

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAÏD – TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE THEORIQUE

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCE

Option : Physique des plasmas

Par

RAFIK BENALLAL

Sur le thème

Etude du transfert radiatif d'un plasma réel

Soutenue le 07 Avril 2010

devant le jury d'examen :

Mammar Bouamoud	Prof. (U.Tlemcen)	Président du jury
Bachir Liani	Prof. (U.Tlemcen)	Directeur de Thèse
Mokhtar Inal	Prof. (U.Tlemcen)	Examineur
Ali Hennad	Prof. (UST-MB Oran)	Examineur
Ahmed Belasri	Prof. (UST-MB Oran)	Examineur
Tewfik Baba-Hamed	M.C. (UST-MB Oran)	Examineur

Étude du transfert radiatif dans un plasma réel

Rafik Benallal

20 Décembre 2009

À mes parents,
À ma femme
et mes enfants
Yacine, Lilya et ...

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique théorique de l'Université Aboubekr Belkaïd de Tlemcen sous la direction du Professeur Bachir Liani que je remercie pour sa disponibilité et ses conseils avisés. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mon profond respect et de ma reconnaissance.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Mammam Bouamoud, Professeur à l'université de Tlemcen qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Messieurs Ahmed Belasri, Professeur, Ali Hennad, Professeur et Tewfik Baba-ahmed, Maître de conférences à l'université ST-MB d'Oran, ainsi qu'à Monsieur Mokhtar Inal, Professeur à l'université de Tlemcen d'avoir acceptés de se joindre à ce jury de thèse et d'examiner ce travail.

Ce travail n'aurait pu être mener à bien sans le soutien inconditionnel de mes parents et de ma femme que je remercie tout particulièrement.

Je remercie également tous les membres du laboratoire de physique théorique et plus particulièrement Réda Boufatah et Amazigh Dib pour leurs conseils dans le traitement numérique et dans la rédaction de ce manuscrit en latex.

J'exprime ma plus profonde sympathie à tous mes collègues qui ont toujours été là ; Lotfi Karaouzène, Kamel Karazaïtri, Abdelkrim Merad, Boumediène Lasri, Hafid Khalifoun, Hacène Mahmoudi, Sidi-Mohammed Mejdoub, Mohammed Habchi, Nabil Brahmi, Kamel Boudraa, Mohammed Benkrouf, Smaïn Bekhechi et à mes amis ; Choaïb Tabet, Amine Tabet Aouel, Sofiane Badsî, Arslane B.Stambouli, Rachid Karaouzène, Nabil Bekhechi et tous les autres.

Et pour finir je remercie mes beaux parents pour leur soutien, sans oublier mes frères, Mehdi et Merouane et ma soeur Linda que la distance sépare mais pas la pensée.

Rafik Benallal

Table des matières

NOMENCLATURE	7
INTRODUCTION	9
1 GÉNÉRALITÉS SUR LES PLASMAS THERMIQUES	12
1.1 Propriétés des plasmas thermiques	13
1.1.1 Description	13
1.1.2 Propriétés thermodynamiques et de transport	14
1.1.3 Génération des plasmas thermiques	16
1.1.4 Applications	17
1.2 Lois générales des plasmas thermiques	20
1.2.1 Loi de neutralité électronique	20
1.2.2 Equation d'état	20
1.3 Plasma en équilibre thermodynamique - Lois d'équilibre	20
1.3.1 Loi de distribution de Maxwell	21
1.3.2 Equilibre des modes internes	21
1.3.3 Equilibre d'ionisation	25
1.3.4 Equilibre de dissociation	26
1.3.5 Equilibre thermique	26
1.3.6 Equilibre chimique	27
1.3.7 Equilibre radiatif	28
1.4 Déséquilibre thermodynamique au sein d'un gaz	28
2 COMPOSITION CHIMIQUE D'UN PLASMA RÉEL	30
2.1 Calcul de la composition chimique d'un plasma en équilibre thermo- dynamique	31
2.1.1 Lois d'équilibre d'ionisation et de dissociation	31
2.1.2 Lois annexes	32
2.1.3 Correction sur l'énergie d'ionisation	33

2.1.4	Résultats et discussion	33
2.2	Calcul de la composition chimique d'un plasma NLTE	36
2.2.1	Modèle à 2T	36
2.2.2	Modèle de Potapov	40
2.2.3	Modèle à 4T	41
2.3	Correction sur l'énergie d'ionisation en NLTE	43
2.4	Résultats et discussion	44
2.4.1	Composition chimique	44
2.4.2	Influence du dosage et de la pression	47
2.4.3	Influence du paramètre θ	49
3	THEORIE SUR LE RAYONNEMENT	53
3.1	Etude du rayonnement	54
3.1.1	Rayonnement et spectre d'émission	54
3.1.2	Flux énergétique, intensité et luminance	55
3.1.3	Emission et absorption	57
3.2	Résolution de l'équation du transfert radiatif (<i>RTE</i>)	58
3.3	Processus d'émission de rayonnement	61
3.3.1	Transition lié-lié	61
3.3.2	Transitions libre-lié	62
3.3.3	Transition libre-libre	63
3.4	Profil spectral	65
3.4.1	Élargissement naturel	67
3.4.2	Élargissement de pression	68
3.4.3	Élargissement Doppler	72
4	ETUDE DU TRANSFERT RADIATIF	74
4.1	Spectre d'absorption	75
4.2	Coefficient d'émission nette (<i>CEN</i>)	82
4.2.1	Contribution des raies de résonance	86
4.2.2	Effet du chevauchement - Comparaison avec d'autres résultats théoriques	94
4.2.3	Comparaison avec des résultats expérimentaux	96
	CONCLUSION	100
	Bibliographie	103

A	Profils de Raies	107
A.1	Combinaison de plusieurs profils d'élargissement de raie	108
A.1.1	Convolution de deux profils d'élargissement de Lorentz	108
A.1.2	Convolution de deux profils d'élargissement de Gauss	109
A.1.3	Convolution d'un profil d'élargissement de Lorentz avec un profil d'élargissement de Gauss	110
B	Facteur de fuite	111
B.1	Calcul du coefficient d'émission nette des raies à l'aide du facteur de fuite	112

Résumé

Ce travail porte sur l'étude du transfert radiatif d'un plasma thermique issu du mélange $CH_4 - Ar$ soumis à une température allant de 5000 à 30000K sous pression atmosphérique. Nous avons tout d'abord calculé sa composition chimique en équilibre thermodynamique local et en hors équilibre thermodynamique tout en étudiant l'influence du dosage, de la pression et du paramètre exprimant l'écart à l'équilibre et nous avons discuté sur la validité des modèles utilisés pour le calcul, puis nous avons étudié les différents processus responsables du rayonnement pour pouvoir calculer le coefficient d'émission nette.

Ce calcul a été réalisé dans le cas d'un plasma isotherme de forme cylindrique, en considérant le chevauchement dans le calcul du transfert radiatif des raies. Cette approximation est valable près de l'axe où les gradients de température sont faibles. Nous avons pu obtenir un spectre réel d'absorption allant de 32 à 4500 nm avec un pas de 10^{-3} nm, qui nous a permis de calculer, à l'aide du langage FORTRAN, le coefficient d'émission nette souvent utilisé pour représenter les pertes d'énergie radiative dans la modélisation d'arcs.

Nos résultats ont été interprétés et comparés avec d'autres études théoriques utilisant une méthode dite "raie par raie", on en déduit que si on néglige le chevauchement des raies dans l'absorption radiative il y a une surestimation du coefficient d'émission nette.

Mots clés

Transfert radiatif- Plasma thermique- Composition chimique- Coefficient d'émission nette- Coefficient d'absorption- Spectre.

Table des figures

1.1	Évolution avec la température, pour $p = 1atm$, des conductivités électrique et thermique des plasmas d'argon, d'hélium, d'azote et d'hydrogène[7].	15
1.2	Arc transféré.	17
1.3	Torche à plasma.	18
2.1	Composition chimique du $CH_4 - Ar$ à 60% d'argon.	33
2.2	Influence de la pression sur la densité Ar^+	34
2.3	Influence du dosage d'Ar sur les densités d' Ar^+ et de C^+	35
2.4	Système thermodynamique.	37
2.5	Composition chimique du $CH_4 - Ar$ calculée en utilisant la méthode à $4Tet$ le modèle de Potapov.	45
2.6	Comparaison des différents modèles pour le calcul de la densité électronique.	46
2.7	(1),(2) et (6) sont nos prédictions avec $\theta = 2, 1.5$ et 1.2 , respectivement. Les données expérimentales sont (3) Nicket <i>al</i> , (4) Huang <i>et al</i> et (5) Regt <i>et al</i>	47
2.8	Comparaison des différents modèles pour le calcul des densités C^+ et Ar^+	48
2.9	Influence de la pression sur le C^+ à $\theta = 2$	49
2.10	Influence du dosage sur l' Ar^+ et le C^+ sous pression atmosphérique à $\theta = 2$	50
2.11	Représente la densité d' Ar^+ pour différentes valeurs de θ sous pression atmosphérique.	51
2.12	Représente la densité électronique et la densité de C^+ respectivement pour différentes valeurs de θ sous pression atmosphérique.	52
3.1	Puissance radiative émise par un volume élémentaire de gaz.	56
3.2	Profil radial de température.	60

3.3	Plasma en forme cylindrique.	61
3.4	Profils normalisés d'une raie.	67
4.1	Contribution des différents processus de rayonnement sur le rayonnement total du continuum d'un plasma CH_4 à la pression atmosphérique, à $15000K$ et $25000K$ respectivement.	76
4.2	Coefficients d'absorption des espèces contribuant au rayonnement total du continuum d'un plasma composé de 40% de CH_4 et 60% d' Ar à la pression atmosphérique, à $5000K$ et $15000K$	78
4.3	Comparaison des coefficients d'absorption du continuum pour 40% de CH_4 et 60% d' Ar sous l'effet de la température à pression atmosphérique.	80
4.4	Spectre d'absorption totale de l'espèce Ar pour différentes régions spectrales à $15000K$ à pression atmosphérique.	82
4.5	CEN de l'espèce Ar calculé pour $32 < \lambda < 4500 \text{ nm}$ sous pression atmosphérique.	84
4.6	CEN de l'espèce H et du mélange CH_4 respectivement calculés sous pression atmosphérique.	85
4.7	CEN du mélange $CH_4 - Ar$ calculé pour $32 < \lambda < 4500 \text{ nm}$ sous pression atmosphérique.	86
4.8	Taux d'absorption du rayonnement de l'espèce Ar pour $\lambda < 200 \text{ nm}$ et $\lambda > 200 \text{ nm}$ à différents rayons sous pression atmosphérique.	87
4.9	Contributions des espèces C , H et Ar dans les mélanges CH_4 et $CH_4 - Ar$ calculées sous pression atmosphérique.	88
4.10	CEN de l'espèce Ar calculé pour $200 < \lambda < 4500 \text{ nm}$ et pour $32 < \lambda < 200 \text{ nm}$ respectivement sous pression atmosphérique.	89
4.11	Comparaison du CEN de l'espèce Ar à $\lambda < 200 \text{ nm}$ et $\lambda > 200 \text{ nm}$ pour $R = 0.0 \text{ mm}$ et $R = 1.0 \text{ mm}$ sous pression atmosphérique.	90
4.12	Comparaison du CEN de l'espèce Ar à $\lambda < 200 \text{ nm}$ et $\lambda > 200 \text{ nm}$ pour $R = 10. \text{ mm}$ sous pression atmosphérique.	91
4.13	Calcul du CEN de l'espèce Ar à $R = 0.0 \text{ mm}$ et $R = 1.0 \text{ mm}$ à différentes pressions.	92
4.14	Comparaison des conditions préalables pour le calcul du CEN de l'espèce Ar à $R = 0.0 \text{ mm}$ et $R = 1.0 \text{ mm}$ sous pression atmosphérique.	93
4.15	Comparaison du CEN du mélange $CH_4 - Ar$ à $R = 0.0 \text{ mm}$ et $R = 1.0 \text{ mm}$ sous pression atmosphérique.	95
4.16	Comparaison du CEN de l'espèce Ar à $R = 0.0 \text{ mm}$ et $R = 1.0 \text{ mm}$ sous pression atmosphérique.	97

4.17	Comparaison du <i>CEN</i> de l'espèce <i>Ar</i> de nos calculs avec ceux de Bauder sur tout le spectre à différentes pressions.	98
4.18	Comparaison du <i>CEN</i> de l'espèce <i>Ar</i> de nos calculs avec l'expérience de Evans et Tankin pour $\lambda > 200 \text{ nm}$ sous pression atmosphérique. .	99

NOMENCLATURE

Les symboles sont généralement définis quand ils apparaissent dans le texte. La liste ci-dessous contient seulement les symboles, les abréviations et les indices les plus communément utilisés.

Lettres grecques

δ_r	Demi-largeur de résonance à la mi-hauteur de la raie (cm).
δ_v	Demi-largeur de Van der Waals à la mi-hauteur de la raie.
δ_{Se}	Demi-largeur Stark de l'électron à la mi-hauteur de la raie.
δ_{Si}	Demi-largeur Stark des ions à la mi-hauteur de la raie.
$\delta\lambda_D$	Demi-largeur Doppler à la mi-hauteur de la raie.
ΔE	Abaissement de potentiel d'ionisation (J).
γ	Accélération ($cm.s^{-2}$).
λ	Longueur d'onde (cm).
λ_D	Longueur de Debye (cm).
ν	Fréquence (Hz).
σ_{det}^-	Section efficace de photo-détachement de l'ion A^- (cm^2).
τ	Épaisseur optique.
ϑ	Vitesse (cm/s).
ε_N	Coefficient d'émission nette ($W.cm^{-3}.Sr^{-1}$).
ε_λ	Coefficient d'émission spectrale ($W.cm^{-3}.Sr^{-1}.cm^{-1}$).
ε_{ul}	Coefficient d'émission d'une raie.
ε_a	Coefficient d'émission dû à l'attachement radiatif.
ε_{rec}	Coefficient d'émission dû à la recombinaison radiative.
ε_{ei}	Coefficient d'émission de Brumstrahlung électron-ion.
ε_{ea}	Coefficient d'émission de Brumstrahlung électron-atome.
ξ	Facteur de Biberman.

Lettres latines

B_λ	Distribution spectrale du rayonnement ($W.cm^{-2}.Sr^{-1}.cm^{-1}$).
CEN	Coefficient d'émission nette.
e	Charge de l'électron.
F	Energie libre du système.
f	Force d'oscillateur.
G	Potentiel thermodynamique de Gibbs.
H	Enthalpie du système.
K_λ	Coefficient d'absorption (cm^{-1}).
K'_λ	Coefficient d'absorption corrigé de l'émission induite (cm^{-1}).
k_B	Constante de Boltzmann.
LTE	Equilibre thermodynamique local.
m_i	Masse de l'espèce i (g).
n_i	Densité de l'espèce i dans le gaz (cm^{-3}).
$NLTE$	Hors équilibre thermodynamique.
P	Pression du gaz (atm).
P_ν	Puissance de rayonnement (W).
P_D	Profil gaussien.
P_L	Profil lorentzien.
P_V	Profil de Voigt.
R	Rayon du plasma (cm).
S	Entropie du système.
T	Température cinétique du gaz (K).
U	Energie interne du système.
V	Volume du gaz (cm^3).
Z_i	Fonction de partition de l'espèce i .
Z^{tot}	Fonction de partition totale.
Z^{tr}	Fonction de partition de translation.
Z^{int}	Fonction de partition interne.
z_i	Charge de l'espèce i .

INTRODUCTION

Un plasma est un milieu gazeux partiellement ionisé et globalement neutre. Il est constitué de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons. Tout gaz peut atteindre l'état de plasma pourvu qu'une énergie d'excitation suffisante lui soit transmise. On utilise le terme de plasma aussi bien pour des atmosphères raréfiées (plasma froid : $p < 0,2$ bars) qu'à haute pression (plasma thermique et thermonucléaire : $0,2 < p < 100$ bars). La température la plus basse pour laquelle un gaz présente un degré d'ionisation significatif dépend de l'espèce chimique constituant le gaz et de la pression. En pratique, à pression atmosphérique, l'ionisation de vapeurs de césium à 1500 K est importante alors que pour atteindre le même degré d'ionisation avec de l'argon, 6000 K sont nécessaires. Au dessus de 20000 K , presque tous les gaz sont largement ionisés. On peut obtenir un plasma à l'aide d'une source électrique par décharge (d'arc, haute fréquence ou micro-ondes) ou par induction. Les plasmas ont en outre une masse volumique faible et une conductivité thermique très grande. Ils présentent souvent des inhomogénéités importantes, en particulier liés à de forts gradients de températures.

Les procédés industriels utilisant la technologie des plasmas thermiques produits par décharge électrique ou encore par les torches à plasma sont très nombreux, comme l'aéronautique, la métallurgie, la mécanique et le traitement des déchets et des polluants. Pour le revêtement, les applications du plasma sont nombreuses et portent essentiellement sur des traitements protecteurs contre l'usure (réparation ou reconstruction locales de zones usées, usure due à l'abrasion, l'érosion ou au frottement) et contre la chaleur (due aux gaz corrosifs, à l'érosion des électrodes, aux métaux fondus ou aux atmosphères oxydantes). Nous retrouvons également beaucoup de revêtements à propriétés électriques comme les blindages radiofréquences, les dépôts diélectriques et ceux assurant une bonne conductivité du matériau traité.

L'étude des propriétés thermodynamique et radiative du mélange $CH_4 - Ar$ peut être utile pour la synthèse de films *HDLC* (Hydrogenated Diamond-like Carbon) et *NCD* (Nano-Crystalline Diamond) qui sont générés par des plasmas radiofréquence et micro-onde. Le développement et l'utilisation de ces procédés plasma et plus particulièrement la conversion hydrocarbure se font dans un contexte d'éco-

nomie énergétique et dans un souci de limiter les émissions de gaz. À travers des plasmas thermiques composé de carbone et d'hydrogène, on peut élaborer des nanostructures de carbone, produire de l'hydrogène et convertir le gaz en liquide. Quant à l'argon qui est un gaz rare donc chimiquement inerte, il permet un maintien relativement stable de l'arc et ne perturbe pas le procédé. Il est aussi utilisé dans le soudage et dans des applications médicales. Sachant que la conductivité de l'argon est faible, on l'associe souvent à l'hydrogène ou à des gaz réactifs (CO_2 , CH_4 , O_2 ...) pour la découpe, ou aussi pour la projection plasma, à la fois pour la qualité des transferts de chaleur qu'il apporte mais aussi pour la longueur du jet de plasma qu'il permet d'atteindre. L'évaluation du rôle du rayonnement dans la thermique de ces plasmas à l'échelle industrielle demande donc une étude approfondie du transfert radiatif. Celle-ci est une théorie cinétique où les particules sont des photons interagissant au niveau atomique avec un milieu matériel (le plasma) abstraction faite des mouvements hydrodynamiques du milieu.

L'étude du transfert radiatif est difficile à réaliser pour les plasmas thermiques à cause des gradients de températures, de concentrations des espèces et de sa distribution complexe ; plusieurs raies se superposent avec le fond continu lui même issu de plusieurs processus. Donc en toute rigueur, il faut traiter le rayonnement sur tout le spectre de l'infrarouge à l'ultraviolet avec un petit pas en longueur d'onde.

Jusqu'à ces dernières années, le traitement numérique du transfert radiatif s'est effectué au moyen d'hypothèse simplificatrice dont la validation n'a pas toujours été justifiée. Ainsi, on peut classer les différentes méthodes de calcul approché, en deux grandes catégories :

Dans la première catégorie, la dépendance spectrale du rayonnement a été considérablement simplifiée en divisant l'intervalle spectral en plusieurs bandes spectrales, sur chacune d'elles, un coefficient d'absorption moyen a été introduit[64]. Dans la plupart des cas, ces méthodes sont peu réalistes pour les plasmas thermiques, où le rôle des raies y est prépondérant et donc l'utilisation de coefficient d'absorption moyen conduit à de graves erreurs[53, 54, 55].

Dans la seconde catégorie, la géométrie du milieu a été simplifiée, les gradients de température négligés et la divergence du flux radiatif est calculée au centre d'une sphère ou sur l'axe d'un cylindre sous la forme d'un coefficient d'émission nette[61]. Ce modèle traite les phénomènes radiatifs comme une perte d'énergie. L'influence de l'absorption du rayonnement sur les champs de température et le chevauchement des raies ne sont pas pris en compte.

Une approche moins restrictive quoique plus coûteuse en temps de calcul est proposée ici. Nous avons considéré le chevauchement des raies dans nos calculs pour obtenir un spectre réel du rayonnement, tout en supposant notre plasma de forme

cylindrique et isotherme pour nous affranchir de l'influence de l'absorption sur les gradients de température.

Le contenu de la thèse a été conçu selon le plan suivant. Dans le premier chapitre sont présentées des généralités sur les plasmas thermiques et leurs applications. Nous avons ensuite donné les lois générales des plasmas puis celles qui se vérifient dans un plasma en équilibre thermodynamique.

Le deuxième chapitre est consacré au calcul de la composition chimique du plasma en équilibre thermodynamique local *LTE* et en hors équilibre thermodynamique *NLTE*, où il a été question de valider les différents modèles proposés pour le calcul en *NLTE* [16, 29], ainsi que l'étude de l'influence du dosage, de la pression et du paramètre indiquant l'écart à l'équilibre[25, 26].

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié le rayonnement dans son ensemble par la suite nous avons exposé la résolution de l'équation du transfert radiatif (*RTE*) pour un plasma en forme cylindrique puis étudié les différents processus d'émission. La deuxième partie de ce chapitre a été consacré à l'étude du profil spectral, dont nous avons donné des détails sur le profil de Voigt qui n'est autre que la convolution du profil lorentzien engendré par le phénomène d'élargissement de pression et le profil gaussien qui est dû quant à lui à l'élargissement Doppler. Cependant, le profil de Voigt n'est pas intégrable analytiquement, nous avons eu recours à une expression semi-empirique proposée par Whiting[59].

Le quatrième chapitre a été réservé au calcul du transfert radiatif. L'émission radiatif pouvant être décomposer en deux parties ; le continuum et les raies. Nous avons donc calculer l'absorption spectrale du continuum en dissociant les contributions du continuum puis celle des raies. Nous avons ensuite calculé le coefficient d'émission nette en considérant le chevauchement des raies pour les différents espèces et pour les mélanges CH_4 et $CH_4 - Ar$, puis nous avons étudié l'influence de l'épaisseur du plasma sur la valeur du coefficient d'émission nette, ensuite nous avons mis en évidence la région spectrale la plus émissive tout en calculant leurs taux d'absorption. On a aussi montré les différentes contributions des espèces sur le rayonnement total, et on a donné quelques résultats montrant le rôle de la pression sur le rayonnement. Et pour finir, les résultats ont été interprétés et quelques résultats obtenus ont été comparés à des résultats théoriques et expérimentaux[69, 70, 73, 74, 75, 77]. Nous avons conclu cette thèse en discutant sur la validité de nos calculs et sur leurs limites, puis nous avons émis des perspectives futurs.

Chapitre 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES PLASMAS THERMIQUES

La dénomination “plasmas froids” recouvre en fait les gaz partiellement ionisés, dont la température reste modérée, atteignant quelques dizaines de milliers Kelvin, bien en deçà de la température des plasmas chauds. Dans ces plasmas, les collisions élastiques ou inélastiques des électrons et des ions avec les particules neutres (atomes et molécules) sont fréquentes et dominent certains aspects du plasma. En général, le plasma est créé par décharge dans un gaz entre la cathode, chargée négativement, et l’anode, chargée positivement. Un gaz partiellement ionisé peut également être créé par interaction d’un faisceau laser d’intensité modérée avec une cible solide.

On réserve le nom de *plasmas thermiques* aux plasmas relativement denses et produits par des décharges du type arcs électriques ou de type radiofréquence, ou par des torches à couplage inductif. Ces plasmas sont essentiellement présents ou utilisés dans les appareils de coupure électrique, dans le traitement métallurgique, le traitement thermique, la soudure, ou le traitement des déchets ou des polluants.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés des plasmas thermiques et nous avons énoncé quelques notions de base afin de mieux appréhender la description des divers processus mis en jeu dans les phénomènes radiatifs. Nous avons donc défini les lois générales des plasmas et les conditions d’équilibre thermodynamique complet et local, et les lois qui en découlent.

1.1 Propriétés des plasmas thermiques

1.1.1 Description

Les plasmas thermiques sont des milieux gazeux constitués de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons. L'ensemble macroscopique est supposé électriquement neutre (Eq.1.5) et sous pression atmosphérique.

À partir de l'équation des gaz parfaits :

$$PV = Nk_B T \quad (1.1)$$

avec P , V , N , k_B et T sont respectivement la pression, le volume occupé, le nombre total de particules, la constante de Boltzmann et la température thermodynamique.

On peut constater, à titre d'exemple, qu'à $9000K$ à la pression atmosphérique, la densité du gaz est 30 fois plus faible qu'à $300K$, ce qui est là une des caractéristiques essentielles des plasmas thermiques. Les collisions entre elles jouent donc un rôle considérable dans le maintien du plasma, collisions naturellement entraînées par le déplacement des particules chargées (électrons et ions) dans le champ électrique maintenant la décharge.

L'accélération γ des électrons de charge e dans le champ électrique E est considérablement plus élevée que celle des ions[2] :

$$\gamma = eE/m_e \quad (1.2)$$

où m_e est la masse de l'électron qui est 1856 fois plus faible que celle de l'atome le plus léger ; l'hydrogène.

Lors d'une collision élastique, le pourcentage d'énergie A échangée entre deux particules de masses respectives m et M , est donnée par :

$$A = \frac{2mM}{(m + M)^2} \quad (1.3)$$

Pour des particules de masse équivalente, quelques collisions vont suffir à thermaliser leur énergie, c'est à dire à la distribuer également entre les partenaires, alors qu'il en va différemment pour une collision électron-particule lourde où une faible partie seulement de l'énergie de l'électron est cédée à la particule lourde[1].

Dans le cas des plasmas thermiques où les densités de particules en général, et d'électrons en particulier, sont élevées, on démontre que les distributions d'énergie

(ou de vitesse) relèvent de la statistique de Maxwell-Boltzmann[2]. Le calcul de la valeur moyenne du carré de la vitesse v_i à partir de cette distribution permet alors de définir la température d'une espèce chimique i d'un plasma à partir de la valeur moyenne de l'énergie cinétique des particules d'espèce i .

$$\frac{1}{2}m_i\overline{v_i^2} = \frac{3}{2}k_B T_i \quad (1.4)$$

Une telle expression implique, compte tenu de l'équation 1.3, que l'on est susceptible d'obtenir, si les collisions ne sont pas assez nombreuses, deux températures, celle des électrons T_e d'une part et celle des particules lourdes T_h d'autre part. Ce sont ces deux températures qui conditionnent les propriétés thermodynamiques et de transport des plasmas thermiques.

On ne dispose que de moyens optiques pour tenter d'accéder aux températures, ce qui complique quelque peu le problème. En effet, ce qui est mesuré est un coefficient d'émission volumique proportionnel à la densité d'atomes ou de molécules dans l'état excité, émetteur de photons à la longueur d'onde λ considérée, la population de cet état excité relevant alors de collisions inélastiques.

Une colonne de plasma thermique (dont la température moyenne dépasse $6000K$ environ) est séparée des parois par un gaz nettement plus froid où les gradients de température sont considérables (jusqu'à $4000K/mm$). Les conditions d'équilibre rencontrées dans les zones à haute température vont alors se trouver complètement modifiées en périphérie de la colonne du fait de la diffusion beaucoup plus rapide des électrons (le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la masse). Il en va de même au voisinage des parois, notamment des électrodes où il est clair, étant donné l'épaisseur très faible des zones anodiques ou cathodiques ($\approx 10^{-2}$ à $10^{-1}mm$), que les électrons ne pourront jamais réaliser suffisamment de collisions pour être thermalisés[3]. De plus, étant donné les valeurs du champ au voisinage de la cathode, les phénomènes d'ionisation par collisions directes des électrons vont devenir prépondérants; on est, là aussi, totalement hors équilibre.

1.1.2 Propriétés thermodynamiques et de transport

On peut, à partir de l'énergie libre d'Helmholtz F (ou de Gibbs G), calculer les propriétés thermodynamiques du plasma. La minimisation de F ou de G , compte tenu des relations de contraintes imposées par la conservation des espèces chimiques et la neutralité électrique, permet de déterminer la composition du plasma à l'équilibre ou dans un modèle à deux températures[29, 16]. La méthode est utilisée dans le deuxième chapitre pour calculer la composition chimique de notre plasma. Connaissant la composition, il est possible, de calculer des grandeurs comme l'enthalpie et

l'entropie du plasma. Sachant que l'enthalpie ou l'entropie d'une espèce donnée est obtenue à l'aide de la fonction de partition de l'espèce considérée (pg.21).

Le calcul des propriétés de transport est nettement plus complexe, car il fait intervenir le calcul de la fonction de distribution des vitesses des particules à partir de l'équation de Boltzmann, qui prend en compte le non-équilibre généré par l'existence de gradients (températures, compositions, ...)[6]. Sans entrer dans l'explication de ces calculs, nous nous contenterons ici de présenter successivement l'évolution avec la température de la conductivité électrique et de la conductivité thermique des plasmas dits thermiques.

La figure 1.1 représente, dans la figure de gauche, l'évolution de la conductivité élec-

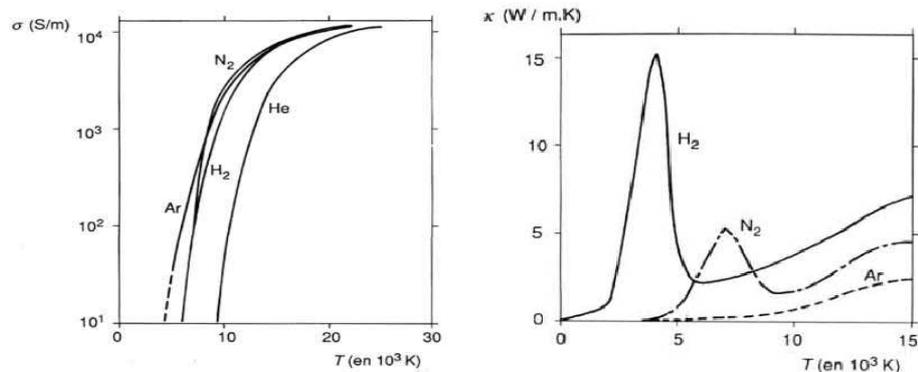


FIG. 1.1: Évolution avec la température, pour $p = 1atm$, des conductivités électrique et thermique des plasmas d'argon, d'hélium, d'azote et d'hydrogène[7].

trique σ avec T (à $p = 1atm$). L'influence de l'ionisation est évidente ; le plasma est un conducteur électrique lorsque le gaz est suffisamment ionisé. Ar , N_2 et H_2 , dont les potentiels d'ionisation sont voisins, ont approximativement la même évolution de σ avec T . À $10000K$, les valeurs de σ sont de l'ordre de $2000S/m$, alors que, pour l'hélium à la même température, σ ne vaut que $50S/m$. σ augmente rapidement avec T (pratiquement, pour N_2 , H_2 , Ar , en dessous de $6000K$ le plasma ne peut être considéré comme un conducteur électrique) et atteint une limite de quelque $104S/m$ vers $20000K$. Dans la figure de droite, il est représenté l'évolution de T de la conductivité thermique κ du plasma. Les pics rencontrés correspondent successivement à la dissociation, puis à l'ionisation. On constate ainsi l'importance des conductivités thermiques réactionnelles de l'hydrogène et de l'azote (à $T < 10000K$).

1.1.3 Génération des plasmas thermiques

Une des techniques les plus utilisées pour générer un plasma thermique est l'arc électrique qui est caractérisé par ;

- des densités de courants élevées ; plus de $10^6 A/m^2$ dans la colonne et dépassant $10^{10} A/m^2$ à la cathode. Cela correspond à des densités de flux thermique de 10^{10} à $10^{11} W/m^2$.
- des chutes de tension cathodique de l'ordre d'une dizaine de volts seulement.
- une colonne de plasma extrêmement lumineuse, dont le rayonnement, dès lors que sa température dépasse $10000K$ augmente considérablement.

Les décharges électriques sont étudiées dans le cadre des laboratoires des plasmas ou des milieux ionisés afin de connaître leur composition chimique, leur température et leurs propriétés lumineuses. Dans la majorité des cas, on sait bien les modéliser, qu'il s'agisse des plasmas à l'équilibre ou des plasmas hors équilibre. Ces modélisations permettent de simuler le comportement physique interne (composition, température...) de la décharge sur des durées de plusieurs microsecondes, voire davantage, avec des temps de simulation qui peuvent, dans le cas de modèles précis, se compter en semaines.

La colonne d'arc, compte tenu des épaisseurs des zones anodique et cathodique, représente le corps principal de l'arc. On peut admettre que la pression dans la colonne d'arc est uniforme et égale à celle du fluide environnant sauf, peut-être, pour les arcs fonctionnant à plusieurs milliers d'ampères où le champ magnétique induit crée un gradient de pression. Pour un courant d'arc donné, les conditions dans la colonne d'arc (distribution des températures et distributions correspondantes des propriétés thermodynamiques et de transport) s'ajustent d'elles-mêmes, de telle sorte que le champ électrique nécessaire au maintien de l'arc soit minimal.

- On peut citer deux types d'arcs qui ont des utilisations industrielles différentes ;
- l'arc transféré qui est un arc pointe-plan utilisé couramment pour la soudure (Fig.1.2). La pointe est l'électrode utilisée par le soudeur et le plan est la plaque de métal à souder. On utilise un gaz sous pression pour protéger la zone de soudage contre l'oxydation.
 - l'arc soufflé (Fig.1.3), sa pointe est le centre du dispositif et le plan est le tube qui entoure la pointe (cathode). La différence essentielle avec l'arc précédent est que celui-ci est soufflé par un flux de gaz (gaz plasmagène), ce qui crée un arc projeté (jet de plasma) ; c'est une torche de plasma. On se sert de ce type de dispositif pour réaliser des dépôts de métaux sur différents matériaux[4].

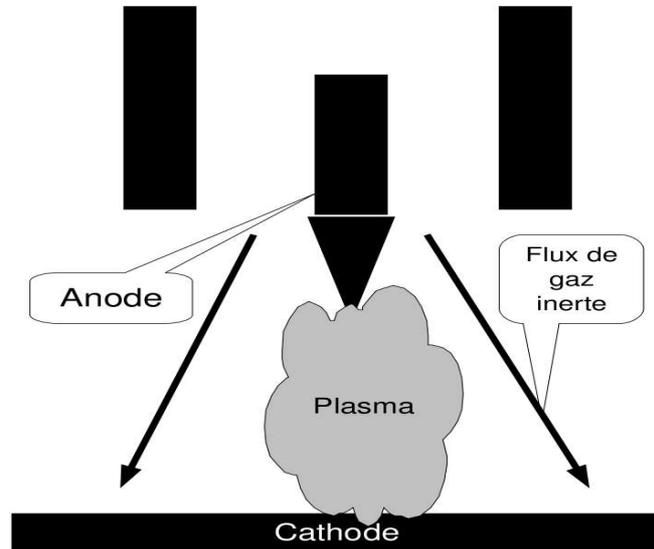


FIG. 1.2: Arc transféré.

1.1.4 Applications

Les applications des plasmas thermiques sont très nombreuses puisqu'elles vont de la densification des matériaux aux réactions chimiques diverses (analyses, synthèses), en passant par le chauffage, la fusion-refusion-purification, le découpage, la projection de revêtements, le chauffage des poches ou des répartiteurs, la surchauffe des vents de hauts fourneaux, etc. Certaines ont pénétré dans l'industrie depuis longtemps, alors que d'autres sont encore à l'état potentiel.

