



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN



THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique des Gaz et des Plasmas

Par :

Mr Smain AILAS

Sur le thème

Etude du spectre moléculaire émis par un plasma thermique formé de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$

Soutenue publiquement le 15 Novembre 2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

M.Mokhtar INAL	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M.Bachir LIANI	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
M.Mostefa LEMERINI	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
M ^{me} .Zeyneb BEDRANE	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
M. Tewfik BABA HAMED	Professeur	Université USTO d'Oran	Examineur
M. Ahmed BELASRI	Professeur	Université USTO d'Oran	Examineur

Remerciements

*Le travail présenté a été réalisé au laboratoire de Physique Théorique (LPT), sous la direction de Monsieur **Bachir LIANI**, Professeur à l'université d'Abou bakr Belkaïd de Tlemcen, à qui j'adresse mes sincères remerciements pour m'avoir permis de faire cette thèse sous sa direction et pour la multitude de conseils avisés qu'il m'a distillée au cours des six années de travail. Mais je retiens aussi les discussions agréables que nous avons pu avoir, échappant furtivement à la science pour fréquemment aboutir au domaine rayonnement émis par les plasmas.*

*Le jury de ma thèse est présidé par Monsieur **Mokhtar INAL**, Professeur à l'université d'Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen, à qui j'adresse ma profonde reconnaissance.*

*Je remercie Monsieur **Tewfik BABA HAMED**, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Je désire exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur **Ahmed BELASRI**, professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.*

*Je veux également associer à ces remerciements Monsieur **Mustafa LEMRINI**, professeur à l'université d'Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Je remercie également Madame **Zeyneb BEDRANE**, maitre de conférences A à l'université d'Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.*

Ce travail aurait été impossible sans l'apprentissage d'un certain nombre de techniques. Pour cela, je remercie toutes les personnes qui m'ont guidé avec

une patience et une gentillesse remarquable pour la réalisation de travaux théoriques et surtout Abdelkarim FEROUNI qui m'a épaulée dans ma thèse.

Je voudrais également remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées de près ou de loin pendant ces six années et qui ont contribué à cette riche expérience qu'est la thèse.

Mes derniers remerciements vont enfin à ma famille surtout à ma femme, mon petit fils Mohamed Ishek et mes parents qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleurs conditions, qui m'ont soutenu et encouragée. C'est à eux que je dédie ce travail.

Table des matières

Nomenclature	6
Liste de Figures	9
Introduction générale	11
Chapitre I : Généralités sur les plasmas thermiques	14
I-1. Introduction	15
I-2. Équilibre thermodynamique	15
I-2-1. Équilibre thermodynamique complet (ETC)	15
I-2-2. Ecart l'ETC à Équilibre thermodynamique locale (ETL)	15
I-2-3. Les lois d'équilibre	16
I-2-3-1. Loi de Maxwell	17
I-2-3-2. Loi de Boltzmann	17
I-2-3-3. Loi de Saha-Eggert	18
I-2-3-4. Loi Guldberg-Waage	18
I-2-3-5. Loi de Planck	19
I-2-3-6. Loi de Kirchhoff	19
I-2-4. Lois Annexes	19
I-2-4-1. Loi de neutralité électronique	19
I-2-4-2. Loi de conservation de la quantité de la matière	20
I-2-4-3. Loi des gaz parfaits	20
I-3. Fonctions de partition	21
I-3-2. Fonction de partition interne monoatomique	22
I-3-3. Fonction de partition interne diatomique	22
I-3-4. Fonction de partition interne polyatomique	24
I-4. Composition d'équilibre	26
Chapitre II : Calculs de spectres atomiques	27
II-1. Introduction	28
II-2. Rayonnement thermique	28
II-2-1. Spectre d'émission	28
II-2-2. Intensité de rayonnement	30
II-2-3. Émission et absorption	31
II-2-3-1. Coefficient d'absorption spectral	31
II-2-3-2. Coefficient d'émission spectral	32
II-2-3-3. Émissivité	33
II-3. Équation du transfert radiatif	33
II-4. Processus responsables de l'émission du rayonnement dans un plasma	34
II-4-1. Le fond continu	34

II-4-1-1. La recombinaison radiative	34
II-4-1-2. Le rayonnement de freinage	36
II-4-1-3. L'attachement radiatif	38
II-4-1-4. Rayonnement total du continuum	38
II-4-2. Emission de raies	39
II-5. Phénomènes d'élargissement – profil d'une raie	39
II-5-1. Elargissement Doppler	40
II-5-2. Elargissement de pression	41
II-5-2.1. Elargissement de Van der Waals	41
II-5-2.2. Elargissement de résonance	43
II-5-2.3. Elargissement Stark	43
II-5-3. Profil global d'une raie élargie	45
II-6. Coefficient d'émission nette(CEN)	45
II-7. Notion de Facteur de fuite	47
Chapitre III : Calculs de spectres moléculaires	49
III-1. Introduction	50
III-2. Structure interne des espèces moléculaires diatomiques	50
III-2-1. Energie des molécules diatomiques	50
III-2-1-1. Energie rotationnelle	51
III-2-1-2. Energie vibrationnelle	51
III-2-2. Interaction vibration-rotation	53
III-2-3. Les coefficients de Klein-Dunham	53
III-2-4. Classification des états électroniques	55
III-2-4-1. Moment cinétique orbital électronique	55
III-2-4-2. Moment cinétique de spin électronique	57
III-3. Notion spectroscopiques	57
III-3-1. Propriétés de symétrie	58
III-3-1-1. Symétrie par réflexion à l'origine	59
III-3-1-1. Symétrie par permutation des noyaux	59
III-3-2. Interaction du mouvement électronique et de la vibration	59
III-3-2-1. Interaction du mouvement électronique et de la rotation.....	60
III-3-2-2. Structure fine des états quantiques	62
III-3-2-3. Etats singulet	62
III-3-2-4. Etats triplet	62
III-3-2-5. Dédoublément Λ ou découplage par rotation	63
III-4. Distributions de populations des niveaux d'énergie	64
III-5. Poids statistique	64
III-5-1. Poids statistique électronique	64
III-5-2. Poids statistique vibrationnel	64
III-5-3. Poids statistique rotationnel	64
III-5-4. Poids statistique de spin nucléaire	65
III-6. Règles de sélection des transitions électroniques	66

III-6-1. Les bandes moléculaires diatomiques	66
III-6-2. Emission des bandes moléculaires	69
III-6-3. Calcul de la position de la raie	70
III-7. Calcul des probabilités de transition rovibrationnelles	73
III-7-1. Cas des molécules non hydrogénées « lourdes »	74
III-7-2. Cas des molécules hydrogénées	74
III-8. Validation des spectres moléculaires	75
III-9. Le continuum moléculaire	78
 Chapitre IV : Résultats et discussions	 79
IV-1. Introduction	80
IV-2. Composition des mélanges	80
IV-3. Spectre d'absorption	87
IV-4. Emission du continuum	92
IV-4-1. Variations suivant la température	92
IV-4-2. Contributions des espèces	93
IV-4-3. Contributions des phénomènes	96
IV-5. Contribution des différents processus radiatifs au NEC	100
IV-6. Influence de la proportion de l'hydrogène sur le NEC de mélanges CH₄-H₂	102
IV-7. Influence de la R_p du rayon de plasma	103
IV-8. L'effet de pression sur le NEC	104
 Conclusion générale	 106
Références	111

Nomenclature

α	Coefficient d'émission du tungstène
ε_λ	Coefficient d'émission spectral ($W.m^{-3}.sr^{-1}.m^{-1}$)
ε	Emissivité ($W.m^{-3}.sr^{-1}$)
ε_N	Coefficient d'émission nette ($W.m^{-3}.sr^{-1}$)
K'_λ	Coefficient d'absorption spectrale corrigé de l'émission induite (m^{-1})
λ_D	Longueur de Debye (m)
λ	Longueur d'onde (m)
ν	Fréquence (Hz)
ν_{ion}	Fréquence d'ionisation (Hz)
$\bar{\sigma}$	Section efficace moyenne d'absorption (m^2)
$\bar{\sigma}_{det}$	Section efficace de photo détachement de l'ion (m^2)
τ	Epaisseur optique
τ_{acq}	Temps d'acquisition (s)
ξ	Facteur de Biberman
ΔE	Abaissement du potentiel d'ionisation (eV)
ΔP_d	Correction de Debye-Hückel (Pe)
ΔP_v	Correction du Viriel (Pe)
$\Delta\lambda_D$	Largeur caractéristique du profil de Doppler (m)
$\Delta\lambda_v$	Largeur caractéristique du profil de Lorentz (m)
Λ	Facteur de fuite
Ω	Angle solide (sr)
A_{ij}	Coefficient d'Einstein de l'émission spontanée (s^{-1})
B_{ij}	Coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée (s^{-1})

CEN	Coefficient d'émission nette ($W.m^{-3}.sr^{-1}$)
E_i	Energie du niveau i (eV)
E_{lim}^{z+}	Energie minimale nécessaire à l'ionisation de l'atome ou de l'ion de charge $Z +$ (eV)
E_{ryd}	Energie de Rydberg (eV)
E_{∞}^{z+}	Energie nécessaire pour ioniser l'atome ou l'ion de charge $z +$ depuis son niveau fondamental (eV)
F_e	Flux énergétique (W)
f_{ij}	Force oscillateur entre les niveaux i et j
F_r	Flux radiatif ($W.m^{-3}$)
g_i	Poids statistique du niveau i
g_j	Poids statistique du niveau j
G	Facteur correctif de Gaunt
I	Intensité ($W.sr^{-1}$)
L	Luminance ($W.m^2.sr^{-1}$)
$L_{\lambda}^0(T)$	Luminance d'un corps noir à la température T et à la longueur d'onde λ ($W.m^2.sr^{-1}$)
m_e	Masse de l'électron (kg)
M_i	Masse atomique de l'espèce i
n_i	Densité de l'espèce i
n_{λ}	Indice de réfraction absolu du plasma à la longueur d'onde λ
P	Pression (Pe)
P_{λ}	Profil de la raie centrée sur la longueur d'onde (λ)
Q^{int}	Fonction de partition interne
R_p	Rayon d'une sphère de plasma (m)
\bar{r}_i^2	Carré du rayon moyen de l'orbite associée au niveau i (m^2)

T	Température (K)
\bar{V}_0	Vitesse relative moyenne entre particules ($m.s^{-1}$)
Z_i	Nombre de charge de l'espèce i

Liste de Figures

Figure II.1 : paramètres de définition de l'intensité d'une source lumineuse...	30
Figure II.2 : Évolution de la luminance le long d'un trajet lumineux.....	32
Figure II.3: Déplacement et élargissement d'un profil d'une raie spectrale.....	40
Figure III.1 : Représentation du moment cinétique orbital dans une molécule diatomique	56
Figure IV.1 : Composition d'un mélange CH ₄ pur à la pression atmosphérique	81
Figure IV.2 : Composition d'un mélange 80%CH ₄ -20%H ₂ à la pression atmosphérique	81
Figure IV.3 : Composition d'un mélange (20%CH ₄ -80%H ₂) à la pression atmosphérique	82
Figure IV.4 : Densités des espèces (CH ₄ , H ₂ et hydrogène atomique) dans des plasmas composés de CH ₄ et H ₂ à la pression atmosphérique.....	83
Figure IV.5 : L'effet de la proportion de H ₂ sur la composition des mélanges CH ₄ -H ₂ à la pression atmosphérique.....	84
Figure IV.6: Composition à l'ETL pour un plasma de 20%CH ₄ -80%H ₂ à 4atm	86
Figure IV.7: Composition à l'ETL pour un plasma de 20%CH ₄ -80%H ₂ à 10 atm	86
Figure IV.8 : Coefficient total d'absorption du 80% CH ₄ -20%H ₂ à 5000K et la pression atmosphérique.....	88
Figure IV.9 : Coefficient total d'absorption du 80% CH ₄ -20%H ₂ à 10000K et à la pression atmosphérique	89
Figure IV.10 : Coefficient total d'absorption du 80% CH ₄ -20%H ₂ à 15000K et la pression atmosphérique	89
Figure IV.11 : Coefficient total d'absorption du 80% CH ₄ -20%H ₂ à 20000K et la pression atmosphérique	90
Figure IV.12 : Coefficient total d'absorption du 80% CH ₄ -20%H ₂ à 25000K et la pression atmosphérique	90

Figure IV.13 : Coefficient total d'absorption du 80% CH ₄ -20%H ₂ à 30000K la pression atmosphérique	91
Figure IV.14 : Exemple de chevauchement de raies (zoom de la Figure IV.12)	91
Figure IV.15 : Variation du coefficient total d'absorption continu suivant la température	92
Figure IV.16: Contribution des espèces au coefficient d'absorption à 5000K...94	94
Figure IV.17 : Contribution des espèces au coefficient d'absorption à 10000K	94
Figure IV.18 : Contribution des espèces au coefficient d'absorption à 20000K	95
Figure IV.19 : Contribution des espèces au coefficient d'absorption à 30000K	95
Figure IV.20 : Contribution des phénomènes à 5k.....	97
Figure IV.21 : Contribution des phénomènes à 10Kk	97
Figure IV.22 : Contribution des phénomènes à 20kK	98
Figure IV.23 : Contribution des phénomènes à 30kK	98
Figure IV.24 : Contribution relative des espèces moléculaire à la radiation de mélange de 80%CH ₄ -20%H ₂ à la pression atmosphérique	100
Figure IV.25 : Contribution relative des différents processus radiatifs au rayonnement pour le mélange 80% CH ₄ -20%H ₂ à la pression atmosphérique	101
Figure IV.26 : Influence de taux de H ₂ sur le NEC de mélanges CH ₄ -H ₂	103
Figure IV.27 : Influence du rayon de plasma sur le N.E.C de mélanges CH ₄ -H ₂ à la pression atmosphérique	104
Figure IV.28 : L'effet du pressions sure le rayonnement nette de mélange 50% CH ₄ -50%H ₂	105

Introduction Générale

La physique des plasmas est apparue en 1928 par le physicien I. Langmuir, qui a introduit pour la première fois le terme "plasma", reconnue par la suite comme le quatrième état de la matière. Cette nouvelle discipline est passée de la théorie à l'application à force de besoin industriels depuis la deuxième moitié du vingtième siècle. Au cours des dernières années, l'évolution technologique est importante envers les procédés des plasmas. De ce fait, les recherches ont considérablement augmenté dans le but de comprendre les phénomènes qui se produisent dans le plasma. L'apparition et l'évolution des ordinateurs en termes de précision et d'efficacité des calculs sont considérés comme un moyen de modélisation, et l'utilisation des lasers comme un moyen de diagnostic. La simulation numérique peut fournir une idée précise sur les phénomènes physiques et chimiques survenant dans les plasmas, et par conséquent, elle peut donner des solutions les plus appropriées compte tenu des progrès dans le domaine de l'informatique et de la modélisation. C'est sur cette tendance que l'étude a été commencée.

Les procédés plasmas thermiques ont prouvé leur avantage technologique dans une grande variété de domaines depuis plus de vingt ans comme nous l'avons mentionné auparavant. L'utilisation de mélanges $\text{CH}_4\text{-H}_2$ a été significative dans le domaine du traitement des matériaux [1], qui sont d'utilisation prometteuse dans l'optoélectronique, la métallurgie, les cellules photovoltaïques, la diode de laser [2], Semi-conducteur [3], plasma micro-ondes[4], la technologie de production de pétrole et les industries chimiques ..., diverses études ont étudié le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ [5,6], L'emploi d'une quantité d'hydrogène avec les hydrocarbures a aussi conduit à l'amélioration des performances de la combustion telle que la stabilité et la réduction de la pollution.

Généralement, les plasmas thermiques sont générés par les arcs électriques à la pression atmosphérique dont la température dépasse 10000 K et ce dans les parties chaudes de milieu. Dans ces conditions le plasma est dans un état proche de l'équilibre

thermodynamique local, cela nous conduit à déterminer des propriétés intrinsèques du plasma tel que: la composition du gaz, les coefficients de transport et les propriétés radiatives, en fonction de la température et de pression. Les espèces chimiques qui composent le plasma donnent à ce milieu des propriétés particulières en dehors du reste des mélanges, valide pour des applications industrielles spécifiques. Les interactions entre les particules du plasma produites par l'agitation thermique génèrent une radiation à des effets importants sur des procédés industriels. Dans les applications où ce rayonnement est utile, on cherche à le maximiser. Cependant, dans la majorité des procédés il constitue un défaut. Donc, la minimisation de la quantité d'énergie rayonnée est nécessaire. En effet, l'analyse de ce rayonnement permet de nous de déterminer les processus physiques qui l'ont produit à l'objectif de mieux dominer et optimiser les pertes d'énergie qui provient du rayonnement.

Dans la littérature, il n'y a pas de données spectroscopiques des mélanges $\text{CH}_4\text{-H}_2$ à basse température où les molécules toujours existées. Récemment, seulement dans la recherche de B. Liani et *al* [7] où ils ont étudié l'évaluation de rayonnement total qui s'échappe d'un plasma reconçu (N.E.C) de mélanges $\text{CH}_4\text{-H}_2$ où la contribution moléculaire a été négligé. C'est la raison pour laquelle ce travail de thèse a pour objectif de calculer le N.E.C (Coefficient Emission Nette) dans l'intervalle de température entre 300 K et 30 000 K avec ces mélanges dans le cas d'un plasma isotherme et homogène, pour compléter la banque de données des mélanges $\text{CH}_4\text{-H}_2$. La méthode de calculs de N.E.C a fait l'objet de plusieurs travaux antérieurs, à titre d'exemple, on peut citer : Naghizadeh-Kashani et al [8], Chauveau et al [9], Cressault Gleizes [10] et Billoux et al [11] qui ont utilisé pour des différents mélanges.

On a porté notre attention dans le premier chapitre aux notions générales sur les plasmas thermiques. On détermine les lois générales des plasmas et les notions d'équilibres thermodynamiques complet et local. On calcule ensuite les fonctions de partition atomique et moléculaire qui sont la base pour la détermination de la composition du mélange.

Dans le deuxième chapitre, on présente les expressions théoriques pour déterminer le spectre atomique. La présentation de la théorie sur le rayonnement est nécessaire pour calculer l'émission et l'absorption en un point du plasma. Par la suite, on aborde les phénomènes physiques qui génèrent le rayonnement et ce dans le cas de la contribution du fond continu et celui des raies. On fait intervenir la résolution de l'équation du transfert radiatif fait intervenir afin de déterminer ces grandeurs locales. Enfin, on peut calculer le rayonnement qui s'échappe du plasma à travers la méthode du coefficient d'émission nette (N.E.C).

Le troisième chapitre de ce travail est consacré aux calculs des spectres moléculaires. On a pour cela décomposé les contributions de chacun des phénomènes physiques qui y contribuent. On aborde successivement le cas du fond continu et celui des raies dite aussi les bandes, sur lesquelles une attention particulière est portée sur la contribution des bandes. La détermination des énergies de leurs états électroniques et avec les probabilités de transition entre ces états est une nécessité fondamentale pour calculer le rayonnement émis par les espèces moléculaires. Alors, dans cette partie de ce travail une grande attention est consacrée au calcul de ces grandeurs physiques, à partir du quelle on calcule la quantité d'énergie rayonnée par l'ensemble du plasma.

Ensuite, on présente les résultats théoriques pour des plasmas d'hydrogène pur et de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$. Enfin, pour aider le travail des modélisateurs qui seront amenés à utiliser nos données, on a étudié la validité de certains résultats.

CHAPITRE I

Généralités sur les plasmas thermiques

I-1. Introduction

Le calcul de composition chimique d'un plasma est une nécessité fondamentale pour entreprendre l'étude des propriétés radiatives des plasmas thermiques. Dans ce premier chapitre Nous abordons les notions d'équilibre thermodynamique complet et local ensuite nous définissons les lois générales des plasmas, qui relient entre eux les différents paramètres internes : densités de particules, pression. Enfin nous calculons les fonctions de partition des espèces atomiques, diatomiques et polyatomiques dans le but de calculer la composition de plasmas de mélanges $\text{CH}_4\text{-H}_2$ en fonction de la température et la pression.

I-2. Équilibre thermodynamique

I-2-1. Équilibre thermodynamique complet (ETC)

L'équilibre thermodynamique complet (ETC) est obtenu lorsqu'un ensemble de particules (électrons, ions, atomes ou molécules) enfermées dans une enceinte, possèdent toutes la même énergie cinétique moyenne, autrement dit, la même température ; l'ETC suppose que le gaz ne présente pas de gradients (de densité ou de température) : le mélange doit être homogène et à l'équilibre chimique. De plus, l'ETC est vérifié lorsque tous les phénomènes collisionnels et radiatifs sont micro-réversibles. Chaque processus est contrebalancé par son inverse et une seule température est définie pour caractériser le milieu. Il n'existe donc aucun échange d'énergie avec le milieu extérieur. De manière plus précise, un plasma à l'équilibre thermodynamique complet doit vérifier en plus de la loi de Planck, les Lois de Maxwell, Boltzmann, Saha, Guldborg-Waage.

I-2-2. Ecart de l'ETC à l'équilibre thermodynamique locale (ETL)

L'Equilibre thermodynamique complet est réalisé que dans les plasmas rencontrés en astrophysique où on peut trouver de très vastes volumes de température quasi constante. Pour les plasmas de laboratoire et plus particulièrement les plasmas

d'arc, il existe des gradients de température et de concentration d'espèces importants. car une grande partie du rayonnement émis n'est pas réabsorbé par le plasma: la loi de Planck n'est plus vérifiée. L'équilibre entre la matière et le rayonnement n'existe plus, c'est le champ électrique extérieur qui fournit l'énergie nécessaire au maintien du plasma. Cependant, lorsque les processus radiatifs sont négligeables devant les phénomènes collisionnels, on peut supposer que l'équilibre thermodynamique est établi localement en chaque point du plasma. Ce ci est vérifié lorsque la densité électronique du plasma est suffisamment élevée ($N_e > 10^{22} \text{ m}^{-3}$). Les populations de toutes les espèces et de leurs niveaux excités restent bien décrites par les lois de Maxwell, de Boltzmann, de Saha et de Guldberg-Waage. Par contre il n'y a pas micro-réversibilité des processus dus au rayonnement, ce qui implique que la loi de Planck n'est plus valable. En revanche, à l'ETL, on peut montrer que la loi de Kirchhoff est valable, le critère de l'ETL peut être appliqué : il faut que le nombre de désexcitations d'un niveau par collisions électroniques N_{coll} soit au moins dix fois supérieur au nombre de désexcitations par transitions radiatives N_{rad} . On trouve le critère suivant [12]:

$$n_e \geq 6,5 \cdot 10^{16} \frac{g_{\max}}{g_{\min}} \left[\frac{E_{\max} - E_{\min}}{E_H} \right] \left(\frac{K_B T}{E_H} \right)^{\frac{1}{2}} \phi(x) \quad (\text{I-1})$$

Où $E_{\max} - E_{\min}$ est la différence d'énergie maximale entre deux niveaux consécutifs, g_{\max} et g_{\min} sont les poids statistiques des niveaux correspondants, $\phi(x)$ est fonction de $x = (E_{\max} - E_{\min})/kT_e$ tabulée pour différentes valeurs de x , n_e est la densité électronique exprimée en cm^{-3} , et E_H est le potentiel d'ionisation de l'hydrogène (13,6eV).

I-2-3. LES LOIS D'EQUILIBRE

Lorsque le plasma est dans un état d'équilibre thermodynamique, les densités des différentes espèces composant le plasma ne dépendent que de la température et de la pression. Elles ne sont pas indépendantes, mais elle sont liées par des équations

mathématiques dites “ lois d'équilibre ”. C'est la résolution de ce système d'équation qui permet de calculer la composition chimique du plasma.

I-2-3-1. Loi de Maxwell

À l'équilibre thermodynamique le plasma est supposé isotrope. Les normes des vecteurs vitesses de ces particules sont donc distribuées autour d'une valeur moyenne nulle. La fonction de distribution des vitesses pour chacune des particules est stationnaire qui est décrite par l'équation Maxwell-Boltzmann :

$$f(v_i) = \frac{4v_i^2}{\sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^{\frac{3}{2}}} \exp \left[-\frac{m_i v_i^2}{K_B T} \right] \quad (\text{I-2})$$

Avec : m_i :masse de l'espèce i .

v_i :vitesse de l'espèce i .

I-2-3-2. Loi de Boltzmann

La loi de Boltzmann donne la relation entre la densité de population des niveaux excités d'une particule pour une espèce donnée et les énergies d'excitation associées :

$$\frac{n_j}{n} = \frac{g_j}{Q^{\text{int}}} \exp \left[-\frac{E_j}{K_B T} \right] \quad (\text{I-3})$$

Où :

n est la densité totale de l'espèce.

Q^{int} Est la fonction de partition interne de l'espèce considérée qui est donnée par :

$$Q^{\text{int}} = \sum_i g_i \exp \left[-\frac{E_i}{K_B T} \right] \quad (\text{I-4})$$

n_j , g_j et E_j sont respectivement la densité de population, le poids statistique et l'énergie associés au niveau j .

I-2-3-3. Loi de Saha-Eggert

Elle régit l'équilibre d'ionisation dans un plasma, elle peut donc donner le degré d'ionisation du milieu. Cette loi permet de déterminer le degré d'ionisation du milieu elle s'écrit sous la forme :

$$\frac{n_e n_{X^+}}{n_X} = 2 \frac{Q_{X^+}^{\text{int}}}{Q_X^{\text{int}}} \left[\frac{2\pi K_B T m_e}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E}{K_B T}\right) \quad (\text{I-5})$$

n_e , n_{X^+} et n_X sont les densités des électrons, des espèces chargées, et des espèces neutres d'un même élément ; $Q_{X^+}^{\text{int}}$ et Q_X^{int} sont les fonctions de partition internes de l'espèce considérée.

Le facteur 2 correspond à la fonction de partition interne de l'électron, le facteur $\left[\frac{2\pi K_B T m_e}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}}$ représente la fonction de partition de translation des électrons, E_i est l'énergie d'ionisation de l'espèce, et ΔE est l'abaissement du potentiel d'ionisation [13] :

$$\Delta E = (Z + 1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda_D} \quad (\text{I-6})$$

I-2-3-4. Loi 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 générale de la loi de Saha :

$$\frac{n_a n_b}{n_{ab}} = \frac{Q_a^{\text{int}} Q_b^{\text{int}}}{Q_{ab}^{\text{int}}} \left[\frac{2\pi K_B T M_a M_b}{(M_a + M_b) h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{D_{ab}}{K_B T}\right) \quad (\text{I-7})$$

n_a , n_b et n_{ab} sont respectivement les densités des espèces a , b et ab , et Q_a^{int} , Q_b^{int} et Q_{ab}^{int} les fonctions de partition internes associées. M_a et M_b sont les masses atomiques des espèces a et b , D_{ab} est l'énergie de dissociation de la molécule ab .

I-2-3-5. 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 et totalement absorbé. Autrement dit, le rayonnement émis subit une certaine distribution spectrale, c'est celle du corps noir donné par Planck :

$$L_{\lambda}^0(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda K_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{I-8})$$

$L_{\lambda}^0(T)$ décrit la luminance spectrale d'un corps noir à la température T ;

c : vitesse de la lumière dans le vide ; h : constante de Planck.

I-2-3-6. Loi de Kirchhoff

À l'équilibre thermodynamique, la loi de Kirchhoff définit une relation entre le coefficient d'émission spectral (relatif au flux émis) et le coefficient d'absorption spectral (relatif au flux absorbé)

$$\varepsilon_{\lambda}(r) = k_{\lambda}'(r) L_{\lambda}^0(T) \quad (\text{I-9})$$

I-2-4. Lois Annexes

Pour calculer la composition chimique du plasma on doit résoudre un système d'équation formé des lois imposées par l'équilibre thermodynamique auxquelles s'ajoute un certain nombre de contraintes dites « lois annexes » (neutralité électrique et loi de Dalton et la loi de conservation de la quantité de la matière).

I-2-4-1. Loi de neutralité électronique

Cette loi vérifie la neutralité électrique du milieu, c'est-à-dire que la somme de particules chargées positivement est égal à la somme de particules chargées négativement au sein du plasma :

$$n_e + \sum_i Z_i^- n_i^- = \sum_i z_i^+ n_i^+ \quad (\text{I-10})$$

n_e est La densité électrique, Z_i représente la charge de l'espèce i et n_i est La densité des ions de charge Z_i .

I-2-4-2. Loi de conservation de la quantité de la matière

Elle exprime la conservation de nombre de mole dans le mélange. Exemple, dans le cas d'un mélange formé de deux constituants C_1 et C_2 de fractions molaires respectives f_1 et f_2 on peut écrire :

$$f_2 N_{C_2} = f_1 N_{C_1}$$

Avec

$$f_1 + f_2 = 1$$

Dans le cas de la dissociation d'une molécule diatomique ou polyatomique $X_\alpha Y_\beta$, on peut écrire : $\alpha N_Y = \beta N_X$

Où N_{C_1} , N_{C_2} , N_X et N_Y sont les densités totales des espèces atomiques ou ioniques issues des éléments C_1 , C_2 , X et Y.

I-2-4-3. Loi des gaz parfaits

La loi d'état des plasmas thermiques est considérée comme la loi des gaz parfaits. Où la pression est donnée par la relation [14] :

$$P = \sum_j^n n_j KT - \Delta P_d - \Delta P_v \tag{I-11}$$

n_i est la densité de l'espèce i , ΔP_d est la correction de Debye-Hückel.

Le terme ΔP_d permet de tenir compte du champ coulombien généré par les particules chargées du plasma, qui tend à écarter le plasma de l'état de gaz parfait. Cet effet est prépondérant à haute température, lorsque les densités des particules chargées sont importantes. La Correction de Debye-Huckel dépend de la température du plasma, et vérifie la relation [15] :

$$\Delta P_d = \frac{K_B T}{24\pi\lambda_D^3} \quad (\text{I-12})$$

λ_D est la longueur de Debye, qui correspond à la distance au bout de laquelle le champ électrique est écranté par les particules chargées environnantes :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 K_B T}{e^2 (n_e + \sum_j Z_j^2 n_j)}} \quad (\text{I-13})$$

e est la charge de l'électron ($e = 1,60217653 \cdot 10^{19} c$) et n_e sa densité.

ΔP_v est la correction du Viriel [16] qui permet de compenser les écarts à l'idéalité du gaz engendrés par les interactions entre particules neutres.

Ce terme devient important pour de faibles températures de plasma et de fortes pressions. Il a donne par la relation :

$$\Delta P_v = K_B T \left(\sum_{j=1}^N n_j \right)^2 B(T) \quad (\text{I-14})$$

Où $B(T)$ est le coefficient du Viriel d'ordre 2 en (m^3). Il prend en compte les interactions entre les particules du plasma, et dépend du potentiel d'interaction associé à chacune d'elles.

I-3. Fonctions de partition

Le concept de fonction de partition permet de relier la thermodynamique classique et les propriétés microscopiques d'un système. Le calcul des fonctions de partitions tient compte de toutes les formes d'énergie à l'intérieur d'une particule atomique, diatomique ou polyatomique. De façon générale, la fonction de partition Q_i^{tot} d'un gaz est le produit des fonctions de partition associées à toutes les formes d'énergie présentes dans la particule :

$$Q_i^{tot}(T) = Q_i^{tr}(T) Q_i^{int}(T) Q_i^{réac}(T) \quad (\text{I-15})$$

La fonction de partition de translation donnée par la formule suivante :

$$Q_i^{tr}(T) = \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right) V = \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right) \frac{k_B T}{P} \quad (\text{I-16})$$

Où m_i est la masse de l'espèce (kg), V le volume du milieu (m^3).

I-3-1. Fonction de partition interne monoatomique

Pour une espèce monoatomique (atome ou ion), la fonction de partition électronique étant donné qu'il n'existe pas de degrés de liberté de vibration et de rotation pour les espèces monoatomiques alors La fonction de partition interne des espèces atomiques se calcule par une sommation sur tous les niveaux d'énergie électroniques E_i de poids statistique g_i . Elle est calculée en appliquant la relation :

$$Q_i^{\text{int}}(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (\text{I-17})$$

où g_i et E_i , sont respectivement la dégénérescence et l'énergie du niveau i .

Quant on fait la somme sur tous les niveaux d'énergie existants, cette sommation peut diverger à haute température puisque le nombre d'états peut tendre vers l'infini et par conséquence la fonction de partition interne risque de diverger. On introduit l'abaissement du potentiel d'ionisation, on suppose que le nuage électronique créé par l'ionisation du gaz plasmagène provoque un micro-champ électrique responsable de la perturbation des niveaux les plus excités qui permet de diminuer l'énergie d'ionisation en limitant le nombre de niveaux d'énergie à prendre en compte dans le calcul de la fonction de partition interne.

Y.Cressault [17] donne une vaste base de données sur les fonctions de partition pour les atomes neutres et pour les atomes plusieurs fois ionisés en fonction de la température et de l'abaissement du potentiel d'ionisation. Nous avons utilisé les résultats de ces travaux. Pour les intervalles de température où la fonction de partition interne n'a pas été tabulée par ces auteurs, nous avons calculé ces fonctions à partir des données du NIST [18].

I-3-2. Fonction de partition interne diatomique

Dans le cas de molécules diatomiques, la fonction de partition interne d'une espèce (i) donnée par la formule suivante :

$$Q_i^{\text{int}}(T) = \sum_n^{n_{\text{max}}} g_{n,i}^{\text{elec}} \exp\left(-\frac{hcT_e(n)}{k_B T}\right) \cdot \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} g_{v,i}^{\text{vib}} \exp\left(-\frac{hcG(v)}{k_B T}\right) \cdot \sum_{J=0}^{J_{\text{max}}} g_{J,i}^{\text{rot}} \exp\left(-\frac{hcF_v(J)}{k_B T}\right) \quad (\text{I-18})$$

Le premier terme représente la fonction de partition électronique, le deuxième la fonction de partition de vibration et le dernier la fonction de partition de rotation.

- Le premier terme :

$g_{n,i}^{elec}$ est la dégénérescence de l'état électronique (n) ou le poids statistique donné par la relation :

$$g_{n,i}^{elec} = (2S + 1)(2 - \delta_{0,\Lambda}) \quad (I-19)$$

$\delta_{0,\Lambda}$ vaut 1 pour un état Σ ($\Lambda = 0$), $\delta_{0,\Lambda} = 0$ pour un état Π, Δ, Φ, \dots pour ($\Lambda \neq 0$), Le symbole S représente le nombre quantique de spin. $T_e(n)$ est l'énergie électronique d'un niveau (n), donnée par [19,20].

- le deuxième terme :

$g_{n,i}^{elec} = 1$ est le poids statistique de vibration.

$G(v)$ l'énergie d'un sous niveau de vibration donnée par [9] :

$$G(v) = \omega_e(n)(v+1) - \omega_e x_e(n) \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e(n) \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \quad (I-20)$$

ω_e est la fréquence harmonique, et $\omega_e x_e, \omega_e y_e$ sont les constantes d'anharmonicité dit aussi les constantes spectroscopiques moléculaires exprimées en (m^{-1})

- et le dernier terme : $g_{J,i}^{rot} = \frac{1}{\sigma} (2J + 1)$ est le poids statistique corrigé du spin nucléaire.

où σ est le nombre de symétrie tel que $\sigma = 1$ pour les molécules hétéronucléaires et $\sigma = 2$ pour les molécules mononucléaires

$F_v(J)$ est le terme de l'énergie de rotation, il dépend des nombres quantiques de rotation J et de vibration v donnée par :

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v (J^2(J+1)^2) \quad (I-21)$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(\mathcal{J} + \frac{1}{2}\right) \quad D_v = D_e - B_e \left(\mathcal{J} + \frac{1}{2}\right) \quad (I-22)$$

La principale difficulté existe lors du calcul des fonctions de partition interne pour les systèmes diatomiques est résidé dans la limitation des nombres quantiques de vibration et de rotation. C'est à dire dans le choi pour chaque niveau électronique n , le nombre quantique de vibration maximum $v_{\max}(n)$, et pour chaque niveau de vibration v , le nombre quantique de rotation maximum $J_{\max}(v,n)$. Le nombre quantique limite de vibration max J correspond au dernier niveau J dont l'énergie est inférieure à l'énergie de dissociation de l'état électronique (i). Le nombre quantique de rotation J_{\max} est déterminé à partir de la méthode de minimisation du potentiel de Morse[21,22] et correspond au dernier niveau de rotation stable de l'état électro vibrationnel. Les données pour le calcul (niveaux d'énergie, constantes moléculaires, énergies de dissociation et masses réduites) sont issues de la littérature et principalement des Tables JANAF et de la compilation de Huber et Herzberg [23] .

I-3-3. Fonction de partition interne polyatomique

La fonction de partition interne d'une molécule polyatomique (i) se écrire sous la forme :

$$Q_i^{\text{int}}(T) = Q_i^{\text{elec}}(T) \cdot Q_i^{\text{vib}}(T) \cdot Q_i^{\text{rot}}(T) \quad (\text{I-23})$$

En se limitant au premier niveau d'excitation électronique (niveau fondamental) seul le niveau fondamental est peuplé de manière significative (la molécule se dissocie dès que la température augmente), on peut donc réécrire l'équation (II-17) sous la forme:

$$Q_i^{\text{int}}(T) = g_0 \cdot Q_i^{\text{vib}}(T) \cdot Q_i^{\text{rot}}(T) \quad (\text{I-24})$$

g_0 est le poids statistique du niveau électronique fondamental. $Q_j^{\text{vib}}(T)$ est la fonctions de partition de vibration donnée par :

$$Q_j^{\text{vib}}(T) = \sum_v g_v(v) \exp\left(-\frac{G_0(v)hc}{kT}\right) \quad (\text{I-25})$$

On se place dans l'approximation de l'oscillateur harmonique la fonction de partition vibrationnelle écrire.

$$Q_j^{\text{vib}}(T) = \prod_{i=1}^N \left[1 - \exp\left(-\frac{\omega_i hc}{k_B T}\right) \right]^{-d_i} \quad (\text{I-26})$$

$Q_j^{\text{rot}}(T)$ est la fonctions de partition de rotation donnée par :

$$Q_j^{rot}(T) = \sum_j g_r(j) \exp\left(-\frac{F(j)hc}{kT}\right) \quad (I-27)$$

On se place dans l'approximation de rotateur rigide la fonction de partition rotationnelle, on distingue deux cas : les molécules polyatomiques linéaires et celles non linéaires.

Dans le cas des molécules linéaires, la fonction de partition de rotation se réduit à :

$$Q_j^{rot}(T) = \frac{kT}{\sigma \cdot hcB} \quad (I-28)$$

B : constante de rotation en cm^{-1}

σ : nombre de symétrie

Pour le cas d'une molécule linéaire, la fonction de partition interne s'écrit :

$$Q_i^{int}(T) = g_0 \frac{\frac{kT}{\sigma \cdot hcB}}{\prod_i \left(1 - \exp\left(-\frac{\omega_i hc}{kT}\right)\right)^{d_i}} = 69.502915 g_0 \frac{1}{\sigma} \frac{T}{B} \frac{1}{\prod_i \left(1 - \exp\left(-\frac{hc \omega_i}{k_B T}\right)\right)^{d_i}} \quad (I-29)$$

d_i le degré de dégénérescence de la fréquence de vibration ω_i . Les valeurs de d_i et ω_i sont issues des tables JANAF.

