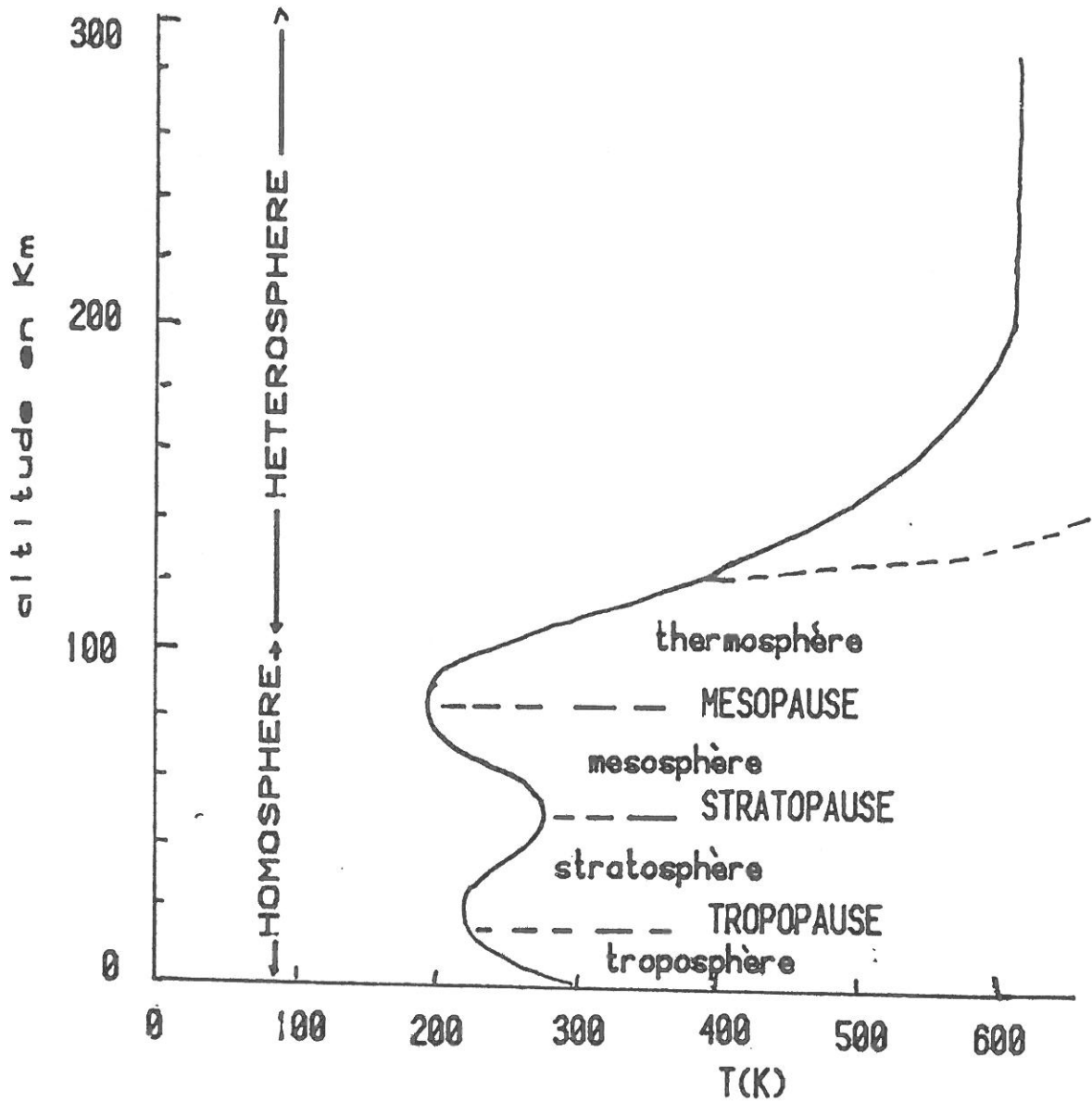


FIGURE V.1: Variation de la température de l'atmosphère en fonction de l'altitude
— Faible activité solaire
-- Forte activité solaire

Les changements sont liés à la composition atmosphérique. Ainsi l'ozone joue le rôle principal pour l'inversion de température dans la stratosphère. Les limites de ces couches dépendent de la saison et de la latitude. La tropopause équatoriale, située vers l'altitude de 16 km est à une température de 180-190 K. Aux pôles, par contre, elle est plus basse (10 km) et plus chaude (230-240 K) (81). Dans la thermosphère, la température augmente jusqu'à une limite de l'ordre de 600 K (soleil en faible activité) est beaucoup plus élevée dans des conditions de haute activité solaire. On voit donc qu'il est nécessaire de connaître la variation des coefficients de réaction avec la température pour les modélisations aéronomiques.

2.2. Les constituants majoritaires, destruction et excitation.

Jusqu'à environ 100 km, les composés majoritaires N_2 , O_2 sont en équilibre de mélange et la masse moléculaire moyenne ne varie pratiquement pas avec l'altitude (Figure V.2). En revanche, les composés minoritaires tel que l'oxygène atomique, les oxydes d'azote, l'ozone, ne sont pas en équilibre hydrostatique et ont une distribution en fonction de l'altitude qui résulte de l'équilibre chimique entre les termes de production et de destruction en y incluant les effets liés au transport surtout vertical (figures V.2 et V.4). Au-dessus de 120 km, dans l'hétérosphère, les différents constituants se séparent par diffusion. L'oxygène atomique devient le constituant prépondérant puis l'hélium au-dessus de 400 km.

Pendant le jour et au crépuscule, la source principale des réactions chimiques atmosphériques est le rayonnement solaire. De nuit, à toute latitude, l'atmosphère est encore chimiquement active, comme le montre le spectre du ciel nocturne. En effet, on y observe des raies atomiques et des bandes moléculaires, émissions des constituants tels que O_2 , O , N_2 , OH , H , N . Les processus d'excitation alors en jeu sont, au dessous de 120 km, liés aux collisions entre particules neutres avec ou sans réaction chimique. Les espèces métastables y jouent un rôle très important. C'est seulement au-dessus de cette altitude que les ions et électrons interviennent dans la chimie. En zone aurorale, de nuit, la situation est complètement différente car la source principale des réactions chimiques est la précipitation des particules chargées provenant du vent solaire et pénétrant sous certaines conditions dans

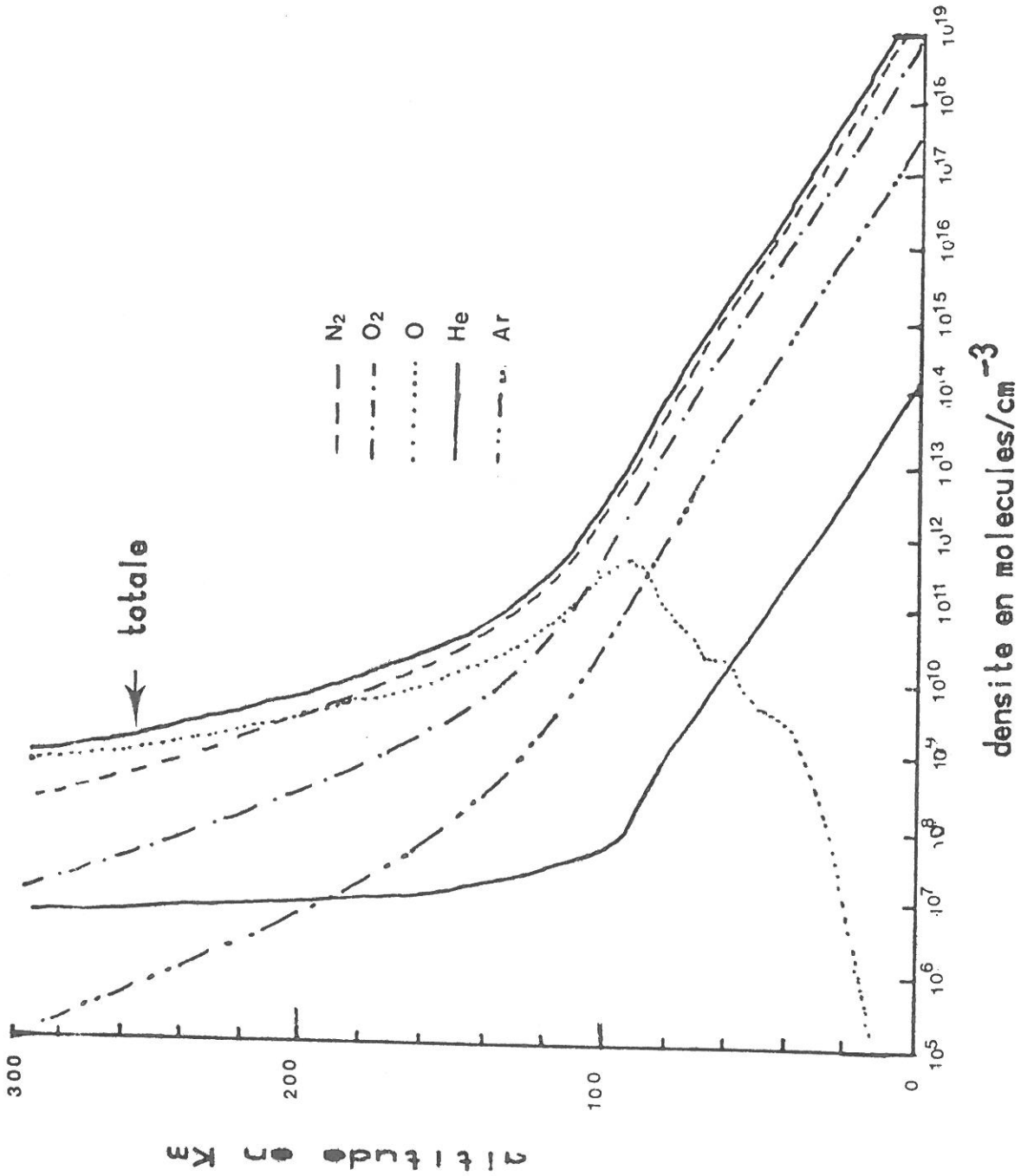


FIGURE V.2: Profils des constituants majoritaires

l'atmosphère terrestre. Les aurores boréales et australes en sont la manifestation visible. Ce sont des phénomènes sporadiques et relativement localisés dans une zone située aux hautes latitudes appelée ovale auroral, où leur probabilité de présence est très grande.

Ces particules chargées ionisent d'abord les constituants tels que O_2 , N_2 et O , puis les électrons secondaires et les électrons primaires dégradés vont continuer ce processus d'ionisation tant que leur énergie reste suffisante, ensuite ils excitent ces espèces dans des états électroniques et (ou) vibrationnels. La chimie de la zone aurorale, de nuit, en présence de précipitations de particules est très complexe car elle comporte à la fois des processus directs d'excitation par les particules énergétiques et les électrons secondaires, et des processus indirects par cascade, transfert d'énergie et de charge.

2.3. Densité de molécules métastables $N_2(A)$

Dans l'atmosphère moyenne $N_2(A)$ est produit principalement par l'action des photons U.V solaires (180-220 nm) et également des protons solaires et des électrons relativistes (6). En zone aurorale les molécules métastables $N_2(A)$ sont produites en grande quantité lors de la précipitation de particules chargées. Les premiers niveaux vibrationnels de cette molécule ($v < 6$) sont peuplés principalement par cascade radiative à partir de l'état $N_2(B)$ (4). A partir de $v > 6$, l'excitation directe de $N_2(A)$ par impact électronique est prépondérante. La décroissance de la densité à mesure que l'altitude diminue, est due à la destruction de ces états par les atomes et molécules d'oxygène. Nous pouvons voir que la population des niveaux vibrationnels élevés n'est pas négligeable. Il apparait donc nécessaire de connaître les coefficients de réaction pour les niveaux supérieurs, au moins jusqu'à $v = 6$.

La concentration de $N_2(A)$ dans l'atmosphère aurorale est déterminée à partir de l'observation des bandes de Vegard-Kaplan (95) et en estimant la contribution des différents mécanismes d'excitation et de

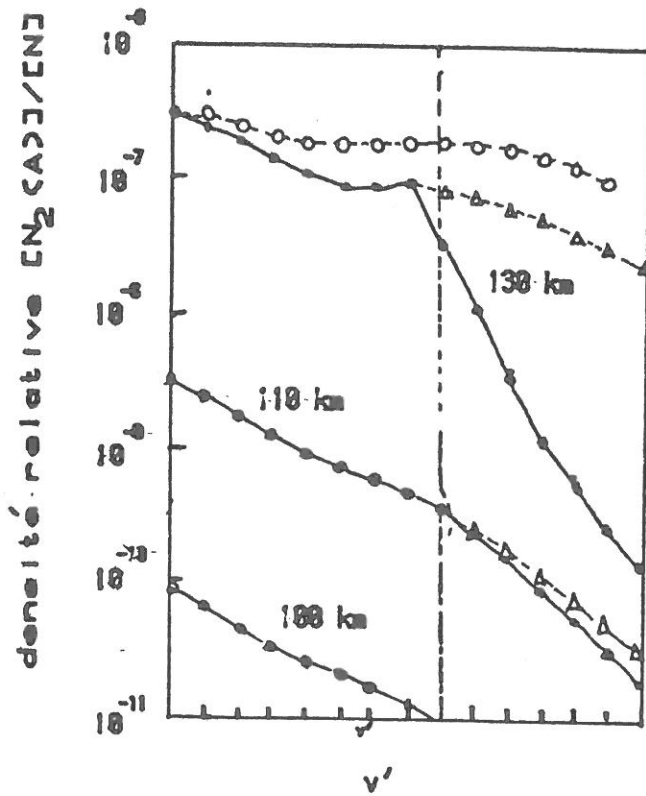


FIGURE V.3: Population des molécules $N_2(A, v')$ dans l'atmosphère. D'après CARTWRIGHT(1978) [4]

[N]: densité totale (figure V.2)

● : CARTWRIGHT(1978) [4]

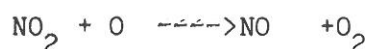
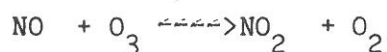
○ : SHEPANSKY et al.(1971)[82]

△ : Sans transfert A->B

désexcitation (SHARP et al.(79)(77), VALANCE JONES et GATTINGER (76) (94)).

3. LES OXYDES D'AZOTE DANS L'ATMOSPHERE (NO et N₂O)

Parmi les constituants minoritaires de l'atmosphère, les oxydes d'azote jouent un rôle important. Ils peuvent en effet contribuer efficacement à la destruction de la couche d'ozone par suite des réactions



On peut voir sur la figure V.4 que les quantités d'oxydes d'azote sont extrêmement faibles. Une petite perturbation de ces espèces peut donc avoir de grandes conséquences sur la stabilité de la couche d'ozone. Rappelons à ce sujet que les avions supersoniques (en particulier le "Concorde" volant à 17 km) ont été soupçonnés de contribuer à la destruction de cette couche. Une des sources de NO est N₂O qui, par photodissociation ou par collision avec O(¹D), conduit à la production de monoxyde d'azote. Le protoxyde d'azote N₂O, est présent dans toute la troposphère et la basse atmosphère. Il est produit principalement par l'action des bactéries lors de mécanismes complexes de dénitrification ou de nitrification de sols. La biosphère joue un rôle important comme source de N₂O (96,97). Malgré les nombreuses études effectuées jusqu'à présent, le bilan global de N₂O atmosphérique est mal connu. La question se pose de connaître l'origine du N₂O atmosphérique. Est-il dû seulement à la diffusion du N₂O troposphérique au travers de la tropopause ou existe-t-il comme pour NO une source mésosphérique? L'étude que nous avons entreprise sur les transferts d'énergie entre N₂(A) + O et O₂ fournit un élément de réponse à cette question.

D'après ZIPF(21) et ZIPF et PRASAD (6) la réaction N₂(A) + O₂ se produit avec une efficacité de 60%. Elle peut constituer une source importante de N₂O dans l'atmosphère. La figure V.4 montre cette contribution lorsque l'excitation de N₂(A) est due aux photons U.V. solaires.

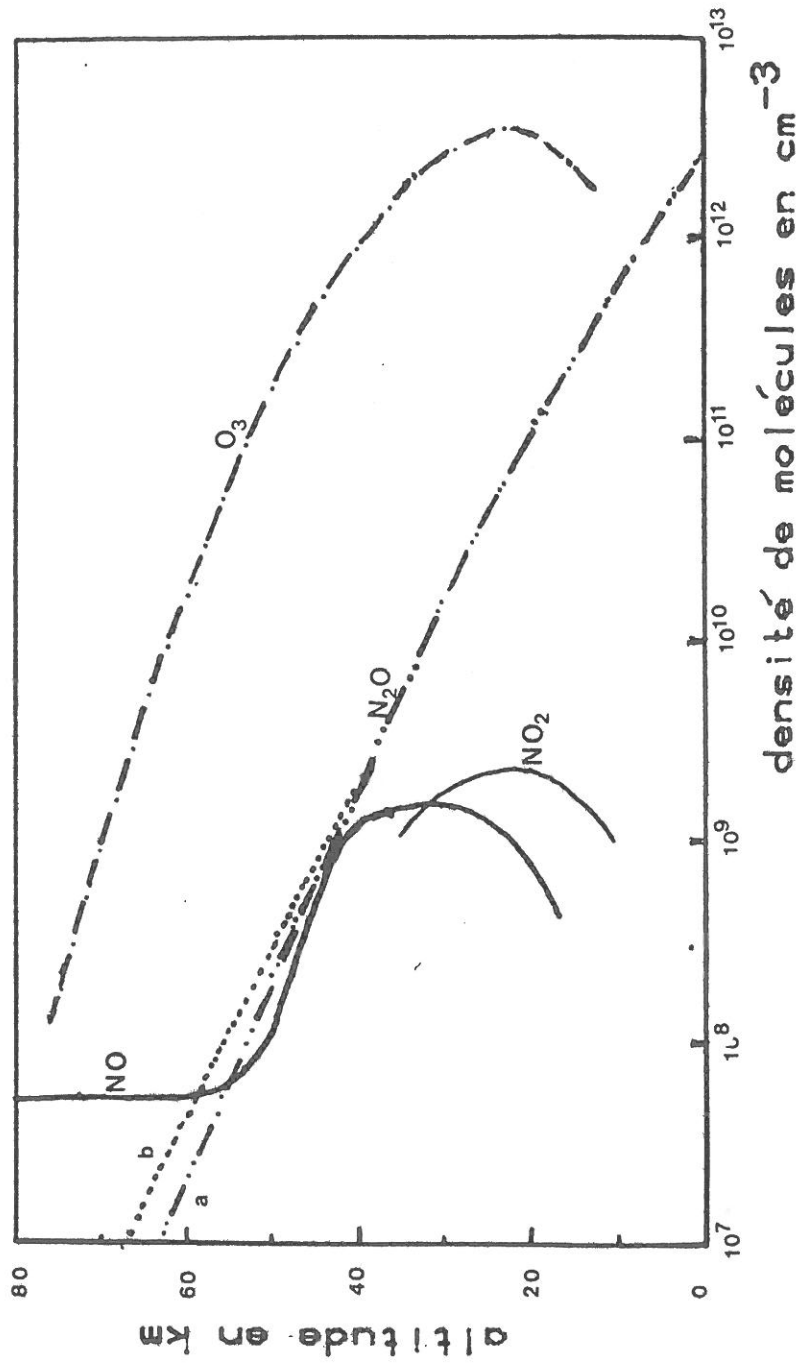
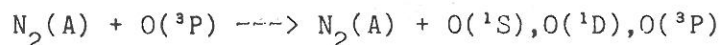


FIGURE V.4: Profils des constituants mineurs.

- a: réaction $N_2(A)+O_2 \rightarrow N_2O + O$ négligeable
- b: réaction $N_2(A)+O_2 \rightarrow N_2O + O$ avec un rapport de branchement de 0,6. (c.f. le texte)

En fait d'après nos résultats expérimentaux, le rendement de cette réaction n'est au plus que 1%. Par conséquent, ce transfert d'énergie entre $N_2(A)$ et O_2 n'est pas une source de protoxyde d'azote ni indirectement de monoxyde d'azote dans l'atmosphère.

En ce qui concerne la production de monoxyde d'azote, nous avons montré (cf. chapitre IV) que la réaction $N_2(A) + O(^3P) \rightarrow NO + N$ qui entre en concurrence avec la réaction



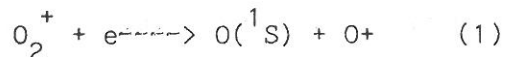
ne représente tout au plus que 20% de la réaction totale. Pour savoir si cette réaction est une source de NO comme l'a suggéré SWIDER (20) il faudrait déterminer plus précisément la valeur de ce rapport de branchement.

4. MECANISMES D'EMISSION DE LA RAIE "VERTE" DANS LES AURORES

L'identification des processus responsables de l'excitation de l'oxygène $O(^1S)$, source de la raie verte des aurores ($\lambda = 558$ nm), continue à être un des problèmes centraux de l'aéronomie. La plupart des auteurs (23,24,83) sont d'accord pour affirmer que la réaction entre les molécules métastables $N_2(A)$ et l'oxygène atomique $O(^3P)$ est une source non négligeable de $O(^1S)$. Par contre, la contribution de cette réaction au bilan de la raie verte est encore discutée (23,24,83).

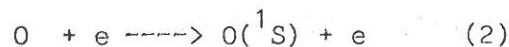
Les mécanismes considérés comme responsables de l'excitation de cette émission sont:

RECOMBINAISON DISSOCIATIVE

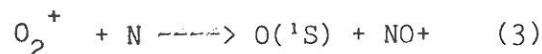


$$k_1 = 1.6 \times 10^{-10} \times (300/Te) \quad Te > 1000 \text{ K} \quad (84)$$

EXCITATION DIRECTE

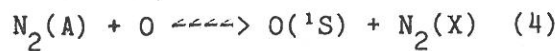


TRANSFERT REACTIF A PARTIR DE O_2^+



$$k_3 = 2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s} \quad (83)$$

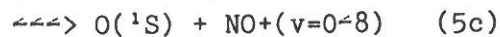
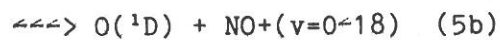
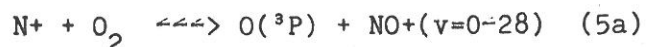
EXCITATION A PARTIR DE $N_2(A)$



$$k_4 = 2,2 \cdot 10 \text{ cm}^3/\text{s} \quad (62)$$

TRANSFERT REACTIF A PARTIR DE N^+

REES (83) à proposé récemment comme mécanisme d'excitation de $O(^1S)$ la réaction $N^+ + O_2$. Cette réaction est très exothermique (6,6 eV) et conduit à la distribution vibrationnelle de NO^+ suivante:



D'après les expériences de SMITH et al (1982) (85) sur la distribution vibrationnelle de NO^+ obtenue par ce transfert, on peut déduire une valeur du coefficient de réaction conduisant à l'excitation de $O(^1S)$. La valeur déduite par REES(81) est:

$$k_{5c} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$$

La contribution de chacune de ces réactions à la formation de l'oxygène métastable $O(^1S)$, source de la raie verte, varie suivant l'altitude et le type d'aurore (23,79,83). Nous allons discuter par la suite, le rôle de la réaction $N_2(A) + O$ comme source indirecte de la raie "verte". (Figure V.5).

4.2. Role de la réaction $N_2(A) + O$

SHARP et TORR (1979) (77), REES (1984) (83) et McDADE et LLEWELLYN (1984) (24) ont analysé les données expérimentales obtenues lors d'une aurore stable d'une part fusée (émissions de $N_2(A, 1-9)$ et de $O(^1S - ^1D)$) et d'autre part satellite (concentration d'oxygène atomique au-dessus de 160 km).

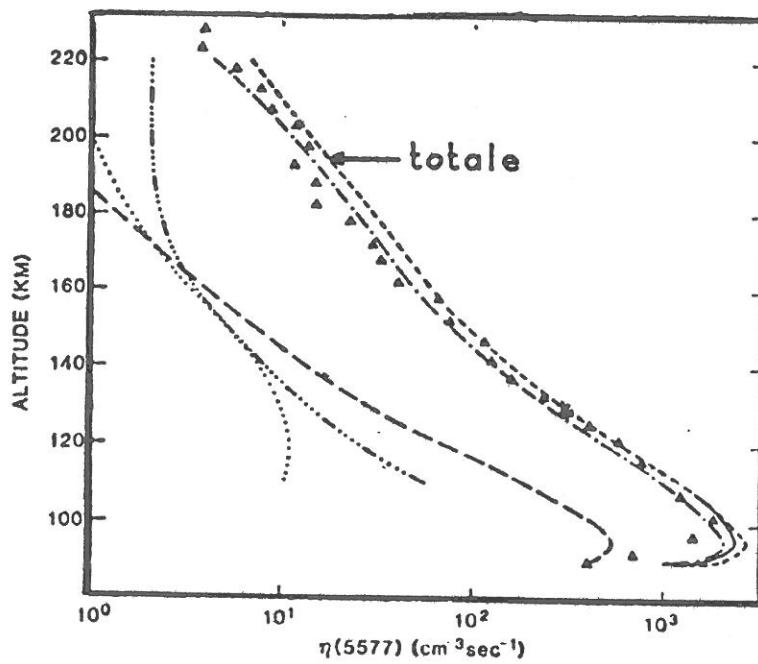


FIGURE V.5: Profils d'émission en volume de la raie 558 nm en fonction de l'altitude attribués aux différentes sources. D'après REES (1984) [83]

- $\text{N}^+ + \text{O}_2$
- $\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}$
- ... $\text{O}_2^+ + e$
- $\text{O} + e$

\blacktriangle : Valeurs mesurées par SHARP et al. (1979) [77]

Ces auteurs sont en désaccord quant à l'importance relative de la contribution de la réaction $N_2(A) + O$ à l'émission de la raie verte observée. SHARP et TORR (1979) (77) trouvent que la réaction $N_2(A) + O$ produit 85 % de l'émission $O(^1S - ^1D)$ en dessous de 160 km avec un coefficient de réaction de $2 \cdot 10^{-10}$ cm³/s et une efficacité de 0,25, qui correspond à une valeur de coefficient de réaction de $5 \cdot 10^{-11}$ cm³/s.

En utilisant les coefficients de réactions mesurés par PIPER (1982) (18) (efficacité de 75%, $k = 2,3 \cdot 10^{-11}$ cm³/s), REES (1984)(83) trouve que cette réaction est peu importante, la contribution prépondérante étant celle de la réaction $N^+ + O_2$. McDADE et LLEVELLYN déduisent des mêmes données une concentration différente d'oxygène atomique. Ils trouvent alors que les réactions $O + e$, $O_2^+ + e$ et $N_2(A) + O$ rendent compte de l'émission de la raie verte observée et qu'il n'est pas nécessaire de faire appel à d'autres réactions. L'objet de désaccord entre ces auteurs sur l'importance de la réaction $N_2(A) + O$ comme mécanisme d'excitation de $O(^1S)$, n'est pas la valeur de l'efficacité de cette réaction mesurée en laboratoire, mais l'interprétation des données géophysiques (figure.V.6).

A partir de mesures spectrales effectuées au sol par triangulation avec des caméras TV, GATTINGER et al (1985)(23) ont étudié des aurores de type B, différentes de l'exemple précédent par l'existence d'une bordure rouge en dessous de 100 km, la partie supérieure étant verte, et par la variation rapide des formes. Ils concluent de cette étude que la réaction $N_2(A) + O$ est la source la plus importante de $O(^1S)$ en utilisant le coefficient mesuré par PIPER, mais avec une efficacité de la réaction de 20% au maximum. Ce désaccord entre les mesures au laboratoire et l'interprétation des données géophysiques montre l'importance de notre étude dans ce domaine.