Les générateurs utilisés vont des décharges radiofréquence aux arcs, soit soufflés, soit transférés, et les puissances utilisées, suivant le procédé considéré, s'échelonnent entre $0,5 \text{ kW}$ et 18 MW . D'une manière générale, les réacteurs à plasma sont caractérisés par :

- leur absence totale d'inertie et la possibilité de les mettre en route et de les

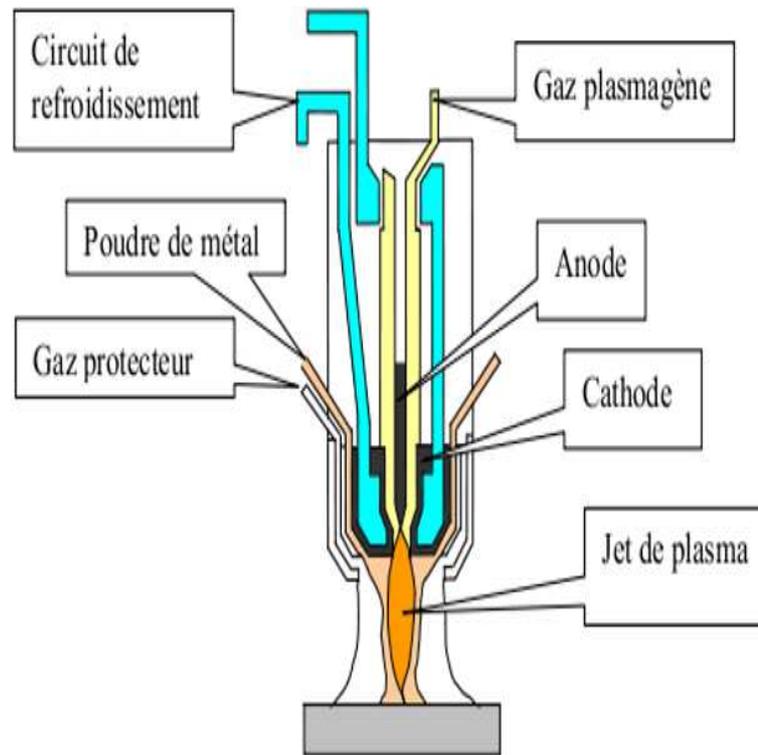


FIG. 1.3: Torche à plasma.

- arrêter en quelques secondes ;
- la génération d'une atmosphère réductrice, oxydante, nitrurante, neutre, ..., à la demande ;
- leurs enthalpies très élevées, atteignant 100 kWh/m^3 , ainsi que des températures permettant de fondre ou de vaporiser (pourvu que le temps de séjour soit suffisant) n'importe quel matériau ;
- l'indépendance de la source d'énergie électrique et de la nature du gaz plasma.

Le découpage est certainement l'application industrielle la mieux établie avec plusieurs milliers d'installations vendues dans le monde depuis les années soixante. Le plasma découpe tous les métaux (cuivre, aluminium, titane, acier inoxydable, aciers au carbone, alliages légers, alliages cuivreux, de magnésium et de nickel, etc.) de 2 à 200 *mm* d'épaisseur. La vitesse de coupe varie avec l'épaisseur et le type de plasma utilisé.

On peut aussi utiliser les plasmas thermiques dans le traitement de déchets afin

de limiter la toxicité de certains résidus ou de recycler des matières métalliques.

- Décontamination du sol : les déchets (terre polluée par des produits chimiques) sont mis en suspension dans de l'eau et le tout est injecté au centre d'un dard de plasma d'arc non transféré (arc soufflé) de 350 kW. Ce type de procédé permet de transformer les déchets chimiques et non organiques, qui sont nocifs pour l'environnement, en un matériau vitreux stable et non toxique ; ce procédé a été expérimenté par Pyrolysis Systems Inc[5].
- Incinération des déchets ménagers : l'utilisation de plasmas permet de limiter au maximum la pollution engendrée ; en effet, les déchets ménagers sont dans un premier temps triés pour être recyclés. La partie non recyclable des déchets est incinérée. De cette incinération, il subsiste des déchets solides en bas du four qui servent à fabriquer des enduits pour les routes et le REFIOM (Résidu d'Épuration de Fumées d'Incinérateurs d'Ordures Ménagères). On utilise alors une torche à plasma pour vitrifier celui-ci. Le produit de cette vitrification est concassé et utilisé pour faire des dalles, des pavés ou des bordures de trottoir (source Europlasma).
- Récupération de métaux précieux : des installations de récupération de métaux précieux (palladium, platine, iridium...) contenus dans les catalyseurs de pot d'échappement sont développés en utilisant des torches à plasma.
- Traitement des crasse d'aluminium : le terme de « crasse d'aluminium » désigne les déchets restés collés aux parois des cuves où l'aluminium se trouvait à l'état liquide. L'entreprise Hydro-Quebec (Canada) a développé, vers 1987, des essais de traitement des crasses d'aluminium avec une torche PEC (torche d'arc transféré à électrode froide) de 150kW dans un four avec de l'air comme gaz plasmagène. En 1988, une usine pilote de 1 MW est construite et en 1991, Plasma Processing Corporation construit aux USA une usine de capacité de 40000 t/an. Ce procédé de traitement par torche à plasma permet de récupérer 90,5 % de l'aluminium contenu dans les crasses, avec toutefois d'importantes pertes énergétiques.

1.2 Lois générales des plasmas thermiques

1.2.1 Loi de neutralité électronique

En dehors des zones de gaine où il persiste une charge d'espace, on peut considérer que le plasma est globalement neutre. Ceci signifie qu'il y a autant de particules chargées positivement que de particules chargées négativement au sein du plasma :

$$\sum_i z_i n_i^{z_i^+} = \sum_k z_k n_k^{z_k^-} \quad (1.5)$$

i désigne les espèces de charges positives, k les espèces de charges négatives, z et n sont respectivement le nombre de charges et la densité.

1.2.2 Equation d'état

On considère parfois que la loi d'état des plasmas froids ou thermiques est la loi des gaz parfaits. Compte-tenu du degré d'ionisation des plasmas thermiques, une meilleure approximation de la pression est donnée par l'expression[11, 12] :

$$P = \sum_{j=1}^N n_j k_B T - \Delta P \quad (1.6)$$

n_j et ΔP sont respectivement la densité de l'espèce j et la correction de Debye-Hückel. Ce dernier 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. Cette effet est prépondérant à haute température, lorsque les densités des particules chargées sont importantes. La correction de Debye-Hückel dépend de la température du plasma, et vérifie la relation :

$$\Delta P = \frac{k_B T}{24\pi\lambda_D^3} \quad (1.7)$$

où λ_D est la longueur de Debye, que nous avons défini dans l'expression 2.54, et k_B la constante de Boltzmann.

1.3 Plasma en équilibre thermodynamique - Lois d'équilibre

Par définition, une situation d'**E**quilibre **T**hermodynamique **C**omplet (ETC) au sein d'un gaz est atteinte lorsque toutes les grandeurs définissant son état (den-

sité, température, pression, concentrations, vitesse d'ensemble) sont à la fois stationnaires et uniformes autrement dit tous les processus sont équilibrés par leurs processus inverses, et qu'il y est un équilibre entre les processus radiatifs d'émission et d'absorption.

Cet état d'équilibre est rarement rencontré dans l'univers (l'établissement de cet équilibre est situé à l'intérieur des étoiles, un milieu à haute température et à haute pression) et dans la pratique, on retrouve plutôt des situations d'Équilibre Thermodynamique Local (ETL) qui correspond au cas de l'ETC, à l'exclusion de l'équilibre entre les processus radiatifs, mise à part la loi de Kirchhoff qui reste valable en ETL. Ces plasmas utilisés au laboratoire présentent des gradients de température et de concentration, des phénomènes de transport de masse et d'énergie non réversibles ont lieu au sein de ces gaz ionisés, et le rayonnement n'y est pas totalement réabsorbé. Les milieux à haute pression sont ainsi généralement en ETL, puisque les pressions élevées favorisent les échanges entre particules, menant à un rapide établissement d'une situation d'équilibre.

1.3.1 Loi de distribution de Maxwell

Un plasma à l'ETC est isotrope : les particules ne privilégient aucune direction de propagation. Les vecteurs vitesses de ces particules sont donc distribués autour d'une valeur moyenne nulle ; cette distribution stationnaire est décrite par la loi de Maxwell : le nombre dN de particules d'une espèce donnée dont la vitesse est comprise entre v et $v + dv$ dans un plasma de température T , vérifie la relation suivante[14] :

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) 4\pi v^2 dv \quad (1.8)$$

m est la masse de la particule et N le nombre total de particules.

1.3.2 Équilibre des modes internes

Le peuplement des différentes configurations internes d'un atome ou d'une molécule suit une loi définie par la mécanique statistique de Boltzmann. On dit dans ce cas qu'un équilibre de Boltzmann est atteint pour les différents niveaux d'énergies internes.

Lorsque l'équilibre de Boltzmann est atteint, on considère que le système étudié atteint son état macroscopique le plus probable, qui correspond à une distribution particulière de ses différentes espèces sur les différents niveaux d'énergie du système.

Cette distribution se détermine en introduisant une quantité associée à chaque niveau d'énergie et est appelée fonction de partition. L'expression de cette quantité s'écrit pour un niveau i de la manière suivante $Z_i = g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$. Le peuplement d'un niveau i d'énergie s'écrit alors :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{Z_i}{\sum_i Z_i} \quad (1.9)$$

Une discussion plus complète sur l'équilibre de Boltzmann peut être trouvée dans la littérature[28]. On a pas pris en compte l'énergie de translation de la molécule dans le calcul, car on s'intéresse uniquement à la distribution de ses différents modes internes d'énergie. Néanmoins, la fonction de partition totale de la molécule résulte du produit de ses fonctions de partition interne et de translation. La fonction de partition de translation d'une particule s'écrit[28] :

$$Z^{tr} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V \quad (1.10)$$

Où V représente le volume du système.

Fonction de partition interne atomique

Les espèces monoatomiques n'ont pas de structures de rotation et de vibration, par conséquent la valeur de l'énergie de vibration et celle de rotation est nulle ; $E_{vib} = E_{rot} = 0$; la fonction de partition interne pour une espèce monoatomique est réduite à :

$$Z^{int} = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (1.11)$$

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

La sommation s'effectue sur tous les niveaux existants ; néanmoins cette sommation peut diverger à haute température pour des atomes ou des ions complètement libres. On remédie à ce problème en supposant que le nuage électronique créé par l'ionisation du gaz provoque un micro-champ électrique responsable de la perturbation des niveaux les plus excités, ce qui amène à l'ionisation spontanée des atomes sur ces niveaux, comme si le potentiel d'ionisation avait diminué. Cette diminution est appelé *Abaissement du Potentiel d'Ionisation* (pg.33). La diminution du potentiel d'ionisation provoque une diminution du nombre de niveaux d'énergie à prendre en compte dans le calcul de la fonction de partition interne.

Fonction de partition interne diatomique

Pour ces espèces nous avons procédé de la façon suivante :

$$Z^{int} = \sum_n^{n_{max}} g_e(n) e^{-\frac{E_e(n)}{k_B T}} \cdot \sum_{v=0}^{v_{max}} g_v(v) e^{-\frac{E_n(v)}{k_B T}} \cdot \sum_{j=0}^{j_{max}} g_r(j) e^{-\frac{E_v(j)}{k_B T}} \quad (1.12)$$

Cette expression permet de déterminer la fonction de partition d'une molécule diatomique. 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.

Pour la fonction de partition électronique, le premier terme $g_e(n)$ est la dégénérescence électronique ou poids statistique du niveau n ; $E_e(n)$ est l'énergie électronique d'un niveau n , donnée dans les tables de données spectroscopiques[8].

En ce qui concerne la fonction de vibration, Herzberg[28] a montré que l'énergie de vibration $E_n(v)$ peut être exprimée comme suit :

$$E_n(v) = \omega_e(n) \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e(n) \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e(n) \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_e z_e(n) \left(v + \frac{1}{2} \right)^4 \quad (1.13)$$

où la fréquence harmonique ω_e , et les constantes d'anharmonicité $\omega_e x_e(n)$, $\omega_e y_e(n)$, $\omega_e z_e(n)$ sont des constantes spectroscopiques caractéristiques de chacun des états électroniques n de la molécule, $g_v(v)$ est le poids statistique de vibration ($g_v = 1$).

Pour la fonction de partition de rotation, $E_v(j)$ est le terme de l'énergie de rotation, il dépend des nombres quantiques de rotation j et de vibration v ,

$$E_v(j) = B_v j(j+1) - D_v [j^2(j+1)^2] + \dots \quad (1.14)$$

B_v et D_v sont des constantes dépendantes de v ,

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \\ D_v &= D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \end{aligned} \quad (1.15)$$

Les expressions de la constante D_e et de la constante de couplage rotation-vibration α_e donnée par Pekeris[17] s'écrivent :

$$\begin{aligned} D_e &= -\frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \\ \alpha_e &= 2x_e B_e \left[3 \left(\frac{B_e}{x_e \omega_e} \right)^{1/2} - \frac{3B_e}{x_e \omega_e} \right] \end{aligned} \quad (1.16)$$

les constantes rotationnelles d'équilibre B_e et β_e s'écrivent :

$$\begin{aligned} B_e &= \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2} \\ \beta_e &= D_e \left[\frac{8x_e \omega_e}{\omega_e} - \frac{5\alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24B_e^3} \right] \end{aligned} \quad (1.17)$$

La littérature[8] donne l'expression :

$$\frac{\omega_e x_e}{\omega_e} = 0,6 \frac{\alpha_e}{B_e} \quad (1.18)$$

μ est la masse réduite de la particule, r_e est la distance interatomique d'équilibre correspondant au minimum du potentiel d'interaction, B_e, D_e, α_e et β_e sont des constantes spectroscopiques obtenues de la littérature[8] ou bien calculées par les expressions précédentes. Le poids statistique de rotation est représenté par

$$g_r(j) = \frac{(2j+1)}{\sigma}$$

et σ est le nombre de symétrie, $\sigma = 1$ pour les molécules hétéronucléaires et $\sigma = 2$ pour les molécules homo-nucléaires.

Fonction de partition interne pour les espèces polyatomiques

En se limitant au premier niveau d'excitation électronique (niveau fondamental), la fonction de partition interne d'une molécule polyatomique peut se mettre sous la forme :

$$Z^{int} = Z^{rot} \cdot Z^{vib} \cdot g_o \quad (1.19)$$

g_o est le poids statistique du niveau électronique fondamental.

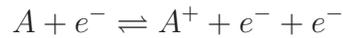
Les fonctions de partition et vibration ont été exprimées par Herzberg[28] sous la forme suivante, en négligeant l'interaction entre la vibration et la rotation :

$$\begin{aligned} Z^{rot} &= \sum_j g_r(j) \exp\left(-\frac{E(j)}{k_B T}\right) \\ Z^{vib} &= \sum_v g_v(v) \exp\left(-\frac{E_0(v)}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (1.20)$$

La contribution vibrationnelle à la fonction de partition est obtenue en négligeant l'anharmonicité et on utilise l'approximation de l'oscillateur harmonique[15].

1.3.3 Equilibre d'ionisation

L'équilibre d'ionisation, aussi appelé équilibre de Saha-Eggert, s'établit lorsque les processus d'ionisation d'une espèce sont contrebalancés à chaque instant par les processus de recombinaison entre électrons et ions.



A l'équilibre, les rapports des différentes populations peuvent être exprimés d'après leurs fonctions de partition totales (translation et modes internes)¹

$$\begin{aligned} \frac{N_e N_i}{N_h} &= \frac{Z_{0e}^{tr} Z_{0i}^{tr}}{Z_{0h}^{tr}} \frac{Z_{0e}^{int} Z_{0i}^{int}}{Z_{0h}^{int}} \\ &= \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2}\right)^{3/2} V \frac{Z_{0e}^{int} Z_{0i}^{int}}{Z_{0h}^{int}} \end{aligned} \quad (1.22)$$

En prenant en compte comme origine le niveau d'énergie le plus bas de l'espèce neutre, on exprime la fonction de partition de l'espèce ionique comme

$$Z_{0i}^{int} = Z_i^{int} \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E_i}{k_B T_e}\right)$$

Les niveaux d'énergie de l'ion et de l'atome neutre ont la même origine (indice 0). La fonction de partition de l'électron est quant à elle égale à 2 (deux états du spin).

¹On pose $m_h \approx m_i$

En remplaçant N par le nombre de particules par unité de volume $n = N/V$, on obtient l'expression

$$n_e \left(\frac{n_i}{n_h} \right) = \frac{2Z_i^{int}}{Z_h^{int}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_i - \Delta E_i}{k_B T} \right) \quad (1.23)$$

où Z_i^{int} et Z_h^{int} représentent les fonctions de partition internes de l'espèce neutre et de l'ion par rapport à leur niveau d'énergie fondamental propre et ΔE_i l'abaissement du potentiel d'ionisation, qui sera plus détaillé dans le chapitre suivant (Eq.2.14).

1.3.4 Equilibre de dissociation

Cette loi, appelée aussi loi de Guldberg-Waage, détermine l'équilibre de dissociation des espèces moléculaires. Si on considère la réaction chimique suivante :



Cette loi relie les densité des particules AB , A et B par la relation :

$$\frac{n_{AB}}{n_A n_B} = \frac{Z_{AB}^{int}}{Z_A^{int} Z_B^{int}} \left(\frac{2\pi \mu k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{AB} - \Delta E_{AB}}{k_B T} \right) \quad (1.25)$$

Avec E_{AB} est l'énergie de la réaction, ΔE_{AB} l'abaissement de cette énergie et μ la masse réduite qui est donnée comme suite :

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

1.3.5 Equilibre thermique

Trois conditions sont nécessaires pour qu'une condition d'équilibre thermique soit atteinte :

1. les vitesses des électrons et des espèces lourdes sont représentées par une fonction de distribution de Maxwell avec des températures caractéristiques T_e et T_h ;
2. le peuplement des niveaux électroniques pour les atomes ; des niveaux électroniques, de vibration et de rotation pour les molécules suit une distribution de Boltzmann avec des températures caractéristiques T_{exc} , T_{vib} et T_{rot} ;
3. les différentes températures caractéristiques sont équivalentes, soit $T_h = T_e = T_{exc} = T_{vib} = T_{rot}$.

1.3.6 Equilibre chimique

Pour connaître les concentrations d'équilibre, on peut s'aider de la relation :

$$(dG)_{P,T} \leq 0 \quad (1.26)$$

et calculer le minima de l'énergie libre de Gibbs ($dG = 0$). Cette technique de calcul des concentrations chimiques d'équilibre est appelée "*minimisation de l'énergie libre de Gibbs*". Le concept de fonction de partition permet le lien entre les propriétés microscopiques du système et la thermodynamique classique. Si on suppose que l'énergie totale d'une espèce donnée est la somme de son énergie de translation et de son énergie interne, alors la fonction de partition totale de cette espèce peut s'écrire sous la forme :

$$Z^{tot} = Z^{int} \cdot Z^{tr} \exp\left(-\frac{E^{ref}}{k_B T}\right) \quad (1.27)$$

Où Z^{int} est la fonction de partition interne, Z^{tr} la fonction de partition de translation et E^{ref} l'énergie de référence de l'espèce prise égale à l'enthalpie de formation à 298 K.

La relation de Gibbs-Duhem

$$-SdT + VdP - \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (1.28)$$

permet d'écrire, à une température constante, et en s'aidant de la loi des gaz parfaits $PV = nRT$:

$$RTdn_i = n_i d\mu_i \quad (1.29)$$

Avec n_i est la densité (mol/m^3) de l'espèce i .

En intégrant entre deux états 0 et 1, on déduit le potentiel chimique μ_i de l'état 1 en fonction du potentiel chimique μ_i^0 de l'état 0.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln\left(\frac{n_i^1}{n_i^0}\right) \quad (1.30)$$

Et en introduisant les pressions partielles on trouve :

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln\left(\frac{p_i}{p_i^0}\right) \quad (1.31)$$

Finalement l'énergie libre de Gibbs par unité de volume, s'écrit :

$$G = \sum_{i=1}^N \left(n_i \mu_i^0 + n_i RT \ln\left(\frac{p_i}{p_i^0}\right) \right) \quad (1.32)$$

soit, par rapport aux fractions molaires X_i des différentes espèces chimiques du gaz :

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \left(\mu_i^0 + RT \ln X_i + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \right) \quad (1.33)$$

Où μ_i^0 est le potentiel chimique calculé à la pression de référence p_i^0 . Les pressions de référence p_i^0 utilisées universellement dans les tables thermodynamiques[8] correspondent à la pression standard p^0 ($10^5 Pa$). Les seuls inconnus sont les potentiels chimiques μ_i^0 qui sont déterminés à partir des fonctions de partitions.

En minimisant l'équation 1.33 pour une température T et une pression p fixée on obtient alors les fractions molaires X_i correspondant à un état d'équilibre chimique en tenant compte des relations de conservation des atomes dans le milieu étudié.

1.3.7 Equilibre radiatif

Dans des conditions d'équilibre radiatif, la densité volumique d'énergie radiative u_ν du gaz est déterminée par la loi de Planck et ne dépend que de la température T du gaz et de la fréquence ν considérée :

$$u_\nu^0(T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left[\exp \left(+ \frac{h\nu}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (1.34)$$

1.4 Déséquilibre thermodynamique au sein d'un gaz

Une situation de déséquilibre thermodynamique peut être atteinte lors d'un changement abrupt des conditions macroscopiques (vitesse, pression, température) d'un gaz que l'on considérera comme ionisé. Ce cas de figure peut se présenter lors d'une compression (choc hydrodynamique) ou une détente soudaine du gaz, lorsque l'on force l'établissement d'un flux thermique en appliquant un chauffage ou un refroidissement aux frontières du gaz, ou lorsque l'on applique une force externe au gaz (application d'un champ électrique ou magnétique au gaz s'il est ionisé). Tous ces processus peuvent être thermodynamiquement assimilés à une addition ou soustraction d'énergie au gaz, mais par des modes différents. Un choc correspond à une augmentation de l'énergie de translation des espèces lourdes, une détente correspond à une diminution de cette énergie. Un champ électrique accélère les électrons libres de l'écoulement, augmentant leur énergie de translation, etc... La redistribution de cette énergie selon les différents modes peut s'effectuer lors des processus de collision entre particules du gaz ou des processus radiatifs (excitation/ désexcitation par émission/ absorption de rayonnement). Ces processus d'échange d'énergie

n'ont pas tous la même efficacité, et tant que l'énergie n'est pas totalement redistribuée sur tous les modes d'énergie du gaz, on reste en situation de déséquilibre thermodynamique.

Chapitre 2

COMPOSITION CHIMIQUE D'UN PLASMA RÉEL

Les calculs thermodynamiques appliqués aux plasmas thermiques sont des guides précieux pour la prévision des phénomènes physico-chimiques. Ces calculs sont très développés dans le cas de l'équilibre thermodynamique mais de nombreux phénomènes physiques et chimiques complexes vont éloigner le plasma de cet équilibre. Il faut citer dans ce cas :

- les équilibres chimique et thermique non réalisés.
- les phénomènes de transport qui nuisent à l'obtention d'un plasma homogène.
- la distribution des vitesses éloignée de la distribution maxwellienne.
- pour les arcs électriques, le champ électrique appliqué dans une direction tend à éloigner le plasma des conditions de l'équipartition de l'énergie.

L'écart de l'équilibre thermodynamique local (NLTE) est souvent présent dans des régions où il y a une température élevée ou un gradient de concentration. Autrement dit, un plasma à deux températures est toujours un plasma en hors équilibre thermodynamique. Toutefois, l'influence étant extrêmement faible, entre les énergies translationnelles des électrons et des particules lourdes, le modèle d'un plasma à deux températures peut être introduit comme une approximation très utilisée (pour les gaz monoatomiques)[29].

Cependant si le plasma est composé d'un mélange de molécules, la différence de masse entre les particules est importante et dans ce cas, on peut envisager l'utilisation d'un modèle qui prend en compte ces différentes températures (chaque espèce a sa température propre T_{hi} , et l'électron T_e)[25, 16, 29].

Dans ce chapitre, nous avons calculé la composition chimique d'un plasma composé du mélange $CH_4 - Ar$ en LTE et NLTE en détaillant plusieurs méthodes de calcul tout en étudiant l'influence de la pression et du dosage.

2.1 Calcul de la composition chimique d'un plasma en équilibre thermodynamique

L'évolution de la composition d'un plasma avec la température doit être connue avec une bonne précision. Pour la calculer, on a fait appel aux lois de l'équilibre thermodynamique (Chap.1). D'un point de vue thermodynamique, le système chimique peut être caractérisé par sa température et sa pression (minimisation de l'énergie de Gibbs.Eq.2.23) ou par sa température et son volume (minimisation de l'énergie de Helmholtz.Eq.2.24)[27].

Dans l'étude du rayonnement nous avons étudié le mélange $CH_4 - Ar$ qui a été soumis à une température allant de 5000 à 30000K sous pression atmosphérique. Dans cet intervalle de température, on n'a considéré que les espèces suivantes :

$$C, H_2, H, Ar, C^+, C^{++}, C^{+++}, H^+, Ar^+, Ar^{++}, e^-$$

2.1.1 Lois d'équilibre d'ionisation et de dissociation

1. Loi d'ionisation :

On a appliqué cette loi aux différentes espèces présentes dans le gaz(Eq.1.23) ;

$$n_{Ar^+} = 2 \frac{Z_{Ar^+}^{int} n_{Ar}}{Z_{Ar}^{int} n_{e^-}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{Ar^+} - \Delta E_{Ar^+}}{k_B T} \right) \quad (2.1)$$

$$n_{Ar^{++}} = 2 \frac{Z_{Ar^{++}}^{int} n_{Ar^+}}{Z_{Ar^+}^{int} n_{e^-}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{Ar^{++}} - \Delta E_{Ar^{++}}}{k_B T} \right) \quad (2.2)$$

$$n_{H^+} = 2 \frac{Z_{H^+}^{int} n_H}{Z_H^{int} n_{e^-}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{H^+} - \Delta E_{H^+}}{k_B T} \right) \quad (2.3)$$

$$n_{C^+} = 2 \frac{Z_{C^+}^{int} n_C}{Z_C^{int} n_{e^-}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{C^+} - \Delta E_{C^+}}{k_B T} \right) \quad (2.4)$$

$$n_{C^{++}} = 2 \frac{Z_{C^{++}}^{int} n_{C^+}}{Z_{C^+}^{int} n_{e^-}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{C^{++}} - \Delta E_{C^{++}}}{k_B T} \right) \quad (2.5)$$

$$n_{C^{+++}} = 2 \frac{Z_{C^{+++}}^{int} n_{C^{++}}}{Z_{C^{++}}^{int} n_{e^-}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{C^{+++}} - \Delta E_{C^{+++}}}{k_B T} \right) \quad (2.6)$$

2. Loi de dissociation :

Cette loi (Eq.1.25) utilisée pour la molécule H_2 est :

$$n_{H_2} = n_H^2 \frac{Z_{H_2}^{int}}{Z_H^{int2}} \left(\frac{2\pi \mu k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{H_2} - \Delta E_{H_2}}{k_B T} \right) \quad (2.7)$$

2.1.2 Lois annexes

1. Conservation de la matière

Sans se soucier de la composition du plasma, le nombre de moles des espèces élémentaires seront conservées. Cette loi est vérifiée dans deux situations :

- Dans le cas d'un gaz moléculaire, tel que CH_4 , cette molécule se décompose en donnant naissance aux atomes et aux ions, leurs densités sont liées par la relation suivante :

$$\begin{aligned} n_{H_2} &= 2n_C & (2.8) \\ 2n_{H_2} + n_H + n_{H^+} &= 4(n_C + n_{C^+} + n_{C^{++}} + n_{C^{+++}}) \end{aligned}$$

- Dans le cas d'un plasma formé d'un mélange de gaz, par exemple, dans un mélange de pourcentage p_1 d'argon, on a toujours un rapport fixe entre le nombre de mole total d'argon et celui de CH_4 :

$$(1 - p_1)N_{Ar} = p_1N_{CH_4} \quad (2.9)$$

Et sachant que le nombre de la molécule CH_4 est égal à celui de C , on aboutit au résultat suivant :

$$\begin{aligned} (1 - p_1)N_{Ar} &= p_1N_C & (2.10) \\ (1 - p_1)(N_{Ar} + N_{Ar^+} + N_{Ar^{++}}) &= p_1(N_C + N_{C^+} + N_{C^{++}} + N_{C^{+++}}) \end{aligned}$$

2. Neutralité électrique

Le plasma étant électriquement neutre, on peut écrire la loi de la neutralité électrique :

$$N_{e^-} = N_{H^+} + N_{C^+} + 2N_{C^{++}} + 3N_{C^{+++}} + N_{Ar^+} + 2N_{Ar^{++}} \quad (2.11)$$

3. Loi de Dalton

D'après la loi de Dalton, le plasma se comporte comme un mélange de gaz parfait et elle s'écrit sous la forme suivante :

$$P = \sum_i p_i \quad (2.12)$$

Ou encore

$$\sum_i n_i = P/(k_B T) \quad (2.13)$$

avec $\sum_i n_i$ la densité totale du plasma.

2.1.3 Correction sur l'énergie d'ionisation

À haute température, la somme des niveaux électroniques peut être divergente. On introduit donc une correction sur le nombre de niveaux, appelée *abaissement du potentiel d'ionisation*. Celui-ci est dû à la présence de particules chargées[57].

$$\Delta E_i = \frac{(z + 1)e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda_D} \quad (2.14)$$

avec z la charge et λ_D la longueur de Debye (Eq.2.53).

2.1.4 Résultats et discussion

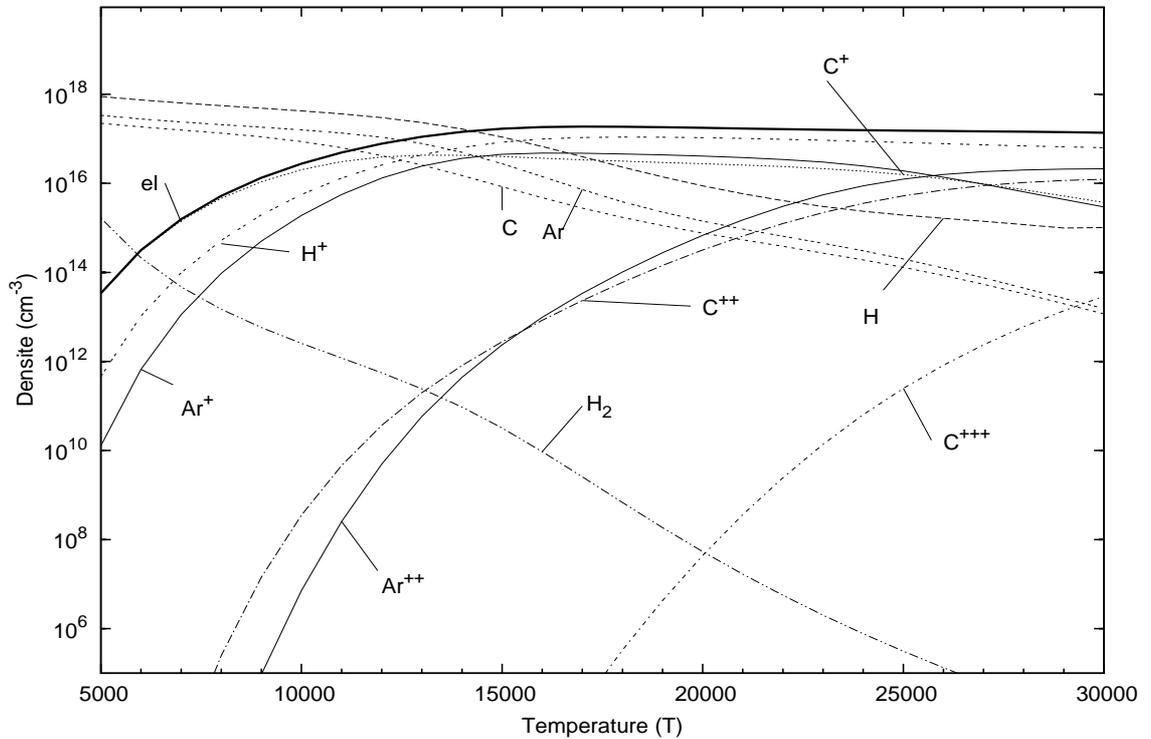


FIG. 2.1: Composition chimique du $CH_4 - Ar$ à 60% d'argon.

L'évolution de la population des différentes espèces ; neutres et chargées, d'un gaz $CH_4 - Ar$, à l'équilibre thermodynamique, est exprimée dans la figure 2.1.

À basses températures ($5000 < T < 10000K$), le plasma est essentiellement composé de particules neutres, malgré une croissance significative des espèces ioniques suivantes ; C^+ , H^+ et Ar^+ . À partir de $13000K$, les densités des neutres diminuent laissant les densités ioniques, issues de ces particules, prendre le dessus. On remarque que la densité de C^+ augmente rapidement à des températures relativement basses, cela est due à son faible potentiel d'ionisation, ce qui aide à créer des électrons. Ces derniers proviennent donc essentiellement de l'ionisation du carbone.

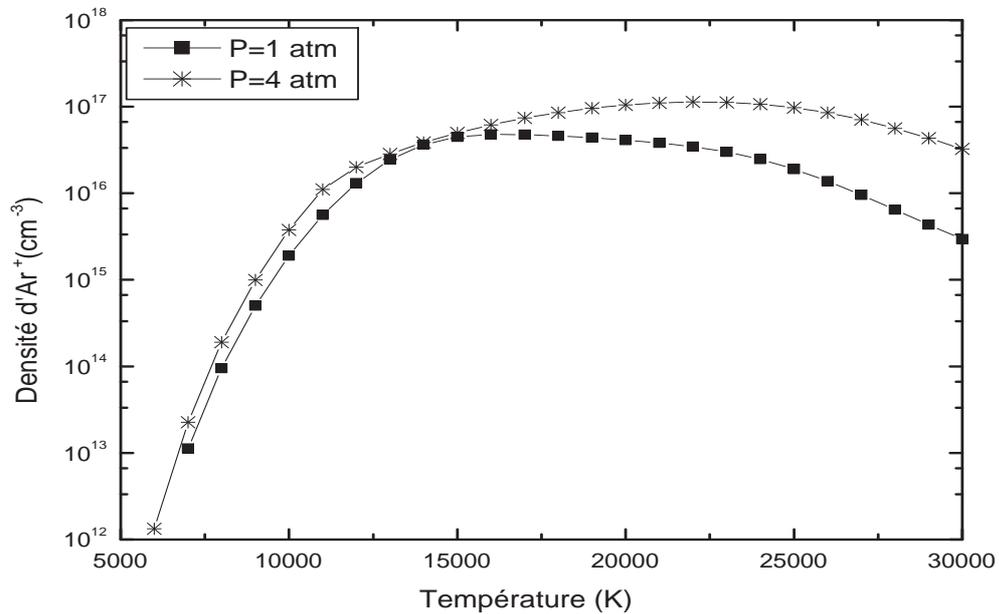


FIG. 2.2: Influence de la pression sur la densité Ar^+ .

Tandis que la densité de H^+ reste faible (jusqu'à $13000K$), on note une importante réaction de dissociation de H_2 . Ce n'est qu'à partir de $14000K$ que la densité ionique H^+ dépasse celle de C^+ , ceci est due à la production de C^{++} par l'espèce C^+ qui va tendre à disparaître. Il y a analogie pour ce qui concerne l'espèce Ar^+ qui à partir de $10000K$ commence à diminuer pour laisser apparaître l' Ar^{++} . Et par conséquent, la densité électronique sera la plus importante puisque tous les processus d'ionisation contribuent à son augmentation.

