



ETUDE DES MECANISMES DE FORMATION DE LA ZONE D'IONIZATION SECONDAIRE EN POST-DECHARGE D'UN PLASMA MICRO-ONDE D'AZOTE

Esmail Eslami

► To cite this version:

Esmail Eslami. ETUDE DES MECANISMES DE FORMATION DE LA ZONE D'IONIZATION SECONDAIRE EN POST-DECHARGE D'UN PLASMA MICRO-ONDE D'AZOTE. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Grenoble; Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT: . tel-00311977

HAL Id: tel-00311977

<https://theses.hal.science/tel-00311977>

Submitted on 23 Aug 2008

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.

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I

Discipline : PHYSIQUE

Par

Esmaeïl ESLAMI

ETUDE DES MECANISMES DE FORMATION DE LA ZONE D'IONIZATION SECONDAIRE EN POST-DECHARGE D'UN PLASMA MICRO-ONDE D'AZOTE

Soutenue le 11 mai 2005, devant le jury composé de Messieurs

Rapporteurs

Philippe SUPIOT

Michel TOUZEAU

Vasco GUERRA

Examineurs

Jacques DEROUARD (Président)

Alain CAMPARGUE

Nader SADEGHI (Directeur de thèse)

Thèse réalisée au Laboratoire de Spectrométrie Physique,
BP.87 – Saint Martin d'Hères Cedex, FRANCE

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'Université Joseph Fourier de Grenoble.

Je tiens à remercier Mr Nader SADEGHI, Directeur de recherche au CNRS, pour son accueil au sein du laboratoire ainsi que pour son soutien quotidien et ses précieux conseils tout au long de ce travail. Il a été toujours disponible et j'ai beaucoup bénéficié de ses compétences scientifiques. Je pense qu'un simple remerciement n'est pas suffisant pour lui exprimer ma gratitude. Qu'il en soit remercié infiniment.

Je remercie également Mr Jacques DEROUARD, Professeur à l'Université Joseph Fourier, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier les rapporteurs de ma thèse: Mr Philippe SUPLOT, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille I, Mr Michel TOUZEAU, Directeur de recherche au CNRS au laboratoire de physique des gaz et des plasmas d'Orsay, et Mr Vasco GUERRA, Professeur à l'Université de Lisbonne, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Merci aussi à Mr Alain CAMPARGUE, Chargé de recherche au CNRS au Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble, pour avoir bien voulu être l'examineur de ce travail et pour m'avoir conseillé dans l'exploitation des résultats obtenus par ICLAS.

J'ai beaucoup apprécié les moments passés avec Mrs. Daniele ROMANINI, Samir KASSI et Titus Gherman, membres de l'équipe LAME, et Mme Corinne FOISSAC, de l'USTL, à réaliser certaines des expériences présentées dans ce manuscrit, qu'ils en soient remerciés.

Enfin, je remercie chaleureusement toute ma famille et mes amis iraniens qui m'ont soutenu pendant ces trois années et m'ont permis de m'oxygéner dans les moments difficiles.

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1

Post-décharge dans l'azote en écoulement: Définitions et caractéristiques

1.1. Introduction.....	1
1.2. Description du milieu.....	2
1.2.1. Les transitions dominantes de la post-décharge.....	4
1.2.2. Espèces présentes dans l'ionisation secondaire.....	5
1.3. Etudes antérieures.....	8
1.3.1. La cinétique des atomes d'azote $N(^4S^0)$	8
1.3.1.1. Mécanismes de production de $N(^4S^0)$	10
1.3.1.2. Mécanismes de perte de $N(^4S^0)$	10
1.3.2. Propriété de molécule métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	12
1.3.2.1. Profils de densité des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+, v=0)$	12
1.3.2.2. Mécanismes de destruction des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$...	13
1.3.2.3. Mécanismes de production des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	15
1.3.3. La densité électronique.....	18

Chapitre 2

Dispositif expérimental et techniques de diagnostics utilisées

2.1. Introduction.....	19
2.2. Dispositif de création du plasma.....	19
2.2.1. Cavité micro-onde.....	21
2.2.2. Caractéristiques du gaz et système pompage.....	23
2.2.3. Calibration de la jauge de pression à capacitance	24
2.2.4. Calibration du débitmètre	24
2.3. Caractéristiques de nos systèmes d'acquisition de spectres.....	25
2.3.1. Spectromètre à basse résolution HRS	26
2.3.2. Spectromètre à moyenne résolution HR1000.....	27
2.3.3. Spectromètre à haute résolution SOPRA	29
2.4. Dispositif expérimental pour la spectroscopie optique dans l'ultra violet sous vide.....	29
2.5. La calibration de l'intensité d'émission en valeur absolue.....	32
2.5.1. Détermination de la densité absolue de l'Argon métastable $Ar(^3P_2)$	37
2.5.2. Détermination de la densité de $[N_2(X)]$	39
2.5.3. Calibration en intensité absolue du monochromateur HR1000.....	40
2.6. Spectroscopie d'absorption large bande avec laser femto-second..	41
2.7. Interférométrie Micro-onde.....	46

Chapitre 3

Structures des spectres moléculaires et le procédé de simulation

3.1. Introduction.....	51
3.2. Rappel théorique.....	52
3.2.1. Structure électronique.....	54

3.2.1.1. Cas (a) de Hund.....	55
3.2.1.2. Cas (b) de Hund.....	56
3.3. Particularité de chacun des systèmes de transitions d'azote.....	57
3.3.1. Spectre de la transition 1 ^{er} négative d'azote.....	57
3.3.2. Spectre de la transition 1 ^{er} positive d'azote.....	60
3.3.3. Spectre de la transition 2 ^{ème} positive d'azote.....	63
3.2.4. Spectre de la transition Lyman-Birge-Hopfield.....	64
3.4. Le procédé de simulation de spectres.....	67
3.4.1. Programme de calcul des énergies.....	67
3.4.2. Programme de calcul des intensités.....	69

Chapitre 4

Résultats obtenus dans le plasma 2.45 GHz

4.1. Introduction.....	73
4.2. Profil de densité des atomes métastables $N(^2P^0)$	74
4.3. Molécules $N_2(a^1\Pi_g)$	77
4.3.1. Profil axial de la densité des molécules $N_2(a^1\Pi_g)$	80
4.3.2. La température vibrationnelle de $N_2(a^1\Pi_g)$	81
4.4. Densité absolue des molécules métastables $N_2(a^1\Sigma_u^-)$	82
4.4.1. Estimation de la limite supérieure de la densité des molécules métastables $N_2(a^1\Sigma_u^-)$	84
4.4.2. Estimation de la densité de $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ à l'aide d'un modèle cinétique.....	87
4.4.2.1. Désexcitation des états $a^1\Sigma_u^-$ et $a^1\Pi_g$ vers d'autres états par collision avec $N_2(X^1\Sigma_g^+)$	89
4.4.2.2. Destruction des molécules $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(a^1\Pi_g)$ sur les parois.....	89
4.4.2.3. Collision entre deux molécules métastables.....	90

4.4.2.4. Cascade radiative $N_2(a^1\Pi_g) \leftrightarrow N_2(a^1\Sigma_u^-)$	91
4.4.2.5. Expression du bilan cinétique des molécules $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(a^1\Pi_g)$	91

Chapitre 5

Résultats obtenus dans le plasma 433 MHz

5.A. Traitement des résultats expérimentaux enregistrés avant mon arrivée	98
5.A.1. Molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	98
5.A.1.1. Détermination de la densité des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	100
5.A.1.2. Profil de densité des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+, 0 \leq v'' \leq 6)$	101
5.A.1.3. Distribution vibrationnelle de l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	102
5.A.2. Molécules dans l'état excité $N_2(B^3\Pi_g)$	103
5.A.2.1. Distribution vibrationnelle dans l'état $N_2(B^3\Pi_g)$	107
5.A.3. Ion d'azote dans l'état excité $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$	110
5.B. Résultats obtenus dans le plasma 433 MHz	119
5.B.1. Profil de densité des atomes métastable $N(^2P^0)$	119
5.B.2. Molécules $N_2(a^1\Pi_g)$	125
5.B.2.1. Profil de densité des molécules $N_2(a^1\Pi_g)$	127
5.B.2.2. La température vibrationnelle de $N_2(a^1\Pi_g)$	128
5.B.3. Calcul de la densité absolue des molécules $N_2(a^1\Sigma_u^-)$	129
5.B.4. Densité absolue des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$	131
5.B.4.1. Résultats obtenus dans une décharge à colonne positive d'azote... ..	131
5.B.4.2. Résultats obtenus dans le SLA.....	133
5.B.4.3. Profil axial de la densité des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$	137
5.B.5. Densité absolue des molécules $N_2(B^3\Pi_g; v''=2)$	138

5.B.6. Profil de la densité électronique.....	140
5.B.7. Densité absolue des molécules $N_2(C^3\Pi_u)$	142
Conclusion générale et perspectives.....	147
Annexe A:	
Les spectres expérimentaux et simulées de la transition $N_2(B^3\Pi_g; v' \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v'')$, $\Delta v = -1$, enregistrés par la technique ICLAS aux positions $z=4$ cm (fin de la zone de la décharge) et $z= 19$ cm (maximum de SLA).....	151
Références.....	159

Chapitre 1

Post-décharge dans l'azote en écoulement: Définitions et caractéristiques

1.1. Introduction

Malgré les études nombreuses qu'ont commencées par Beale et Broida [1] en 1959, le mécanisme de formation de la zone d'ionisation secondaire d'un plasma d'azote en écoulement reste toujours un sujet intéressant à étudier. Les plasmas générés par une décharge dans l'azote pur ou les mélanges azotés à des pressions modérées (100-4000 Pa) sont des milieux très réactifs et particulièrement attractifs d'un point de vu industriel. Ils permettent de réaliser divers traitements de surface dans de nombreuses applications industrielles, telles que la nitruration de métaux et de leurs alliages, en particulier le fer [2], modification des propriétés d'adhésion des polymères [3], polyéthylène [4], polyéthylène teraphthalate (PET) et polycarbonate [5], polypropylène [6,7], Acrylonitrile-Butadiène-Styrène(ABS) [8], dans la synthèse des matériaux pour les industries de micro-électronique, d'optique et de mécanique, comme pour le dépôt de Si_3N_4 [9,10] et de CN_x [11,12], ou de matériaux à base de nitrure de Bore [13].

Dans ce chapitre, nous ferons une brève introduction pour présenter le milieu que nous avons étudié. Le plasma d'azote créé par une décharge micro-onde, ainsi que sa post-décharge, contient des électrons, des atomes N, et des molécules portées dans les niveaux vibrationnellement excités de l'état fondamental ou dans des états électroniquement excités, dont certains sont métastables. L'étude des mécanismes de formation du plasma et la compréhension des processus de création et de destruction des différentes espèces atomiques et moléculaires, en particulier les

espèces à longue durée de vie est notre premier objectif. Après une description générale des différentes zones qui apparaissent dans ce type de plasma, nous analysons les travaux précédents reportés dans la littérature.

1.2. Description du milieu

Quand un écoulement lent de l'azote dans les conditions standard de nos expériences, qui sont une pression de l'ordre de 440 Pascal et un débit de gaz de 1.5 slpm¹ (Correspondant à une vitesse d'écoulement du gaz de 5 à 10 m/s), est excité avec une cavité micro-onde à 433 MHz ou 2.45 GHz, nous observons une émission lumineuse présentée par la photo 1.1.

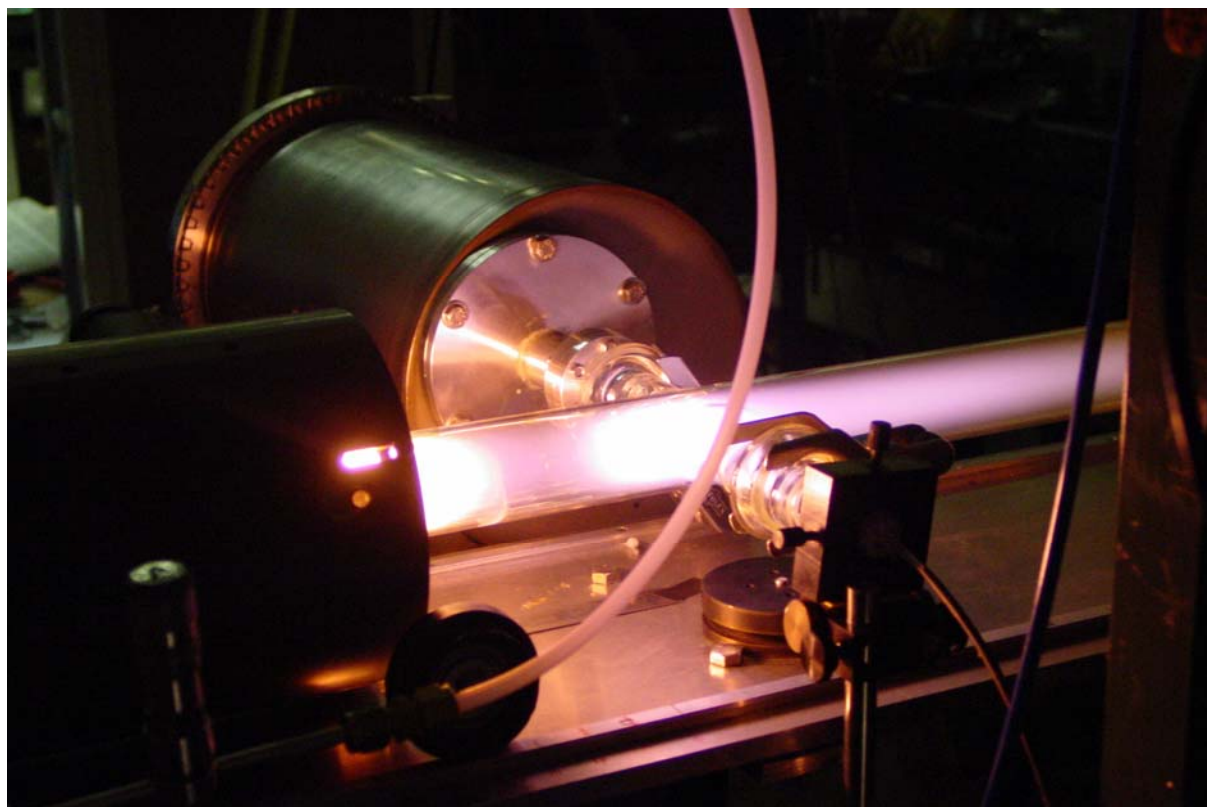


Photo 1.1 : Aspect de la post-décharge d'azote en écoulement générée par une cavité micro-onde de 433 MHz.

Aspect of the afterglow of a flowing nitrogen microwave (433 MHz) discharge.

¹ Slpm : Standard Liter Per Minute

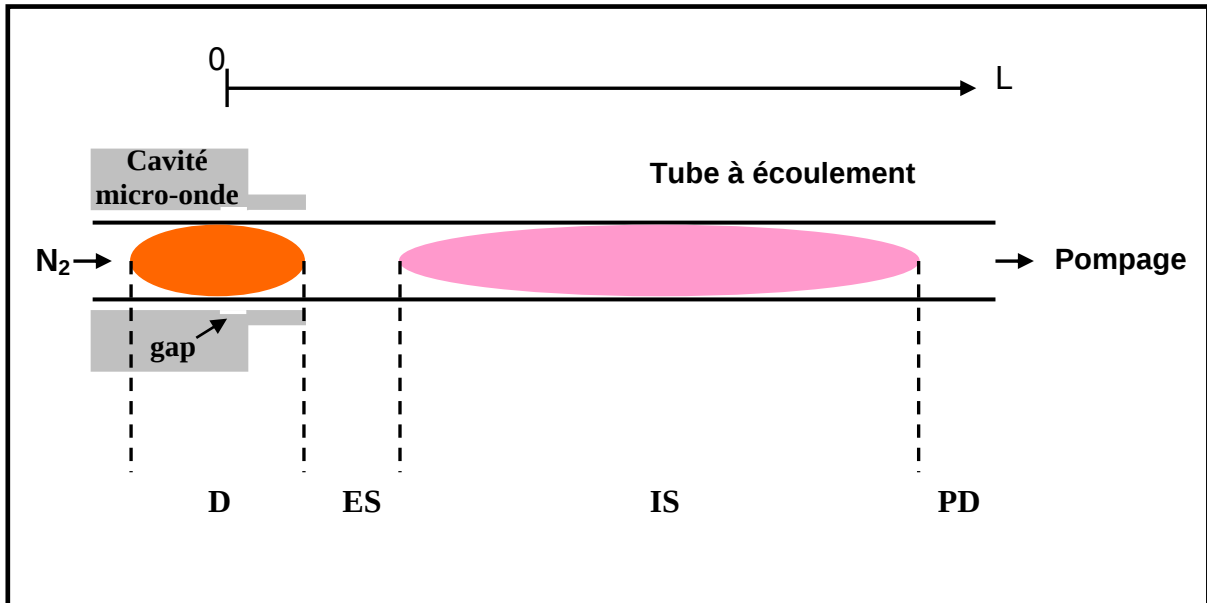


Figure 1.2: Différentes zones observées le long du tube à écoulement d'une décharge micro-onde d'azote.

Different observed zones in a flowing nitrogen microwave discharge.

Schématiquement, les différentes zones présentées sur la figure 1.2 sont :

- **D**: La zone de décharge (la plus lumineuse) où le champ électromagnétique intense de la cavité micro-onde ionise et excite les molécules d'azote, formant une zone très lumineuse. Les électrons résultant de l'ionisation sont nombreux et énergétiques.
- **ES**: L'Espace Sombre, où l'intensité lumineuse est très faible. Cette zone sépare la zone de décharge de la zone lumineuse d'ionisation secondaire.
- **IS**: La zone lumineuse d'ionisation Secondaire, où le gaz redevient à nouveau lumineux. Cette zone appelée en littérature anglo-saxonne "Pink Afterglow"[1] du fait de sa couleur rose ou "Short Live Afterglow (SLA)" [15], se situe à environ dix millisecondes (le temps correspondant à l'écoulement du gaz) après la fin de la décharge, ce qui lui vaut la dénomination "Short duration afterglow" [1,16].

- **PDL:** Post-Décharge Lointaine, qui apparaît à environ une centaine de millisecondes après la fin de la décharge, est caractérisée par la couleur jaune résultant de la formation de molécule $N_2^*(B^3\Pi_g)$ dans les niveaux vibrationnels très excités suite à la recombinaison des atomes d'azotes [17]. Cette zone est aussi appelée en littérature anglo-saxonne "Lewis-Reyleigh Afterglow" [1].

1.2.1 Les transitions dominantes de la post-décharge

Les trois principaux systèmes d'émission apparaissant dans la post-décharge sont:

- Le 1^{er} système négatif d'émission de l'ion $N_2^+, (1^-)$, correspondant à la transition $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$, dans le domaine spectral compris entre 325 et 585 nm.
- Le 1^{er} système positif d'émission de la molécule $N_2, (1^+)$, correspondant à la transition $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$, dans le domaine spectral compris entre 530 et 1050 nm.
- Le 2^{ème} système positif d'émission de la molécule $N_2, (2^+)$, correspondant à la transition $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$, dans le domaine spectral compris entre 280 et 500 nm.

L'évolution spatiale des intensités de ces trois systèmes après une décharge par la cavité micro-onde 433 MHz dans des conditions proches de notre travail, enregistrée par Supiot [18] (figure 1.3), montre une décroissance rapide des intensités en fin de la zone de décharge jusqu'au point minimum de l'intensité. Les intensités croissent ensuite jusqu'au point maximum dans la zone d'ionisation secondaire (maximum de SLA) et puis diminue lentement avant d'atteindre la zone de post-décharge lointaine (PDL).

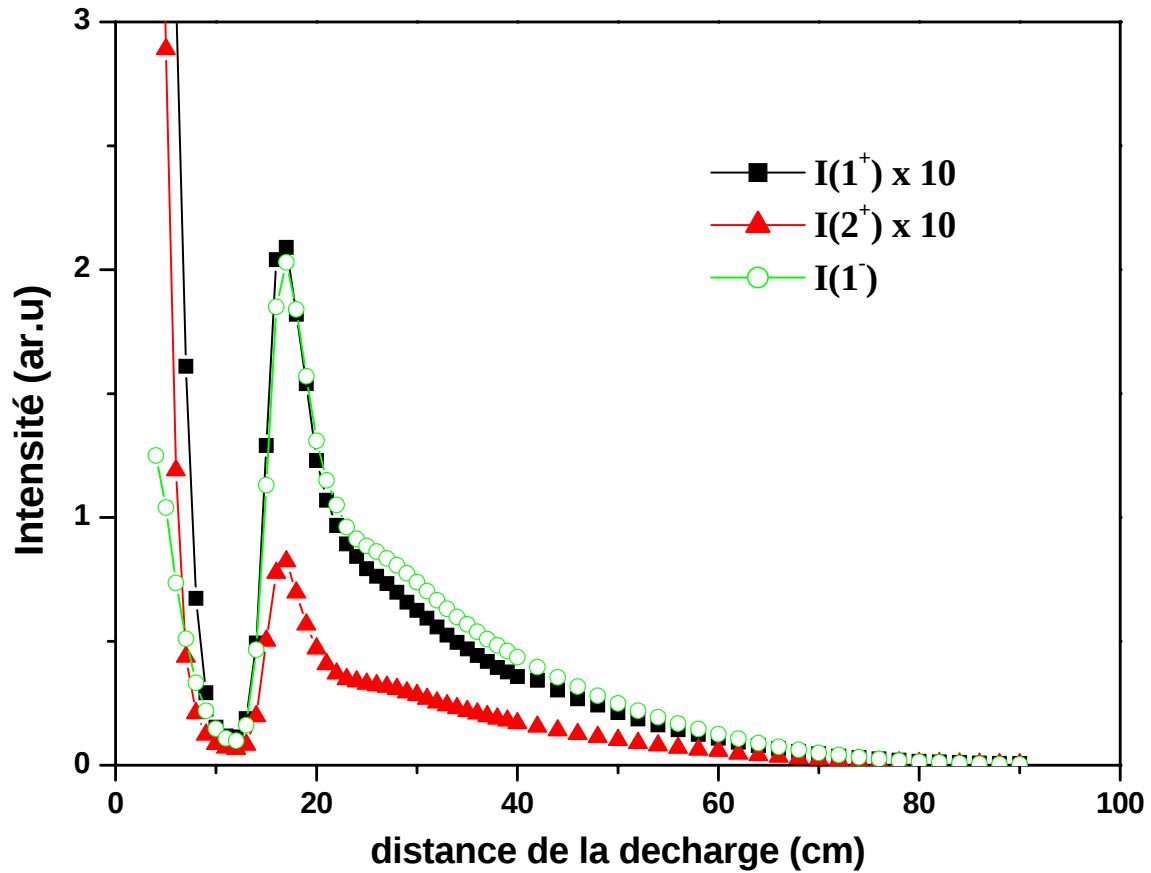


Figure 1.3 : Profils des intensités d'émission des systèmes 1^- ($v'=0 \rightarrow v''=0$) à 391.4 nm de N_2^+ , 1^+ ($v'=11 \rightarrow v''=7$) à 580.4 nm et 2^+ ($v'=0 \rightarrow v''=0$) à 337.1 nm de N_2 , d'après Supiot [18].

Axial profiles of the emission intensity from the 1^- system, ($v'=0 \rightarrow v''=0$) at 391.4 nm, 1^+ system, ($v'=11 \rightarrow v''=7$) at 580.4 nm, and 2^+ system, ($v'=0 \rightarrow v''=0$) at 337.1 nm [18].

1.2.2. Espèces présentes dans l'ionisation secondaire

La compréhension des mécanismes de formation de la zone d'ionisation secondaire est le but de notre travail. A ce titre, il est nécessaire de comprendre les processus de création et de destruction des différentes espèces, en particulier les espèces à longue durée de vie, présentes dans ce type du plasma. La figure 1.4 représente les énergies des principaux états électroniques intervenant dans la cinétique des

plasmas d'azote. Les principales espèces à longue durée de vie présentes dans l'ionisation secondaire sont :

- Particules chargées :

Les électrons et les ions N_2^+ , N_3^+ et N_4^+

- Molécules :

Molécules dans les niveaux métastables, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-)$

Molécules dans les niveaux vibrationnels très excités du fondamental, $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \approx 20)$

- Atomes dans l'état fondamental $N(^4S)$, et métastables $N(^2P)$ ou $N(^2D)$

L'ensemble complet de mesure des densités ainsi que les distributions rotationnelles et vibrationnelles des différentes espèces présentes dans la post-décharge, nous permettra de bien caractériser le rôle respectif de ces espèces dans l'apparition de la zone d'ionisation secondaire.

Dans ce but, depuis quelques années, une collaboration très étroite entre quatre universités de Grenoble, de Lille, d'Eindhoven pour l'aspect expérimental [19,20,21] et de Lisbonne pour la modélisation du milieu plasma, a été établie afin de mieux comprendre les mécanismes dominant dans ce milieu. Dans les paragraphes suivants nous présenterons les travaux réalisés et les résultats obtenus avant mon arrivée au LSP et nous définirons ce qu'il restait à faire.

Energy (eV)

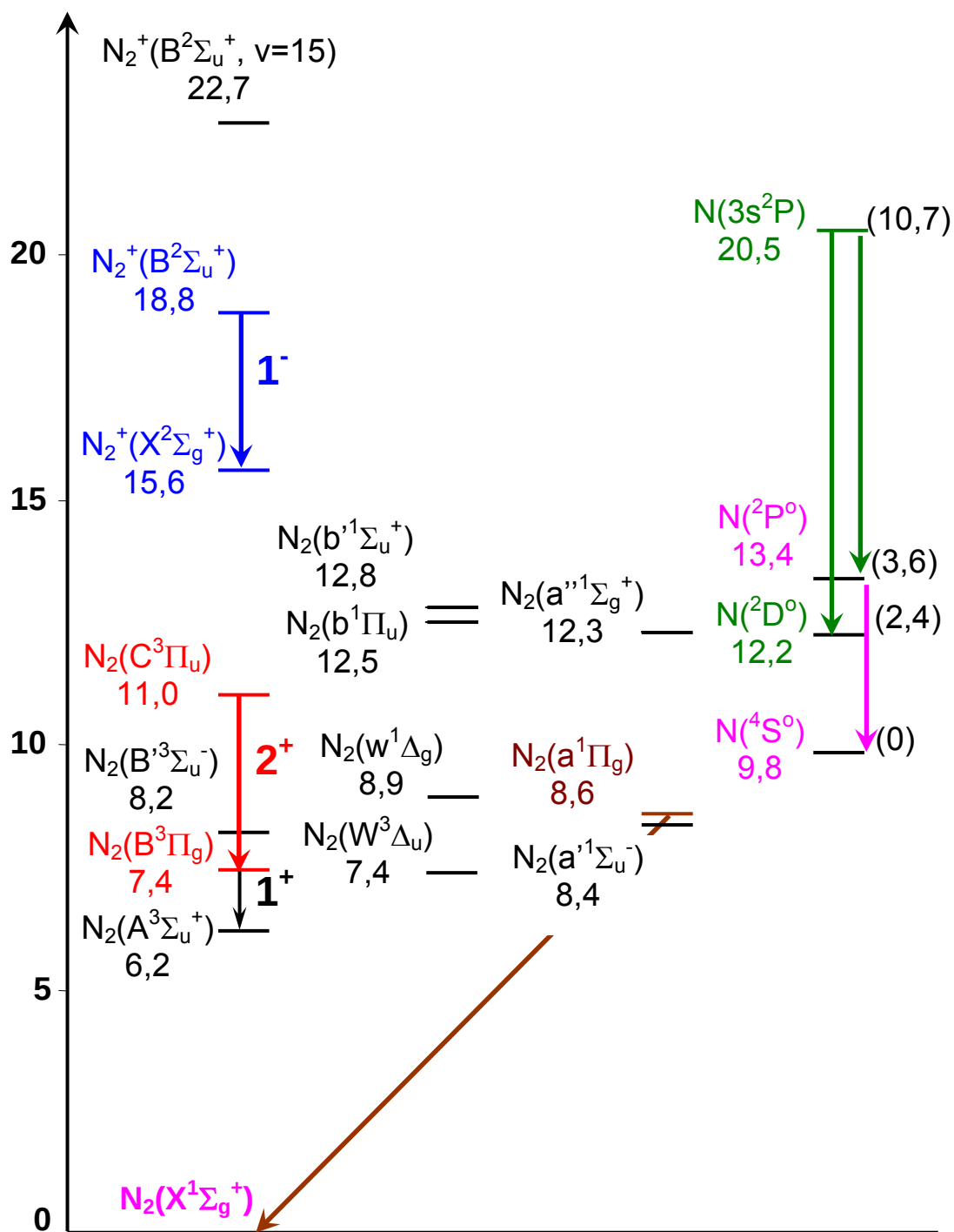


Figure 1.4: Diagramme d'énergie des différents états atomiques et moléculaires de l'azote impliquant les espèces présentes dans la zone d'ionisation secondaire.

Energy diagram of different atomic and molecular states observed in the short-lived afterglow of nitrogen.

1.3. Etudes antérieures

L'ionisation secondaire de plasma d'azote en écoulement dans le cas de décharge micro-onde aux fréquences 433 et 2450 MHz et pour des pressions comprises entre 100 et 5000 Pa a été étudiées d'une manière extensive par les équipes de Grenoble, Lille et Lisbonne, pour la partie simulation, dans les années précédentes [19,20,21,23,24,25,26]. Les efforts déployés par ces équipes pour mettre en œuvre différentes méthodes de diagnostic ont permis de caractériser plusieurs espèces présentes dans la post-décharge. Dans les paragraphes suivants nous décrivons brièvement les résultats obtenus précédemment dans le cas de nos conditions expérimentales de pression $p_{N_2} = 440$ Pa avec un débit du gaz $Q_{N_2} = 1.5$ slpm et une puissance micro-onde $P_{MW} = 300$ W. Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse seront présentés et discutés ensuite.

1.3.1. La cinétique des atomes d'azote $N(^4S^0)$

L'atome d'azote, formé dans la décharge par la dissociation de N_2 , peut constituer un important réservoir d'énergie dans la post-décharge. En effet, la recombinaison de deux atomes $N(^4S^0)$ libère près d'une dizaine d'eV d'énergie et peut former des molécules dans les niveaux électroniques excités. Il était donc important de connaître la valeur absolue et l'évolution axiale de sa densité dans nos conditions expérimentales. Dans ce but, Mazouffre *et al* [21] ont utilisé la technique de Fluorescence Induite par Laser à deux photons (TALIF en anglais pour "Two-photon Absorption Laser-Induced Fluorescence") pour déterminer la densité de $N(^4S^0)$ dans un tube à écoulement et dans des conditions de pression et débit similaires aux nôtres. Ces expériences ont été réalisées au Département de Physique Appliquée de l'Université Technologique d'Eindhoven (Pays-Bas). La figure 1.5 montre le profil de la densité des atomes $N(^4S^0)$ le long du tube à écoulement [21]. Nous observons une augmentation progressive de la densité depuis la décharge jusqu'à la post-décharge lointaine, où elle devient constante ($\approx 3 \times 10^{21}$ atome. m^{-3}).