En laboratoire les résultats que nous avons obtenus (cf. Chapitre IV) permettent de confirmer et de fournir des informations nouvelles sur la réaction $N_2(A) + O$ comme mécanisme d'excitation de $O(^1S)$ dans les aurores (figure .V.7).

1 - Les coefficients de réaction $N_2(A) + O$ pour les niveaux vibrationnels $v = 0, 1$ et 2 sont respectivement $2,7 \cdot 10^{-11}$ cm³/s, $3,3 \cdot 10^{-11}$ cm³/s et $3,6 \cdot 10^{-11}$ cm³/s.

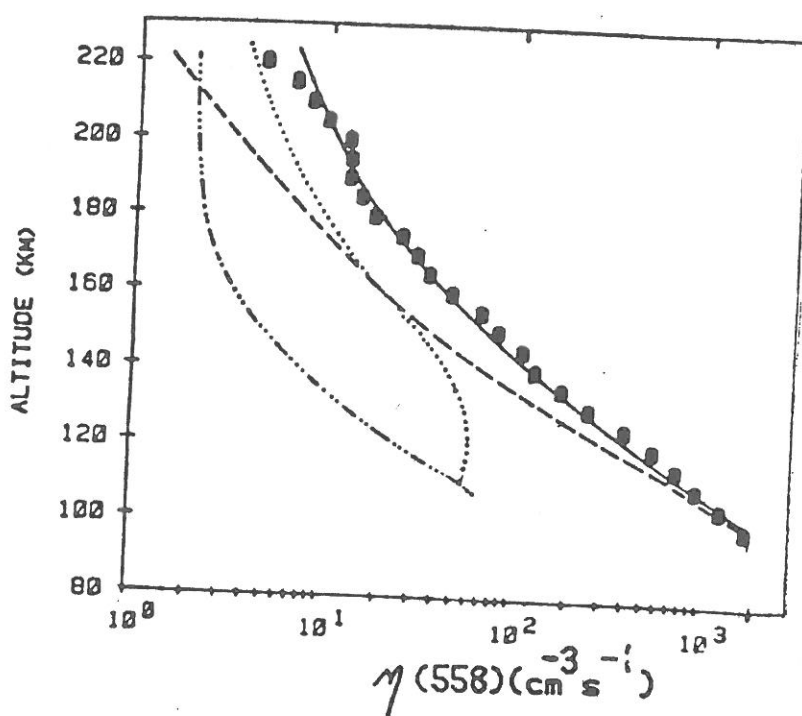


FIGURE V.6: Profils d'émission en volume de la raie 558nm en fonction de l'altitude, attribués aux différentes sources. D'après McDADE et LLEWELLYN (1984) [24].

— $N_2(A) + O$

..... $O + e$

- · - · $O_2^+ + e$

■ : Valeurs mesurées par SHARP et al. (1979) [77]

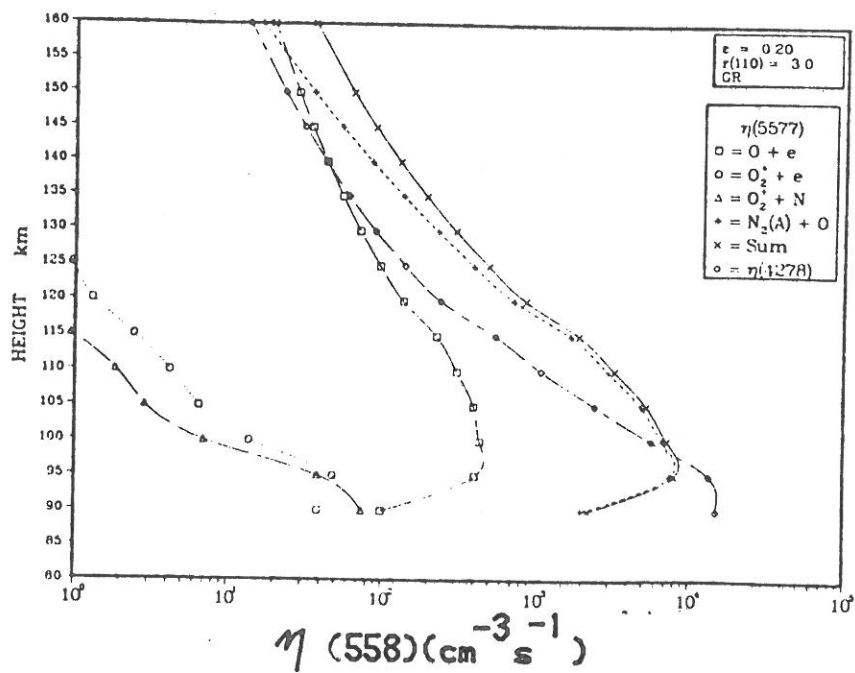


FIGURE V.7: Profils d'émission en volume de la raie 558 nm en fonction de l'altitude. D'après GATTINGER et al.(1985)[23].

$$r = \frac{\eta(558)}{\eta(428)}$$

2 - L'efficacité de la réaction pour la production de $O(^1S)$ est de $0,80 \pm 0,24$

3 - Les valeurs de k_1 et de l'efficacité, ne varient pas en fonction de la température entre 190 et 360 K, ce qui est important à connaître en géophysique et aurait être l'origine du désaccord (efficacité et k_1 décroissant en fonction de T).

4 - La réaction $N_2(A) + O_2 \rightarrow O_2^* + N_2$ suivie de $O_2^* + O \rightarrow (^1S) + O_2$, soupçonnée par McDADE et LLEWELLYN de perturber les mesures au laboratoire, a une contribution négligeable à la production de $O(^1S)$ lors de l'expérience.

De notre étude, il ressort donc, que l'on peut faire confiance aux mesures en laboratoire et que le désaccord résiderait soit dans le modèle d'atmosphère choisi soit dans les hypothèses concernant l'origine de cette bordure rouge, arguments développés par GATTINGER et al. 1985).

4. CONCLUSION

Afin de mieux situer notre contribution, rappelons qu'une des difficultés de l'interprétation des données géophysiques est que tous les paramètres nécessaires ne peuvent pas être, en général, mesurés simultanément. Il faut alors faire appel pour éliminer ces lacunes à des modèles atmosphériques où des nombreuses réactions chimiques interviennent. Dans ce cadre la notre contribution est importante dans la mesure où elle précise les coefficients des réaction $N_2(A) + O_2$ et $N_2(A) + O$, leur variation avec la température et les rapports de branchements pour la formation de N_2O et $O(^1S)$, et lève ainsi des incertitudes dans le modèle.

De plus nous apportons une contribution à ce domaine dans les 2 points suivants:

1- $N_2(A) + O_2$ n'intervient pas dans le bilan des oxydes d'azote atmosphérique comme source de N_2O . $N_2(A) + O$ serait une source possible de NO dont l'efficacité serait de l'ordre de 20% au maximum.

2- $N_2(A) + O$ est un mécanisme efficace de production de $O(^1S)$ dans les aurores.

VI. CONCLUSION

Ce travail, principalement expérimental, a été consacré à l'étude des transferts d'énergie entre les molécules métastables d'azote et les atomes et molécules d'oxygène.

Nous avons mesuré systématiquement les coefficients de réaction pour les trois premiers niveaux vibrationnels de l'état $A^3\Sigma_u^+$ de l'azote, soit avec l'oxygène moléculaire, soit avec l'oxygène atomique. Les mesures ont permis de vérifier et préciser les résultats de la littérature sur la valeur des coefficients de réaction. Nous avons pu déterminer aussi, la variation de ces coefficients avec la température et, nous avons étudié les produits formés par les transferts. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés à la formation de $O(^1S)$ par la réaction $N_2(A) + O(^3P)$ et de N_2O par la réaction $N_2(A) + O_2$. Les rapports de branchements pour ces réactions ont été déterminés.

Les principaux résultats sont les suivants:

a) - L'oxygène moléculaire ne désexcite que faiblement les molécules métastables d'azote, avec des coefficients de $2,5 \times 10^{-12}$ cm³/s, $4,0 \times 10^{-12}$ cm³/s et $4,5 \times 10^{-12}$ cm³/s pour les niveaux $v = 0, 1$ et 2 respectivement.

b) - Ces coefficients varient suivant \sqrt{T} de façon que la section efficace peut être considérée comme constante dans l'intervalle 80-560 K.

c) - L'oxygène atomique détruit les molécules métastables de l'azote, avec des coefficients de réaction de l'ordre de 10 fois supérieurs à ceux de l'oxygène moléculaire. Pour les trois premiers niveaux, les valeurs sont $2,7 \times 10^{-11}$ cm³/s, $3,3 \times 10^{-11}$ cm³/s et $3,6 \times 10^{-11}$ cm³/s respectivement.

d) - La température ne joue pas un grand rôle sur la valeur de ces coefficients. On montre que les coefficients de réaction ne varient pas significativement entre 190-365 K. Donc les sections efficaces correspondantes varient en $T^{-1/2}$.

e) - Le rapport de branchement pour la formation de N_2O par la réaction $N_2(A) + O_2$ est inférieur à 2% ($1 \pm 1\%$). Cette valeur très faible est en contradiction avec les analyses de ZIPF sur la production de protoxyde d'azote dans l'atmosphère par cette réaction.

f) - L'oxygène $O(^1S)$ constitue le produit principal de la réaction entre les métastables $N_2(A)$ et $O(^3P)$. Le rapport de branchement de cette réaction est de 80 %, ce qui fait de cette réaction une source importante de la raie "verte" des aurores.

g) - Le coefficient de branchement ne semble pas varier avec la température. On trouve 0,92 à 365 K, 0,80 à 300K et 1,0 à 190 K.

Il n'existe actuellement aucune théorie permettant l'interprétation de ces résultats. Les problèmes théoriques sur ces transferts restent donc posés. D'autres mesures expérimentales sont nécessaires, principalement pour étudier l'évolution des coefficients de réactions à des niveaux vibrationnels supérieurs à 2 et pour étudier la formation d'autres produits. Ces produits pourraient être NO par la réaction $N_2(A) + O(^3P)$ et diverses espèces d'oxygène par le transfert $N_2(A) + O_2$. De plus, comme la réaction $N_2(A) + O_2$ n'est pas une source importante de N_2O , le problème du bilan de protoxyde d'azote dans l'atmosphère reste encore ouvert. Quant à l'importance de la réaction $N_2(A) + O$ dans la production de $O(^1S)$ dans les aurores, il semble que le problème pourtant très ancien ne soit pas encore résolu. On peut citer à ce sujet la conclusion de l'article de GATTINGER, HARRIS et VALLANCE JONES (1985). "It must however be emphasised that the excitation processes for the green line may yet provide some surprises".

B I B L I O G R A P H I E

- (1) G. CERNOGORA, L.HOCHARD, M.TOUZEAU, C.M.FERREIRA. J.Phys.B, 14 (1981) 2977
- (2) G.CERNOGORA, C.M.FERREIRA, L.HOCHARD, M.TOUZEAU, J.LOUREIRO. J.Phys.B,17 (1984) 4429.
- (3) G.BLACK, R.M.HILL, R.L.SHARPLESS, T.G.SLANGER, N.ALBERT.J. of Photoch. 22 (1983) 369.
- (4) D.C.CARTWRIGHT. J.Geophys.Res. 83 (1978) 517.
- (5) D.E.SHEMANSKY,A.L.BROADFOOT.J.of Geophys.Res. 78 (1973) 2357.
- (6) E.C.ZIPF,S.S.PRASAD. Nature,295 (1982) 133.
- (7) J.A.MAYER,D.H.KLOSTERBOER, D.W.SETSER. J.Chem.Phys. 55 (1971) 2084.
- (8) L.DEPERASINSKA, J.A.BESWICK, A.TRAMER. J.Chem.Phys. 71 (1979) 2477.
- (9) W.G.CLARK, D.W.SETSER. J.Phys.Chem. 84 (1980) 2225.
- (10) J.W.DREYER, D.PERNER,C.R.ROY. J.Chem.Phys. 61 (1974) 3164.
- (11) T.G.SLANGER, B.J.WOOD, G.BLACK. J. of Photoch. 2 (1973/74) 63.
- (12) J.M.THOMAS,J.B.JEFFRIES,F.KAUFMAN. Chem. Phys.Lett. 102 (1983) 50
- (13) L.G.PIPER,G.E.CALEDONIA, J.P.KENNEALY. J.Chem.Phys. 74 (1981) 2888.
- (14) E.C.ZIPF,S.S.PRASAD.Nature, 287 (1980) 525.
- (15) M.P.IANNUZZI,F.KAUFMAN. J.Phys.Chem. 85 (1981) 2163.
- (16) L.G.PIPER,G.E.CALEDONIA,J.P.KENNEALY. J. Chem.Phys. 75 (1981) 2847.
- (17) M.P.IANNUZZI,J.B.JEFFRIES,F.KAUFMAN. Chem.Phys.Lett. 87 (1982) 570.
- (18) L.G.PIPER. J.Chem.Phys. 77 (1982) 2373.
- (19) K.S.KLOPOVSKY,A.A.NECHAEV,A.P.OSIPOV,L.G.PERSIANTSEV, V.M.POLUSHKIN,A.T.RAKHIMOV,T.V.RAKHIMOVA,N.V.SUETIN.Proc.16 Int.Conf.In Phen.In Ion.Gaz. 4 (1983) 543.
- (20) W.SWIDER, Geophys.Res.Lett. 3 (1976) 335
- (21) E.C.ZIPF. Nature, 287 (1980) 525.

- (22) W.E.SHARP, M.H.REES, A.I.STEWART. J. Geophys. Res. 84 (1979) 1977.
- (23) R.L.GATTINGER, F.R.HARRIS, A.VALANCE JONES. Plan. Spac. sci. 33 (1985).
- (24) I.C.McDADE, E.J.LLEWELLYN, R.G.H.GREER, W.WITT. Can. J. Phys. 62 (1984) 780.
- (25) S.DUSCHMAN, J.M.LAFERTY. Scientific Foundation of Vacuum Technique, second edition, (1962), 806p.
- (26) M.TOUZEAU, Thèse, Univ. Paris-Sud. (1978)
- (27) N.SADEGUL. à être publié.
- (28) A.LOFTHUS, P.H.KUPRENIE. J. Phys. Chem. Ref. Data 6 (1977) 113
- (29) D.H.STEDMAN, D.W.SETSER. Chem. Phys. Lett. 8 (1984) 542.
- (30) C.M.FERREIRA, M.TOUZEAU, L.HOCHARD, G.CERNOGRORA. J. Phys. B, 17 (1984) 4439.
- (31) N.SADEGUI, D.W.SETSER. J. Chem. Phys. 79 (1983) 2710.
- (32) A.ROTEM, S.ROSENWAKS. Opt. Engin. 22 (1983) 564.
- (33) J.W.DREYER, D.PERNER. J. Chem. Phys. 58 (1973) 1195.
- (34) E.C.ZIPF. J. Chem. Phys. 7 (1963) 2034.
- (35) D.LEVRON, A.V.PHELPS. J. Chem. Phys. 65 (1978) 2260.
- (36) D.LEVRON, A.V.PHELPS. J. Chem. Phys. 69 (1978) 2260.
- (37) A.R.DE SOUZA, M.TOUZEAU. Proc. 16 Int. Conf. In Phen. Ion. Gas. 4 (1983) 355 .
- (38) A.B. CALLEAR, P.M; WOOD. Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 272.
- (39) C.R.ROY, J.W.DREYER, D.PERNER. J. Chem Phys. 63 (1975) 2131
- (40) J.O.HIRSCHFELDER, C.F.CURTIS. Molecular Theory of Gases and Liquids. John Wiley & sons Inc. New York, (1957) 1219p.
- (41) J.R.YOUNG. J. of Apl. Phys. 30 (1959) 1671.
- (42) A.E.HEDIN, B.B.HINTON, G.A.SCHMITT. J. Geophys. Res. 78 (1973) 4651.
- (43) C.BIGUENET. Le vide, 159-10 (1972) 143.
- (44) D.RAPP, P.E.GOLDEN. J. Chem. Phys. 43 (1965) 1964.
- (45) E.MARK, J.D.MARK, Y.B.STEPHAN. J. Chem. Phys. 75 (1981) 4446
- (46) R.D.HILL, R.G.RINKER, A.COUCOUVINOS. J. of Geophys. Res. 89 (1984) 1411.
- (47) M.VENUGOPLAN, A.RAJEI-RIZI, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge 126 (1981) 15
- (48) P.H.KRUPENIE, J. Phys. Chem. Ref. Data. 1 (1972) 423.
- (49) D.E.SHEMANSKY. J. Phys. Chem. 51 (1969) 689.
- (50) A.CHUTJIAN, G.A.SEGAL. J. Chem. Phys. 57 (1973) 3069.
- (51) R.J.DONOVAN, D.HUSAIN. Chem. Rev. 70 (1970) 491.

- (52) A.FONTIJN, C.B.MEYER, H.LSCHIFF.J.Chem.Phys.40 (1964) 64
- (53) G.A.WOOLSEY,P.H.LEE,W.D.SLAFER.J.Chem.Phys. 67 (1977) 1220.
- (54) M. SUTOH,Y.MORIOKA,M.NAKAMURA. J.Chem.Phys. 1 (1980) 20.
- (55) P.HARTECK,S.ONDES. J.Chem.Phys. 27 (1957) 546.
- (56) D.GOLOMB,J.H.BROWN.J.Phys.Chem. 63 (1975) 5246.
- (57) W.SHARP.J.Geophys.Res.76 (1971) 987.
- (58) A.VALANCE JONES,R.L.GATTINGER.J.Geophys.Res. 81 (1976) 497.
- (59) D.G.TORR,W.SHARP.Geophys.Res.Lett. 6 (1979) 800.
- (60) J.A.MEYER,D.W.SETSER,D.H.STEDMA .Astrophys.Journal.157 (1969)
1027.
- (61) J.O.DUNN,R.A.YOUNG.Int.J.Chem.Kinet. 8 (1976) 161.
- (62) A.R.DE SOUSA,M.TOUZEAU.7thEuropean Sectional Conf. on the Atomic
and Mol. Phys. of Ion. Gazes. (1984) 53.
- (63) R.R.O'NEIL,E.T.P.LEE,E.R.HUPPLJ.Geophys. Res.84 (1979) 823.
- (64) I.ARNOLD,F.J.COMES. Chem.Phys. 42 (1979) 231.
- (65) I.D.CLARK,L.T.N.JONES,R.P.WAYNE.Proc.Roy.Soc.Lond.317 (1970)
407.
- (66) G.BLACK,T.G.SLANGER.J.Chem.Phys.74 (1981) 6517.
- (67) C.NICOLAIDES,O.SINANOGLU,P.WESTHUAUS.Phys.Rev. 4 (1971) 1400.
- (68) A.CORNEY,O.M.WILLIAMS.J.Phys.B.5 (1972) 686.
- (69) F.STUHL,K.H.WELGE. Can.J.Chem.47 (1969) 1870.
- (70) K.W.WELGE, R.J.ALKINSON. J.Chem.Phys.4 (1976) 431.
- (71) T.G. SLANGER, G.BLACK. Geophys.Res.Lett.8 (1981) 535.
- (72) T.G. SLANGER,G.BLACK.Geophys.Res.Lett. 8 (1981) 535.
- (73) T.G.SLANGER,B.J;WOOD,G.BLACK.Chem.Phys. Lett. 17 (1972) 401.
- (74) E.C.ZIPF.Bull.Am.Soc.14 (1969) 264.
- (75) H.M.STOCK,J.Phys. B. 6 (1973) L86.
- (76) D.E.SHEMANSKY,N.P.CARLETON. J.Chem.Phys. 51 (1969) 682.
- (77) W.E.SHARP, M.H.REES, A.LSTEWART.J.Geophys.Res. 84(1979)1977.
- (78) A.W.YAU,G.G.SHEPHERD.Planet.Space Sci.27 (1979) 481.
- (79) I.C.McDADE,E.J.LLEWELLYN.Planet.Space Sci.32 (1984) 1195.
- (80) S.S.PRASAD, E.C.ZIPF.Nature, 291 (1981) 564
- (81) C.MULLER. La Recherche, 130 (1982) 180
- (82) D.E.SHEMANSKY, A.L.BROADFOOT. J.Quant.Spectrosc.Radiat.
Transfert.11 (1971) 1401
- (83) M.H.REES, Planet.Space Sci. 32 (1984) 373
- (84) E.G.ZIPF. J. Geophys.Res. 85 (1980) 4232
- (85) W.E.SMITH, V.M.BIERBAUM, S.R.LEONE. Chem Phys.Lett. 94

1983) 398

- (86) G.N.HAYS, H.J.OSKAM. J.Chem.Phys. 59 (1973) 1507
- (87) G.N.HAYS, H.J.OSKAM. J.Chem.Phys. 59 (173) 6088
- (88) M.MOISAN, C.BEAUDRY,P.LEPRINCE. IEEE Transaction in Plasma Science, Ps-3 (1975) 55
- (89) C.M.FERREIRA, J.Phys.D. 14 (1981) 1811.
- (91) U.C.SRIDHAN, B.REIMANN, F.KAUFMAN. J.Chem.Phys. 73 (1980) 1286
- (92) V.R.KRUGER, D.R.OLANDER. J.Phys.Chem. 80 (1976) 1676
- (93) J.W.McCONKEY, K.A.MORAN, J.A.KENNAHAN. J.Chem. Phys. 54 (1971) 4513
- (94) A.VALANCE JONES, RL.GATTINGER. Can.J.Phys. 54 (1976) 2128
- (95) A.VALANCE JONES,Aurora, Geophysics and Astrophysics Monographs 9, .Rendel, Dordrecht,(1974)
- (96) G.BRASSEUR. Introduction à la Physico Chimie de l'Atmosphère Moyenne, Masson, 1982.
- (97) H.LEVY II, J.D. MAHLMAN, W.J.MOXIN. J.Geophys.Res. 87 (1982) 3061

APPENDICE I

PROBABILITES DE TRANSITIONS DES PRINCIPAUX

SYSTEMES DE L'AZOTE NEUTRE

1. Le deuxième positif

Le deuxième système positif est constitué par des transitions radiatives entre l'état $N_2(C^3\Pi_u)$ et l'état $N_2(B^3\Pi_g)$. Ce système très intense, est constitué de bandes émises dans le bleu et l'U.V.proche, dégradées vers les faibles longueurs d'onde. Sur le tableau AI.1 nous présentons les probabilités de transitions et les longueurs d'onde des têtes de bandes de ce système. Une étude sur les structures rotationnelles et des émissions de ce système est faite par SHADEE(1964)(1) et HERZBERG(2).

2. Le premier système positif

Les transitions entre l'état $B^3\Pi_g$ et l'état métastable $A^3\Sigma_u^+$ constituent le premier système positif. Il est constitué par une émission intense dans un domaine spectral situé dans le rouge et l'infrarouge proche. La structure des bandes est compliquée, du fait, de posséder des têtes multiples (3,4). Les probabilités de transitions et les longueurs d'onde des têtes de bandes sont présentées dans le tableau AI.2.

3. Le système VEGARD-KAPLAN

Les transitions interdites par moment dipolaire électrique, entre le triplet $A^3\Sigma$ et le singlet $X^1\Sigma$ de l'azote, ont une très faible probabilité de transition. Ces émissions se situent dans l'U.V., jusqu'au bleu (125-532 nm). Les bandes caractéristiques de ce système, sont dégradées vers le rouge, ce qui permet de les distinguer des bandes du deuxième positif et du NO(γ), qui sont dégradées vers le bleu.

