



HAL
open science

Spectroscopie moléculaire : calcul de spectres, mesures des températures de rotation et de vibration dans les plasmas thermiques

Géraldine Faure

► **To cite this version:**

Géraldine Faure. Spectroscopie moléculaire : calcul de spectres, mesures des températures de rotation et de vibration dans les plasmas thermiques. Génie des procédés. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 1997. Français. NNT: . tel-00011621

HAL Id: tel-00011621

<https://theses.hal.science/tel-00011621v1>

Submitted on 15 Feb 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'Ordre : D.U. 955

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°: 161

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
(Spécialité : Physique des plasmas)

par

Géraldine BONTEMPS – FAURE

**SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE : CALCUL DE SPECTRES,
MESURES DES TEMPERATURES DE ROTATION ET DE
VIBRATION
DANS LES PLASMAS THERMIQUES**

Soutenue publiquement le 5 Décembre 1997, devant la commission
d'examen :

MONTRET J.-C.	Président
CERNOGORA G.	Rapporteurs
FAUCHAIS P.	
AUBES M.	Examineurs
COITOUT H.	
LEFORT A.	

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques (LAEPT) CNRS UPES A 6069 de l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand).

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur **A. LEFORT** pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et dirigé mes travaux avec le plus grand soin. Je le remercie également pour avoir su me motiver tout au long des ces trois années, pour avoir consacré autant de temps à la correction de mon manuscrit et pour sa participation au jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **P. FAUCHAIS**, Directeur du Laboratoire Céramiques Nouvelles et Traitements de Surface de Limoges, de bien avoir voulu être rapporteur et examiner ce travail avec autant de soins. La pertinence de ses remarques a été pour moi un aiguillon irremplaçable à la rédaction finale de ce document.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur **G. CERNOGORA**, du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas de Paris, de bien avoir voulu être rapporteur de cette thèse Je le remercie également pour ses remarques constructives et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur **M. AUBES**, Maître de conférence au Centre de Physique des Plasmas et leurs Applications de Toulouse, de bien avoir voulu participer à ce jury et de m'avoir éclairé de son point de vue si précis.

Je tiens également à remercier le Professeur **J.C. MONTRET**, du Laboratoire de Physique Corpusculaire de Clermont-Ferrand, de sa présence à ce jury et d'avoir accepté de le présider.

Je remercie Monsieur **H. COITOUT**, Maître de conférence à l'Université d'Auvergne, pour son soutien, son aide et d'avoir bien voulu participer à ce jury.

J'adresse tous mes sincères remerciements à Monsieur **P. ANDRE**, Maître de conférence à l'Université Blaise Pascal, pour son appui scientifique sans faille et sa disponibilité tout au long de cette thèse.

Je tiens également à remercier le Docteur **S. SHKOL'NIK** pour les discussions scientifiques très fructueuses et très constructives qui m'ont permis d'améliorer la perception des différents problèmes que j'ai pu rencontrer.

Je remercie les techniciens du laboratoire, Monsieur **P. ANDRE** pour son aide et particulièrement Monsieur **R. PELLET** pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux.

Une pensée particulière à mademoiselle **E. MAOUHOUB**, Docteur, pour son amitié quotidienne et sa gentillesse et à Monsieur **J. ONDET**, Doctorant, pour son énergie communicative.

Je salue tous les membres du laboratoire, je les remercie pour leur amitié et leur sympathie qui ont su me mettre dans les meilleurs conditions pour cette thèse.

Merci à Joël, Peggy et Robbie qui m'ont apporté une aide précieuse.

J'adresse une pensée enfin à mon mari et à ma fille qui savent désormais combien il est parfois difficile de partager l'existence d'un doctorant.

SOMMAIRE

Introduction.....

Chapitre I : Calculs de spectres moléculaires diatomiques.....

I.1 Introduction

I.2 Classification des états électroniques -Structure multiplets

I.3 Courbes d'énergie potentielle et énergie totale de la molécule

I.4 Les couplages entre le mouvement électronique et la rotation de la molécule compte tenu du spin

I.5 Propriétés de symétrie des niveaux de rotation de quelques états électroniques

I.6 Règles de sélection

I.7 Spectres électroniques

I.8 Détermination des températures de rotation et de vibrational

I.9 Utilisation du code de calcul

Chapitre II : Dispositifs Expérimentaux.....

I.10 Introduction

I.11 La Flamme oxy-acétylénique

I.12 La chambre de Maecker

I.13 La torche à plasma ICP (Inductively Coupled Plasma)

I.14 La décharge entre deux électrodes liquides

I.15 Conclusion

Conclusion.....

Annexe A : Le second système positif de N_2 et le premier système négatif de N_2^+

Annexe B : Le système de Swan de C_2

Annexe C : Le système violet de CN.....

Bibliographie.....

INTRODUCTION

Les plasmas thermiques sont des gaz constitués d'une part d'électrons, et d'autre part d'ions, de molécules et d'atomes se présentant dans leur état fondamental, ou dans des états excités. L'ensemble est électriquement neutre. Deux états d'équilibre sont définis : l'équilibre chimique et l'équilibre thermique. Lorsque les deux équilibres sont réalisés alors le plasma est dit à l'équilibre thermodynamique.

L'équilibre chimique est atteint lorsque les concentrations des diverses espèces ne varient plus au cours du temps et donc toutes les réactions chimiques sont équilibrées.

Différents équilibres thermodynamiques peuvent être définis. Les principales lois qui régissent l'état d'équilibre thermodynamique complet (ETC) sont :

- la distribution des vitesses des particules suit une loi de Maxwell,
- la distribution de la population des niveaux excités d'un atome ou d'une molécule est donnée par la distribution de Boltzmann,
- l'équilibre d'ionisation est donné par la loi de Saha,
- la distribution spectrale du rayonnement est dictée par la loi de Planck et
- la relation entre la température et la pression totale est donnée par la loi de Dalton.

Lorsque l'équilibre thermodynamique complet n'est pas réalisé on peut considérer que l'équilibre est réalisé localement, c'est ce que l'on appelle l'équilibre thermodynamique local (ETL). Toutes les lois de l'ETC s'appliquent de manière locale, sauf celle de Planck.

L'état microscopique du plasma est caractérisé par les fonctions de distributions citées précédemment qui définissent des températures qui ont des significations physiques différentes.

Du fait de la faible masse des électrons par rapport aux autres espèces du plasma on définit deux températures de translation relatives aux énergies cinétiques des électrons et des espèces lourdes. Le déséquilibre thermique θ est le rapport entre la température électronique et la température des espèces lourdes. Chacune de ces températures est solution de la distribution des vitesses suivant la loi de Maxwell appliquée à l'espèce considérée.

De plus, du fait des collisions inélastiques qui ont lieu dans le plasma, les atomes peuvent être dans des états excités et ils reviennent à leur état fondamental en émettant un ou plusieurs photons. Il en est de même pour les molécules. Ainsi plusieurs températures internes sont définies : la température d'excitation atomique, les températures de vibration et de rotation. Les températures internes permettent de connaître les distributions des niveaux d'énergie correspondants aux niveaux atomiques, aux niveaux de vibration ou de rotation des molécules.

Les plasmas hors d'équilibre thermique sont caractérisés par l'existence de plusieurs températures. En effet, dans ce cas on considère les températures de translation et les températures internes qui sont les valeurs pour lesquelles la distribution de Boltzmann est satisfaite. Les atomes possèdent deux températures : la température de translation et la température d'excitation électronique. Les espèces diatomiques possèdent quatre températures : la température de translation, la température de rotation T_{ROT} , la température de vibration T_{VIB} et la température d'excitation électronique diatomique.

Les températures sont des paramètres physiques importants pour évaluer le degré de déséquilibre, pour calculer la composition du plasma et les coefficients de transport [Andr-1] [Aubr-1]. Un logiciel de composition par

minimisation de l'énergie libre de Gibbs à l'équilibre et hors de l'équilibre thermique a été élaboré au sein du laboratoire [Andr-1]. Ce code nécessite de connaître les différentes températures et donc de fixer les hypothèses de calcul qui n'ont jamais été justifiées jusqu'à présent par l'expérience.

Il est nécessaire de préciser par l'expérience les températures. Différentes méthodes peuvent être employées, par exemple, l'utilisation de laser, de sondes ou des techniques de spectroscopie d'absorption et d'émission. Les sondes qui peuvent être de différents types (Langmuir, enthalpiques) ont un inconvénient majeur : elles perturbent le plasma pendant la mesure puisqu'elles sont introduites dans celui-ci. Les techniques relatives aux lasers comme la fluorescence induite par laser (LIF) demandent un équipement conséquent. Au laboratoire nous disposons de plusieurs spectromètres équipés d'analyseurs optiques multicanaux (OMA) possédant chacun une matrice CCD : un spectromètre très haute résolution THR 1500 Jobin & Yvon, un spectromètre Acton M1230 et un spectromètre Chromex ST138. Une méthode facile à mettre en œuvre par ce matériel est la spectroscopie optique d'émission. L'analyse spectroscopique du rayonnement émis par un plasma est un excellent moyen de diagnostic, car elle ne perturbe pas le plasma et c'est une des méthodes les moins onéreuses. Son seul inconvénient est l'impossibilité de détecter des états non radiatifs.

Le laboratoire dispose de matériel performant pour analyser la lumière. A partir de spectres moléculaires diatomiques enregistrés avec ce type de matériel, les températures de rotation et de vibration ne peuvent pas être déterminées par la méthode de la pente de Boltzmann du fait de la structure même du spectre (structure multiplet) et quelque fois de la résolution de celui-ci. La méthode de la pente de Boltzmann consiste à placer sur un graphe

dont les ordonnées sont $\ln\left(\frac{I}{\sigma^4 \times S_{J,J''}}\right)$ et les abscisses l'énergie de rotation, les

points des transition observés. Lorsque la distribution est celle de Boltzmann, les points forment une droite dont le coefficient directeur est fonction de la température de rotation. Cette méthode peut aussi être appliquée sur la distribution des niveaux vibrationnels. La simulation des bandes moléculaires n'est pas une méthode nouvelle en elle-même, puisqu'elle est utilisée depuis plusieurs années. Cependant avec le développement des moyens informatiques, il est possible de rendre cette technique plus performante notamment dans la comparaison des spectres, et dans la possibilité d'améliorer différents paramètres (constantes spectroscopiques, profil de raie) et de faire évoluer le programme suivant les cas expérimentaux. De plus, l'informatique permet de s'adapter très facilement aux diverses expériences et aux matériels d'acquisition de données utilisées.

Dans le domaine de la spectroscopie moléculaire rien n'existait au LAEPT, ce qui pénalisait ce dernier dans la connaissance des plasmas présentant des espèces diatomiques. Durant ma thèse, j'ai donc conçu et réalisé un code de calcul permettant de simuler des spectres moléculaires diatomiques et d'accéder ainsi aux valeurs expérimentales des températures de rotation et de vibration en comparant le spectre mesuré avec les spectres simulés. Ce travail a nécessité une recherche bibliographique importante. L'application de ce programme s'est faite sur différents types de plasmas : une flamme, un arc électrique, une torche ICP et une décharge lumineuse.

Ce mémoire comporte deux chapitres principaux ainsi que des annexes où sont regroupées une partie des données nécessaires à ce travail.

Le premier chapitre est divisé en deux parties . La première est consacrée à un rappel, sur la structure des molécules, nécessaire à l'utilisation correcte du logiciel. La deuxième est consacrée plus spécialement au code de calcul :

- sa structure,
- la démarche de programmation
- son mode d'utilisation pour déterminer les températures de rotation et de vibration.

Le deuxième chapitre expose divers dispositifs expérimentaux pour appliquer la méthode de détermination des températures suivant différentes situations expérimentales.

Le premier dispositif utilisé est le chalumeau oxy-acétylénique. Son étude par spectroscopie optique d'émission est juste un moyen de vérifier et de contrôler la validité du programme informatique. Le but ultime de cette expérience est l'étude d'une décharge luminescente créée entre deux électrodes liquides. Ce dispositif est réalisé par l'équipe du Docteur Shkol'nik de l'Institut Physico-Technique de Saint-Pétersbourg. Ce sujet fait partie d'une collaboration internationale entre le laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques de Clermont-Ferrand et le laboratoire que dirige le Dr. Shkol'nik. Entre ces deux études, le dispositif de la chambre de Maecker construite par le laboratoire LAEPT ainsi que les mesures spectroscopiques effectuées sur ce plasma sont exposées. Un plasma couplée inductivement de type torche est utilisé pour l'étude des rejets polluants des centrales thermiques au charbon. En conclusion, nous exposerons les perspectives envisagées à la suite de ce travail.

Des annexes détaillées sur la molécule d'azote, l'ion N_2^+ , les radicaux C_2 et CN complètent ce manuscrit.

CHAPITRE I
CALCUL DE SPECTRES MOLECULAIRES
DIATOMIQUES

I.1 Introduction

A des températures inférieures à 15000 K les spectres d'émission d'un plasma de gaz poly-atomiques montrent des bandes moléculaires à partir desquelles les températures de rotation et de vibration ou la population des états excités peut être déterminées. Néanmoins il faut noter que suivant la complexité des spectres moléculaires, les résultats obtenus dépendent non seulement des espèces et des bandes observées mais aussi du pouvoir de résolution du monochromateur utilisé.

A partir des états excités des molécules diatomiques, il est possible d'observer différentes transitions représentées sur la [figure I-1](#) :

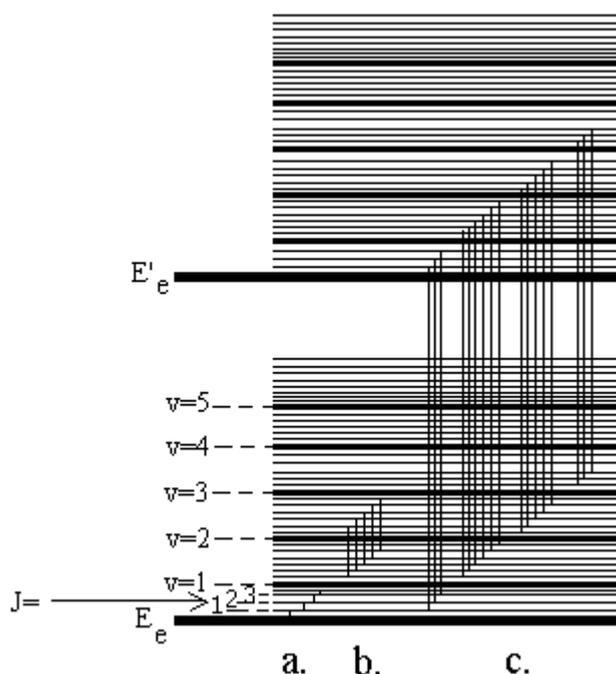


Figure I- 1 : Diagramme de Grotrian représentant les niveaux d'énergie d'une molécule (sans respecter les ordres de grandeur) et quelques transitions.

- a- transitions du spectre de rotation
- b- transitions d'une bande de vibration-rotation
- c- transitions d'un système de bande

Des transitions purement rotationnelles au sein d'un état électronique et d'un niveau de vibration peuvent avoir lieu c'est ce que l'on appelle un spectre de rotation. De tels spectres se situent dans l'infrarouge lointain ou dans le domaine des radiofréquences. Lorsque l'on a des transitions rotationnelles qui s'effectuent entre deux niveaux de vibration au sein d'un même état électronique, ce spectre est dit de vibration-rotation. Par exemple on peut citer le spectre infrarouge de CO dont le domaine en longueur d'onde se situe entre 1,2 et 4,7 μm (Figure I-2). Des spectres d'émission électronique peuvent être observés le plus souvent dans le domaine du visible ou du proche visible, ils représentent des transitions rotationnelles entre deux niveaux électroniques de la molécule (ce qui définit un système), suivant l'état de vibration de chacun des états électroniques on définit alors ce que l'on appelle une bande vibrationnelle du système étudié. Les spectres étudiés dans ce manuscrit font partie de cette troisième catégorie.

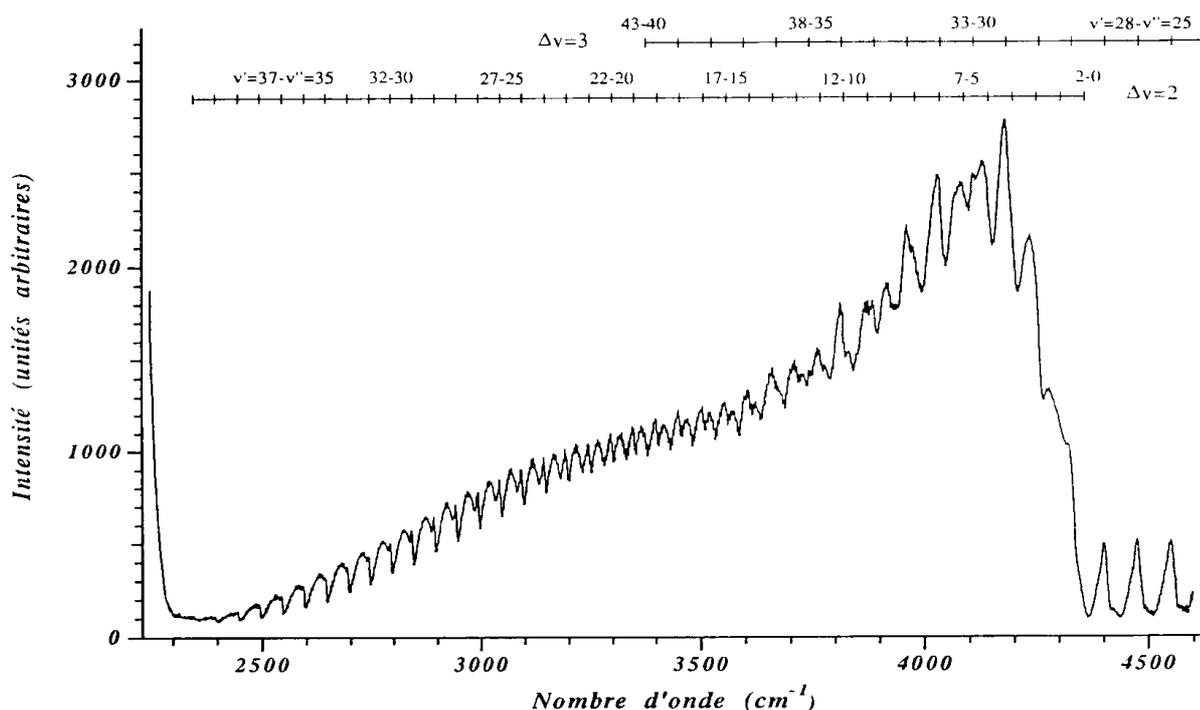


Figure I- 2 : Spectre expérimental (spectre infrarouge du premier harmonique de CO) , réalisé avec une résolution de $4,6 \text{ cm}^{-1}$ à 4000 cm^{-1} (demi largeur à mi-hauteur), sur lequel a été reporté la position des différentes têtes de bande. [Piar-1].

La finalité de ce chapitre est la présentation de la mise en œuvre d'un logiciel qui permet de calculer des spectres de molécules diatomiques. Il est précisé comment ce logiciel a été conçu et réalisé et les informations dont il faut disposer pour l'utiliser dans des conditions optimales. La démarche suivie dans ce premier chapitre comporte trois étapes principales.

La première concerne la structure de la molécule diatomique. Des rappels sur la classification des états électroniques des molécules diatomiques, sur les différents couplages pouvant exister et sur les expressions des états d'énergies pris en compte dans le code de calcul sont explicités. Un travail de bibliographie a été effectué sur les molécules diatomiques et plus spécialement sur les radicaux CN, C_2 , l'ion N_2^+ et la molécule N_2 . Les caractéristiques relatives à ces composés sont données dans les annexes A, B, C, mais les propriétés générales des molécules diatomiques sont décrites dans ce chapitre. Cette étude des caractéristiques des molécules diatomiques est nécessaire de façon à pouvoir construire et élaborer le code de calcul qui permet de simuler les spectres émis par les états excités des molécules diatomiques.

La construction de spectres moléculaires constitue la deuxième étape de ce chapitre.

Enfin, la troisième partie concerne la méthode de détermination des températures de rotation et de vibration : deux paramètres du plasma caractérisant la distribution des états de la molécule. Ce chapitre se clôture par un paragraphe où les différentes étapes d'utilisation du code de calcul sont mentionnées aussi bien pour le calcul de spectre que pour la détermination des températures de rotation et de vibration (T_{ROT} , T_{VIB}).

I.2 Classification des états électroniques - Structure multiplets

Une molécule diatomique possède plusieurs états électroniques d'où une classification semblable à celle utilisée pour les atomes.

Les différents moments angulaire intervenant dans la molécule diatomique sont :

Le moment angulaire orbital \vec{L}

Le moment angulaire de spin \vec{S}

Le moment de rotation des noyaux qui est toujours perpendiculaire à l'axe passant par les deux noyaux \vec{N} .

I.2.1 Moment angulaire orbital \vec{L}

Les molécules diatomiques présentent un axe de symétrie de révolution qui est l'axe internucléaire. La projection du moment angulaire orbital des électrons sur cet axe est une constante du mouvement (Figure I-3). \vec{L} est la résultante de tous les vecteurs moments cinétiques et $\hbar M_L$ est sa composante sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique M_L peut prendre $(2L+1)$ valeurs différentes.

$$\begin{aligned} |\vec{L}| &= \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad L=0,1,2,\dots \\ M_L &= L, L-1, L-2, \dots, -L \end{aligned} \quad (I.1)$$

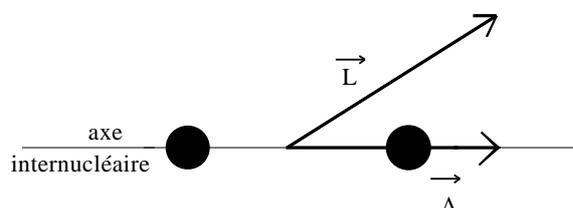


Figure I- 3 : Représentation du moment angulaire orbital.

$\vec{\Lambda}$ est le vecteur représentant la projection du moment angulaire orbital \vec{L} sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique Λ peut prendre les valeurs $0,1,2,\dots,L$. On nomme les états correspondants aux valeurs de Λ par des lettres grecques majuscules.

Λ	0	1	2	3
États	Σ	Π	Δ	Φ

Tableau I- 1 : Dénomination des états électroniques suivant les valeurs de Λ .

A l'exception de l'état Σ , tous les états sont dégénérés deux fois car M_L peut prendre deux valeurs $+\Lambda$ et $-\Lambda$.

I.2.2 Moment angulaire de spin \vec{S}

La structure multiplet de la molécule est due au spin des électrons dont la résultante est \vec{S} . Le nombre quantique S est entier ou demi-entier suivant le nombre d'électrons (pair ou impair).

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad (I.2)$$

Cas où $\Lambda \neq 0$: Il y a un champ magnétique interne résultant du mouvement orbital des électrons dont la direction est suivant l'axe internucléaire. La composante du moment angulaire de spin sur cet axe est une constante du mouvement $\hbar M_S$. \vec{M}_S noté $\vec{\Sigma}$ est la projection du spin \vec{S} sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique Σ peut prendre $2S+1$ valeurs telles que $\Sigma = -S, -S+1, \dots, S$.

Cas où $\Lambda = 0$: Il n'y a pas de champ magnétique interne résultant du mouvement orbital des électrons d'où $\vec{\Sigma}$ n'est pas défini.

I.2.3 Moment angulaire total des électrons $\vec{\Omega}$

Le moment angulaire total des électrons autour de l'axe internucléaire est $\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}$.

$\vec{\Sigma}$ et $\vec{\Lambda}$ ont la même direction (axe internucléaire) d'où Ω est un nombre quantique tel que $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$

Deux cas sont à considérer suivant l'état singulet ou multiplet de l'état électronique :

(i) Cas où $\Lambda \neq 0$: Σ peut prendre $2S+1$ valeurs différentes donc Ω peut prendre $2S+1$ valeurs différentes pour un Λ donné. A partir de là on peut exprimer l'énergie électronique d'un terme multiplet par $T_e = T_0 + A\vec{\Lambda}\vec{\Sigma}$. T_0 est l'énergie électronique lorsque l'on néglige le spin, A est la constante de couplage, Λ est la projection du moment électronique orbital sur l'axe internucléaire et Σ la projection du spin résultant sur cet axe. Les niveaux d'énergie d'un même terme multiplet moléculaire avec $\Lambda \neq 0$ sont équidistants.

(ii) Cas où $\Lambda = 0$: L'état est singulet.

En spectroscopie, on indique l'état électronique de la molécule de la manière suivante :

$$\text{Lette}^{2S+1}[\Lambda]_{\Omega}$$

La "Lettre" symbolise un état électronique d'énergie T_e . On utilise une lettre latine. Par convention, X représente l'état fondamental et normalement, A, B, C..., a, b, ... les états d'énergies supérieures. On utilise la lettre majuscule pour des états de même multiplicité que X, et des lettres minuscules pour des états de multiplicité différentes de X. Cette convention n'est pas toujours respectée notamment pour la molécule N_2 . Par exemple pour le radical C_2 l'état fondamental a la configuration suivante $X^1\Sigma_g^+$ il est singulet. Les états électroniques dont la multiplicité est différente de 1 sont notés avec des petites lettres : $a^3\Pi_u, d^3\Pi_g$. Pour N_2 , l'état fondamental est $X^1\Sigma_g^+$ et les états électroniques du second système de cette molécule qui sont triplets sont notés : $B^3\Pi_g, C^3\Pi_u$ avec des lettres majuscules tandis que tous les états électroniques singulets de N_2 sont notés avec des lettres minuscules.

I.2.4 Propriétés de symétrie de la fonction d'onde électronique.

Tout plan contenant l'axe internucléaire est un plan de symétrie. Considérons une symétrie par rapport à un plan de symétrie pour un état électronique non dégénéré c'est-à-dire un état Σ , si la fonction de cet état se transforme suivant:

$$\Psi \rightarrow +\Psi \text{ alors on note l'état } \Sigma^+$$

$$\Psi \rightarrow -\Psi \text{ alors on note l'état } \Sigma^-$$

Maintenant si les deux noyaux de la molécule ont même charge alors le champ dans lequel se déplacent les électrons admet un centre de symétrie. Considérons la transformation suivante :

$$x_k \rightarrow -x_k ; y_k \rightarrow -y_k ; z_k \rightarrow -z_k \quad (I.3)$$

et si la fonction d'onde se transforme suivant :

$\Psi \rightarrow +\Psi$ alors la fonction d'onde est dite paire et on note l'état avec la lettre g en indice.

$\Psi \rightarrow -\Psi$ alors la fonction d'onde est dite impaire et on note l'état avec la lettre u en indice.

(g = gerade, u = ungerade). Par exemple, l'état électronique $^3\Pi_u$ est triplet ($2S+1=3$), $\Lambda=1$, et la fonction d'onde de cet état électronique est dite impaire. Elle change de signe lors de la transformation (I.3).

I.3 Courbes d'énergie potentielle et énergie totale de la molécule

Il est intéressant de représenter les énergies potentielles des différents états électroniques de la molécule diatomique, de façon à visualiser rapidement leurs états de sortie ou encore appelés états de dissociation, les distances internucléaires d'équilibre et les différents états électroniques les uns par rapport aux autres pour interpréter d'éventuels phénomènes de perturbations. Cela sera développé dans la première partie de ce paragraphe. Dans un second temps, les expressions des énergies électroniques, vibrationnelles, et rotationnelles seront explicitées.

I.3.1 Courbes d'énergie potentielle

La fonction utilisée pour représenter l'énergie potentielle en fonction de la distance internucléaire est celle donnée par Morse :

$$U(r) = D'_e \times \left\{ 1 - \exp(-\beta \times (r - r_e)^2) \right\} \quad (I.4)$$

$$\text{avec } \beta = \frac{2\beta_e}{r_e}$$

β_e est fonction des constantes spectroscopiques de l'état électronique considéré. (β_e sera explicitée dans la partie I.3.2. (équation (I.17)).

D'_e est l'énergie de dissociation référencée par rapport au minimum (Figure I-5) et r_e est la distance d'équilibre entre les deux noyaux. Quand r tend vers l'infini U se rapproche de la valeur de D'_e et lorsque $r = r_e$, U est minimum.

D'autres fonctions potentielles ont été élaborées par exemple par Hulburt & Hirschfelder [Hulb-1], Rees [Rees-1], Linnett [Linn-1], [Vaid-1]. Ici, le but n'est pas l'étude des interactions atome - atome en détail, mais d'avoir une bonne représentation des états électroniques de la molécule étudiée [Herz-1]. Cette

fonction énergie de potentielle (I.4) représente assez bien la réalité, du fait qu'elle introduit la notion d'énergie de dissociation et sa forme mathématique nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger.

A partir de cette énergie potentielle des états électroniques, il faut ajouter l'énergie cinétique de la molécule en rotation ce qui conduit à la relation [Peke-1] :

$$U(r, J) = D'_e \times \left\{ 1 - \exp(-\beta(r - r_e)^2) \right\} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{8\pi^2 c\mu r^2} \quad (I.5)$$

Dans ce cas, suivant les valeurs du nombre quantique de rotation J on peut visualiser les états dits stables et instables (Figure I-4). Ces derniers indiquent que la molécule ne reste pas à l'état moléculaire mais qu'elle se dissocie. Sur la figure I-4 sont représentées les énergies potentielles calculées à partir de (I.5) de l'état électronique $a^3\Pi_u$ du radical C_2 avec $v=0$ pour différentes valeurs de J. On remarque que lorsque J devient voisin de 300 la molécule est dans un état instable, la courbe de potentielle ne présente plus de distance d'équilibre et ainsi la molécule se dissocie. De plus, le calcul du nombre maximum de rotation pour l'état ($a^3\Pi_u, v=0$) J_{max} par la méthode des potentiels effectifs d'Herzberg [Fauc-1] donne une valeur égale à 238.

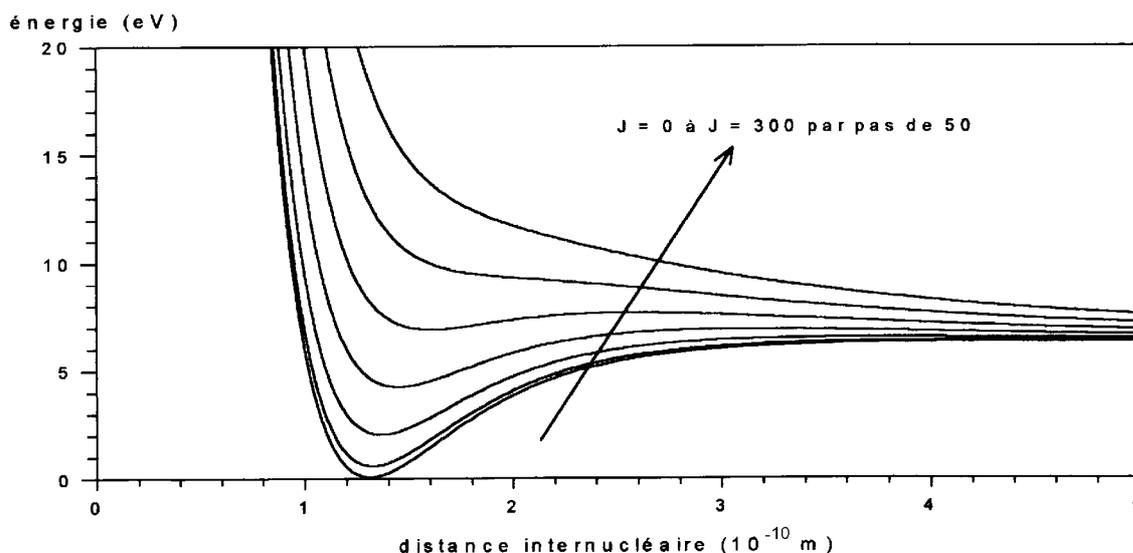


Figure I- 4: Représentation des énergies potentielles $\hat{U}(r, J)$ de l'état $a^3\Pi_u$ du radical C_2 avec $v=0$ et pour différentes valeurs du nombre quantique J (0 à 300 par pas de 50).

I.3.2 Energie totale de la molécule diatomique

L'énergie totale de la molécule diatomique dans un état électronique est donnée dans l'approximation de Born Oppenheimer par :

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (I.6)$$

où E_e est l'énergie électronique, E_v est l'énergie de vibration et E_r est l'énergie de rotation. On peut écrire l'expression précédente en terme spectral, nous obtenons :

$$T = T_e + G(v) + F_v(J) \quad (I.7)$$

$$\text{avec } T_e \gg G(v) \gg F_v(J) \quad (I.8)$$

v et J sont les nombres quantiques de vibration et de rotation respectivement.

$$T = \frac{E}{hc}, \quad T \text{ s'exprime en } \text{cm}^{-1}.$$

Dans la suite on parlera d'énergie mais en fait ce sont des termes spectraux, exprimés en cm^{-1} .

I.3.2.1 Energie électronique

L'énergie électronique peut être écrite sous la forme déjà explicitée au [paragraphe I.2.3](#).

$$T_e = T_0 + A \vec{\Lambda} \vec{S} \quad (I.9)$$

Le terme $A \vec{\Lambda} \vec{S}$ est additionné au terme T_0 de non interaction. Il tient compte du couplage entre le spin total \vec{S} et l'axe internucléaire. La grandeur A dépend de l'état électronique et est appelée constante de couplage du spin. Suivant le type de couplage qui existe dans la molécule ce terme peut être négligé devant T_0 .

I.3.2.2 Structure vibration - rotation

Plusieurs modèles prenant en compte séparément la vibration et la rotation des noyaux ont été établis. Cependant, il semble naturel de supposer que la vibration et la rotation ont lieu simultanément d'où l'utilisation du modèle du rotateur-vibrant. De plus, la structure fine des spectres observés confirme la possibilité de mettre en œuvre ce modèle.

La fonction d'onde rotation - vibration de la molécule s'écrit :

$$\Psi_{vr} = \Psi_r(\theta, \varphi) \times \frac{1}{r} \times \Psi_v(r - r_e) \quad (I.10)$$

avec Ψ_r est la fonction d'onde de rotation et Ψ_v est la fonction d'onde de vibration.

Energie de vibration

L'énergie de vibration pour un état électronique donné est définie par :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 + \dots \quad (I.11)$$

v est le nombre quantique de vibration. ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, $\omega_e z_e$... sont des constantes spectroscopiques qui s'expriment en cm^{-1} et satisfont aux inégalités suivantes :

$$\omega_e \gg |\omega_e x_e| \gg |\omega_e y_e| \gg |\omega_e z_e| \quad (I.12)$$

On peut noter que le premier terme de l'équation (I.11) représente le terme vibrationnel quand les vibrations sont supposées être harmoniques.

Soit $G(0)$ l'énergie de vibration nulle d'un état électronique. Si cette énergie est prise comme niveau de référence (Figure I-5), alors l'énergie de vibration de l'état vibrationnel v est donnée par l'équation (I.13).

$$\left. \begin{aligned}
 G_0(v) &= G(v) - G(0) = \omega_0 \times v - \omega_0 x_0 \times v^2 + \omega_0 y_0 \times v^3 - \omega_0 z_0 \times v^4 + \dots \\
 \text{avec : } \omega_0 &= \omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4} \omega_e y_e + \frac{1}{8} \omega_e z_e \\
 \omega_0 x_0 &= \omega_e x_e - \frac{3}{2} \omega_e y_e - \frac{3}{2} \omega_e z_e \\
 \omega_0 y_0 &= \omega_e y_e + 2 \omega_e z_e \\
 \omega_0 z_0 &= \omega_e z_e
 \end{aligned} \right\} \quad (I.13)$$

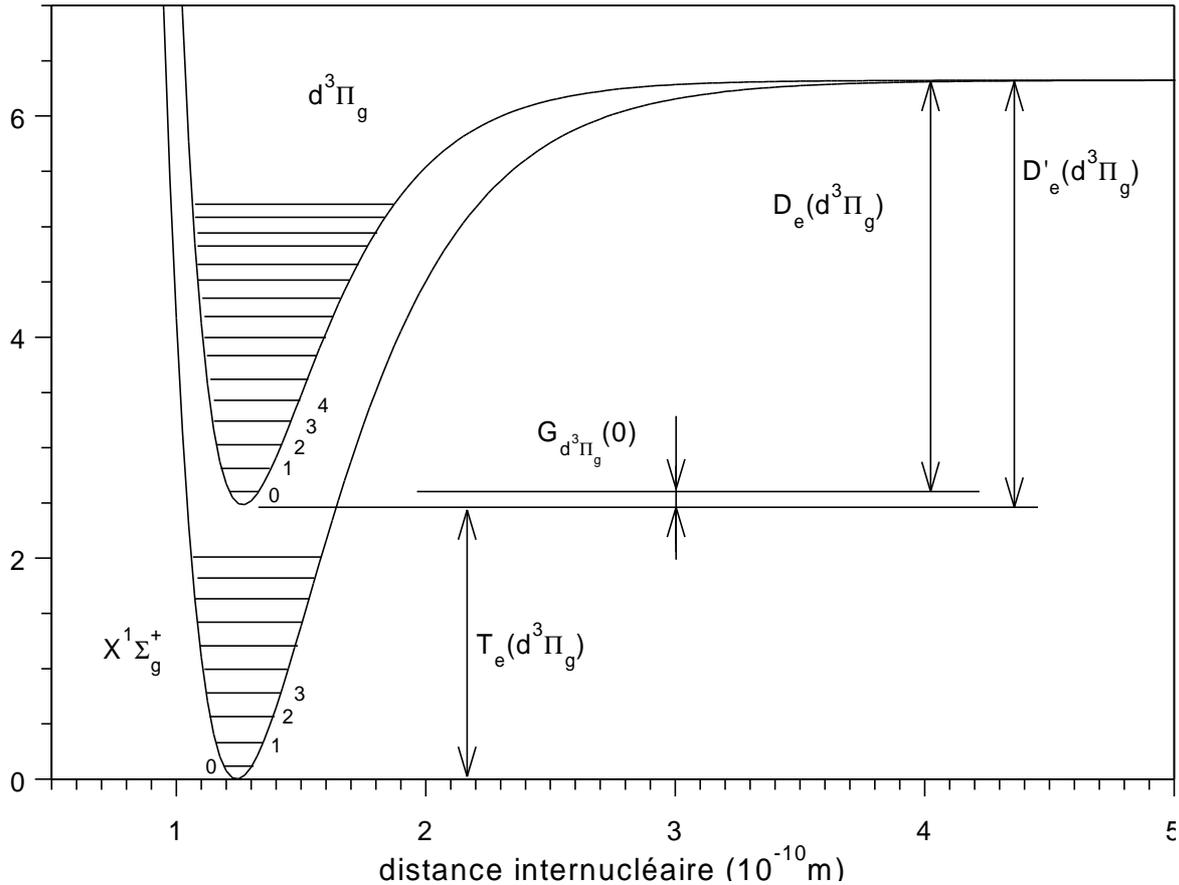


Figure I- 5: Représentation des différentes notations utilisées. Etats $X^1\Sigma_g^+$ et $d^3\Pi_g$ de la molécule C_2 . Dans cette figure la référence est celle du puits de potentiel.

Energie de rotation

La molécule diatomique est assimilée à une toupie symétrique [Barc-1] ("the symmetric top") [Herz-1] qui tient compte de l'interaction entre la vibration et la rotation des noyaux alors l'énergie de rotation s'écrit de la manière suivante en termes spectraux (cm^{-1}) :

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (I.14)$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad \text{et} \quad D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (I.15)$$

$$\text{avec } \alpha_e \ll B_e \text{ et } \beta_e \ll D_e \quad (I.16)$$

B_e et D_e (cm^{-1}) sont données par les relations :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}; \quad D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \quad (I.17)$$

μ étant la masse réduite de la molécule diatomique et r_e la distance internucléaire à l'équilibre.

Il est préférable d'utiliser les valeurs données dans les tables des valeurs de B_e et D_e lorsqu'elles existent plutôt que les formules (I.17) qui sont empiriques. En effet les valeurs tabulées sont le plus souvent le résultat de mesures et les formules (I.17) nous pose des problèmes notamment lors du calcul des nombres quantiques maximums J_{max} ou la méthode utilisée est la méthode des potentiels effectifs de Herzberg [Fauc-1].

De même pour α_e et β_e :

$$\beta_e = D_e \left(\frac{8\omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5\alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24B_e} \right) \text{ et } \alpha_e = \frac{6\sqrt{\omega_e x_e B_e^3}}{\omega_e} - \frac{6B_e^2}{\omega_e} \quad (I.18)$$

L'expression précédente de $F_v(J)$ (I.14) est en fait une expression simplifiée. Pour faire un traitement plus rigoureux, il faut se référer à l'ouvrage de Istvan Kovacs [Kova-1] où il donne les formules générales applicables à tout type d'état électronique mais aussi tous les termes de correction qui tiennent compte de diverses interactions telles que :

- les interactions spin - orbite : interaction entre le moment magnétique associé au moment angulaire orbital électronique et le moment magnétique associé au spin,
- les interactions spin - spin : interaction entre les moments magnétiques dipolaires des spins électroniques,
- les interactions spin - rotation : interaction entre le spin des électrons et le champ magnétique créé par rotation des noyaux,
- le passage d'un mode de couplage à un autre est fonction de la vitesse de rotation de la molécule (ce que l'on appelle les cas intermédiaires).

La structure fine des énergies des niveaux rotationnels sera explicitée suivant la molécule et suivant l'état électronique considéré dans les annexes correspondant aux caractéristiques des molécules et radicaux étudiés (CN, C₂, N₂, N₂⁺).

L'énergie d'un niveau électronique donné (e) dans un état de vibration donné (v) et dans un état rotationnel donné (J) vaut en première approximation :

$$T = T_e + \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (I.19)$$

Dans l'expression (I.19) la partie rotationnelle est une forme approchée. Pour tenir compte de la structure fine des spectres moléculaires, les différents couplages existant au sein de la molécule, qui font l'objet du paragraphe suivant, doivent être pris en compte.

I.4 Les couplages entre le mouvement électronique et la rotation de la molécule compte tenu du spin

Dans la molécule il existe plusieurs moments angulaires. Suivant le mode de leur association, on peut ainsi distinguer plusieurs cas de couplage, mais aussi plusieurs cas de découplage suivant en outre la valeur du nombre quantique de rotation J . De plus, toutes ces interactions entre les différents moments angulaires de la molécule jouent un rôle important dans les expressions des énergies de rotation $F_v(J)$.

I.4.1 Les différents couplages énoncés par Hund

Dans la molécule diatomique les différents moments angulaires tels que le spin électronique \vec{S} , le moment orbital électronique \vec{L} et le moment de rotation pure de la molécule \vec{N} , forment une résultante que l'on note \vec{J} . Le cas simple qui ne demande pas de traitement particulier est l'état électronique $^1\Sigma$ puisque $\Lambda=0$ et $S=0$ donc le moment angulaire total \vec{J} est le moment angulaire de rotation des noyaux \vec{N} , on a ainsi un rotateur simple. Pour les autres états il faut distinguer les différents modes de couplages qui ont été étudiés par Hund.

Les cas (a) et (b) sont les plus importants des couplages donnés par Hund. Ils correspondent aux cas des molécules dites légères donc celles le plus couramment étudiées.

I.4.1.1 Cas (a) de Hund

Dans ce cas, l'interaction entre la rotation nucléaire et le mouvement des électrons est très faible. Tandis que le moment angulaire électronique est fortement couplé avec l'axe internucléaire (la rapide précession de \vec{L} autour de l'axe internucléaire crée un important champ magnétique associé à $\vec{\Lambda}$). L'interaction magnétique entre les vecteurs \vec{S} et $\vec{\Lambda}$ est forte. \vec{S} est couplé fortement avec l'axe internucléaire, précessionne autour de lui et fait donc avec lui un angle constant de telle sorte que la composante axiale de \vec{S} est quantifiée. Σ peut prendre $2S+1$ valeurs : $-S, \dots, S-1, S$.

Dans ce cas, on peut écrire $\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{S}$ avec $\Omega = |\Lambda + S|$. Pour des valeurs de Λ et S données, Ω peut prendre $2S+1$ valeurs. ($\Omega = \Lambda - S, \dots, \Lambda + S$). $\vec{\Omega}$ est combiné avec le moment angulaire de rotation des noyaux \vec{N} (sans spin nucléaire) pour former un moment angulaire résultant de la molécule \vec{J} : $\vec{J} = \vec{N} + \vec{\Omega}$ (Figure I-6). \vec{J} a une amplitude constante, une direction fixe autour de laquelle \vec{N} et $\vec{\Omega}$ précessionnent (plus lentement que \vec{L} et \vec{S} autour de l'axe de symétrie). $\vec{\Omega}$ est la projection de \vec{J} sur l'axe internucléaire.

Pour un Ω donné, J prend les valeurs $\Omega, \Omega+1, \Omega+2, \dots$. Les niveaux où $J < \Omega$ n'existent pas.

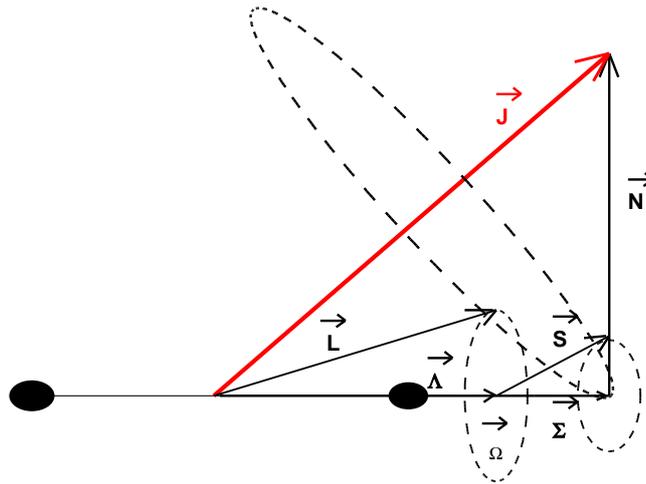


Figure I- 6: Représentation vectorielle du couplage de type (a) de Hund.

I.4.1.2 Cas (b) de Hund

Comme pour le cas (a) de Hund, \vec{L} précessionne rapidement autour de l'axe internucléaire de la molécule et Λ est quantifié mais le champ magnétique associé à \vec{L} est faible donc l'interaction entre \vec{L} et \vec{S} est petite en comparaison avec l'effet de la rotation de la molécule sur le spin. \vec{S} n'est pas du tout couplé à l'axe de symétrie, par conséquent $\vec{\Sigma}$ n'existe pas et $\vec{\Omega}$ n'est pas défini. \vec{L} et \vec{N} qui sont respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe internucléaire, forment une résultante \vec{K} autour de laquelle \vec{L} et \vec{N} précessionnent. $\vec{K} = \vec{L} + \vec{N}$. Le nombre quantique correspondant K peut prendre les valeurs entières: $\Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \dots$

\vec{K} et la résultante des spins \vec{S} forment alors le moment angulaire total \vec{J} dans une direction fixe autour de laquelle ils précessionnent doucement en comparaison avec la rotation moléculaire. $\vec{J} = \vec{K} + \vec{S}$ (Figure I-7).

Pour une valeur de K donnée, J peut prendre les valeurs $J = K+S, K+S-1, \dots, (K-S)$.

Par conséquent, chaque niveau K est composé de $2S+1$ sous niveaux.

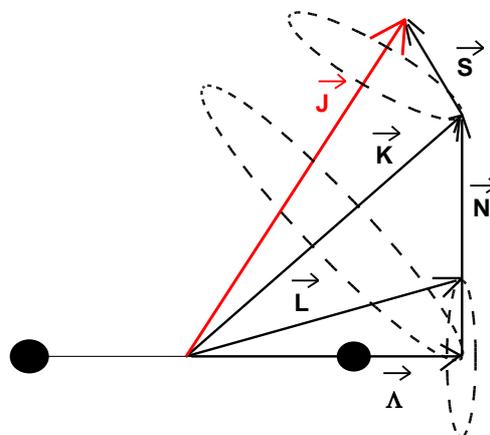


Figure I- 7: Représentation vectorielle du couplage de type (b) de Hund.

I.4.1.3 Cas (c) de Hund

Dans certains cas, particulièrement pour les molécules lourdes, l'interaction entre \vec{L} et \vec{S} peut être plus forte que l'interaction avec l'axe internucléaire. Dans ce cas \vec{L} et \vec{S} ne sont pas définis. \vec{L} et \vec{S} forment une première résultante notée \vec{J}_a qui est fortement couplée avec l'axe internucléaire. $\vec{\Omega}$ est la composante de \vec{J}_a sur l'axe internucléaire. Ce couplage est similaire à celui d'un atome dans un champ électrique faible quand l'effet Paschen-Back n'intervient pas. Les moments angulaires électronique $\vec{\Omega}$ et de rotation des noyaux \vec{N} forment la résultante \vec{J} (de façon similaire au cas (a)) (Figure I-8).

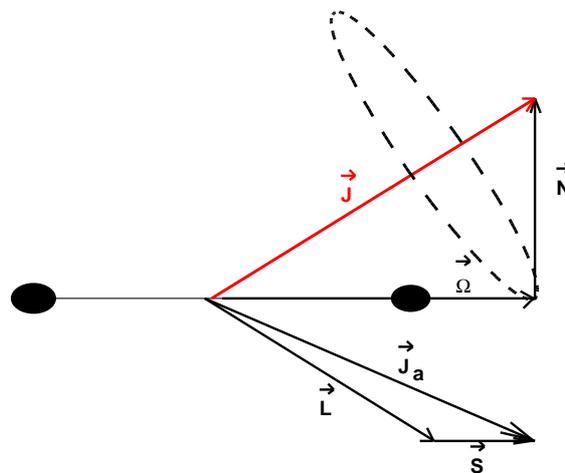


Figure I- 8: Représentation vectorielle du couplage de type (c) de Hund.

I.4.1.4 Cas (d) de Hund

Dans ce cas, le couplage entre \vec{L} et l'axe internucléaire est très faible tandis qu'entre \vec{L} et l'axe de rotation l'interaction est forte. Le moment angulaire de la rotation des noyaux est appelé dans ce cas \vec{R} , la valeur de la composante R est quantifiée, $R = 0, 1, 2, \dots$

Les moments angulaires \vec{R} et \vec{L} sont additionnés vectoriellement sans tenir compte du spin donnant le moment angulaire total noté \vec{K} . Le nombre quantique correspondant K peut prendre les valeurs $K=(R+L), (R+L-1), \dots, |R-L|$ pour une valeur de R donnée. Donc K peut prendre $2L+1$ valeurs pour chaque R, excepté quand $R < L$.

Les moments angulaires \vec{K} et \vec{S} forment le moment angulaire total \vec{J} . Cependant, habituellement, dans le cas (d) de Hund, le couplage entre \vec{K} et \vec{S} est si faible qu'ils peuvent être ignorés et ainsi on utilise seulement \vec{K} (Figure I-9)

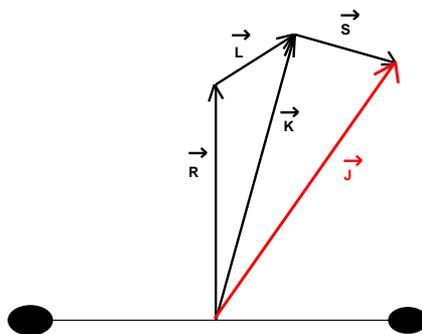


Figure I- 9: Représentation vectorielle du couplage de type (d) de Hund.

I.4.1.5 Cas intermédiaire

Les deux couplages les plus répandus et les plus usuels sont les cas (a) et (b) de Hund. Tous les états Σ ($\Lambda=0$) sont classés dans le cas (b) de Hund, tandis que tous les autres états peuvent être aussi bien dans le cas (a) ou (b) selon l'importance du couplage entre \vec{S} et $\vec{\Lambda}$ et par rapport à celui de \vec{S} et le reste de la molécule. Si aucun des deux ne peut être négligé alors les états seront dans un cas de couplage intermédiaire.

Certains auteurs (Kovacs et Budo) ont défini des critères pour différencier les cas (a) et (b). Soit Y la constante de couplage entre \vec{S} et $\vec{\Lambda}$.

$$|Y| = \frac{A}{B} \quad \text{avec} \quad A = \frac{h}{8\pi^2 I_A c} \quad \text{et} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_B c} \quad \text{où } I_A \text{ représente le moment}$$

d'inertie des électrons en rotation libre autour de l'axe internucléaire et I_B représente le moment d'inertie de la molécule autour d'un axe perpendiculaire à l'axe internucléaire.

Différents critères sont établis suivant la valeur absolue de Y :

Si $|Y| \gg J(J+1)$ alors le couplage est du type (a) et si $|Y| \ll J(J+1)$ alors le couplage est du type (b).

Finalement, on peut avoir des passages du cas (a) vers le cas (b) quand le nombre quantique de rotation J augmente.

Si Y est positif alors l'état électronique est dit normal ou régulier c'est le cas pour l'état $B^3\Pi_g$ de N_2 . Si Y est négatif alors l'état est dit inversé.

I.4.2 Phénomène de découplage

Les cas de Hund décrits précédemment représentent des cas limites idéaux. Ils sont tout de même une bonne approximation des spectres observés. Cependant, on observe certaines déviations plus ou moins importantes à partir de ces cas limites. Les phénomènes tels que le dédoublement Λ , le découplage L et le découplage de spin S sont décrits dans les paragraphes suivants.

I.4.2.1 Dédoublement Λ ou découplage par rotation

Dans les cas (a) et (b) de Hund, l'interaction entre la rotation des noyaux \vec{N} et \vec{L} a été négligée. Plus la molécule tourne vite, plus cette interaction sera grande, ce qui lève la dégénérescence des états électroniques ayant $\Lambda \neq 0$ en deux niveaux de parité opposée. Donc l'énergie de rotation se scinde en deux pour chaque valeur de J . En général, cette séparation augmente avec la rotation donc avec J . Ce dédoublement est présent pour tous les états ayant $\Lambda \neq$

0, on l'appelle le dédoublement lambda (Λ -type doubling) [Herz-1], [Mull-2]. De plus, ce dédoublement est plus important pour les états Π ($\Lambda=1$) que pour les états ayant $\Lambda>1$.

I.4.2.2 Transition du cas (b) vers le cas (d) (découplage L)

Le dédoublement Λ discuté précédemment peut être regardé comme le commencement d'une transition graduelle du couplage de la molécule depuis le cas (a) ou (b) vers le cas (d). Nous considérons maintenant la complète transition mais seulement du cas (b) vers le cas (d) puisque celle ci est la seule transition observée dans la pratique (par exemple, pour quelques états électroniques de He_2 et H_2). Pour ces molécules, il arrive que l'interaction entre le moment angulaire orbital \vec{L} et l'axe internucléaire soit très faible. Ainsi, pour des niveaux rotationnels plus élevés, cette interaction est dépassée par l'interaction du moment angulaire orbital \vec{L} avec l'axe rotationnel (cas (d)). Donc plus la rotation augmente, plus \vec{L} se découple de l'axe internucléaire.

I.4.2.3 Transition du cas (a) vers le cas (b) (découplage spin)

Les états électroniques Σ appartiennent strictement au cas (b) de Hund tandis que les autres états électroniques Π , Δ , ... appartiennent fréquemment aux cas intermédiaires du cas (a) et (b) de Hund. Pour ces états (mise à part les molécules H_2 , He_2 et quelques hybrides) habituellement le cas (a) est une bonne approximation lorsqu'il n'y a pas de rotation ou une très faible rotation, c'est-à-dire que S est tellement couplé avec Λ qu'une résultante Ω est définie. Cependant, si la séparation multiplet n'est pas trop importante, quand J augmente, la vitesse de rotation de la molécule devient comparable avec la vitesse de précession de S autour de Λ et finalement lorsque J augmente d'avantage, l'influence de la rotation moléculaire prédomine. Par conséquent, S est découplé de l'axe internucléaire et forme avec K le moment angulaire total J en accord avec le cas (b). Ce processus est appelé le "spin uncoupling".

