

## Chapitre II

### Plasma en équilibre thermodynamique

#### II.1. Introduction :

L'équation de Boltzmann (1872) est une équation intégro-différentielle de la théorie cinétique qui décrit l'évolution d'un gaz peu dense hors d'équilibre. Elle permet notamment d'étudier la relaxation du gaz d'un état d'équilibre local vers l'équilibre global caractérisé par la distribution de Maxwell des vitesses.

#### II.2. Equation de Boltzmann non-relativiste :

L'équation de Boltzmann est une équation de continuité de la fonction de distribution dans l'espace des phases  $d\vec{r}d\vec{v}$ .

On peut dire que la variation de la fonction de distribution dans l'élément de volume dans l'espace des phases est due au flux de particules qui entrent et qui sortent et qui provoquent des collisions dans cet élément de volume. Ce que l'on exprime en disant que la variation de la fonction de distribution est due seulement aux collisions.

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{v}, t)}{dt} = \left( \frac{\delta f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\delta t} \right)_{\text{collisions}} \quad (\text{II-1})$$

$$\begin{aligned} \frac{df(\vec{r}, \vec{v}, t)}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} \\ \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v f &= \left( \frac{\delta f}{dt} \right)_{\text{col}} \end{aligned} \quad (\text{II-2})$$

✓ Signification des différents termes

- $\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  : exprime l'influence des phénomènes de diffusion ; par exemple : considérons un nuage de particules électrons et aucune particule à l'extérieur du nuage. Du fait de la vitesse des électrons cet état va évoluer les molécules vont diffuser vers les régions vides et au bout de certain temps l'ensemble tendra vers une situation homogène.
- $\frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  : exprime l'action des forces appliquées.
- $\frac{\vec{F}}{m}$  : est l'action imposée aux particules par les forces d'origine extérieure (champ électrique ou magnétique par exemple).
- $\left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{col}$  Terme de collisions.

**II.3. Etablissement des équations de transport :**

Le modèle hydrodynamique que nous utilisons pour analyser la décharge dans un gaz impose au plasma d'agir de façon globale ou encore de se comporter comme un fluide  $\pm$  conducteur et non pas par l'intermédiaire des particules individuelles. La condition de validité de cette approximation est que la distance entre les particules soit faible par rapport aux distances où agissent les forces inter-particules qui se traduit par l'équation :

$$n\lambda_D^3 \gg 1 \quad (\text{II-3})$$

$\lambda_D$  : La longueur de Debye.

$n$  : la densité des particules.

et que le libre parcours moyen (l.p.m.) soit faible par rapport à l'échelle des variations de quantités macroscopiques.

### II.3.1. équation de transport d'une quantité : $A\left(\vec{r}, \vec{v}, t\right)$

Ces conditions en générale sont vérifier dans les plus parts des décharges électriques dans les gaz et pratiquement la majorité des processus de base produisent dans les décharges peuvent être traités sous la base des modèles hydrodynamique.

Les équations macroscopiques se déduisent de l'équation de Boltzmann. Soit  $f\left(\vec{r}, \vec{v}, t\right)$  la fonction de distribution qui obéit à l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v f = \left(\frac{\delta f}{dt}\right)_{col} \quad (\text{II-4})$$

Qui s'écrit aussi

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i v_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_i \frac{F_i}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v_i} = \left(\frac{\delta f}{dt}\right)_{col} \quad (\text{II-5})$$

$i = 1, 2, 3.$

Soit la quantité  $A\left(\vec{r}, \vec{v}, t\right)$  une fonction de la vectrice vitesse, de la vectrice position et du temps. Multiplions l'équation (II-5) par  $A\left(\vec{r}, \vec{v}, t\right)$ , et effectuant une intégration sur tout l'espace des vitesses. Ce calcul est développé dans [39, 40] ; il conduit au résultat suivant :

$$\frac{\partial}{\partial t} (n \langle A \rangle) - n \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle + \nabla \cdot n \langle \vec{v} A \rangle - n \langle \vec{v} \cdot \nabla A \rangle - n \cdot \left\langle \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial A}{\partial \vec{v}} \right\rangle = C(A) \quad (\text{II-6})$$

Dans lequel on a introduit la valeur moyenne  $A(\vec{r}, \vec{v}, t)$  de la grandeur A définit par l'équation :

$$\langle A(\vec{r}, \vec{v}, t) \rangle = \frac{1}{n} \int A(\vec{r}, \vec{v}, t) f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} \quad (\text{II-7})$$

et le terme :

$$C(A) \equiv + \int A \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} d\vec{v} \quad (\text{II-8})$$

L'équation (II-8) est l'équation de transport de la grandeur A. En remplaçant A par diverses fonctions de plus en plus compliquées de la vitesse, nous obtiendrons une suite d'équations hydrodynamiques.