La durée de vie de l'état $A^3\Sigma$ a été déterminée par SHEMANSKY(5). Il trouve une valeur de l'ordre de 2s avec

1,3 s pour $\Sigma = 0$

2,6 s pour $\Sigma = \pm 1$

Sur le tableau AI.3, nous donnons les probabilités de transitions pour le sous-état $\Sigma = 0$. Si on considère que les trois états sont également peuplés on a:

$$N_0 = N_{-1} = N_{+1}$$

et

l'émission totale = $Nx(A_0 + A_{-1} + A_{+1})/3$

où N est la population de la somme des trois états. Comme $A_0 = A_{\pm 1} \times 2$ on trouve:

$$\text{L'émission totale} = (2A_0 / 3)N$$

De cette façon on peut supposer la probabilité moyenne des trois états comme égale à $2A_0 / 3$ et les valeurs tabulées doivent, donc être multipliées par 2/3 pour tenir compte des trois sous états.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. SHADEE. Bull.stro.Inst.Neth.17 (1964) 311
- (2) G.HERSBERG.Spectra of diatomic molecules (Von Nostrand 1971).
- (3) C.SERRE, Thèse de 3ème cycle.Université de Limoges (1975).
- (4) L.HOCHARD, A.RICARD, M.TOUZEAU. Diagnostics optiques d'une décharge luminescente d'azote. Rapport L.P.148 (1975).
- (5) D.E.SHEMANSKY, N.P.CARLEON. J.Chem.Phys.51 (1969) 682.
- (6) D.E.SHEMANSKY. J.Chem.Phys.51 (1969) 689

v' \ v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	τ
0	13.9 3371.3	8.88 3576.9	3.34 3804.9	.96 4059.4	.052 4343.6						3.66 10^{-8} s
1	13.8 3159.3	.53 3338.9	5.49 3536.7	4.62 3755.4	2.12 3998.4	.72 4269.7	.20 4574.3	.05 4916.8			3.63 10^{-8} s
2	4.81 2976.8	11.41 3136	1.00 3309	1.65 3500.5	3.80 3710.5	2.77 3943.0	1.27 4200.5	.46 4490.2	.14 4814.7	.038 5179.	3.66 10^{-8} s
3	.64 2819	8.68 2962	6.40 3116.7	3.34 3285.3	0.89 3469.	2.19 3671.9	2.66 3894.6	1.66 4141.8	.74 4416.7	.27 4723.5	3.75 10^{-8} s
4		1.48 2814.	10.37 2953.	3.04 3104.	4.28 3268.1	.17 3446.	.90 3641.7	2.06 3857.9	1.73 4094.8	.95 4355.	4.00 10^{-8} s

TABLEAU A 1.1 - Longueur d'onde des têtes de bandes (en Angström) et probabilités de transition (en unités $10^6 s^{-1}$)
- de $N_2(C^3\Pi_u) - (B^3\Pi_g)$

D'après JAIN et SAHNI, J.Q.S.R.T. 7. (1967) 475 (valeurs normalisées à partir de $(v' 0)_j = 3.66 \cdot 10^{-8}$ s
par LOFFHUIS et KRUPENIE, Journal of Physical and Chemical Reference Data 6 (1977) 113).

v' v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	$\sum_{v''} A_{v''}$	Extrap- olated
0	10469.0	12316.6	14894.5	18739.1	25082.9	37522.0									1.12+5	1.12+5
1	6.25+4	3.56+4	1.12+4	2.47+3	3.97+2	4.24+1									1.28+5	1.29+5
2	883.4	10179.0	11878.1	14201.7	17569.3	22882.9	32503.7								1.42+5	1.43+5
3	8.72+4	4.12+2	1.85+4	1.48+4	5.69+3	1.40+3	2.27+2								1.54+5	1.54+5
4	7732.0	8695.3	9905.7	11470.9	13572.1	16538.8	21039.8	28671.4	44417.6						1.62+5	1.64+5
5	4.44+4	6.17+4	1.25+4	2.68+3	1.05+4	7.29+3	2.71+3	6.39+2	8.87+1						1.72+5	1.73+5
6	6858.3	7605.8	8516.0	9647.7	11092.0	12997.4	15624.1	19473.2	25648.7	37156.2	66089.9				1.78+5	1.81+5
7	1.07+4	7.73+4	2.17+4	2.85+4	7.97+2	3.88+3	6.33+3	3.68+3	1.24+3	2.57+2	2.54+1				1.81+5	1.88+5
8	6173.1	6772.1	7484.4	8344.7	9403.8	10738.4	12470.6	14806.6	18124.8	23202.8	31932.9	50431.6			1.82+5	1.95+5
9	1.29+3	3.02+4	8.36+4	1.54+3	2.94+4	7.84+3	1.93+2	1.52+3	3.74+3	1.84+3	5.44+2	9.03+1			1.82+5	2.01+5
10	5621.6	6114.1	6688.7	7367.5	8181.0	9172.9	10407.7	11985.9	14071.2	16951.5	21182.2	27993.4	40756.3		1.78+5	1.88+5
11	7.42+1	5.08+3	5.26+4	6.86+4	3.02+3	1.91+4	1.52+4	1.10+3	1.02+3	2.81+3	2.13+3	8.95+2	2.24+2		1.81+5	1.88+5
12		5581.6	6056.7	6608.0	7255.0	8024.4	8953.8	10097.6	11538.2	13405.9	15920.7	19483.8	24914.0	34170.0	1.78+5	1.81+5
13		3.71+2	1.19+4	7.09+4	4.38+4	1.58+4	7.10+3	1.76+4	5.11+3	---	1.40+3	1.93+3	1.17+3	4.24+2	1.81+5	1.88+5
14		5542.7	6000.9	6529.7	7146.5	7874.4	8745.6	9806.0	11123.1	12800.7	15007.4	18035.1	22434.2		1.81+5	1.88+5
15		1.07+3	2.14+4	8.10+4	2.03+4	2.88+4	5.09+2	1.43+4	9.39+3	1.12+3	2.31+2	1.26+3	1.22+3		1.81+5	1.88+5
16		5504.9	5946.7	6453.9	7041.8	7730.4	8547.4	9531.1	10736.9	12247.4	14191.7	16781.1			1.82+5	1.95+5
17		2.34+3	3.25+4	8.15+4	4.94+3	3.50+4	1.38+3	8.11+3	1.15+4	3.73+3	9.33+1	4.62+2			1.82+5	1.95+5
18		5092.2	5468.0	5893.9	6380.3	6940.5	7592.1	8358.3	9271.4	10376.4	11739.1	13456.6			1.82+5	2.01+5
19		7.77+1	4.29+3	4.38+4	7.31+4	---	3.28+4	7.66+3	2.44+3	1.04+4	6.47+3	1.17+3			1.82+5	2.01+5
20		5068.2	5432.0	5842.5	6308.8	6842.6	7458.9	8177.6	9025.3	10038.9	11268.9				1.78+5	2.07+5
21		1.59+2	6.92+3	5.38+4	5.86+4	3.99+3	2.44+4	1.54+4	---	6.96+3	7.95+3				1.65+5	2.13+5
22		5044.8	5397.0	5792.5	6239.3	6747.7	7330.5	8004.5	8791.8	9721.0					1.65+5	2.13+5
23		2.82+2	1.01+4	6.11+4	4.14+4	1.33+4	1.38+4	2.09+4	1.58+3	2.98+3					1.60+5	2.18+5
24		5022.1	5362.8	5743.6	6171.7	6655.6	7206.6	7838.5	8568.8						1.60+5	2.18+5
25		4.49+2	1.38+4	6.49+4	2.48+4	2.37+4	4.86+3	2.19+4	6.03+3						1.60+5	2.18+5

TABLEAU 1.2: Longueur d'ondes des têtes de bandes du premier système positif de l'azote. D'après LOFTHUS et KRUPENIE (1)

$V_1 \backslash V_2$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	2010	2188	2216	2333	2462	2604	2761	2937	3132	3353	3602	3889	4219	4604	5069	5604
1	4.1E-6	6.0E-4	0.0065	0.029	0.076	0.131	0.163	0.154	0.113	0.065	0.031	0.012	0.0036	0.0E-4	1.0E-4	3.0E-5
2	1953	2046	2147	2258	2376	2510	2656	2818	2997	3199	3425	3693	3976	4319	4717	5167
3	3.1E-5	6.5E-4	0.0038	0.033	0.045	0.022	0	0.035	0.114	0.168	0.154	0.1	0.051	0.02	0.0061	0.0015
4	1901	1969	2085	2188	2301	2425	2560	2710	2877	3061	3268	3502	3767	4072	4424	4836
5	7.5E-4	0	0.0051	0.012	0.0028	0.0083	0.052	0.065	0.019	0.0049	0.073	0.15	0.16	0.11	0.056	0.021
6	1052	1037	2027	2124	2239	2346	2475	2619	2766	2937	3128	3341	3582	3856	4170	4533
7	0.0043	0.0017	5.9E-4	0.7E-4	0.004	0.028	0.023	0	0.038	0.00	0.037	3.4E-4	0.056	0.136	0.149	0.1
8	1087	1067	1972	2066	2165	2274	2394	2524	2667	2825	3001	3197	3417	3665	3947	4272
9	0.014	0.0079	1.6E-4	2.2E-4	0.0079	0.01	4.3E-4	0.031	0.04	0.0014	0.034	0.064	0.041	2.4E-4	0.055	0.13
10	1705	1641	1922	2010	2105	2208	2328	2443	2577	2723	2886	3067	3263	3496	3752	4044
11	0.0337	0.016	3.7E-4	1.6E-4	0.0031	3.9E-5	0.014	0.021	0	0.036	0.047	0.0015	0.038	0.5E-4	0.033	0.002
12	1726	1738	1876	1959	2049	2146	2252	2368	2493	2631	2782	2950	3137	3344	3578	3843
13	0.062	0.021	5.7E-5	2.9E-4	1.4E-4	0.0023	0.011	3.7E-4	0.021	0.028	0	0.044	0.045	0	0.049	0.079
14	1688	1758	1832	1911	1997	2080	2190	2298	2417	2546	2689	2844	3016	3208	3423	3664
15	0.0996	0.017	0.0034	0.0022	0	0.0023	0.017	0.006	0.019	4.0E-5	0.031	0.027	0.028	0.0055	0.034	0.0026
16	1654	1720	1792	1867	1949	2037	2132	2235	2347	2469	2602	2747	2908	3086	3284	3506
17	0.14	0.0082	0.014	0.0031	5.0E-5	3.5E-4	2.1E-4	0.0091	0.0021	1.2E-4	0.022	0.0011	0.042	0.018	0.012	0.062
18	1622	1685	1754	1827	1904	1988	2079	2177	2282	2397	2522	2659	2809	2975	3159	3363
19	0.018	7.5E-4	0.028	0.0012	0.0016	3.2E-5	0.0011	0.0033	0.002	0.017	9.1E-4	0.025	0.017	0.0091	0.048	0.0051
20	1592	1652	1716	1788	1863	1943	2029	2122	2223	2331	2449	2579	2720	2872	3046	3235
21	0.21	0.0027	0.038	1.3E-4	0.005	0	3.4E-4	9.3E-5	0.006	0.0041	0.00634	0.019	0.0016	0.036	0.0056	0.026
22	1563	1622	1685	1752	1824	1900	1983	2071	2167	2278	2393	2534	2637	2782	2943	3119
23	0.23	0.019	0.039	0.0054	0.007	2.2E-4	2.0E-5	2.9E-4	0.0039	1.7E-4	0.014	9.9E-4	0.021	0.012	0.013	0.036
24	1536	1593	1654	1716	1787	1861	1940	2024	2115	2214	2320	2436	2562	2698	2849	3014
25	0.24	0.051	0.03	0.019	0.005	0.0025	3.3E-4	2.5E-4	6.0E-4	3.3E-4	0.0039	0.0044	0.017	0.0012	0.031	0.0016
26	1511	1566	1624	1687	1753	1824	1898	1981	2068	2162	2263	2373	2492	2621	2763	2918
27	0.24	0.0926	0.016	0.036	0.0011	0.007	1.2E-4	0	1.0E-5	0.0036	1.7E-4	0.011	0.0022	0.016	0.01	0.013

TABLEAU 1.3: Probabilités de transitions du système VEGARD-KAPLAN
D'après SHEMANSKY[6].



APPENDICE 2

REPONSE SPECTRALE DU SYSTEME DE DETECTION

La reponse relative de l'ensemble monochromateur, photomultiplicateur et compteur de photons, en fonction de la longueur d'onde a été déterminée à l'aide des sources de référence suivantes: lampe à ruban de TUNGSTÈNE, arc au XENON haute pression, bandes NO(γ), bandes du deuxième positif de l'azote et bandes VEGARD-KAPLAN de l'azote.

1. Sources de TUNGSTENE et XENON

La lampe à ruban de tungstène n'est utilisée que pour les longueurs d'onde supérieures à 400 nm car la lampe est à ampoule en verre. La température du ruban a été déterminée par JOLLY (1), pour des lampes du même type dans les mêmes conditions, avec un pyromètre optique. L'intensité lumineuse est celle d'un corps noir à la même température corrigée par l'émissivité $E(\lambda, T)$ donnée d'après DES VOS (2).

La Loi de Plank donne l'intensité lumineuse émise par unité de longueur d'onde et d'angle solide

$$I = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{E(\lambda, T)}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda T}\right) - 1} \quad (A2.1)$$

Les mesures ont été faites pour une température $T_i = 2400K$ obtenue pour un courant de 13,6 A dans le ruban de tungstène. Les intensités calculées par l'équation (1) sont rapportées dans le tableau A2.1.

L'intensité émise par la lampe au Xenon haute pression (OSRAM 150 W) en fonction de la longueur d'onde est donnée dans la figure A2.1. La lumière émise par cette lampe, nous a permis de déterminer la réponse spectrale du système de détection entre 200 et 600 nm.

2. Calcul de la réponse relative

Compte tenu de l'émission spectrale des deux sources de référence, nous avons calculé la réponse spectrale du système de détection, normalisée arbitrairement.

Pour obtenir la réponse relative $R(\lambda)$ nous avons utilisé la méthode suivante:

Pour une longueur d'onde de référence on a:

$$\frac{hc}{\lambda_r} = k_{\lambda_r} I_{\lambda_r} \quad (A2.2)$$

où H_{λ_r} est le nombre de photons enregistré, K_{λ_r} une constante arbitraire et I_{λ_r} la luminance de la lampe a une longueur d'onde λ_r .

Pour une longueur d'onde

$$\frac{hc H_{\lambda}}{\lambda} = k_{\lambda} I_{\lambda} \quad (A2.3)$$

donc

$$R(\lambda) = \left(\frac{H_{\lambda}}{H_{\lambda_r}} \right) \left(\frac{I_{\lambda_r}}{I_{\lambda}} \right) \left(\frac{\lambda_r}{\lambda} \right) \quad (A2.4)$$

La valeur relative de R en fonction de λ est visualisée sur la figure A2.2.

3. Utilisation des bandes NO(γ), V.K. et du 2⁺

L'émissivité I_{λ_r} en fonction de la probabilité de transition A_{λ_r} , de la population du niveau supérieur et la longueur d'onde par

$$I_{\lambda_r} = N_o A_{\lambda_r} \frac{hc}{\lambda_r} \quad (A2.5)$$

donc, nous pouvons écrire

$$S_{\lambda_r} = K_{\lambda_r} N_o A_{\lambda_r} \quad (A2.6)$$

où S_{λ_r} est la surface de la bande en nombre de photons enregistrée dans les mêmes conditions expérimentales que pour les lampes.

A une longueur d'onde λ on a

$$S_{\lambda} = K_{\lambda} N_{\lambda} A_{\lambda} \quad (\text{A2.7})$$

donc, $R(\lambda)$ s'écrit.

$$R(\lambda) = \left(\frac{A_{\lambda_r}}{A_{\lambda}} \right) \left(\frac{S_{\lambda}}{S_{\lambda_r}} \right) \quad (\text{A2.8})$$

La valeur de R ainsi déterminée, est normalisée à la courbe obtenue par les lampes.

Sur la figure A2.2 nous montrons les résultats obtenus par toutes ces méthodes. Nous pouvons voir qu'il existe une très bonne concordance des méthodes.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. JOLLY. Thèse, Uni. Paris-Sud, 1977.
- (2) DE VOS. Physica. 20 (1969) 690

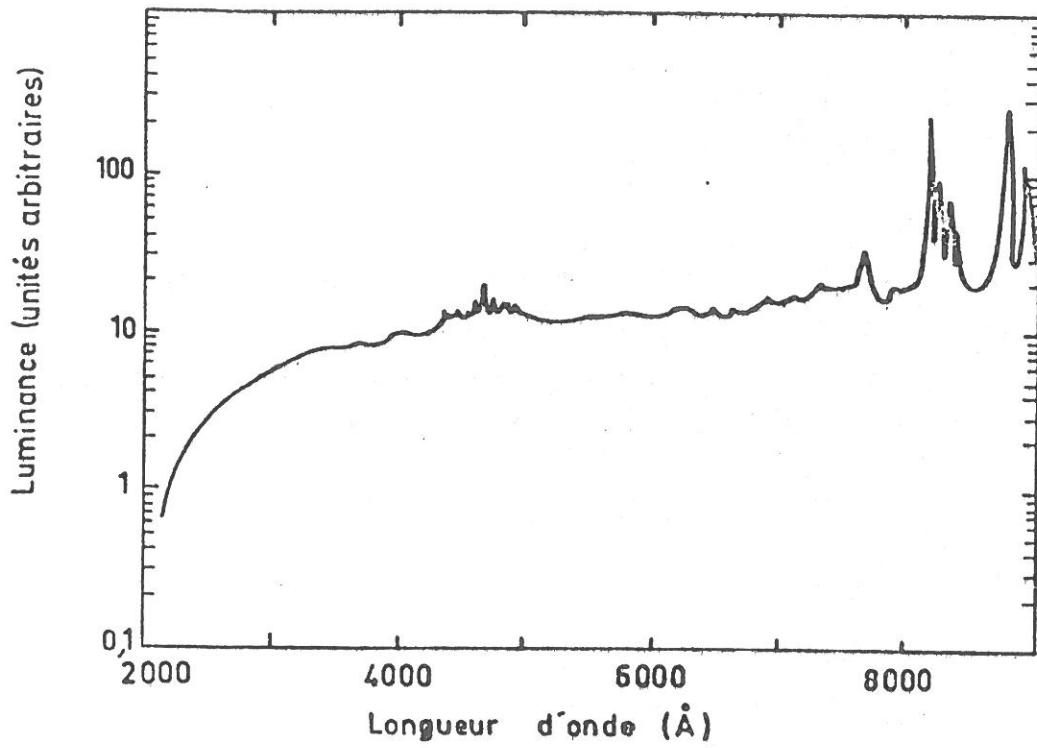


FIGURE A2.1: Luminance de l'arc au Xénon (unités arbitraires)
en fonction de la longueur d'onde.

D'après J. JOLLY [1]

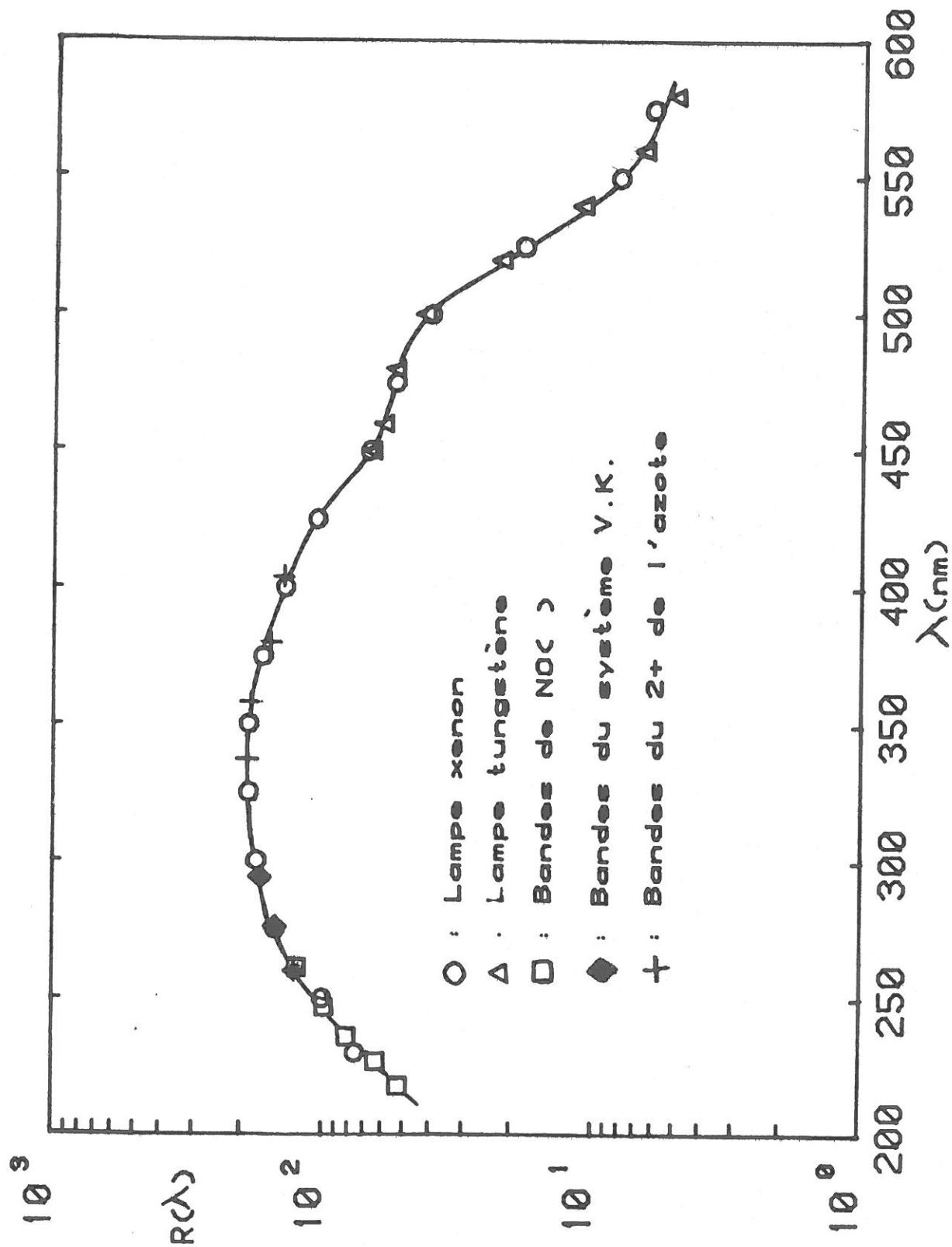


FIGURE A2.2: Reponse spectrale du système de detection

APPENDICE 3

EQUATIONS D' ECOULEMENT

Dans le domaine de pression de 0,2 - 2 torr, le flux est visqueux laminaire et la vitesse d'écoulement sur les parois n'est pas nulle. En effet, elle varie de 1 a 5% de la vitesse au centre du tube, suivant les conditions de pression, de température et le type de gaz. L'analyse mathématique du comportement des molécules ou atomes métastables (ou ions) dans ce type d'écoulement a été faite par plusieurs auteurs (1-5). Nous allons décrire les parties essentielles de ces études qui sont indispensables pour nos analyses cinétiques. Nous utiliserons comme base l'analyse de BOLDEN et al.(1) où nous déterminerons l'effet de la température sur les différents paramètres du flux.

1. Profil de vitesses*

Dans un flux visqueux et laminaire, la vitesse a une forme parabolique. En coordonnées cylindriques elle est exprimée par

$$u(r, z, T) = \frac{1}{4\eta(T)} \left(R^2 - r^2 + 2s(T)R \right) \frac{dp}{dz} \quad (A3.1)$$

où $\eta(T)$ est la viscosité, $s(T)$ le coefficient de glissement du gaz avec la paroi, qui en principe dépend de la température et de la pression p , R est le rayon du tube et r et z les coordonnées radiale et longitudinale respectivement. Sur la figure A3.1, nous représentons le profil de vitesses en fonction r .

* Toutes les grandeurs sont en unités M.K.S.

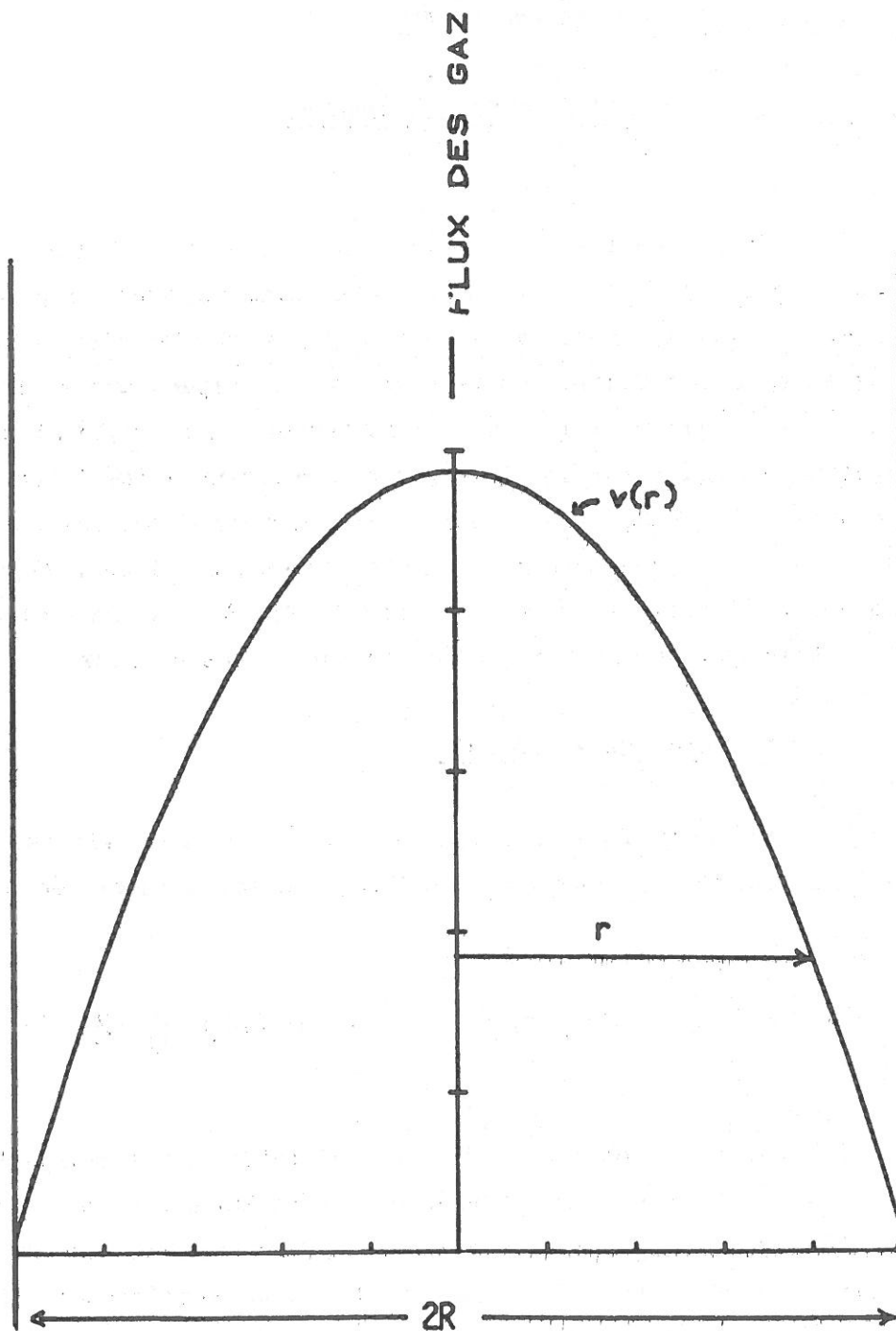


FIGURE A3.1: Profil de vitesse. Flux visqueux laminaire

Le coefficient de glissement $s(T)$ s'exprime par la relation empirique

$$s(T) = 1,38\lambda_1/p \quad (A3.2)$$

où λ_1 est le libre parcours moyen à 1 torr tel que:

$$\lambda_1(T) = 0,859 \eta(T) \left[\frac{T}{M} \right]^{1/2} \quad (A3.3)$$

où T est la température absolue, M la masse moléculaire de l'argon et $\eta(T)$ est la viscosité de l'argon (tabulés dans le tableau A3.1).

A 300 K, pour l'argon on aura:

$$\lambda_1(300) = 5,34 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$s(300) = 9,8 \times 10^{-3} \text{ m}$$

A partir de la figure A3.1 et équation A3.1, on peut définir une vitesse moyenne donnée par:

$$\bar{u}(z, T) = \langle \bar{u}(r, z, T) \rangle = \frac{\int_0^R 2\pi r u(\rho, z, T) dr}{\int_0^R 2\pi r dr} \quad (A3.4)$$

soit:

$$\bar{u}(z, T) = \frac{R^2}{8\eta(T)} \left[1 + \frac{4\rho(R)}{R} \right] \frac{dp}{dz} \quad (A3.5)$$

Ainsi l'équation s'écrit:

$$u(r, z, T) = w(T) \bar{u}(z, T) \left[b - \frac{r^2}{R^2} \right] \quad (A3.6)$$

où

$$w(T) = 2/(1+s(T)/R) \quad (A3.7)$$

$$b(T) = 1 + 2s(T)/R \quad (A3.8)$$

Pour l'argon à 0,5 torr, $w = 1,94$, $b = 1,015$ pour $T=300K$.

L'équation A3.6 définit le profil parabolique de la vitesse du flux avec glissement sur les parois.

2. Relation entre le débit et la vitesse

Le débit massique est exprimé par

$$Q_m = \rho(T) \cdot Q_v \quad (A3.10)$$

où $\rho(T)$ est la masse volumique en kg/m^3 donnée par l'expression:

$$\rho(z, T) = m \cdot n_L \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{p(z, T)}{760} \quad (A3.11)$$

où

$m = 6,68 \times 10^{-26} kg$ est la masse de l'argon

$n_L = 2,69 \times 10^{25}/cm^3$ est le nombre de LOSCHMITT

p = la pression en torr dans la position z

T = la température en K

L'expression du débit volumique s'écrit:

$$Q_v(z, T) = \pi \cdot R^2 \cdot \bar{u}(z, T) \quad (A3.12)$$

Pour les conditions normales de température et pression on a:

$$\bar{u}(z, T) = \frac{Q}{\pi R^2} \cdot \frac{760}{p(\text{torr})} \cdot \frac{T}{273} \quad (A3.13)$$

où Q est le débit dans les conditions TPN, p la pression en torr, T la température en K et R le rayon en cm.

La conservation du débit de masse s'écrit:

$$p(z, T) \cdot \bar{u}(z, T) = p(0, T) \cdot \bar{u}(0, T) \quad (A3.14)$$

et si on intègre A3.1 en tenant compte d AIII.13 on obtient

$$p(z) = p(0) \left[1 - \frac{z}{Z} \right]^{1/2} \quad (\text{A3.15})$$

$$u(z) = u(0) \quad (\text{A3.16})$$

avec

$$Z = \frac{\pi m R^2 (1 + 4s(T)/R) p^2(0)}{16 \eta(T) Q_m k T} \quad (\text{A3.17})$$

de façon que Z soit exprimé en m si toutes les unités sont en M.K.S.