Pour les molécules non linéaires, en se plaçant dans les mêmes approximations que pour les molécules linéaires quelle que soit la configuration de la molécule considérée, on peut écrire Q^{rot} sous la

forme :

$$Q_j^{rot}(T) = 0.006935 \cdot 10^{60} \sqrt{T^3 I_A I_B I_C} \frac{1}{\sigma} \quad (I-30)$$

où $I_A I_B I_C$ est le produit des moments d'inertie donné dans les Tables de JANAF.

Ainsi, la fonction de partition interne d'une molécule polyatomique non -linéaire est :

$$Q_i^{int}(T) = 6.935 \cdot 10^{57} \frac{g_0}{\sigma} \frac{\sqrt{T^3 I_A I_B I_C}}{\prod_i \left(1 - \exp\left(-\frac{\omega_i hc}{kT}\right)\right)^{d_i}} \quad (I-31)$$

I-4. Composition d'équilibre

Le calcul de rayonnement du plasma est basé sur la connaissance de la composition du plasma. À l'équilibre thermodynamique local, la composition du mélange est calculée à partir de la loi d'action de masse et le concept de base chimique définie par Godin et Trépanier [24]. Les corrections correspondant aux écarts par rapport au modèle de gaz parfaits ont été inclus dans le calcul : la correction Viriel associée aux interactions entre les espèces chimiques neutres à basse température et la correction Debye-Hückel dû aux interactions coulombiennes entre les particules chargées dans des milieux chauds. Le calcul des fonctions de partition internes des atomes et leurs ions positifs avec ces énergies et les dégénérescences de niveau électronique sont extraits de la base de données NIST. Pour les espèces moléculaires, l'essentiels des données spectroscopiques pour le calcul des fonctions moléculaires internes sont extraites de Chase et al [22] et Huber et Herzberg[23].

CHAPITRE II

Etude du spectre atomique

II-1. Introduction

Ce chapitre est consacré au calcul de spectres atomiques émis par le plasma thermique composé de mélange CH₄-H₂. À des températures élevées les molécules présentes dans le mélange sont presque totalement dissociées alors le plasma est dominé par les espèces atomiques, dans ces conditions le rayonnement émis par un plasma est due principalement par ces espèces atomiques. Nous présentons dans ce chapitre une analyse détaillée de calculs du rayonnement émis par les espèces atomiques, qui compose des raies et du continuum à travers un plasma l'épaisseur donnée. On tient compte des phénomènes d'absorption dans nos calculs.

II-2. Rayonnement thermique

II-2-1. Spectre d'émission

Le rayonnement est présenté par deux théories. La théorie ondulatoire considérée que toute radiation est une superposition d'ondes électromagnétiques. Alors que la théorie corpusculaire est fondée sur l'idée que la lumière est constituée de particules appelé photons, qui pourrait se propager à travers des rayons lumineux. Aujourd'hui nous envisageons que la lumière est une onde électromagnétique et que le photon est le quantum d'énergie associé aux ondes électromagnétiques. Cette théorie est nommée dualité onde particule. L'énergie E transportée par chaque photon qui compose le rayonnement est liée à la fréquence de son onde associée ν donnée par la relation de Planck:

$$E = h\nu \quad (\text{II-1})$$

Où h est la constante de Planck ($h = 6,620755 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), E est en Joule (J), et ν est exprimée en Hertz (Hz ou s^{-1}). La fréquence ν est liée à une longueur λ , donnée par:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (\text{II-2})$$

λ est la longueur d'onde des photon, exprimée en mètre (m) et c est la vitesse de la lumière dans le milieu, donnée par l'expression suivante :

$$c = \frac{c_0}{n_\lambda} \quad (\text{II-3})$$

Avec c_0 (vitesse de la lumière dans le vide : $c_0 = 2,9799.10^8 m.s^{-1}$), n_λ est l'indice de réfraction absolu du plasma à la longueur d'onde λ ,

La répartition de l'énergie engendré par les photons en fonction de leur longueur d'onde ou de leur fréquence appelée spectre d'émission. Il est la représentation des processus physiques qui s'y produite, et à partir de ce spectre on peut remonter donc les différentes caractéristiques du milieu (la composition, la pression, la température, la taille et l'état du plasma). Un spectre du rayonnement se compose de deux natures. On parle de raie d'émission, lorsque l'énergie est focalisée dans un domaine infiniment resserré du spectre. Ce sont les pics et qui sont engendrés par les transitions électroniques dans les états liés des atomes, ions ou molécules, ce type de spectre appelé "quasi-monochromatique. Le second type de spectre est le continuum, Il provient du rayonnement dont la distribution d'énergie est sur un domaine presque étendu de la longueur d'onde. Cette deuxième composante du spectre est appelée aussi le fond continu. Elle est produite en général par les interactions des électrons libres du plasma avec les autres particules. On va détailler dans cette partie du travail la façon du quelle les photons sont générés et à qui de ces deux spectres ils appartiennent.

Le spectre d'émission c'est l'image à chaque instant des phénomènes physiques qui se produisent à l'intérieur du plasma. À partir de l'analyse du spectre du plasma, on peut trouver les grandeurs physiques qui sont caractéristiques du milieu tel que la nature et la densité des espèces, la pression ou la température, selon les conditions du plasma et les hypothèses associées.

II-2-2. Intensité de rayonnement

La lumière est constituée des photons qui transportent de l'énergie lors de ces déplacements. Le flux énergétique F_e (en Watt) ou la puissance du rayonnement à l'instant donné est défini comme le débit d'énergie qui est produit à chaque instant, par unité de temps. L'angle solide, exprimée en stéradian (sr), représente une unité d'angle dans l'espace. Cette grandeur physique introduite a pour l'objectif de caractériser la quantité de rayonnement émis dans une direction de l'espace.

L'intensité I du rayonnement dans une direction donnée, et qui a pour unité le Watt par stéradian ($W.sr^{-1}$), est alors peut défini comme le flux énergétique rayonné par unité d'angle solide dans la direction considérée (figure II.1).

$$I(\theta, \phi) = \frac{dF_e(\theta, \phi, d\Omega)}{d\Omega} \quad (\text{II-4})$$

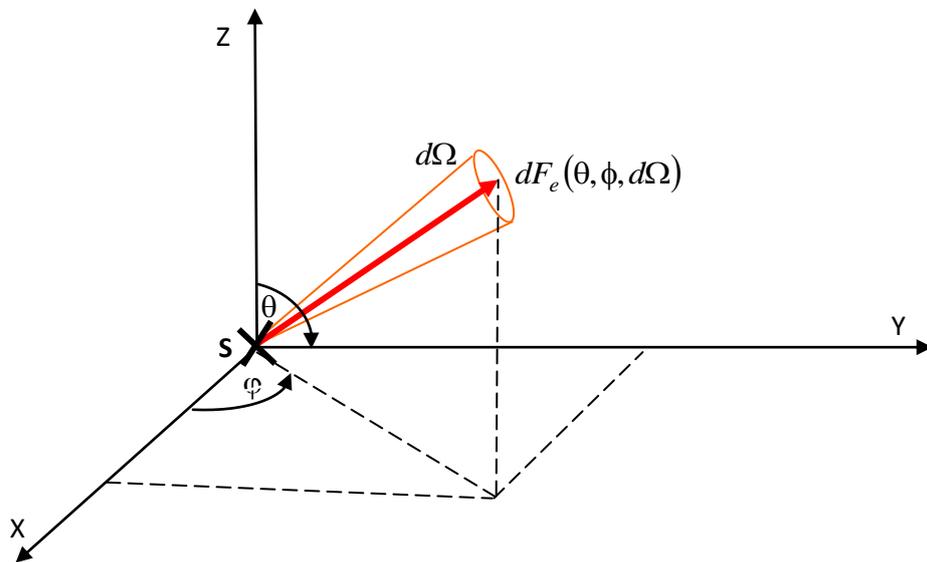


Figure II.1 – paramètres de définition de l'intensité d'une source lumineuse S.

Dans la nature il existe peu de sources ponctuelles, on parle alors de sources surfaciques. Dans le cas d'une source étendue finie, la luminance(ou radiance en

anglais) en un point \vec{r} représente la puissance rayonnée par unité d'angle solide, par unité de surface dA et par unité de temps reçue ou émise d'une source lumineuse depuis ou dans une direction donnée, exprimée en $(W.m^{-2}.sr^{-1})$. C'est le flux d'énergie émis par unité de surface d'une source, par unité d'angle solide [25] :

$$L(\theta, \phi) = \frac{dI(\theta, \phi)}{dA \cos \theta_A} = \frac{d^2 Fe(\theta, \phi, d\Omega_A)}{d\Omega_A dA \cos \theta_A} \quad (II-5)$$

Lorsque nous abordons plus particulièrement les radiations émises à une longueur d'onde donnée, on introduit la grandeur physique " luminance spectrale" relative à une longueur d'onde $d\lambda$, que l'on exprime en $(W.m^{-2}.sr^{-1}.m^{-1})$. La luminance spectrale en fonction de la fréquence est donnée par l'expression:

$$L_\nu d\nu = L_\lambda d\lambda \quad (II-6)$$

II-2-3. Émission et absorption

Nous tenons compte du rayonnement émis par un volume élémentaire dV d'un plasma ainsi que du rayonnement reçu par ce volume dans une direction donnée de l'espace. La radiation d'un milieu est exprimée respectivement par les coefficients d'émission et d'absorption. L'énergie totale émise par le plasma est spécifiée par émissivité. Dans cette partie de ce travail nous détaillons ces grandeurs fondamentales qui sont la base du calcul de rayonnement du mélange gazeux.

Considérant le milieu isotrope (chaque élément du plasma émet de la lumière dans toutes les directions de l'espace, avec la même intensité), les calculs de la radiation sont simplifiés et on peut tenir compte que une seule direction de propagation.

II-2-3-1. Coefficient d'absorption spectral

Le coefficient d'absorption spectrale $k_\lambda(r, T)$ s'exprime en (m^{-1}) , il permet de calculer l'atténuation du faisceau incident sur une longueur λ et à la température T au cours de sa propagation dans le plasma, qui a été émis par une unité de volume centrée

en r qui sera absorbée à cette longueur d'onde. La quantité de la luminance réduite en $r + dr$ et qui a été émise en r s'écrit (figure II.3) :

$$L_{\lambda}(r + dr, T) = -k_{\lambda}(r, T) dr \cdot L_{\lambda}(r, T) \quad (\text{II-7})$$

Dans le cas où le terme $k_{\lambda}(r, T)$ est supposé constant par rapport à les deux grandeurs r et T , l'intégration de la formule précédente donne formule classique de l'absorption :

$$L_{\lambda} = L_{\lambda_0} \exp[-kR] \quad (\text{II-8})$$

Avec kR est l'épaisseur optique, R représente l'épaisseur de plasma traversée

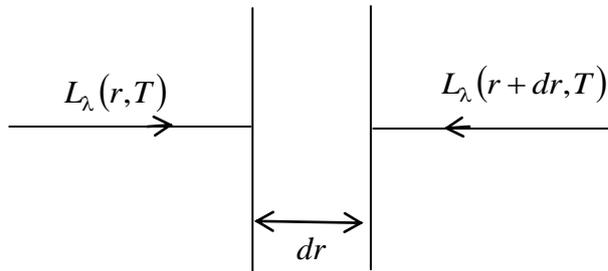


Figure II.3 - Évolution de la luminance le long d'un trajet lumineux.

On introduit le coefficient d'absorption spectral $k'_{\lambda}(r)$ au point r corrigé de l'émission spectrale induite (une absorption négative). Dans les conditions de l'équilibre thermodynamiques locales, le coefficient d'absorption k' donné par :

$$k'_{\lambda}(r) = k_{\lambda}(r) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \right] \quad (\text{II-9})$$

II-2-3-2. Coefficient d'émission spectral

On définit Le coefficient d'émission spectral $\epsilon_{\lambda}(r, T)$, comme la puissance rayonnée par un élément de volume dV suivant une direction $d\Omega$ de l'espace, par unité de longueur d'onde $d\lambda$, à la température T . Il s'exprime en ($W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1} \cdot m^{-1}$).

II-2-3-3. Émissivité

L'émissivité est définie comme l'intensité émise par le plasma dans une direction donnée et par unité de volume. On parle alors de la puissance rayonnée par unité de volume dV et par unité d'angle solide $d\Omega$, qui s'exprime en ($W.m^{-3}.sr^{-1}$) :

$$\varepsilon(\theta, \phi) = \frac{dI(\theta, \phi)}{dV} = \frac{d^2 Fe(\theta, \phi, d\Omega)}{d\Omega dV} \quad (\text{II-10})$$

Le coefficient d'émission spectral $\varepsilon_\lambda(r, T)$ est relié au coefficient d'absorption spectral $k_\lambda(r, T)$ par la grandeur de L'émissivité [26] :

$$\varepsilon(r, T) = \int_\lambda \varepsilon_\lambda(r, T) e^{-\left[\int_r^R k_\lambda(r', T) dr' \right]} d\lambda \quad (\text{II-11})$$

II-3. Équation du transfert radiatif

Considérant le milieu isotrope. Les constituants du plasma dans une unité de volume, émettent la radiation en toutes les directions de l'espace. De l'autre part, un rayonnement est reçu par cette partie de volume de la part de tous les éléments de volume avoisinant. En effet, le rayonnement émis par cet élément de volume est par conséquent le bilan de ce qui y est émis et de ce qui y est absorbé, et est déterminé par l'équation du transfert radiatif. En négligeant les phénomènes de diffraction, et en supposant que l'indice de réfraction du milieu égal à 1 (hypothèses vérifiées dans les plasmas thermiques[27]), l'équation du transfert radiatif suivant une direction de l'espace est donnée par :

$$\frac{dL_\lambda(r)}{dr} = \varepsilon_\lambda(r) - k'_\lambda(r) L_\lambda(r) \quad (\text{II-12})$$

En chaque point du plasma. Un rayonnement qui émis au voisinage de ce point et un autre qui parvenue en ce point, et un rayonnement émis en ce point en direction des autres points, et ce pour chaque longueur d'onde. Le bilan énergétique de tous ces processus radiatif conduit à résoudre l'équation du transfère radiatif dans un gaz réel qui s'avère compliqué.

Auparavant dans ce chapitre nous avons déterminé les principales grandeurs essentielles du rayonnement. Pour l'objectif de résoudre l'équation du transfert radiatif dans les conditions de l'équilibre thermodynamique local. Par la suite, nous allons détailler brièvement les mécanismes participant dans les calculs de la radiation émise par un plasma.

II-4. Processus responsables de l'émission du rayonnement dans un plasma

Le rayonnement total émis par un plasma résulte de la contribution de plusieurs processus. Certains donnent un spectre discret on les appelle les raies d'autre émettent dans un intervalle très large c'est le spectre continu (la fréquence ν est alors une variable continue).

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-4-1. Le fond continu.

La radiation du fond continu est dû à la transition d'un état discret dite lié à un autre libre ou par une transition libre- libre, l'émission ou l'absorption dans de ce genre de transition est continue dans une gamme de fréquences. Dans les plasmas est constituée de deux types de spectres. Le premier présente le continuum des espèces atomique. Les phénomènes qui génèrent sont : la recombinaison radiative, le rayonnement de freinage et l'attachement radiatif. Le seconde c'est le continuum moléculaire que nous allons détailler ultérieurement dans de notre travaille. Dans la suite, une description de chacun de ces processus du continuum atomique.

II-4-1-1. La recombinaison radiative

Ce processus est produit quand un électron libre du plasma est capturé par un ion positif porte une charge ze pour former un atome ou un ion de charge $(Z-1)e$. Un photon d'énergie $\frac{hc}{\lambda}$ se génère à partir de cette transition électronique dans une fréquence qui répartie de manière continue, le processus inverse est alors la photoionisation:

$$A^{Z+} + e^- \leftrightarrow A_j^{(Z-1)+} + \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II-13})$$

Avec $\frac{hc}{\lambda}$ est l'excédant d'énergie de l'électron libéré, donné par l'expression :

$$\frac{h\nu}{\lambda} = E_{\text{lim}}^{(Z-1)} - \Delta E_Z - E_i^{(Z-1)} + E_e \quad (\text{II-14})$$

$E_{\text{lim}}^{(Z-1)}$: limite d'ionisation de l'atome,

ΔE_Z : abaissement de la limite d'ionisation,

$E_i^{(Z-1)}$: énergie d'excitation de l'ion $A_i^{(Z-1)}$,

E_e : énergie cinétique de l'électron.

La contribution de rayonnement qui a l'origine de ce phénomène joue un rôle très important dans le continuum des plasmas thermiques.

Dans un plasma en E.T.L., Le coefficient d'émission monochromatique relative à la recombinaison radiative de l'hydrogène et de carbone est calculé selon l'approximation hydrogénoïde proposée par [28]. L'expression de l'émissivité spectrale est alors peut se donner par la forme :

$$\varepsilon_\nu^{\text{rec}}(T) = C_1 N_e N^{Z+} \frac{Z^4}{c\sqrt{T^3}} \exp\left(-\frac{h\nu}{K_B T} - \frac{Z\Delta E_Z}{K_B T}\right) \times S \quad (\text{II-15})$$

$$\text{Avec } S = \sum_j \frac{g_j^{(z-1)+}}{n_j^5} \exp\left(\frac{E_{\text{lim}}^{(z-1)+} - E_j^{(z-1)+}}{k_B T}\right) + \frac{1}{g_0^{(z-1)+}} \sum_{n=n_1}^{n_2} \frac{1}{n^3} \exp\left(\frac{z_z^2 + E_{\text{Ryd}}}{n^2 k_B T}\right) \quad (\text{II-16})$$

Le premier terme de S est une grandeur sans dimension, la somme sur les niveaux (j) pour une espèce donnée est possible si la condition suivante est vérifiée :

$$E_j^{(Z-1)+} \geq \left(E_\infty^{(z-1)+} - \Delta E - \frac{hc}{\lambda}\right) \quad (\text{II-17})$$

n_j : le nombre quantique principal du niveau d'énergie E_j de l'espèce $A^{(z-1)+}$

$g_0^{(z-1)+}$ et $g_j^{(z-1)+}$ les poids statistiques du niveau fondamental et du niveau j de $A^{(z-1)+}$,

$E_{\text{lim}}^{(z-1)+}$: l'énergie minimale nécessaire à l'ionisation de l'atome ou de l'ion de charge $(z-1)e$.

$E_{\infty}^{(z-1)+}$: l'énergie qu'il faut pour ioniser l'ion ou l'atome à partir de son niveau fondamental.

La constante C_1 est égale à la valeur $1,7192.10^{-45} J.m^3.K^{3/2}.sr^{-1}$. Dans le second terme, les deux indices n_1 et n_2 sont exprimés par :

$$n_1 = z \sqrt{\frac{E_{Ryd}}{\frac{hc}{\lambda} + z\Delta E_z}} \quad \text{et} \quad n_2 = z \sqrt{\frac{E_{Ryd}}{z\Delta E_z}} \quad (\text{II-18})$$

E_{Ryd} Représente l'énergie de Rydberg de l'espèce considérée, R_{∞} est la constante infinie de Rydberg ($R_{\infty} = 1,09737.10^7 m$), et m_e et M sont les masses des électrons et de l'ion.

II-4-1-2. Le rayonnement de freinage

Ce phénomène se produit quand il y a un changement de l'énergie cinétique d'un électron qui pénètre dans le champ d'une particule (atome ou ion). Ce changement est traduit par l'absorption ou l'émission de l'énergie selon la variation de son énergie cinétique. Dans La réaction de rayonnement de freinage décrivant par :



Tel que $\frac{hc}{\lambda} = \frac{1}{2} m_e |v_i^2 - v_f^2|$, avec v_i et v_f sont les vitesses initiale et finale de l'électron libre. Dans les plasmas, il existe deux types de rayonnement de freinage, l'un est provenu aux interactions électron- atome et l'autre est dû aux interactions électron-ion.

a- freinage électron-neutre

L'expression de coefficient d'émission spectral dans le cas de l'interaction électron-neutre donnée par [29] :

$$\varepsilon_{\lambda}^{ea}(T) = C_3 \left(\frac{c}{\lambda^2} \right) N_e N_a T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{hc}{\lambda}\right) G(\lambda, T) \quad (\text{II-20})$$

C_3 est une constante égale $3,42.10^{-43} J.m.K^{1/2}.sr^{-1}$, N_e et N_a sont les densités d'électrons et des neutres, et $G(\lambda, T)$ (en m^2) est un coefficient, il est calculé à partir de l'intégration de la section efficace élastique totale sur une distribution maxwellienne des vitesses électroniques, tel que:

$$G(\nu, T) = \int_0^{\infty} \sigma(x_0 + y)(x_0 + y)^2 e^{-y} dy \quad (\text{II-21})$$

$$\text{avec} \quad x_0 = \frac{h\nu}{KT} \quad \text{et} \quad y = \frac{1}{KT} \left(\frac{1}{2} m v_f^2 \right) \quad (\text{II-22})$$

Le calcul des sections efficaces de collision élastique électron-atome σ utilisé dans ce travail a partir des les données publiées par [30] [31] pour le carbone et l'hydrogène

b- freinage électron-ion

Pour une interaction, électron avec une particule chargée le coefficient d'émission spectrale devient d'après l'hypothèse hydrogénoïde comme suit [32] :

$$\varepsilon_{\lambda}^{ei}(T) = C_4 \left(\frac{c}{\lambda^2} \right) z^2 n_e n^{z+} T^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{hc}{\lambda}\right) G^{z+}(\lambda, T) \quad (\text{II-23})$$

Avec $C_4 = 5,44.10^{-52} J.m^3 K^{1/2}.sr^{-1}$, n^{z+} la densité de la particule chargé et $G^{z+}(\nu, T)$ le facteur correctif de Gaunt défini par :

$$G^{Z+}(\nu, T) = \int_0^{\infty} g_{ff}(y, \nu, T) e^{-y} dy \quad (\text{II-24})$$

$$\text{Avec} \quad y = \frac{1}{2} \frac{m_e v_f^2}{K_B T} = \frac{1}{2} \frac{m v_i^2}{K_B T} - \frac{h\nu}{K_B T}, \quad g_{ff}(v_i, v_f) = \frac{\sigma_{ff}(v_i, \nu)}{\sigma_{ff}^K(v_i, \nu)} \quad \text{et} \quad \sigma_{ff}^K = \frac{64\pi^4 m_e}{3h^6 c \sqrt{3}} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^5 \frac{Z^4}{\nu^3 n^5} \quad (\text{II-25})$$

Avec v_i et v_f sont les vitesses initiale et finale de l'électron, σ_{ff} est la section efficace de la transition libre – libre, σ_{ff}^K est la section efficace classique de la transition libre - libre de Kramers et g_{ff} est le facteur de Gaunt libre - libre hydrogénoïde.

Le facteur de Gaunt est obtenu à la base de la méthode quadratique de Cabannes et Chapellet [33], en utilisant les tables de g_{ff} données par Grant [34].

II-4-1-3. L'attachement radiatif

La radiation du continuum de l'attachement radiatif, résulte de la capture d'un électron libre par un atome neutre pour donner la naissance d'un ion négatif, dans l'émission est alors sur un spectre continu. La réaction de ce phénomène traduit par :



Où l'énergie générée par le photon : $\frac{hc}{\lambda} = E_a + E_e$

Avec E_e est l'énergie cinétique de l'électron, E_a représente l'affinité électronique de l'atome A. Le coefficient d'émission spectral s'écrit de la façon suivante :

$$\varepsilon_{\lambda}^{att}(T) = \left(\frac{2hc}{\lambda^3} \right) \left(\frac{c}{\lambda^2} \right) n_{A^-} \cdot \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T} \right) \sigma_{det}^-(\lambda) \quad (\text{II-27})$$

$\sigma_{det}^-(\lambda)$ est la section efficace de photodétachement de l'ion A^- , Les sections efficaces des espèces C, H utilisé dans notre travail ont été tiré de la littérature, [35] pour l'hydrogène et [36] pour le carbon.

II-4-1-4. Rayonnement total du continuum

Le coefficient total d'émission spectral du continuum donné par :

$$\varepsilon_{\lambda}^{cont}(T) = \varepsilon_{\lambda}^{rec}(T) + \varepsilon_{\lambda}^{ea}(T) + \varepsilon_{\lambda}^{ei}(T) + \varepsilon_{\lambda}^{att}(T) \quad (\text{II-28})$$

D'après la loi de Kirchhoff, Ce dernier est donné par:

$$\varepsilon_{\lambda}^{cont}(T) = L_{\lambda}^0(T) k_{\lambda}'^{cont}(T) \quad (\text{II-29})$$

$$\text{avec} \quad k_{\lambda}'^{cont}(T) = k_{\lambda}'^{rec}(T) + k_{\lambda}'^{ea}(T) + k_{\lambda}'^{ei}(T) + k_{\lambda}'^{att}(T) \quad (\text{II-30})$$

II-4-2. Emission de raies

Une raie est générée par la transition d'un électron attaché d'un l'atome ou d'un ion, qui est dans un niveau excité et son retour vers un niveau inférieur. Le photon qu'il émet est une quantité d'énergie $\frac{hc}{\lambda_{ji}}$, Une raie spectrale est alors correspond à un pic situé en λ_0 ,

Le coefficient d'émission spectrale pour une pression donnée de ce processus est :

$$\varepsilon_{ji}(T) = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ji}} A_{ji} \cdot N_j(T) \cdot P_{ji}(\lambda, T) \quad (\text{II-31})$$

Avec N_j la densité du niveau supérieure de l'atome, A_{ji} la probabilité de transition spontanée et P_{ji} le profil de la raie, pour une température T donnée, qui doit vérifier la condition de normalisation :

$$\int_0^{\infty} P_{ji}(\lambda) d\lambda = 1 \quad (\text{II-32})$$

II-5. Phénomènes d'élargissement – profil d'une raie

Dans les plasmas, les particules sont toutes en mouvement et dans toutes les directions, les particules avoisinant de la particule émettrice créées des perturbations, ce qui provoque un élargissement et un déplacement de profil des raies spectrales, qui est supposé symétrique. La figure IV-1 montre les paramètres caractéristiques d'un profil de raie, λ_0 est la longueur d'onde centrale de la raie, Δ représente le déplacement de la raie et δ sa largeur totale à mi-hauteur ($\delta_{1/2}$ est le demi largeur à mi-hauteur). les grandeurs: λ_0 , Δ et δ (exprimées en mètre).

Les caractéristiques du profil de la raie a une considérablement influence sur le transfert radiatif de cette raie. En dehors de l'élargissement naturel d'une raie, qui supposé négligeable par rapport aux autres phénomènes d'élargissement, dans la suit de cette partie, Nous allons présenter les deux types de processus responsables des élargissements des raies, pris en compte dans notre calculs.

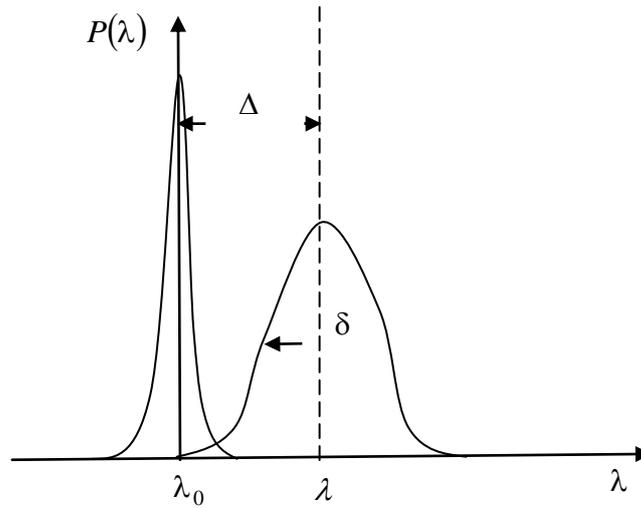


Figure II -4 : Déplacement et élargissement d'un profil d'une raie spectrale.

II-5-1. Elargissement Doppler

L'élargissement Doppler est dû au mouvement des atomes émetteurs par rapport à un observateur lié à un repère fixe. Lorsqu'un rayonnement est émis à une longueur d'onde λ_0 , l'observateur le reçoit avec une longueur d'onde déplacée par la quantité :

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{V_s}{c} \lambda_0 \quad (\text{II-33})$$

λ_0 est longueur d'onde au centre de la raie, V_s représente la vitesse de l'atome émetteur.

La distribution en longueur d'onde autour d'une longueur d'onde d'une raie est Maxwellienne. Cette dernière est obtenue à partir de la distribution des vitesses. Alors le profil de la raie est caractérisé par une gaussienne [37]

$$P_D(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta\lambda_D} \exp\left(-\left(\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_D}\right)^2\right) \quad (\text{II-34})$$

$$\text{avec} \quad \Delta\lambda_D = \lambda_0 \left(\frac{2k_B T}{mc^2}\right)^{1/2} \quad (\text{II-35})$$

T : la température du plasma,

m : la masse de l'atome émetteur, $\Delta\lambda_D$ est la largeur Doppler.

La demi-largeur à mi-hauteur Doppler est donnée par:

$$\delta_{1/2} = \sqrt{\ln 2} \cdot \Delta\lambda_D \quad (\text{II-36})$$

II-5-2. Elargissement de pression

L'élargissement de pression résulte des interactions entre un atome émetteur avec les particules environnantes dites aussi perturbatrices, Le profil de la raie est en général Lorentzien. Cette interaction provoque aussi l'apparition des raies interdites appelées chevauchement des raies. Pour interpréter l'élargissement de pression, on doit baser notre étude sur deux théories selon la nature et la densité des perturbateurs: l'approximation des impacts et l'approximation quasi-statique[38].

L'approximation des impacts[39] est appliquée au cas où les perturbateurs sont des électrons, vu que la durée des collisions est généralement supposée courte envers à l'intervalle de temps entre deux collision, et dans ces condition l'effet moyen des collisions est négligeable.

Pour les ions sont les perturbateurs, dans ce cas, la vitesse des ions est faible comparée à celle des électrons, le paramètre d'impacte devient important, la perturbation peut être supposée comme constante dans le temps. Par conséquent on utilise l'approximation quasi-statique . Dans la suite on va détailler les différents types d'élargissements de pression qui sont pris en compte dans nos calculs.

II-5-2-1. Elargissement de Van der Waals

On parle d'élargissement de Van der Waals, lorsque L'atome émetteur est alors perturbé par un atome neutre de nature différente ou par un atome identique lorsque le niveau supérieur de la raie n'est pas couplé avec le niveau fondamental. Le potentiel d'interaction est de la forme $\frac{C_6}{r_6^6}$ (r étant la distance entre les deux atomes). Les

expressions de la largeur à mi-hauteur et du déplacement sont données dans l'approximation des impactes :

$$2\delta_{1/2}^v = 8,16C_6^{2/5}(\bar{V}_0)^{3/5} N_0 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{II-37})$$

$$\Delta_v = 2,94C_6^{2/5}(\bar{V}_0)^{3/5} N_0 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{II-38})$$

N_0 : la densité des perturbateurs neutres,

\bar{V}_0 : la vitesse relative moyenne des deux Particules, avec $V_0 = \sqrt{\frac{8KT}{\pi} \left(\frac{M_a + M_p}{M_a M_p} \right)}$

M_a et M_p étant les masses des deux atomes ;

C_6 (m^6/s) est la constante d'élargissement donnée par la relation suivante[40] :

$$C_6 = C_{6j} - C_{6i} \quad \text{avec} \quad C_{j(i)} = 6,124 \cdot 10^{-11} \alpha_p \overline{r_{j(i)}^2} \quad (\text{II-39})$$

C_{6j} et C_{6i} (exprimé en (m^6/s)), sont respectivement les constantes d'élargissement de Van der Waals relatives au niveau haut (j) et au niveau bas (i) de la transition ($j \rightarrow i$),

α_p est la polarisabilité de l'atome perturbateur et $\overline{r_{j(i)}}$ est le rayons moyen de l'atome émetteur dans le niveau excité (j) donnés par[41]:

$$\overline{r_i^2} = \frac{1}{2Z^2} a_0^2 (n_i^*)^2 \left(5(n_i^*)^2 + 1 - 3l_i(l_i + 1) \right) \quad (\text{II-40})$$

Avec a_0 est le rayon de Bohr, l_i le nombre quantique orbital et n_i^* le nombre quantique effectif:

$$n_i^* = z \left(\frac{E_H}{E_{ion} - E_i} \right)^{1/2} \quad (\text{II-41})$$

E_{ion} et E_i sont respectivement l'énergie d'ionisation et l'énergie de l'état (i) de l'atome, E_H est la constante de Rydberg, z est la charge de l'atome émetteur.

Le profil de la raie dans le cas d'élargissement de Van Der Waals, dans l'approximation quasi-statique conduits à un profil de Holtmark [42] de la forme :

$$P(\lambda) = \frac{1}{2} \frac{\Delta\lambda_0^{1/2}}{(\lambda - \lambda_0)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\pi\Delta\lambda_0}{4(\lambda - \lambda_0)}\right) \quad \text{où} \quad \Delta\lambda_0 = C_6 \left(\frac{4\pi N_0}{3}\right)^2 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{II-42})$$

L'élargissement à mi-hauteur $\delta_{1/2}^V$ et le déplacement de la raie Δ_V sont alors donnés dans l'approximation quasi-statique par :

$$\delta_{1/2}^V = 0,411\pi^3 C_6 N_0^2 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{II-43})$$

$$\Delta_V = \frac{8}{27} \pi^3 C_6 N_0^2 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{II-44})$$

II-5-2-2. Elargissement de résonance

L'origine de cet effet provient de l'interaction de l'atome émetteur avec un atome identique dans le niveau supérieur de la raie émise est couplé au niveau fondamental. Le potentiel d'interaction est donc relatif à r^{-3} . L'interaction de résonance ne présente aucun déplacement du centre de la raie ($\Delta_r = 0$), La largeur à mi-hauteur est donnée dans l'approximation des impacts par [43] :

$$2\delta_{1/2}^r = 5,48\pi \left(\frac{g_f}{g_r}\right)^{1/2} N_0 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{f_r}{m_e} \left(\frac{\lambda_0^2}{2\pi c}\right) \lambda_0 \quad (\text{II-45})$$

g_f , g_r sont les poids statistique du niveau fondamental et du niveau de résonance, N_0 représente la densité du niveau fondamental et f_r est la force d'oscillateur du niveau résonnant. Le profil de la raie émise dans ce cas est alors donné par Lorentzien :

$$P^L(\lambda) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\delta_{1/2}^r}{(\delta_{1/2}^r) + (\lambda - \lambda_0)^2} \quad (\text{II-46})$$

II-5-2-3. Elargissement Stark

Lorsque l'atome émetteur est perturbé par une particule chargée, l'élargissement de Stark est alors apparu. L'effet du champ électrique généré par les particules chargées

environnantes, résulte une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie des atomes. À l'exception des raies de l'hydrogène qui est défini par un profile de Holtzmark. Le profile de la raie est donc Lorentzien dans le cas de l'espèce de carbone.

A- Cas d'hydrogène

Le potentiel d'interaction est évolué en r^{-2} dans le cas d'espèce d'hydrogène, l'effet est alors linéaire stimulé par les ions ou les électrons, résulte un profile de Holtzmark[44] et [45]. Dans notre travail, le profile utilisé est celle extrait des travaux de Vidal et al[46].

B- Cas de carbone.

Dans ce cas l'effet Stark est quadratique dont le potentiel d'interaction est de la forme C_4/R_4 [47]. C_4 représente la constante de l'élargissement de Stark que l'on détaille par la suite et R_4 est la distance entre la particule (atome ou ion) émetteur et le perturbateur. le profile de la raie émise est supposé Lorentzien, la largeur à mi-hauteur et le déplacement de la raie sont donnés par l'approximation des impacts .

B-1 Pour les neutres :

$$2\delta s = 11.37 C_4^{2/3} V_e^{1/3} N_e \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{II-47})$$

B-2 Pour les ions :

$$2\delta s = \frac{200.8}{631} C_4^{2/5} \frac{Z^{4/5}}{T^{1/2}} V_e^{1/3} N_e \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{II-48})$$

Déplacement de la raie donné par :

$$\Delta s = 9,94 C_4^{2/3} V_e^{1/3} N_e \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{II-49})$$

N_e , Z sont, la densité électronique, charge de l'ion et λ_0 est la position du centre de la raie.

V_e : la vitesse statistique moyenne des électrons $\left(V_e = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m_e}} \right)$, dans la constante d'élargissement C_4 est donnée par :

$$C_4 = C_{4i} - C_{4j} \quad (\text{II-50})$$

$$C_{4i} = \frac{e^2}{8\pi\hbar m_e c^2} \sum_n f_{ni} \lambda_{ki}^2 \quad (\text{II-51})$$

$$C_{4i} = 7,810^{-7} \sum_n f_{ni} \lambda_{ki}^2 \quad (\text{cm}^4 \text{s}^{-1}) \quad (\text{II-52})$$

λ_{ni} et f_{ni} sont, la largeur d'onde de la transition ($k \rightarrow i$) et la force d'oscillateur de la transition considéré

II-5-3. Profil global d'une raie élargie

La convolution d'une fonction gaussienne provient d'élargissement de Doppler par une fonction lorentzienne qui due aux l'effets de pression, conduit a un profil de Voigt :

$$P_V(\lambda) = \frac{\delta_L}{\pi^{3/2} \Delta\lambda_D} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left(-\left(\frac{y}{\Delta\lambda_D}\right)^2\right)}{\delta_L^2 + (y - (\lambda - \lambda_0))^2} dy \quad (\text{II-53})$$

où δ_L est la largeur totale à mi-hauteur de l'ensemble des élargissements de type lorentzienne et $\Delta\lambda_D$ la largeur Doppler.

II-6. Coefficient d'émission nette(CEN).

Dans les plasmas, Le rayonnement est le moyen par la quelle l'énergie est transportée dans le milieu. La quantité d'énergie transportée dans le mélange gazeux, dite aussi (puissance radiative) est alors déterminée par la résolution de l'équation de transfert radiatif qui est donnée antérieurement par :

$$\varepsilon_{N\nu} = K'_\nu (B_\nu - J_\nu) \quad (\text{II-54})$$

$$\text{Avec} \quad J_\nu = B_\nu (1 - G_1(K'_\nu R)) \quad (\text{II-55})$$

$$\text{Où} \quad G_1(K'_\nu R) = \int_0^{\pi/2} \sin \theta \exp\left(-\frac{K'_\nu R}{\sin \theta}\right) d\theta \quad (\text{II-56})$$

Avec J_ν représente l'intensité moyenne de rayonnement. $G_1(K'_\nu R)$ est une fonction qui dépend de la géométrie du plasma.

La solution de l'équation de transfert radiatif est compliquée, vu à la complexité de la distribution spectrale du rayonnement et de la géométrie du plasma, et part la température, la pression et la nature du plasma. L'émission nette est une méthode approchée qui tient compte les phénomènes d'auto-absorption, c'est à dire le bilan entre l'émission et l'absorption du rayonnement. Le coefficient d'émission nette est alors défini comme le bilan entre la puissance du rayonnement émise et celle absorbée durant la traversée un rayon de plasma, et ce fait par unité de volume et par unité d'angle solide.