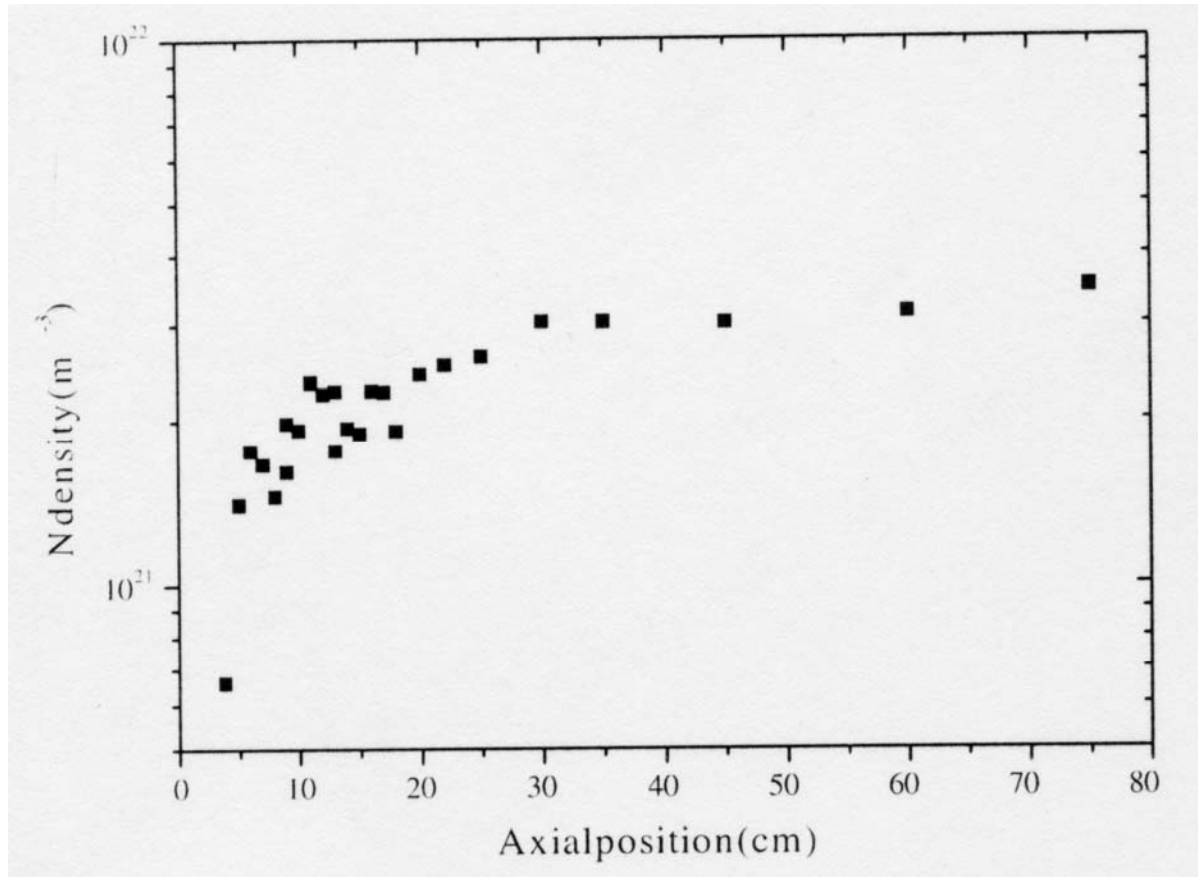


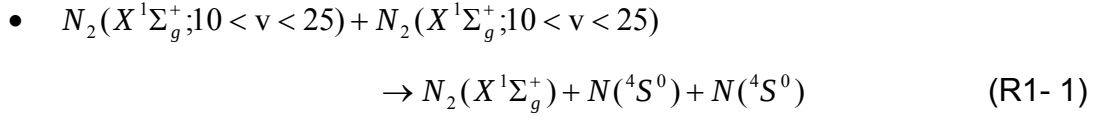
Figure 1.5 : profil axial de la densité absolue des atomes $N(^4S^0)$ dans la post-décharge [21].

The axial variation of the absolute density of the ground state nitrogen atoms, $N(^4S^0)$, in the afterglow.

En tenant compte de la décroissance progressive de la température depuis la décharge, Mazouffre *et al* [21] ont conclu que le flux des atomes d'azote est conservé tout au long de la post-décharge, de la même façon que le flux total du gaz. Ceci signifie qu'il n'existe aucun mécanisme important de production ou de perte des atomes N dans la post-décharge. Pour appuyer cette conclusion, nous pouvons examiner les mécanismes envisageables de perte et de production des atomes d'azote dans la post-décharge.

1.3.1.1. Mécanismes de production de $N(^4S^0)$

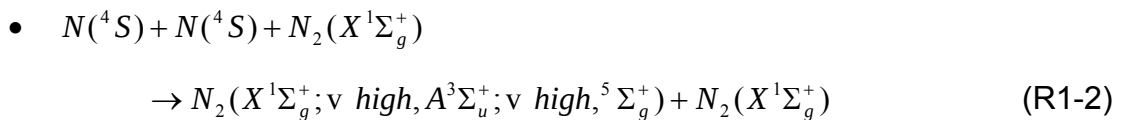
Dans la post-décharge, la seule réaction susceptible de production des atomes d'azote serait la réaction :



pour laquelle un coefficient de réaction de l'ordre de $k_{1-1} = 3.5 \times 10^{-21} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a été proposé par Guerra *et al* [53]. Au maximum de SLA, les molécules vibrationnellement excitées $N_2(X^1\Sigma_g^+; v > 25)$ représentent environ 0.4% de l'ensemble des molécules [52]. Avec une densité $[N_2(X^1\Sigma_g^+)] \cong 10^{23} \text{ m}^{-3}$, nous pouvons donc calculer un taux de production de $N(^4S^0)$ de l'ordre de $10^{21} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Comme la densité des atomes est de l'ordre de 10^{21} m^{-3} , nous en concluons que la production de $N(^4S^0)$ par la réaction (R1-1) sera insignifiante à l'échelle de temps de la post-décharge ($\approx 10 \text{ ms}$).

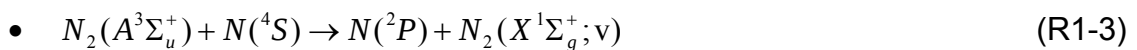
1.3.1.2. Mécanismes de perte de $N(^4S^0)$

La recombinaison atome-atome:



peut constituer un terme de perte pour les atomes. Le coefficient de cette réaction est $k_{1-2} = 2.25 \times 10^{-44} \text{ m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ [42]. Avec ce coefficient et les densités $[N(^4S^0)] = 10^{21} \text{ m}^{-3}$ et $[N_2(X^1\Sigma_g^+)] = 10^{23} \text{ m}^{-3}$, nous déduisons une fréquence de perte $\nu_{1-2} = k_{1-2} \cdot [N(^4S^0)] \cdot [N_2(X^1\Sigma_g^+)] \cong 2 \text{ s}^{-1}$. Cette réaction est donc très lente.

La réaction avec les molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$:



a un coefficient de $k_{1-3} = 4 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [49] et en tenant compte de la densité des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, de l'ordre de 10^{17} m^{-3} , dans la post-décharge [20], la fréquence de perte $\nu_{1-3} = k_{1-3} \cdot [N_2(A^3\Sigma_u^+)] \approx 4 \text{ s}^{-1}$ sera également relativement faible.

La diffusion des atomes $N(^4S^0)$ et la recombinaison sur les parois peut aussi constituer un terme de perte pour les atomes d'azote. La durée de vie des atomes $N(^4S^0)$ résultant de cette réaction peut être calculée à l'aide de l'équation suivante [59,60] :

$$\tau = \tau_D + \frac{2R}{v_{th} \cdot \gamma} \quad (1-1)$$

$$\tau_D = \frac{[N_2] \Lambda^2}{D_0} \left(\frac{300}{T_g} \right)^{3/2} \quad (1-2)$$

Où τ_D est le temps de diffusion donné par la relation (1-2), R est le rayon du tube et v_{th} est la vitesse thermique des atomes N. Dans (1-2), $D_0 = 7.9 \times 10^{20} \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est le coefficient de diffusion de $N(^4S^0)$ dans N_2 à 300 K [148], $\Lambda = (R/2.4) \cong 0.008 \text{ m}$ est la longueur de diffusion pour notre tube d'écoulement et $[N_2]$ est la densité d'azote à 300 K. Dans nos conditions expérimentales $\tau_D = 1.5 \text{ ms}$ à 900 K (décharge) et 3.7 ms à 500 K (maximum de SLA). A la température ambiante, la probabilité de recombinaison, γ , sur les parois en Pyrex est très faible ($\sim 10^{-5}$) [43]. Toutefois, dans la zone de décharge, où l'intérieur du tube est relativement chaud ($\sim 500 \text{ K}$), la valeur de γ peut être plus élevée et atteindre 10^{-2} . Il en résulte une durée de vie totale de l'ordre de 6 ms dans la zone de décharge mais près d'une seconde en dehors de la décharge, si la valeur de $\gamma = 10^{-5}$ est considérée.

En conclusion, la fréquence de perte des atomes $N(^4S^0)$ se réduira à quelques s^{-1} dès qu'on s'éloignera de la zone de décharge. Compte tenu de la vitesse d'écoulement du gaz dans le tube, $\sim 5\text{-}10 \text{ m/s}$, les pertes des atomes $N(^4S^0)$ par les trois mécanismes invoqués plus haut ne peuvent pas être significatives. En définitive, il est donc tout à fait normal que le flux des atomes N, formés dans la décharge, se conserve tout au long de la post-décharge.

1.3.2. Propriété de molécule métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

Du fait de leur grande durée de vie radiative de l'ordre de ~ 2 s [27], les molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+, v=0)$ constituent un formidable réservoir d'énergie et elles pourraient donc jouer un rôle important dans la formation de l'ionisation secondaire. Dans les sous-paragraphes suivants, nous présenterons d'abord le profil de la densité des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [19,20] obtenu dans des conditions générales de nos expériences: $P_{N_2} = 440$ Pa, $Q_{N_2} = 1.5$ slpm, et $P_{MW} = 300$ W et nous analysons ensuite leurs mécanismes de production et de destruction dans la post-décharge.

1.3.2.1. Profils de densité des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+, v=0)$

La densité absolue des molécules d'azote dans l'état métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+, v=0)$ a été déduit à partir des mesures d'absorption par la technique de spectroscopie d'Absorption IntraCavité Laser (ICLAS) [19,20]. Les expériences ont été effectuées au Laboratoire de Spectrométrie Physique (LSP) à Grenoble avec le tube d'écoulement de l'USTL, similaire à celui décrit dans la partie 2.2. Ces résultats ont bien montré que la variation axiale de la densité de $N_2(A^3\Sigma_u^+, v=0)$ est très similaire à celle des émissions dans le visible et infrarouge de la post-décharge. Le bilan cinétique, développé dans [20] montre clairement que suite à la réaction de quenching rapide par les atomes d'azote $N(^4S^0)$, la densité de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ en chaque point est représentative de son taux de production. Les auteurs ont donc conclu que ces molécules ne peuvent pas être transportées par le gaz depuis la décharge mais qu'elles sont forcément produites localement.

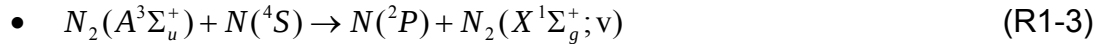
Dans ce même travail, Foissac *et al* [19] ont analysé la distribution de population dans les niveaux rotationnels de $N_2(A^3\Sigma_u^+, v=0)$ pour déduire la température du gaz, supposée être en équilibre avec la température rotationnelle des molécules métastables. Ces mesures indiquent que de près de 1000 K dans la zone de décharge, la température décroît rapidement à environ 500 K au maximum de SLA et

ensuite continue sa décroissance régulière, mais plus lentement, pour atteindre environ 400 K dans la post-décharge lointaine. Lors de ce travail, la température a également été déduite à partir du profil Doppler des raies rotationnelles [19]. Ces températures sont de 100 à 200 K supérieures à celles mesurées à partir de la distribution rotationnelle des populations. Il semblerait que la présence des bras aménagés dans le tube d'écoulement pour permettre les mesures par l'ICLAS crée un gradient radial de concentration de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ qui conduit à une vitesse de dérive radiale de ces molécules vers les bras. L'existence de cette vitesse de dérive introduit donc une erreur dans l'interprétation du profil Doppler des raies.

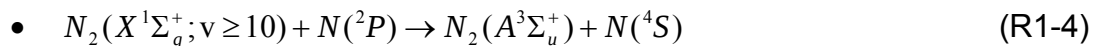
Pour établir le bilan cinétique des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, il était nécessaire d'analyser les mécanismes de production et de destruction de ces molécules.

1.3.2.2. Mécanismes de destruction des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

La désexcitation des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par des atomes N :



est connue pour être très efficace. Un coefficient de réaction, $k_{1-3} = 4 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, à 300 K a été mesuré par Piper pour les niveaux $v = 0, 1$ [49]. Avec une densité d'atomes de quelques 10^{21} m^{-3} [21], le taux de désexcitation de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par cette réaction serait de l'ordre de 10^5 s^{-1} . Mais l'analyse de [20] montre qu'étant donné le fort peuplement des niveaux vibrationnellement excités de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, la réaction inverse :



agit très rapidement pour produire à nouveau une molécule métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. En effet, d'après [48], dans la post-décharge, $N_2(X^1\Sigma_g^+; v \geq 10)$ représente environ 3% des molécules $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. Donc dans nos conditions expérimentales, la réaction

(R1-3) ne peut pas être considérée comme un mécanisme de destruction dominant de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.

La diffusion et désexcitation aux parois:

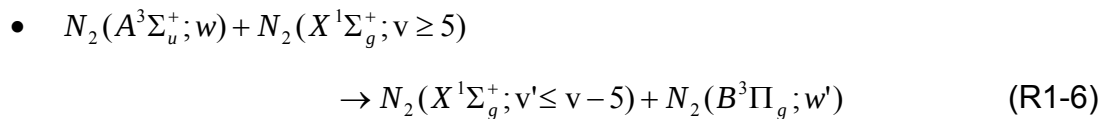


est un autre mécanisme de perte des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, avec un taux de désactivation, k_{1-5} :

$$k_{1-5} = \frac{1}{\tau_D} = \frac{D_0}{[N_2]\Lambda^2} \left(\frac{T_g}{300} \right)^{3/2} \quad (1-3)$$

Où $D_0 = 5 \times 10^{20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [50], est le coefficient de diffusion à 300 K, $\Lambda = (R/2.4)$ est la longueur de diffusion, et $[N_2]$ est la densité totale de l'azote à la température ambiante à la pression de 440 Pa. Dans nos conditions expérimentales, la valeur de k_{1-5} à la fin de la décharge ($T_g = 900 \text{ K}$) et au maximum de SLA ($T_g = 500 \text{ K}$) est respectivement 375 et 150 s^{-1} [20]. Dans la mesure où (R1-3) et (R1-4) se compensent, la diffusion peut donc être une cause non négligeable de perte des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.

L'excitation vers l'état électronique $N_2(B^3\Pi_g)$:



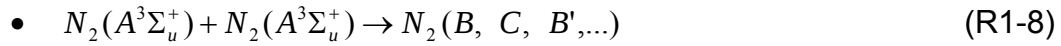
est une source importante de peuplement de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$, pour laquelle une constante de réaction, $k_{1-6} = 4 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, a été proposée par De Benedictis *et al* [51]. Cette valeur est plus faible que celles mesurées par Piper, $3 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, [28] et proposée par Guerra *et al*, $4 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [50]. Avec la valeur k_{1-6} de Piper, Sadeghi *et al* [20] ont calculé une fréquence de collision de l'ordre de $1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, en

supposant une densité de $[N_2(X^1\Sigma_g^+; v \geq 5)] \cong 5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Mais à nouveau, le processus inverse de (R1-6) et l'émission radiative:

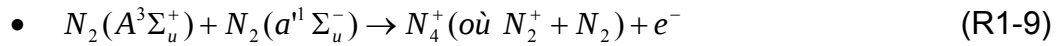


transféreront les molécules $N_2(B^3\Pi_g)$ vers l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et le bilan global sera nul. La réaction (R1-6) ne constituera donc pas une cause de perte des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.

Les réactions d'énergie pooling :



et ionisation associative :



ont respectivement des coefficients de réaction $k_{1-8} = 1 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [32] et k_{1-9} inférieur à $10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [149,150]. Avec les densités de $[N_2(A^3\Sigma_u^+)] = 10^{17} \text{ m}^{-3}$ [voir 5.A.1] et $[N_2(a'^1\Sigma_u^-)] < 10^{15} \text{ m}^{-3}$ [voir 5.B.3], les fréquences de perte seront de quelques s^{-1} et nous pouvons conclure que les réaction (R1-8) et (R1-9) ne seront pas non plus une cause importante de disparition des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. En conclusion, il semblerait que la diffusion et destruction aux parois, ainsi que seulement une petite partie de la réaction (R1-3) (voir [20] pour plus de détail), contribuent pour l'essentiel aux pertes des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. La fréquence totale de destruction effective de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, devrait donc être de l'ordre de 10^3 s^{-1} .

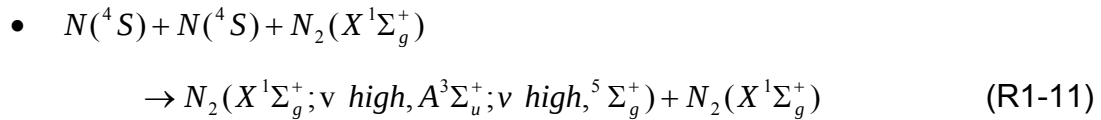
1.3.2.3. Mécanismes de production des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

Dans une décharge, l'excitation directe par impact électronique est la principale source de formation des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$:

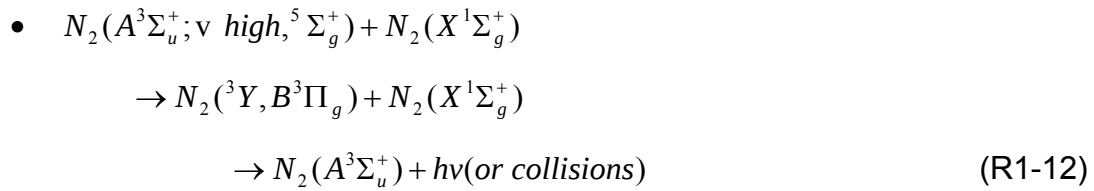


Cartwright *et al* [36] ont calculé le taux de cette excitation électronique en fonction de l'énergie électronique. Toutefois, pour les molécules $N_2(X^1\Sigma_g^+; v=0)$ le seuil de réaction se situe à plus de 6 eV et dans la post-décharge, $z > 6$ cm, en absence d'une source de chauffage efficace des électrons, la température électronique peut difficilement dépasser la température vibrationnelle qui est < 1 eV. La réaction (R1-10) peut donc être négligée dans la post-décharge.

La réaction de recombinaison des atomes d'azote:



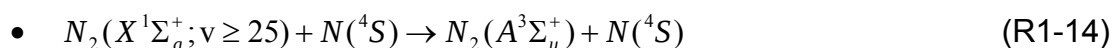
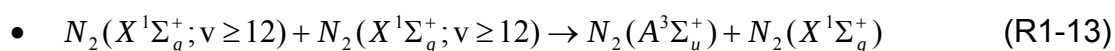
suivie de cascades radiative et collisionnelle:



peut être une source de production des molécules métastables. Y dans cette réaction correspond aux états électroniques à longue durée de vie, $(A^3\Sigma_u^+; v \text{ low})$, $(W^3\Delta_u^+)$ et $(B^3\Sigma_u^-)$ [38] qui sont collisionnellement couplés à l'état $(B^3\Pi_g)$ [39,40,41]. Le résultat net des réactions (R1-11) et (R1-12) est le peuplement des niveaux vibrationnels de l'état $(A^3\Sigma_u^+)$ par la recombinaison de l'azote atomique. La valeur mesurée de la constante de réaction de (R1-11) est de l'ordre de $k_{1-11} = 2.25 \times 10^{-44} \text{ m}^{-6}$ [42]. Avec cette constante de réaction et les densités de $[N(^4S^0)] \cong 10^{21} \text{ m}^{-3}$ et $[N_2(X^1\Sigma_g^+)] \cong 6 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ [21], nous pouvons calculer un taux de production par la réaction (R1-11) de l'ordre de $1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Etant donné que nous avons estimé un taux de perte globale de l'ordre de 10^3 s^{-1} (voir 1.3.2.2), la réaction de recombinaison atome-atome serait donc susceptible de conduire à une densité globale de molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ de l'ordre de 10^{18} m^{-3} . Cette valeur est

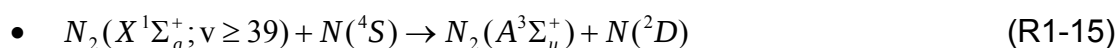
parfaitement compatible avec celle que nous mesurons expérimentalement et qui se situe entre 10^{17} et 10^{18} m^{-3} [voir 5.A.1.2].

Examinons maintenant les autres mécanismes proposés dans la littérature pour la production des molécules métastables. Il s'agit essentiellement des réactions:



pour lesquelles des coefficients de réaction de $k_{1-13} = 1 \times 10^{-22} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [46] et $k_{1-14} = 1.5 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [47] ont été proposés. En premier, dans [20] il a été bien précisé que ces deux réactions sont interdites par la règle de conservation de spin et il est donc peu probable qu'elles puissent avoir effectivement lieu. Pour la réaction (R1-13), avec le coefficient de réaction de [46] et une densité $[N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 12)] \cong 0.02 \times [N_2(X^1\Sigma_g^+)] = 1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ [48], nous calculons un taux de production de $1 \times 10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, un ordre de grandeur plus faible que le taux de production par la recombinaison atome-atome. Pour la réaction (R1-14), il est maintenant admis [48] que le coefficient de réaction indiqué ci-dessus est erroné. La valeur de ce coefficient a été estimée dans [47] en supposant que (R1-14) est la réaction inverse de (R1-3), avec $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ et $N(^4S^0)$ étant les produits de réaction. Or il est maintenant bien établi [49 et 48] que les produits de la réaction (R1-3) sont $N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N(^2P)$, ce qui satisfait la règle de conservation de spin, et que (R1-4) est bien la réaction inverse de (R1-3).

Une autre réaction, proposée dans [48] est :



qui respecte en effet la règle de conservation de spin mais dont sa constante de réaction reste inconnue. Sa *et al* [48] ont utilisé une valeur de $k_{1-15} \approx 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour reproduire les résultats expérimentaux de la référence [20] mais une valeur 10 fois plus faible donnait également un résultat satisfaisant. Comme au maximum de SLA

la densité de $N_2(X^1\Sigma_g^+; v \geq 39)$ peut être estimée à $\approx 10^{-5} \times [N_2(X^1\Sigma_g^+)]$ [48], le taux de production serait dans ce cas de l'ordre de $10^{22} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, dix fois plus fort que celui estimé pour la réaction (R1-11). Mais nous insistons sur le fait que la valeur de k_{1-15} ne repose sur aucune base solide.

1.3.3. La densité électronique

La présence d'une émission intense du premier système négatif de l'azote, $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$, (figure 1.3), indique une source d'ionisation dans la post-décharge où il n'existe aucune source d'énergie externe pour créer des électrons énergétiques. Dans cette région, Broida et Tanaka [61] ont estimé une énergie cinétique moyenne des électrons compris entre 0.5 et 0.7 eV. Chen et Goodings [62] indiquent une distribution à deux composantes, l'une minoritaire à basse énergie (1.5 eV) et l'autre majoritaire à plus haute énergie (4 eV). Ces valeurs élevées de T_e sont surprenantes à une pression de travail de 9 Torr et elles n'ont jamais été confirmées par d'autres expérimentateurs. Il faut remarquer que la cinétique des électrons est liée à celle des ions, qui sont tous créés et perdus par les mêmes processus d'ionisation et de diffusion ambipolaire et de recombinaison.

Pour avoir une idée sur la variation axiale de la densité électronique dans les conditions standards de nos expériences Sadeghi *et al* [20] l'ont mesuré en utilisant la technique de l'interférométrie micro-onde [63,64]. Nous avons refait à nouveau cette expérience et le résultat est présenté au chapitre 5.B.6.

Chapitre 2

Dispositif expérimental et techniques de diagnostics utilisées

2.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation du dispositif expérimental ainsi que les techniques de diagnostics utilisées lors de nos études. Dans la première partie, nous décrivons la partie centrale du dispositif expérimental constituée par le tube à écoulement et la cavité micro-onde pour générer le plasma. Dans la deuxième partie, les caractéristiques des différents monochromateurs utilisés pour analyser les spectres d'émission seront décrits. La troisième est consacrée à décrire le montage expérimental utilisé pour calibrer le système optique en intensité absolue d'émission afin de déduire la valeur absolue de densité des espèces émettrices. Le montage optique pour déterminer la densité absolue des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ et les molécules $N_2(B^3\Pi_g)$ par la technique ultrasensible de spectroscopie d'absorption, avec une cavité résonnante et un laser femto-seconde sera présenté dans la quatrième partie.

2.2. Dispositif de création du plasma

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 2.1. Il est composé d'un tube en pyrex de diamètre interne 38 mm et de longueur totale de 1 mètre. L'azote introduit à un des bouts du tube est pompé à son autre extrémité. Une boule en verre

située à l'entrée du tube permet de casser le flux et d'avoir un écoulement homogène dans le tube. Une cavité micro-onde mobile permet de générer le plasma dans le tube. En aval de la cavité, deux bras latéraux ont été aménagés pour les diagnostics optiques. En déplaçant la cavité micro-onde le long du tube, différentes zones de la post-décharge peuvent être amenées vis-à-vis de ces bras latéraux et être donc étudiées.

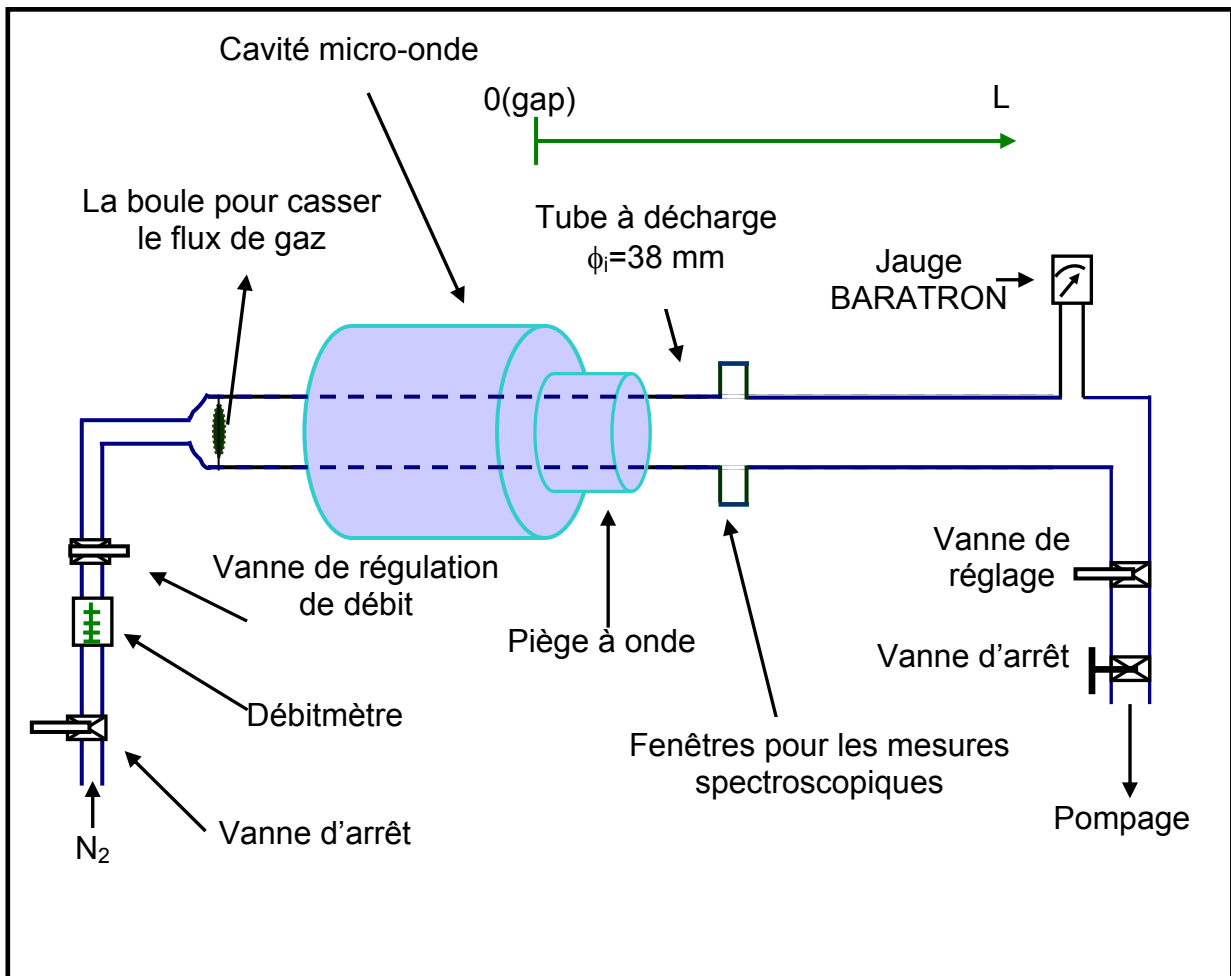


Figure 2.1: Schéma du dispositif pour créer le plasma d'azote dans un tube à écoulement.
Schematic diagram of the set-up for the creation of the flowing nitrogen plasma in a tube.

2.2.1. Cavités micro-onde

Pour générer le plasma, nous avons utilisé deux cavités micro-ondes résonantes aux fréquences 433 MHz et 2.45 GHz, ces cavités ont été réalisées au laboratoire de Génie des Procédés d'Interactions Fluides Réactifs-Matériaux de Lille. Les caractéristiques géométriques de ces deux cavités, réalisées en laiton, sont quasiment identiques.

Les figures 2.2.a, 2.2.b montrent les schémas détaillés de ces deux cavités micro-onde. Ces cavités sont excitées par couplage capacitif permettant d'obtenir un champ électrique TEM intense au niveau du volume compris entre la paroi de la cavité et le conducteur central. Cet espace de 25 mm de long est appelée 'gap' et constitue la région où la puissance micro-onde est transférée au plasma.

Pour la cavité 433 MHz, l'accord en fréquence de la cavité est réalisé principalement par le déplacement radial du condensateur C_0 et aussi grâce à un ajustement fin de la fréquence du générateur [67]. La mesure de la puissance incidente, P_i , et de la puissance réfléchie, P_r , permet de déterminer la puissance utile, P_u , absorbée par le plasma. Cette puissance, pouvant atteindre 300 W dans nos conditions expérimentales, est amenée à la cavité par un câble coaxial. La cavité 2.45 GHz est directement connectée à un guide d'onde précédé d'un coupleur directionnel. Enfin, chacune des cavités est montée sur roulettes afin de pouvoir le déplacer le long du tube à écoulement et amener en face des tubes latéraux d'observation les différentes positions de la post-décharge. Ces positions sont repérées par l'abscisse $L(\text{cm})$, distance entre le milieu du gap ($z=0$) et l'axe des tubes latéraux d'observation.