D'après les équations AIII.15 et A3.17 on trouve pour l'argon les relations:

$$p(z) = p(0) \left[1 - 1.8 \times 10^{-5} z(\text{cm}) Q(\text{cm}^3/\text{s}) \right]^{1/2} \quad (\text{A3.18})$$

$$p(z) = p(0) \left[1 - 4.9 \times 10^{-6} z(\text{cm}) Q(\text{cm}^3/\text{s}) \right]^{1/2} \quad (\text{A3.19})$$

Ce qui correspond dans nos conditions expérimentales à une variation de pression en 50 cm de 4% à 300 K et de l'ordre de 1% à 80 K.

3. Concentration de réactant

Le réactant est introduit dans le gaz porteur avec un débit de N (molécules/s). Autour du point d'injection, la concentration du gaz injecté n'est pas uniforme. L'uniformité de la concentration est atteinte à une certaine distance de l'origine où l'on peut écrire:

$$A(z, T) = \frac{\dot{N}}{\pi R^2 \bar{u}(z, T)} \quad (\text{A3.20})$$

où $A(z, T)$ est la concentration en z à la température T . Dans des conditions de flux telles que le débit soit constant, la concentration est inversement proportionnelle à la température du gaz, c'est à dire:

$$A(z, T) = \frac{\dot{N} \cdot 273 \cdot p}{Q \cdot T \cdot 760} \quad (A3.21)$$

4. Concentration des métastables

La concentration des métastables, dans le tube d'écoulement est gouvernée par l'équation de continuité:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \vec{J} + \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_v \quad (A3.22)$$

où $(\partial n / \partial t)_v$ représente les termes de pertes et création en volume, exprimés par:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_v = -k \cdot n \cdot [i] \quad (A3.23)$$

Dans notre cas, il n'y a pas de création de métastables $N_2(A)$ en volume et

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right) = -\nabla \vec{J} - k \cdot A(z, T) \cdot n \quad (A3.24)$$

où $\vec{J} = n\vec{u} - D\nabla n$ est le flux de métastables

k est le coefficient de destruction en cm^3/s .

En régime stationnaire, le terme $\partial n / \partial t = 0$ et on a:

$$D \nabla^2 n - u(z, r, T) \frac{\partial n}{\partial z} - n \frac{\partial u}{\partial z} - k \cdot A(z, T) \cdot n = 0 \quad (A3.25)$$

Si on néglige la diffusion axiale ($\partial^2 n / \partial z^2$) devant le terme de diffusion radiale ($\partial^2 n / \partial r^2$) l'expression A3.6 devient:

$$D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n}{\partial r} \right) - w \left(b - \frac{r^2}{R^2} \right) \frac{\partial n \bar{u}}{\bar{u} \partial z} - \frac{k \cdot \dot{N} n}{\pi R^2 \bar{u}^2} = 0 \quad (A3.26)$$

En tenant compte de la conservation du débit $\bar{p} \cdot \bar{u} = p \cdot u$, on peut réécrire l'équation précédente:

$$\frac{Dp(z)}{\rho \cdot \bar{u}} \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial n}{\partial r} - w(b - r^2/R^2) \frac{\partial n \bar{u}}{\bar{u} \partial z} - \frac{kNn}{\pi R^2 \bar{u}^2} = 0 \quad (A3.27)$$

L'équation A3.26, peut être réécrite en fonction de variables sans dimensions de:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial y}{\partial \rho} \right) - (b - \rho z) \frac{1}{u'} \frac{\partial u' y}{\partial \xi} - g^2 y = 0 \quad (A3.28)$$

avec

$$y = \frac{n}{n_0} ; \quad \xi = \frac{Dp(z)}{R^2 \bar{u} p w} \cdot z ; \quad g^2 = \frac{kNp}{\pi R^2 \bar{u} D p}$$

$$\rho = \frac{r}{R} ; \quad u' = \frac{\bar{u}(z)}{\bar{u}(0)}$$

Si on suppose une solution du type $y = R(\rho) \cdot z(\xi)$ à l'équation A3.27 on obtient:

$$\frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dR}{d\rho} \right) + \left[\kappa^2 (b - \rho^2) - g^2 \right] R \rho = 0 \quad (A3.29)$$

$$\frac{d\bar{u}Z}{dZ} = -\kappa^2 \cdot d\xi \quad (A3.30)$$

où κ^2 est une constante de séparation qui dépend de g^2 et doit être déterminée. La solution de A3.30 est triviale et de la forme:

$$Z(\xi) = Z(0) \frac{\bar{u}(z)}{\bar{u}(0)} \exp -\kappa^2 \xi \quad (\text{A3.31})$$

La solution en r est beaucoup plus compliquée. La solution approchée suivante a été obtenue par BOLDEN et al (1970)(1) et HUGGINS et CANN(67) (4)

$$R(\rho) = \alpha(1 - \rho^2) + \beta(1 - \rho^2)^2 \quad (\text{A3.32})$$

où $\alpha = 0,43$ et $\beta = 0,57$ lorsque $g^2 = 0$. Au moyen de cette équation on peut déterminer κ_0^2 qui correspond à la plus faible valeur propre de qui est donné par

$$k_0^2 = \delta + \gamma g^2 \quad (\text{A3.33})$$

où δ et γ sont des constantes dépendant du coefficient de glissement (b). La solution exacte de l'équation en r est donnée par STOCK(1973)(3), et elle est de la forme:

$$R(\rho) = \exp(-\kappa^2 \cdot \delta/2) M(\rho, 1, \kappa^2 \rho^2) \quad (\text{A3.34})$$

où M est la fonction hypergéométrique confluyente.

Nous avons calculé la valeur de κ^2 par une méthode numérique de RUNGE-KUTA. On a constaté que la solution approchée de Bolden et al.(1), correspond à une très bonne approximation.

A $T = 300\text{K}$, $b = 1,01$ la valeur de est exprimée par

$$\kappa^2 = 7,23 + 1,21g^2$$

Nous sommes maintenant intéressés par la solution en z qui nous donne l'évolution des métastables le long du tube d'écoulement. Elle est écrite par:

$$n(z) = n(0) \frac{\bar{u}(z)}{\bar{u}(0)} \exp \left[- \left(\frac{\Delta D p}{R^2 p} + \frac{\Gamma \cdot k N}{\pi R^2 \bar{u}} \right) \frac{z}{u} \right] \quad (\text{A3.35})$$

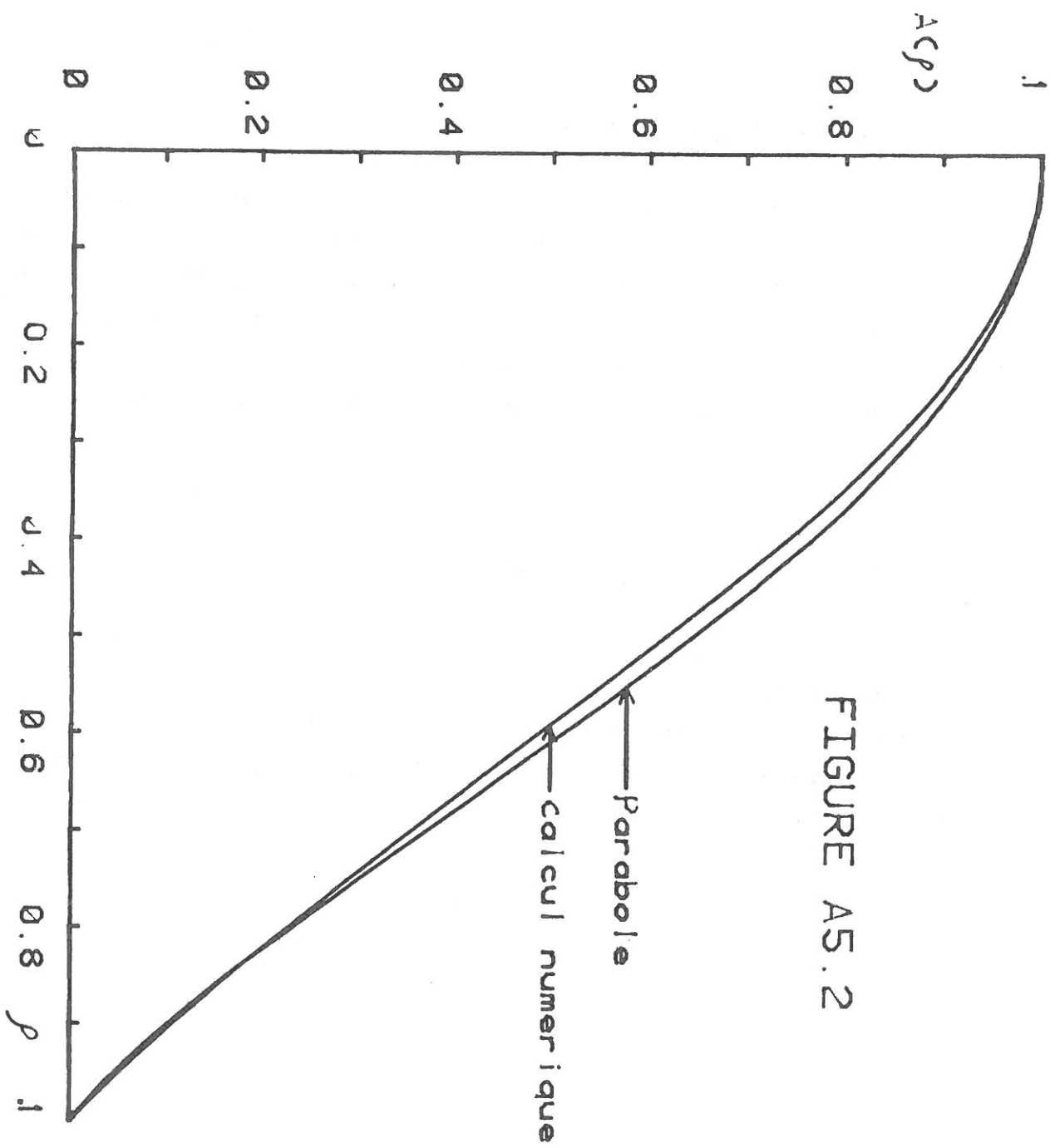


FIGURE A5.2

avec $\frac{\delta}{w} = \Delta$; $\frac{\delta}{w} = \Gamma$; $\Delta = 3.76$; $\Gamma = 0,63$

INTERPRETATION DE Γ

Le temps de réaction est défini comme la distance parcourue divisée par la vitesse moyenne. Or il arrive que la densité de métastables soit plus forte au centre, où la vitesse est aussi plus grande. De cette façon tout se passe comme si les métastables parcouraient la distance "z" en un temps plus court que le réactant. Donc Γ est une correction dans le temps, à la décroissance des métastables en fonction de z/u.

5. Influence de la température

La température change la viscosité des gaz et par conséquent la valeur du coefficient de glissement. Par contre le rôle de celle-ci sur les valeurs de Γ et Δ est très faible comme nous pouvons le constater par les valeurs calculées données dans le tableau A3.2. En effet, entre 100 et 500 K la valeur de Γ ne change que de 4%.

TABLEAU A3.1 : Viscosités de l'argon.D'après CURTIS(6) pag.567.

$\eta \times 10^7 (\text{g/cm.s})$				
T(K)	Ar	Ne	N2	O2
100	839	1435	698	768
140	1146	1841	948	1061
200	1594	2376	1295	1476
240	1878	2708	1505	1728
300	2270	3173	1786	2071
400	2839	3812	2202	2578
500	3347	4387	2587	3031

TABLEAU A3.2 : Valeurs de Γ et Δ à 0,5 torr

T(K)	b(T)	w(T)	Δ	Γ
100	1,000	2,00	3,69	0,61
200	1,005	1,98	3,73	0,62
300	1,011	1,96	3,76	0,63
400	1,017	1,93	3,82	0,64
500	1,023	1,91	3,86	0,64

- (1) R.C. BOLDEN, R.S. HEMWORTH, M.J. SHAW, N.D. TWIDY. J. Phys. B. 3 (170) 45
- (2) D.W. SETSER Reactive Intermediates in Gas Phases, Academic press (1979) 169.
- (3) E.E. FERGUSON, F.C. FEHSENFEL D, A.L. SCHMELTEKOPF Avances in atomic and molecular physics 5 (1969) 1
- (4) R.W. HUGINS et J.H. CAHN. J. Applied Phys. 38 (1967) 180
- (5) H.M.P. STOCK. J. Phys. B6 (1973) L 86
- (6) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTIS, R.B. BIRM. Molecular Theory of Gases and Liquids. John Wiley, N.Y. (1954).

```

4 GO TO 100
8 GO TO 330
12 GO TO 1570
16 GO TO 1670
100 REM INITIALISATION
110 INIT
120 N=101
130 DIM X(N), Y(N), Y2(N), D(3), R6(4)
140 DIM U9(6), C(3), AC(3,6), Q0(3,2), X9(6)
150 DIM X1(N), Y1(N), X5(6), Y5(6), T(4)
160 DATA 2.7E-11, 2.8E-12, 3.3E-11, 4.4E-12, 3.6E-11, 5.0E-12
180 READ Q0
190 DATA 169, 186, 204
200 READ D
210 D0=292
220 H=0.01
230 FOR I=1 TO N
240 X(I)=H*(I-1)
250 NEXT I
260 B=1.01
270 FIND I0
280 READ @33:N7
290 DIM O6(N7), R7(N7)
300 READ @33:O6
310 READ @33:R7
320 END
330 REM CONDITIONS EXPERIMENTALES
340 PRINT "V=VITESSE MOYENNE"
350 INPUT V
360 PRINT "P0=PRESSION D ARGON"
370 INPUT P0
380 FOR K0=1 TO 2
390 IF K0=2 THEN 430
400 P=4.4E+12
450 PRINT "K0="; K0, "P="; P, "P2="; P2
460 C(1)=P*6.25*P0/D0
470 C(2)=0.49*C(1)
480 C(3)=0.26*C(1)
510 REM RESOLUTION DES EQUA DIFF COUPLEES EN RHO=R/A
520 FOR J0=1 TO 3
530 G=(P*00(J0,1)+P2*00(J0,2))*P0*6.25/DCJ0)
540 U=6
550 L0=N7
560 P2=J0-1
570 PRINT "v="; P2, "Gv="; G
580 FOR I=1 TO N7
590 X1(I)=O6(CI)
600 Y1(I)=R7(CI)
610 NEXT I
620 GOSUB 3000
630 Y2(1)=1
640 R5=Y8
650 GOSUB 4000
660 PRINT "Kv="; R5, "Av(p=1)="; Y2(N)
670 FOR I=1 TO N
680 Y2(I)=Y2(CI)*EXP(-R5*X(CI)*X(CI)/2)
690 NEXT I
700 IF J0>1 THEN 760
710 W1=0
720 FOR I=1 TO N
730 W1=W1+Y2(CI)
740 NEXT I
750 W1=W1-(Y2(1)+Y2(N))/2
760 R6(J0)=R5
770 T(J0)=R6(J0)*R6(J0)*D(J0)/(12.25*V*P0)
800 G=6.25*P0*2.1E-10*P/D0
810 S=D(J0)*R6(J0)*R6(J0)/D0
820 PRINT "Koff=2.1E-10", "Gs="; G
830 N0=6
840 FOR I=1 TO N
850 X1(CI)=X(CI)
860 Y1(CI)=Y2(CI)
870 NEXT I
871 PAGE
872 WINDOW 0,1,-0.1,1
873 AXIS 0,1,0.1
880 FOR I0=1 TO N0
885 IF K0>5 THEN 895
890 Y(CI)=(I0-1)*0.1
892 GO TO 900
895 Y(CI)=(I0-1)*0.03
900 GOSUB 2000
910 Y5(I0)=Y(CI)
920 X5(I0)=Y(CN)
940 NEXT I0

```

```

110 INIT
120 N=101
130 DIM X(N), Y(N), Y2(N), D(3), R6(4)
140 DIM U9(6), C(3), AC(3,6), Q0(3,2), X9(6)
150 DIM X1(N), Y1(N), X5(6), Y5(6), T(4)
160 DATA 2.7E-11, 2.8E-12, 3.3E-11, 4.4E-12, 3.6E-11, 5.0E-12
180 READ Q0
190 DATA 169, 186, 204
200 READ D
210 D0=292
220 H=0.01
230 FOR I=1 TO N
240 X(I)=H*(I-1)
250 NEXT I
260 B=1.01
270 FIND I0
280 READ @33:N7
290 DIM O6(N7), R7(N7)
300 READ @33:O6
310 READ @33:R7
320 END
330 REM CONDITIONS EXPERIMENTALES
340 PRINT "V=VITESSE MOYENNE"
350 INPUT V
360 PRINT "P0=PRESSION D ARGON"
370 INPUT P0
380 FOR K0=1 TO 2
390 IF K0=2 THEN 430
400 P=4.4E+12
450 PRINT "K0="; K0, "P="; P, "P2="; P2
460 C(1)=P*6.25*P0/D0
470 C(2)=0.49*C(1)
480 C(3)=0.26*C(1)
510 REM RESOLUTION DES EQUA DIFF COUPLEES EN RHO=R/A
520 FOR J0=1 TO 3
530 G=(P*00(J0,1)+P2*00(J0,2))*P0*6.25/DCJ0)
540 U=6

```

```

950 FOR I0=1 TO N0
960 X1(CI0)=X5(CI0)
970 Y1(CI0)=Y5(CI0)
980 NEXT I0
990 L0=0
1000 U=0
1010 GOSUB 3000
1020 Y(CI)=Y8
1021 FOR I=1 TO N
1022 X(CI)=X(CI)
1023 Y(CI)=Y2(CI)
1024 NEXT I
1030 GOSUB 2000
1040 PAGE
1045 MOVE 0.01,0.19
1050 PRINT Y(CI),Y(N)
1060 VIEWPORT 25,125,15,85
1070 WINDOW 0,1,0,1
1080 Q=32
1100 AXIS 00:0.1,0.1
1110 MOVE 00:X(CI),Y(CI)
1120 FOR I=1 TO N
1130 DRAW 00:X(CI),Y(CI)
1140 NEXT I
1150 MOVE 00:X(CI),Y2(CI)
1160 FOR I=1 TO N
1170 DRAW 00:X(CI),Y2(CI)
1180 NEXT I
1190 HOME
1200 REM CALCUL DE LA VALEUR MOYENNE DU PROFIL
1210 V=0
1220 FOR I=1 TO N
1230 V=V+Y(CI)
1240 NEXT I
1250 V=V-(Y(CI)+Y(N))/2
1260 A(CJ0)=V/N
1290 NEXT J0
1410 R6(4)=7.223+1.217*6
1420 PRINT "K=2";R6(4),"6=";6
1430 T(4)=R6(4)*D0/(12.25*V*P0)
1440 S0=0
1450 RS=EXP(-(T(4)-T(1)))*34)
1460 FOR I=1 TO 3
1470 S0=S0+C(I)*ACD=EXP(-(T(CI)-T(1)))*34)
1480 S0=S0-C(I)*ACD=RS

```

```

1550 FIND 14
1560 K0=9
1570 WRITE 033:K0
1580 WRITE 033:X9
1590 WRITE 033:U9
1600 END
1610 REM COMPARAISON AVEC L EXPERIENCE
1620 FIND 12
1630 READ 033:F
1640 READ 033:X3
1650 READ 033:Y3
1660 PRINT F
1670 PRINT X3,Y3
1680 L0=9
1690 FOR I=1 TO L0
1700 X(CI)=X9(CI)
1710 Y(CI)=U9(CI)
1720 NEXT I
1725 W1=0
1730 FOR I=1 TO F
1740 U=X3(CI)
1750 GOSUB 3000
1760 W=Y3(CI)/Y8
1770 PRINT X3(CI),Y8,"K=";W
1775 W1=W1+W
1780 NEXT I
1790 W1=W1/F
1800 PRINT W1
1810 END
1820 REM TRACER
1830 WINDOW 0,2.4E+12,0,0.16
1840 VIEWPORT 25,125,15,85
1850 PAGE
1860 AXIS 00:2.0E+11,0.02
1870 FOR I=1 TO 49
1880 U=(I-1)*5.0E+10
1890 GOSUB 3000
1900 DRAW 00:U,Y8*W1
1905 NEXT I
1910 FOR I=1 TO F
1920 MOVE 00:X3(CI)-2.0E+10,Y3(CI)
1930 DRAW 00:X3(CI)+2.0E+10,Y3(CI)
1940 MOVE 00:X3(CI),Y3(CI)-0.002
1950 DRAW 00:X3(CI),Y3(CI)+0.002
1960 NEXT I
1970 END

```

```

2000 REM RUNGE KUTTA
2003 MOVE X(I), Y(I)
2010 L0=N
2020 Y0=0
2030 FOR I=1 TO N-1
2040 IF I=1 THEN 2060
2050 K1=-Y2(I)-Y0/X(I)+(-S*(B-X(I)^2)+G)*Y(I)
2060 K1=H*K1
2070 GO TO 2090
2080 K1=H*(C-1+(C-2.66+G-S*B)*Y(I))
2090 U=X(I)+H/2
2100 GOSUB 3000
2110 Q=U*U
2120 K2=-Y8-(Y0+K1/2)/U
2130 K2=K2+(C-S*(B-Q)+G)*Y(I)+Y0*H/2+H*K1/8)
2140 K2=H*K2
2150 K3=-Y8-(Y0+K2/2)/U
2160 K3=K3+(C-S*(B-Q)+G)*Y(I)+Y0*H/2+H*K2/8)
2170 K3=H*K3
2180 K4=-Y2(I+1)-(Y0+K3)/X(I+1)
2190 K4=K4+(C-S*(B-X(I+1)^2)+G)*Y(I)+H*Y0+H*K3/2)
2200 K4=K4*H
2210 Y(I+1)=Y(I)+H*(Y0+(K1+K2+K3)/6)
2215 DRAW X(I+1), Y(I+1)
2220 Y0=Y0+(K1+2*K2+2*K3+K4)/6
2230 NEXT I
2240 RETURN
2250 END
3000 REM SPLINE
3010 L1=L0-1
3020 L2=L0-2
3030 L3=L0+1
3040 P6=0
3050 IF U->X1(L0) THEN 3190
3060 IF U<X1(1) THEN 3170
3070 M0=2
3080 M1=L0
3090 K=INT((M0+M1)/2)
3100 IF U->X1(K) THEN 3130
3110 M1=K
3120 GO TO 3140
3130 M0=K+1
3140 IF M1>M0 THEN 3090
3150 K=M1
3160 GO TO 3200
3170 K=1
3180 GO TO 3200
3190 K=L3
3200 IF K=P6 THEN 3960
3210 P6=K
3220 J=K
3230 IF J=1 THEN 3260
3240 IF J=L3 THEN 3280
3250 GO TO 3290
3260 J=2
3270 GO TO 3290
3280 J=L0
3290 U3=X1(J-1)
3300 Z3=Y1(J-1)
3310 U4=X1(J)
3320 Z4=Y1(J)
3330 B3=U4-U3
3340 C3=(Z4-Z3)/B3
3350 IF J=2 THEN 3410
3360 U2=X1(J-2)
3370 Z2=Y1(J-2)
3380 B2=U3-U2
3390 C2=(Z3-Z2)/B2
3400 IF J=L0 THEN 3490
3410 U5=X1(J+1)
3420 Z5=Y1(J+1)
3430 B4=U5-U4
3440 C4=(Z5-Z4)/B4
3450 IF J=2 THEN 3470
3460 GO TO 3500
3470 C2=C3+C3-C4
3480 GO TO 3500
3490 C4=C3+C3-C2
3500 IF J<=3 THEN 3540
3510 B1=U2-X1(J-3)
3520 C1=(Z2-Y1(J-3))/B1
3530 GO TO 3550
3540 C1=C2+C2-C3
3550 IF J=>L1 THEN 3590
3560 B5=X1(J+2)-U5
3570 C5=(Y1(J+2)-Z5)/B5
3580 GO TO 3600
3590 C5=C4+C4-C3
3600 IF K=L3 THEN 3700

```



```

4030 FOR I=1 TO N-1
4040 IF I=1 THEN 4080
4050 K1=(C2*R5*X(I)-1/X(I))*Y0+G2*Y2(I)
4060 K1=K1*H
4070 GO TO 4090
4080 K1=H*(G2-1)*Y2(I)
4090 Z=X(I)+H/2
4100 K2=(C2*R5*Z-1/Z)*(Y0+K1/2)+G2*(Y2(I)+H*Y0/2+K1*H/8)
4110 K2=H*K2
4120 K3=(C2*R5*Z-1/Z)*(Y0+K2/2)+G2*(Y2(I)+H*Y0/2+K2*H/8)
4130 K3=H*K3
4140 K4=(C2*R5*X(I+1)-1/X(I+1))*(Y0+K3)+G2*(Y2(I)+H*Y0+H*K3/2)
4150 K4=H*K4
4160 Y2(I+1)=Y2(I)+H*(Y0+(K1+K2+K3)/6)
4170 Y0=Y0+(K1+2*K2+2*K3+K4)/6
4180 NEXT I
4190 RETURN
4200 END
4210 FIND 12
4220 READ @33:F0
4230 FOR I=1 TO F0
4240 READ @33:X3(I)
4250 NEXT I
4260 FOR I=1 TO F0
4270 READ @33:Y3(I)
4280 NEXT I
4290 END

```

```

3610 W2=ABS(C4-C3)
3620 W3=ABS(C2-C1)
3630 S1=W2+W3
3640 IF S1>1.0E-30 THEN 3680
3650 W2=0.5
3660 W3=0.5
3670 S1=1
3680 T3=(C2*W2+C3*W3)/S1
3690 IF K=1 THEN 3670
3700 W3=ABS(C5-C4)
3710 W4=ABS(C3-C2)
3720 S1=W3+W4
3730 IF S1>1.0E-30 THEN 3770
3740 W3=0.5
3750 W4=0.5
3760 S1=1
3770 T4=(W3*C3+W4*C4)/S1
3780 IF K<>L3 THEN 3940
3790 T3=T4
3800 S1=B2+B3
3810 T4=0.5*(C4+C5-B2*(B2-B3)*(C2-C3)/(S1*S1))
3820 U3=U4
3830 Z3=Z4
3840 B3=B2
3850 C3=C4
3860 GO TO 3940
3870 T4=T3
3880 S1=B3+B4
3890 T3=0.5*(C1+C2-B4*(B3-B4)*(C3-C4)/(S1*S1))
3900 U3=U3-B4
3910 Z3=Z3-C2*B4
3920 B3=B4
3930 C3=C2
3940 Q2=(C2*(C3-T3)+C3-T4)/B3
3950 Q3=(C-C3-C3+T3+T4)/(B3*B3)
3960 E0=U-U3
3970 Y8=Z3+E0*(T3+E0*(Q2+E0*Q3))
3980 RETURN
3990 END
4000 REM RUNGE KUTTA HOMOGENE
4010 G2=G+2*R5-R5*R5*B
4020 Y0=0

```


APPENDICE 4

MESURE DE LA TEMPERATURE DU GAZ PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION

Pour comparer la température de la paroi, à celle du gaz en écoulement, nous avons utilisé la méthode classique par spectroscopie d'émission. Cette méthode consiste à admettre que la température rotationnelle des états électroniques excités, est égale à la température de translation des molécules.

Pour réaliser cette étude, nous avons mesuré l'émission de raies rotationnelles du premier système négatif ($N_2^+(B)-N_2^+(X)$) et du deuxième système positif ($N_2(C)-N_2(B)$) de l'azote. Les mesures sont faites dans une décharge d'azote avec des conditions proches de celles utilisées pour l'argon pendant nos expériences (faible courant et $p=(0,2-0,8$ torr).