La figure 2.2, on a étudié l'influence de la pression sur la densité ionique Ar^+ , on

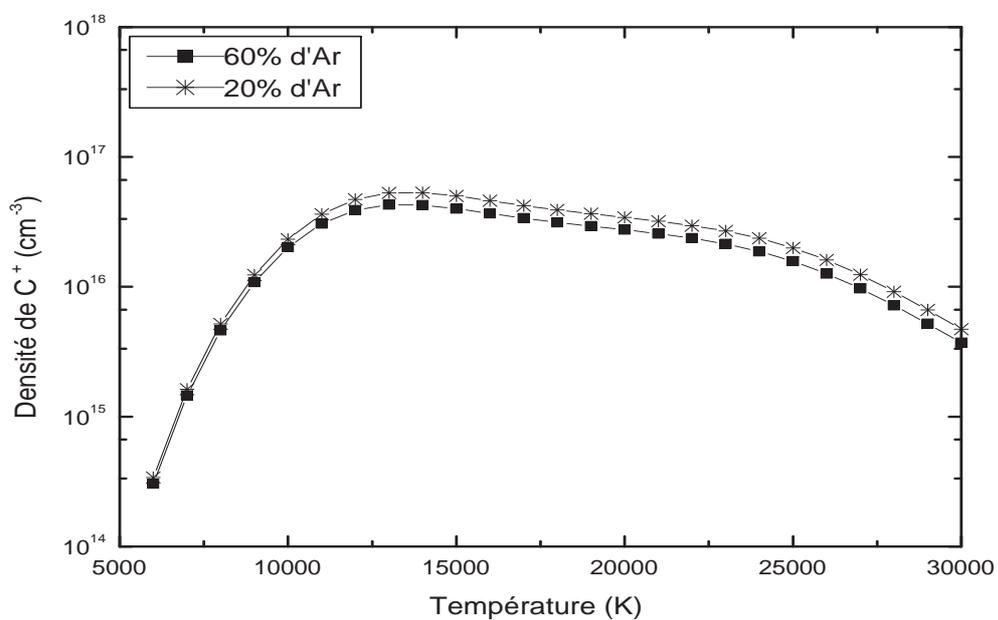
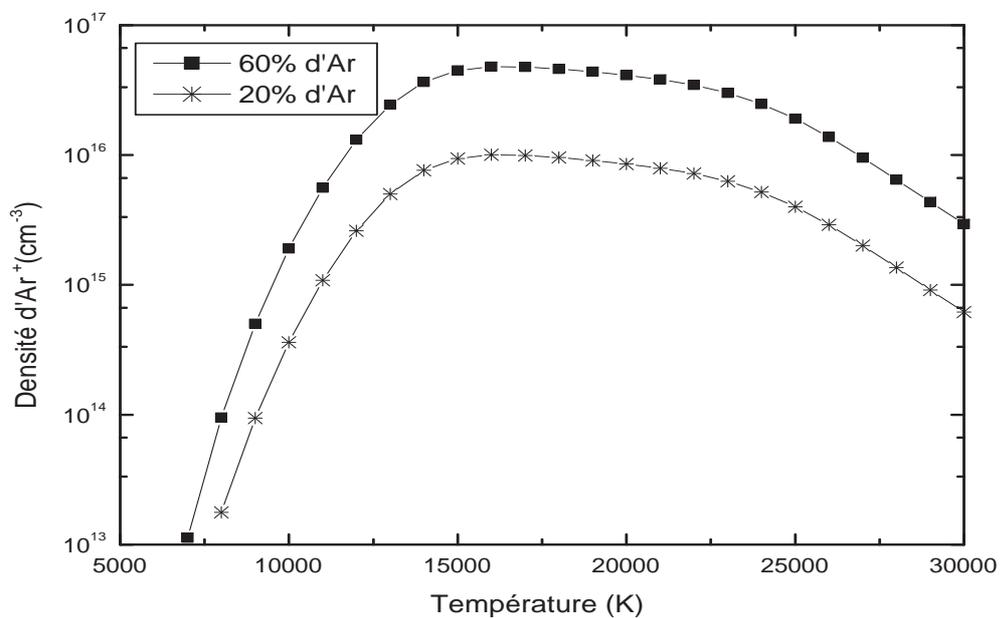


FIG. 2.3: Influence du dosage d'Ar sur les densités d'Ar⁺ et de C⁺.

a constaté une influence de la pression sur la densité, cela est facilement confirmé par la loi de Dalton (Eq.2.13).

Dans la figure 2.3, on a varié la quantité d'argon dans le mélange, on remarque que les densités d' Ar^+ , à différentes proportions, ont un écart plus significatif que celui de C^+ . Cela est dû au fait que l'ionisation de C^+ est très importante puisque c'est la particule majoritaire. À 20% d'argon, il n'y aura donc qu'une légère augmentation, tandis que le taux d'ionisation d' Ar^+ est nettement inférieur à celui de C^+ , ceci induira à son augmentation si le pourcentage d'argon s'élève.

2.2 Calcul de la composition chimique d'un plasma NLTE

Excepté les plasmas où les collisions sont dominantes, l'énergie des électrons fournit par un champ électrique externe n'est pas transférée immédiatement aux particules lourdes. C'est dû au fait que les collisions entre les électrons et les particules lourdes sont directement proportionnelles au rapport m_e/m_h . Cela induira à une température électronique plus élevée que celle des particules lourdes, surtout à basse pression.

Trois méthodes de calcul ont été proposées dans ce travail pour calculer la composition chimique d'un mélange de plasma hors équilibre thermodynamique[16, 25, 29].

2.2.1 Modèle à 2T

Modèle physique

Le système étudié est une petite région d'un plasma, dans lequel tous les paramètres (pression, densités des neutres, des ions, électronique et les températures) sont supposés uniformes. On suppose également que la densité des différents états excités d'atomes et d'ions suit la distribution de Boltzmann avec la température caractéristique T_{ex} (température d'excitation) égale à la température électronique T_e .

Le système total est isolé et il est divisé en deux parties ;

Le sous-système (1) contient les électrons libres et tous les états excités d'énergies internes des atomes et des ions, tandis que le sous-système (2) inclus tous les degrés de liberté de translation des atomes et des ions. Les deux sous-systèmes sont supposés être adiabatique l'un de l'autre, dû aux taux extrêmement faible d'échange d'énergie cinétique translationnelle, mais le transfert de particules peut avoir lieu (ionisation-recombinaison).

Le sous-système (1) est caractérisé par la température T_1 et le sous-système (2) est caractérisé par la température T_2 .

L'environnement (ou réservoir de chaleur) du système est aussi divisé en deux parties ;

L'un environne le sous-système (1), l'autre environne le sous-système (2), respectivement, caractérisés eux aussi par T_1 et T_2 , l'un isolé de l'autre.

Le processus thermique supposé est que le sous-système et l'environnement sont à la même température, mais aucun transfert de particules n'est permis. L'étude d'un tel système constitue un système totalement isolé.

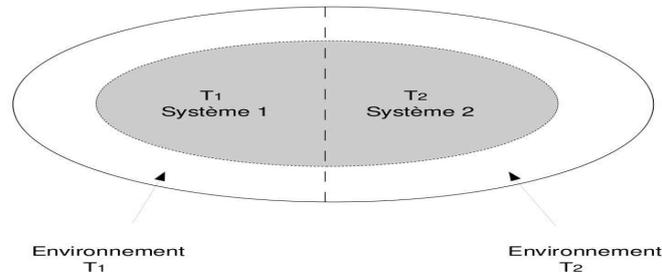


FIG. 2.4: Système thermodynamique.

Etude thermodynamique

D'après le deuxième principe de la thermodynamique, l'entropie d'un système isolé ne doit pas diminuer au cours de son évolution :

$$dS_{iso} \geq 0 \quad (2.15)$$

Lorsque le système isolé évolue de manière irréversible son entropie augmente jusqu'à ce qu'il atteigne un état d'équilibre, donc la valeur maximale de l'entropie correspond

à l'état d'équilibre ($dS_{iso} = 0$).

$$dS_{iso} = dS_{syst} + dS_{env} = dS_{syst1} + dS_{syst2} + dS_{env1} + dS_{env2} \quad (2.16)$$

La variation de l'entropie de l'environnement ou encore du reservoir de chaleur s'écrit sous la forme suivante :

$$dS_{env} = \frac{\delta Q_{env}}{T} = -\frac{\delta Q_{syst}}{T} \quad (2.17)$$

On aura donc

$$dS_{iso} = \left(dS_{syst1} - \frac{\delta Q_{syst1}}{T_1} \right) + \left(dS_{syst2} - \frac{\delta Q_{syst2}}{T_2} \right) \geq 0 \quad (2.18)$$

Où $\delta Q_{syst1,2} = -\delta Q_{env1,2}$ sont les quantités de chaleurs transférées de l'environnement (1) au sous-système (1) et de l'environnement (2) au sous-système (2).

L'expression 2.18 peut être réécrite comme suite :

$$(dS_{syst1} + dS_{syst2}) \geq \left(\frac{\delta Q_{syst1}}{T_1} + \frac{\delta Q_{syst2}}{T_2} \right) \quad (2.19)$$

Ou encore

$$\sum_k dS_k \geq \sum_k \frac{\delta Q_k}{T_k}$$

Lequel peut être traité comme une forme de l'inégalité de Clausius, appliquée à un système à deux températures. Cette équation (Eq.2.19) a été utilisée par Van de Sanden *et al*[30] comme point de départ dans leur étude thermodynamique du système.

Si on suppose que les processus isothermiques dans le plasma à deux températures sont à pression constante, les relations suivantes sont obtenues de la première loi thermodynamique.

$$\delta Q_{syst1} = dU_{syst1} + p_{syst1}dV = dH_{syst1} \quad (2.20)$$

$$\delta Q_{syst2} = dU_{syst2} + p_{syst2}dV = dH_{syst2} \quad (2.21)$$

$$dU_j = T_j dS_j - p_j dV + \sum_{l=1}^k \mu_l dn_l \quad (2.22)$$

Où H est l'enthalpie et U l'énergie interne, deux nouveaux critères peuvent être obtenus, en prenant pour constants ; températures et pressions pour l'un et températures et volume pour l'autre, l'état thermodynamique d'un système à deux températures peut donc être exprimé par la minimisation de Gibbs ou celle de Helmholtz

respectivement :

$$(dG^*)_{T_1, T_2, p_1, p_2} = \sum_{j=1}^2 \left(\frac{dG_j}{T_j} \right) = \sum_{j=1}^2 \left(\frac{dH_j}{T_j} - dS_j \right) \leq 0 \quad (2.23)$$

$$(dF^*)_{T_1, T_2, V} = \sum_{j=1}^2 \left(\frac{dF_j}{T_j} \right) = \sum_{j=1}^2 \left(\frac{dU_j}{T_j} - dS_j \right) \leq 0 \quad (2.24)$$

Si on introduit une variable ξ traduisant la progression de la réaction d'ionisation-recombinaison[30] dans l'expression 2.23, on aura pour l'état d'équilibre d'un système à deux températures :

$$\sum_{j=1}^2 \left(\frac{dG_j^*}{d\xi} \right)_{T_1, T_2, p_1, p_2} = \sum_{j=1}^2 \left(\frac{dG_j^*}{dn_k} \frac{dn_k}{d\xi} \right)_{T_1, T_2, p_1, p_2} = 0 \quad (2.25)$$

Avec k l'espèce ou encore la nature de la particule, et en posant :

$$\begin{aligned} \frac{dn_e}{d\xi} &= \frac{dn_i}{d\xi} = 1 \\ \frac{dn_a}{d\xi} &= -1 \end{aligned} \quad (2.26)$$

L'équation 2.25 devient :

$$(dG^*)_{T_1, T_2, p_1, p_2} = \left(\frac{dH_{syst1}}{T_1} - dS_{syst1} \right) + \left(\frac{dH_{syst2}}{T_2} - dS_{syst2} \right) = 0 \quad (2.27)$$

Avec

$$dH_{syst1} = T_1 dS_e + \mu_e dn_e + T_1 dS_{i,ex} + \mu_{i,ex} dn_i + T_1 dS_{a,ex} + \mu_{a,ex} dn_a \quad (2.28)$$

$$dH_{syst2} = T_2 dS_{i,Tr} + \mu_{i,Tr} dn_i + T_2 dS_{a,Tr} + \mu_{a,Tr} dn_a \quad (2.29)$$

Si on pose $T_1 = T_e$ et $T_2 = T_h$ et à partir de l'expression 2.28 , l'équation 2.27 s'écrit comme suite :

$$(dG^*) = \left(\frac{\mu_e}{T_e} dn_e + \frac{\mu_{i,ex}}{T_e} dn_i + \frac{\mu_{a,ex}}{T_e} dn_a \right) + \left(\frac{\mu_{i,Tr}}{T_h} dn_i + \frac{\mu_{a,Tr}}{T_h} dn_a \right) = 0 \quad (2.30)$$

Et donc en considérant l'équation 2.26, on obtient :

$$\frac{\mu_e}{T_e} + \frac{\mu_{i,ex}}{T_e} - \frac{\mu_{a,ex}}{T_e} + \frac{\mu_{i,Tr}}{T_h} - \frac{\mu_{a,Tr}}{T_h} = 0 \quad (2.31)$$

Où $\mu_e, \mu_{i,Tr}, \mu_{a,Tr}, \mu_{i,ex}$ et $\mu_{a,ex}$ sont les potentiels chimiques de l'électron libre (translational et du spin), de l'ion et de l'atome dans l'état d'énergie translationnelle et dans l'état d'excitation de l'énergie interne, respectivement.

$$\begin{aligned}
\mu_e &= -k_B T_e \ln \left[2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_B T_e}{p_e} \right] \\
\mu_{i,Tr} &= -k_B T_h \ln \left[2 \left(\frac{2\pi m_i k_B T_h}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_B T_h}{p_i} \right] \\
\mu_{a,Tr} &= -k_B T_h \ln \left[2 \left(\frac{2\pi m_a k_B T_h}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_B T_h}{p_a} \right] \\
\mu_{i,ex} &= -k_B T_e \ln \left[Z_i^{int}(T_e) \exp \left(-\frac{E_I}{k_B T_e} \right) \right] \\
\mu_{a,ex} &= -k_B T_e \ln [Z_a^{int}(T_e)]
\end{aligned} \tag{2.32}$$

Ces expressions découlent de la relation suivante

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V}$$

avec $F = -k_B T \ln(Z^{tot})$

Dans notre cas, on a pris comme convention que l'énergie de l'état fondamental de l'atome est égale à zéro et donc l'énergie de l'état fondamental de l'ion est l'énergie d'ionisation E_I .

Sachant que $m_a \simeq m_i$ et en utilisant les équations 2.32 dans 2.31, on aura le résultat suivant :

$$\frac{p_e p_i}{p_a} = 2 \frac{Z_i^{int}(T_e)}{Z_a^{int}(T_e)} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} k_B T_e \exp \left(-\frac{E_I}{k_B T_e} \right) \tag{2.33}$$

Il suffira donc de remplacer les pressions partielles par $p_j = n_j k_B T_j$ (Eq.2.13), pour obtenir

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = 2 \frac{Z_i^{int}(T_e)}{Z_a^{int}(T_e)} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_I}{k_B T_e} \right) \tag{2.34}$$

2.2.2 Modèle de Potapov

Potapov[34] a émis comme hypothèse que le système total est isolé et qu'il peut être divisé en plusieurs systèmes isolés, c'est à dire, que chaque sous-système et son

environnement constituent un système isolé (système à une température).
Pour des températures et volume constants, on aura :

$$dS_{syst1} + dS_{env1} = dS_{syst1} - \delta Q_{syst1}/T_1 = dS_{syst1} - dU_{syst1}/T_1 \geq 0 \quad (2.35)$$

$$dS_{syst2} + dS_{env2} = dS_{syst2} - \delta Q_{syst2}/T_2 = dS_{syst2} - dU_{syst2}/T_2 \geq 0 \quad (2.36)$$

donc

$$(dF_{syst1})_{T_1, V} = d(U_{syst1} - T_1 S_{syst1}) \leq 0 \quad (2.37)$$

$$(dF_{syst2})_{T_2, V} = d(U_{syst2} - T_2 S_{syst2}) \leq 0 \quad (2.38)$$

et

$$(dF_{syst1})_{T_1, V} + (dF_{syst2})_{T_2, V} \leq 0 \quad (2.39)$$

En considérant la relation 2.26, on obtient la condition d'équilibre :

$$\mu_e + \mu_{i,ex} - \mu_{a,ex} + \mu_{i,Tr} - \mu_{a,Tr} = 0 \quad (2.40)$$

et en remplaçant les potentiels chimique par leur valeur respective (Eq.2.32)

$$-k_B T_e \ln A - k_B T_h \ln \left(\frac{p_a}{p_i} \right) = 0 \quad (2.41)$$

Avec

$$A = 2 \frac{k_B T_e}{p_e} \frac{Z_i^{int}(T_e)}{Z_a^{int}(T_e)} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_I}{k_B T_e} \right)$$

de l'expression 2.41, on aboutit à :

$$\ln \left(\frac{p_i}{p_a} \right)^{\frac{T_h}{T_e}} = \ln A \quad (2.42)$$

De cette dernière relation, on obtient l'équation de Saha modifiée proposé par Potapov

$$n_e \left(\frac{n_i}{n_a} \right)^{\frac{T_h}{T_e}} = \frac{2Z_i^{int}(T_e)}{Z_a^{int}(T_e)} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_I}{k_B T_e} \right) \quad (2.43)$$

2.2.3 Modèle à 4T

Le modèle à $2T$ est surtout utilisé pour calculer la composition chimique d'un gaz monoatomique, ayant dans notre cas un mélange de gaz composé de plusieurs espèces, on a supposé que les particules ont, selon leur masse, des températures

différentes. Donc chaque espèce a sa propre énergie cinétique moyenne et sont supposées suivre les fonctions de distribution des vitesses maxwelliennes caractérisées par les températures $T_{h_1}, T_{h_2}, T_{h_3}$ et T_e qui correspondent à celles de l'hydrogène, du carbone, de l'argon et de l'électron, respectivement.

À partir de $8000K$, le système est essentiellement composé d'espèces atomiques et d'électrons libres. Sachant que les électrons sont des particules indiscernables, on peut diviser notre système isolé en trois systèmes isolés, les uns des autres. Chaque système est composé de $2T$;

T_{h_i} (i : l'espèce atomique) et T_e .

Dans ces conditions, la variation de l'entropie du système total aura la forme suivante[16] :

$$dS_{iso} = dS_{syst1}(T_{h_1}, T_e) + dS_{syst2}(T_{h_2}, T_e) + dS_{syst3}(T_{h_3}, T_e) \geq 0 \quad (2.44)$$

Et puisque chaque système est isolé, on peut utiliser le modèle à $2T$ pour chaque système.

$$dS_{syst1}(T_{h_1}, T_e) \geq 0; \quad dS_{syst2}(T_{h_2}, T_e) \geq 0; \quad dS_{syst3}(T_{h_3}, T_e) \geq 0 \quad (2.45)$$

En procédant de manière analogue au modèle à $2T$ (Eq.2.31), on obtient les états d'équilibre des trois systèmes :

$$\begin{aligned} \frac{\mu_e}{T_e} + \frac{\mu_{i,ex}}{T_e} - \frac{\mu_{a,ex}}{T_e} + \frac{\mu_{i,Tr}}{T_{h_1}} - \frac{\mu_{a,Tr}}{T_{h_1}} &= 0 \\ \frac{\mu_e}{T_e} + \frac{\mu_{i,ex}}{T_e} - \frac{\mu_{a,ex}}{T_e} + \frac{\mu_{i,Tr}}{T_{h_2}} - \frac{\mu_{a,Tr}}{T_{h_2}} &= 0 \\ \frac{\mu_e}{T_e} + \frac{\mu_{i,ex}}{T_e} - \frac{\mu_{a,ex}}{T_e} + \frac{\mu_{i,Tr}}{T_{h_3}} - \frac{\mu_{a,Tr}}{T_{h_3}} &= 0 \end{aligned} \quad (2.46)$$

Et en remplaçant les potentiels chimiques par leurs valeurs respectives (Eq.2.32), on obtient :

$$\frac{n_{a_1} n_{i_2}}{n_{a_2} n_{i_1}} = \frac{Z_{a_1}^{int}(T_e) Z_{i_2}^{int}(T_e)}{Z_{a_2}^{int}(T_e) Z_{i_1}^{int}(T_e)} \exp(E_{I_1} - E_{I_2}) \quad (2.47)$$

$$\frac{n_{a_1} n_{i_3}}{n_{a_3} n_{i_1}} = \frac{Z_{a_1}^{int}(T_e) Z_{i_3}^{int}(T_e)}{Z_{a_3}^{int}(T_e) Z_{i_1}^{int}(T_e)} \exp(E_{I_1} - E_{I_3}) \quad (2.48)$$

On pose

$$\alpha_{12} = \frac{Z_{a_1}^{int}(T_e) Z_{i_2}^{int}(T_e)}{Z_{a_2}^{int}(T_e) Z_{i_1}^{int}(T_e)} \exp(E_{I_1} - E_{I_2}) \quad (2.49)$$

$$\alpha_{13} = \frac{Z_{a_1}^{int}(T_e) Z_{i_3}^{int}(T_e)}{Z_{a_3}^{int}(T_e) Z_{i_1}^{int}(T_e)} \exp(E_{I_1} - E_{I_3}) \quad (2.50)$$

On peut à présent utiliser le paramètre $\theta = T_e/T_h$, pour calculer les densités du système (1) et déduire les compositions chimiques des deux autres systèmes[16, 25] :

$$n_{i_2} = \alpha_{12} \frac{n_{a_2} n_{i_1}}{n_{a_1}} \quad (2.51)$$

$$n_{i_3} = \alpha_{13} \frac{n_{a_3} n_{i_1}}{n_{a_1}} \quad (2.52)$$

2.3 Correction sur l'énergie d'ionisation en NLTE

On a vu précédemment 2.1.3, que l'énergie d'ionisation devait être corrigée par l'abaissement du potentiel d'ionisation (Eq.2.14), cette dernière est inversement proportionnelle à la longueur de Debye qui s'écrit dans le cas d'un LTE sous la forme suivante :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{e^2 n_e}} \quad (2.53)$$

et dans le cas d'un NLTE, il est écrit sous l'expression suivante[31] :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B}{e^2} \left(\frac{T_e}{n_e} + \sum_{i=1}^N \frac{T_h}{z_i^2 n_i} \right)} \quad (2.54)$$

Shkarafosky *et al* ont supposé que dans un plasma NLTE, les ions et les électrons agissent de la même manière dans l'effet d'écrantage (Eq.2.54).

Kihara *et al*[32] ont, quant à eux, supposé que le taux de relaxation entre la température électronique et celle des ions est proportionnel au temps du taux de variation des énergies cinétiques moyennes. En d'autres termes l'énergie cinétique des particules est plus grande que leur énergie potentielle, les ions seront complètement écrantés par les électrons environnants. Cependant, les électrons ont un mouvement très rapide comparé à celui des ions et très peu d'ions prennent part à l'effet d'écrantage. Par conséquent, la longueur de Debye des interactions ion-électron est plus petite que celle des électrons(Eq.2.53) :

$$\frac{1}{\lambda_D} = k_1 \exp \left[\left(\frac{k_1^2 + k_2^2}{2k_2^2} \right) \ln \left(\frac{k_1^2 + k_2^2}{2k_2^2} \right) - \frac{1}{2} \right] \quad (2.55)$$

où

$$k_1 = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 k_B T_e}}, \quad k_2 = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_0 k_B} \sum_{i=1}^N \frac{z_i n_i}{T_h}}$$

2.4 Résultats et discussion

2.4.1 Composition chimique

On a obtenu les résultats suivants, en utilisant les lois annexes (pg.32) et la correction de l'énergie d'ionisation (Eq.2.54).

Les figures ont été réalisées pour une température électronique allant de 5000 à 20000K et $\theta = 3$, et pour un dosage de 60% d'argon à pression atmosphérique, mise à part la figure 2.7 qui représente une comparaison des données expérimentales avec nos prédictions théoriques pour l'argon pur[16].

La figure 2.5 exprime l'évolution des densités calculées par deux modèles ; le modèle à 4T et le modèle de Potapov, respectivement. On remarque que la densité de C^+ est la plus importante comparée à celle des autres ions jusqu'à 18000K pour le modèle de Potapov tandis que pour l'autre modèle, il n'est majoritaire que jusqu'à 14000K, on peut aussi ajouter que pour la figure présentant le modèle de Potapov, l'évolution de C^+ est pratiquement le même que celle de l'électron jusqu'à 15000K, alors que pour le modèle à 4T, son évolution change à partir de 9000K et on perçoit une augmentation de la densité électronique. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les autres densités augmentent beaucoup plus rapidement avant 12000K.

On remarque dans la figure 2.6, que la courbe obtenue du calcul de la composition par le modèle de Potapov indique une faible ionisation pour les températures inférieure à 13000K et elle devient importante au delà de 15000K par rapport aux deux autres modèles qui sont quant à eux, identiques et assez proches de la courbe exprimant l'équilibre thermodynamique. Cependant, pour une température comprise entre 13000 et 14000K, les courbes des trois modèles utilisés dans le calcul de la composition d'un plasma hors équilibre thermodynamique se rejoignent.

La figure 2.7 est une comparaison entre le modèle à 4T et des résultats expérimentaux, on a calculé la composition en choisissant le paramètre θ égal à 2, 1.5 et 1.2, la comparaison conduit à un bon accord entre notre modèle et l'expérience.

Dans les figures 2.8, la densité de C^+ pour le modèle de Potapov augmente très rapidement jusqu'à 16000K puis diminue pour laisser apparaître le C^{++} . Mais malgré son évolution rapide, la densité reste plus faible que celle des deux autres modèles pour des températures inférieures à 12000K. En ce qui concerne l'expression des courbes prédisant le comportement de la densité d' Ar^+ pour les différents modèles de calcul de la composition chimique d'un plasma NLTE et le modèle de

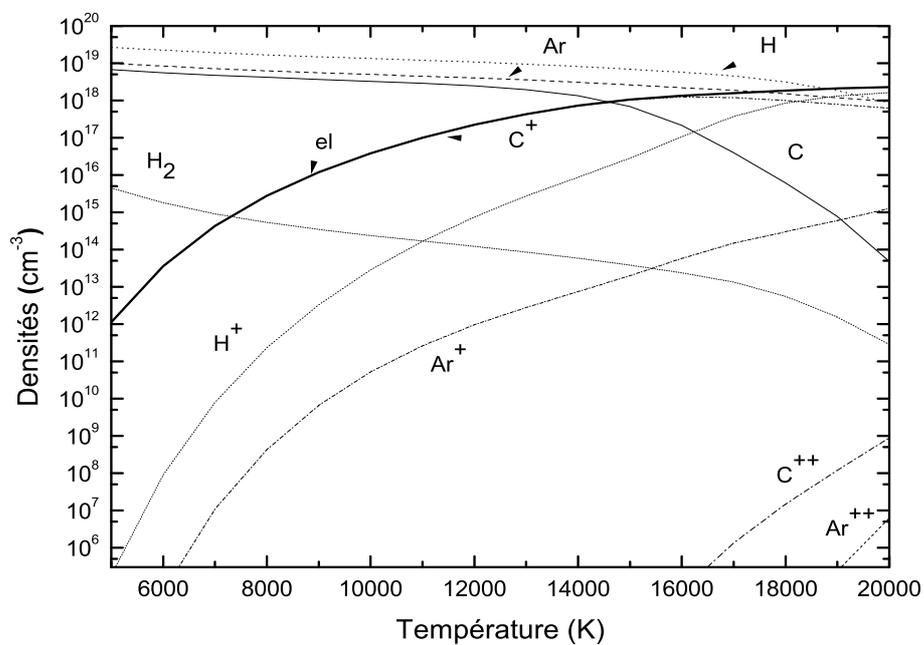
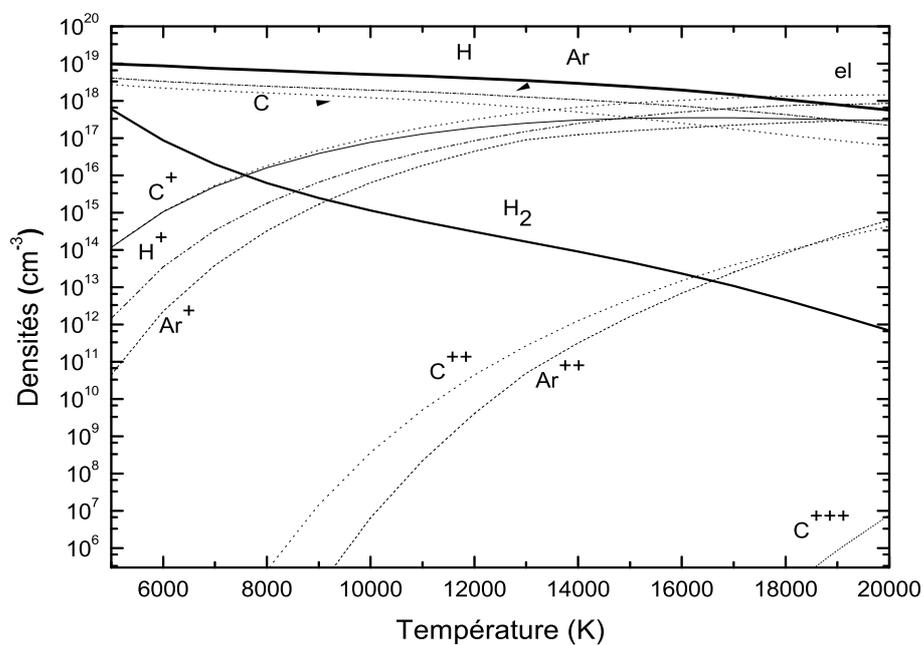


FIG. 2.5: Composition chimique du $CH_4 - Ar$ calculée en utilisant la méthode à $4T$ et le modèle de Potapov.

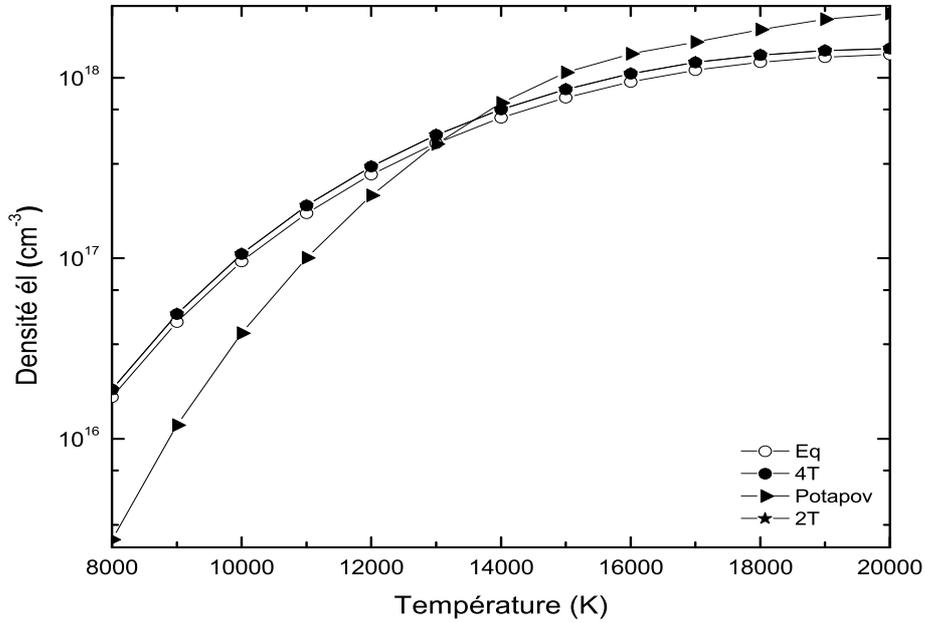


FIG. 2.6: Comparaison des différents modèles pour le calcul de la densité électronique.

Saha qui traite l'équilibre thermodynamique, on remarque que l'ionisation de l' Ar^+ est peu importante comparé à celle du C^+ ($\geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Pour une température comprise entre 8000 et 9000K, l'évolution de la densité calculée par les modèles 2T, 4T et l'équilibre, est pratiquement identique, puis la courbe exprimant la densité à l'équilibre va nettement augmenté par rapport aux deux autres modèles. Tandis que la densité d' Ar^+ calculée par le modèle de Potapov reste relativement faible. On peut expliquer le faible écart qui existe entre les courbes des modèles 2T, 4T et du modèle traitant l'équilibre, en notant que pour la densité de l'ion C^+ , les courbes exprimant le NLTE sont supérieures à celle du plasma en LTE, tandis que pour la densité de l'ion Ar^+ , c'est l'inverse qui se produit. Sachant que la densité électronique augmente au cours de l'ionisation, le gain d'une part et la perte de l'autre par rapport à la densité des espèces ioniques calculée à l'équilibre nous mène à ce faible écart.

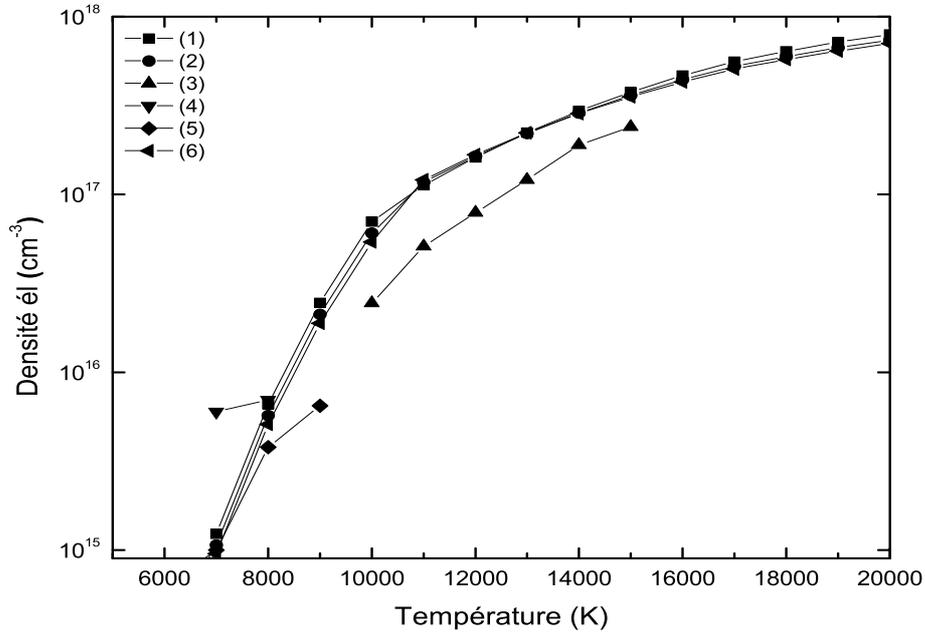


FIG. 2.7: (1),(2) et (6) sont nos prédictions avec $\theta = 2, 1.5$ et 1.2 , respectivement. Les données expérimentales sont (3) *Nicket al*, (4) *Huang et al* et (5) *Regt et al*.

2.4.2 Influence du dosage et de la pression

L'étude de l'influence du dosage et de la pression sur la composition chimique d'un plasma est indispensable pour pouvoir enrichir nos données théoriques sur l'évolution des densités[25].

On peut croire en comparant les deux figures (Fig.2.10) que la densité de l'ion Ar^+ est beaucoup plus sensible au dosage que la densité de l'ion C^+ , mais il faut préciser tout de même que la densité de C^+ est beaucoup plus importante que celle de l' Ar^+ et que la loi de la neutralité électrique relie ces densités de la manière suivante : $n_e \simeq n_{C^+} + n_{Ar^+}$.

La figure 2.9 indique que plus la pression est élevée plus la densité augmente ceci peut être vérifié théoriquement par la loi de Dalton (Eq.2.13).