I.5 Propriétés de symétrie des niveaux de rotation de quelques états électroniques

On considère la transformation suivante $(x_k, y_k, z_k) \rightarrow (-x_k, -y_k, -z_k)$ qui s'applique à toutes les particules de la molécule (électrons et noyaux). Si la fonction d'onde totale reste inchangée par cette transformation alors dans ce cas le niveau rotationnel est dit positif, sinon si la fonction d'onde change de signe, le niveau rotationnel considéré est dit négatif. Les figures des paragraphes I.5.1. et I.5.2. (Figures I-10 à I-16) sont issues de l'ouvrage de P. Barchewitz [Barc-1].

I.5.1 Cas des molécules hétéronucléaires

On utilise les notations introduites dans le paragraphes I.4 suivant les cas de couplages de Hund.

Pour l'état électronique $^1\Sigma$, $\Lambda=0$ et $S=0$ donc nous avons N qui coïncide avec J.

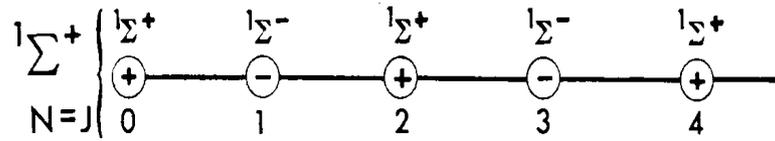


Figure I- 10: Caractères de symétrie des niveaux de rotation d'un état électronique ${}^1\Sigma^+$ pour une molécule hétéronucléaire.

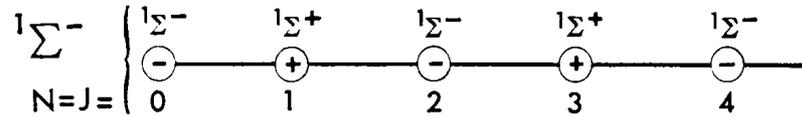


Figure I- 11: Caractères de symétrie des niveaux de rotation d'un état électronique ${}^1\Sigma^-$ pour une molécule hétéronucléaire.

Pour l'état électronique ${}^2\Sigma$, $\Lambda=0$ et $S=1/2$ donc nous avons $J = N \pm 1/2$ soit:

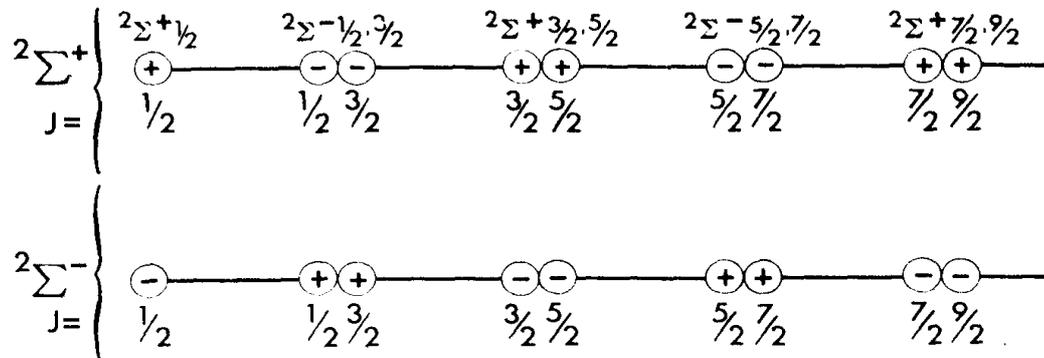


Figure I- 12: Caractères de symétrie des niveaux de rotation d'un état électronique ${}^2\Sigma$ pour une molécule hétéronucléaire.

Pour l'état électronique Π , $\Lambda=1$ et on a la restriction suivante $J \geq 1$. En ce qui concerne l'état ${}^1\Pi$ $S=0$ et en tenant compte du dédoublement Λ qui sépare les états + et -, on a les propriétés de symétrie suivantes :

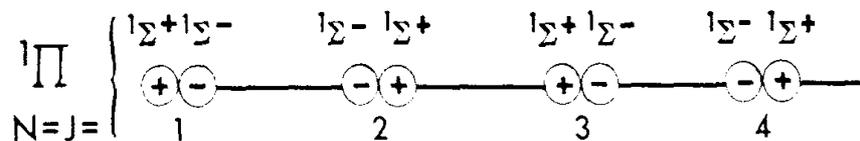


Figure I- 13: Caractères de symétrie des niveaux de rotation d'un état électronique ${}^1\Pi$ pour une molécule hétéronucléaire.

Dans l'état ${}^2\Pi$, $S=1/2$, dans le cas (a) de Hund le nombre quantique $\Omega = \Lambda + \Sigma$ vaut $1/2$ et $3/2$. Ainsi on définit deux états électroniques ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$. Le nombre quantique J (selon le cas (a) de Hund) est tel que $J \geq \Omega$; $J = N + \Omega$. En tenant compte du dédoublement Λ on a donc les propriétés suivantes de symétrie :

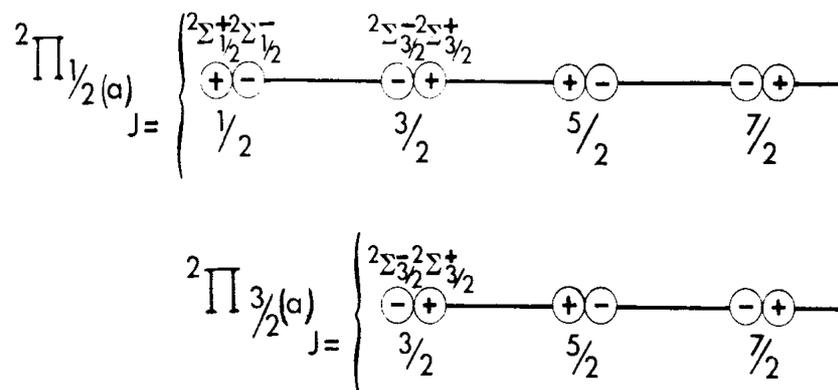


Figure I- 14: Caractères de symétrie des niveaux de rotation d'un état électronique ${}^2\Pi$ dans le cas (a) de Hund pour une molécule hétéronucléaire.

Si le cas (b) de Hund est considéré pour cet état électronique, alors le nombre quantique K est défini ($K=\Lambda+N$ avec $K \geq \Lambda$ ici $K \geq 1$). Le nombre quantique J est défini par $J=K+S$. Ainsi le schéma de la [figure I-15](#) représente les propriétés de symétrie en tenant compte du dédoublement Λ .

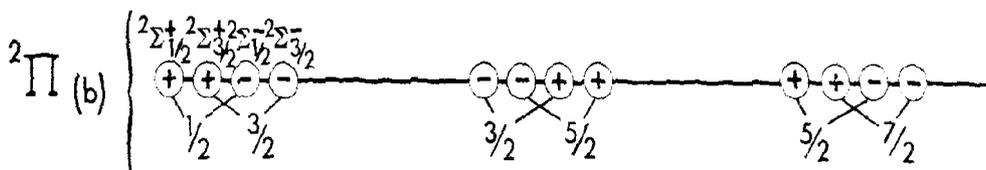
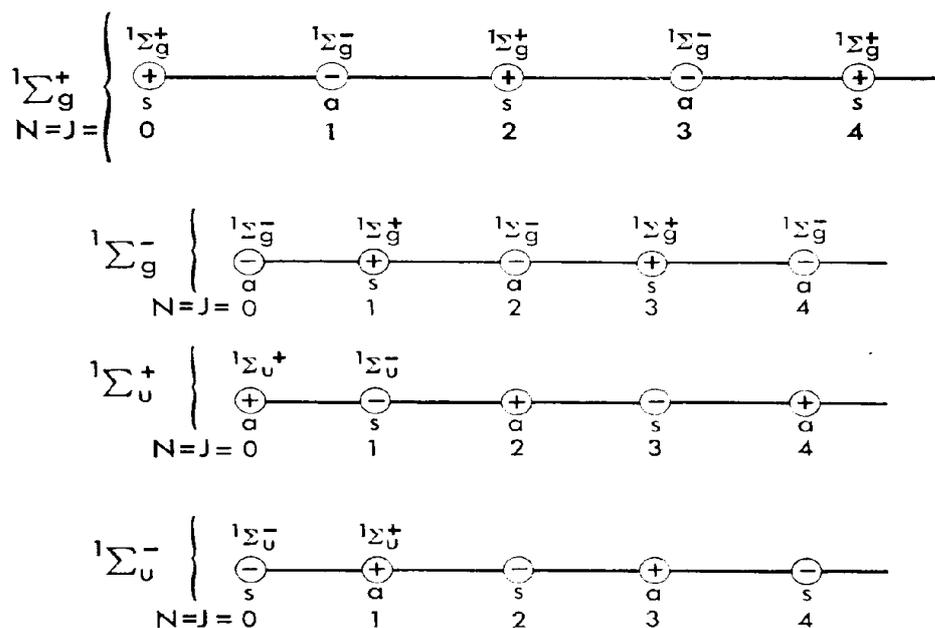


Figure I- 15: Caractères de symétrie des niveaux de rotation d'un état électronique ${}^2\Pi$ dans le cas (b) de Hund pour une molécule hétéronucléaire.

I.5.2 Cas des molécules homonucléaires

Par rapport au paragraphe précédent il faut introduire en plus le caractère s ou a (§I.2.4.) (caractère symétrique ou antisymétrique de la fonction d'onde totale). Les schémas de la [figure I-16](#) tiennent compte de ce facteur de symétrie et des remarques du paragraphe précédent.



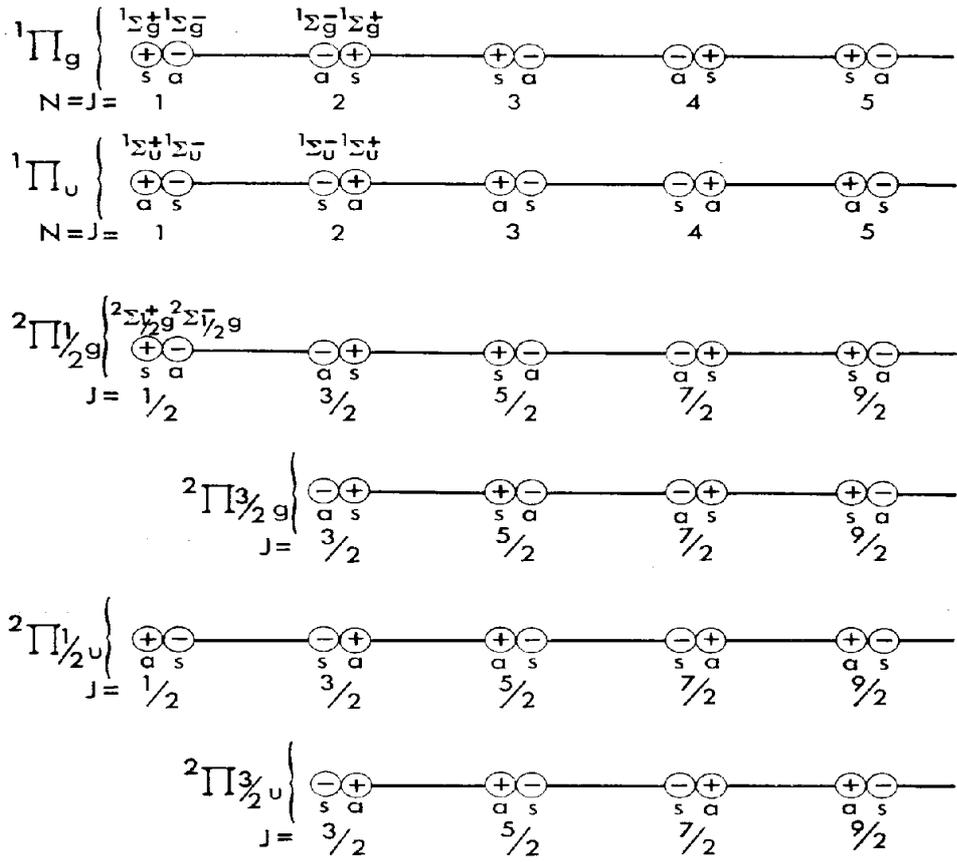


Figure I- 16: Caractères de symétrie des niveaux de rotation des états électroniques $1\Sigma, 1\Pi, 2\Pi$ pour des molécules homonucléaires.

I.6 Règles de sélection

Elles sont déterminées à partir de la mécanique quantique et donnent les transitions autorisées.

I.6.1 Cas général

Les règles de sélection entre deux états électroniques sont très complexes. Elles dépendent du type de couplage de chaque état électronique et souvent les couplages dépendent du nombre quantique de rotation J. On distingue les règles de sélection indépendantes des couplages et celles qui sont dépendantes du type de couplage.

Pour tout système la règle de sélection sur le nombre quantique J du moment angulaire total est la suivante :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ avec la restriction } J = 0 \nrightarrow J = 0 \quad (\text{I.20})$$

et $\Delta J = J' - J''$.

Des règles de sélection sont établies suivant les symétries des états électroniques mis en jeu dans la transition.

De façon générale on a suivant les symétries, les règles suivantes :

$$+ \leftrightarrow - \quad + \leftrightarrow + \quad - \leftrightarrow - \quad (\text{I.21})$$

Si la molécule est homonucléaire, les règles de sélection sont :

$$s \leftrightarrow s \quad a \leftrightarrow a \quad s \leftrightarrow a \quad (\text{I.22})$$

Si les noyaux ont la même charge alors

$$g \leftrightarrow u \quad g \leftrightarrow g \quad u \leftrightarrow u \quad (\text{I.23})$$

I.6.2. Suivant les cas de Hund

I.6.2.1 Règles de sélection lorsque les deux états électroniques appartiennent au cas (a) ou au cas (b) de Hund

Le nombre quantique Λ est défini pour les deux cas (a) et (b) de Hund, ainsi la sélection se fait suivant $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$. Donc les transitions suivantes sont autorisées : $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$, $\Sigma \leftrightarrow \Pi$, $\Pi \leftrightarrow \Pi$... tandis que les transitions $\Sigma \leftrightarrow \Delta$ etc. ... ne sont pas autorisées. De plus, il faut noter que l'état électronique Σ^+ ne se combine pas avec l'état Σ^- donc on a $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$, $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$, $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$. Cependant, Σ^+ comme Σ^- se combinent avec les états Π . La résultante S est définie et ainsi on a $\Delta S = 0$, ce qui veut dire que seuls les états de même multiplicité peuvent se combiner.

I.6.2.2 Règles de sélection valables seulement lorsque les deux états électroniques appartiennent au cas (a) de Hund.

Dans le cas (a) de Hund le nombre quantique Σ est défini (composante du spin sur l'axe internucléaire). Si les deux états mis en jeu dans la transition appartiennent au cas (a) de Hund alors on a $\Delta\Sigma = 0$. De plus Ω est défini et la règle s'énonce de la manière suivante $\Delta\Omega = 0, \pm 1$. Si $\Omega = 0$ pour les deux états électroniques alors la restriction suivante doit être appliquée : $\Delta J = 0$ est interdit pour $\Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0$ seulement $\Delta J = \pm 1$ est autorisé. Une des conséquences par exemple, la branche Q n'existe pas pour la composante ${}^3\Pi_0 \leftrightarrow {}^3\Pi_0$ d'une transition ${}^3\Pi \leftrightarrow {}^3\Pi$.

I.6.2.3 Règles de sélection valables seulement lorsque les deux états électroniques appartiennent au cas (b) de Hund.

K est défini, et si les deux états appartiennent au cas (b) de Hund alors on a $\Delta K = 0, \pm 1$ avec la restriction $\Delta K = 0$ est interdit pour des transitions $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$.

I.7 Spectres électroniques

Dans ce paragraphe l'étude porte sur la méthode et le schéma synoptique pour obtenir un spectre électronique calculé. L'obtention du spectre final se fait en plusieurs parties. La première consiste à calculer les longueurs d'onde autorisées susceptibles d'être émises ainsi nous définirons ce que l'on appelle les branches P, Q et R. Puis le calcul des intensités de chaque raie émise suivant différents paramètres sera développé et c'est aussi dans cette partie que les températures de rotation et de vibration seront introduites. Le profil de raie est déterminé, la convolution peut être effectuée pour ensuite parvenir au spectre final pour une température de rotation et une température de vibration fixées.

Dans la suite les lettres primées correspondent à l'état électronique supérieur tandis que les lettres doublement primées représentent l'état inférieur. En spectroscopie d'émission, l'état supérieur (respectivement inférieur) est l'état initial (respectivement final) de la transition.

I.7.1 Longueurs d'onde

Pour calculer les longueurs d'onde, la séquence que l'on souhaite étudier d'un

système électronique est fixée. Ainsi à l'aide de la règle de sélection principale $\Delta J=0,\pm 1$ les transitions autorisées par la mécanique quantique sont déterminées et le calcul des longueurs d'onde correspondant à chacune des transitions peut s'effectuer. De plus, le fait d'exprimer les énergies en terme spectral (cm^{-1}) nous permet par simple différence d'obtenir directement le nombre d'onde (cm^{-1}). Les longueurs d'onde calculées sont celles théoriquement émises dans le vide. Pour pouvoir identifier et faire des comparaisons sur les valeurs des longueurs d'onde, il nous faut effectuer une correction par l'indice n de réfraction de l'air. Cet indice est fonction de la température et de la pression de l'air [Hand-1], [Hand-2] :

(Dans les expressions suivantes [Hand-1], [Hand-2], les longueurs d'onde doivent être exprimées en Angstroms.)

- 15°C, 760 mm de mercure :

$$(n-1) \times 10^7 = 2726,43 + \frac{12,288}{\lambda^2 \times 10^{-8}} + \frac{0,3555}{\lambda^4 \times 10^{-16}} \quad (I.24)$$

- 0°C, 760 mm de mercure :

$$(n-1) \times 10^7 = 2875,66 + \frac{13,412}{\lambda^2 \times 10^{-8}} + \frac{0,3777}{\lambda^4 \times 10^{-16}} \quad (I.25)$$

- 30°C, 760 mm de mercure :

$$(n-1) \times 10^7 = 2589,72 + \frac{12,259}{\lambda^2 \times 10^{-8}} + \frac{0,2576}{\lambda^4 \times 10^{-16}} \quad (I.26)$$

- Formule donnée par Sellmeir :

$$n^2 = 1 + \frac{0,00057378 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 595260} \quad (I.27)$$

- 15°C, 101,325 kPa (air standard),(Handbook 1997) :

$$(n-1) \times 10^8 = 8342,13 + \frac{2406030}{130 - \sigma^2} + \frac{15997}{38,9 - \sigma^2} \quad (I.28)$$

où σ est exprimé en μm^{-1} .

Les équations (I.24) à (I.28) sont valables dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre 0,2 μm et 2 μm .

De plus, l'équation (I.28) est valable pour des conditions standard d'air. Si l'air est à la température t (°C) et à la pression p (Pa) la valeur de (n-1) doit être multipliée par le facteur donné par l'expression (I.29).

$$\frac{p \times (1 + p \times (61,3 - t) \times 10^{-10})}{96095,4 \times (1 + 0,003661 \times t)} \quad (I.29)$$

En ce qui concerne l'expression (I.27) donnée par Sellmeir, elle correspond aux conditions de température égale à 0°C et à une pression de 760 mm de Hg. (Figure I-17)

La comparaison entre les expressions du Handbook 1985 [Hand-1] et celles du Handbook 1997 [Hand-2] nous indique que l'on a un bon accord. Il est d'autant meilleur que la longueur d'onde est élevée. L'écart obtenu $|\lambda_{\text{vide}} - \lambda_{\text{air}}|$ est à 500 nm pour une pression de 760 mm de Hg et une température de 15

°C de 0,14 nm. Pour le spectroscope THR 1500 (Jobin & Yvon) de distance focale 1,50 m, la dispersion linéaire est de 4,37 pm/pixel pour le réseau 2400 traits/mm à 500 nm et de 21,0 pm/pixel pour le réseau 600 traits/mm. Ainsi le décalage de longueur d'onde serait de 32 pixels environ pour le réseau de 2400 traits/mm et d'environ 7 pixels pour le réseau 600 traits/mm. Ce décalage n'est pas négligeable. Lorsque l'on essaye dans un premier temps d'identifier des raies d'une région spectrale donnée, il faut tenir compte des tables qui donnent les longueurs d'onde soit dans le vide soit dans l'air pour pouvoir effectuer les comparaisons.

La figure I-17 permet de mettre en évidence la correction à effectuer sur la longueur d'onde à partir des expressions (I.24) à (I.28).

Dans le code de calcul, il est possible de choisir parmi les formules (I.24) à (I.28). Celle utilisée principalement est l'expression (I.28).

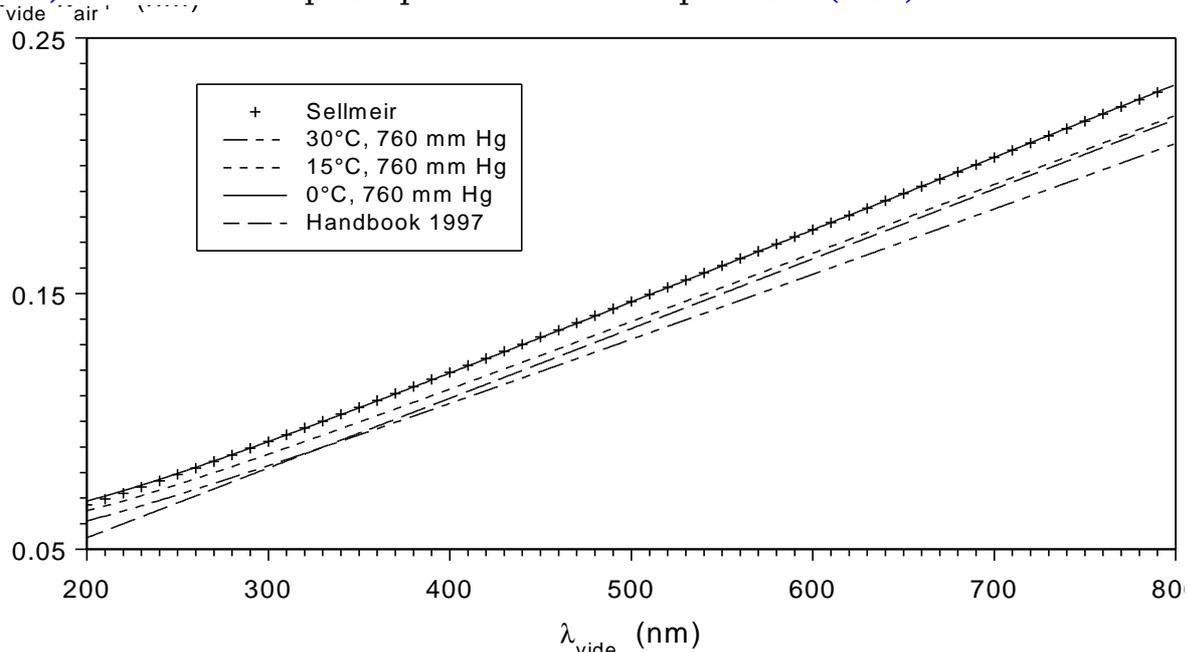


Figure I- 17: Correction sur les longueurs d'onde suivant les conditions d'expérience (pression et température de l'air).

Les longueurs d'onde sont ainsi obtenues suivant les valeurs de ΔJ . Ceci permet de définir les branches P, Q et R d'une séquence pour $\Delta J = -1, 0, +1$ respectivement. La représentation graphique des longueurs d'onde de ces différentes branches en fonction du nombre quantique de rotation J'' , appelée diagramme de Fortrat, nous renseigne sur l'existence et la position de la tête de bande ainsi que sur le nombre quantique J'' correspondant et quelle branche forme la tête de bande. De plus ce diagramme nous renseigne sur le dégradé du spectre (si les longueurs d'onde du spectre se situent du côté violet ou rouge par rapport à la tête de bande). Le diagramme de Fortrat permet également de prévoir si la résolution du spectromètre nous permettra de visualiser la structure fine de toutes les branches.

Une remarque s'impose sur la tête de bande. En effet, aux longueurs d'onde très proches de ce retournement un grand nombre de raies sont émises (Figure I-18) d'où une accumulation de raies (et de leurs intensités) formant ce que l'on appelle la tête de bande (Figure I-18). Les longueurs d'onde correspondantes au retournement et à la tête de bande sont différentes. Celle du retournement est obtenue à l'aide du diagramme de Fortrat et est fixe. La longueur d'onde correspondant à la tête de bande varie en fonction du profil

de raie (qui inclut la largeur à mi-hauteur voir § I.7.3) et peut être obtenue qu'une fois le spectre complètement construit.

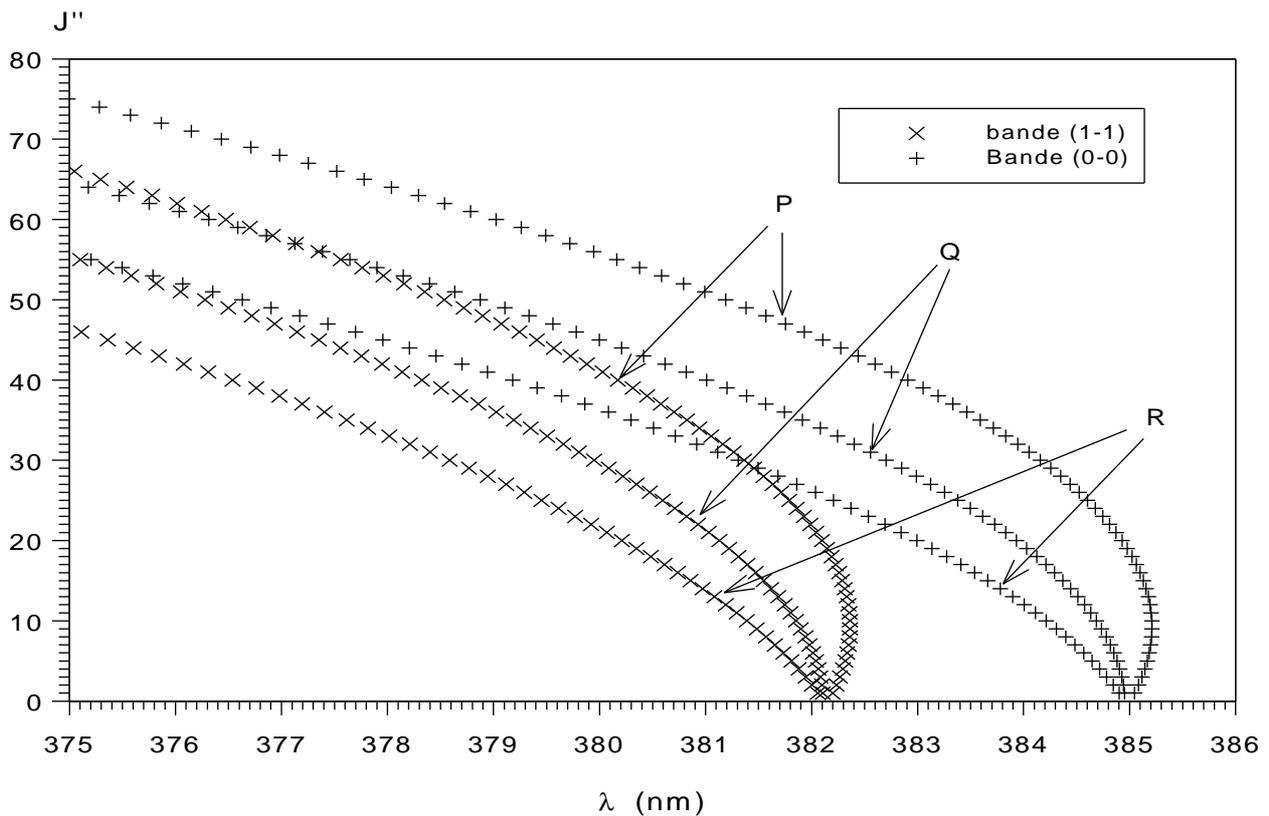


Figure I- 18: : Diagramme de Fortrat. Système de Deslandres - d'Azambuja de $\lambda\zeta \Delta v=0$.

Sur la [figure I-18](#), la tête de bande du système de Deslandres - D'Azambuja est formée par le retour de la branche P. De plus on peut dire que les valeurs des longueurs d'onde des deux retournements visibles sur la figure sont pour la bande vibrationnelle (0-0) 385,2 nm qui correspond au nombre quantique de rotation $J''=9$. De même pour la bande vibrationnelle (1-1) le retournement se situe à la longueur d'onde 382,4 nm et pour $J''=9$. Le dégradé des longueurs d'onde du spectre électronique de C_2 (système Deslandres - D'azambuja) est vers les plus courtes longueurs d'onde c'est-à-dire que l'on dit que le spectre est dégradé vers le violet.

En ce qui concerne le dégradé du spectre, on peut utiliser les constantes spectroscopiques de rotation B_v' et B_v'' pour le déterminer.

Pour la branche R où $\Delta J=+1$ le nombre d'onde (cm^{-1}) s'écrit de façon générale:

$$\sigma = \sigma_0 + F_v'(J+1) - F_v''(J) = R(J) \quad (I.30)$$

Pour la branche Q où $\Delta J=0$ le nombre d'onde s'écrit de façon générale :

$$\sigma = \sigma_0 + F_v'(J) - F_v''(J) = Q(J) \quad (I.31)$$

Pour la branche P où $\Delta J=-1$ le nombre d'onde s'écrit de façon générale :

$$\sigma = \sigma_0 + F_v'(J-1) - F_v''(J) = P(J) \quad (I.32)$$

J représente le nombre quantique de rotation de l'état inférieur dans les expressions (I.30), (I.31), (I.32).

σ_0 représente ce que l'on appelle la bande origine ou raie zéro :

$$\sigma_0 = (T_e' - T_e'') + (G(v') - G(v'')) \quad (I.33)$$

où T_e et $G(v)$ sont respectivement les énergies électronique et vibrationnelle. En remplaçant dans (I.30) à (I.32) l'énergie de rotation $F_v(J)$ par l'équation (I.14) et en négligeant le terme en D_v on obtient :

$$\sigma = \sigma_0 + (B_v' + B_v'')m + (B_v' - B_v'')m^2 \quad (I.34)$$

où $m=J+1$ pour la branche R et $m= -J$ pour la branche P.

Ainsi en première approximation, l'évolution du nombre d'onde d'un système électronique donné et d'une bande vibrationnelle fixée est une parabole en fonction du nombre m c'est-à-dire du nombre quantique de rotation J (parabole de Fortrat). Il apparaît suivant les valeurs des constantes rotationnelles B_v' et B_v'' qu'une branche P ou R "tourne" et forme ainsi la tête de bande.

En dérivant (I.34) par rapport à m , cela nous permet d'obtenir le nombre quantique m et le nombre d'onde correspondant au sommet de la parabole :

$$\frac{d\sigma}{dm} = 0 \Rightarrow m' = - \frac{B_v' + B_v''}{2(B_v' - B_v'')} \quad (I.35)$$

$$\sigma(m') = \sigma_0 - \frac{(B_v' + B_v'')^2}{4(B_v' - B_v'')} \quad (I.36)$$

Des expressions (I.35) et (I.36), les considérations suivantes peuvent être déduites (Figure I-19) :

- Si $B_v' - B_v'' < 0$ alors la branche R forme la tête de bande, le dégradé se fait vers le rouge et la tête de bande a une longueur d'onde inférieure à celle de la bande origine. $B_v' < B_v''$ implique la relation suivante sur la distance internucléaire d'équilibre des deux états électroniques mis en jeu dans la transition $r_e' > r_e''$.
- Si $B_v' - B_v'' > 0$ alors la branche P forme la tête de bande et le dégradé se fait vers le violet. La condition $B_v' > B_v''$ implique la relation suivante sur la distance internucléaire d'équilibre des deux états électroniques mis en jeu dans la transition $r_e' < r_e''$.
- La tête de bande est d'autant plus loin de la raie zéro que l'expression $(B_v' - B_v'')$ est petite.

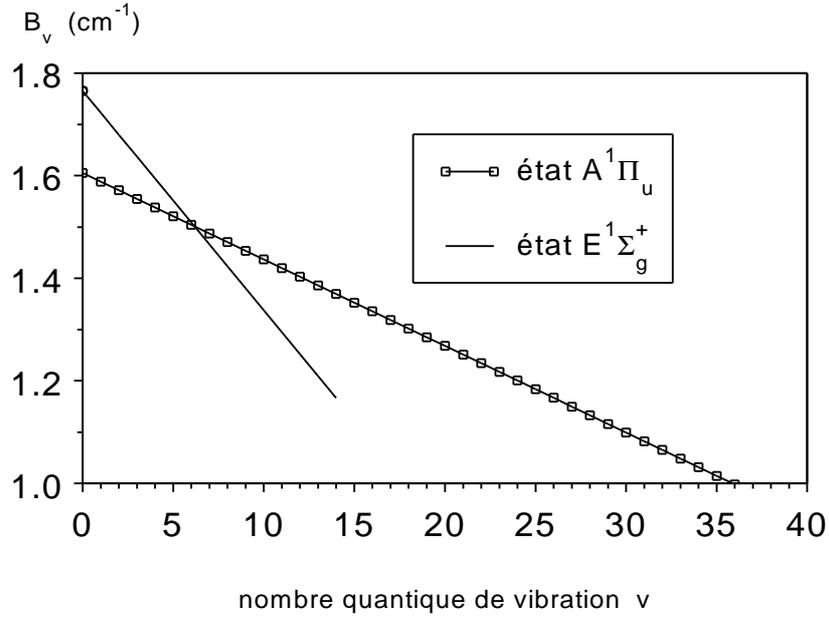


Figure I- 19 : Courbe représentant B_v en fonction du nombre quantique de vibration v appliqué au système de Freymark de ζ . ($E^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Pi_g$)

A ce stade, les valeurs des longueurs d'onde émises par le système électronique de la séquence considérée sont connues. Il est nécessaire de calculer les intensités de chaque transition de façon à construire le spectre.

I.7.2 Intensités

Les raies spectrales sont caractérisées non seulement par leur position à l'intérieur du spectre mais aussi par leur intensité ou "force". En d'autre terme, si la transition produisant la raie en question est admise par les règles de sélection, le problème réside dans le calcul de la probabilité de transition. Considérons la transition (e', v', J') vers (e'', v'', J'') , l'intensité de la raie rotationnelle émise lors de cette transition est l'énergie émise par unité de temps (donc la puissance) et dans 4π stéradians, elle est donnée par l'équation (I.37).

$$I_{e'', v'', J''}^{e', v', J'} = h \times c \times \sigma_{e'', v'', J''}^{e', v', J'} \times N_{e', v', J'} \times A_{e'', v'', J''}^{e', v', J'} \quad (\text{I.37})$$

où $\sigma_{e'', v'', J''}^{e', v', J'}$ est le nombre d'onde (cm^{-1}) de la transition $(e', v', J') \rightarrow (e'', v'', J'')$,

$A_{e'', v'', J''}^{e', v', J'}$ est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de cette raie (s^{-1}) et

$N_{e', v', J'}$ est le nombre de molécules dans l'état initial par unité de volume

(molécules/ m^3). h est la constante de Planck. $I_{e'', v'', J''}^{e', v', J'}$ s'exprime donc en W/m^3 .

Le coefficient $A_{e'', v'', J''}^{e', v', J'}$ se décompose en deux facteurs [Piar-1], [Fauc-1], [Marr-1], [Kova-1] :

$$A_{e'', v'', J''}^{e', v', J'} = A_{e'', v''}^{e', v'} \times A_{J''}^{J'} \quad (\text{I.38})$$

où

$$A_{e'',v''}^{e',v'} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} (v_{e'',v'',J''})^3 \frac{S_{e'',v''}^{e',v'}}{(2 - \delta_{0,\Lambda'}) (2S'+1)} \quad (I.39)$$

$S_{e'',v''}^{e',v'}$ représente la force de bande qui s'exprime en fonction du facteur de Franck-Condon $q_{v',v''}$ et du moment de transition électronique $R_e(\overline{r_{v',v''}})$ [Marr-1], [Whit-1] et [Scha-2] :

$$S_{e'',v''}^{e',v'} = q_{v',v''} \times \left| \left\langle R_e(\overline{r_{v',v''}}) \right\rangle \right|^2 \quad (I.40)$$

où le facteur de Franck-Condon est défini à partir de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles $\langle v'|v'' \rangle = \int \psi_{v'} \psi_{v''} dr$:

$$q_{v',v''} = \left| \langle v'|v'' \rangle \right|^2 \quad (I.41)$$

De plus on définit le r-centroïd :

$$\overline{r_{v',v''}} = \frac{\langle v'|r|v'' \rangle}{\langle v'|v'' \rangle} \quad (I.42)$$

$R_e(\overline{r_{v',v''}})$ est le moment de transition électronique moyen évalué avec le r-centroïd [Laux-1].

$A_{J''}^{J'}$ s'écrit de la manière suivante :

$$A_{J''}^{J'} = \frac{S_{J'J''}}{2J'+1} \quad (I.43)$$

$S_{J'J''}$ est le facteur de Höln-London qui est sans dimension. Ce coefficient $S_{J'J''}$ est calculé à l'aide des tableaux donnés par Kovacs [Kova-1] [Tatu-1] qui tiennent compte des différents cas de couplage de Hund et des états électroniques de la molécule. De plus, la somme des facteurs de Höln-London pour toutes les branches d'une bande est donnée par :

$$\sum_{J''} S_{J'J''} = (2 - \delta_{0,\Lambda'}) \times (2S'+1) \times (2J'+1) \quad (I.44)$$

Finalement (I.37) s'écrit sous la forme suivante :

$$I_{e'',v'',J''}^{e',v',J'} = N_{e',v',J'} \times (v_{e'',v'',J''})^4 \times \frac{64\pi^4}{3hc^3} \times \frac{q_{v',v''} \left| \left\langle R_e(\overline{r_{v',v''}}) \right\rangle \right|^2}{(2 - \delta_{0,\Lambda'}) (2S'+1)} \times \frac{S_{J'J''}}{2J'+1} \quad (I.45)$$

La distribution des intensités à travers un spectre dépend de la population de l'état initial à partir duquel la radiation est émise. Si on considère le cas de l'équilibre rotationnel de Boltzmann, caractérisé par la température de rotation T_{ROT} pour un état électronique e et un état vibrationnel v , on peut écrire :

$$N_{e,v,J} = \frac{N_{e,v}}{Q_{ROT,e,v}(T_{ROT})} (2J+1) \phi_p \exp\left(-\frac{hc}{k} \frac{F_v(J)}{T_{ROT}}\right) \quad (I.46)$$

k représente la constante de Boltzmann. ϕ_p représente la répartition des populations entre deux niveaux issus d'un dédoublement Λ , ses valeurs suivant le type de molécule sont regroupées dans le [tableau I-2](#).

Molécule hétéronucléaire	Molécule homonucléaire		
		niveau s	niveau a
1/2	I entier	$\frac{I+1}{2I+1}$	$\frac{I}{2I+1}$
	I demi-entier	$\frac{I}{2I+1}$	$\frac{I+1}{2I+1}$

Tableau I- 2 : valeur de ϕ_p suivant le type de molécule et les symétries. I est le spin nucléaire.

$Q_{\text{ROT},e,v}(T_{\text{ROT}})$ représente la fonction de partition de rotation.

Nous posons comme hypothèse que les états vibrationnels d'un état électronique e donné sont distribués suivant la distribution de Boltzmann à la température de vibration T_{VIB} .

$$N_{e,v} = \frac{N_e}{Q_{\text{VIB},e}(T_{\text{VIB}})} \exp\left(-\frac{hc}{k} \frac{G_e(v)}{T_{\text{VIB}}}\right) \quad (I.47)$$

$Q_{\text{VIB},e}(T_{\text{VIB}})$ est la fonction de partition de vibration de l'état électronique e.

L'intensité d'une raie peut s'écrire de la façon suivante en tenant compte des équations précédentes :

$$I_{e'',v'',J''}^{e',v',J'} = C \times \left(v_{e'',v'',J''}^{e',v',J'}\right)^4 N_{e'} \phi_p' S_{v'v''} S_{J'J''} \frac{\exp\left(-\frac{hc}{k} \frac{G_{e'}(v')}{T_{\text{VIB}}}\right)}{Q_{\text{VIB},e'}(T_{\text{VIB}})} \times \frac{\exp\left(-\frac{hc}{k} \frac{F_{v'}^{(i)}(J')}{kT_{\text{ROT}}}\right)}{Q_{\text{ROT},e',v'}^{(i)}(T_{\text{ROT}})} \quad (I.48)$$

C est une constant et $S_{v'v''}$ est tel que :

$$S_{v'v''} = \frac{q_{v'v''} \left| \left\langle R_e(r_{v'v''}) \right\rangle \right|^2}{(2 - \delta_{0,\Lambda'}) (2S'+1)} \quad (I.49)$$

$Q_{\text{VIB},n'}(T_{\text{VIB}})$ est la fonction de partition de vibration :

$$Q_{\text{VIB},e'}(T_{\text{VIB}}) = \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} \exp\left(-\frac{hc}{k} \frac{G_{e'}(v)}{T_{\text{VIB}}}\right) \quad (I.50)$$

v_{max} est obtenue par le calcul en comparant les énergies de vibration avec l'énergie de dissociation de l'état électronique considéré et en comparant les énergies de vibration de deux niveaux vibrationnels consécutifs (v et v+1).

$Q_{\text{ROT},n',v'}^{(i)}(T_{\text{ROT}})$ est la fonction de partition de rotation. Suivant la transition considérée, elle s'écrit :

$$Q_{\text{ROT},e',v'}^{(i)}(T_{\text{ROT}}) = \sum_{J=1}^{J_{\text{max}}} \frac{2J+1}{\xi} \exp\left(-\frac{hc}{k} \frac{F_v^{(i)}(J)}{T_{\text{ROT}}}\right) \quad (I.51)$$

ξ est un facteur tenant compte de la symétrie. Si la molécule est hétéronucléaire alors ξ est égal à 1 tandis que ξ vaut 2 quand la molécule est homonucléaire. J_{max} est calculé par la méthode des potentiels effectifs de

Herzberg [Fauc-1], [Herz-1].

Pour le système de Swan de C_2 (transition d'un état triplet vers un état triplet), (i) peut prendre les valeurs 1, 2 ou 3.

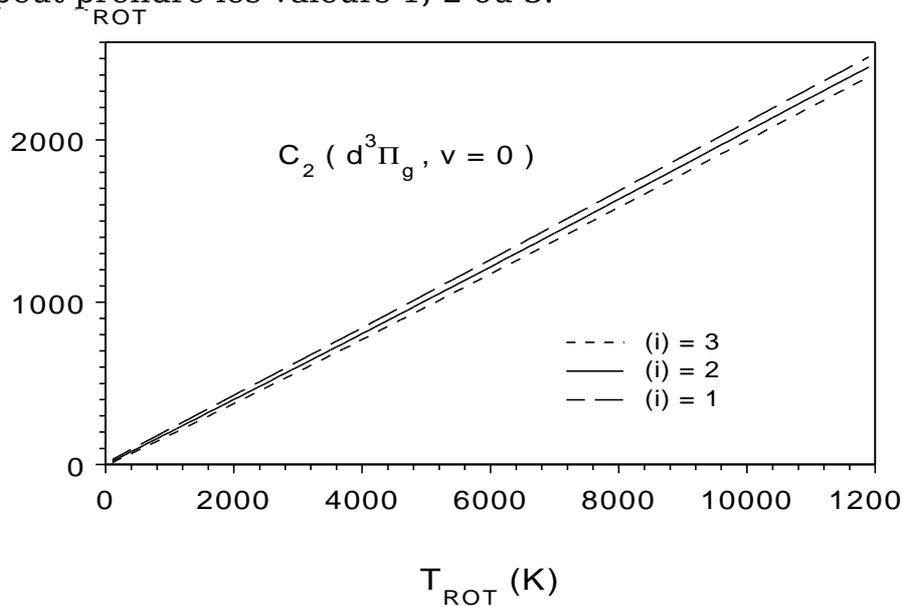


Figure I- 20: Fonction de partition de rotation de l'état $d^3\Pi_g$ pour le niveau de vibration $v=0$, en fonction de la température de rotation.

Il a donc été établi dans ce paragraphe, la relation donnant l'intensité d'une raie d'un système donné :

$$I_{e'',v'',J''}^{e',v',J'} = C \times \left(\nu_{e'',v'',J''}^{e',v',J'} \right)^4 N_{e'} \phi_p' \frac{q_{v'v''} \left| \left\langle R_e(\overline{r_{v'v''}}) \right\rangle \right|^2}{(2-\delta_{0,\Lambda})(2S'+1)} S_{J'J''} \quad (I.52)$$

$$\times \frac{\exp\left(-\frac{hc}{k} \frac{G_{e'}(v')}{T_{VIB}}\right) \exp\left(-\frac{hc}{k} \frac{F_{v'}^{(i)}(J')}{T_{ROT}}\right)}{Q_{VIB,e'}(T_{VIB}) \times Q_{ROT,e',v'}^{(i)}(T_{ROT})}$$

Cette expression a nécessité certains développements pour lesquels nous rappelons les hypothèses émises :

- approximation de Born Oppenheimer,
- utilisation du principe de Franck-Condon,
- distribution de Boltzmann sur les niveaux de vibration et de rotation,
- désexcitation s'effectuant uniquement de façon radiative.

I.7.3 Fonction d'appareil

I.7.3.1 Détermination de la fonction d'appareil

Maintenant nous allons étudier l'influence de l'appareillage utilisé pour enregistrer les spectres sur l'allure des raies. En effet, si on utilise une raie

émise par une lampe basse pression qui est supposée infiniment mince lorsqu'elle est émise, à la sortie du monochromateur les profils suivants sont enregistrés (Figure I-21) en fonction de l'ouverture de la fente d'entrée.

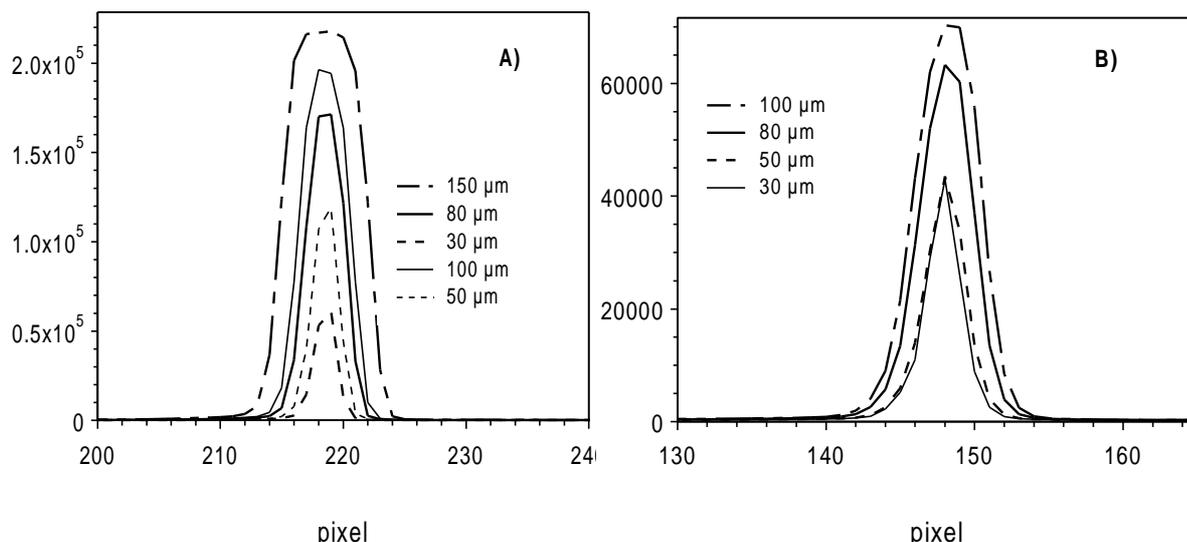


Figure I- 21: Raie du mercure $\lambda=404,656$ nm obtenue avec le spectromètre THR 1500 (Jobin & Yvon) réseau de 600 traits/mm et 2400 traits/mm suivant différentes ouvertures de la fente d'entrée du monochromateur.
 A) réseau 600 traits/mm, temps acquisition 1 s, accumulation sur 10 lignes de la matrice.
 B) réseau 2400 traits/mm, temps acquisition 1 s, accumulation sur 20 lignes de la matrice.

Ce profil est caractérisé par son maximum d'intensité (I_{\max}), sa longueur d'onde ou pixel central (λ_0) et sa largeur à mi-hauteur (LMH) (Figure I-22).

intensité (u.a.)

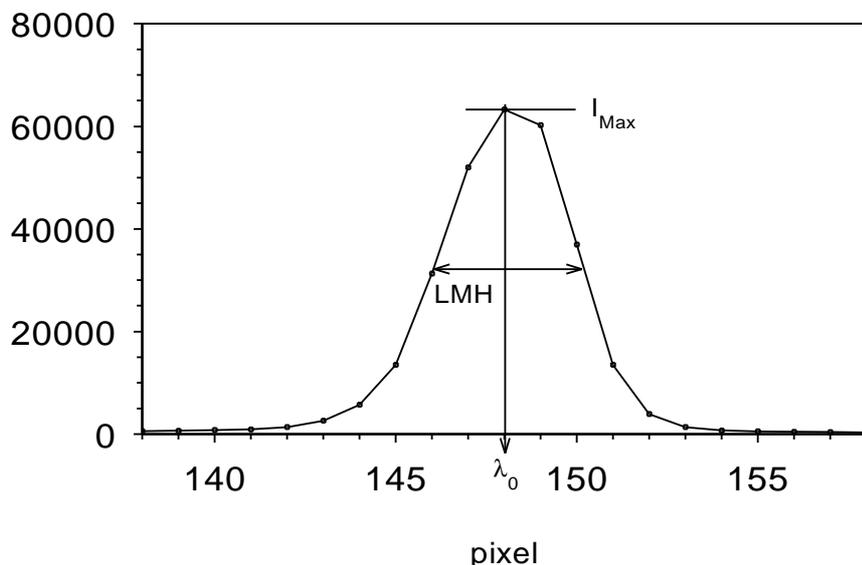


Figure I- 22 : Raie du mercure 404,556 nm enregistrée avec un spectromètre haute résolution THR 1500 J&Y équipé d'un réseau 2400 traits/mm. La largeur de la fente d'entrée est de 80 μm , le temps d'acquisition est de 1 seconde et l'accumulation s'est faite sur 20 lignes de la matrice CCD.

Le paramètre que nous déterminons est la largeur à mi-hauteur due à l'appareil de mesure. Les lampes de césium et de mercure sont utilisées de manière à couvrir le domaine des longueurs d'onde du visible. Elles sont

disposées à la place du plasma et l'enregistrement des différentes raies choisies judicieusement (de façon à ce que leur largeur à mi-hauteur naturelle soit négligeable devant celle du à l'appareillage) est effectué pour différentes largeurs de la fente d'entrée du monochromateur et avec le réseau utilisé pendant l'expérience. Le profil de la fonction d'appareil semble avoir la forme d'une gaussienne. (Figure I-22) La valeur trouvée pour ce profil est de 0,017 nm. La détermination de l'allure de la raie étudiée nous permet d'obtenir ce que l'on appelle la fonction d'appareil en se plaçant dans les mêmes conditions que l'expérience. Il faut noter que du point de vue pratique nous avons placé le maximum de la raie sur un pixel pour éviter la forme trapézoïdale rectangle de la raie et tout traitement numérique de lissage par spline.

Ainsi suivant les réseaux et les longueurs d'onde, la largeur à mi-hauteur (LMH) varie puisque la dispersion linéaire varie. Dans la partie I.7.5 l'importance de la détermination de la fonction d'appareil (LMH) sera montrée.

I.7.3.2 Profil des raies utilisé dans le calcul de spectres

Les raies émises par le plasma ne sont pas infiniment minces, mais différentes causes d'élargissement des raies peuvent être définies. La largeur naturelle d'une raie est reliée au temps de vie du niveau émetteur. Elle reste négligeable devant les autres causes d'élargissement dans le plasma.

L'effet Doppler dû à la distribution de vitesse des atomes ou molécules émetteurs, l'effet des collisions sur les neutres, l'effet Stark dû aux micro-champs électriques créés par les particules chargées au voisinage de la molécule ou l'atome émetteur et l'effet Zeeman et Paschen en présence de champ magnétique externe important jouent un rôle sur le profil des raies. Il faut tout de même noter que les principaux effets d'élargissement sont souvent l'effet Doppler et l'effet Stark.

Différents profils de raies peuvent être utilisés. En spectroscopie les profils pris en compte sont celui de Lorentz, de Voigt, de Gauss. Du point de vue des enregistrements effectués, le profil de la raie monoatomique semble avoir la forme d'une gaussienne. L'approximation d'une raie émise par le plasma par une gaussienne reste correcte pour la partie centrale du pic tandis que sur les bords il y a un moins bon accord. Il faut donc introduire une composante qui fait intervenir la fonction de Lorentz. Le mélange d'un profil de Gauss avec un profil de Lorentz fait une approximation du profil de Voigt et permet d'obtenir de meilleurs résultats.

Ici, nous exposons uniquement la fonction du profil de raie utilisé. Dans le code, le profil est un mélange du profil de Gauss et de Lorentz défini par :

$$gl(x) = f(x) = (1 - M)(\text{Gauss}) + (M)(\text{Lorentz}) \quad (\text{I.53})$$

où M est le coefficient de mélange qui correspond au pourcentage de la contribution du profil de Lorentz. Le code de calcul permet le choix entre différents profils de raies avec la largeur à mi-hauteur établie dans la partie I.7.3.1.

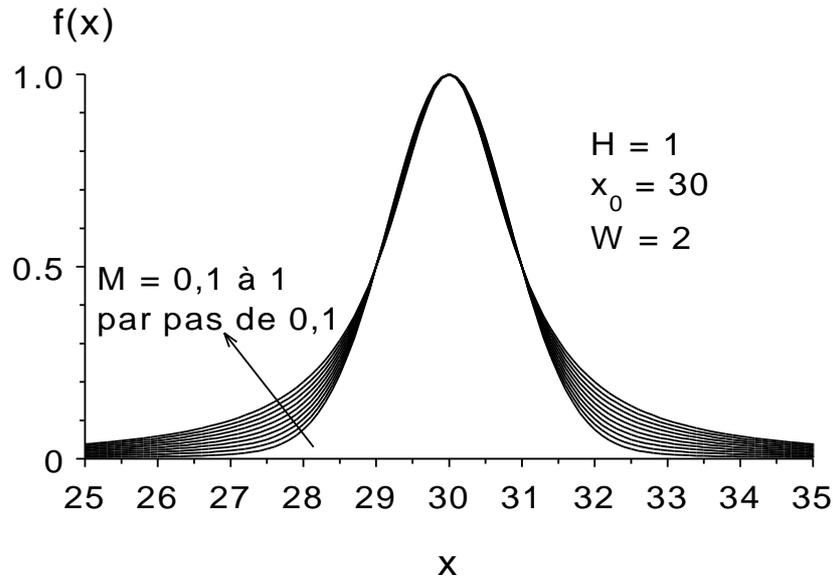


Figure I- 23: Profil de Gauss mélangé à un Profil de Lorentz. H (hauteur de la raie), x_0 (valeur de x correspondant au maximum de $f(x)$ ou position de la raie) et W (LMH) sont fixés respectivement à 1, 30 et 2. Le coefficient de mélange M varie de 0,1 à 1 par pas de 0,1.

I.7.4 Obtention du spectre final

Dans ce paragraphe la fonction $gl(x)$ représente la fonction prise pour le profil des raies qui est un mélange d'une courbe de Lorentz avec un profil de Gauss. La somme des différentes raies obtenues et de leur intensité donne le spectre final pour une température de rotation donnée et une température de vibration donnée. Cette fonction s'écrit de la manière suivante :

$$I_{i,j}(\lambda) = I_{n''',v''',J'''}^{n',v',J'} \times \left[(1 - M) \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{n''',v''',J'''}^{n',v',J'})^2}{2\sigma^2}\right) + M \times \frac{1}{4 \times \frac{(\lambda - \lambda_{n''',v''',J'''}^{n',v',J'})^2}{2\sigma^2} + 1} \right] \quad (I.54)$$

où i est une raie de la branche j.