Lorsque A est fonction seulement de  $\vec{v}$  (mais non de  $\vec{r}$  ni de t) l'équation de transport (II-8) s'écrit plus simplement :

$$\frac{\partial}{\partial t} (n \langle A \rangle) + \nabla \cdot X(A) = n \left\langle \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial A}{\partial \vec{v}} \right\rangle + C(A) \quad (\text{II-9})$$

Avec :

$$X(A) = n \overline{\vec{v} A} \quad (\text{II-10})$$

Sous cette forme on connaît une équation de conservation de grandeur A :  $n\bar{A}$  et X(A) sont la densité et le flux de cette grandeur en un point du fluide. Les deux termes sources qui figurent au second membre représentent la création éventuelle d'une certaine quantité de cette grandeur par unité de temps et de volume respectivement par la force extérieure et par les interactions entre particules.

### II.3.2 Les équations fondamentales de conservation :

#### II.3.2.1. L'équation de continuité :

On pose dans l'équation (II-9)  $A \equiv 1$  et  $C(1) = 0$ . On obtient l'équation de conservation des particules :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot n \vec{v} = 0 \quad (\text{II-11})$$

Dans un gaz réactif il y aurait des collisions inélastiques pouvant créer ou détruire des particules et on aurait alors au deuxième membre un terme de source positif ou négatif.

#### II.3.2.2. équation de conservation du moment :

Posons maintenant dans (II-9)  $A \equiv m \vec{v}$  et  $C(m \vec{v}) \equiv \bar{p} = -\nabla \cdot \bar{\pi}$ . On obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (nm \vec{v}) + \nabla \cdot nm \langle \vec{v} \vec{v} \rangle = n \left\langle \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (m \vec{v}) \right\rangle + C(m \vec{v}) \quad (\text{II-12})$$

En tenant compte de  $C(m \vec{v})$  et de l'identité :

$$\frac{\partial}{\partial \vec{v}} (m \vec{v}) = m \vec{\delta} \quad (\text{II-13})$$

On obtient l'équation de conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial}{\partial t} (nm \vec{v}) + \nabla \cdot nm \langle \vec{v} \vec{v} \rangle = n \langle \vec{F} \rangle - \nabla \cdot \bar{\pi} \quad (\text{II-14})$$

**II.3.2.3.équation de conservation de l'énergie cinétique :**

Posons enfin  $A \equiv \frac{1}{2}mv^2$  dans l'équation (II-9) ; on obtient l'équation de conservation de l'énergie cinétique :

$$\frac{\partial}{\partial t}(U_K) + \nabla \cdot \vec{S}_K = n \langle \vec{F} \rangle \cdot \vec{v} + C \left( \frac{1}{2}mv^2 \right) \tag{II-15}$$

$\vec{S}_K$  est le vecteur flux d'énergie cinétique total. Au deuxième membre apparaissent deux termes de source : le premier est le travail moyen effectué par la force extérieure (la valeur moyenne marquée sur  $\langle \vec{F} \rangle$  est en fait inutile ; pour les forces indépendantes de la vitesse on a  $\langle \vec{F} \rangle = \vec{F}$  ; les seules forces dépendantes de la vitesse sont les forces de Lorentz qui, étant perpendiculaire à  $\vec{v}$ , apportent une contribution nulle.), le deuxième terme représente l'effet des interactions.