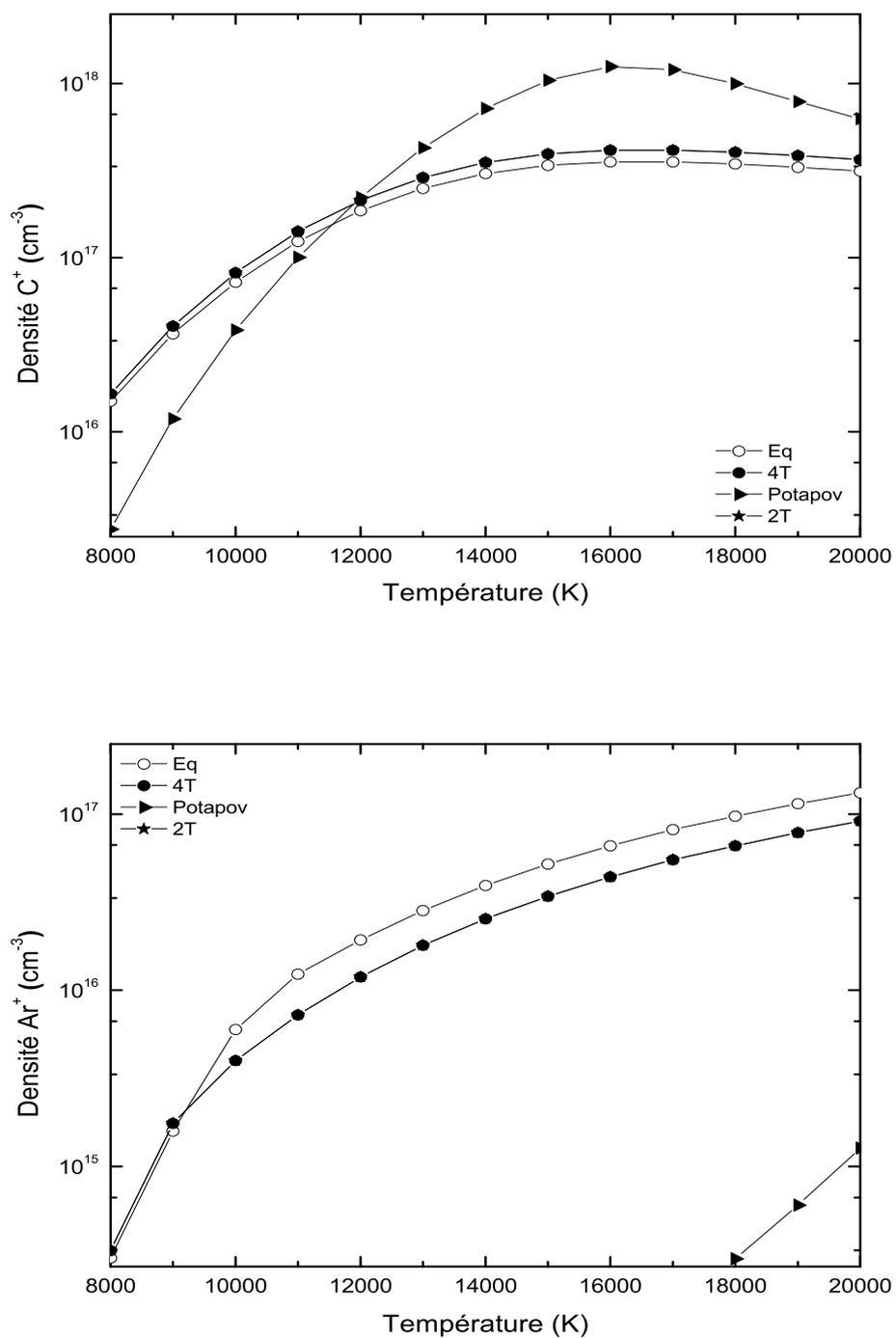
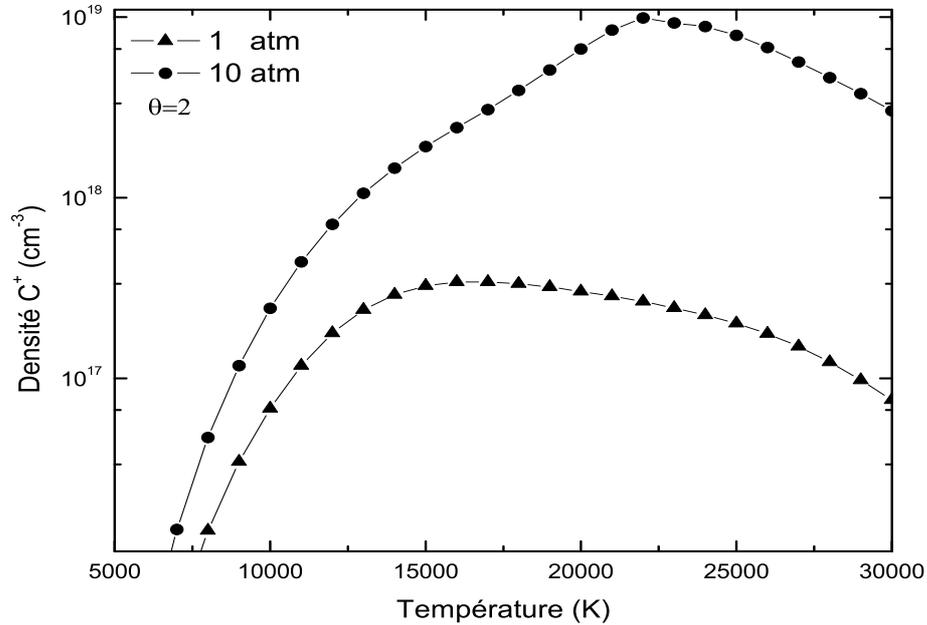


FIG. 2.8: Comparaison des différents modèles pour le calcul des densités C^+ et Ar^+ .

FIG. 2.9: Influence de la pression sur le C^+ à $\theta = 2$.

2.4.3 Influence du paramètre θ

Dans cette partie de notre étude[26], on a calculé la composition chimique du plasma sous un dosage de 20% d'argon, en prenant en compte les lois annexes et l'abaissement de potentiel d'ionisation. Les figures 2.12 et 2.11 montrent l'influence du paramètre θ sur la densité de l'espèce considérée (avec θ allant de 1, 3, 6, 8 et 10 respectivement).

Dans la figure 2.12 on remarque tout d'abord que la densité électronique est importante et sa croissance rapide et suivant l'augmentation de θ ; la densité électronique et la densité de C^+ augmentent. C'est dû au fait que θ influe dans le calcul de la longueur de Debye. On remarque aussi une croissance suivie, à partir de 15000K d'une diminution qui est due à l'apparition de l'ion C^{++} . On peut constater que l'influence du paramètre θ implique une augmentation des densité électronique et de l'ion C^+ , tandis que dans la figure 2.11 plus θ augmente plus la densité d' Ar^+ diminue, ceci est due au choix du dosage.

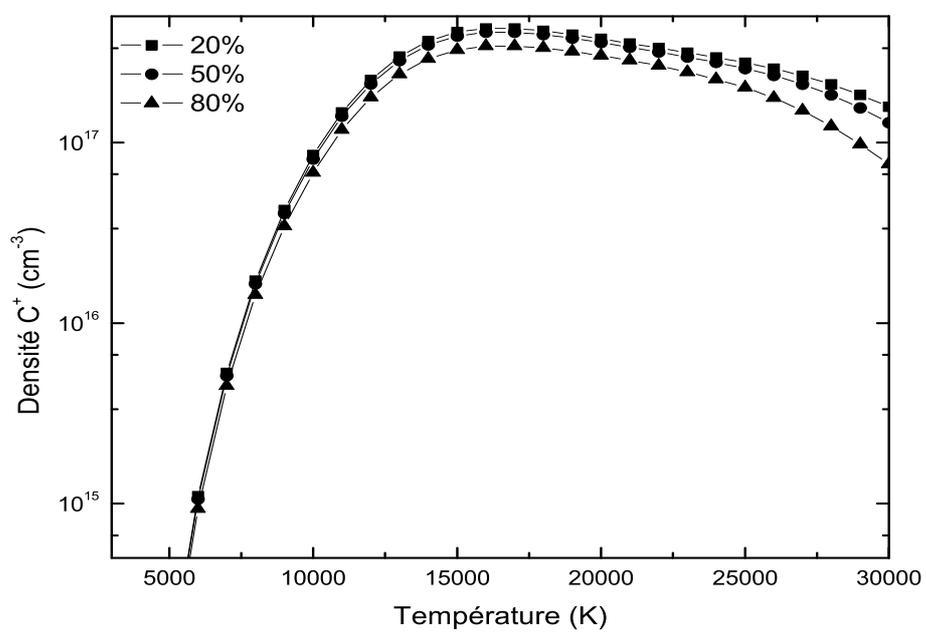
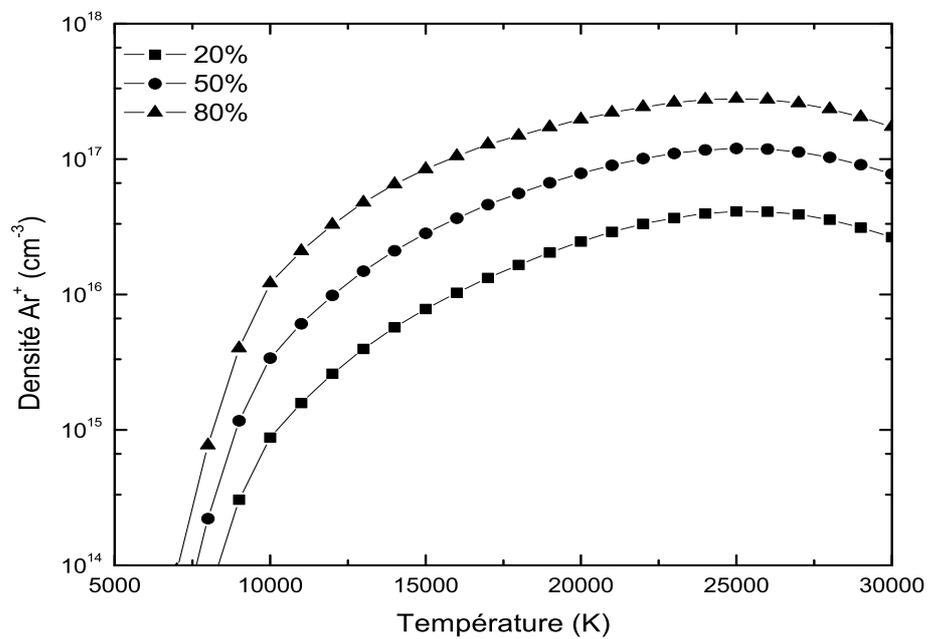


FIG. 2.10: Influence du dosage sur l' Ar^+ et le C^+ sous pression atmosphérique à $\theta = 2$.

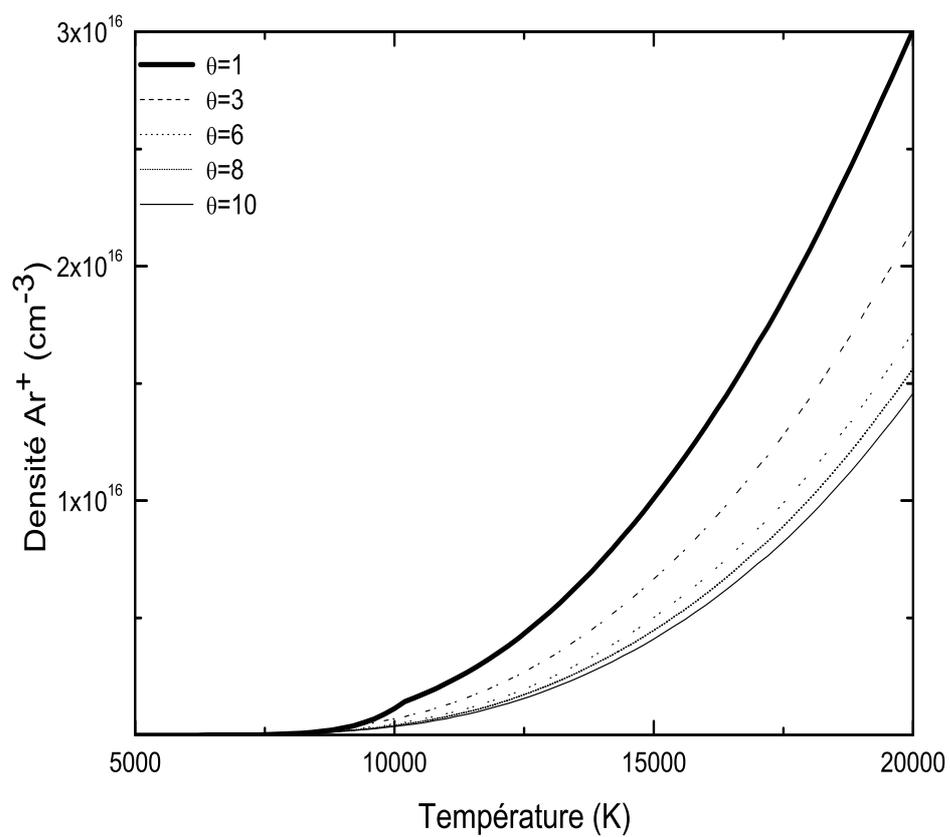


FIG. 2.11: Représente la densité d' Ar^+ pour différentes valeurs de θ sous pression atmosphérique.

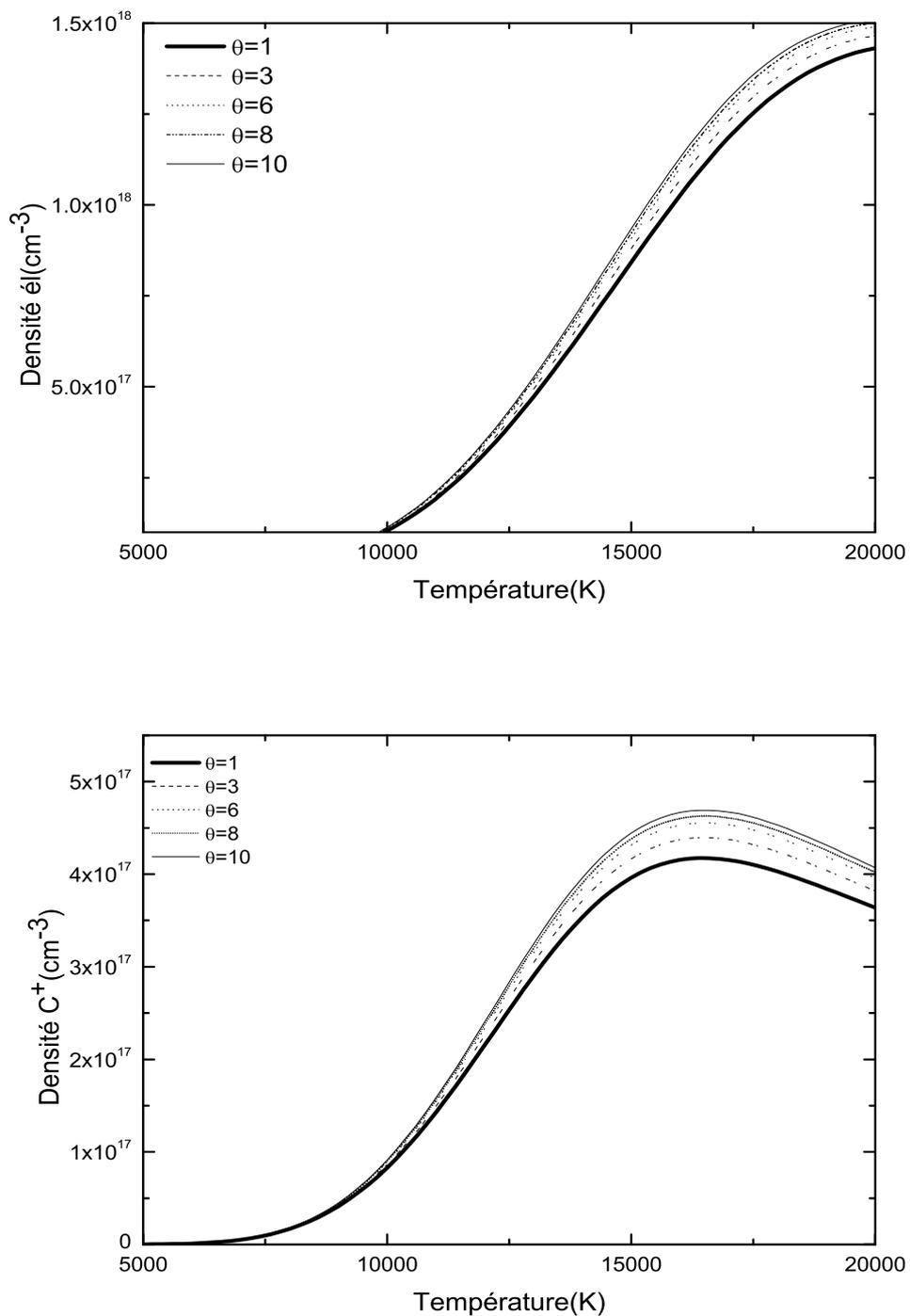


FIG. 2.12: Représente la densité électronique et la densité de C^+ respectivement pour différentes valeurs de θ sous pression atmosphérique.

Chapitre 3

THEORIE SUR LE RAYONNEMENT

Le rayonnement émis par un plasma est composé de deux types de spectres :

- Le spectre continu ; c'est le rayonnement émis sur toutes les fréquences. Il est dû à divers processus tels que la recombinaison radiative, l'attachement radiatif ou encore à l'effet Bremsstrahlung qui consiste au freinage des particules chargées à travers les champs coulombiens des atomes, ions et électrons.
- Le spectre discret ; qui ne contient que certaines radiations bien définies, de longueurs d'onde déterminées.

Dans les plasmas de décharges, le rayonnement est émis, absorbé ou diffusé pour différentes fréquences. Il sert de moyen de transport d'énergie et participe à l'association de plusieurs phénomènes tels que l'excitation, l'ionisation et la dissociation. Une part du rayonnement est émergé à la surface et devient la lumière perçue par un observateur, ou détectée par des appareils à l'extérieur de la décharge. Mais avant qu'il n'atteigne la surface, le rayonnement produit au coeur de la décharge, peut être diffusé, absorbé et réémis plusieurs fois. Ce rayonnement peut être atténué comme il peut être augmenté en passant à travers les autres parties du plasma. Une proportion importante des photons est réabsorbée par d'autres atomes ou molécules avant d'être sortie de la cellule. Les espèces qui sont ainsi excitées réémettent à leur tour, dans toutes les directions de l'espace, des photons dont une certaine fraction sort du plasma et le reste est à nouveau réabsorbé. L'opération peut se répéter plusieurs fois de suite. En conséquence, l'observateur recueille des photons dont une faible partie seulement a été émise directement sans absorption, mais au contraire un grand nombre de photons recueillis ont été absorbés successivement par plusieurs particules. Ce que nous percevons alors à l'extérieur c'est la composition de plusieurs

processus qui ont eu lieu dans différentes parties du plasma. Dans le but d'expliquer ce phénomène d'émission, on a dans ce chapitre, étudié le rayonnement dans son ensemble puis nous avons exposé la résolution de l'équation du transfert radiatif (*RTE*), déterminé les différents processus responsables du rayonnement et enfin terminé avec l'étude du profil spectral.

3.1 Etude du rayonnement

3.1.1 Rayonnement et spectre d'émission

Pour décrire le rayonnement, deux théories se sont longtemps confrontées. D'après la théorie ondulatoire, toute radiation peut être considérée comme la superposition d'ondes électromagnétiques. Quant à la théorie corpusculaire, elle est basée sur l'idée que la lumière est composée de particules, des photons, qui se propagent le long des rayons lumineux. On considère à présent qu'à chaque photon est associée une onde électromagnétique. C'est ce que l'on appelle la dualité onde-particule : chaque photon qui compose la lumière transporte une énergie individuelle, E , proportionnelle à la fréquence de son onde associée, ν , suivant la relation de Planck :

$$E = h\nu \quad (3.1)$$

où h est la constante de Planck.

Spectre d'émission du rayonnement

A toute fréquence ν est associée une longueur d'onde λ , caractéristique de cette onde :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (3.2)$$

c est la vitesse de la lumière dans le plasma, qui est reliée à la célérité de la lumière c_0 (vitesse de la lumière dans le vide) et à l'indice de réfraction absolu du plasma à la longueur d'onde λ , n_λ , par l'expression :

$$c = \frac{c_0}{n_\lambda} \quad (3.3)$$

Ainsi à chacun des photons émis correspond une longueur d'onde. Si l'on représente la quantité de photons générés en chacune des longueurs d'ondes d'émission d'un plasma, on obtient son spectre d'émission. Il est le reflet des processus physiques qui s'y déroulent, et dépendra donc des caractéristiques du milieu. Plus généralement, les spectres dépendent de ; la composition chimique, la pression, la température, la

géométrie et l'état du plasma.

Il existe deux types de spectres. Le premier correspond aux rayonnements dont l'énergie est concentrée dans un domaine extrêmement étroit du spectre. Ce sont les pics qui sont générés par des transitions des électrons dans les états liés des atomes, ions ou molécules. Ces pics sont appelés *raies d'émission*. Ils se superposent à un second type de spectre, dit continu, qui provient du rayonnement dont l'énergie est répartie sur un domaine plus ou moins étendu de longueur d'onde. Cette deuxième composante du spectre est nommée *continuum*. Elle est produite en général par interactions des électrons libres du plasma avec les autres particules.

Effet de l'épaisseur optique dans un plasma rayonnant

Le rayonnement émis d'un atome ou d'un ion dans un plasma peut être réabsorbé par d'autres atomes (ou ions) présents dans le gaz ionisé.

L'épaisseur optique τ peut être obtenue à partir de l'expression suivante[33] :

$$\tau(\nu) = \int K_\nu dx \quad (3.4)$$

avec K_ν est le coefficient d'absorption par *cm* et x la coordonnée du trait lumineux traversant le milieu.

Dans le cas d'un plasma homogène de forme cylindrique étant soumis à une décharge électrique, la zone la plus chaude et donc la plus émissive est le centre et la zone la plus froide sa périphérie. On peut donc écrire

$$\int dx = R \quad (3.5)$$

avec R le rayon du plasma.

Dans le cas d'un plasma optiquement mince, l'absorption est négligée et l'émission de chaque particule contribue à l'intensité observée I_ν .

3.1.2 Flux énergétique, intensité et luminance

Flux énergétique

Chaque photon constituant la lumière se déplace en transportant de l'énergie. Le débit d'énergie qui en résulte à chaque instant, par unité de temps, est appelé flux énergétique ou encore puissance de rayonnement à l'instant considéré. Il s'exprime en Watt, et se note P_ν .

Intensité

Pour caractériser la quantité de rayonnement émis dans une direction de l'espace, on introduit la notion d'angle solide, qui représente une unité d'angle dans l'espace, et qui a pour unité le stéradian (Sr). On peut alors définir l'intensité I du rayonnement dans une direction donnée, comme le flux énergétique rayonné par unité d'angle solide $d\Omega$ dans la direction considérée (Fig.3.1) :

$$I = \frac{dP_\nu(\theta, d\Omega)}{d\Omega} \quad (3.6)$$

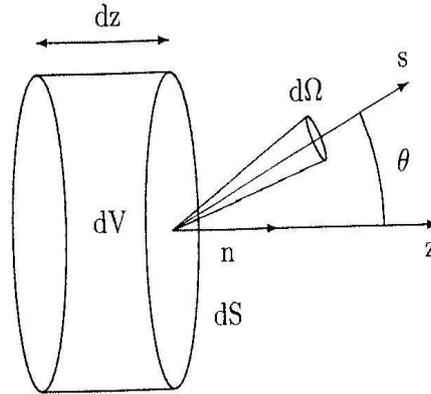


FIG. 3.1: Puissance radiative émise par un volume élémentaire de gaz.

Luminance

Par définition, pour une source étendue finie, la luminance en un point est l'intensité rayonnée par unité de surface dS , exprimée en $W.cm^{-2}.sr^{-1}$. Il s'agit donc du flux d'énergie rayonné par une unité de surface, par unité d'angle solide :

$$L = \frac{dI}{dS \cos \theta} = \frac{d^2 P_\nu(\theta, d\Omega)}{d\Omega dS \cos \theta} \quad (3.7)$$

Lorsque l'on s'intéresse plus spécifiquement au rayonnement émis à une longueur d'onde donnée, on parle de luminance spectrale, qui est égale à la luminance par

unité de longueur d'onde $d\lambda$:

$$L_\lambda = \frac{dL}{d\lambda} \quad (3.8)$$

On peut aussi introduire la luminance spectrale en fonction de la fréquence :

$$L_\nu d\nu = L_\lambda d\lambda \quad (3.9)$$

3.1.3 Emission et absorption

Dans un milieu rayonnant, les propriétés locales d'émission et d'absorption du rayonnement en un élément de volume dV sont décrites respectivement par les coefficients d'émission et d'absorption de ce milieu en dV . La quantité d'énergie rayonnée par l'ensemble du plasma est caractérisée par la grandeur émissivité. Notons que le rayonnement des plasmas que nous étudions étant considéré comme isotrope, on peut donc simplifier notre étude en considérant une seule direction de propagation.

Coefficient d'absorption spectral

Le coefficient d'absorption atomique d'une raie spectrale[38], K_ν est :

$$K_\nu = \frac{\pi e^2}{mc} f_{ul} N_l \frac{P_\nu}{2\pi} \quad (3.10)$$

où f_{ul} est la force d'oscillateur, N_l la population du niveau inférieur l et P_ν le profil spectral de la raie considérée. Et d'après Griem[56], la force d'oscillateur s'écrit :

$$f_{ul} \approx \frac{2^5}{3^{3/2}\pi} \left(\frac{z^2 E_I}{h\nu} \right)^3 \frac{1}{u^5} \frac{1}{l^3}$$

Par ailleurs, on introduit le coefficient K'_ν , qui représente le coefficient d'absorption spectral corrigé de l'émission spectrale induite (considérée comme une absorption négative).

$$K'_\nu(r) = K_\nu(r) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right] \quad (3.11)$$

Coefficient d'émission spectral

Le coefficient d'émission spectral, $\varepsilon_\nu(r, T)$, représente la puissance rayonnée par un élément de volume dV suivant une direction $d\Omega$ de l'espace, par unité de fréquence $d\nu$, à la température T . Il s'exprime donc en $W.cm^{-3}.sr^{-1}.cm^{-1}$.

Un électron excité sur un niveau d'énergie E_u , d'un atome peut revenir spontanément vers un niveau d'énergie inférieur E_l , en émettant une raie dont la fréquence est

proportionnelle à la différence de l'énergie entre ces deux niveaux. Et le coefficient d'émission de cette raie s'écrit sous la forme suivante :

$$\varepsilon_\nu = \frac{h\nu}{4\pi} A_{ul} n_u P_\nu \quad (3.12)$$

Où A_{ul} est la probabilité d'émission spontanée, n_u la densité du niveau supérieur et P_ν le profil de la raie.

Emissivité

L'émissivité représente l'intensité émise par le plasma dans une direction donnée et par unité de volume. Il s'agit donc de la puissance rayonnée par unité de volume dV et par unité d'angle solide $d\Omega$.

$$\epsilon = dI/dV \quad (3.13)$$

L'émissivité est reliée aux coefficients d'émission spectral et d'absorption spectral par l'expression[13] :

$$\epsilon(r, T) = \int_\nu \varepsilon_\nu(r, T) \exp\left(-\int_r^R K_\nu(r', T) dr'\right) d\nu \quad (3.14)$$

3.2 Résolution de l'équation du transfert radiatif (RTE)

Dans les plasmas thermiques, l'équilibre thermodynamique complet n'est pas réalisable et donc les radiations émises par le plasma ne sont pas toutes réabsorbées par le plasma et par conséquent la loi de Planck (Eq.1.34) n'est pas applicable. Par contre la loi de Kirchhoff reste valide :

$$\varepsilon_\lambda = K'_\lambda B_\lambda \quad (3.15)$$

Avec ε_λ , K'_λ et B_λ sont respectivement le coefficient d'émission spectral, le coefficient d'absorption corrigé de l'émission induite et la distribution spectrale du rayonnement.

$$B_\lambda(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad (3.16)$$

Pour calculer le coefficient d'émission nette ε_N , qui est la différence entre la puissance rayonnée par unité de volume et la puissance provenant des autres points du

plasma absorbée dans l'élément de volume considéré, nous devons résoudre l'équation du transfert radiatif qui s'écrit sous la forme[61] :

$$\varepsilon_{N\lambda} = K'_\lambda(B_\lambda - J_\lambda) \quad (3.17)$$

$\varepsilon_{N\lambda}$ est le coefficient d'émission nette spectrale.

La RTE ne peut être réalisée, cela est due à la dépendance des grandeurs " $K'_\lambda, \varepsilon_\lambda$ " envers la variable spectrale (la fréquence ou encore la longueur d'onde) et " J_λ " envers les variables d'espace.

Deux types d'hypothèses simplificatrices peuvent alors être abordées :

- Simplifier les variations des grandeurs envers la longueur d'onde λ en utilisant l'approximation du corps gris[64] qui consiste à découper le spectre en plusieurs bandes de fréquence à l'intérieur desquelles le coefficient d'absorption est constant.
- Simplifier la géométrie du milieu.

Dans les plasmas d'arc, le rayonnement des raies est essentiel dans le rayonnement total. On ne peut pas considérer le milieu optiquement mince sur la totalité du spectre[62] et l'approximation du corps gris n'est donc plus valable. On se propose de conserver la dépendance fine du spectre en fonction de la fréquence, en supposant le profil radial de température de type rectangulaire (Fig.3.2).

La région, où l'arc se produit, est la plus chaude et par conséquent la plus émissive et si l'on considère la géométrie du milieu comme étant un cylindre, cette région se situe dans l'axe central du cylindre. Les radiations émises par la partie la plus chaude sont fortement réabsorbées quand elles traversent le plasma.

Le problème revient à traiter le transfert radiatif dans un cylindre isotherme, en fonction de la température T_0 et du rayon R .

L'intensité moyenne est donnée en coordonnées cylindriques par la relation suivante[65] :

$$J_\lambda = \frac{1}{\pi} \int_{\varphi=0}^{\pi} \int_{r=0}^{S(\varphi)} d\varphi dr K'_\lambda B_\lambda G_0(\tau) \quad (3.18)$$

Avec

$$G_m(\tau) = \int_{\pi/2}^0 \sin^m \theta \exp\left(-\frac{\tau}{\sin \theta}\right) d\theta \quad (3.19)$$

et

$$\tau(r) = \int_R^0 K'_r dr \quad (3.20)$$

τ est l'épaisseur optique, $G_m(\tau)$ une fonction qui dépend de la géométrie du plasma et $S(\varphi)$ est la distance traversée par le rayonnement émis du point P situé à une

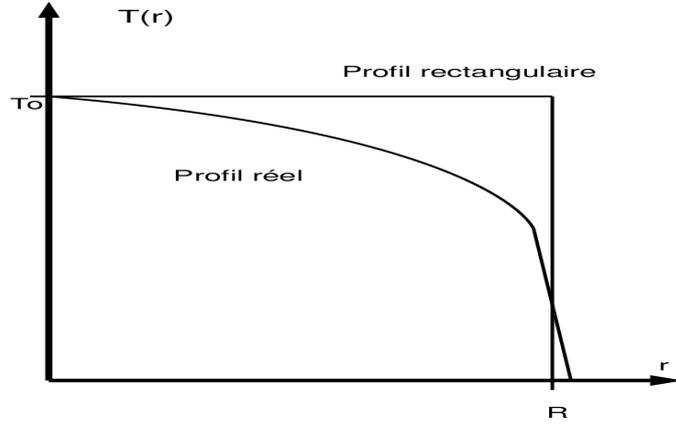


FIG. 3.2: Profil radial de température.

distance x de l'axe du cylindre vers le point Q , situé sur la périphérie du cylindre (Fig.3.3). Si le profil de température est rectangulaire, l'équation 3.18 devient[63] :

$$\begin{aligned}
 J_\lambda(0) &= B_\lambda \int_{r=0}^R \int_0^{\pi/2} dr d\theta K'_\lambda \exp\left(-\frac{K'_\lambda r}{\sin \theta}\right) \\
 &= B_\lambda \left(1 - \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \exp\left(-\frac{K'_\lambda r}{\sin \theta}\right)\right) \\
 &= B_\lambda (1 - G_1(K'_\lambda R))
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

On remplace J_λ par cette dernière expression dans l'équation 3.17 :

$$\varepsilon_\lambda = K'_\lambda B_\lambda G_1(K'_\lambda R) \tag{3.22}$$

Et donc le coefficient d'émission nette sera égal à :

$$\varepsilon_N = \int_0^\infty K'_\lambda B_\lambda G_1(K'_\lambda R) d\lambda \tag{3.23}$$

On peut assimiler le cylindre isotherme à une sphère isotherme, la fonction $G_1(K'_\lambda R)$ sera égale à[66] :

$$G_1(K'_\lambda R) = \exp(-K'_\lambda R) \tag{3.24}$$

et finalement ;

$$\varepsilon_N = \int_0^\infty K'_\lambda B_\lambda \exp(-K'_\lambda R) d\lambda \tag{3.25}$$

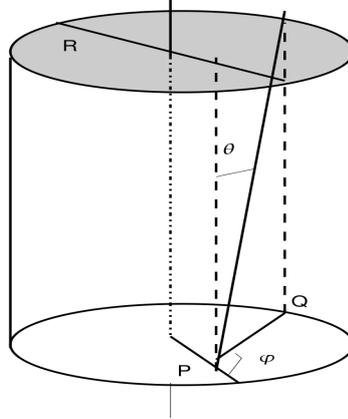


FIG. 3.3: Plasma en forme cylindrique.

3.3 Processus d'émission de rayonnement

Le rayonnement total résulte de la superposition de plusieurs phénomènes radiatifs ; le spectre continu (ou encore le continuum) et les raies spectrales. Les mécanismes responsables du continuum sont les transitions libre-lié et libre-libre et celui responsable des raies spectrales est la transition lié-lié[51].

3.3.1 Transition lié-lié

Un électron excité sur un niveau d'énergie E_u , d'un atome peut revenir spontanément vers un niveau d'énergie inférieur E_l , en émettant un photon d'énergie :

$$\frac{hc}{\lambda_{ul}} = E_u - E_l \quad (3.26)$$

Le coefficient d'émission d'une raie est donné par :

$$\varepsilon_{ul}(\lambda, T) = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ul}} A_{ul} n_u(T) P_{ul}(\lambda, T) \quad (3.27)$$

Avec A_{ul} , n_u et P_{ul} sont respectivement la probabilité d'émission spontanée donnée dans les tables *NBS*[68] et par Kurucz et Peytremann[67], la densité de l'atome

dans l'état excité u et le profil normalisé de la raie vérifiant pour une température T donnée :

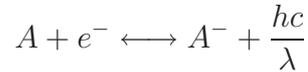
$$\int_0^{+\infty} P_{ul}(\lambda) d\lambda = 1 \quad (3.28)$$

3.3.2 Transitions libre-lié

On peut distinguer deux transitions libre-lié : l'attachement radiatif et la recombinaison radiative[18].