2.2.2. Caractéristiques du gaz et système de pompage

L'azote gazeux utilisé dans nos expériences est de qualité 'U' (Air Liquide, pureté: 99.995%). Un débitmètre, à bille du type SHO-RATE 150, régule le débit du gaz à l'entrée du tube et l'écoulement dans le tube est assuré en évacuant le gaz à l'aide d'une pompe primaire du type LEYBOLD, modèle D65B (le débit 65 m³/h). Le débit d'azote (Q_{N_2}) est maintenu à 1.5 slpm (Standard Litre Per Minute). Une vanne de laminage placée en avant de la pompe, permet de régler la pression du gaz dans le tube, de l'ordre de $p_{N_2} = 440$ pascal (3.3 Torr), pression mesurée avec une jauge à capacitance MKS BARATRON modèle 122AA installée au niveau de l'extrémité aval du tube.

Le régime d'écoulement dans le tube est caractérisé, par le nombre de Reynolds, R_e , défini par [68]:

$$R_e = \frac{\rho \cdot u_{T_g} \cdot \phi_i}{\eta} \quad (2-1)$$

Où η en kg.m⁻¹.s⁻¹ [69], u_{T_g} en m.s⁻¹ et ϕ_i en m, sont respectivement la viscosité dynamique, la vitesse moyenne de l'écoulement à la température du gaz et le diamètre interne du tube à décharge. La masse volumique de l'azote, ρ en kg.m⁻³, considéré comme un gaz parfait, s'écrit:

$$\rho = \frac{M}{k \cdot N_A} * \frac{P_{N_2}}{T_g} \quad (2-2)$$

Où M en kg, P_{N_2} en pascal, et T_g en kelvin sont respectivement la masse molaire, la pression du gaz, et la température du gaz. k en J.K⁻¹ et N_A en mol⁻¹ sont les valeurs de constant de Boltzmann et le nombre d'Avogadro. La vitesse du gaz, à 300 K, u_{300} , est reliée aux paramètres P_{N_2} et Q_{N_2} par l'expression suivante [33]:

$$u_{300} = \frac{Q_{N_2} \cdot P_0}{P_{N_2} \cdot S_c} \quad (2-3)$$

Où P_0 en Pascal est la pression atmosphérique, et S_c , en m² est la section du tube à décharge. Dans nos conditions expérimentales, avec un débit de 1.5 slpm et une

pression de 440 Pascal dans le tube, la vitesse du gaz avant la décharge est de l'ordre de 5 m.s^{-1} . La vitesse effective pour le gaz chauffé par la décharge à une température T_g , est reliée à u_{300} par la relation:

$$u_{T_g} = u_{300} \frac{T_g}{300} \quad (2-4)$$

Dans le cas général, si $R < 2000$ l'écoulement est certainement laminaire et au contraire, dans le cas $R > 2000$, on dit que le régime est turbulent [68]. Avec une température de gaz de l'ordre de 1000 et 300 K respectivement pour les zones de décharge et de post-décharge lointaine, le nombre de Reynolds est compris entre 20 et 50 et donc le régime de l'écoulement dans notre expérience est du type laminaire.

2.2.3. Calibration de la jauge de pression à capacitance

Pour vérifier que la pression indiquée par la jauge à capacitance (0-10 torr) était correcte, nous avons comparé pour différentes pressions, la valeur indiquée par cette jauge et celle donnée par une jauge de McLeod placée en parallèle. Cette comparaison a confirmé l'exactitude, au mieux que 1-2%, des indications de la jauge à capacitance.

2.2.4. Calibration du débitmètre

Pour calibrer le débitmètre à bille SHO-RATE 150 que nous utilisons, nous avons mesuré avec la jauge à capacitance l'augmentation de la pression dans un gros volume ($V \approx 11$ litre) en fonction du temps d'écoulement de l'azote. Le débit, Q (slpm), du gaz entrant dans le volume est relié à la variation de pression, Δp (en Torr), mesurée pour un intervalle de temps, Δt (en seconde), selon la relation

suivante :

$$Q = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V}{760} \times 60 \quad (2-5)$$

Cette calibration a été fait pour l'azote de façon à bien définir nos conditions de travail.

2.3. Caractéristiques de nos systèmes d'acquisition de spectres

Les quatre monochromateurs suivants ont été utilisés pour analyser les spectres du plasma d'azote :

- Spectromètre visible à basse résolution HRS
- Spectromètre visible à moyenne résolution HR1000
- Spectromètre visible à haute résolution SOPRA
- Spectromètre pour l'Ultra Violet sous Vide

Lors de l'enregistrement des spectres avec les spectromètres visibles, un brin de 7 fibres optiques en silice ($\phi = 0.6$ mm), mis en ligne et de longueur 1 mètre, transporte la lumière émise par le plasma en face de la fente d'entrée du monochromateur et un détecteur multicanal, à barrette de photodiode intensifié, O.S.M.A (Optical Spectroscopic Multichannel Analyzer) est utilisé pour détecter le signal. Ce détecteur, présenté dans la figure 2.3, est placé dans le plan focal de sortie du monochromateur. Il est commandé par un ordinateur PC, via son contrôleur qui permet de fixer par avance les paramètres de l'acquisition et de sauvegarder les spectres.

La barrette est composée de 1024 éléments photodiodes, de 2.5 mm de haut et distantes de 25 μm . La résolution spectrale du détecteur est de 100 μm , car la dispersion latérale introduite par la présence de l'intensification entre la photocathode et la barrette de photodiodes augmente la largeur à mi-hauteur d'une raie à ≈ 4 pixels.

Un élément à effet Peltier refroidit la barrette à -25 °C. Pour éviter la condensation de la vapeur d'eau sur la surface de la photocathode, un faible flux d'azote gazeux lui est injecté par-dessus. Le contrôleur du détecteur alimente le détecteur, numérise les données et les transfère à l'ordinateur. Les spectres acquis avec un temps préfixé sont visualisés sur l'écran de l'ordinateur et sauvegardés pour l'analyse ultérieure [70].

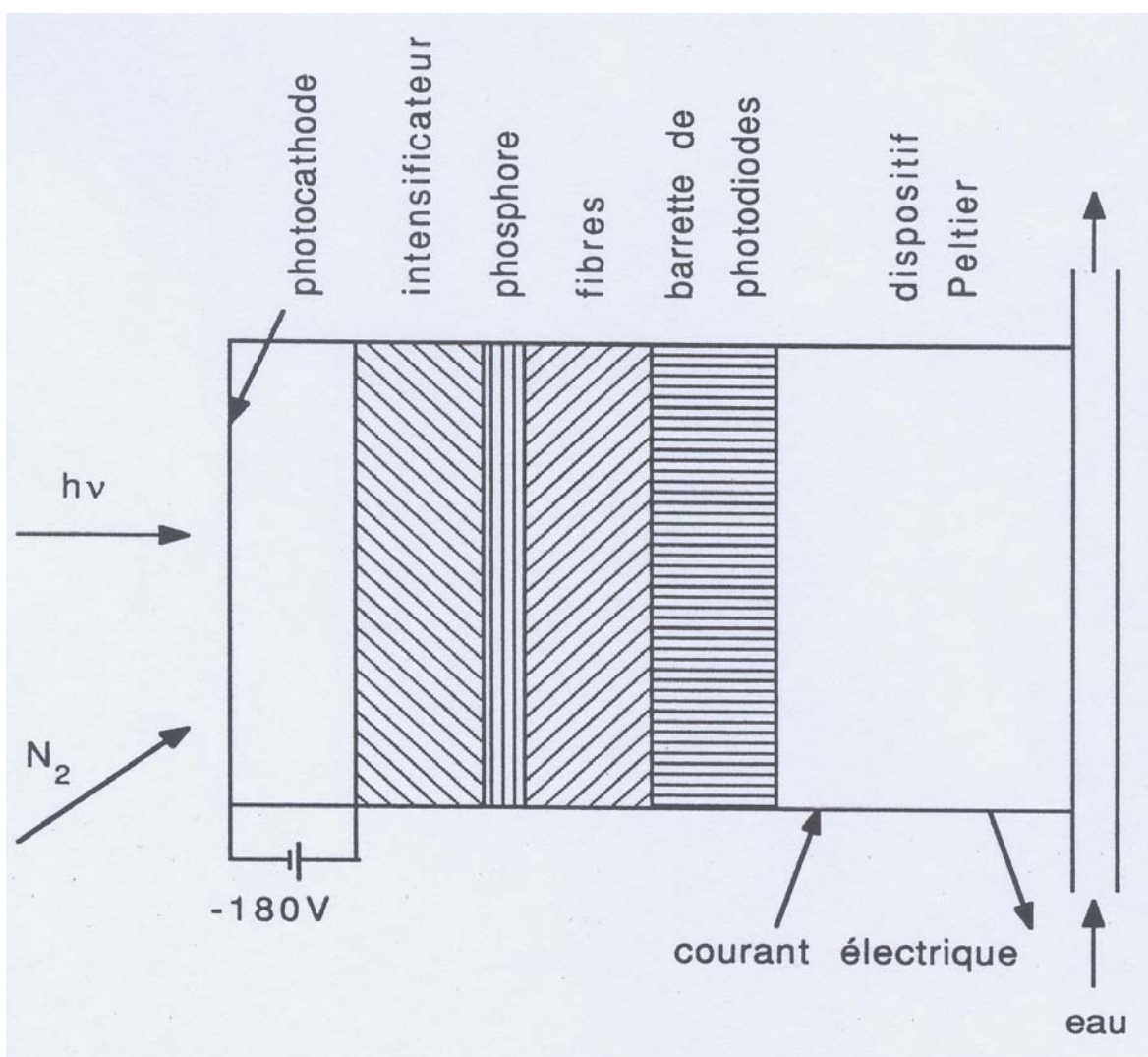


Figure 2.3 : Schéma du détecteur OSMA d'après [70].

Scheme of the OSMA detector [70].

2.3.1. Spectromètre à basse résolution HRS

La distance focale de ce monochromateur est de 60 cm et il peut être équipé de réseaux gravés avec 610 traits/mm ou 1200 traits/mm. Les spectres enregistrés dans le visible et proche infrarouge par ce monochromateur dans un travail antérieur à mon arrivée au laboratoire font l'objet du chapitre 5.

2.3.2. Spectromètre à moyenne résolution HR1000

Ce monochromateur, Jobin Yvon (HR1000) du type Czerny-Turner, a une distance focale de 1 mètre et peut être équipé d'un réseau gravé ou holographique de 1200 traits/mm. Dans le 1^{er} ordre de diffraction, la dispersion au niveau de la fente de sortie est de l'ordre de 0.8 nm/mm. Quand les spectres sont enregistrés avec le détecteur à barrette de photodiode intensifiée, sa résolution est de l'ordre de 0.1 nm. Pour obtenir des spectres de plus haute résolution, le monochromateur peut être utilisé en 2^{ème} ou 3^{ème} ordre de diffraction du réseau.

Afin de normaliser les intensités des différentes transitions du domaine spectral 210-430 nm observées avec le monochromateur HR1000, équipé de son réseau holographique et du détecteur OSMA, nous avons enregistré le spectre d'émission d'une décharge à colonne positive de l'azote contenant des traces d'oxygène.

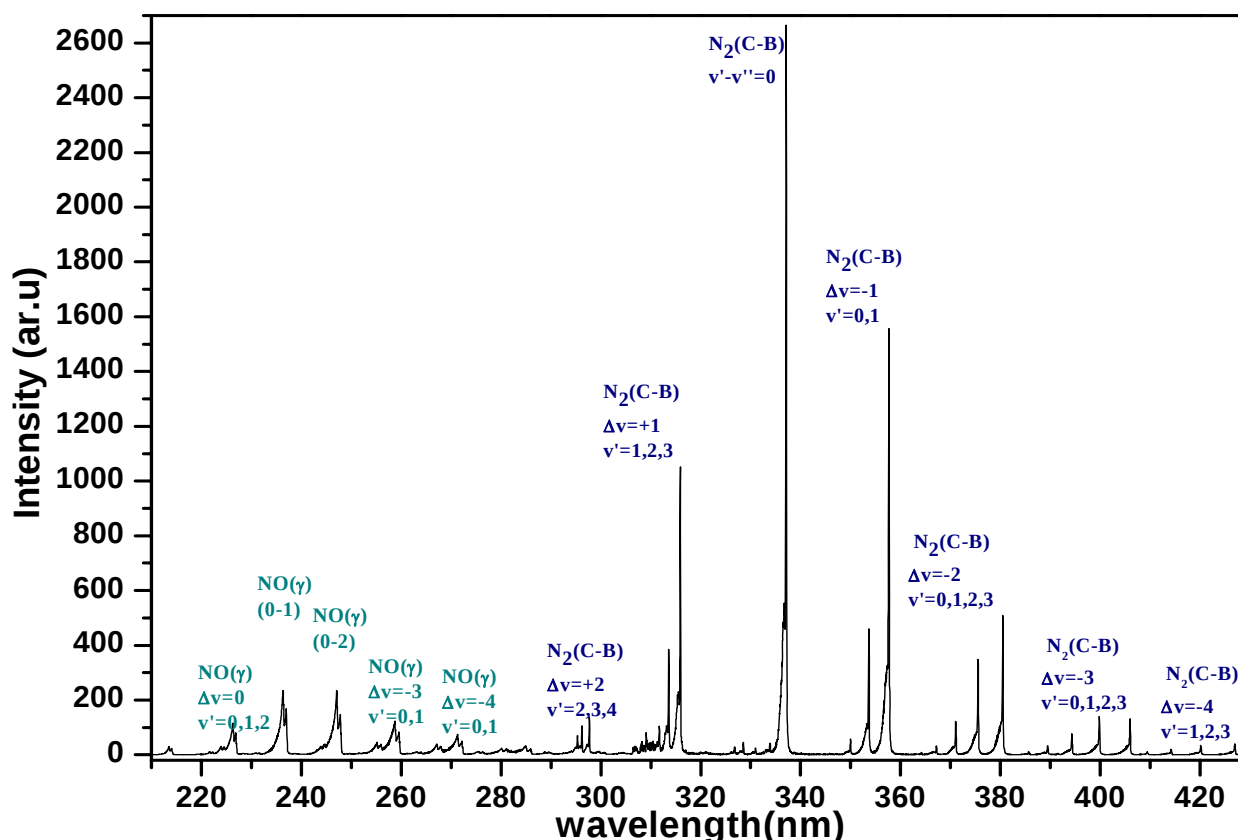


Figure 2.4: Spectre contenant les transitions de la bande γ de NO et du système 2^+ de l'azote, enregistré dans une décharge à colonne positive d'azote avec des traces d'oxygène.

The γ bands of NO and 2^+ system of nitrogen, recorded in the positive column of nitrogen discharge with a trace of oxygen.

Ce spectre montré sur la figure 2.4, contient essentiellement les bandes du système 2^+ de l'azote et les bandes γ de NO. En se servant des coefficients d'Einstein ($A_{v',v''}$) de ces transitions [38] pour l'azote et [73] pour NO, il est possible de relier l'intensité totale d'une bande, $I_{v',v''}$, à l'efficacité relative du système de détection R_λ à la longueur d'onde $\lambda_{v',v''}$ par la relation :

$$I_{v',v''} \propto R_\lambda \cdot [N_{v'}] \cdot A_{v',v''} \quad (2-6)$$

A partir de l'ensemble des bandes $v'-v''$ issues d'un niveau v' donné, il est donc possible de déduire, en valeur relative, les valeurs R_λ aux longueurs d'onde $\lambda_{v',v''}$. La figure 2.5 montre les points expérimentaux, déduits à partir des bandes issues de différents v' et la courbe qui passe au mieux à travers ces points. La calibration, en valeur absolue, de l'amplitude de cette courbe sera décrite dans la partie 2.5.

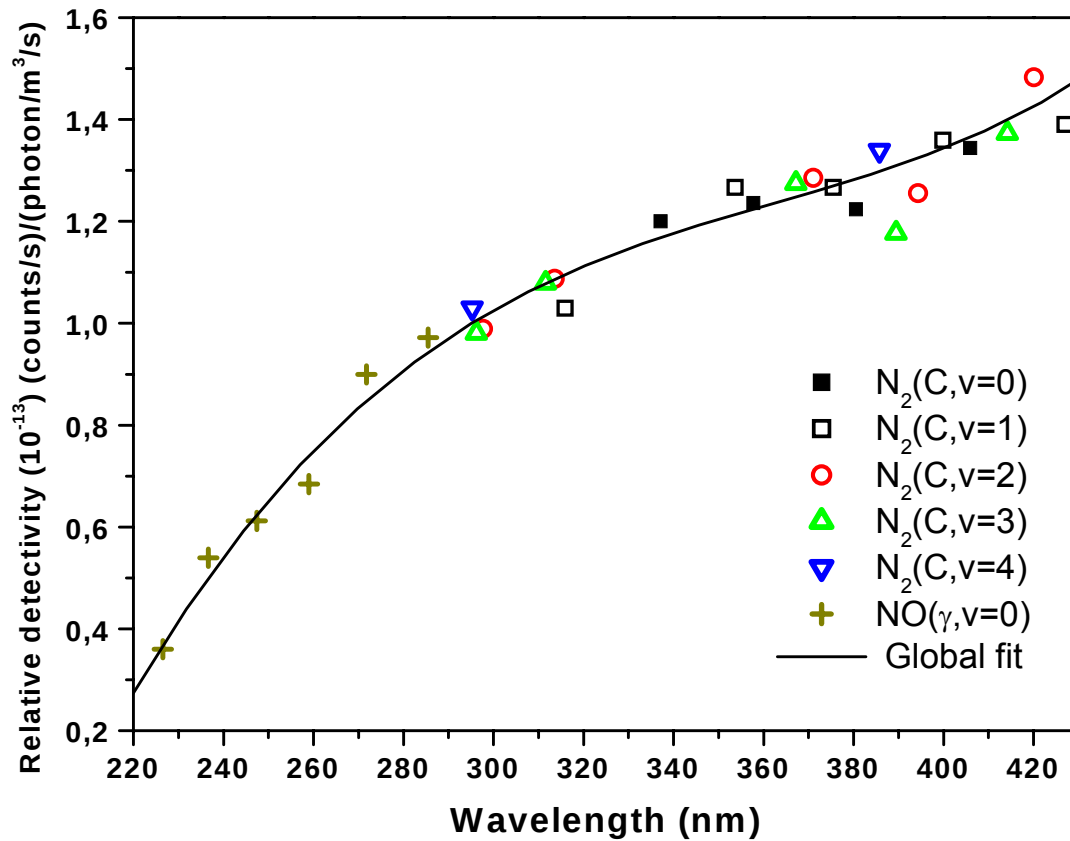


Figure 2.5: La courbe de réponse du monochromateur HR1000 équipé du réseau holographique et du détecteur OSMA, plus 1 mètre de fibre optique d'amener du signal à l'entrée du monochromateur.

Response curve of the HR1000 monochromator equipped with the holographic grating and the OSMA detector plus 1 meter of optical fibre to bring the signal to the monochromator.

2.3.3. Spectromètre à haute résolution SOPRA

Ce monochromateur, type Ebert-Fasti SOPRA de 2 mètres de focale, est équipé d'un réseau gravé de 1200 traits/mm blazé vers 1.4 μm . Il peut donc travailler dans les ordres 2 à 5 de diffraction. Sa dispersion au niveau de la fente de sortie varie de 0.17 nm/mm à 600 nm dans le 2^{ème} ordre jusqu'à 0.025 nm/mm à 310 nm dans le 5^{ème} ordre.

2.4. Dispositif expérimental pour la spectroscopie optique dans l'ultra violet sous vide

Pour accéder aux populations des niveaux excités singulet de l'azote, $N_2(a^1\Pi_g, v')$ et $N_2(a^1\Sigma_u^+, v')$, dont les transitions vers le niveau fondamental, respectivement les systèmes Lyman-Birge-Hopfield et Ogawa-Tanaka-Wilkinson-Mulliken, se situent aux longueurs d'onde inférieures à 200 nm, nous avons dû utiliser un monochromateur sous vide. L'utilisation de ce monochromateur est rendue indispensable en raison de l'absorption importante par l'oxygène de l'air en dessous de 200 nm. Pour cette raison, le monochromateur H20 ainsi que le photomultiplicateur (solar blind) sont placés dans une chambre à vide, pompée par une pompe turbomoléculaire suivie d'une pompe primaire. Le vide atteint dans la chambre est mieux que 10^{-4} torr. Ce dispositif est présenté sur la figure 2.6.

La distance focale du monochromateur équipé d'un réseau holographique concave de 1200 traits/mm est 20 cm et résulte en une dispersion de 4 nm/mm. Une résolution de 1 nm est donc obtenue avec des fentes de largeur 0.25 mm. Une lentille en MgF_2 , ayant un diamètre de 25 mm et une distance focale $f=50$ mm, forme l'image de l'axe du tube à écoulement sur la fente d'entrée du monochromateur VUV. Cette lentille assure également l'étanchéité entre le plasma d'azote et la chambre du monochromateur. Le fluorure de magnésium (MgF_2) est transparent jusqu'aux environs de 115 nm.

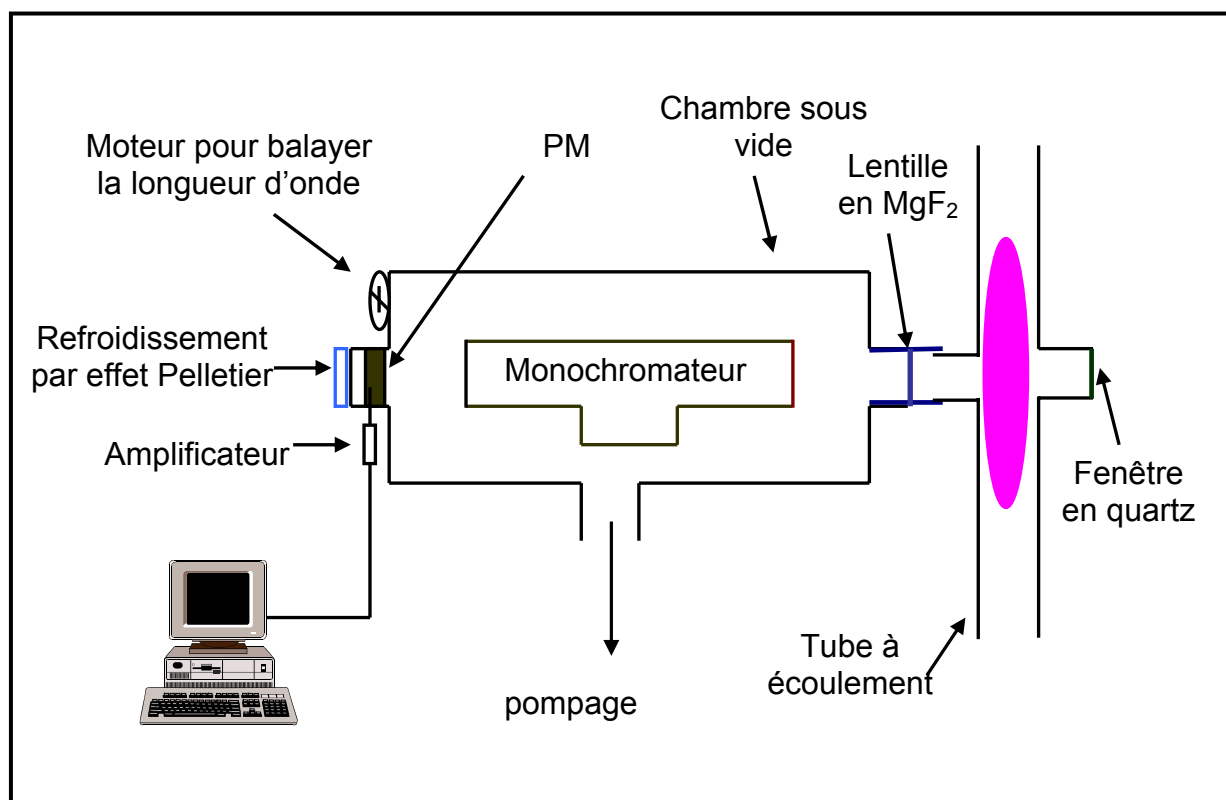


Figure 2.6 : Schéma du montage expérimental pour observer les spectres d'émission dans l'ultra violet du vide.

Scheme of the experimental set-up for the observation of emission spectra in vacuum ultra violet.

Afin de normaliser les intensités des différentes transitions du domaine spectral 110-260 nm observées avec le monochromateur VUV, nous avons enregistré le spectre d'émission de la bande γ de la molécule NO, enregistrés simultanément par les deux monochromateurs (HR1000 et VUV) dans une décharge micro-onde d'azote contenant des traces d'oxygène (figure 2.7). La réponse spectrale de l'ensemble monochromateur VUV plus photomultiplicateur (PM) dans la gamme 110-200 nm avait été établie lors de précédents travaux dans notre laboratoire [75]. Nous avons étendu cette courbe de réponse à la région 200-260 nm, en nous servant des spectres de cette bande γ de NO et en utilisant la même procédure que celle utilisés en partie 2.3.2 pour établir la réponse spectrale du monochromateur HR1000 (figure 2.8).

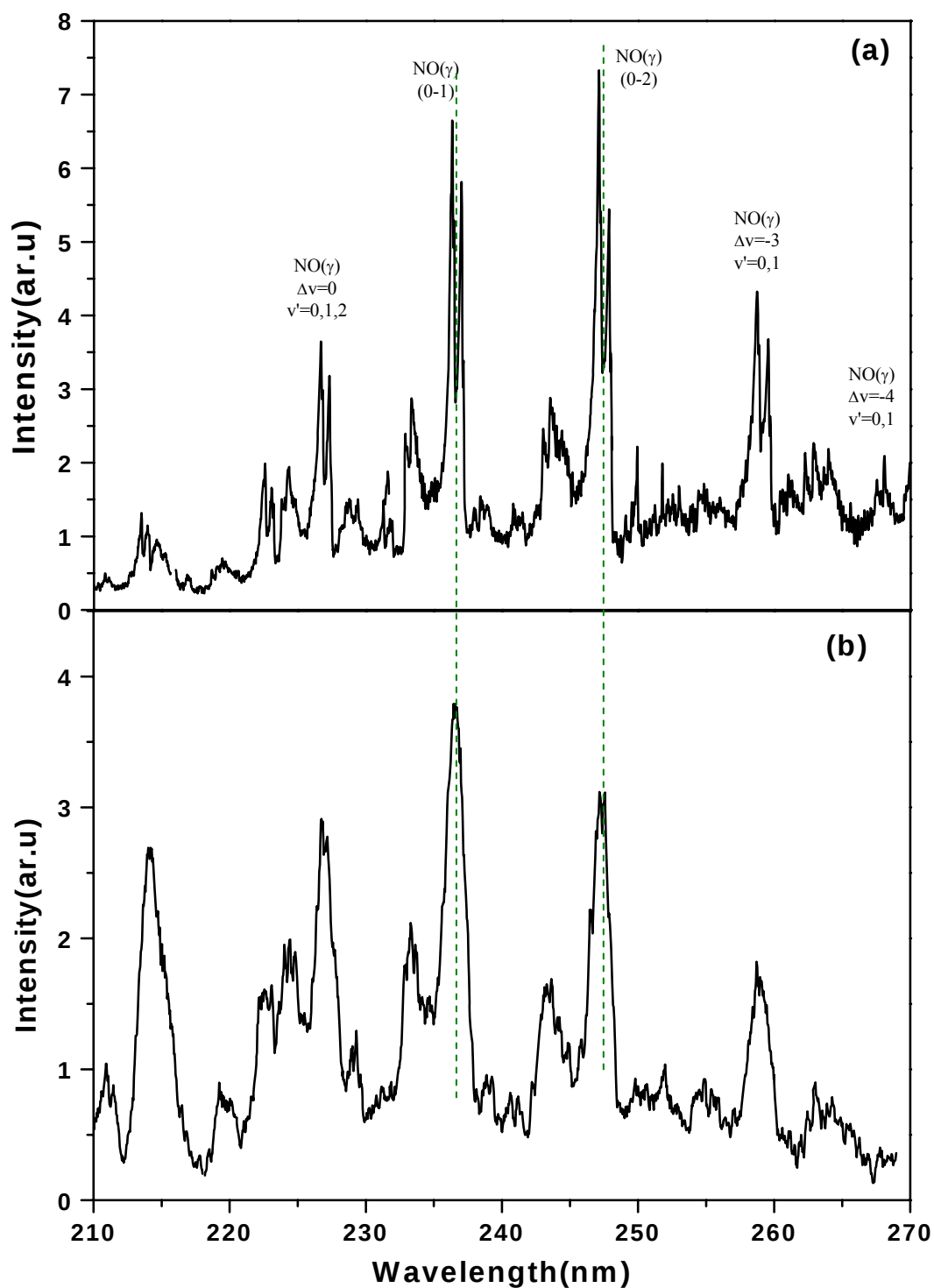


Figure 2.7: Spectres les bandes γ de NO enregistrés dans la région 210-270 nm avec les deux monochromateurs HR1000 (a) et VUV (b).

Recorded spectra of the γ bands of NO at 210-270 nm by the two monochromators HR1000 (a) and VUV (b)

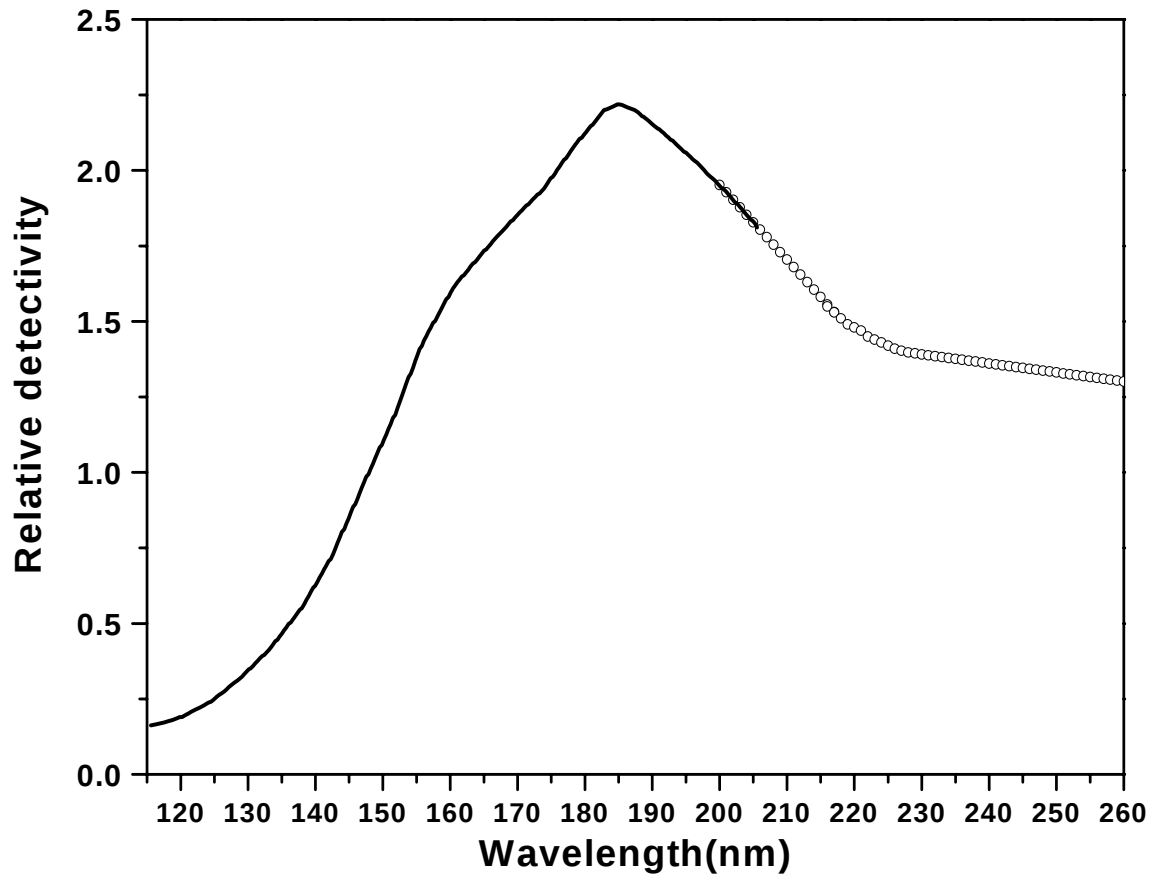
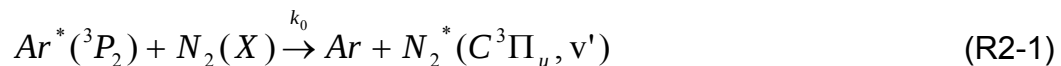


Figure 2.8 : Courbe de réponse spectrale du système monochromateur VUV+PM.
Spectral response curve of VUV monochromator+PMT.