Ainsi, le spectre final est obtenu en faisant la somme de toutes les intensités de chaque branche pour chaque longueur d'onde.

$$I_{\text{total}}(\lambda) = \sum_{i,j} I_{i,j}(\lambda) \quad (I.55)$$

Le spectre est déterminé pour une température de rotation donnée et une température de vibration donnée avec une valeur de la largeur à mi-hauteur fixée.

Les spectres suivants (Figures I-24 à I-26) représentent les spectres d'émission du système de Swan de C_2 , le système violet de CN et le second système positif de N_2 calculés pour une température de rotation, une température de vibration et une valeur de la largeur à mi-hauteur.

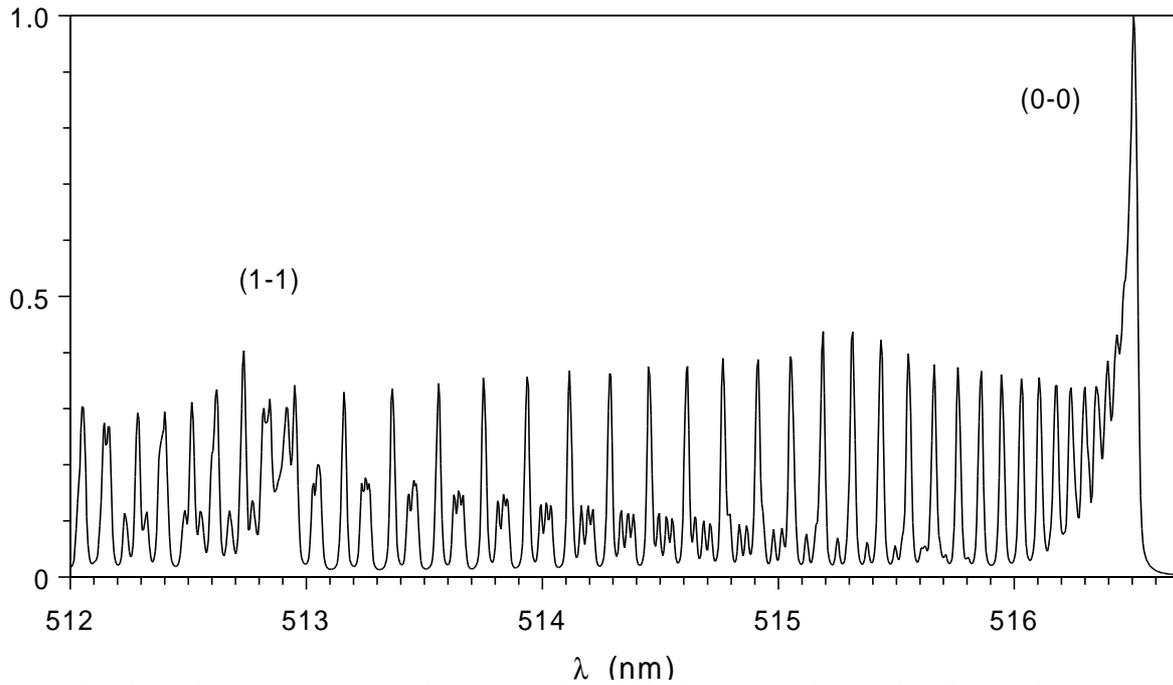


Figure I- 24: Spectre calculé du système de Swan de C_2 , $\Delta v=0$, $T_{ROT} = 5000$ K, $T_{VIB} = 10000$ K, $LMH = 0,017$ nm.

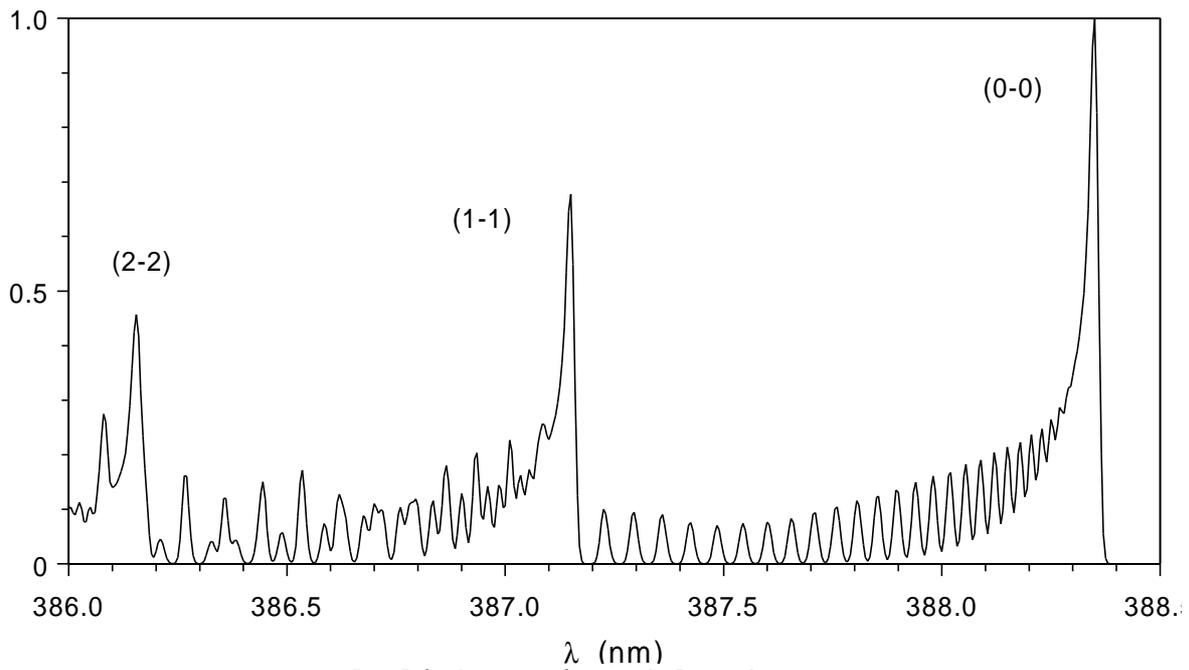


Figure I- 25: Spectre calculé du système violet de CN, $\Delta v=0$, $T_{ROT} = 5000$ K, $T_{VIB} = 10000$ K, $LMH = 0,017$ nm.

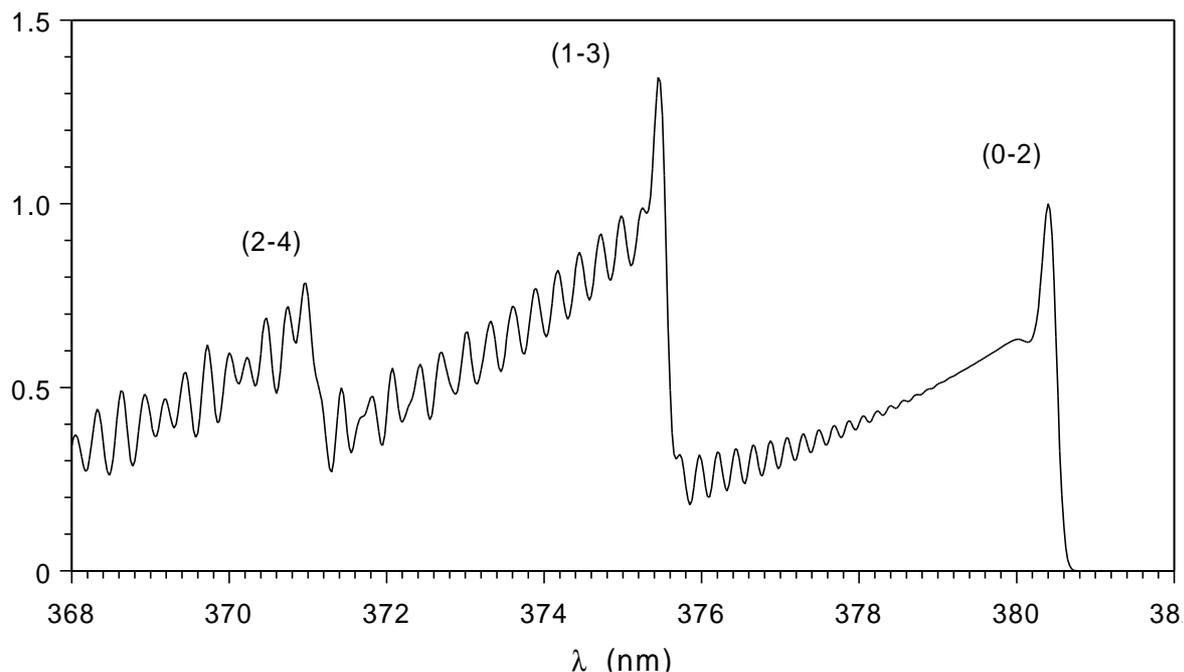


Figure I- 26: Spectre calculé du second système positif de N $\Delta v = -2$, $T_{\text{ROT}} = 3000$ K, $T_{\text{VIB}} = 5000$ K, $\text{LMH} = 0,17$ nm.

I.7.5 Influence des paramètres

Les paramètres qui influent sur les spectres, outre les températures de rotation et de vibration qui sont les paramètres à déterminer, sont la précision sur la LMH, ainsi que celle sur les constantes spectroscopiques utilisées d'où une recherche bibliographique importante sur les états électroniques des molécules étudiées. Les constantes spectroscopiques, les forces de bande utilisées et les données nécessaires au code de calcul des différents systèmes des molécules étudiées sont référencées dans les [annexes A, B, C](#).

I.7.5.1 Influence de la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil

L'influence de la largeur à mi-hauteur sur un spectre électronique est montré sur les spectres de la [figure I-27](#).

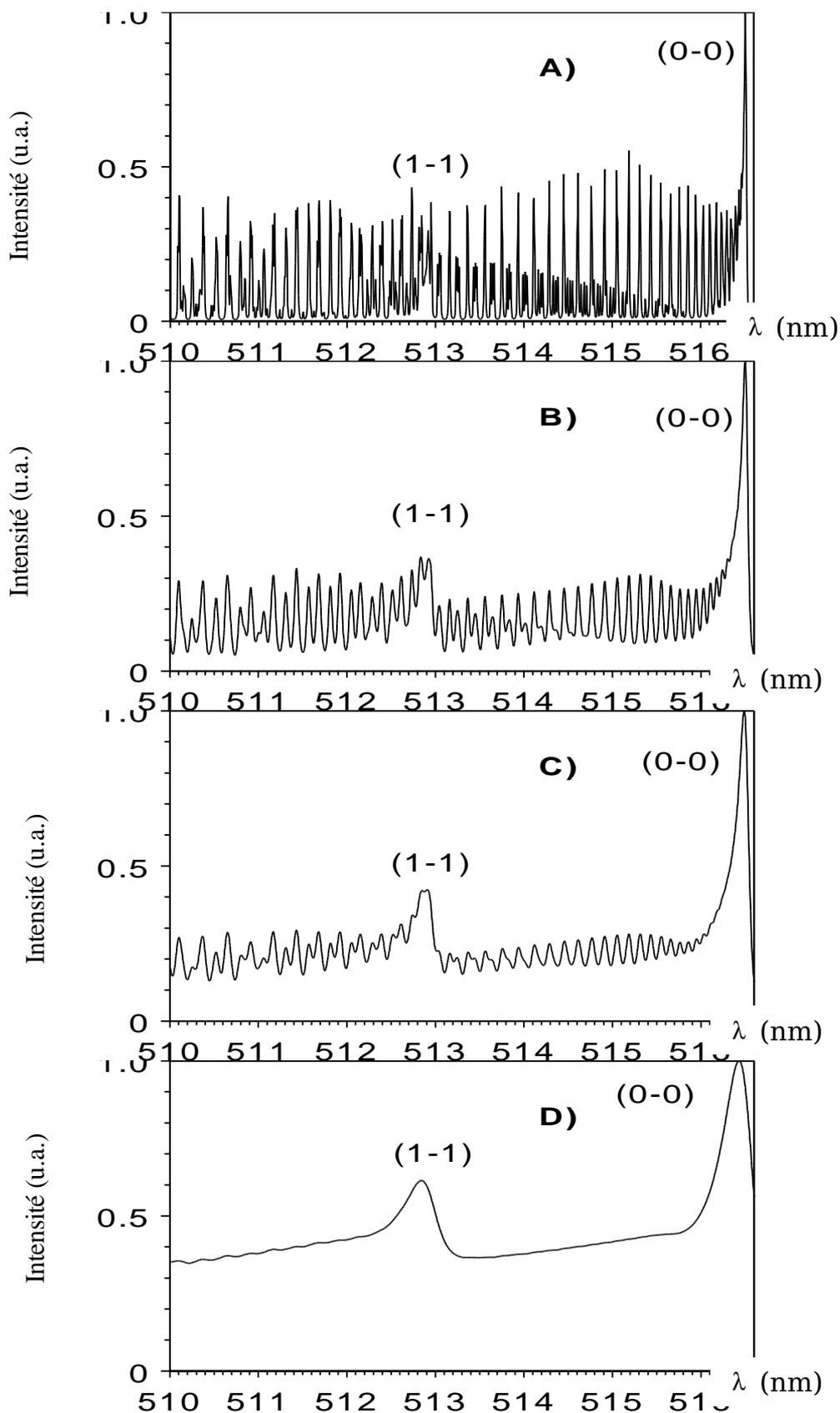


Figure I- 27 : Spectres calculés (Intensité en unité arbitraire en fonction des longueurs d'onde en nm) : système de Swan de C_2 , $\Delta v=0$, $T_{ROT} = T_{VIB} = 5000$ K.

- A) LMH = 0,01 nm C) LMH = 0,09 nm
 B) LMH = 0,05 nm D) LMH = 0,3 nm

La valeur de la largeur à mi-hauteur influe sur la position de la tête de

bande et sur la structure globale du spectre. La structure plus ou moins fine du spectre est due à la LMH. Par exemple, pour le système de Swan de C_2 , $\Delta v=0$, la branche P est formée de trois branches P_1 , P_2 et P_3 . Pour observer cette structure fine il faut prendre une LMH inférieure à de 0,01 nm. Mais avec cette valeur il sera très difficile d'obtenir la température de rotation du fait que la structure fine des raies de la branche P (P_1 , P_2 , P_3) est visible. Donc un compromis est fait entre une très bonne résolution qui nous permet d'observer la structure fine du spectre et une résolution moins bonne qui sépare bien les branches P et R avec les différentes P_i indiscernables (raie globale). Pour la plupart des spectromètres, il est possible de faire varier la résolution des spectres à l'aide de la fente d'entrée. Avec une fente d'entrée de 80 μm sur le spectromètre THR 1500 de Jobin & Yvon, la largeur à mi-hauteur correspondante est 0,017 nm à 500 nm. Cette configuration du spectromètre nous permet de discerner les branches P des branches R, et d'avoir une raie globale pour les branches P.

La largeur à mi-hauteur influe sur la hauteur des pics comme le montre la figure I-28.

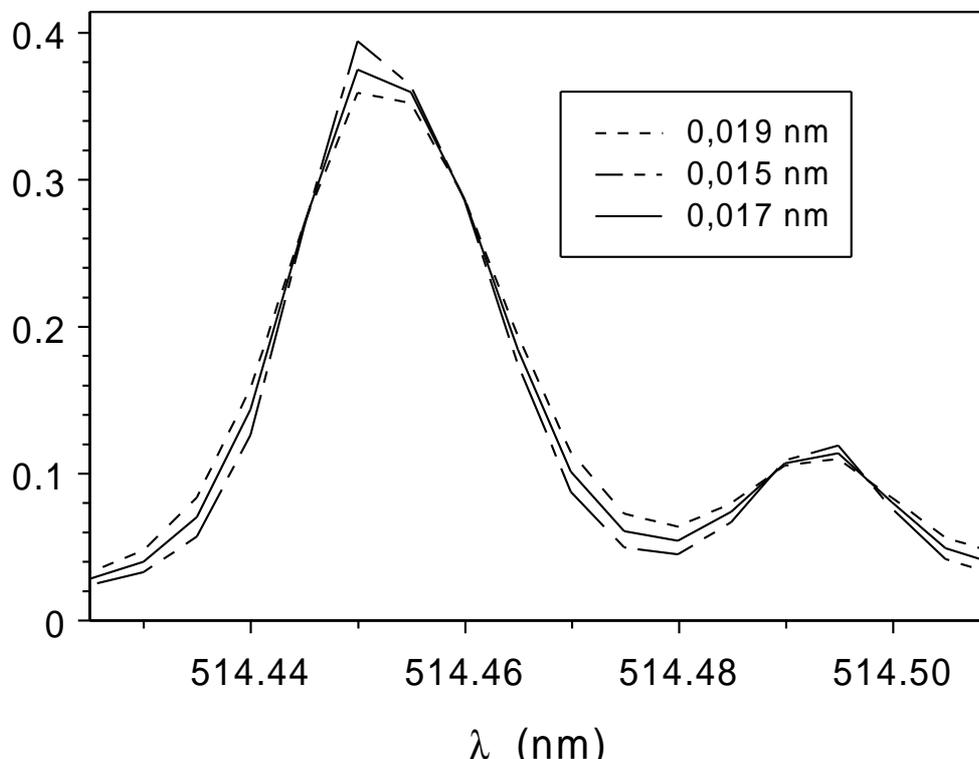


Figure I- 28: Partie du spectre calculé du système de Swan de C_2 $\Delta v=0$, avec $T_{ROT} = T_{VIB} = 5000$ K pour différentes valeurs de la largeur à mi-hauteur: 0,019 nm, 0,017 nm et 0,015 nm.

I.7.5.2 Influence des températures

L'influence des températures de rotation et de vibration sur les spectres du système de Swan de C_2 , du système violet de CN, du premier système négatif de N_2^+ et du second système de N_2 est montrée sur les figures I-29 à I-35.

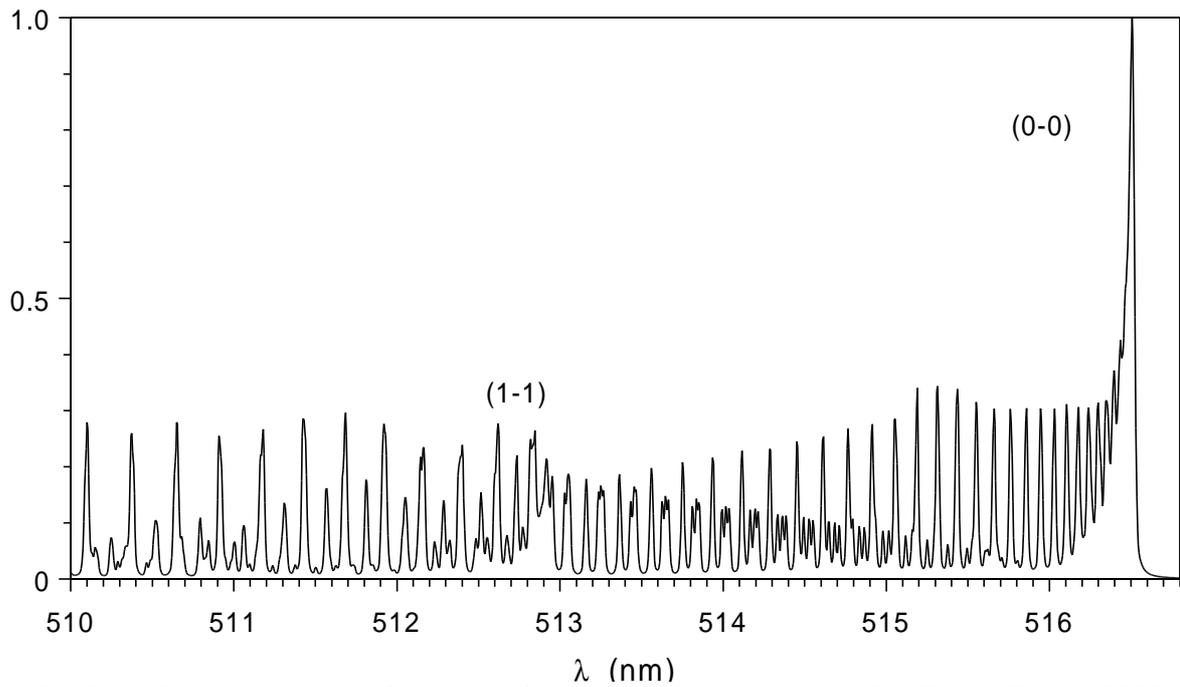


Figure I- 29: Spectre calculé du système de Swan de C_2 , $\Delta v=0$, $T_{ROT} = T_{VIB} = 3000$ K, $LMH = 0,017$ nm.

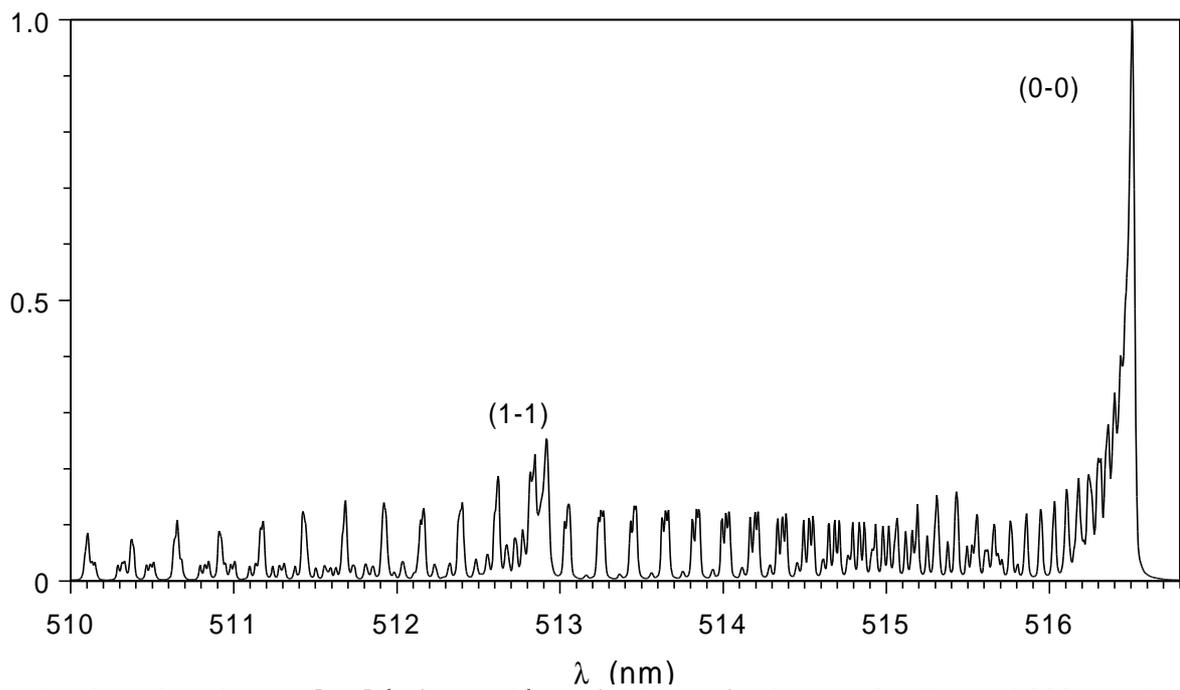


Figure I- 30: Spectre calculé du système de Swan de C_2 , $\Delta v=0$, $T_{ROT} = 1000$ K, $T_{VIB} = 4000$ K, $LMH = 0,017$ nm.

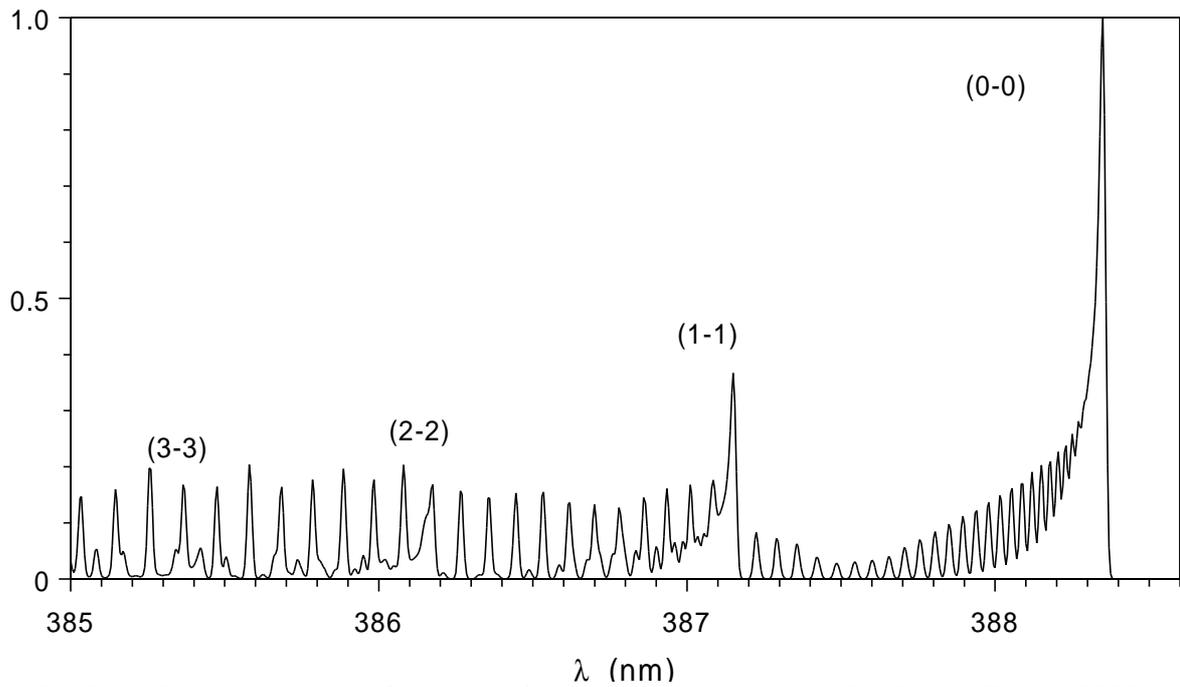


Figure I- 31: Spectre calculé du système violet de CN, $\Delta v=0$, $T_{\text{ROT}} = T_{\text{VIB}} = 3000$ K, $\text{LMH} = 0,017$ nm.

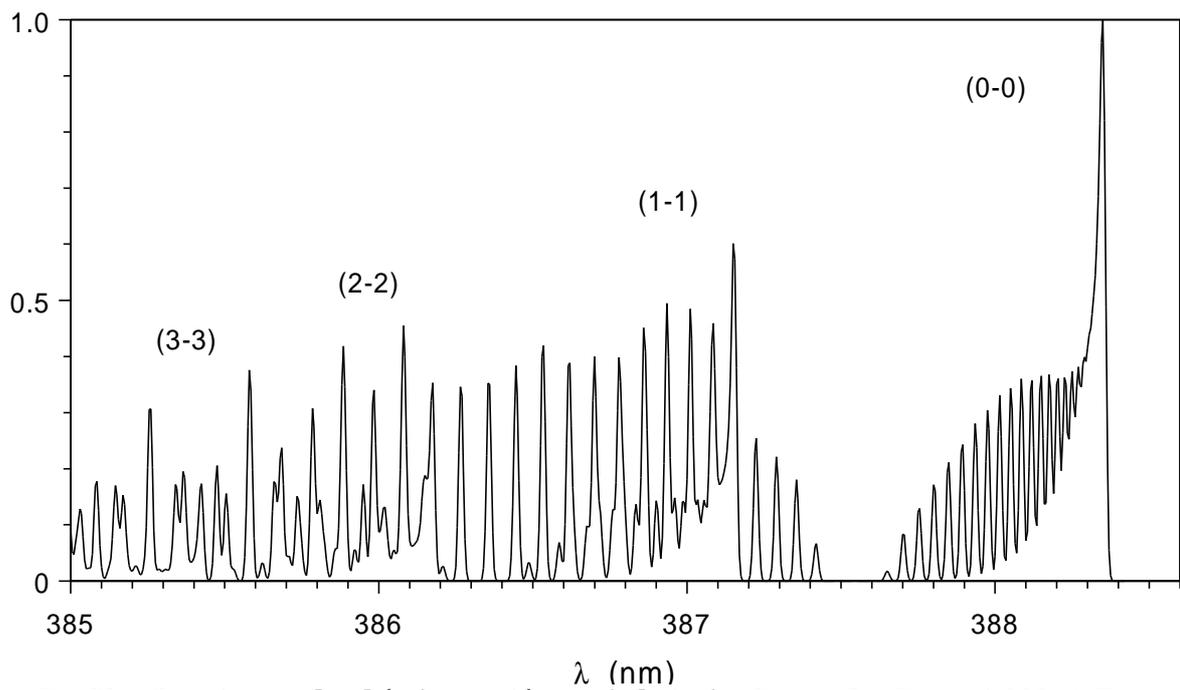


Figure I- 32: Spectre calculé du système violet de CN, $\Delta v=0$, $T_{\text{ROT}} = 1000$ K, $T_{\text{VIB}} = 4000$ K, $\text{LMH} = 0,017$ nm.

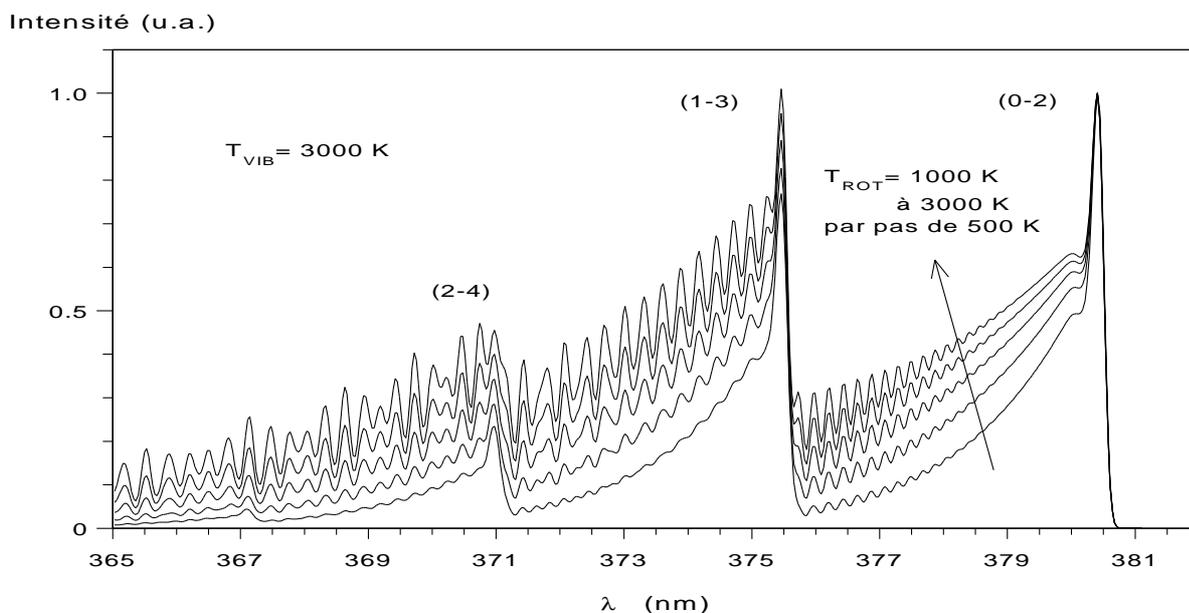


Figure I- 33: Spectres calculés du second système positif de N , $\Delta v = -2$, $T_{VIB} = 3000 \text{ K}$, $LMH = 0,17 \text{ nm}$.

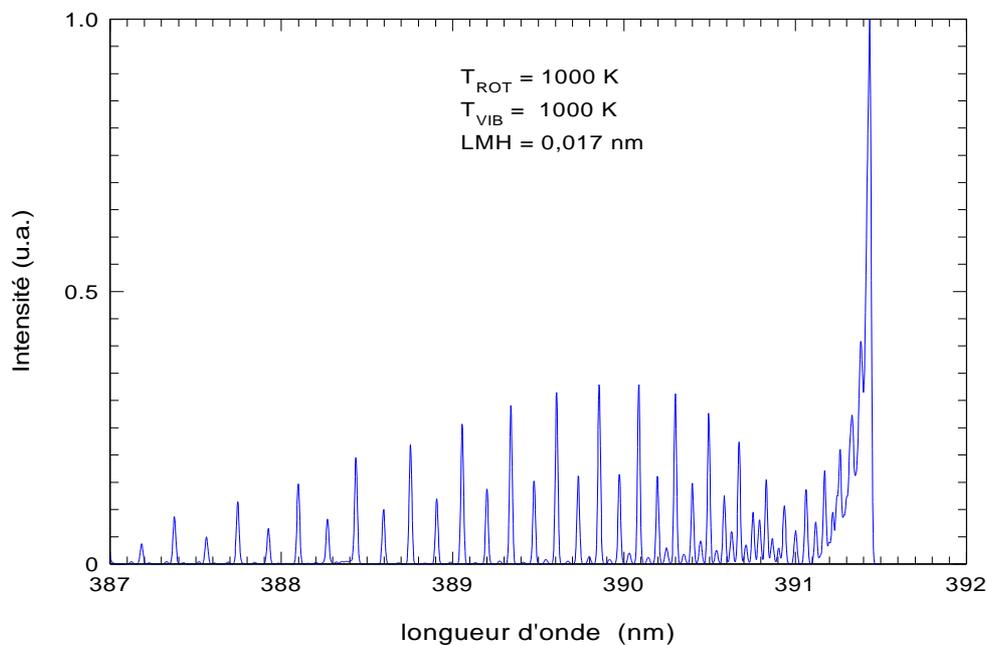


Figure I- 34: Spectre calculé du premier système négatif de N , $\Delta v = 0$, $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000 \text{ K}$, $LMH = 0,017 \text{ nm}$.

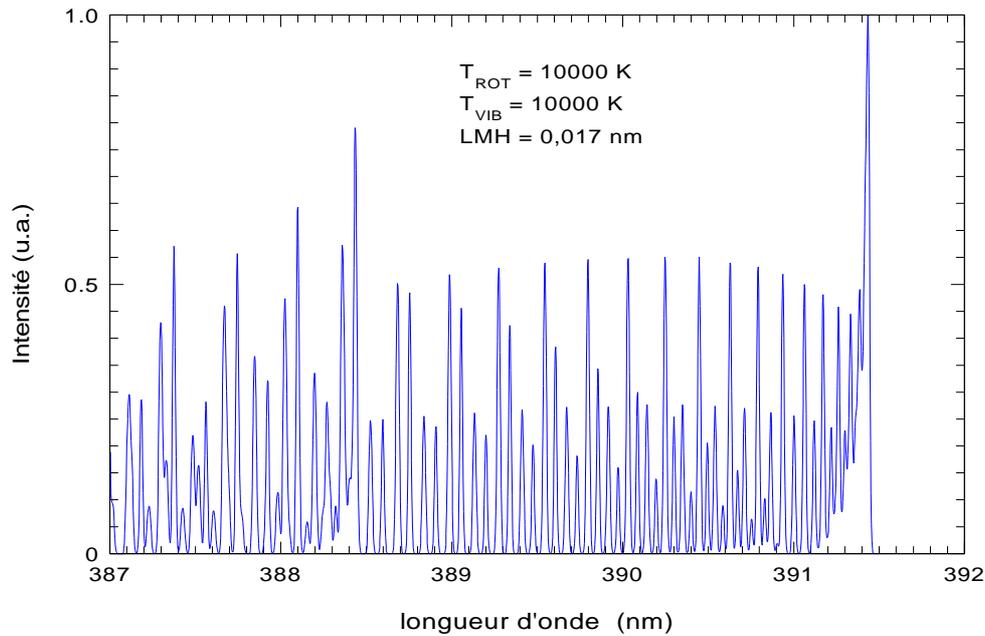


Figure I- 35 : Spectre calculé du premier système négatif de N , $\Delta v=0$, $T_{ROT} = T_{VIB} = 10000$ K, $LMH = 0,017$ nm

Les figures I-29 et I-30 représentent des spectres calculés du système de Swan de C_2 , $\Delta v=0$ pour une même valeur de la largeur à mi-hauteur (0,017 nm) mais avec des valeurs différentes pour les températures de rotation et de vibration. Sur l'intervalle de longueurs d'onde, de 513 nm à 516,7 nm, le spectre est formé uniquement des raies rotationnelles de la bande vibrationnelle (0-0). Sur cette partie du spectre, le seul paramètre intervenant sur les intensités des raies est la température de rotation. Pour des valeurs de T_{ROT} de l'ordre de 1000 K la partie de ce spectre est principalement formée des raies des branches R (R_1 , R_2 , R_3) qui prédominent en intensité par rapport à celles des branches P (P_1 , P_2 et P_3). Par contre lorsque la température de rotation augmente, l'intensité des raies des branches P deviennent prédominantes par rapport à celles des branches R. Ainsi suivant le domaine de température de rotation, on utilisera soit les raies des branches R ou soit celles des branches P pour déterminer la température de rotation en comparant les spectres expérimentaux et calculés. Pour la structure de cette partie du spectre de la figure I-29, les raies des branches P se superposent et on obtient ce que l'on appelle une raie globale. Cette raie est composée en fait de trois raies issues des branches P_1 , P_2 et P_3 avec des valeurs différentes du nombre quantique de rotation J'' . (Annexe B, figure B-3). Maintenant, sur tout le spectre, la température de vibration intervient lorsque la bande (1-1) vient se superposer à la bande (0-0). La tête de bande (1-1) varie en intensité avec les températures T_{ROT} et T_{VIB} .

Les figures I-31 et I-32 représentent des spectres calculés du système violet de CN, $\Delta v=0$, avec la même largeur (0,017 nm) à mi hauteur. De la même façon que pour le système de Swan, la partie du spectre 387,15 nm à 388,5 nm est formée uniquement de raies rotationnelles de la bande (0-0) et seule la température de rotation influe sur l'intensité des raies. Pour $T_{ROT} = 1000$ K les raies des branches R (R_1 , R_2) prédominent en intensité et seules les raies des branches P (P_1 , P_2) sont visibles pour des J'' faibles sur le spectre (formant la tête de bande). Pour des longueurs d'ondes inférieures à 387,5 nm, les

températures de rotation et de vibration interviennent sur les intensités de raies. Sur la partie 386,2 nm à 387,15 nm, les raies de bande (0-0) et (1-1) se superposent puis les raies de bande (2-2) viennent s'ajouter à celles de (0-0) et (1-1) sur l'intervalle 385,5 nm à 386,2 nm et ainsi de suite ...(Annexe C-2).

Les spectres calculés pour le second système positif de $N_2 \Delta v = -2$, avec une valeur de $LMH = 0,17\text{nm}$ sont représentés sur les [figures I-33](#) pour différentes valeurs des températures (T_{ROT} et T_{VIB}). Par le même raisonnement que précédemment, de 375,5 nm à 381 nm, le spectre est formé uniquement des raies rotationnelles de la bande (0-2) et l'évolution de l'intensité de cette partie du spectre suivant la température de rotation est visible. La structure rotationnelle du spectre n'est pas visible ici ($P_1, P_2, P_3, R_1, R_2, R_3$) (Annexe A-3) ceci résulte de la valeur choisie de la largeur à mi-hauteur. Lorsque la température de vibration est fixée à une valeur, on peut noter que la température de rotation influe sur les intensités des têtes des bandes (1-3), (2-4), (3-5).

Enfin les [figures I-34 et I-35](#) représentent des spectres calculés du premier système négatif de $N_2^+ \Delta v = 0$, pour une $LMH = 0,017\text{nm}$. Chaque figure correspond à un couple (T_{ROT} et T_{VIB}).donné, [figure I-34](#) (1000 K, 1000 K) et [la figure I-35](#) (10000 K, 10000 K). Ainsi la figure A-10 (annexe A), nous donne la position des raies de branches P_1, P_2, R_1 et R_2 pour les différentes bandes de la séquence $\Delta v = 0$. Pour T_{ROT} et T_{VIB} de l'ordre de 1000 K les raies des branches R prédominent par rapport à celles des branches P où seules les raies des branches P dont J'' est faible sont visible et forment la tête de bande. Par contre à des températures plus élevées, 10000 K, ce sont les raies de P_1 et P_2 qui prédominent par rapport à celles de R_1 et R_2 . La tête de bande de (1-1) n'est pas très visible. On la devine sur la [figure I-35](#) et elle est trop faible et négligeable par rapport à la bande (0-0) sur la [figure I-34](#). Ceci est dû aux valeurs des forces de bande (annexe A).

I.8 Détermination des températures de rotation et de vibration

A l'aide des spectres calculés pour différentes températures de rotation et de vibration en tenant compte des conditions dans lesquelles l'acquisition des spectres expérimentaux a été faite, il est possible de déterminer ces deux paramètres.

La méthode employée est la comparaison de spectres mais cette comparaison est à adapter suivant la molécule étudiée et le système électronique étudié. Il n'existe pas de méthodes valables dans tous les cas.

Pour déterminer ces deux paramètres il faut toujours tenir compte :

- des raies perturbées,
- de la structure des différentes branches,
- de la structure des différentes bandes, de leur chevauchement,
- de la formation des têtes de bande.

En conclusion pour mettre en place la méthode de détermination des températures, il faut bien connaître la molécule et son système électronique.

Pour un même spectre d'une molécule, suivant la valeur du paramètre LMH et du domaine des températures, les méthodes utilisées pour déterminer T_{ROT} et T_{VIB} sont différentes.

On peut tout de même énoncer une méthode générale dans le cas où les bandes d'une même séquence d'un système électronique sont toutes dégradées vers les plus courtes ou les plus grandes longueurs d'onde c'est-à-dire que les longueurs d'onde des bandes et des branches du système varient toutes de la même façon en fonction de v et de J .

Le premier paramètre déterminé est la température de rotation, ensuite on accède à la température de vibration en considérant T_{ROT} fixé. Les spectres expérimentaux et simulés sont normalisés (Figures I-29 à I-35). L'intensité d'une tête de bande de la séquence étudiée est prise comme référence. La tête de bande choisie est celle, dans les systèmes exposés dans ce travail, qui commence la séquence. En effet, dans l'intervalle de longueur d'onde compris entre la première tête de bande et le début de la seconde, les raies rotationnelles proviennent toutes de la première bande seulement. Par exemple pour le système de Swan de C_2 , $\Delta v=0$, entre (0-0) et (1-1) c'est-à-dire dans l'intervalle [513 nm ; 516,524 nm], les raies observées sont formées des branches P_i et R_i de la bande (0-0) ($i=1,2$ et 3). Une fois cet intervalle obtenu, la température de rotation peut être déterminée à l'aide de cette partie du spectre. Bien sûr il faut s'assurer qu'aucun autre élément n'émet dans cet intervalle. La méthode proprement dite pour obtenir T_{ROT} dépend fortement de la valeur de la largeur à mi-hauteur donc de la résolution du spectre.

Si on considère toujours le système de Swan de C_2 , $\Delta v=0$, pour des valeurs de LMH telles que les branches R et les branches P sont discernables (Figure I.36), alors on peut calculer le coefficient θ qui est fonction de la température de rotation défini par l'expression suivante :

$$\theta(T_{\text{ROT}}) = \sum_k \left(I_{\text{calculée}}^{(k)}(T_{\text{ROT}}) - I_{\text{expérimentale}}^{(k)} \right)^2 \quad (I. 56)$$

$I_{\text{calculée}}^{(k)}(T_{\text{ROT}})$ représente l'intensité calculée avec T_{ROT} fixé de la raie k et $I_{\text{expérimentale}}^{(k)}$ celle de l'intensité obtenue à partir du spectre expérimental de la raie k . θ est fonction de la température de rotation et du nombre k .

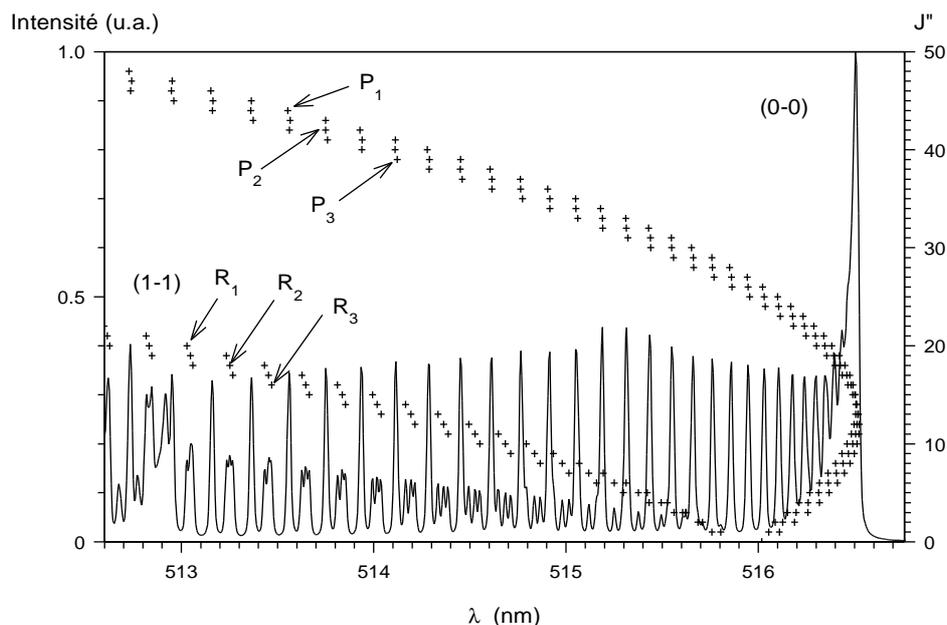


Figure I- 36: Système de Swan de C_2 , $\Delta v=0$. Spectre calculé $T_{\text{ROT}} = T_{\text{VIB}} = 5000$ K, LMH = 0,017 nm. Diagramme de Fortrat : représentation des longueurs d'onde des raies des branches R_1 , R_2 , R_3 , P_1 , P_2 , P_3 .

Lorsque $\theta(T_{\text{ROT}})$ est minimum cela correspond à un bon accord entre le spectre calculé avec la valeur de T_{ROT} correspondant et le spectre expérimental.

Cette méthode dépend fortement du choix des raies et de leur nombre (k). Comme le montre la [figure I-36](#), pour le système de Swan de C_2 , $\Delta v=0$, on choisit les pics marqués d'une étoile (*). Ces pics correspondent uniquement à des raies émises par les trois branches P (raie globale). En effet les branches P sont plus intenses que les branches R lorsque les températures de rotation et de vibration sont supérieures à 3000 K environ. Une vérification avec la valeur trouvée pour T_{ROT} sur l'ensemble de la bande est nécessaire avant de poursuivre.

Lorsque la résolution est dix fois moins bonne, la méthode utilisée pour déterminer T_{ROT} est différente. Cette méthode sera développée dans le chapitre suivant, lors d'une application.

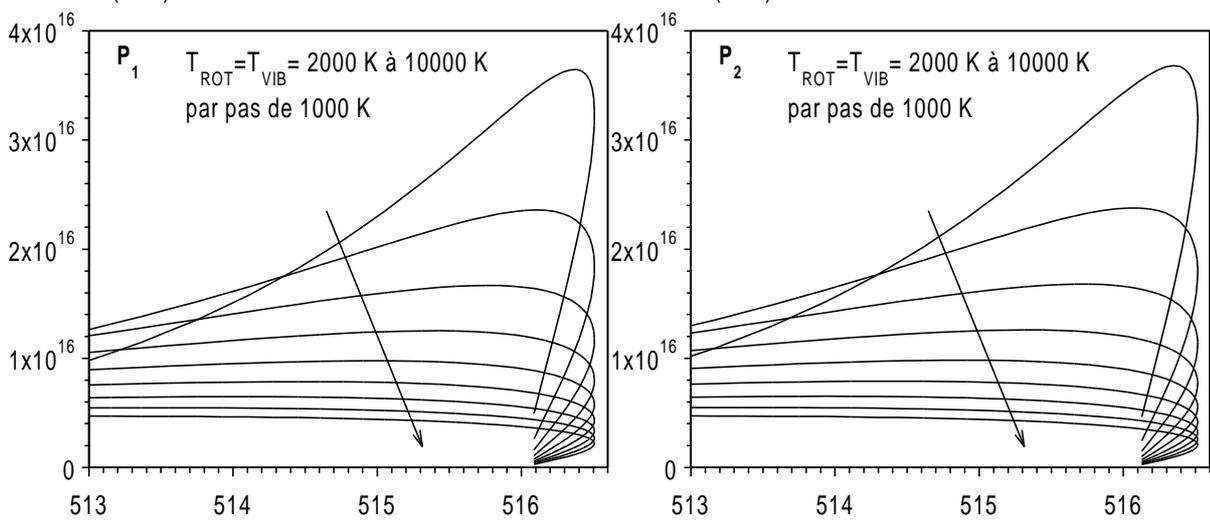
La température de vibration peut alors être déterminée une fois T_{ROT} obtenue. La comparaison des spectres se fait sur toute la séquence en fixant la température de rotation à la valeur trouvée. On fait varier la température de vibration T_{VIB} lors du calcul de spectres, jusqu'à ce que la superposition des spectres soit correcte. La comparaison se fait sur les têtes de bande. La valeur de T_{VIB} est ainsi déduite.

Ces températures représentent la distribution de l'état émetteur c'est-à-dire la distribution de l'énergie sur les différents niveaux .

La méthode utilisée peut varier suivant le domaine des températures. En effet si on regarde les six [figures I-37](#) qui représentent les intensités des différentes raies émises par les 6 branches du système de Swan de C_2 , (0-0) qui ont été calculées en prenant $T_{\text{ROT}} = T_{\text{VIB}}$, on remarque que lorsque les températures augmentent, les écarts entre les intensités diminuent. Par conséquent, cette méthode de diagnostic des températures de rotation et de vibration par comparaison de spectres sera d'autant plus précise que l'on se trouve à des températures basses.

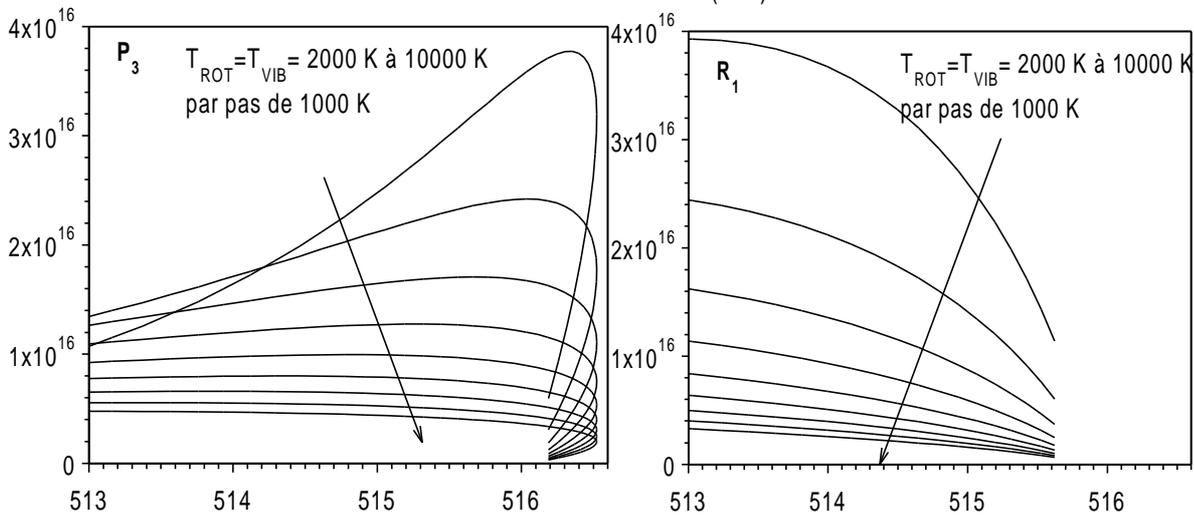
En conclusion, il faut adapter la méthode de détermination des températures de rotation et de vibration aux critères suivants :

- structure du spectre (singulet, doublet ou triplet ...),
- conditions expérimentales (LMH),
- domaine de températures.



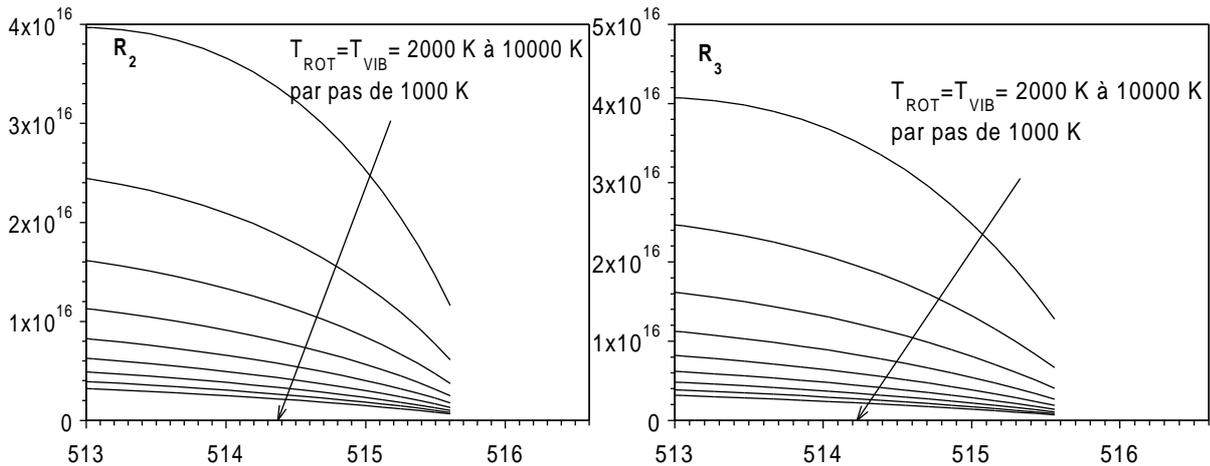
Longueur d'onde (nm)

Longueur d'onde (nm)



Longueur d'onde (nm)

Longueur d'onde (nm)



Longueur d'onde (nm)

Longueur d'onde (nm)

Figure I- 37: Intensités des différentes branches du système de Swan de ζ ($\theta-\theta$), suivant les températures ($T_{\text{ROT}} = T_{\text{VIB}}$).

I.9 Utilisation du code de calcul

Le code de calcul a été réalisé en Turbo Pascal. Les grandes étapes du calcul sont celles décrites au paragraphe I.7. Les données nécessaires au calcul de spectre de molécules diatomiques sont les suivantes :

- a) Les constantes spectroscopiques des états électroniques de la molécule,
- b) Les caractéristiques des états électroniques intervenant dans la transition c'est-à-dire les couplages et les propriétés de symétrie,
- c) Les forces de bandes $S_{v'v''}$,
- d) La fonction d'appareil (LMH),
- e) Les valeurs de T_{ROT} et T_{VIB} ,
- f) λ_{min} et λ_{max} formant l'intervalle en longueurs d'onde sur lequel doit être calculé le spectre.

Parmi ces données (a) à f)), certaines comme d), e) et f) seront fournies par l'utilisateur, les autres seront déduites ou calculées suivant les états électroniques mis en jeu dans la transition. Le code reconnaît le type de transition électronique suivant les valeurs de $\Delta\Lambda$ et repère si la transition est autorisée ou interdite par les règles de sélection quantique ($\Delta S=0$). Il prend donc en compte automatiquement le type de transition (état singulet vers un état singulet, état doublet vers un état doublet,...) et si l'état électronique supérieur (ou inférieur) est inversé ou normal ($Y>0$ état normal, $Y<0$ état inversé cf. § I.4.1). Les phénomènes de perturbations qui peuvent exister entre les niveaux énergétiques de la molécule ne sont pas pris en compte de façon directe puisqu'il n'existe pas de règles bien définies (ces phénomènes sont dus à la structure même des états excités de la molécule) mais peuvent être pris en compte par le programme de manière indirecte, en créant une unité de programme supplémentaire.

Le programme est structuré en plusieurs unités.

La première unité correspond aux calculs des longueurs d'onde qui nécessite les données a) et b) citées ci-dessus.