Pour simplifié et minimisé le temps de calcul, cette méthode est basée sur des approximations : on suppose que le milieu plasma est isobare, isotherme et à l'équilibre thermodynamique local et que le calcul du transfert radiatif dans un plasma de forme cylindrique isotherme et assimilable à une géométrie sphérique isotherme, prouvé par [48]. Dans notre travail, nous prenons compte du chevauchement des raies. En effet, utiliser le facteur de fuite n'est pas à obligatoire. Le calcul de coefficient d'émission nette était détaillé par [49] et [50] dans des travaux ultérieurs. Pour une sphère isotherme, $G_1(K'_\nu R)$ s'écrit simplement :

$$G_1(K'_\nu R) = \exp(-K'_\nu R) \quad (\text{II-57})$$

Finalement, le CEN est compté à partir d'intégration de l'expression.

$$\varepsilon_N(T, R_p) = \int_0^\infty B_\lambda^0(T) K'_\lambda(T) \exp(-K'_\lambda(T) R_p) d\lambda \quad (\text{II-58})$$

Où λ , $B_\lambda^0(T)$ sont la longueur d'onde, la fonction de Planck et $K'_\lambda(T)$ le coefficient total d'absorption monochromatique corrigé de l'émission induite.

Pour un plasma du rayon R_p supposé constant, le NEC est obtenu à partir de l'expression.

$$\varepsilon_N^{con}(T, R_p) = \int_0^{\infty} B_{\lambda}^0(T) K'_{C,\lambda}(T) \exp(-K'_{c,\lambda}(T) R_p) d\lambda \quad (\text{II-59})$$

Avec $K'_{C,\lambda}(T)$ est le coefficient d'absorption du continuum atomique corrigé de l'émission induite. Pour calculer le coefficient d'émission nette des raies, on introduit une grandeur, c'est le facteur de fuite qu'en détailler dans le paragraphe suivant. Le NEC est alors calculer on utilisant l'expression :

$$\varepsilon_N^r(T, R_p) = B_{\lambda_0}^0 \cdot K'_{\lambda_0}(T) \cdot \exp(-K'_{c,\lambda_0}(T) R_p) \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda_0 K_B T}\right)\right) \cdot \Lambda_r \quad (\text{II-60})$$

Le coefficient d'émission nette totale est obtenu par la somme des coefficients d'émission des raies et du continuum.

$$\varepsilon(T, R_p) = \sum_i \varepsilon_{N,i}^r + \varepsilon_N^{con}(T, R_p) \quad (\text{II-61})$$

II-7. Notion de facteur de fuite

Le facteur de fuite représente le bilan entre le flux réel de rayonnement qui sort d'un plasma et celui qui serait émis sans absorption. L'introduction de ce facteur dans la méthode de calcul du coefficient d'émission nette permet de gagner un temps considérable dans les calculs. Le facteur de fuite Λ_r est donné par Drawin[51]:

$$\Lambda_r = \int_0^{\infty} P(\lambda) \exp\left(-\tau_0 \frac{P(\lambda)}{P(\lambda_0)}\right) d\lambda \quad (\text{II-62})$$

Où $P(\lambda)$ est le profil de la raie, $P(\lambda_0)$ c'est la valeur de ce profil au centre de la raie et τ_0 c'est l'épaisseur optique monochromatique au centre d'une raie suivant un trajet, dans un plasma homogène et isotrope, il est donné par[52] :

$$\tau_0 = \tau(\lambda_0) = K_{\lambda_0}(T) R_p = \sigma_{ji}(\lambda_0) \bar{N}_i P(\lambda_0) R_p \quad (\text{II-63})$$

Avec \bar{N}_i représente la densité moyenne des atomes du niveau bas, R_p est l'épaisseur du plasma et $\bar{\sigma}_{ji}(\lambda_0)$ est la fonction des sections efficaces moyennes d'absorption photonique entre le niveau haut j et le niveau bas i donné par :

$$\bar{\sigma}_{ji}(\lambda_0)d\lambda = \sigma_{ji}P(\lambda_0)d\lambda \quad (\text{II-64})$$

Où

$$\sigma_{ji} = \frac{e^2}{4\varepsilon_0 m_e c^2} \lambda_{ji}^2 f_{ji} \quad (\text{II-65})$$

L'épaisseur optique apparaît le phénomène de l'absorption dans les plasmas. Pour une transition donnée, on dit que le milieu est transparent à une longueur d'onde donnée, si l'épaisseur optique correspondent est nulle ou quasi-nulle.

CHAPITRE III

Etude du spectre moléculaire

III-1. Introduction

Le rayonnement émis par les molécules présentes un part non négligeable à basse température ou le plasma est dominé par ces espèces. La détermination des différents états possibles pour une espèce et le calcul de leurs niveaux d'énergie a une grande importance sur les processus de rayonnement émis ou absorbé lors des transitions entre ces différents états. Ce chapitre présente ainsi les relations utiles au calcul de ces grandeurs.

III-2. Structure interne des espèces moléculaires diatomiques

La détermination des différents états possibles pour une espèce et le calcul de leurs niveaux d'énergie a une grande importance sur les processus de rayonnement émis ou absorbé lors des transitions entre ces différents états. Ce chapitre nous présente ainsi les relations utiles au calcul de ces grandeurs.

III-2-1. Energie des molécules diatomiques

L'association de deux atomes par liaison covalente au sein d'une molécule diatomique provoque une réorganisation de chaque cortège électronique et donc une modification des niveaux d'énergie électronique. D'autre part, cette association introduit des degrés de liberté nouveaux que sont la vibration de chaque atome le long de l'axe et la rotation de l'ensemble autour d'un axe perpendiculaire à la liaison. La prédiction des niveaux d'énergie de la molécule par résolution de l'hamiltonien devient alors délicate. Cependant, l'approximation de Born-Oppenheimer autorise une résolution distincte pour chaque mode de stockage d'énergie dans la mesure où leurs énergies respectives sont nettement différentes. L'énergie totale de la molécule diatomique dans un état électronique est donnée, en termes spectroscopiques par :

$$E = T_e + G(v) + F(J) \quad (\text{III-1})$$

T_e , $G(v)$ et $F(J)$ sont les énergies électronique, vibrationnel et rotationnel respectivement.

III-2-1-1. Energie rotationnelle

Le modèle le plus simple pour modéliser une molécule en rotation est le rotateur rigide emprunté à la mécanique classique. Les atomes sont assimilés à des masses ponctuelles et la distance internucléaire est supposée fixe. Dans ce cas, le terme spectral d'énergie rotationnelle est :

$$F(J) = BJ(J + 1) \quad (\text{III-2})$$

$$\text{Avec} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 cI} \quad (\text{III-3})$$

I étant le moment d'inertie de la molécule. Cependant, la liaison covalente n'assure pas une distance internucléaire fixe, la molécule tend à s'étirer le long de son axe sous l'effet de la force centrifuge. C'est donc un phénomène directement relié au nombre quantique rotationnel J . La correction s'effectue par un développement en $J(J + 1)$

$$F(J) = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 + HJ^3(J + 1)^3 + \dots \quad (\text{III-4})$$

Les termes suivants sont L, M, N, \dots . Les inégalités suivantes sont respectées. $B \gg D \gg H \gg L \gg M \gg N$

En pratique, seuls les deux premiers termes du développement seront pertinents dans le cadre de nos mesures. l'espacement des niveaux d'énergie de rotation consécutifs augmentant à mesure que le nombre quantique de rotation J augmente.

III-2-1-2. Energie vibrationnelle

La manière la plus simple de concevoir le mouvement de vibration des atomes est de supposer qu'il correspond à celui d'un oscillateur harmonique. C'est-à-dire que leurs

positions respectives varient sinusoidalement au cours du temps. Dans ce cas, le potentiel d'interaction est simple à exprimer au moyen de la mécanique classique. La résolution de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien donne alors la quantification de l'énergie vibrationnelle.

$$E_{vib}(\nu) = h\nu(\nu + 1) \quad \text{(III-5)}$$

La fréquence d'oscillation ν s'exprime en fonction de la constante de raideur de la

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{(III-6)}$$

En introduisant $\omega_e = \nu/c$, on peut écrire le terme spectral vibrationnel :

$$G(\nu) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{(III-7)}$$

Néanmoins, cette approximation n'est valable que lorsque les atomes restent proches de leur position d'équilibre donc pour des nombres quantiques vibrationnels faibles. En effet, l'oscillateur harmonique ne prend pas en compte la possibilité de dissociation de la molécule par étirement de la liaison. Afin de modéliser l'oscillateur anharmonique, Morse a proposé une formulation mathématique de cette énergie potentielle.

$$V(r) = D_e \left[1 - \exp\left(-\beta(r - r_e)^2\right) \right] \quad \text{(III-8)}$$

Où D_e est l'énergie de dissociation en prenant le minimum de la courbe pour référence, r_e est la distance internucléaire à l'équilibre et β une constante. Des termes correctifs sont ainsi apportés à l'énergie vibrationnelle sous la forme d'un développement en puissance de $\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$:

$$G(\nu) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad \text{(III-9)}$$

Avec $\omega_e \gg \omega_e \chi_e \gg \omega_e y_e$.(III-10)

III-2-2. Interaction vibration-rotation

Jusqu'ici, les mouvements de vibration et de rotation ont été traités séparément. Cependant, la valeur de la distance internucléaire qui conditionne le moment d'inertie de la molécule, et donc sa rotation, dépend aussi directement du niveau vibrationnel dans lequel elle se trouve. Les deux phénomènes ayant lieu simultanément, leur interaction doit être étudiée pour expliquer les structures plus fines des spectres. Le temps caractéristique de vibration étant négligeable devant celui de rotation, il est légitime de corriger l'expression des niveaux de rotation pour chaque niveau de vibration. Les coefficients fixes de la relation sont alors remplacés par un jeu de constantes pour chaque niveau vibrationnel.

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (\text{III-11})$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (\text{III-12})$$

$$D_v = D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \delta_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (\text{III-13})$$

$$\text{Où } B_e \gg \alpha_e \gg \gamma_e \quad \text{et} \quad D_e \gg \beta_e \gg \delta_e$$

Attention à ne pas confondre la constante rotationnelle D_e et l'énergie de dissociation notée de la même façon.

III-2-3. Les coefficients de Klein-Dunham

L'emploi des coefficients de Klein-Dunham sous forme matricielle représente une méthode efficace pour la détermination des positions de niveaux, puisque elle évite la profusion de constantes spectroscopiques qui peuvent être souvent à l'origine d'erreurs d'interprétation. (Par exemple, la constante γ_e utilisée dans le calcul de B_v peut quelquefois être confondue avec la constante d'interaction spin-rotation γ). Où l'énergie de chaque niveau est calculée par la formule :

$$E_{e,v,J} = \sum_{i,j} Y_{ij} (\nu + 1/2)^i [J(J+1)]^j \quad (\text{III-14})$$

La correspondance entre les développements spectroscopiques traditionnels et les coefficients de Klein-Dunham d'après le formalisme de Zare[53] s'écrit :

$$G(J) = \sum_{i=0,\dots} Y_{i0} \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^i = T(e) + \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (\text{III-15})$$

$$B_v = \sum_{i=0,\dots} Y_{i1} \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^i = B_e + \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (\text{III-16})$$

$$D_v = - \sum_{i=0,\dots} Y_{i2} \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^i = D_e + \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (\text{III-17})$$

$$H_v = - \sum_{i=0,\dots} Y_{i3} \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^i, \dots \quad (\text{III-18})$$

La correspondance entre les coefficients de Klein-Dunham d'après le formalisme de Zare et les constantes spectroscopiques traditionnelles est présentée dans la **tableau1**. L'emploi d'expansions de Klein-Dunham, à l'inverse des développements traditionnels, peut éviter des cas de figure où l'on néglige des corrections d'ordres plus élevés, induisant des décalages considérables entre positions de raies spectroscopiques mesurées et calculées .

La prise en compte d'une matrice de coefficients de Klein-Dunham avec des dimensions telles que $i = 10$ et $j = 7$ dans des routines employées pour le calcul de positions de lignes est suffisante pour permettre de prendre en compte la totalité des expansions polynomiales proposées dans la littérature. Cette conclusion résulte de l'analyse menée dans le cadre de ce mémoire concernant les différentes constantes spectroscopiques proposées dans la littérature pour de différents systèmes radiatifs.

Une meilleure présentation des constantes moléculaires est donnée par Klein-Dunham sous forme matricielle donnée par le **tableau1** :

Tableau 1 : Correspondance entre coefficients de Klein-Dunham et les constantes spectroscopiques

Y00	$T(e)$	Y01	B_e	Y02	$-D_e$
Y10	ω_e	Y11	$-\alpha_e$	Y12	$-\beta_e$
Y20	$-\omega_e x_e$	Y21	γ_e		
Y30	$\omega_e y_e$	Y31	δ_e		
Y40	$\omega_e z_e$	Y41	η_e		
Y50	$\omega_e a_e$				
Y60	$\omega_e b_e$				
Y70	$\omega_e c_e$				

III-2-4. Classification des états électroniques

Les états électroniques d'une molécule diatomique sont déterminés par les électrons périphériques des atomes constituant la molécule. Ces états dépendent des différents moments cinétiques présents :

- le moment cinétique orbital électronique,
- le moment cinétique de spin électronique,
- le moment cinétique de rotation des noyaux,
- le moment cinétique de spin nucléaire (négligé dans un premier temps).

III-2-4-1. Moment cinétique orbital électronique

Le mouvement de chaque électron au sein de la molécule induit un moment cinétique orbital. La somme de tous ces moments forme le moment cinétique orbital électronique de la molécule noté \vec{L} dont la norme est :

$$\|\vec{L}\| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad (\text{III-19})$$

Avec $L = 0, 1, 2, \dots$

Puisque le mouvement des électrons a lieu dans un champ électrique de symétrie axiale, le moment cinétique \vec{L} subit un mouvement de précession autour de cet axe. Seule la projection le long de l'axe de ce moment cinétique est une constante du mouvement et prend les valeurs $M_L \hbar$ avec

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L \quad (\text{III-20})$$

D'autre part, dans un champ électrique, inverser le mouvement des électrons ne change pas l'énergie du système. Ainsi, deux états de même $|M_L|$ possèdent la même énergie. Par contre, lorsque ce nombre quantique change, l'énergie de la molécule varie sensiblement. On introduit ainsi le nombre quantique Λ qui vérifie

$$\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \dots, L \quad (\text{III-21})$$

Il existe ainsi $L+1$ niveaux d'énergie distincts pour chaque molécule. Le tableau 2 récapitule la nomenclature utilisée. Tous les états électroniques sont de dégénérescence double à l'exception du premier puisque la projection du moment cinétique orbital sur l'axe internucléaire est nul.

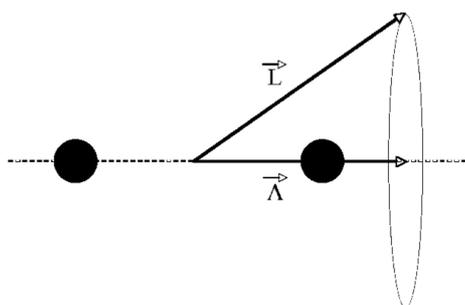


Fig. 2.1 Représentation du moment cinétique orbital dans une molécule diatomique.

Valeur de Λ	0	1	2	3
Etat électronique	Σ	π	Δ	ϕ

Tableau 2: Nomenclature des états électroniques des molécules diatomiques selon la valeur de Λ .

III-2-4-2. Moment cinétique de spin électronique

La structure multiplet des spectres moléculaires s'expliquent par le spin électronique. La somme de tous les moments cinétiques de spin de chaque électron de la molécule forme le moment cinétique de spin électronique noté \vec{S} . Le nombre quantique associé S est entier ou demi-entier suivant le nombre d'électrons de la molécule. La norme de ce moment cinétique s'écrit alors

$$\|\vec{S}\| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad (\text{III-22})$$

Puisqu'un champ électrique n'affecte pas le spin des électrons, le moment cinétique \vec{S} est fixe dans l'espace tant qu'il n'existe pas de champ magnétique et que la molécule ne tourne pas. Lorsque $\Lambda \neq 0$, le mouvement orbital des électrons est à l'origine d'un champ magnétique dirigé suivant l'axe internucléaire. Le moment cinétique de spin subit alors un mouvement de précession autour de cet axe dont la projection est notée $\Sigma\hbar$. Il ne faut pas confondre cette composante avec la notation employée pour les états qui correspondent à $\Lambda = 0$. D'après la mécanique quantique, Σ peut prendre les valeurs suivantes

$$\Sigma = -S, -S+1, -S+2, \dots, S \quad (\text{III-23})$$

La projection du moment cinétique n'est pas défini pour les états $\Sigma -$ pour lesquels $\Lambda = 0$.

III-3. Notion spectroscopiques

Il s'obtient en ajoutant les deux moments étudiés précédemment : $\vec{\Lambda}$ et \vec{S} . Comme ces deux vecteurs sont dirigés sur le même axe, l'addition se fait simplement de manière algébrique. On note $\vec{\Omega}$ le vecteur moment cinétique total associé dont la norme est alors

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

Pour $\Lambda \neq 0$, il y a $2S+1$ valeurs de $\Lambda + \Sigma$ pour une valeur donnée de Λ . Les états correspondants sont d'énergies sensiblement différentes. Lorsque $\Lambda = 0$, aucune

séparation en énergie n'existe, l'état est singulet. En spectroscopie, les états électroniques sont notés de la manière schématique suivante

$$\text{lettre}^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$$

Λ est remplacé par son symbole et la lettre placée devant permet de distinguer les états de même Λ et même Σ . L'état électronique fondamental est généralement noté X. Usuellement, les états supérieurs de même multiplicité sont notés avec des lettres latines majuscules : A, B, C..., Pour les états de multiplicité différente, on utilise des lettres latines minuscules. Ces conventions ne sont pas toujours respectées pour des raisons historiques. Par exemple dans le cas de N_2 (dont l'état fondamental est), les états excités de multiplicités différentes sont notés. Ce système de notation permet d'ajouter encore d'autres renseignements comme la symétrie.

III-3-1. Propriétés de symétrie

Tous les systèmes atomiques présentent des propriétés de symétrie découlant directement de leurs configurations géométriques. On démontre qu'une fonction d'onde quelconque est transformée par de telles symétries de manière univoque. Par conséquent, les niveaux d'énergie de la molécule ou encore les moments de transition radiative sont directement affectés par de telles symétries. Dans le cas des molécules diatomiques, deux symétries sont particulièrement importantes :

- la réflexion à l'origine, toutes les coordonnées x_k, y_k, z_k sont remplacées par $-x_k, -y_k, -z_k$, lorsque la fonction d'onde reste identique on parle de grandeur + et - dans le cas contraire,
- dans le cas des molécules homonucléaires, la permutation des noyaux est à considérer ; les fonctions d'onde qui restent inchangées sont dites symétriques et sont notées s tandis que dans le cas contraire, elles sont antisymétriques et notées a.
- On utilise le signe (+) si la fonction d'onde Ψ_n^{el} reste identique après une opération de réflexion par rapport au plan de l'axe internucléaire, et le signe (-) dans le cas contraire, Cette propriété est connue comme parité.

- le niveau rotationnelle d'un molécule homonucléaire est également indiqué (s) symétrique ou (a) antisymétrique

III-3-1-1. Symétrie par réflexion à l'origine

Cette symétrie n'est pertinente que pour les états Σ . En effet, pour des états tels que $\Lambda \neq 0$, chaque niveau rotationnel J est doublement dégénéré. Une de ses composantes est alors positive tandis que la seconde est négative. Au contraire, il faut distinguer les états Σ^+ des états Σ^- . Pour les premiers, les niveaux rotationnels de nombre quantique pair sont positifs et ceux de nombre quantique impairs sont négatifs et inversement pour les seconds.

III-3-1-2. Symétrie par permutation des noyaux

Dans un état électronique donné, soit les niveaux rotationnels positifs sont symétriques et les négatifs antisymétriques, soit les niveaux positifs sont anti-symétriques et les niveaux négatifs antisymétriques. Les premiers sont notés g pour gerade en allemand tandis que les seconds sont notés u (pour ungerade). Un exemple est donné en . pour les états Σ_g^- et Σ_u^+ .

Si les noyaux sont échangés et la fonction propre totale reste inchangé ou change seulement son signe

- On utilise l'indice g lorsque la fonction d'onde électronique ne change pas de signe dans une réflexion par rapport au centre de symétrie; sinon l'indice u . On utilise les indices u et g seulement dans le cas des molécules homonucléaires comme C_2 , H_2 .

III-3-2. Interaction du mouvement électronique et de la vibration

Cette interaction est essentiellement prise en compte par le choix du potentiel employé dans la détermination des niveaux d'énergie vibrationnelle. Ce potentiel est choisi de manière à retrouver la courbe d'énergie potentielle de l'état étudié en fonction de la distance internucléaire

III-3-2-1. Interaction du mouvement électronique et de la rotation - Couplage vectoriels de HUND

Nous allons maintenant nous intéresser à l'interaction entre la rotation et le mouvement électronique de la molécule. Le mouvement des électrons, des noyaux de la molécule, la résultante du spin et éventuellement les spins des électrons individuels ne sont pas indépendants totalement les uns par rapport aux autres, il y a des interactions entre ces mouvements. Ceci est évident car le mouvement des noyaux et des électrons produit un champ magnétique. Du reste la propriété intrinsèque du spin est son moment magnétique. Il y a interaction entre le champ magnétique créé par un mouvement des électrons et les noyaux d'une part, et la résultante du spin propre des électrons individuels d'autre part. HUND a été le premier à examiner ces phénomènes et son idée essentielle a été de classer et distinguer une à une les interactions typiques et définir des modèles limites qu'il dénomma cas (a), (b), (c), (d) et (e). Les deux premiers sont les plus importants. Seuls le cas de couplage (b) de Hund sera rappelés dans la suite puisque suffisant à la construction des spectres effectués durant cette thèse.

\vec{L} est le moment angulaire électronique, $\vec{\Lambda}$ sa projection sur l'axe internucléaire, \vec{S} la résultante du spin des électrons et $\vec{\Sigma}$ sa projection sur l'axe internucléaire, $\vec{\Omega}$ le moment angulaire total électronique le long de l'axe internucléaire, \vec{N} le moment angulaire de rotation des noyaux perpendiculairement à l'axe internucléaire (sans tenir compte du spin nucléaire de chaque noyau), \vec{K} le vecteur résultant de \vec{N} et $\vec{\Lambda}$, \vec{J} le moment angulaire résultant de la molécule $\vec{J} = \vec{\Omega} + \vec{N}$ ou $\vec{J} = \vec{\Lambda} + \vec{S}$ si $\vec{\Omega}$ n'est pas défini .

Cas (b) de Hund

Ce cas correspond aux états Σ et aux molécules légères ayant une forte vitesse de rotation pour les autres états. Le champ magnétique associé à Λ est si faible que l'interaction entre Λ et S est petite comparée à l'effet de rotation de la molécule sur le spin. Le couplage entre le moment cinétique de spin \vec{S} et le champ électrique créée par

les noyaux est négligeable. Par conséquent, le vecteur $\vec{\Omega}$ n'est plus défini. C'est par exemple le cas lorsque $\Lambda=0$ et $S \neq 0$, \vec{S} n'est alors pas du tout couplé à l'axe. Mais, ce phénomène se rencontre aussi pour $\Lambda \neq 0$ si la molécule est assez légère. On introduit le vecteur $\vec{K} = \vec{\Lambda} + \vec{N}$. Le nombre quantique correspondant peut prendre les valeurs $\Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \dots$. Finalement, le moment cinétique total de la molécule \vec{J} est la résultante de \vec{K} et \vec{S} avec $J = (K+S), J = (K+S-1), \dots, |K+S|$.

Dans le cas général ($K > S$), chaque niveau de K donné est composé de $2S+1$ niveaux d'énergie. La multiplicité est donc égale au nombre de niveaux d'énergie distincts. Cette dégénérescence de spin est quantifiée par la constante. Par exemple, l'énergie des niveaux rotationnels d'un état $^2\Sigma$ – qui est la configuration de NO sur l'état excité de la bande – s'exprime : duquel ils sont en précession (figure I.3)

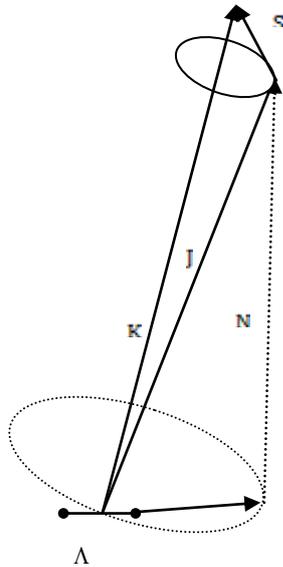


Figure III.1: couplage de type b de Hund

Le nombre quantique K prend les valeurs entières: $K=\Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \dots$. K et la résultante de spin S forment le moment angulaire total $J: J=K+S$, Pour un K donné, J prend les valeurs : $J=K+S, \dots, K-S$, Ainsi, chaque niveau K est composé de $2S+1$ sous

niveaux. Chaque niveau de rotation est "détriplé" en trois sous niveaux $J=K-1$, $J=K$, $J=K+1$. En outre, Λ étant différent de zéro, il y a interaction entre le mouvement de rotation des noyaux et le mouvement de rotation des électrons. Cette interaction produit un dédoublement de chaque niveau J en deux sous niveaux.

III-3-2-2. Structure fine des états quantiques

Les phénomènes de couplage entre le mouvement des électrons et le mouvement de rotation ont pour conséquence de modifier la position des niveaux d'énergie de rotation par rapport au nombre quantique de spin S . Dans la pratique on observe une levée de la dégénérescence de spin. Les expressions la structure fine des niveaux moléculaires.

III-3-2-3 Etats singulet

L'expression des niveaux d'énergie des états $^1\Sigma$ donnée par

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J(J+1)^2 \quad (\text{III-24})$$

L'expression des niveaux d'énergie des états $^1\pi$ donnée par

$$F_v(J) = B_v J(J+1) + (A_v - B_v)\Lambda^2 \quad (\text{III-25})$$

III-3-2-4. Etats triplet

L'état $^3\Sigma$ est un cas b pur. Le couplage entre \vec{K} , \vec{S} crée les trois sous niveaux $J = K \pm S = K-1, K, K+1$. L'expression des niveaux d'énergie des états $^3\Sigma$ associés donnée par : [54] d'après la formulation de [55] avec une correction typographique d'après [56] est préférée à l'expression proposée par [57] :

$$^3\Sigma_2 \quad F_3(J \geq 2) = B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 - (\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v) - \left[(\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v)^2 + 4J(J+1)(B_v - \frac{1}{2}\gamma_v)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-26})$$

$$^3\Sigma_1 \quad F_2(J \geq 1) = B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 \quad (\text{III-27})$$

$${}^3\Sigma_0 \quad F_1(J \geq 0) = B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 - (\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v) + \left[(\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v)^2 + 4J(J+1)(B_v - \frac{1}{2}\gamma_v)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-28})$$

D'après Herzberg, l'états ${}^3\pi$ est proche d'un cas b de Hund. Le couplage de \vec{K} avec \vec{S} crée toujours les trois sous niveaux $J = K \pm S = K - 1, K, K + 1$. En distinguant l'état $J = K + 1$ par l'indice 1, l'état $J = K$ par l'indice 2 et l'état $J = K - 1$ par l'indice 3, les termes d'énergie rotationnelle d'un niveau s'écrivent selon les équations [58] :

$${}^3\pi_2 \quad F_1(J \geq 2) = B_v \left[J(J+1) - \sqrt{y_1 + 4J(J+1)} - \frac{2y_2 - 2J(J+1)}{3y_1 + 4J(J+1)} \right] - D_v \left(J - \frac{1}{2} \right)^4 \quad (\text{III-29})$$

$${}^3\pi_1 \quad F_2(J \geq 1) = B_v \left[J(J+1) + \frac{4y_2 - 2J(J+1)}{3y_1 + 4J(J+1)} \right] - D_v \left(J - \frac{1}{2} \right)^4 \quad (\text{III-30})$$

$${}^3\pi_0 \quad F_3(J \geq 0) = B_v \left[J(J+1) + \sqrt{y_1 + 4J(J+1)} - \frac{2y_2 - 2J(J+1)}{3y_1 + 4J(J+1)} \right] - D_v \left(J - \frac{3}{2} \right)^4 \quad (\text{III-31})$$

$$\text{Avec} \quad Y_v = \frac{A_v}{B_v} \quad y_1 = Y_v(Y_v - 4) + \frac{4}{3} \quad y_2 = Y_v(Y_v - 1) + \frac{4}{9}$$

III-3-2-5. Dédoublément Λ ou découplage par rotation

La dégénérescence double des états tels que $\Lambda \neq 0$ n'est en fait qu'approximative. Elle n'est valable que si l'influence de la rotation sur l'état électronique est négligée. Cette levée de dégénérescence est donc directement liée au niveau rotationnel sur lequel se trouve la molécule. De plus, ce phénomène est particulièrement marqué pour les états Π . Cependant, la séparation en énergie reste tout à fait négligeable. Dans le cadre de cette thèse, le dédoublément Λ sera négligé dans le calcul des spectres.

III-4. Distributions de populations des niveaux d'énergie

Afin de construire les spectres numériques, il est nécessaire de fixer une distribution de population des niveaux vibrationnels et rotationnels. En cas de fort déséquilibre thermodynamique, ces distributions peuvent s'avérer parfaitement arbitraires. Dans notre cas, les populations des différents niveaux sont calculées par l'intermédiaire des lois de Boltzmann auxquelles sont affectées des températures caractéristiques du type de niveau d'énergie (excitation, vibration et rotation). Considérant un ensemble de particules N réparties sur k niveaux d'énergie différents, la distribution de Boltzmann s'écrit alors.

III-5. Poids statistique

III-5-1. Poids statistique électronique

Dans les paragraphes précédents, les énergies pour chaque mouvement de la molécule ont été exposées; il reste maintenant à exprimer les poids statistiques g_k correspondants. Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, la multiplicité des états électroniques est donnée directement par $2S+1$ que Λ soit supérieur à S ou non. En prenant en compte le dédoublement Λ , le poids statistique global d'un état électronique s'écrit

$$g_e = (2 - \delta_{0,\Lambda})(2S + 1) \quad \text{(III-32)}$$

III-5-2. Poids statistique vibrationnel

Quel que soit le niveau vibrationnel considéré, son poids statistique est toujours l'unité

$$g_v = 1$$

III-5-3. Poids statistique rotationnel

Dans le Cas (b) de Hund le Poids statistique rotationnel est donnée par :

$$- g_r = 2K + 1$$

$$- g_{sr} = 2J + 1$$

où g_r est le poids statistique rotationnel et g_{sr} le poids statistique sous-rotationnel.

III-5-4. Poids statistique de spin nucléaire

Le moment cinétique de spin nucléaire n'a pas été pris en compte dans les calculs des niveaux d'énergie car ses effets sont négligeables dans le cadre de notre étude. Néanmoins, le poids statistique correspondant intervient directement dans les distributions de population des molécules homonucléaires pour lesquelles le spin nucléaire de chaque atome \bar{I} est non nul. Dans le premier cas, le poids statistique est la même pour tous les niveaux rotationnels et vaut $(2I_A + 1)(2I_B + 1)$. Les propriétés de la molécule ne peuvent être perturbées par la permutation des deux noyaux. Toutes les propriétés observables étant liées au carré de la fonction d'onde, $\Psi^*\Psi$ doit rester invariant lors de l'échange des particules. Cela implique que la fonction d'onde totale de la molécule peut soit rester identique ou bien changer de signe par permutation. On distingue les particules dont les fonctions d'onde sont symétriques par rapport à l'échange, les bosons, et celles dont les fonctions d'onde sont antisymétriques, les fermions. De plus, les bosons sont toujours des molécules de spin entier et les fermions de spin demi-entier. La fonction d'onde totale s'écrit

$$\Psi_{totale} = \Psi_{elec} \Psi_{vib} \Psi_{rot} \Psi_{sn} \quad (\text{III-33})$$

Ainsi, pour un état électronique donné, la symétrie de la fonction d'onde complète est donnée par les parties rotationnelles et de spin nucléaire. Les fonctions d'onde rotationnelles sont telles que

- si J est pair, la fonction d'onde est symétrique par rapport à l'échange des particules,
- si J est impair, la fonction d'onde est antisymétrique.

Prenons l'exemple d'un fermion, sa fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à la permutation de particules. On en déduit que les niveaux de J pairs doivent être nécessairement appariés avec des fonctions d'onde de spin nucléaire

antisymétriques et inversement pour les niveaux de J impairs. Or, seules les valeurs paires de T (\vec{T} est la résultante de tous les spins nucléaires de la molécule) sont possibles pour les niveaux symétriques et seules les valeurs impaires pour les niveaux antisymétriques. De plus, un état de nombre quantique T donné possède un poids statistique de $2T + 1$. Ainsi, le poids statistique de spin nucléaire d'un niveau rotationnel est obtenu en additionnant les quantités $2T + 1$ pour les valeurs paires de T d'une part et impaires d'autre part. On obtient finalement la règle suivante.

III-6. Règles de sélection des transitions électroniques.

Les règles de sélection régissent les nombres quantiques et les propriétés de symétrie d'états impliqués dans une transition. Les transitions électroniques sont régies par les règles de sélection suivantes:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \quad \Delta\Omega = 0, \pm 1 \quad \Delta\Sigma = 0, \pm 1$$

$$(+)\leftrightarrow(-) \quad g\leftrightarrow u$$

Lorsque le moment angulaire $\vec{\Lambda}$ n'est pas "trop fort", ce sont les moments de spin électroniques qui se projettent sur l'axe internucléaire pour produire le moment résultant du spin $\vec{\Sigma}$. Le nombre quantique résultant est $\Sigma = S, S-1, \dots, -S$, soit une multiplicité de $2S+1$. S est entier ou demi entier selon que le nombre total des électrons de la molécule est pair ou impair, $\vec{\Lambda}$ et $\vec{\Sigma}$ se couplent pour former un moment angulaire total dû aux électrons avec un nombre quantique résultant $\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}$ avec un nombre quantique résultant Ω correspondant à la somme $|\vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}|$

III-6-1. Les bandes moléculaires diatomiques

Dans certaines conditions d'excitation, un corps peut émettre dans le domaine visible, UV ... un spectre de bandes d'origine moléculaire, qui est constitué par une série de cannelures ou bandes lumineuses présentant d'un côté une limite nette dite arrête ou

tête de bande et dégradé de l'autre côté. En fait, chaque bande est formée par un grand nombre de raies qui vont en se resserrant lorsqu'on s'approche de l'arrête. Les raies d'une bande peuvent être des doublets, des triplets etc... Dans les spectres compliqués, certaines bandes se ressemblent et leurs raies comprennent le même nombre de composantes disposées de la même manière constituant ainsi un système de bandes.

L'énergie totale d'une molécule est la somme des énergies (termes énergétiques) électronique, de vibration et de rotation. Un changement de ces énergies est provoqué par une émission ou une absorption d'un photon.

Une excitation ou désexcitation très faible (10^{-3} eV ce qui correspond à des photons de longueur d'onde voisine de 1 mm, donc situés dans le domaine des microondes ou l'infrarouge très lointain) provoque des transitions entre les niveaux de rotation seulement donnant ainsi des spectres de rotation pure.

Il n'y a donc pas de variation des énergies électronique et de vibration. Quand on passe d'un niveau de rotation à un autre caractérisés par les nombres quantiques de rotation J' et J'' (J' et J'' indiquent respectivement le niveau haut et le niveau bas) respectant la règle de sélection $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$, il y a mise en jeu d'une énergie correspondant à un nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde). Un spectre de rotation se compose de raies apparaissant avec des intensités différentes car la population des différents niveaux successifs de rotation n'est pas la même.

Une excitation un peu plus énergique de la molécule (0,3 eV ce qui correspond à des photons de longueurs d'onde voisines de $3,6\mu m$ donc situés dans l'infrarouge) permet de modifier non seulement l'état quantique de rotation, mais aussi l'état quantique de vibration ce qui conduit à des spectres de vibration-rotation. L'état énergétique de la molécule est alors défini par deux nombres quantiques J et v respectivement les nombre quantiques de rotation et de vibration respectant la règle de sélection $\Delta J = \pm 1$ et $\Delta v = \pm 1$ (nous supposons que la variation de l'énergie électronique est nulle).

Une excitation plus intense de la molécule (quelques eV, dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet) permet d'obtenir des transitions électroniques. Notons que l'excitation simultanée de deux électrons est très

peu probable et que des règles de sélection interviennent pour limiter le nombre de transitions possibles.

Toutes les transitions qui ont lieu entre deux états électroniques donnés, sans modification des nombres quantiques de vibration, donc avec seule variation du quantum de rotation, fournissent les différentes raies d'une bande. La règle de sélection dans ce cas est $\Delta J = 0, \pm 1$. Les raies obtenues en donnant à J toutes les valeurs positives ou nulles et telles que $\Delta J = 0$ sont dites raies de la branche Q; celles pour lesquelles $\Delta J = +1$ appartiennent à la branche R, celles pour lesquelles $\Delta J = -1$ appartiennent à la branche P.

Nous noterons J_p , J_Q et J_R les nombres quantiques de rotation des états bas correspondant aux raies des branches P, Q et R. Dans certains cas par suite de l'intervention d'une autre règle de sélection, la branche Q est absente et $\Delta J = 0$ est interdite. Il arrive aussi que l'on observe avec une faible intensité des raies correspondant aux transitions interdites $\Delta J = +2$, $\Delta J = -2$, $\Delta J = +3$ $\Delta J = -3$ correspondant respectivement aux branches S, O, T et N. Lorsque, pour une transition électronique donnée, nous avons variation simultanée de l'état de rotation et de l'état de vibration (règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$), on obtient pour chacune des valeurs ΔV donnée, une séquence de bandes ou complexe de bandes ou progression de bandes dans laquelle chaque bande est caractérisée par les valeurs des nombres quantiques de vibration v' et v'' correspondantes. Les bandes d'une même séquence sont en général rapprochées les une des autres alors que les différentes séquences sont relativement écartées.

Une représentation commode et claire de la structure des bandes rotationnelles est fournie par le diagramme de FORTRAT obtenu en portant en abscisses le nombre d'onde (ou la longueur d'onde) de chaque raie et en ordonnées, la valeur correspondante du nombre quantique de rotation du niveau bas. Les points obtenus se placent sur trois arcs de parabole à axes horizontaux correspond aux branches P, Q et R. On peut former l'image du spectre en projetant verticalement sur l'axe des abscisses les points représentatifs des raies et cette représentation traduit bien l'accumulation des raies produisant la tête de bande. Si les paraboles tournent leur concavité vers les

faibles valeurs des nombres d'onde, alors les noyaux sont plus éloignés dans l'état initial que dans l'état final de la transition énergétique. La tête de bande se trouve alors du côté des grandes fréquences et l'éclaircissement se fait vers le rouge (bande "dégradée vers le rouge"). Dans le cas contraire, la bande se "dégrade" vers le violet. L'obtention du spectre final se fait en plusieurs parties, la première consistant à calculer les longueurs d'ondes autorisées susceptibles d'être émises et le coefficient d'émission de chaque raie.

III-6-2. Emission des bandes moléculaires.