1. Température rotationnelle de $N_2(B)$.

Le premier système négatif de l'ion d'azote, relie l'état $B^2\Sigma_u^+$ à l'état $X^2\Sigma_g^+$. Les longueurs d'ondes de têtes de bandes correspondant à ces émissions sont tabulées par KRUPENIE(1). La structure rotationnelle des états $B^2\Sigma_u^+$ et $X^2\Sigma_g^+$, obéit au couplage de HUND (b)(1), c'est à dire:

$$J = N \pm S$$

où N est le moment angulaire et S le moment de spin des électrons.

Les règles de sélection pour les transitions $B \rightarrow X$ sont:

$$\Delta J = \pm 1$$

Les transitions sont schématisées sur la figure A4.1, pour les branches R.

Dans le tableau A4.1, nous donnons les facteurs de HORN-LONDON, pour la branche R.

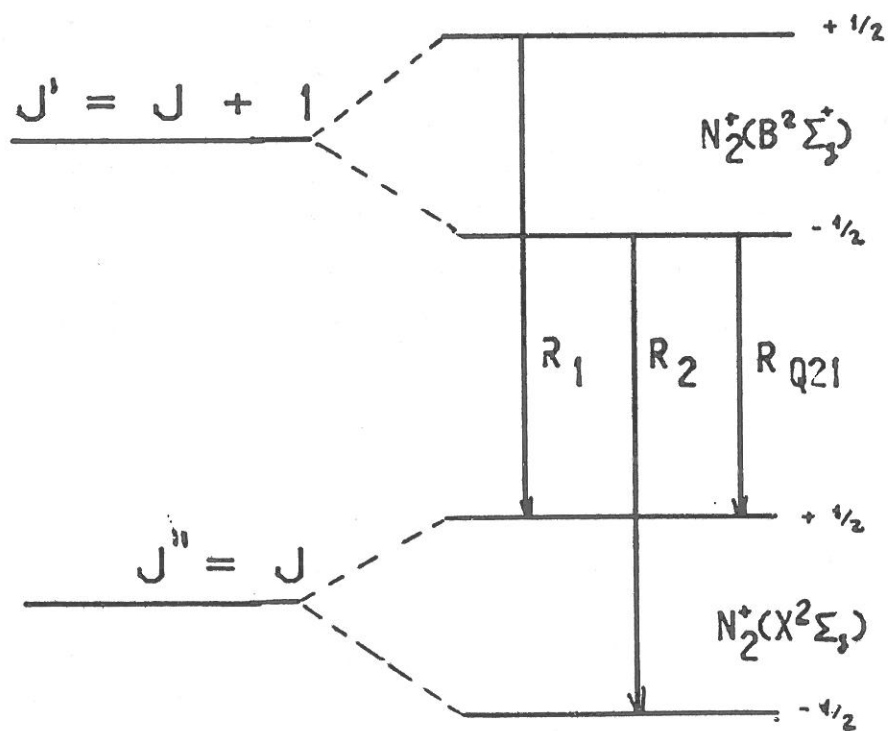


FIGURE A4.1: Structure fine d'une raie rotationnelle de la branche R du premier système négatif de N_2^+

TABLEAU A4.1. Facteurs de HOLN-LONDON pour la branche R.

	R_1	R_2	RQ_{12}	$R_1+R_2+RQ_{12}$
$S(N)$	$N(N+1)$	$N(N+1)$	N	N
	$2N'-1$	$2N'-1$	$(2N-1)(2N+1)$	

Dans nos spectres les trois composantes R_1 , R_2 et RQ_{12} ne sont pas séparées, on doit, donc utiliser comme facteur de HOLN-LONDON, la somme des trois composantes, c'est à dire:

$$S(N') = N' \quad (A4.1)$$

L'alternance qui est observée sur les intensités des raies rotationnelles (voir figures A4.2 et A4.3) est due aux effets de spin nucléaire qui fait que la population des niveaux impaires, N' , est deux fois plus grande que celle des raies paires.

A l'équilibre, la température rotationnelle est obtenue à partir de la relation donnant l'intensité des raies

$$I_R(N') = \nu^4 S(N') \exp \left[- \frac{h\nu B_v N'(N'+1)}{kT} \right] \quad (A4.2)$$

et en tenant compte de l'équation A4.1 on trouve

$$\ln \left[\frac{I_R(N')}{N'} \right] = f(N'(N'+1)) = \text{cte} \frac{hcB_v}{kT_R} N'(N'+1) \quad (A4.3)$$

Si on trace la variation de $\ln(I_A/N')$, en fonction de $N'(N'+1)$ la pente " α " permet de déterminer T par la relation:

$$T = 3/\alpha \text{ (K)} \quad (\text{A4.4})$$

Sur les figures A4.2 et A4.3, nous montrons les enregistrements des raies rotationnelles à l'aide d'un spectromètre de haute résolution (THR). Ces enregistrements ont été obtenus pour une décharge d'azote où la pression était de l'ordre de 0,3 torr. Le spectre représenté correspond à la transition 0-0 correspondant à la longueur d'onde de tête de bande à 391,4 nm (voir tableau A4.2). Les températures rotationnelles trouvées sont comparées à ci-dessous aux valeurs obtenues par la sonde

T(sonde)	T(rot)
298 K	330 K
77 K	90 K

Les températures rotationnelles sont environ 10% supérieures à celles mesurées par la sonde, ce qui est parfaitement normal, compte tenu du fait que dans la décharge, où il doit y avoir un léger échauffement (i 10 ma). D'autre part l'incertitude sur les mesures de la température de rotation peut être estimée à environ 10%.

2. Température Rotationnelle de N ($C^3\Pi$)

Les structures rotationnelle des états $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$ sont décrites par :

$$\vec{K} = \vec{L} + \vec{N}$$

où \vec{K} est le moment angulaire de rotation et \vec{N} le moment angulaire du mouvement des noyaux. Pour les niveaux élevés, \vec{K} est suffisamment grand

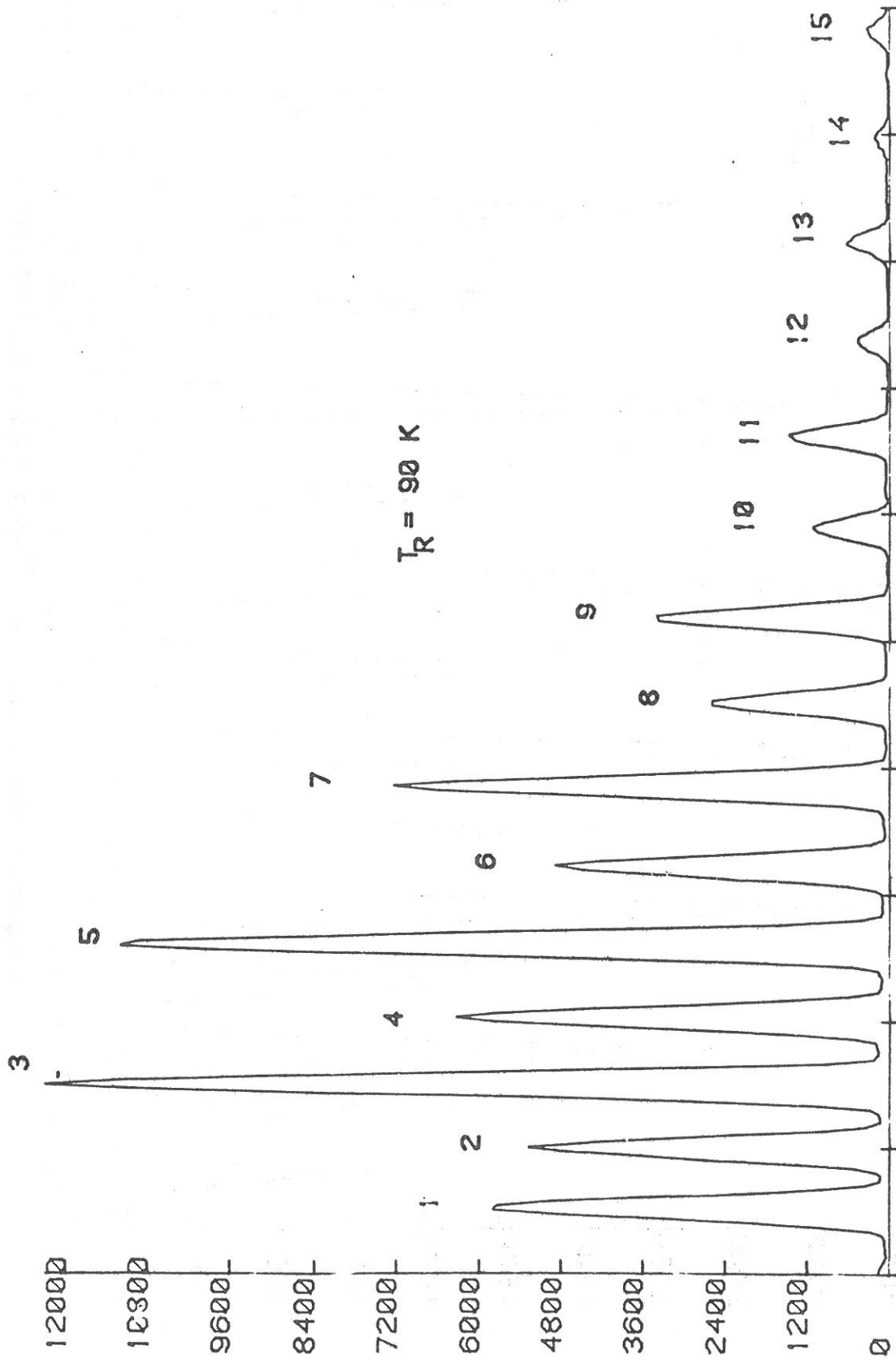


FIGURE A4.3: Spectre rotationnel de la bande 0-0 du premier système négatif de l'azote. Température de la paroi a 77 K

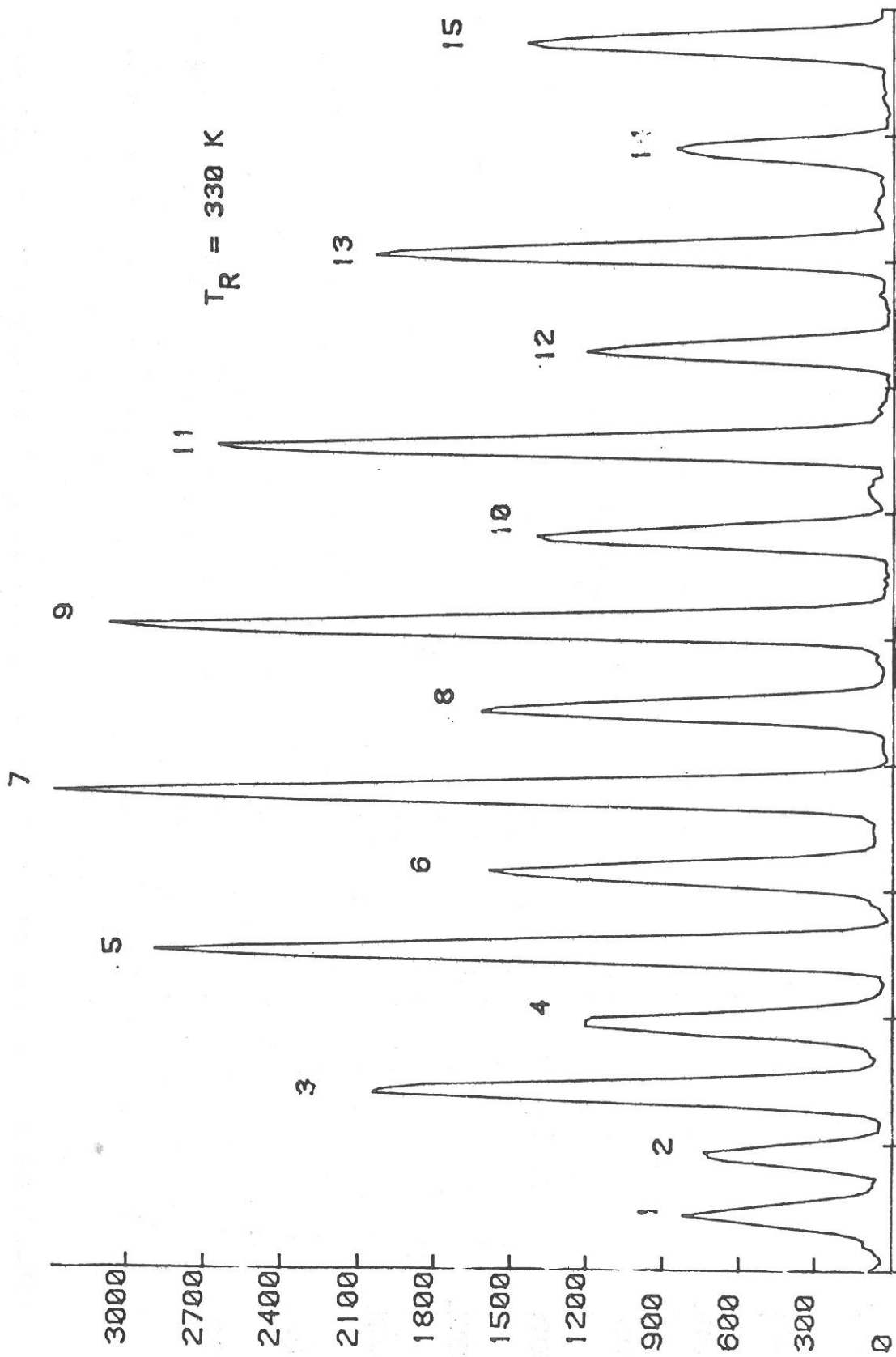


FIGURE A4.2: Spectre rotationnel de la bande 0-0 du premier système négatif de l'azote. Température ambiante

pour interagir directement avec le spin total des électrons S :

$$\vec{J} = \vec{K} + \vec{S}$$

Pour les niveaux \vec{S} , chaque niveau \vec{K} est décomposé en trois sous-niveaux. De plus, du fait du couplage entre le moment de rotation nucléaire \vec{N} et du moment de rotation des électrons, chaque sous-niveau J est décomposé en deux autres sous-niveaux (Dédoublément Λ). La figure A4.4, montre le diagramme des transitions rotationnelles $N_2(C - B)$ et la figure A4.5 la structure du spectre rotationnel de la bande 0,0 du deuxième positif. Dans cette figure, le dédoublément Λ n'est pas résolu.

Parmi les 27 branches, seulement 19 sont permises par les règles de sélection du couplage HUND(b). Pour $J > 10$ les facteurs de HORN-LONDON pour les raies principales sont donnés dans le tableau A4.3.

L'intensité des raies rotationnelles du $N_2(C)$ est donnée dans la branche R par :

$$I(J') = v^4 S(J') \exp \left[- \frac{hcB_v J'(J'+1)}{kT_R} \right] \quad (A4.5)$$

où

J' se réfère au niveau supérieur de la transition et $J = J' + 1$.

Si on trace $\ln(I/S)$ en fonction de $J'(J'+1)$, la pente " α " donne la température rotationnelle de $N_2(C)$.

$$T_R = - \frac{hcB_v}{k \cdot \alpha} \quad (A4.6)$$

Dans la figure A4.6 on montre la variation de $\ln(I(J')/S(J'))$ en fonction de $J'(J'+1)$ à 300 K. On voit, à partir de la courbe, qu'il existe un "échouffement" des niveaux rotationnels élevés, qui amène un écart à la distribution Boltzmanienne. Pour éliminer ces molécules "chaudes" de la distribution, nous avons raisonné de la même façon que PLAIN et al.(3), en supposant que la courbe correspond en effet à la superposition de deux contributions. L'une, donne la température du gaz, (molécules "froides") et l'autre, due à des molécules "chaudes", dont

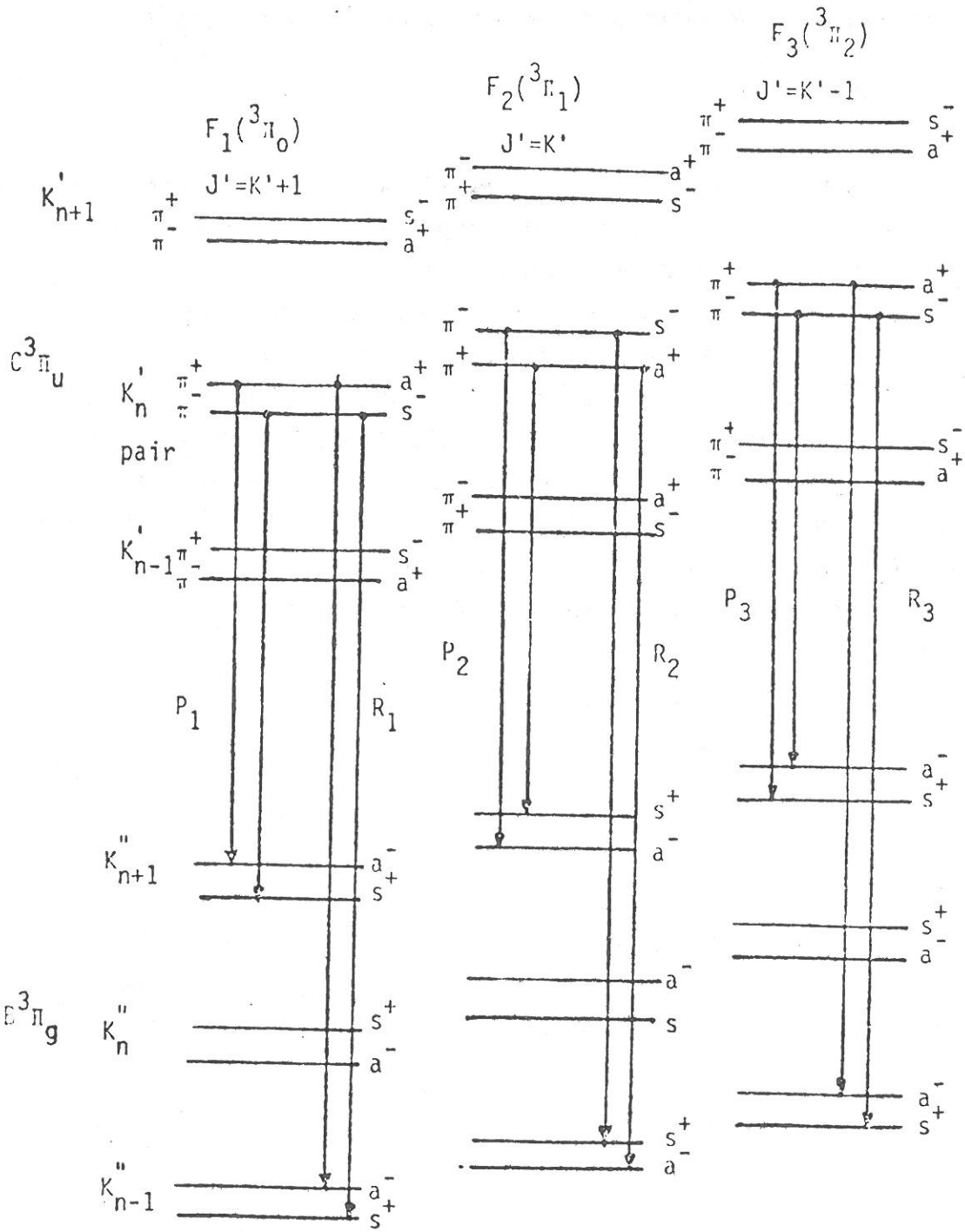


FIGURE A4.4 - Diagramme des transitions rotationnelles $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$
(Branches P et R).

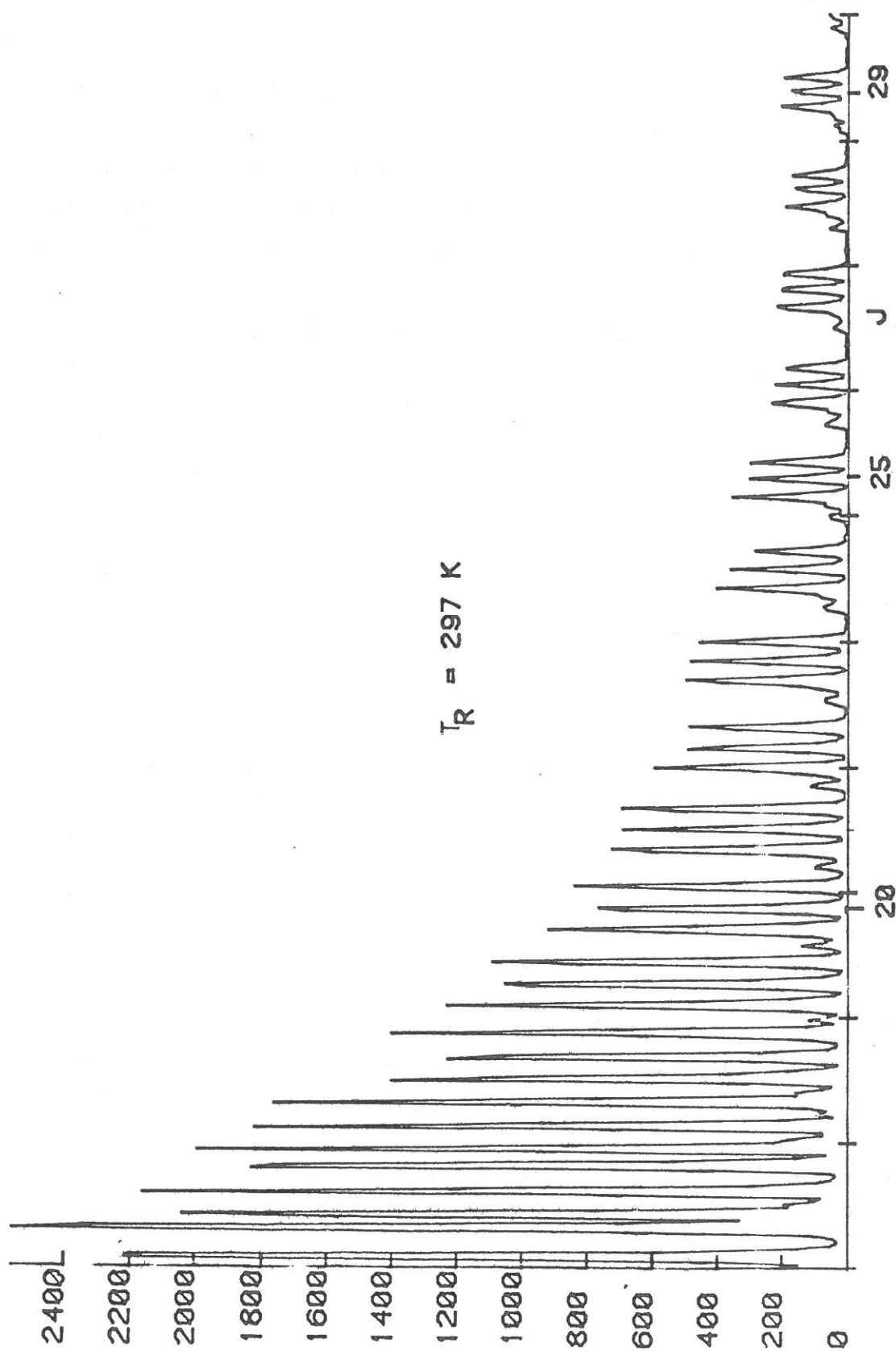


FIGURE A4.5: Spectre rotationnel de la bande 0-0 du deuxième système positif a température ambiante

L'origine est discutée par OCHKIN et al. (5) et PLAIN et al. (3). Avec cette hypothèse on peut écrire:

$$\frac{I(J')}{S(J')} = \text{cte} \left\{ N_f \exp \left[- \frac{B_v hc}{kT_R} J'(J'+1) \right] + N_c \exp \left[- \frac{B_v hc}{kT_c} J'(J'+1) \right] \right\} \quad (\text{A4.8})$$

A la limite ($J > 30$ dans notre cas), on peut négliger la contribution de molécules "froides" et ainsi déterminer T_c et N_c . Dans notre cas, on trouve $T_c = 1800$ K et N_c entre 1 et 2% ds molécules.

En soustrayant la contribution des molécules "chaudes", on trouve la droite correspondant aux contributions des molécules "froides" qui donne la température translationnelle du gaz. (Voir figure A4.6). L'alternance des intensités des raies émises est discutée par OCHKIN et al.(5). Elle est due aux propriétés de symétrie des fonctions d'onde des niveaux d'énergie concernés.

Sur le tableau ci-dessous, nous donnons les résultats obtenus par cette méthode:

T(sonde)	T(rot)
298 K	297 K
77 K	90 K

La valeur de $T(\text{rot}) = 90$ K est très imprécise (± 30 K) du fait que la superposition des branches R et P, pour les valeurs de J utilisés (entre 9 et 15).