Une autre unité est consacrée aux calculs des facteurs $S_{JJ'}$ (les forces rotationnelles). Elle a besoin de connaître les caractéristiques de symétrie des états électroniques.

Le calcul de l'intensité totale d'une raie est effectué dans une autre unité qui utilise l'unité précédente et les données a), b), c) et e). Dans cette unité, des calculs intermédiaires sont effectués et sont dictés par l'équation (I.52). L'utilisation de la fonction d'appareil apparaît dans la dernière unité qui réalise la convolution des différentes raies rotationnelles en utilisant les résultats des unités longueurs d'onde et intensité totale. Ces opérations concernent les différentes bandes de la séquence, et une convolution finale de toutes les bandes vibrationnelles est effectuée par une autre unité du code pour obtenir le spectre final pour une configuration donnée caractérisée par : T_{ROT} , T_{VIB} , Δv , LMH, λ_{min} et λ_{max} .

Pour le système de Swan de C_2 , $\Delta v=0$, sur l'intervalle [510 nm, 517 nm], pour $T_{ROT} = 5000$ K, $T_{VIB} = 5000$ K et LMH = 0,017 nm, le code de calcul (fonctionnant sur un PC 133 MHz, RAM 16 Mo) met environ 80 secondes. Ce

temps dépend de l'intervalle en longueur d'onde, mais la raison principale de la valeur élevée est la convolution des raies et des bandes vibrationnelles.

Pour obtenir T_{ROT} et T_{VIB} à partir d'un spectre expérimental, différentes étapes sont nécessaires :

- i. Une préparation du spectre expérimental doit être effectuée :
 - i.1) Etalonnage en longueurs d'onde du spectre enregistré,
 - i.2) Mise sous forme ascii les données du spectre,
 - i.3) Exécution de différents traitements numériques sur ce spectre à partir d'un autre code écrit en Turbo Pascal et en langage C qui permet :
 - d'ordonner les valeurs numériques en ordre croissant des longueurs d'onde,
 - d'enlever le bruit de fond,
 - de raccorder plusieurs spectres expérimentaux de façon à obtenir la séquence la plus grande du spectre moléculaire,
 - de normaliser le spectre expérimental sur une longueur d'onde donnée ou sur la valeur maximale en intensité.

Suivant le système d'acquisition des données expérimentales et le logiciel correspondant, les quatre étapes précédentes, indépendamment les unes des autres, peuvent être utilisées pour mettre en forme les fichiers expérimentaux pour ensuite pouvoir effectuer la détermination des températures de rotation et de vibration. En particulier lorsque l'on utilise le spectromètre THR 1500 Jobin & Yvon avec le réseau 2400 traits/mm, le raccordement des fichiers est indispensable pour obtenir le spectre complet. En effet la matrice ne perçoit que des intervalles de longueur d'onde d'environ 2 nm. (Cette valeur dépend de la longueur d'onde).

- ii. La détermination de T_{ROT} puis T_{VIB} s'effectue à la suite des étapes décrites ci-dessus :
 - ii.1) calcul de Θ à partir de l'équation (I.55) en faisant varier le facteur k
 - ii.2) minimisation de Θ , obtention de T_{ROT}
 - ii.3) utilisation d'un logiciel de tracé de courbes (Easyplot), pour visualiser les spectres, connaissant T_{ROT} , et ainsi en déduire T_{VIB} .

Un programme a été écrit de façon à traiter les étapes ii.1) et ii.2). Ce code nous permet d'obtenir la température de rotation. Il faut l'utiliser avec précaution suivant la structure du spectre étudié.

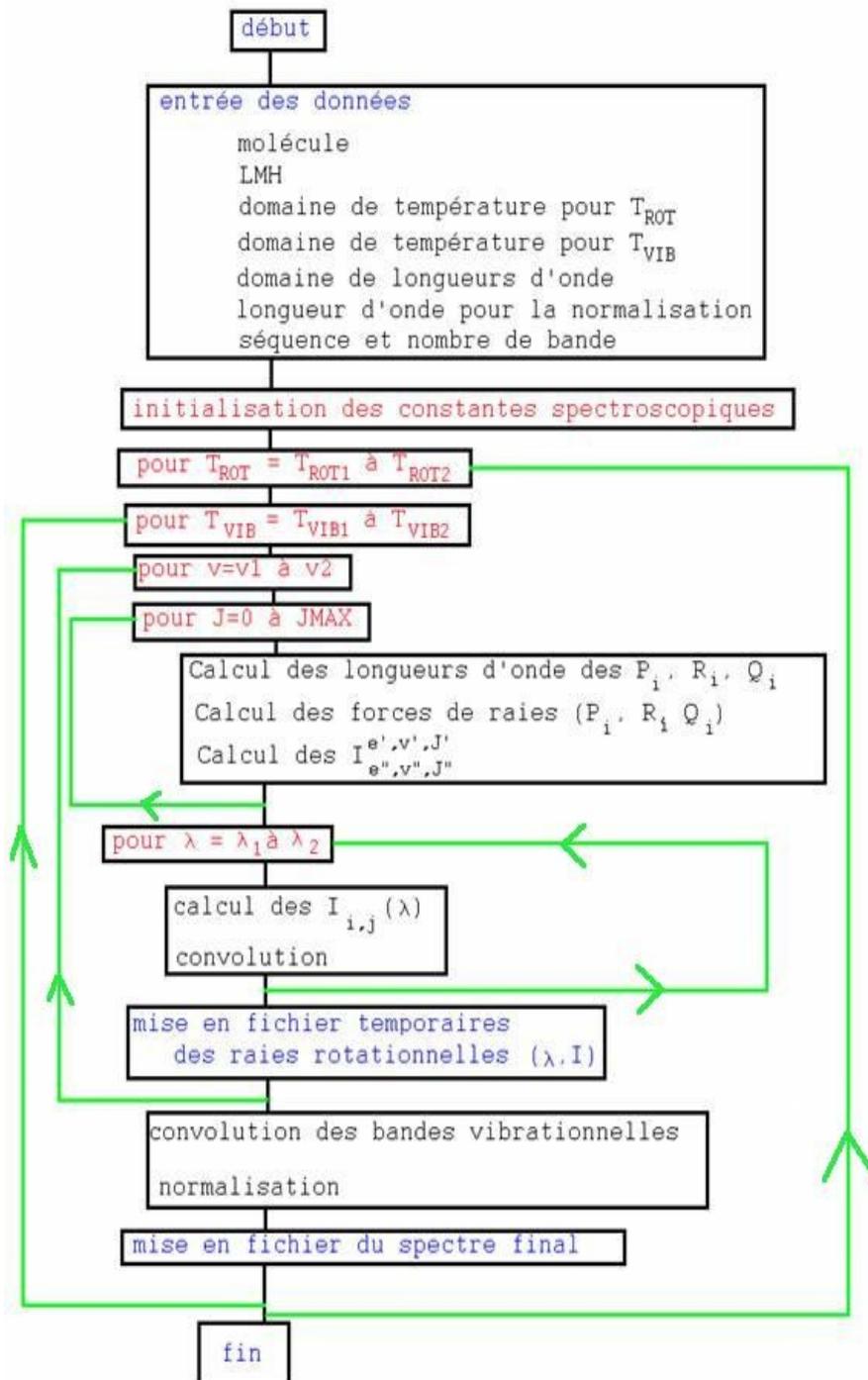


Figure I- 38 : Organigramme du calcul de spectres.

CHAPITRE II
DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II.1 Introduction

L'application du code de calcul établi dans le chapitre précédent est montrée ainsi que ses conséquences, sur plusieurs expériences où sont produits des plasmas thermiques comportant des espèces moléculaires : la flamme oxy-acétylénique, la chambre de Maecker, la torche à plasma ICP et la décharge entre deux électrodes liquides. Pour ces différents cas une partie de la lumière émise provient de transitions moléculaires. La spectroscopie optique est une technique de mesure non intrusive, non-perturbatrice, elle est dite passive. Elle permet, à partir des mesures effectuées, de déterminer les paramètres du plasma tels que les différentes températures. Nous avons ainsi pu obtenir les valeurs des températures de rotation et de vibration des états électroniques excités des molécules diatomiques pour ces différents types de plasmas.

Tout d'abord nous montrerons les résultats relatifs à la flamme oxy-acétylénique qui a très bien été étudiée depuis plusieurs années. En effet, la spectroscopie de flamme est une technique très utilisée et très au point. Cette étude a été motivée par deux aspects : le premier est de permettre la confrontation des calculs et de l'expérimentation, la seconde est d'étudier au laboratoire la combustion et ainsi de faire une étude préliminaire sur la faisabilité de futures mesures relatives à la combustion du charbon.

Au laboratoire, la chambre de Maecker est utilisée pour l'étude de différents mélanges. L'avantage de cette chambre à arc réside dans le fait que l'arc obtenu est très stable dans le temps, par conséquent des mesures reproductibles sont alors possibles. Avec ce type de plasma résistif, l'étude de certaines molécules est alors réalisable.

Une torche à plasma couplée inductivement (ICP) est utilisée au laboratoire. Ce plasma est utilisé en analyse et le projet du laboratoire est l'étude des polluants rejetés par des centrales thermiques au charbon. Les mesures effectuées ont permis d'observer des spectres moléculaires et ainsi le code de calcul a pu être utilisé pour déterminer les températures de rotation et de vibration.

Enfin je terminerai ce chapitre par la description de la décharge entre deux électrodes liquides. Cette expérience a été mise au point par l'équipe du Dr Shkol'nik à Saint-Pétersbourg. Cette décharge luminescente, permet de résoudre certains problèmes liés à l'environnement : la surveillance et l'étude de la composition des eaux usées, l'analyse et le nettoyage de rejets gazeux.

Chacune de ces quatre expériences fait l'objet d'un paragraphe qui commence par un descriptif du dispositif expérimental, puis les mesures spectroscopiques sont détaillées. Les résultats obtenus clôturent chaque paragraphe. Ces méthodes expérimentales sont des études préliminaires qui doivent servir à des applications concrètes. Ces paragraphes vont montrer la faisabilité de diagnostic des températures de rotation et de vibration sur les différents plasmas, ces grandeurs sont fondamentales pour effectuer un calcul de composition, avoir des renseignements sur l'état d'équilibre du plasma, identifier la présence de molécules diatomiques ou de radicaux présents.

II.2 La flamme oxy-acétylénique

Les flammes peuvent être classées dans la catégorie des plasmas, elles montrent des températures comprises entre 1200 K et 4000 K et des densités électroniques comprises entre 10^{14}m^{-3} et 10^{16}m^{-3} . L'étude spectroscopique

d'un tel plasma a été motivée par l'étude de la combustion du charbon. En effet il est intéressant de connaître les spectres d'émission qui peuvent être observés lors d'une telle combustion. La température obtenue à partir de ces différents spectres permettront de remonter à la composition du charbon [Andr-2]. Des composés nocifs (CO, NO,...) pourront alors être mis en évidence.

Avant d'étudier la combustion du charbon utilisé dans les centrales thermiques, il est nécessaire de tester la faisabilité de la mesure sur un cas plus simple comme celui de la combustion entre l'acétylène et l'oxygène. Pour cela nous avons utilisé un chalumeau oxy-acétylénique.

La spectroscopie de flamme a fait l'objet de beaucoup d'études depuis le début de ce siècle [Pint-1]. Les premières applications de la spectrométrie de flamme remontent à 1859 avec les travaux de Kirchoff et Bunsen sur la découverte du rubidium et du césium. Un peu plus tard, en 1873, le premier dosage quantitatif du sodium était réalisé par Champion, Pellet et Grenier ; en 1870, Gouy eut l'idée d'introduire l'échantillon dans la flamme sous forme de solution nébulisée par l'air comburant. Mais c'est véritablement en 1929 qu'est née l'analyse quantitative par spectrométrie de flamme avec les travaux de Lundergarh et la publication de l'ouvrage Die quantitative Spektralanalyse der Elemente tome I, suivi d'un second tome en 1934. Ensuite le développement de la technique d'instrumentation a fait notablement progresser cette méthode d'analyse.

On peut admettre que, dans les flammes, la population atomique sur les différents niveaux est en équilibre thermique [Pint-1] et le degré d'ionisation est de l'ordre de 10^{-10} pour une flamme à la pression atmosphérique [Fauc-2].

La flamme qui est composée d'un dard et d'un panache, a pour but de décomposer l'échantillon introduit pour l'amener à l'état de vapeur moléculaire ou atomique et d'exciter le plus grand nombre possible d'atomes ou de molécules.

Le spectre émis par une flamme dépend, en particulier, du rapport comburant/combustible, de la température et surtout de la région de la flamme considérée. Le panache est peu riche en bandes et par conséquent moins approprié pour une utilisation en spectrométrie ; l'émission se réduit à celle de la bande OH à 306,4 nm. En revanche, le dard est riche en bandes qui s'étendent de l'ultraviolet au rouge, les molécules et radicaux responsables sont pour les flammes d'hydrocarbures : OH, CH, C₂, CN, NH.

Cette étude nous permet aussi de vérifier si le code conçu comme l'indique le premier chapitre retranscrit correctement l'observation et si les températures de rotation et de vibration trouvées, par comparaison de spectres, sont identiques à celles données par plusieurs auteurs [Marr-1],[Pfen-1]. La vérification et le contrôle du code de calcul seront ainsi faits.

II.2.1 Description de l'expérience

Dans le chalumeau utilisé, arrivent par deux canaux distincts, d'une part le gaz combustible l'acétylène, d'autre part le gaz comburant l'oxygène. Ces deux gaz se mélangent dans une chambre appelée mélangeur qui est terminée par une buse (le brûleur) à la sortie de laquelle les gaz s'enflamment.

Le chalumeau utilisé est un PYROSAF 400 Compact de AIR LIQUIDE, chalumeau soudeur oxy-acétylénique possédant 7 buses (40 à 400 litres/heure). Les buses sont en cuivre et existent en de nombreuses tailles. Chaque buse est caractérisée par la dimension de son canal intérieur. La température de la flamme reste constante quelque soit la taille de la buse

mais elle est caractéristique du mélange des gaz qui brûlent [Pend-1]. Le choix de la buse est fonction de l'épaisseur du métal à souder. En effet la puissance du chalumeau dépend du choix de la buse.

II.2.2 Aspect de la flamme et caractéristiques

La flamme peut avoir différentes formes suivant la composition du mélange des gaz. Dans une flamme bien réglée (Figure II-1) on trouve à l'extérieur de la buse tout d'abord un dard net et brillant de forme conique puis une zone violacée dite zone réductrice formée des premiers produits de la combustion (CO et H₂) , enfin un panache de couleur rougeâtre entourant la zone ci dessus.

S'il y a excès d'oxygène, le dard est moins net et d'un volume plus réduit, la flamme est dite oxydante (Figure II-2). S'il y a excès du gaz combustible l'acétylène, le dard disparaît et se confond avec le panache qui devient lui-même brillant la flamme devient comburante (Figure II-3) et du carbone libre est créé dans ce cas (Figure II-4) si on augmente encore plus l'acétylène par rapport à l'oxygène.

Les différents aspects de la flamme sont représentés sur les figures II-1 à II-4 :

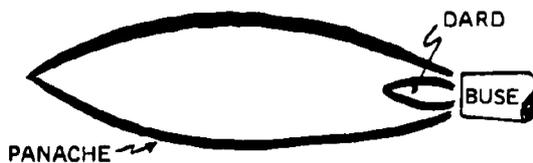


Figure II- 1 : Allure d'une flamme dite normale c'est-à-dire qui correspond à une combustion complète.

$2C_2H_2+5O_2 \rightarrow 4CO_2+2H_2O$. Elle comporte un dard bien délimité et un panache qui l'entoure.



Figure II- 2 : Allure d'une flamme pauvre en comburant Un excès d'oxygène donne une flamme carburante dont le dard est entouré d'un halo blanc.

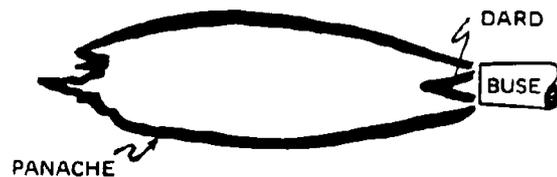


Figure II- 3 : Allure d'une flamme riche en comburant. La flamme oxydante a aussi un dard et un panache. Elle est sifflante et le panache est violet de contour irrégulier.



Figure II- 4 :Allure de la flamme lors de la combustion sans apport d'oxygène. La combustion s'effectuant avec l'air ambiant donne une longue flamme jaune et des émissions de carbone solide.

II.2.3 Dispositif expérimental et mesures spectroscopiques

Le montage du dispositif expérimental est schématisé sur la [figure II.5](#).

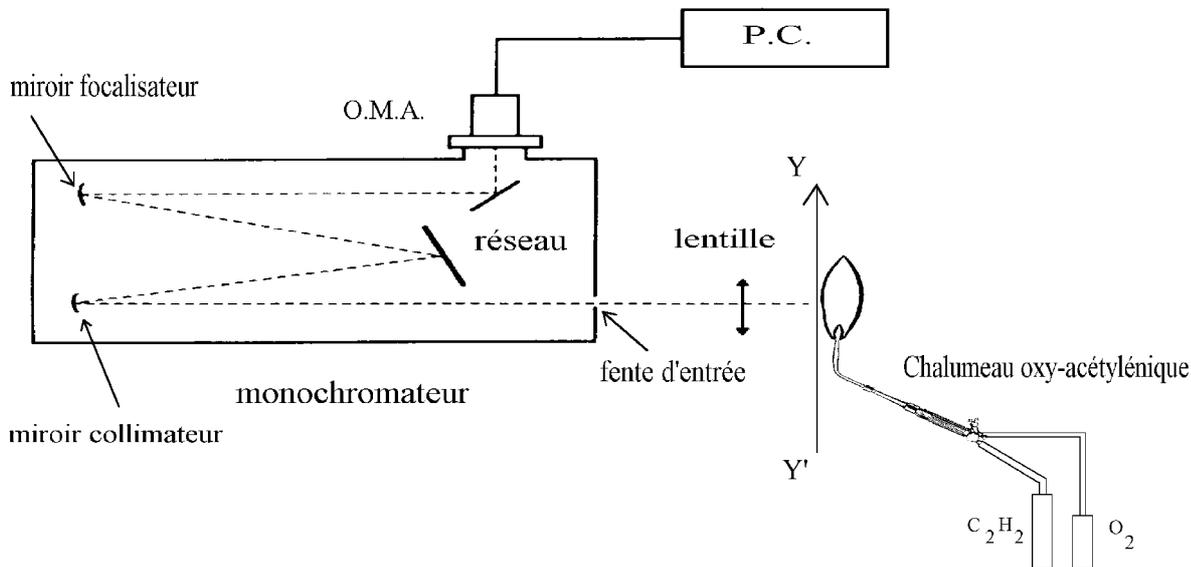


Figure II- 5 : Représentation générale du dispositif expérimental. (les dimensions réelles des différents éléments ne sont pas respectées).

Les mesures sont effectuées pour une flamme réglée de façon à se trouver dans le cas de la combustion complète (Figure II.1). Les problèmes de turbulences internes à la flamme ne sont pas pris en compte. Nous nous préoccupons uniquement du rayonnement émis.

La lumière émise par la flamme du chalumeau est focalisée à l'aide d'une lentille sur la fente d'entrée du monochromateur très haute résolution THR 1500 de marque Jobin & Yvon (distance focale 1,5 m). Le montage optique est de type Czerny-Turner. Il est équipé d'un réseau 2400 traits/mm ou d'un réseau 600 traits/mm. A la sortie du spectromètre on dispose d'une matrice CCD pilotée par un micro-ordinateur. Cette matrice fait partie d'un ensemble appelé Analyseur Optique Multicanal (OMA) fabriqué par EG&G.

Les caractéristiques de la matrice sont les suivantes :

- 512 × 512 photo-éléments de 19µm × 19 µm chacun
- taille de l'image 9,73 mm × 9,73 mm
- sensibilité spectrale : 400 à 1100 nm

L'étude détaillée de ce système OMA (étalonnage en intensité, résolution, dispersion linéaire) a été réalisée par F-F. Fauquet [[Fauq-1](#)].

En comparant la structure des spectres expérimentaux obtenus avec une fente d'entrée de 30 µm, la structure fine des branches P du spectre est appréciable ([Figure II-6](#)). Mais à partir de ce spectre il est plus difficile d'obtenir la température de rotation par la méthode utilisée (comparaison de spectres). C'est pour cette raison que j'utilise une fente d'entrée du monochromateur de 80 µm. Et ce même si l'on n'exploite pas la totalité des capacités de l'appareil (monochromateur très haute résolution).

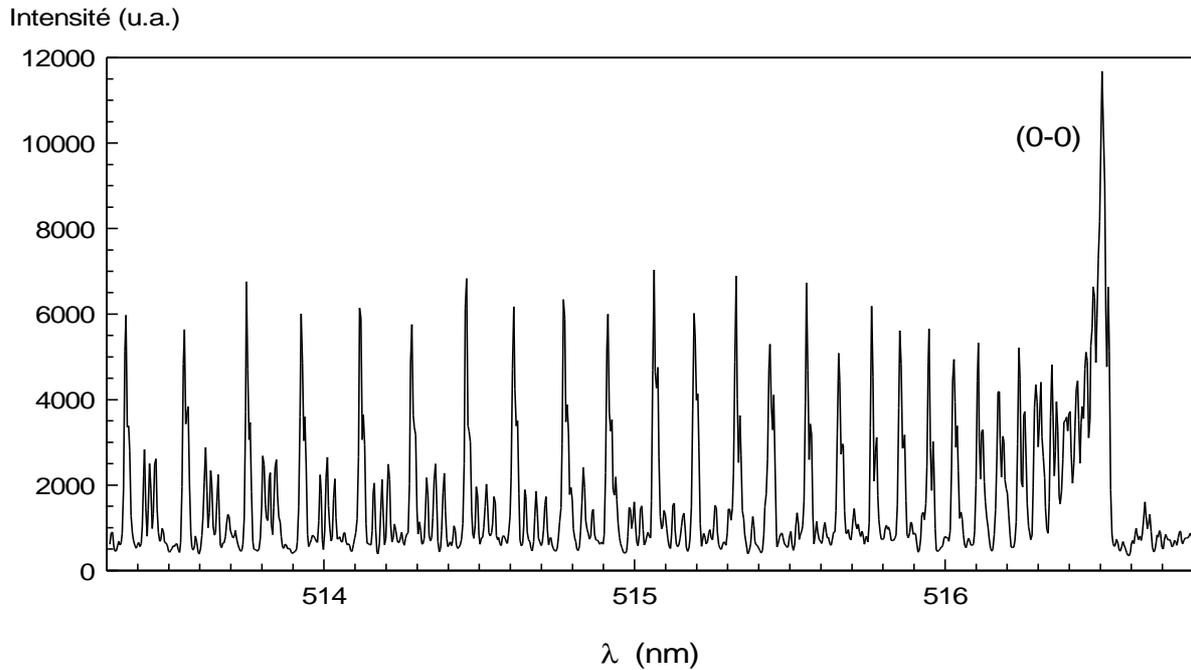
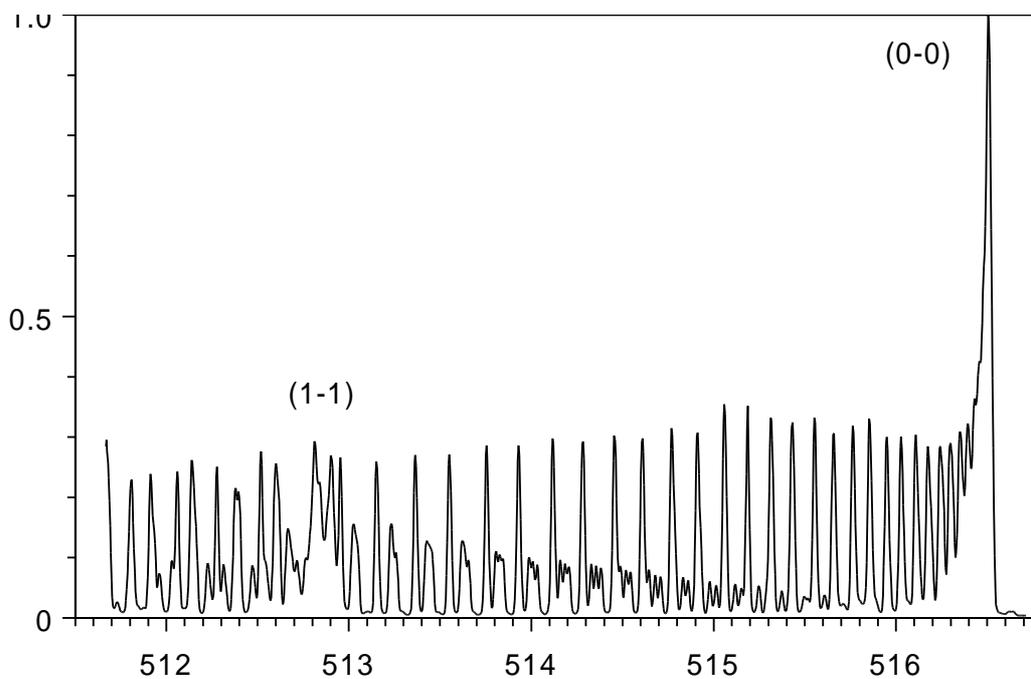


Figure II- 6 : Spectre expérimental du système de Swan de C_2 , $\Delta v=0$. La largeur de la fente d'entrée est de $30\mu m$, le temps d'acquisition de 1seconde et l'accumulation sur 10 lignes de la matrice. Caractéristiques de l'arc : $I= 30A$, $V= 50V$. Les débitmètres volumiques nous donnent le pourcentage en volume des gaz : 10% CO_2 , 15% N_2 , 75%Ar. Le spectre a été enregistré sur le bord de la colonne.

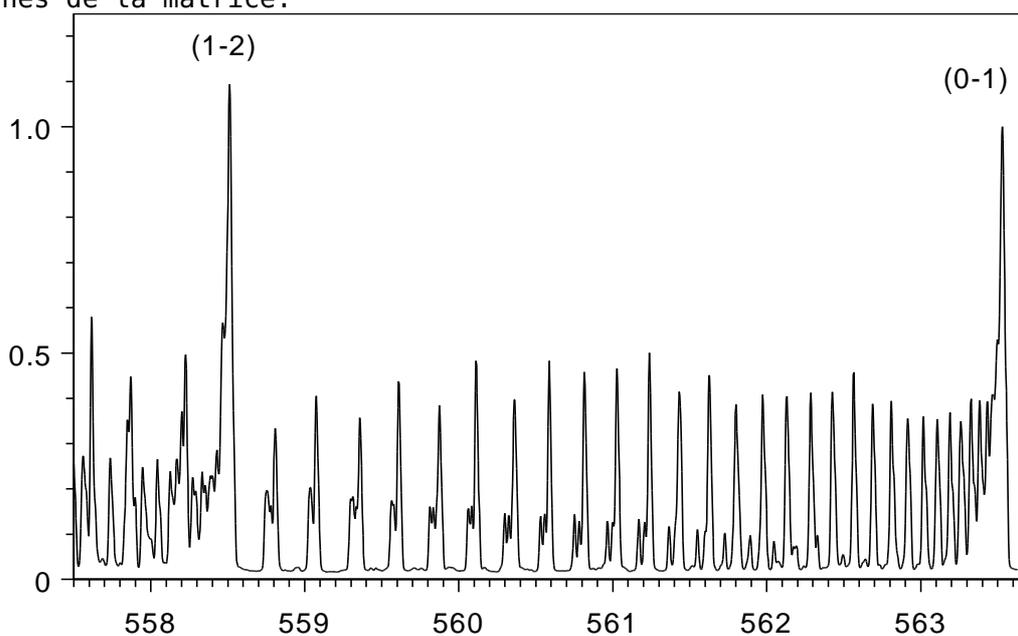
De ce fait les spectres expérimentaux suivants sont présentés avec une fente d'entrée de $80\mu m$.

Les différents spectres que l'on a observés sont les séquences $\Delta v=0$, $\Delta v=-1$, $\Delta v=-2$ et $\Delta v=+1$ du système de Swan de C_2 (Figures II-7, II-8 et II-9). Les mesures ont été effectuées suivant l'axe du dard. Lorsque l'on étudie le panache en sortie de dard, les spectres observés dans le dard ne le sont plus dans cette zone. On constate que l'intensité émise par ces molécules ou radicaux est constante sur toute la longueur du dard (Figure II-10). Ceci montre la stabilité des phénomènes dans le dard.



λ (nm)

Figure II- 7 : Spectre du système de Swan de ζ , $\Delta v=0$ enregistré au milieu du dard. Réseau 2400 traits/mm, fente d'entrée 80 μm , temps d'acquisition 200 ms, 15 lignes de la matrice.



λ (nm)

Figure II- 8 : Spectre du système de Swan de ζ $\Delta v=-1$ enregistré au milieu du dard. Réseau 2400 traits/mm, fente d'entrée 80 μm , temps d'acquisition 1s, 15 lignes de la matrice.

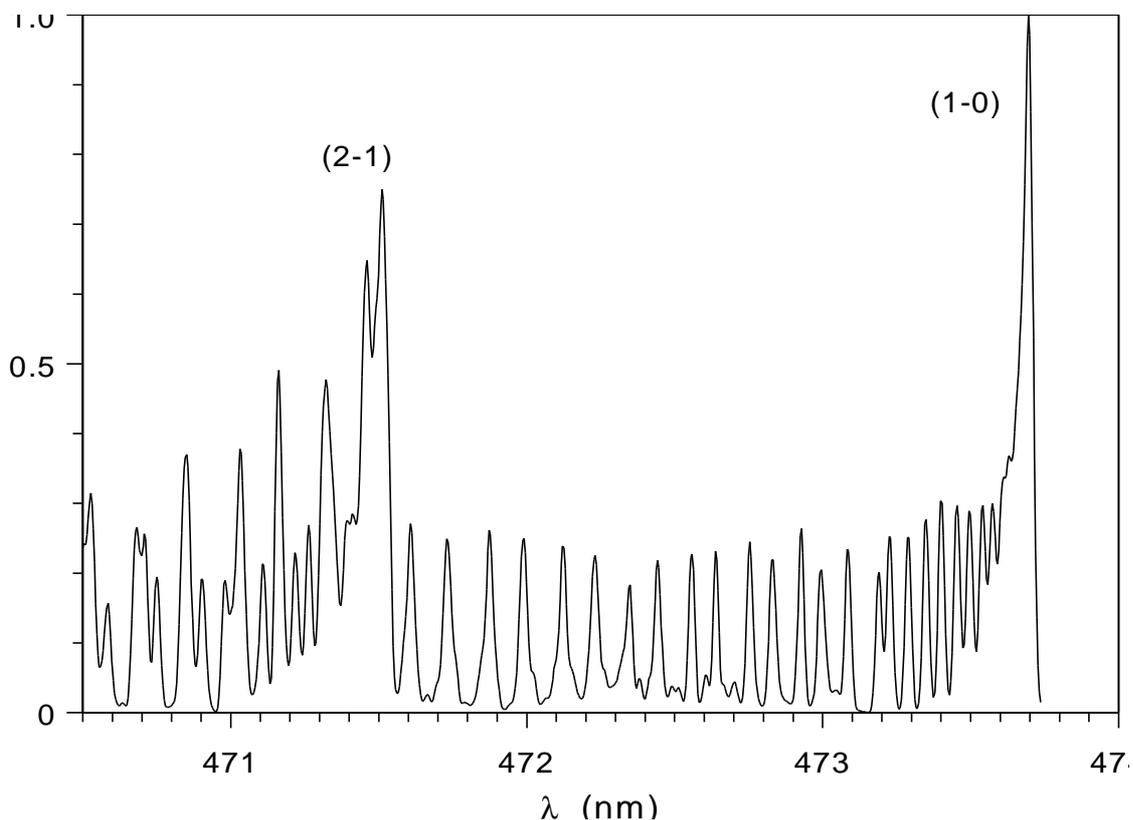


Figure II- 9 : Spectre du système de Swan de $C \Delta v=+1$ enregistré au milieu du dard. Réseau 2400 traits/mm, fente d'entrée 80 μm , temps d'acquisition 1s, 15 lignes de la matrice.

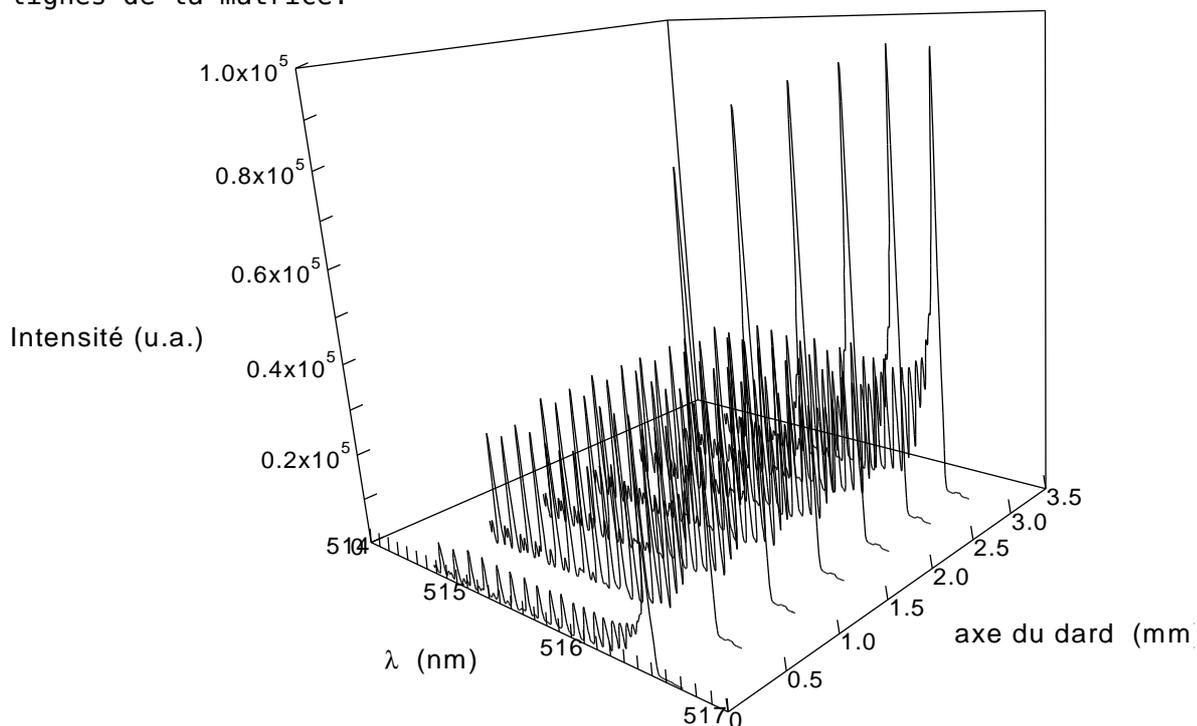


Figure II- 10 : Profil de la tête de bande (0-0) du système de Swan de C suivant l'axe du dard (par pas de 0,5 mm). Chaque spectre a été enregistré avec les caractéristiques suivantes : réseau 2400 traits/mm, fente d'entrée 80 μm , temps d'acquisition 200 ms, utilisation de 15 traces de la matrice.

II.2.4 Résultats

Pour déterminer les températures de rotation et de vibration suivant l'axe de la flamme et dans le dard, la longueur de ce dernier a été mesurée suivant deux méthodes.

Dimension du dard

La première méthode pour mesurer la dimension du dard a consisté à utiliser la vis micrométrique permettant de déplacer le chalumeau suivant l'axe Y'Y de la [figure II-5](#). La longueur du dard est de 4,75 mm. La seconde méthode nous donne une dimension du dard de 4,03 mm. Cette valeur a été obtenue à l'aide de l'image directe de la flamme (partie de la flamme qui a l'intensité lumineuse la plus intense) sur la matrice en mettant le réseau dans la position ordre zéro (position miroir du réseau). La première méthode est une mesure faite à l'œil et par conséquent elle n'est pas très précise. La seconde méthode est une mesure en utilisant la matrice et lorsque sur le banc optique, les différents éléments sont bien alignés et placés correctement les uns par rapport aux autres, ainsi la mesure nous permet d'obtenir une valeur correcte de la longueur du dard à $\pm 0,1$ mm. Cette incertitude est due au calcul du nombre de pixel.

Spectres moléculaires

Pour déterminer la température de rotation, la méthode décrite au [paragraphe I.7](#) est utilisée sur la bande (0-0) du système de Swan de C_2 . La température de vibration est déterminée quant à elle à l'aide de la tête de bande (1-1) et en comparant les spectres sur l'intervalle [512,85 nm ; 513 nm]. Sur cet intervalle on peut ainsi vérifier la température de rotation trouvée précédemment et obtenir T_{VIB} (En effet entre les longueurs d'onde 512,85 nm et 513 nm, le spectre est formé du dernier pic de la bande (0-0) avant le début de la bande (1-1)). Ainsi pour le premier spectre correspondant à celui enregistré le plus près de la buse du chalumeau, on a pu mettre en évidence que la valeur trouvée par le code était sous-estimée et une correction sur la valeur de T_{ROT} a pu être faite. Sur les autres spectres enregistrés suivant l'axe du dard aucune correction a été apportée et la valeur donnée par le code s'est révélée conforme à celle trouvée à l'aide des comparaisons faites sur l'intervalle [512,85 nm ; 513 nm].

Ainsi en déterminant la température de vibration, une vérification de la température de rotation est faite.

La [figure II-11](#) montre les résultats obtenus à partir du système de Swan de C_2 , $\Delta v=0$:

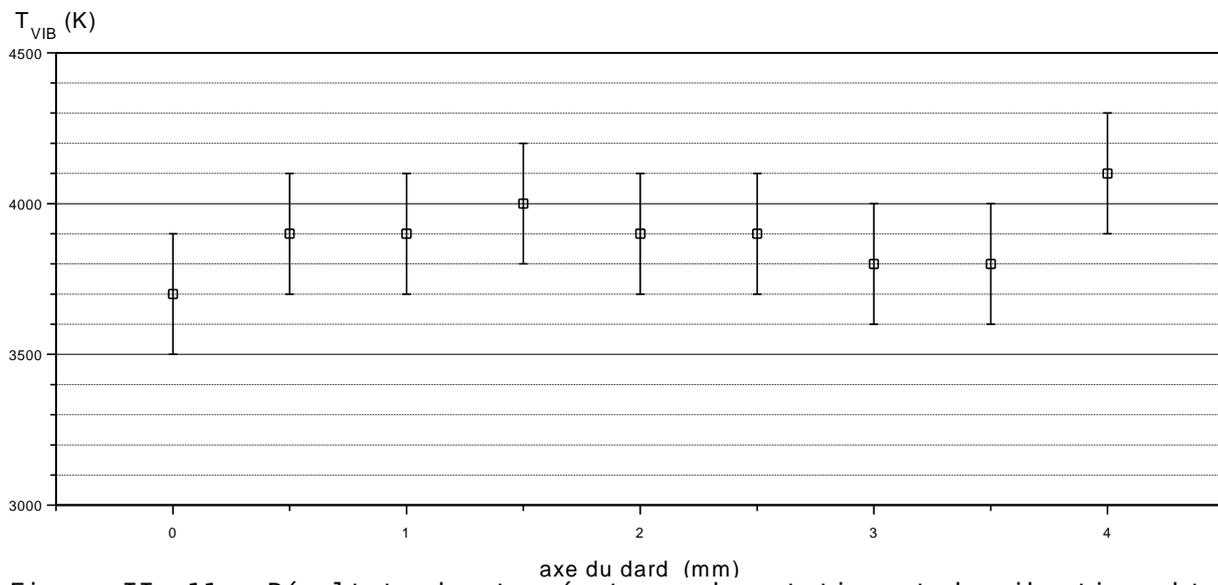
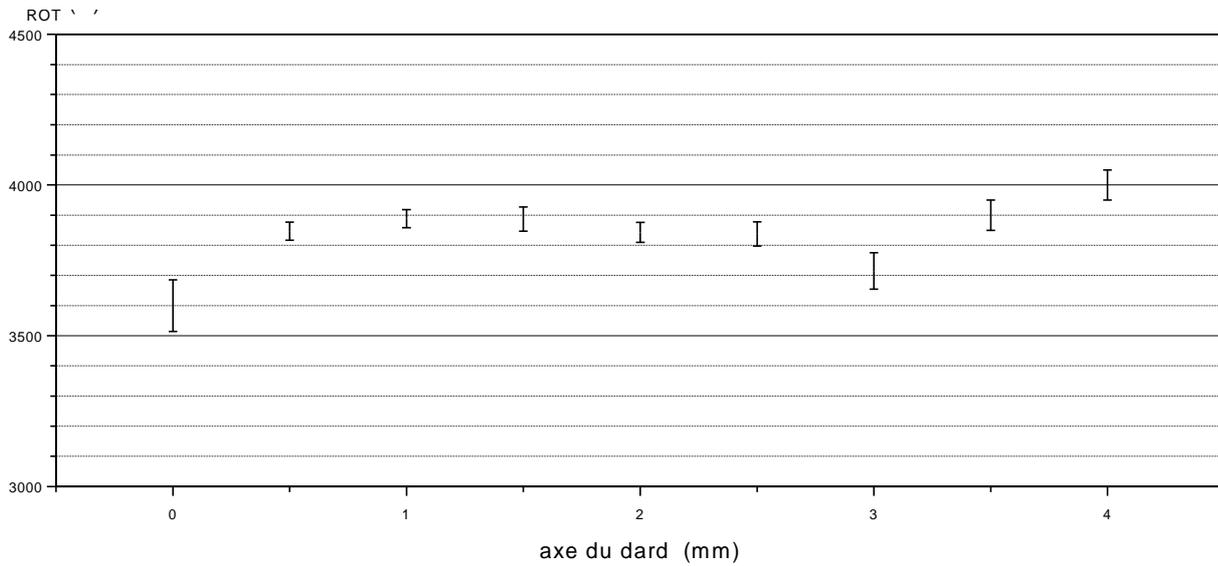


Figure II- 11 : Résultats des températures de rotation et de vibration obtenues suivant l'axe du dard en utilisant le système de Swan de $\zeta \Delta v = 0$. Les incertitudes sur la température de rotation représentent 3 écarts types $S_{\bar{T}}$ tandis que sur la température de vibration les incertitudes représentent les écarts maximums.

Le [tableau II-1](#) présente un exemple de mesures réalisées sur le dard.

i	j	T _{ROT} (K)
1	4	3910
1	5	3900
1	6	3880
1	7	3860
1	8	3850
2	5	3890
2	6	3870
2	7	3850
2	8	3840
3	6	3830
3	7	3810
3	8	3800
4	7	3800
4	8	3790
5	8	3770
Moyenne		3843
Max-min		140
Ecart-type		43
s _T		11
3×s _T		33

Tableau II- 1 : Résultats de la température de rotation à 2,5 mm de la buse.

i et j représentent les numéros des pics formant les bornes de la somme de l'équation (I.56).

$$s_T \text{ est défini par : } (s_T)^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i (\bar{T} - T_i)^2 \quad (\text{II. 1})$$

$$\text{et } s_{\bar{T}} \text{ s'écrit : } s_{\bar{T}} = \frac{s_T}{\sqrt{n}} \quad (\text{II. 2})$$

Les premières valeurs données à 0 mm correspondent aux données enregistrées au niveau de la buse. Les températures de vibration sont toutes un peu plus élevées d'un même écart que celles de rotation sur une longueur de 3 mm à partir de la buse. Ces deux températures sont très stables suivant l'axe du dard (sur 3 mm).

Sur la [figure II-11](#), à partir de 3 mm de la buse les températures de rotation et de vibration fluctuent par rapport à celles de l'intervalle [0 mm, 3 mm]. Ceci signifie que l'on arrive dans une zone de plasma différents de celui du dard, et qui correspond à un passage entre la partie dard et la partie panache de la flamme. On peut remarquer que sur la [figure II-10](#), vers 4 mm de la buse les températures sont supérieures aux autres. En effet cette zone de la flamme, qui correspond à la fin du dard, présente la plus grande densité d'atomes et de molécules excitées [[Pint-1](#)].

Il faut noter que la dimension du dard obtenu au [paragraphe II.2.4](#) correspond à la zone avant le début du panache. Donc la valeur donnée de 4 mm correspond au dard lui-même et à la zone dite réductrice. Cette dernière fait la transition entre le dard et le panache. Cette zone fait environ 1 mm de long suivant l'axe de la flamme.

II.2.5 Discussion

Les températures de rotation et de vibration obtenues de l'état électronique excité sont les mêmes dans le dard aux incertitudes près. Les auteurs comme Marr Geoffrey [[Marr-1](#)] donne des températures de rotation obtenues à partir

de C_2 de 3670 K, à partir de CH il trouve 3320 K et à partir de OH il trouve 3330 K. Maurice Pinta [Pint-1] et James Pfender [Pfen-1] trouvent des températures de flamme pour une combustion oxygène-acétylène valant respectivement 3400 K et 3500 K. Les températures dépendent entre autre du rapport combustible/comburant. Ce rapport n'est pas maîtrisé dans notre expérience, il faudrait pour cela insérer dans le montage de la figure II-5 des débitmètres massiques de façon à contrôler la combustion. Dans notre cas, la reproductibilité de l'expérience est obtenue en mesurant la longueur du dard. Le code de calcul de spectres moléculaires a été vérifié à l'aide du système de Swan de C_2 . Cette première expérimentation confirme la validité du code de calcul des spectres. Les résultats obtenus pour la température de rotation de l'état électronique excité montrent une grande stabilité sur l'allure des spectres.

En comparant les résultats avec les autres séquences, on peut conclure que les séquences $\Delta v = -1, 0$ sont préférables pour déterminer avec précision les températures [Pari-1].

Pour mieux connaître le plasma étudié nous utilisons un code de calcul élaboré au laboratoire par Pascal André. Les figures représentent la composition du plasma obtenu par la méthode de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs [Andr-1]. La figure II-12 correspond à la composition du mélange lors d'une combustion complète en fonction de la température à l'équilibre thermique. La figure II-13 représente une combustion pauvre en oxygène toujours en considérant l'équilibre thermodynamique. Sur cette figure, la phase solide du carbone est prise en compte et le carbone solide apparaît lors d'une combustion incomplète pauvre en oxygène (Figures II-12 et II-13).

fraction molaire

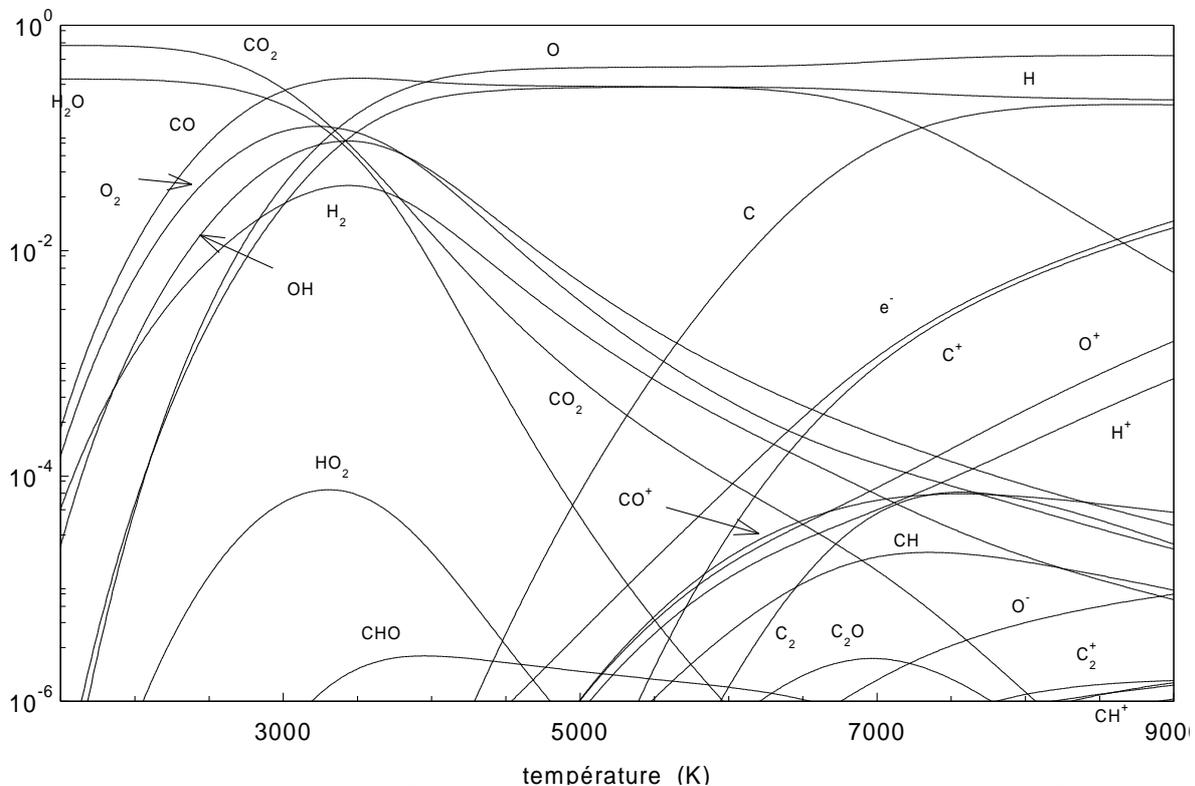


Figure II- 12 : Fraction molaire des produits de la combustion complète de l'acétylène à la pression atmosphérique et à l'équilibre thermique en fonction de la température.

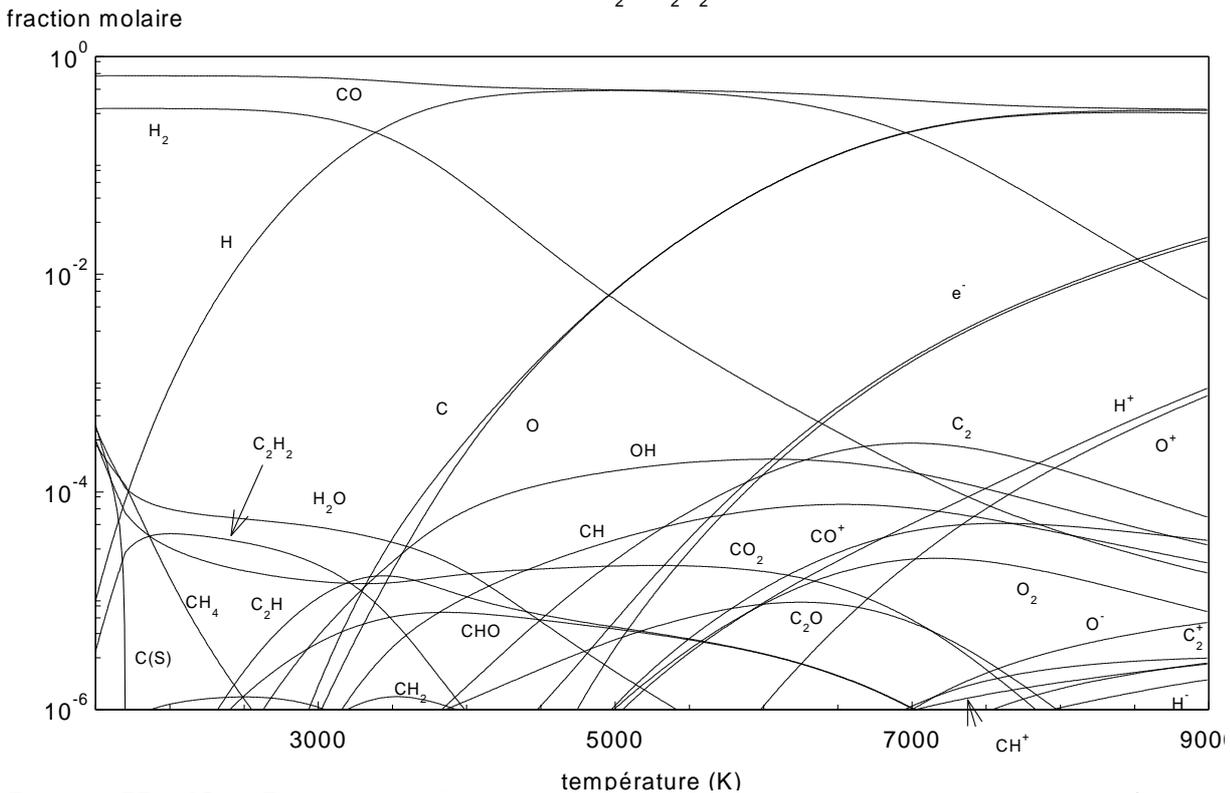


Figure II- 13 : Fraction molaire des produits de la combustion incomplète de l'acétylène ($O_2 + C_2H_2$) à la pression atmosphérique et à l'équilibre thermique en fonction de la température.

Les figures II-12 et II-13 montrent pour le radical C_2 une fraction molaire très faible par rapport aux autres molécules diatomiques (surtout avec le radical OH) à la température de 3800 K. Cependant, expérimentalement c'est le système de Swan de ce radical qui se révèle le plus intense. Le premier niveau électronique excité de OH est situé à 4 eV de l'état électronique fondamental. Tandis que l'énergie de l'état électronique émetteur du système de Swan de C_2 est 2,59 eV. Il est donc plus facile d'exciter le radical C_2 que celui de OH. Pour expliquer cela, deux hypothèses sont envisageables :

- La probabilité de transition du système de Swan par rapport aux autres susceptibles d'être observés est forte.
- L'excitation du radical C_2 demande moins d'énergie que pour OH.

Ces deux points sont des caractéristiques à déterminer et il semble nécessaire de calculer les différentes sections efficaces d'excitation moléculaires du radical C_2 .

L'évolution de la fraction molaire du radical C_2 en fonction des éléments mise en jeu au départ est importante. Le radical C_2 est un bon témoin du plasma : aussi bien sur la composition du plasma que pour déterminer les températures de rotation et de vibration.

II.3 La chambre de Maecker

Le laboratoire dispose de plusieurs systèmes générateurs de plasmas thermiques dits à arc transféré. La chambre de Maecker modifiée traitée ici en fait partie. Elle présente plusieurs avantages : une facilité de mise en œuvre, un faible coût de fabrication et de fonctionnement puisque le système consomme peu de fluide plasmagène, une grande commodité en ce qui concerne le choix de la géométrie d'injection du fluide à analyser.

Toutefois ce dispositif présente de nombreux inconvénients dus au confinement de l'arc et au champ électrique. Ceci provoque un fort gradient thermique et donc des difficultés pour appliquer les lois d'action de masse de façon globale. Dans un plasma d'arc on ne peut pas dire que l'échantillon pénètre réellement dans le plasma, il est plutôt localisé à la périphérie [Merm-2]. La colonne d'arc n'est donc pas homogène. D'autres particules peuvent contaminer le plasma par exemple les vapeurs métalliques issues des électrodes [Chem-1].

L'avantage principal du plasma d'arc est de présenter une structure proche de celle des arcs de coupure. De plus il permet d'observer des spectres moléculaires et ainsi de préciser les constantes spectroscopiques.

La chambre de Maecker présente aussi l'avantage d'avoir un arc stable dans le temps, ainsi de nombreuses mesures sont possibles dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi j'ai pu observer des espèces moléculaires tels que les radicaux C_2 et CN dans un plasma $Ar-CO_2$. Le radical CN provient de l'interaction de l'arc avec l'air ambiant.

II.3.1 Dispositif expérimental et mesures spectroscopiques

II.3.1.1 Description de la chambre de Maecker

La chambre à arc de type Maecker utilisée est formée d'un assemblage de coupelles en cuivre creuses et de coupelles en Bakélite (Figure II-14).