2.5. La calibration de l'intensité d'émission en valeur absolue

Pour calibrer en valeur absolue la détectivité, en nombre de photon/s, de notre système optique (fibre optique + monochromateur HR1000 avec réseau holographique+ OSMA), nous avons utilisé la réaction de référence de transfert d'excitation des atomes métastables de l'argon sur l'azote:



En régime stationnaire le bilan de population du niveau $N_2(C^3\Pi_u, v'=0)$ peut s'écrire :

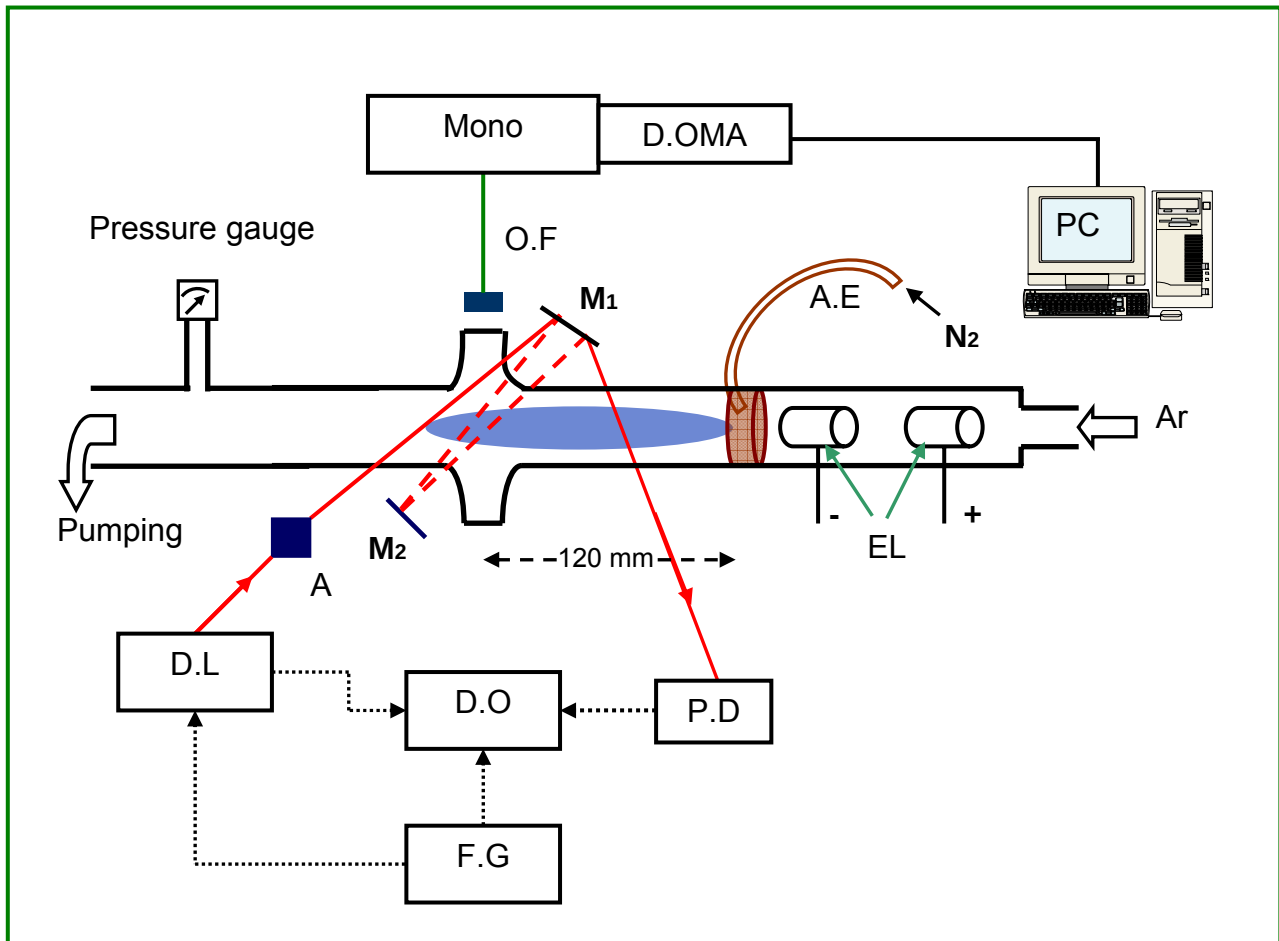
$$\frac{\partial[N_2(C^3\Pi_u,0)]}{\partial t} = -\frac{[N_2(C^3\Pi_u,0)]}{\tau} + k_0 * [N_2(X)] * [Ar^*(^3P_2)] = 0 \quad (2-7)$$

conduisant à la densité de molécules d'azote dans l'état $N_2(C^3\Pi_u, v'=0)$:

$$[N_2(C^3\Pi_u,0)] = \tau_c * k_0 * [N_2(X)] * [Ar^*(^3P_2)] \quad (2-8)$$

Dans cette relation, $k_0 = 3 * 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [75], est le coefficient de cette réaction pour le peuplement du niveau $v'=0$, et $\tau_c = 4.1 * 10^{-8} \text{ s}$ est la durée de vie radiative du niveau $v'=0$ de l'état $N_2(C^3\Pi_u)$ [38]. En mesurant la densité des atomes métastables $Ar^*(^3P_2)$ par l'absorption optique de la raie $Ar(^3D_3 \leftarrow ^3P_2)$ à 811.5 nm [76], à l'aide d'une diode laser et connaissant la densité des molécules d'azote, $N_2(X)$, déduite à partir des débits gazeux et de la pression partielle, il devient possible de remonter à l'intensité absolue de l'émission sur la bande 0-0 du système 2^+ , dont la tête de bande se trouve vers 337 nm.

Pour cette calibration, nous utilisons un tube à écoulement légèrement modifié. Le schéma du montage est présenté sur la figure 2.9. L'argon introduit à l'entrée du tube passe à travers deux électrodes cylindriques en acier inoxydable ($\phi_{\text{int}} = 15 \text{ mm}$) distantes d'environ 5 cm. Une faible décharge à courant continu ($\approx 1 \text{ mA}$) produit les atomes métastable qui sont entraînés dans le flux du gaz pompé à l'autre extrémité par un ensemble à très haut débit composé de deux pompes roots en cascade et d'une pompe primaire. Le vide limite atteint dans le tube en absence du gaz est $\approx 50 \text{ mTorr}$. Une vanne de laminage située à l'entrée de pompage permet de régler la pression du gaz dans le tube à écoulement. Une pièce ayant la forme d'un tore creux avec une dizaine de trous est placée à $\approx 15 \text{ mm}$ de la fin de l'électrode cathodique. Elle injecte, d'une façon bien répartie en volume, un faible flux d'azote dans le flux d'argon. La flamme violette de luminescence, résultant de l'excitation de l'azote par les métastables de l'argon (Réaction R2-1) est visible à l'œil nu. Les débits d'argon et d'azote et la pression du gaz dans le tube ($\leq 1.3 \text{ torr}$) sont ajustés pour obtenir une flamme homogène et remplissant bien l'intérieur du tube au niveau des fenêtres d'observation, situées à $\approx 120 \text{ mm}$ en aval du point d'injection de l'azote. Cette distance de 120 mm est indispensable pour que l'azote diffuse bien dans l'argon et qu'au point d'observation sa densité soit homogène en volume.



Mono : Monochromator HR1000

D.OMA : Detector OMA

O.F : Optical Fiber

M1, M2 : Mirrors

P.D : Photodiode Detector

EL : Electrodes

D.L : Diode Laser

D.O : Digital Oscilloscope

F.G : Function Generator

P.C : Computer

A : Attenuator

A.E : Azote entrance

Figure 2.9 : Le schéma du dispositif expérimental pour calibration en intensité absolue

Schematic diagram of the experimental set-up for calibration of absolute intensity

Au niveau de ce point, le tube à écoulement et les bras latéraux, auxquels sont fixées les fenêtres d'observation, sont parfaitement similaires à ceux du tube de post-décharge d'azote. L'intensité d'émission de la bande 0-0 du deuxième système positif, $N_2(C^3\Pi_u, 0 - B^3\Pi_g, 0)$ à 337 nm, de la flamme de luminescence est observée à travers la fenêtre en silice d'un des bras latéraux par le monochromateur HR1000 + OSMA (figure 2.10). La densité des atomes métastables $Ar(^3P_2)$ au même point

d'observation est déduite à partir du taux d'absorption d'un faisceau issu d'une diode laser, DL100 (D.L), qui traverse deux fois le tube suivant la diagonale. La D.L est accordée sur la raie d'absorption de $Ar(^3D_3 \leftarrow ^3P_2)$ à 811.5 nm. La balayage en fréquence (≈ 5 GHz) de ce D.L à cavité externe se fait en envoyant une rampe de tension en dents de scie sur l'élément piézo-électrique qui fait tourner le réseau de la cavité laser [140,141].

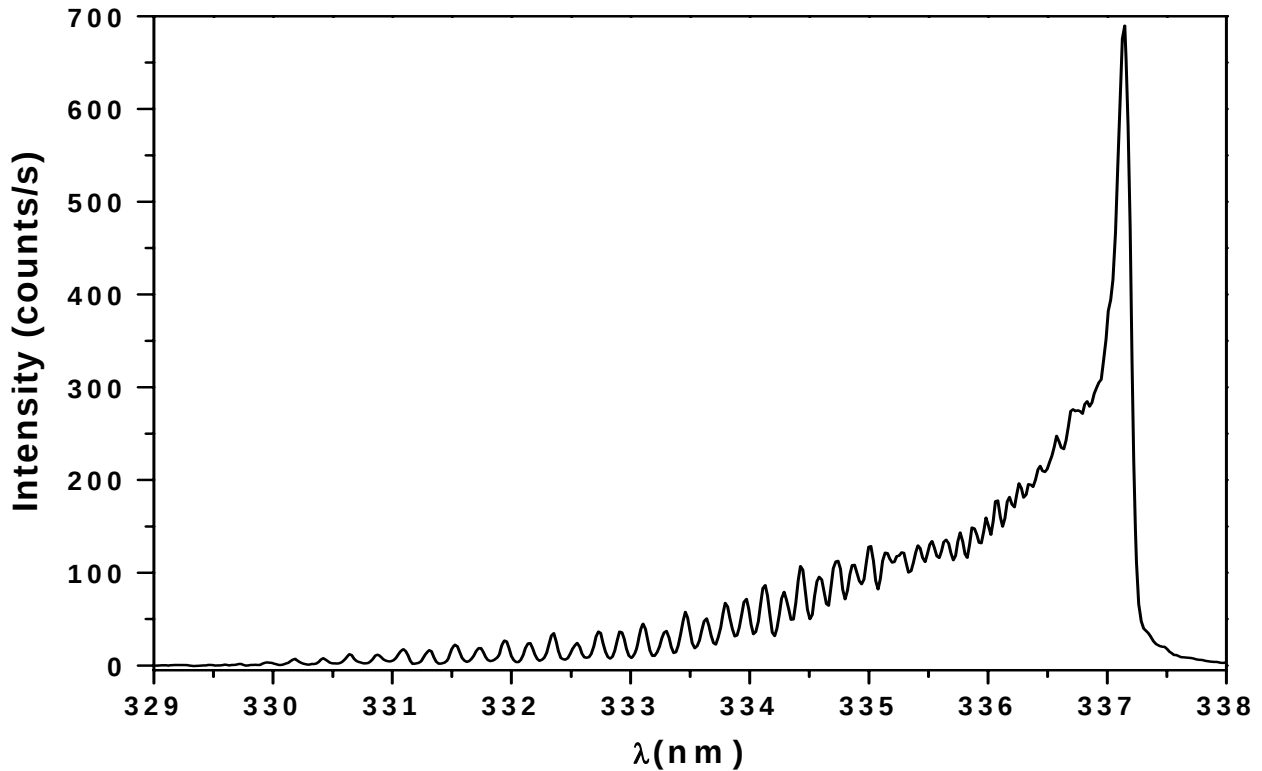


Figure 2.10 : Spectre émission de la transition $N_2(C^3\Pi_u,0 - B^3\Pi_g,0)$, enregistré avec le monochromateur HR1000+OSMA.

Emission spectrum of the $N_2(C^3\Pi_u,0 - B^3\Pi_g,0)$ transition, recorded with HR1000+OSMA monochromator.

Après les deux traversées (pour augmenter la sensibilité du signal d'absorption) du tube à écoulement, le faisceau laser est détecté par une photodiode, le signal duquel est moyenné par un oscilloscope numérique (D.O) et ensuite enregistré dans un fichier. Pour chaque mesure, trois signaux correspondant au laser sans le plasma, au laser en présence du plasma et le signal d'obscurité sans laser ont été enregistrés. Le signal d'émission du plasma vers 811 nm était négligeable. La figure 2.11 montre les deux signaux avec (A) et sans (B) le plasma, corrigés du signal d'obscurité. En divisant le signal (A) par le signal (B), nous obtenons le profil d'absorption de la raie 811.5 nm (figure 2.12) par les atomes métastables présents dans le tube à écoulement au point d'observation.

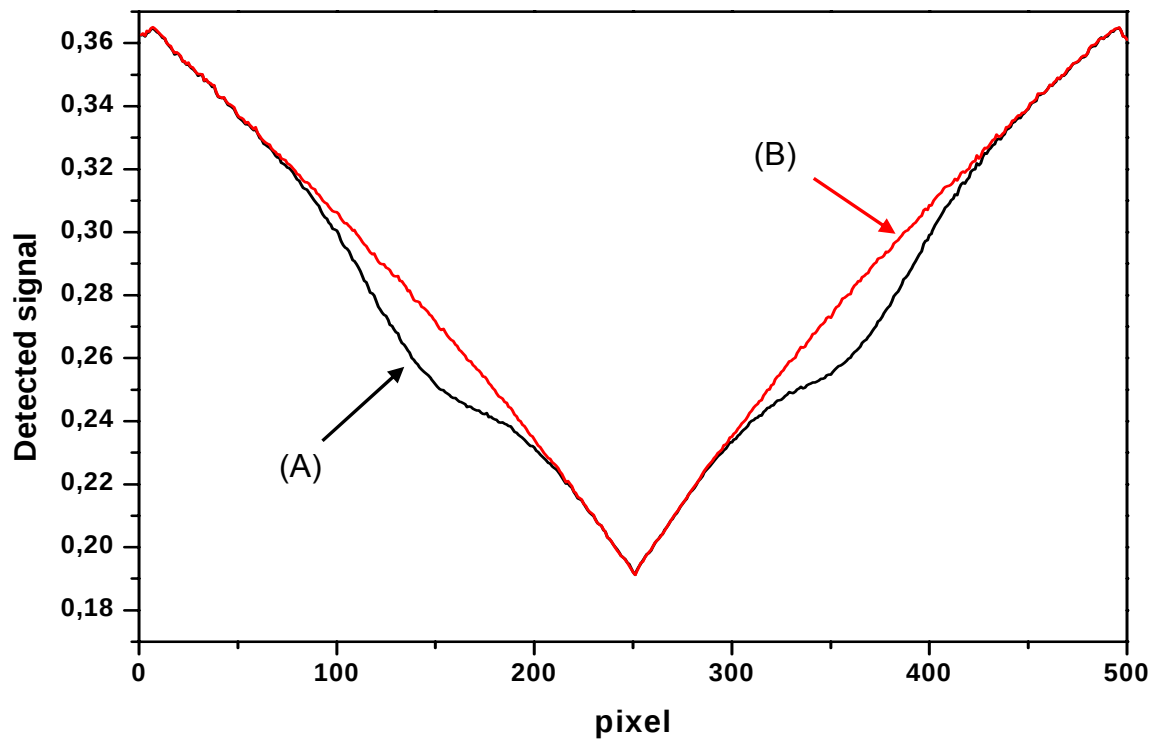


Figure 2.11: Les signaux du Laser en présence du plasma (A), et sans le plasma (B) corrigés du signal d'obscurité.

Recorded signals of the laser when the plasma was on (A) or off (B), corrected for the background signal.

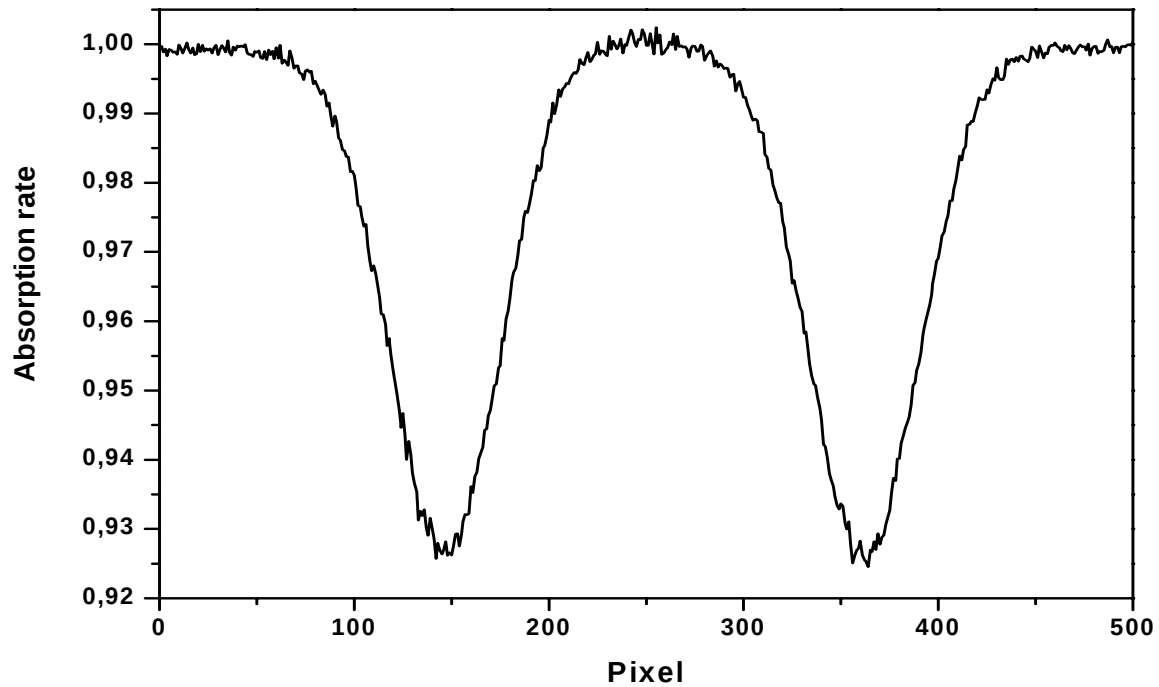
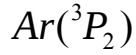


Figure 2.12: Le profil d'absorption, par les métastables $Ar(^3P_2)$, de la raie 811.5 nm.

Absorption profile, by argon metastable $Ar(^3P_2)$ of the 811.5 nm line.

2.5.1 Détermination de la densité absolue de l'Argon métastable



La valeur absolue de la densité d'une espèce dans un mélange gazeux peut être déterminée par la technique d'absorption optique [134]. Figure 2.13 montre le principe d'une expérience d'absorption classique [76].

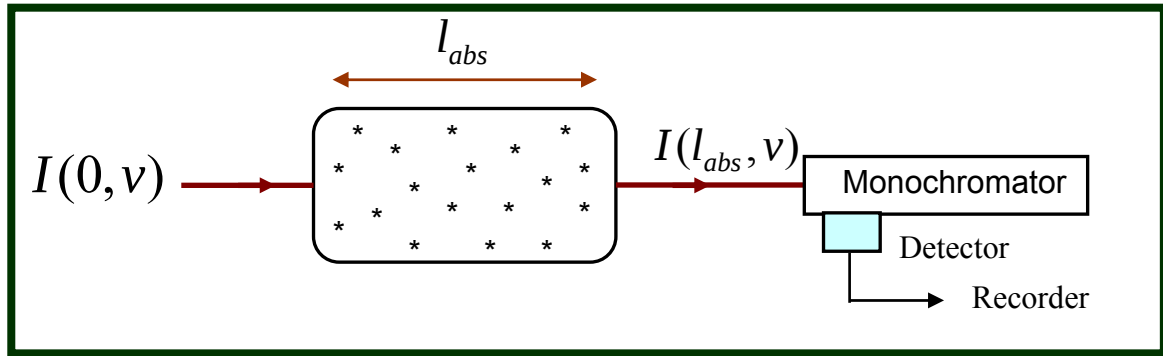


Figure 2.13 : Schéma de principe d'une expérience d'absorption

Scheme of an absorption experiment.

La radiation lumineuse, issue d'une source et ayant un profil spectral $I(0, \nu)$, traverse un milieu absorbant de longueur, l_{abs} , et la distribution spectrale du faisceau après cette traversée devient $I(l_{abs}, \nu)$. D'après la loi de Beer-Lambert [78,79], nous pouvons définir pour chaque valeur de la fréquence ν , la quantité sans dimension, $\alpha(\nu) \cdot l_{abs}$, qui représente l'épaisseur optique du milieu absorbant:

$$\alpha(\nu) \cdot l_{abs} = \ln\left(\frac{I(0, \nu)}{I(l_{abs}, \nu)}\right) \quad (2-9)$$

Où le coefficient d'absorption, $\alpha(\nu)$, en m^{-1} , qui est la probabilité d'absorption du photon ν par l'unité de longueur, est lié à la section efficace, $\sigma(\nu)$, de la transition moléculaire ou atomique (en m^2) et à la densité volumique de l'espèce absorbante dans la cellule, $[N_i]$, en m^{-3} . comme :

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu) \cdot [N_i] \quad (2-10)$$

Pour un atome, la surface intégrée de la raie d'absorption, S , est donnée par l'équation [140]:

$$S = \int_0^\infty \ln\left(\frac{I(0, \nu)}{I(l, \nu)}\right) d\nu = \frac{h\nu_{ij} B_{ik} l_{eq}}{c} \langle N_i \rangle \quad (2-11)$$

Où h est la constante de Planck, l_{eq} , la longueur équivalente d'absorption dans le milieu, $\langle N_i \rangle$ est la densité moyenne des atomes absorbants et B_{ik} est le coefficient d'Einstein d'absorption relié à la force d'oscillateur de la raie atomique, f_{ik} , par la relation [80] :

$$B_{ik} = \frac{e^2}{4\varepsilon_0 m_e h \nu_{ik}} f_{ik} \quad (2-12)$$

En combinant (2-11) et (2-12) nous déduisons la relation:

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{h\nu_0 B_{ik} l_{eq}} S = \frac{4\varepsilon_0 m_e c}{e^2 f_{ik} l_{eq}} S = \frac{1}{f_{ik} l_{eq}} 3.8 * 10^{14} S \quad (2-13)$$

Où S est en GHz. Avec la valeur $f_{ik} = 0.46$ de la raie 811.5 nm [142], la relation (2-13) sera :

$$\langle N_i \rangle = 8.08 * 10^{14} * S / l_{eq} \quad (2-14)$$

Pour un profil Gaussien, S est relié au maximum du taux d'absorption au centre de la raie, $A_{pic} = \ln\left(\frac{I_0(\nu_0)}{I(\nu_0)}\right)$, par:

$$A_{pic} = \frac{S}{\Delta\nu_D \sqrt{\pi / 4 \ln 2}} \quad (2-15)$$

Et donc $S = 1.064 * \Delta\nu_D * A_{pic}$

Où ν_0 est la fréquence centrale de la raie.

La largeur Doppler pour la raie d'Argon à 811.5 nm et à 300K sera :

$$\Delta \nu_D = \frac{2\sqrt{2 * R * \ln 2}}{\lambda} \sqrt{\frac{T}{M}} = 0.725 \text{ GHz}, \quad (2-16)$$

et donc :

$$\langle N_i \rangle = 6.23 * 10^{14} * A_{Pic} / l_{eq} \quad (2-17)$$

Où à double passage, l_{eq} dans notre expérience est deux fois le diamètre du tube à décharge: $l_{eq} = 2 * 0.038 = 0.076 \text{ m}$.

Donc la densité moyenne s'écrit :

$$\langle N_i \rangle = 8.2 * 10^{15} A_{Pic} \quad (2.18)$$

D'après la figure 2.12, le taux d'absorption au centre de la raie est 7.4%. Ceci correspond à une valeur moyenne de la densité des métastables $[Ar^*(^3P_2)]$ de l'ordre de $6.1 \times 10^{14} \text{ atome.m}^{-3}$.

2.5.2. Détermination de la densité de $[N_2(X)]$

la densité de $N_2(X)$ dans le mélange argon-azote est liée à sa pression partielle, P_{N_2} (en torr), par la relation:

$$[N_2(X)] = P_{N_2} * 3.3 * 10^{22} \text{ m}^{-3} \quad (2-19)$$

Cette pression partielle d'azote peut être déduite à partir de la pression totale, P , dans le tube et les débits volumiques respectifs de l'argon et de l'azote, Q_{Ar} et Q_{N_2} , par la relation :

$$P_{N_2} = P \frac{Q_{N_2}}{Q_{Ar} + Q_{N_2}} \quad (2-20)$$

Les débits Q_{Ar} et Q_{N_2} ont été mesurés à partir de l'augmentation avec le temps de la pression dans le volume après la fermeture brusque de la vanne d'arrêt située en amont du système de pompage. Pour les résultats présentés ci-dessus, la pression

partielle de l'azote a été calculée de l'ordre de 4.3×10^{-4} torr. Ceci correspond à une densité d'azote, $[N_2(X)]$, de 1.4×10^{19} mol.m⁻³.

2.5.3. Calibration en intensité absolue du monochromateur HR1000

La surface intégrée du spectre d'émission de la bande 337 nm, S_{337} en (counts/s), résultant de l'excitation de l'azote par les atomes métastable de l'argon, enregistré avec le monochromateur HR1000 (figure 2.10) peut être reliée à la densité de ces métastables, $[Ar^*(^3P_2)]$, et de l'azote, $[N_2(X)]$, à l'aide de la relation suivante:

$$\begin{aligned} S_{337} &= G_{337} \times I_{ph}(2^+, 0-0) = G_{337} \times A_{337} \times [N_2(C^3\Pi_u, 0)] \\ &= G_{337} \times A_{337} \times \tau_c \times k_0 \times [N_2(X)] \times [Ar^*(^3P_2)] \end{aligned} \quad (2-21)$$

Où G_{337} est la détectivité du système de détection optique (fibre optique+ monochromateur HR1000 avec réseau holographique+ OSMA) à 337 nm. A partir des valeurs mesurées de $[Ar^*(^3P_2)]$ et $[N_2(X)]$ et celles de τ_c et k_0 indiquées dans 2.5 et avec $A_{337} = 1.39 \times 10^7$ s⁻¹ [38], nous déduisons le nombre de photons émis sur la bande 337 nm, $I_{ph}(2^+, 0-0) = 1.48 \times 10^{17}$ m⁻³.s⁻¹. En mesurant la surface intégrée de cette bande sur le spectre enregistré (en additionnant le nombre de coups des pixels), nous obtenons $G_{337} = 1.2 \times 10^{-13}$ (counts/s)/(photons/m³/s). Cette détectivité peut être transférée aux autres longueurs d'onde en utilisant la courbe de réponse spectrale du système présentée sur la figure 2.5. La densité absolue d'une molécule dans le niveau vibrationnel v' , $[X_{v'}]$ (en m⁻³), peut ainsi être déduite à partir de l'intensité d'émission de la transition ($v' \rightarrow v''$), mesurée avec ce même système de détection optique, par la relation:

$$[X_{v'}] = \frac{S_\lambda}{G_\lambda \cdot A_{v', v''}} \quad (2-22)$$

Où S_λ est la surface intégrée du spectre d'émission à la longueur d'onde λ , $A_{v', v''}$ est la probabilité de transition et G_λ est la détectivité du système optique à la longueur d'onde λ .

Les spectres de bandes γ de la molécule NO, enregistrés simultanément par les deux monochromateurs HR1000 et VUV (voir figure 2.7) et la réponse spectrale de l'ensemble monochromateur VUV plus photomultiplicateur (PM) dans la gamme 110-260 nm (figure 2.8) nous permet de transférer la calibration en absolue de l'intensité au monochromateur VUV. Ce transfert nous servira pour déduire la densité absolue des molécules d'azote dans le niveau $N_2(a^1\Pi_g)$. Les résultats de cette détermination seront présentés dans les chapitres 4 et 5.

2.6. Spectroscopie d'absorption large bande avec laser femto-seconde

La spectroscopie d'Absorption Large Bande (SALB), (Broad Band Absorption Spectroscopy (BBAS) en anglais), est une technique très puissante pour la détermination de la densité absolue des espèces présentes dans un plasma. Des taux d'absorption aussi faibles que 0.01%, correspondant à un coefficient d'absorption de 10^{-4} cm^{-1} , peuvent facilement être mesurés en utilisant une lampe source à arc de Xénon (dans l'UV) ou à filament de tungstène (dans visible et infra rouge) [83,134]. La lumière transmise par le milieu étudié est alors dispersée par un monochromateur et détectée à l'aide d'une barrette de photodiodes ou une camera CCD [83,134]. L'avantage essentiel de cette technique est l'enregistrement multiplex de l'ensemble des éléments spectraux couverts par le détecteur. Cependant, la résolution spectrale est souvent limitée par le pouvoir de résolution du monochromateur. Il est également très difficile d'envisager des expériences à passages-multiples à travers le milieu absorbant qui pourraient augmenter la sensibilité de détection des espèces.