Pour une transition radiative monochromatique entre un niveau supérieur et un niveau inférieur, le coefficient d'émission dépend de la probabilité de transition, de l'énergie moyenne transportée par les photons mis en jeu et de la température par l'intermédiaire de la densité du niveau émetteur. Le coefficient d'émission volumique intégré ($W/m^3.ster$) d'une raie moléculaire lors d'une transition entre deux états rovibroniques est donné par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{hc\sigma}{4\pi} A_{n',v',K',J'}^{n'',v'',K'',J''} N(n',v',J',K',p) \quad (III-34)$$

(') représente le niveau d'énergie haut et (') celui du niveau d'énergie bas et n',v' et J' sont les nombres quantiques correspondant aux niveaux émetteurs électronique, vibrationnel et rotationnel respectivement, σ (cm^{-1}) est le nombre d'onde de transition défini par la différence entre les termes spectraux des niveaux bas et haut. Dans ce travail, nous n'avons pas pris en compte l'effet de l'autoabsorption pour le calcul de l'émissivité des bandes moléculaires $\varepsilon_n^{BM}(T, R_p) \approx \varepsilon_n^{BM}(T)$ est ainsi calculée par en sommant $\varepsilon_n^{BM}(T)$ sur toutes les transitions possibles.

Le calcul des spectres moléculaires a été effectué en deux étapes :

- La première étape représente la mise en place de la méthode de calcul des énergies rotationnelles. Nous avons détaillé les expressions utilisées pour chaque type d'état dans le chapitre 3. Les constantes spectroscopiques utilisées et les références correspondantes seront détaillées pour chaque état électronique

- La seconde étape consiste à calculer les probabilités de transition nécessaires pour le calcul des intensités de raies. Nous verrons que nous avons dû mettre en place dans le cas des espèces hydrogénées, on a pris en compte dans notre travail que H₂ et quelques systèmes électroniques comme C₂ une méthode de calcul des probabilités de transition prenant en compte le couplage rotation-vibration lorsque la dépendance rotationnelle des fonctions d'onde vibrationnelles ne peut être négligé.

III-6-3. Calcul de la position de la raie

La position de la raie rotationnelle se définit par la différence d'énergie entre les états moléculaires haut et bas. Pour une transition $|n',v',J'\rangle \rightarrow |n'',v'',J''\rangle$ donnée, on calcule à l'aide de la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$ et $\Delta K = 0, \pm 1$ les longueurs d'ondes des transitions autorisées. Les composantes discrètes des raies en (cm⁻¹) sont données par les équations suivantes :

$$\sigma = ((T_e' - T_e'') + (G(V') - G(V'')) + (F_{v'}(J') - F_{v''}(J''))) \quad (\text{III-35})$$

Les valeurs de ΔJ permettent de définir les branches P, Q et R d'une séquence pour $\Delta J = -1, 0, +1$ respectivement.

Branches principales

$$P_i(J) = \sigma_0 + F_i'(J-1) - F_i''(J) \quad i=1,2,3 \quad (\text{III-36})$$

$$R_i(J) = \sigma_0 + F_i'(J+1) - F_i''(J) \quad i=1,2,3 \quad (\text{III-37})$$

$$Q_i(J) = \sigma_0 + F_i'(J) - F_i''(J) \quad i=1,2,3 \quad (\text{III-38})$$

Branches satellites

$$P_{ij}(J) = \sigma_0 + F_i'(J-1) - F_j''(J) \quad i, j=1,2,3 \quad i \neq j \quad (\text{III-39})$$

$$R_{ij}(J) = \sigma_0 + F_i'(J+1) - F_j''(J) \quad i, j=1,2,3 \quad i \neq j \quad (\text{III-40})$$

$$Q_{ij}(J) = \sigma_0 + F_i'(J) - F_j''(J) \quad i, j=1,2,3 \quad i \neq j \quad (\text{III-41})$$

Avec

$$\sigma_0 = ((T_e' - T_e'') + (G(V') - G(V''))) \quad (\text{III-42})$$

La probabilité de transition ou coefficient d'Einstein d'émission spontanée entre deux états moléculaires s'exprime comme suit (s^{-1})[59] :

$$A_{n'',v'',K'',J''}^{n',v',K',J'} = \frac{64\pi^4 \sigma^3}{3h} \frac{p_{N'N''}^{v'v''} S(J', J'')}{2J'+1} = \left(\frac{2 - \delta_{0,\Lambda'}}{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}} \right) \frac{A_{v''}^{v'}}{2J'+1} \quad (\text{III-43})$$

Avec $p_{N'N''}^{v'v''}$ les probabilités de transition rovibrationnelles (en u.a.) et $A_{v''}^{v'}$ les probabilités de transition entre bandes. Le premier terme décrit la probabilité de transition dans le cas général, la seconde dans le cas où la dépendance rotationnelle des probabilités de transition par couplage entre les mouvements de rotation et de vibration de la molécule peut être négligée. Les facteurs de Hönl-London $S(J', J'')$ sans dimension, elles ont été obtenus à partir de tables publiées dans la littérature[60] [61], avec la condition de normalisation vérifier la relation[62]:

$$\sum S_{K',J'}^{K'',J''} = (2 - \delta_{0,\Lambda'} \delta_{0,\Lambda''}) (2S'+1)(2J'+1) \quad (\text{III-44})$$

$\delta_{0,\Lambda} = 1$ si la valeur du nombre quantique $\Lambda = 0$ et $\delta_{0,\Lambda} = 0$ si $\Lambda \neq 0$. S' est la multiplicité de spin électronique de état supérieure.

En conformité avec les cas de couplages de Hund correspondant aux états haut et bas, nous avons utilisé les tables proposées par :

- Hansson et Watson [HAWA05] et Herzberg [HERZ51] pour les transitions entre états singulets $^1\Sigma$ et $^1\pi$
- Kovács [KOVA69] pour les transitions $^3\pi \rightarrow ^3\pi$ et $^3\Sigma \rightarrow ^3\pi$

Les facteurs de Hönl-London ont été normalisés si nécessaire selon la convention de Whiting et al. [WSTH80].

$N(n', v', K', J')$ est la densité de niveau émetteur, donnée par :

$$N(n', v', K', J', p) = \frac{N(T)}{Q_{\text{int}}(T)} \phi(2J' + 1) \exp\left(-\frac{hc}{K_B T} (T_e' + G'(v') + F_v'(J'))\right) \quad (\text{III-45})$$

$N(T)$ La densité totale de la molécule considéré, $Q_{\text{int}}(T)$ fonction de partition interne et ϕ la dégénérescence du spin nucléaire de niveau émetteur tenant compte de la parité p du niveau

$$\phi_s = \frac{I+1}{2I+1} \quad \text{et} \quad \phi_a = \frac{I}{2I+1} \quad (\text{III-46})$$

On néglige le dédoublement Λ . Les deux sous niveaux de rotation symétrique et antisymétrique sont alors confondus en un seul niveau. Ce dernier a pour densité la somme des densités des deux sous niveaux:

$$N(n', v', K', J') = N(n', v', K', J', p = a) + N(n', v', K', J', p = s) \quad (\text{III-47})$$

Dans ce travail, les bandes moléculaires diatomiques qui sont prises en considération pour les systèmes moléculaires de C_2 , H_2 et CH sont présentés dans le Table1. Tous les systèmes moléculaires ont été traités dans le cas b de couplage de Hund.

Tableau 3: Systèmes électroniques considérés dans cette étude.

Espèces diatomiques	Systèmes électroniques	Transitions	($0: v'_{\max}, 0: v''_{\max}$)
C_2	Swan	$d^3 \pi_g \rightarrow a^3 \pi_u$	(0:18;0:33)
	Ballik–Ramsay	$b^3 \Sigma_g^- \rightarrow a^3 \pi_u$	(0:41;0:39)
	Fox–Herzberg	$e^3 \pi_g \rightarrow a^3 \pi_u$	(0:15;0:35)
	Phillips	$A^1 \pi_u \rightarrow X^1 \Sigma_g^+$	(0:35;0:21)
	Deslandres–	$C^1 \pi_g \rightarrow A^1 \pi_u$	(0:9;0:32)
	D’Azambuja Mulliken	$D^1 \Sigma_u^+ \rightarrow X^1 \Sigma_g^+$	(0:22;0:21)
H_2	Lyman	$B^1 \Sigma_u^+ \rightarrow X^1 \Sigma_g^+$	(0:37;0:13)
	Werner	$C^1 \pi_g^+ \rightarrow X^1 \Sigma_g^+$	(0:13;0:14)
CH	Infrarouge	$X^2 \pi \rightarrow X^2 \pi$	(0:12;0:11)
		$A^2 \Delta \rightarrow X^2 \pi$	(0:07;0:12)
		$B^2 \Sigma^- \rightarrow X^2 \pi$	(0:01;0:12)
		$C^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \pi$	(0:02;0:12)

III-7. Calcul des probabilités de transition rovibrationnelles

Nous avons utilisé deux types de probabilités de transition, selon que l’on tienne compte ou pas du couplage rotation-vibration. Nous avons vu dans chapitre3 que la fonction d’onde vibrationnelle ne peut être séparée totalement de sa dépendance rotationnelle. Ainsi dans certains cas (molécules légères) cette dépendance pourra affecter significativement les probabilités de transition rovibrationnelles.

III-7-1. Cas des molécules non hydrogénées « lourdes »

Pour la plupart des molécules non-hydrogénées, du fait de la faible dépendance rotationnelle des probabilités de transition vibrationnelles, il est possible de négliger cette dépendance. En effet la constante rotationnelle B_v étant en général faible ($\approx 1-2\text{cm}^{-1}$) l'énergie rotationnelle augmente lentement avec J . Ainsi le coefficient d'Einstein d'émission spontanée s'exprime à partir de l'expression simplifiée :

$$A_{n''v''K''J''}^{n'v'K'J'} = \left(\frac{2 - \delta_{0,\Lambda'}}{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}} \right) \frac{A_{v',v''} S(J', J'')}{2J' + 1} \quad (\text{III-48})$$

avec $A_{v',v''}$ le coefficient d'Einstein de la bande vibrationnelle (v', v'') correspondant à la molécule sans mouvement de rotation et $S(J', J'')$ les facteurs de Hönl-London.

Dans le cas des molécules « lourdes », nous avons utilisé les tables de coefficients d'Einstein trouvées dans la littérature. En effet nous avons jugé ces tables assez précises pour ne pas nécessiter la mise en place systématique des calculs de probabilités de transition pour toutes les molécules. , ils ont été prélevés [63] pour C_2 et [64] pour CH

Chauveau [CHAU01] et Babou [BABO07] ont publié des tables de coefficients d'Einstein soigneusement validées pour les systèmes moléculaires présents au sein de plasmas d'air et CO-N_2 . Nous l'avons implémenté dans notre base de données. Nous avons résumé dans le tableau II-13 les références utilisées pour chacun des systèmes électroniques.

III-7-2. Cas des molécules hydrogénées

Dans le cas des molécules hydrogénées, donc « légères », la dépendance rotationnelle des probabilités de transition ne peut plus être négligée. En effet la constante rotationnelle B_v est très élevée ($\approx 6-50\text{cm}^{-1}$) du fait du moment d'inertie faible dû à la présence de l'hydrogène, ainsi l'énergie rotationnelle augmente très rapidement avec J .

Nous avons choisi d'utiliser les tables publiées par Abgrall et al. [65] et l'Observatoire de Paris [66] pour la molécule H₂ car les auteurs ont traité de façon précise le couplage rotation-vibration pour tous les systèmes électroniques du H₂ pris en compte dans travail.

II-8. Validation des spectres moléculaires

La validation systématique des spectres obtenus s'avère délicate car les résultats donnés dans la littérature peuvent se trouver sous des formes très différentes. De plus les résultats expérimentaux sont le plus souvent présents sous forme d'intensités relatives en unité arbitraires et seule la forme du spectre peut être ainsi validée. Nous avons validé nos résultats par la comparaison de puissances volumiques intégrées spectralement, ou émissivités intégrées par système moléculaire, dans le cas de milieux optiquement minces.

Nous avons calculé la puissance d'une source optiquement mince (en W.molecule⁻¹.sr⁻¹) en pour chaque système électronique, selon la relation:

$$S_R = \frac{hc}{4\pi} \sum_{u \rightarrow l} \sigma_{ul} \frac{\phi(2J' + 1)}{Q_{int}(T)} \frac{S_{k',J'}}{2J' + 1} A_{n',v''} \exp\left(-\frac{hc}{k_B T} (T_e + G'(v') + F_v'(J'))\right) \quad (\text{III-49})$$

Ou la somme est étendue à toutes les transitions rovibroniques du système. Nous avons comparé les valeurs des systèmes C₂ et ceux de la Babou [67] et Kuznetsova [68] à trois températures 1000, 5000 et 10000K. Les comparaisons sont donnés dans le tableau 2. Les résultats pour les systèmes Swan, Mulliken et Fox Herzberg sont en bon accord avec les résultats de Babou et Kuznetsova. Pour le système Deslandres-D'Azambuja, nous sommes en très bon accord avec les résultats de Babou, un facteur d'environ 2 est observé avec les résultats de Kuznetsova, probablement causées par une définition différente des facteurs de dégénérescence de cet état. Nous observons une surestimation de nos résultats par rapport à Babou et Kuznetsova pour le système Phillips et le système Ballik-Ramsay que nous ne avons pas été en mesure d'expliquer.

Pour la molécule de l'hydrogène, nous n'avons trouvé aucuns résultats dans la littérature pour valider les résultats.

Tableau 2: Comparaisons entre la puissance d'une source optiquement mince (en $W.molecule^{-1}.sr^{-1}$) calculée dans le présent travail et de Babou et Kuznetsova pour les systèmes électroniques de C_2 .

T(K)	Systèmes moléculaires	Notre résultats	Babou	Kuznetsova
1000	Swan	1.551E-25	1.527E-25	1.540E-25
	Ballik–Ramsay	6.814E-20	6.534E-20	6.491E-20
	Fox–Herzberg	3.747 E-38	3.837 E-38	3.695E-38
	Phillips	3.961E-21	3.821E-21	3.806 E -21
	Deslandres–D'Azambuja	5.311 E-34	5.649 E-34	2.757E -34
	Mulliken	1.379 E-39	1.179 E-39	1.180 E -39
5000	Swan	7.815 E-16	7.225 E-16	7.045 E-16
	Ballik–Ramsay	8.216 E-17	7.106 E-17	6.155 E-17
	Fox–Herzberg	2.324 E-18	2.524 E-18	2.241 E-18
	Phillips	4.716 E-17	4.076 E-17	3.974 E-17
	Deslandres–D'Azambuja	3.154 E-17	3.909 E-17	1.723 E-17
	Mulliken	2.341 E-18	2.121 E-18	2.080 E-18
10000	Swan	7.414 E-15	7.614 E-15	7.358 E-15
	Ballik–Ramsay	2.380 E-16	1.590 E-16	1.013 E-16
	Fox–Herzberg	3.319 E-16	3.617 E-16	3.115 E-16
	Phillips	1.784 E-16	1.201 E-16	1.032 E-16
	Deslandres–D'Azambuja	3.613 E-15	3.133 E-15	1.459 E-15
	Mulliken	6.654 E-16	6.300 E-16	6.218 E-16

III-9. Le continuum moléculaire

Le spectre de continuum moléculaire représente une partie importante dans le rayonnement totale du plasma à basses et intermédiaires températures où les densités moléculaires sont prédominantes. Cette contribution moléculaire peut avoir un impact majeur sur l'absorption, au sein des régions périphériques froides d'un arc électrique, du rayonnement provenant des régions chaudes du centre de l'arc. Le continuum moléculaire aura alors pour, effet de bloquer une part importante du rayonnement ultra-violet. Cette partie du spectre est principalement dû à la photodissociation et à la photoionisation où L'énergie d'un photon peut être suffisamment élevée pour briser une liaison moléculaire ou pour provoquer l'ionisation d'une molécule. Toute la difficulté réside donc dans le calcul des sections efficaces correspondantes qui s'avère différent selon le type de processus étudié.

En théorie, le calcul des sections efficaces décrivant ces divers processus devrait être effectué état par état sur toute la structure interne de la molécule, c'est-à-dire en prenant en compte les contributions partielles provenant de chacun des niveaux électroniques, vibrationnels, rotationnels, etc. Cependant, en raison de la quantité et de la complexité des états moléculaires, de données disponibles souvent incomplètes pour caractériser chaque état moléculaire, et du temps de calcul important qui devrait être dévoué en routine à cette tâche, nous avons pragmatiquement choisi d'utiliser directement les sections efficaces expérimentales extraites de la littérature correspondant aux différents phénomènes. Malheureusement, la plupart des mesures de sections efficaces moléculaires ont été effectuées à température ambiante ($T=300\text{K}$) et à pression atmosphérique.

Il s'avère alors indispensable de poser deux hypothèses fortes afin de pouvoir appréhender le calcul du continuum moléculaire :

- Nous avons donc souvent recours à une approximation qui considère la molécule à la température ambiante ($T=300\text{K}$), dans son état électronique fondamental X, de niveau vibrationnel $\nu = 0$.

- Pour des températures supérieures, la section efficace d'absorption est alors considérée comme constante. Nous avons donc considéré que la section efficace des divers processus dépendait uniquement du nombre d'onde, c'est-à-dire de l'énergie du photon qui entre en jeu dans la réaction.

Sous ces deux hypothèses fortes, pour une molécule donnée, le coefficient d'absorption peut être approximé selon la formule :

$$K_{\lambda}^{cont_mol} = \sigma_{abs}(\lambda) N_{mol}(T) \quad (III-50)$$

avec $\sigma(\lambda)$ la section efficace d'absorption pour une molécule et $N(T)$ mol la densité de la molécule considérée à la température T. Connaissant la variation spectrale du coefficient d'absorption à 300K issue de la littérature, nous pouvons alors écrire :

$$K_{\lambda}^{cont_mol} = \frac{K(\lambda, 300K)}{N_{mol}(300K)} N_{mol}(T) \quad (III-51)$$

Dans ce travail nous avons considéré des molécules diatomiques (C_2 , H_2 , CH) et polyatomiques (CH_4 , C_2H_2 et C_2H_4) pour lesquelles les sections efficaces d'absorption sont données par [69,70] pour C_2 , [71,72,73] pour le H_2 , [74,75] pour CH, [76] pour C_2H_2 et par [76,77] pour le CH_4 et C_2H_4 .

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV -1. Introduction

Dans ce chapitre on va présenter les résultats obtenus par la méthode de coefficient nette pour calculer le rayonnement qui s'échappe d'un plasma formé de mélange CH₄-H₂ à partir de 300 K jusqu'à 3000 K, la première partie, la composition du mélange est détaillée en tenant compte de la variation de proportion de l'hydrogène dans le plasma, la seconde partie est consacrée au calcul de radiation qui sort du plasma et les différents processus qui apparaissent, On s'intéresse sur les contribution des espèces moléculaires et nous étudierons l'influence du rayon du plasma R_p sur le rayonnement totale du plasma.

IV -2. Composition des mélanges

A partir des méthodes de calcul présentées dans le chapitre I, nous avons calculé la composition d'un plasma composé de méthane et de l'hydrogène. Nous présentons dans la première partie de ce chapitre la composition d'un gaz pur CH₄ puis celles des mélanges composé de CH₄ et H₂ en considérant celui-ci à l'équilibre thermodynamique et à pression atmosphérique puis à (2 et 12)atm pour des températures comprises entre 300 K et 30000 K. A l'équilibre thermodynamique locale la composition est calculée en utilisant la loi d'action de masse. Dans ce travail, 28 espèces gazeuses sont considéré dans le calcul de la composition du mélange : C , H , e⁻, C , C⁺, C⁺⁺, C⁺⁺⁺, C⁻, H⁺, H⁻, C₂, C₂⁺, C₂⁻, H₂, H₂⁺, H₂⁻, CH, CH⁻, C₂H₄, CH₄, C₃, C₃⁻, CH₂, C₂H, C₂H₂, C₂H₆, C₄, C₅.

Les figures IV.1, IV.2 et IV.3 montrent les contributions des espèces à la composition du milieu gazeux composé d'hydrogène et de méthane en fonction de la température et à pression atmosphérique dans le cas d'un plasma à l'équilibre thermodynamique. Ces mélanges sont composées uniquement de deux éléments C et H.

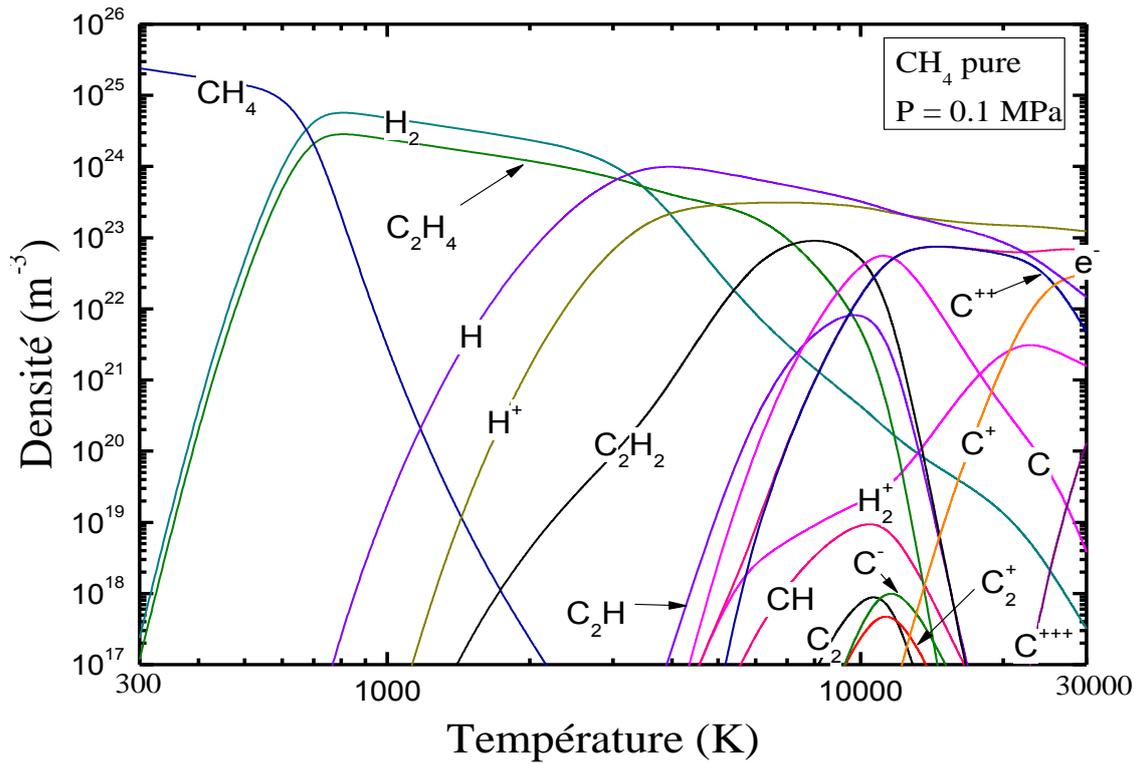


Figure IV.1 – Composition d'un mélange CH_4 pur à la pression atmosphérique.

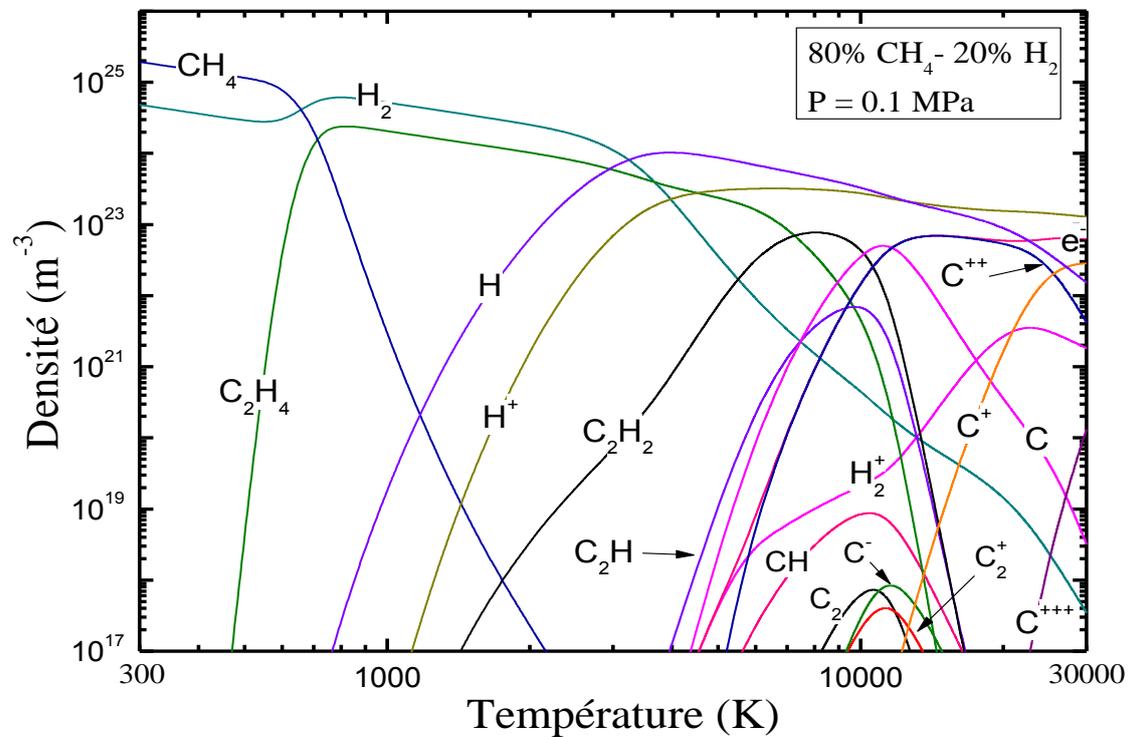
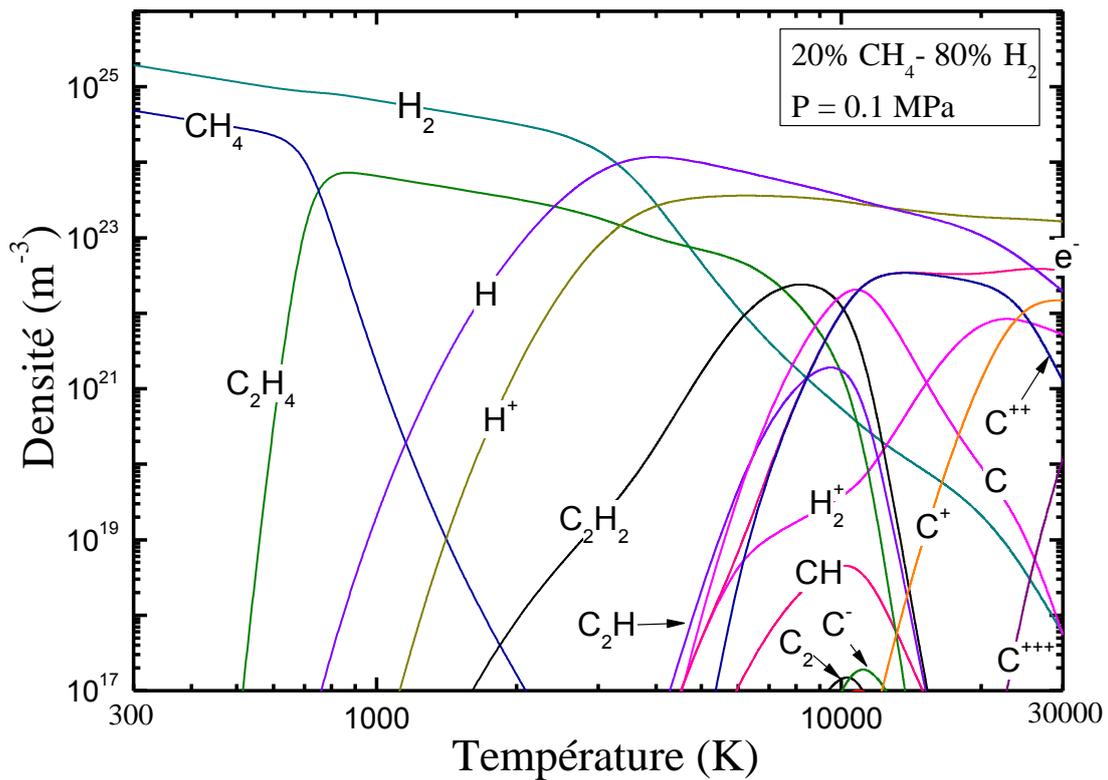


Figure IV.2 – Composition d'un mélange 80% CH_4 -20% H_2 à la pression atmosphérique.



Nous observons dans le cas d'un plasma de CH₄ pur présenté par la figure IV.1 que l'espèce polyatomique CH₄ domine complètement la composition jusqu'à des températures élevées de 1000K à pression atmosphérique, à partir de cette température le méthane est brusquement dissocié confirmé par la figure IV.4(a et b). En effet, lorsque la température du plasma augmente, le méthane se dissocie pour former deux espèces majoritaires: le gaz de l'hydrogène(H₂) et de façon moindre C₂H₄, ces deux espèces se sont dissociés assez tardivement autour de15000 K, constituant les espèces moléculaires majoritaires pour des températures intermédiaires. La dissociation de H₂ donne lieu à l'apparition des espèces atomiques de L'hydrogène H, H⁺ dans la région 900K-1500K de façon non négligeable sans pour autant atteindre des valeurs élevées. Cependant, ces espèces reste les prépondérantes à haute température lorsque (T > 4000K), justifiée par la proportion très importante d'hydrogène dans les mélanges.

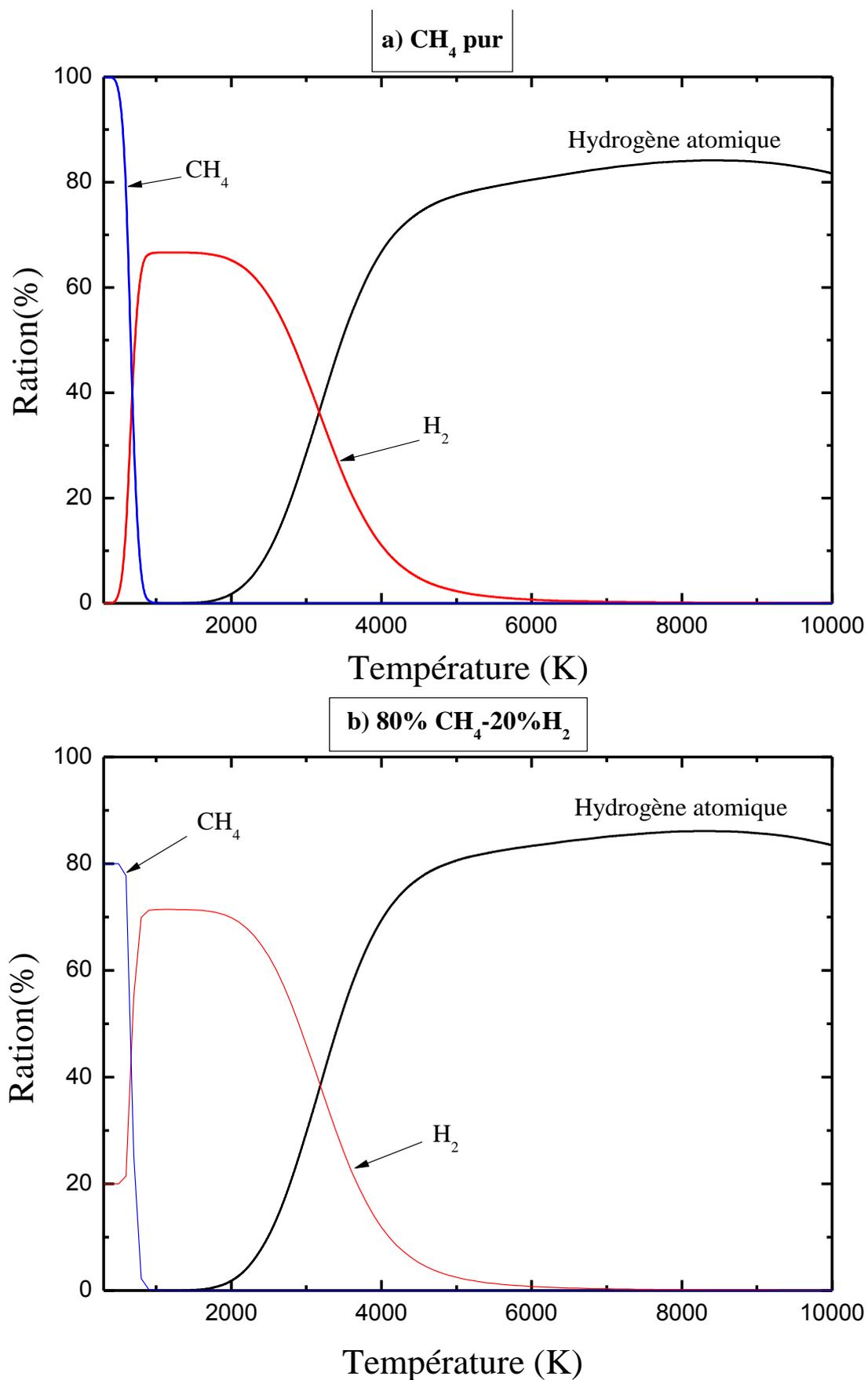


Figure IV.4 – Densités des espèces (CH₄, H₂ et hydrogène atomique) dans les mélanges CH₄-H₂ à la pression atmosphérique.

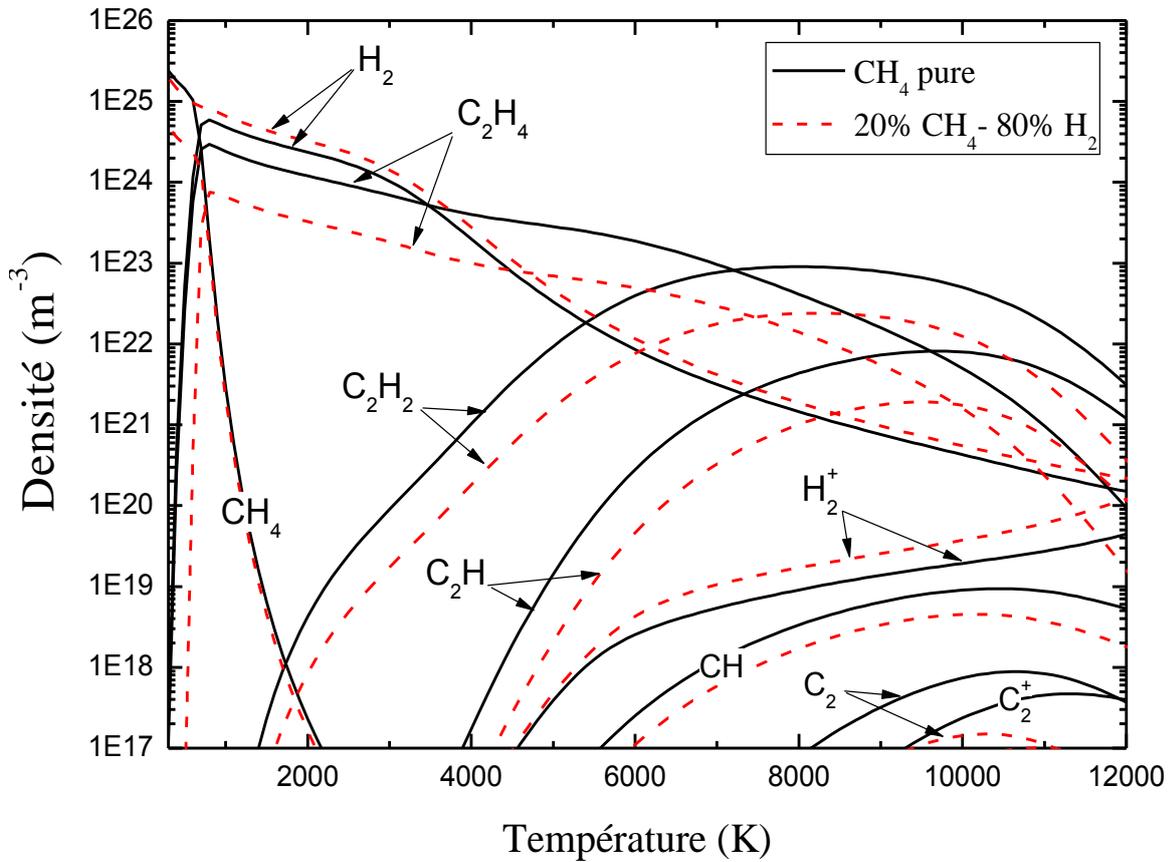
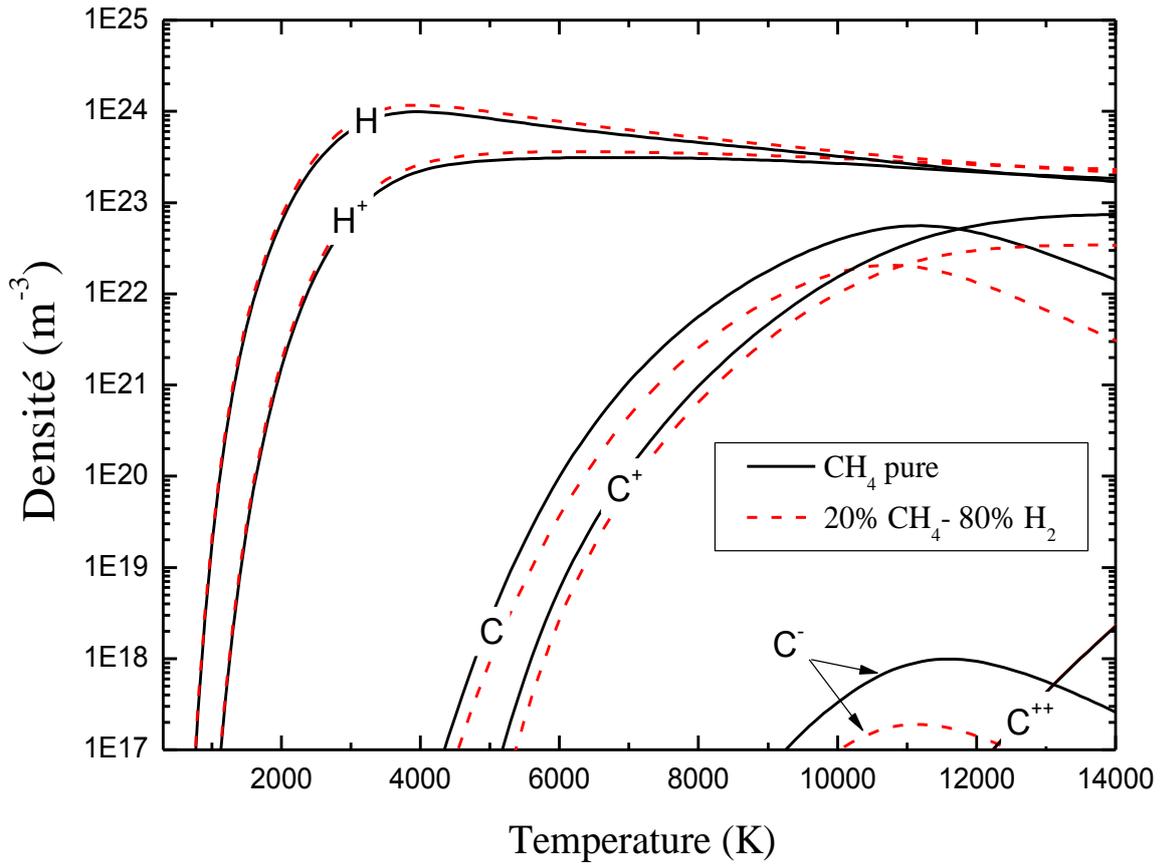


Figure IV.5 – L'effet de la proportion de H₂ sur la composition des mélanges CH₄-H₂ à la pression atmosphérique.