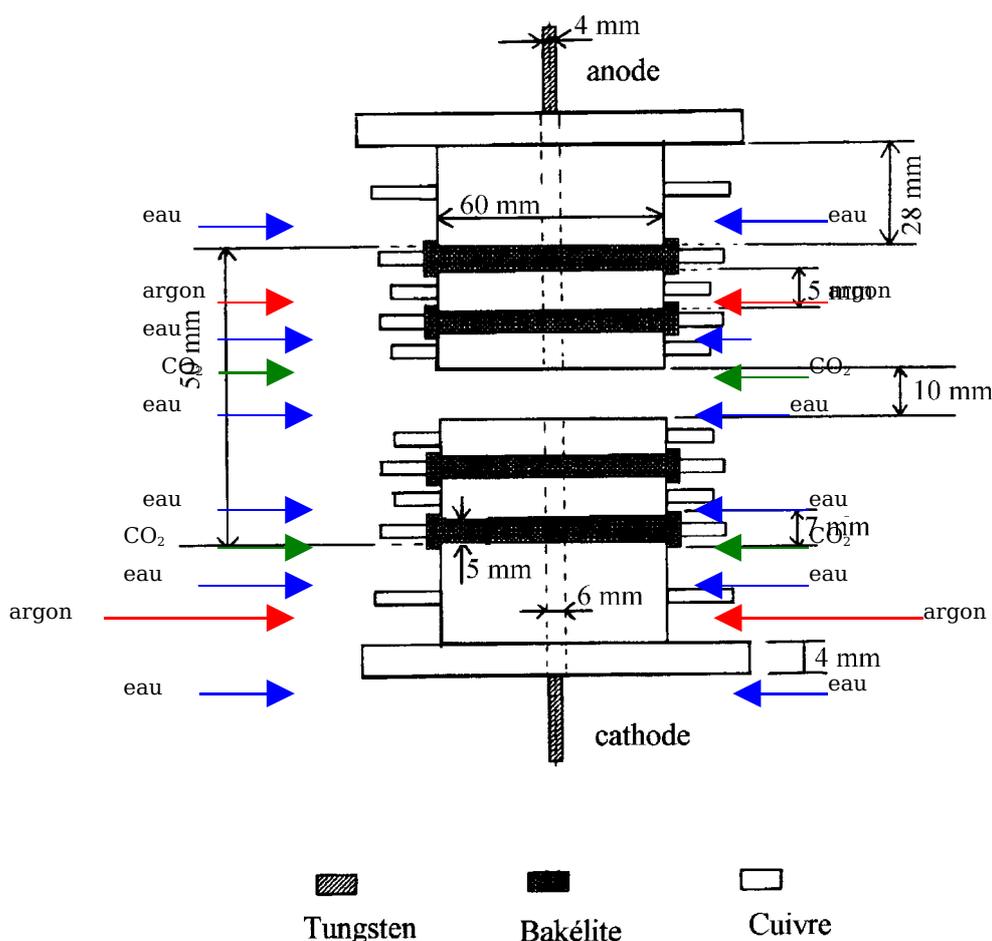


Figure II- 14 : Schéma de la chambre de Maecker modifiée.

L'anode est mobile et maintenue en position haute à l'aide de deux ressorts. Le plasma est créé par simple contact entre les deux électrodes. Une fois le circuit électrique fermé l'anode revient dans sa position haute à l'aide des ressorts et l'arc est ainsi créé. Il est ensuite entretenu par le jet d'argon plasmagène injecté au niveau des électrodes.

L'alimentation en eau des coupelles en cuivre provoque le refroidissement de celles-ci. Elles permettent l'évacuation de la chaleur du rayonnement de l'arc d'où l'existence d'un fort gradient thermique. Quant aux coupelles de Bakélite, elles assurent l'isolation électrique et l'injection des gaz. Au niveau des électrodes on injecte de l'argon afin de les protéger. Elles peuvent être en cuivre ou en tungstène. Les électrodes en tungstène sont préférables à celles en cuivre. On constate qu'avec le tungstène l'érosion de l'électrode est pratiquement nulle et par conséquent elles durent plus longtemps que celles en cuivre et la pollution de l'arc par les vapeurs de cuivre est ainsi évitée [Chem-1]. Un dépôt de carbone est visible après une utilisation prolongée de la chambre aussi bien au niveau des coupelles en Bakélite que des électrodes. Ce carbone peut provenir soit de l'interaction de l'arc avec la Bakélite soit du CO_2 injecté.

Au centre de la chambre, une fenêtre de visée a été réalisée de façon à étudier le plasma au milieu de la colonne. Différentes configurations ont été testées pour obtenir un plasma dont la coupe transversale de la colonne d'arc soit circulaire. Pour satisfaire cette condition rien n'a été mis au milieu de la chambre et le parallélisme entre le haut et le bas de la chambre est assuré par un support mécanique reliant les coupelles en cuivre (Figure II-14).

L'alimentation électrique (E.T.A.T. modèle GC 100-300) de l'arc se fait au moyen d'un générateur de courant continu. Il peut délivrer de 1 A à 100 A pour une tension de 300 V. Il ne fonctionne qu'en circuit fermé. Ce générateur est stabilisé en courant. Il nous permet de fixer par consigne l'intensité de celui-ci. Les gammes de courant appliquées sont de l'ordre de 15 A à 50 A. Le plus souvent le courant sera de 30 A.

L'alimentation en gaz se fait par l'intermédiaire des coupelles en Bakélite. Le long de la chambre on possède ainsi quatre entrées de gaz possibles. Une des contraintes du montage est l'injection d'argon au niveau des électrodes de façon à les protéger. L'injection de CO_2 se fait de manière tangentielle à l'arc. Les différents gaz injectés sont CO_2 , Ar. L'argon utilisé est de l'argon industriel, le CO_2 est aussi du type industriel. Les débits sont régulés à l'aide de débitmètres à bille et les mélanges effectués comme l'indique la figure II-15.

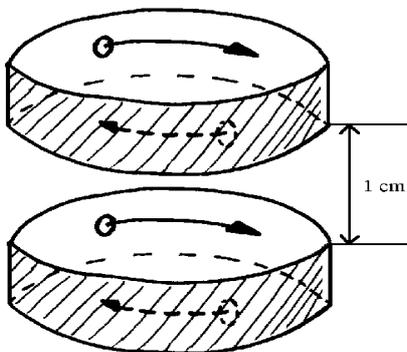


Figure II- 15 : Disposition des deux coupelles de Bakélite centrales injectant le mélange.

II.3.1.2 Aspect ou allure de l'arc

Le fait d'avoir une fenêtre de visée au milieu de la colonne implique que l'arc n'est pas confiné à cet endroit. Le plasma produit prend différentes couleurs suivant les mélanges effectués.

Pour un arc d'argon pur, où l'argon est injecté uniquement au niveau des électrodes, la couleur du plasma obtenu est le blanc et il a la forme d'un double cône (Figure II-16a) puisque le plasma n'est plus confiné dans cette partie de la colonne d'arc. Suivant le mélange injecté au centre en gardant toujours l'injection d'argon au niveau des électrodes, l'arc présente toujours cette forme de double cône mais la périphérie prend différentes couleurs : vert pour le CO_2 et violet pour N_2 (Figure II-16b). On peut remarquer que le diamètre d varie en fonction des débits. Plus le débit est important, plus d est petit.

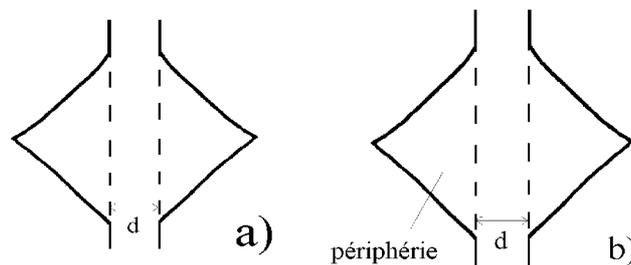


Figure II- 16 : Allure de l'arc au centre de la colonne suivant la nature du mélange injecté. La périphérie prend différentes couleurs suivant la nature du gaz injecté au centre.

- a). Argon aux électrodes. (\rightarrow blanc)
- b). Argon aux électrodes + :
 - CO_2 au centre (\rightarrow vert)
 - ou N_2 au centre (\rightarrow violet)
 - ou CO_2+N_2 au centre. (\rightarrow violet différent du précédent, aspect beaucoup plus diffus)

II.3.1.3 Les mesures spectroscopiques

Le montage du dispositif expérimental est schématisée sur la [figure II-17](#).

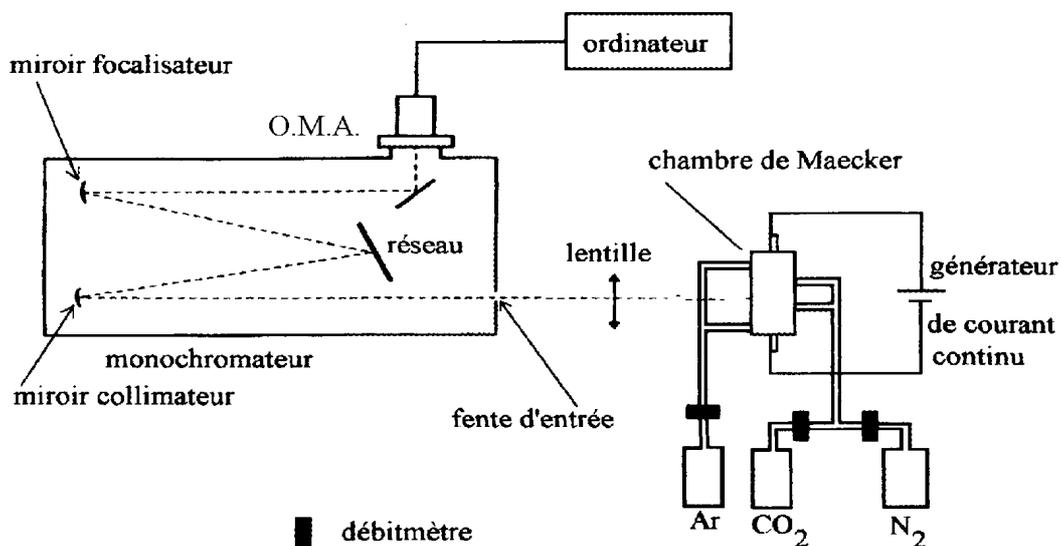


Figure II- 17 : Schéma du dispositif expérimental (dimensions non respectées) .

Le spectromètre utilisé est le même que celui de la partie précédente (§.II.2.3.).

Les différents spectres observés avec ce dispositif sont le système de Swan de C_2 , le système violet de CN. Des études ont été réalisées suivant le rayon de l'arc grâce aux performances qu'offrent le système d'acquisition (Figures II-18 et II-19). Les figures II-18 et II-19 représentent les intensités intégrées sur une tranche du plasma suivant un axe perpendiculaire à la colonne d'arc et enregistrées au milieu de cette colonne.

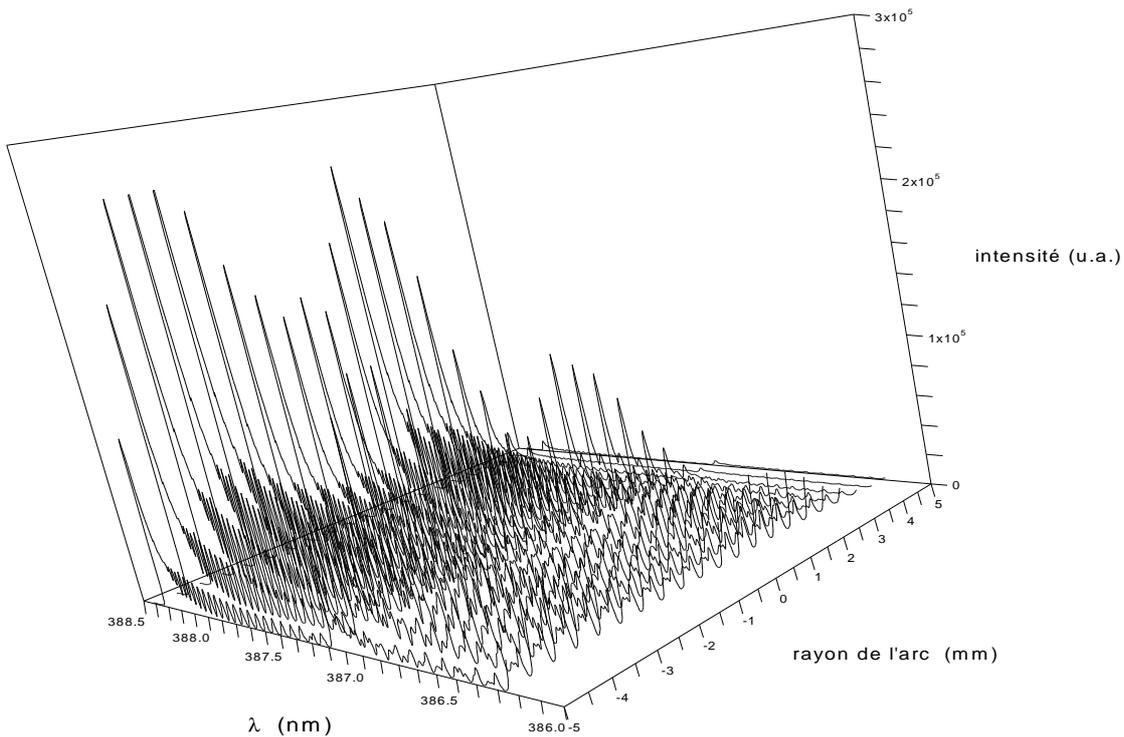


Figure II- 18 : Intensité mesurée du système violet de CN, $\Delta v=0$ en fonction du rayon de l'arc. Caractéristiques spectroscopiques : réseau 2400 traits/mm, fente d'entrée de 80 μm , temps d'acquisition 1seconde, accumulation sur 10 lignes de la matrice. Caractéristiques de l'arc : $I=30\text{A}$, $V=49\text{V}$, les débitmètres volumiques nous donnent le pourcentage en volume des gaz : 10% CO_2 , 90%Ar.

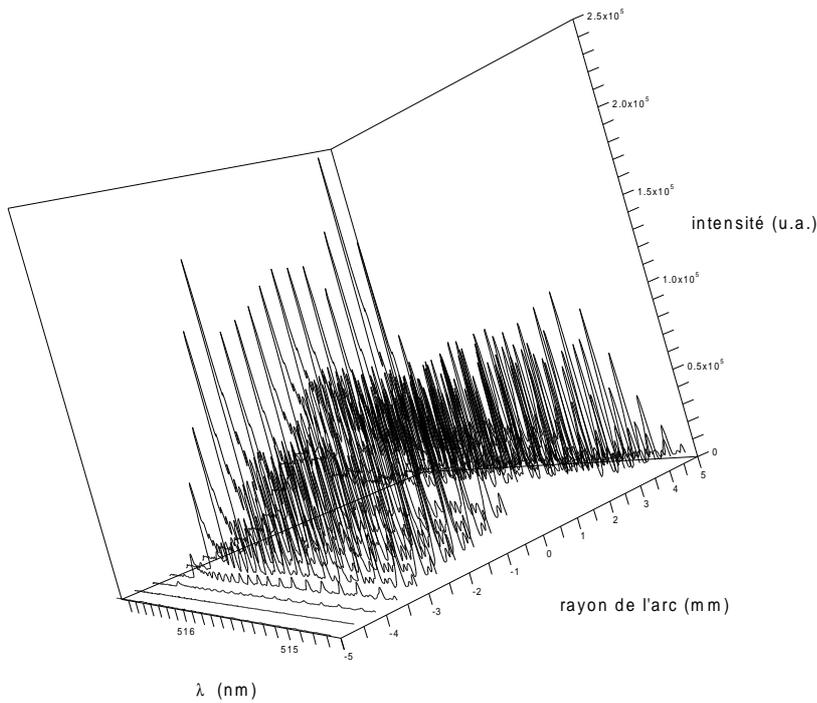


Figure II- 19 : Intensité mesurée du système de Swan de ζ , $\Delta v=0$ en fonction du rayon de l'arc. Caractéristiques spectroscopiques : réseau 2400 traits/mm, fente d'entrée de 80 μm , temps d'acquisition 500 ms, accumulation sur 5 lignes de la matrice. Caractéristiques de l'arc : $I=30\text{A}$, $V=49\text{V}$, les débitmètres volumiques nous donnent le pourcentage en volume des gaz : 10% CO_2 , 90%Ar .

Si l'on veut effectuer une inversion (type Abel), de manière à obtenir l'intensité locale émise, il faut tenir compte du phénomène d'auto-absorption qui est très important dans ce cas (Figure II-20). Dans la suite les résultats présentés sont relatifs aux bords de l'arc.

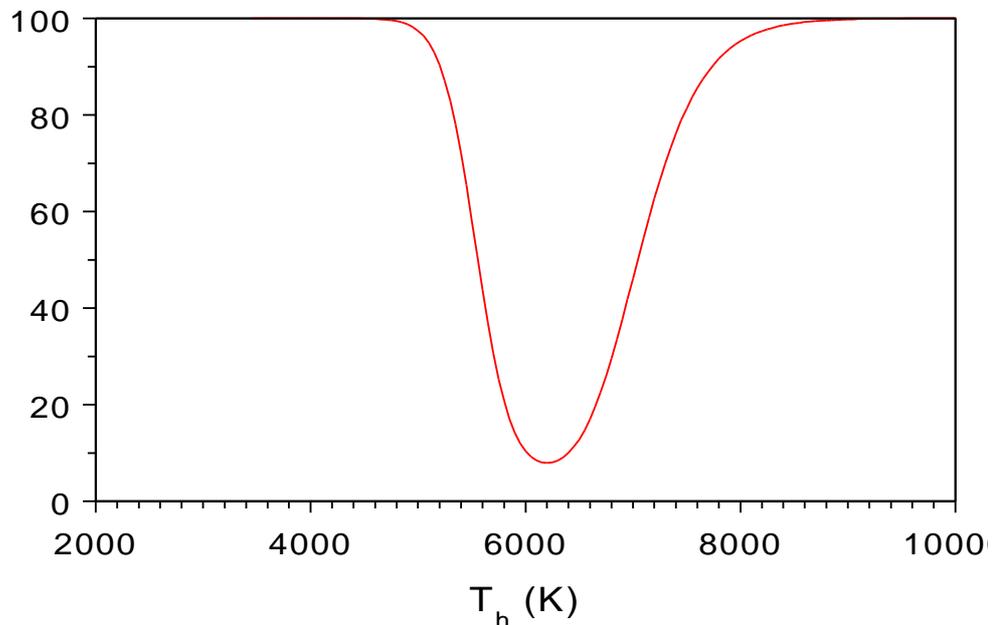


Figure II- 20 : Pourcentage de l'intensité lumineuse transmise sur une longueur de 3mm, du système de Swan de ζ , calculé pour un déséquilibre thermique de 1,5.

II.3.2 Résultats

Le radical CN provient de l'interaction de l'arc avec l'air ambiant. Le plasma crée de cette manière n'est pas un mélange Ar- CO_2 .

L'intensité lumineuse d'une espèce donnée n'est pas constante suivant le

rayon contrairement aux remarques faites pour le chalumeau oxy-acétylénique (Figures II-19 et II-20).

L'intensité mesurée des systèmes de Swan de C_2 et violet de CN en fonction du rayon (Figures II-19, II-20) sont les intensités intégrées sur une tranche du plasma. Le fait d'avoir une diminution de cette intensité pour l'axe de la décharge par rapport aux bords est du à :

- i) des phénomènes d'auto-absorption de la lumière [Lang-1], c'est-à-dire que l'émission du centre de l'arc est réabsorbée par les couches supérieures de l'arc,
- ii) l'intensité lumineuse ne provenant que de la périphérie avant de l'arc et les radicaux C_2 et CN n'arrivant pas au centre de la colonne, le mélange n'est pas homogène dans ce cas. Le mélange Ar- CO_2 se fait uniquement sur la périphérie de l'arc.

Si on considère le plasma comme étant optiquement mince, le fait de ne pas avoir un minimum d'intensité du système de Swan du radical C_2 au centre de l'axe de la décharge est principalement dû au gradient thermique. La [figure II-21](#) représente la température d'excitation atomique obtenue suivant le rayon de l'arc, en ayant fait auparavant l'inversion d'Abel. Ces résultats ont été obtenus au laboratoire [Maou-1] sur la même chambre. Par contre la chambre avait une coupelle en Bakélite au centre qui était percée de trois trous dont un servait à effectuer la visée optique. Les deux autres trous sont symétriques par rapport à la fenêtre de visée.

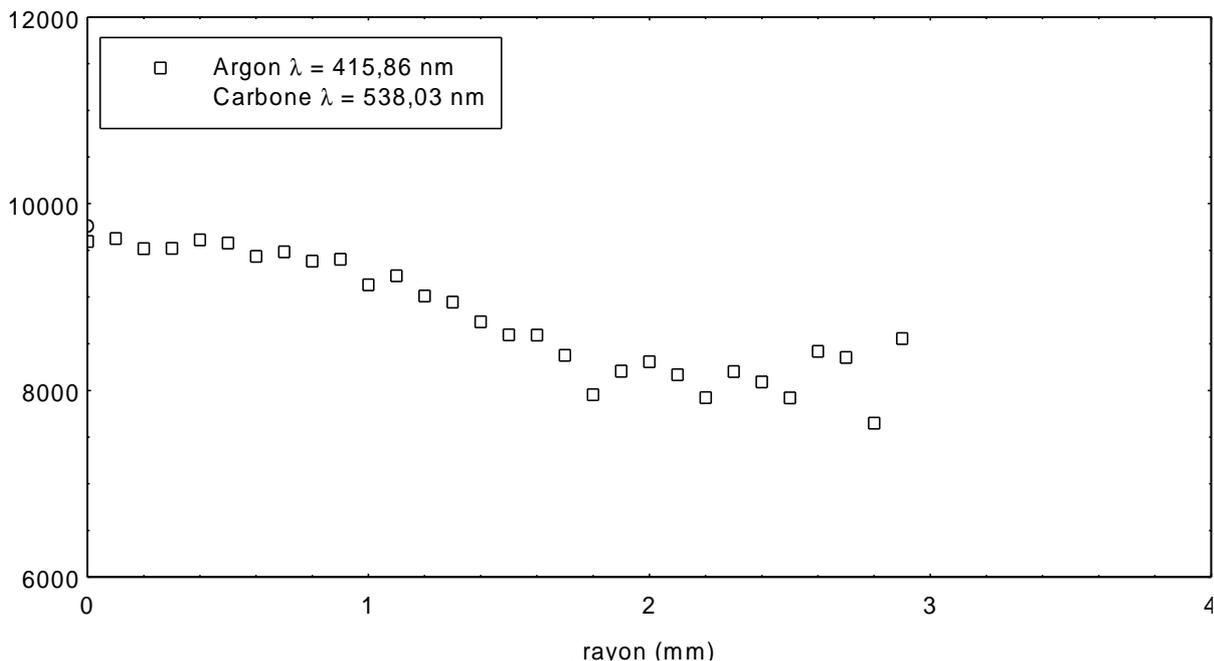


Figure II- 21: Evolution de la température en fonction du rayon à la pression atmosphérique, pour le pourcentage 88% Ar, 12% CO_2 et pour un courant de 30A en supposant l'équilibre thermodynamique. Comparaison entre une raie d'argon et une raie de carbone. Ces résultats font partie de la thèse de E. Maouhoub [Maou-1].

Le calcul de composition effectué pour un déséquilibre thermique de 1,5 pour un mélange de 88% Ar et 12% CO_2 , est représenté sur la [figure II-22](#). Les calculs ont été réalisés par un logiciel disponible au laboratoire [Andr-1].

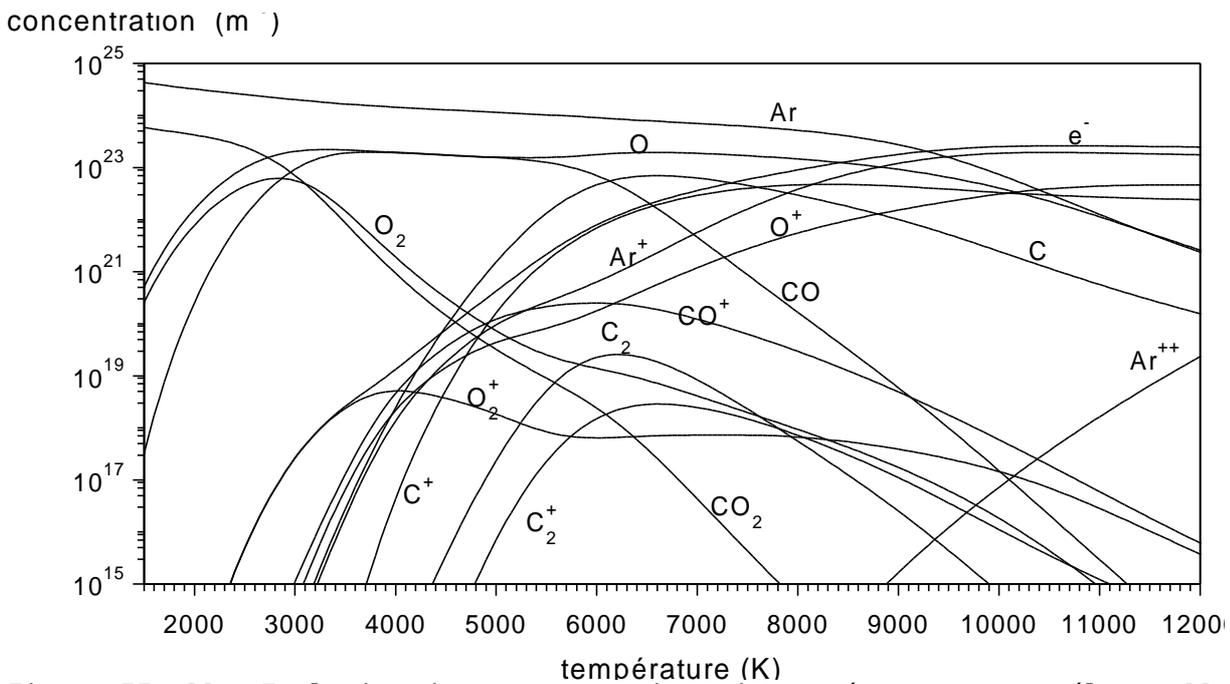


Figure II- 22 : Evolution des concentrations des espèces pour un mélange 88% Ar et 12% CO₂ en fonction de la température des espèces lourdes (\bar{T}) à la pression atmosphérique pour un déséquilibre thermique de 1,5 avec les hypothèses $R\bar{T}=T_{VIB}=T_h$, $T_{exc.at}=T_e$ et $\theta=T_e/T_h=1,5$.

La [figure II-21](#) montre le gradient thermique existant dans l'arc. La température d'excitation atomique à partir de 2 mm du centre de l'arc est comprise entre 7000 K et 8000 K. A ces températures le radical C₂ est fortement présent dans la composition du plasma ([Figure II-22](#)). Cette espèce moléculaire se trouvera plus facilement sur le bord de l'arc "plus froid" qu'au centre. Il semble donc que le mélange Ar-CO₂ soit réalisé sur les bords de la décharge. Le plasma n'est donc pas homogène. Il faut tenir compte également de la manière dont le mélange a été effectué ([Figure II-15](#)). Le CO₂ est injecté de manière tangentielle à l'arc, un phénomène de Vortex s'effectue autour de l'arc d'argon et le CO₂ ne pénètre pas au centre du plasma.

Après ces considérations, les résultats présentés ici reflètent les distributions rotationnelles et vibrationnelles des états électroniques excités des radicaux C₂ et CN, au niveau du bord de la colonne. Les spectres obtenus à l'aide du dispositif décrit dans le paragraphe précédent sont représentés sur les [figures II-23 et II-24](#).

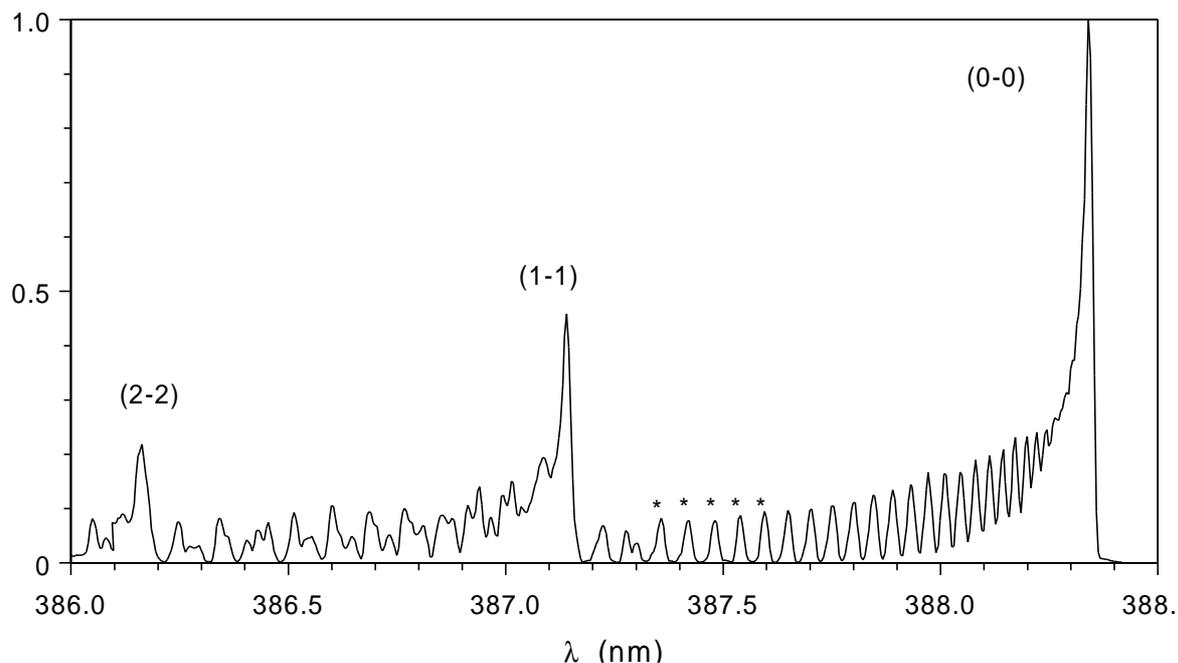


Figure II- 23 : Spectre expérimental du système violet de CN, $\Delta v=0$.
 Caractéristiques spectroscopiques : réseau 2400 traits/mm, fente d'entrée de 80 μm , temps d'acquisition 1 seconde, accumulation sur 10 lignes de la matrice.
 Caractéristiques de l'arc : $I=30\text{A}$, $V=49\text{V}$, les débitmètres volumiques nous donnent le pourcentage en volume des gaz : 10% CO_2 , 90%Ar , spectre enregistré sur un bord de la colonne.

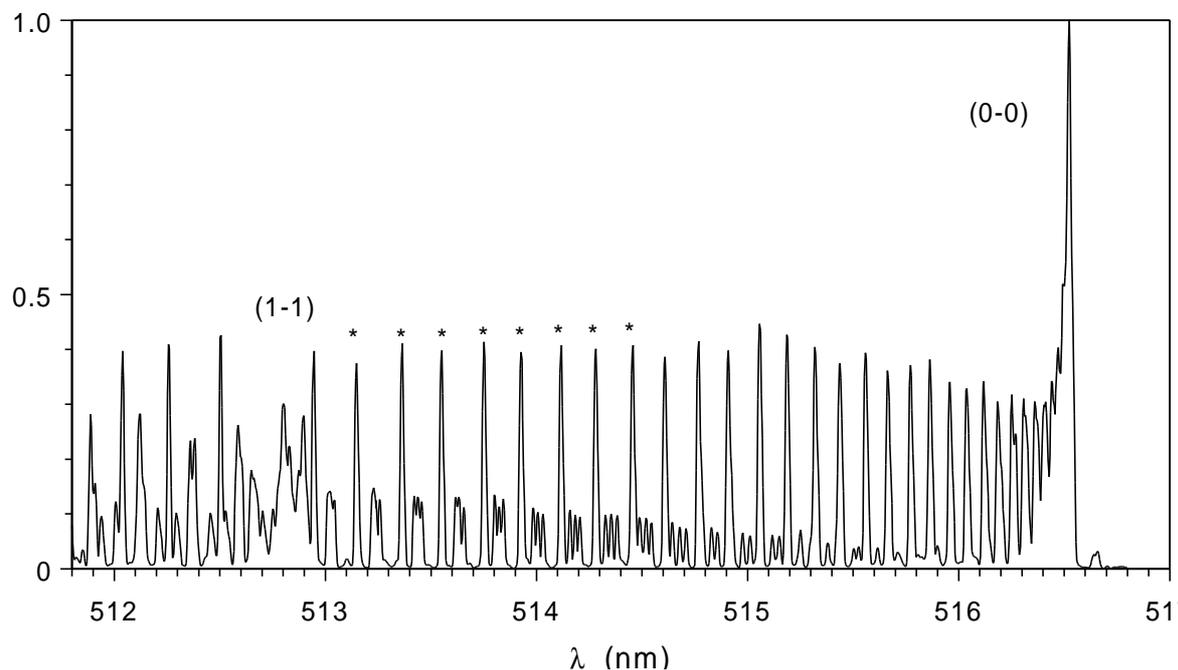


Figure II- 24 : Spectre expérimental du système de Swan de C_2 , $\Delta v=0$.
 Caractéristiques spectroscopiques : réseau 2400 traits/mm, fente d'entrée de 80 μm , temps d'acquisition 500 ms, accumulation sur 5 lignes de la matrice.
 Caractéristiques de l'arc : $I=30\text{A}$, $V=49\text{V}$, les débitmètres volumiques nous donnent le pourcentage en volume des gaz : 10% CO_2 , 90%Ar , spectre enregistré sur un bord de la colonne.

La détermination des températures de rotation et de vibration se fait par la méthode exposée [au paragraphe I.8](#).

Pour le système de Swan de C_2 , huit pics de la branche P dite "globale" sont

utilisés. Ils correspondent aux huit pics marqués par une étoile de la [figure II-24](#). Pour le système violet de CN $\Delta v=0$, la même méthode est utilisée en calculant le coefficient θ en fonction de la température de rotation. Les pics considérés sont marqués d'une étoile sur [la figure II-23](#).

Les résultats sont obtenus après avoir lissé les spectres expérimentaux par une fonction spline d'ordre trois :

Plasma Ar-CO₂ avec 89,5% Ar et 10,5% CO₂ (% exprimé en volume), I = 30 A, V = 49 V:

A partir du système de Swan de C₂ : $T_{\text{ROT}} = (5620 \pm 85) \text{ K}$

$T_{\text{VIB}} \in [5600 ; 6000] \text{ K}$

A partir du système violet de CN : $T_{\text{ROT}} = (5208 \pm 50) \text{ K}$

$T_{\text{VIB}} < T_{\text{ROT}} ; T_{\text{VIB}} \in [4000 ; 4400] \text{ K}$

II.3.3 Discussion

Des transferts d'énergie vibration-vibration, vibration-translation peuvent expliquer le fait que la température de rotation obtenue par le système violet de CN soit supérieure à celle de la température de vibration. La formation de ce radical provient de l'interaction de l'air avec l'arc. D'autres travaux ont montré que l'argon favorise la formation de ce radical et influe sur l'allure des spectres [[Wool-1](#)]. Les mécanismes d'excitation vibrationnelle du radical CN dans l'état électronique $B^2\Sigma^+$ semblent être très particuliers.

Lors d'expériences menées au laboratoire CORIA dans un jet de plasma CO₂-N₂ à basse pression, les bandes vibrationnelles du système violet de CN apparaissent les unes après les autres lorsque l'on s'éloigne peu à peu de la sortie du plasmatron. Ce phénomène s'est produit avec des électrodes métalliques et a disparu lorsque les électrodes sont en graphite [[Boub-1](#)]. Les différents mécanismes d'excitation électronique, vibrationnelle et rotationnelle des molécules sont assez peu connus et les calculs des sections efficaces correspondant à ces mécanismes doivent être envisagés.

Le radical C₂ est un meilleur marqueur du plasma que le radical CN. En effet pour le radical CN de nombreuses perturbations entre les différents niveaux de la molécule existent ([annexe C](#)) [[Ito-1](#)], [[Kotl-1](#)].

Par ce dispositif, les libertés pour injecter les gaz auxiliaires (croisé, arrière, avant) influencent les profils d'intensités et des variations notables de la symétrie du plasma sont à noter. Les conditions dans lesquelles les mesures ont été effectuées nous ont permis d'avoir un plasma dont la coupe transversale est circulaire.

Le plasma obtenu n'est pas homogène. Il est aujourd'hui difficile de doser avec précision ces éléments et de remonter aux concentrations initiales c'est pourquoi l'orientation des travaux se dirige vers une injection plus performante [[Merm-1](#)].

Pour obtenir à partir d'un tel dispositif un moyen d'analyse il faut mieux maîtriser les différents flux et injecter en petite quantité l'échantillon. Ainsi il a été montré qu'il était possible d'effectuer des mesures spectroscopiques et d'en déduire les températures de rotation et de vibration ainsi que les températures d'excitation atomique [[Maou-1](#)]. Des mesures de température électronique devront être faites à l'aide du code de calcul de composition et par des mesures de sondes. La densité électronique pourra être obtenue à partir des raies d'émission H_α et H_β de l'hydrogène en injectant en faible quantité H₂.

II.4 La torche à plasma ICP (Inductively Coupled Plasma)

La spectrométrie d'émission optique par plasma couplé inductivement constitue un moyen très performant d'analyse et de dosage.

Ce système de par sa conception produit un plasma où les phénomènes physiques (recombinaison, diffusion ambipolaire ...) se présentent de manière moins complexe que pour la chambre de Maecker, autorisant l'application des modèles théoriques développés au laboratoire. En effet il est possible d'obtenir une zone importante en largeur de la flamme où le plasma n'a pas de gradient thermique et le plasma est homogène.

La fréquence est généralement comprise dans le domaine de 5 à 50 MHz, les fréquences normalisées les plus utilisées étant 27,12 et 40,68 MHz.

Le couplage s'effectue à l'aide d'un inducteur entourant une torche par laquelle arrive l'argon servant à créer le plasma. On supprime ainsi tout contact entre le plasma et une électrode métallique. Ce plasma est actuellement très développé pour l'analyse car il associe une température élevée (4500 K à 8000 K) dans la zone d'observation, un confinement de l'élément à analyser le long de l'axe du plasma et de très bonnes performances analytiques.

II.4.1 Description de la torche à plasma ICP, son fonctionnement

Le plasma est généré par un générateur radio fréquence de type Baird 2070 utilisable avec 1,6 kW et 40,68 MHz. On utilise cette fréquence de manière à minimiser l'épaisseur de peau au maximum et augmenter ainsi la conductivité électrique. Car l'effet de peau est inversement proportionnel à la racine carrée de la fréquence [Fauc-2].

Le matériel servant à l'acquisition des données optiques est un spectromètre Chromex ST 138 de distance focale 50 cm de type Czerny-Turner. Il est équipé de trois réseaux holographiques : 600, 1200 ou 1800 traits par mm couvrant un domaine spectral allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. La matrice CCD est composée de 1152 × 1242 photo-éléments. Chaque pixel mesure 20 µm. L'information lumineuse est acheminée vers le système dispersif par l'intermédiaire d'une lunette de visée puis d'une fibre optique en quartz. Les informations optiques sont ensuite traduites en signal électrique grâce à une matrice CCD reliée à un ordinateur.

La torche (aussi appelée tête) (Figure II-25) est le dispositif à l'intérieur duquel s'effectue la réaction plasma. Elle est constituée de trois tubes concentriques. Le tube extérieur (tube enceinte) isole les spires du plasma qui est conducteur et donc dépasse un peu l'inducteur pour éviter la formation d'arc entre les spires et le plasma. Le deuxième tube, le tube intermédiaire sert à guider le gaz plasmagène mais ne pénètre pas à l'intérieur de l'inducteur. Le dernier tube quant à lui sert à l'arrivée du gaz vecteur d'aérosol. Les deux tubes décrits en dernier arrivent au niveau de la base de l'inducteur. La torche sert à créer et à confiner la décharge à l'intérieur de l'inducteur (tout en isolant électriquement le plasma de l'inducteur) et doit assurer le transport et la pénétration de l'échantillon dans le plasma.

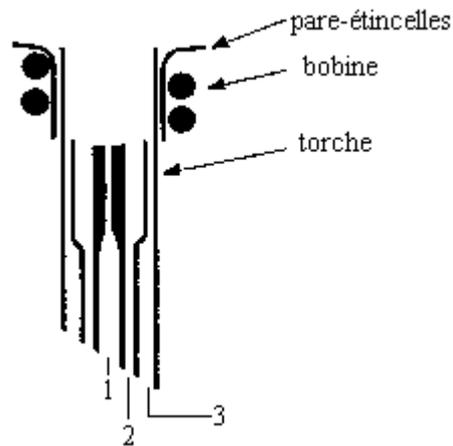


Figure II- 25: Représentation de la torche (torch bonnet) et visualisation des différents tubes formant la torche (le nombre de spires n'est pas respecté).
 1 : tube intérieur servant d'injecteur pour l'échantillon.
 2 : tube intermédiaire servant aux gaz auxiliaire.
 3 : tube extérieur servant à injecter le gaz créant le plasma.

Les méthodes d'injection des échantillons sont représentées sur la [figure II-26](#).

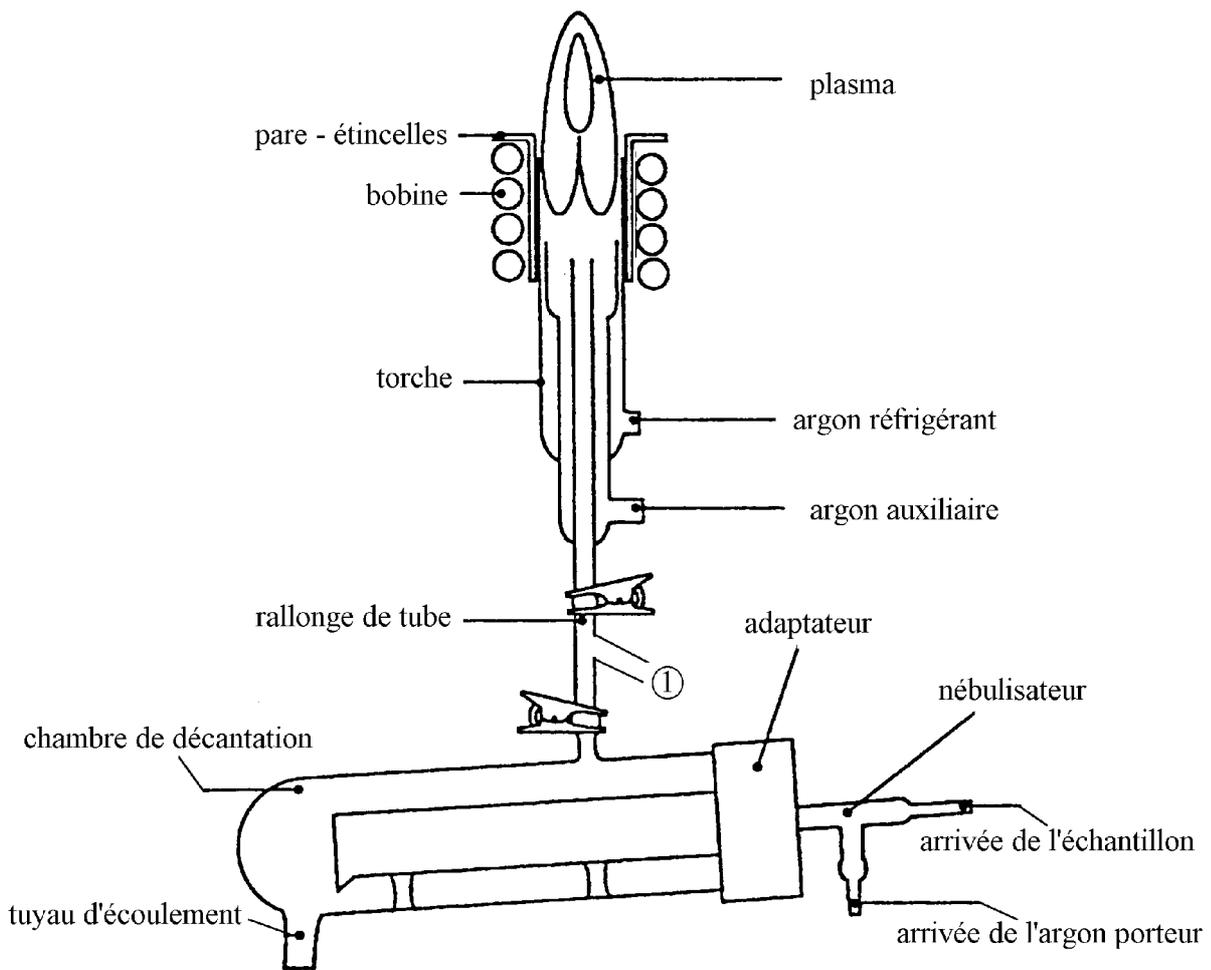


Figure II- 26 : Schéma du dispositif utilisé. ①: injection du CO₂)

II.4.2 Mesures spectroscopiques

Un système de prise d'informations optique constitué par une lunette de visée réglable Chromex permettant de focaliser l'information lumineuse à l'entrée d'une fibre optique. La lumière est ensuite analysée par un spectromètre de 50 cm de distance focale.

Les conditions expérimentales dans lesquelles ont été faites les mesures sont les suivantes :

Plasma :

- puissance plasma 1650 W
- 4 spires 40,68 MHz
- gaz réfrigérant : 12 l/min
- gaz auxiliaire 1,8 l/min
- pression dans le nébuleur : 1,1 bar
- nébuleur de type concentrique
- chambre de type cyclonique
- nébulisât : eau distillée
- débit de CO₂ : 1 ml/s
- injection du CO₂ sur le côté après nébuleur eau. ① de la figure II-26.

Spectromètre :

- Chromex ST 138 50 cm focal, Czerny-Turner
- largeur de la fente d'entrée du monochromateur : 30 μm
- temps acquisition : 1 seconde
- réseau 1800 traits/mm
- 50 lignes (bas de la matrice)
- visée entre la 1^{ère} et la 2^{ème} spire (c'est moins lumineux mais le profil est beaucoup plus stable [Andr-2])

On obtient dans ces conditions un spectre de C₂, $\Delta v=0$, système de Swan représenté sur la figure II-27 :

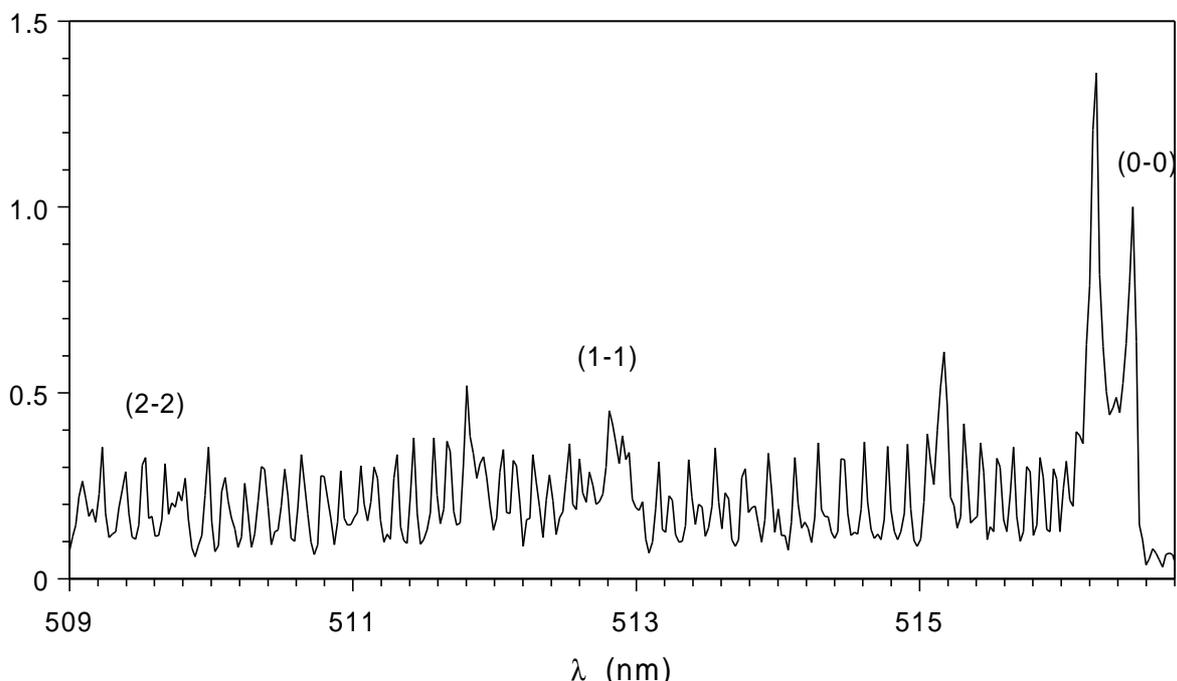


Figure II- 27: Spectre expérimental du système de Swan de C₂, $\Delta v=0$, obtenu dans les conditions expérimentales décrites au paragraphe II.4.2.

On peut remarquer de nombreuses perturbations qui posent d'énormes problèmes pour déterminer les températures de rotation et de vibration. Cependant, la tête de bande est détachée et il est possible de normaliser le spectre. La détermination de la température de rotation se fait sur les pics 1 à

3 et 5 à 7 en partant de la gauche du commencement des étoiles mentionnées sur la [figure II-24](#).

II.4.3 Résultats

La fonction d'appareil, dans la même configuration du spectromètre, nous permet de déduire une largeur à mi-hauteur du profil de 0,024 nm à 510 nm mais lorsque l'on calcule les spectres il est préférable d'utiliser une largeur à mi-hauteur de 0,027 nm.

Il est impératif avec ce matériel d'acquisition (Chromex ST 138) de lisser par des splines d'ordre 3 le spectre expérimental. La température de rotation déduite à partir de ce "nouveau spectre" est de (4770 ± 40) K. En ce qui concerne la température de vibration, en procédant de la même manière qu'au [paragraphe II.2.4](#) on obtient une valeur comprises entre 6000 K et 6400 K. L'incertitude sur le température de rotation représente 3 écarts type de la moyenne, tandis que celle de la température de vibration correspond à tout l'intervalle.

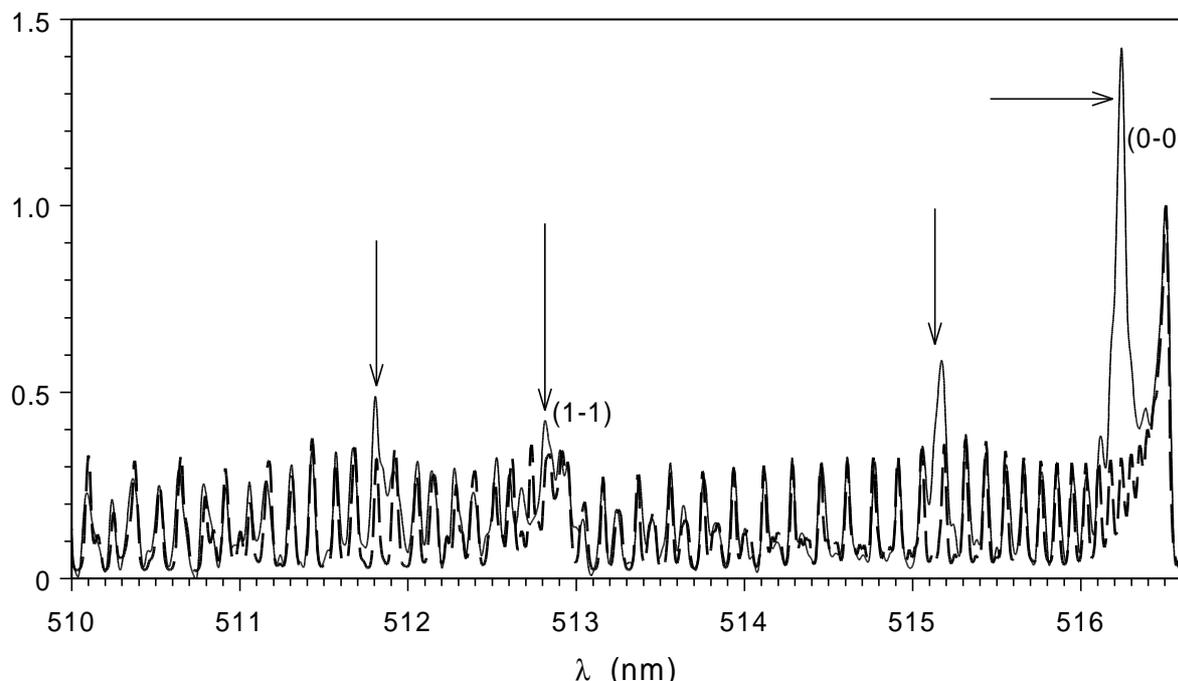


Figure II- 28 : Comparaison entre le spectre expérimental (trait continu fin) et le spectre calculé avec $T_{ROT} = 4770$ K, $T_{VIB} = 6200$ K avec une $LMH = 0,027$ nm (traits discontinus épais). Les flèches repèrent les pics qui perturbent le spectre du système de Swan de G.

II.4.4 Discussion

Classiquement les torches ICP utilisant l'argon sont employées pour faire de la spectroscopie d'analyse. Nore [[Nore-1](#)] utilise une torche ICP avec de l'air ambiant et non de l'argon, avec un nébulisateur ultrasonique pour la solution contenant les agents à calibrer. En utilisant ce système pour faire de la détection d'espèces polluantes, les limites de détection sont augmentées par ce système. En effet le plasma obtenu est plus froid que celui avec de l'argon pour une même puissance. Il observe des spectres diatomiques de OH, NO, NH, ... mais aucun diagnostic n'a été fait sur ces spectres. Dans notre expérience le but était de savoir s'il était possible d'observer des spectres moléculaires, pour cela l'injection de CO_2 nous a permis d'observer le système

de Swan de C_2 , $\Delta v=0$. Mais pour l'instant il est difficile d'avoir des informations fiables car les spectres sont bruités, et le signal est trop faible en intensité.

Cette étude a donc montré qu'il est possible de travailler sur les spectres moléculaires pour ce type de plasma. Des expériences réalisées avec des spectres atomiques ont déjà été faites et il semble important de les compléter à l'aide des informations données par les spectres moléculaires. En effet au laboratoire une nouvelle méthode de mesure du déséquilibre a été mise au point en utilisant les spectres atomiques du cuivre et de l'argon. Le déséquilibre est déduit du rapport des intensités des raies d'argon avec celles du cuivre. Une solution de sulfate de cuivre a été utilisée. Dans cette configuration les températures obtenues sont de l'ordre de 8000 K et à ces températures il existe presque plus d'espèces moléculaires [Andr-3]. Par contre, lorsque l'on injectera les gaz issus de la combustion du charbon dans une torche, la température sera plus basse, des espèces diatomiques pourront être observées. Les températures de rotation et de vibration seront déterminées par comparaison de spectres et le déséquilibre par la méthode explicitée ci-dessus.

Nous sommes encouragés à continuer dans cette voie puisque des auteurs [Nore-1] ont fait des études sur ces types de plasma inductifs à l'aide des spectres moléculaires de OH (le système A-X), NO (les systèmes β et γ), NH et N_2 (le second système positif). Avec les moyens disponibles au laboratoire sur le matériel spectroscopique, et le code de calcul il est possible d'obtenir de véritables informations complémentaires sur ce plasma. Sur notre dispositif il est nécessaire d'améliorer la méthode d'injection des échantillons.

II.5 La décharge entre deux électrodes liquides

Une collaboration internationale entre le laboratoire Plasmas de l'Institut Physico-Technique de Saint-Petersbourg et le laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques a été mise en place. L'expérience réalisée à Saint-Petersbourg est basée sur la création d'un arc entre deux électrodes sur lesquelles circulent un liquide [Afan-1]. Cette décharge est en fort déséquilibre thermique. Ce type de chambre permet de produire des espèces ionisées et excitées fortement réactives. Cette décharge lumineuse permettra de résoudre certains problèmes liés à l'environnement tels que la surveillance et l'étude de la composition des eaux usées et aussi l'analyse et le nettoyage de rejets gazeux.