1. Attachement radiatif

Le rayonnement continu de l'attachement radiatif, dont le processus inverse est le photodétachement, résulte de la capture d'un électron par un atome neutre électronégatif pour former un ion négatif avec émission d'un photon :



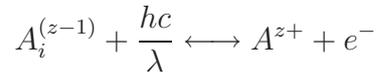
où la longueur d'onde λ du photon émis lors de cette réaction vaut : $\lambda = \frac{hc}{E_a + E_c}$. Le coefficient d'émission spectral ε_a ($W.cm^{-3}.Sr^{-1}.cm^{-1}$) est donné par la relation suivante[20] :

$$\varepsilon_a(\lambda, T) = \frac{c}{\lambda^2} \frac{2hc}{\lambda^3} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) n_{A^-} \sigma_{det}^-(E_c) \quad (3.29)$$

Où E_a , E_c , n_{A^-} , et σ_{det}^- sont respectivement l'affinité électronique de l'atome A , l'énergie cinétique de l'électron, la densité de l'ion A^- et la section efficace de photo-détachement de l'ion A^- .

2. Recombinaison radiative

La recombinaison radiative d'un ion atomique ou atome de charge ze avec un électron, forme un atome ou un ion de charge $(z-1)e$ dans un état quantique (i) et conduit à l'émission d'un photon dont la fréquence est distribuée de façon continue. Dans les plasmas thermiques, ce mécanisme est prépondérant, le processus inverse est la photoionisation :



La fréquence du photon absorbé est égale à

$$\frac{hc}{\lambda} = E_{lim}^{(z-1)} - \Delta E - E_{ex} + E_c$$

avec respectivement $E_{lim}^{(z-1)}$, ΔE , E_{ex} et E_c , la limite d'ionisation, l'abaissement de la limite d'ionisation, l'énergie d'excitation de l'ion $A_i^{(z-1)}$ et l'énergie cinétique de l'électron.

Dans un plasma en E.T.L, le coefficient d'émission spectrale est donné par [19] :

$$\varepsilon_{rec}(\lambda, T) = C_1 \frac{n_e n_i}{Z_a(T)} \frac{c}{\lambda^2} \frac{z^2}{\sqrt{T}} \left(1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \right) g_1^{(z+)} \xi_{(z-1)}(\lambda, T) \quad (3.30)$$

avec

$$\xi_{(z-1)}(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^3} \frac{\exp\left(\frac{E_{lim}^{(z-1)} - \Delta E}{k_B T}\right) \sum_i g_i^{(z-1)} \exp\left(-\frac{E_{ex}}{k_B T}\right) \sigma_i(\lambda)}{C_2 z^2 g_1^{(z+)} T (\exp(-hc/\lambda k_B T) - 1)} \quad (3.31)$$

et

$$C_1 = 5,44.10^{-52} J.m^3.K^{1/2}.Sr^{-1}$$

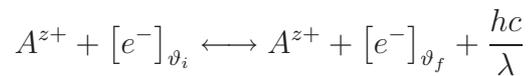
$$C_2 = 6,68.10^{-6} m^{-1} K^{-1}$$

$E_{lim}^{(z-1)}$, ΔE sont la première limite d'ionisation de $A^{(z-1)}$ et l'abaissement de potentiel d'ionisation (*API*). n_e, n_i sont la densité électronique et la densité de l'ion A^{z+} , $Z_a(T)$ la fonction de partition de l'ion A^{z+} . Les poids statistiques $g_1^{(z+)}$, $g_i^{(z-1)}$ sont celui du premier niveau de A^{z+} et du niveau i de $A^{(z-1)}$, respectivement. $\sigma_i(\lambda)$ est la section efficace de photo-ionisation du niveau excité i , et $\xi_{(z-1)}(\lambda, T)$ est le facteur de Biberman-Schluter qui caractérise la structure électronique de l'ion $A^{(z-1)}$, il représente les corrections quantiques à un modèle "classique hydrogénoïde simplifié", dans l'hypothèse de l'ETL[22, 23].

3.3.3 Transition libre-libre

Un électron libre dans un champ d'un ion ou d'un atome peut être freiné et émettre ainsi un photon. On distingue le cas de l'interaction électron-ion traité dans l'approximation hydrogénoïde du cas de l'interaction électron-atome traité dans le cadre de la théorie semi-classique. Les relations liant le coefficient d'émission de ces processus aux grandeurs locales du plasma ont été données par Gongasian[18].

1. Rayonnement de freinage électron-ion



$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{1}{2}m(\vartheta_i^2 - \vartheta_f^2)$$

Le coefficient d'émission spectrale ε_{ei} est donné par Cabannes et Chapelle[21] dans l'approximation hydrogénoïde suivant la relation :

$$\varepsilon_{ei}^{z+}(\lambda, T) = C_1 \left(\frac{c}{\lambda^2} \right) \frac{z^2 n_e n_i}{T^{1/2}} \exp \left(-\frac{hc}{\lambda k_B T} \right) G_{Z+}(\lambda, T) \quad (3.32)$$

Avec

$$G_{Z+}(\lambda, T) = \int_0^{+\infty} g_{ff}(y, \lambda, T) e^{-y} dy \quad (3.33)$$

$$x_0 = \frac{hc}{\lambda k_B T} \quad (3.34)$$

$$y = \frac{m\vartheta_i^2}{2k_B T} - x_0 = \frac{1}{k_B T \left(\frac{1}{2}m\vartheta_f^2 \right)} \quad (3.35)$$

avec

$$g_{ff}(\vartheta_i, \vartheta_f) = \frac{\sigma_{ff}(\vartheta_i, \lambda)}{\sigma_{ff}^K(\vartheta_i, \lambda)}$$

ϑ_i et ϑ_f sont les vitesses initiale et finale de l'électron, $G_{Z+}(\lambda, T)$ est le facteur correctif de Gaunt qui est obtenu par intégration du facteur de Gaunt libre-libre g_{ff} selon la méthode de quadrature de Gauss Laguerre[21], σ_{ff} la section efficace de la transition libre-libre, σ_{ff}^K la section efficace classique de Kramers[24].

2. Rayonnement de freinage électron-atome

$$A + [e^-]_{\vartheta_i} \longleftrightarrow A + [e^-]_{\vartheta_f} + \frac{hc}{\lambda}$$

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{1}{2}m_e |\vartheta_i^2 - \vartheta_f^2|$$

La contribution du rayonnement de Brumstrahlung ou de freinage électron-atome est faible comparée à celles de la recombinaison radiative et du rayonnement de freinage électron-ion. Le coefficient d'émission spectrale est donné par Cabannes et Chapelle [21] dans l'approximation hydrogénoïde suivant la

relation :

$$\varepsilon_{ea}(\lambda, T) = C_5 \left(\frac{c}{\lambda^2} \right) n_a n_e T^{3/2} \exp \left(-\frac{hc}{\lambda k_B T} \right) G(\lambda, T) \quad (3.36)$$

$$G(\lambda, T) = \int_0^{+\infty} \sigma(x_0 + y)(x_0 + y)^2 e^{-y} dy \quad (3.37)$$

avec $C_5 = 3,42 \cdot 10^{-43} \text{ (J.m.K}^{-3/2} \cdot \text{Sr}^{-1})$

Les valeurs de x_0 et y sont calculées de la même manière que le paragraphe précédent (1). n_a est la densité des atomes neutres et σ la section efficace de collision électron-neutre. L'intégrale 3.37 est calculée par une procédure de Gauss-Laguerre.

3.4 Profil spectral

Le profil d'une raie dépend de façon complexe des conditions thermophysiques du milieu. Par exemple, la pression ou la densité, la fraction molaire de l'espèce active et des autres espèces, qui interviennent comme perturbateurs lors de collisions pendant la transition, la température ou loi de distribution des vitesses des particules sont autant de facteurs influant sur le spectre. Un spectre réel de gaz est le recouvrement, avec d'éventuels effets de couplages, de l'ensemble des raies liées aux différents phénomènes (émission spontanée, induite, absorption) pour l'ensemble des transitions existantes. Le profil d'une raie est supposé être normalisé (Eq.3.28).

Dans la pratique, les raies observées sont élargies. En effet, les états liés ne sont pas en toute rigueur stationnaires, et d'après le principe d'incertitude de Heisenberg, on a :

$$\Delta E \Delta t \leq \frac{h}{2\pi} \quad (3.38)$$

et on observe alors une incertitude sur les niveaux d'énergie, qui dépendra des durées de vie de ces niveaux. D'autres phénomènes, comme le phénomène de prédissociation pour des niveaux couplés à un continuum contribuent aussi à l'élargissement des valeurs d'énergie possibles pour ces niveaux. Ces phénomènes sont regroupés sous le nom d'*élargissement naturel*.

D'autre part, les énergies des niveaux peuvent être perturbées par des collisions avec d'autres particules. On distingue les collisions avec des particules identiques (*élargissement de résonance*), avec des particules neutres différentes (*élargissement Van der Waals*), ou avec des particules chargées (*élargissement Stark*). L'ensemble de ces phénomènes est regroupé sous le nom d'*élargissement collisionnel ou de pression*.

Finalement, les particules rayonnantes ont des vitesses variables par rapport au

référentiel d'observation. Ce phénomène est appelé *élargissement par effet Doppler*. Le profil d'une raie élargie par les mouvements thermiques des atomes émetteurs, et par les interactions des particules perturbatrices est un profil de Voigt. Ce profil résulte de la convolution d'une fonction gaussienne (due à l'effet Doppler) avec une fonction lorentzienne (due aux élargissements de pression).

Le profil lorentzien est donné par :

$$P_L(\lambda) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_L^2 + (\lambda - \lambda_0)^2} \quad (3.39)$$

Avec $\Delta\lambda_L$ est la somme de toutes les largeurs à mi-hauteur des élargissements de pression (Stark quadratique, résonance et Van der Waals).

Le profil gaussien est de la forme suivante :

$$P_D(\lambda) = \frac{1}{\pi^{1/2}\Delta\lambda} \exp \left\{ - \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_D} \right)^2 \right\} \quad (3.40)$$

$\Delta\lambda_D$ est la largeur à mi-hauteur de l'élargissement Doppler.

La convolution des processus d'élargissement naturels, Doppler et de pression définis par des profils gaussiens et lorentziens conduit à un profil de Voigt (voir annexe A) :

$$P_V(\lambda) = \frac{\Delta\lambda_L}{\pi^{3/2}\Delta\lambda_D} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp \left(-\frac{y^2}{\Delta\lambda_D^2} \right)}{\Delta\lambda_L^2 + [y + (\lambda - \lambda_0)]^2} dy \quad (3.41)$$

Ce profil n'est pas intégrable analytiquement, et on doit soit intégrer l'expression numériquement, soit avoir recours à des méthodes approchées pour le calcul de ce profil. Plusieurs méthodes pour la détermination de ce profil existent et la plupart de ces méthodes sont présentées dans [58]. Plus particulièrement, une expression semi-empirique proposée par Whiting [59] :

$$P_V(\lambda) = C_1 e^{-2,772D^2} + \frac{C_2}{1 + 4D^2} + 0,016C_2 \left(1 - \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_V} \right) \left(e^{-0,4D^{2,25}} - \frac{10}{10 + D^{2,25}} \right) \quad (3.42)$$

Avec

$$D = \frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_V}$$

$$\Delta\lambda_V = \frac{1}{2} \left(\Delta\lambda_L + \sqrt{\Delta\lambda_L^2 + 4\Delta\lambda_D^2} \right)$$

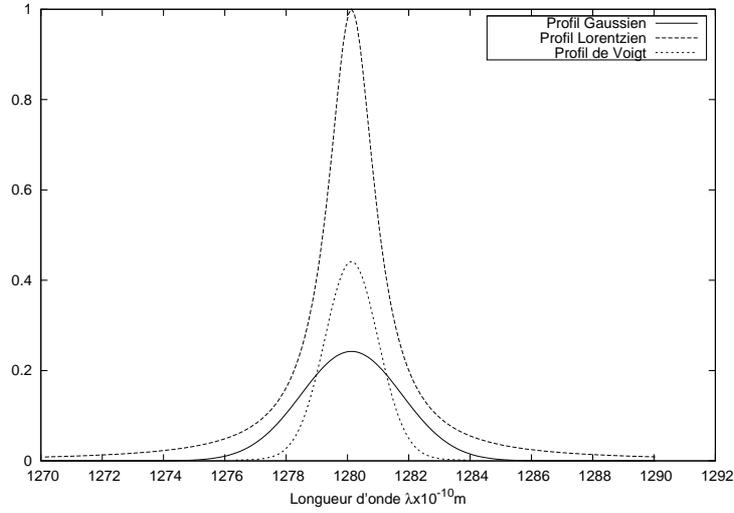


FIG. 3.4: Profils normalisés d'une raie.

$$C_1 = \frac{\left(1 - \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_V}\right)}{\Delta\lambda_V \left(1,065 + 0,047 \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_V} + 0,058 \left(\frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_V}\right)^2\right)}$$

$$C_2 = \frac{\left(\frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_V}\right)}{\Delta\lambda_V \left(1,065 + 0,047 \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_V} + 0,058 \left(\frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_V}\right)^2\right)}$$

3.4.1 Élargissement naturel

L'élargissement naturel de la raie est lié au principe d'incertitude de Heisenberg, selon lequel,

$$\Delta E_2 \Delta t_2 \sim \frac{h}{2\pi} \quad (3.43)$$

Où ΔE_2 et Δt_2 sont, respectivement, l'incertitude sur la valeur du niveau d'énergie haut de la transition et l'incertitude sur le temps pendant lequel ce niveau haut est occupé. Une relation analogue à l'équation 3.43 s'applique au niveau d'énergie bas de la transition. Ces incertitudes conduisent à une incertitude sur la valeur du nombre d'onde du centre de la raie. La fonction de distribution de l'intensité de la raie i est alors donnée par le profil de raie de Lorentz. Dans notre étude, comme la pression considérée est la pression atmosphérique, les effets dus aux collisions, des particules

présentent dans le plasma, sur l'élargissement du profil sont prépondérants et les effets de l'élargissement naturel sont négligeables.

3.4.2 Élargissement de pression

L'élargissement de pression, dont le profil est lorentzien, est dû à l'interaction d'un atome émetteur avec les particules environnantes appelées perturbateurs (atomes, ions ou électrons). Cette interaction provoque un élargissement et un déplacement de la raie ainsi que l'apparition de chevauchement des raies. L'interprétation de l'élargissement de pression se base sur deux théories distinctes selon la nature et la densité des perturbateurs. Ces théories sont l'approximation des impacts et l'approximation quasi-statique[39].

Dans le cas où les perturbateurs sont des électrons, on considère que le temps entre deux collisions est plus grand que la durée des collisions. L'effet moyen des collisions est par conséquent très faible et l'approximation des impacts peut être utilisée[40]. Cette approche fut étudiée par Lorentz assimilant l'atome à un oscillateur, puis par Weisskopf[43] introduisant une approche ondulatoire dans laquelle intervient une modification de la phase de l'onde associée au cours de la collision de deux atomes.

Dans le cas où les perturbateurs sont des ions, le temps entre deux chocs devient court, les densités deviennent importantes et les énergies faibles (la durée des collisions augmente), l'approximation des impacts n'est plus valable. La vitesse des ions étant beaucoup plus faible que celle des électrons, la perturbation est considérée comme constante dans le temps et l'approximation quasi-statique peut être utilisée[39].

Dans ce travail, on a pris en considération trois types d'élargissements de pression qui sont les plus importants dans le plasma : l'élargissement de résonance, l'élargissement de Van der Waals et l'élargissement de Stark.

Élargissement de résonance

Ce type d'élargissement est dû à l'interaction de l'atome émetteur ayant un niveau haut ou bas relié au niveau plus bas d'un atome identique par une transition dipolaire électrique (raie de résonance). Il fait intervenir un potentiel d'interaction de la forme r^{-3} . La largeur à mi-hauteur de la raie est donnée dans l'approximation

des impacts[38] par :

$$2\delta_r = 5.48\pi \sqrt{\frac{g_u}{g_l}} n_0 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{f_r}{m_e} \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (3.44)$$

Avec g_u et g_l sont respectivement les poids statistiques du niveau résonant (niveau supérieur) et le niveau bas de l'autre atome, n_0 est la densité du niveau fondamental et f_r la force d'oscillateur de la transition du niveau supérieur au niveau bas. L'interaction de résonance ne produit aucun déplacement du centre de la raie.

Élargissement Van der Waals

Ce type d'élargissement est causé par des collisions avec des particules neutres qui n'ont pas de transition résonante avec la particule rayonnante. Le potentiel d'interaction est de la forme r^{-6} .

Les expressions de la largeur à mi-hauteur et du déplacement sont données dans l'approximation des impacts[38] :

$$2\delta_v = 8,16 C_6^{\frac{2}{5}} (\vartheta_{rm})^{\frac{3}{5}} n_0 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (3.45)$$

$$2\Delta_v = 2,94 C_6^{\frac{2}{5}} (\vartheta_{rm})^{\frac{3}{5}} n_0 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (3.46)$$

Avec n_0 la densité des atomes perturbateurs, ϑ_{rm} la vitesse relative moyenne des deux particules qui s'écrit comme suite :

$$\vartheta_{rm} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{m_a + m_p}{m_a m_p} \right)}$$

Où m_a et m_p sont les masses des deux atomes et C_6 la constante d'élargissement de Van der Waals donnée par la relation suivante[49] :

$$C_6 = C_{6i} - C_{6j} \quad (3.47)$$

Avec

$$C_{6i} = \alpha_p \frac{2\pi e^2}{4\pi h \epsilon_0} R_i^2$$

i et j sont respectivement les niveaux haut et bas de la transition, α_p est la polarisabilité de l'atome perturbateur et R_i le rayon moyen de l'atome émetteur dans le niveau excité i . L'expression de R_i est la suivante[50] :

$$R_i^2 = \frac{1}{2z^2} a_0^2 n^{*2} [5n^{*2} + 1 - 3l(l+1)] \quad (3.48)$$

Avec a_0 le rayon de Bohr, l le nombre quantique orbital et n^* le nombre quantique effectif qui vaut :

$$n^* = z \left(\frac{R_H}{E_{ion} - E_i} \right)^{1/2}$$

E_i, E_{ion}, R_H sont respectivement l'énergie d'excitation de l'atome émetteur, l'énergie d'ionisation et la constante de Rydberg. Avec z la charge de l'atome ($z = 1$ pour un atome neutre).

Élargissement Stark

L'interaction entre une particule chargée et l'atome (ou l'ion) émetteur induit un élargissement de type Stark qui résulte de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie des atomes sous l'influence du champ électrique créé par les particules chargées environnantes. Le profil de la raie émise est supposé lorentzien excepté pour les raies de l'hydrogène, où le profil est dit de Holtsmark, que nous traitons séparément.

Raies d'hydrogène

Pour l'hydrogène, la variation en r^{-2} du potentiel d'interaction provoque un élargissement du profil de la raie par effet Stark linéaire induit par les ions et/ou les électrons. Le profil de la raie n'est plus de type lorentzien et son expression analytique devient très compliquée lorsque l'on tient compte de la dynamique des ions. Plusieurs études ont été faites dans le but d'estimer l'effet de la dynamique des ions suivant diverses approches : la théorie des micro-champs par Seidel[46] et Masure *et al*[47]. Par la suite, Griem[56] a donné de meilleurs calculs des profils des raies d'hydrogène en utilisant la théorie des impacts généralisée. Et le profil de Holtsmark est donné sous la forme suivante[38] :

$$P_H \simeq F_0^{\frac{3}{2}} \Delta\lambda^{-\frac{5}{2}} \left(1 + A\Delta\lambda^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3.49)$$

avec F_0 le champ électrostatique normal,

$$A = \Delta\lambda_w^{-\frac{1}{2}} + R(n_e, T) \frac{\ln\Delta\lambda_w - \ln\Delta\lambda_p}{\ln\Delta\lambda_w - \ln\Delta\lambda_p} \quad (3.50)$$

avec

$$\Delta\lambda_w = \lambda^2 \frac{k_B T}{ch n^{*2}}$$

et

$$\Delta\lambda_p = \lambda^2 \left(\frac{n_e e^2}{\pi m c} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Le facteur $R(n_e, T)$ permet de déterminer la contribution relative aux collisions faibles et il est sous la forme suivante :

$$R(n_e, T) = 31 \sqrt{\frac{z^3}{T}} \frac{n^{*5} + n^{*5}}{n^{*3} n^{*/2} \sqrt{n^{*2} - n^{*/2}}} \log \left(\frac{4.10^6 T z}{n^{*2} n_e^{1/2}} \right)$$

où n^* et n^* sont les nombres quantiques effectifs inférieur et supérieur et z la charge effective de l'atome ($z = 1$ pour l'hydrogène).

Vidal *et al*[48] ont formulé une théorie unifiée pour l'ensemble de la raie en appliquant l'approximation des impacts au centre de la raie et l'approximation quasi-statique sur les ailes. Le profil normalisé utilisé dans notre calcul est déduit par interpolation des calculs de Vidal *et al*[48] appliqués aux quatre premières raies de la série de Lyman ainsi qu'aux quatre premières raies de la série de Balmer.

Raies autres que celles de l'hydrogène

L'élargissement a été calculé en utilisant l'approximation des impacts pour les électrons et l'approximation quasi-statique pour les ions.

$$2\delta_{Se} = 11,37C_4^{\frac{2}{3}}\vartheta_e^{\frac{1}{3}}n_e\frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (3.51)$$

$$2\delta_{Si} = 200,8C_4^{\frac{2}{5}}z^{\frac{4}{5}}\frac{1}{2}n_e\frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (3.52)$$

Avec z la charge, n_e la densité électronique, ϑ_e la vitesse de l'électron ($\vartheta_e = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}}$) et C_4 (cm^4/s) la constante de l'élargissement Stark quadratique qui est s'écrit sous la forme suivante[51] :

$$C_4 = C_{4i} - C_{4j}$$

et

$$C_{4i} = 7,8.10^{-7} \sum_n f_{ni}\lambda_{ni}^2 \quad (3.53)$$

Où λ_{ni} est la longueur d'onde de la transition ($n \rightarrow i$) et f_{ni} sa force d'oscillateur ; elle est positive pour une transition en absorption et négative dans le cas contraire. Cependant les électrons sont en pratique responsables de la majeure partie de l'élargissement en raison de leurs vitesses plus élevées. Et donc les contributions des électrons et des ions sur l'élargissement de Stark n'étant pas identiques, la largeur totale de Stark est[56] :

$$\delta_S = \delta_{Se} + 1,75A(1 - 0,75R')\delta_{Si} \quad (3.54)$$

Avec δ_{Se} , δ_{Si} sont respectivement la demi largeur de Stark causée par les électrons et celle causée par les ions, A est un paramètre sans dimension donnant l'influence relative de l'ion sur l'élargissement, et R' est un paramètre sans dimension qui prend en compte l'écrantage de Debye et les corrélations ion-ion $R' = r_p/\lambda_D$.

Dans le cas où la contribution de l'ion est dominante, les demi-largeurs de l'électron et de l'ion peuvent être directement additionnés[56] :

$$\delta_S = \delta_{S_e} + \delta_{S_i} \quad (3.55)$$

L'équation 3.54 est utilisée si

$$A \geq 0,05 \text{ ou si} \\ \delta_{S_i} \leq 1,75A(1 - 0,75R')\delta_{S_e} \quad (3.56)$$

sinon c'est l'équation 3.55 qui est utilisée. L'expression des paramètres A et R' sont[14] :

$$A = \frac{4}{3\pi} \sum_i n_i \left(\frac{C_4 \gamma^2}{\delta_{S_e}} \right)^{3/4} \left(\frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \right)^{3/4} \quad (3.57)$$

$$R' = 6^{1/3} \pi^{1/6} (n_e + \sum_i z_i^2 n_i)^{1/6} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 k_B T} \right)^{1/2} \quad (3.58)$$

avec z la charge de la particule (0 pour les neutres), γ a pour expression

$$\gamma = \frac{\sum z_i n_i}{n_i}$$

où z_i et n_i sont la charge et la densité du perturbateur.

3.4.3 Élargissement Doppler

L'effet Doppler est dû à la vitesse relative des atomes émetteurs par rapport à un observateur. Si le rayonnement est émis à une longueur d'onde λ_0 (longueur d'onde au centre de la raie), l'observateur le reçoit avec une longueur d'onde déplacée de la quantité $\Delta\lambda$, telle que :

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{v_s}{c} \lambda_0 \quad (3.59)$$

v_s et c représentent les vitesses de l'atome émetteur et de la lumière.

La fonction de distribution des longueurs d'onde est obtenue à partir de la distribution maxwellienne des vitesses et le profil de la raie (Eq.3.40) est caractérisé par une gaussienne[38].

Avec

$$\Delta\lambda_D = \lambda_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}} \quad (3.60)$$

où T est la température du plasma, m la masse de l'atome émetteur et $\Delta\lambda_D$ la largeur Doppler.

Cette largeur est reliée à la demi-largeur à mi-hauteur Doppler telle que :

$$\delta\lambda_D = \sqrt{\ln 2} \Delta\lambda_D \quad (3.61)$$

Chapitre 4

ETUDE DU TRANSFERT RADIATIF

Dans la majorité des cas, les plasmas ne sont pas homogènes et présentent des gradients de température. Cependant, tout milieu inhomogène et anisotherme peut être ramené à des sous ensembles homogènes et isothermes. Généralement, le profil radial de température dans les plasmas d'arc est représenté par une lente décroissance près du centre suivie d'une chute brutale près des bords. Pour simplifier les calculs et la géométrie, Lowke a proposé un profil radial simple de type rectangulaire[62]. En comparant ce profil à un profil de type réel (Fig.3.2), on constate que l'hypothèse est satisfaisante pour la région centrale de l'arc où la température est la plus élevée, les gradients les plus faibles et l'émission la plus forte.

Pour déterminer le rayonnement émis par un plasma, nous devons résoudre l'équation du transfert radiatif. Cette équation permet de réaliser un bilan énergétique, en effectuant la différence entre le rayonnement émis autour de chaque élément de volume du plasma et qui arrive effectivement dans ce volume, et de tout le rayonnement émis par cet élément de volume vers les autres éléments de volume, et ce pour chaque longueur d'onde. Il faut par ailleurs prendre en compte le fait que de multiples mécanismes se superposent et ne sont pas indépendants les uns des autres. Pour surmonter ces difficultés, nous simplifions le problème en utilisant la méthode du coefficient d'émission nette, en considérant toutefois le chevauchement des raies et en nous affranchissant de la dépendance spatiale des variables (plasma homogène et isotherme). Cette hypothèse est surtout vérifiée au centre du plasma, où l'émissivité est la plus importante.

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté quelques notions clés concernant le rayonnement des plasmas thermiques. Nous avons vu que l'émission radiatif pouvait être décomposer en deux parties : le continuum et les raies. Les coefficients

d'absorption et d'émission spectraux ont aussi été décrits comme caractéristiques des processus de transfert énergétique qui ont lieu au sein d'un plasma. Ils prennent en compte les divers phénomènes physiques qui interviennent dans les processus radiatifs des plasmas, en fonction de leurs températures, de leurs compositions, de leurs pressions et de la longueur d'onde considérée. Ces coefficients peuvent être déterminés théoriquement grâce à des expressions adaptées.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de calculer l'absorption spectrale du continuum en dissociant les contributions du continuum puis celle des raies.

Nous avons ensuite calculé le coefficient d'émission nette en considérant le chevauchement des raies pour les différents espèces et pour les mélanges CH_4 et $CH_4 - Ar$, puis nous avons étudié l'influence de l'épaisseur du plasma sur la valeur du coefficient d'émission nette, ensuite nous avons mis en évidence la région spectrale la plus émissive tout en calculant leurs taux d'absorption. On a aussi montré les différentes contributions des espèces sur le rayonnement total, et on a donné quelques résultats montrant le rôle de la pression sur le rayonnement. Et pour finir, les résultats ont été interprétés et quelques résultats obtenus ont été comparés à des résultats théoriques et expérimentaux.

4.1 Spectre d'absorption

Les phénomènes qui génèrent le rayonnement total sont le fond continu et les raies. Le coefficient total d'absorption spectrale $K'_\lambda(T)$ est égal à la somme des coefficients d'absorption des différents phénomènes radiatifs :

$$K'_\lambda(T) = K'_{cont}(T) + K'_{raies}(T) \quad (4.1)$$

Le rayonnement du fond continu provient des processus suivants (pg.61 à 63) ; l'attachement radiatif K'_a , la recombinaison radiative K'_{rec} et le rayonnement de freinage qui comprend le rayonnement issu de l'interaction électron-atome K'_{ea} et celui issu de l'interaction électron-ion K'_{ei} .

$$K'_{cont}(T) = K'_a(T) + K'_{rec}(T) + K'_{ea}(T) + K'_{ei}(T) \quad (4.2)$$

D'après la loi de Kirchhoff(Eq.3.15), le coefficient d'émission spectrale est :

$$\varepsilon_\lambda(T) = K'_\lambda(T)B_\lambda(T) \exp(-K'_\lambda(T)R) \quad (4.3)$$

et donc le coefficient d'émission nette s'écrit sous la forme suivante :

$$\varepsilon_N(T) = \int K'_\lambda(T)B_\lambda(T) \exp(-K'_\lambda(T)R) d\lambda \quad (4.4)$$

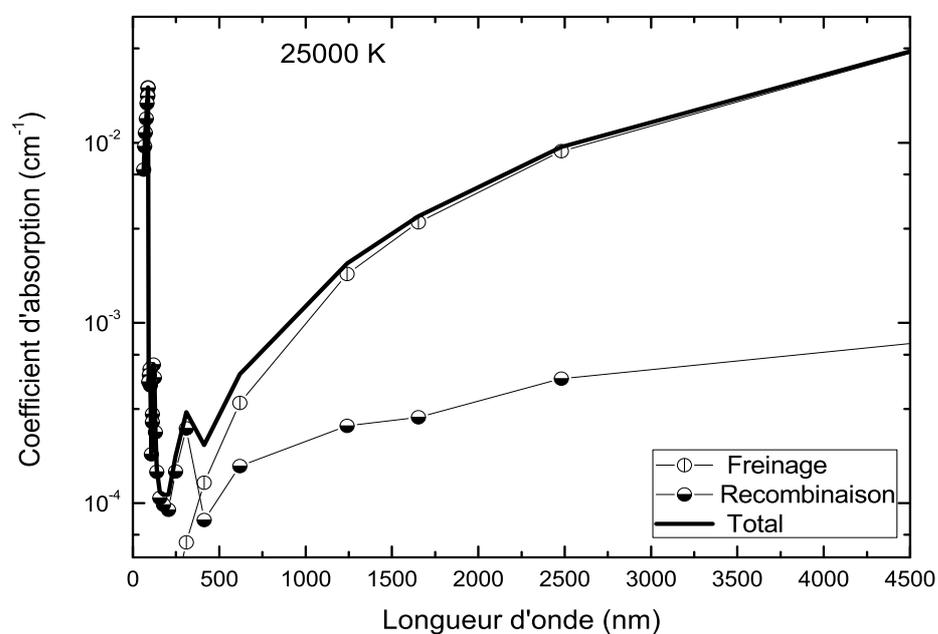
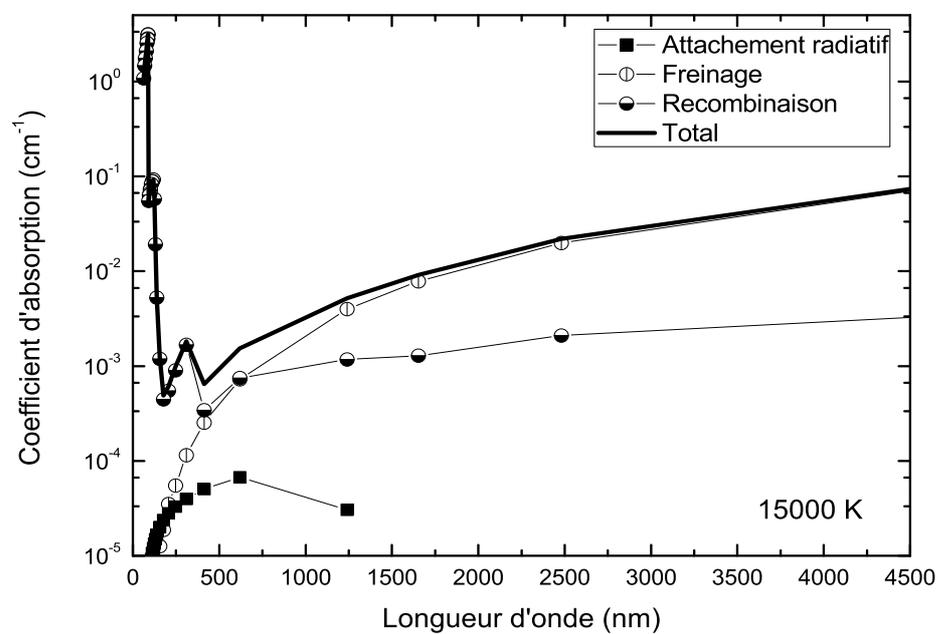


FIG. 4.1: Contribution des différents processus de rayonnement sur le rayonnement total du continuum d'un plasma CH_4 à la pression atmosphérique, à $15000K$ et $25000K$ respectivement.

Résultats et interprétation

Les résultats ont été obtenus dans un intervalle de longueur d'onde compris entre 32 et 4500 nm sous pression atmosphérique et une température variant de 5000 à 30000 K .

Dans la figure 4.1, on a mis en évidence les différentes contributions des processus radiatifs du rayonnement continu pour un plasma issu d'un gaz CH_4 à la pression atmosphérique et à des températures de 15000 et 25000 K ;

Le rayonnement de freinage prend en compte la somme de deux phénomènes dits de freinage, l'un met en jeu l'interaction électron-atome (Eq.3.37), et l'autre l'interaction électron-ion (Eq.3.32).

$$K_{\lambda}^{Frein}(T) = K'_{ea}(T) + K'_{ei}(T) \quad (4.5)$$

Aux faibles longueurs d'onde ($\lambda < 500 nm$), le rayonnement de freinage est négligeable, mais plus la longueur d'onde augmente, plus $K_{\lambda}^{Frein}(T)$ augmente jusqu'à devenir prédominante dans le coefficient d'absorption spectral du continuum. Ce comportement est dû au fait que les processus de freinage dépendent de la longueur d'onde par $exp(-hc/\lambda k_B T)$, donc plus la longueur d'onde augmente, plus ce terme augmente.

On remarque dans la figure 4.1 que l'allure des courbes tracées en échelle semi-logarithmique présente des pics (ou marches d'escaliers) ; la valeur du coefficient d'absorption augmente brusquement à certaines longueurs d'onde qui correspondent aux énergies d'ionisation des espèces présentes dans le plasma, à titre d'exemple ; à $\lambda = 91.1 nm$, il s'agit de l'ionisation de l'atome d'hydrogène et à $\lambda = 110.1 nm$ c'est celui du carbone. Pour des énergies inférieures à l'énergie d'ionisation, plus la température augmente, plus le coefficient d'absorption de la recombinaison radiative est grand. L'élévation de la température entraîne une augmentation du peuplement des états excités ; le nombre d'interactions devient important tandis que lorsque l'énergie devient plus grande que l'énergie d'ionisation, on remarque que plus la température s'élève plus le coefficient d'absorption de la recombinaison radiative devient faible. Ceci s'explique par le phénomène de raréfaction des particules mises en jeu et par le fait que ce phénomène est inversement proportionnel à la température (Eq.3.30). L'attachement radiatif est néanmoins faible pour des températures assez élevées, puisqu'il consiste à la capture d'un électron par un atome neutre pour former un ion négatif et émettre un photon, alors qu'il y a disparition des atomes neutres au profit d'ions positifs aux températures considérées et donc la densité des neutres tend à disparaître.