De plus, nous observons l'apparition progressive des espèces polyatomique significatives telles que C_2H_2 et CH_2 à 2000 K et 7000 K à la pression atmosphérique. Ces espèces disparaissent progressivement au-delà de 15kK à 1atm. D'autres molécules diatomiques existent dans les mélanges mais avec des quantités moins importantes tel que H_2^+ , CH, C_2 et C_2^+ à des températures élevées. Cependant, les espèces carboniques apparaissent (C, C^+ , C^- , C^{++} et C^{+++}) dans des températures supérieures à 6000K, leur concentration reste moins importante. L'augmentation de la proportion de H_2 dans le mélange conduit à la domination de ce dernier jusqu'à la température 4000K et à la réduction des espèces carboniques comme C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H , CH, C_2 et C_2^+ , et par conséquent les espèces (C, C^+ , C^- , C^{++} et C^{+++}). Cela est confirmé par les figures IV.5.

On observe enfin le phénomène habituel de fort décalage des densités moléculaires vers les hautes températures à haute pression dû à la loi d'action de masse démontré par les figures (IV.6 et IV.7). ceci justifie la nécessité d'étendre les calculs des bandes moléculaires jusqu'à des températures élevées de l'ordre de 15kK pour notre étude. Alors, notons que l'on observe par conséquent un fort décalage de la densité électronique vers les hautes températures. Ce constat nous a permis de sélectionner les espèces moléculaires majoritaires à prendre en compte pour le calcul du rayonnement discret dans notre travail. On a donc retenu dans les mélanges étudiés les molécules H_2 et C_2 , ainsi que les molécules polyatomiques CH_4 , C_2H_4 et C_2H_2 pouvant jouer un rôle dans la région infrarouge. On n'a pas pris en compte les molécules H_2^+ et C_2^+ , d'une part pour des raisons de manque de données disponibles et d'autre part parce que ces molécules sont totalement dominées par H_2 quelle que soit la température. Concernant, pour les espèces atomiques, on a pris en compte les atomes neutres jusqu'aux ions positifs triplement ionisés de carbone et d'hydrogène dans travail ce qui est largement justifié jusqu'à 30kK.

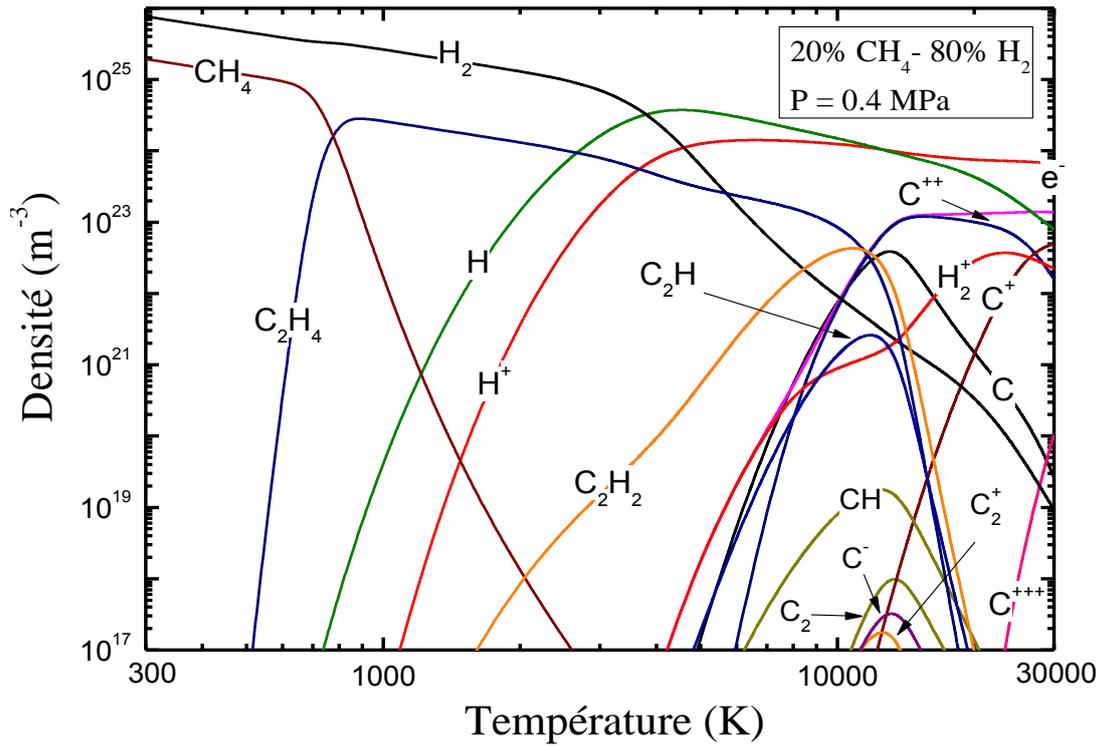


Figure IV.6 – Composition à l'ETL pour un plasma de 20%CH₄-80%H₂ à 4atm.

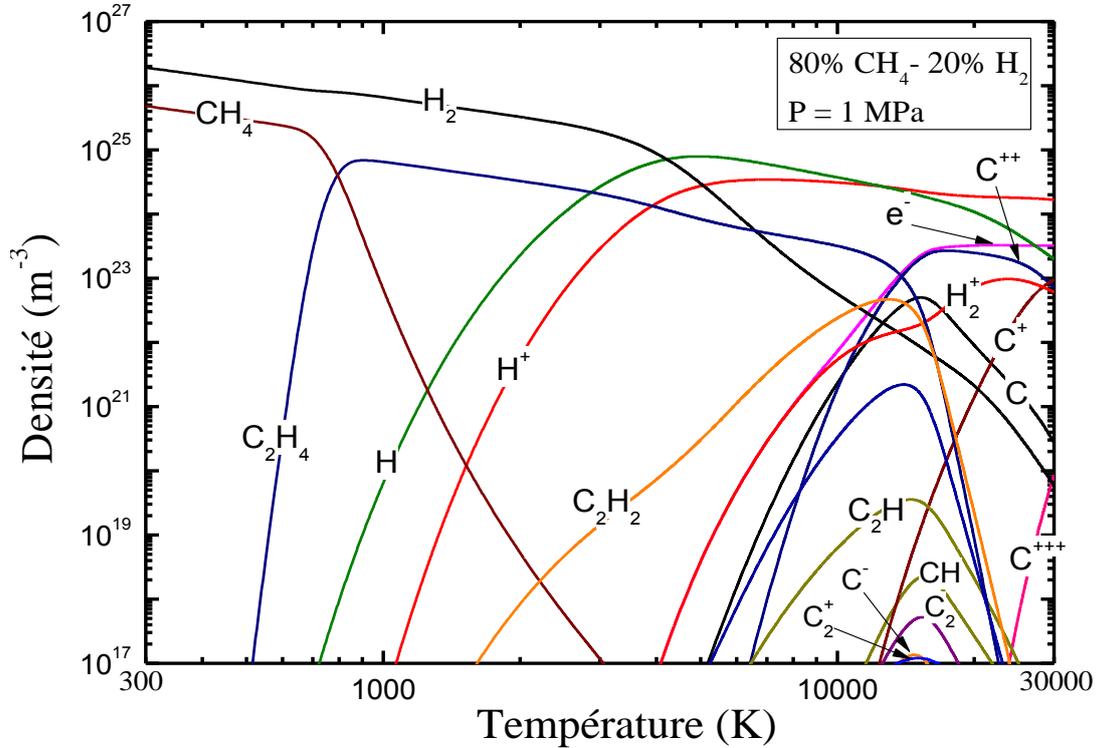


Figure IV.7 – Composition à l'ETL pour un plasma de 20%CH₄-80%H₂ à 10 atm.

En conclusion, pour des mélanges de type $\text{CH}_4\text{-H}_2$, nous devons accorder un soin particulier à la description des spectres discrets diatomiques dus à la présence de H_2 , C_2 . Les molécules polyatomiques CH_4 , C_2H_4 et C_2H_2 ont été prises en compte dans notre calcul. Enfin, nous avons pris en compte, en plus des espèces atomiques précédentes, les raies des atomes d'hydrogène et de carbone d'intérêt crucial dans ce type de mélange.

IV -3. Spectre d'absorption

Le Spectre d'émission résulte de la somme de la quantité des énergies engendré par les photons correspondant et ce pour chacune des l'angueur d'onde d'émission dans le milieu plasma. Alors, il donne une représentation des phénomènes physiques qui s'y produisent, et dépend des propriétés du plasma. On montre dans les figures (IV.8- IV.13) l'évolution du coefficient d'absorption total en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de températures (5000, 10000, 15000, 20000, 25000, 30000) K et la pression atmosphérique. Nos résultats montrent que l'énergie rayonnée par le milieu est fortement dépendante à des grandeurs physiques (fréquence, température). En effet, la dépendance de la composition, la pression, la température et la taille du plasma est fortement remarque à travers l'analyse des résultats trouvés dans ce travail.

Le spectre totale est composé de deux types. Le premier dit quasi-monochromatique représenté par les pics, dont l'énergie de rayonnement est concentré dans un domaine extrêmement restreint du spectre. Ce type de spectre et clairement remarqué dans la figure IV.8, dont les transitions électroniques dans les états liés des atomes, ions ou molécules sont les processus responsable de la production de ces raies (pics) d'émission. Le deuxième est le continuum (fond continu), il résulte du rayonnement où la distribution d'énergie est sur un domaine plus ou moins vaste de longueur d'onde, dans lequel son emplacement est sous les raies (figures IV.8). Ce dernier est produit par les interactions entre les électrons libres et les autres particules du plasma, la composition de spectre du fond continu avec celle des

raies résultent le spectre total d'émission. L'analyse présentée par les figures (IV.8 et IV.9) montre que le continuum est le processus dominant de l'absorption à des hautes fréquences, notamment à des bases températures (5000K, 10000K) confirmées par la figure (IV.8). Cependant, l'augmentation de la température diminué l'absorption de continuum et conduit à la domination des raies sur l'absorption total du plasma. Dans notre travail, le phénomène de chevauchement des raies est pris en compte dans les calculs, comme le montre la figure IV.13. La figure IV.14 représente un agrandissement de la zone encadrée (chevauchement) sur la figure IV.13.

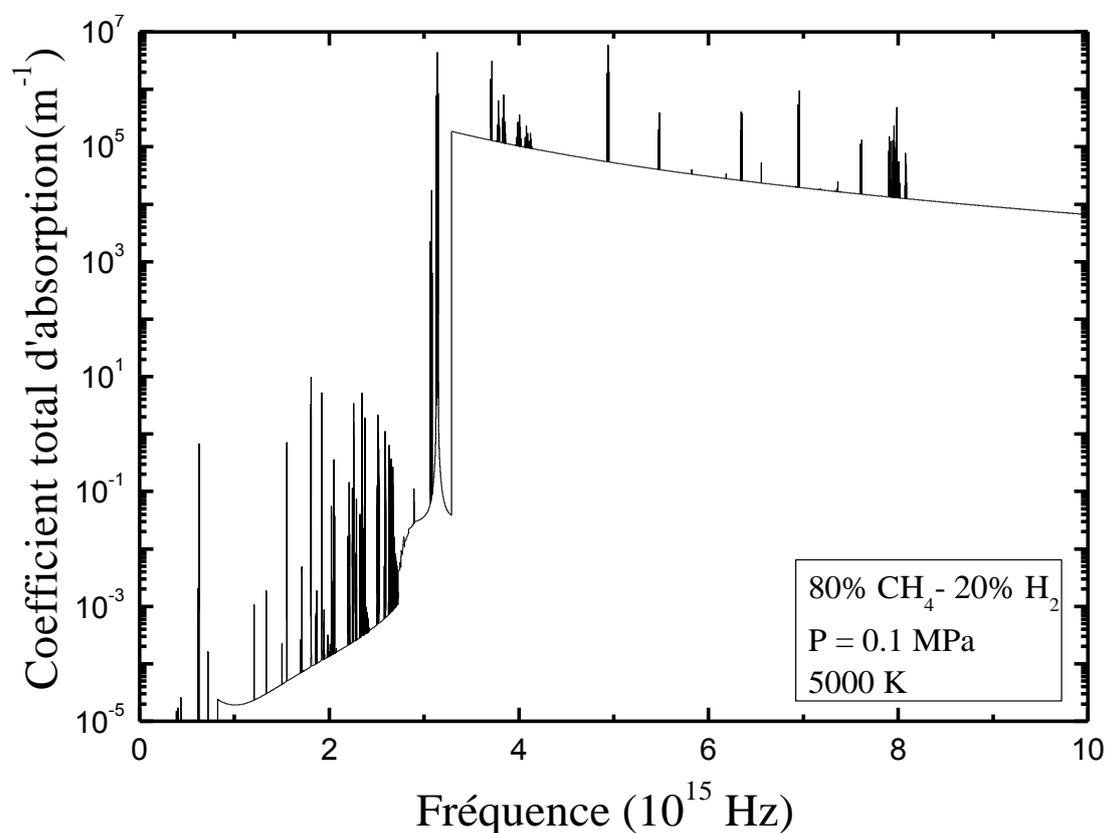


Figure IV.8 – Coefficient total d'absorption du 80% CH₄-20% H₂ à 5000K et la pression atmosphérique.

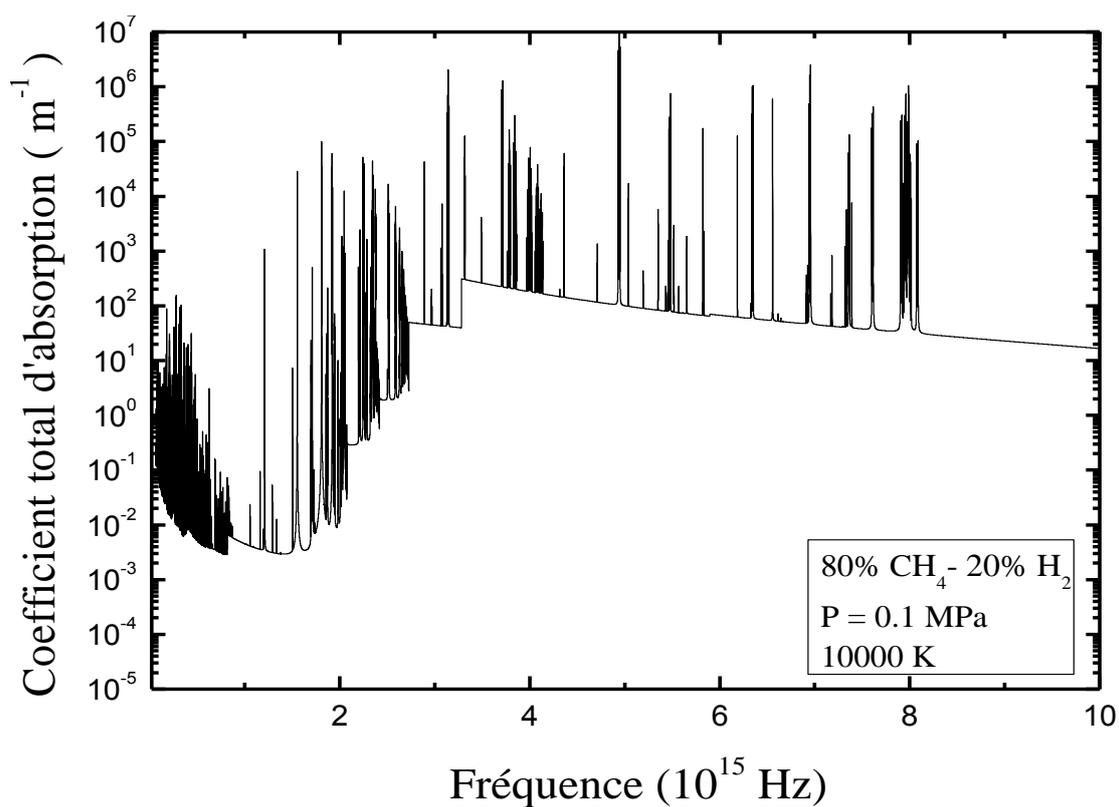


Figure IV.9 – Coefficient total d'absorption du 80% CH₄-20% H₂ à 10000K et à la pression atmosphérique.

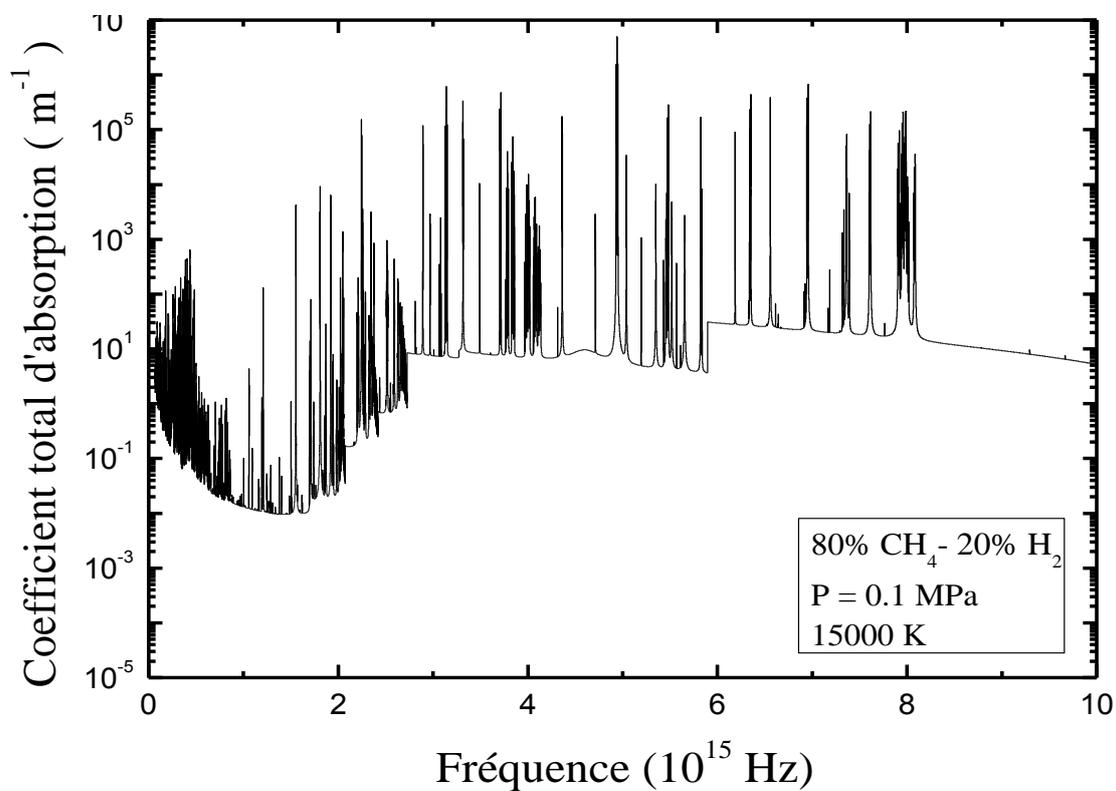


Figure IV.10 – Coefficient total d'absorption du 80% CH₄-20% H₂ à 15000K et à la pression atmosphérique.

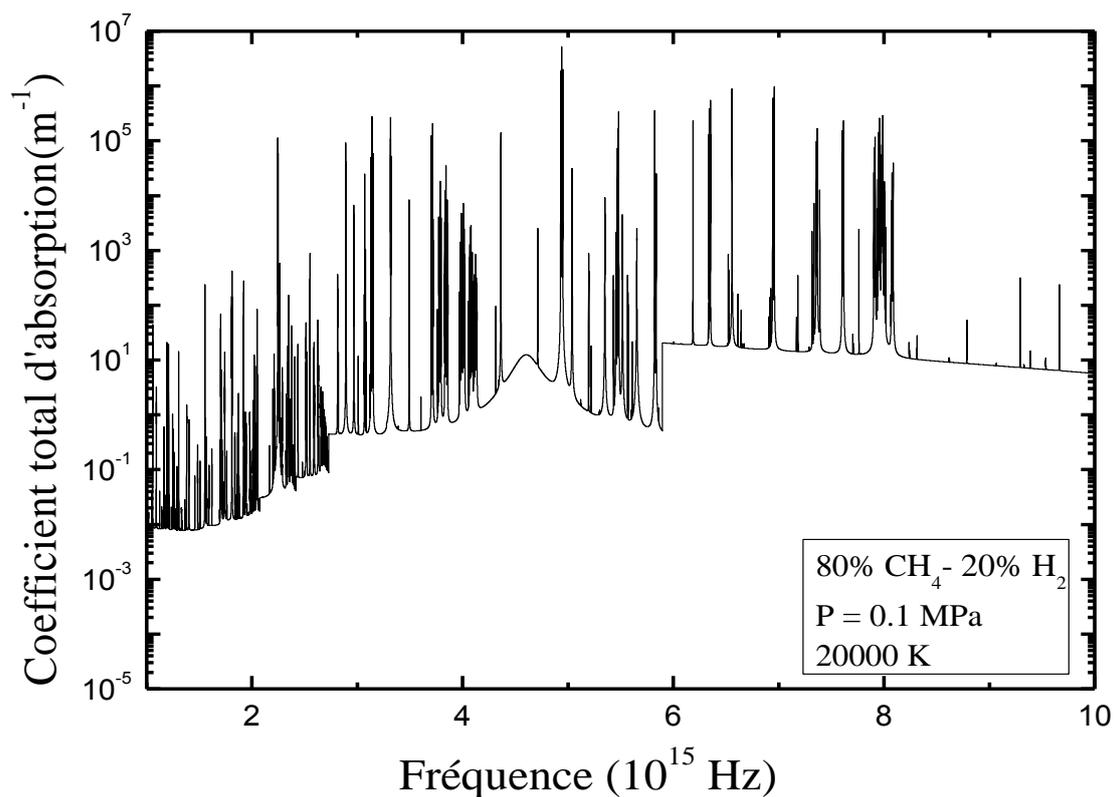


Figure IV.11 – Coefficient total d'absorption du 80% CH₄-20% H₂ à 20000K et la pression atmosphérique.

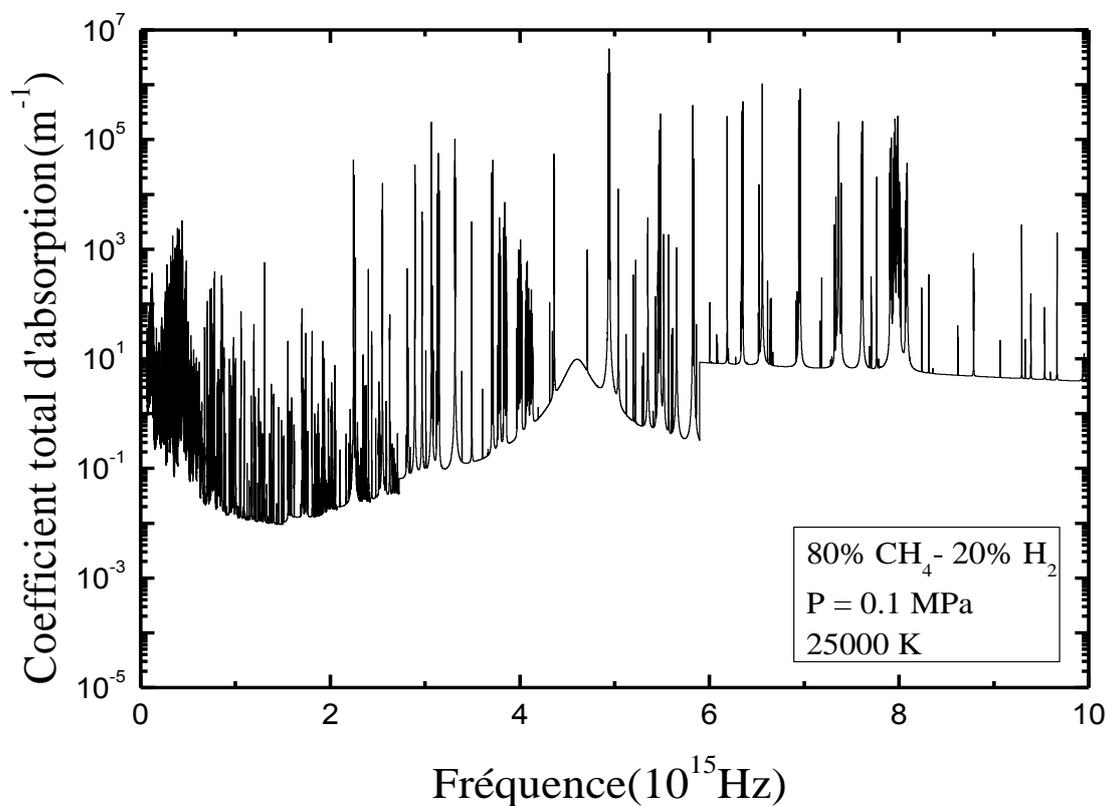


Figure IV.12 – Coefficient total d'absorption du 80% CH₄-20% H₂ à 25000K et la pression atmosphérique.

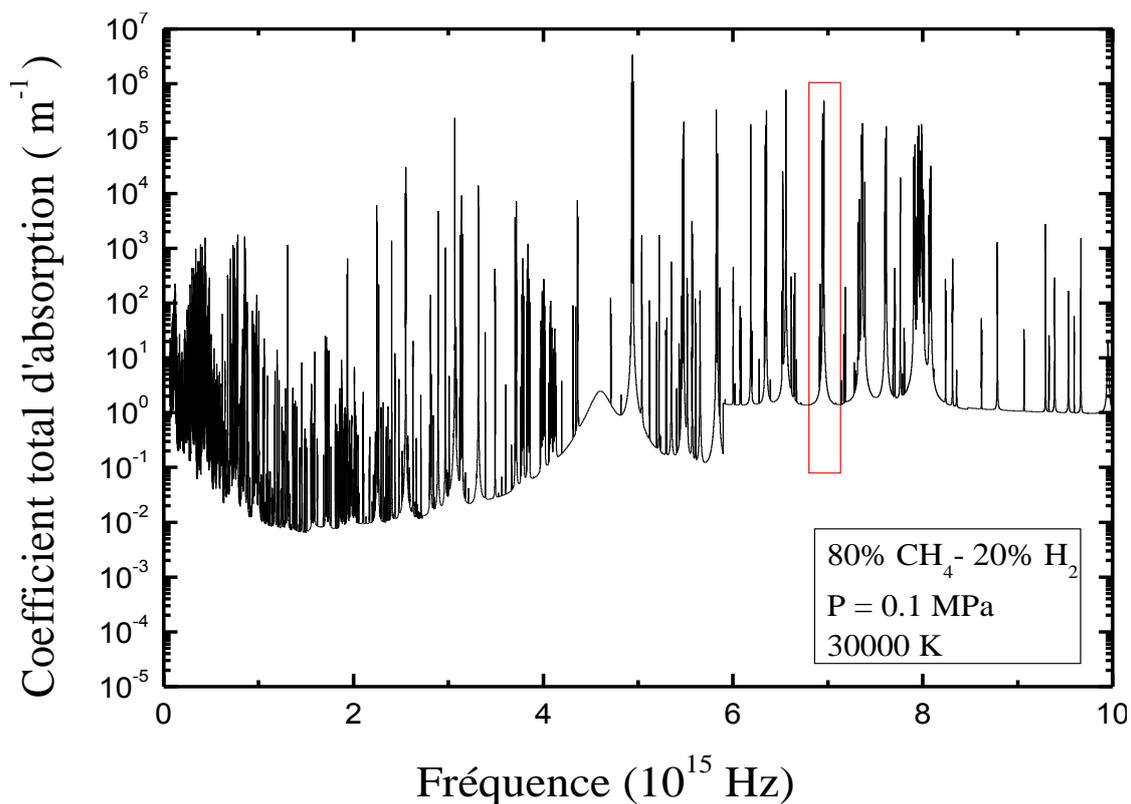


Figure IV.13 – Coefficient total d'absorption du 80% CH₄-20% H₂ à 30000K la pression atmosphérique.

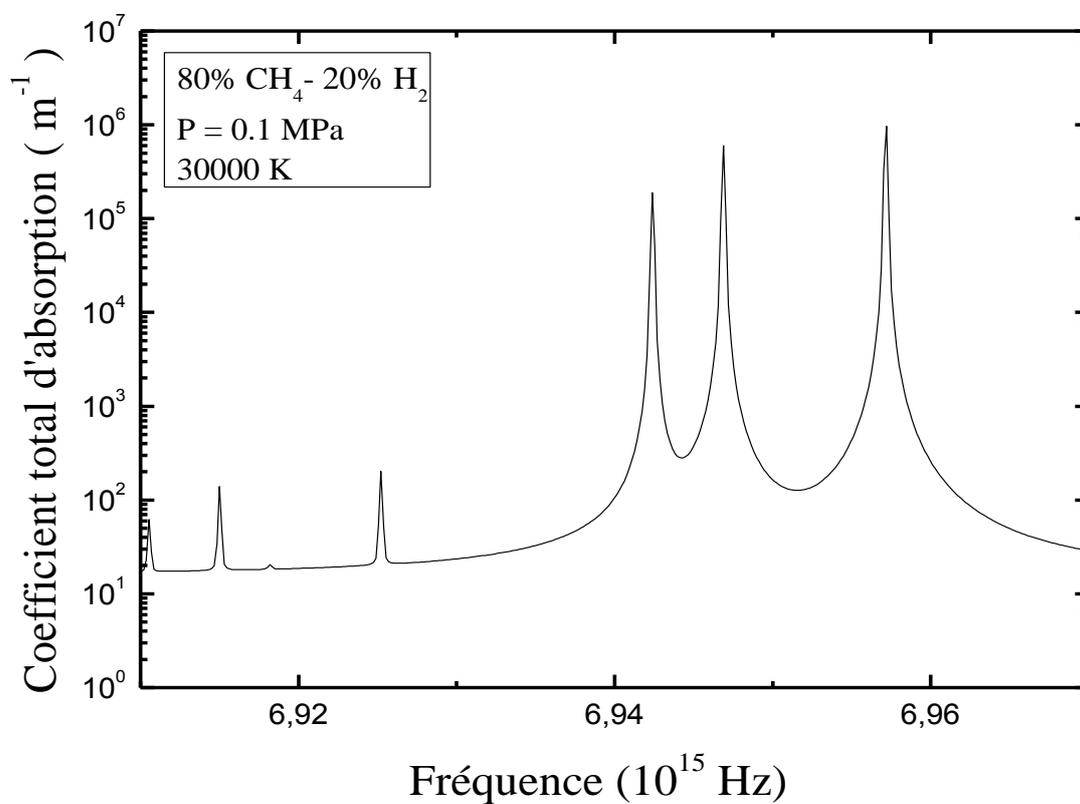


Figure IV.14 – Exemple de chevauchement de raies (zoom de la Figure IV.12).

IV -4. Emission du continuum.

Le rayonnement total du continuum est obtenu en additionnant le continuum d'espèces atomiques et moléculaires pour une température, une pression et une longueur d'onde donnée.

IV-4-1. Variations suivant la température

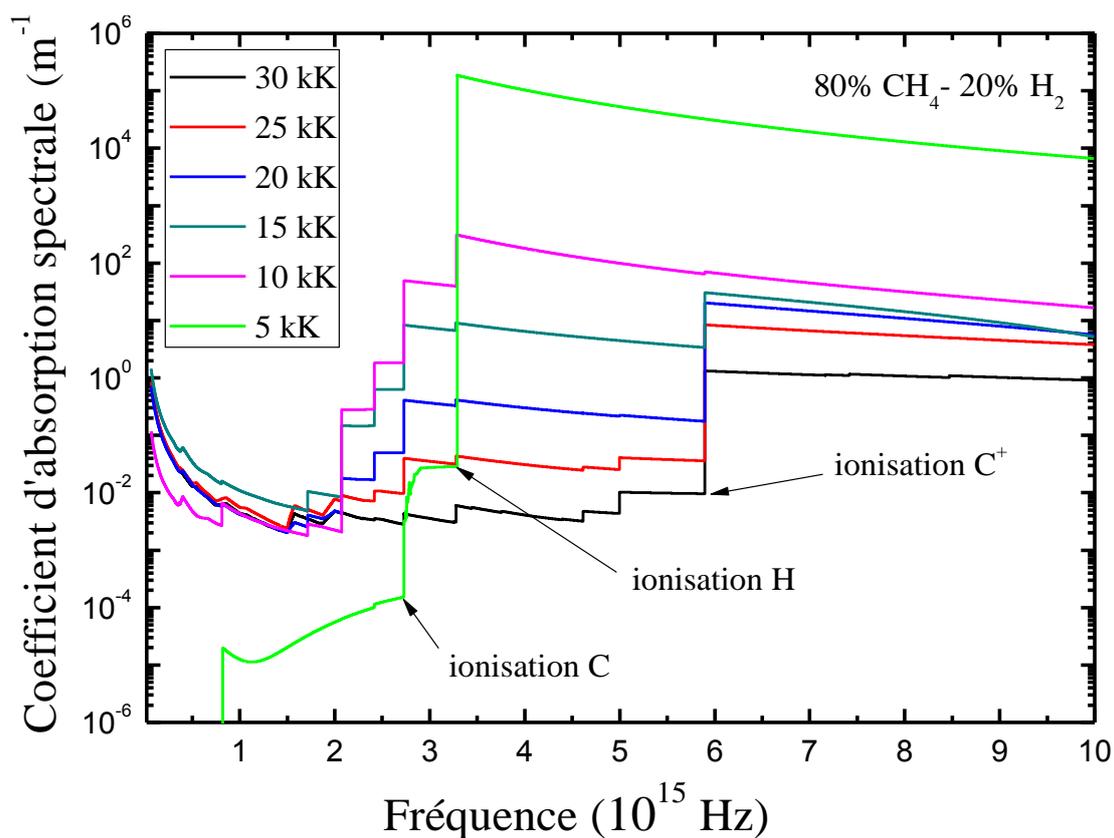


Figure IV.15 – Variation du coefficient total d'absorption continu en fonction de la température.

Figure IV.15 montre le coefficient d'absorption total du continuum (atomique et moléculaire) en fonction de la fréquence pour des valeurs différentes de la température (5kK, 10kK, 15kK, 20Kk, 25kK, 30kK). Cette figure prouve que le spectre de continuum se compose de deux parties : La première zone est définie pour les fréquences moins que 2.07×10^{15} Hz, Le coefficient diminue rapidement et de manière similaire dans l'infrarouge pour les six températures. La seconde zone commence à la valeur 2.07×10^{15} Hz. Nous pouvons remarquer

dans ces résultats que le coefficient d'absorption total varie rapidement et diminue avec l'augmentation de la température, qui est expliquée par la diminution de la densité totale atomique. Les phénomènes d'ionisation et de dissociation sont dominants dans cette gamme de fréquence (les hautes énergies). Le coefficient d'absorption total de continuum diminue quand la température augmente, prouvant que le rayonnement est absorbé moins à la température élevée.

IV-4-2. Contributions des espèces

D'après les résultats présentés dans les figures (IV.16 à IV.19), nous pouvons connaître les processus collisionnels qui sont responsables des variations du coefficient total d'absorption continu suivant les fréquences et les températures.

Les radiations de ces processus dépendent de la composition du plasma. La comparaison de ces résultats, l'influence des espèces de carbone et de l'hydrogène, quel soit atomique ou moléculaire sur le coefficient d'absorption total pour plusieurs températures caractéristiques d'un mélange CH₄-H₂ constitué essentiellement d'espèces neutres et moléculaires (5kK) sont présentés sur la figure IV.16 puis d'espèces neutres et chargées (10kK, 20kK, 30kK) données par les figures (IV.17 à IV.19). Nous observons trois sauts importants dans l'évolution du coefficient d'absorption. Les deux premiers correspondent à la photoionisation du carbone et de l'hydrogène, produits à 2.72×10^{15} Hz et à 3.28×10^{15} Hz respectivement. Le troisième saut apparaît à des températures élevées, localisé à 5.89×10^{15} Hz est associé à l'ionisation de C⁺. La différence observée dans l'amplitude des sauts entre les espèces atomiques est expliquée par la dépendance linéaire de la forme de la section efficace de la photoionisation aux densités des particules et au potentiel d'ionisation. La contribution moléculaire étant totalement négligeable quel que soit la fréquence. Par conséquent, le continuum atomique dans le domaine spectral IR-UV devient plus important. Le coefficient d'absorption total du continuum dépend seulement des phénomènes collisionnels atomiques.

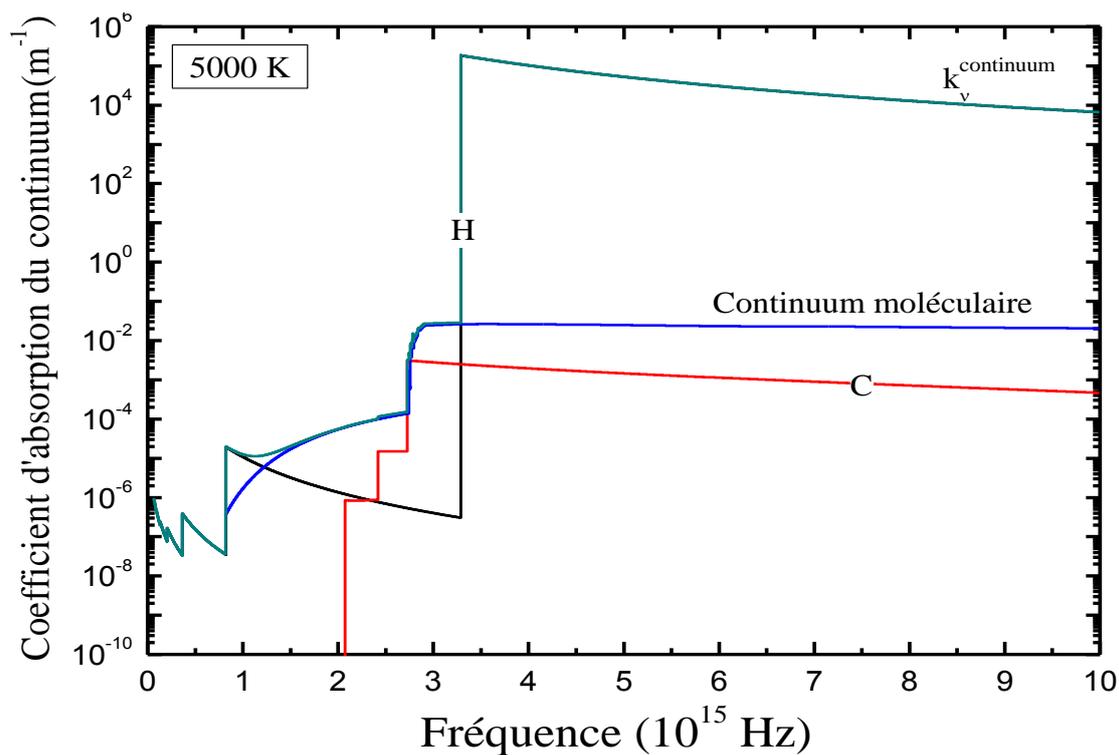


Figure IV.16 – Contribution des espèces au coefficient d'absorption à 5000K.