Cette partie est composée du descriptif du dispositif expérimental qui se trouve à Saint-Petersbourg. Les mesures spectroscopiques ont été réalisées par V. Kaplan de l'Institut Physico-Technique de Saint-Petersbourg. Les données numériques des spectres nous ont été envoyés et l'utilisation des spectres expérimentaux nous ont permis d'en déduire les températures de rotation et de vibration de l'état N_2 ($C^3\Pi_u$) suivant l'axe de la décharge. Ces résultats sont aussi présentés.

II.5.1 Dispositif expérimental

L'arc électrique ou plasma créé entre deux électrodes recouvertes par un film d'eau (Discharge with Liquid Non Metallic Electrodes DLNME) est en fort déséquilibre thermique. Il est composé d'un mélange d'eau et d'air. Ce type de chambre (Figure II-29) permet de produire des espèces ionisées et excitées fortement réactives. Par conséquent le rendement de certaines réactions

chimiques peut être amélioré sans emploi de catalyseur. Ainsi ce dispositif pourra permettre, par exemple, d'éliminer certaines espèces chimiques malodorantes présentes dans l'air.

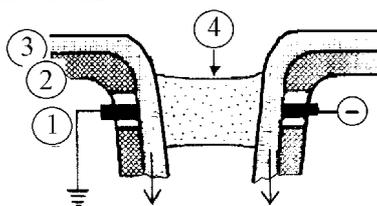


Figure II- 29 : Coupe transversale de la décharge créée à l'Institut Physico-technique de Saint-Pétersbourg.

- 1 : électrodes métalliques
- 2 : céramique
- 3 : film d'eau
- 4 : plasma

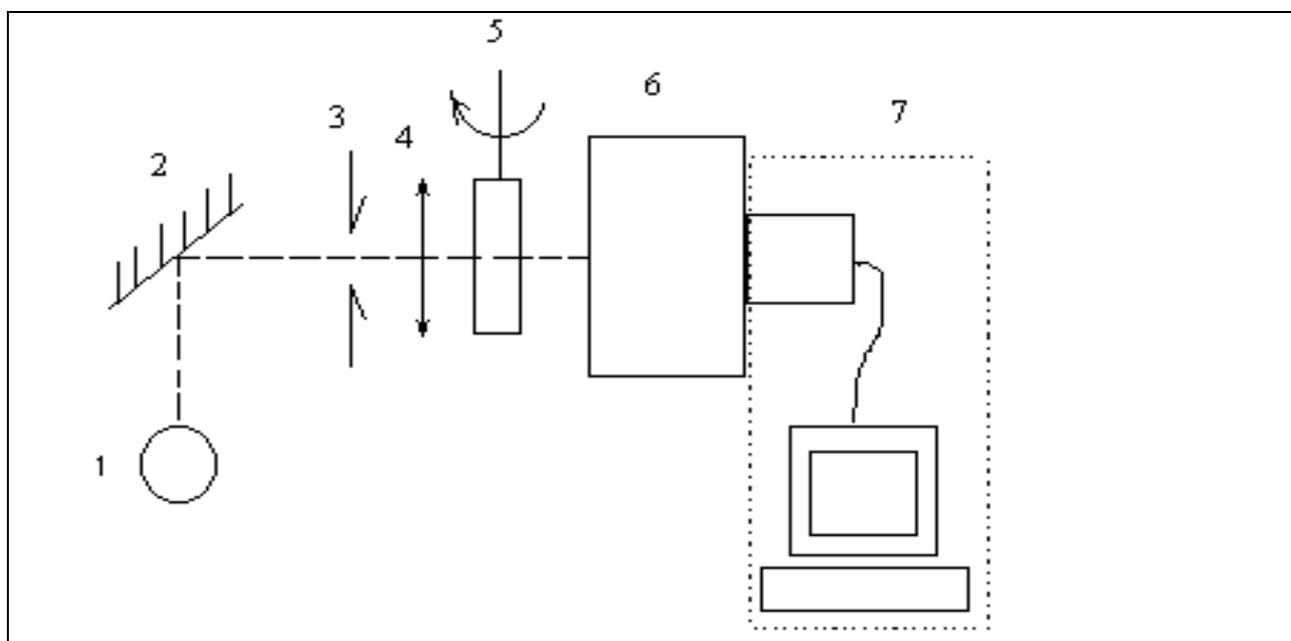


Figure II-30 : Le montage expérimental à Saint Pétersbourg.

- 1. coupe transversale de la décharge
- 2. miroir
- 3. diaphragme
- 4. lentille
- 5. lame à face parallèle
- 6. spectromètre (1,3 nm/mm)
- 7. Analyseur Optique Multicanal

La décharge est alimentée par un courant continu de l'ordre de 50 mA. Elle a lieu dans l'air à la pression atmosphérique. L'épaisseur du film d'eau est d'environ 3 à 5 mm et la distance entre les deux électrodes (distance entre les surfaces d'eau) est de 6 à 8 mm. L'anode est reliée à la masse et la différence de potentiel continue appliquée est de 3 kV.

Le système expérimental des mesures spectroscopiques utilisé est décrit sur la [figure II-30](#). Les spectres d'émission de la décharge sont enregistrés avec une largeur à mi-hauteur des raies spectrales de 0,15 nm. La résolution spatiale est de l'ordre de 0,5 mm. La décharge a un rayon d'émission lumineuse de 6 mm. Les spectres d'émission qui peuvent être observés et mesurés dans un intervalle de longueurs d'onde de 250 à 900 nm avec une résolution de $4,5 \cdot 10^{-4}$ à 380 nm, sont les molécules N_2 , N_2^+ et OH ainsi que des spectres atomiques de l'hydrogène, de l'oxygène et des impuretés métalliques

contenues dans l'eau. A partir du second système positif de N_2 , il est possible de déterminer les températures de rotation et de vibration. L'appareillage ne permet pas de voir la structure fine du spectre de la molécule d'azote étudiée (Figures II-31, II-32 et II-33). La détermination des températures ne peut alors se faire que par comparaison avec des spectres simulés. Cette méthode fait l'objet de la partie suivante.

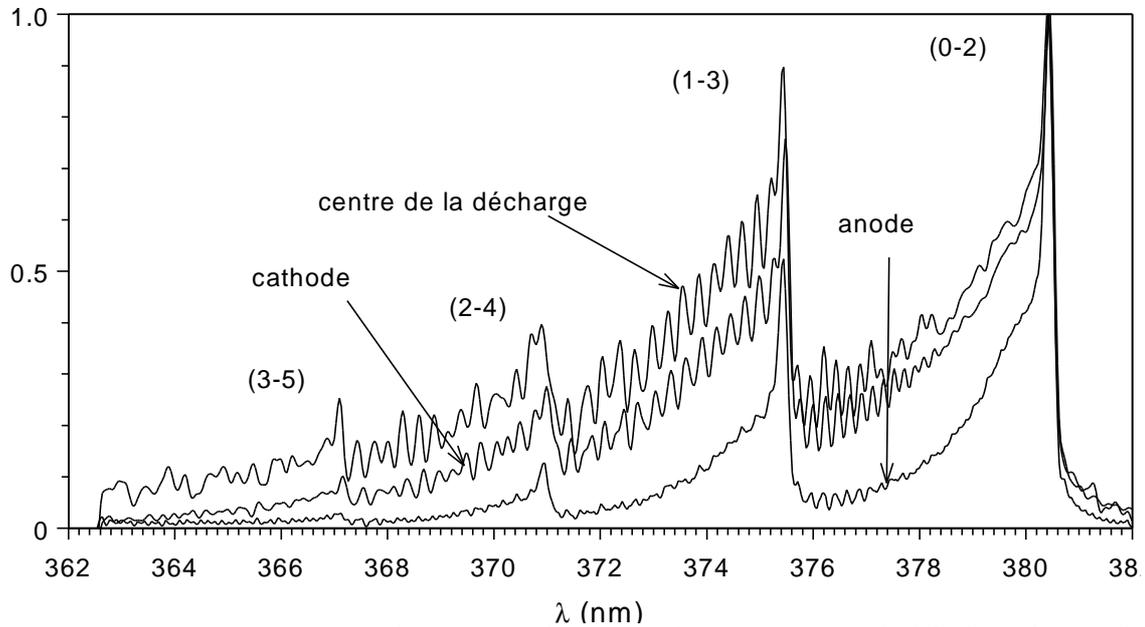


Figure II- 31 : Spectres expérimentaux du second système positif de $N(\Delta v=-2)$ obtenus en différents points de la décharge.

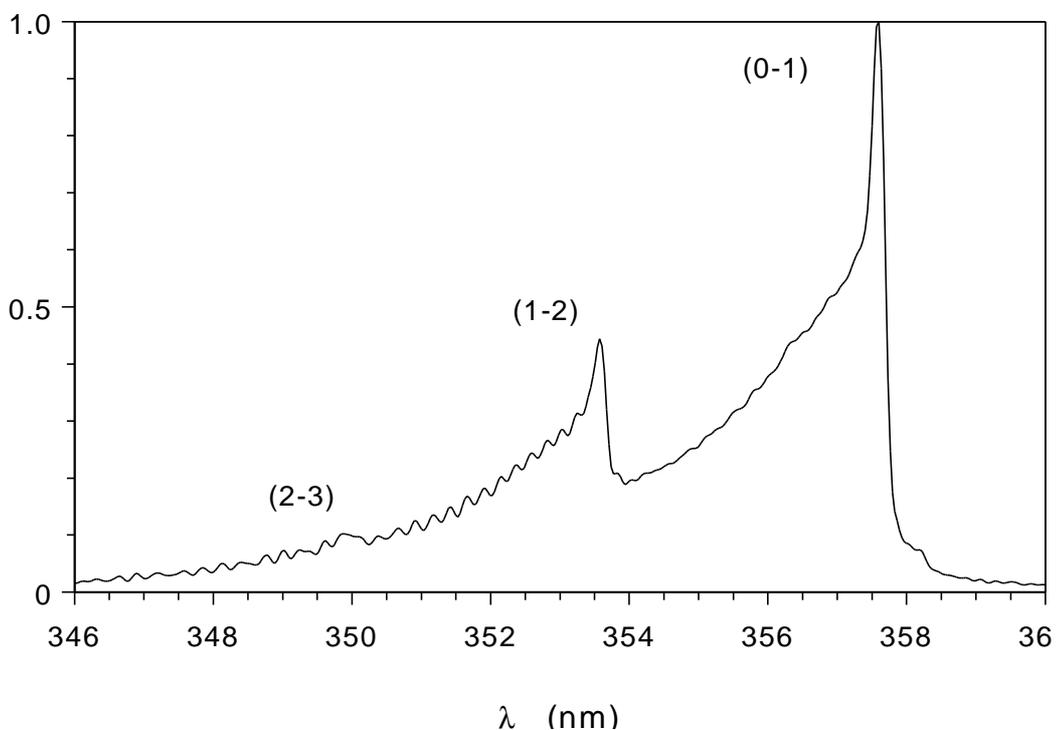


Figure II- 32 : Spectre expérimental du second système positif de $N(\Delta v=-1)$ obtenu près de la cathode.

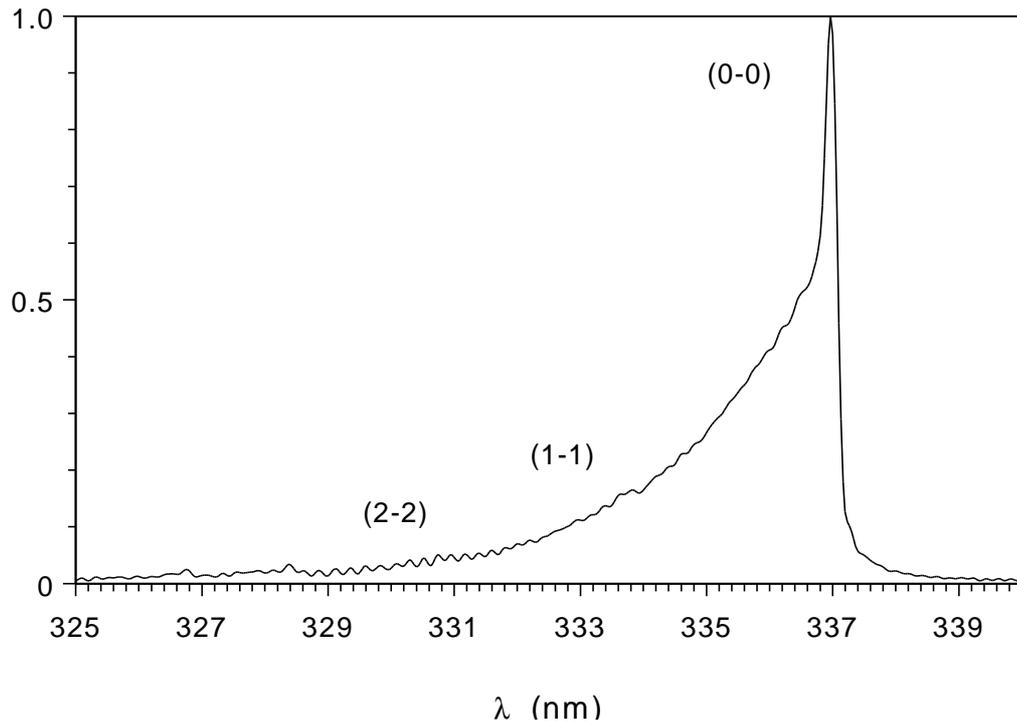


Figure II- 33 : Spectre expérimental du second système positif de $N(\Delta v=0)$ obtenu près de l'anode.

II.5.2 Résultats

Pour obtenir les valeurs des températures dans le plasma de la décharge un traitement des données des spectres expérimentaux est nécessaire. La première étape faite à Saint-Petersbourg traite tout ce qui est en relation avec le matériel expérimental, la seconde relative aux traitements des données numériques consiste à mettre les valeurs dans un format pour ensuite déterminer les températures.

A partir de la séquence $\Delta v=0$ du second système positif de N_2 , il est très difficile d'obtenir les températures de vibration (Figure II-33). En effet la force de bande de (1-1) est environ 25 fois plus faible que celle de la bande (0-0), de même la bande (2-2) a une force de bande 15 fois plus faible que celle de (0-0) (annexe A). Par contre, une vérification peut être faite sur les valeurs de la température de rotation obtenues à partir de la séquence $\Delta v=-2$.

Pour déterminer les températures de rotation et de vibration (de l'état $N_2(C^3\Pi_u)$), le second système positif de N_2 est utilisé, et la séquence $\Delta v=-2$ est choisie.

La méthode employée pour déterminer les deux températures étudiées est différente des méthodes expliquées précédemment. En effet, les spectres expérimentaux ont des résolutions faibles par rapport aux dispositifs spectroscopiques employés jusqu'à maintenant. Les différentes raies rotationnelles émises ne se distinguent pas les unes des autres. Il est impossible de séparer les différentes branches du système étudié. Il faut donc procéder d'une manière différente pour déterminer les températures de rotation et de vibration. On commence toujours par la détermination de la température de rotation. Pour cela, on considère la partie de spectre correspondant à la bande (0-2) avant le début de la bande (1-3). La normalisation est faite sur la tête de bande (0-2). La comparaison varie suivant la provenance du spectre expérimental : donc suivant l'anode, le

milieu de la décharge et la cathode. En effet les raies rotationnelles sont plus discernables avant le début de la bande (1-3) à la cathode qu'à l'anode. La comparaison se fait suivant plusieurs critères : la pente , les raies avant le début de (1-3) et sur l'ensemble de cette partie par superposition.

Ensuite, il est possible de comparer les spectres sur la totalité enregistrée, c'est-à-dire sur la séquence $\Delta v = -2$. Ainsi en fixant la température de rotation à la valeur trouvée précédemment, et en faisant varier la température de vibration des spectres calculés, T_{VIB} est déterminée lorsque l'on a le meilleur accord entre les spectres calculés et le spectre expérimental. La valeur de la température de vibration est alors déduite.

Avant de conclure il faut bien préciser que l'on obtient des distributions rotationnelle et vibrationnelle de l'état électronique excité.

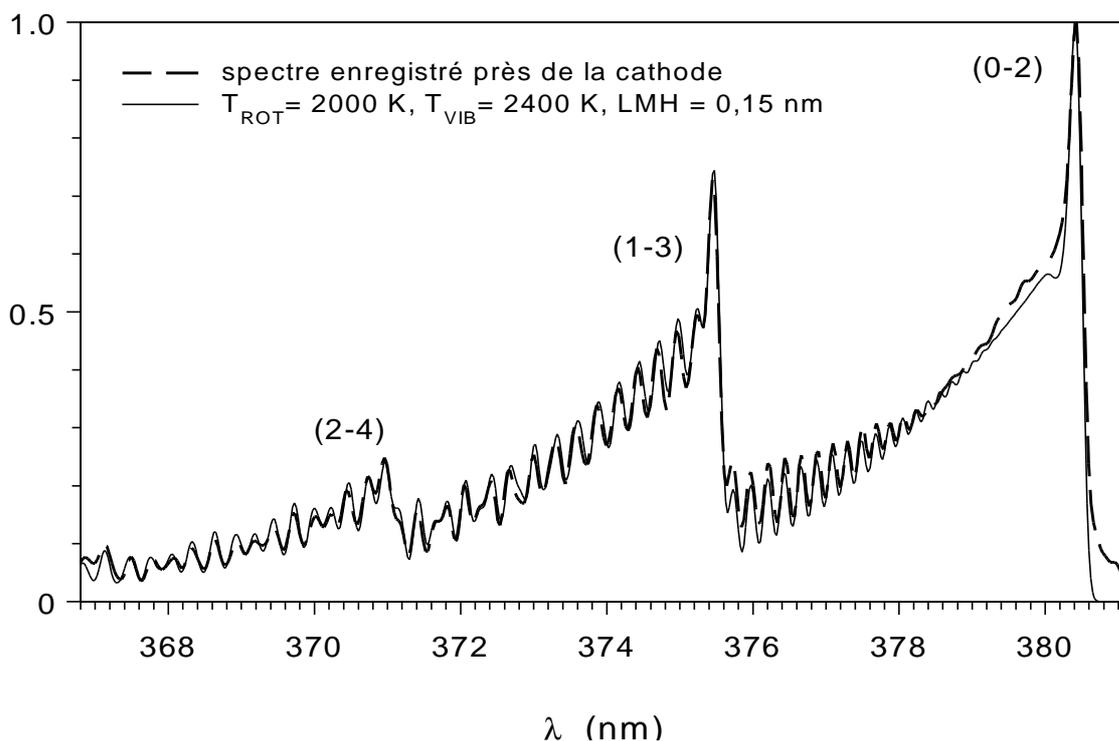


Figure II- 34 : Comparaison entre un spectre expérimental et un spectre calculé avec les résultats trouvés par la méthode de détermination des températures. Le spectre expérimental correspond aux données enregistrées à 1 mm de la cathode.

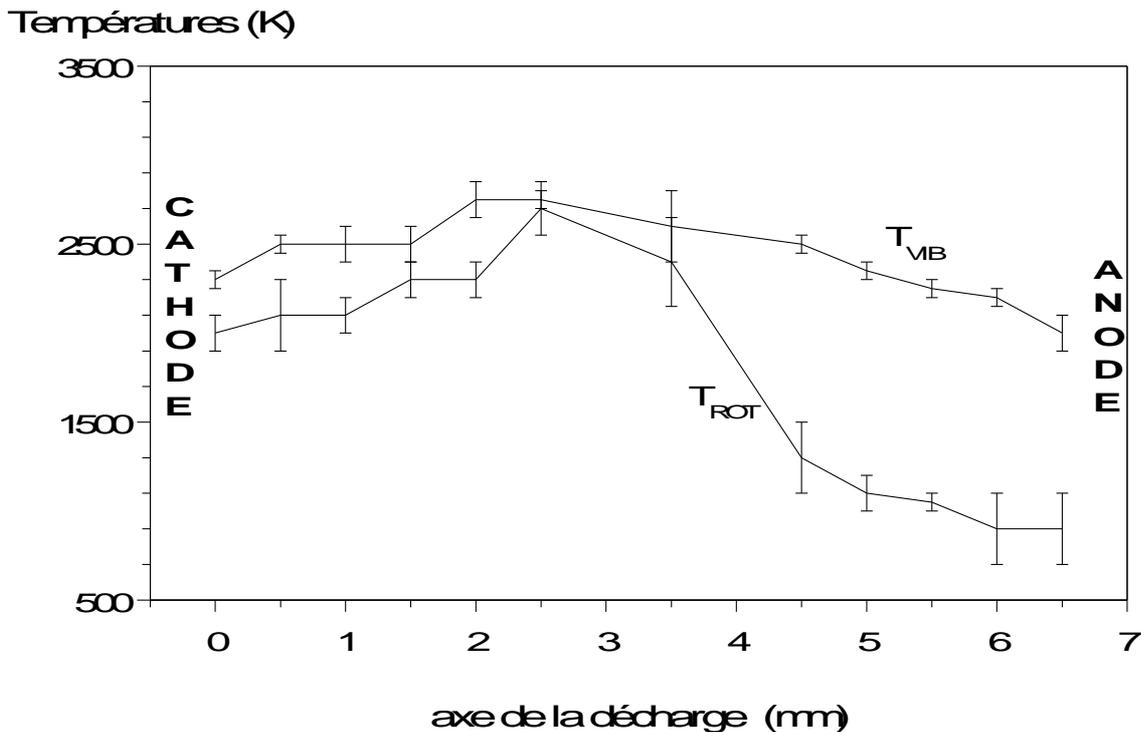


Figure II- 35 : Températures de rotation et de vibration obtenues suivant l'axe de la décharge ($U=3kV$, $I=50mA$). Détermination par comparaison de spectres (second système positif de N_2 , $\Delta v=-2$).

Les barres d'erreur représentées sur la figure II-35 ont été obtenues en regardant l'intervalle de température dont les spectres peuvent être considérés comme correspondant au spectre expérimental. Cette méthode nécessite donc une bonne pratique et un acquis expérimental important.

II.5.3 Discussion

La distribution rotationnelle des états de vibration de N_2 ($C^3\Pi_u$) est une distribution de Boltzmann. Les cinq niveaux de vibration de l'état $C^3\Pi_u$ suivent la distribution de Boltzmann. Une prise en compte des différents mécanismes d'excitation et de désexcitation des molécules s'avère nécessaire. En effet à la pression atmosphérique des réactions de "quenching" peuvent avoir lieu. Il est également nécessaire de connaître les distributions vibrationnelle et rotationnelle de l'état fondamental de la molécule N_2 pour connaître la composition du plasma.

Dans les plasmas hors d'équilibre thermique, Jacques Aubreton [Aubr-1], [Aubr-2] ainsi que Pascal André [Andr-1] [Andr-3] ont montré l'influence des hypothèses de températures sur le calcul de composition. En effet dans ce type de décharge on peut considérer une température intermédiaire en plus de celles des électrons et des lourds qui est la température de vibration. L'influence de cette température sur la composition du plasma a déjà été démontrée au LAEPT.

Cette étude préliminaire constitue un des objectifs de la collaboration avec le laboratoire de Saint-Petersbourg c'est-à-dire : diagnostics et calcul des paramètres physique des décharges luminescentes à haute tension avec des électrodes recouvertes d'eau à la pression atmosphérique.

II.6 Conclusion

La méthode de diagnostic employée pour déterminer la température de rotation et de vibration de l'état électronique excité est utilisée dans de nombreuses applications comme on vient de le voir. Son principal avantage réside dans ses applications (différents types de plasma...), son informatisation (qui permet d'être conviviale et rapide), le seul impératif est de mettre le fichier des données expérimentales dans le bon format. En effet du fait qu'il est possible d'utiliser cette méthode de diagnostic de T_{ROT} et T_{VIB} pour différentes expérimentations, la diversité des systèmes d'acquisition de données et du logiciel associé est aussi grande donc de nombreux formats sont utilisés.

Il faut cependant souligner que l'utilisation du logiciel donnant les spectres simulés et leur comparaison avec un enregistrement expérimental nécessite une certaine habitude et une bonne connaissance des phénomènes physiques présentés dans ce travail.

CONCLUSION

Ce travail a porté essentiellement sur le calcul de spectres moléculaires. A partir de ces spectres il a été possible de déterminer les températures de rotation et de vibration en comparant les spectres expérimentaux avec ceux calculés. Ces températures représentent les distributions des niveaux rotationnels et des niveaux vibrationnels de l'état électronique excité de la molécule en question.

Le code est applicable à tous les types de plasmas. Ainsi le laboratoire possède un moyen de déterminer les températures de rotation et de vibration localement dans le plasma. Avec les calculs de composition multi-températures dont nous disposons, il est possible d'obtenir la composition du plasma localement.

L'étude que nous avons présentée ici concerne plus précisément la molécule N_2 , l'ion N_2^+ et les radicaux CN et C_2 . Les points délicats du calcul de spectres sont les constantes spectroscopiques des états électroniques intervenant dans la transition étudiée et les valeurs des forces de bandes vibrationnelles. Ces dernières sont fonctions des facteurs de Franck-Condon qui sont calculés et donnés pour différentes énergies de potentielles. Ces facteurs ainsi que le moment de transition électronique sont importants pour déterminer la température de vibration. Sur la méthode de détermination des températures de rotation et de vibration les points sensibles sont la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil et le domaine des températures. Tout ceci a donc été effectué pour la première fois au laboratoire et une importante recherche bibliographique a été nécessaire.

Cette méthode de diagnostic des températures de rotation et de vibration a été appliquée à plusieurs types de plasmas qui se trouvent tous à la pression atmosphérique. Elle est aussi utilisable pour des plasmas créés à plus faible pression.

La flamme oxy-acétylénique m'a permis de vérifier la validité du code de calcul et les valeurs des constantes spectroscopiques utilisées. Cette étude a montré que la distribution de Boltzmann sur les niveaux de rotation est vérifiée ainsi que la distribution de Boltzmann sur les premiers niveaux de vibration de l'état excité. De plus il est important de bien définir les processus d'excitation des molécules.

Les températures de rotation et de vibration données lors de l'étude de la chambre de Maecker sont relatives à la périphérie de l'arc. L'étude suivant le rayon de l'arc est possible si le plasma peut être considéré comme optiquement mince, avec une coupe transversale circulaire et une bonne homogénéité.

A l'aide de la torche ICP nous avons observé le système de Swan de C_2 même si l'intensité était faible. Cela est encourageant pour l'étude future sur une torche ICP plus puissante, où la fumée issue de la combustion du charbon sera introduite avec le gaz plasmagène. A l'aide du rapport entre les intensités des raies atomiques, le déséquilibre thermique sera obtenu. Puis à l'aide de la méthode développée durant la thèse sur la détermination des températures de rotation et de vibration par comparaison de spectres, je pourrai fournir les valeurs correspondantes de T_{ROT} et T_{VIB} . Ainsi le calcul de composition pourra s'effectuer en appliquant les hypothèses données par l'expérience. Le but

étant de mettre en évidence les composés organiques volatiles et les hydrocarbures aromatiques polycycliques qui sont nocifs pour l'environnement lors des rejets atmosphériques. L'expérience acquise en spectroscopie optique d'émission permettra un meilleur développement dans ce projet.

L'étude d'une décharge dans l'air à la pression atmosphérique entre deux électrodes recouvertes par un liquide est motivée par ses applications : surveillance et étude de la composition des eaux usées, et l'analyse et le nettoyage des rejets gazeux.

Des expérimentations sont réalisées à Saint-Petersbourg telles que les mesures de sonde pour obtenir le champ électrique et la température électronique, la détermination de la densité électronique s'effectue par diagnostics UHF et l'étude de la stabilité de la décharge est effectuée par l'équipe du Dr Shkol'nik.

A partir du second système positif de N_2 , la température de rotation et celle de vibration ont pu être déterminées suivant l'axe de la décharge. L'écart entre ces deux températures est le plus important à l'anode (facteur 2,4) par rapport à la cathode (facteur 1,2). Ces indications sont précieuses pour le calcul de composition. Ces températures représentent la distribution de Boltzmann de l'état électronique excité et non celui de l'état fondamental. La population des niveaux rotationnels de l'état électronique $C^3\Pi_u$ suit la distribution de Boltzmann qui est la même que celle de l'état électronique fondamental. Pour la distribution vibrationnelle le phénomène est plus complexe. Pour l'instant on peut seulement dire que la distribution des niveaux de vibration de l'état $C^3\Pi_u$ suit une distribution de Boltzmann. Il est donc nécessaire d'examiner les mécanismes de formation de la distribution vibrationnelle de $C^3\Pi_u$ de la molécule N_2 .

Les améliorations à apporter au calcul de spectres se situent sur les valeurs des constantes spectroscopiques. Elles peuvent être améliorées par des mesures expérimentales à l'aide du code de calcul. Cela suppose une grande maîtrise et un étalonnage minutieux des appareils de mesures. L'autre méthode consiste à calculer l'hamiltonien de la molécule qui peut permettre de plus d'améliorer les valeurs des forces de bandes.

Pour l'instant le calcul de spectres ne prend pas en compte le plasma étudié. Pour des plasmas à la pression atmosphérique il faut tenir compte des processus d'excitation et de désexcitation des molécules. Il est maintenant nécessaire pour progresser d'entreprendre l'étude des mécanismes réactionnels des molécules. Le point important à développer maintenant est le calcul des sections efficaces d'excitation électronique, vibrationnelle et rotationnelle. Elles interviendront et serviront à plusieurs expériences menées au laboratoire.

L'étude sur l'arc Maecker va être poursuivie pour un mélange Ar-SF₆. L'application industrielle principale de cette étude est le disjoncteurs SF₆. Des calculs de composition sur le SF₆ à l'équilibre chimique et pour différents déséquilibre thermique et pour différents hypothèses sur les températures internes ont été réalisés au laboratoire [Andr-3]. Des mesures expérimentales vont pouvoir être réalisées sur l'arc Maecker pour un mélange Ar-SF₆. En

mesurant les intensités des différentes raies atomiques observables et les calculs de composition, le déséquilibre thermique sera déterminé suivant le rayon de l'arc. La température d'excitation atomique pourra être déterminée et les températures de rotation et de vibration seront déterminés par la méthode utilisée durant la thèse la comparaison entre spectres calculés et expérimentaux. A l'aide de tous ces renseignements obtenus de façon expérimentale, la composition du plasma suivant le rayon de l'arc sera réalisée. Ces mesures apporteront les données expérimentales nécessaires au contrôle et à l'initiation de codes de calcul représentant l'évolution de la colonne de plasma dans un disjoncteur SF₆ moyenne tension.

ANNEXES

ANNEXE A
**LE SECOND SYSTEME POSITIF DE N₂ ET LE
PREMIER SYSTEME NEGATIF DE N₂⁺**

La représentation des états électroniques de la molécule N_2 et de l'ion moléculaire N_2^+ a été réalisée en utilisant l'équation (I.4) le résultat se trouve sur la [figure A-1](#) ;

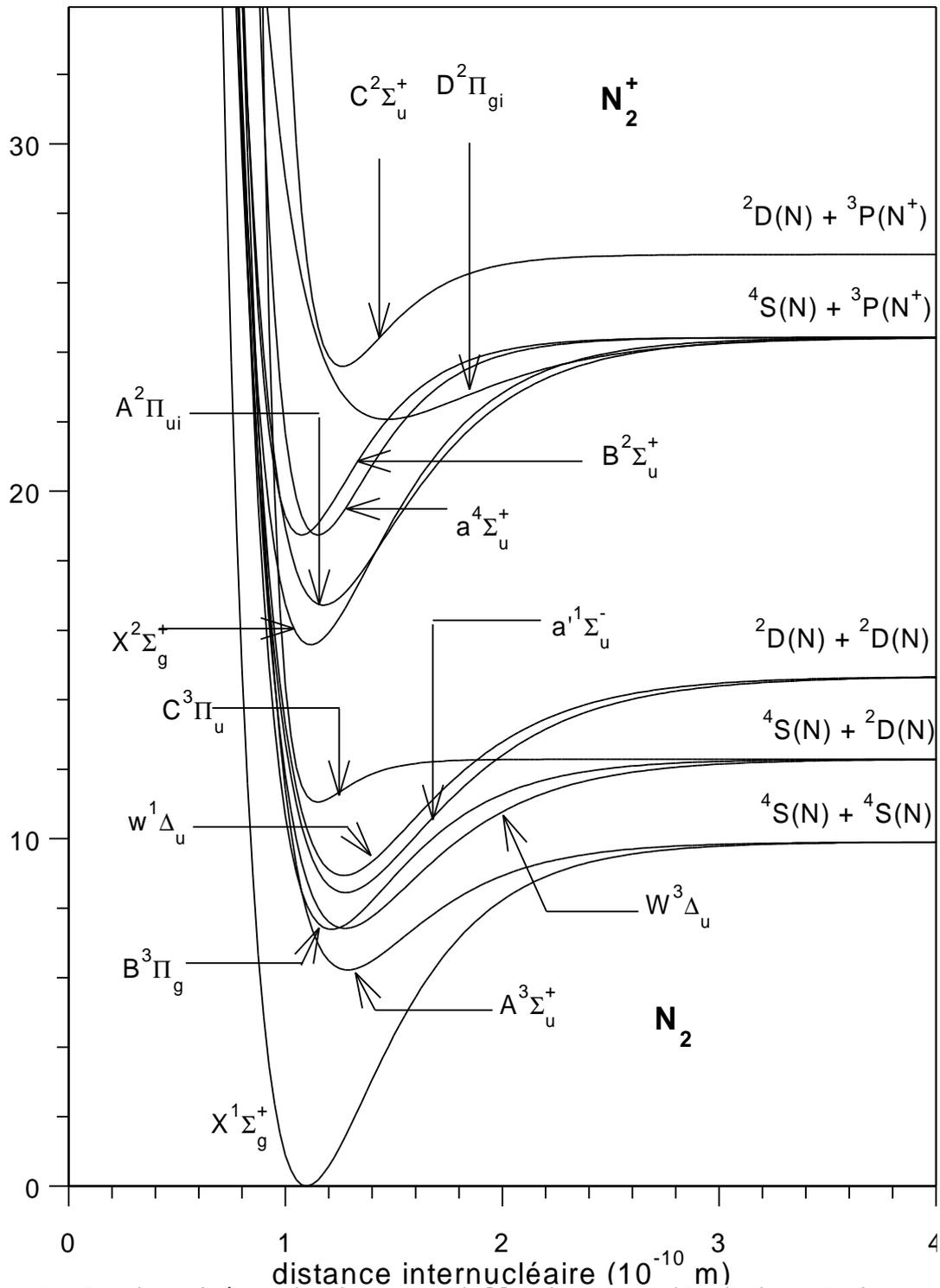


Figure A- 1: Courbes d'énergie de potentielle de Morse (I.4) de N_2 et de N_2^+ pour quelques états quantiques électroniques. L'énergie de référence ici est celle du puits de potentiel.

A.1 Le second système positif de N_2

Les bandes du second système positif de N_2 correspondent aux transitions entre les états électroniques $C^3\Pi_u$ et $B^3\Pi_g$. L'état $C^3\Pi_u(v=0)$ se situe à 11 eV et

$B^3\Pi_g$ ($v=0$) à 7,39 eV.

A.1.1 Calcul de la position des raies

Nous donnons ici tous les éléments permettant de calculer la position des raies appartenant aux bandes du second système en détaillant l'expression (I.14) pour décrire les niveaux de rotation.

On considère la transition suivante :

$$\underbrace{(C^3\Pi_u, v', J')}_u \rightarrow \underbrace{(B^3\Pi_g, v'', J'')}_l \quad (A. 1)$$

$$\sigma_{ul} \times hc = [T_e(C^3\Pi_u) - T_e(B^3\Pi_g)] + [G(v') - G(v'')] + [F_v(J') - F_v(J'')] \quad (A. 2)$$

u représente le niveau d'énergie haut (upper) et l celui du niveau d'énergie bas (lower).

A.1.1.1 Termes électronique et vibrationnel

Les valeurs données font référence à plusieurs auteurs : [Loft-1], [Rose-1], [Herz-1], [Hube-1], [Hart-1]. Pour calculer les énergies électroniques et vibrationnelles (I.13) (I.9), des constantes spectroscopiques doivent être connues, nous avons consigné dans les tableaux A-1 et A-2 celles que nous avons trouvées dans la littérature.

Etat électronique $C^3\Pi_u$

	[Hube-1]	[Herz-1]	[[Rose-1]	[Loft-1]	[Laux-1]
Te (cm ⁻¹)	89136,88	89147	88977,9 ⁽²⁾)	88977,84 (2)	89136,88
ω_e (cm ⁻¹)	2047,178	2035,1	2047,178	2047,178	2047,780 0
$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	28,4450	17,08	28,4450	28,4450	28,9788
$\omega_e y_e$ (cm ⁻¹)	2,08833	-2,15	2,08833	2,05533	2,24731
$\omega_e z_e$ (cm ⁻¹)	-0,5350		0,5350	-0,5350	-0,55145
B_e (cm ⁻¹)	1,82473	1,8259	1,82473	1,82473	1,82677
α_e (cm ⁻¹)	0,01868	0,0197	0,018683	0,018683	0,024
r_e (Å)	1,1486	1,1482	1,1487	1,148688	
$D_e \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)			5,80		

Tableau A- 1 : Constantes spectroscopiques de l'état électronique $C^3\Pi_u$ de N_2 .

⁽²⁾ valeur de T_0 et non Te.

Etat électronique $B^3\Pi_g$

	[Hube-1]	[Herz-1]	[[Rose-1]	[Loft-1]	[Laux-1]	[Edit-1]
Te (cm ⁻¹)	59619,3 5	59626	59306,8 ⁽²⁾)	59306,8 1 ⁽²⁾	59619,0 9	
ω_e (cm ⁻¹)	1733,39	1734,11	1733,391	1733,39 1	1734,02 5	1734,05 5
$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	14,122	14,47	14,1221	14,1221	14,412	14,423
$\omega_e y_e$ (cm ⁻¹)	-0,0569		-0,05688	-0,05688	$-3,3 \times 10^{-3}$	-0,0026
$\omega_e z_e$ (cm ⁻¹)	0,00361		$-36,12 \times 10^{-4}$	$3,612 \times 10^{-3}$	$-7,9 \times 10^{-4}$	-0,00053
B_e (cm ⁻¹)	1,63745	1,6380	1,6374	1,63745	1,63772	1,63790
α_e (cm ⁻¹)	0,0179	0,0184	0,01791	0,01790 6	0,01793	0,01816
r_e (Å)	1,2126	1,2123	1,2126	1,21260		
$D_e \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)			5,84			

Tableau A- 2 : Constantes spectroscopiques de l'état électronique $B^3\Pi_g$ de N_2 .

⁽²⁾ valeur de T_0 et non Te.

A.1.1.2 Terme rotationnel

Les deux états électroniques intervenant dans cette transition (second système positif de N_2) sont des états triplets. $C^3\Pi_u$ et $B^3\Pi_g$ sont des états $^3\Pi$ donc Λ qui correspond à la projection du moment angulaire \vec{L} sur l'axe internucléaire vaut 1. Ce sont des états dits triplets puisque $2S+1=3$.

Les deux états électroniques mis en jeu dans cette transition appartiennent au cas intermédiaire entre le cas (a) et le cas (b) de Hund. Pour les faibles valeurs de J , $C^3\Pi_u$ et $B^3\Pi_g$ se trouvent dans le cas de couplage de type (a) de Hund tandis que pour des valeurs de J élevées ces états électroniques appartiennent au cas (b) de Hund. Le passage du cas (a) au cas (b) s'effectue lorsque J augmente.

De façon générale nous allons traiter le terme rotationnel d'un état électronique $^3\Pi$. Budo [Budo-1] donne les expressions de $F_v(J)$ valables pour toutes valeurs du nombre quantique J c'est-à-dire les expressions (A.3) sont valables pour le cas de Hund auquel l'état appartient.

$$\left. \begin{aligned} {}^3\Pi_2 : J \geq 2 : F_1(J) &= B_v [J(J+1) - \sqrt{y_1 + 4J(J+1)} - \frac{2}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}] - D_v (J - \frac{1}{2})^4 \\ {}^3\Pi_1 : J \geq 1 : F_2(J) &= B_v [J(J+1) + \frac{4}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}] - D_v (J + \frac{1}{2})^4 \\ {}^3\Pi_0 : J \geq 0 : F_3(J) &= B_v [J(J+1) + \sqrt{y_1 + 4J(J+1)} - \frac{2}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}] - D_v (J + \frac{3}{2})^4 \end{aligned} \right\} \quad (A.3)$$

$$\text{avec } y_1 = \Lambda^2 Y(Y-4) + \frac{4}{3} \quad \text{et} \quad y_2 = \Lambda^2 Y(Y-1) - \frac{4}{9}$$

$Y = \frac{A}{B_v}$ représente la force de couplage entre le spin et l'axe internucléaire.

Les valeurs de Y sont données par [Hart-1] (tableaux A-3 et A-4). Etant donné que ces valeurs sont positives quel que soit le nombre quantique de vibration,

les états électroniques $B^3\Pi_g$ et $C^3\Pi_u$ sont dits normaux.

Les constantes rotationnelles sont consignées dans les [tableaux A-3 et A-4](#).

	[Hart-1]		
	B_v (cm ⁻¹)	$D_v \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)	Y_v (cm ⁻¹)
v=0	1,8149	6,7	21,5
v=1	1,7933	6,8	21,5
v=2	1,7694	7,3	21,4
v=3	1,7404	8,5	21,1
v=4	1,6999	12,5	20,3

Tableau A- 3 : Constantes rotationnelles de l'état $C^3\Pi_u$ de N_2 .

[Loft-1] donne les mêmes valeurs que [Hart-1] pour B_v et [Fauc-1] donne aussi les mêmes valeurs pour B_v et D_v que celles données dans le [tableau A-3](#) pour l'état électronique $C^3\Pi_u$ de N_2 .

	[Loft-1]	[Hart-1]		
	B_v (cm ⁻¹)	B_v (cm ⁻¹)	$D_v \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)	Y_v (cm ⁻¹)
v=0		1,62849	6,4	25,9
v=1	1,6105	1,61047	6,5	26,2
v=2	1,5922	1,59218	6,7	26,4
v=3	1,5737	1,57365	6,8	26,8
v=4	1,5551	1,55509	6,9	27,0
v=5	1,5368	1,53676	7,0	27,3
v=6	1,5179	1,51787	7,2	27,6
v=7	1,4990	1,49896	7,3	27,9
v=8	1,4794	1,46016	7,5	28,2

Tableau A- 4 : Constantes rotationnelles de $B^3\Pi_g$ de N_2 .

[Fauc-1] donne les mêmes valeurs que [Hart-1] pour B_v et D_v de $B^3\Pi_g$ de N_2 .

Les règles de sélection sont données au [paragraphe I.6](#). Les états $B^3\Pi_g$ et $C^3\Pi_u$ appartiennent au cas intermédiaire entre le cas (a) et (b) de Hund. Les longueurs d'onde des branches principales sont obtenues à partir des équations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} P_i(J) &= \sigma_0 + F_i'(J-1) - F_i''(J) \\ R_i(J) &= \sigma_0 + F_i'(J+1) - F_i''(J) \\ Q_i(J) &= \sigma_0 + F_i'(J) - F_i''(J) \end{aligned} \right\} i = 1,2,3 \quad (A. 4)$$

Quant aux branches satellites, on utilise les relations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} P_{ij}(J) &= \sigma_0 + F_i'(J-1) - F_j''(J) \\ R_{ij}(J) &= \sigma_0 + F_i'(J+1) - F_j''(J) \\ Q_{ij}(J) &= \sigma_0 + F_i'(J) - F_j''(J) \end{aligned} \right\} i, j = 1,2,3 \quad i \neq j \quad (A. 5)$$

$$\text{avec } \sigma_0 = (T_e' - T_e'') + (G_{e'}(v') - G_{e''}(v'')) \quad (A. 6)$$

Les intensités des branches satellites sont négligeables devant celles des branches principales donc dans la suite on ne considère que les branches P_i , R_i et Q_i . Les trois branches Q_i ont leurs intensités qui diminuent très rapidement lorsque J augmente, et par suite elles peuvent être négligées par rapport aux autres branches principales.

Les diagrammes de Fortrat du second système de N_2 pour les séquences $\Delta v=0$ et $\Delta v=-2$ sont montrés sur les figures A-2 et A-3 :

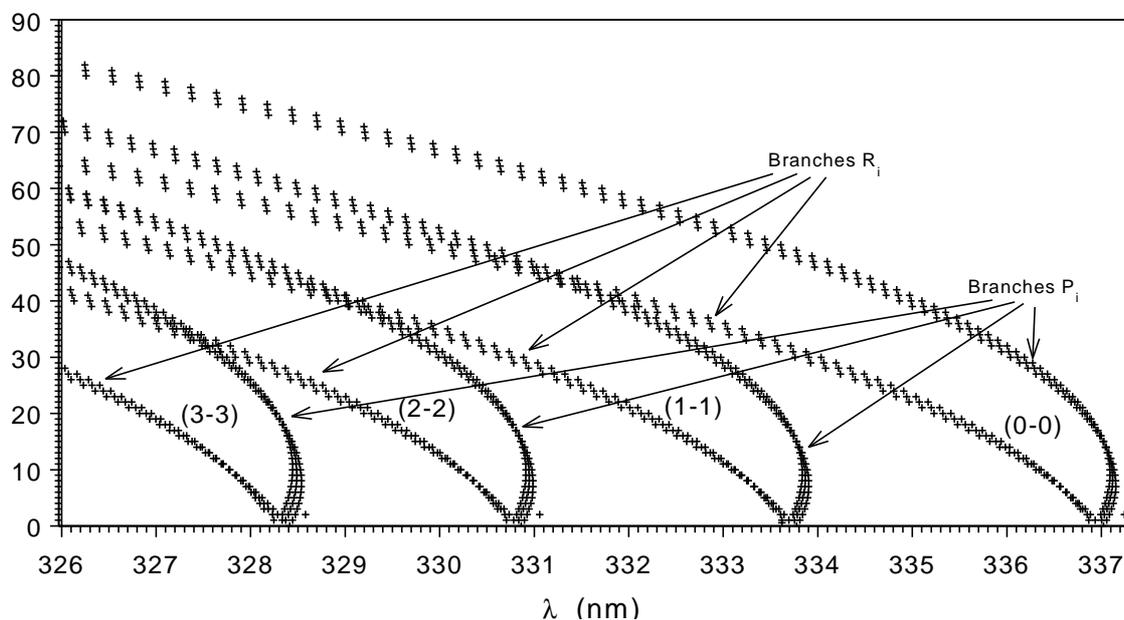


Figure A- 2: Diagramme de Fortrat du second système positif de N_2 $\Delta v=0$.

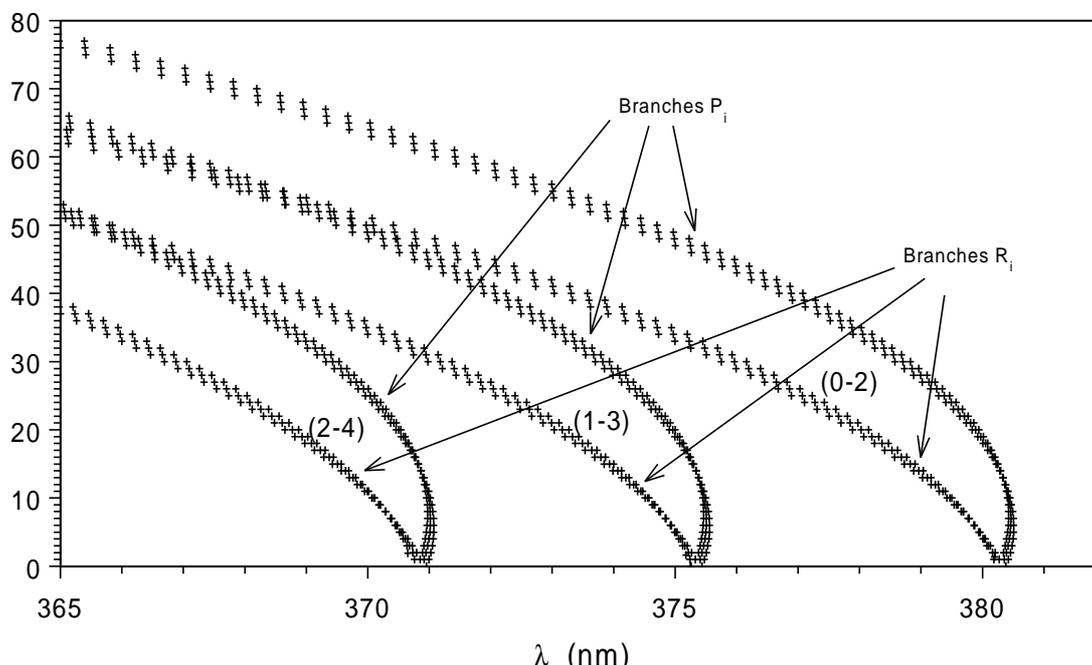


Figure A- 3: Diagramme de Fortrat du second système positif de N_2 $\Delta v=-2$.

A.1.2 Calcul des forces de raies

Les forces de raies $S_{JJ'}$ ont été calculées à partir de [Kova-1] en considérant les deux états électroniques de la transition appartenant au cas intermédiaire de Hund. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes des figures A-4 et A-5.

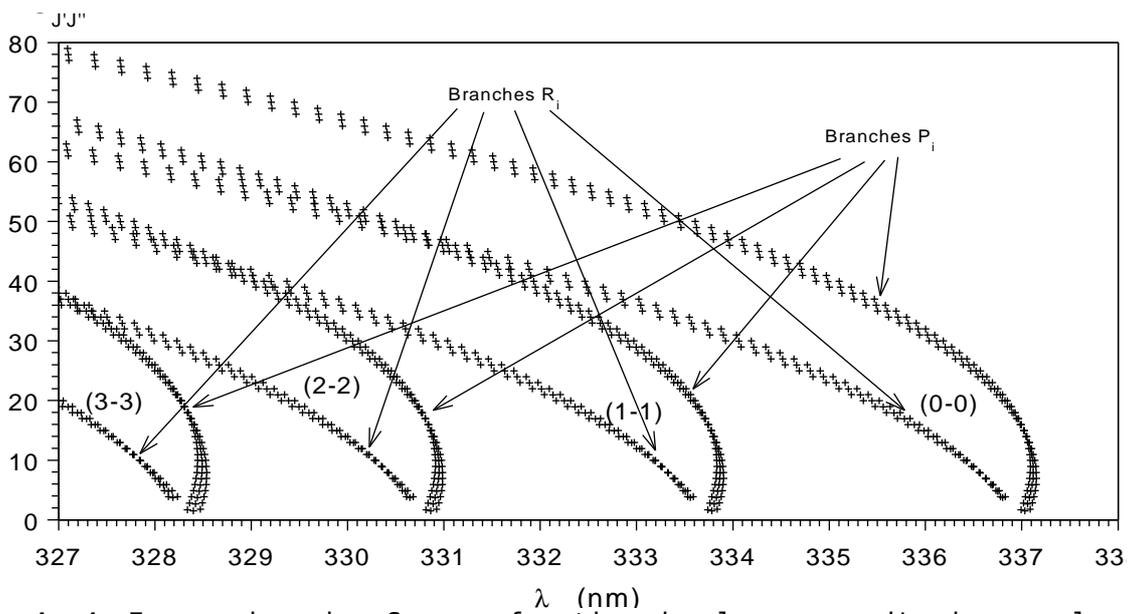


Figure A- 4: Forces de raies $S_{J,J''}$ en fonction des longueurs d'onde pour le second système positif de N_2 , $\Delta\nu=0$.

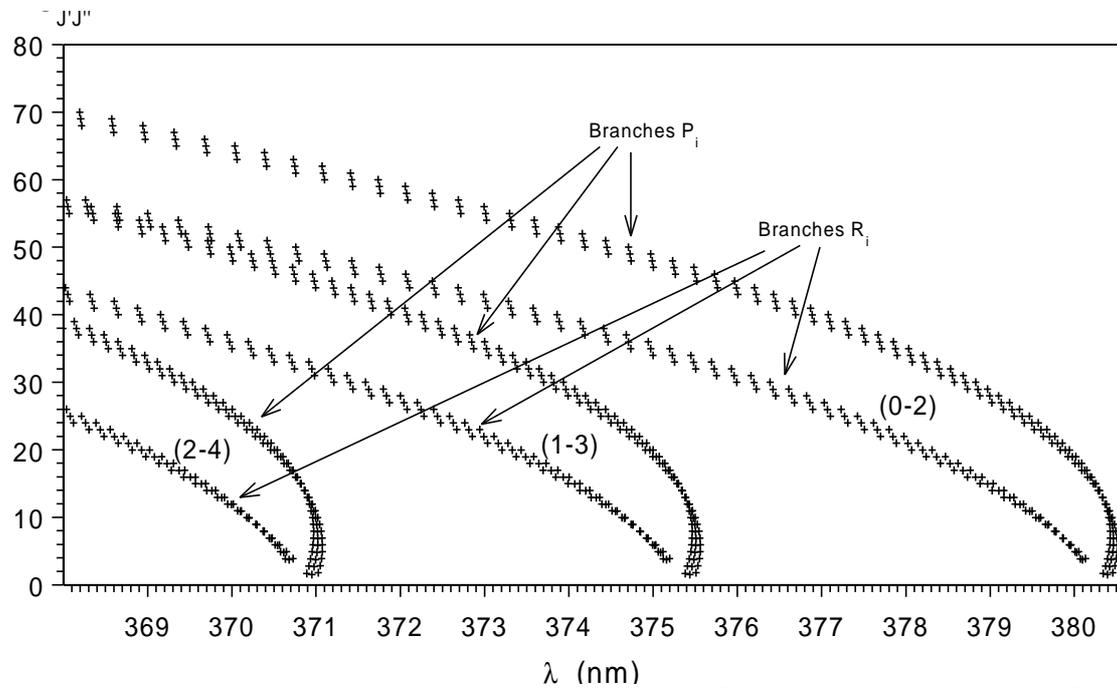


Figure A- 5: Forces de raies $S_{J,J''}$ en fonction des longueurs d'onde pour le second système positif de N_2 , $\Delta\nu=-2$.

A.1.3 Influence des températures sur l'intensité des raies

Pour calculer l'intensité d'une raie il faut connaître les forces de bandes (I.52), nous avons consigné ces valeurs dans le [tableau A-5](#).

$v'-v''$	$S_{v',v''}^{(1)}$	$S_{v',v''}^{(2)}$
0-0	0,4527	1,24
1-1	0,0190	0,0603
2-2	0,02932	0,0905
3-3	0,099068	0,302
0-2	0,1782	0,452
1-3	0,239	0,603
2-4	0,1865	
3-5	0,105711	

Tableau A- 5 : Forces de bande du second système positif de N .
 (1) à partir des valeurs données par [Loft-1] pour les facteurs de Franck-condon et [Hart-1] pour le moment de transition électronique. Avec $R_{e,v''}$ normalisé à 1 pour (0-0).

(2) à partir des valeurs données par [Baro-1] ($S_{v',v''}/(ea_0)^2$).

Les figures A-6 et A-9 représentent les intensités des branches P_1 et R_1 des séquences $\Delta v=0$ et $\Delta v=-2$ en fonction de la température. $T_{ROT} = T_{VIB}$.

L'intensité est calculée à partir de l'équation (I.52).