Par ailleurs, grâce à sa possibilité de passages-multiples, la technique maintenant très populaire de "Cavity Ring Down Spectroscopy" (CRDS) [84] permet de mesurer facilement des taux d'absorption aussi faibles que 10^{-7} - 10^{-6} cm^{-1} [85]. Des taux d'absorption de 10^{-10} cm^{-1} ont même étaient publiés [86]. Le désavantage essentiel de CRDS réside dans le fait que le laser doit être balayé afin d'obtenir le spectre d'absorption à partir duquel la densité des espèces sera déduite (un temps parfois de

plusieurs heures est nécessaire pour couvrir un domaine spectral de l'ordre de nm). Parmi les techniques d'absorption à haute sensibilité, IntraCavity Absorption Spectroscopy (ICLAS) [19] a l'avantage d'enregistrer en une seule pose une grande plage spectrale couverte par la camera, mais cette technique est limitée aux longueurs d'onde disponibles avec les lasers accordables en régime continu.

La nouvelle technique d'absorption large bande avec un laser femto-seconde, qui a été développée au laboratoire de spectrométrie physique de Grenoble par T.Gherman et D.Romanini [87], allie les avantages des deux précédentes techniques. Dans cette technique la lumière résonante dans la cavité interagit avec le milieu à étudier, qui est confiné à l'intérieur d'une cavité optique Fabry-Perot [89], pendant un intervalle de temps τ , avant d'être transmise :

$$\tau = (l/c) \times (1-R)^{-1} \quad (2-23)$$

Où l/c est le temps pour un seul passage et R est la réflectivité des miroirs [87].

La théorie de résonateur optique [87,88] montre que la petite absorption intra-cavité par passage, $\alpha(\nu) \times l$ (où $\alpha(\nu)$ est le coefficient d'absorption), induira une perte sur la transmission des modes de la cavité à la fréquence ν :

$$\frac{\Delta I}{I} \approx \alpha(\nu) \times l \times (F/\pi) \quad (2-24)$$

où $F = \pi \frac{\sqrt{R}}{(1-R)}$ est la finesse de la cavité [87] et le parcours équivalent du laser dans

la cavité sera donc donné par :

$$l_{eq} = l \times \frac{\sqrt{R}}{(1-R)} \quad (2-25)$$

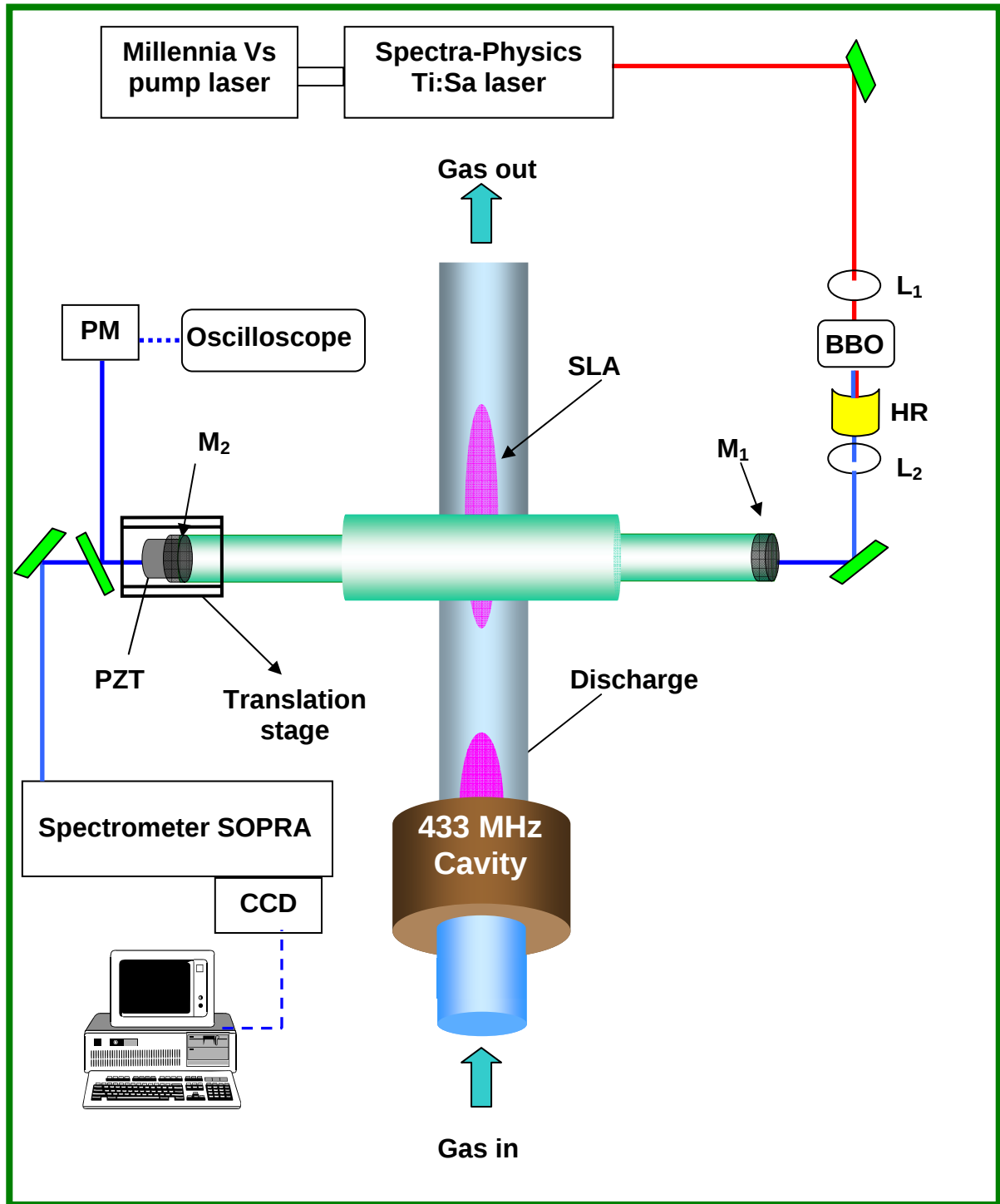
2.6.1. Montage Expérimental

La figure 2.14 représente le montage expérimental utilisé pour détecter les ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$, présents dans la post-décharge d'un plasma micro-onde d'azote en écoulement. Pour cette expérience, nous avons utilisé comme source de lumière un laser accordable femto-seconde Ti:Saphir (Tsunami Spectra-Physics, model 3941) à blocage de mode passif pompé avec 5 Watt d'un laser Yag (Millennia Spectra-

Physics) [97]. Il peut fournir un train d'impulsions de durée 100 fs avec un taux de répétition de 82 MHz et une puissance moyenne de près d'un Watt dans la gamme 750-1000 nm. C'est donc une source de lumière quasi monochromatique car la lumière est composée d'un peigne spectral d'un pas de 82 MHz (0.175 pm) à l'intérieur d'une enveloppe de quelques nm. Par ailleurs, la puissance crête importante de ce type de laser est parfaitement adaptée pour le doublage ou quadruplage de fréquence, permettant ainsi de couvrir une bande spectrale s'étendant de 200 nm à 1 μ m. Dans nos conditions expérimentales, la longueur d'onde centrale est accordée vers 780 nm avec une puissance moyenne de l'ordre de 700 mW. La fréquence du laser est ensuite doublée à l'aide d'un cristal BBO pour atteindre le domaine violet vers 390 nm. Le spectre violet du laser a une forme presque Gaussienne avec une largeur à mi-hauteur d'environ 1.5 nm. Deux lentilles (L_1, L_2) sont utilisées pour accorder le faisceau laser aux modes transverses TEM_{00} de la cavité Fabry-Perot et un filtre bleu (HR) élimine le faisceau rouge du laser. La cavité, d'une longueur de 92 cm, est fermée aux deux extrémités du tube avec des miroirs (M_1 et M_2) à haute réflectivité de rayon de courbure 500 mm.

Dans une étude préliminaire, réalisée pour tester la faisabilité de l'expérience, nous avons utilisé une décharge continue d'azote ($i=5$ mA) entre deux électrodes cylindriques ($l=3$ cm, $\phi=1.5$ cm) et distante de 35 cm, dans un tube ($l=75$ cm, $\phi=3.6$ cm). Un flux d'azote, maintenue par une pompe mécanique assurait la pureté du gaz dans le tube à une pression de 1 Torr.

Pour les expériences dans la post-décharge d'azote en écoulement avec une cavité micro-onde, les miroirs de la cavité optique sont fixés aux deux extrémités des deux bras de tube, soudés perpendiculairement au tube d'écoulement (figure 2.14). L'enregistrement des spectres d'absorption sur la transition $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0 \leftarrow X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ pour détecter les ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$, mais également sur la transition $N_2(C^3\Pi_u; v'=0 \leftarrow B^3\Pi_g; v''=2)$ pour mesurer la densité des molécules $N_2(B^3\Pi_g; v''=2)$, dans les différentes positions de SLA peut être réalisé par la translation de la cavité micro-onde le long du tube.



BB0 : Doubling Crystal

HR : High reflector for filtering the red

$M_{1,2}$: High reflector for 370-420 nm.

PM - Photomultiplier

Figure 2.14: Schéma du dispositif expérimental pour mesurer la densité des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ et des molécules $N_2(B^3\Pi_g; v''=2)$.

Experimental set-up for the $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ ions and $N_2(B^3\Pi_g; v''=2)$ molecules density measurement .

Le miroir de sortie (M_2) de la cavité est fixé sur un élément piézo-électrique cylindrique (PZT), qui permet l'ajustement précis de la longueur de la cavité à la moitié de la longueur de la cavité du laser, pour atteindre le "point magique" [87]. C'est le point où les peignes des modes longitudinaux de la cavité Fabry-Perot et les peignes des modes du laser sont parfaitement en résonance. A ce point, le rapport entre les FSR (Free Spectral Range) [89] de la cavité et du laser est 2 [97].

Dans nos expériences, trois types de miroir avec des coefficients de transmission de 2.0% (basse finesse), 0.07% (finesse intermédiaire), et 0.008% (haute finesse) vers la longueur d'onde de 390 nm ont été utilisés. La perte sur le miroir à haute finesse était de l'ordre de 0.002% et négligeable pour les deux autres.

Une faible partie du signal transmis par la cavité est envoyée sur une photodiode rapide (PD) ou un photomultiplicateur (PMT) pour contrôler la transmission de la cavité. En regardant ce signal avec un oscilloscope, il est possible d'ajuster finement la longueur de la cavité au "point magique" et aussi améliorer l'alignement du faisceau laser pour un meilleur accord des modes transverses.

La principale partie de la lumière transmise par la cavité est envoyée sur la fente d'entrée du monochromateur à très haute résolution SOPRA, d'une distance focale de 2 mètres, équipé avec un réseau de 1200 traits/mm fonctionnant dans le 4^{ème} ordre de diffraction. La lumière est ensuite détectée à l'aide d'une barrette de photodiodes, "Photodiode Array Detector (PDA, 1024 pixels de 25 μm de largeur et 2.5 mm de hauteur)", située au plan focal de sortie du monochromateur.

Compte tenu de la dispersion du monochromateur $\approx 0.03 \text{ nm/mm}$," correspondant à 0.78 pm/pixel" la bande spectrale couverte par les 1024 pixels de la barrette de photodiode est d'environ 0.8 nm.

Pour obtenir un spectre d'absorption, trois étapes d'acquisition sont nécessaires.

$L_p(\lambda)$: le spectre enregistré avec le plasma et le laser présents

$L_o(\lambda)$: le spectre enregistré sans le plasma mais avec le laser

$B(\lambda)$: le spectre enregistré sans le plasma ni le laser

Le spectre d'absorption du faisceau laser par le plasma localisé à l'intérieur de la cavité, $\Re(\lambda)$, est déduit de la relation suivante:

$$\Re(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_o(\lambda)} = \frac{L_p(\lambda) - B(\lambda)}{L_o(\lambda) - B(\lambda)} \quad (2-26)$$

Comme $B(\lambda)$ ne représente que le bruit du détecteur et ne possède aucune variation spectrale, les contenus des 1024 pixels sont moyennés pour déduire $B(\lambda)$ qui doit être utilisé dans l'équation (2-26). Les résultats de cette expérience pour la densité des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ dans une décharge à colonne positive d'azote et dans la post-décharge d'azote, et aussi la densité des molécules $N_2(B^3\Pi_g; v''=2)$, mesurées à la fin de la zone de décharge et au maximum de SLA, seront présentés au chapitre 5.

2.7. Interférométrie Micro-onde

L'interférométrie micro-onde est une méthode fiable pour déterminer la densité électronique d'un plasma. Avant de décrire cette technique, nous rappellerons quelques notions sur les interactions onde-plasma.

Si, dans un plasma initialement neutre, on produit une perturbation locale sous la forme d'un excès de charge électrique positive ou négative, le plasma tendra à revenir vers un état d'équilibre de neutralité. Cette perturbation initiale engendre une oscillation pendulaire du plasma autour de son état d'équilibre. Dans ces oscillations, les ions beaucoup plus lourds que les électrons restent pratiquement immobiles tandis que les électrons oscillent. La fréquence de cette oscillation, qui est une fréquence fondamentale dans la physique des plasmas, est appelée la fréquence

plasma et elle est déduite à partir des équations de conservation des particules et de la quantité de mouvement. Cette fréquence est reliée à la densité électronique par la relation suivante [93]:

$$f_{pe}(GHz) = \left(\frac{n_e(x) \cdot e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} \approx 9 \times 10^{-9} (n_e(x))^{1/2} \quad (2-27)$$

Où e est la charge d'électron en coulomb, m_e est la masse d'électron en kg et $n_e(x)$ en m^{-3} est la densité des électrons dans le plasma.

Si la fréquence micro-onde est telle que $f_{\mu o} < f_{pe}$, l'onde sera réfléchiée par les électrons et ne traversera pas le plasma. Dans le cas inverse, si $f_{\mu o} > f_{pe}$, la micro-onde passera à travers le plasma mais son amplitude sera atténuée de même que sa phase sera légèrement modifiée. En mesurant ce déphasage, nous pouvons déduire la densité électronique du milieu. Le déphasage total de l'onde à la fréquence $f_{\mu o}$, après un parcours d dans le plasma est donné par la relation suivante [94]:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{c} \cdot f_{\mu o} \int_0^d \left(1 - \sqrt{1 - \frac{n_e(x)}{n_{\mu o}}} \right) dx \quad (2-28)$$

Où $n_{\mu o} = \frac{10^{18}}{81} f_{\mu o}^2$ en m^{-3} est la densité électronique associée par la relation (2-27) à la fréquence $f_{\mu o}$ [94].

Pour la condition $f_{\mu o} \gg f_{pe}$, $\frac{n_e(x)}{n_{\mu o}} \ll 1$ et donc en première approximation :

$$\sqrt{1 - \frac{n_e(x)}{n_{\mu o}}} \approx 1 - \frac{n_e(x)}{2n_{\mu o}} \quad (2-29)$$

La relation (2-28) s'écrit alors sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= \frac{\pi}{c} \cdot f_{\mu o} \cdot d \cdot \frac{\bar{n}_e}{n_{\mu o}} \\ &\cong 8.5 \times 10^{-25} \cdot f_{\mu o} \cdot d \cdot \bar{n}_e \end{aligned} \quad (2-30)$$

où d en mètre est l'épaisseur du plasma (le diamètre du tube) et $\bar{n}_e$, la densité moyenne des électrons est égal à :

$$\bar{n}_e = \frac{1}{d} \int_0^d n_e(x).dx \quad (2-31)$$

Pour mesurer ce déphasage, nous utilisons un interféromètre à 35 GHz [20,95]. Le schéma de notre dispositif d'expérience est présenté sur la figure 2.15.

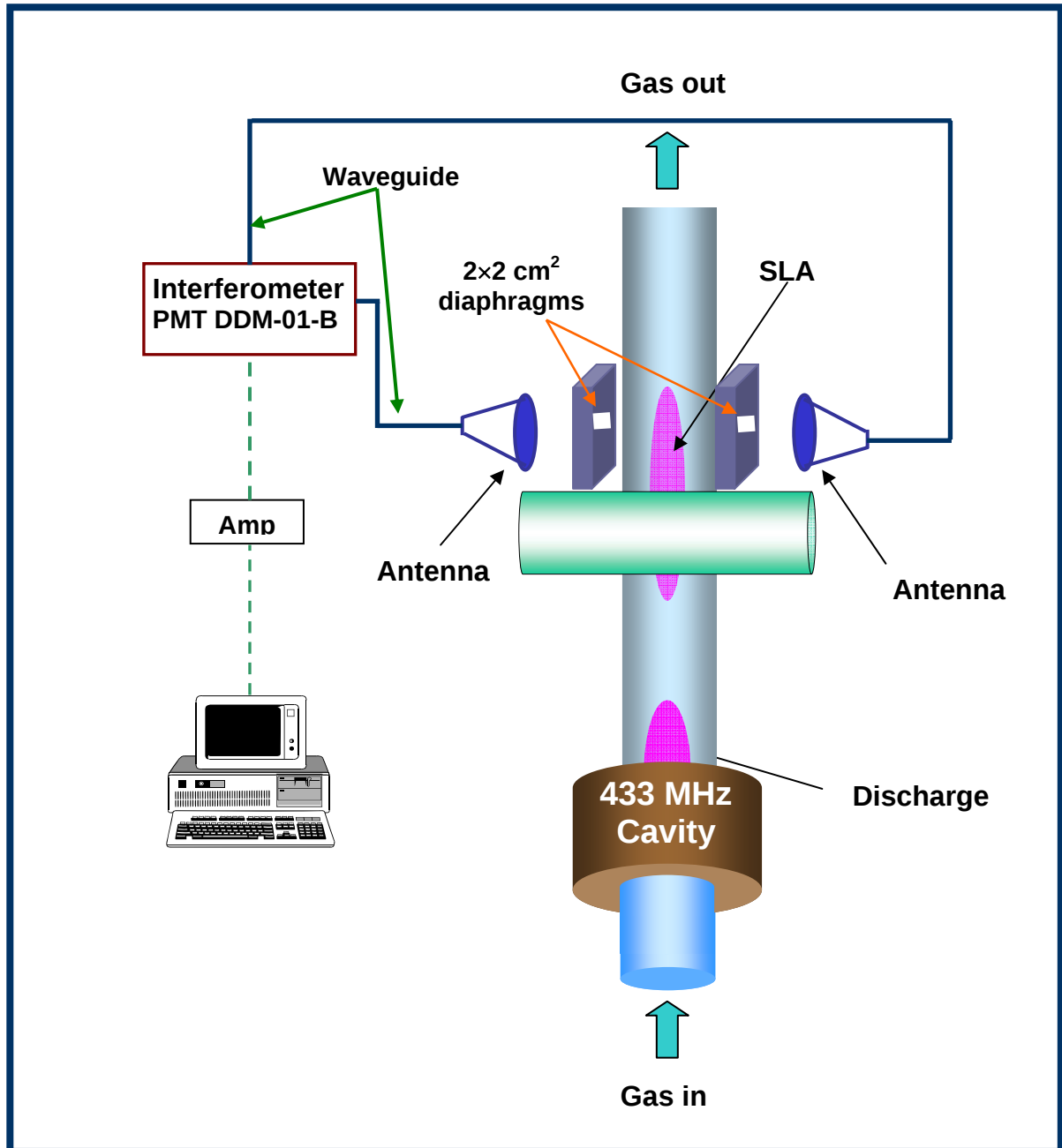


Figure 2.15: Schéma du dispositif pour mesurer la densité électronique avec un interféromètre micro-onde.

Experimental set-up for the electron density measurement by microwave interferometry.

Dans nos expériences, l'interféromètre (PMT DDM-01-B) [95] mesure le déphasage du signal micro-onde qui traverse le plasma via deux guides d'ondes et deux antennes, une émettrice et l'autre réceptrice placées des deux cotés du tube à décharge. Le diamètre du tube à décharge (d) est 38 mm. Pour mesurer la densité moyenne d'électron à chaque position le long du tube, la section de mesure est limitée par un diaphragme de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ d'Aluminium placé en face des antennes. Le signal de sortie de l'interféromètre, proportionnel à la densité électronique est enregistré dans un ordinateur. D'après le constructeur de l'interféromètre, un signal de sortie de 2.75 V correspondrait à une densité moyenne intégrée $d \langle n_e \rangle$ de 10^{15} m^{-2} [95]. La densité moyenne sera donc déduite de la relation:

$$\bar{n}_e (\text{m}^{-3}) = \left(\frac{\Delta V}{2.75} \right) \times \frac{10^{15}}{d(\text{m})} \quad (2-32)$$

Où ΔV est la variation du signal enregistré avec et sans le plasma. En déplaçant la cavité 433 MHz le long du tube, nous avons mesuré la densité moyenne des électrons dans différentes positions de la post-décharge. Les résultats de ces expériences seront présentés au chapitre 5.

Chapitre 3

Structures des spectres moléculaires et le procédé de simulation

3.1. Introduction

La détermination de la densité des espèces dans différents niveaux vibrationnels ainsi que l'évolution de la température rotationnelle du niveau constituent l'objet principal de nos travaux. Ces données sont ensuite utilisées pour déduire l'évolution axiale de la densité de ces espèces le long du tube à plasma pour mieux comprendre le rôle de chaque espèce dans la formation de la zone d'ionisation secondaire. Pour traiter correctement nos spectres expérimentaux, nous avons été amenés à faire des simulations de spectres des quatre transitions électroniques suivante de l'azote:

- Le 1^{er} système négatif de l'ion, (1^-), qui correspond à la transition $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' - X^2\Sigma_g^+, v'')$ dans le domaine spectral compris entre 325 et 585 nm. Nous avons enregistré des spectres, aussi bien d'émission que d'absorption, de cette transition.
- Le 1^{er} système positif de la molécule N_2 , (1^+), qui correspond à la transition $N_2(B^3\Pi_g, v' - A^3\Sigma_u^+, v'')$ dans le domaine spectral compris entre 530 et 1050 nm. De même, nous avons traité les spectres d'émission et d'absorption de ce système.

- Le 2^{ème} système positif de la molécule N_2 , (2^+), qui correspond à la transition $N_2(C^3\Pi_u, v' - B^3\Pi_g, v'')$ dans le domaine spectral compris entre 280 et 500 nm.
- Le système Lyman-Birge-Hopfield (LBH), qui correspond à la transition $N_2(a^1\Pi_g, v' - X^1\Sigma_g^+, v'')$ dans le domaine spectral compris entre 120 et 200 nm.

D'une façon générale, les paramètres de simulation sont ajustés pour reproduire au mieux les spectres expérimentaux. Ces paramètres nous permettent ensuite de déduire la distribution rotationnelle et la densité des molécules dans les niveaux supérieur (v'), ou inférieur (v''), suivant qu'il s'agit d'un spectre d'émission ou d'absorption. Pour reproduire les spectres, nous avons adapté à notre cas un programme écrit précédemment pour simuler les spectres $b^3\Pi - a^3\Pi$ de la molécule CO [143,144].

Le procédé du calcul est similaire pour toutes les transitions mentionnées ci-dessus, sauf les règles de sélection des transitions et les constantes spectroscopiques qui sont spécifiques de chacune des transitions.

Avant d'aborder la particularité de chacun des systèmes de transitions d'azote, nous rappelons quelques notions théoriques. Ces notions ont été extraits des références [78,96,114].

3.2. Rappel théorique

L'approximation de Born-Openheimer, permettant de dissocier le mouvement des électrons de celui des noyaux immobiles, permet de traiter séparément les différents degrés de liberté. L'énergie interne totale, T_{in} , d'une molécule dans un état donné s'écrit donc comme la somme des énergies électronique, T_e , vibrationnelle, $G(v)$, et rotationnelle, $F(J)$:

$$T_{in} = T_e + G(v) + F(J) \quad (3-1)$$

v et J sont respectivement les nombres quantiques vibrationnels et rotationnels. Les termes d'énergie vibrationnelle et rotationnelle peuvent s'écrire :

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots \quad (3-2)$$

$$F(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + H_v J^3(J + 1)^3 + \dots \quad (3-3)$$

Où ω_e en cm^{-1} , est le nombre d'onde de vibration associé à l'oscillateur harmonique des molécules et $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$ en cm^{-1} , sont les nombres d'onde de vibration liés à l'anharmonicité de la vibration de la molécule. B_v , D_v et H_v en cm^{-1} , sont les constantes rotationnelles.

Pour une transition électronique donnée, en calculant les termes $G(v)$ et $F(J)$ pour chacun des niveaux supérieur et inférieur d'une transition, nous déduisons les fréquences (où les nombres d'onde en cm^{-1}) des raies rotationnelles de la transition :

$$\nu(v', v'', J', J'') = T_e' - T_e'' + (G'(v') - G''(v'')) + (F'(J') - F''(J'')) \quad (3-4)$$

Les nombres quantiques (v', J') et (v'', J'') désignent respectivement les nombres quantiques dans le niveau d'énergie supérieur et inférieur.

Ainsi, suivant la valeur de $\Delta J = J' - J''$, cinq types de branches de rotation sont définies :

- branche O pour laquelle $\Delta J = -2$
- branche P pour laquelle $\Delta J = -1$
- branche Q pour laquelle $\Delta J = 0$
- branche R pour laquelle $\Delta J = +1$
- branche S pour laquelle $\Delta J = +2$

3.2.1. Structure électronique

Dans le cas d'une molécule diatomique, les électrons se meuvent dans un champ électrostatique qui est symétrique autour de l'axe internucléaire des noyaux. La précession autour de cet axe représente le moment orbital électronique $\vec{L}$. Le nombre quantique magnétique M_L est défini tel que :

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L \quad (3-5)$$

En définissant le nombre quantique Λ associé à la projection du moment orbital électronique ($\vec{L}$) sur l'axe internucléaire, $\vec{\Lambda}$, nous pouvons classer les états électroniques.

$$\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \dots, L \quad (3-6)$$

Où les valeurs $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ correspondent aux états électroniques $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

Les états $\Pi, \Delta, \Phi, \dots$ sont doublement dégénérés car il y a deux valeurs possibles de $M_L = +\Lambda$ et $-\Lambda$. L'état Σ est donc un état non dégénéré.

Comme pour les atomes à plusieurs électrons, les spins de chaque électron se couplent pour donner la résultante du moment de spin électronique, $\vec{S}$. La projection de $\vec{S}$ sur l'axe internucléaire est défini par le nombre quantique Σ (à ne pas confondre avec le symbole Σ pour l'état $\Lambda = 0$) :

$$\Sigma = M_S = S, S-1, S-2, \dots, -S \quad (3-7)$$

Σ peut avoir $(2S+1)$ valeurs possibles pour $\Lambda > 0$. Pour les états électronique $\Lambda = 0$ (Σ), la projection de $\vec{S}$ sur l'axe internucléaire n'est pas définie car il n'y a pas d'influence du champ électrostatique sur le spin.

Le moment orbital total, $\vec{\Omega}$, est formé par le couplage des vecteurs $\vec{L}$ et $\vec{S}$. Le nombre quantique Ω est donc définie par la somme des nombres quantiques Λ et Σ .

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (3-8)$$

Les différents moments angulaires (le moment orbital électronique, $\vec{L}$, le moment spin électronique, $\vec{S}$, et le moment cinétique de rotation des noyaux, $\vec{R}$) peuvent se coupler de plusieurs façons. Ces différents cas de couplage ont été classifiés par Hund. Les deux cas (a) et (b) de Hund qui sont d'un intérêt particulier et le plus souvent rencontrés seront décrits dans la suite.

3.2.1.1. Cas (a) de Hund

Dans le cas (a), mieux adapté aux J faibles dans les états $\Lambda > 0$, le moment orbital électronique, $\vec{L}$, ayant une précession rapide autour de l'axe internucléaire, et le spin électronique, $\vec{S}$, sont couplés au champ électrostatique créé par les noyaux. Ce couplage, $\vec{\Omega} = \vec{L} + \vec{S}$, est ensuite combiné avec le moment cinétique de rotation des noyaux, $\vec{R}$, pour donner le moment orbital total, $\vec{J} = \vec{\Omega} + \vec{R}$. La rotation de la molécule s'effectue donc autour de $\vec{J}$ à une vitesse lente devant la précession de $\vec{S}$ autour de l'axe internucléaire. Dans ce cas, le nombre quantique J est caractéristique d'un niveau rotationnel et peut prendre les valeurs :

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (3-9)$$

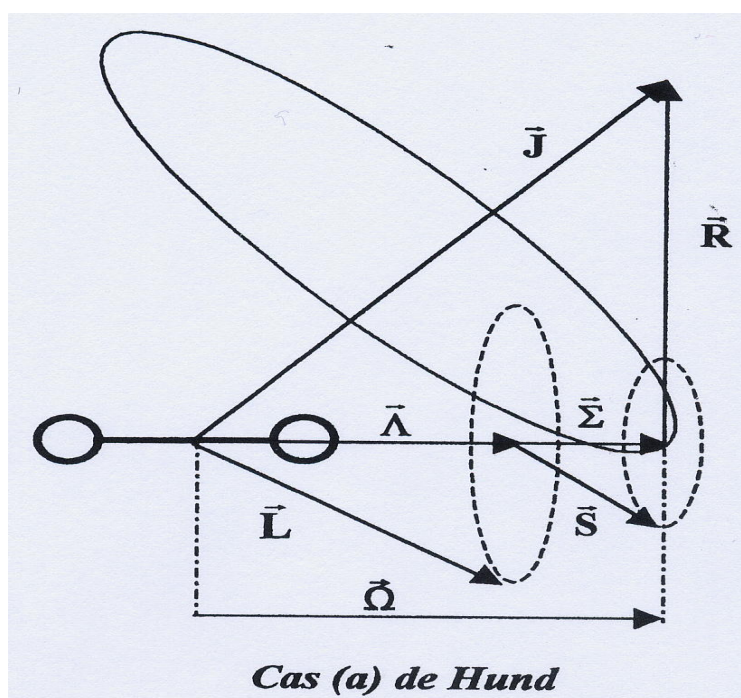


Figure 3.1 : Représentation vectorielle du cas de couplage (a) de Hund.
Vector diagram of Hund's case (a).

3.2.1.2 Cas (b) de Hund

Dans ce cas (b), le champ magnétique créé par la rotation des noyaux autour du vecteur $\vec{R}$ peut découpler le moment spin électronique $\vec{S}$ du moment orbital électronique $\vec{L}$. Il n'y a donc pas de couplage spin-orbite et les vecteurs $\vec{\Sigma}$ et $\vec{\Omega}$ ne sont plus définis. La projection $\vec{L}$ sur l'axe internucléaire, $\vec{\Lambda}$, est combinée au vecteur du moment de rotation des noyaux, $\vec{R}$, pour donner le vecteur $\vec{N} = \vec{\Lambda} + \vec{R}$.

Ce vecteur se couple ensuite avec le vecteur du moment de spin électronique, $\vec{S}$, pour produire le moment orbital total, $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$. Le nombre quantique J est définie tel que :

$$J = N - S, \dots, N + S \quad (3-10)$$

Ce type de couplage décrit les états $\Sigma(\Lambda = 0)$ et dans des molécules légères ayant une forte vitesse de rotation.