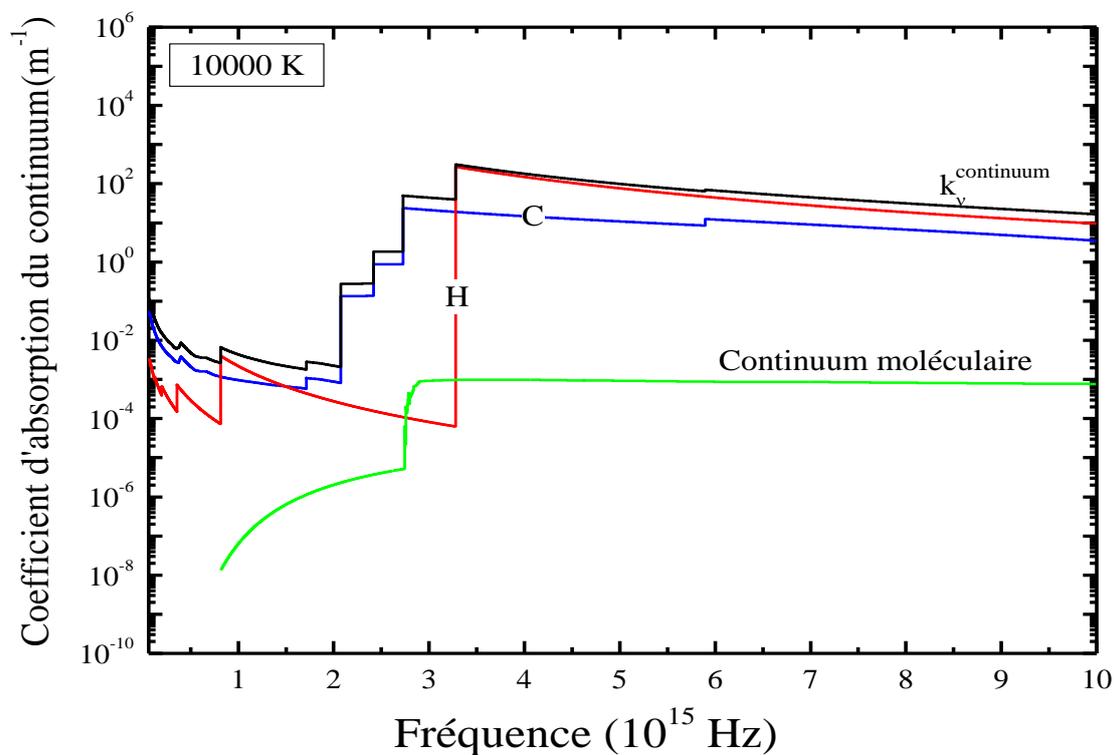


Figure IV.17 – Contribution des espèces au coefficient d'absorption à 10000K.

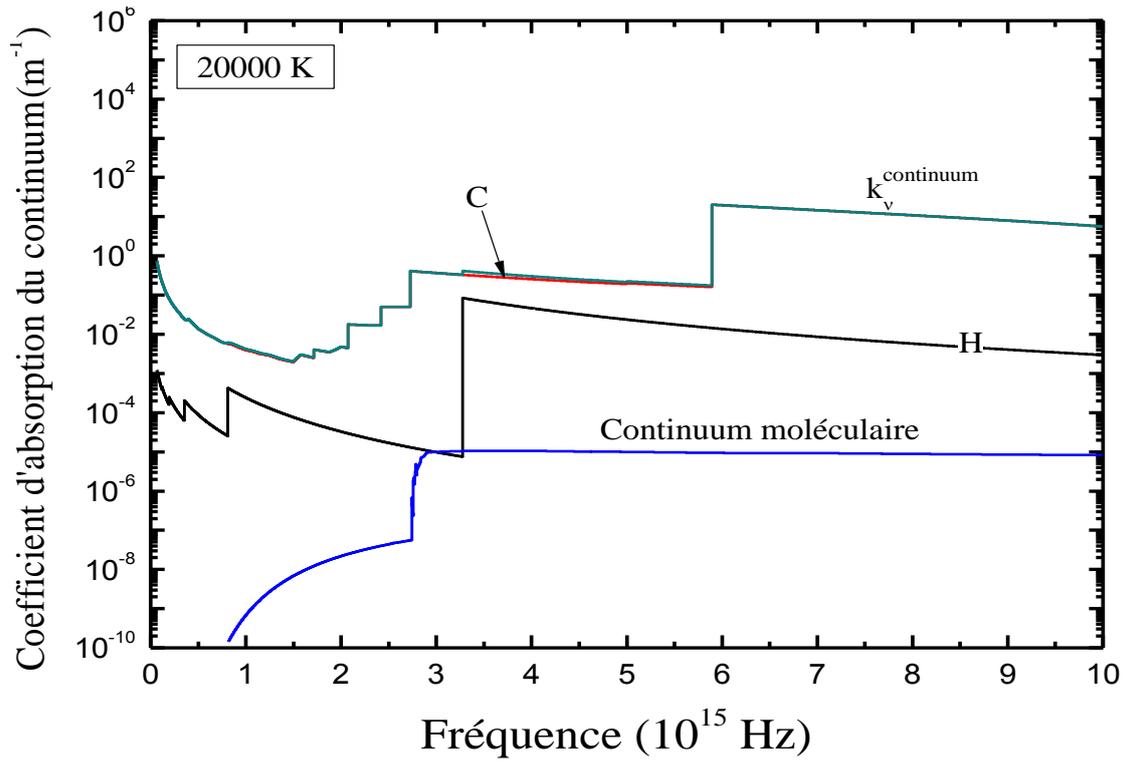


Figure IV.18 – Contribution des espèces au coefficient d'absorption à 20000K.

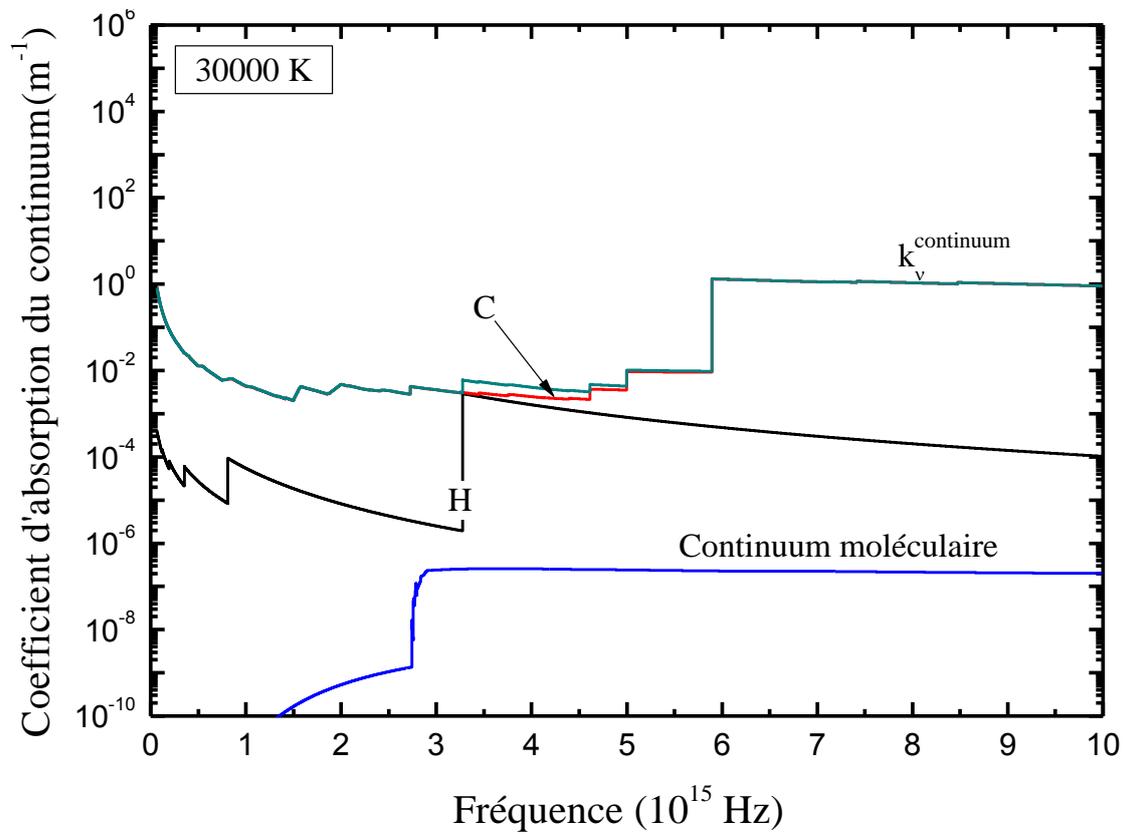


Figure IV.19 – Contribution des espèces au coefficient d'absorption à 30000K.

IV-4-3. Contributions des phénomènes collisionnels :

La présentation des coefficients d'absorption pour différentes températures (5kK, 10kK, 20kK, 30kK) sont données par les figures (IV.20 à IV.21), dans le but de mieux comprendre l'importance et l'influence des processus collisionnels sur le coefficient total d'absorption du continuum.

Pour des valeurs faibles de fréquences ($\nu < 0.50 \times 10^{+15} \text{ Hz}$). A 5000 K, dont la température est mois élevée, on remarque que les phénomènes collisionnels atomiques sont beaucoup plus l'importants, dont la recombinaison radiative reste le seul mécanisme prédominant, confirmé par la figure IV.20. Cependant, la contribution de continuum moléculaire est totalement négligeable quelle que soit la température du plasma. Lorsque les valeurs de température sont supérieures à 20000K, le phénomène de l'attachement radiatif est devenu négligeable devant le rayonnement de freinage comme le montrent les figures IV.22 et IV.23). Dans cet intervalle de fréquences, la radiation provenant du phénomène de freinage peut représenter la quasi-totalité du coefficient total d'absorption. En effet, le rayonnement qui à l'origine de ce phénomène est plus important que celui qui provient de la recombinaison radiative quand les fréquences sont inférieures à $0,2 \times 10^{+15} \text{ Hz}$ pour une température de 10000K et $0,7 \times 10^{+15} \text{ Hz}$ pour 30000K. Dans la région de l'infrarouge, l'émission totale du continuum est presque égale à la contribution de freinage quand les températures sont supérieures à 20000K.

Pour des valeurs intermédiaires de fréquences ($0,5 \times 10^{+15} \text{ Hz} < \nu < 2,72 \times 10^{+15} \text{ Hz}$), Pour des températures inférieures à 10000K (figures IV.20 et IV.21), les phénomènes collisionnels atomiques (Rayonnement de freinage et la recombinaison radiative) sont les plus importants. De plus, l'émission de continuum moléculaire est non négligeable dans ce domaine de fréquence.

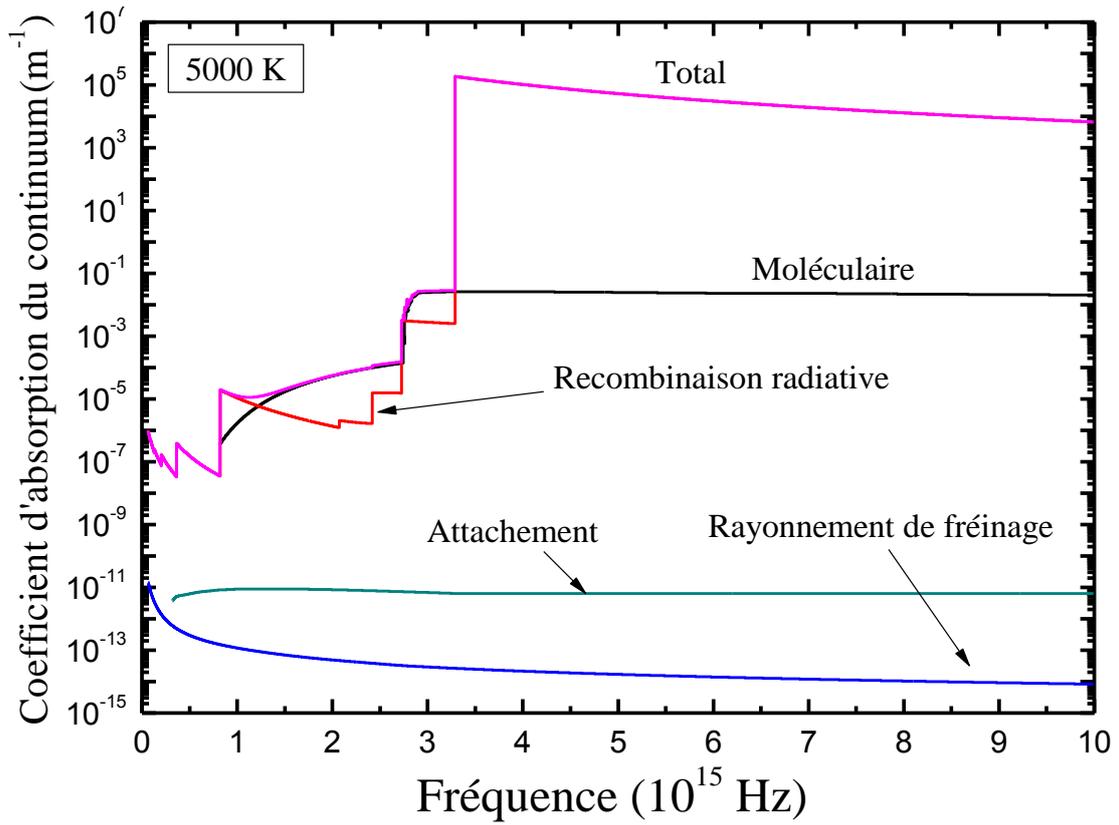


Figure IV.20 – Contribution des phénomènes à 5kK .

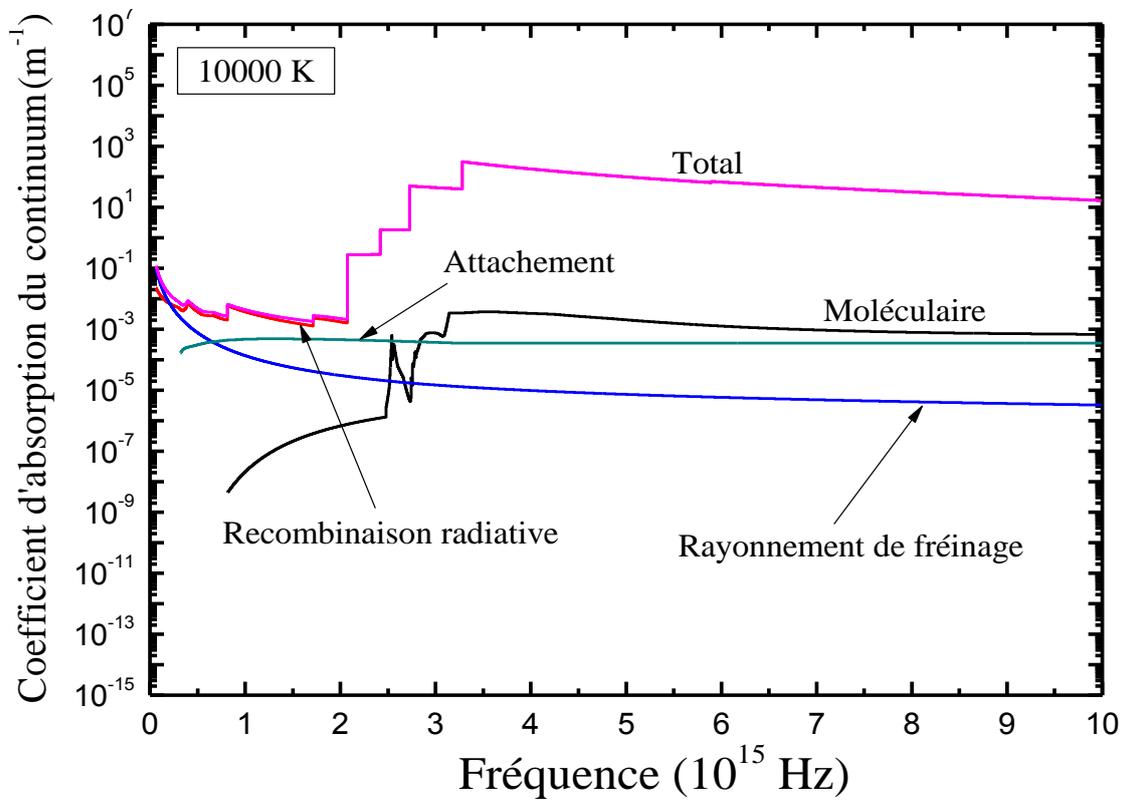


Figure IV.21 – Contribution des phénomènes à 10kK.

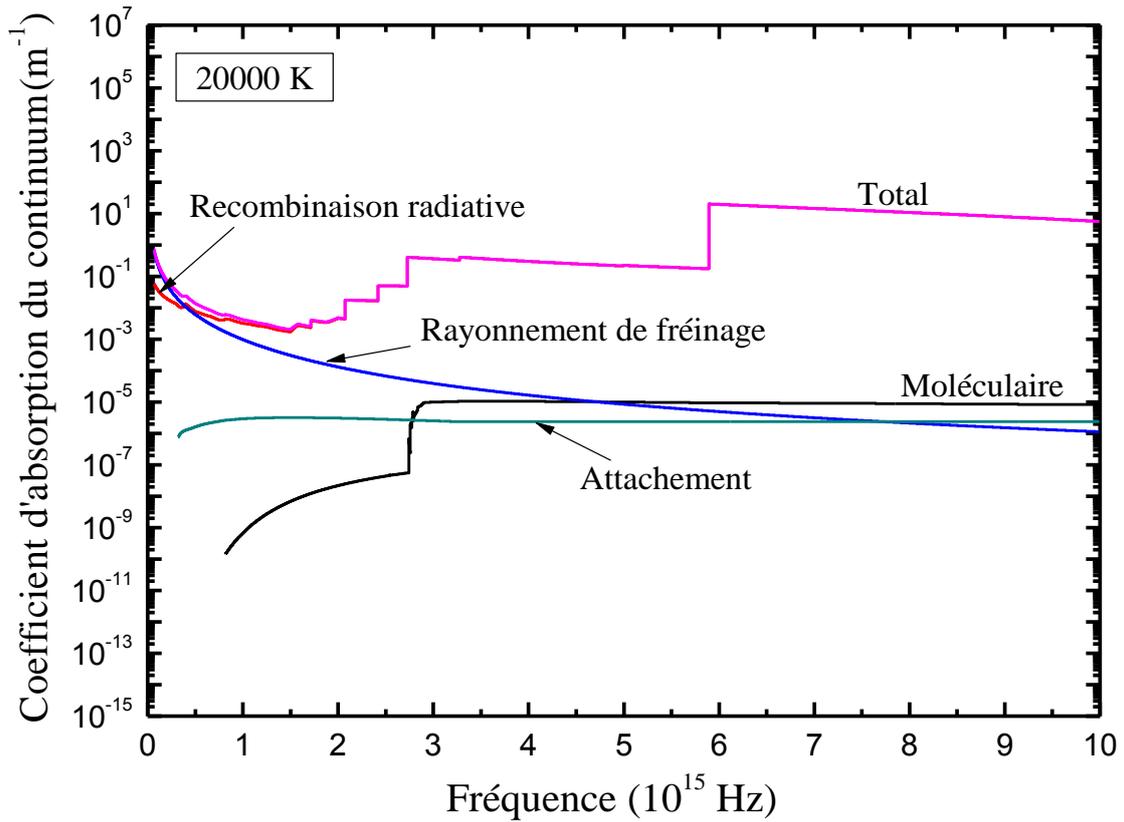


Figure IV.22 – Contribution des phénomènes à 20kK.

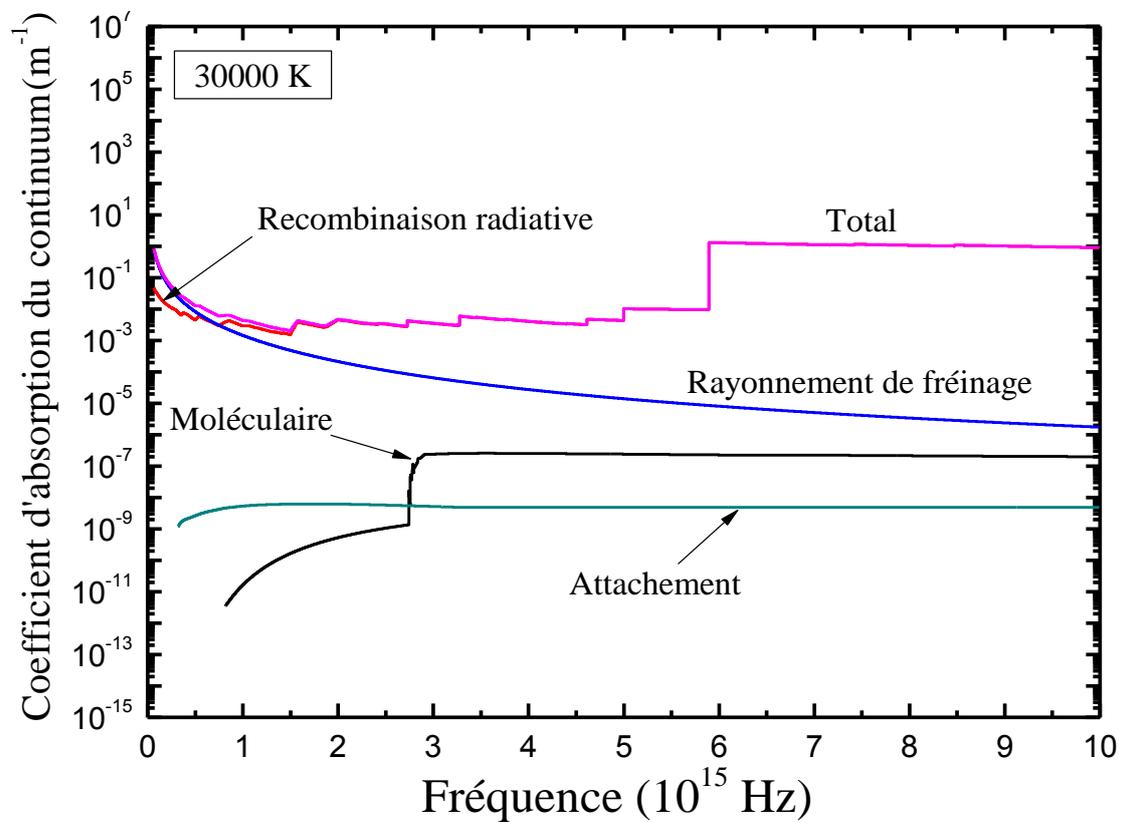


Figure IV.23 – Contribution des phénomènes à 5kK.

Cependant, deux augmentations brusques du coefficient total d'absorption sont clairement observées dans la Figure IV.20, ces variations sont dues à la recombinaison radiative. Les sauts dont les fréquences (2.72×10^{15} Hz et 3.28×10^{15} Hz) sont successivement associés à l'ionisation du carbone et de l'hydrogène. De plus, à des températures élevées, les densités des neutres (carbone et hydrogène) diminuaient pour donner des espaces chargés telle que (H^+ , C^+ , C^{++} , C^{+++}). Alors, les contributions provenant des phénomènes de l'attachement radiatif et de freinage perdent progressivement une quantité de sa valeur avec l'augmentation de la température, ceci confirmé par les Figures IV.21, IV.22 et IV.23. En effet, le rayonnement qui est l'origine du phénomène de la recombinaison radiative représente la quasi-totalité du coefficient total d'absorption du continuum dans cette gamme de fréquence.

Finalement, pour les fréquences les plus élevées, dont les valeurs de fréquence sont supérieures à $3,2810^{+15}$ Hz, la contribution de rayonnement de freinage est devenue négligeable. Le coefficient d'absorption total du continuum résulte principalement de l'émission de la recombinaison radiative (Figures IV.20) et ce pour quelle que soit la température du plasma (figures IV.21 à IV.23). Dans cette gamme de fréquence, lorsque la température devient importante (figures IV.22 et IV.23), on peut observer un troisième saut localisé à la fréquence ($\nu = 5.89 \times 10^{+15}$ Hz) correspond à l'ionisation de C^+ . De plus, les figures IV.20, IV.23 montrent aussi que plusieurs sauts reproduits aux mêmes fréquences et ce pour les différentes températures étudiées. Ces variations brusque du coefficient total d'absorption dans la région de l'ultraviolet sont donc due de la recombinaison radiative et par conséquent des phénomènes d'ionisation et de dissociation.

IV-5. Contribution des différents processus radiatifs au N.E.C.

A base température ($T < 10000$ K), les espèces moléculaires sont toujours présentes dans le plasma et se décomposent avec l'augmentation de la température du milieu. Alors, les contributions de ces derniers au rayonnement total du mélange sont non négligeables dans cette gamme de température.

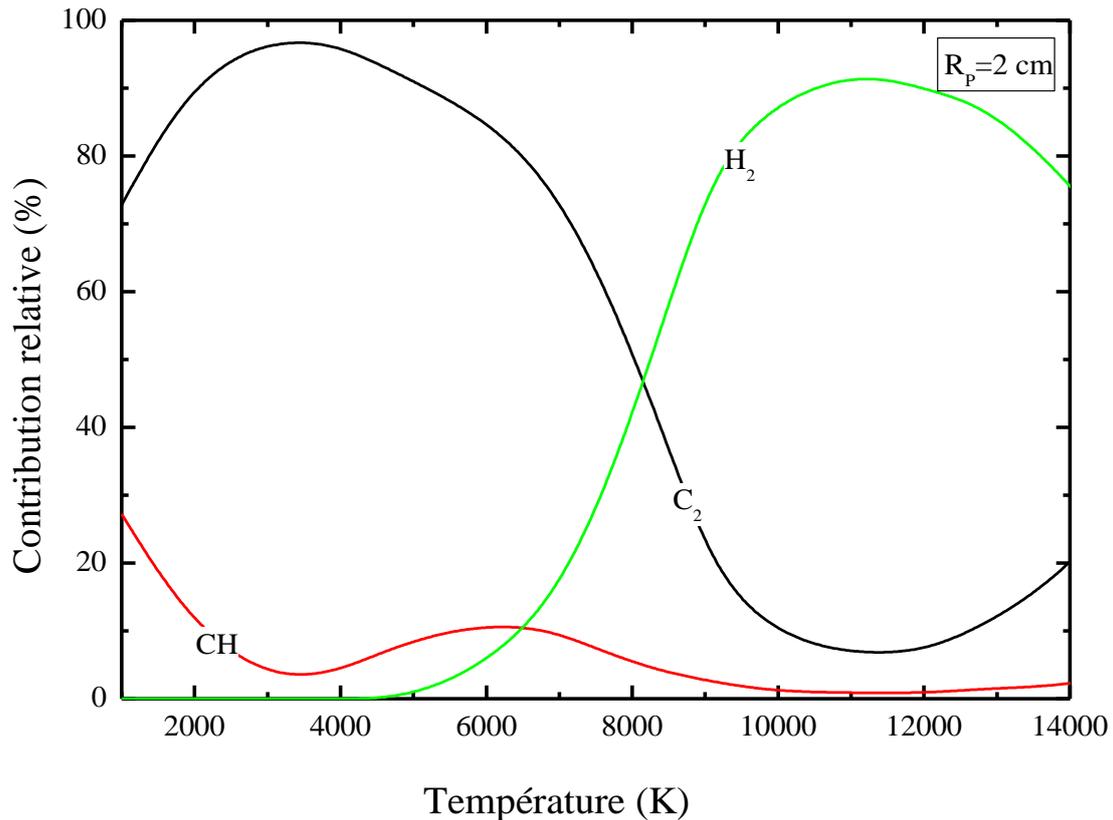


Figure IV.24 – Contribution relative des espèces moléculaire à la radiation de mélange de 80%CH₄–20%H₂ à la pression atmosphérique.

On présent dans la Figure IV.24 les diverses contributions des espèces moléculaires au rayonnement de mélange composé de méthane et d'hydrogène, dont la composition est 80%CH₄–20%H₂ à la pression atmosphérique et ce pour un rayon du plasma égal à $R_p=2$ cm. À partir de ces résultats on essaye d'illustrer les contributions relatives des bandes moléculaires au rayonnement émis par les molécules diatomiques existantes dans le mélange du plasma, dont on prend en compte dans notre calcul les molécules (C₂, H₂, CH). On remarque que le rayonnement émis par les espèces moléculaires dans les bases

températures est principalement causé par la molécule C_2 et ce pour des températures sont inférieur à 8000 K. À cette valeur de température, l'augmentation de rayonnement qui provient de l'espèce H_2 progresse rapidement avec l'augmentation de la température, ce qui représente la contribution majoritaire dans cet intervalle de température. L'émission de la molécule CH est une minorité dans toute la gamme de la température ($300k < T < 14000$).

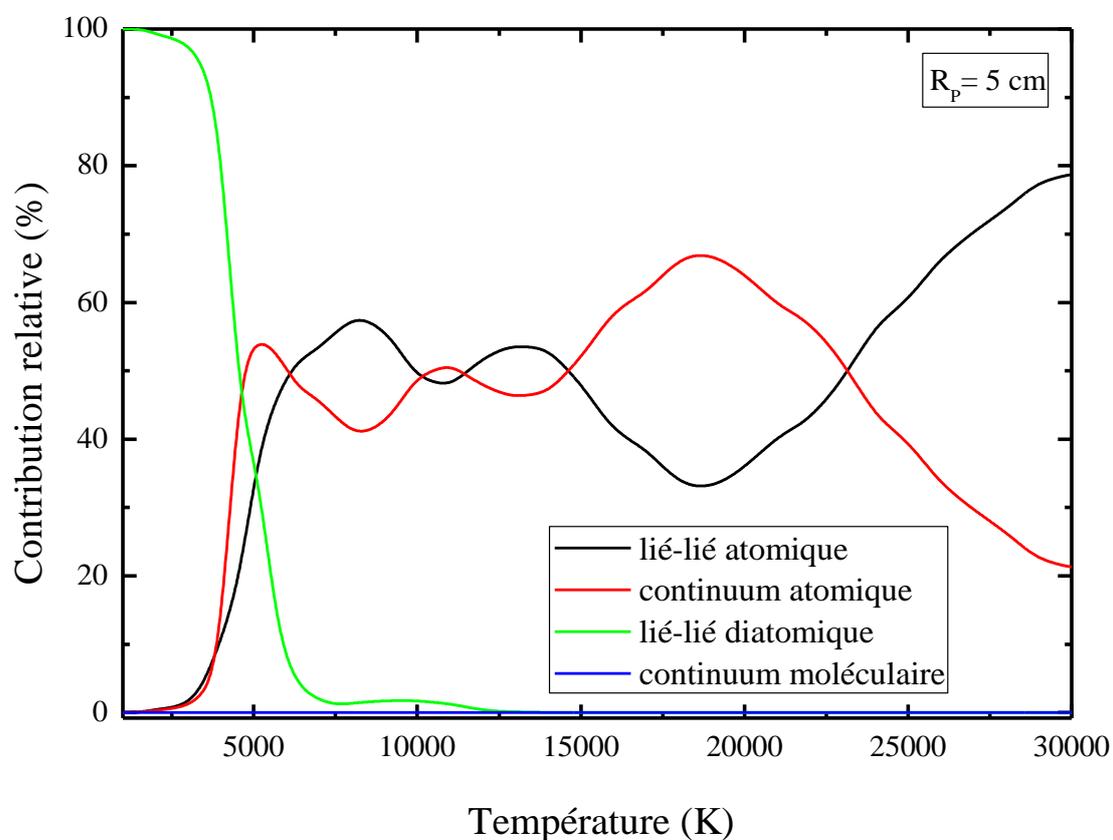


Figure IV.25 – Contribution relative des différents processus radiatifs au rayonnement pour le mélange 80% CH_4 -20% H_2 à la pression atmosphérique.

De plus, le rayonnement total du plasma provient principalement de systèmes moléculaires diatomiques (lié-lié diatomique) pour des températures inférieures à 4500 K confirmé par la Figure IV.25, au-dessus de cette valeur, c'est-à-dire à des hautes températures, le spectre atomique est le dominant. En effet, la contribution du continuum moléculaire reste inférieure à 1% dans la gamme de

température considéré ($300 \text{ K} < T < 30000 \text{ K}$). Cette figure nous permet d'estimer la part de rayonnement représenté par les molécules, atomes et d'ions, ou le rayonnement total du mélange est principalement dû aux les molécules à basses températures. Cependant, il est produit par des atomes et les ions à des températures élevées.

IV-6. Influence de la proportion de l'hydrogène sur le NEC de mélanges $\text{CH}_4\text{-H}_2$

Nos résultats montrent que le spectre moléculaire contenant du carbone est très riche à des bases températures ($T < 4500 \text{ K}$), prouvé par la Figure IV.24. Alors, le rayonnement émis par le méthane est beaucoup plus important que celui émis par l'hydrogène dans cet intervalle de température. Au-dessus de cette valeur de température, la densité de l'atome d'hydrogène diminue pour donner lieu à l'ion H^+ , tandis que les densités des ions de carbones C^+ et C^{2+} suit une augmentation importante. Ceux-ci sont responsables de la totalité du rayonnement émis par les plasmas. En effet, à partir des résultats présentés dans la Figure IV.26, Nous pouvons conclure que le carbone est plus émissif que l'hydrogène à des températures très élevées. De plus, il est claire que l'augmentation du taux de l'hydrogène dans le mélange (méthane-hydrogène) réduit l'émission du plasma dans la gamme de température ($300 \text{ K} < T < 30000 \text{ K}$).

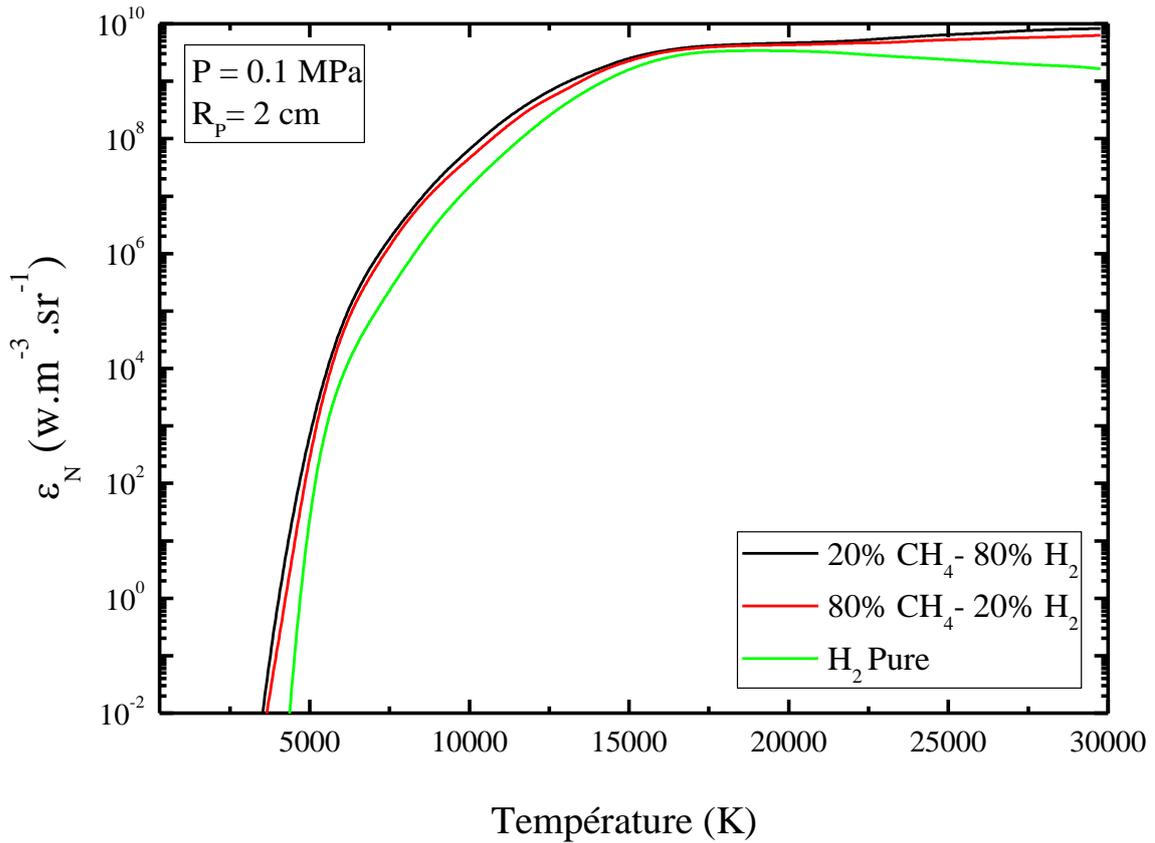


Figure IV.26 – Influence de taux de H_2 sur le NEC de mélanges CH_4 - H_2 .

IV-7. Influence du rayon (R_p) de plasma

Dans notre travail, l'étude de l'effet de la géométrie du plasma est prise en compte. Pour différentes épaisseurs ($R_p = 0\text{mm}$, $R_p = 5\text{mm}$, $R_p = 1\text{mm}$ et $R_p = 5\text{mm}$), la Figure IV.27 représente le rayonnement qui sort du plasma (N.E.C) composé de mélanges CH_4 - H_2 à la pression atmosphérique. On a constaté qu'à une température fixe, le rayonnement total du plasma diminue si le rayon du plasma augmente, reflétant l'impact et l'importance du phénomène d'absorption qui augmente avec l'augmentation de l'épaisseur optique. Alors, la plupart des radiations sont également absorbés depuis les premiers millimètres comme le montre dans la Figure IV.27.