- (1) A.LOFTHUS, P.H.KRUPENIE, J.Phys.Chem.Ref.Data, 6 (1977) 113
- (2) G.HERTZBERG, Spectra of Diatomic molecules (Van Nostrand (1971))
- (3) V.N. OCHKIN, S.Yu.SAVINOV. Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, 28 (1978) 281
- (4) A. PLAIN, A.RICARD, Phys.Lett. 95a (1983) 235
- (5) V.N.OCHKIN, S.Yu.SAZVINOVN.N.SOBOLEV. Sov.Phys.JETP 48 (1978) 232

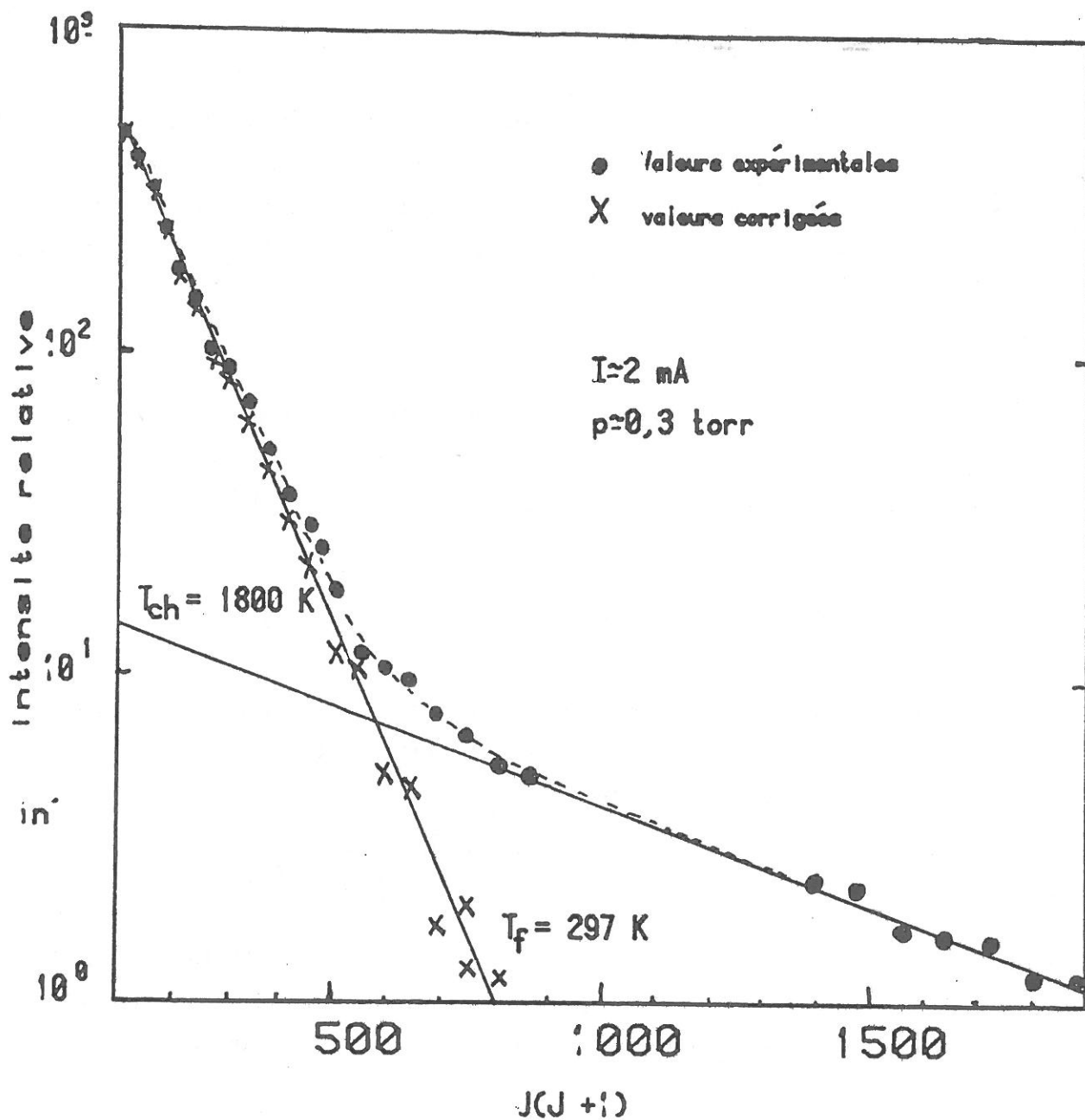


FIGURE A4.6: Température rotationnelle des molécules $N_2(C,0)$ à température ambiante

APPENDICE 5

MESURE DE LA CONCENTRATION DES ATOMES METASTABLES PAR ABSORTION*

1. Description théorique

Cette mesure classique, décrite par A.G.G.MITCHELL et M.W.ZEMANSKI (1) permet de déterminer la concentration d'atomes absorbants à partir de la mesure du coefficient d'absorption d'un faisceau lumineux.

$$A_L = 1 - I^t/I_0 \quad (A5.1)$$

I_0 est le flux incident, I^t le flux transmis après le passage à travers le milieu absorbant. pour une raie incidente de nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$, l'intensité transmise à la sortie du milieu absorbant est pour un flux monochromatique:

$$I_\sigma^t = I_0 \exp(-k_\sigma \cdot \ell) \quad (A5.2)$$

Dans nos conditions expérimentales la cause principale d'élargissement des raies est due à l'effet Doppler. Le coefficient d'absorption k_0 est donné par la relation:

$$k_\sigma = k_{\sigma_0} \exp \left[- \left(\frac{2(\sigma - \sigma_0) \sqrt{\ln 2}}{\delta\sigma_D} \right)^2 \right] \quad (A5.3)$$

où σ_0 est le nombre d'onde du centre de la raie et $\delta\sigma_D$ l'élargissement Doppler à mi-hauteur. Le coefficient d'absorption au centre de la raie k_{σ_0} est relié à la densité des atomes absorbants N par la relation classique (en unités CGS)

$$k_{\sigma_0} = \frac{2}{\delta\sigma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot N_m f \cdot \frac{\pi e^2}{mc^2} \quad (A5.4)$$

soit:

$$k_{\sigma_0} = 8,25 \cdot 10^{-13} f \cdot \frac{N_m (\text{cm}^{-3})}{\delta\sigma_D (\text{cm}^{-3})} \quad (A5.5)$$

* D'après M.TOUZEAU (7)

où f est la force d'oscilateur de la raie absorbée.

Lorsque la raie source a un profil gaussien de largeur à mi-hauteur $\delta\sigma_i$, on a:

$$I_{\sigma}^0 = I_{\sigma_0}^0 \exp \left[- \left(\frac{2(\sigma - \sigma_0) \sqrt{\ln 2}}{\delta\sigma_i} \right)^2 \right] \quad (A5.6)$$

Le coefficient d'absorption qui s'écrit:

$$A = 1 - \frac{\int I_{\sigma}^0 \exp(-k_{\sigma} l) d\sigma}{\int I_{\sigma}^0 d\sigma} \quad (A5.7)$$

dépend de la densité des métastables N_m , de la longueur d'absorption "l", et des largeurs des raies incidentes $\delta\sigma_i$ et d'absorption $\delta\sigma_D$. Il peut s'exprimer suivant MITTCHEL et ZEMANSKI sous la forme d'une série:

$$A_L = \frac{k_{\sigma_0} l}{(1+\alpha^2)^{1/2}} - \frac{(k_{\sigma_0} l)^2}{2!(1+2\alpha^2)^{1/2}} + \dots + \frac{(-1)^n (k_{\sigma_0} l)^n}{n!(1+n\alpha^2)^{1/2}} \quad (A5.8)$$

où α est défini par $\alpha = \delta\sigma_i / \delta\sigma_D$.

Lorsque l'absorption est faible, la série se réduit à son premier terme

$$A_L = \frac{k_{\sigma_0} l}{(1+\alpha^2)^{1/2}} \quad (A5.9)$$

A_L est alors proportionnel à la concentration N_m d'atomes absorbants par l'intermédiaire de la relation A5.5. La concentration d'atomes métastables sera donc déterminée à partir de la mesure de A_L et de la connaissance de l'épaisseur l , et des largeurs des raies incidente et d'absorption où k_{σ_0} est déterminé soit par la relation A5.9 pour des faibles absorptions soit par la relation A5.8 pour des fortes absorptions.

CAS D'UN MILIEU INHOMOGENE

Lorsque le milieu est inhomogène, on peut le considérer comme une juxtaposition de tranches dans lesquelles la concentration d'atomes absorbants est homogène. L'intensité sortant d'une tranche est reliée à l'intensité entrant I_{j+1} par

$$I_{j+1} = T_j I_j \quad (A5.10)$$

où $T_j = 1 - A_j$ est la transmission.

L'intensité transmise après la traversée de N tranches est:

$$I_t/I_0 = \prod_{j=1}^N T_j \quad (A5.11)$$

soit:

$$I_t/I_0 = \exp \sum_j \ln T_j \quad (A5.12)$$

Dans chaque tranche la transmission T_j est faible et on a la relation

$$\ln(T_j) = \ln(1-A_j) = -A_j$$

on obtient donc:

$$I_t/I_0 = \exp - \sum_j A_j \quad (A5.13)$$

Lorsque l'absorption totale est faible c'est à dire

$$\sum_j A_j \ll 1$$

la relation (A5.13) s'écrit

$$I^t/I_0 = 1 - \sum_j A_j$$

Le coefficient d'absorption totale s'écrit alors

$$A = 1 - I^t/I_0 = \sum_i A_i \quad (A5.14)$$

D'après A5.9 et A5.5

$$A_j = \frac{8,25 \cdot 10^{-13}}{(\delta\sigma_i + \delta\sigma_o)^{1/2}} f N_m(\rho) d\rho \quad (A5.15)$$

Le coefficient d'absorption total s'écrit alors

$$A_{\Delta\ell} = \frac{8,25 \cdot 10^{-13}}{(\delta\sigma_i^2 + \delta\sigma_D^2)^{1/2}} f \cdot \int_{\Delta\ell} N_m(\rho) d\rho \quad (A5.16)$$

$N_m(1)$ est la concentration d'atomes absorbants à l'abscisse r exprimée en cm^{-1} . Les largeurs des raies émises et absorbées $\delta\sigma_i$ et $\delta\sigma_D$ sont exprimées en cm^{-1} .

2. Densité de métastables d'argon

2.1. Mesures dans la décharge

Le dispositif expérimental de mesure d'absorption, est constitué d'un montage classique à détection synchrone le long de l'axe d'un tube à décharge de 20 mm de diamètre et 10 cm de longueur. Ce montage nous a permis d'effectuer facilement les mesures des concentrations des atomes métastables 3P_0 , 3P_2 , 3P_1 et 1P_1 pour des pressions entre 0,2 et 1 torr. Pour limiter l'influence des impuretés pendant nos mesures, ces dernières ont été faites sous un très faible flux d'argon où les effets d'écoulement sont négligeables. Dans nos mesures nous déterminons des absorptions moyennes, prises suivant la section du tube à décharge et nous choisissons des raies où l'absorption est inférieure à 50% pour éviter des erreurs sur la concentration des atomes métastables d'argon (2). Les raies étudiées sont données dans le tableau A5.1.

TABLEAU A5.1: Raies d'argon utilisées pour déterminer la concentration des atomes métastables

λ (nm)	niveau	f	$\delta\sigma_i$ (mK)
696,5	3P_2	0,0292	45
763,5	3P_2	0,239	56
794,8	3P_0	0,560	65
866,8	3P_0	0,095	41
738,4	3P_1	0,119	65
750,4	1P_1	0,133	60

Nous avons mesuré les absorptions sur ces raies en fonction du courant (0-100 mA) et de la pression (0,2-1,0 torr) pour la température ambiante, et à 210 K et à 80 K. A l'aide de l'équation A5.8 nous avons pu déterminer par ordinateur les densités respectives .

Sur les figures A5.1-A5.4, nous traçons les densités des métastables d'argon en fonction du courant de décharge pour les deux températures (80 et 300 K). Les résultats à la température ambiante sont en bonne accord avec des résultats antérieurs (2,3). Par contre à la température de 80 K il se produit une double saturation. La première, entre 0,5 et 2 mA et la deuxième comme à 300 K. Nous n'avons pas pu déterminer l'origine de la première saturation . Elle est présente dans toutes les conditions de pression entre 0,2 et 1 torr et est de plus en plus proche de $I=0$ à mesure que la pression augmente. Il s'agit, donc d'un effet de température car à 300 K, 0,8 torr nous n'observons pas la double saturation alors que ce phénomène est présent à 80 K, 0,2 torr, donc, même nombre de neutres.

Pour 3P_0 nous n'avons pas pu détecter la "montée" en fonction du courant à 80 K. A 0,05 mA, le maximum de la première saturation était déjà atteinte (voir figure A5.2,3). pour les niveaux 3P_1 et 1P_1 , ce phénomène n'a pas été observé, ce qui exclut, a priori, une explication de cette saturation par un changement de régime de la décharge.

Il est intéressant d'observer la variation du rapport $[^3P_2]/[^3P_0]$ en fonction de la température. On voit d'après le tableau A5.2 que à 80 K le rapport est presque la moitié de celui à 210 et 300 K.

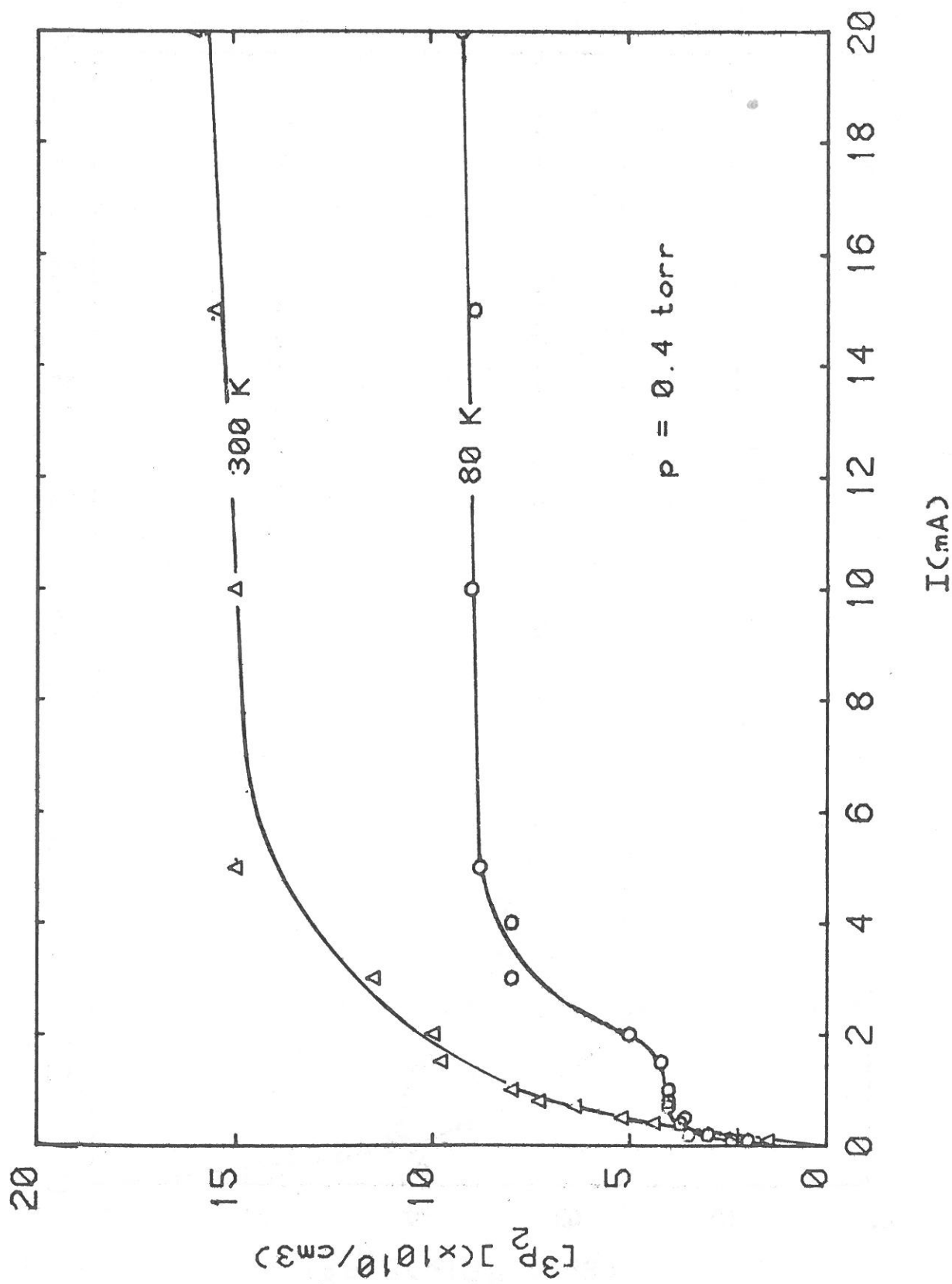


FIGURE A5.1

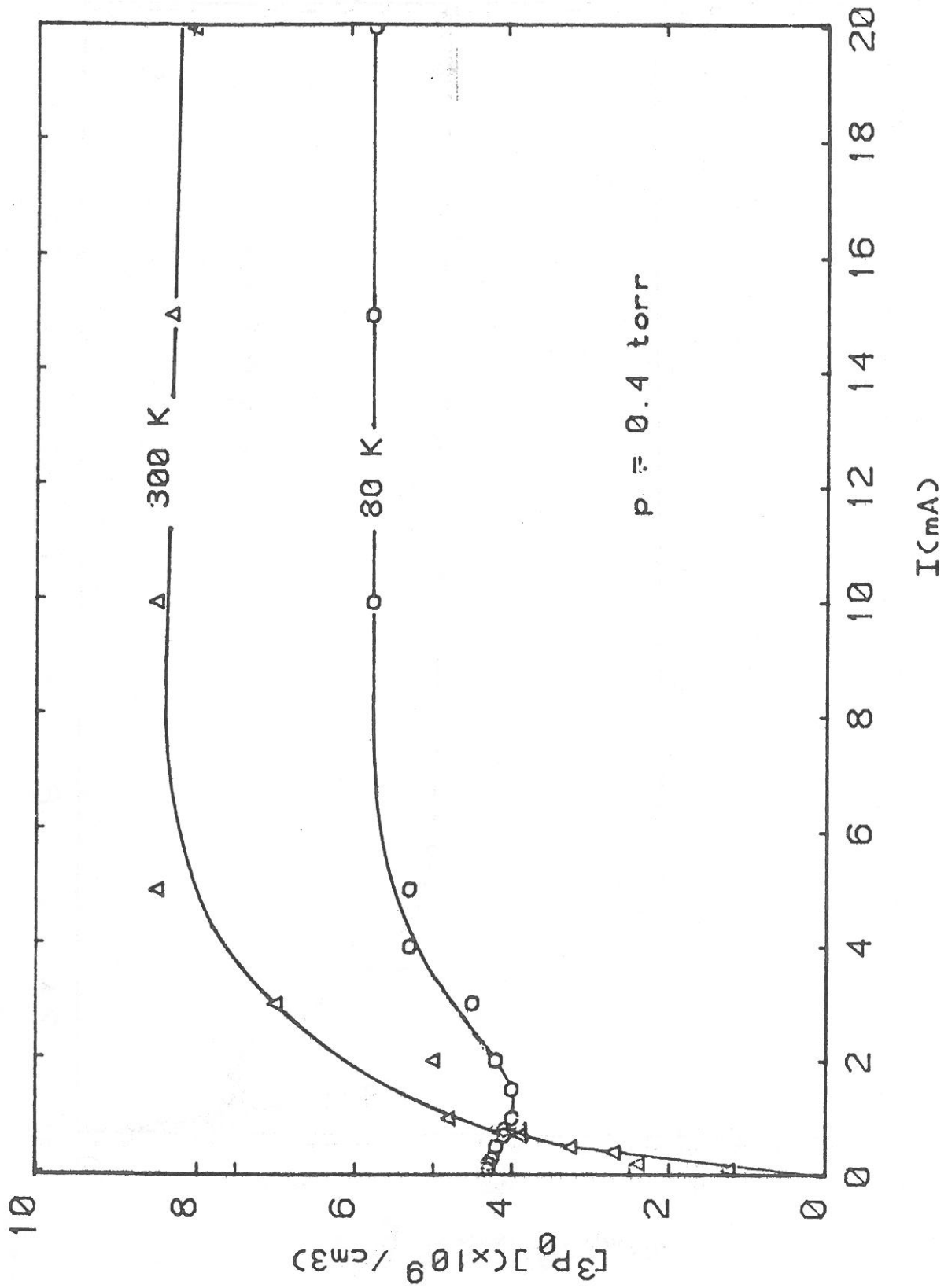


FIGURE A5.2

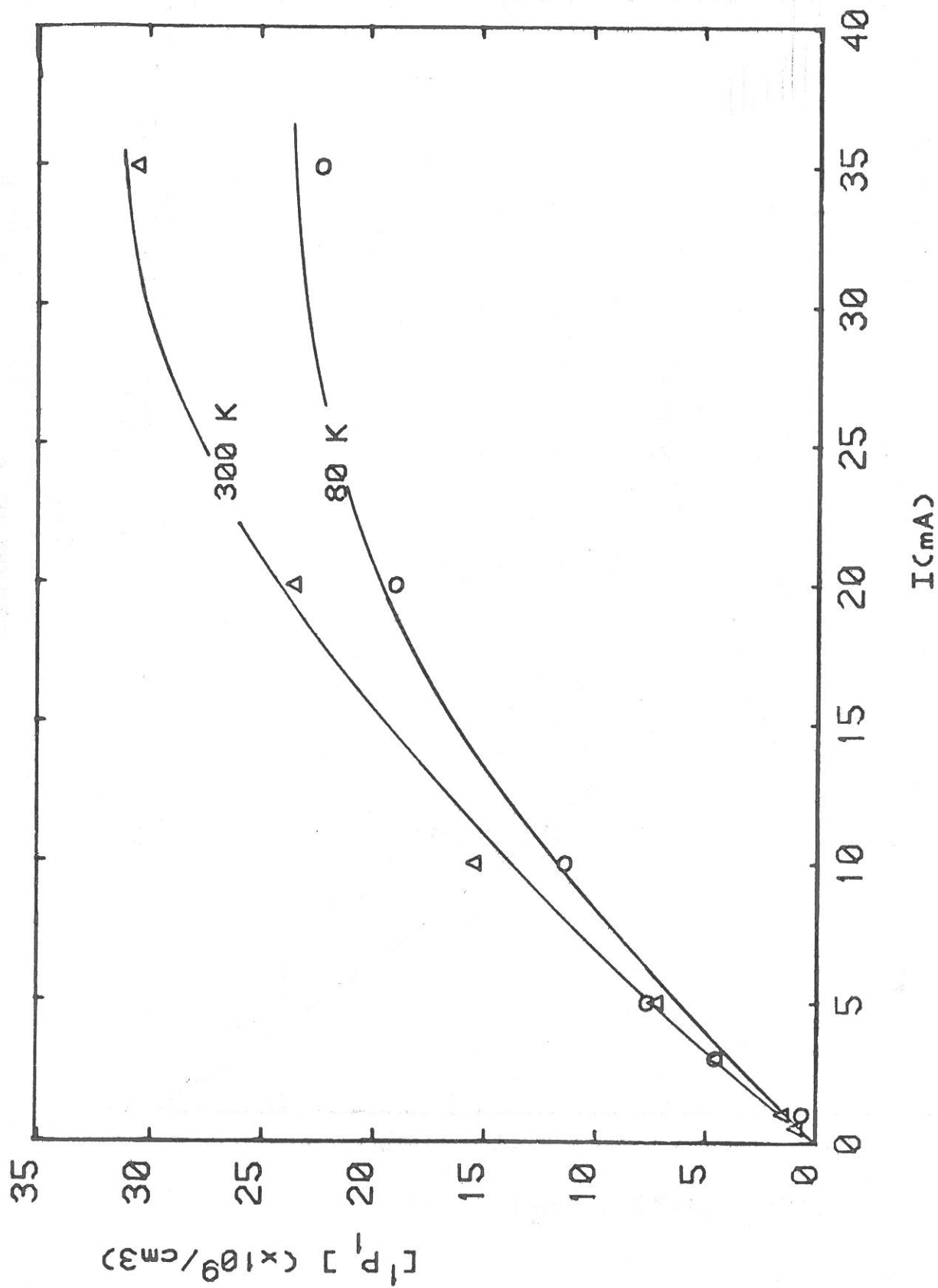


FIGURE A5.3

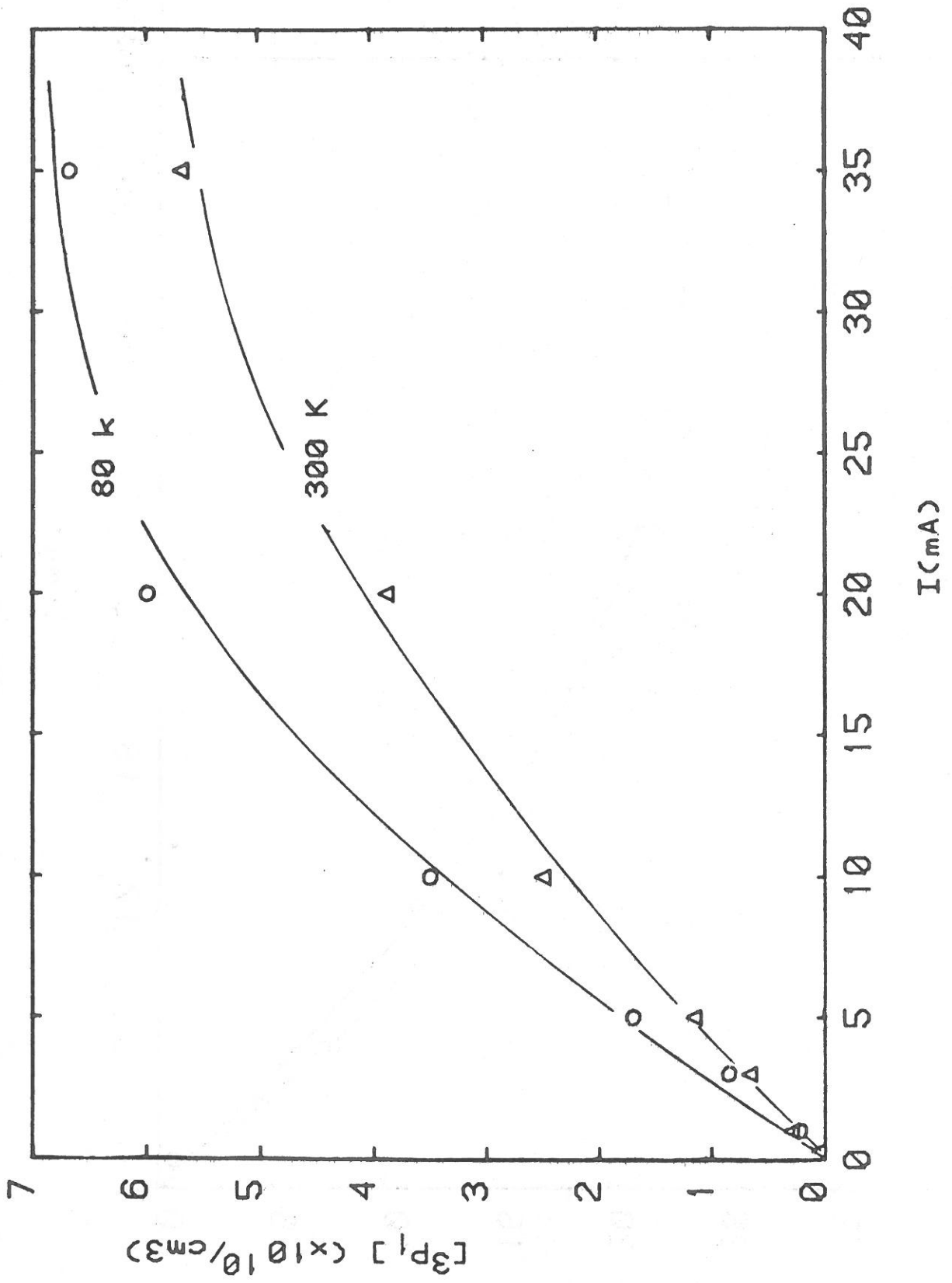


FIGURE A5.4

TABLEAU A5.2. Rapports $[P_2]/[P_0]$ à différentes températures

T(K)	1(mA)	10(mA)
300	19	19
210	19	19
80	10	16

Il est possible que cette différence soit due à des transferts $^1P_1 \rightarrow ^3P_0$ qui seraient plus efficaces à basse température.

Sur la figure A5.5, on a repporté la densité des métastables en fonction de la pression réduite ($p^* = p.300/T$). Il est interessant observer que le maximun de densité se décale vers l'origine au fur et à mesure que le courant augmente ce qui est parfaitement normal (8).

2.2. Les métastables dans la post-décharge.

Sur la figure A5.6, nous montrons le schemà du dispositif des mesures de métastables d'argon dans la post-décharge. Les mesures d'absorption ont été faites à l'aide d'un pico-ampèremetre doté d'un "off set" qui permettait les mésures de faibles absorptions avec une bonne precision. La lampe spectrale éclaire le tube transversalement en lumière parallèle. le faisceau lumineuse, après avoir traversé le milieu, est concentré sur la fente d'entrée du spectromètre.

D'après l'équation A5.16, si on suppose un profil de densités métastables parabolique et une faible absorption on a:

$$A_{2R} = 2 \cdot \frac{8,25 \cdot 10^{-13}}{(1+\alpha^2) \delta\sigma_D^2} f \int_0^R N_m(r) dr$$

où $N_m(r)$ est la densité des métastables dans la position r du tube.

f la force d'oscillateur

$\delta\sigma_D = 7,17 \cdot 10^{-7} \sqrt{T/M}$ est la largeur Doppler

$\alpha = \delta\sigma_{ph}/\delta\sigma_o$; $\delta\sigma_{ph}$ = largeur de la raie de la lampe spectrale.