**II.4. Formalisme hydrodynamique :**

**II.4.1 Formalisme hydrodynamique du gaz ionisé :**

L'intégration de l'équation générique

$$\int \left( \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right) \chi(\vec{v}) d\vec{v} = \int \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c \chi(\vec{v}) d\vec{v}$$

avec  $\chi(\vec{v}) \equiv m\vec{v}$  donne l'équation de transport de quantité de mouvement :

$$\frac{\partial \langle \vec{v} \rangle}{\partial t} + \langle \vec{v} \rangle \cdot \frac{\partial \langle \vec{v} \rangle}{\partial \vec{r}} + \frac{1}{mn} \frac{\partial \vec{p}}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{a} = \left( \frac{\partial \langle \vec{v} \rangle}{\partial t} \right)_c \tag{II-16}$$

$\vec{p}$  est le tenseur de pression cinétique décrivant la densité d'énergie d'agitation thermique.

Si on néglige le terme de dérivée temporelle de l'énergie de dérive devant l'énergie thermique, on obtient alors l'équation de conservation de la quantité de mouvement simplifiée définissant l'espace vitesse des espèces chargées

$$n(\vec{v}) = n\vec{w} - \vec{\Rightarrow} \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} \quad (\text{II-17})$$

Où  $n(\vec{v})$  est le flux de particules ;  $n\vec{w}$  le terme de conduction électrique ( $\vec{w}$  étant la vitesse de dérive de l'espèce) ;  $\vec{\Rightarrow} \frac{\partial n}{\partial \vec{r}}$  est le terme de diffusion ( $\vec{\Rightarrow}$  étant le tenseur de diffusion). L'hypothèse de champ local permet, en plus de préciser la dépendance vis-à-vis du champ.

$$n(\vec{v}) = n\vec{w}(\vec{E}) - \vec{\Rightarrow}(\vec{E}) \frac{\partial n}{\partial \vec{r}}$$

Finalement, l'équation (II-19) couplée à l'équation de conservation de la densité des électrons et des ions, et à l'équation du champ électrique, définissent le modèle fluide d'ordre un utilisé dans ce travail, résumé par :

$$\frac{\partial n_{e,i}}{\partial \tau} + \frac{\partial n(\vec{v}_{e,i})}{\partial \vec{r}} = S_e \quad (\text{II-18})$$

Avec

$$n(\vec{v}) = n\vec{w} - D \frac{\partial n}{\partial \vec{r}}$$

Où  $S_e$  est le taux de création ou de disparition de particules (suite à l'ionisation, l'attachement, etc.).

**Remarque** : pour des raisons de simplicité, nous avons choisi un modèle du premier ordre pour les particules chargées, qu'un modèle du second ordre incluant en plus de l'équation de l'énergie des électrons. Le modèle d'ordre deux est plus précis [41 ,42] mais en raison surtout du manque de données de base et de l'allongement des temps de calcul, nous avons préféré l'utilisation d'un modèle d'ordre beaucoup plus souple lors d'un couplage de modèle gaz ionisé-gaz neutre.

## II.4.2 Formalisme hydrodynamique du gaz neutre :

### II.4.2.1. Equation de continuité :

Le gaz considéré est faiblement ionisé impliquant donc que l'ionisation, la recombinaison, etc. ne modifient pas de manière perceptible la population des neutres (avec N la densité des particules neutres), dans ce cas, l'équation de conservation de densité s'écrit :

$$\frac{\partial N_{mN}}{\partial t} + \frac{\partial N_{mN}(\vec{v}_N)}{\partial \vec{r}} = 0 \quad (\text{II-19})$$

#### II.4.2.2. Equation de conservation de la quantité de mouvement :

L'équation de la conservation de la quantité de mouvement, du fait que les forces appliquées sur les neutres soient nulles, superposée aux conditions de fermeture peut se simplifier à :

$$\frac{\partial N_{mN}(\vec{v}_N)}{\partial t} + \frac{\partial N_{mN}(\vec{v}_N)(\vec{v}_N)}{\partial \vec{r}} = \vec{C}_{s,N} - \frac{\partial}{\partial \vec{r}} (p_I \vec{e}_I + \vec{\tau}) \quad (\text{II-20})$$

Le terme de collision représente les transferts de quantité de mouvement lors du choc dus aux composantes du gaz ionisé (S : électrons et ions) avec les particules neutres, ie,

$\vec{C}_{s,N} = \vec{C}_{e,N} + \vec{C}_{i,N}$ . Les théories classiques des collisions permettent d'écrire :

$$\vec{C}_{S,N} = N \frac{m_N m_s}{m_N + m_s} v_{N s} (\vec{v}_s - \vec{v}_N) + N \frac{m_N m_i}{m_N + m_i} v_{N i} (\vec{v}_i - \vec{v}_N)$$