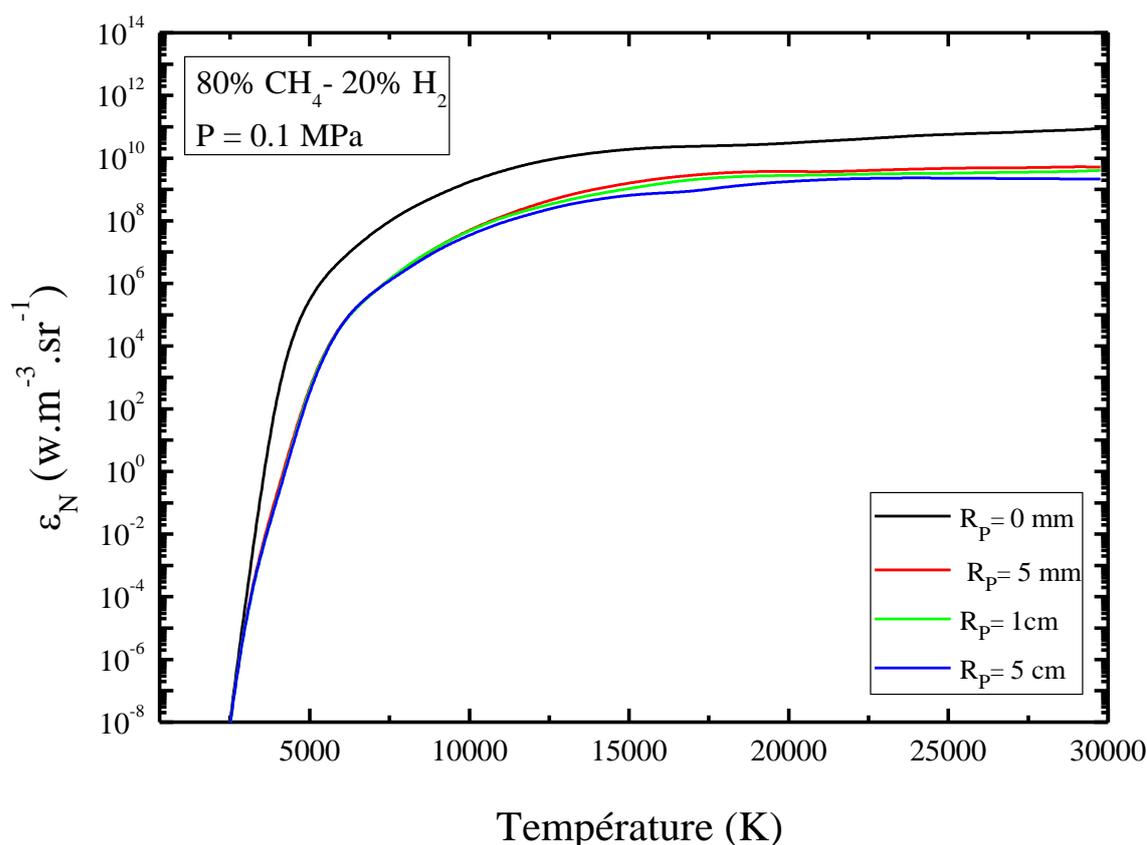


Figure IV.27 – Influence du rayon de plasma sur le N.E.C de mélanges CH₄-H₂ à la pression atmosphérique.

IV-8. L'effet de pression sur le N.E.C

On présente ici les coefficients d'émission nette de mélange 50%CH₄+50%H₂ pour un plasma optiquement mince ($R_p = 0\text{mm}$) à différentes valeurs de pressions (0.01, 0.1, 0.2, 0.6 1.2)MPa. On constate que l'augmentation de la pression entraîne une augmentation du coefficient d'émission nette et ce pour des basses et hautes pressions. Il semble donc correct de considérer le rayonnement proportionnel à la pression. Ces résultats nous permettent de conclure que la dépendance du coefficient d'émission nette envers la pression est liée non seulement à l'augmentation de la densité totale des espèces mais aussi aux phénomènes d'élargissements des raies. En effet, les profils élargissent par la pression peuvent modifier le profil d'une raie et par conséquent, l'absorption de milieu.

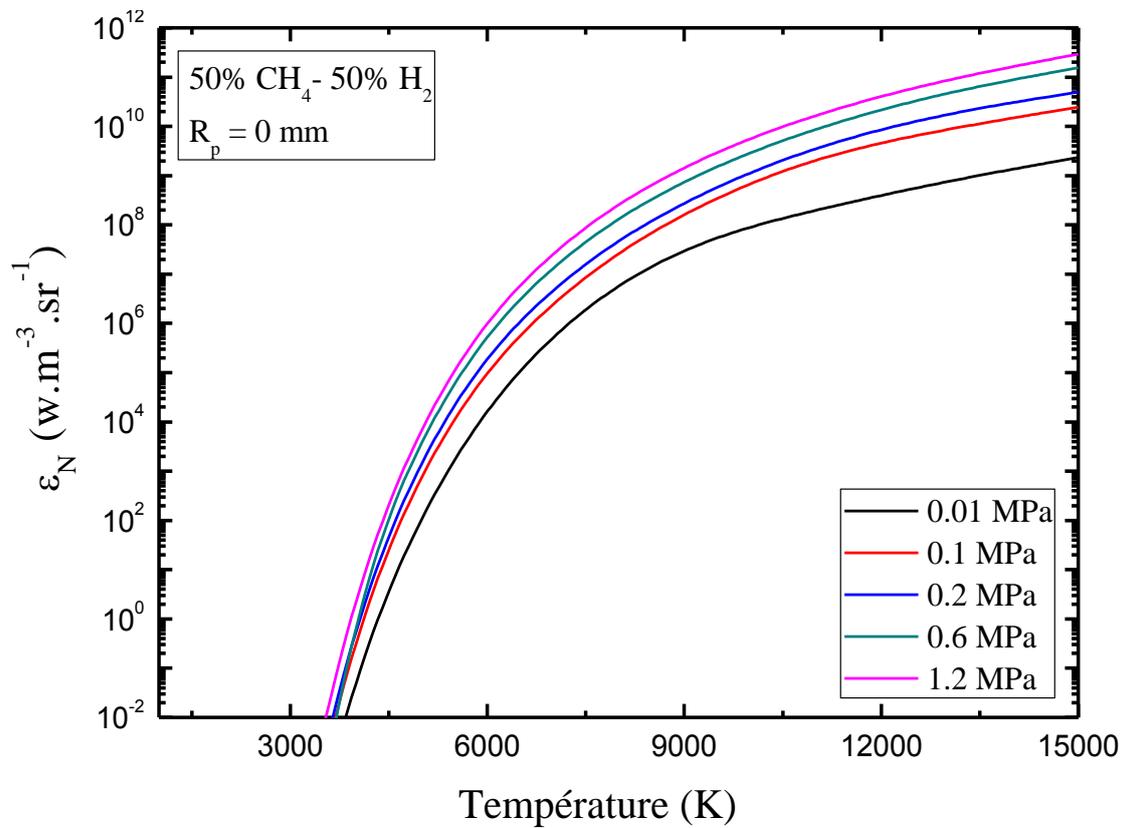


Figure IV.28 – L'effet du pressions sure le rayonnement nette de mélange 50% CH_4 -50% H_2 .

Conclusion Générale

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe « Physique des plasmas froids » du Laboratoire de Physique Théorique (LPT). Il est consacré aux « Etude du spectre moléculaire émis par un plasma thermique formé de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ »

Dans ce travail de thèse, nous avons présenté un modèle numérique permettant le calcul du rayonnement émis d'un plasma thermique formé des mélanges de méthane CH_4 et de l'hydrogène H_2 . Cette simulation est réalisée sous les conditions de L.T.E (équilibre thermodynamique local). Les bases de données spectroscopiques pour les principaux mécanismes de rayonnement sont recueillies et utilisées pour comparer les contributions relatives des différentes espèces et de calculer le N.E.C à la pression atmosphérique dans diverses conditions de température ($300 \leq T \leq 30\,000$ K), des proportions de fraction molaire de la composition initiale de mélanges et de rayon R_p du plasma pris en compte pour le calcul des propriétés radiatif des plasmas $\text{CH}_4\text{-H}_2$ à l'équilibre thermique et chimique locale. Il est à noter que le rayonnement de plasma est émis principalement par toutes molécules, neutre ou des particules chargées.

Le rayonnement total est la somme de deux contributions, la première, dans notre cas, le rayonnement atomique est émis par les espèces atomiques (C , C^+ , C^{++} , C^{+++} , H et H^+), il se compose d'un spectre de raies discrètes et un procédé continu. Le second effet de la contribution moléculaire est non négligeable la température ne dépasse pas 10000 K. En fait, les molécules de cette gamme de température, ne sont pas totalement dissociées et jouent un rôle important dans le rayonnement total du mélange. Nous avons calculé le rayonnement moléculaire à différentes températures dans l'intervalle de température de 300 K à 30 000 K et à la pression atmosphérique, sous l'hypothèse du plasma est en L.T.E (en supposant que le plasma est isotherme homogène). Nous prenons en compte les bandes et le continuum pour les espèces

diatomiques (C_2 , H_2 et CH), concernant les espèces polyatomiques (CH_4 , C_2H_2 et C_2H_4) le continuum moléculaire est également inclus. Cependant, plus de détails sur les calculs de rayonnement des espèces atomiques ont été publiées par "B. Liani et al. [10]".

Enfin, le rayonnement total de plasma est obtenu par la somme de toutes les contributions: continuum atomique, les raies atomiques, continuum moléculaires et les bandes moléculaires. Le calcul de rayonnement du plasma est basé sur la connaissance de la composition du plasma. À l'équilibre thermodynamique local, la composition du mélange a été calculée à partir de la loi d'action de masse et le concept de base chimique définie par Godin et Trépanier [27]. Les corrections correspondant aux écarts par rapport au modèle de gaz parfaits ont été inclus dans le calcul : la correction Viriel associée à les interactions entre les espèces chimiques neutres à basse température et la correction Debye-Hückel dû aux interactions coulombiennes entre les particules chargées dans des milieux chauds. Le calcul des fonctions de partition internes des atomes et leurs ions positifs avec ces énergies et les dégénérescences de niveau électronique sont extraits de la base de données NIST. Pour les espèces moléculaires, l'essentiel des données spectroscopiques pour le calcul des fonctions moléculaires internes sont extraites de Chase et al [22] et Huber et Herzberg [26].

Nous présentons les résultats pour l'intensité d'une source optiquement mince (optiquement plasmas minces) obtenus pour les transitions lié-lié moléculaires de systèmes électronique, nous fournissons les résultats pour seulement l'espèce C_2 . Nous avons comparé nos valeurs avec les résultats des travaux antérieurs, Nous avons trouvé que nos valeurs sont en bon accord avec ceux obtenus à partir de "Billoux et al. [11], Badou et al.[72], Kuznetsova et Surzhikov [73].".

Dans certaines conditions le profil de la raie spectrale qui est supposé symétrique peut-être élargi et déplacée. Dans notre travail deux types de processus responsable des élargissement pris en compte : L'élargissement Doppler est dû au mouvement des atomes émetteurs par rapport à un observateur lié à un repère fixe dont le profil de la

raie est caractérisé par une gaussienne, le deuxième est l'élargissement de pression (Stark, Vanderwaals et de résonance) [10] qui résulte des interactions entre un atome émetteur avec les particules environnantes dont le profil de la raie est en général Lorentzien. Lorsque l'on considère les deux effets, le profil global de la raie est de Voigt [40]. Les espèces atomiques sont à l'origine de la production de l'ensemble du rayonnement. Celle-ci est due à la superposition d'un spectre de raies et le rayonnement continu, lui-même dérivé de nombreux processus (de recombinaison radiative, l'attachement radiatif et Bremsstrahlung). Il y a souvent des raies de résonance ou de raies avec un faible niveau en dessous de quatre des atomes considérés. Dans ce travail 6172 raies sont traitées et les raies absorbées représentent 9% du nombre total de raies.

Le rayonnement total du continuum est obtenu en additionnant le continuum des espèces atomiques et moléculaires à une température, une pression et à une longueur d'onde donnée. Nous traçons l'implication du rayonnement de l'espèce atomique et moléculaire sur le spectre de coefficient d'absorption du continuum en fonction de la fréquence calculée à des températures différentes et à la pression atmosphérique. On peut voir les quatre sauts importants dans l'évolution du coefficient d'absorption. Les trois premières correspondent à la photo-ionisation du carbone C. Le quatrième saut localisé à $3,28 \times 10^{15}$ Hz est associée à l'ionisation d'hydrogène. La différence observée dans l'amplitude des sauts entre l'espèce atomique est expliquée par la dépendance linéaire de la forme de la section efficace de la photo-ionisation, des densités de particules et du potentiel d'ionisation. La contribution moléculaire étant totalement négligeable au point de vue fréquence. Par conséquent, le continuum atomique dans la gamme spectrale IR-UV devient plus central. Le coefficient d'absorption du continuum total dépend uniquement des phénomènes collisionnels atomiques. Il peut également être noté d'après nos résultats que le coefficient d'absorption varie rapidement et décroît lorsque la température augmente, ce qui est représenté sur la diminution de la densité atomique totale. Les phénomènes d'ionisation et dissociation sont dominants dans cette gamme de fréquences (les hautes énergies). Le coefficient d'absorption du continuum total diminue lorsque la

température augmente, indiquant que le rayonnement est moins absorbé à haute température.

La comparaison entre l'évolution des différentes contributions moléculaires en fonction de la température a été effectuée avec l'introduction du rayon R_p de plasma et à pression atmosphérique. On peut voir que le rayonnement total est principalement causé par C_2 lorsque la température (T) est inférieure à 8000 K. Il est également être remarqué à $T > 8000$ K, le rayonnement provenant de H_2 augmente rapidement avec l'augmentation de la température, ce qui représente la majorité. Cependant, la contribution de CH est une minorité dans toute l'intervalle de température. On a trouvé aussi que l'évolution relative des différents processus radiatifs au rayonnement total du mélange en fonction de la température provient principalement de systèmes moléculaires diatomiques dans la gamme de température $T < 4500$ K et par le spectre atomique, au-dessus de cette valeur (c.-à-d $T > 4500$ K), la contribution du continuum moléculaire reste inférieur à 1% sur toute l'intervalle de température considérée. De cet effet, ces résultats permettent d'estimer la part de rayonnement représentée par les molécules, les atomes et les ions, ou le rayonnement total est principalement est dû par les molécules à basses températures. Alors, il est généré par les atomes, les ions à des températures élevées.

Afin d'évaluer l'influence du rayonnement émis par le méthane sur la radiation totale de mélange, de nos résultats montre qu'il est beaucoup plus important que celle émise par l'hydrogène à basse température ($T < 4500$ K). Ceci est principalement dû au fait, que le spectre de carbone moléculaire est très riche. On peut également être remarqué que l'augmentation du taux d'hydrogène dans le mélange réduit l'émission du plasma dans cette gamme de température. Au-dessus de cette valeur de température ($T > 4500$ K), la densité de l'atome d'hydrogène tombe à donner naissance à l'ion H^+ , tandis que l'augmentation des densités des ions de carbone C^+ et C^{++} . Ces derniers sont responsables de la totalité du rayonnement émis par le plasma. Nous pouvons conclure que le carbone est émissif plus que l'hydrogène à des températures très élevées.

Nous notons que dans le cas d'une température fixe, le rayonnement total du plasma diminue si le rayon du plasma augmente, ce qui reflète l'impact et l'importance du phénomène d'absorption, de sorte qu'une grande partie de rayonnement est absorbé dès la traversée du premier millimètre du plasma, dont la contribution des raies de résonance représentent les plus fortement absorbés.

Les perspectives futures au terme de cette thèse concernent deux objectifs importants: prendre en compte l'effet d'auto-absorption de radiation des espèces moléculaires durant la traversée du plasma, montré l'effet de la contribution de transitions moléculaires Lié-Lié polyatomique sur le rayonnement total du mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$

Références Bibliographiques

- [1] Hayes, T. R., Dreisbach, M. A. and Thomas, P. M. et al. Reactive ion etching of InP using CH₄/H₂ mixtures: Mechanisms of etching and anisotropy, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 7, pp. 1130-1140 (1989).
- [2] Fan, W. Y., Knewstubb, P. F., Kning, M. L. et al., A Diode Laser and Modeling Study of Mixed (CH₄H₂O₂) AC Plasmas, *J. Phys. Chem. A*, 103(20), pp. 4118-4128 (2009).
- [3] Manasreh, M. O., InP and Related Compounds: Materials, Applications and Devices. Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices, New Mexico: CRC Press(2000).
- [4] Derkaoui, N., Rond, C. and Gries, T. et al., Determining electron temperature and electron density in moderate pressure H₂/CH₄ microwave plasma, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 47, 205201(2014).
- [5] Guarino, G., Di Cristofaro, F. and Carotenuto, C. et al., Effect of Thermal and Mechanical Pre-treatments on the CH₄-H₂ Production from Water Buffalo Manure in Different Process Conditions, *Chemical Engineering Transactions*, 38, pp. 205-210(2014).
- [6] Young, N. C. and Seong, C. K., (1995) Production of Hydrogen-Rich Gas from Methane by Thermal Plasma Reform, *J. Air et Waste Manage. Assoc.*, 57(12), pp. 1447-1451.
- [7] Liani, B., Rahmouni, M. and Belbachir, A. H. et al., Computation of net emission of CH₄-H₂ thermal plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30, pp. 2964-2971 (1997).
- [8] Naghizadeh-Kashani, Y., Cressault, Y. and Gleizes, A., Net emission coefficient of air thermal plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35, pp. 2925-2934 (2002).
- [9] Chauveau, S., Perrin, M. Y., Rivire, Ph. et al., Contributions of diatomic molecular electronic systems to heated air radiation *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 72(4), pp. 503-530 (2002).
- [10] Cressault, Y. and Gleizes, A., Thermal plasma properties for Ar-Al, Ar-Fe and Ar-Cu mixtures used in welding plasmas processes: I. Net emission coefficients at atmospheric pressure, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46, 415206 (2013).

- [11] Billoux, T., Cressault, Y. and Gleizes, A., Net emission coefficient for CO-H₂ thermal plasmas with the consideration of molecular systems, *J. Quant.Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 166, pp. 42-54 (2015).
- [12] Hannachi, R., “ Etude expérimentale et propriétés radiatives d’un plasma thermique induit par impact laser à la surface de milieux aqueux H₂O/CaCl₂/MgCl₂/NaCl ”. Thèse de l’Université Paul Sabatier de Toulouse, (2007).
- [13] Rouffet M-É., “ nouvelle méthode de diagnostic optique des plasmas thermiques : application au mélange argon-hydrogène-hélium ” Thèse de l’Université Paul Sabatier de Toulouse, (2007).
- [14] Mercado Cabrera, A., “ modélisation de la cinétique chimique d’un plasma en extinction dans un disjoncteur basse tension ”. Thèse de l’Université Paul Sabatier de Toulouse, (2003).
- [15] H.W. Drawin ; F. Emard « Comparative Study of Existing Theories for volume ion-electron recombination in plasmas » *Plasmaphysik*, Vo. 20, p-273. (1975)
- [16] Ecker, G.; W. Weizel *Physik* Vol. 17 pp 126 (1956)
- [17] Y.Cressault., “ Propriétés des plasmas thermiques dans des mélanges Argon-Hydrogène-Cuivre ”. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse (2001).
- [18] Boulos, M. I., Fauchais, P. and Pfender, E., *Thermal Plasmas fundamentals and Applications*, vol.1, New York/ London: Plenum (1994).
- [19] Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. et Bird, B.R. John Wiley & Sons, *Molecular theory of gases and liquids*, New-York (1964).
- [20] Drawin, A. W; Felenbok , P. « Data for plasma in local thermodynamic equilibrium » Ed. Gauthier – Villars, Paris (1965)
- [21] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Elements/index.html>
- [22] Chase J.M.W., Davies C.A., Downey J.R.J., Frurip D.J., McDonald R.A., Syverud A.N. “ Janaf thermodynamic tables third edition”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, U.S. National Bureau of Standards, 14, (1985)
- [23] Herzberg, G. “Spectra of Diatomic Molecules”. New York: Van Nostrand einhold. (1950)
- [24] Bacri J., Raffanel S. *Plasma. Chem. Phys.* 7, 53, 5719, (1987)

- [25] Morse P.M. "Diatomic molecules according to the waves mechanics. II. Vibrational levels" *Physical review*. vol. 34, 57-64. (1929)
- [26] Huber K.P., Herzberg G. "Molecular spectra and molecular structure. Constants of diatomic molecules" Van Nostrans Reinhold, New York, vol. 4, (1979)
- [27] Godin D, Trèpanier J Y., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 24 : 447(2004)
- [28] Okuda, S, Ueda Y., Murai Y., Miyamoto T., Doi Y et Uenosono, Spectroscopic C, approach to the analysis of high current arcs in *SF₆*, *IEEE Transactions on plasma science*, PS-8 395-399 (1980).
- [29] Amamou H., Bois A., Ferhat B., Redon pR., Rossetto B et Matheron P, Correction of self-absorption spectral line and ratios of transition probabilities for homogeneous and LTE plasma, *J.Q.S.R.T.*, 75 747-763 (2002) .
- [30] M.Gongassian, Étude théorique du rayonnement émis par un plasma d'hexafluorure de soufre, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse (1986).
- [31] Sahal-Brechot S. *Astron. & Astrophys.* 1, 91-123, (1969)
- [32] Cabannes F., Chapelle J. "Spectroscopic plasma diagnostic in reaction under plasma conditions", 1, Chap. 7, Wiley Interscience, vol 1, ch. 7, Venugopalan, Wiley Interscience, New-York (1971)
- [33] Robinson E et Geltman S, «Single- and Double-Quantum Photodetachment of Negative Ions», *Physical Review*, vol. 153, no. 1, p. 4-8, (1967).
- [34] Neynaber R., Marino L., Rothe E., et Trujillo S., «Scattering of Low-Energy Electrons by Atomic Hydrogen», *Physical Review*, vol. 124, no. 1, p. 135-136,(1961).
- [35] Gleizes A., Gongassian M., et Rahmani B., «Continuum absorption coefficient in *SF₆* and *SF₆-N₂* mixture plasmas», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 22, no. 1, p. 83-89, (1989).
- [36] Cabannes F et Chapelle J., *Spectroscopic Plasma Diagnostics*. New York: John Wiley & Sons, (1971).
- [37] Grant I., «Calculation of Gaunt factors for free-free transitions near positive ions», *M.N.R.A.S.*, vol. 118, p. 241, (1958).
- [38] McDaniel E., *Collision phenomena in ionized gases*. New York: Wiley, (1964).

- [39] D'yachkov L. G., Golubev O. A., Kobzev G. A., et Vargin A. N., «Studies of continuum radiation from nitrogen, oxygen and carbon dioxide plasmas in the vacuum ultraviolet region», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 20, no. 2, p. 175-189, (1978).
- [40] Traving G. "Plasma diagnostics", Chp.II, Lochte-Holtgreven, Ed. (1968)
- [41] Raynal G., Vergne P.J., Gleizes A.J. *Phys. D : Appl, Phys.* 28, 508-515 (1995).
- [42] Sahal-Brechot S. *Astron. & Astrophys.* 1, 91-123, (1969)
- [43] Karabourniotis D. "Spectroscopie des décharges dans le mercure en régime alternatif", Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n° 793, (1977)
- [44] Omont A., Meunier J. *Phys. Rev.* 169, 92, (1968)
- [45] Liani B. "calcul du coefficient d'émission nette dans les plasmas thermiques formés de mélanges de gaz et de vapeurs métallique". Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n° 1103, (1992)
- [46] Griem H.R "Plasma Spectroscopy", McGraw-Hill Book Co, NY, p. 97 (1964)
- [47] Kepple P et Griem H.R., Improved stark profile calculations for the hydrogen lines $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$ and $H\delta$, *Phys. review*, 173 (1968).
- [48] Griem H.R., *Spectral line broadening by plasmas*, Academic Press. New York (1974).
- [49] Vidal C.R., Cooper J et Smith E.W., Hydrogen Stark-broadening tables, *Astrophys.J.Supplement*, 25 37-136(1973)
- [50] Griem H.R. "Spectral line Broadening by Plasma", *Phys. Rev.* vol. 128, n°3, 997, (1962)
- [51] Liebermann R W et Lowke J J, *J.Q.S.R.T.* **16**, 253 (1976)
- [52] Naghizadeh-Kashani Y. "Calcul du transfert radiatif dans un plasma d'air". Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n°3488, (1999)
- [53] Rahmani B. "Calcul de l'émission nette du rayonnement des arcs dans l'hexafluorure du soufre (SF6) et dans les mélanges d'hexafluorure de soufre-azote". Thèse de l'Université Paul Sabatier, n°994, U.P.S Toulouse (France), (1989)
- [54] Dravin H W et Emard F, *Beitr Plasma Physik*, **13**, 143 (1973)
- [55] Cressault Y, "Propriétés des plasmas thermiques dans des mélanges Argon-Hydrogène-Cuivre", Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (2001)

- [56] Damien Studer, Analyse quantitative d'un plasma d'air subsonique simulant les conditions de rentrée atmosphérique, Thèse de l'Université de Rouen, (2008)
- [57] D.Silva P.L., simulation des propriétés radiatives du plasma entourant un véhicule traversant une atmosphère planétaire à vitesse hypersonique Application à la Planète Mars, Thèse de l'Université d'ORLEANS, (2004)
- [58] Zare R. N., Schemeltekopf A. L., Harrop W. J., Albritton D. L., "A Direct Approach for the Reduction of Diatomic Spectra to Molecular Constants for the Construction of RKR Potentials", Journal of Molecular Spectroscopy, Vol. 46, pp. 37-66, (1973).
- [59] Nicolet M., Cieslik S., Kennes R., "Aeronomic Problems of Molecular Oxygen Photodissociation - V. Predissociation in the Schumann{Runge Bands of Oxygen", Planet. Space Sci., Vol. 37, pp. 427-458, (1989).
- [60] Miller S. L., Townes C. H., "The Microwave Absorption Spectrum of $(O^{16})_2$ and $O_{16}O_{17}$ ", Phys. Rev., Vol. 90, pp. 537-543, (1953).
- [61] Laux C. O., "Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasmas", Thèse de Doctorat, Stanford University, HTGL Report No. T-288, Aug.(1993).
- [62] Herzberg G., "Spectra of Diatomic Molecules", D. Van Nostrand Company Inc., Vol. I. Spectra of Diatomic Molecules, 2nd Ed., Sep. (1965).
- [63] Budo A., "Über die Triplett-Bandentermformel für den Allgemeinen Fall und Anwendung Derselben auf die $B^3\pi$ und $^3\pi$ Terme des N_2 -Molekuls", Z. Physik, Vol. 96, pp. 219-229, (1935).
- [64] Larsson M., «Conversion formulas between radiative lifetimes and other dynamical variables for spin-allowed electronic transitions in diatomic molecules», vol. 128, no. 2, p. 291-98, (1983).
- [65] Kovacs I., Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules. Adam Hilger Ltd : London(1969)
- [66] Budò A., Zeitschrift für Physik, 98 : 437(1936)
- [67] Whiting E E, Schadee A, Tatum J B et al., J. Mol. Spec, 80 : 249(1980)
- [68] Babou Y., Transferts radiatifs dans les plasmas de mélanges CO_2-N_2 : base de données spectroscopiques, étude expérimentale et application aux rentrées Atmosphériques. [Ph.D] University Paris sud, France (2007)

- [69] Billoux T, Cressault Y, Gleizes A., J. Quant. Spectrosc.Radiat. Transfer,133 : 434(2014)
- [70] Abgrall A, Roueff E, Launay F, et al., Canadian Journal of Physics,72 : 856(1994)
- [71] <http://molat.obspm.fr/index.php?page=pages/Molecules/H2/H2can94.php>
- [72] Babou Y, Rivière P, Perrin M-Y, et al., J. Quant. Spectrosc.Radiat. Transfer, 110 : 89(2009)
- [73] Kuznetsova L, Surzhikov S., High Temp, 37 : 374(1999)
- [74] Padial N T, Collins L A, Schneider B I., The Astrophysical Journal, 298 : 369(1985)
- [75] Pouilly B, Robbe J M, Schamps J, et al., Journal of Physics B : Atomic And Molecular Physics, 16 : 437(1983)
- [76] Cook G R , Metzger P H., J. Opt. Soc. Amer, 54 : 968(1964)
- [77] Kelly H P., Chemical Physics Letters, 20 : 547(1973)
- [78] Yan M, Sadeghpour H R, Dalgarno A., The Astrophysical Journal, 496 : 1044 (1998)
- [79] Barsuhn J, Nesbet R K., The Journal of Chemical Physics, 68 : 2783 (1978)
- [80] Walker T. E. H., H. P. Kelly., Chemical Physics Letters, 16 : 511 (1972)
- [81] Metzger P H, Cook G R., The Journal of Chemical Physics, 41 : 642 (1964)
- [82] Lee L C, Carlson R W, Judge D L, et al., J. Quant. Spectrosc.Radiat. Transfer, 13 : 1023 (1973)

EFFECT OF MOLECULES IN RADIATIVE EMISSION FROM THE THERMAL PLASMAS OF CH₄–H₂ MIXTURES

S. Ailas,¹ B. Liani,¹ & A.K. Ferouani^{1,2,*}

¹LPT, Université A. Belkaid, Faculté des Sciences, Département de Physique, 13000, Tlemcen, Algeria

²Ecole Préparatoire en Sciences et Techniques, Département de Physique, BP 165 RP Bel Horizon, 13000, Tlemcen, Algeria

*Address all correspondence to: A.K. Ferouani, E-mail: ferouani_karim@yahoo.fr

The paper presents a numerical model of the radiation escaping from the thermal plasma made of the mixtures of methane CH₄ and hydrogen H₂. This simulation is performed at L.T.E. (Local Thermodynamic Equilibrium) at atmospheric pressure in the temperature interval from 300 to 30,000 K. The total radiation plasmas obtained by the summation of all the contributions (atomic continuum, atomic lines, molecular continuum, and molecular bands) are described in detail. In this paper, we focus on the contribution by the molecular species. Several figures are proposed to illustrate the influence of these molecules depending on the temperature, pressure, and the plasma size.

KEY WORDS: molecular bands, thermal plasma, methane, hydrogen

1. INTRODUCTION

The plasma physics at high energy density, which can cover the enthalpy process, and provides an optimal temperature range for accelerating chemical reactions, and improves the energy efficiency benefits of chemical processes.

The thermal plasma processes have proven their technological advantage in a wide variety of fields for over twenty years. The use of CH₄–H₂ mixtures has been significant in the area of material processing (Hayes et al., 1989), which are of promising use in the optoelectronics, metallurgy, solar cells, laser diode (Fan et al., 2009), semi-conductor (Manasreh, 2000), microwave plasma (Derkaoui et al., 2014), petroleum and chemical industries, etc. Various studies have investigated the CH₄–H₂ production technology (Guarino et al., 2014; Young and Seong, 2007).

The radiation emitted by the plasma is an important phenomenon of transporting energy in the thermal plasma, and a significant term in the energy balance. Its knowledge is necessary for the determination of the temperature profile. It can also be used as a means of diagnosis that can provide valuable information about plasma (concentration, temperature, frequency. . .).

Our study deals with the calculation of the N.E.C. (Net Emission Coefficient) for isothermal and homogeneous plasmas (Naghizadeh-Kashani et al., 2002; Chauveau et al., 2002; Cressault and Gleizes, 2013; Billoux et al., 2015).

Recently, Liani et al. (1997) evaluated the N.E.C. in total radiation that escapes from $\text{CH}_4\text{-H}_2$ plasma. Only in this research, the contribution of the diatomic molecular bands was neglected so that the results are valid for the temperature $T \geq 5000$ K.

This paper presents a comprehensive work aiming at characterizing the radiative properties of $\text{CH}_4\text{-H}_2$ plasmas at local thermal and chemical equilibrium. Spectroscopic databases for the main radiation mechanisms are gathered and used to compare relative contributions of different species and to compute the N.E.C. at atmospheric pressure in various temperature conditions ($300 \leq T \leq 30 \times 10^3$ K), molar fraction ratio of the initial composition, and at the radius R_p required for the N.E.C. calculations.

It is worth mentioning that the plasma radiation is emitted mainly by any molecule, neutral or charged particles. The total radiation is the sum of two contributions. The first, in our case, an atomic radiation is emitted by the atomic species (C, C^+ , C^{++} , C^{+++} , H, and H^+). It consists of a spectrum of discrete lines and a continuous one. The second effect of the molecular contribution is not negligible as the temperature does not exceed 10,000 K, in fact, the molecules in this temperature range are not totally dissociated and play an important role in the whole mixture radiation.

2. NUMERICAL METHOD

We have calculated the molecular radiation at various temperatures in the $300 \leq T \leq 30,000$ K range and atmospheric pressure, on assumption that the plasma is in local thermodynamic equilibrium (L.T.E.) (assuming the plasma is isothermal homogeneous). We take into account the bands and continuum for diatomic species (C_2 , H_2 , and CH), the polyatomic species (CH_4 , C_2H_2 , and C_2H_4), molecular continuum is also included. Moreover, detailed calculations of radiation for atomic species have been published recently by Gleizes et al. (1993). Finally, the total radiation plasmas are obtained by the summation of all the contributions: atomic continuum, atomic lines, molecular continuum, and molecular bands.

2.1 Computation of the Plasma Composition

The radiation calculation of plasma is based on the knowledge of the plasma composition. In L.T.E., the mixture compositions is calculated using the law of mass action and the chemical base concept defined by Godin and Trépanier (2004). Low-temperature (Virial) (Hirschfelder et al., 1964) and high-temperature (Debye-Hückel) (Boulos et al., 1994) pressure corrections are taken into account. The calculation of I.P.F. (Internal Partition Functions) of atoms and their positive ions with electronic level energies and degeneracies are extracted from the NIST "Atomic Spectra Database." For molecular

species, the spectroscopic data (vibrational, rotational constants, Dunham coefficients, degeneracies and frequencies, moments of inertia and symmetry numbers) essential to the calculation of the I.P.F. of molecules were borrowed from (Chase et al., 1985; Huber and Herzberg, 1978).

In this paper, 25 chemical species were used in the calculations of the mixture: e^- , C, C^+ , C^{++} , C^{+++} , H, H^+ , C_2 , C_2^+ , C_2^- , H_2 , H_2^+ , H_2^- , CH, CH^{-2} , CH_2 , CH_3 , CH_4 , C_3 , C_3^- , C_2H , C_2H_2 , C_2H_4 , C_4 , and C_5 .

The computation of the plasma composition of an 80% CH_4 –20% H_2 as a function of the whole temperature range 300–30,000 K at a pressure of 0.1 MPa is given as an example (Fig. 1). In the low-temperature range $300 \leq T \leq 3200$ K, the mixture is largely dominated by molecules of CH_4 , H_2 , and C_2H_4 . For $3400 \geq T \geq 13,000$ K, atomic species are dominant (plasma is dissociated) and for $T \geq 14,100$ K, charged particles are in majority as the effect ionization.

2.2 Emission of Molecular Bands

The energy levels of a diatomic molecule are calculated according to the usual Born–Oppenheimer approximation (Herzberg, 1950) can be written as

$$E = hc[T_e + \xi(v) + \Gamma_v(J)], \quad (1)$$

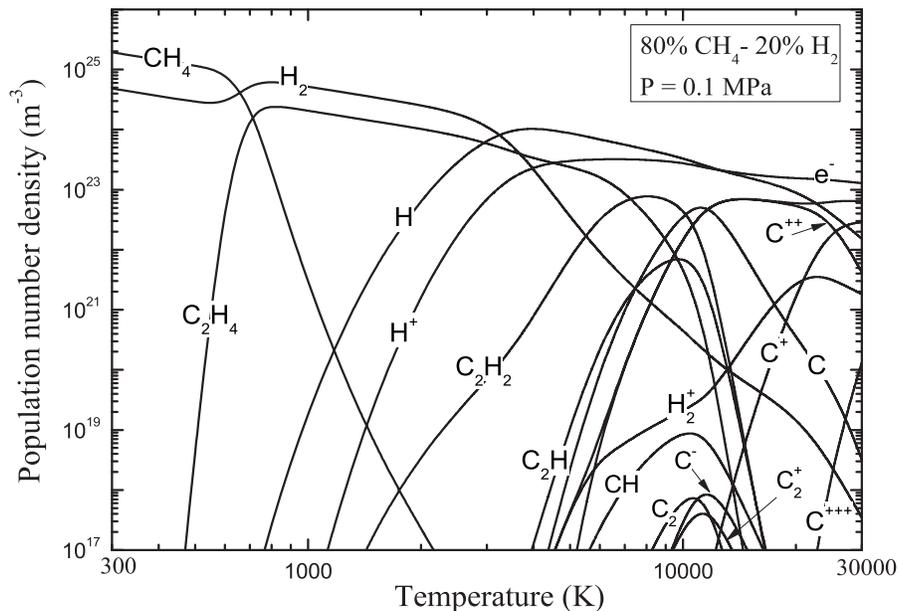


FIG. 1: Equilibrium composition of a 80% CH_4 –20% H_2 mixture as a function of the temperature at $p = 0.1$ MPa

where T_e , $\xi(v)$, and $\Gamma_v(J)$ are the electronic, vibrational, and rotational energies, respectively; h is Planck's constant, and c is the velocity of light in vacuum. The quantities $\xi(v)$ and $\Gamma_v(J)$ can be expressed as Herzberg (1950)

$$\xi(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \quad (2)$$

$$\Gamma_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (3)$$

with

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \quad (4)$$

$$D_v = D_e + \beta_e (v + 1/2) + \dots, \quad (5)$$

where B_v and D_v are the rotational and centrifugal distortion rotational constants, ω_e , $\omega_e \chi_e$, and $\omega_e y_e$ are the vibration constants and B_e , α_e , γ_e , D_e , and β_e are the spectroscopic constants.

For the Klein–Dunham coefficients there is a clear and unambiguous determination of level positions obtained from the relationship (Dunham, 1932)

$$E_{e,v,J} = \sum_{i,j} Y_{i,j} \left(v + \frac{1}{2} \right)^i [J(J+1)]^j, \quad (6)$$

where $i = 1, 10$ and $j = 1, 7$ are the natural numbers.

In this work, we have chosen most recent spectroscopic constants (matrix values of Klein–Dunham) given in Da-Silva and Ddeck (2006), Zachwieja (1995), Luque and Crosley (1996), Herzberg and Johns (1969), Kalemios et al. (1999), Huber and Herzberg (1979).

The integrated emission (in $\text{W m}^{-3} \text{sr}^{-1}$) for molecular line (J_1 and J_2) transition is given by the relationship

$$\varepsilon = \frac{h c \sigma}{4\pi} A_{n_2, v_2, K_2, J_2}^{n_1, v_1, K_1, J_1} N(n_1, v_1, K_1, J_1, p), \quad (7)$$

where n_1 , v_1 , and J_1 are the quantum numbers of the emitting electronic levels, vibrational and rotational, respectively, σ (in cm^{-1}) is the wave number, $N(n_1, v_1, K_1, J_1, P)$ is the population number density, and $A_{n_2, v_2, K_2, J_2}^{n_1, v_1, K_1, J_1}$ represents the probability of transition (in s^{-1}), which can be written as Whiting et al. (1980)

$$A_{n_2, v_2, K_2, J_2}^{n_1, v_1, K_1, J_1} = A_{n_2, v_2}^{n_1, v_1} A_{K_2, J_2}^{K_1, J_1}, \quad (8)$$

where $A_{n_2, v_2}^{n_1, v_1}$ means the Einstein coefficient (in s^{-1}) and $A_{K_2, J_2}^{K_1, J_1}$ is the probability of rotational transition given by

$$A_{K_2, J_2}^{K_1, J_1} = \frac{S_{K_2, J_2}^{K_1, J_1}}{2J_1 + 1}, \quad (9)$$

where $S_{K_2, J_2}^{K_1, J_1}$ is the Hönl–London coefficient with normalization. It can be written as Whiting et al. (1980)

$$\sum S_{K_2, J_2}^{K_1, J_1} = [2 - \delta_{0, \Lambda_1} \delta_{0, \Lambda_2}] (2S_1 + 1) (2J_1 + 1), \quad (10)$$

where $\delta_{0, \Lambda}$ means the Kronecker delta and $2S_1 + 1$ is the spin multiplicity of the upper electronic, where $\delta_{0, \Lambda} = 1$ if the value of the quantum number $\Lambda = 0$ and $\delta_{0, \Lambda} = 0$ if $\Lambda \neq 0$.