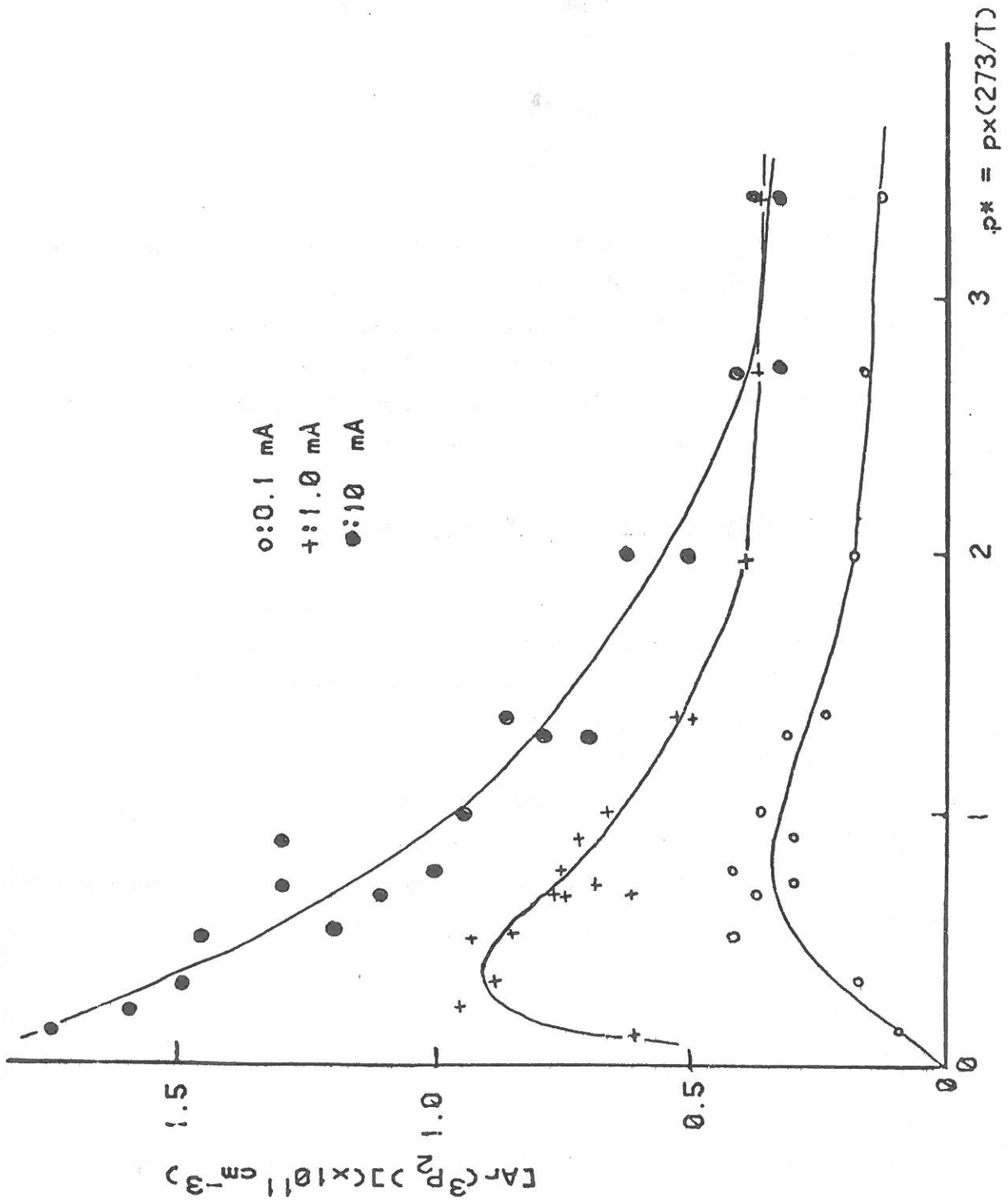


FIGURE A5.5.

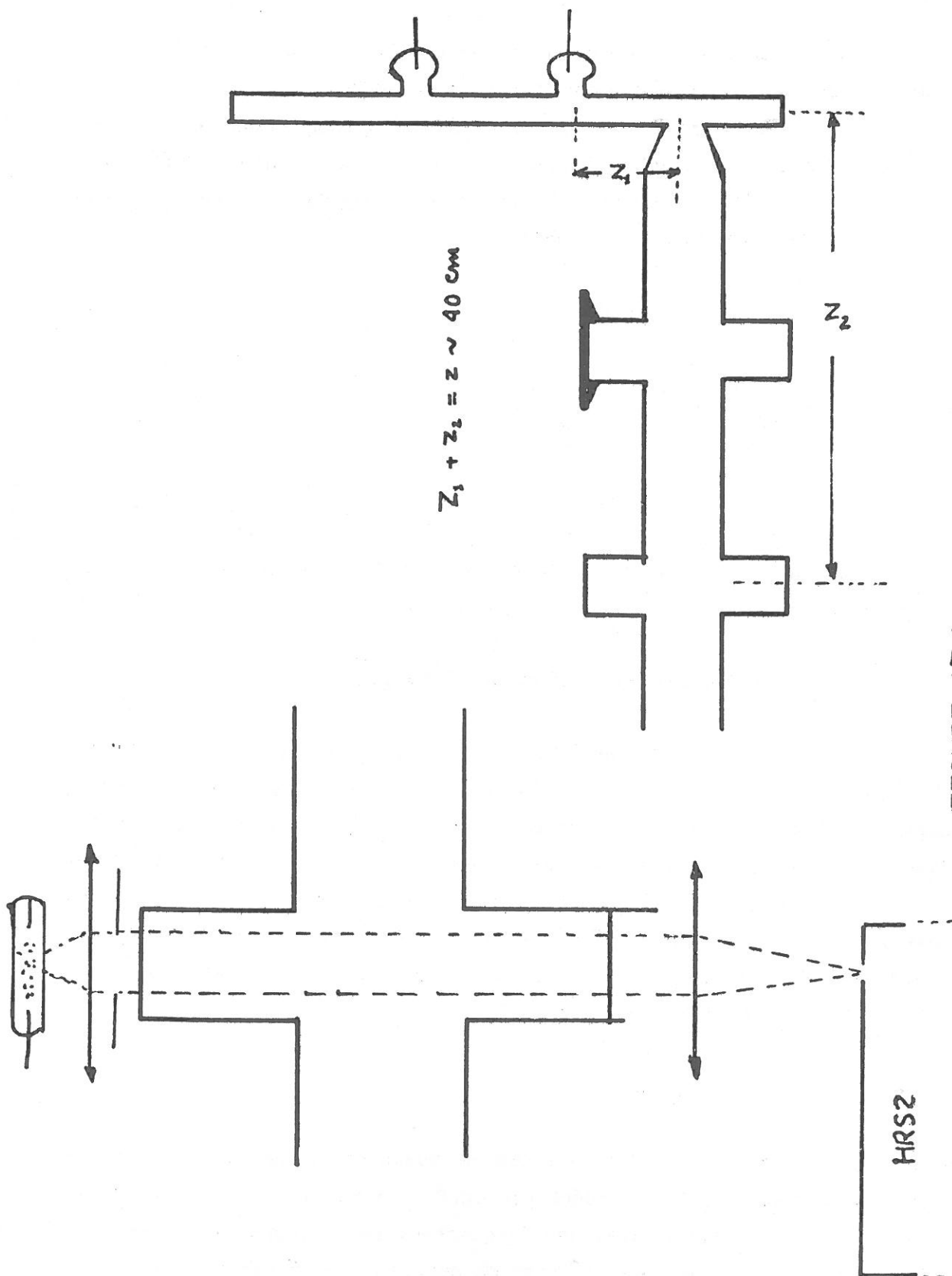


FIGURE A6.6

$$\int_{-R}^R N_m(r) dr = 2 \int_0^R N_m(r) dr = 1,2 N_m(0).R \quad (A5.17)$$

Donc, on peut relier directement la concentration $N_m(0)$ au centre du tube au coefficient d'absorption $A(2R)$.

Pour les mesures dans la post-décharge, nous avons utilisé des raies de forte force d'oscillateur en raison du faible coefficient d'absorption (15%). Les largeurs Doppler des longueurs d'onde utilisées sont données dans le tableau ci-dessous.

λ (nm)	$\delta\sigma_D$ (mK)	
	300	80
763,5	25	12,5
794,8	24,6	12,3

Les mesures ont été effectuées à -40 cm de la décharge et celle-ci est établie dans les mêmes conditions de pression que celles des mesures dans la décharge, mais en flux rapide.

2.2.1. Influence du courant de décharge

Sur la figure A5.7, nous reportons la densité des métastables 3P_2 en fonction du courant de décharge pour plusieurs pressions. On constate sur cette figure que la densité des atomes métastables décroît exponentiellement (à partir du courant de saturation dans la décharge, $I > 5$ mA) en fonction du courant. Or si la densité des atomes métastables dans la décharge reste constante, cette décroissance doit être due à un terme de destruction des métastables par le courant de décharge. Nous pouvons donc exprimer:

$$N_m = N_m^0 \exp(-\alpha.I) \quad (A5.18)$$

où α est un terme de pertes qui dépend aussi de la pression et N_m^0 la densité au maximum de la post-décharge (c.f. fig.A5.8).

Dans le tableau A5.4, nous reportons les valeurs de α obtenues d'après la figure A5.8 et les vitesses du gaz dans la décharge, à $T=300$ K.

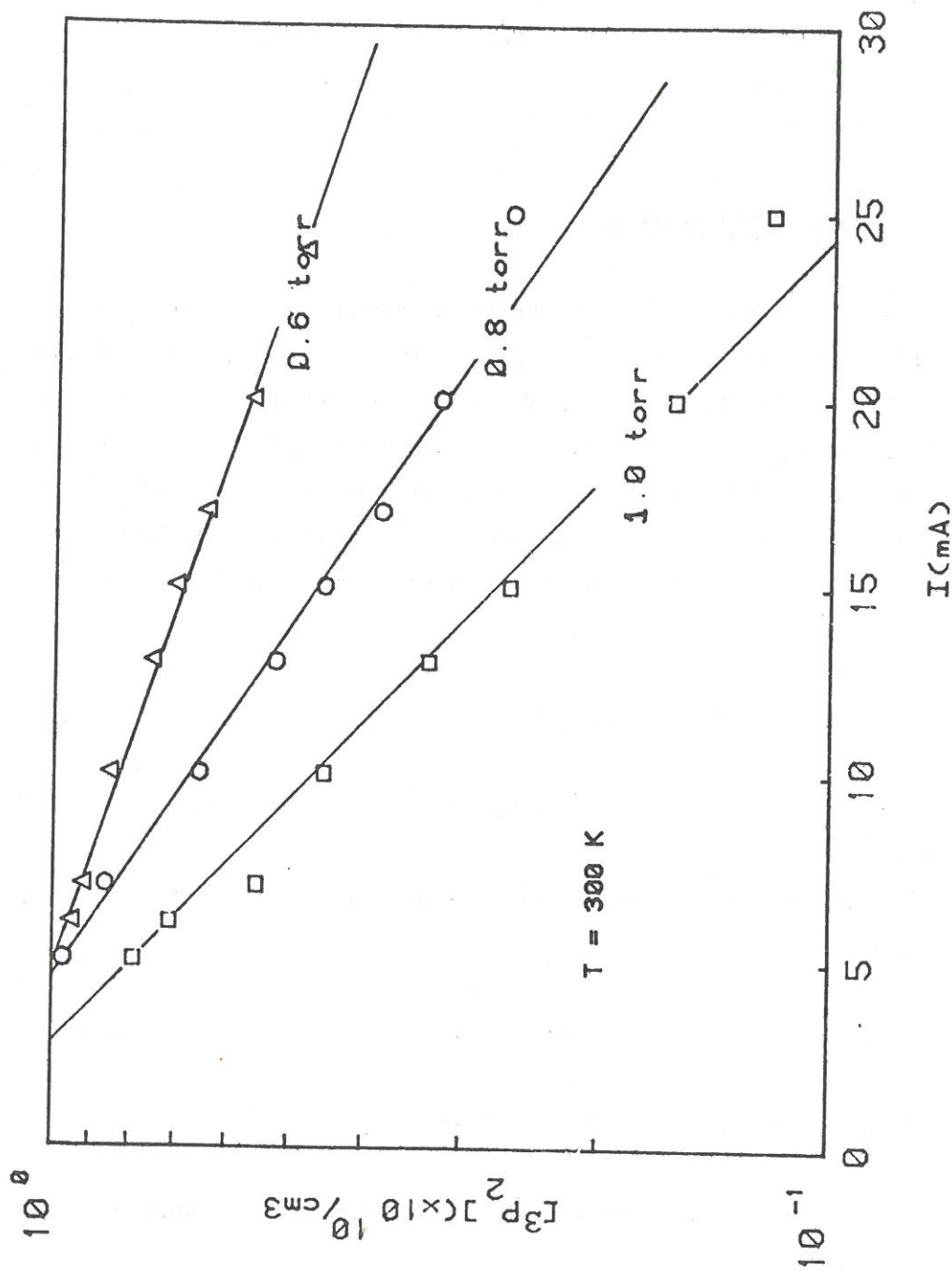


FIGURE AS.7: Variation de la concentration des métastables d'argon en fonction du courant de décharge

TABLEAU A5.3. Valeurs de α et de la vitesse du flux en fonction de la pression.

p(torr)	$\alpha(\text{mA}^{-1})$	u(cm/s)
0,4	0,037	7300
0,6	0,040	10000
0,8	0,070	11500
1,0	0,103	13500

INTERPRETATION DE α .

Nous allons relier ce terme de destruction α au coefficient de destruction de métastables d'argon par les électrons. D'après les observations de SADEGUI (4), cette chute densité de métastables se fait juste après la décharge. Nous supposons qu'elle se fait dans un temps l/u où u est la vitesse moyenne du flux et " l " la distance parcourue par les atomes métastables d'argon pendant le temps d'influence des électrons. Donc nous pouvons écrire le terme de pertes par les électrons:

$$dN_m/dt = - C_e \cdot n_e \cdot N_m \quad (\text{A5.19})$$

où C_e est le terme de destruction en cm^3/s et n_e la densité électronique.

Pour des décharges dans l'argon dans des tube identiques a trouvé (7):

$$n_e \sim 6 \cdot 10^9 p(\text{torr}) I(\text{mA}) \quad (\text{A5.20})$$

D'après A5.19 et A5.20 on trouve

$$N_m = N_m^0 \exp(-6 \cdot 10^9 C_e \cdot P \cdot I \cdot l/u) \quad (\text{A5.21})$$

de façon que peut être écrit par

$$\alpha \sim 6 \cdot 10^9 \cdot C_e \cdot p \cdot l/u \quad (\text{A5.22})$$

A l'aide de cette équation et du tableau A5.3 on trouve

TABLEAU A5.4

p(torr)	C.l(x10 ⁻⁷ cm ⁴ /s)	C.l(x10 ⁻⁷) u ₀ /u
0,4	1,0	1,0
0,6	1,2	0,9
0,8	1,7	1,1
1,0	2,3	1,2

où u₀ est la vitesse du flux à 0,4 torr et u la vitesse à une pression quelconque. Nous pouvons voir que le temps l/u d'action des électrons est approximativement, si l'on suppose que C_e est indépendant de la pression, est le même dans le domaine de pression utilisé. En prenant une longueur l de l'ordre de 1 mm, le terme de destruction C_e serait de l'ordre de 10⁻⁶ cm³/s. Or cette valeur est du même ordre que celui trouvé par Delcroix et al (3) pour les pertes de métastables d'argon par collisions électroniques.

L'interprétation physique de ce phénomène, s'explique par le fait que il y a une "coupure" du terme source juste après la décharge, par contre le terme de pertes par les électrons est encore maintenu pendant un certain temps. Lorsque les électrons se thermalisent, ce terme devient négligeable devant les pertes par diffusion le long du tube d'écoulement.

Ces résultats expliquent clairement pourquoi on doit utiliser des faibles courants pour avoir le maximum de métastables dans la post décharge. En fait à 1 mA ces pertes sont inférieures à 7%, mais elles sont déjà supérieures à 50% à 10 mA.

2.2.2. Pertes par diffusion et collisions avec les neutres

Sur la figure A5.8, nous reportons la variation de la densité de métastables en fonction du courant de décharge entre 0 et 20 mA, pour le niveau métastable ³P₂ à 0,8 torr. La forme de la courbe peut être décrite par une équation du type:

$$N_m = N_{m_0} \exp(-\alpha \cdot I) \cdot \exp \left[- \left(\frac{\Delta D p}{R^2 p} + \Gamma [\text{Ar}] (k_1^n + k_2^n [\text{Ar}]) \frac{z}{u} \right) \right] \quad (\text{A5.23})$$

où N_{m0} est la densité des métastables dans la décharge; α a été calculé antérieurement, Γ = 0,63, D_p est le coefficient de diffusion de l'argon

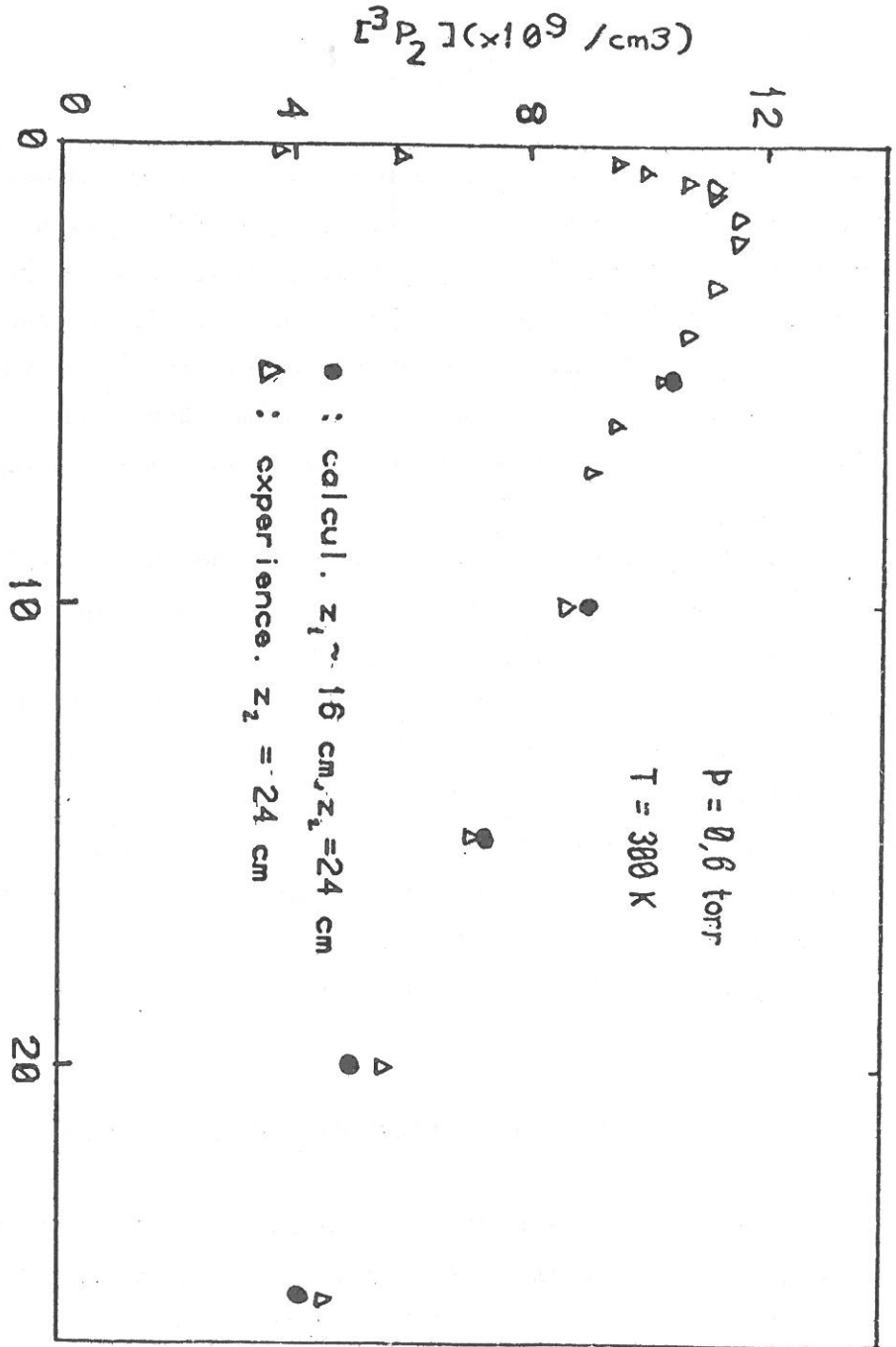


FIGURE A5.8: Variation de la concentration d'atomes métastables en fonction du courant. Les points calculés ont été obtenus à l'aide de l'équation A5. et des respectives concentrations dans la décharge

et k_1^M et k_2^M sont les coefficients de destruction des métastables par collision binaire et à trois corps respectivement. La meilleure explication des points expérimentaux sur la figure peut être faite en utilisant une valeur de $8,5 \cdot 10^{-15}$ cm³/s pour k_1^M et de $2 \cdot 10^{-32}$ cm⁶/s pour k_2^M . Ces valeurs sont intermédiaires par rapport aux données de la littérature resumées dans le tableau A5.5.

TABLEAU A5.5. Coefficients de destruction binaire et à trois corps des métastables d'argon.

	³ P ₂		³ P ₀	
	k_1^M (x10 ⁻¹⁵ cm ³ /s)	k_2^M (x10 ⁻³² cm ⁶ /s)	k_1^M (x10 ⁻¹⁵ cm ³ /s)	k_2^M (x10 ⁻³² cm ⁶ /s)
(*)	1,8	2,9	1,4	5,8
(*)				
()	15	1,6	-	-
(*)	1,0	1,7	5,6	1,2
(*)	1,2	0,9	-	-
(*)	1,3	1,3	-	-
(8)	16	1,1	-	-

* D'après KOLTZ et SETSER (5)

Aucun des ces valeurs de k_1^M et k_2^M ne donne une explication raisonnable permettant de relier les populations de la post-décharge à celles de la décharge. Les valeurs de k_1^M de $8,5 \cdot 10^{-15}$ cm³/s et k_2^M de $2 \cdot 10^{-32}$ cm⁶/s ne prennent pas en compte le coude entre le tube de décharge et le tube de post-décharge (cf. figure A5.6). Or cela peut introduire d'autres types de pertes qui ne sont pas considérées dans notre calcul.

A basse température, nous avons constaté que la concentration des atomes métastables d'argon ³P₂ est beaucoup plus faible que celle du ³P₀. Sur les figures A5.9 et 10 nous traçons les concentrations respectives en fonction de la pression réduite (p*300/T) qui est proportionnelle au nombre de neutres). Les atomes métastables

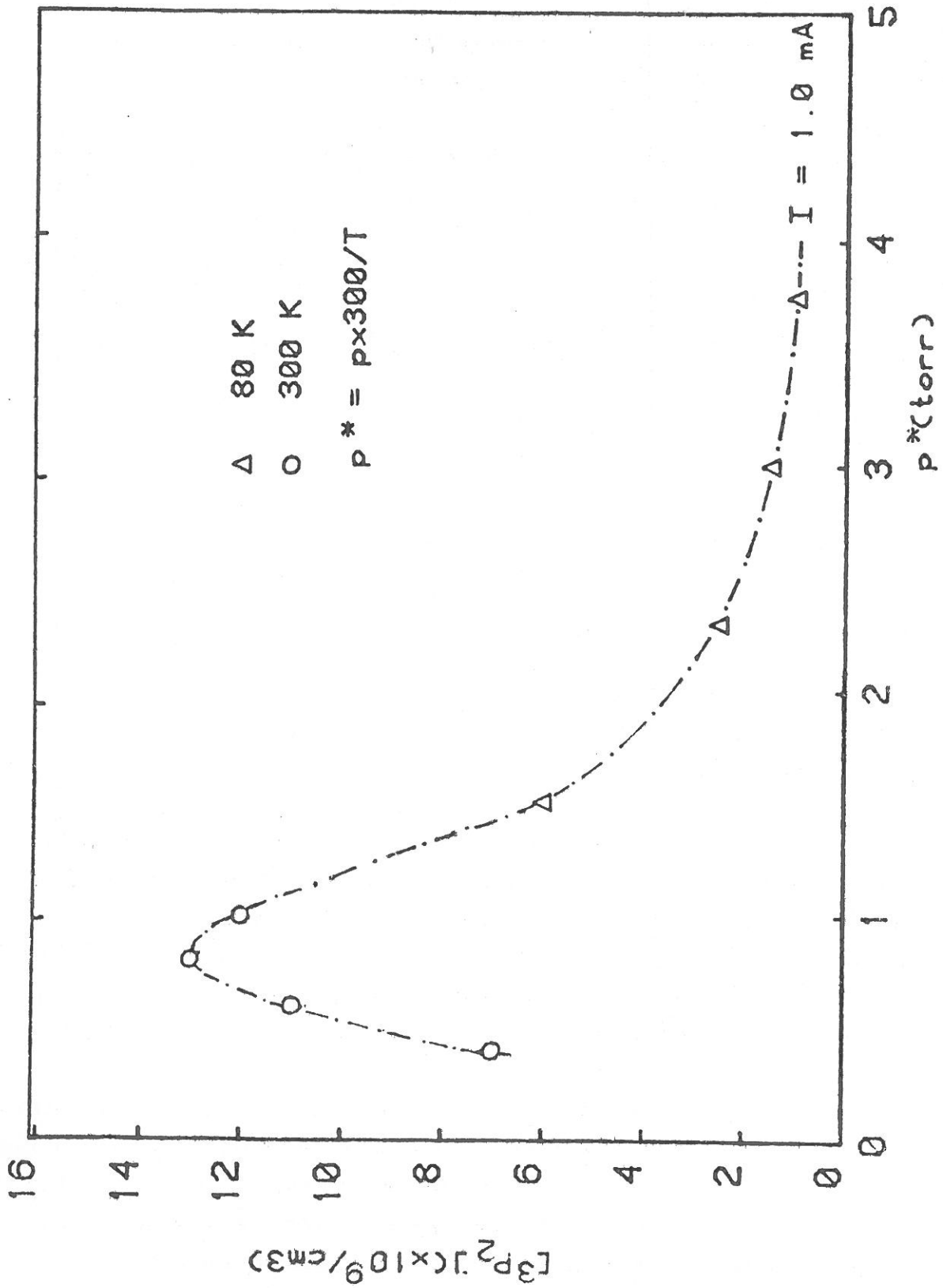


FIGURE A5.9

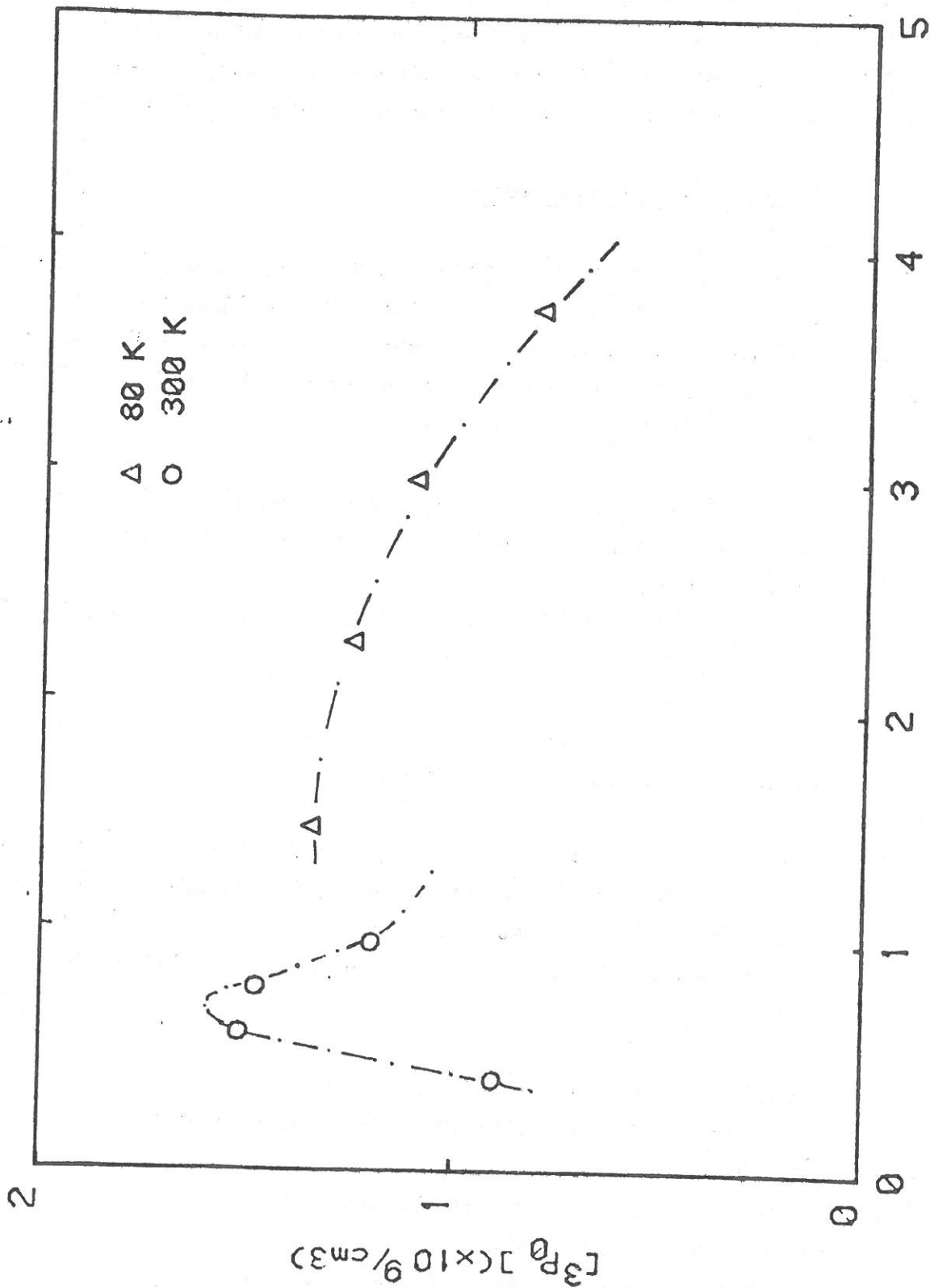


FIGURE A5.10 P^* (torr)

d'argon 3P_2 semblent suivre un comportement régulier. Par contre, les métastables 3P_0 présentent une rupture. On trouve une concentration plus forte en accord avec les mesures de la décharge. D'autre part, nous n'avons pas pu relier ces concentrations en post-décharge à celles de la décharge. En fait même s'il n'y avait pertes que par diffusion les densités seraient encore plus fortes que celles qui seraient calculées.