Où  $v_{N s}$  est la fréquence de collision élastique entre les neutres et l'espèce (électron ou ion). Cette fréquence représente le nombre de fois qu'une particule neutre donnée, entre en collision avec une particule de l'espèce chargée s par unité de temps. Si  $N_T$  représente le nombre d'interactions par unité de temps entre le gaz de particules neutres et le gaz de particules chargées, alors

$$N_T = N v_{N s} = n_s v_{S N}$$

Où  $v_{N s}$  est la fréquence de collisions élastiques entre l'espèce s et les particules neutres, impliquant que le terme de collision devient :

$$\vec{C}_{S,N} = n_s \frac{m_N m_s}{m_N + m_s} v_{s N} (\vec{v}_s - \vec{v}_N) + v_i \frac{m_N m_i}{m_N + m_i} v_{i N} (\vec{v}_i - \vec{v}_N)$$

Les fréquences de collisions peuvent s'écrire différemment en faisant appel à la définition de la mobilité et la diffusion



$$\mu_S = n_e \frac{\varepsilon(m_S + m_N)}{m_S m_N v_{NS}} \quad \text{avec} \quad m_S v_{SN} \mu_S = \frac{KT_s}{D_s}$$

Impliquant donc

$$\frac{\partial N_{mN}(\vec{v}_N)}{\partial t} \frac{\partial \langle \vec{v} \rangle}{\partial t} + \frac{\partial N_{mN}(\vec{v}_N) \langle \vec{v}_N \rangle}{\partial \vec{r}} = \left[ \frac{KT_s}{D_s} n_e (\vec{v}_e - \vec{v}_N) + \frac{KT_i}{D_i} n_e (\vec{v}_i - \vec{v}_N) \right] - \frac{\partial}{\partial \vec{r}} p I - \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \tau$$

L'équation de conservation des neutres comprend :

- (i) un terme de quantité de mouvement dû au choc direct avec les particules chargées.
- (ii) un terme des effets visqueux.

La notion de viscosité, apparentée au frottement interne du fluide, n'apparaît que lorsque les différentes portions de celui-ci s'écoulent avec des vitesses différentes et se déplacent donc les unes par rapport aux autres.

La viscosité se manifeste par le transport supplémentaire de la quantité de mouvement, à partir des endroits de grandes magnitudes vers ceux des plus petites. Cela implique donc que le tenseur des contraintes visqueuses doit dépendre des dérivées de la vitesse par rapport aux coordonnées spatiales. Si les gradients ne sont pas de trop grandes amplitudes, la dépendance de ce terme de transport de quantité de mouvement se fait par rapport aux dérivées premières de la vitesse d'après L.Landau [43].  $\Rightarrow \tau$  est le tenseur des tensions visqueux dont la composante  $\tau_{ij}$  (par exemple en coordonnées cartésiennes) pour un fluide compressible s'écrit de la forme générique

$$\tau_{ij} = -\eta(T) \left( \frac{\partial v_i}{\partial X_j} + \frac{\partial v_j}{\partial X_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right)$$

Le coefficient d'échange moléculaire  $\eta(T)$

### II.4.2.3. Equation de conservation de l'énergie :

Le terme collisionnel de l'équation de l'énergie sert à accroître directement l'énergie de translation d'agitation thermique dans le cas d'un gaz neutre[44,45].

L'énergie  $\varepsilon$  des neutres est composée d'une partie d'agitation  $\varepsilon_a$  (due au mouvement d'ensemble des particules) et d'une fraction thermique  $\varepsilon_{th}$  (due à la vitesse d'agitation thermique)

$$\varepsilon_a = \frac{1}{2} mN \langle \vec{v} \rangle^2 \quad \text{et} \quad \varepsilon_{th} = \frac{3}{2} KT \quad \text{c-à-d} \quad \varepsilon = \varepsilon_a + \varepsilon_{th}$$

$$\frac{\partial(\varepsilon_a + \varepsilon_{th})}{\partial t} + \frac{\partial(\vec{v}_N)(\varepsilon_a + \varepsilon_{th})}{\partial \vec{r}} = K\Delta T - \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left[ \langle \vec{v}_N \rangle (p_I + \vec{\tau}) \right] + F_t \vec{J}\vec{E} \quad (\text{II-21})$$

Le taux de gain d'énergie par unité de volume est fonction d'énergie par conservation et conduction. Il est également dû au travail des forces de pression et de viscosité.