Les deux graphes de la figure 4.2 représentent les coefficients d'absorption du continuum du plasma composés de 40% CH_4 et 60% d' Ar , à la pression atmosphé-

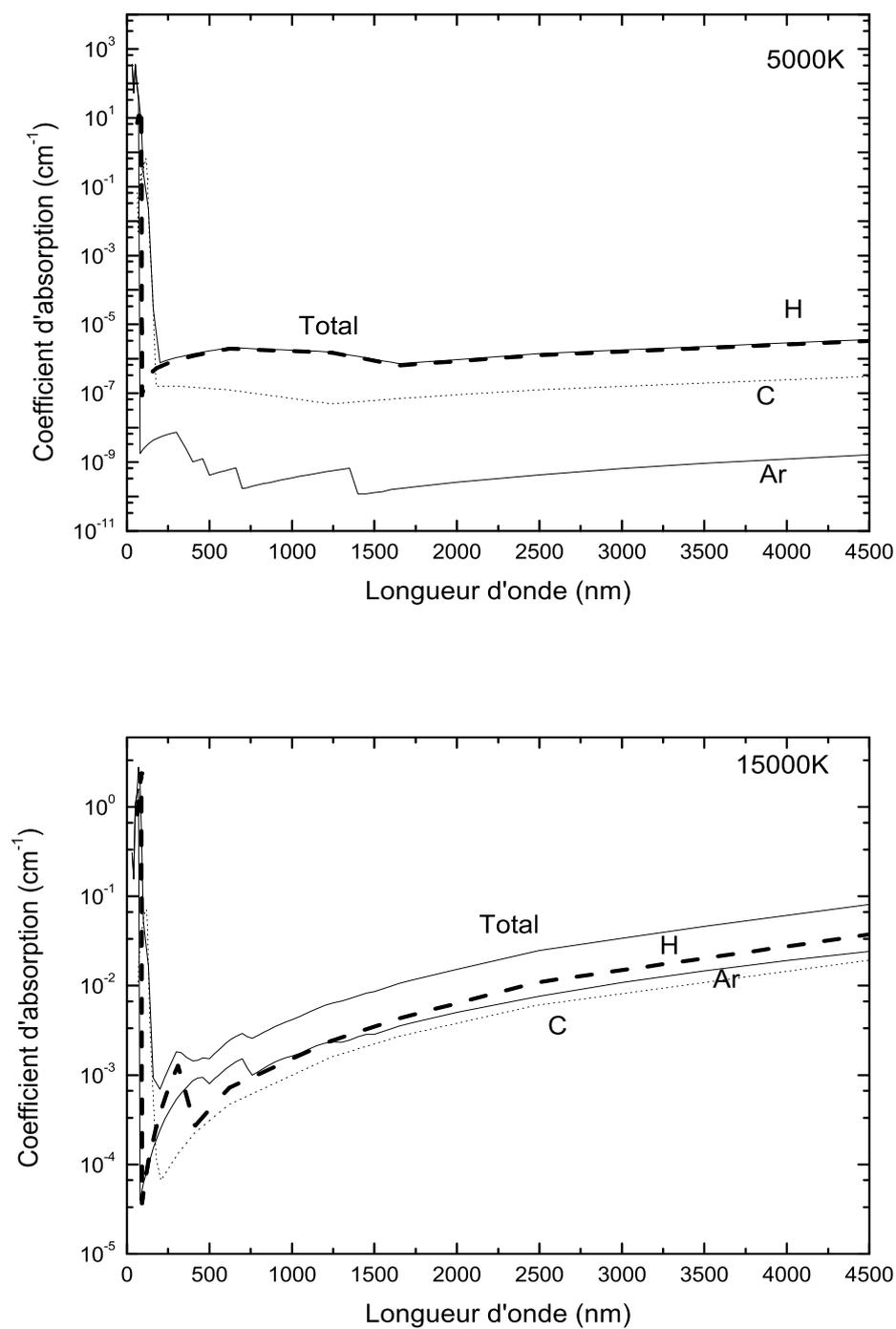


FIG. 4.2: Coefficients d'absorption des espèces contribuant au rayonnement total du continuum d'un plasma composé de 40% de CH_4 et 60% d' Ar à la pression atmosphérique, à 5000K et 15000K.

rique, à 02 températures : $5000K$ et $15000K$.

Pour des longueurs d'onde $\lambda < 78.9 \text{ nm}$ (Au delà il y a ionisation de l'argon), le coefficient d'absorption spectral de l'argon prend une part importante dans le coefficient total du continuum et cela quelle que soit la température du plasma. Aux plus hautes longueurs d'onde, sa contribution devient négligeable aux faibles températures, ceci est dû au fait de la faible présence des ions de l'argon dans le plasma, tandis que plus la température augmente plus la contribution des ions de l'espèce devient importante (augmentation de la densité des ions Ar^+ et Ar^{++}).

Pour des longueurs d'onde $\lambda < 110.1 \text{ nm}$, la contribution de l'hydrogène est toujours prédominante dans le coefficient d'absorption total, quelle que soit la température. En effet à ces longueurs d'onde, l'énergie est suffisante pour ioniser l'hydrogène. Pour des longueurs d'onde $\lambda > 110.1 \text{ nm}$, le coefficient d'absorption de l'hydrogène varie en fonction de la température; plus T augmente plus celui-ci diminue. On peut le constater dans les graphes (Fig.4.2), à $T = 5000K$, on remarque que la part de contribution de l'hydrogène est prédominante, tandis qu'à $T = 15000K$ celle-ci commence à céder sa place à l'espèce argon.

L'effet de la température sur le rayonnement continu est illustré sur la figure 4.3 pour $5000K$ et $15000K$. On peut remarquer la variation du rayonnement suivant deux paramètres que sont la température et la longueur d'onde. En effet pour $\lambda < 200 \text{ nm}$ le rayonnement diminue quand la température augmente. La recombinaison radiative étant dominante pour cette gamme de longueur d'onde, on peut observer que ce phénomène sera d'autant plus décroissant que la température sera élevée (Eq.3.30). Au delà de 200 nm , c'est le rayonnement de freinage qui est dominant (Fig.4.1) et celle-ci est proportionnelle à la température (Eq.3.36).

La contribution des raies au rayonnement est souvent très importante dans les plasmas thermiques. Elles sont générées par les transitions des électrons liés à des atomes ou des ions, d'un niveau excité vers un niveau inférieur. Les expressions qui permettent de déterminer l'émissivité spectrale des raies prennent en compte les caractéristiques de la transition électronique mise en jeu, ainsi que les phénomènes d'absorption auxquels les raies sont soumises. Ces derniers engendrent une atténuation du rayonnement dont l'importance dépend de l'épaisseur du plasma et du profil de la raie étudiée : une raie fine et intense est plus absorbée qu'une raie élargie et peu intense.

Le spectre d'absorption du rayonnement total de l'espèce d'argon présenté dans la figure 4.4 est sous une température de $15000K$ et sous pression atmosphérique. On a considéré le coefficient d'absorption inférieur à 10^{-6} cm^{-1} comme négligeable. On peut observer une intensité très importante des raies obtenues pour des lon-

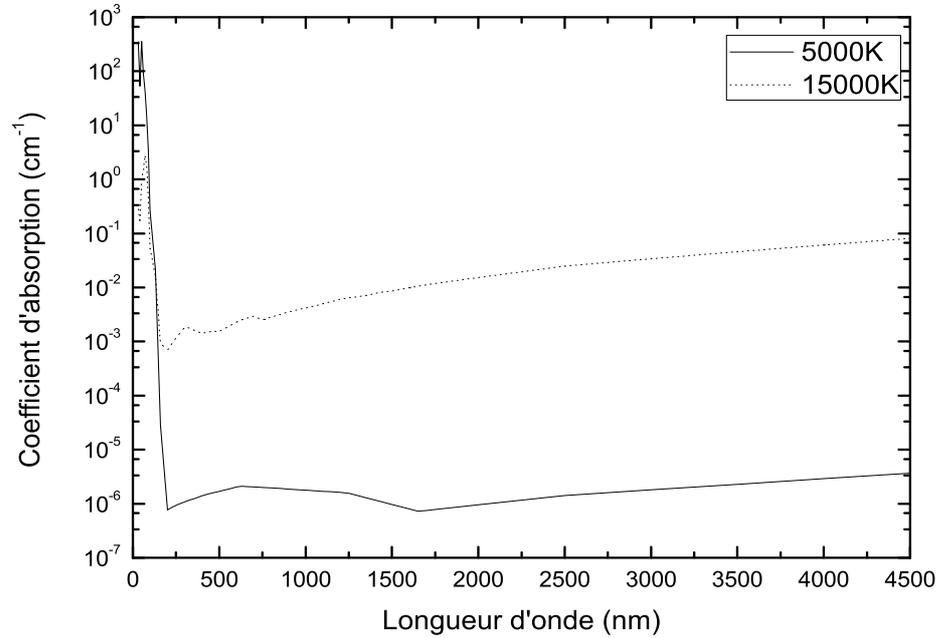
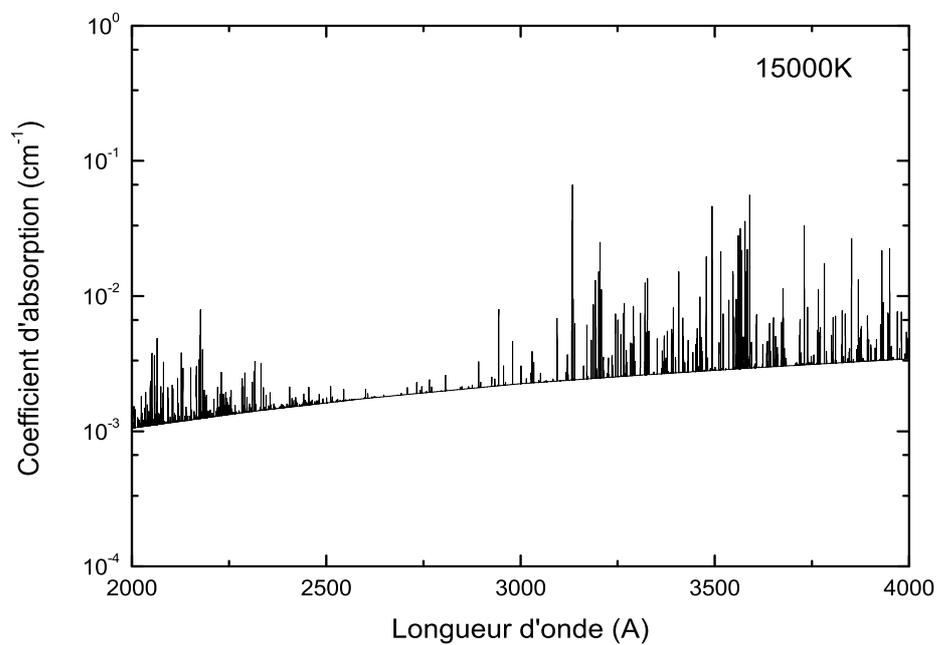
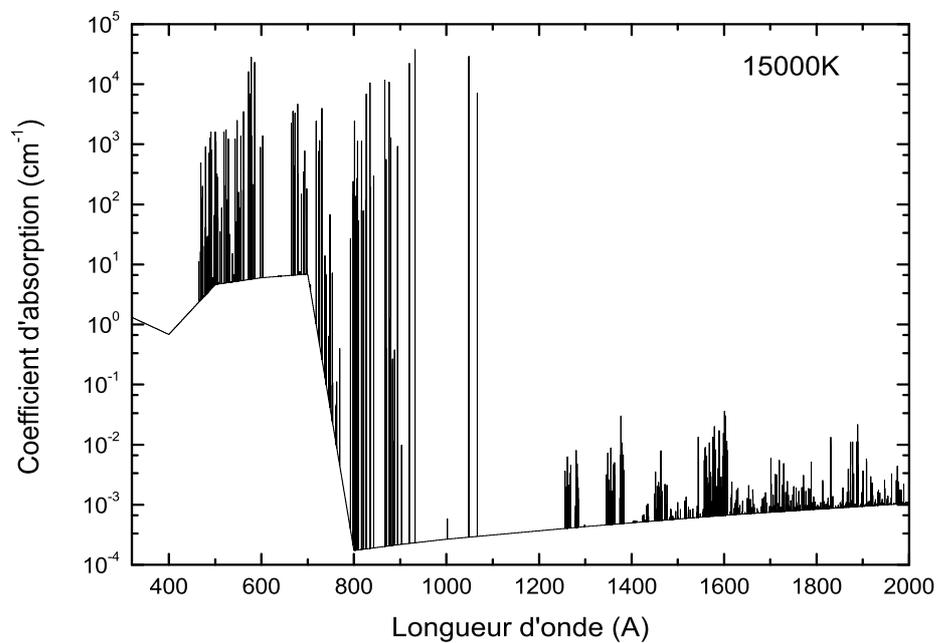


FIG. 4.3: Comparaison des coefficients d'absorption du continuum pour 40% de CH_4 et 60% d' Ar sous l'effet de la température à pression atmosphérique.

guez d'onde inférieures à 120 nm et aussi voir un élargissement considérable des raies pour des longueurs d'onde appartenant à l'infra-rouge (comme par exemple le spectre à 2800 – 3200 nm). Pour établir le spectre de raies, on a utilisé le profil de Voigt, en considérant les différents élargissements de raies responsables dans ce phénomène et on a procédé au recouvrement des éventuels chevauchement de raies.



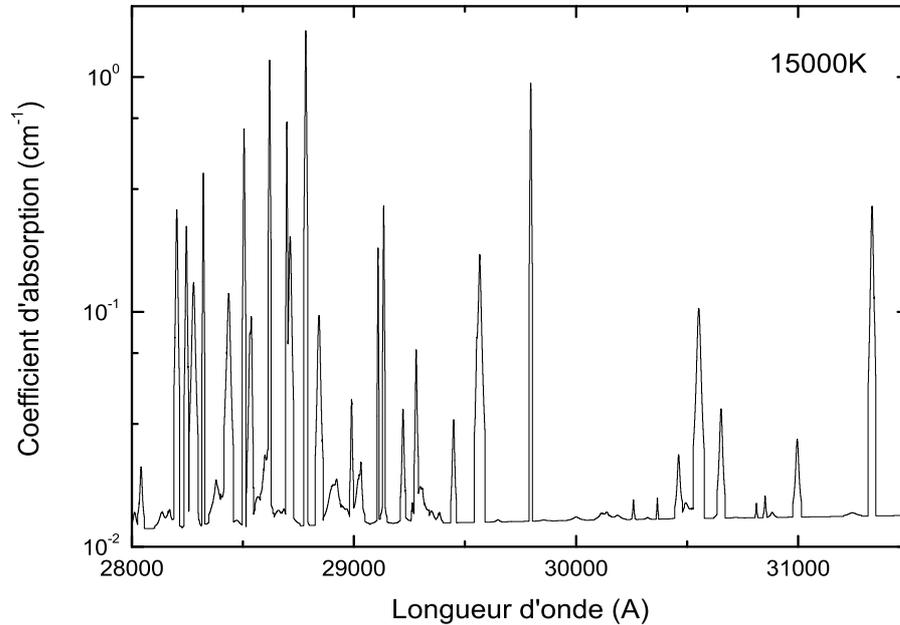


FIG. 4.4: Spectre d'absorption totale de l'espèce *Ar* pour différentes régions spectrales à $15000K$ à pression atmosphérique.

4.2 Coefficient d'émission nette (*CEN*)

Le coefficient d'émission nette a été calculé pour l'espèce d'argon et d'hydrogène et pour les mélanges CH_4 et $CH_4 - Ar$ à une température variant entre $5000K$ et $30000K$ et sur un spectre allant de 32 nm à 4500 nm suivant un pas fixe égal à 10^{-3} nm , ce qui implique 4.468×10^6 points, ceci nous a poussé à découper notre spectre en plusieurs intervalles et à utiliser pour le calcul de l'intégrale du coefficient d'émission nette, la méthode de Simpson. Le coefficient d'émission nette calculé est la somme des deux contributions : celle des raies et celle du rayonnement continu. Rappelons que l'on considère le chevauchement des raies dans nos calculs et que toute raie ayant un coefficient d'absorption inférieur à 10^{-6} cm^{-1} est négligée.

Les figures 4.5, 4.6 et 4.7 représentent le coefficient d'émission nette, des différents espèces ou mélange, en fonction de la température et pour différents rayons du plasma. On remarque que le coefficient d'émission nette, pour une valeur fixée

de température décroît lorsque le rayon augmente, puisque l'absorption du rayonnement par le plasma croît avec l'épaisseur optique qui est proportionnelle au rayon du plasma R . Pour le calcul du CEN de l'hydrogène (Fig.4.6), nous avons utilisé les tables de Vidal[48] en ne considérant que les raies de Lyman et celles de Balmer. On remarque une augmentation rapide du CEN jusqu'à $T = 15000K$, cela s'explique par le fait que la densité de l'hydrogène augmente suite à la dissociation de la molécule H_2 à ces températures relativement élevées. Au delà de $15000K$, la diminution significative du CEN se résume à l'ionisation de l'hydrogène et par conséquent la contribution des raies dans le rayonnement total s'estompe avec la disparition de l'hydrogène. On peut observé que la contribution des différents espèces du rayonnement total dans le mélange CH_4 et le mélange $CH_4 - Ar$ sont distinctes ; à $T < 8000K$ et à $T > 23000K$, la contribution du carbone sur le CEN est prédominante pour le mélange CH_4 (Fig.4.9) le continuum de l'hydrogène est tout de même la plus importante mais les raies absorbées du carbone sont très intenses pour les basses températures et celles des ions C^+ et C^{++} sont à prendre en compte pour des températures élevées. À des températures intermédiaires, la contribution de l'hydrogène y est la plus importante. Cela est due au choix du dosage, un carbone pour quatre hydrogène et aussi par l'importante contribution du rayonnement continu de l'hydrogène sur le rayonnement total du continuum (Fig.4.2). Dans le mélange $CH_4 - Ar$, à partir de $15000K$, on constate une nette augmentation du rayonnement de l'espèce argon qui prend le dessus par rapport au carbone, mais reste tout de même inférieur au rayonnement de l'hydrogène. Ce n'est qu'à partir de $23000K$ que la contribution de l'espèce argon devient la plus importante.

On a mis en évidence la gamme de longueur d'onde la plus émissive du spectre dans la figure 4.10, comme on peut l'observer les longueurs d'onde inférieures à $200 nm$ sont responsables d'une grande partie de l'émission, ceci est due au fait que l'absorption dans le continuum est très importante dans cette partie du spectre d'une part et les raies sont très intenses d'autre part (Fig.4.4). On a remarqué (Fig.4.11 et Fig.4.12) que pour $R = 0.0 mm$, la majorité du rayonnement est due au rayonnement de la partie du spectre inférieure à $200 nm$ tandis que pour $R = 1.0 mm$ et $R = 10. mm$, on observe que ; aux basses températures ($T < 15000K$), le rayonnement est dû principalement au rayonnement de la partie supérieure à $200 nm$ pour laisser ensuite le rayonnement de $\lambda < 200 nm$ prendre le dessus sur la contribution du rayonnement totale, ce qui veut dire qu'aux basses températures, le rayonnement produit dans la partie du spectre inférieure à $200 nm$ est fortement absorbé.

Il est évident, après avoir remarqué l'influence du rayon sur le coefficient d'émission nette, de donner le taux d'absorption suivant le rayon du rayonnement traversant un plasma, on observe, dans la figure 4.8, une forte absorption dès le premier

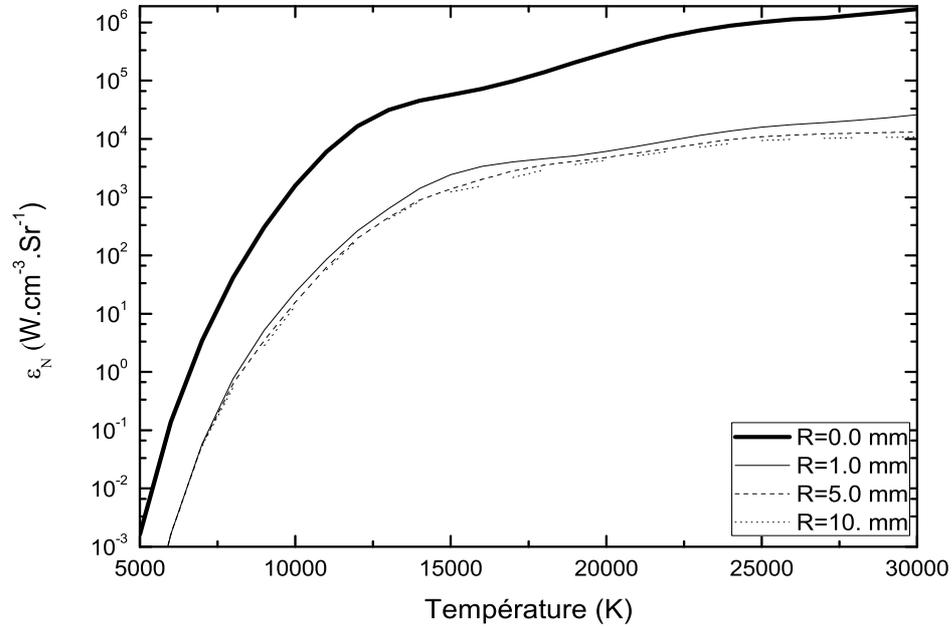


FIG. 4.5: CEN de l'espèce Ar calculé pour $32 < \lambda < 4500 \text{ nm}$ sous pression atmosphérique.

millimètre, avec une diminution prononcée à une température avoisinant $15000K$ qui est due à la diminution de la densité d' Ar (Fig.2.1) et à partir de $16000K$, l'augmentation du taux est due à l'apparition des ions Ar^+ et Ar^{++} . Comme précédemment, on a préféré diviser le spectre, l'un incluant les longueurs d'onde inférieures à 200 nm et l'autre incluant les longueurs d'onde supérieures à 200 nm , pour mettre en évidence la partie du spectre la plus absorbée (Fig.4.8). On constate qu'aux basses températures ($T < 15000K$), le rayonnement de la partie du spectre inférieure à 200 nm est presque totalement absorbé, comme il a été dit précédemment.

Dans la figure 4.13, on a étudié l'influence de la pression sur le rayonnement de l'argon pur pour $R = 0.0 \text{ mm}$ et $R = 1.0 \text{ mm}$. Les approximations utilisées dans le calcul des élargissements des raies à basse pression ont été conservées à haute pression. On a constaté que le rayonnement est proportionnel à la pression.

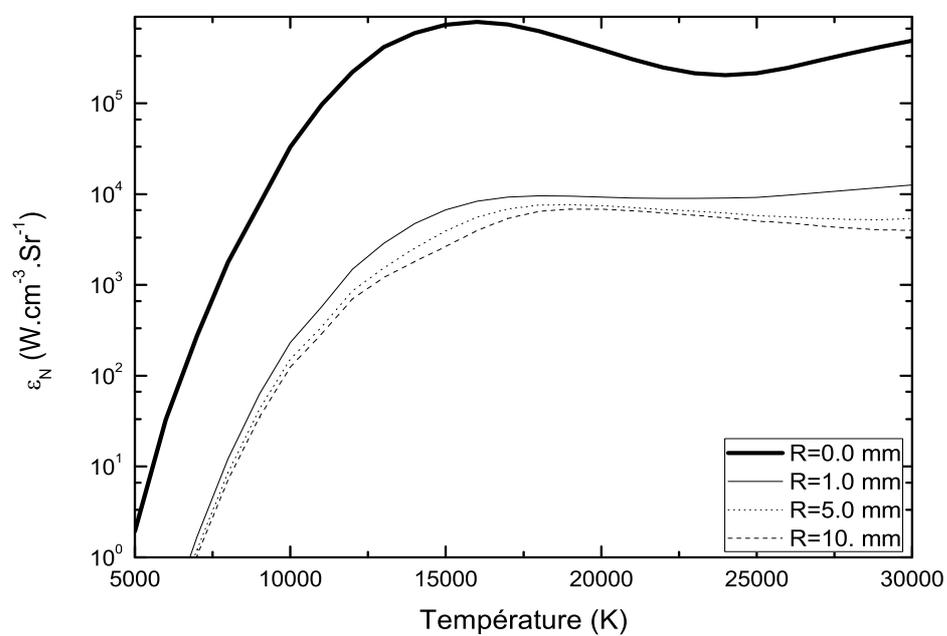
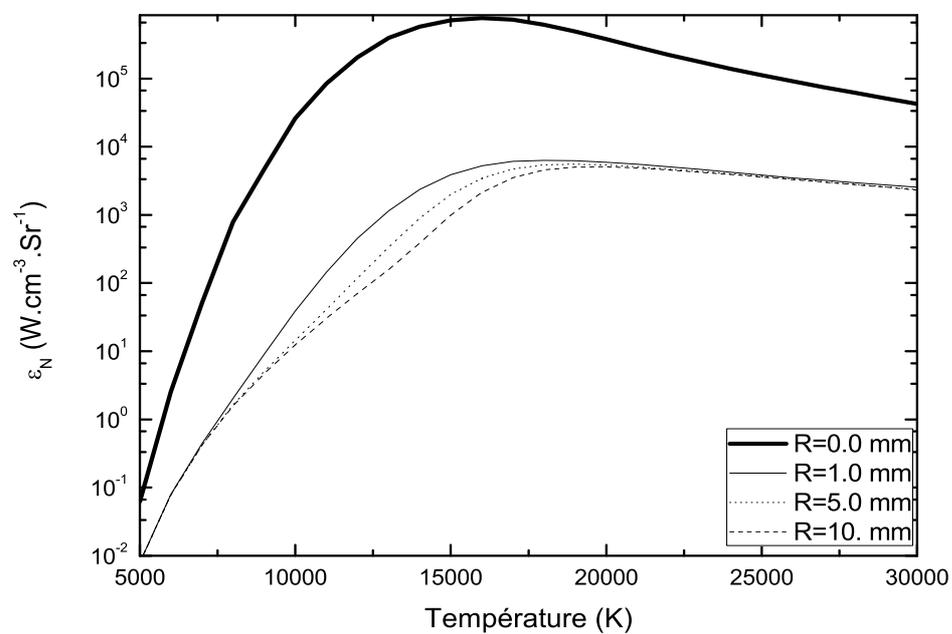


FIG. 4.6: CEN de l'espèce H et du mélange CH_4 respectivement calculés sous pression atmosphérique.

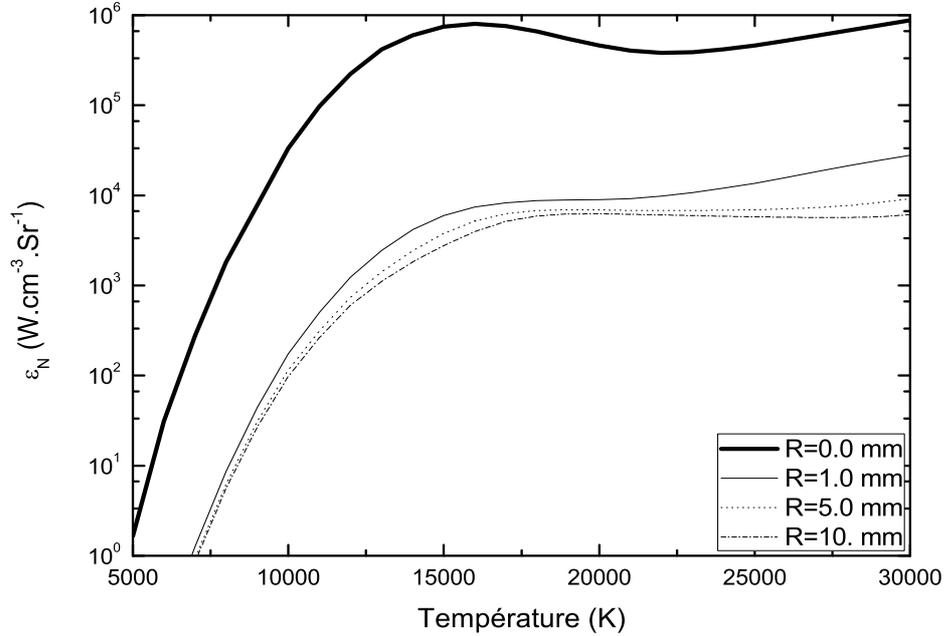


FIG. 4.7: CEN du mélange $CH_4 - Ar$ calculé pour $32 < \lambda < 4500 \text{ nm}$ sous pression atmosphérique.

4.2.1 Contribution des raies de résonance

Le temps de calcul du CEN sur tout le spectre en considérant le recouvrement du chevauchement des raies est relativement long (quelques dizaines de jours) si on considère comme condition préalable, un coefficient d'absorption supérieur à 10^{-6} cm^{-1} et par conséquent la prise en compte d'un nombre important de raies dont une partie s'échappe du plasma sans être absorbée. C'est pour cette raison que l'on a cherché à trouver d'autres conditions susceptibles de diminuer le temps de calcul. Pour l'étude du spectre discret, on a donc différencié deux types de raies : les raies de résonance[51] qui sont fortement absorbées et les raies non absorbées. Puis on a comparé dans le calcul du CEN ; le résultat qui prend en compte les raies de résonance ; celles-ci sont des raies ayant leurs niveaux bas inférieurs à 4 et elles se situent pour la plupart dans le spectre à $\lambda < 200 \text{ nm}$ (TAB.4.1) avec le résultat dont les raies ont un coefficient d'absorption supérieur à 10^{-6} cm^{-1} , on peut noter

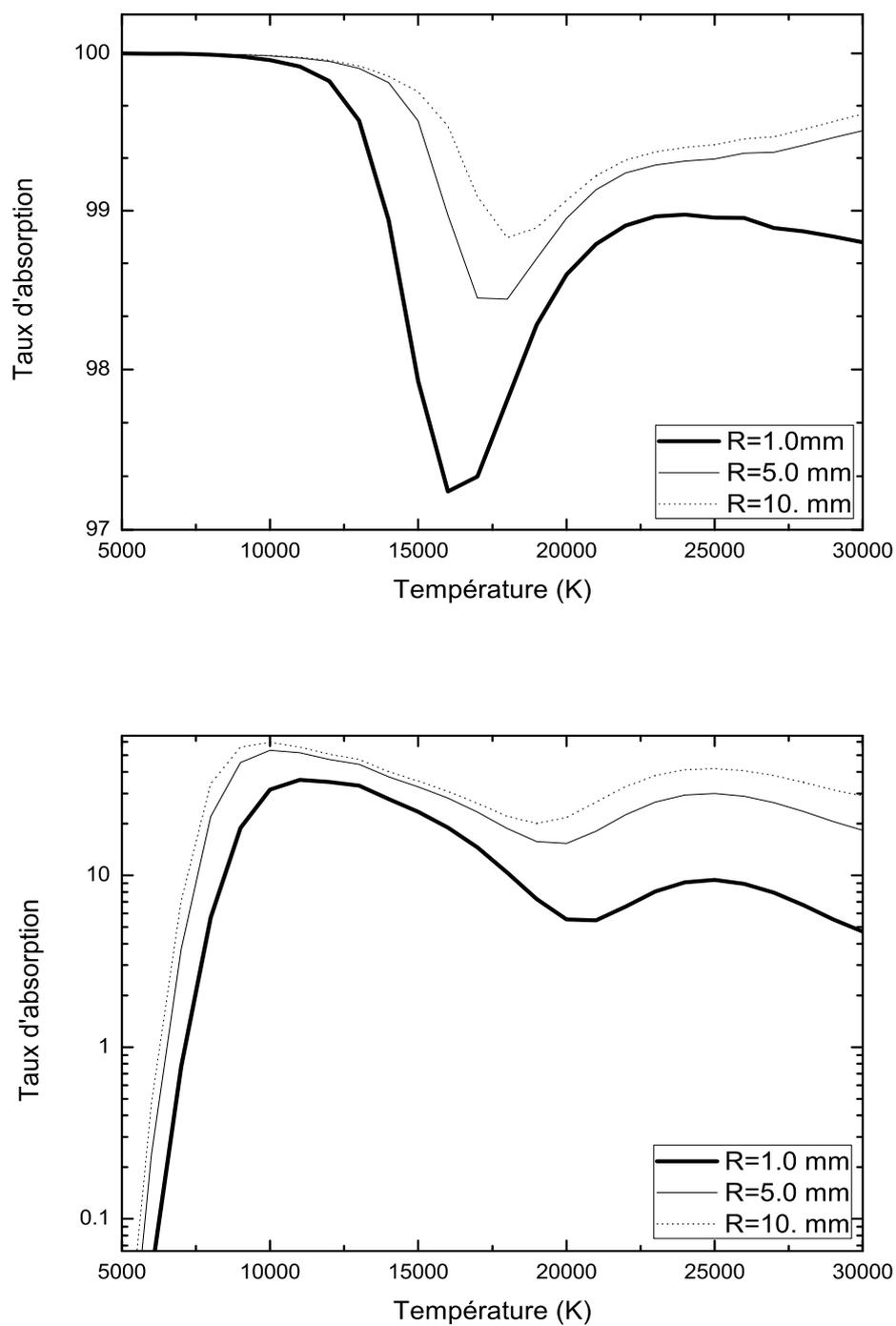


FIG. 4.8: Taux d'absorption du rayonnement de l'espèce *Ar* pour $\lambda < 200 \text{ nm}$ et $\lambda > 200 \text{ nm}$ à différents rayons sous pression atmosphérique.

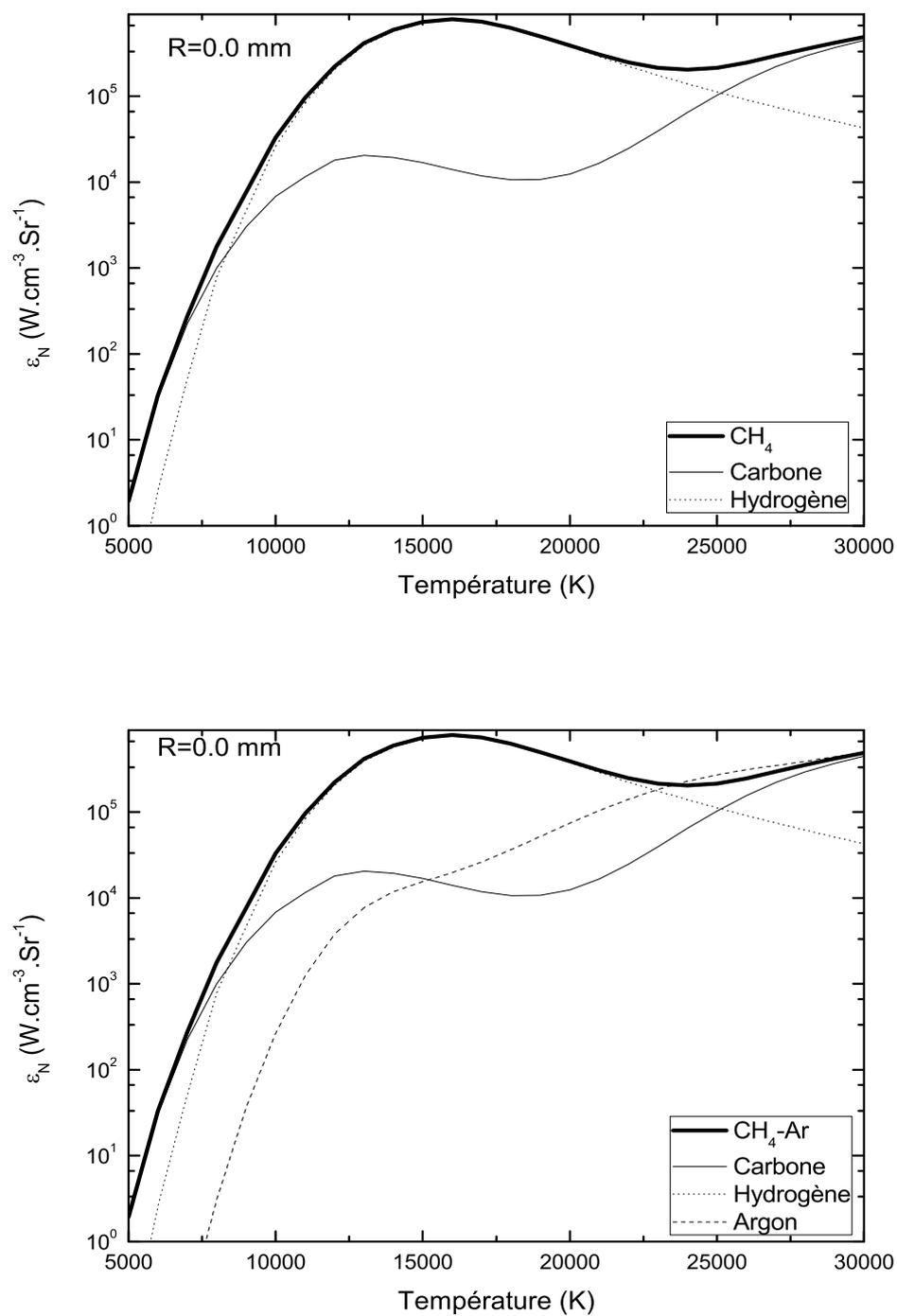


FIG. 4.9: Contributions des espèces C , H et Ar dans les mélanges CH_4 et $\text{CH}_4 - \text{Ar}$ calculées sous pression atmosphérique.