3. Discussion et conclusion

Ces résultats sont très importants pour nos analyses du transfert $N_2(A)/O$ et O_2 . Cela nous a permis de nous placer dans les meilleures conditions de fonctionnement pour la formation de métastables d'argon. Des conclusions importantes peuvent être retirées de cette étude, qui seront utilisées dans l'ensemble de ce travail:

(a) - Il est possible de faire varier la densité de $N_2(A)$, par une variation du courant de décharge ($N_2(A)$ est formé par transfert à partir de l'argon métastable).

(b) - Les conditions de fonctionnement optimales de notre système sont:

I - 1mA

p - 0,6 et 0,8 torr

où le terme $\exp(-\alpha.I)$ est négligeable.

c) Le changement du rapport $[^3P_2]/[^3P_0]$ à basse température qui entraîne une distribution vibrationnelle de $N_2(C)$ différente à 300 et 80 K. cela doit être pris en compte dans les calculs de populations des états $N_2(B)$ et $N_2(A)$, peuplés par cascade radiative à partir de $N_2(C)$.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.CERNOGORA, Thèse, Uni. Paris Sud, (1980)
- (2) J.L.DELCROIX, A.RICARD, C.M.FERREIRA, Métastables atomiques et moléculaires éd. CNRS
- (3) J.RAKOWITZ, Thèse, Université de Toulouse (1974)
- (4) N.SADEGUI (1984) à être publié
- (5) J.H.KOLTZ, D.W. SETSER . J.Chem.Phys.68 (1978) 4848
- (6) M.BORENE, O.DUTUIT, J.Le CALVE, J.Chem.Phys,63 (1975) 1668
- (7) M.TOUZEAU, Thèse, Univ.Paris Sud.(1978)

APPENDICE 6

CHEMILUMINESCENCE DE LA REACTION ENTRE NO ET O(³P)

1. Analyse de la réaction

L'interaction entre le monoxyde d'azote et l'oxygène atomique dans son état fondamental produit une émission continue, qui s'étend entre 380 et 1600 nm(1-5). Cette émission est due à NO₂* formé par la réaction



où M est un troisième corps stabilisateur et k₁ le coefficient de réaction.

Le NO₂* ainsi formé, peut être transformé en NO₂ dans son état fondamental par deux voies possibles:



A partir des équations A6.1-3 dans le cas stationnaire l'émission globale de NO₂* est donnée par:

$$I = \frac{k_1 [\text{NO}][\text{O}][\text{M}]}{1 + k_Q [\text{M}]/k_R} \quad (\text{A6.4})$$

Lorsque la pression est suffisamment élevée (normalement pour des valeurs supérieures à 0,1 torr (6)) k_QM/k_R >> 1 et on a

$$I = k[\text{O}][\text{NO}] \quad (\text{A6.5})$$

où k est de l'ordre de 7x10⁻¹⁷ cm³/s(5) indépendant de M .KAUFMAN (6)

2. Analyse du continuum

Sur la figure A6.1, on montre la variation de l'intensité émise par la réaction (2) due à l'interaction entre O/NO. L'intensité a été

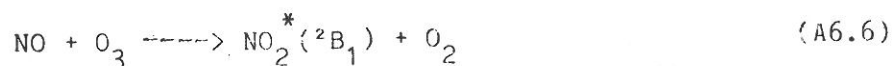
normalisée arbitrairement à 10, d'après les résultats de SUTOH et al.(3). Nous pouvons voir que le maximum de l'intensité est aux environs de 600 nm ($\lambda = 633$ nm (1-5)).

COLOMB et BROWN (5), ont montré que l'intensité globale de la lumière émise a un coefficient négatif de température de la forme $I_0(T) \sim 1,1 \cdot 10^{17} (300/T)^{0,9} \exp(350/T)$ photons cm³/s, formule applicable entre 170 - 1250 K. Donc l'émission augmente lorsque la température diminue. Ils ont aussi observé que le spectre ne change pas beaucoup avec la température. En fait, il y a une faible augmentation du "bleu" par rapport au "rouge" due probablement à une plus forte destruction des niveaux vibrationnels plus élevés à haute température.

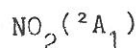
L'origine du continuum est la superposition des bandes vibrationnelles de la transition entre NO₂(²B₁,v,J) et l'état fondamental NO₂(²A₁,v',J') (5)

3. Utilisation de la réaction comme source de référence

Les atomes d'oxygène étaient créés dans une décharge d'oxygène. Dans ce type de décharge, l'ozone est toujours présent et donc la réaction



$h\nu$



où $k_6 = 1,4 \cdot 10^{-15}$ cm³/s (7) est aussi présente.

Sur la figure A6.1, on montre le continuum du NO₂^{*} ainsi formé, d'après CLOUGH et al.(7). On voit que le continuum présente une coupure à 600 nm et s'étend jusqu'à 3000 nm. L'intensité du maximum de ce continuum a été fixé arbitrairement à 10.

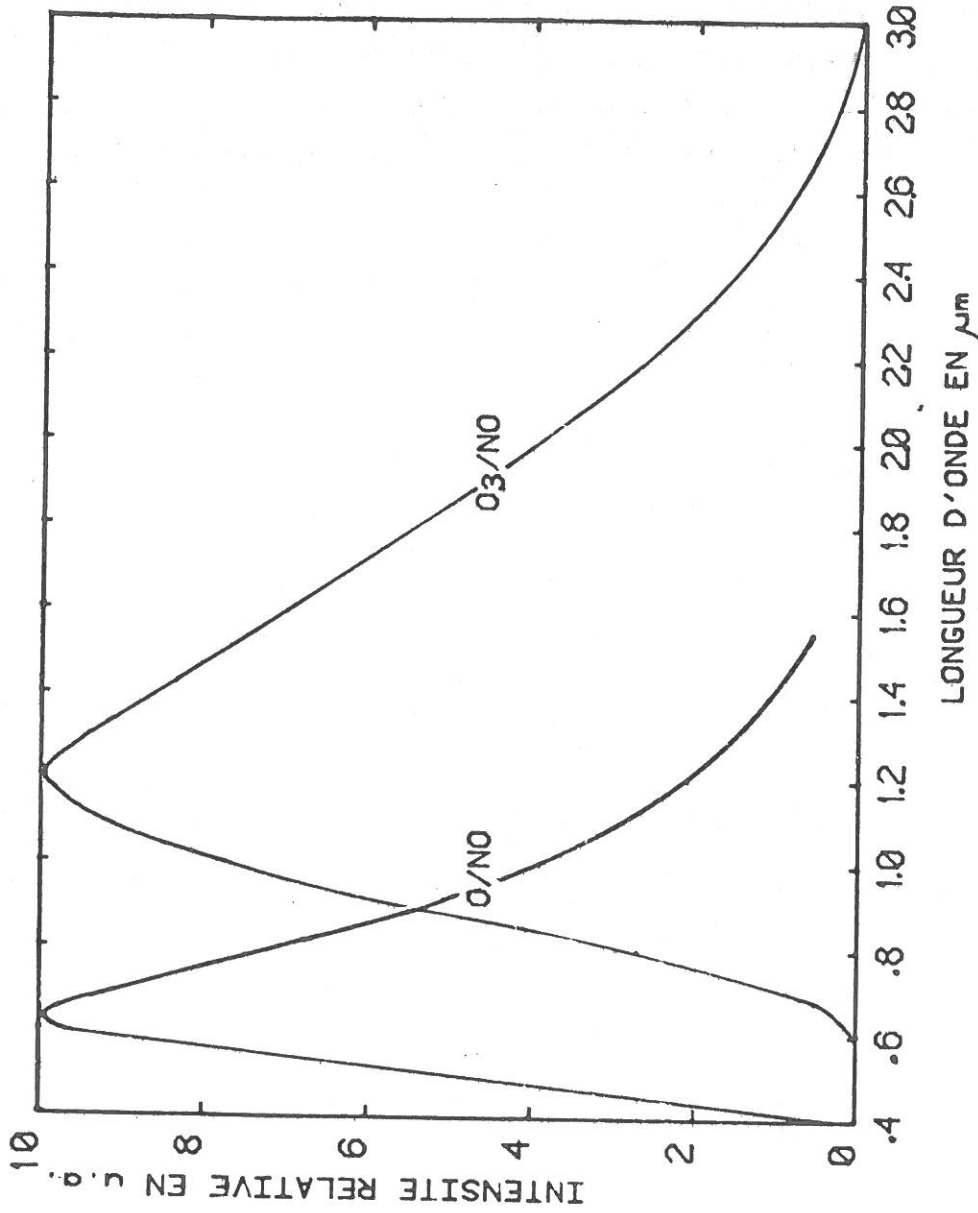


FIGURE A6.1 Post-luminescence des réactions O/NO et O₃/NO.
Variation de l'intensité des émissions en fonction de la longueur d'onde

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M.F GOLD, A.E. ROCHE, F.KAUFMAN. J.Chem. Phys. 59 (1973) 3953
- (2) A.FONTIJIN, C.B.MEYER, H.I.SCHIFF. J. Chem.Phys. 40 (1964) 64
- (3) M. SUTOH, Y.MORIOKA, M.NAKAMURA. J. Chem. Phys. 1 (1980) 20
- (4) G.A; WOOLSEY, P.H.LEE, W.D.SLAFER. J. Chem.Phys. 67 (1977) 1220
- (5) D.GOLOMB, J.H.BROWN. J.Chem.Phys. 63 (1975) 5246
- (6) F.KAUFMAN. Proc.R.Soc.London. A247 (1958) 123
- (7) P.N.CLOUGH, B.A.THRUSH. Trans.Faraday Soc. 63 (1967) 915

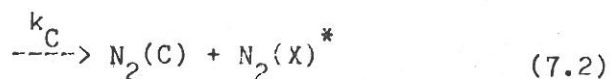
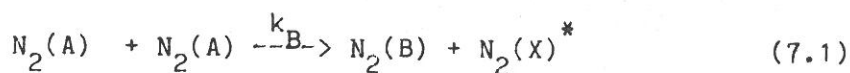
APPENDICE 7

LE "POOLING" DES METASTABLES $N_2(A)$

1. Introduction

Plusieurs études ont mis en évidence la réaction formée par l'interaction entre deux espèces métastables (1-4).

Nous nous sommes intéressés au processus de "pooling" des espèces $N_2(A)$ par les réactions:



où $N_2(X)^*$ représente un état vibrationnellement excité de la molécule d'azote.

Dans cette étude nous allons mettre en évidence la formation de l'état $C^3\Pi_u$ de l'azote par les réactions de "pooling", en déterminant:

- La distribution vibrationnelle de l'état $C^3\Pi_u$ dans nos expériences.

- La valeur approchée de la constante de formation de cet état k_C .

2. Expérience et méthode de mesure

L'azote métastable est formé par transfert Ar^*-N_2 . Dans la post-décharge, on analyse par spectroscopie d'émission les bandes émises par $N_2(C,v)$. L'intensité absolue de chaque bande est déterminée par le

même procédé que celui décrit dans le chapitre II, c'est à dire:

-On étalonne le dispositif spectroscopique en utilisant la lumière émise par le transfert bien connu Ar^*-N_2 .

-On détermine la densité de chaque niveau de l'état $N_2(C,v)$ par

$$[N_2(c, v')] = \frac{I_{v'}}{R \cdot E \cdot A_{v', v''}} \quad (7.3)$$

où E est la constante d'étalonnage absolue et R la réponse spectrale relative.

Pour séparer les émissions dues au "pooling" de celles dues la lumière parasite nous avons procédé de la façon suivante:

- D'abord on mesure l'intensité relative des émissions du deuxième positif, en enregistrant le spectre émis dans la région analysée (380-410 nm).
- Ensuite on fait le même enregistrement, mais en détruisant $N_2(A)$ à l'aide d'un fort débit d'oxygène.
- La différence entre les deux spectres permet de déterminer la contribution de la lumière due du POOLING

3. Distribution vibrationnelle

Sur la figure 7.1, nous montrons le spectre de bandes du deuxième positif où on peut voir les émissions

0-3: = 406 nm

1-4: = 400 nm

2-5: = 394 nm

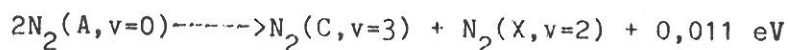
3-6: = 390 nm

4-7: = 386 nm

Si on retire la contribution de la lumière parasite on trouve dans nos conditions expérimentales (p=0,4 torr) la distribution suivante:

v	0	1	2	3	4	
N ₂ (C,v)	94	100	25	69	22	(nos résultats)
	100	92	72	50	47	(HAYS et OSKAM (1))
	100	89	70			(CLARK ET SETSER(2))

Si on considère cette distribution, on voit que la bande v'=3 est surpeuplée par rapport aux autres. Cela est en parfait accord avec les analyses faites par FERREIRA et al.(4) résultant du fait que la réaction



est resonante, ce qui n'est pas le cas pour les autres niveaux. Par contre, ces résultats sont différents de ceux obtenus par HAYS et OSKAM(1). Mais il faut prendre en considération le fait que leurs mesures ont été réalisées dans une post-décharge temporelle où la distribution de N₂(A) était complètement différente de la notre (100,250,80, pour v=0,1, et 2 respectivement).

4. Détermination de k_C

La constante k_C est exprimée par l'équation

$$\frac{d[N_2(C, v')]}{dt} = k_C^{v'} [N_2(A)]^2 - \frac{N_2(C, v')}{\tau_{v'}} \quad (7.5)$$

où τ_v est la durée de vie du niveau N₂(C,v).

Dans nos expériences on mesure des valeurs moyennes de N₂(A) et N₂(C), à partir des émissions respectives radiales. De cette façon on va exprimer:

$$\langle N_2(A) \rangle = \text{cte.} \langle f(\rho) \rangle \cdot I_A$$

$$\langle N_2(A) \rangle = \text{cte.} \langle f'(\rho) \rangle \cdot I_C$$

Si on fait la moyenne de l'équation 7.5, en supposant un profil parabolique de $N_2(A)$:

$$\langle I_{C,v} \rangle = 3,6 k_{C,v} \left(\frac{\tau_{C,v} R_{C,v} A_{C,v}}{E R_{A,v}^2 A_{A,v}^2} \right) \langle I_{A,v} \rangle^2 \quad (7.6)$$

où $\langle I_{C,v} \rangle$ et $\langle I_{A,v} \rangle$ sont les respectives surfaces de bandes du deuxième positif et V.K.

$A_{C,v}$ et $A_{A,v}$ les probabilités de transitions des bandes du deuxième positif et Vegard-Kaplan respectivement.

R la réponse spectrale

$\tau_{C,v}$ la durée de vie de l'état $C^3\Pi_u, v$

A partir de ces valeurs tabulées dans l'appendice 1 on trouve

$$I(C,3) = 2,1 \times 10^{-5} k_C^2(0,6)$$

Si on trace $I(C,3)$ en fonction de $I(0,6)$, on trouve, d'après la figure 7.2 la valeur

$$k_C^{(3)} = 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$$

pour une distribution vibrationnelle de $N_2(A)$ de 100,40,20 de $N_2(A)$. Sur le tableau ci-dessous nous donnons une comparaison entre nos résultats et ceux de la littérature.

Nos résultats $(4,5 \pm 3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$

HAYS et OSKAM $(2,6 \pm 2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$

CLARK et SETSER $(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$

Nos résultats peuvent être pris simplement comme ordre de grandeur. Une mesure plus précise, doit être faite en utilisant le transfert Xe^*-N_2 où il n'a pas de lumière parasite du deuxième positif pour perturber les mesures.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.N.HAYS, H.J.OSKAM. J. Chem.Phys. 59 (1973) 1507
- (2) G.N.HAYS, H.J.OSKAM. J.Chem. Phys. 59 (1973) 6088
- (3) W.G. CLARK, D.W. SETSER. J. Chem.Phys. 84 (1980) 2225
- (4) C.M.FERREIRA, L. HOCHARD, M.TOUZEAU, G.CERNOGORA. ICIPIG, 4 (1983) 450

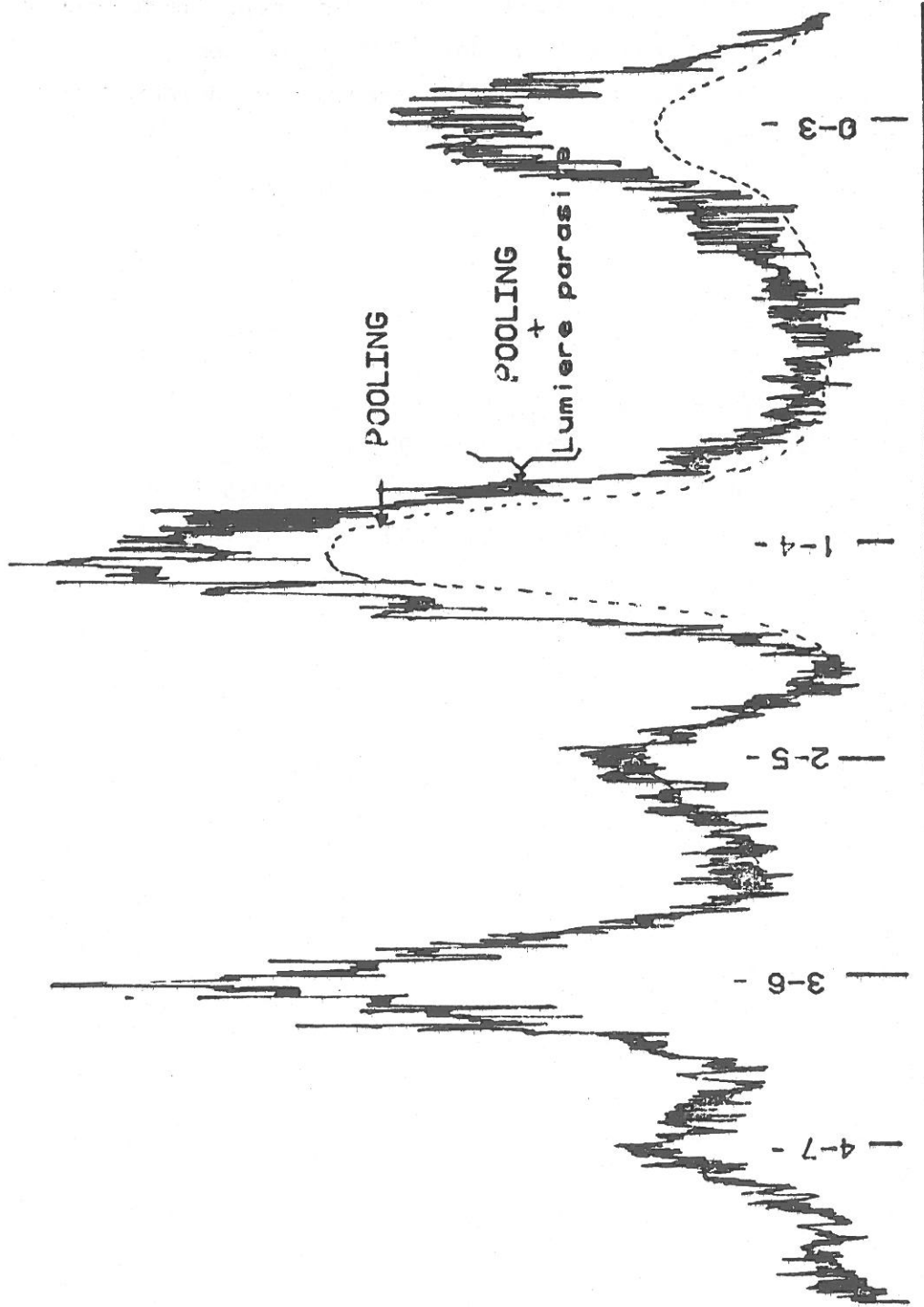


FIGURE A7.1.1: Spectre du deuxième système positif de l'azote ayant comme origine le POOLING des métastables $N_2(C)$

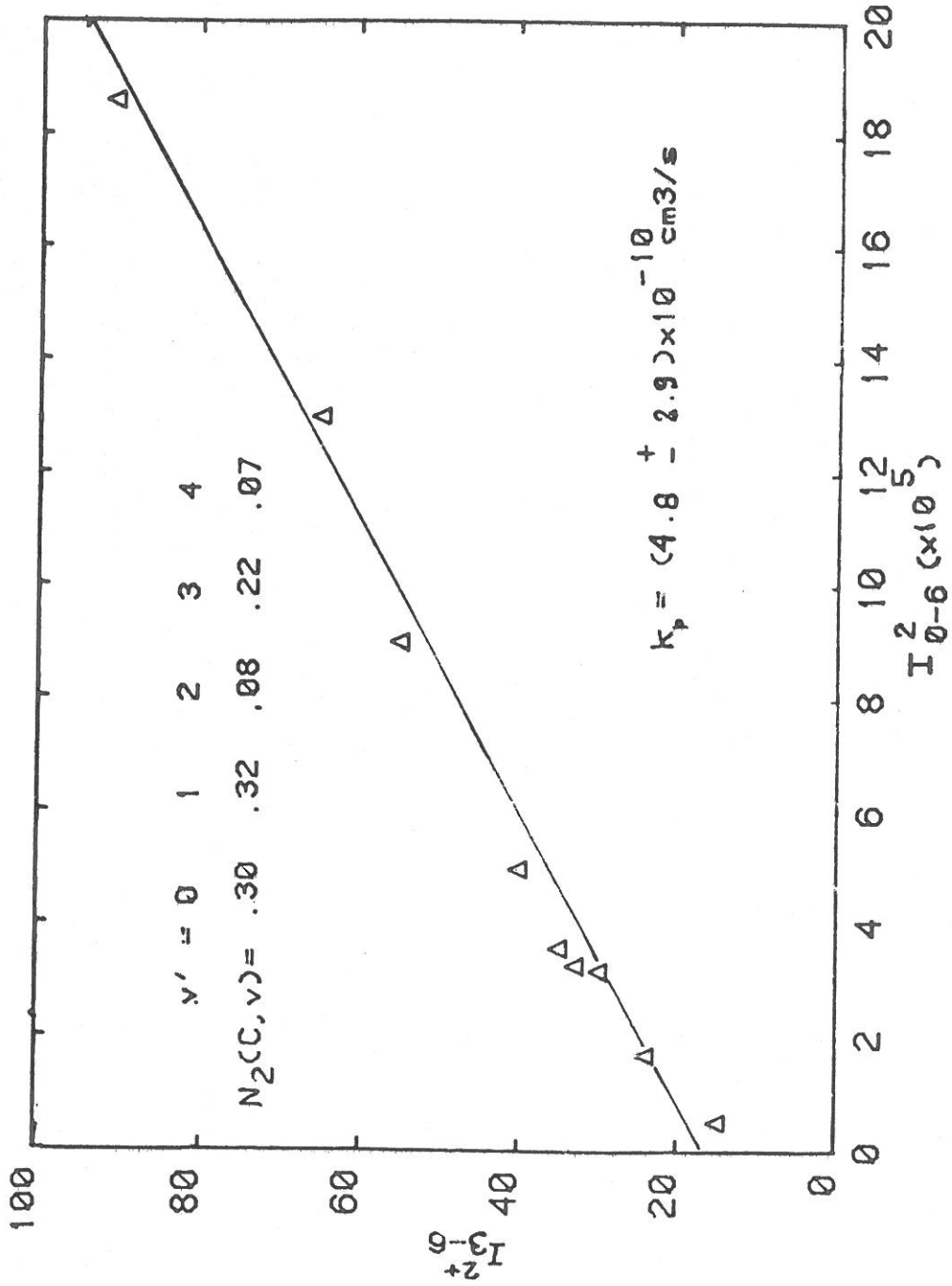


FIGURE A7.2

III.C - MODELE DE THOMAS-FERMI-WEIZSACKER	78
- Thomas-Fermi-Dirac-Weizsacker à température nulle	78
- Thomas-Fermi-Dirac-Weizsacker à température fini	79
CONCLUSION SOMMAIRE SUR LE MODELE DE WEIZSACKER	87
III.D - MODELE DE THOMAS-FERMI	88
- Méthodes de résolution	91
- Détermination grandeurs physiques	93
CHAPITRE IV - COMPARAISON DES CODES NUMERIQUES ET DES RESULTATS PHYSIQUES	103
IV.A - Comparaison des codes numériques	103
IV.B - Comparaison des résultats physiques	105
IV.B.1 - Comportement global	105
IV.B.2 - Comparaison des modèles	108
CONCLUSION	116
ANNEXE	
- EXPRESSION APPROCHEE DES FONCTIONS f et h	118
- DESCRIPTION DE LA METHODE D'J TIR	121
- METHODE DE RESOLUTION DE L'EQUATION DE WEIZSACKER	123
- INTEGRATION PAR LA METHODE D'EULER, MAC-LAURIN	126
- RESOLUTION DES EQUATIONS DE DIRAC	128
1 - Position du problème	129
2 - Etude du système différentiel	129
3 - Condition supplémentaire	132
4 - Présentation du schéma numérique	134
CARACTERISTIQUES	138
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	139
TABLEAUX	140
FIGURES	206