Dans le cas d'un gaz moléculaire, l'énergie déposée dans le milieu résistif neutre par unité de temps est distribuée en fonction de l'état statistique du gaz et des différentes sections efficaces de collisions dans plusieurs réservoirs d'énergie dont certains relaxent vers le réservoir thermique en des temps assez longs (supérieurs à la durée de la décharge). Les différents processus collisionnels élastique et inélastique ont pour conséquence de déposer l'énergie qui est stockée sous plusieurs formes correspondantes aux processus : de translation, de rotation, de vibration, d'excitation, de dissociation et d'ionisation. A fin de prendre en compte la fraction d'énergie qui est effectivement relaxée sous forme thermique pendant la durée de la décharge, le terme source d'énergie  $\vec{J}\vec{E}$  apportée aux neutres, est pondéré par un coefficient  $F_t$ , i.e.  $F_t \vec{J}\vec{E}$ .

La modélisation de l'action de la décharge sur les particules neutres est composée de trois équations de conservation (II-21 à II-23) où l'interaction entre particules neutres et particules chargées est prise en compte par le biais des termes explicités dans le prochain paragraphe.

### II.5. Couplage de la dynamique des particules chargées a la dynamique des particules neutres :

Le modèle auto cohérent décrivant la dynamique des particules chargées et la dynamique des particules neutres d'une décharge comprend le système d'équations étroitement couplées (II-20 à II-23) et l'équation du champ électrique. Le système d'équations illustre clairement que le modèle peut être tributaire des particules chargées et des neutres à la double hétérogénéité (Charge d'espace et dépollution des neutres).

## II.6. Processus élémentaires dans un plasma :

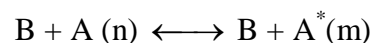
On ne peut pas décrire l'équilibre thermodynamique sans avoir étudié tous les processus élémentaires qui se produisent dans un plasma. En effet le plasma a le siège de divers processus élémentaires qui décrivent les interactions entre ces particules. Ces phénomènes sont soit collisionnels soit radiatifs.

### II.6.1. Processus collisionnels :

En dehors des collisions élastiques qui sont les causes des transferts d'énergie entre les particules et l'établissement d'un équilibre thermique, d'autres collisions inélastiques peuvent se produire dans le plasma

#### II.6.1.1. Excitation et désexcitation :

Sous l'effet d'un choc ou collision une particule A (neutre ou chargée) peut absorber une énergie cédée par la particule B (qui peut être aussi un électron). Cette énergie va modifier l'état interne de la particule A et permettre à un électron de son cortège électronique de passer d'un niveau d'énergie  $E_n$  à un niveau supérieur d'énergie  $E_m$ . On dit alors que cette particule a été excitée.



Avec

$n$  : le niveau initial ;  $m$  : le niveau final.

$B$  : la particule incidente.

$A$  : la particule cible dans l'état d'énergie inférieur  $E_n$  qui n'est pas nécessairement l'état fondamental

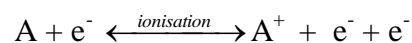
$A^*$  : la particule excitée (dans l'état d'énergie  $E_m$ )

Inversement, un atome dans un niveau supérieur peut se désexciter spontanément vers le niveau fondamental, en libérant un photon  $h\nu = \Delta E$ . une telle transition est connue sous le nom de l'émission spontanée.

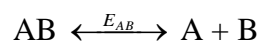
Par ailleurs, ces processus ne sont pas toujours réalisables car il existe des niveaux métastables dont la durée de vie est de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-3}$  s. Les atomes restent piégés jusqu'à ce que une collision électronique arrive les désexcite vers leurs niveaux fondamentaux, ce phénomène correspond à l'émission induite. Les états métastables sont importants dans un plasma, parce qu'ils peuvent stocker de l'énergie interne, et la livrer à une autre espèce dans le plasma ou à une surface [46] .