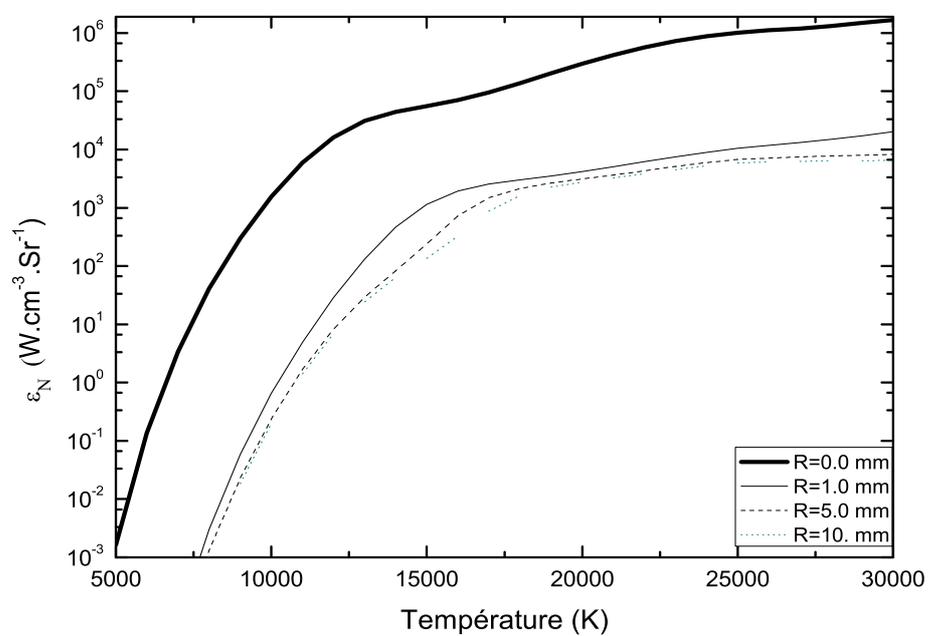
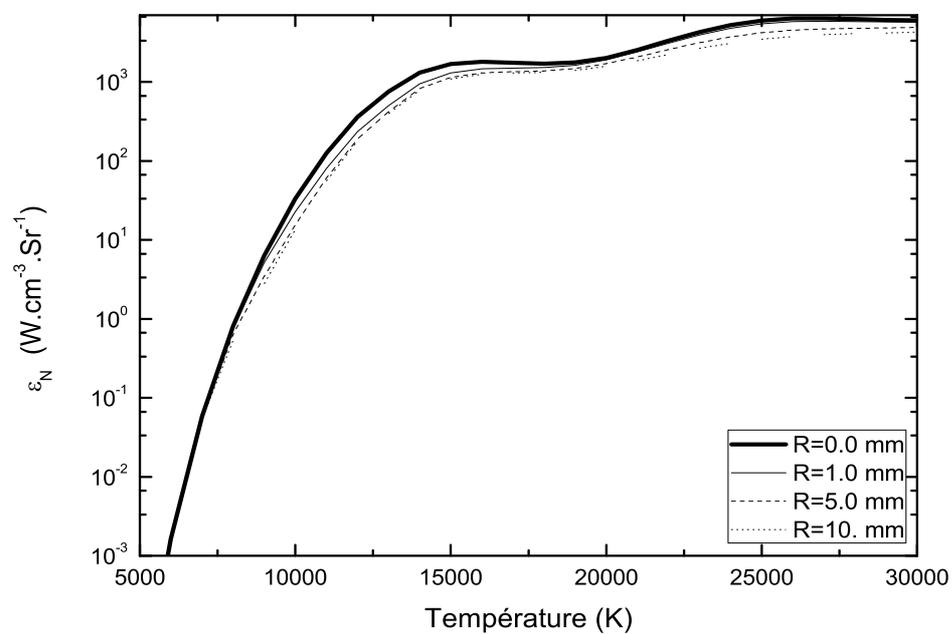


FIG. 4.10: CEN de l'espèce Ar calculé pour $200 < \lambda < 4500 \text{ nm}$ et pour $32 < \lambda < 200 \text{ nm}$ respectivement sous pression atmosphérique.

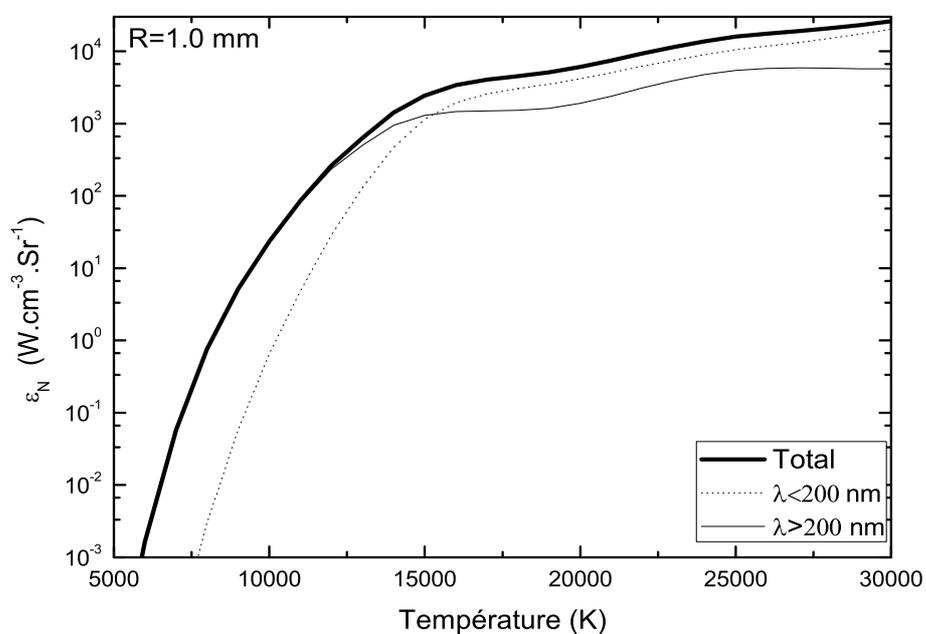
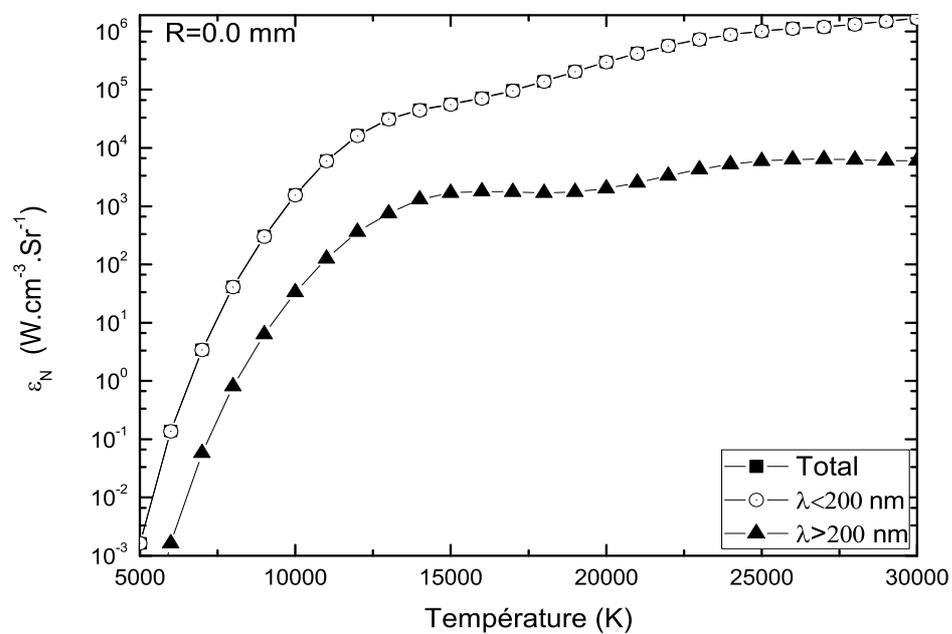


FIG. 4.11: Comparaison du *CEN* de l'espèce *Ar* à $\lambda < 200 \text{ nm}$ et $\lambda > 200 \text{ nm}$ pour $R = 0.0 \text{ mm}$ et $R = 1.0 \text{ mm}$ sous pression atmosphérique.

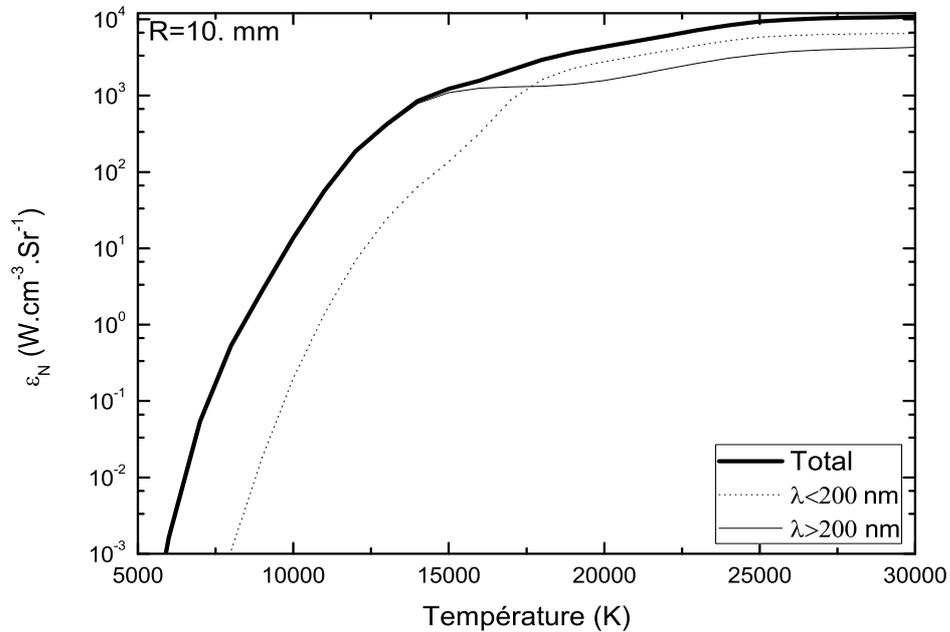


FIG. 4.12: Comparaison du CEN de l'espèce Ar à $\lambda < 200 \text{ nm}$ et $\lambda > 200 \text{ nm}$ pour $R = 10. \text{ mm}$ sous pression atmosphérique.

que pour $R = 0.0 \text{ mm}$, les résultats donnant le rayonnement total pour les raies de résonance et celui où on considère toutes les raies ($> 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$) sont confondus (Fig.4.14), ceci est compréhensible puisque les conditions posées agissent que dans le processus d'absorption. La figure 4.14 met en évidence les résultats obtenues pour les différentes conditions prises dans le calcul du coefficient d'émission nette du spectre total, on a donc représenté le CEN calculé à partir d'un coefficient d'absorption $> 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (2), puis le coefficient d'émission nette issu des raies de résonance (1) et enfin le coefficient d'émission nette dont le calcul du spectre d'absorption de raies ne fait intervenir que les raies de résonance pour ensuite ajouter le CEN des raies non absorbées pour un plasma optiquement mince ($R = 0. \text{ mm}$) (3). On constate que (2) et (3) sont confondues, ce qui est très appréciable car cela nous permet de réduire le temps de calcul pour obtenir un résultat identique. Le calcul du rayonnement du continuum est pris en compte dans tout les cas.

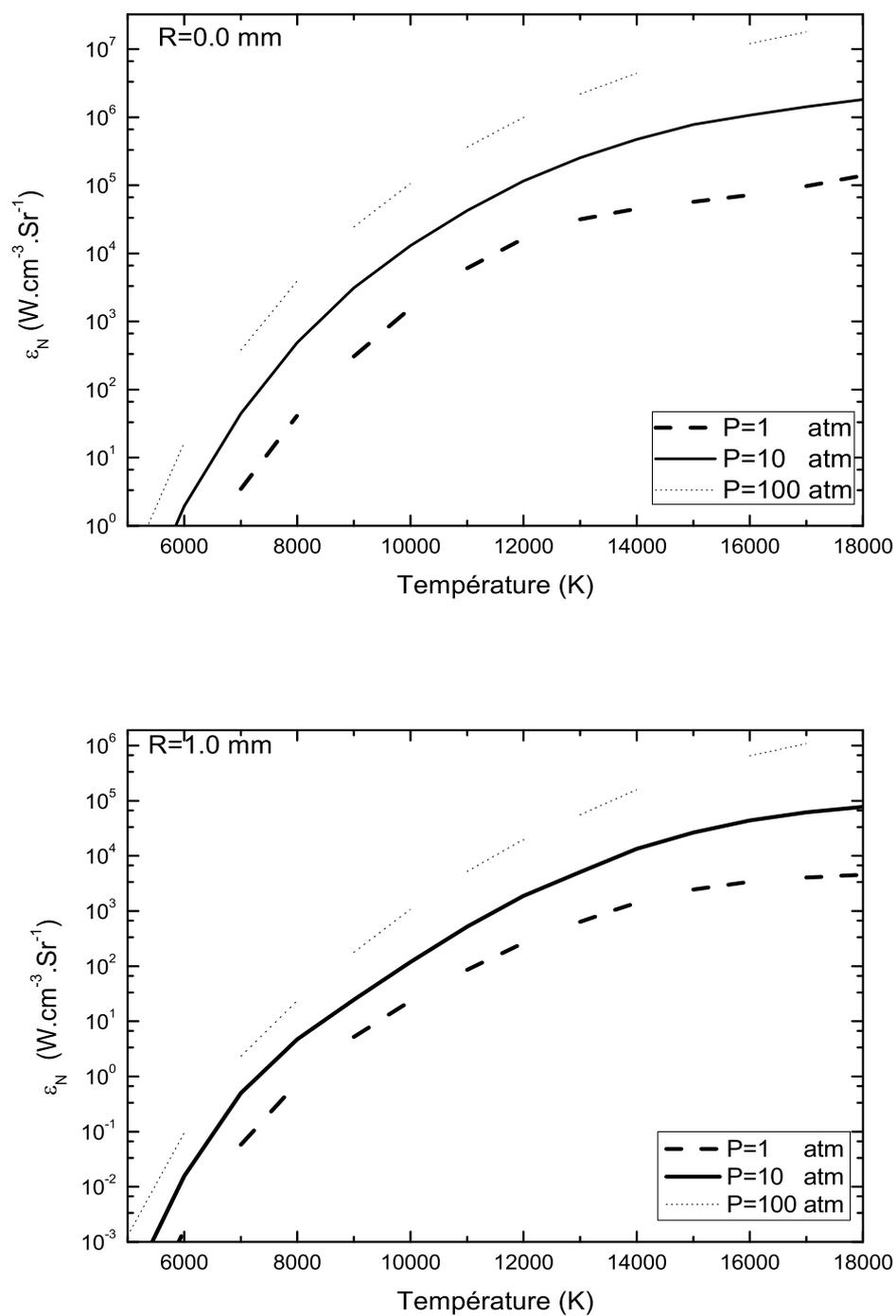


FIG. 4.13: Calcul du CEN de l'espèce Ar à $R = 0.0$ mm et $R = 1.0$ mm à différentes pressions.

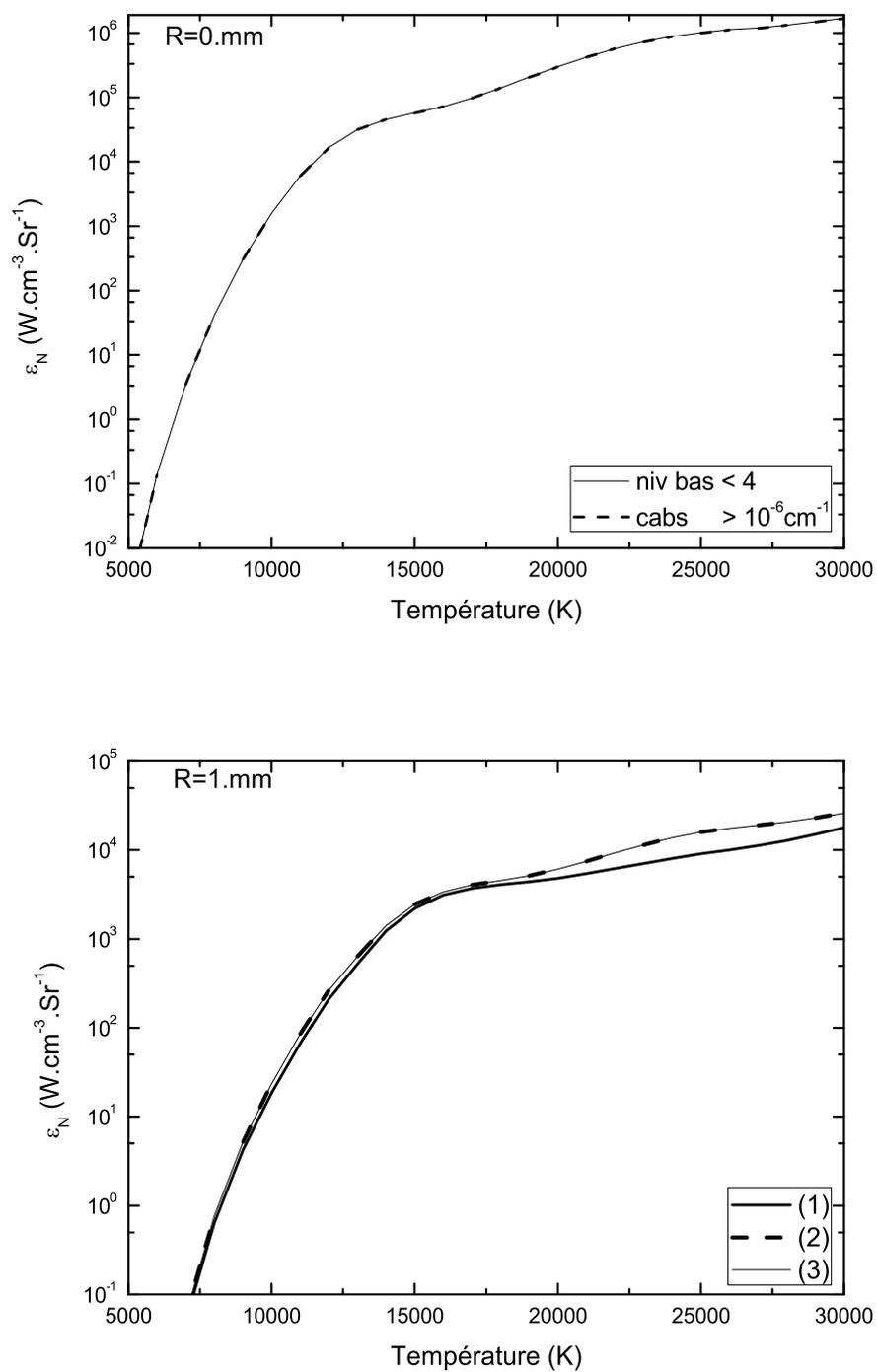


FIG. 4.14: Comparaison des conditions préalables pour le calcul du CEN de l'espèce Ar à $R = 0.0\text{ mm}$ et $R = 1.0\text{ mm}$ sous pression atmosphérique.

espèce	raies considérées	raies où $\text{cabs} > 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	raies où $\text{niv} < 4$
ArI	3516	3516	180
ArII	6897	5969	399
ArIII	998	169	152
CI	5323	5302	371
CII	532	527	116
CIII	87	86	28
H	8	8	8
Total	17361	15577	1254

TAB. 4.1: Raies prises en considération dans nos différents calculs.

4.2.2 Effet du chevauchement - Comparaison avec d'autres résultats théoriques

Dans la figure 4.15, on s'est proposé de comparer le *CEN* du mélange $CH_4 - Ar$, en considérant le chevauchement des raies CH_4 et Ar séparément pour ensuite les additionner d'une part et d'autre part considérer le recouvrement total du mélange. On constate qu'il y a une surestimation quand on additionne les différents *CEN* pour $R > 0$.

Nos résultats du rayonnement total sont comparés à ceux de Essoltani[69] pour $R = 0.0 \text{ mm}$ et $R = 1.0 \text{ mm}$ pour une pression atmosphérique et Bauder[76] pour les hautes pressions, le choix de comparer nos résultats avec ces auteurs précités vient du fait qu'ils ont été sujet à comparaison avec bien d'autres auteurs dont Liani[51] et plus récemment Aubrecht[77]. On peut constater qu'il y a un très bon accord pour un plasma optiquement mince ($R = 0.0 \text{ mm}$) de nos résultats puisqu'il y a absence de l'absorption, tandis qu'à $R = 1.0 \text{ mm}$, on constate une surestimation du *CEN* (Fig.4.16 et Fig.4.17) due à l'utilisation d'une méthode qui traite le transfert radiatif de chaque raie indépendamment des raies voisines, et cela à l'aide du facteur de fuite qui peut être défini en terme de photons absorbés. Or dans ce cas, le coefficient d'absorption est moins important que si on considère le chevauchement des raies d'où une surévaluation du *CEN*. Ce facteur a été introduit par Drawin et Emard[71], pour un plasma isotherme. L'utilisation du facteur de fuite est rigoureuse tant que les raies ne se chevauchent pas (voir Annexe B).

L'intervalle spectral découpé par une raie étant très faible, par rapport à tout le spectre, on peut considérer la densité radiative B_λ et le coefficient d'absorption K'_λ comme constants dans cet intervalle. A partir de cette dernière expression, on

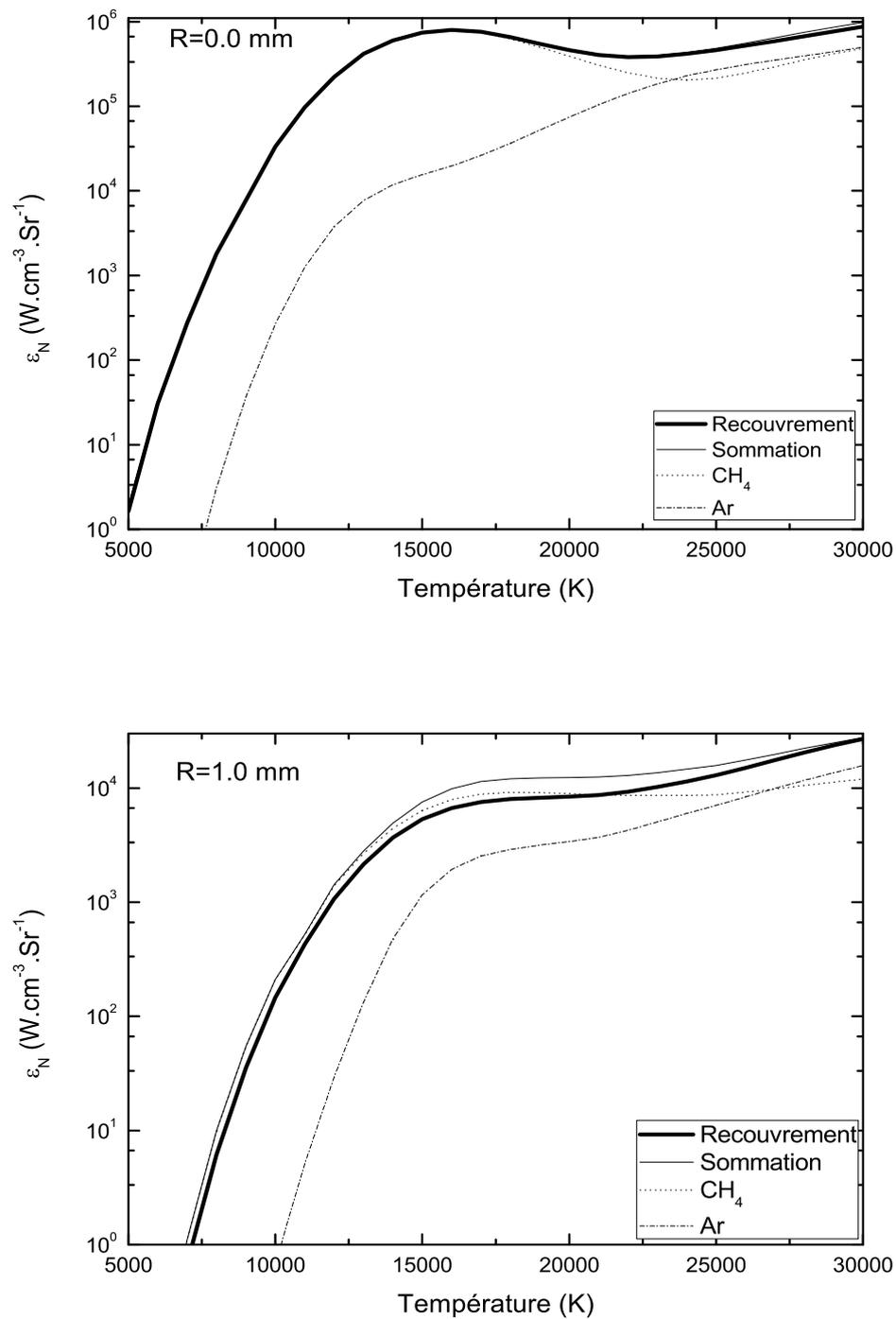


FIG. 4.15: Comparaison du CEN du mélange $\text{CH}_4 - \text{Ar}$ à $R = 0.0$ mm et $R = 1.0$ mm sous pression atmosphérique.

calcule le facteur de fuite pour chacune des raies d'émission[51]. Cependant, la différence entre la prise en compte ou pas des chevauchements de raies (Eq.3.25) est dans le coefficient d'absorption qui augmente lorsqu'il y a un chevauchement et par conséquent le *CEN* sera réduit. On a utilisé précédemment la méthode négligeant le chevauchement pour le calcul du mélange $CH_4 - N_2$ [73], et cela en dépit des limites de cette méthode lorsqu'on considère l'absorption. On peut toutefois noter que le temps de calcul, du coefficient d'émission nette utilisant le facteur de fuite, est nettement inférieur (moins d'une heure) que celui qui prend en compte le chevauchement des raies.

4.2.3 Comparaison avec des résultats expérimentaux

On a comparé nos résultats avec ceux de Evans et Tankin[75]. Les résultats (Fig.4.18) montrent un accord satisfaisant. Il existe toutefois quelques différences qui sont imputables aux hypothèses faites dans le calcul et les erreurs commises dans les mesures. Le spectre considéré dans la comparaison avec Evans et Tankin est $200 < \lambda < 4500 \text{ nm}$ à $R = 5.0 \text{ mm}$ dans nos calculs et les conditions de leur expérience sont ; un spectre allant de 200 à 3500 nm avec un rayon de 6 mm et un arc de 250 A .

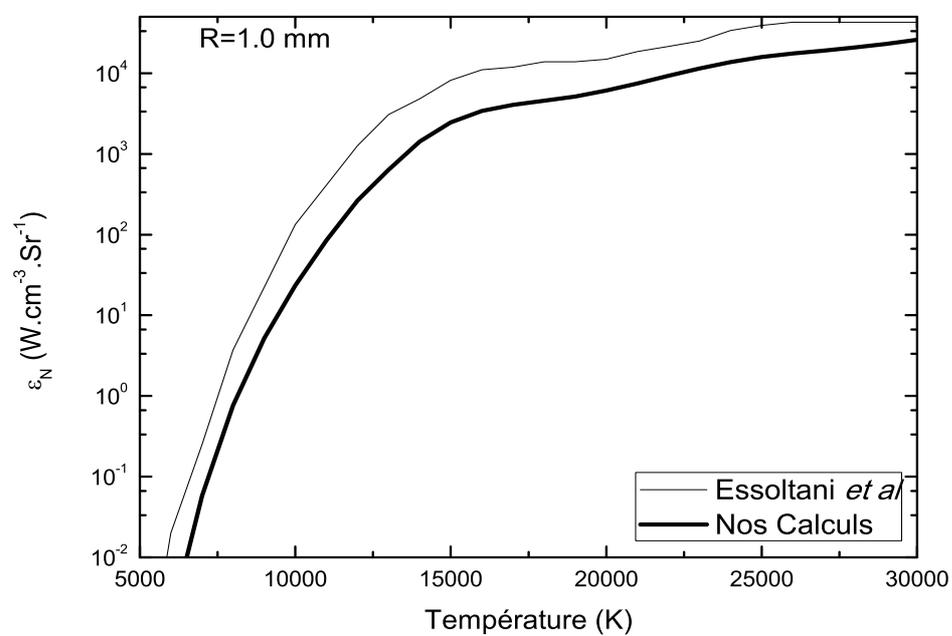
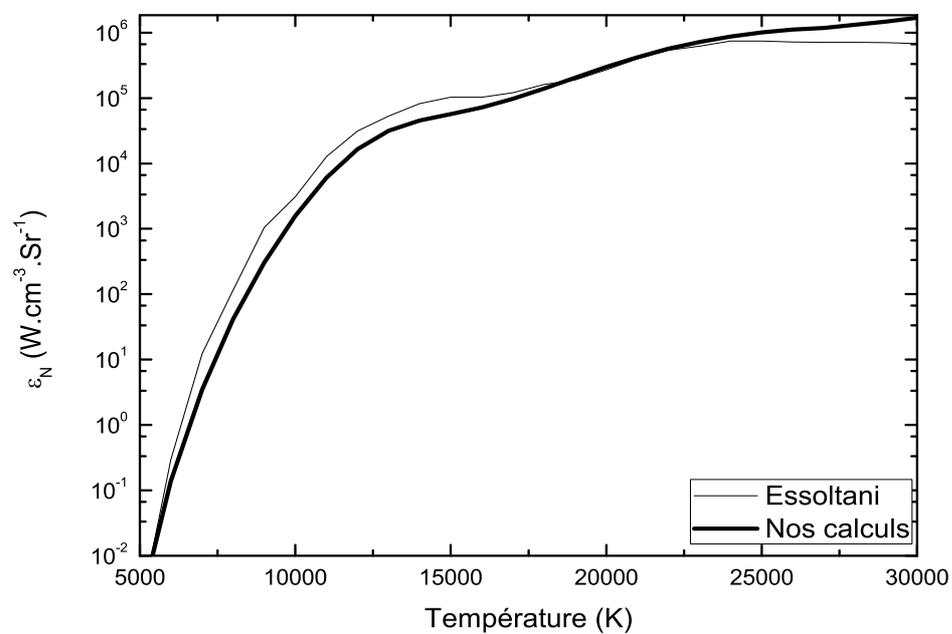


FIG. 4.16: Comparaison du CEN de l'espèce Ar à $R = 0.0 \text{ mm}$ et $R = 1.0 \text{ mm}$ sous pression atmosphérique.

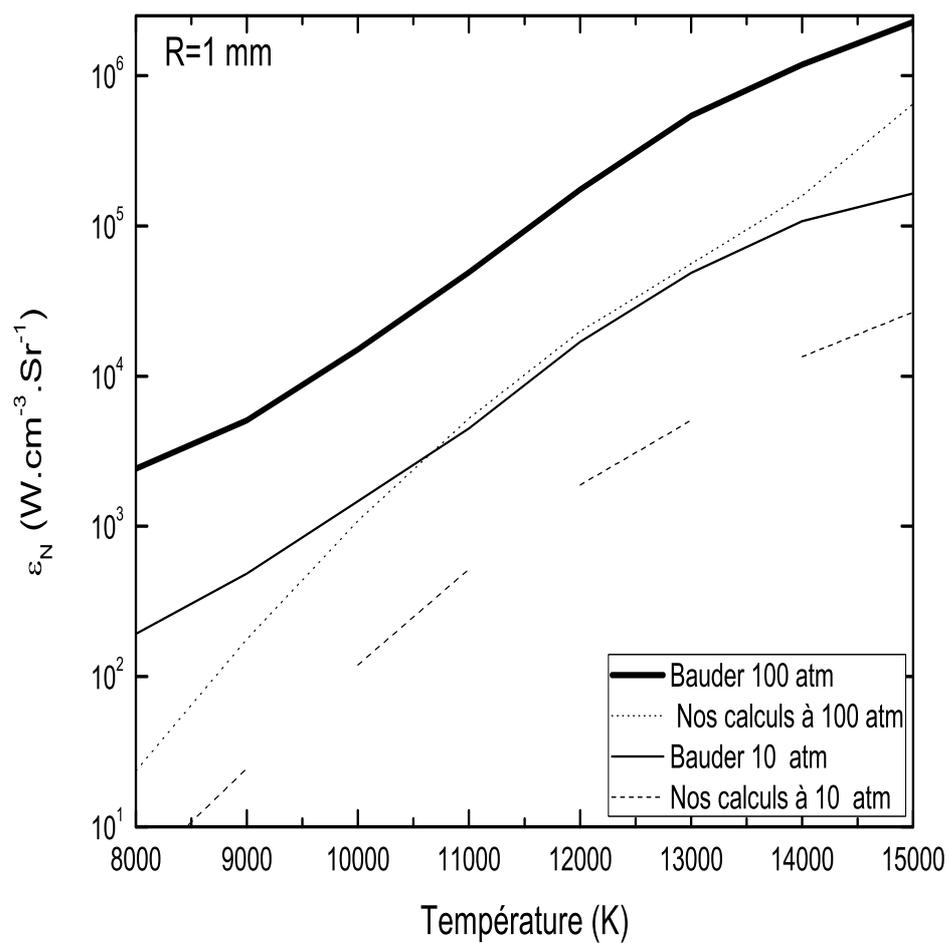


FIG. 4.17: Comparaison du CEN de l'espèce Ar de nos calculs avec ceux de Bauder sur tout le spectre à différentes pressions.