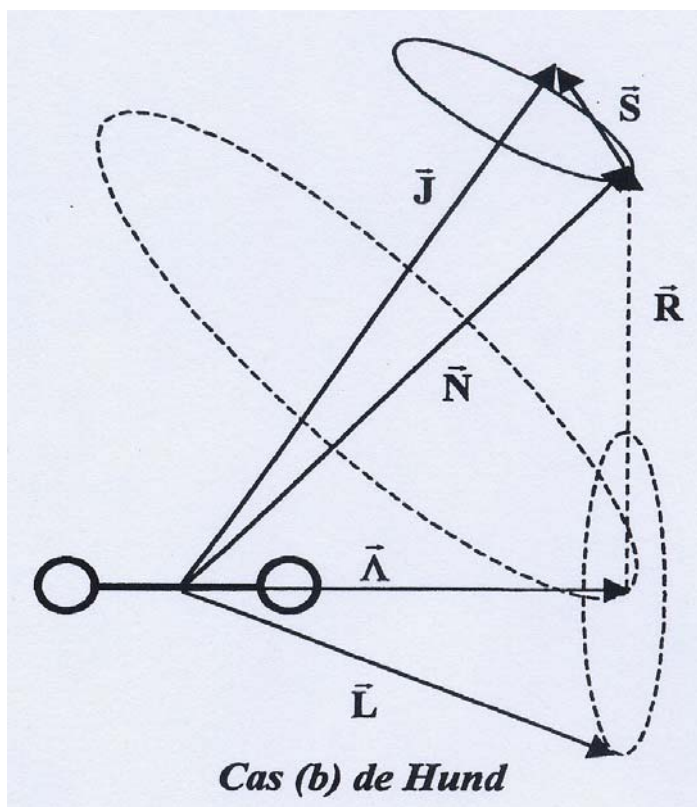


Figure 3.2 : Représentation vectorielle du cas de couplage (b) de Hund.
Vector diagram of Hund's case (b).

En pratique, il est fréquent que les états rotationnels de basse énergie dans un niveau vibrationnel appartiennent au cas (a) de Hund alors que les états rotationnels d'énergie plus haute sont en accord avec le cas (b). Dans ce cas là, ils appartiennent au cas intermédiaire (a)-(b). La force du couplage spin-orbite est définie par la constante $Y = \frac{A_v}{B_v}$ [96,114], où A_v est la constante d'interaction spin-orbite. Si $|Y|$ est grand, l'état électronique se rapproche du cas (a) de Hund alors que si $|Y|$ tend vers zéro, il appartient plutôt au cas (b) de Hund.

Dans les parties suivantes, nous décrivons d'abord la particularité de chacune des transitions étudiées et ensuite le procédé général du programme pour calculer les énergies dans les différents niveaux vibrationnels ainsi que le programme pour le calcul d'intensité seront présentés.

3.3. Particularité de chacun des systèmes de transitions d'azote

3.3.1. Spectre de la transition 1^{er} négative d'azote

Les états supérieur et inférieur du système 1^{er} négatif $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' - X^2\Sigma_g^+, v'')$ ont la symétrie $^2\Sigma$ et appartiennent strictement au cas (b) de Hund. Par ailleurs, d'après les règles de sélection [96], la transition $\Delta N = 0$ est interdite et existent seulement les transitions $\Delta N = \pm 1$. La figure 3.3 montre les premières transitions des branches P et R et leurs dénominations. Comme il se voit sur cette figure, à cause d'interaction spin-rotation, chaque niveau rotationnel est dédoublé en deux sous-niveaux avec $J = N + 1/2$ et $J = N - 1/2$ pour un N donné. La séparation énergétique des deux sous-niveaux, caractérisée par la constante γ , est très petite comparée à la séparation entre les niveaux rotationnels successifs. Les énergies rotationnelles dans ces sous-niveaux sont données par les relations :

$$F_1(N) = B_v * N * (N + 1) + D_v * N^2 * (N + 1)^2 + 1/2 * \gamma * N \quad (3-11)$$

$$F_2(N) = B_v * N * (N+1) + D_v * N^2 * (N+1)^2 - 1/2 * \gamma * (N+1) \quad (3-12)$$

Où B_v , D_v et γ (en cm^{-1}) sont les constantes rotationnelles du niveau vibrationnel v [92]. La séparation énergétique des sous-niveaux, $\Delta F_{12}(N) = \gamma(N+1/2)$, augmente donc linéairement avec le nombre quantique de rotation N .

Avec les valeurs de $\gamma' = 2.4 * 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ et $\gamma'' = 9.18 * 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ des niveaux $v=0$ des états $B^2\Sigma_u^+$ et $X^2\Sigma_g^+$ [92], la séparation des deux composantes de chaque raie sera d'autant plus grande que la valeur de N sera plus élevée. Ceci est parfaitement observable dans les spectres d'absorption de la bande 0-0 de cette transition [97 et voir § 5.B.4].

L'intensité d'une raie entre les niveaux J' et J'' est donnée par la relation suivante.

$$I_{J''}^J = \Phi * A_{v',v''} * S_{J',J''} * n_N \quad (3-13)$$

Où $A_{v',v''}$ en s^{-1} est la probabilité de transition entre les vibrationnels v' et v'' [38]. $\Phi = 1/3$ où $2/3$ est le poids statistique des niveaux provenant du spin nucléaire $I=1$ de $^{14}\text{N}_2$ [96] et qui conduit à l'alternance $2:1$ ($\frac{I+1}{I}$) de l'intensité des raies rotationnelles. Un niveau N'' pair de l'état $X^2\Sigma_g^+$ sera deux fois plus peuplé que celui avec N'' impair [98]. $S_{J',J''}$ est le facteur Holn-London qui détermine la force de la raie et dans le cas de la transition $^2\Sigma_u - ^2\Sigma_g$ est donnée par [96,114]:

$$S_J^P = \frac{J''^2 - 1/4}{J''} \quad S_J^R = \frac{(J''+1)^2 - 1/4}{J''+1} \quad (3-14)$$

La relation (3-14) conduit à une différence entre les intensités des deux comportements de la raie, celle avec $J'' = N''+1/2$ étant légèrement plus intense que celle avec $J'' = N''-1/2$ [96,99].

n_N , la population du niveau rotationnel est donnée par la relation:

$$n_N = N(v) * \frac{\exp(-\frac{F_N}{kT_{rot}})}{(kT_{rot} / B_v)} \quad (3-15)$$

Où $N(v)$ est la population totale du niveau vibrationnel considéré et k , T_{rot} (K) sont respectivement la constante de Boltzmann et la température rotationnelle.

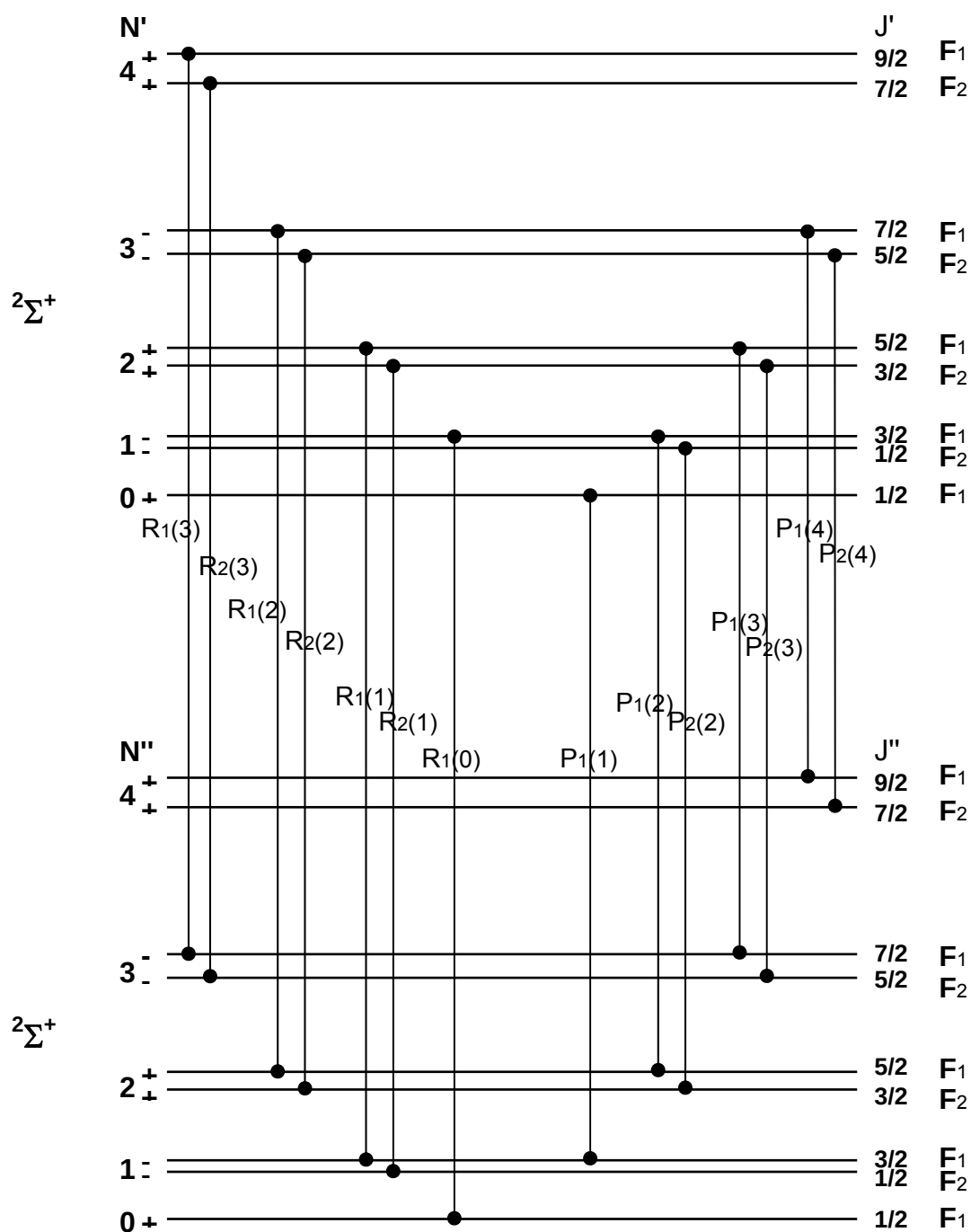


Figure 3.3: Diagramme schématique des premières branches d'une transitions $^2\Sigma_u^+ - ^2\Sigma_g^+$.

The diagram of the first branches of a $^2\Sigma_u^+ - ^2\Sigma_g^+$ transition.

3.3.2. Spectre de la transition 1^{er} positive d'azote

Il s'agit de la transition $N_2(B^3\Pi_g, v' - A^3\Sigma_u^+, v'')$. L'état électronique inférieur, $A^3\Sigma_u^+$, est décrit par le cas (b) de Hund ($\Lambda = 0$). Cet état à un spin électronique $S=1$ et est donc un état triplet et chaque niveau rotationnel (N'') est formé de trois sous-niveaux. L'état électronique supérieur, $B^3\Pi_g$, appartient à un cas intermédiaire de Hund et étant aussi un triplet, il se compose de trois sous-niveaux $F_1(^3\Pi_{0g})$, $F_2(^3\Pi_{1g})$ et $F_3(^3\Pi_{2g})$, pour lesquels le moment angulaire vaut respectivement $J'=N'+1$, N' et $N'-1$. Le moment angulaire électrique de cet état étant $\Lambda=1$ (état Π) chacun des niveaux rotationnels possède deux sous-niveaux ; dédoublement Λ . Les écarts énergétiques des sous-niveaux Λ -doublé de l'état $B^3\Pi_g$ sont de l'ordre de quelques dixièmes de cm^{-1} [100,114] et sont faibles par rapport à la séparation des niveaux rotationnels successifs [100]. Les énergies rotationnelles pour chacun de ces états $F'_i(N')$, $F''_i(N'')$ ($i=1,2,3$) sont calculées à partir des éléments de matrice d'Hamiltonian et les constantes spectroscopiques de Roux et Michaud [101]. Les relations pour la constante du couplage spin-orbite (Y) sont pris de Kovacs [114].

La figure 3.4 donne une représentation schématique de la structure rotationnelle des différentes branches de cette transition. Dans chacune des sous-bandes, il y a 9 branches, ce qui constitue un total de 27 branches pour l'ensemble de la transition. Les branches se classent en 9 branches principales P_{ii} , Q_{ii} , R_{ii} et 18 branches satellites P_{ij} , Q_{ij} , R_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$).

L'intensité des raies est déduite à partir de la relation (3-13). Les facteur Holn-London, $S_{J',J''}$, des raies sont donnés par Kovacs [114]. Les coefficients d'Einstein des bandes $v'-v''$ sont pris de l'article de Piper *et al* [103].

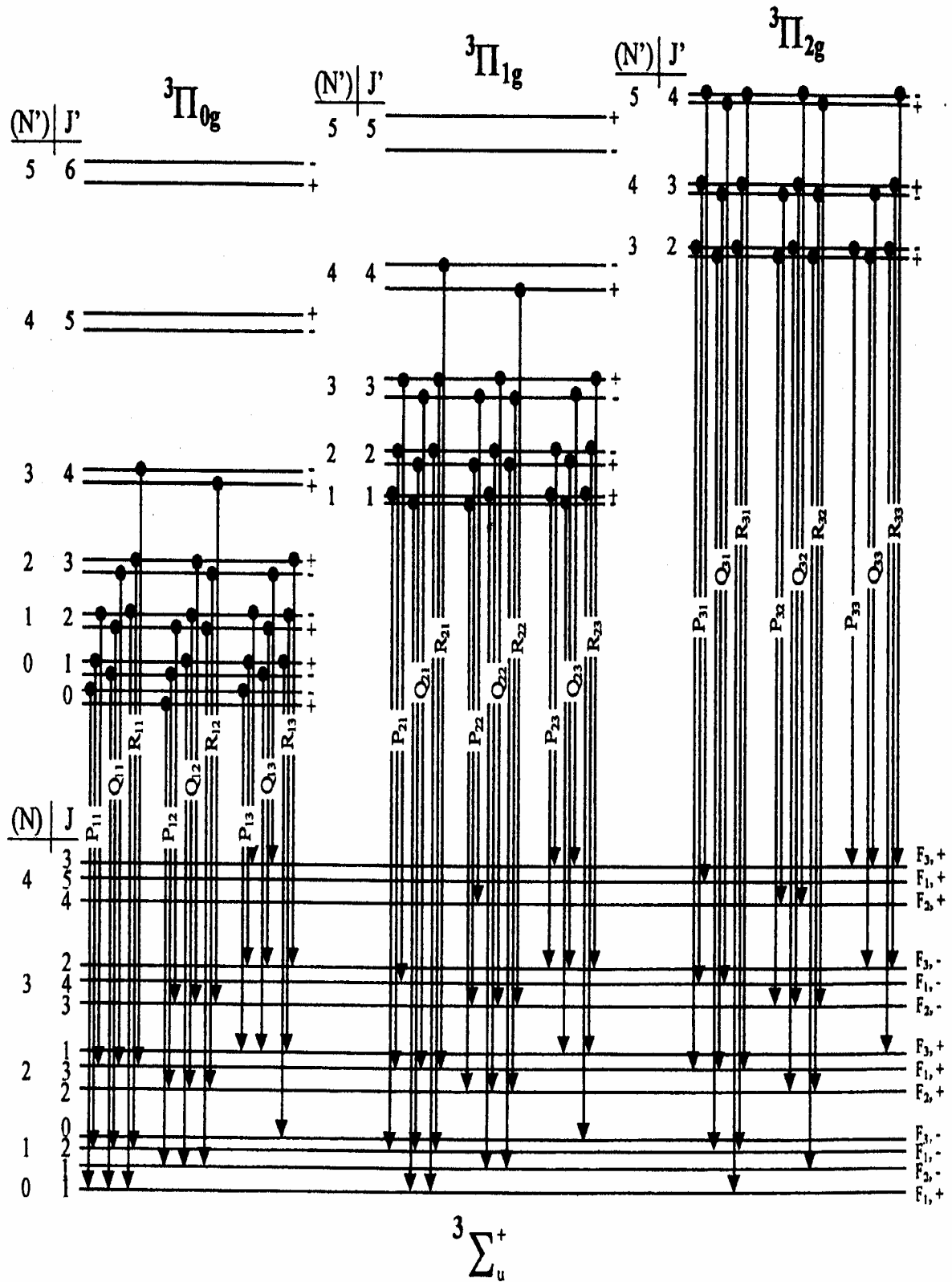


Figure 3.4: Diagramme schématique des premières branches d'une transition ${}^3\Pi_g - {}^3\Sigma_u^+$.

The diagram of the first branches of a ${}^3\Pi_g - {}^3\Sigma_u^+$ transition.

3.3.3. Spectre de la transition 2^{ème} positive d'azote

Pour cette transition $N_2(C^3\Pi_u, v' - B^3\Pi_g, v'')$, les états supérieur et inférieur sont du type $^3\Pi$. Les deux états passent du cas (a) de Hund pour les niveau rotationnels bas, au cas (b) de Hund pour les rotationnels élevés [96]. Il y a donc trois sous-bande principales $F_{1,1}(^3\Pi_0 - ^3\Pi_0)$, $F_{2,2}(^3\Pi_1 - ^3\Pi_1)$, $F_{3,3}(^3\Pi_2 - ^3\Pi_2)$ et dans chaque sous-bandes deux branches fortes P et R et sauf pour le cas de $F_{1,1}(^3\Pi_0 - ^3\Pi_0)$ une branche faible Q . La figure 3.5 montre les différentes branches de cette transition. Les niveaux rotationnels des deux états étant dédoublés (dédoublement Λ), chacune des raies rotationnelles a également deux composantes.

Roux *et al* [104] ont calculé les éléments de matrice d'Hamiltonian concernant cette transition. Le calcul de l'énergie des niveaux rotationnels, $F'_i(N')$, $F''_i(N'')$ ($i = 1,2,3$), peut donc être réalisé à l'aide de ces éléments, les constantes spectroscopiques données par ces auteurs [104] et le calcul de la constante du couplage spin-orbite, Y , de Kovacs [114].

L'intensité des raie est calculée à partir de la relation (3-13) et avec les facteurs Holn-London, $S_{J',J''}$, calculés à l'aide des tables de Kovacs [114] et les probabilités de transition entre les niveaux v' et v'' ($A_{v',v''}$) données par Lothus et Krupenie [38]. Compte tenu du spin nucléaire $I = 1$ de l'azote [96], les poids statistiques des niveaux Λ -doublés sont différents et il existe un facteur 2 entre les intensités des deux composantes Λ -doublés de chacune des raies. Toutefois, les écarts entre les niveaux Λ -doublés sont faibles et la résolution de nos spectrographes ne permet pas de résoudre les deux composantes.

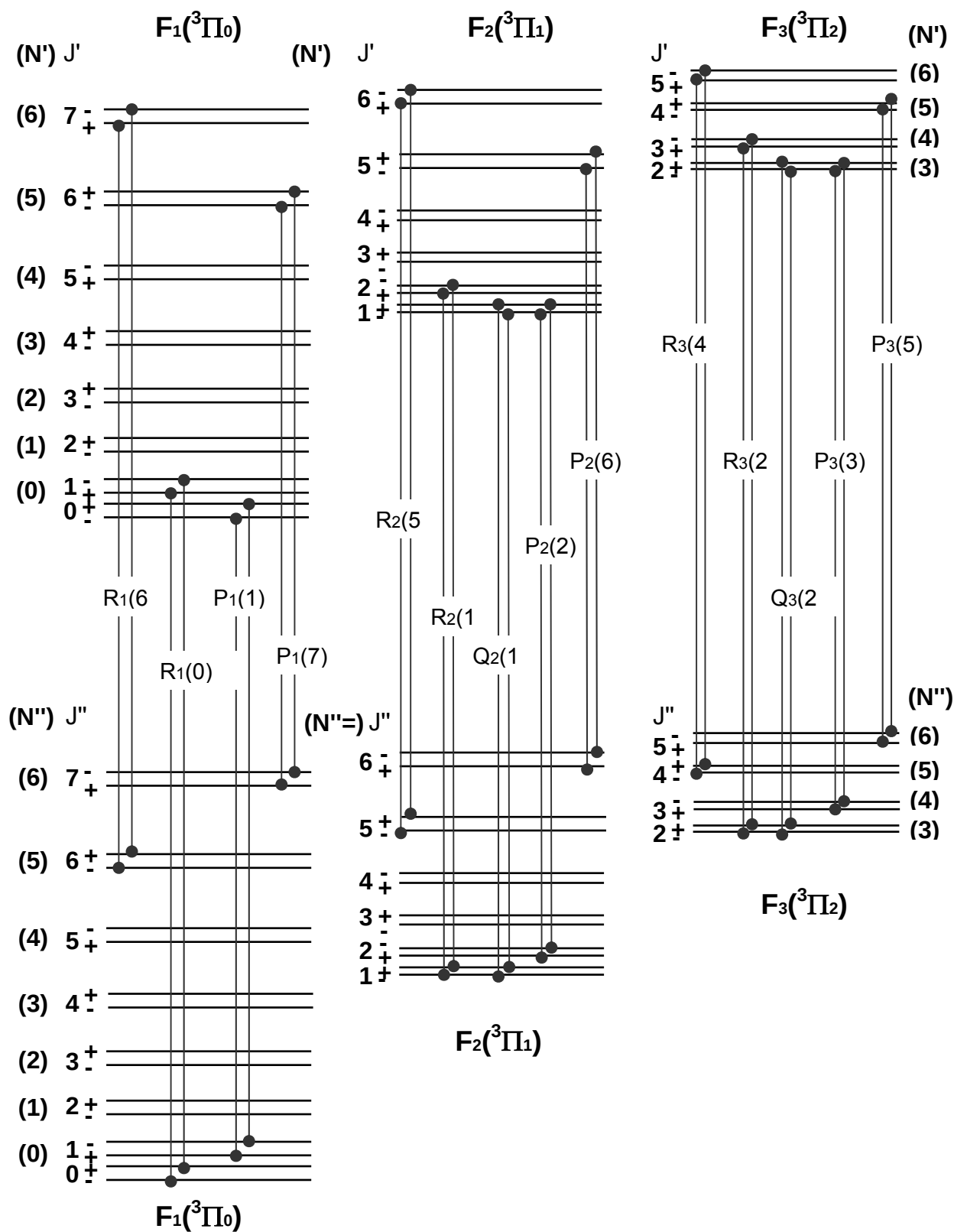


Figure 3.5: Diagramme schématique des premières branches d'une transition ${}^3\Pi_u - {}^3\Pi_g$.

The diagram of the first branches of a ${}^3\Pi_u - {}^3\Pi_g$ transition.

3.3.4. Spectre de la transition Lyman-Birge-Hopfield

Une transition dipolaire électrique entre deux niveaux de symétrie "g" (comme $^1\Pi_g$ et $^1\Sigma_g^+$) étant interdite, le système Lyman-Birge-Hopfield, $N_2(a^1\Pi_g, v' - X^1\Sigma_g^+, v'')$, ne peut contenir que des contributions du moment quadripolaire électrique (avec la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$) et du moment dipolaire magnétique (avec la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$) [105]. Cette transition contient donc cinq branches O , P , Q , R , et S suivant les valeurs $\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$. Les branches P , Q et R ont des contributions des moments quadripolaire électrique et dipolaire magnétique alors que les branches O et S ne résultent que de la transition quadripolaire pure. La Figure 3.6 montre le diagramme schématique de cette transition.

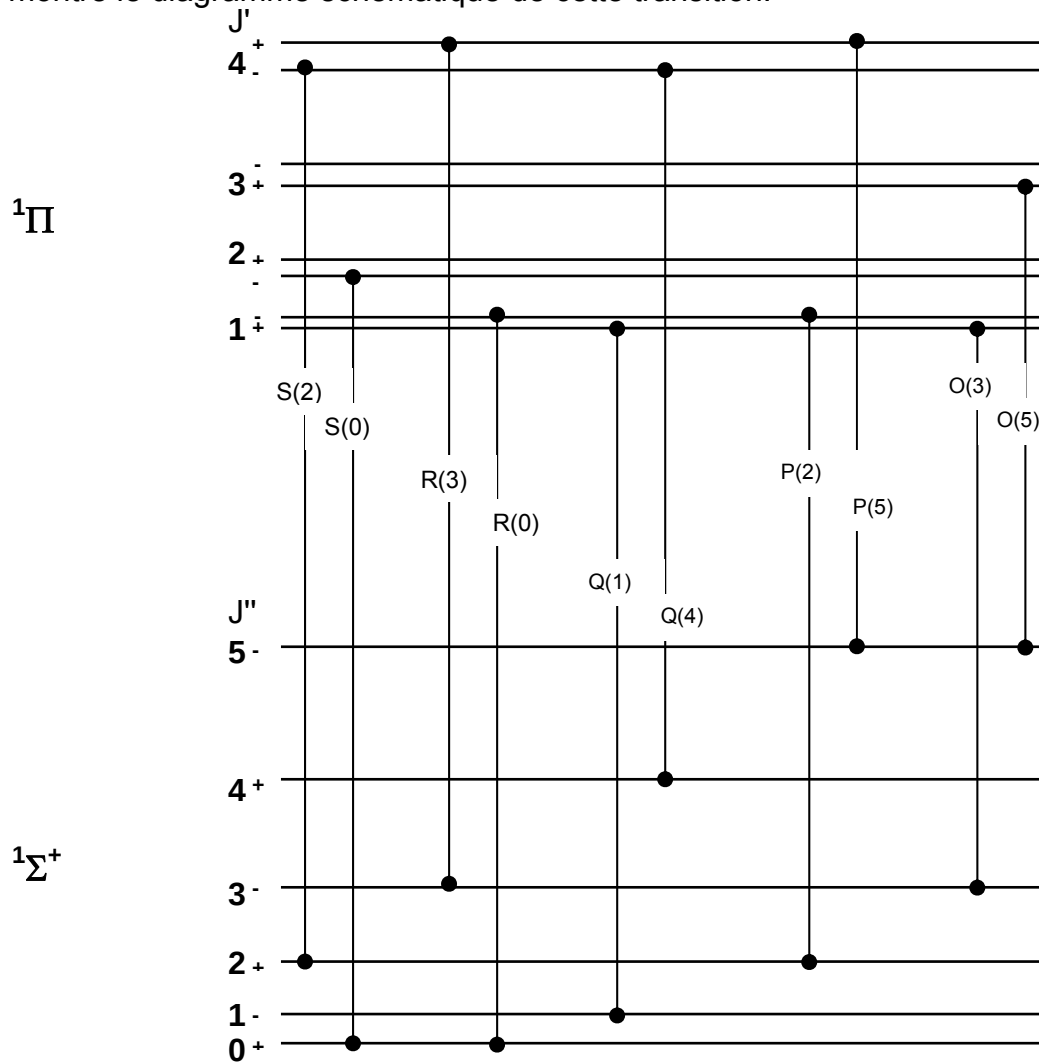


Figure 3.6: Diagramme schématique des premières branches d'une transition $^1\Pi_g - ^1\Sigma_g^+$.

The diagram for the first branches of a $^1\Pi_g - ^1\Sigma_g^+$ transition.

L'étude théorique de Chiu [106] a permis de déterminer le rapport entre les contributions du moment quadripolaire électrique (Q_e) et du moment dipolaire magnétique (D_m) à l'intensité des différentes branches. Le tableau 3.1 présente les forces des raies, S_J , pour les deux types de transitions.

Les branches	S_J (Quadripolaire électrique)
$O(J)$	$Q_e^2 4J(J-2)/3(2J-1)$
$P(J)$	$Q_e^2 2(J+1)/3$
$Q(J)$	$Q_e^2 2(2J+1)/(2J-1)(2J+3)$
$R(J)$	$Q_e^2 2J/3$
$S(J)$	$Q_e^2 4(J+1)(J+3)/3(2J+3)$

Les branches	S_J (Dipolaire magnétique)
$P(J)$	$D_m^2 (J-1)$
$Q(J)$	$D_m^2 (2J+1)$
$R(J)$	$D_m^2 (J+1)$

Tableau 3.1 : Les forces des raies pour les contributions Q_e et D_m des différentes branches de la transition LBH.

The line strengths for the Q_e and D_m contributions to different branches of the LBH transition.

Q_e et D_m correspondent respectivement aux éléments des matrices vibrationnels pour les transitions quadripolaire électrique et dipolaire magnétique. Un rapport

$\frac{Q_e^2}{D_m^2} = 0.33$, a été estimé par Vanderslice *et al* [107], pour la bande $\nu' = 5 \rightarrow \nu'' = 0$

($\lambda_{5-0} = 129.8$ nm). D'après ces auteurs, ce rapport varie avec la longueur d'onde

suivant la relation : $(\frac{Q_e^2}{D_m^2})_\lambda = 0.33 \times (\frac{129.8}{\lambda})^4$.

Les probabilités de transitions, $A_{v',v''}$, pour ce système LBH ont été calculées par Shemansky [108]. La durée de vie radiative de l'état $a^1\Pi_g$ considérée par cet auteur était de 140-160 μs [109,110]. Mais il est maintenant admis que cette durée de vie radiative est de 56 μs [111,112]. Les probabilités de transitions de [108] ont donc été renormalisées à l'aide de la relation:

$$A_{v',v''}^n = \left(\frac{\tau^a}{\tau^n}\right) \times A_{v',v''}^a \quad (3-16)$$

où $A_{v',v''}^a$, $A_{v',v''}^n$ sont les anciens et nouvelles probabilités de transitions, et $\left(\frac{\tau^a}{\tau^n} = 2.68\right)$ est le rapport des durées de vie radiative.

Pour calculer les énergies rotationnelles et vibrationnelles des états supérieurs et inférieurs de la transition $N_2(a^1\Pi_g, v' - X^1\Sigma_g^+, v'')$, les données spectroscopiques de la référence [113], ont été utilisées. Dans la région spectrale 120-190 nm, nos spectres expérimentaux contiennent aussi les deux transitions atomiques ($3s^2P \rightarrow 2p^3^2P^0$) et ($3s^2P \rightarrow 2p^3^2D^0$) aux longueurs d'onde 174.2-174.5 nm et 149.2-149.5 nm [76]. La contribution de ces raies sera donc considérée dans le programme de simulation du spectre.

3.4. Le procédé de simulation de spectres

Pour chacune des transitions, la simulation est réalisée à l'aide des deux programmes principaux :

- Le programme de calcul des énergies dans l'ensemble des sous-niveaux rotationnels des niveaux v' et v'' de la transition électronique considérée.
- Le programme pour calculer les intensités des différentes branches, suivi de la reconstitution du spectre en tenant compte de la résolution spectrale du système d'acquisition du spectre expérimental.

3.4.1. Programme de calcul des énergies

Ce programme contient les cinq étapes suivantes (voir figure 3.7) :

i) Calcul des constantes vibrationnelles de l'état supérieur

Dans cette procédure les différentes constantes spectroscopiques, nécessaires pour déterminer les énergies des différents niveaux vibrationnels de l'état supérieur (v'), sont calculées.

ii) Calcul des constantes vibrationnelles de l'état inférieur

Dans cette procédure les différentes constantes spectroscopiques, nécessaires pour déterminer les énergies des différents niveaux vibrationnels dans l'état inférieur (v''), sont calculées.

iii) Calcul des énergies rotationnelles de l'état supérieur

Cette procédure calcule les énergies des niveaux et sous-niveaux rotationnels de l'état supérieur.

iv) Calcul des énergies rotationnelles de l'état inférieur

Cette procédure calcule les énergies des niveaux et sous-niveaux rotationnels de l'état inférieur.

v) Calcul du nombre d'onde des raies

La fréquence de chaque raie rotationnelle permise par la règle de sélection est calculée à partir des énergies calculées dans chacun des sous-niveaux rotationnels des états supérieur et inférieur. Les données sont ensuite enregistrées dans un fichier avec les nombres quantiques et les noms de branches associés à chaque raie. Les données concernant les constantes spectroscopiques, le coefficient d'Einstein, et la constante spin-orbite sont enregistrées séparément dans un autre fichier.