### II.6.1.2. Ionisation et dissociation :

Sous l'effet d'une collision un atome ou une molécule peut libérer un électron (le plus éloigné du noyau), lorsqu'elle absorbe suffisamment d'énergie. Le phénomène observé : est l'ionisation. Son processus inverse s'appelle la recombinaison



La dissociation d'une molécule est un phénomène qui nécessite un apport d'énergie qui peut être cédé à la molécule par une autre particule lors d'une collision inélastique.



Avec  $E_{AB}$  est l'énergie de dissociation.

### II.6.2. Processus radiatifs :

Plusieurs mécanismes sont responsables de l'émission du rayonnement total, leurs importances relatives dépendent de la température, de la fréquence et de la nature des atomes émetteurs. Les différents processus radiatifs sont les suivants :

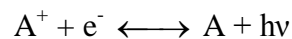
**II.6.2.1. Transition liée - liée (spectre des raies) :**

Un électron dans un atome peut effectuer une transition d'un niveau d'énergie supérieur  $E_m$  vers un autre niveau d'énergie inférieur  $E_n$ , en émettant un photon de fréquence proportionnelle à la variation de l'énergie :

$$h\nu_{mn} = E_m - E_n$$

**II.6.2.2. Transition libre - lié:**

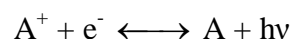
Un électron libre peut être capturé par un ion de charge  $Ze$  en émettant un photon  $h\nu$ . Il forme ainsi un atome neutre ou un ion de charge  $(Z-1)e$  et ce phénomène correspond à la recombinaison radiative. Son processus inverse est la photo-ionisation.



Si la particule formée est dans son état fondamental, l'équation de la conservation d'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{1}{2} m_e v_e^2 + E_{ion} = h\nu$$

Certains atomes neutres peuvent capturer un électron et former un ion négatif. Le champ moyen du noyau positif de l'atome neutre s'étend au delà de l'écran formé par le cortège électronique. Les gaz rares qui ont une couche externe saturée ont un écran particulièrement efficace et ne forme pas donc d'ion négatif (sauf l'hélium). Par contre les halogènes (Cl, F, ...) auxquels il manque un électron pour avoir une couche externe saturée ont le plus fort champ attractif et forma ainsi des ions négatifs. Le phénomène de la capture d'électron est accompagné par l'émission d'un photon ou d'un rayonnement continu ;



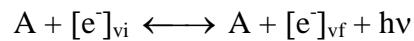
$$\frac{1}{2}m_e v_e^2 + E_a = h\nu$$

$E_a$  représente l'affinité électronique de l'atome A

Le processus inverse est la photo détachement.

### II-6-2-3. Transition libre – libre :

Un électron peut céder une partie de son énergie cinétique, lorsqu'il est freiné dans un champ d'un atome ou d'un ion (en restant libre). Ce processus est accompagné d'une émission d'un photon.



Avec

$$h\nu = \frac{m}{2} (V_i^2 - V_f^2)$$

$m$  : la masse de l'électron.

$V_i$  : vitesse initiale de l'électron.

$V_f$  : vitesse finale de l'électron.

## II.7. Equilibre thermodynamique complet (etc) :

Le plasma peut atteindre un état d'équilibre thermodynamique complet en absence des gradients de température et de pression. On peut alors parler d'une température unique, le théorème de l'équipartition est vérifié : les différentes espèces de particules du milieu ont alors la même énergie cinétique moyenne. Il s'ajoute à cette condition un équilibre entre les phénomènes de création et de disparition comme l'ionisation et la recombinaison, l'excitation et la désexcitation ou l'émission et l'absorption de photon. Autrement dit chaque processus est contrebalancé par son processus inverse. Dans ces conditions le plasma doit suivre les lois d'équilibre [47].

## II.8. Les lois d'équilibre :

Nous pouvons compter cinq lois importantes dont quatre régissent l'émission du rayonnement thermique à l'équilibre : la loi de Maxwell, la loi de Boltzmann, la loi de Saha et la loi de Guldberg-Waage, la loi de Planck donne la distribution spectrale. Comme on peut ajouter des lois complémentaires telles que : la loi de neutralité électrique et la loi de Dalton.

### II.8.1. La loi de Maxwell :

A l'équilibre la loi de distribution de vitesse est celle de Maxwell, elle permet de déterminer le nombre de particules  $dN$  d'une espèce donnée dont la vitesse est comprise entre  $v$  et  $v + dv$  (pour une température fixée).