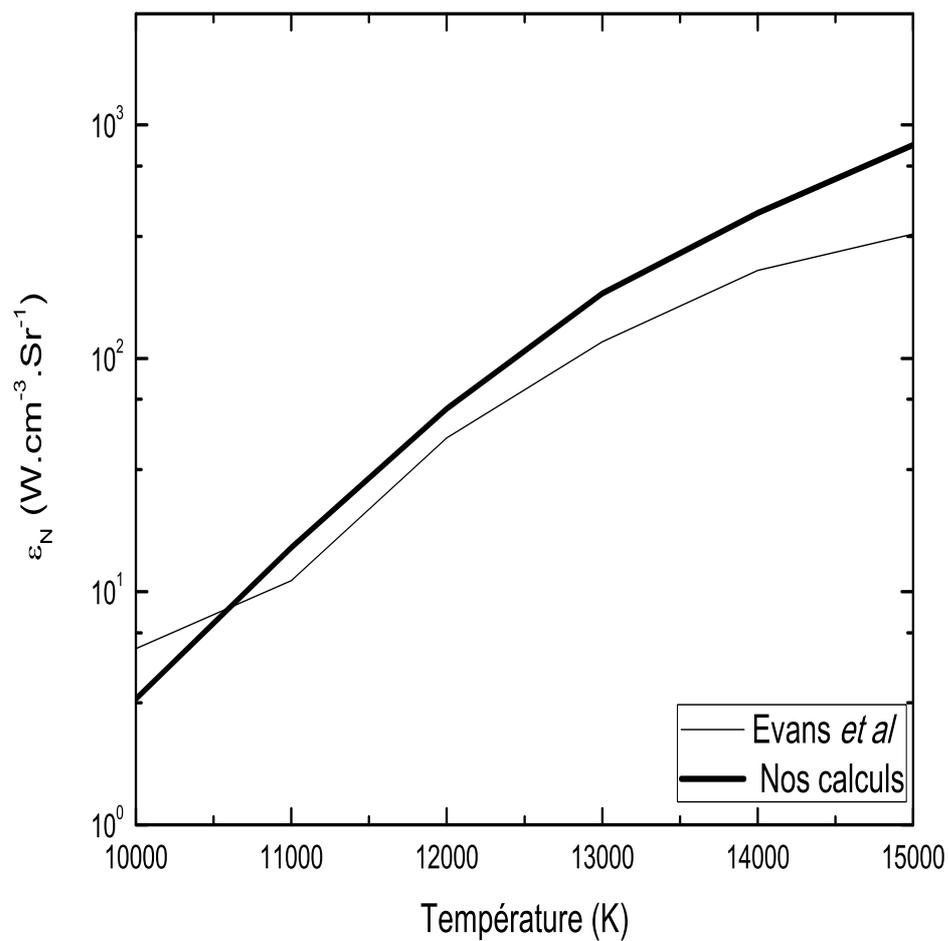


FIG. 4.18: Comparaison du CEN de l'espèce Ar de nos calculs avec l'expérience de Evans et Tankin pour $\lambda > 200 \text{ nm}$ sous pression atmosphérique.

CONCLUSION

Dans ce travail purement théorique, nous avons étudié le transfert radiatif d'un plasma issu du mélange CH_4-Ar soumis à une température allant de 5000 à 30000K sous pression atmosphérique. À notre connaissance il n'y a pas de données sur le rayonnement total du plasma thermique que nous avons considéré, c'est la raison pour laquelle nous avons calculé dans cette thèse son coefficient d'émission nette. Cette grandeur est souvent utilisée pour représenter les pertes d'énergie radiative dans la modélisation des arcs électriques.

La résolution de l'équation du transfert radiatif permet de réaliser un bilan énergétique, mais il faut par ailleurs prendre en compte le fait que de multiples mécanismes se superposent et ne sont pas indépendants les uns des autres. Comme par exemple les gradients de température et de concentration des densités, la superposition des raies avec le fond continu et le chevauchement des raies. Pour surmonter ces difficultés, nous avons simplifié le problème en supposant le plasma isotherme ce qui nous amène à négliger les gradients de température, tout en considérant le chevauchement des raies et la superposition de celles-ci avec le fond continu. Cette hypothèse est surtout vérifiée au centre du plasma, où les gradients de température sont quasiment inexistantes et l'émissivité y est la plus importante.

Pour pouvoir étudier le rayonnement d'un plasma, il est nécessaire de connaître sa composition chimique. C'est la raison pour laquelle, nous y avons consacré un chapitre. Nous avons calculé la composition chimique du mélange à l'équilibre thermodynamique et à hors équilibre thermodynamique, et discuté sur la validité des modèles en *NLTE*[16, 25, 29]. Pour le calcul de la composition en *LTE*, on a utilisé la loi de Saha-Eggert (Eq.1.23) et la loi de Guldberg Waage (Eq.1.25), tandis qu'en *NLTE*, il y a plusieurs modèles qui proposent une loi qu'on appelle de "Saha modifiée", dont un modèle assez différent des autres appelé modèle de Potapov[34]. Après calculs et comparaison, il en découle que le modèle de Potapov n'est pas valide, compte tenu du fait qu'il a supposé que les deux systèmes sont isolés l'un de l'autre ; le premier comportant les particules lourdes et le deuxième les électrons. Alors qu'il y a présence de réactions d'ionisation-recombinaison, et donc transfert de particules entre ces deux systèmes. Tandis que les deux autres modèles ont pris en compte

ce transfert, et par conséquent, leur validité à prédire la composition d'un plasma *NLTE* est plus crédible. Le modèle à $4T$ a donné des résultats identiques à celui du modèle à $2T$, mais il devrait y avoir une certaine différence pour le calcul de la composition chimique d'un plasma composé de molécules où la masse des différentes espèces sera prise en compte ce qui conduira à un écart non négligeable des énergies cinétiques des espèces[16].

À partir de cette étude, on peut conclure que ;

- Le paramètre θ influe sur l'évolution de la densité des espèces[26].
- Le choix du dosage initial du gaz est déterminant dans le calcul de la composition chimique et par conséquent dans l'étude du rayonnement[25].
- La pression a une influence directe sur la densité des espèces.

Après avoir déterminé l'évolution des différentes densités d'espèces du plasma issu du mélange $CH_4 - Ar$ en fonction de la température, nous avons pu calculer le coefficient d'émission nette pour des rayons différents puis à des régions spectrales choisies tout en appréciant le taux d'absorption de chacune d'elles, nous avons aussi discuté des conditions initiales de nos calculs, et comparé nos résultats obtenus pour l'argon pur avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Nous pouvons conclure que le modèle dit "raie par raie" utilisant un facteur de fuite et que nous avons utilisé dans le passé pour le calcul des mélanges $CH_4 - N_2$ et $CH_4 - Ar$ [73, 74] donne un très bon résultat pour un plasma optiquement mince autrement dit pour un rayon $R = 0$. Il surestime cependant le rayonnement émis pour des rayons non nuls, car ce modèle néglige le chevauchement des raies, or il est évident qu'en considérant le chevauchement des raies, le coefficient d'absorption sera plus important et par conséquent, le coefficient d'émission nette sera plus faible que celui obtenu à l'aide du facteur de fuite. Nous avons donc comparé nos récents résultats, obtenus en calculant le *CEN* avec le recouvrement des raies qui se chevauchent, avec les résultats obtenus par Essoltani[69], on peut constater une surestimation de la valeur du coefficient d'émission nette pour un rayon non nul par Essoltani qui utilise la méthode utilisant le facteur de fuite (Fig.4.16).

Nous pouvons aussi souligner l'influence spatiale sur le rayonnement, en effet il y a une forte absorption au premier millimètre. On peut le voir dans la figure indiquant le taux d'absorption (Fig.4.8).

Nous remarquons que la valeur du coefficient d'émission nette est très importante dans une région spectrale donnée ($\lambda < 200 \text{ nm}$) et cette région est la plus absorbée, c'est due à une forte absorption du continuum pour l'*UV* lointain et à une présence de raies très intenses et non élargies.

Pour ce qui est des conditions initiales, nous avons calculé le coefficient d'émission nette des raies ayant un coefficient d'absorption supérieur à 10^{-6} cm^{-1} et pour

ce qu'on appelle les raies de résonance. Le premier calcul prend en compte une dizaine de millier de raies et plusieurs jours de calculs, tandis que l'autre calcul un millier de raies et ne dépasse pas les 24 heures (TAB.4.1). Après avoir comparé les résultats et constaté qu'à $R = 0 \text{ mm}$ on obtient un résultat parfaitement identique et qu'à $R \neq 0 \text{ mm}$ les résultats sont confondus lorsqu'on ajoute au rayonnement, dû au continuum et aux raies de résonance, le rayonnement des raies non absorbées pour un plasma optiquement mince ($R = 0.\text{mm}$), nous pouvons conclure que pour le calcul du spectre d'absorption il est préférable de ne prendre en compte que les raies de résonance, et pour obtenir le coefficient d'émission nette pour un rayon du plasma donné, il suffit de calculer le CEN des raies de résonance et du continuum puis l'ajouter au CEN des raies non absorbées pour $R = 0.\text{mm}$.

Pour terminer, nous insisterons sur l'influence de la pression et de la concentration des espèces sur le rayonnement total du plasma.

Nos perspectives futures sont ;

- d'introduire un pas variable sur le spectre, selon sa position ; aux ailes ou au sommet d'une raie, cela nous conduira systématiquement à un meilleur résultat ;
- d'étudier le plasma en considérant les gradients de température dans nos calculs, la température étant l'une des grandeurs particulièrement pertinente à étudier, car elle est d'une part un élément de contrôle du bon déroulement du processus, et d'autre part un paramètre clé dans la connaissance des propriétés des plasmas ;
- de calculer le rayonnement total du plasma en $NLTE$ ayant déjà des données concernant les densités des espèces présentes.

Bibliographie

- [1] P.Fauchais *et al*, *Physical and Thermodynamic Properties of Thermal Plasmas dans Plasma Technology in Metallurgical Processing*, AIME, Iron and Steel Soc.(1987).
- [2] M.Mitchum and C.H.Kruger, *Partially ionised gases*. John Wiley Son, Inc New York (1973).
- [3] H.A.Dinulescu and E.Pfender, *J.Appl.Phys.*, 51 3149 (1980).
- [4] JP.Salanne, *Contrôle du point de fonctionnement des décharges électriques par l'intermédiaire de leur alimentation*. Thèse INPT Toulouse (2005).
- [5] *Plasma arc centrifugal treatment*. Retech system llc [http ://www.retechsystemsllc.com/PACT%20webpagesC/sld001.htm](http://www.retechsystemsllc.com/PACT%20webpagesC/sld001.htm)
- [6] J.D.Hirshfelder,*Molecular thoery of gases and liquids*, John Wiley New York (1954).
- [7] *Report of the IUPAC. Submission on plasma chemistry*, Pure and Applied chem. 54 1221 (1982).
- [8] M.W.Chase *et al*,*JANAF Thermochemical Tables.*,J.Phys.Chem.ref.data, 3^eédition Vol 14 (1985).
- [9] JL.Delcroix et A.Bers, *Physique des plasmas, Tomes I,II*, InterEditions,(1994).
- [10] L.Silva, *Simulation des propriétés radiatives du plasma entourant un véhicule traversant une atmosphère planétaire à vitesse hypersonique*, Thèse univ Orléans (2004).
- [11] S.Chandrasekhar et E.Fermi, *Problems of gravitationnal stability in the presence of a magnetic field*, *Astrophys.J.*, 1 116-141 (1953).
- [12] Y.Cressault, *Propriétés des plasmas thermiques dans des mélanges Ar-H-Cu*, Thèse univ Paul Sabatier, (2001).
- [13] H.Amamou *et al*, *Correction of self-absorption spectral line and ratios of transition probabilities for homogeneous and LTE plasma*.*J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer* 18 747-763 (2002)

- [14] M.E.Rouffet, *Nouvelle méthode de diagnostique optique des plasmas ther-
miques.*, Thèse univ Paul Sabatier, Toulouse (2008).
- [15] A.M.Cabrera, *Modélisation de la cinétique chimique d'un plasma en extinction
dans un disjoncteur basse tension.*, Thèse univ Paul Sabatier Toulouse (2003).
- [16] B.Liani, R.Benallal and Z.Bentalha, *Modelling of a multi-temperature plasma
composition*, Chin.Phys.Lett.IOP, 12 3119 (2005).
- [17] C.L.Pekeris, *The rotation-vibration coupling in diatomic molecules*, Physical
review Vol 45 pp98-103 (1934).
- [18] M.Gongassian, *Étude théorique du rayonnement émis par un plasma SF₆* Thèse
univ Paul Sabatier, Toulouse (1986).
- [19] M.Gongassian and D.Schulter, *atoms, molécules and clusters*, 3 7, (1986).
- [20] R.Hannachi, *Etude Expérimentale et Propriétés Radiatives d'un Plasma Ther-
mique induit par impact LASER à la surface de milieux aqueux H₂O
CaCl₂/MgCl₂/NaCl*, Thèse univ Paul Sabatier Toulouse (2007).
- [21] Cabannes and J.Chapelle, *Spectroscopic plasma diagnostic, reactions under
plasma conditions*, vol 1, chap.7, Wiley Interscience, New York (1971).
- [22] L.M.Bibermann and G.E.Norman, *Opt.Spectrosc.*, 8, 230 (1960).
- [23] D.Schluter, *J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer* 5, 87 (1965).
- [24] I.P.Grant, *M.N.R.A.S.*, 118, 241 (1959).
- [25] R.Benallal *et al*, *Study of pressure and proportion influence on the non-LTE
plasma composition*, Theochem Elsevier 777 121-124 (2006).
- [26] R.Benallal *et al*, *Etude d'un plasma en déséquilibre thermique formé d'un mé-
lange CH₄ – Ar*, COST, 05 73 (2007).
- [27] M.I.Boulos *et al*, *Thermal plasmas, fundamentals and applications*, Plenum
Press, New York (1994).
- [28] G.Herzberg, *Spectra of diatomic molecules*, D. Van Nostrand Company Inc.,
Vol. I. Spectra of Diatomic Molecules, 2nd Ed., (1965).
- [29] X.Chen *et al*, *On the thermodynamic derivation of the Saha equation to 2T*,
*J.phys.D :appl.phys.*32, 1711-18 (1999).
- [30] Van de Sanden *et al*, *Phys. Rev.A* 40 5273 (1989).
- [31] I.P.Shkarafosky *et al*, *Particles kinetics of plasmas*, Addison-Wesley, Don Mills,
Ontario (1966).
- [32] T.Kihara *et al*, *J.Phys.Soc.Jpn.* 18 1043 (1963).
- [33] W.Lochte-Holtgreven, *Plasma Diagnostics*, John Wiley & Sons NY, Ch.3
(1968).

- [34] A.V.Potapov, *High temperature*, 4 55 (1966).
- [35] M.Huang *et al*, Spectrochim. Acta B 44 739 (1989).
- [36] K.P.Nick *et al*, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 32, 1 (1984).
- [37] J.M.de Regt, Rev.Sci.Instrum. 66 3228 (1995).
- [38] G.Traving, *Plasma diagnostics*, John Wiley & Sons NY,Ch.2 (1968).
- [39] G.Raynal *et al*, J. Phys. D : Appl, Phys. 28, 508-515 (1995).
- [40] S.Sahal-Brechot, Astron. & Astrophys. 1, 91-123, (1969).
- [41] J.Holtzmark, Ann.Physik 4 58, 577 (1919).
- [42] W.Z.Lenz, Physik 25 299 (1924).
- [43] V.Z.Weisskopf, Physik 75 287 (1932).
- [44] J.Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome, Leipzig (1914).
- [45] P.Debye, Physik.Z.20 160 (1919).
- [46] J.Seidel, Z. Naturforsch. 37a, 1195-1206 et 1207-14, (1977).
- [47] A.Masure *et al* Z. Naturforsch. 34a 473 (1979).
- [48] C.R.Vidal *et al*.A.J.S.S. 25 214 37 (1973).
- [49] Kenieth and R.Lang *Astrophysical formulae*, Springer-Verlag (1978).
- [50] J.C.Pecker and E.Schatzman *Astrophysique générale*, Masson, Paris (1959).
- [51] B.Liani, *Calcul du coefficient d'émission nette dans les plasmas thermiques formés de mélanges de gaz et de vapeurs métalliques*, Thèse univ Paul Sabatier, Toulouse (1992).
- [52] J.Menart *et al line by line method of calculating emission coefficients for thermal plasmas consisting of monoatomic species*, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 56 no.3,pp.377-398 (1996).
- [53] L.M. Biberman *heat transfert* , Sou.Res.vol2, n°5, p.88 (1970).
- [54] R.Sigel and JR Howell, *Thermal radiation heat transfert* , MC GRAW-HILL book company (1981).
- [55] W.Hermann et E.Schade, J.Q.S.R.T., 12, 1257, (1972).
- [56] H.Griem, *Spectral line broadening by plasma*, Academic Press, New-York, London (1974).
- [57] H.Griem, *Plasma spectroscopy*, Mc Graw-Hill (1969).
- [58] F.Schreier, *Voigt and complex error function- A comparaison of computational methods*, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 48,pp.743-762 (1992).

- [59] E.E.Whiting, *An empirical approximation to the Voigt profile*, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 8,pp.1379 (1968).
- [60] R.Siegel and J.R.Howell, *Thermal Radiation Heat Transfer*, McGraw-Hill, New York (1981).
- [61] J.J.Lowke and E.R. Capriotti, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 9, 207 (1969).
- [62] J.J.Lowke, J.Appl.Phys., 41, 2588 (1970).
- [63] J.J.Lowke, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 14, 111 (1974).
- [64] D.H. Sampson, *Radiative contribution to energy and momentum transport in a gas*, Interscience Publishers (1965).
- [65] H.E.Lee and L.E.Gram, J.Phys.D :Appl.Phys. 18 156 (1985).
- [66] R.I.W.Liebermann and J.J.Lowke, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 9, 207 (1969).
- [67] R.L.Kurucz and E.Peytremann, *A table of semi-empirical gf values*, Smithsonian Astrophysical Observatory-Special Report 362(NASA-CR-142879),(1975).
- [68] W.L.Wiese, M.W.Smith and B.M.Glennan, Atomic transition probabilities, NBS report NSRDS-NBS 4 (1966).
- [69] A.Essoltani *et al*, *Volumetric emission of argon plasma*, Plasma Chem.and Plasma Process. 14 437-450 (1994).
- [70] A.Gleizes *et al*, J.Phys.D. Appl.Phys.24, 1300 (1991).
- [71] H.W.Drawin and F.Emard, *Optical escape factors for bound-bound and free-bound radiation from plasmas*, Plasmaphys., 13 143-168 (1973).
- [72] D.W.Posener, Aust.J.Phys., 12, 184 (1959).
- [73] R.Benallal and B.Liani, *The radiative transfer of CH₄ – N₂ plasma arc*, AIP Conf.Proceed 1047, 136,139 (2008).
- [74] B.Liani, R.Benallal and M.Lemrini, *Radiation loss in cylindrical methane-argon plasma arc*, accepted for publication in Plasma Sci and Tech. IOP (2010).
- [75] D.L.Evans and R.S.Tankin, *Measurement of emission and absorption of radiation by argon plasma*,The Phys of Fluids 10, 1137 (1967).
- [76] U.Bauder, *Radiation from high pressure plasmas*, J applied physics, 39 (1968).
- [77] V.Aubrecht and M. Bartlova, *Net Emission Coefficients of Radiation in Air and SF₆ Thermal Plasmas*, Plasma Chem Plasma Process 29 :131–147 (2009).

Annexe A

Profils de Raies

Cet annexe présente succinctement les formulations mathématiques des profils de raie gaussien et lorentzien, ainsi que les formulations des convolutions de ces deux types de profils.

Les formules mathématiques d'un profil lorentzien et d'un profil gaussien s'écrivent respectivement

$$l(\lambda) = \frac{1}{1 + 4 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_L} \right)^2} \quad (\text{A.1})$$

$$g(\lambda) = \exp \left[-4 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_D} \right)^2 \right] \quad (\text{A.2})$$

L'aire de ces deux profils peut être intégrée analytiquement :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} l(\lambda) d\lambda = \frac{\pi}{2} \Delta\lambda_L$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\lambda) d\lambda = \Delta\lambda_D \sqrt{\frac{\pi}{4}}$$

On retrouve ainsi l'expression des profils de Lorentz et de Gauss normalisés

$$\bar{l}(\lambda) = \frac{1}{\Delta\lambda_L} \frac{2}{\pi} \frac{1}{1 + 4 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_L} \right)^2} \quad (\text{A.3})$$

$$\bar{g}(\lambda) = \frac{1}{\Delta\lambda_D} \sqrt{\frac{4}{\pi}} \exp \left[-4 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_D} \right)^2 \right] \quad (\text{A.4})$$

Désormais, nous allons utiliser exclusivement dans nos calculs l'expression des profils normalisés, et nous prenons comme notation $P_L(\lambda) \equiv \bar{l}(\lambda)$ et $P_D(\lambda) \equiv \bar{g}(\lambda)$.

A.1 Combinaison de plusieurs profils d'élargissement de raie

Les processus d'élargissement de raie étant nombreux et pouvant suivre un profil de raie gaussien ou lorentzien, il est important de connaître le profil de raie résultant de la convolution de différents processus d'élargissement.

Le profil résultant de la convolution de deux profils initiaux est donné par

$$h(\lambda) = f(\lambda) \otimes g(\lambda) \quad (\text{A.5})$$

ce qui correspond à résoudre indifféremment une des deux intégrales

$$h(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi)g(\lambda - \xi)d\xi \quad (\text{A.6})$$

$$h(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\lambda - \xi)g(\xi)d\xi \quad (\text{A.7})$$

A.1.1 Convolution de deux profils d'élargissement de Lorentz

Pour la convolution de deux profils d'élargissement lorentziens on a :

$$P_L(x) = P_{L_1}(x) \otimes P_{L_2}(x) \quad (\text{A.8})$$

$$= \frac{\Delta\lambda_{L_1}\Delta\lambda_{L_2}}{\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\xi^2 + \Delta\lambda_{L_1}^2} \frac{1}{(\xi - x)^2 + \Delta\lambda_{L_2}^2} d\xi \quad (\text{A.9})$$

$x = \lambda - \lambda_0$

En résolvant l'intégrale par la méthode des fractions partielles :

$$\frac{1}{\xi^2 + \Delta\lambda_{L_1}^2} \frac{1}{(\xi - x)^2 + \Delta\lambda_{L_2}^2} = \frac{A\xi}{\xi^2 + \Delta\lambda_{L_1}^2} + \frac{B}{\xi^2 + \Delta\lambda_{L_1}^2} + \frac{C(\xi - x)}{(\xi - x)^2 + \Delta\lambda_{L_2}^2} + \frac{D}{(\xi - x)^2 + \Delta\lambda_{L_2}^2} \quad (\text{A.10})$$

On obtient :

$$\begin{aligned} A &= -C = 2x\alpha \\ B &= (x^2 + \Delta\lambda_{L_2}^2 - \Delta\lambda_{L_1}^2)\alpha \\ D &= (x^2 - \Delta\lambda_{L_2}^2 + \Delta\lambda_{L_1}^2)\alpha \\ \alpha &= \frac{1}{(x^2 + \Delta\lambda_{L_1}^2 + \Delta\lambda_{L_2}^2)^2 - 4\Delta\lambda_{L_1}^2\Delta\lambda_{L_2}^2} \end{aligned}$$

On obtient alors, sachant que le profil est symétrique :

$$P_L(x) = \frac{\Delta\lambda_L}{\pi} \frac{1}{x^2 + \Delta\lambda_L^2} \quad (\text{A.11})$$

Avec $\Delta\lambda_L = \Delta\lambda_{L_1} + \Delta\lambda_{L_2}$

On vérifie que la convolution de deux profils lorentzien résulte en un profil également lorentzien. La largeur de raie à mi-hauteur résultante correspond à la somme des deux largeurs de raies initiales.

A.1.2 Convolution de deux profils d'élargissement de Gauss

Pour la convolution de deux profils d'élargissement gaussiens on a :

$$P_D(x) = P_{D_1}(x) \otimes P_{D_2}(x) \quad (\text{A.12})$$

$$= \frac{1}{\Delta\lambda_{D_1}\Delta\lambda_{D_2}} \frac{4}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-4\xi^2}{\Delta\lambda_{D_1}^2}\right) \exp\left[\frac{-4(\xi-x)^2}{\Delta\lambda_{D_2}^2}\right] d\xi \quad (\text{A.13})$$

Cette expression peut être remaniée de façon à obtenir la formule intégrable analytiquement du type

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-kx^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{k}}$$

On pose d'abord

$$P_D(x) = \frac{1}{\Delta\lambda_{D_1}\Delta\lambda_{D_2}} \frac{4}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-(a\xi^2 + b\xi + c)] d\xi \quad (\text{A.14})$$

Avec

$$a = 4 \frac{(\Delta\lambda_{D_1}^2 + \Delta\lambda_{D_2}^2)}{\Delta\lambda_{D_1}^2 \Delta\lambda_{D_2}^2}, \quad b = 8 \frac{x}{\Delta\lambda_{D_2}^2}, \quad c = 4 \frac{x^2}{\Delta\lambda_{D_2}^2}$$

On obtient

$$P_D(x) = \frac{1}{\Delta\lambda_{D_1}\Delta\lambda_{D_2}} \frac{4}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-a(\xi^2 + 2B\xi + C)] d\xi \quad (\text{A.15})$$

avec

$$B = b/2a \quad C = c/a$$

Soit

$$P_D(x) = \frac{K}{\Delta\lambda_{D_1} + \Delta\lambda_{D_2}} \frac{4}{\sqrt{\pi a}} \quad (\text{A.16})$$

Avec

$$K = \exp[-a(C - B^2)]$$

en remplaçant a , B et C par leurs valeurs correspondantes, on obtient :

$$P_D(x) = \frac{1}{\Delta\lambda_D} \sqrt{\frac{4}{\pi}} \exp\left(\frac{-4x^2}{\Delta\lambda_D^2}\right) \quad (\text{A.17})$$

Avec

$$\Delta\lambda_D = \Delta\lambda_{D_1}^2 \Delta\lambda_{D_2}^2$$

On vérifie que la convolution de deux profils gaussien résulte en un profil également gaussien. La largeur à mi-hauteur résultante correspond à la somme des carrés des deux largeurs de raies initiales.

A.1.3 Convolution d'un profil d'élargissement de Lorentz avec un profil d'élargissement de Gauss

Pour la convolution entre un profil lorentzien et un profil gaussien on a :

$$P_V(x) = P_L(x) \otimes P_D(x) \quad (\text{A.18})$$

$$= \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_D} \sqrt{\frac{1}{\pi^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\{-[(\xi - x)^2]/\Delta\lambda_D^2\}}{\xi^2 + \Delta\lambda_L^2} d\xi \quad (\text{A.19})$$

Si on fixe $y = (\xi - x)$, on obtient :

$$P_V(x) = \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_D} \sqrt{\frac{1}{\pi^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp[-y^2/\Delta\lambda_D^2]}{(y + x)^2 + \Delta\lambda_L^2} dy \quad (\text{A.20})$$

Cette fonction n'est malheureusement pas intégrable analytiquement et il faut soit intégrer numériquement l'expression, soit recourir à des expressions approchées.

Annexe B

Facteur de fuite

Les phénomènes d'absorption ont pour effet d'atténuer l'intensité du rayonnement sortant du plasma. Pour les prendre en compte dans les calculs, on peut faire intervenir un facteur, le facteur de fuite Λ_{ij} . Il représente le rapport entre le flux du rayonnement sortant du plasma dans les conditions réelles et le flux qui sortirait sans absorption. Ce facteur a été introduit par Drawin et Emard[71] pour un plasma isotherme d'épaisseur R :

$$\Lambda_{ij}(T, R) = \int_0^\infty P_{ij}(\lambda, T) \exp \left[-\frac{\tau_0 P_{ij}(\lambda, T)}{P_{ij}(\lambda_0, T)} d\lambda \right] \quad (\text{B.1})$$

où $P_{ij}(\lambda)$ est le profil de la raie issu de la transition i vers j et τ_0 l'épaisseur optique au centre de la raie.

$$\tau_0 = K_0 R P_{ij}(\lambda_0, T) = \frac{e^2}{mc} f_{ij} \bar{n}_i R P_{ij}(\lambda_0, T) \quad (\text{B.2})$$

avec f_{ij} la force d'oscillateur de la raie ; \bar{n}_i la densité moyenne des atomes absorbants ; R le rayon du plasma et $P_{ij}(\lambda_0, T)$ la valeur du profil au centre de la raie à une température T .

Quand le profil spectral dépend des élargissements de pression et de l'élargissement Doppler, il en résulte une convolution d'un profil lorentzien (dû aux élargissements de pression) et d'un profil gaussien (dû à l'élargissement Doppler) donnant un profil de Voigt (voir Annexe A).

Si on pose $z = y/\Delta\lambda_D$ et $\alpha = \Delta\lambda_L/\Delta\lambda_D$

On aura le profil sous la forme

$$P_V(z) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi^3} \Delta\lambda_D} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-z^2)}{(z - \Delta\lambda/\Delta\lambda_D)^2 + \alpha^2} dz \quad (\text{B.3})$$

Dans l'expression du facteur de fuite donnée par la relation B.1 on remplace le profil par l'expression B.3, d'où :

$$\Lambda(\tau_0, \alpha) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi^3} \Delta\lambda_D} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-z^2)}{(z - \Delta\lambda/\Delta\lambda_D)^2 + \alpha^2} dz \right) \exp \left[-\tau_0 \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-z^2)}{(z - \Delta\lambda/\Delta\lambda_D)^2 + \alpha^2} dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-z^2)}{z^2 + \alpha^2} dz} \right] d\Delta\lambda \quad (\text{B.4})$$

Si on pose $x = \Delta\lambda/\Delta\lambda_D$, on obtient :

$$\Lambda(\tau_0, \alpha) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-z^2)}{(z - x)^2 + \alpha^2} dz \right) \exp \left[-\tau_0 \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-z^2)}{(z - x)^2 + \alpha^2} dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-z^2)}{z^2 + \alpha^2} dz} \right] dx \quad (\text{B.5})$$

Et pour simplifier l'expression, on donne :

$$\Lambda(\tau_0, \alpha) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\alpha, x) \exp \left[-\tau_0 \frac{J(\alpha, x)}{J(\alpha, 0)} \right] dx \quad (\text{B.6})$$

avec

$$J(\alpha, x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-z^2)}{(z - x)^2 + \alpha^2} dz \quad (\text{B.7})$$

B.1 Calcul du coefficient d'émission nette des raies à l'aide du facteur de fuite

L'utilisation des facteurs de fuite dans le calcul du CEN est rigoureuse, tant que les raies ne se chevauchent pas. Cette méthode consiste à traiter le transfert radiatif de chaque raie isolée des autres raies, tout en prenant en compte de l'émission induite du rayonnement et du rayonnement continu superposé à la raie. L'équation dans sa forme développée s'écrit :

$$\varepsilon_N = \int_0^\infty (K'_{cont} + K'_0 P(\lambda)) B_\lambda \exp(- (K'_{cont} + K'_0 P(\lambda)) R) d\lambda \quad (\text{B.8})$$

K'_{cont} et K'_0 sont les termes correctifs de l'émission induite pour le rayonnement continu et celui du centre de la raie (pg.57) et $P(\lambda)$ le profil normalisé.

L'intervalle spectral découpé par une raie étant très faible, par rapport à tout le spectre, on peut considérer que la distribution spectrale B_λ et les termes correctifs de l'émission induite K'_{cont} et K'_0 comme étant des constantes dans cet intervalle.

Pour faire apparaître l'expression du facteur de fuite, on considère que le terme d'émission induite (dans l'exponentielle) est égal à 1. avec

$$K'_\lambda(r) = K_\lambda(r) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \right] \quad (\text{B.9})$$

En effet

- pour des raies dont la longueur d'onde est inférieure à 200 nm, le terme exponentielle est très petit.
- pour des raies dont la longueur d'onde est supérieure à 200 nm, celles-ci sont moins intenses et moins absorbées, l'influence de l'émission induite est donc négligeable.

Après avoir séparé le CEN du continuum qui sera calculé indépendamment de celui de la raie, l'équation B.8 pour une raie devient :

$$\varepsilon_N = B_{\lambda_0} K'_0 \exp(-K'_{cont} R) \int_0^\infty P(\lambda) \exp(-K'_0 P(\lambda) R) d\lambda \quad (\text{B.10})$$

L'intégrale correspond exactement à la définition du facteur de fuite, ce qui permet d'écrire sous la forme suivante :

$$\varepsilon_N = B_{\lambda_0} K'_0 \exp(-K'_{cont} R) \wedge (\tau_0, \alpha) \quad (\text{B.11})$$

Le facteur de fuite \wedge ne dépend que de τ_0 et de α (dans le cas d'un profil de Voigt). Les valeurs de ce facteur peuvent être calculées ou tirées de la littérature[71], ce qui évite de recalculer l'intégrale à chaque fois et réduit énormément le temps de calcul.

Etude du transfert radiatif dans un plasma réel

Résumé. Ce travail porte sur l'étude du transfert radiatif d'un plasma thermique issu du mélange CH_4-Ar soumis à une température allant de 5000 à 30000 K sous pression atmosphérique. Nous avons tout d'abord calculé sa composition chimique en *ETL* et en *NETL* tout en étudiant l'influence du dosage, de la pression et du paramètre exprimant l'écart à l'équilibre et nous avons discuté sur la validité des modèles utilisés pour le calcul, puis nous avons étudié les différents processus responsables du rayonnement pour pouvoir calculer le coefficient d'émission nette. Ce calcul a été réalisé dans le cas d'un plasma de forme cylindrique et isotherme, en considérant le chevauchement dans le calcul du transfert radiatif des raies. Cette approximation est valable près de l'axe où les gradients de température sont faibles. Nous avons pu obtenir un spectre réel d'absorption allant de 32 à 4500 nm avec un pas de 10^{-3} nm, qui nous a permis de calculer, à l'aide du langage FORTRAN, le coefficient d'émission nette souvent utilisé pour représenter les pertes d'énergie radiative dans la modélisation des arcs. Nos résultats ont été interprétés et comparés avec d'autres études théoriques utilisant une méthode dite « raie par raie », on en déduit que si on néglige le chevauchement des raies dans l'absorption radiative il y a surestimation du coefficient d'émission nette.

Abstract. This work concerns the radiative heat transfer study in mixture CH_4-Ar thermal plasma subjected to temperature range 5000 – 30000 K at atmospheric pressure. We calculated his chemical composition in *LTE* and in *NLTE* while studying the abundance influence, pressure and out equilibrium parameter and we discussed on the models validity used for calculation, then we studied the radiation processes to calculate the net emission coefficient. This calculation was carried out in the case of isothermal plasma in cylindrical geometry, by considering the overlapping in the radiative transfer calculation. This approximation is valid in the central region of the arc, where the variations in temperature are weak. We could obtain a real absorption spectrum from 32 to 4500 nm range with a 10^{-3} nm wave-length step, which enabled us to calculate, using language FORTRAN, the net emission coefficient used to represent the radiative losses energy in the arcs modeling. Our results were interpreted and compared with other theoretical studies using a “line by line” method, one deduces if one neglects the lines overlapping in radiative absorption the net emission coefficient is over-estimate.

هذا العمل يدور حول دراسة التحول الإشعاعي لبلازما حرارية مكون من خليط ($CH_4 - Ar$) في درجة حرارة تصل من 5000 حتى 30000 كالفن, و تحت ضغط جوي, بداية قمنا بحساب المكونات الكيميائية و ذلك في حالة *ETL* (توازن في التبادل الحراري الداخلي), ثم في حالة *NETL* (اللاتوازن في التبادل الحراري الداخلي) مع دراسة تأثير التركيز, الضغط و العوامل المعيرة عن الانزياح عن التوازن, و بعد ذلك تطرقنا إلى مصداقية النموذج المستعمل في الحساب, ثم إلى دراسة مختلف الظواهر المسؤولة عن الإشعاعية لكي نستطيع حساب معامل الانبعاث الصافي, هذا العمل حقق في حالة بلازما على شكل أسطوانة وفي حرارة ثابتة مع الأخذ بعين الاعتبار التداخلات لحساب التحول الإشعاعي للأشعة, هذا التقريب صالح قرب المحور حيث التغيرات في درجة الحرارة صغيرة, وقد استطعنا التحصل على طيف حقيقي للامتصاص يصل من 32 حتى 4500 نانومتر مع خطوة تساوي 10^{-3} نانومتر, حيث سمحت لنا لغة الفور ترون (*FORTRAN*) للقيام بهذه الحسابات, إن معامل الانبعاث الصافي يستعمل غالبا لتبيان ضياعات الطاقة الإشعاعية في نمذجة الأقواس الكهربائية, إن النتائج التي تحصلنا عليها قمنا بمراجعتها ومقارنتها مع نظريات أخرى التي تستعمل طريقة شعاع شعاع و قد استخلصنا أنه إذا أهملنا تداخل الأشعة في الامتصاص الإشعاعي ينتج عنه تنبأ ناقص لمعامل الانبعاث الصافي.