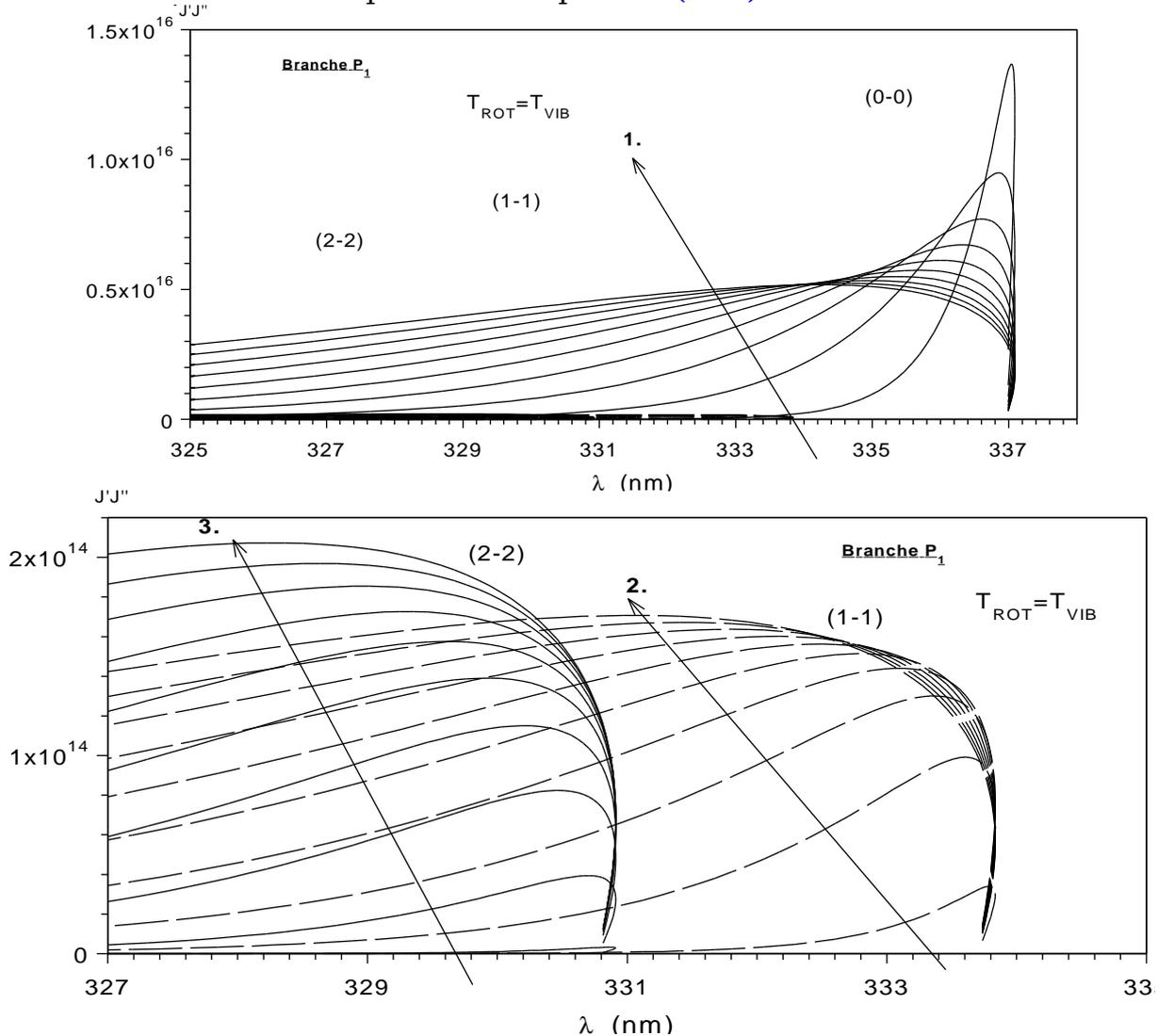


Figure A- 6: $I_{J',J''}$ de la branche P_1 du second système positif de N en fonction de la température $T_{ROT} = T_{VIB}$.

1. $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (0-0) (traits plein).

2. $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (1-1) (traits discontinu).

3. $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (2-2) (traits plein).

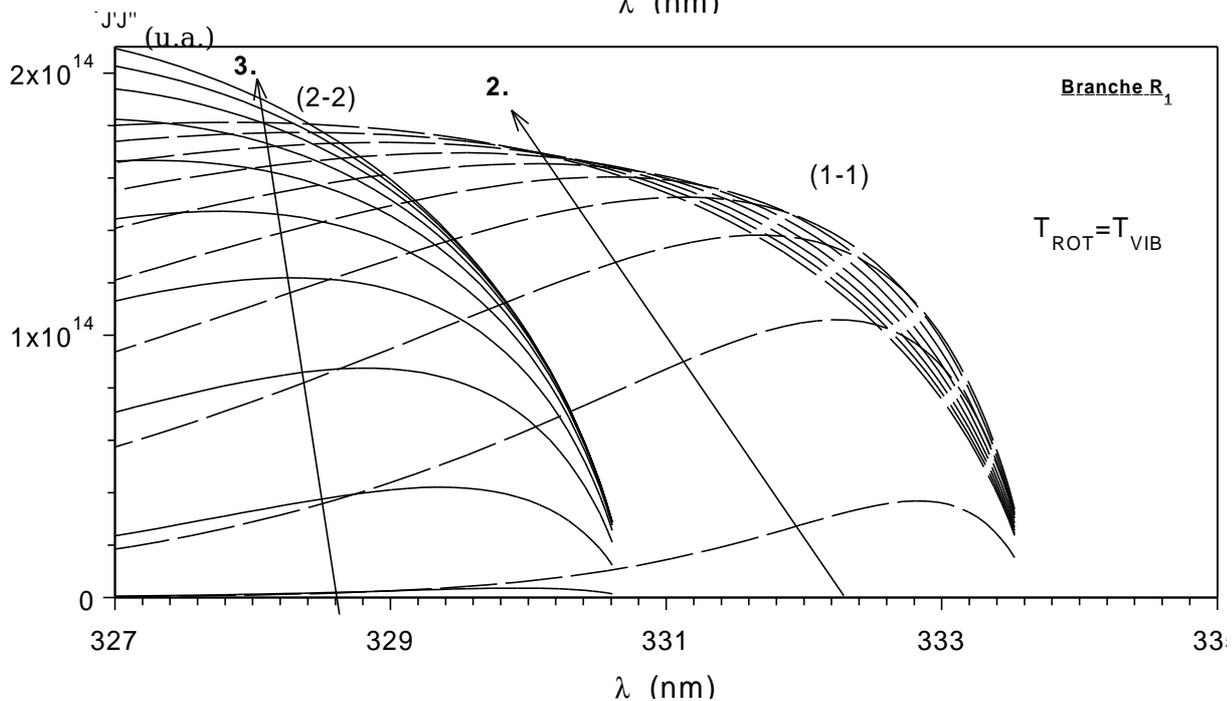
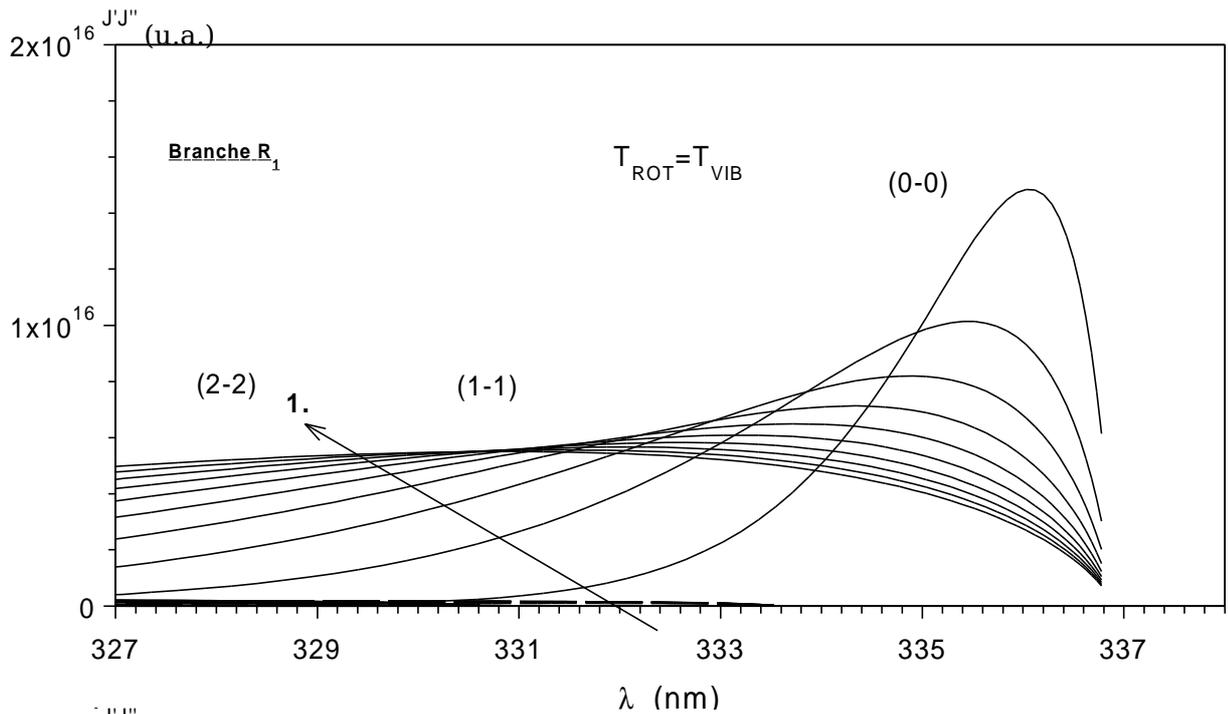


Figure A- 7: $I_{J,J''}$ de la branche R_1 du second système positif de N en fonction de la température $T_{ROT} = T_{VIB}$.

1. $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (0-0) (traits plein).
2. $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (1-1) (traits discontinu).
3. $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (2-2) (traits plein).

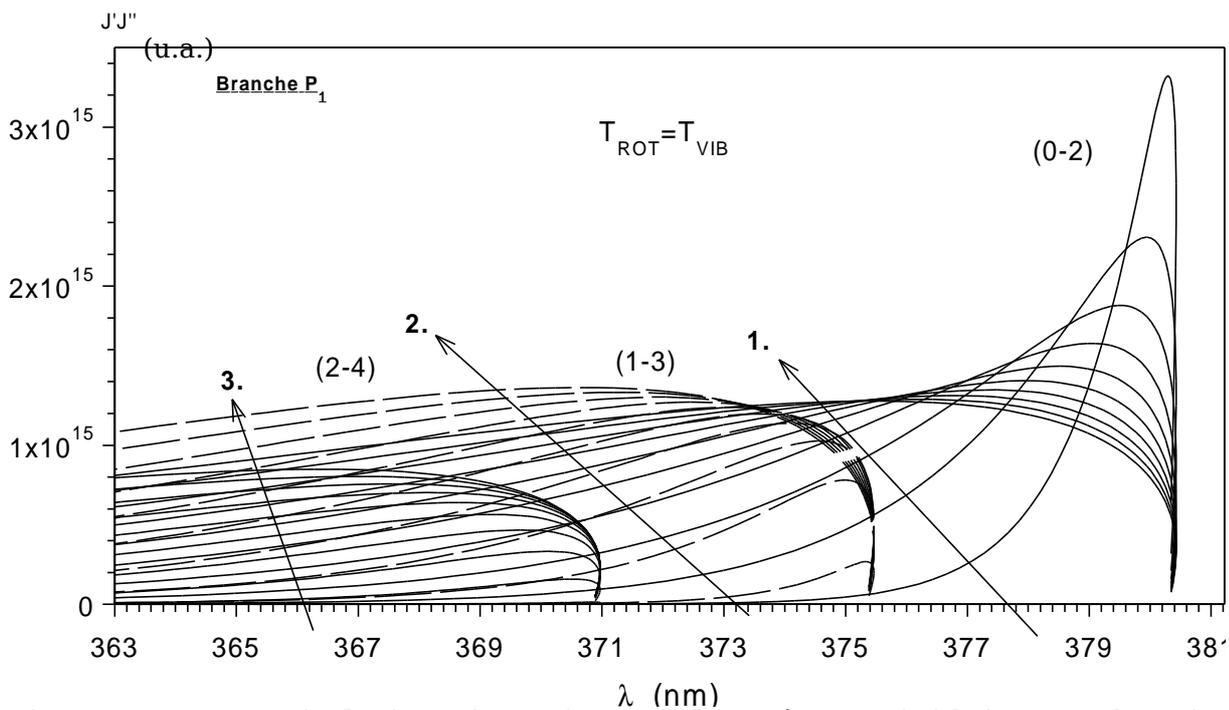


Figure A- 8: $I_{J,J''}$ de la branche P_1 du second système positif de N en fonction de la température $T_{ROT} = T_{VIB}$.

1. $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (0-2) (traits plein).
2. $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (1-3) (traits discontinu).
3. $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (2-4) (traits plein).

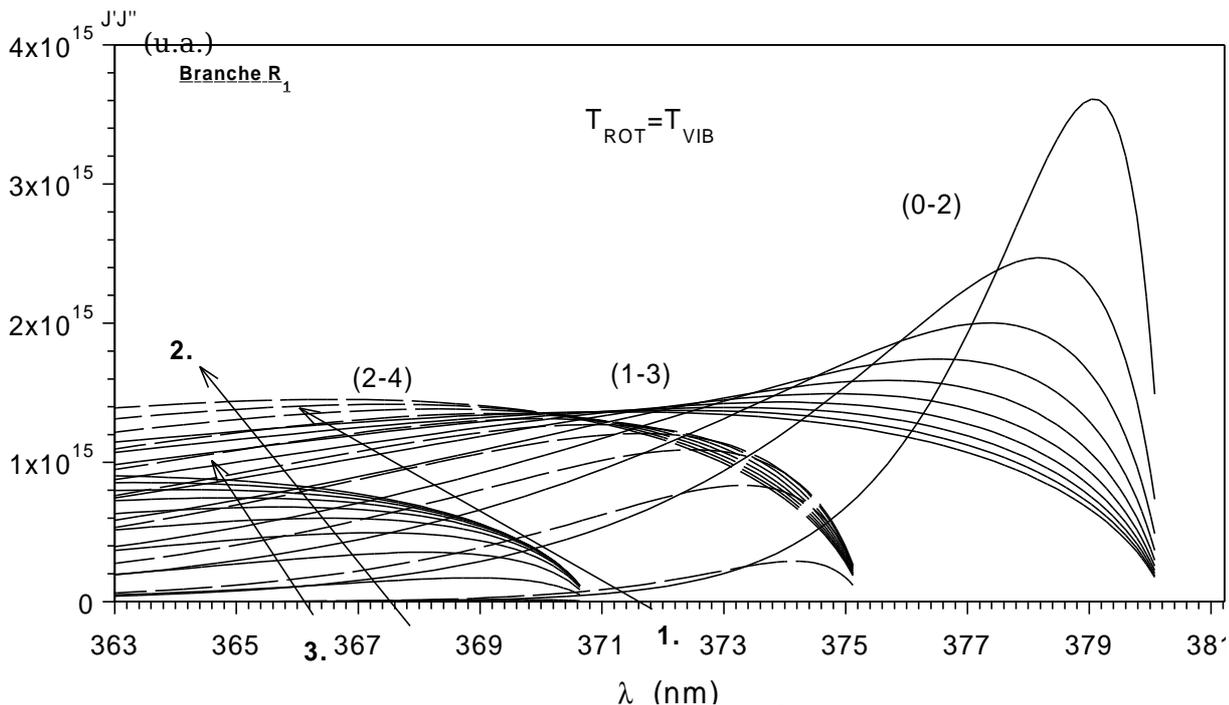


Figure A- 9: $I_{J,J''}$ de la branche R_1 du second système positif de N en fonction de la température $T_{ROT} = T_{VIB}$.

1. $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (0-2) (traits plein).
2. $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (1-3) (traits discontinu).
3. $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (2-4) (traits plein).

Les branches P_2 et P_3 n'ont pas été représentées de façon à ne pas surcharger l'annexe puisque qu'elles ont les mêmes variations et les mêmes ordres de

grandeurs que P_1 . Il en est de même pour R_2 et R_3 par rapport à R_1 .

A partir des figures A.6 , A.7, A.8 et A.9, les remarques suivantes peuvent être faites :

- Les bandes de la séquence $\Delta v=-2$ sont dans les mêmes gammes d'intensité donc les têtes de bandes sont bien discernables en comparaison avec la séquence $\Delta v=0$. Pour les bandes de la séquence $\Delta v=0$, la bande (0-0) est environ 100 fois plus intense que les bandes (1-1) et (2-2). C'est pour cela que l'observation des bandes (1-1) et (2-2) ne peut se faire puisque l'intensité de la bande (0-0) prédomine et masque ces bandes. Il est donc préférable de prendre la séquence $\Delta v=-2$ pour déterminer les températures.
- Plus les températures de rotation et de vibration augmentent plus les écarts d'intensité diminuent, de ce fait plus la température se rapproche de 10000 K plus la précision sur les températures diminuent et réciproquement.

A.2 Le premier système négatif de N_2^+

Les bandes du premier système négatif de N_2^+ correspondent aux transitions entre les états électroniques $B^2\Sigma_u^+$ et $X^2\Sigma_g^+$ (état fondamental de N_2^+). L'état $B^2\Sigma_u^+$ ($v=0$) se situe à 18,7 eV et $X^2\Sigma_g^+$ ($v=0$) à 15,6 eV.

A.2.1 Calcul de la position des raies

Nous allons donner tous les éléments permettant de calculer la position des raies appartenant aux bandes du premier système négatif de N_2^+ en détaillant l'expression (I.14) pour décrire les niveaux de rotation.

On considère la transition suivante :

$$\underbrace{(B^2\Sigma_u^+, v', J')}_u \rightarrow \underbrace{(X^2\Sigma_g^+, v'', J'')}_l \quad (A. 7)$$

$$\sigma_{ul} \times hc = [T_e(B^2\Sigma_u^+) - T_e(X^2\Sigma_g^+)] + [G(v') - G(v'')] + [F_{v'}(J') - F_{v''}(J'')] \quad (A. 8)$$

u représente le niveau d'énergie haut (upper) et l celui du niveau d'énergie bas (lower).

A.2.1.1 Termes électronique et vibrationnel

Les tableaux A-6 et A-7 répertorient les constantes spectroscopiques des deux états électroniques intervenant dans le premier système négatif de N_2^+ suivant différents auteurs.

Etat électronique $B^2\Sigma_u^+$

	[Hube-1]	[Herz-1]	[[Rose-1]	[Loft-1] ⁽³⁾	[Laux-1]	[Fauc-1]
Te (cm ⁻¹)	25461,46	25461,5	25566,1 ⁽²⁾)	151233,5 (2)	25461,11	25461,5
ω_e (cm ⁻¹)	2419,84	2419,84	2419,84	2419,84	2421,14	2419,84
$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	23,18	23,19	23,19	23,19	24,07	23,19
$\omega_e y_e$ (cm ⁻¹)	-0,537	-0,5375	-0,5375		-0,30	-0,5375
$\omega_e z_e$ (cm ⁻¹)	-0,0495				-0,0667	
B_e (cm ⁻¹)	2,07456	2,083	2,085	2,073	2,08507	2,083
α_e (cm ⁻¹)	0,024	0,0195		0,020	0,0212	0,0195
r_e (Å)	1,0742	1,075	1,075	1,07772		0,1075 ⁽¹⁾
$D_e \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)	6,17		6,2			

Tableau A- 6 : Constantes spectroscopiques de l'état électronique $B^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ .

⁽¹⁾ valeur exprimée en cm⁻¹. ⁽²⁾ valeur de T_0 et non Te.

⁽³⁾ le niveau de référence est l'état fondamental de N_2 .

Etat électronique $X^2\Sigma_g^+$

	[Hube-1]	[Herz-1]	[[Rose-1]	[Loft-1] ⁽³⁾	[Laux-1]	[Fauc-1]
Te (cm ⁻¹)	0	0	0	125667,5 (2)	0	0
ω_e (cm ⁻¹)	2207,00	2207,19	2207,19	2207,00	2207,22	2207,19
$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	16,10	16,136	16,14	16,10	16,226	16,14
$\omega_e y_e$ (cm ⁻¹)	-0,040	-0,0400	-0,040	-0,040	0,004**	-0,00400
$\omega_e z_e$ (cm ⁻¹)					-0,0061	
B_e (cm ⁻¹)	1,93176	1,932	1,932	1,9319	1,93171	1,9328
α_e (cm ⁻¹)	0,01881	0,0202	0,020	0,0190	0,018816	0,0208
r_e (Å)	1,11642	1,116	1,116	1,116384		0,118 ⁽¹⁾
$D_e \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)	6,10		5,9			5,75
$\beta_e \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)						0,29

Tableau A- 7 : Constantes spectroscopiques de l'état électronique $X^2\Sigma_g^+$ de N_2^+ .

⁽¹⁾ valeur exprimée en cm⁻¹. ⁽²⁾ valeur de T_0 et non Te.

⁽³⁾ le niveau de référence est l'état fondamental de N_2 .

A.2.1.2 Terme rotationnel

Les deux états électroniques des transitions du premier système négatif de N_2^+ sont des états doublets et $\Lambda=0$. Les états Σ appartiennent au cas de couplage (b) de Hund.

Chaque bande vibrationnelle est formée d'une branche P, d'une branche R et d'une branche satellite Q en tenant compte du spin électronique, chaque niveau N est dédoublé en deux sous-niveaux $J=K+1/2$ et $J=K-1/2$. De ce fait une raie de rotation est formée de deux composantes. Les termes de rotation s'écrivent :

$$\left. \begin{aligned} F_1(K) = F_{(J-1/2)}(K) = F_1(K) &= B_v K(K+1) + \frac{1}{2} \gamma K - D_v K^2 (K+1)^2 \\ F_2(K) = F_{(J+1/2)}(K) = F_2(K) &= B_v K(K+1) - \frac{1}{2} \gamma (K+1) - D_v K^2 (K+1)^2 \end{aligned} \right\} \quad (A. 9)$$

Les valeurs des constantes rotationnelles sont données dans les [tableaux A-8 et A-9](#) suivant le niveau de vibration.

	[Fauc-1]	[Nass-1]			[Loft-1]
	B_v (cm ⁻¹)	B_v (cm ⁻¹)	$D_v \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)	B_v (cm ⁻¹)
v=0	2,0725	2,074333 6	6,2790	0,0228	2,073
v=1	2,047	2,0518	6,6036	0,030147	2,049
v=2	2,024				2,025
v=3	2,000				2,002
v=4	1,971				1,968

Tableau A- 8 : Constantes rotationnelles de l'état électronique $B^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ .

	[Nass-1]			[Fauc-1]	[Loft-1]	
	B_v (cm ⁻¹)	$D_v \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)	B_v (cm ⁻¹)	B_v (cm ⁻¹)	$D_v \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)
v=0	1,92220 4	5,8970	0,00822 8	1,9224	1,92229	5,92
v=1	1,9034	6,0368	0,00106	1,9016	1,90350	6,60
v=2				1,879	1,88422	5,93
v=3				1,861	1,8651	6,1
v=4				1,841	1,8459	6,8

Tableau A- 9 : Constantes rotationnelles de l'état électronique $X^2\Sigma_g^+$ de N_2^+ .

[Herz-1] donne quant à lui les valeurs suivantes :

$$\gamma = 0,002 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_v = [5,75 + 0,29(v+1/2)] \times 10^{-6} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Le premier système négatif de N_2^+ est une transition du type $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$. Les deux états électroniques appartiennent au type (b) de couplage de Hund. Les règles de sélection s'énoncent ainsi : $\Delta J = 0, \pm 1$ et $\Delta K = \pm 1$. Le premier système négatif de N_2^+ est formé d'une branche P ($\Delta K = -1$) et d'une branche R ($\Delta K = +1$). Chaque branche peut être décomposé en trois du au dédoublement de chaque niveau de rotation, on a ainsi les branches $P_1, P_2, {}^PQ_{12}, R_1, R_2, {}^RQ_{21}$. L'intensité de ces deux branches ${}^PQ_{12}$ et ${}^RQ_{21}$ deviennent très vite négligeable devant les autres branches lorsque K augmente.

$$\left. \begin{aligned}
 P_1(K) &= \sigma_0 + F_1'(K-1) - F_1''(K) \\
 R_1(K) &= \sigma_0 + F_1'(K+1) - F_1''(K) \\
 P_2(K) &= \sigma_0 + F_2'(K-1) - F_2''(K) \\
 R_2(K) &= \sigma_0 + F_2'(K+1) - F_2''(K) \\
 {}^P Q_{12}(K) &= \sigma_0 + F_1'(K-1) - F_2''(K) \\
 {}^R Q_{21}(K) &= \sigma_0 + F_2'(K+1) - F_1''(K)
 \end{aligned} \right\} \quad (A.10)$$

avec $\sigma_0 = (T_e' - T_e'') + (G_e'(v') - G_e''(v''))$ (A.11)

La [figure A-10](#) représente les longueurs d'onde en fonction du nombre quantique J'' obtenues à partir des [équations A-10](#) pour le premier système négatif de N_2^+ .

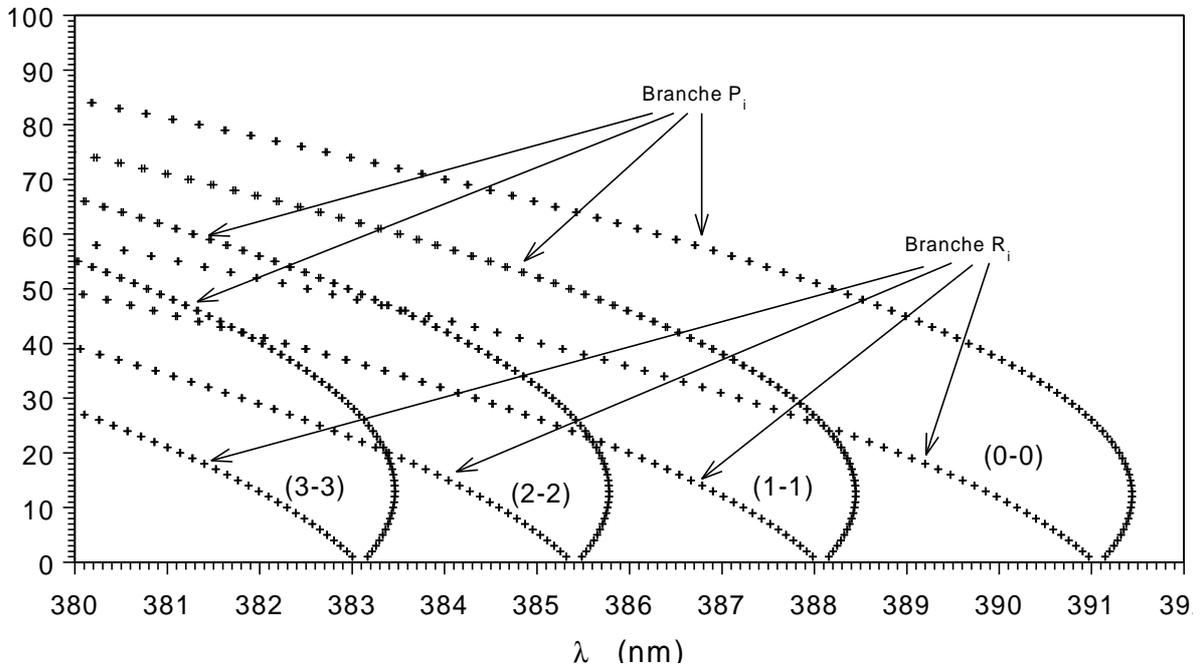


Figure A- 10: Diagramme de Fortrat du premier système négatif de N_2^+ $\Delta v=0$.

A.2.2 Calcul des forces de raies

Les coefficients de Höln-London (ou forces de raies rotationnelles), à partir de [Kovacs \[Kova-1\]](#) nous donnent les valeurs représentées sur la [figure A-11](#) en considérant une transition d'un état électronique dans le cas (b) de Hund vers un état électronique qui se trouve dans le même type de couplage.

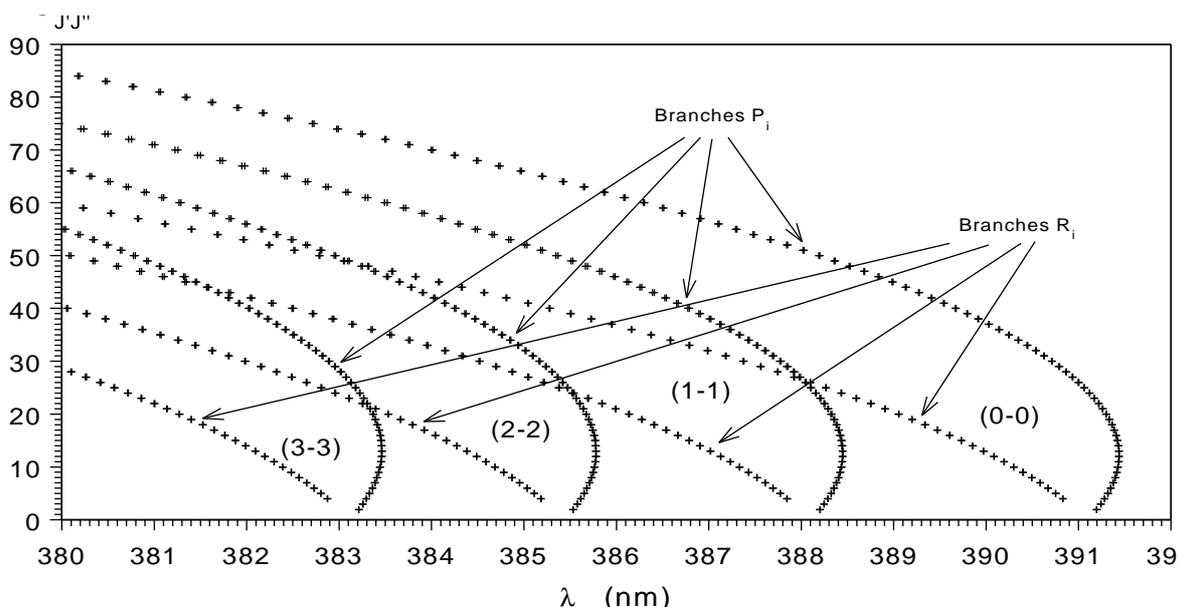


Figure A- 11: Forces de raies des différentes branches rotationnelles (Facteurs de Höln-London) du premier système négatif de N.

A.2.3 Influence des températures sur l'intensité des raies

L'utilisation de l'équation (I.52) nous conduit aux figures A-12 à A-14 en faisant varier les températures. Les forces de bandes utilisées sont celles du tableau A-10 :

$v'-v''$	[Baro-1]
0-0	0,390
1-1	0,152
2-2	0,0434
0-1	0,166
1-2	0,195
2-3	0,166
1-0	0,152
2-1	0,209
2-0	0,0289
0-2	0,0506
1-3	0,188
2-4	0,123

Tableau A- 10 : Forces de bande du premier système négatif de N données par [Baro-1].

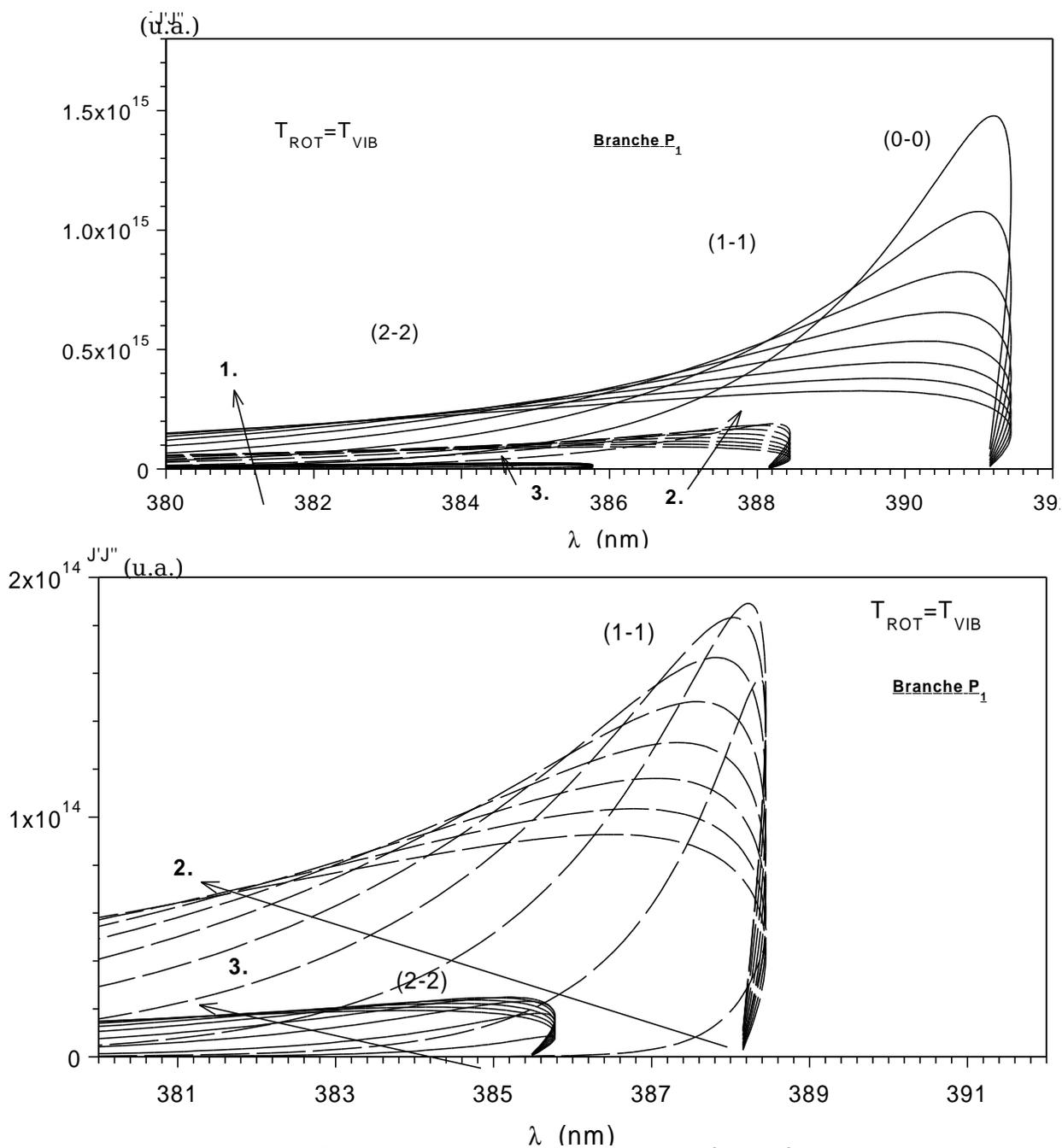


Figure A- 12 : $I_{J',J''}$ de la branche P₁ du premier système négatif de N⁺ en fonction de la température $T_{\text{ROT}} = T_{\text{VIB}}$.

1. $T_{\text{ROT}} = T_{\text{VIB}} = 3000 \text{ K}$ à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (0-0) (traits plein).
2. $T_{\text{ROT}} = T_{\text{VIB}} = 1000 \text{ K}$ à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (1-1) (traits discontinu).
3. $T_{\text{ROT}} = T_{\text{VIB}} = 1000 \text{ K}$ à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (2-2) (traits plein).

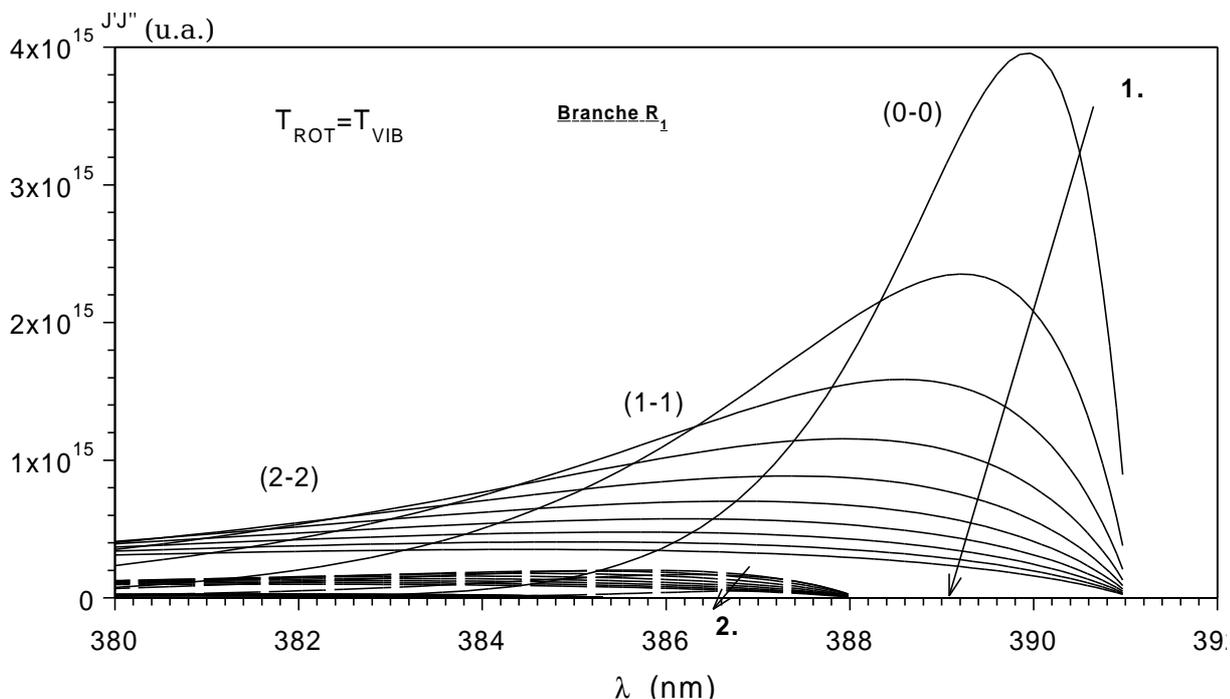


Figure A- 13: $I_{J,J''}$ de la branche R_1 du premier système négatif de N^+ en fonction de la température $T_{ROT} = T_{VIB}$.

1. $T_{ROT} = T_{VIB} = 3000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (0-0) (traits plein).
2. $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (1-1) (traits discontinu).
3. $T_{ROT} = T_{VIB} = 1000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (2-2) (traits plein).

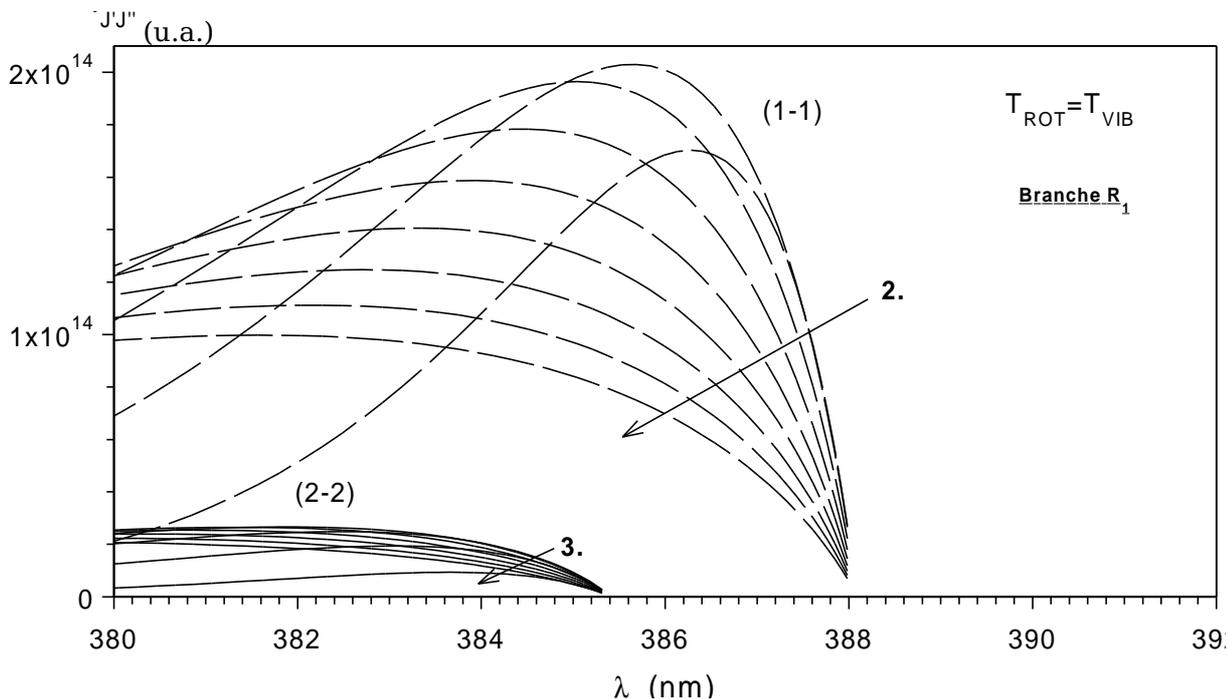


Figure A- 14 : $I_{J,J''}$ de la branche R_1 du premier système négatif de N^+ en fonction de la température $T_{ROT} = T_{VIB}$.

2. $T_{ROT} = T_{VIB} = 2000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (1-1) (traits discontinu).
 3. $T_{ROT} = T_{VIB} = 2000$ K à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (2-2) (traits plein).
- De nombreux auteurs ont utilisé les spectres calculés afin de déterminer les températures de rotation ou/et de vibration. Ils donnent la méthode générale qu'ils ont utilisée mais pas les valeurs nécessaires au calcul de spectres. Néanmoins il est intéressant de les citer : [Blac-1,2], [Janc-1], [Lago-1], [Scho-1] et [Cern-1,2,3].

ANNEXE B
LE SYSTEME DE SWAN DE C₂

La représentation des états électroniques du radical C_2 correspond aux courbes de la [figure B-1](#).

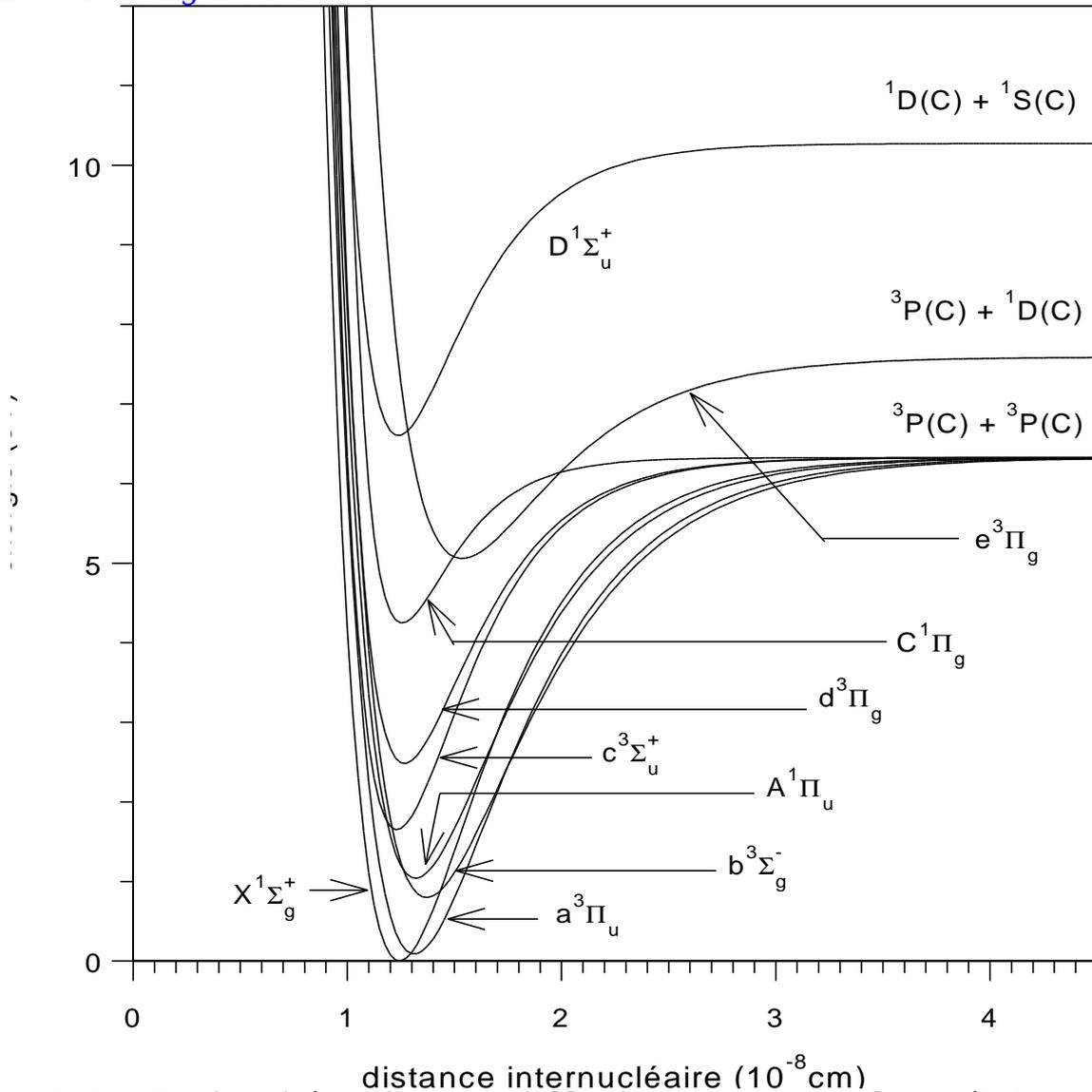


Figure B- 1 : Courbes d'énergie potentielle de Morse pour quelques états électroniques du radical C_2 obtenues à partir de l'équation (I.4)

Les divers systèmes électroniques du radical C_2 sont montrés sur la figure B-2 :

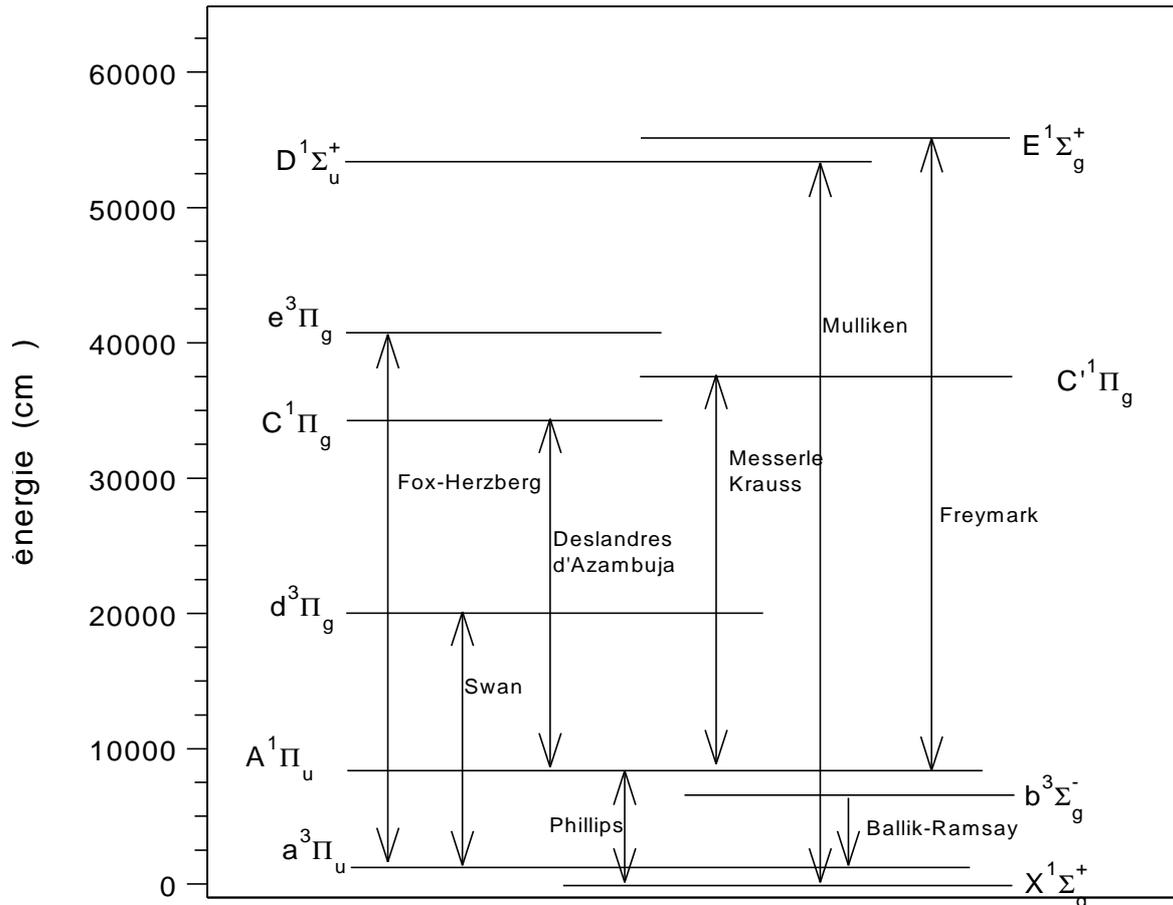


Figure B- 2 : Les différents systèmes électroniques du radical C_2 et leurs noms .

La suite de l'annexe est consacrée au système de Swan $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ dont l'ancienne désignation est $A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$.

B.1 Le système de Swan de C₂

Les bandes du système de Swan C₂ correspondent aux transitions entre les états électroniques a³Π_u et d³Π_g. L'état a³Π_u(v=0) se situe à 0,19 eV et d³Π_g(v=0) à 2,59 eV.

B.1.1 Calcul de la position des raies

Nous allons donner tous les éléments permettant de calculer la position des raies appartenant aux bandes du système de Swan en détaillant l'expression (I.14) pour décrire les niveaux de rotation.

On considère la transition suivante :

$$\underbrace{(d^3 \Pi_g, v', J')}_u \rightarrow \underbrace{(a^3 \Pi_u, v'', J'')}_l \quad (B. 1)$$

$$\sigma_{ul} \times hc = [T_e(d^3 \Pi_g) - T_e(a^3 \Pi_u)] + [G(v') - G(v'')] + [F_{v'}(J') - F_{v''}(J'')] \quad (B. 2)$$

u représente le niveau d'énergie haut (upper) et l celui du niveau d'énergie bas (lower).

B.1.1.1 Termes électronique et vibrationnel

Les valeurs données font référence à plusieurs auteurs : [Rose-1], [Herz-1], [Hube-1], [Pras-1] (tableaux B-1 et B-2).

Etat électronique d³Π_g

	[Hube-1]	[Herz-1]	[Rose-1]	[Pras-1]
Te (cm ⁻¹)	20022,50	19306,26 ⁽¹⁾	20022,50	
ω _e (cm ⁻¹)	1788,22	1788,22	1788,22	1788,222 01
ω _e x _e (cm ⁻¹)	16,440	16,44	16,440	16,45746 4
ω _e y _e (cm ⁻¹)	-0,5067	-0,5067	-0,5067	-0,50128 29
B _e (cm ⁻¹)	1,7527	1,7527	1,7517	1,755234
α _e (cm ⁻¹)	0,01608	0,01608	0,01608	0,01907
r _e (Å)	1,2661	1,2660	1,2660	1,265188
D _e × 10 ⁻⁶ (cm ⁻¹)	6,74			

Tableau B- 1 :Constantes spectroscopiques de l'état électronique d³Π_g de C₂.

⁽¹⁾ référence de l'énergie suivant l'ancienne nomenclature c'est à dire suivant l'état a³Π_u qui était noté X³Π_u.

Etat électronique $a^3\Pi_u$

	[Hube-1]	[Herz-1]	[[Rose-1]	[Pras-1]
Te (cm ⁻¹)	716,24	0 ⁽¹⁾	714,24	
ω_e (cm ⁻¹)	1641,35	1641,35	1641,35	1641,329 59
$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	11,67	11,67	11,67	11,65195 4
$\omega_e y_e$ (cm ⁻¹)				-0,00169 47
B_e (cm ⁻¹)	1,63246	1,6326	1,6324	1,63236
α_e (cm ⁻¹)	0,01661	0,01683	0,01661	0,001662 50
r_e (Å)	1,31190	1,3117	1,3119	1,311939 9
$D_e \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)	6,44		6,44	

Tableau B- 2 : Constantes spectroscopiques de l'état électronique $a^3\Pi_u$ de C_2 .

(1) référence des énergies suivant l'ancienne nomenclature où l'état $a^3\Pi_u$ était considéré comme l'état fondamental noté $X^3\Pi_u$.

La valeur de l'énergie électronique de l'état $a^3\Pi_u$ donnée par [Rose-1] ne convient pas et un écart de 2 cm⁻¹ implique des écarts importants sur les longueurs d'onde. Dans la suite on supposera que cette erreur provient d'une faute d'imprimerie.

Les constantes spectroscopiques intervenant dans le système de Swan du radical C_2 sont bien connues et tous les auteurs sont en accord. [Kirb-1] donne certaines constantes spectroscopiques obtenues de différentes manières. [Amio-1] et [Pesi-1] donnent les constantes spectroscopiques des états électroniques $a^3\Pi_u$ et $d^3\Pi_g$ suivant les isotopes du radical C_2 : $^{12}C_2$, $^{12}C^{13}C$ et $^{13}C_2$.

[Berk-1] donne les valeurs des énergies vibrationnelles suivant le nombre quantique de vibration v (tableau B-3) puisque l'état électronique $d^3\Pi_g$ est perturbé par des états électroniques voisins (figure B-1).

v	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
G(v) (cm ⁻¹)	0,0	1753,6	3469,9	5145,7	6775,3	8352,82	9874,3		12724,2	14028,5	15248,00
	0	9	4	2	6		3		1	6	

Tableau B- 3 : Energie vibrationnelle en cm⁻¹ de l'état $d^3\Pi_g$ du radical C_2 .

B.1.1.2 Terme rotationnel

Les deux états électroniques intervenant dans cette transition sont des états triplets. De façon générale nous allons traiter le terme rotationnel d'un état électronique $^3\Pi$ comme dans l'annexe A.

$$\left. \begin{aligned}
{}^3\Pi_2 : J \geq 2 : F_1(J) &= B_v [J(J+1) - \sqrt{y_1 + 4J(J+1)} - \frac{2}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}] - D_v (J - \frac{1}{2})^4 \\
{}^3\Pi_1 : J \geq 1 : F_2(J) &= B_v [J(J+1) + \frac{4}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}] - D_v (J + \frac{1}{2})^4 \\
{}^3\Pi_0 : J \geq 0 : F_3(J) &= B_v [J(J+1) + \sqrt{y_1 + 4J(J+1)} - \frac{2}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}] - D_v (J + \frac{3}{2})^4
\end{aligned} \right\} (B. 3)$$

$$y_1 = \Lambda^2 Y(Y-4) + \frac{4}{3} \qquad y_2 = \Lambda^2 Y(Y-1) - \frac{4}{9} \qquad Y = \frac{A}{B_v}$$

Les valeurs de Y sont négatives pour les deux états électroniques du système de Swan. Ils sont alors dits états inversés.

De plus, les valeurs de B_v , D_v et Y sont tabulées suivant la parité du nombre quantique J (tableaux B-4 et B-5). Cela nous permet de tenir compte du dédoublement Λ [Berk-1].

v	B_v (cm ⁻¹)		$D_v \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)	
	J pair	J impair	J pair	J impair
0	1,74557	1,74544	6,85	6,856
1	1,72535	1,72511	6,989	6,992
2	1,70430	1,70430	7,300	7,300
3	1,68145	1,68145	7,576	7,576
4	1,66119	1,66090	6,795	6,595
5	1,63865	1,63865	5,630	5,330
6	1,61035	1,61035	5,630	5,330
7				
8	1,52670	1,52670	11,40	11,40
9	1,48450	1,48450	11,10	11,10
10	1,44156	1,44156	11,03	12,53

Tableau B- 4 : Constantes rotationnelles de l'état électronique ${}^3\Pi_g$ de C_2 .

v	B_v (cm ⁻¹)		$D_v \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)	
	J pair	J impair	J pair	J impair
0	1,6237	1,62370	6,40	6,40
1	1,60715	1,60715	6,42	6,42
2	1,59043	1,59043	6,43	6,43
3	1,57362	1,57362	6,43	6,43
4	1,5570	1,5570	6,54	6,54
5	1,54038	1,54020	6,54	6,75
6	1,52388	1,52362	7,05	7,26
7	1,50724	1,50694	7,05	7,26
8	1,49060	1,49026	7,05	7,26
9	1,47396	1,47358	5,50	5,50

Tableau B- 5 : Constantes rotationnelles de l'état électronique ${}^3\Pi_u$ de C_2 .