$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2KT}\right) \quad (\text{II-22})$$

$m$  : étant la masse de la particule et  $K$  la constante de Boltzmann.

### II.8.2. La loi de Boltzmann :

Dans un système composé de plusieurs particules en équilibre thermodynamique à une température  $T$ , la distribution canonique de l'équation de Boltzmann permet de donner les populations des différents niveaux d'énergies.

$$N_m = \frac{N}{U(T)} g_m \exp\left(-\frac{E_m}{KT}\right) \quad (\text{II-23})$$

### II.8.3. La loi de Saha :

Elle régit l'équilibre d'ionisation dans un plasma, elle peut donc donner le degré d'ionisation du milieu.

$$\frac{N_e N_i}{N_a} = 2 \frac{U_i}{U_a} \left( \frac{2\pi m_e K T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{E_i - \Delta E}{K T} \right) \quad (\text{II-24})$$

$N_e$ ,  $N_i$  et  $N_a$  sont respectivement les densités de l'électron, de l'ion et de l'atome neutre.

$U_i$  (T) et  $U_a$  (T) sont les fonctions de partition de l'ion et de l'atome, celle de l'électron est égale à 2.

$h$  est la constante de Planck.

$E_i$  est le potentiel d'ionisation de l'espèce considérée.

$\Delta E$  est l'abaissement du potentiel d'ionisation du à la présence des particules chargées, son expression est donnée par Bruner [47] :

$$\Delta E = 1.2110^{-6} \sqrt[3]{N_e} + 2.510^{-8} \sqrt{\frac{N_e}{T}} \quad (\text{II-25})$$

#### II.8.4. La loi de Planck :

Lorsque le plasma est en équilibre thermodynamique pour une température T, chaque processus élémentaire est équilibré par son processus inverse. Cette condition exige que le rayonnement émis par le plasma est totalement absorbé. Autrement dit, le rayonnement émis subit une certaine distribution spectrale, c'est celle du corps noir donné par Planck.

$$B_0 = n^2 \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{KT}\right) - 1} \quad (\text{II-26})$$

$B_0$  : puissance monochromatique émise par unité de surface, d'angle solide et de fréquence.



$c$  : vitesse de la lumière dans le vide.

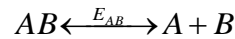
$h$  : constante de Planck

### II.8.5. La loi de Guldberg – Waage :

La loi de Guldberg - Waage lie les espèces moléculaires aux espèces atomiques. Elle exprime également l'équilibre de dissociation des espèces moléculaires. C'est une autre forme de la loi de Saha.

$$\frac{N_e N_i}{N_a} = \frac{U_A U_B}{U_{AB}} \left( \frac{m_A m_B}{m_{AB}} \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi KT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{E_{AB} - \Delta E_{AB}}{KT} \right) \quad (\text{II-27})$$

$U_A$ ,  $U_B$  et  $U_{AB}$  sont les fonctions de partitions de A, B et AB,  $m_A$ ,  $m_B$  et  $m_{AB}$  leurs masses respectivement.  $E_{AB}$  est l'énergie de dissociation et  $\Delta E_{AB}$  l'abaissement de potentiel de cette énergie de réaction.



### II.9. Fonction de partition :

La fonction de partition joue un rôle très important dans la physique des plasmas, en dehors de son utilisation dans le calcul de la composition elle permet de déterminer plusieurs propriétés thermodynamiques des plasmas. Cette fonction à été introduite par la statistique de Boltzmann :

$$U_{tot} = \sum g_{tot} \cdot \exp\left( \frac{-E_{tot}}{KT} \right) \quad (\text{II-28})$$

La fonction de partition totale d'un système c'est le produit de plusieurs contributions :

- la fonction de partition de translation elle est donnée par la statistique classique :

$$U_i^{Tran}(T) = \left( \frac{2\pi m_i K T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{II-29})$$

-la fonction de partition interne

$$U_i^{Int}(T) = \sum_n g_n \cdot \exp\left(\frac{-E_n}{KT}\right) \quad (\text{II-30})$$

où  $U_i^{Int}(T)$  est la fonction de partition interne de l'espèce  $i$ .  $E_n$  représente l'énergie interne (quantifiée) de la particule. Si la particule est monoatomique son énergie interne se réduit à l'énergie d'excitation électronique, sa fonction de partition interne est égale à :

$$U_i^{elec}(T) = \sum_n g_k \cdot \exp\left(\frac{-E_k}{KT}\right) \quad (\text{II-31})$$