The population (Boltzmann distribution) of the emitting level can be written as

$$N(n_1, v_1, K_1, J_1, p) = \left(\frac{N(T)}{Q_{\text{int}}(T)} \right) \Phi(2J_1 + 1) \times \exp \left(- \frac{h c}{k_B T} [T_{e1} + \xi(v_1) + \Gamma_{v1}(J_1)] \right), \quad (11)$$

where $N(T)$ is the total molecular density considered (in m^{-3}), $Q_{\text{int}}(T)$ is the internal partition function, and Φ is a factor depending on the parity of the level.

It should be mentioned here that for the calculations of the Einstein coefficient, the values of C_2 , H_2 , and CH were taken from Babou (2007), Abgrall et al. (1994), www.molat.obspm.fr, Billoux et al. (2014). We now give the Hönl–London factors that involve C_2 , H_2 , and CH given by Kovacs (1969), Budo (1935). As also mentioned, the lambda-doubling has not been taken into consideration for the Π states. The main systems considered in this paper were referenced in Table 1. Every molecular system was dealt in the coupling Hund's case "b."

In Table 2, we present the results for the optically thin source strength (optically thin plasmas) obtained for the molecular bound-bound transitions of electronic systems we provide the results only for the species C_2 . We have compared our values with the results from earlier works at three selected values of $T = 1000, 5000, \text{ and } 10,000$ K. We found that our values are in good agreement with those obtained in Billoux et al. (2015), Babou et al. (2008), Kuznetsova and Surzhikov (1999).

2.3 Molecular Continuum

The molecular continuum (thermal plasmas) emission spectrum is mainly due to the photodissociation or/and photoionization. The absorption cross section is available in the literature for standard conditions $T = 300$ K and atmospheric pressure ($p = 0.1$ MPa) as reported in Itikawa et al. (1989), Gongassian (1986), Liani (1992), Hannachi et al. (2008). The spectral absorption coefficient is given by

TABLE 1: Diatomic molecule electronics of C₂, H₂, and CH. The rows give band system: (a) Swan, (b) Ballik–Ramsay, (c) Fox–Herzberg, (d) Phillips, (e) Deslandres-D’Azambuja, (f) Mulliken, (i) Lyman, (j) Werner, and (k) Infrarouge

Diatomic Species	Band System	Transition	0 : ν_{\max}^1 ; 0 : ν_{\max}^2
C ₂	(a)	$d^3\pi_g \rightarrow a^3\pi_u$	0 : 18 ; 0 : 33
	(b)	$b^3\Sigma_g^- \rightarrow a^3\pi_u$	0 : 41 ; 0 : 39
	(c)	$e^3\pi_g \rightarrow a^3\pi_u$	0 : 15 ; 0 : 35
	(d)	$A^1\pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	0 : 35 ; 0 : 21
	(e)	$C^1\pi_g \rightarrow A^1\pi_u$	0 : 09 ; 0 : 32
	(f)	$D^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	0 : 22 ; 0 : 21
H ₂	(i)	$B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	0 : 37 ; 0 : 13
	(j)	$C^1\pi_g^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	0 : 13 ; 0 : 14
CH		$X^2\pi \rightarrow X^2\pi$	0 : 12 ; 0 : 11
	(k)	$A^2\Delta \rightarrow X^2\pi$	0 : 07 ; 0 : 12
		$B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\pi$	0 : 01 ; 0 : 12
		$C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\pi$	0 : 02 ; 0 : 12

$$K_\lambda^{\text{cont-mol}}(T) = N_{\text{mol}}(T) \cdot \sigma_{\text{abs}}(\lambda), \quad (12)$$

where N_{mol} is the number density of the molecule and σ_{abs} indicates the photo-absorption cross section.

The species considered in this paper are: the diatomic C₂, H₂, and CH and polyatomic CH₄, C₂H₂, and C₂H₄ molecules, where the common photo-absorption cross sections at $T = 300$ K were taken or calculated from Padial et al. (1985), Pouilly et al. (1983) for C₂, Cook and Metzger (1964), Kelly (1973), Yan et al. (1998) for H₂, Barsuhn and Nesbet (1978), Walker and Kelly (1972) for CH, Metzger and Cook (1964) for C₂H₂, Metzger and Cook (1964), Lee et al. (1973) for CH₄ and C₂H₄.

2.4 Atomic Spectrum

In thermal plasma at in L.T.E., the radiation may be described by using the emission coefficient ϵ_ν (as a function of the frequency ν) (Gleizes et al., 1992):

$$\epsilon_\nu(T) = B_\nu(T) k'_\nu(T), \quad (13)$$

TABLE 2: Optically thin radiative source (in W molecule⁻¹ sr⁻¹) of the electronic systems C₂, for three different values of temperature selected. The rows give band system (*a*: Swan, *b*: Ballik–Ramsay, *c*: Fox–Herzberg, *d*: Phillips, *e*: Deslandres–D’Azambuja, and *f*: Mulliken). The present results designated A.L.F. compared with those obtained from (Billoux et al., 2015), designated B.C.G., (Badou et al., 2008) designated B.R.P., and (Kuznetsova and Surzhikov, 1999) designated K.S. $x[y]$ denotes $x \times 10^y$

<i>T</i> (K)	Band System	A.L.F.	B.C.G.	B.R.P.	K.S.
1000	<i>a</i>	1.551[-25]	1.51[-25]	1.527[-25]	1.540[-25]
	<i>b</i>	6.814[-20]	6.72[-20]	6.534[-20]	6.491[-20]
	<i>c</i>	3.747[-38]	3.84[-38]	3.837[-38]	3.695[-38]
	<i>d</i>	3.961[-21]	3.94[-21]	3.821[-21]	3.806[-21]
	<i>e</i>	5.311[-34]	3.01[-34]	5.649[-34]	2.757[-34]
	<i>f</i>	1.379[-39]	1.18[-39]	1.179[-39]	1.180[-39]
5000	<i>a</i>	7.815[-16]	9.91[-16]	7.225[-16]	7.045[-16]
	<i>b</i>	8.216[-17]	8.01[-17]	7.106[-17]	6.155[-17]
	<i>c</i>	2.324[-18]	2.69[-18]	2.524[-18]	2.241[-18]
	<i>d</i>	4.716[-17]	4.58[-17]	4.076[-17]	3.974[-17]
	<i>e</i>	3.154[-17]	1.79[-17]	3.909[-17]	1.723[-17]
	<i>f</i>	2.341[-18]	2.11[-18]	2.121[-18]	2.080[-18]
10,000	<i>a</i>	7.414[-15]	—	7.614[-15]	7.358[-15]
	<i>b</i>	2.380[-16]	—	1.590[-16]	1.013[-16]
	<i>c</i>	3.319[-16]	—	3.617[-16]	3.115[-16]
	<i>d</i>	1.784[-16]	—	1.201[-16]	1.032[-16]
	<i>e</i>	3.613[-15]	—	3.133[-15]	1.459[-15]
	<i>f</i>	6.654[-16]	—	6.300[-16]	6.218[-16]

where $B_\nu(T)$ is the Planck function. The monochromatic absorption $k'_\nu(T)$ coefficient can be written as

$$k'_\nu(T) = k_\nu(T) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right], \quad (14)$$

where $k_\nu(T)$ is the absorption coefficient.

Isothermal plasma at high temperature. The N.E.C. at the center corresponding to the difference between the radiation emitted at this point and the radiation emitted by

other points of the sphere and absorbed at the center is written as Liebermann and Lowke (1976)

$$\varepsilon_N(T, R_p) = \int_0^\infty B_\nu(T) k'_\nu(T) \exp[-k'_\nu(T) R_p] d\nu. \quad (15)$$

To calculate the line N.E.C., we have to know which profile relies on phenomena broadening. The profile of wider thermal movements of emitting atoms (Doppler) is Gaussian. The transmitter atom may be subjected by surrounding particles interactions causing the pressure effect (Stark broadening, Van der Waals and resonance), (Cressault et al., 2010). It leads to a Lorentzian profile. When considering two effects, the overall line profile is the Voigt one (Traving, 1968; Drawin and Emard, 1973), which is a convolution of the Lorentz and Doppler line shapes.

The atomic species are the cause of the production of the whole radiation. This latter is due to the superposition of a line spectrum and continuum radiation, itself derived from many processes (radiative recombination, radiative capture, and Bremsstrahlung).

There are often resonance lines or lines with a low level below four of the atoms considered atoms. In this paper, around 6172 lines are treated and self-absorbed lines represent 9% of the total number of the lines listed in Table 3.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

We have computed the plasma radiation formed from a CH₄-H₂ mixture in the temperature range $300 \leq T \leq 30 \times 10^3$ K range. These computations were carried out with the following species taken into account atomic species (C, C⁺, C⁺⁺, C⁺⁺⁺, H, and H⁺) and molecular ones (C₂, C₂⁺, C₂⁻, H₂, H₂⁺, H₂⁻, CH, CH₃, C₃, C₃⁻, C₂H, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₄, and C₅).

3.1 Emission of the Continuum

The total continuum radiation is obtained by summing the continuum of atomic and molecular species with temperature, pressure, and wavelength.

In Fig. 2, we plot the of atomic species radiation and molecular spectrum versus the continuum absorption coefficient for a 80% CH₄-20% H₂ mixture as a function of the frequency (ν) at $T = 10 \times 10^3$ K and atmospheric pressure. It can be seen from Fig. 2 that there are four important jumps in the evolution of the absorption coefficient. The first three correspond to the photoionization of carbon C produced at $\sim 2.07 \times 10^{15}$, ~ 2.42

TABLE 3: Number of lines for each atomic species

Species	C	C ⁺	C ⁺⁺	H
Total number of lines	5323	532	87	230
Self-absorbed lines	371	116	28	39

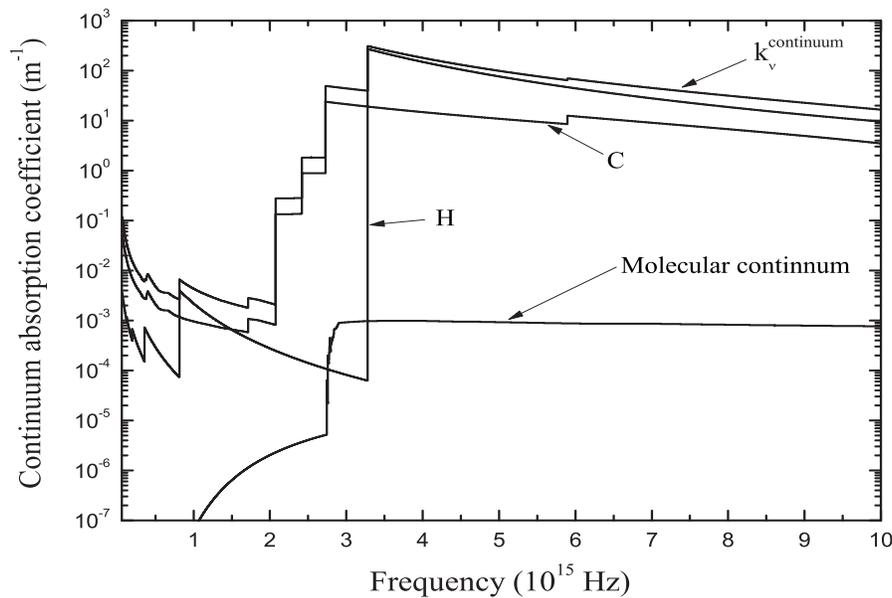


FIG. 2: Contribution of atomic species radiation and molecular spectrum to the continuum absorption coefficient for the 80% CH₄–20% H₂ mixture at $T = 10 \times 10^3$ K and $p = 0.1$ MPa

$\times 10^{15}$, and $\sim 2.72 \times 10^{15}$ Hz. The fourth jump, localized at $\nu \sim 3.28 \times 10^{15}$ Hz, is associated with the ionization of hydrogen H.

The difference observed in the amplitude of jumps between the atomic species is explained by the linear dependence of the form of the photo-ionization cross section on the particle densities and ionization potential. The molecular contribution is totally negligible whatever the frequency. Therefore, the continuum atomic in the spectral range IR–UV becomes more pivotal. The total continuum absorption coefficient depends only on the atomic collisional phenomena.

Figure 3 shows the continuum absorption coefficient of a 80% CH₄–20% H₂ mixture at atmospheric pressure as a function of ν , shown for five temperatures between the values 10,000 K and 30,000 K.

In the low-frequency range $0.06 \times 10^{15} \leq \nu \leq 2.07 \times 10^{15}$ Hz and similarly in the far infrared region for the five temperatures, the coefficient k'_ν decreases more rapidly, for example, at $T = 20 \times 10^3$ K the absorption coefficient (k'_ν) varies from 0.73 to 0.0049 m^{-1} .

It can also be noticed from Fig. 3 that as $\nu \geq 2.07 \times 10^{15}$ Hz, the k'_ν varies rapidly and decreases with increasing temperature, which is shown in the diminution of the total atomic density. Ionization and dissociation phenomena are dominant in this frequency

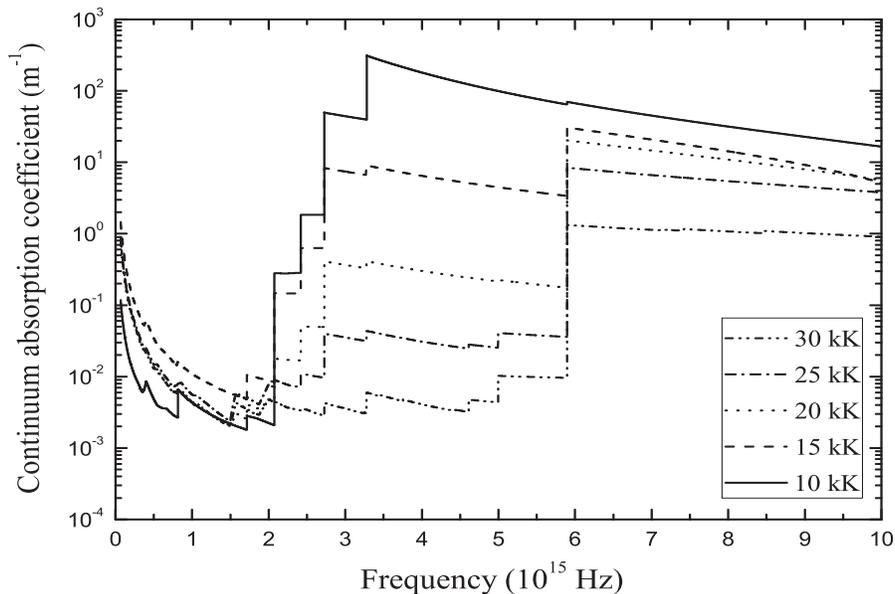


FIG. 3: Continuum absorption coefficient for the 80% CH₄–20% H₂ mixture at $p = 0.1$ MPa

range (high energies). The total continuum absorption coefficient decreases when the temperature increases, showing that the radiation is less absorbed at a high temperature.

3.2 Evolution of Various Radiative Processes to N.E.C.

To assess the comparison between the evolution of different species of molecules to a radiative rate of the 80% CH₄–20% H₂ mixture as a function of temperature, we calculated the inclusion the plasma radius R_P and at atmospheric pressure. It can be seen from Fig. 4 that the total radiation is mainly caused by C₂ when the temperature (T) is less than $T \sim 8000$ K. It can also be noticed at $T \geq 8000$ K that the H₂ radiation increases rapidly with temperature, however, CH has a less effect in the entire range of temperatures.

Figure 5 shows the relative evolution of various radiative processes for a 80% CH₄–20% H₂ mixture as a function of temperature, calculated at $R_P = 5$ cm. It is clear that the total radiation is emitted mainly from diatomic molecular systems in the temperature range $0 \leq T \leq 4500$ K. Above this value (i.e., $T \sim 4500$ K), the contribution of the molecular continuum remains lower than 1% over the whole temperature range considered. This figure allows us to estimate the share of radiation emitted by the molecules, atoms, and ions, or the total radiation is mainly resulted from the molecules at low temperatures, or from atoms and ions at high temperatures.

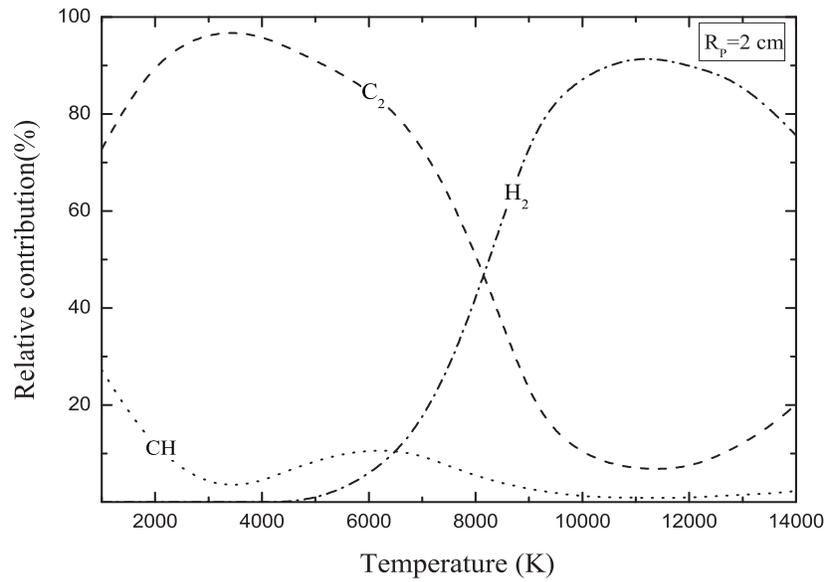


FIG. 4: Relative evolution of the molecules on a radiation of the 80% CH_4 -20% H_2 mixture at $p = 0.1$ MPa. The plasma radius is taken to be $R_P = 2$ cm

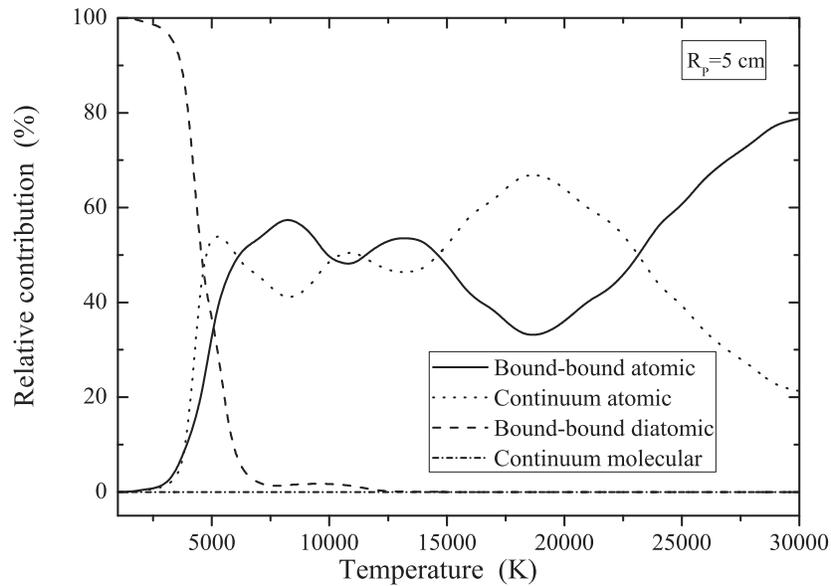


FIG. 5: Relative contribution of the various radiative processes to the radiation for 80% CH_4 -20% H_2 mixture as a temperature T , shown for value of $R_P = 5$ cm and $p = 0.1$ MPa

3.3 Evolution of H₂ Proportionally with the N.E.C. of a CH₄–H₂ Mixture

To assess the influence of the radiation emitted by methane, it can be seen from Fig. 6 that it is much more important than that emitted by hydrogen at a low temperature (i.e., $T < 4500$ K). This is mainly due to the fact that the molecular spectrum containing carbon is very rich. It can also be noticed (see Fig. 6) that the increase of the hydrogen rate in the mixture reduces the emission of plasma in this temperature range. Above this temperature value (i.e., $T \geq 4500$ K), the density of the hydrogen atom falls to give rise to the H⁺ ions, whereas the densities of the ions of carbons, C⁺ and C⁺⁺, increase. The latter is responsible for the totality of the radiation emitted by plasmas. We can conclude that carbon is more emissive than hydrogen at very high temperatures.

3.4 Evolution of the Plasma Radius R_P

Figure 7 displays the N.E.C. of a 80% CH₄–20% H₂ mixture as a function of temperature at atmospheric pressure, for four selected thicknesses ($R_P = 0$ mm, $R_P = 5$ mm, $R_P = 1$ cm, and $R_P = 5$ cm). We first note that in the case of a fixed temperature, the total radiation of the plasma decreases if the plasma radius increases, reflecting the impact and importance of the absorption phenomenon that increases with the optical thickness. Most of the radiation is also absorbed since the very first millimeters.

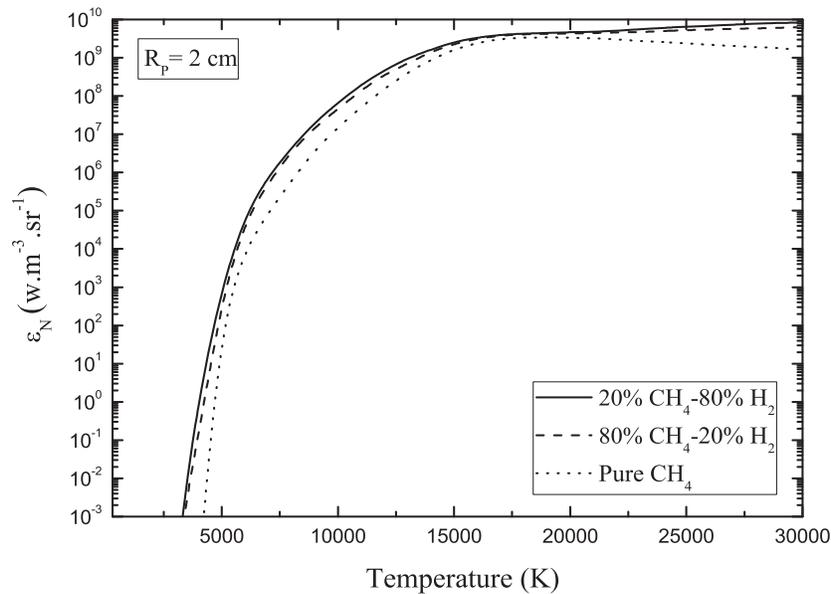


FIG. 6: Impact of H₂ on the N.E.C. of CH₄–H₂ mixtures as a temperature T , shown for value of $R_P = 2$ cm and $p = 0.1$ MPa

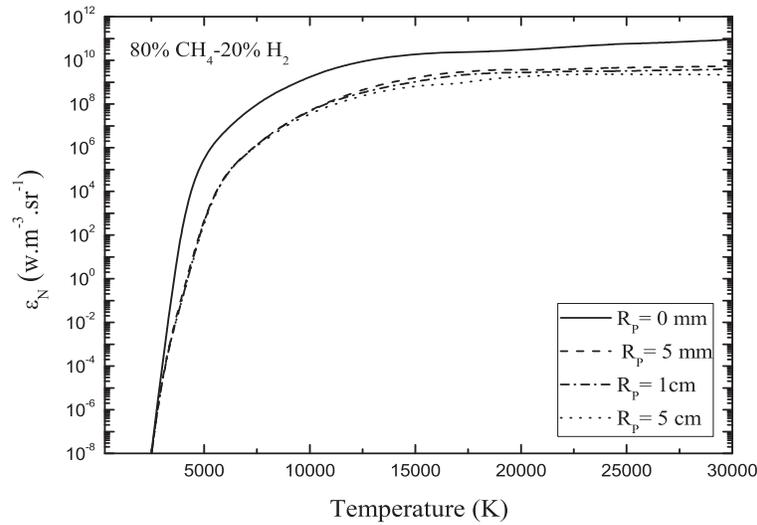


FIG. 7: Impact of the plasma radius on the N.E.C. of 80% CH₄-20% H₂ mixture as a function of temperature at $p = 0.1$ MPa, for four selected R_P

4. CONCLUSIONS

In this work, we have presented a numerical model for the radiation escaping from thermal plasma originating in mixtures of methane CH₄ and hydrogen H₂. This simulation investigation is performed at the L.T.E. Different molar compositions and various thicknesses are taken into account to calculate the N.E.C. for the CH₄-H₂ mixtures, for temperatures between 300 and 30,000 K at atmospheric pressure ($p = 0.1$ MPa). The results showed that the radiation emitted by the molecular bands are predominant at a low temperature ($T \leq 4500$ K). In this study we highlighted that the molecular continuum could represent up to 1% of the total radiation of the mixture. While the volume of plasma rises, the results also revealed that the emission of the plasma loses a part of its value. The results showed that increasing the proportion of hydrogen in the mixture reduces the radiation for all temperatures and all plasmas thicknesses.

We hope to extend our calculations to include the polyatomic molecular lines (polyatomic bound-bound) contribution in the near future.

REFERENCES

- Abgrall, A., Roueff, E., Launay, F., and Roncin, J.Y., The $B^1 \Sigma_u^+ \rightarrow X^1 \Sigma_g^+$ and $D^1 \Pi_u \rightarrow X^1 \Sigma_g^+$ band systems of molecular hydrogen, *Canad. J. Phys.*, vol. **72**, no. 11-12, pp. 856-865, 1994.
- Babou, Y., Riviere, P., Perrin, M.Y., and Soufiani, A., Spectroscopic data for the prediction of

- radiative transfer in CO_2N_2 plasmas, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. **110**, no. 1-2, pp. 89–108, 2008.
- Babou, Y., Transferts radiatifs dans les plasmas de mélanges $\text{CO}_2\text{-N}_2$: base de données spectroscopiques, étude expérimentale et application aux rejets atmosphériques, Ph.D. Thesis, University Paris sud, France, 2007.
- Barsuhn, J. and Nesbet, R.K., The photoionization and photodissociation of CH in the vicinity of the ionization threshold, *J. Chem. Phys.*, vol. **68**, no. 6, pp. 2783–2793, 1978.
- Billoux, T., Cressault, Y., and Gleizes, A., Net emission coefficient for CO-H_2 thermal plasmas with the consideration of molecular systems, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, vol. **166**, pp. 42–54, 2015.
- Billoux, T., Cressault, Y., and Gleizes, A., Tables of radiative transition probabilities for the main diatomic molecular systems of OH, CH, CH^+ , CO and CO^+ occurring in $\text{CO}_2\text{-H}_2$ syngas-type plasma, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. **133**, pp. 434–444, 2014.
- Boulos, M.I., Fauchais, P., and Pfender, E., *Thermal Plasmas Fundamentals and Applications*, vol. **1**, New York/London: Plenum, 1994.
- Budo, A., Über die Triplett-Bandentermformel für den allgemeinen intermediären Fall und Anwendung derselben auf die $B^3\Pi\text{-}C^3\Pi$ -terme des N_2 -Molekuls, *Z. Phys.*, vol. **96**, pp. 219–229, 1935.
- Chase, M.W., Davies, C.A., Downey, J.R., Jr., and Frurip, D.J., JANAF thermochemical tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. **14**, Suppl. 1, 3rd ed., 1985.
- Chauveau, S., Perrin, M.Y., Riviere, Ph., and Frurip, D.J., Contributions of diatomic molecular electronic systems to heated air radiation, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. **72**, no. 4, pp. 503–530, 2002.
- Cook, G.R. and Metzger, P.H., Photoionization and absorption cross sections of H_2 and D_2 in the vacuum ultraviolet region, *J. Opt. Soc. Am.*, vol. **54**, no. 8, pp. 968–972, 1964.
- Cressault, Y. and Gleizes, A., Thermal plasma properties for Ar–Al, Ar–Fe, and Ar–Cu mixtures used in welding plasmas processes: I. Net emission coefficients at atmospheric pressure, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **46**, 415206, 2013.
- Cressault, Y., Rouffet, M.E., Gleizes, A., and Meillot, E., Net emission of $\text{ArH}_2\text{-He}$ thermal plasmas at atmospheric pressure, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **43**, 335204, 2010.
- Da-Silva, M.L. and Dudeck, M., Arrays of radiative transition probabilities for plasmas, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. **102**, no. 3, pp. 348–386, 2006.
- Derkaoui, N., Rond, C., Gries, T., Henrion, G., and Gicquel, A., Determining electron temperature and electron density in moderate pressure H_2/CH_4 microwave plasma, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **47**, 205201, 2014.
- Drawin, H.W. and Emard, F., Optical escape factors for bound-bound and free-bound radiation from plasmas. I. Constant source function, *Beitr. Plasma Phys.*, vol. **13**, pp. 143–168, 1973.
- Dunham, J.L., The energy levels of a rotating vibrator, *Phys. Rev.*, vol. **41**, no. 6, pp. 721–731, 1932.
- Fan, W.Y., Knewstubb, P.F., Kning, M.L., Mechold, L., Röpcke, J., and Davies, P.B., A diode laser and modeling study of mixed ($\text{CH}_4\text{H}_2\text{O}_2$) AC plasmas, *J. Phys. Chem. A*, vol. **103**, no. 20, pp. 4118–4128, 2009.

- Gleizes, A., Gonzalez, J.J., Razanimanana, M., and Robert, T., Influence of radiation on temperature field calculation in SF₆ arcs, *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. **1**, no. 2, pp. 135–140, 1992.
- Gleizes, A., Gonzalez, J.J., Liani, B., and Rayna, G., Calculation of net emission coefficient of thermal plasmas in mixtures of gas with metallic vapor, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **26**, pp. 1921–1927, 1993.
- Godin, D. and Trépanier, J.Y., A robust and efficient method for the computation of equilibrium composition in gaseous mixtures, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. **24**, pp. 447–473, 2004.
- Gongassian, M., Etude thorique du rayonnement mis par un plasma d'hexafluorure de soufre, Ph.D. Thesis, Paul Sabatier, Toulouse 3, France, 1986.
- Guarino, G., Di Cristofaro, F., Carotenuto, C., Morrone, B., and Minale, M., Effect of thermal and mechanical pre-treatments on the CH₄-H₂ production from water buffalo manure in different process conditions, *Chem. Eng. Trans.*, vol. **38**, pp. 205–210, 2014.
- Hannachi, R., Cressault, Y., Teulet, Ph., Lakhdar, Z.B., and Gleizes, A., Net emission of H₂O-air-MgCl₂/CaCl₂/NaCl thermal plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **41**, 205212, 2008.
- Hayes, T.R., Dreisbach, M.A., Thomas, P.M., Dautremont-Smith, W.C., and Heimbrook, L.A., Reactive ion etching of InP using CH₄/H₂ mixtures: Mechanisms of etching and anisotropy, *J. Vacuum Sci. Technol. B*, vol. **7**, pp. 1130–1140, 1989.
- Herzberg, G. and Johns, J.W.C., New spectra of the CH molecule, *Astrophys. J.*, vol. **158**, pp. 399–418, 1969.
- Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, New York: Van-Nostrand-Reinhold, 1950.
- Hirschfelder, J.O., Curtis, C.F., and Byron, B.R., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York: Wiley, 1964.
- l'Observatoire de Paris, Line emission Probabilities for B-X (Lyman), C-X (Werner), B'-X and D-X bands of the H₂ molecule, from <http://molat.obspm.fr/index.php?page=pages/Molecules/H2/H2can94.php>, 2016.
- Huber, K.P. and Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1978.
- Huber, K.P. and Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure VI. Constants of Diatomic Molecules*, vol. **4**, New York: Van Nostrand Reinhold, 1979.
- Itikawa, Y., Ichimura, A., Onda, K., Sakimoto, K., and Takayanagi, K., Cross sections for collisions of electrons and photons with oxygen molecules, *Chem. Phys. Ref. Data.*, vol. **18**, no. 1, pp. 23–42, 1989.
- Kalamos, A., Mavridis, A., and Metropoulos, A., An accurate description of the ground and excited states of CH, *J. Chem. Phys.*, vol. **111**, no. 21, pp. 9536–9548, 1999.
- Kelly, H.P., The photoionization cross section for H₂ from threshold to 30 eV, *Chem. Phys. Lett.*, vol. **20**, no. 6, pp. 547–550, 1973.
- Kovacs, I., *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*, London: Adam Hilger Ltd., 1969.
- Kuznetsova, L. and Surzhikov, S., Absorption cross sections of diatomic molecules for problems of radiative heat transfer in low-temperature plasma, *High Temp.*, vol. **37**, no. 3, pp. 374–385,

- 1999.
- Lee, L.C., Carlson, R.W., Judge, D.L., and Ogawa, M., The absorption cross sections of N₂, O₂, CO₂, NO, CO, N₂O, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ and C₄H₁₀ from 180 to 700 Å, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. **13**, pp. 1023–1031, 1973.
- Liani, B., Calculation of the Radiation Emitted by Arc Plasmas Composed of a Mixture of Gas and Metal Vapor, Ph.D. Thesis, University Paul Sabatier, Toulouse, France, 1992.
- Liani, B., Rahmouni, M., Belbachir, A.H., Riad, H., and Gleizes, A., Computation of net emission of CH₄–H₂ thermal plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **30**, pp. 2964–2971, 1997.
- Liebermann, R.W. and Lowke, J.J., Radiation emission coefficients for sulfur hexafluoride arc plasmas, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. **16**, no. 3, pp. 253–264, 1976.
- Luque, J. and Crosley, D.R., Electronic transition moment and rotational transition probabilities in CH. II. $B^2 \Sigma^- - X^2 \pi$ system, *J. Chem. Phys.*, vol. **104**, no. 11, pp. 3907–3913, 1996.
- Manasreh, M.O., *InP and Related Compounds: Materials, Applications and Devices. Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices*, New Mexico: CRC Press, 2000.
- Metzger, P.H. and Cook, G.R., On the continuous absorption, photoionization, and fluorescence of H₂O, NH₃, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, and C₂H₆ in the 600-to-1000 Å Region, *J. Chem. Phys.*, vol. **41**, no. 3 pp. 642–648, 1964.
- Naghizadeh-Kashani, Y., Cressault, Y., and Gleizes, A., Net emission coefficient of air thermal plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **35**, pp. 2925–2934, 2002.
- NIST, *Atomic Spectra Database*; <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>.
- Padial, N.T., Collins, L.A., and Schneider, B.I., Photoionization of ground-state molecular carbon C₂, *Astrophys. J.*, vol. **298**, no. 1, pp. 369–374, 1985.
- Pouilly, B., Robbe, J.M., and Schamps, J., Photodissociation and radiative processes in interstellar C₂, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. **16**, no. 3, pp. 437–448, 1983.
- Traving, G., *Interpretation of Line Broadening and Line Shift in Plasma Diagnostics*, W. Lochte-Holtgreven (Ed.), Amsterdam: North-Holland, pp. 66–134, 1968.
- Walker, T.E.H. and Kelly, H.P., The photoionization cross section for diatomic CH, *Chem. Phys. Lett.*, vol. **16**, no. 3, pp. 511–514, 1972.
- Whiting, E.E., Schadee, A., Tatum, J.B., Hougen, J.T., and Nicholls, W.R., Recommended conventions for defining transition moments and intensity factors in diatomic molecular spectra, *J. Mol. Spectrosc.*, vol. **80**, no. 2, pp. 249–256, 1980.
- Yan, M., Sadeghpour, H.R., and Dalgarno, A., Photoionization cross sections of He and H₂, *Astrophys. J.*, vol. **496**, no. 1, pp. 1044–1050, 1998.
- Young, N.C. and Seong, C.K., Production of hydrogen-rich gas from methane by thermal plasma reform, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, vol. **57**, no. 12, pp. 1447–1451, 2007.
- Zachwieja, M., New investigations of the $A^2 \Delta - X^2 \pi$ band system in the CH radical and a new reduction of the vibration-rotation spectrum of CH from the ATMOS spectra, *J. Molecular Spectrosc.*, vol. **117**, no. 2, pp. 285–309, 1995.



Auteur : Mr Smain Ailas

Titre : Etude du spectre moléculaire émis par un plasma thermique formé de mélange CH₄-H₂

Résumé : Dans ce travail, nous avons présenté un modèle numérique pour calculer le rayonnement qui s'échappe du plasma thermique formé de mélange de méthane CH₄ et H₂ d'hydrogène. Cette étude de simulation est réalisée dans les conditions de L.T.E (équilibre thermodynamique local). Des différentes compositions molaires et différentes épaisseurs sont prises en compte pour calculer le N.E.C des mélanges CH₄-H₂ et cela pour des températures comprises entre 300 à 30000 K et à la pression atmosphérique ($p = 0:1$ MPa). Les résultats obtenus ont montré que le rayonnement émis par les bandes moléculaires est prédominant à basse température ($T \leq 4500$ K), puis par du rayonnement du spectre atomique dans les milieux chauds. Nous avons montré dans cette étude que le continuum moléculaire pourrait représenter jusqu'à 1% du rayonnement total du mélange. Lorsque le volume du plasma augmente, les résultats ont également révélé que l'émission du plasma perd une partie de sa valeur. Les résultats ont montré que l'augmentation de la proportion d'hydrogène dans le mélange réduit le rayonnement et ce pour toutes les températures et toutes les épaisseurs du plasma

Mots clés : Plasma thermique, spectre moléculaire, transfert radiatif, mélange CH₄-H₂.

Abstract : In this work, we have presented numerical model for the radiation escaping from thermal plasma made of mixtures of methane CH₄ and hydrogen H₂. This simulation investigation is performed under L.T.E (Local Thermodynamic Equilibrium). The different molar compositions and various thicknesses are taken into account to calculate the N.E.C for the CH₄-H₂ mixtures, for temperatures between 300 to 30000 K at atmospheric pressure ($p = 0:1$ MPa). The results showed that the radiation emitted by the molecular bands are predominant at low temperature ($T \leq 4500$ K), Then due to the radiation of the atomic spectrum in the hotter mediums. We highlighted in this study that the molecular continuum could represent up to 1% of the total radiation of the mixture. While the volume of plasma raises, the results also revealed that the emission of the plasma loses a part of its value. The results showed that increasing the proportion of hydrogen in the mixture reduces the radiation for all temperatures and all plasmas thicknesses.

Key words : Thermal plasma, Molecular spectrum, Radiative transfer, CH₄-H₂ Mixture.

ملخص :

في هذا العمل , قدمنا نموذج رقمي لحساب الإشعاع المنبعث من بلازما حرارية متكونة من خليط من الميثان CH₄ والهيدروجين H₂. وقد أجريت هذه المحاكاة تحت الشروط التوازن الحرارية المحلي. و قد أخذت تراكيب مولية مختلفة وسمك متغير لاحساب معامل الانبعاث الصافي للخليط CH₄-H₂ وذلك لدرجات حرارة تتراوح بين (300-30000) كالفن, وفي الضغط الجوي (ميغاباسكال: $p = 0$)، حيث أظهرت النتائج أن الإشعاع المنبعث من العصابات الجزيئية هو السائد في درجات حرارة منخفضة (كالفن $T \leq 4500$)، تليها إشعاع الطيف الذري في المناطق الحارة. أظهرنا في هذه الدراسة أن الشعاع الجزيئية المتواصل يمكن أن يصل إلى 1% من الإشعاع الكلي للخليط. وأنه عندما يزيد حجم البلازما, النتائج المتحصل عليها كشفت أيضا أن لإشعاع المنبعث من البلازما يفقد بعض من قيمته. وأظهرت النتائج أن زيادة نسبة الهيدروجين في خليط يقلل من الإشعاع وذلك من اجل جميع درجات الحرارة وجميع سمك البلازما

الخليط الكلمات الرئيسية : CH₄-H₂ البلازما الحرارية، الطيف الجزيئي، الانتقال الاشعاعي,