Les équations (A.4) et (A.5) sont applicables au système de Swan de C_2 , et seules les branches principales P_i et R_i sont prises en compte. Les mêmes remarques du paragraphe A.1.1.2. s'appliquent au système de Swan de C_2 . Le diagramme de Fortrat pour la séquence $\Delta v=0$ est montré sur la figure B-3.

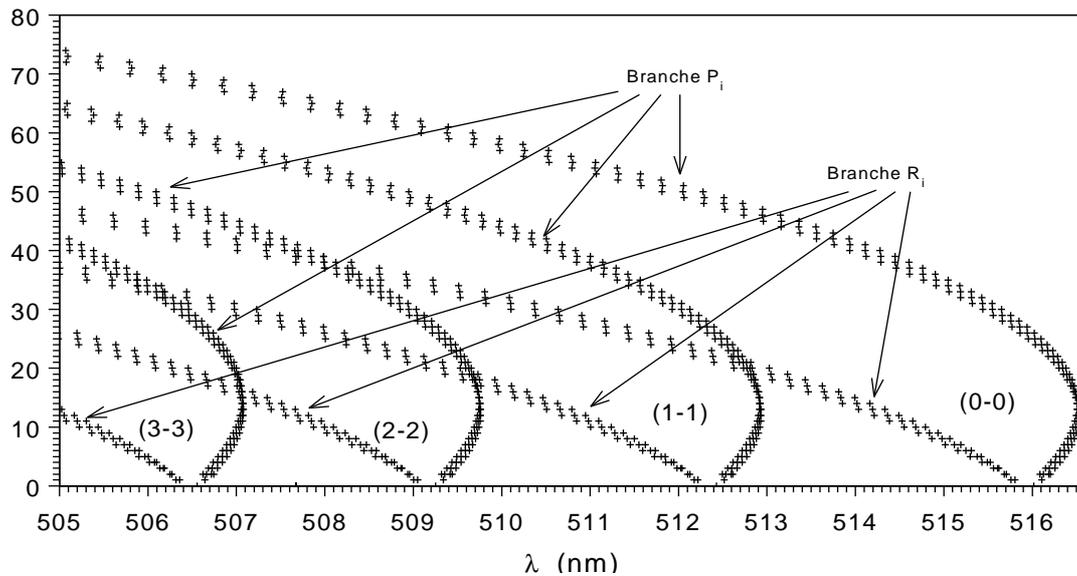


Figure B- 3 : Diagramme de fortrat du système de Swan de $\Delta v=0$.

B.1.2 Calcul des forces de raies rotationnelles

Les valeurs des coefficients de Höln-London (ou forces de raies rotationnelles) calculées à partir de Kovacs conduisent aux résultats de la [figure B-4](#) obtenus en considérant une transition d'un état électronique triplet vers un autre état électronique triplet avec $\Delta\Lambda=0$. Les deux états électroniques de cette transition appartiennent au cas intermédiaire de Hund.

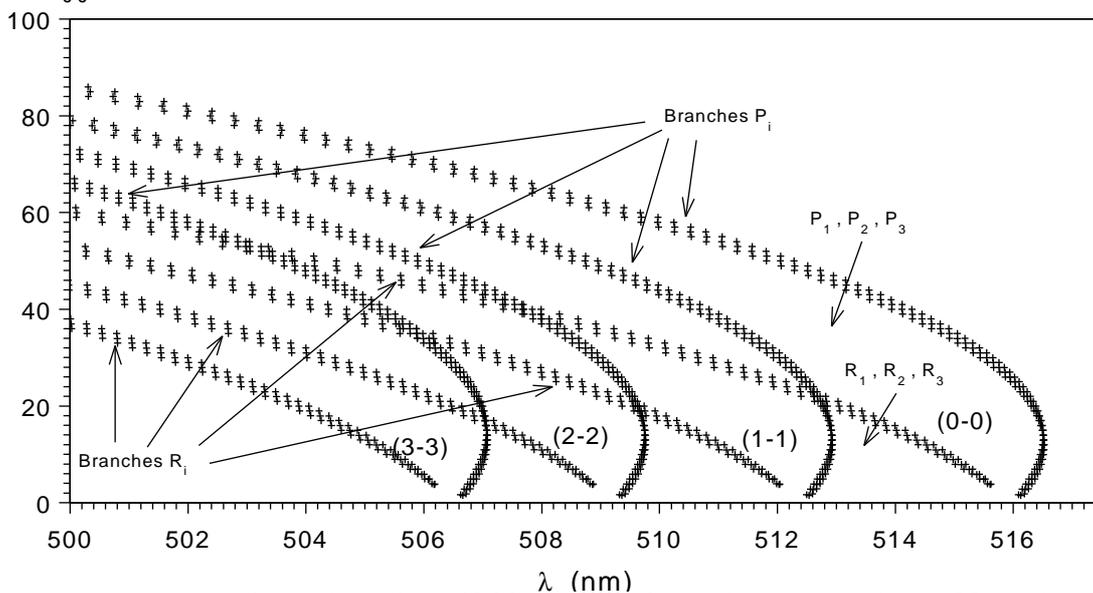


Figure B- 4 : Forces de raies des différentes branches rotationnelles (Facteurs de Höln-London) du système de Swan de $\Delta v=0$.

La comparaison des valeurs obtenues de $S_{J'J''}$ avec celles de [\[Lamb-1\]](#) montre un bon accord.

B.1.2 Influence des températures sur l'intensité des raies

Les valeurs des forces de bandes titrées de [\[Dany-1\]](#), [\[Piar-1\]](#) sont consignées dans le [tableau B-6](#).

$v'-v''$	$S_{v'v''}$ (u.a.) ⁽¹⁾	$S_{v'v''}$ (D) ⁽²⁾	$S_{v'v''}$ (D) ⁽³⁾
0-0	2,029	13,10	16,468
1-1	0,8975	5,795	7,491
2-2	,3269	2,111	2,661
3-3	0,08440	0,5450	0,5070
2-0	0,04227	0,2729	0,6587
3-1	0,09837	0,6352	1,699
4-2	0,1505	0,9720	2,913
1-0	0,5426	3,503	5,593
2-1	0,7911	5,108	8,395
3-2	0,8535	5,511	9,364
4-3	0,8310	5,366	9,171
5-4	0,7760	5,010	8,266
6-5	0,7226	4,666	7,168
0-1	0,7647	4,938	5,000
1-2	0,9631	6,219	6,523
2-3	0,8673	5,600	6,025
3-4	0,6791	4,385	4,592
4-5	0,4857	3,136	2,932
5-6	0,3198	2,065	1,531
6-7	0,1953	1,261	0,5612
0-2	0,1898	1,225	1,046
1-3	0,4032	2,603	2,318
2-4	0,5430	3,506	3,319
3-5	0,6105	3,942	3,797
4-6	0,6081	3,927	3,752
5-7	0,5612	3,624	3,229
6-8	0,4874	3,147	2,480
0-3	0,04122	0,2661	0,1918
1-4	0,1170	0,7555	0,6070
2-5	0,2122	1,370	1,175
3-6	0,3004	1,940	1,763
4-7	0,3697	2,387	2,247
5-8	0,4127	2,665	2,499
6-9	0,4233	2,733	2,500

Tableau B- 6: forces de bandes pour le système de Swan de ζ

⁽¹⁾ : valeurs données par [Dany-1] en unité atomique.

⁽²⁾ : valeurs données par [Dany-1] en Debye.

⁽³⁾ valeurs données par [Piar-1] d'après [Coop-2].

Il faut noter que les valeurs données dans le [tableau B-6](#) sont données par des auteurs qui les ont mesurées. Les valeurs prises dans le code de calcul de spectres sont celles de [Piar-1]. Dans le code de calcul de spectre il est possible de choisir ces valeurs.

Les valeurs des coefficients d'Einstein $A_{v'v''}$, les forces d'oscillateurs et les moments de transition électronique ainsi que les valeurs des facteurs de Franck-Condon sont donnés par [Dany-1], [Spin-1] et [Coop-1,2].

Les [figures B-5 et B-6](#) représentent l'intensité des branches P_1 et R_1 de la séquence $\Delta v=0$ suivant les longueurs d'onde pour différentes températures $T_{ROT}=T_{VIB}$.

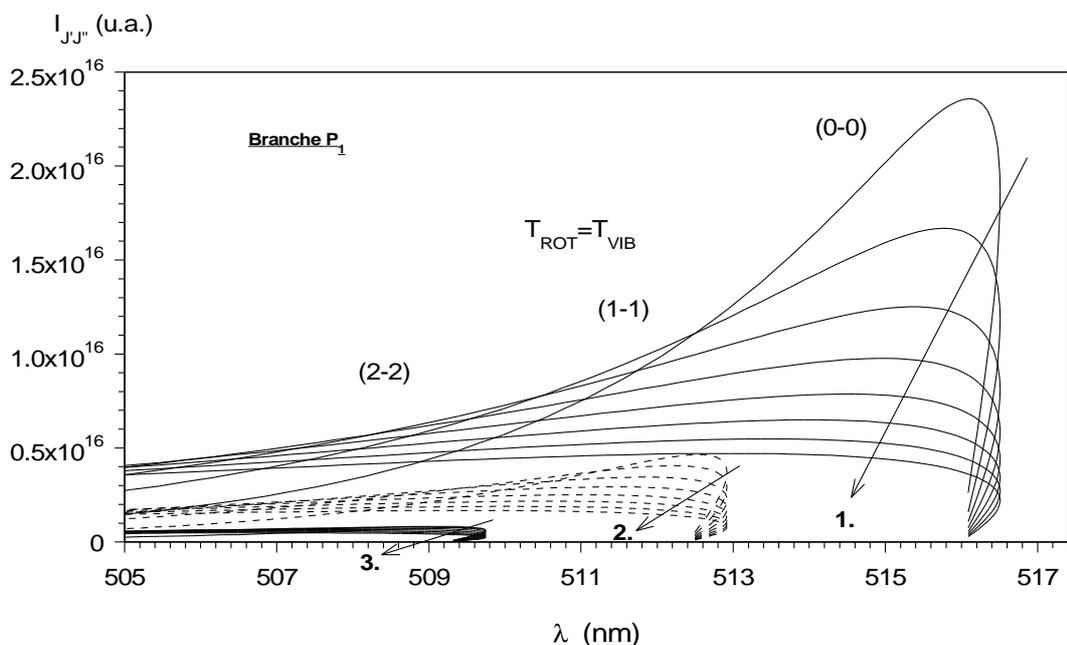


Figure B- 5 : Intensité des raies $I_{J,J''}$ de la branche P_1 du système de Swan de G en fonction des températures.

1. $T_{ROT} = T_{VIB} = 3000\text{ K}$ à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (0-0) (traits pleins)
2. $T_{ROT} = T_{VIB} = 3000\text{ K}$ à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (1-1) (traits discontinus)
3. $T_{ROT} = T_{VIB} = 3000\text{ K}$ à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (2-2) (traits pleins)

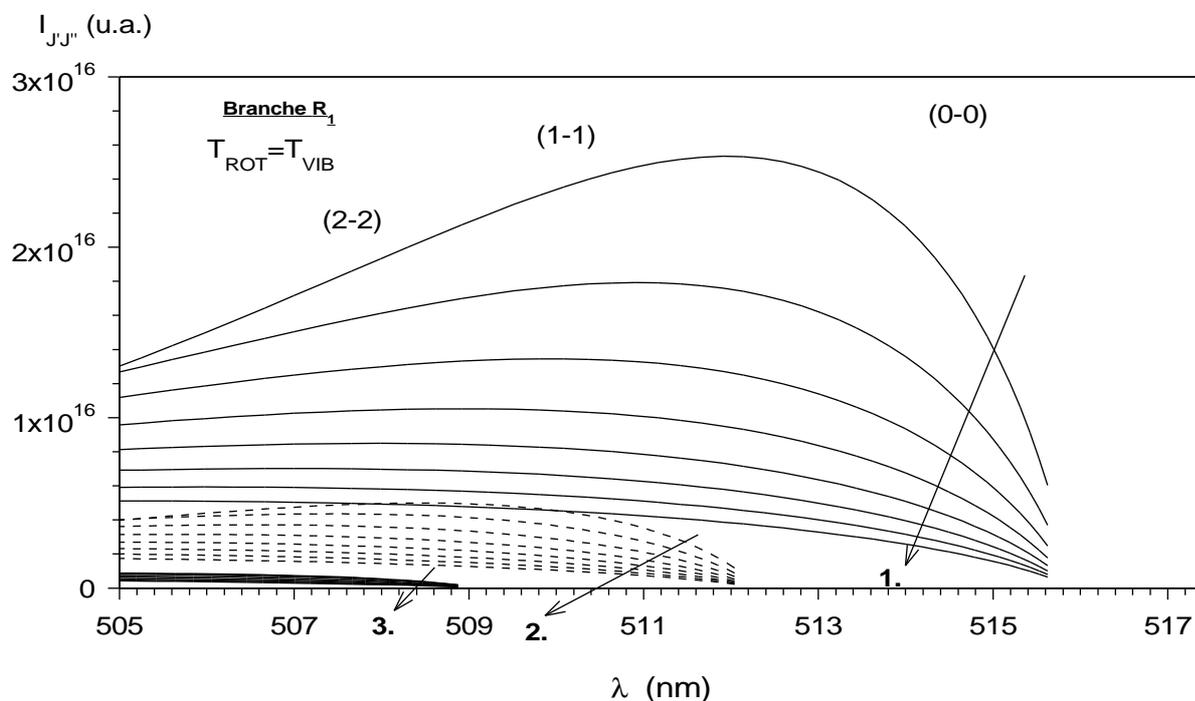


Figure B- 6 : Intensité des raies $I_{J,J''}$ de la branche R_1 du système de Swan de G en fonction des températures.

1. $T_{ROT} = T_{VIB} = 3000\text{ K}$ à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (0-0) (traits pleins)
2. $T_{ROT} = T_{VIB} = 3000\text{ K}$ à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (1-1) (traits discontinus)
3. $T_{ROT} = T_{VIB} = 3000\text{ K}$ à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (2-2) (traits pleins)

ANNEXE C
LE SYSTEME VIOLET DE CN

La représentation des états électroniques du radical CN a été réalisée en utilisant l'équation (I.4), le résultat se trouve sur la [figure C-1](#):

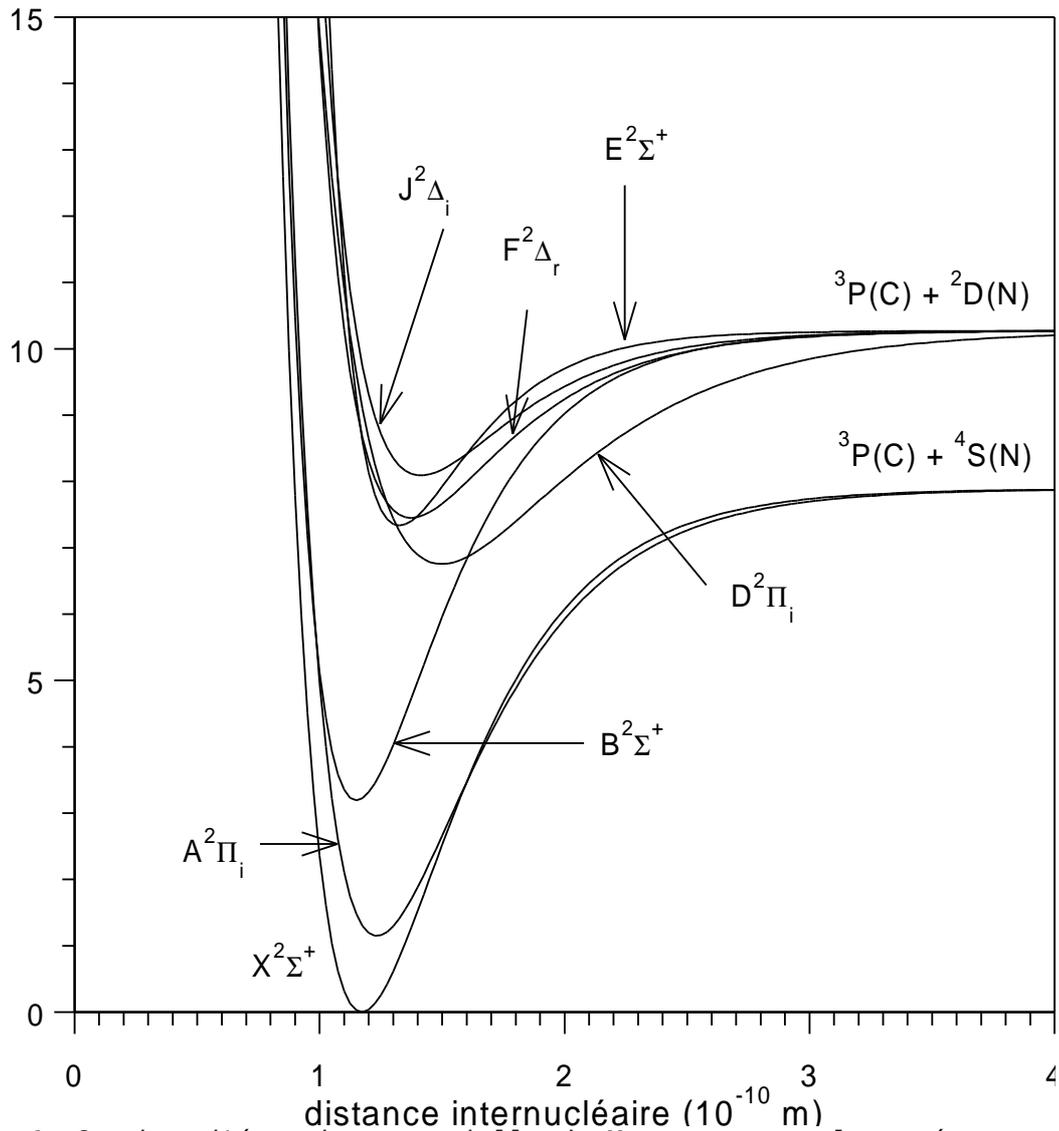


Figure C- 1: Courbes d'énergie potentielle de Morse pour quelques états électroniques du radical CN obtenues à partir de l'équation (I.4)

C.1 Le système violet de CN

Les bandes du système violet de CN correspondent aux transitions entre les états électroniques $B^2\Sigma^+$ et l'état fondamental $X^2\Sigma^+$. L'état $B^2\Sigma^+$ ($v=0$) se situe à 3,32 eV.

C.1.1 Calcul de la position des raies

Nous donnons tous les éléments permettant de calculer la position des raies appartenant aux bandes du système violet de CN en détaillant l'expression (I.14) pour décrire les niveaux de rotation.

On considère la transition suivante :

$$\underbrace{(B^2\Sigma^+, v', J')}_u \rightarrow \underbrace{(X^2\Sigma^+, v'', J'')}_l \quad (C. 1)$$

$$\sigma_{ul} \times hc = [T_e(B^2\Sigma^+) - T_e(X^2\Sigma^+)] + [G(v') - G(v'')] + [F_{v'}(J') - F_{v''}(J'')] \quad (C. 2)$$

u représente le niveau d'énergie haut (upper) et l celui du niveau d'énergie bas (lower).

C.1.1.1 Termes électronique et vibrationnel

Les valeurs données font référence à plusieurs auteurs : [Rose-1], [Herz-1], [Hube-1], [Pras-1] et [Kuzn-1]. Les constantes spectroscopiques des états électroniques $B^2\Sigma^+$ et $X^2\Sigma^+$ sont consignées dans les tableaux C-1 et C-2.

Etat électronique $B^2\Sigma^+$

	[Herz-1]	[Hube-1]	[[Rose-1]	[Pras-2]	[Kuzn-1]
T_e (cm ⁻¹)	25951,8 ⁽¹⁾	25752,0	25797,84 ⁽²⁾		25753,22
ω_e (cm ⁻¹)	2164,13	2163,9	2164,13	2160,38	2160,38
$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	20,25	20,2	20,25	17,744	17,744
$\omega_e y_e$ (cm ⁻¹)				-0,4670	-0,4670
B_e (cm ⁻¹)	1,9701	1,973	1,9701	1,96879	1,96879
α_e (cm ⁻¹)	0,02215	0,023	0,02215	0,01996	0,01996
r_e (Å)	1,1506	1,150	1,1493	1,151088	
$D_e \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)		6,6			

Tableau C- 1: Constantes spectroscopiques de l'état électronique $B^2\Sigma^+$ de CN.

⁽¹⁾ T_e donné par G. Herzberg, il semble qu'à la place du chiffre 9 il est préférable de mettre un 7.

⁽²⁾ valeur de T_0 et non T_e .

Etat électronique $\chi^2\Sigma^+$

	[Herz-1]	[Hube-1]	[[Rose-1]	[Pras-2]	[Kuzn-1]	[Kotl-1] ($0 \leq v \leq 7$)
Te (cm ⁻¹)	0	0	0		0	
ω_e (cm ⁻¹)	2068,70 5	2068,59	2068,70	2068,648	2068,648	2068,690
$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	13,144	13,087	13,144	13,0971	13,0971	13,126
$\omega_e y_e$ (cm ⁻¹)		-0,0090 93		-0,0124	-0,0124	$-(4,3 \pm 1,1) \times 10^{-3}$
$\omega_e z_e$ (cm ⁻¹)				$0,70 \times 10^{-3}$	$0,70 \times 10^{-3}$	$(-1,84 \pm 0,99) \times 10^{-4}$
B_e (cm ⁻¹)	1,8996	1,89974	1,8991	1,899783	1,899783 16	1,899729
α_e (cm ⁻¹)	0,01735	0,01736	0,01735	0,017372 0	0,017372 0	0,0173774
r_e (Å)	1,1718	1,1718	1,17198	1,171807 49		
$D_e \times 10^{-6}$ (cm ⁻¹)		6,40	6,401			6,3860

Tableau C- 2: Constantes spectroscopiques de l'état électronique $\chi^2\Sigma^+$ de CN.

C.1.1.2 Terme rotationnel

Les deux états électroniques intervenant dans cette transition sont des états doublets.

$$\left. \begin{aligned} F_{J-\frac{1}{2}}(N) = F_1(N) &= B_v N(N+1) + \frac{1}{2} \gamma N - D_v N^2 (N+1)^2 \\ F_{J+\frac{1}{2}}(N) = F_2(N) &= B_v N(N+1) - \frac{1}{2} \gamma (N+1) - D_v N^2 (N+1)^2 \end{aligned} \right\} \quad (C. 3)$$

Les [tableaux C-3 et C-4](#) donnent les constantes rotationnelles des deux états électroniques intervenant dans le système violet de CN en fonction du niveau de vibration.

v	[Pras-2]			[Ito-1]	
	B_v	$D_v \times 10^{-6}$	$\gamma_v \times 10^{-3}$	$D_v \times 10^{-6}$	$\gamma_v \times 10^{-2}$
0	1,958728	6,606	17,155	6,588	1,695
1	1,937995	6,654	18,03	6,6984	1,713
2	1,916649	7,68	18,29	6,8236	1,59
3	1,894004	5,42	24,06	7,0268	2,22
4	1,870330	6,38	18,92	7,1900	1,96
5	1,85158	94,1	11,1	7,519	

Tableau C- 3 : Constantes rotationnelles (en cm⁻¹) de l'état électronique $B^2\Sigma^+$ de CN.

v	[Pras-2]		
	B_v	$D_v \times 10^{-6}$	$\gamma_v \times 10^{-3}$
0	1,89109	6,4094	7,25517
1	1,87366	6,4157	7,17398
2	1,856187	6,4239	7,0833
3	1,838653	6,4355	6,9819
4	1,8286	6,4403	6,8645
5	1,803405	6,58	6,7208

Tableau C- 4 : Constantes rotationnelles (en cm^{-1}) de l'état électronique $X^2\Sigma^+$ de CN.

La figure C-2 représente le diagramme de Fortrat du système violet de CN, $\Delta v=0$ en utilisant les constantes spectroscopiques données par [Pras-2].

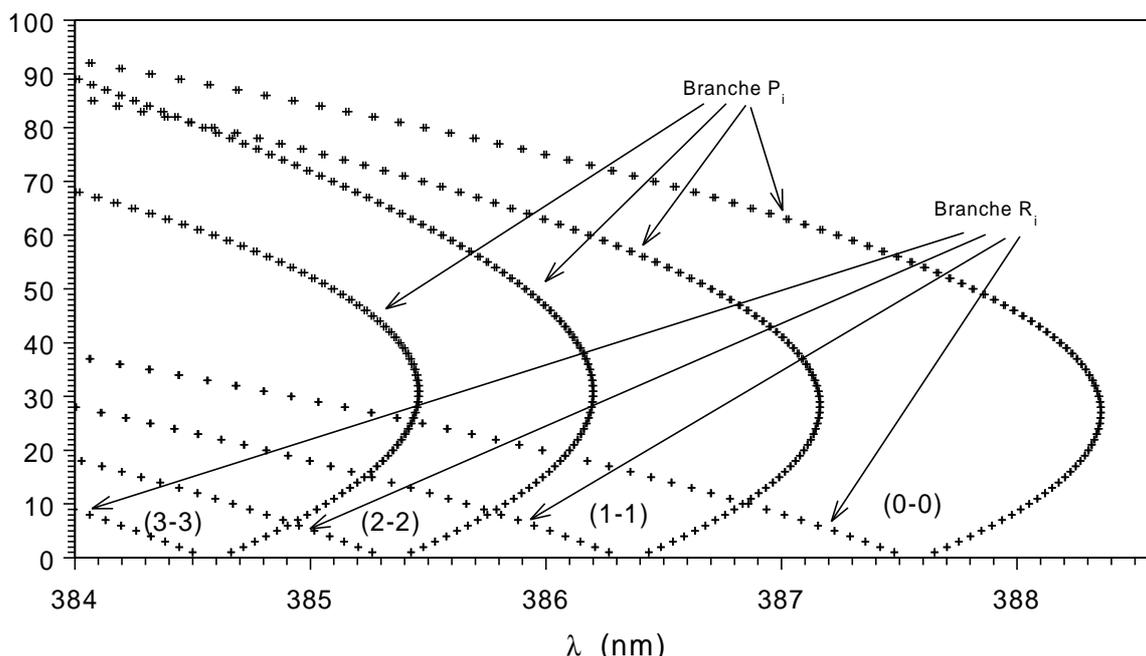


Figure C- 2 : Diagramme de Fortrat du système violet de CN $\Delta v=0$.

De nombreux phénomènes de perturbation existent au sein des différents états électroniques du radical CN. Ils sont traités et détaillés dans [Ito-1] [Kotl-1].

C.1.2 Calcul des forces de raies rotationnelles

Les valeurs des coefficients de Höln-London (ou forces de raies rotationnelles) calculées à partir de Kovacs [Kova-1] nous donnent les valeurs suivantes en considérant une transition d'un état électronique doublet vers un autre état électronique doublet avec $\Delta\Lambda=0$. Les deux états électronique de cette transition appartiennent au cas (b) de Hund. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de la figure C-3.

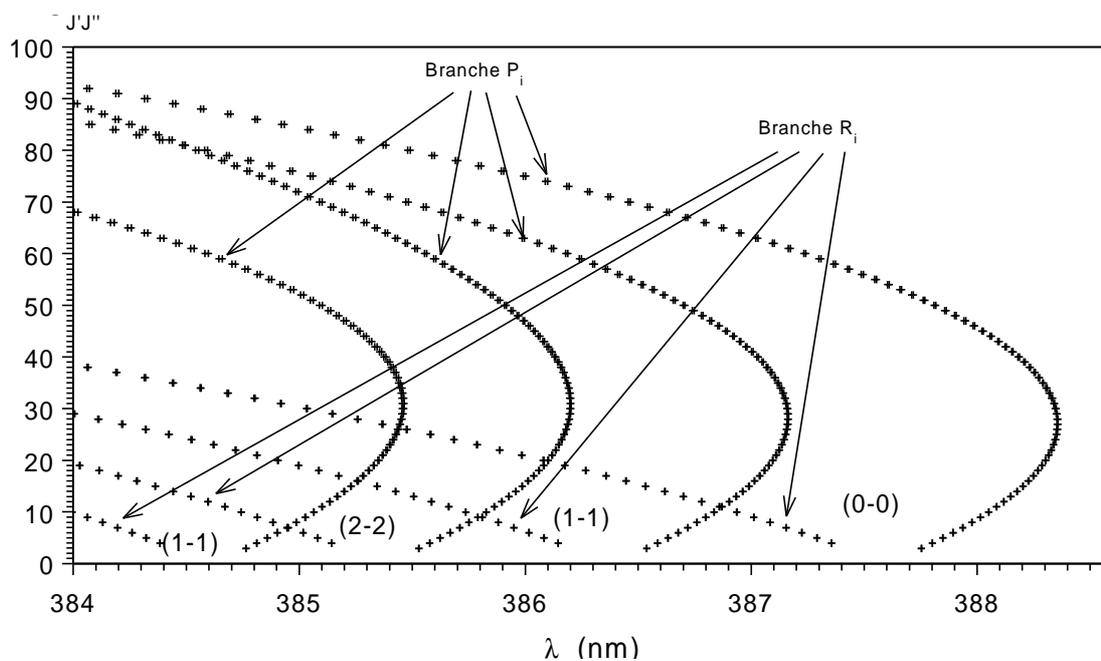


Figure C- 3 : Forces de raies des différentes branches rotationnelles (Facteurs de Höln-London) du système violet de CN $\Delta v=0$.

C.1.3 Influence des températures sur l'intensité des raies

Les valeurs des forces de bandes sont tirées de [Dany-2] (tableau C-5).

$v'-v''$	$S_{v'v''}$ (u.a.) ⁽¹⁾	$S_{v'v''}$ (D) ⁽²⁾
0-0	0,817	5,27
1-1	0,684	4,42
2-2	0,576	3,72
3-3	0,492	3,17
4-4	0,43	2,78
5-5	0,387	2,5

Tableau C- 5: forces de bandes pour le système de Swan de ζ

⁽¹⁾ : valeurs données par [Dany-2] en unité atomique.

⁽²⁾ : valeurs données par [Dany-2] en Debye.

Les valeurs des facteurs de Franck-Condon sont données par [Dany-2], [Nich-1] et [Pras-1]. [Know-1] donne les coefficients d'émission spontanée d'Einstein et les forces d'oscillateurs.

Les intensités calculées des branches P_1 et R_1 du système violet de CN, $\Delta v=0$, sont représentées sur les figures C-4 et C-5.

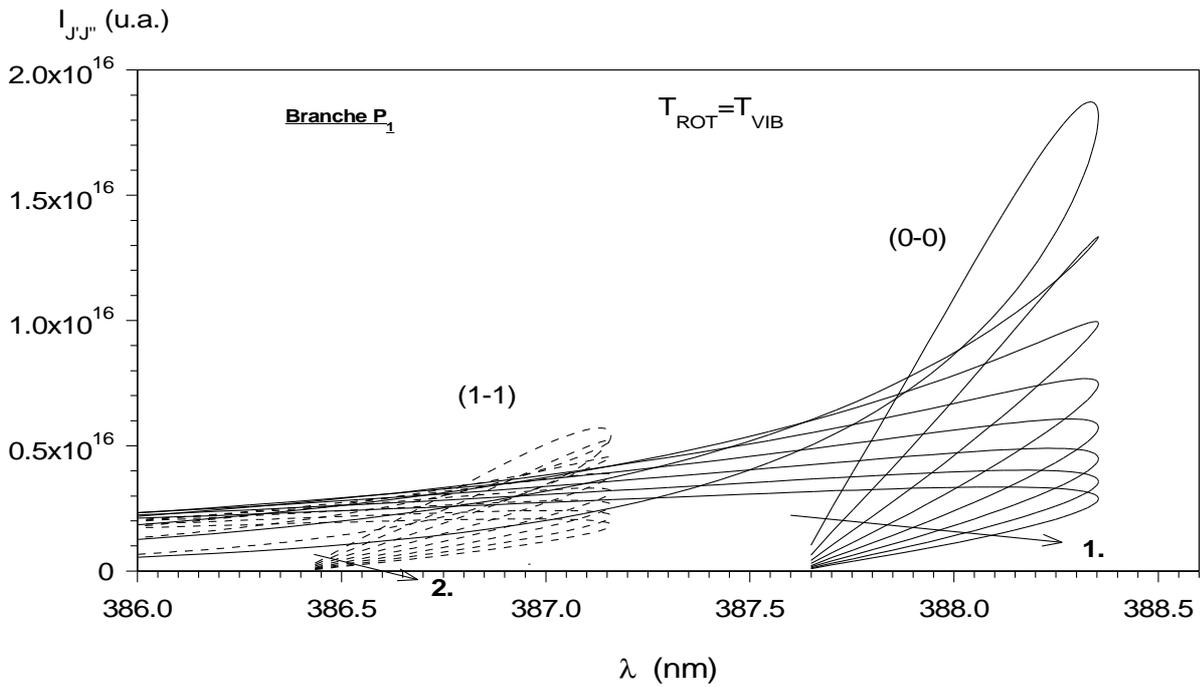


Figure C- 4 : Intensité des raies $I_{J'J''}$ de la branche P_1 du système violet de CN en fonction des températures.

1. $T_{ROT} = T_{VIB} = 3000 \text{ K}$ à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (0-0) (traits pleins)
2. $T_{ROT} = T_{VIB} = 3000 \text{ K}$ à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (1-1) (traits discontinus)

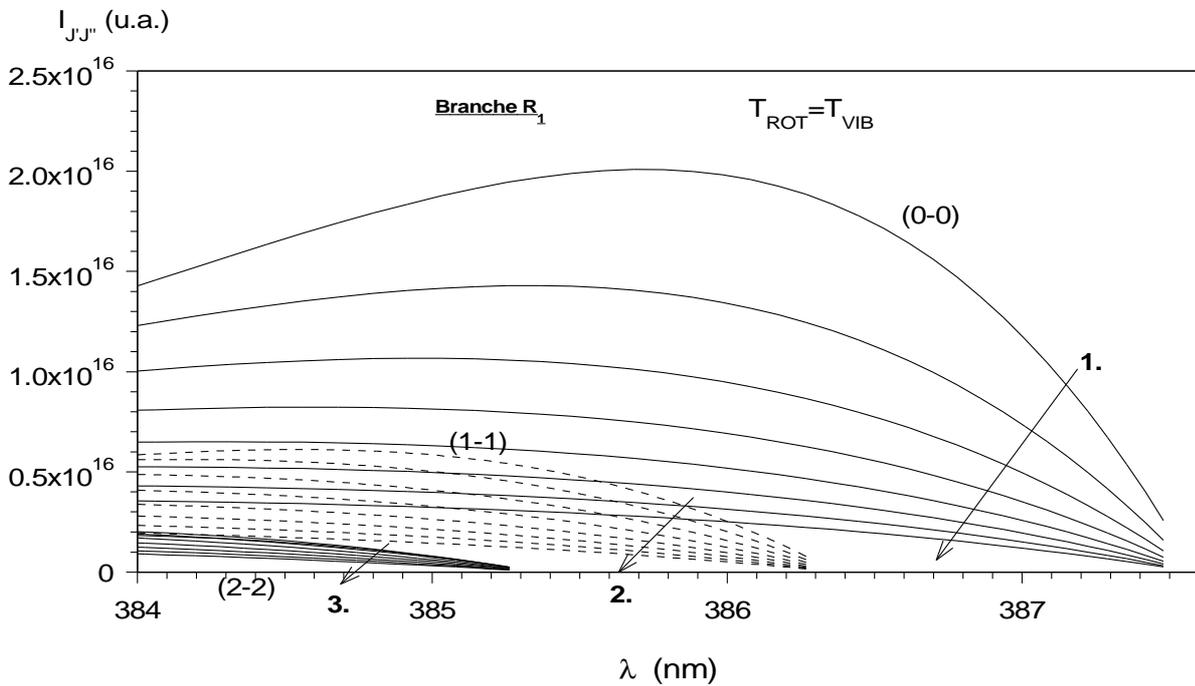


Figure C- 5 : Intensité des raies $I_{J'J''}$ de la branche R_1 du système violet de CN en fonction des températures.

1. $T_{ROT} = T_{VIB} = 3000 \text{ K}$ à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (0-0) (traits pleins)
2. $T_{ROT} = T_{VIB} = 3000 \text{ K}$ à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (1-1) (traits discontinus)
3. $T_{ROT} = T_{VIB} = 3000 \text{ K}$ à 10000 K par pas de 1000 K de la bande (2-2) (traits pleins)

BIBLIOGRAPHIE

- [Amio-1] C. AMIOT, *Fourier spectroscopy of the $^{12}\text{C}_2$, $^{13}\text{C}_2$, and $^{12}\text{C}^{13}\text{C}$ (0-0) Swan bands*, The astrophysical Journal Supplement Series, vol. 52, pp. 329-340, (1983).
- [Andr-1] P. ANDRE, *Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique*, Thèse n°: 771, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand, (1995).
- [Andr-2] P. ANDRE, J. ONDET, R. PELLET, A. LEFORT, *The calculation of monoatomic spectral lines' intensities and composition in plasma out of thermal equilibrium; evaluation of thermal disequilibrium in ICP torches*, J. Phys. D. : Appl. Phys. vol. 30, pp. 2043-2055, (1997).
- [Andr-3] P. ANDRE, *Etude d'un plasma de SF_6 hors d'équilibre thermique*, J. Phys. III France, vol. 7, pp. 1339-1359, (1997).
- [Afan-1] V.P. AFANAS'EV, P. ANDRE, Y. A. BARINOV, G. FAURE, V.B. KAPLAN, A. LEFORT, S.M. SHKOL'NIK, *Theoretical and experimental investigation of a discharge with liquid nonmetallic electrodes in air at atmospheric pressure*, ICPIG 1997, III-104, (1997).
- [Aubr-1] J. AUBRETON, C. BONNEFOI, J.M. MEXMAIN, *Calculation of some thermodynamic properties and transport coefficients in a thermal nonequilibrium Ar-O₂ plasma at atmospheric pressure*, Rev. Phys. Appl., vol. 21, n° 6, pp.365-376, (1986).
- [Aubr-2] J. AUBRETON, M.F. ELCHINGER, P. FAUCHAIS, *New Method to Calculate Thermodynamic and transport Properties of a Multi-Temperature Plasma: Application to N₂ Plasmas*, Sousmise à Plasma Chemistry, Plasma Processing.
- [Barc-1] P. BARCHEWITZ, *Spectroscopie atomique et moléculaire : tome II, Spectroscopie moléculaire* (1971) Ed. Masson et C^{ie}
- [Baro-1] J-M. BARONNET, *Contribution à l'étude spectroscopique des plasmas d'azote produits par un générateur à arc soufflé; application à la chimie des plasmas: synthèse des oxydes de l'azote*, Thèse n°d'ordre: 78-12, Université de Limoges, (1978).
- [Berk-1] J.G. PHILLIPS, S.P. DAVIS, *The Swan system of the C₂ molecule, The spectrum of the HgH molecule*, Berkeley Analysis of Molecular Spectra, University of California Press, Berkeley and Los Angeles (1968).
- [Blac-1] H.E. BLACKWELL, F.A. WIERUM, S. AREPALLI, C.D. SCOTT,

- Vibrational measurements of N_2 and N_2^+ shock layer radiation*, 27th Aerospace sciences meeting, AIAA-89-0248, (1989).
- [Blac-2] H.E. BLACKWELL, C.D. SCOTT, *Measured rotational and vibrational temperature differences in arc jet shock layers*, AIAA 23rd Plasmadynamics and Lasers Conference, AIAA-92-3030, (1992).
- [Boub-1] P. BPOUBERT, L. ROBIN, P. VERVISCH, *Experimental investigation of the interaction of a C-SiC Wall with a low pressure CO_2-N_2* , International Conference on Phenomena in Ionized Gases, vol. IV, pp. 152, (1997).
- [Budo-1] A. BUDO, *Die rotationskonstanten B, D und Y der $^3\Pi$ -terme von TiO , C_2 , CO , PH , AlH , NH .*, Zs. f. Phys., vol. 98, pp. 437, (1936).
- [Cern-1] G. CERNOGORA, G. GOUSSET, L. HOCHARD, M. DUDECK, P. LASGORCEIX, V. LAGO, *Rotational temperature measurements in an arc jet*, J. Thermophysics and Heat transfer, vol. 6, n°3, pp. 561, (1992).
- [Cern-2] G. CERNOGORA, L. HOCHARD, M. DUDECK, P. LASGORCEIX, V. LAGO, *Vibrational temperatures measurements in arc jets*, AIAA 24th Plasmadynamics and lasers conference, AIAA-93-3229, (1993).
- [Cern-3] G. CERNOGORA, G. GOUSSET, L. HOCHARD, M. DUDECK, P. LASGORCEIX, V. LAGO, *Rotational temperature measurements of N_2^+ in an arc jet at low pressure*, AIAA 23rd plasmadynamics and laser Conference, AIAA-92-2967, (1992).
- [Chel-1] A. CHELOUAH, E. MARODE, G. HARTMANN, S. ACHAT, *A new method for temperature evaluation in a nitrogen discharge*, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 27, pp. 940-945, (1994).
- [Chem-1] B. CHEMINAT Thèse n°: 311, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand, (1983).
- [Chil-1] W.H.J. CHILDS, *Perturbations and rotation constants of some first negative nitrogen bands*, Proc. R. Soc. Lond. A., vol. 137, pp. 641-661, (1932).
- [Coop-1] D.M. COOPER, R.W. NICHOLLS, *Measurements of the electronic transition moments of C_2 -band systems*, J.Q.S.R.T., vol 15, pp. 139-150, (1975).
- [Coop-2] D.M. COOPER, R.W. NICHOLLS, *Transition probability data for seven band systems of C_2* , Spectrosc. Letters, vol.9, n° 3, pp. 139-155

(1976).

[Dany-1] L.L. DANYLEWYCH R.W. NICHOLLS, *Intensity measurements on the C_2 ($d^3\Pi - a^3\Pi_u$) Swan band system I. intercept and partial band methods*, Proc. R. Soc. Lond. A., vol. 339, pp. 197-212, (1974).

[Dany-2] L.L. DANYLEWYCH, R.W. NICHOLLS, *Intensity measurements and transition probabilities for bands of the CN violet ($B^2\Sigma - X^2\Sigma$) band system*, Proc. R. Soc. Lond. A., vol. 360, pp. 557-573, (1978).

[Edit-1] Edition du CNRS, *Molécules diatomiques, Bibliographie critique de données spectroscopiques*, Tables internationales de constantes, vol. V, (1987);

[Fauc-1] P. FAUCHAIS, K. LAPWORTH, J.M. BARONNET : *First report on measurement of temperature and concentration of excited species in optically thin plasmas*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Subcommittee on Plasma Chemistry, P. Fauchais, ed., Limoges, France: Limoges University, (1980).

[Fauc-2] M. I. BOULOS, P. FAUCHAIS, E. PFENDER, *Thermal Plasmas : Fundamentals and Applications* vol.1 plenum press (1994)

[Fauq-1] J-F. FAUQUET , *Caractérisation et étalonnage de deux appareils spectrométriques équipés en sortie d'une matrice CCD et d'une barrette de photodiodes intensifiées*, Mémoire d'ingénieur CNAM, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, (1996).

[Fran-1] R.E. FRANCKE, J.A.C. GALLAS, H.P.GRIENEISEN, *Einstein A coefficients, oscillator strengths and lifetimes for some selected triplet-triplet transitions of N_2 : A comparison between theory and experiment*, J. Chem. Phys., vol. 72, n°3, pp. 1476-1481 (1980).

[Hand-1] Handbook of chemistry and physics, 65th edition, (1984-1985).

[Hand-2] Handbook of chemistry and physics, David R. Lide, Edition chief, 77 th edition, (1996- 1997).

[Hart-1] G. HARTMANN, P.C. JOHNSON, *Measurements of relative transition probabilities and the variation of the electronic transition moment for N_2 $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ second positive system*, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., vol. 11, n° 9, pp 1597, (1978).

[Herz-1] G. HERZBERG, *Molecular spectra and molecular structure I. Spectra*

of diatomic molecules, D. Van Nostrand Company, Inc. (1950).

- [Hube-1] K.P. HUBER, G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1979)
- [Hulb - 1] HULBURT & HIRSCHFELDER, *Potential Energy Functions for Diatomic Molecules*, J.chem. Phys., vol. 9, pp. 61 (1941). *Potential Energy Functions for Diatomic Molecules*, J. Chem. Phys., vol. 35, pp. 1901, (1961).
- [Ito-1] H. ITO, Y. OZAKI, K. SUZUKI, T. KONDOW, K. KUCHITSU, *Analysis of the $B^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi_1$ Perturbations in the CN ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) Main Band System*, J. of Molecular Spectroscopy, vol. 127, pp. 283-303, (1988).
- [Janc-1] J. JANCA, L. SKRICKA, A. BRABLEC, *Simple and quick rotational temperature determination in N_2 -containing discharge plasma*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol. 13, n°3, pp. 567-577, (1993).
- [Kirb-1] K. KIRBY, B. LIU, *The valence states of C_2 : A configuration interaction study*, J. Chem. Phys., vol. 70, n° 02, pp. 893, (1979).
- [Know-1] P.J. KNOWLES, H-J. WERNER, P. JEFFREY HAY, D.C. CARTWRIGHT, *The $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ red and $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ violet systems of the CN radical: accurate multireference configuration interaction calculations of the radiative transition probabilities*, J. Chem. Phys., vol. 89, n°12, pp. 7334, (1988).
- [Kotl-1] A.J. KOTLAR, R.W. FIELD, J.I. STEINFELD, J.A. COXON, *Analysis of Perturbations in the $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ Red System of CN*, J. of Molecular Spectroscopy, vol. 80, pp. 86-108, (1980).
- [Kova-1] I. KOVACS, *Rotational structure in the spectra of diatomic molecules*, Adam Hilger Ltd, (1969).
- [Kuzn-1] L.A. KUZNETSOVA, LAKUZ@laser.chem.msu.su, Banque de données RADEN, <http://mch1.chem.msu.su:8080/eng/Raden/index.html>.
- [Lago-1] V. LAGO, M. DE GRAAF, X. DUTEN, S. HULIN, M. DUDECK, *Optical spectroscopy and probe characterization of N_2-CH_4 plasma jets*, 27th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference, AIAA-96-2302, (1996).
- [Lamb-1] D. L. LAMBERT, Y. SHEFFER, A.C. DANKS, P. MAGAIN, *High-resolution spectroscopy of the C_2 Swan 0-0 band from comet P/Halley*, The Astrophysical Journal, vol.353, pp. 640-653, (1990).

- [Lang-1] H. LANGE, A. HUCZKO, P. BYSZEWSKI, *Spectroscopic study of C₂ in carbon arc discharge*, Spectroscopy Letters, vol. 29, n°7, pp. 1215-1228, (1996).
- [Laux-1] C.O. LAUX C.H. KRUGER, *Arrays of radiative transition probabilities for the N₂ first and second positive, NO Beta and Gamma, N₂⁺ first negative, and O₂ Schumann-Runge band systems*, J.Q.S.R.T., vol. 48, n°1, pp. 9-24, (1992)
- [Linn-1] J.W. LINNETT, *The relation between potential energy and interatomic distance in some diatomic molecules*, Trans. Faraday Soc., vol. 36, pp. 1123, (1940).
- [Loft-1] A. LOFTHUS, P.H. KRUPENIE, *The Spectrum of Molecular Nitrogen*, Journal of physical and chemical reference Data, vol. 6, n°1, pp. 113-307, (1977).
- [Marr-1] : G. MARR : *Plasma Spectroscopy*, Elsevier publishing company, (1968).
- [Maou-1] E. MAOUHOUB, *Contribution à l'étude de l'influence de la molécule de CO₂ sur un plasma de mélange Ar-CO₂. Etude expérimentale de la répartition radiale des températures dans un plasma Ar-CO₂*, Thèse n° d'ordre 908, Université Blaise Pascal, (1997).
- [Merm-1] J-M. MERMET E. POUSSEL, *Couplage plasma induit par haute fréquence- spectrométrie de masse*, Technique de l'ingénieur P 2 720
- [Merm-2] J-M. MERMET, "Application des plasmas à l'analyse élémentaire par spectroscopie d'émission" *Réactivité dans les plasmas, applications aux lasers et au traitement de surfaces* Aussois Aout 1983 Les éditions de Physique.
- [Mors-1] P.M. MORSE, *Diatomc molecules according to the wave mechanics. II. vibrational levels*, Physc. Rev., vol. 34, pp. 57, (1929).
- [Mull-1] R.S. MULLIKEN, *Electronic states and band spectrum structure in diatomic molecules. IV. Hund's theory; second positive nitrogen and Swan bands; alternating intensities*, Phys. Rev., vol. 29, pp. 637, (1927).
- [Mull-2] R.S. MULLIKEN, *The interpretation of band spectra. Parts I, IIa, IIb*, Reviews of modern physics, vol. 2, pp. 61, (1930).
- [Nass-1] H. NASSAR, *Simulation du premier système négatif de l'azote et évaluation de la température dans les différentes sources de plasmas*,

Thèse d'université, Orléans, (1991).

- [Nich-1] R.W. NICHOLLS, *Franck-Condon factors to high vibrational quantum numbers III: CN*, J. of Research of the National Bureau of Standards –A. Physics and Chemistry, vol. 68A, n°1, pp. 75, (1964).
- [Nore-1] D. NORE, A.M. GOMES, J. BACRI et J. CABE : *Development of an apparatus for the detection and measurement of metallic aerosol concentrations in atmospheric air in situ and in real time : preliminary results*, Spectrochimica Acta, vol. 48B, n°. 11, pp. 1141-1419, (1993)
- [Pari-1] C. PARIGGER, D.H. PLEMMONS, J.O. HORNKOHL, J.W.LEWIS, *Spectroscopic temperature measurements in a decaying laser-induced plasma using the C₂ Swan system*, J.Q.S.R.T., vol. 52, n° 6, pp. 707-711, (1994).
- [Pend-1] J.A. PENDER, *Le soudage*, édition Métrique, Mc Gram-Hill
- [Peke-1] C.L. PEKERIS, *The rotation-vibration coupling in diatomic molecules*, Phys. Rev., vol. 45, pp. 98, (1934).
- [Pesi-1] D.S. PESIC, B.R. VUJISIC, D. RAKOTOARIJMY, S. WENIGER, *Band analysis of the Swan system ($d^3\Pi - a^3\Pi_u$) of ¹³C₂ and ¹²C¹³C molecules*, J. of Molecular spectroscopy, vol. 100, pp. 245-259, (1983).
- [Piar-1] B. PIAR *Production de molécules excitées vibrationnellement et électroniquement par pompage laser. Analyse des états formés*. Thèse Ecole Centrale de Paris (1993)
- [Pint-1] M. PINTA, , *Spectrométrie d'émission de flamme*, Technique de l'ingénieur, P 2-815-1.
- [Pras-1] C.V.V. PRASAD, P.F. BERNATH, *Fourier transform spectroscopy of the Swan ($d^3\Pi - a^3\Pi_u$) system of the jet-cooled C₂ molecule*, The Astrophysical Journal, vol. 426, pp. 812-821, (1994).
- [Pras-2] C.V.V. PRASAD, P.F. BERNATH, *Fourier transform jet-emission spectroscopy of the A²Π₁ – X²Σ⁺ transition of CN*, Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 156, pp. 327-340, (1992).
- [Rees - 1] A.L.G. REES, *The calculation of potential-energy curves from band-spectroscopic data*, Proc. Phys. Soc. London., vol. 59 , pp. 998, (1947).
- [Rose-1] B. ROSEN, *Spectroscopic Data relative to Diatomic Molecules*, Pergamon Press, Paris, (1970).
- [Scha-1] A. SCHADEE *Unique definitions for the band strength and the*

electronic-vibrational dipole moment of diatomic molecular radiative transitions, J.Q.S.R.T. vol. 19, pp. 451-453, (1978).

[Scha-2] A. SCHADEE, *The Relation Between the Electronic Oscillator Strength and the Wavelength for Diatomic Molecules*, J.Q.S.R.T., vol. 7, pp. 169-183, (1967).

[Scho-1] A.T. SCHONEMANN, V. LAGO, M. DUDECK, *Mass spectroscopy and optical spectroscopy in N₂-CO₂ and N₂-CH₄ plasma jets*, Journal of Thermophysics and Heat transfer, vol. 10, n° 3, pp. 419, (1996).

[Spin-1] R.J. SPINDLER, *Franck-Condon factors based on RKR potentials with applications to radiative absorption coefficients*, J.Q.S.R.T, vol. 5, pp. 165-204, (1965).

[Tatu-1] J.B TATUM, *The Interpretation of Intensities in Diatomic Molecular Spectra*, *Astrophys. J. Suppl.*, vol. 14, pp. 21-55, (1967).

[Vaid-1] V.K. VAIDYAN, C. SANTARAM, *Estimated potential energy curves of diatomic molecules: a simplified procedure*, *J. Phys. B: Atom., Molec., Phys.*, vol. 3, pp 16-20, (1970).

[Vese-1] L. VESETH, *Molecular parameters for the a³Π_u and b³Σ_g⁺ states in C₂*, *Can. J. Phys.*, vol. 53, pp. 299, (1975).

[Whit-1] E.E. WHITING, R.W. NICHOLLS, *Reinvestigation of Rotational-Line Intensity Factors in Diatomic Spectra*, *Astrophys. J. Suppl.*, vol. 27, pp. 1-19, suppl. n° 235, (1974).

[Wool-1] S.T.WOOLDRIDGE, R.K. HANSON, C.T. BOWMAN, *Measurements of argon collision broadening in the CN B²Σ⁺ ← X²Σ⁺ (0,0) spectrum*, *J.Q.S.R.T*, vol. 53, n°5, pp. 481-492, (1995).

SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE : CALCUL DE SPECTRES, MESURES DES TEMPERATURES DE ROTATION ET DE VIBRATION DANS LES PLASMAS THERMIQUES

Géraldine BONTEMPS – FAURE

Thèse de Doctorat d'Université,
Clermont-Ferrand, 1997

Ce travail porte sur le diagnostic des températures de vibration et de rotation des molécules dans les plasmas thermiques.

Ce mémoire comporte deux grandes parties : l'une concerne le calcul de spectres moléculaires et la deuxième partie est consacrée à la comparaison des spectres dans quatre cas expérimentaux différents.

Un code de calcul a été réalisé pour simuler des spectres d'espèces diatomiques. Ce code a été essentiellement appliqué aux radicaux C_2 , CN , à la molécule N_2 et à l'ion N_2^+ avec comme paramètres variables les températures de vibration et de rotation. Cette partie commence par une description de la molécule diatomique et de ses propriétés.

Ensuite la méthode pour calculer les spectres est explicitée :

- détermination des longueurs d'onde,
- de leur intensité,
- application d'une fonction d'appareil,
- obtention du spectre final.

L'influence des températures de rotation et de vibration sur les intensités des raies est prise en compte ainsi que celle de la fonction d'appareil. Ces spectres sont calculés, pour une expérience donnée, de manière à déterminer ces deux paramètres par comparaison avec les spectres obtenus par la mesure.

Cette méthode a été utilisée sur quatre plasmas différents :

- une flamme oxy-acétylénique,
- un arc stabilisé dans une chambre de Maecker,
- une torche à plasma ICP,
- une décharge entre deux électrodes liquides.

Les températures de rotation et de vibration ont été déterminées par la comparaison de spectres. Ainsi des profils de températures ont pu être réalisés.

En annexe, les valeurs numériques nécessaires aux calculs de spectres sont répertoriées pour le système de Swan de C_2 , le système violet de CN , le second système positif de N_2 et le premier système négatif de N_2^+ .

Mots clés : Spectroscopie optique d'émission, molécule diatomique, calcul de spectre, température de rotation, température de vibration, système de Swan de C_2 , système violet de CN , second système positif de N_2 , premier système négatif de N_2^+

Keywords : optical emission spectroscopy, diatomic molecule, spectra calculated, rotational temperature, vibrational temperature, Swan system of C_2 , violet system of CN , second positive system of N_2 , first negative system of N_2^+