S'il s'agit d'une molécule polyatomique il faut ajouter à l'énergie électronique les énergies de vibration et de rotation. Ainsi la fonction de partition interne peut se mettre sous la forme d'un produit de ces trois contributions [48]:

$$U_{Int} = U_{elec} U_{vib} U_{rott} \quad (\text{II-32})$$

## II.10. Equilibre thermodynamique local (etl) :

Les lois que nous venons de voir s'appliquent à des milieux dont la température est uniforme. Il n'existe pas de gradient de température. Les flux sont isotropes et donc algébriquement nuls en un point. Dans la réalité, les conditions précédentes ne sont jamais réalisées dans le cas des plasmas d'arc. Il existe des gradients de température et de densité, il ne peut donc y avoir micro - réversibilité des processus radiatifs. Par conséquent, la distribution spectrale du rayonnement ne suit pas la loi de Planck.

L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique complet n'est donc plus valable pour ce type de plasma. Mais, si les densités électroniques sont supérieures à  $10^{22} \text{ m}^{-3}$  pour des températures au dessus de 9000K, les travaux de Griem nous indiquent que les phénomènes collisionnels électroniques sont prépondérants devant les phénomènes radiatifs, qu'il y a micro - réversibilité des processus collisionnels et que certaines lois sont toujours valables (la loi de Maxwell, la loi de Boltzmann, la loi de Saha, la loi de Guldberg - Waage)

Dans ce cas, nous pouvons supposer que l'équilibre thermodynamique est établi localement en chaque point du milieu. Le plasma est donc considéré à l'équilibre thermodynamique local (ou ETL).

## II.11. Calcul de la composition du plasma :

Le calcul de la composition du plasma à l'équilibre du mélange  $\text{O}_2\text{-N}_2$ . Ce calcul consiste à déterminer la densité des différentes particules présentes. Le plasma est supposé en équilibre thermodynamique locale avec une variation de température de 1000 à 20000 K, des pressions et des pourcentages d'oxygène. Dans nos conditions, on ne tient compte que des espèces suivantes, N, O,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3$  et les électrons. La résolution du système est réalisée par la méthode de Newton - Raphson. Les fonctions de partitions utilisées dans le calcul sont tirées de la littérature. Dans ces conditions, les lois d'équilibre utilisées sont la loi de Maxwell, la loi de Saha et la loi de Guldberg - Waage. Le système doit contenir certaines équations appelées lois annexes qui sont les suivantes :

### II.11.1. La loi de Dalton :

Elle relie la densité des espèces à la pression et à la température

$$P = \sum_i n_i KT \quad (\text{II-33})$$

La somme porte sur toutes les espèces présentes dans le plasma. Comme exemple, dans le cas d'un mélange de  $\text{N}_2\text{-O}_2$  la loi de Dalton s'écrit sous la forme suivante :

$$P = KT(n_N + n_O + n_e + n_{\text{N}_2} + n_{\text{N}_2^+} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{O}_2^-} + n_{\text{O}_3})$$

**II.11.2. La loi de neutralité électrique :**

Le plasma est créé à partir d'un gaz neutre, alors il est évident que cette propriété se conserve, et on aura toujours

$$n_e = \sum_i z_i n_i \quad (\text{II-34})$$

$n_e$  : la densité électrique.

$n_i$  : la densité des ions de charge  $z_i$ .

Dans notre cas cette loi a la forme suivante :

$$n_e = n_{N_2^+} + n_{O_2^-}$$

**II.11.3. Loi de conservation de la quantité de la matière :**

Elle exprime la conservation de nombre de moles ou de la quantité de la matière dans le mélange. Elle s'applique dans deux cas :

- si le plasma est formé de mélange de gaz, par exemple si  $P_1$  est le pourcentage ou la fraction molaire de l'azote dans le mélange  $N_2.O_2$  on peut écrire :

$$(1 - P_1)N_{N_2} = P_1N_{O_2} \quad (\text{II-35})$$

**II.12. Conclusion :**

Nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre les équations qui vont nous permettre de modéliser le plasma. Dans le prochain chapitre nous exposons la méthode de résolution de ces équations.