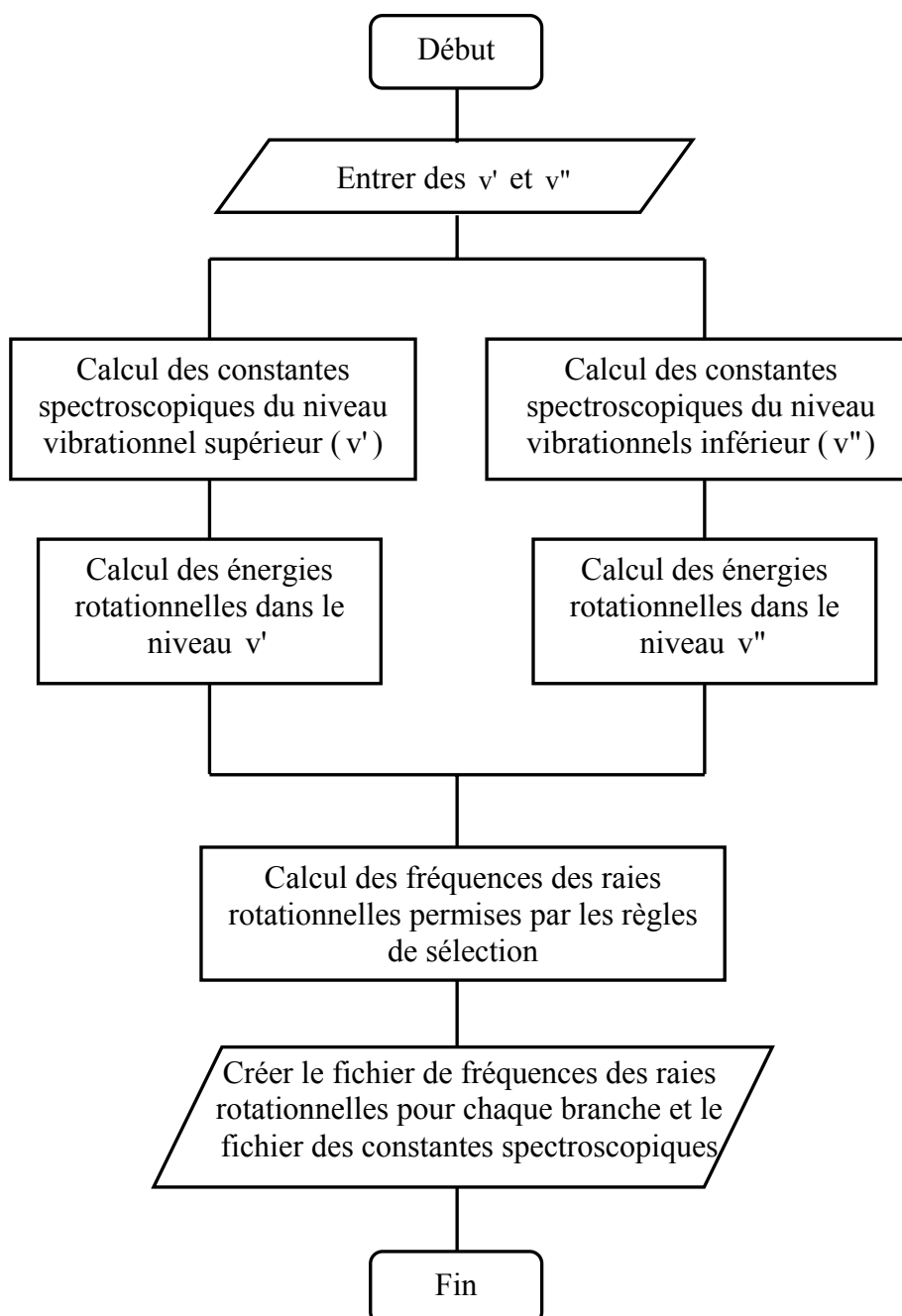


Figure 3.7 : l'algorithme pour calculer les fréquences des raies permises.

The algorithm to calculate the wavenumber of allowed lines.

3.4.2. Programme de calcul des intensités

Dans ce programme les données des constantes vibrationnelles et les fréquences des différentes raies créées par le programme précédent sont utilisées pour calculer les intensités des raies afin de simuler l'ensemble du spectre dans un domaine spectral défini avec une résolution correspondante à la fonction d'appareil expérimental. Afin de reproduire au mieux possible le spectre expérimental, la forme du spectre simulé peut être modifiée en faisant varier les paramètres tels que la température rotationnelle et la population des sous-niveaux vibrationnels. L'algorithme de ce programme, présenté dans la figure 3.8, contient les procédures suivantes :

i) Calcul des forces de raies

Dans cette procédure, les forces de raie de la transition ayant $J'' \leq J_{\max}$ sont calculées pour toutes les raies. Comme pour l'ensemble des états électroniques de l'azote, la constante rotationnelle B_v , est $\approx 2 \text{ cm}^{-1}$, une valeur $J_{\max} = 60$ est suffisante pour tenir compte de tous les niveaux rotationnels; $E_{\max} = B_v J_{\max} (J_{\max} + 1) \cong 7000 \text{ cm}^{-1}$.

ii) Calcul de répartition de population dans les niveaux rotationnels

Avec le paramètre T_r (température rotationnelle) et en tenant compte de l'énergie rotationnelle, $F(J)$, la répartition de population dans les niveaux rotationnels est calculée à l'aide de la relation (3-15). Ce calcul peut être fait pour l'état inférieur (spectre d'absorption) ou supérieur (spectre d'émission).

iii) Calcul des intensités des raies

Le fichier des raies contenant les fréquences des différentes raies des branches créées par le premier programme est lu et à chaque raie est associée la force de raie et la population du niveau rotationnel calculées par la procédure précédente. Les données sont ensuite rangées dans la mémoire de l'ordinateur dont la localisation est identifiée à l'aide d'un pointeur (sous procédure Liste-liée).

iv) Calcul de profil des raies

Quatre sous-procédures peuvent calculer, suivant la demande de l'utilisateur, le profil spectral associé à chacune des raies.

- *Procédure Bâton* : une Largeur spectrale nulle pour la fonction d'appareil
- *Procédure Lorentz* : un profil Lorentzien pour chaque raie
- *Procédure Gaussienne* : un Profil Gaussien pour chaque raie
- *Procédure Largeur expérimentale* : utilise un Profil expérimental pré enregistré pour une raie isolée.

La majorité de nos spectres expérimentaux sont simulés très bien avec un profil Gaussien de la forme :

$$G_n = G_0 * \exp(-4Ln2 * (n^2 / (\Delta / dl)^2)) \quad (3-17)$$

Où Δ et dl (en cm^{-1} où nm) sont respectivement la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la Gaussienne et le pas du spectre simulé. L'intensité I , associée à une raie à la longueur d'onde λ , sera répartie entre $2n+1$ éléments, séparés de dl et centrés sur la valeurs de λ . L'intensité obtenue est ensuite normalisée par la somme de la Gaussienne; $\sum_{-n}^n G_n = G_0 (\Delta / dl) (\sqrt{\pi / 4 \ln 2})$.

v) Reconstitution du spectre

Le nombre de canaux de spectre simulé est calculé à partir des valeurs $\lambda_{\min}$, $\lambda_{\max}$ et dl , par la relation: $n = \frac{(\lambda_{\max} - \lambda_{\min})}{dl}$. Le canal n_i est associé à la longueur d'onde $\lambda_i = \lambda_{\min} + dl.n_i$. L'intensité I_j de chacune des raies, de longueur d'onde λ_j , est répartie entre $2n+1$ canaux autour du canal central n_j . Cette procédure est appliquée pour toutes les raies, en additionnant la contribution des différentes raies pour chacun des canaux. Cet ensemble constituera le spectre simulé.

vi) Trace du spectre

Les spectres expérimentaux et simulés sont normalisés à leur maximum et tracés ensembles sur l'écran d'un ordinateur. Si l'accord n'est pas satisfaisant, on recommence la procédure en modifiant les valeurs de T_r et/ou les populations des

sous-niveaux, jusqu'à ce que le spectre simulé reproduise au mieux que possible le spectre expérimental. Les données peuvent ensuite être enregistrées dans un fichier pour l'utilisation ultérieure.

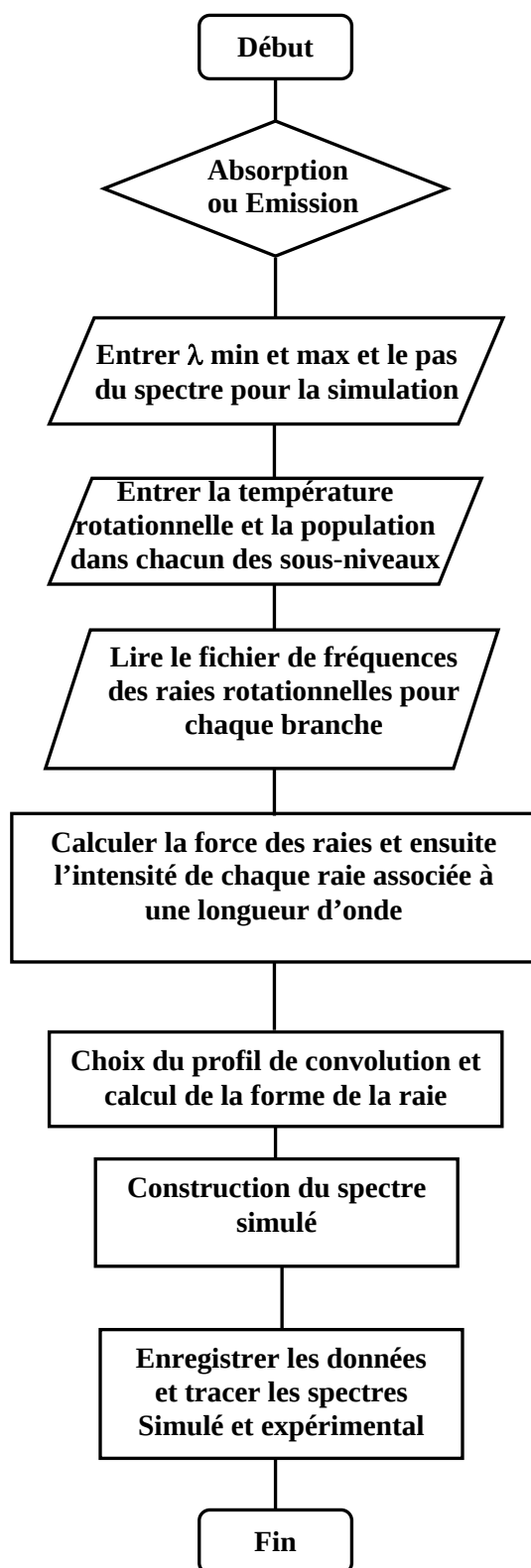


Figure 3.8 : l'algorithme de reconstitution de spectre
The algorithm of the spectral construction.

Chapitre 4

Résultats obtenus dans le plasma 2.45 GHz

4.1. Introduction

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 2, dans nos expériences, la génération du plasma a été faite avec deux sortes de cavité micro-onde. L'une travaillant à la fréquence 433 MHz et l'autre à la fréquence 2450 MHz. Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus par la spectroscopie d'émission pour quelques espèces atomique et moléculaire créées avec la cavité micro-onde à la fréquence 2450 MHz. L'analyse des données concernant l'autre cavité sera présentée dans le chapitre suivant.

La première partie de ce chapitre est consacrée à présenter des mesures de la densité des atomes métastable $N(^2P^0)$. La méthode de traitement ainsi que les résultats obtenus sur le profil axial de la densité de ces atomes le long du tube à écoulement seront discutés. L'observation des molécules d'azote dans l'état $a^1\Pi_g$ dans la région ultra violet du vide et le profil axial de leur densité sera le sujet de la partie suivante. La dernière partie est consacrée à présenter un modèle simple qui permet de déduire la densité absolue des molécules d'azote dans l'état métastable singulet $a'^1\Sigma_u^-$ à partir de celle mesurée de l'état $a^1\Pi_g$.

4.2. Profil de densité des atomes métastable $N(^2P^0)$

Le profil de densité des atomes métastables $N(^2P^0)$ a été réalisé à partir de l'intensité d'émission de la transition interdite de l'azote, $N(^2P^0) \rightarrow N(^4S^0)$ à 346.64 nm. Cette transition interdite, dont la probabilité de transition n'est que $\sim 0.006 \text{ s}^{-1}$ [81], est mélangée avec les transitions moléculaires du 1^{er} système négatif et 2^{ème} système positif de l'azote. Pour mieux identifier la raie, le monochromateur HR1000 équipé de son réseau gravé et travaillant dans le 3^{ème} ordre, a été utilisé. Pour éliminer l'émission dans le visible et l'infrarouge du plasma, un filtre bleu centré à 360 nm (D360) a été placé devant la fente d'entrée du monochromateur. Pour augmenter la sensibilité de détection du système optique, des temps d'acquisition de 750 secondes ont été nécessaires. La figure 4.1 montre les spectres obtenus dans trois positions : $z = 21.5, 27.5$, et 39.5 cm distance du gap de la cavité micro-onde.

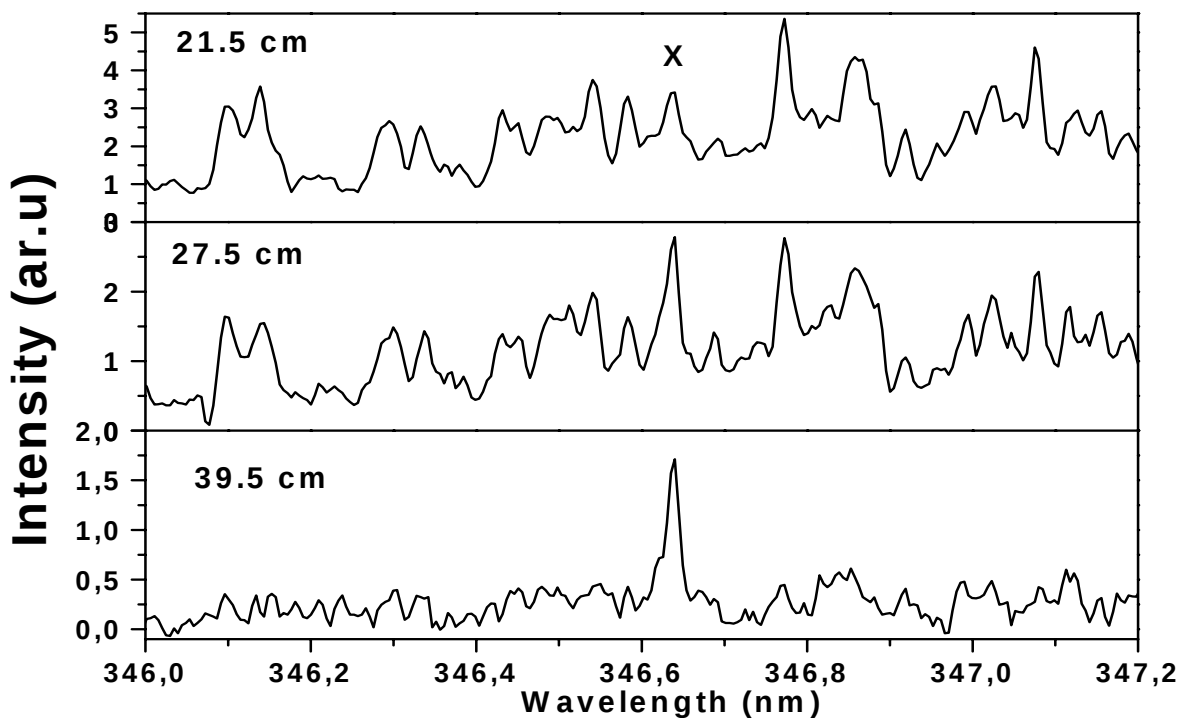


Figure 4.1 : Spectres d'émission aux positions 21.5, 27.5 et 39.5 cm, enregistrés vers 346.6 nm dans le 3^{ème} ordre du monochromateur HR1000 équipé avec son réseau gravé. La position de la raie atomique est identifiée par (X).

Recorded emission spectra around 346.6 nm at the 3rd order of monochromator HR1000 equipped with ruled grating at three positions 21.5, 27.5, and 39.5 cm. (X) indicates the position of the atomic line.

Ces figures montrent clairement la superposition de la raie atomique 346.64 nm au spectre moléculaire. La contribution des transitions moléculaires est très importante proche de la zone de décharge mais elle décroît avec l'augmentation de la distance à la cavité. A 40 cm, l'intensité de la raie atomique devient dominante.

Pour déterminer à chaque position l'intensité de la raie 346.64 nm, nous avons utilisé une procédure de déconvolution de raies en nous servant des positions des raies moléculaires déduites des spectres simulés. La raie atomique se trouve entourée de deux raies moléculaires. La figure 4.2 montre le meilleur ajustement des intensités des trois raies pour les distances 21.5, 27.5 et 39.5 cm du gap.

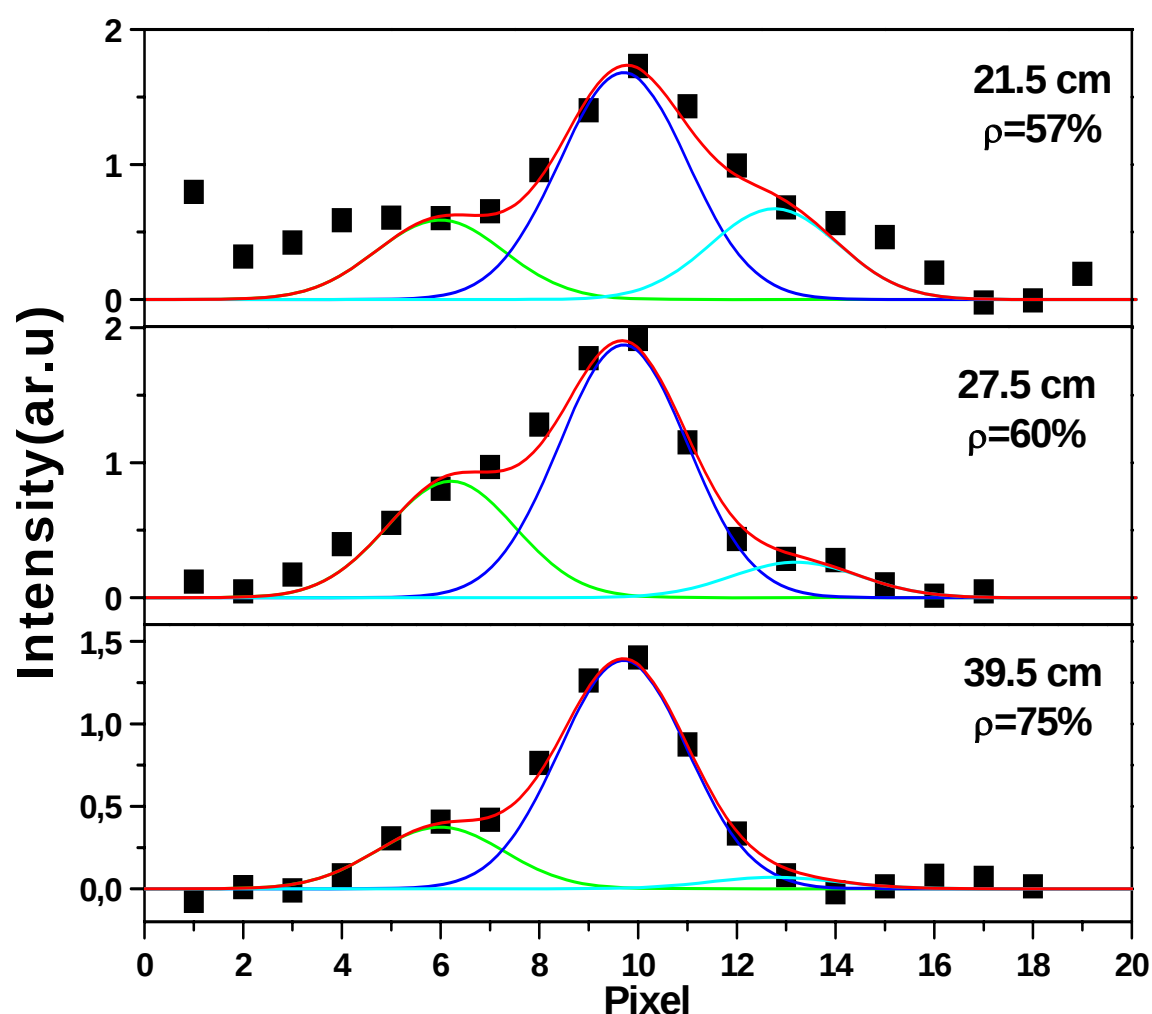


Figure 4.2 : Déconvolution des spectres expérimentaux (■) enregistrés aux positions 21.5, 27.5 et 39.5 cm, par trois raies. ρ est la contribution de la raie atomique à 346.64 nm à l'intensité totale des trois raies.

Deconvolution of experimental spectra (■) with three lines at positions 21.5, 27.5 and 39.5 cm. ρ is the contribution of the 346.64 nm line to the total intensity of the three lines.

A l'aide des spectres enregistrés à différentes positions et en utilisant la calibration en intensité absolue du monochromateur [Voir §2.3.2], transférée au 3^{ème} ordre du monochromateur par comparaison des spectres enregistrés en 1^{er} et 3^{ème} ordre, nous pouvons déduire la densité absolue des atomes métastables $N(^2P^0)$ le long du tube (figure 4.3). Les spectres enregistrés dans l'intervalle 17.5 à 21.5 cm n'ont pas été traités à cause de la très forte intensité des émissions moléculaires dans cette zone.

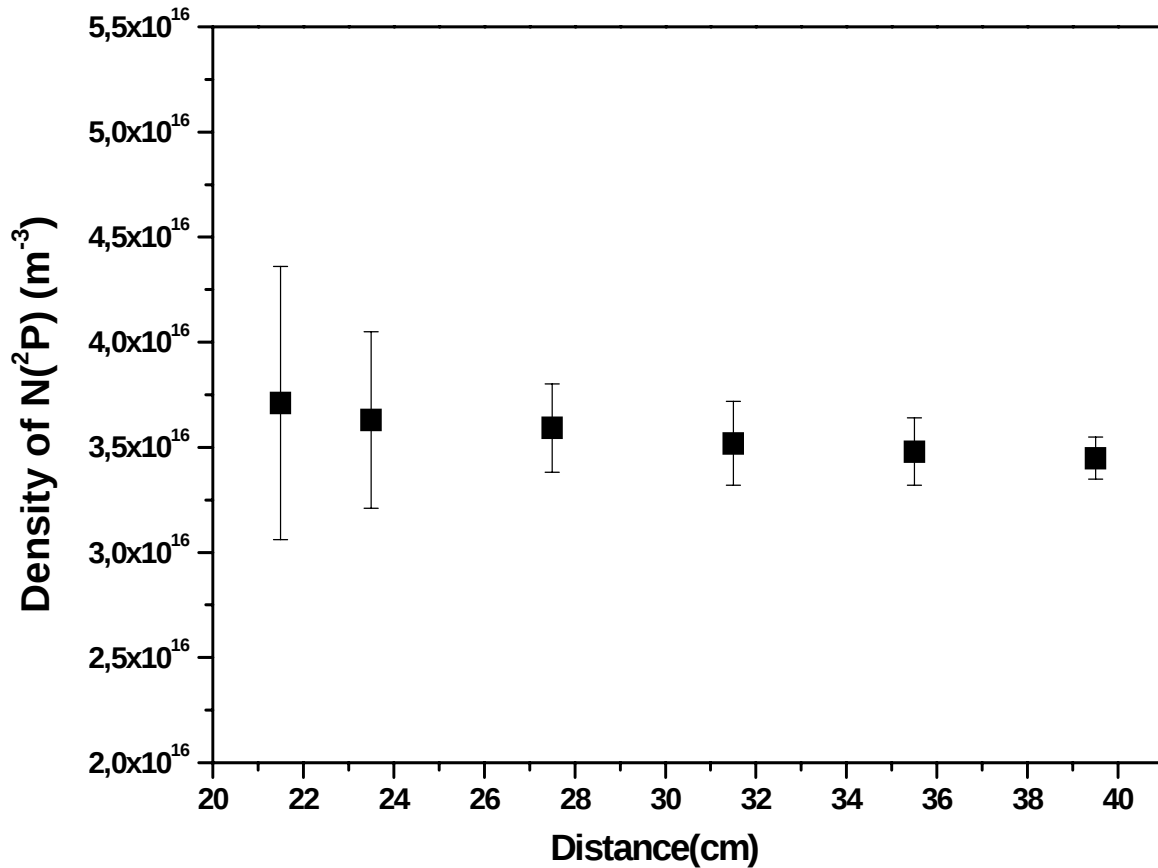


Figure 4.3 : Profil axial de la densité des atomes métastables $N(^2P^0)$ quand le plasma est créé par la cavité micro-onde 2.45 GHz.

Axial profile of $N(^2P^0)$ atoms density when the plasma is created by the 2.45 GHz microwave cavity.

Nous mesurons donc une densité pratiquement constante à partir de 21 cm. Cette allure est différente de celle observée avec la cavité 433 [voir §5.B.1], pour laquelle les spectres ont été enregistrés avec un monochromateur de plus grande résolution. Elle est également différente de l'évolution axiale des densités des autres espèces qui décroissent tous dans la post-décharge lointaine. Il est possible que cette

anomalie soit liée à une résolution spectrale non suffisante du monochromateur HR1000, qui même dans le 3^{ème} ordre est encore près de 4 fois inférieure à celle du monochromateur SOPRA (Voire 2.3.2 et 2.3.3).

4.3. Molécules $N_2(a^1\Pi_g)$

L'état métastable singulet de la molécule d'azote, $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, est supposée jouer un rôle important dans le procédé d'ionisation associative, qui est semble-t-il à l'origine de l'apparition de la zone d'ionisation secondaire [26,128]. Près de cet état métastable existent aussi deux autres états singulets : $N_2(a^1\Pi_g)$ et $N_2(w^1\Delta_u)$. Ces trois états sont couplés par des collisions. La durée de vie radiative de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ est de l'ordre de 54 μ s [111,112]. En fait, pour cet état, la transition dipolaire-électrique vers l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ est interdite et la transition de ce système est un mélange de quadripolaire électrique et de dipolaire magnétique [105,106]. Le système de bandes associée à cette transition, le système Lyman-Birge-Hopfield (LBH), $N_2(a^1\Pi_g) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)$, est la principale source de radiation de l'azote dans le domaine de l'ultra violet du vide. Il existe également une transition radiative de très faible probabilité vers l'état singulet $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ [27,38].

Comme il est déjà mentionné dans la partie 3.3.4, ce système d'émission, $N_2(a^1\Pi_g) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)$, est en fait mélangé avec deux transitions de l'azote atomique $N(3s^2P \rightarrow 2p^3^2P^0)$ et $N(3s^2P \rightarrow 2p^3^2D^0)$ aux longueurs d'ondes 174.2-174.5 nm et 149.2-149.5 nm [76]. Avec le monochromateur sous vide, présenté dans la partie 2.4, nous avons enregistré les spectres d'émission du plasma de post-décharge d'azote dans le domaine 120-270 nm. A cause de l'encombrement de la cavité 2.45 GHz, l'enregistrement des spectres n'a été possible qu'à partir d'une distance 17.5 cm de la décharge. Figure 4.4 montre trois spectres typiques enregistrés aux trois positions 17.5, 27.5 et 39.5 cm, ainsi que les spectres simulés qui les reproduisent au mieux. La résolution spectrale du monochromateur VUV ne permet pas de résoudre la structure rotationnelle des bandes. Pour simuler les spectres, nous avons donc considéré à chaque position d'observation une température rotationnelle

équivalente à celle des molécules dans l'état métastable $N_2(A^3\Sigma_g^+)$ [voir § 5.A.1]. Cette dernière étant assimilée à la température du gaz [33]. La comparaison des spectres expérimentaux et simulés indique l'absence des bandes d'émission à partir des niveaux vibrationnels $v' \geq 5$ de l'état $a^1\Pi_g$. Nous en concluons que seuls les niveaux $v' \leq 4$ possèdent des populations discernables, bien que la prédissociation de cet état ne commence qu'à partir du niveau vibrationnel $v' = 6$ (figure 4.5) [124].

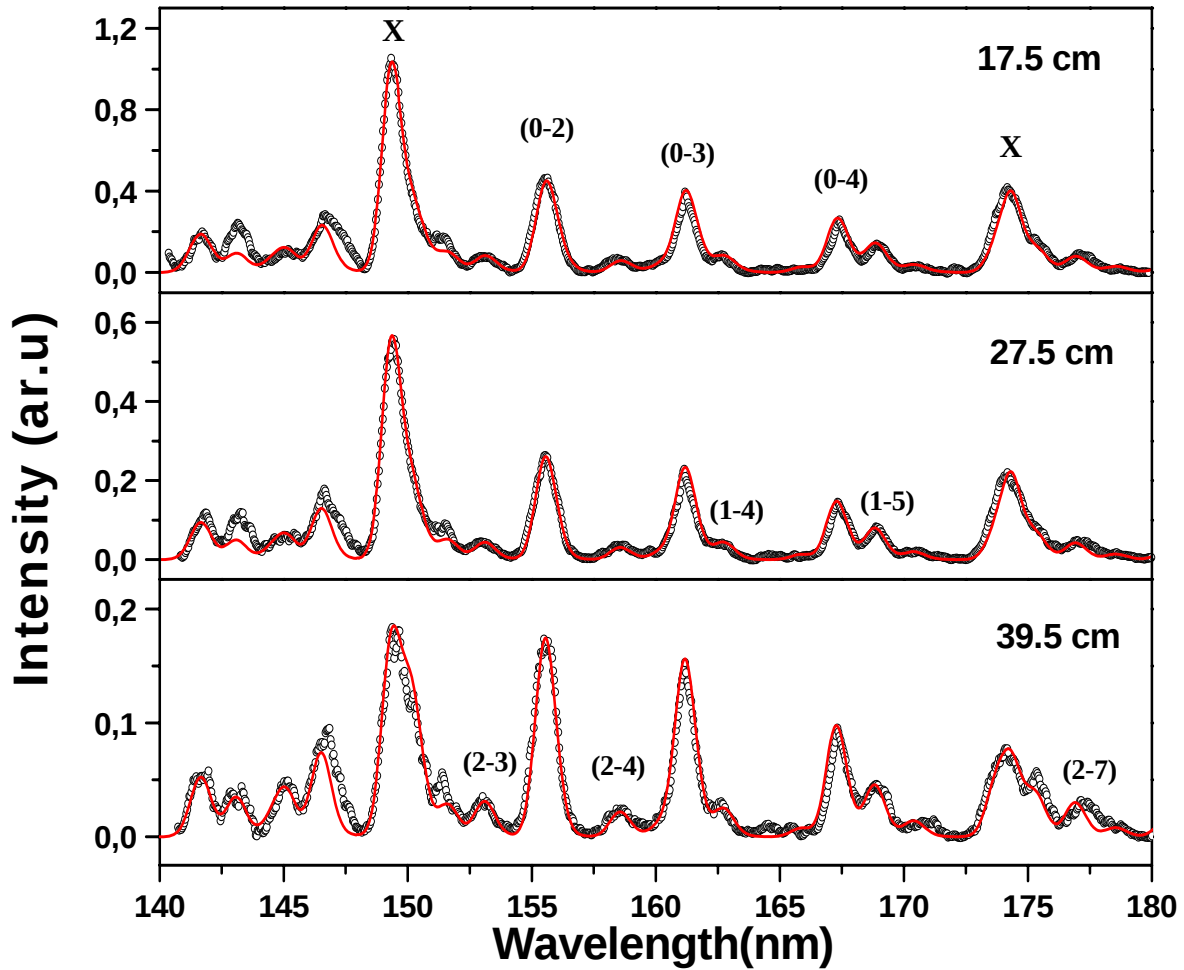


Figure 4.4: Trois spectres expérimentaux (o) et simulés (ligne) de la bande $N_2(a^1\Pi_g) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)$ enregistrés dans le domaine ultra violet du vide aux positions 17.5, 27.5 et 39.5 cm respectivement. (X) indique les positions des raies atomiques 149.3 et 174.3 nm. L'intensité est corrigée par la réponse spectrale du monochromateur+PM [voir figure 2.8].

Recorded experimental (o) and simulated (line) spectra of the LBH system of nitrogen in the VUV region at three positions 17.5, 27.5 and 39.5 cm. (X) indicates the position of the 149.3 and 174.3 nm atomic lines. Intensity is corrected for the spectral response of the monochromator+PMT [See figure 2.8].

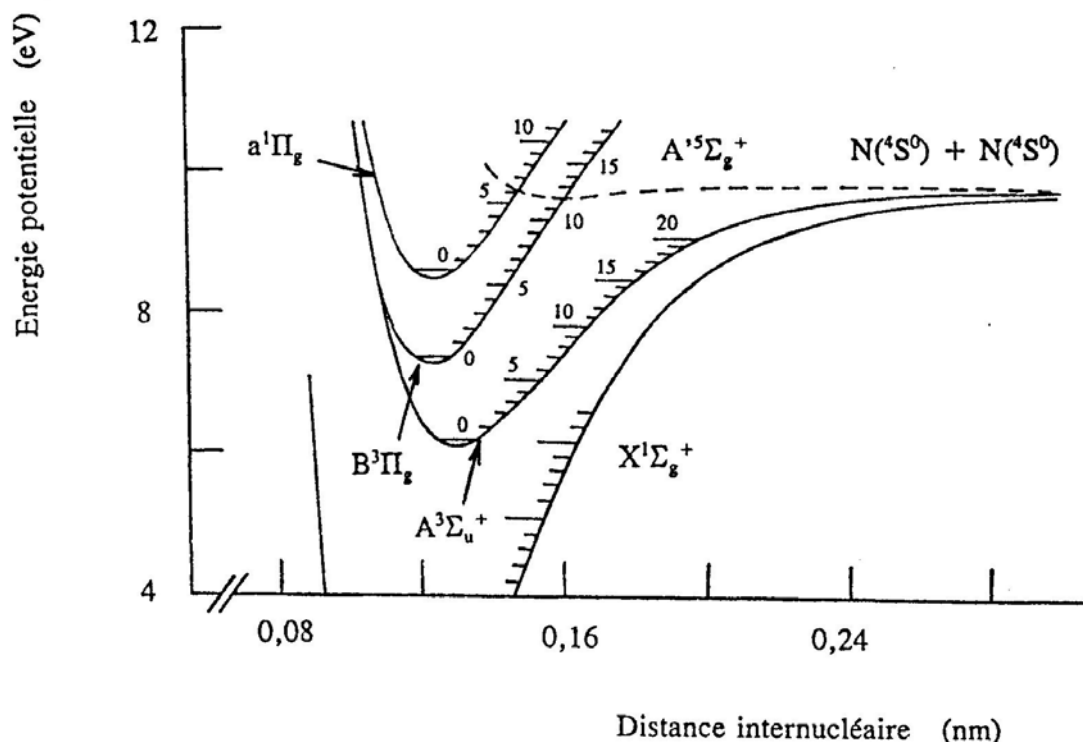


Figure 4.5 : Courbe d'énergie potentielle de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ avec celles des états $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $N_2(A^3\Sigma_g^+)$, et $N_2(B^3\Pi_g)$ [124].

Potential energy curves of the $N_2(a^1\Pi_g)$, $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $N_2(A^3\Sigma_g^+)$ and $N_2(B^3\Pi_g)$ states [124].

La différence observée dans la gamme 140-146 nm, entre les spectres expérimentaux et simulés, en particulier dans la zone proche du maximum de SLA, est très probablement due aux émissions issues des états $b^1\Pi_g$ et $b^1\Sigma_u^+$ de l'azote [38].

Par ailleurs, nous n'avons pu identifier aucune émission sur les positions des raies 120 nm, 131.0 nm, 131.9 nm, et 141.19 nm de l'atome d'azote, respectivement issue des niveaux $3s^4P$ [10.33 eV], $3d^2D$ [13.04 eV], $3d^2P$ [12.97 eV], et $3s'^2D$ [12.36 eV] [122]. Il semble donc que le niveau $3s^2P$ [10.69 eV] soit le seul niveau excité de l'azote atomique qui soit peuplé d'une façon significative dans la post-décharge. Il faut néanmoins préciser que pour le monochromateur VUV, l'efficacité de détection décroît très rapidement avec la longueur d'onde. Le système est respectivement 5.8, 3.0 et 1.6 fois moins sensible à 120, 131, et 141 nm qu'à 150 nm (figure 2.8).

4.3.1. Profil axial de la densité des molécules $N_2(a^1\Pi_g)$

Avec la méthode de calibration indiquée dans la partie 2.4, la densité des molécules dans l'état $N_2(a^1\Pi_g, v'=0-4)$ ainsi que celle de l'atome d'azote dans l'état $(3s^2P)$ ont été déterminées (figure 4.6). Ces résultats montrent une diminution lente le long du tube des densités après le maximum de SLA. Il semble toutefois que la population de $v'=4$, ainsi que celle de $N(3s^2P)$, décroissent bien plus rapidement que celles des autres niveaux vibrationnels.

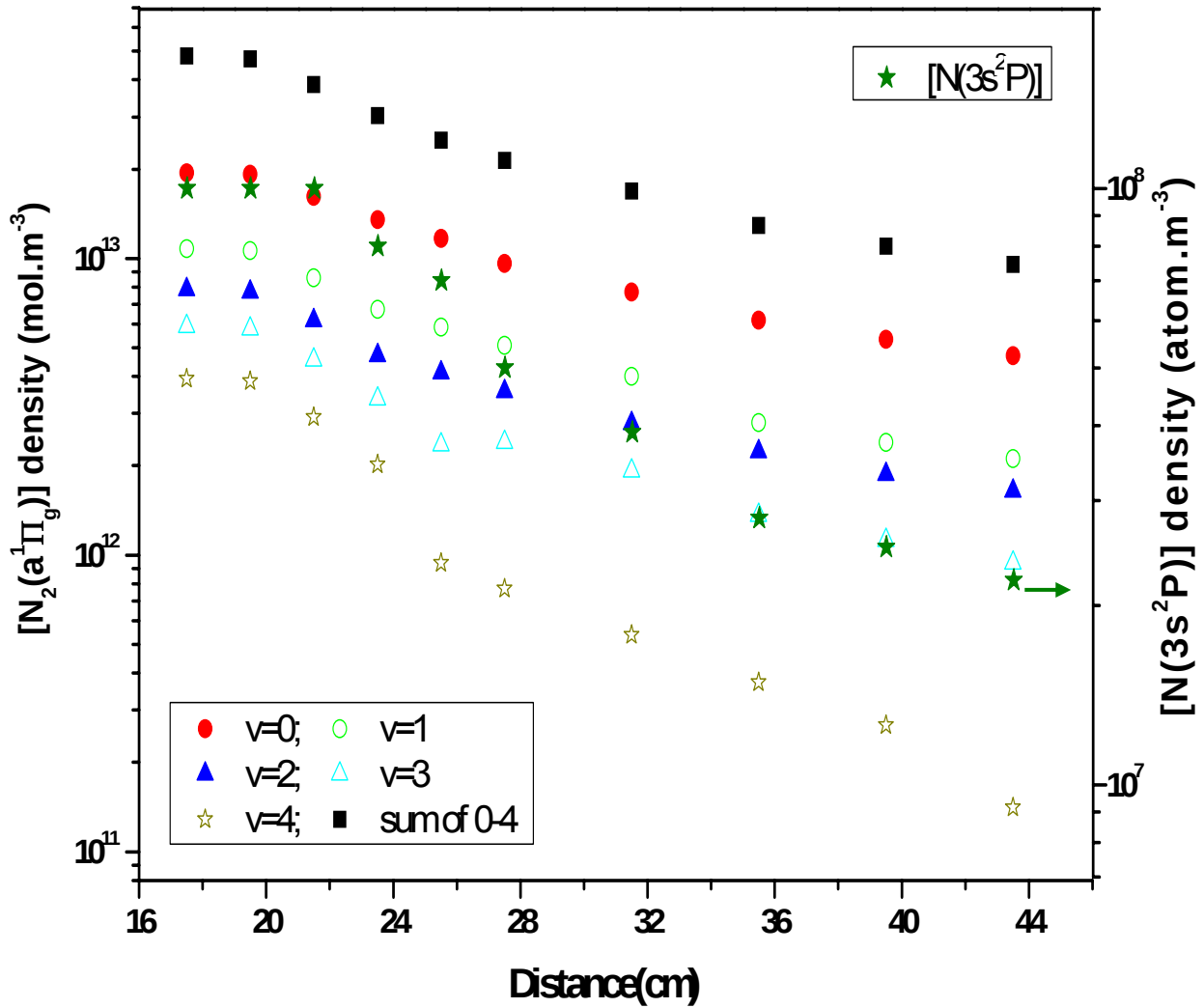


Figure 4.6 : profils axiaux de la densité absolue des molécules $N_2(a^1\Pi_g)$ dans chacun des niveaux vibrationnels $v'=0-4$, ainsi que les densités totales de $N_2(a^1\Pi_g)$ et $N(3s^2P)$.

Density profiles of $N_2(a^1\Pi_g)$ in $v'=0-4$ levels and the total densities of the $N_2(a^1\Pi_g)$ molecules and $N(3s^2P)$ atoms along the tube axis.

Etant donnée les durées de vie radiatives de $N_2(a^1\Pi_g)$ et $N(3s^2P)$, respectivement 54 μs [111,112] et 2 ns [123], et la vitesse d'écoulement du gaz, qui est de l'ordre de 10 m/s, nous pouvons conclure que ces espèces sont produites et perdues sur place et que les évolutions de densité observée sur la figure 4.6 représentent la variation le long du tube des termes de production de ces espèces.

4.3.2. Température vibrationnelle de $N_2(a^1\Pi_g)$

Si une distribution de Boltzmann de densité dans les niveaux vibrationnels est supposée, nous pouvons déduire une température vibrationnelle dans l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ de l'ordre de $T_v=5400\pm600$ K, 4800 ± 800 K, et 4300 ± 600 K pour les positions 17.5, 27.5, et 39.5 cm respectivement (figure 4.7). Ces valeurs de T_v sont proches de celles obtenues dans les états $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [voir 5.A.1] et $N_2(B^3\Pi_g)$ [voir 5.A.2] de l'azote.

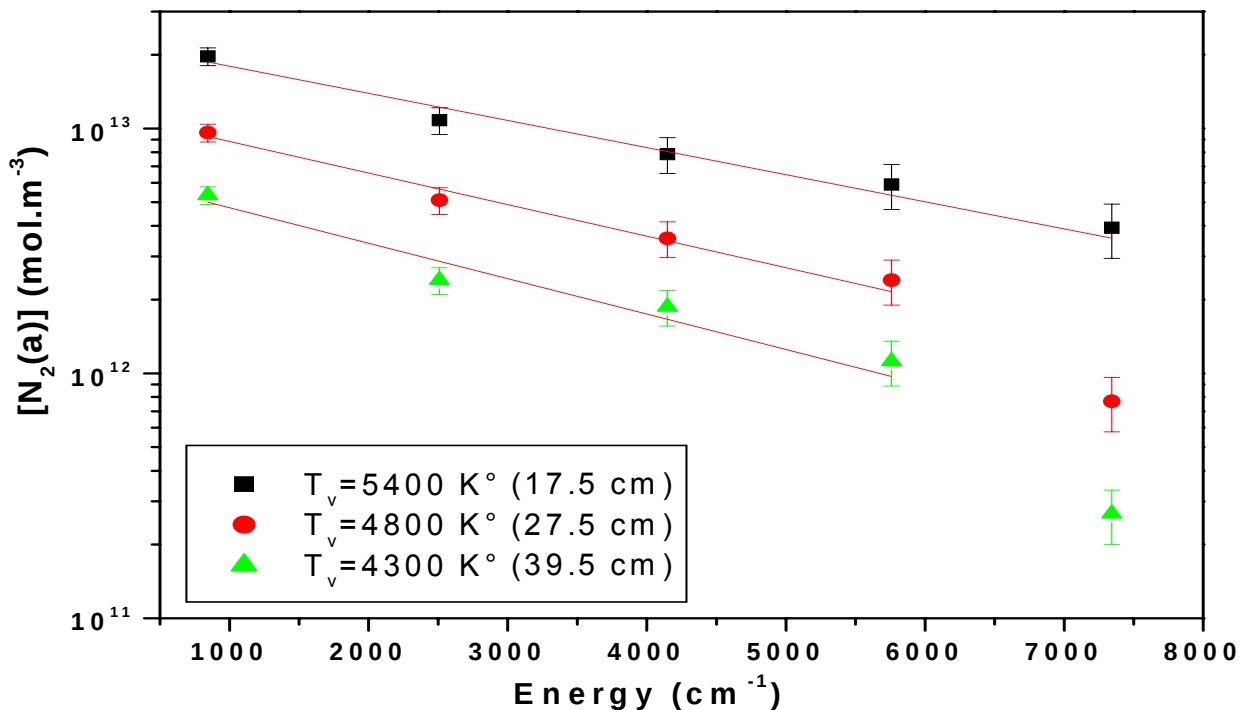


Figure 4.7: la distribution vibrationnelle des molécules $N_2(a^1\Pi_g; 0 \leq v' \leq 4)$ aux positions 17.5 cm (■), 27.5 cm (●) et 39.5 cm (▲).

Vibrational distribution of $N_2(a^1\Pi_g; 0 \leq v' \leq 4)$ molecules at 17.5 cm (■), 27.5 cm (●) and 39.5 cm (▲).

4.4. Densité absolue des molécules métastables $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$

Comme il a déjà été mentionné dans la partie précédente, les niveaux vibrationnels de l'état métastable singulet $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$ sont fortement couplés aux autres niveaux singulets $N_2(a^1 \Pi_g)$ et $N_2(w^1 \Delta_u)$ [124]. La durée de vie radiative de cet état singulet métastable est assez longue, de l'ordre de 23 ms pour le niveau $v=0$ [111,118], pour que ces molécules jouent un rôle important dans les processus physico-chimiques du plasma. En réalité, avec les valeurs de probabilités de transitions du système McFarlane, $N_2(a^1 \Sigma_u^-) \rightarrow N_2(a^1 \Pi_g)$, $A_{a,0}^{a',1} = 1.5$, $A_{a,0}^{a',2} = 116$, $A_{a,1}^{a',2} = 0.07 \text{ s}^{-1}$ donnée par Gilmore et al [27], la durée de vie radiative de cet état sera ramenée à environ 22 ms pour le niveau $v=1$ et 6 ms pour $v=2$. D'après certains auteurs, les molécules dans cet état seraient à l'origine de l'ionisation qu'on observe dans le SLA [26,128]. Le diagramme énergétique des trois états singulets est présenté dans la figure 4.8. Comme indiqué sur cette figure, les différences d'énergie entre les niveaux vibrationnels des états $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$, $N_2(a^1 \Pi_g)$ et $N_2(w^1 \Delta_u)$ sont de l'ordre de l'énergie d'agitation thermique. Ceci rend possible des transferts efficaces de populations par collisions entre les niveaux vibrationnels de ces états. Ce couplage collisionnel est en effet plus important aux pressions les plus élevées [124].

A notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible à propos de la densité des molécules métastables singulets de l'azote dans la post-décharge en écoulement d'azote. Pour estimer la densité de ces molécules $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$ dans notre plasma, nous présenterons dans un premier temps, une méthode simple utilisant directement le spectre expérimental afin d'estimer la limite supérieure de la densité totales des molécules d'azote dans l'état $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$. Puis à l'aide d'un modèle cinétique, basé sur les réactions de couplages collisionnels entre les états $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$ et $N_2(a^1 \Pi_g)$, et en supposant une distribution de Boltzmann dans les niveaux vibrationnels de l'état $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$, avec une température proche de celles mesurés pour les autres états de la molécules d'azote, $N_2(A^3 \Sigma_u^+)$ [voir § 5.A.1],

$N_2(B^3\Pi_g)$ [voir § 5.A.2] et $N_2(a^1\Pi_g)$ [voir § 4.3.2], nous remonterons à la densité totales des molécules d'azote dans l'état métastable $N_2(a^1\Sigma_u^-)$.

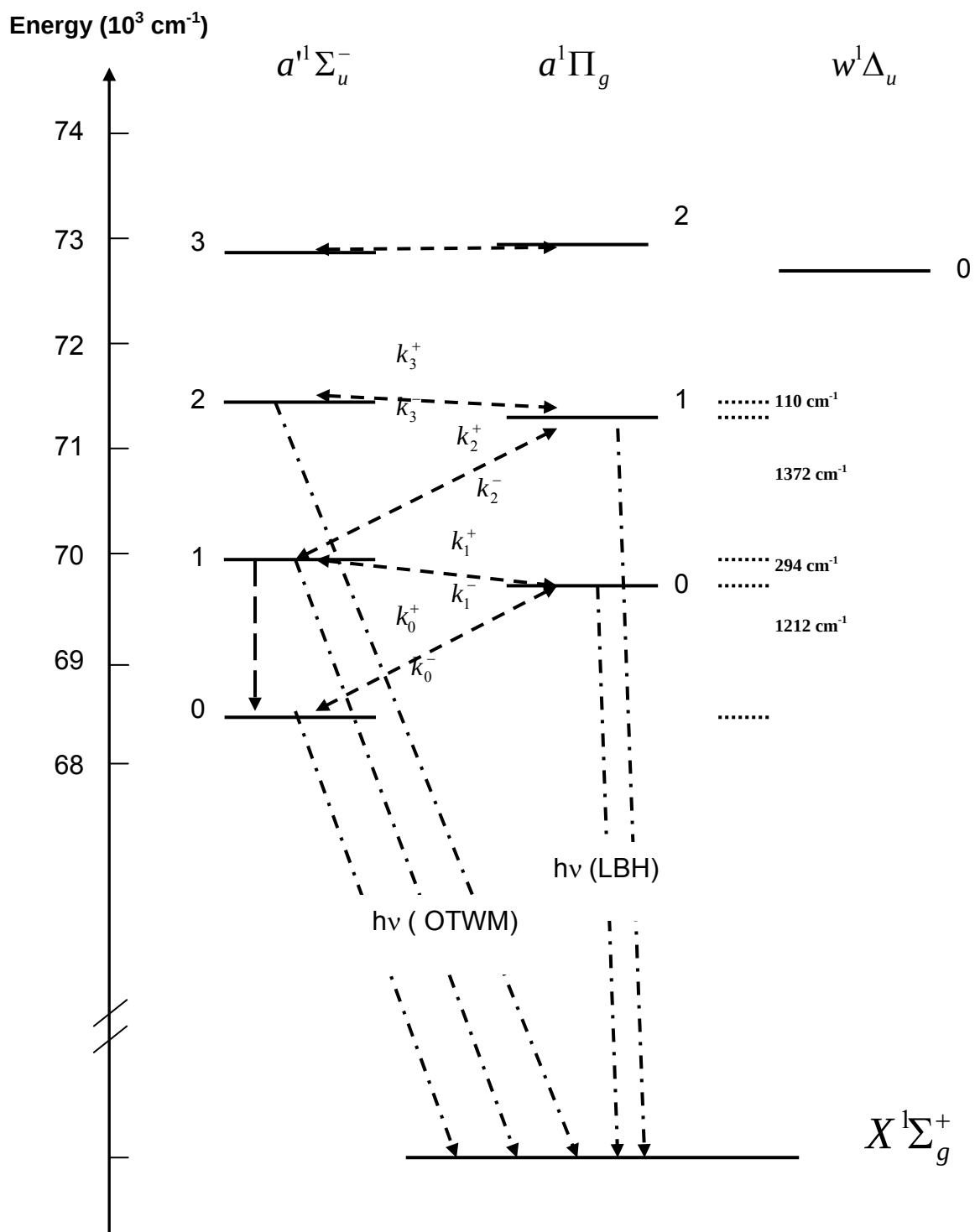
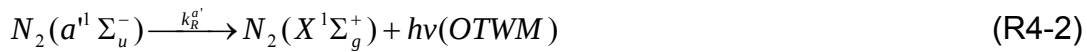


Figure 4.8: Le diagramme d'énergie des trois premiers états excités singlets de l'azote.
Energy diagram of the first three excited singlet states of nitrogen.

4.4.1. Estimation de la limite supérieure de la densité des molécules métastables $N_2(a'^1 \Sigma_u^-)$

Bien qu'interdite par la règle de sélection $\Sigma^- \nleftrightarrow \Sigma^+$, la transition du système Ogawa-Tanaka-Wilkinson-Mulliken (OTWM), $N_2(a'^1 \Sigma_u^-) \rightarrow N_2(X'^1 \Sigma_g^+)$, a été observé [118,125]. Elle a toutefois une très faible probabilité de transition de l'ordre de 43 s^{-1} [111,118]. Dans la post-décharge d'argon avec des traces d'azote, Casassa et Golde [125] et Piper [118] ont observé ce système OTWM (R4-1) à côté du système LBH, $N_2(a'^1 \Pi_g) \rightarrow N_2(X'^1 \Sigma_g^+)$, (R4-2), dont la probabilité de transition est $1.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ [112]. La figure 4.9 montre le spectre donné par Casassa et al [125], enregistré avec une résolution spectrale d'environ 0.25 nm.



Le moyen le plus simple d'estimer la densité des molécules métastables $N_2(a'^1 \Sigma_u^-)$ serait donc de mesurer l'intensité des bandes OTWM. Mais le spectre présenté dans la figure 4.10, obtenu au maximum de la SLA avec une résolution spectrale d'environ 0.4 nm, indique une absence totale du système OTWM. En particulier, comme on peut le constater dans la figure 4.10, les bandes 0-3 à 164.3 nm et 0-4 à 170.7 nm, qui seraient les bandes les plus intenses de ce système [voir figure 4.9] semblent être absentes. Cette absence du système OTWM quand la densité d'azote augmente a déjà été signalé par plusieurs auteurs et résulterait du quenching des molécules $N_2(a'^1 \Sigma_u^-)$ par l'azote dans le niveau fondamental [118,125,133].

A partir du spectre de la figure 4.10, il est toutefois possible d'estimer une limite supérieure pour la densité de $N_2(a'^1 \Sigma_u^-)$. D'après cette figure, nous pouvons estimer une valeur supérieure pour le rapport des deux intensités $I(a',0 - X,3)$ et $I(a,0 - X,3)$, respectivement aux longueurs d'onde 164.3 nm et 161.1 nm :

$$\frac{I(a',0 - X,3)}{I(a,0 - X,3)} \leq 0.03 \quad (4-1)$$

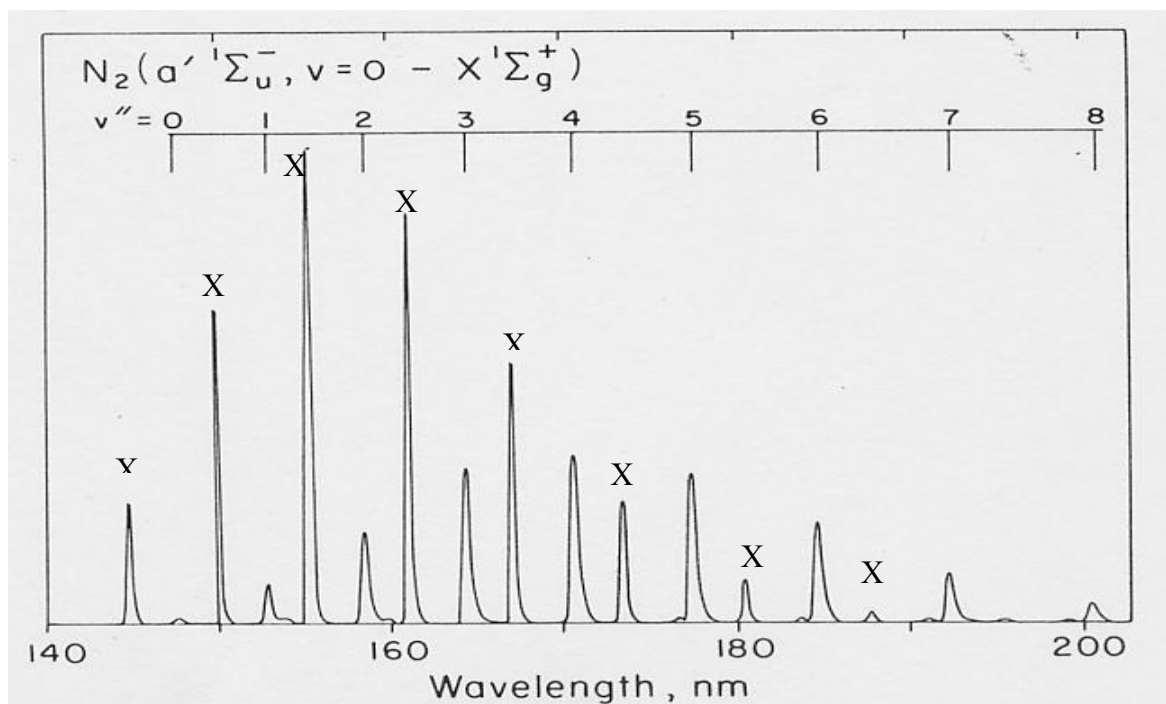


Figure 4.9: Spectre d'émission des transitions $N_2(a' {}^1\Sigma_u^-, v=0 \rightarrow X' {}^1\Sigma_g^+)$ et $N_2(a' {}^1\Pi_g) \rightarrow N_2(X' {}^1\Sigma_g^+)$ dans la post-décharge d'argon avec des traces d'azote, d'après Casassa et Golde [125]. (X) indique la position des bandes LBH.

Emission spectrum of the LBH and OTWM system of nitrogen in the afterglow of argon plasma with a trace of nitrogen recorded by Casassa and Golde [125]. (X) indicate the positions of the LBH bands.

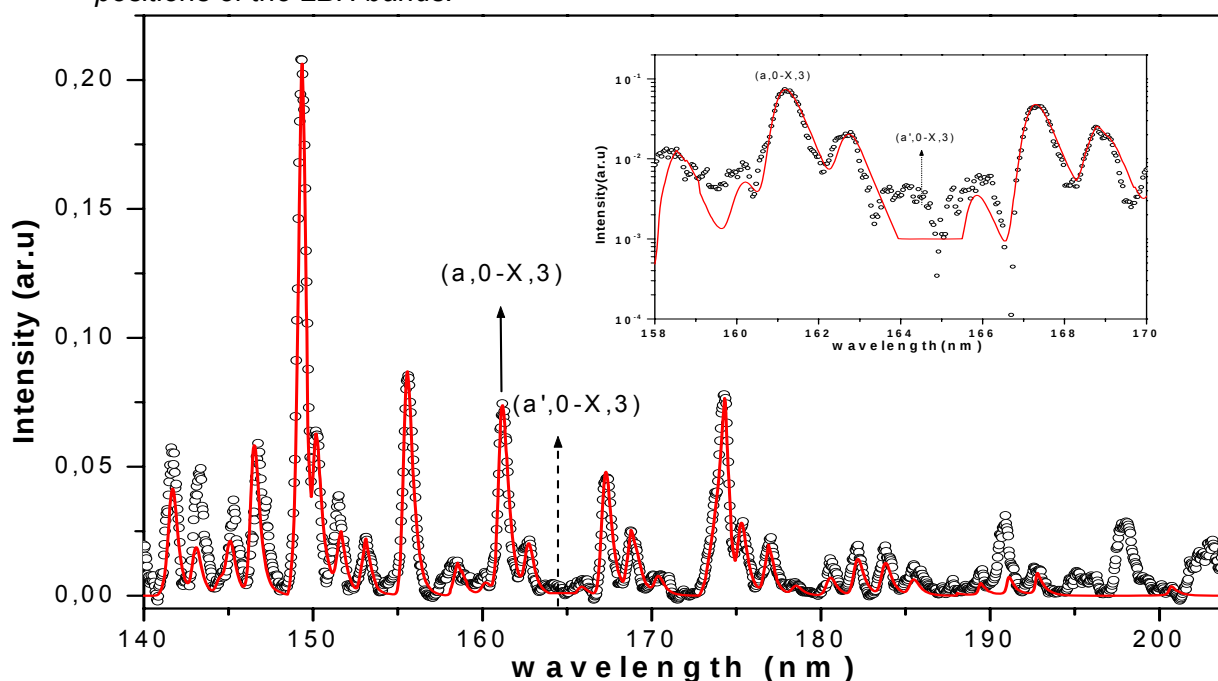


Figure 4.10: Spectre d'émission enregistré au maximum de SLA avec une résolution spectral de 0.4 nm et le spectre simulé.

Recorded experimental spectrum at the maximum of the SLA and the simulated one with a spectral resolution of 0.4 nm.

Maintenant avec les probabilités de transition $A_{a-X} = 1.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ [112] et $A_{a'-X} \approx 43 \text{ s}^{-1}$ [111,118] et les rapports, $\frac{A(a,0-X,3)}{A_{a-X}} = 0.24$ et $\frac{A(a',0-X,3)}{A_{a'-X}} = 0.19$ déduits à partir des facteurs Franck-Condon ($f_{v',v''}^{FC}$) et de R-centroids ($R_{v',v''}$) des transitions [125], à l'aide de la relation :

$$A(a',0-X,3) = A_{a'-X} \times \frac{f_{0,3}^{FC} \times v_{0,3}^3 \times R_{0,3}^2}{\sum_{v''} f_{0,v''}^{FC} \times v_{0,v''}^3 \times R_{0,v''}^2} \quad (4-2)$$

Nous pouvons donc déduire le rapport :

$$\frac{A(a',0-X,3)}{A(a,0-X,3)} \approx 1.9 \times 10^{-3} \quad (4-3)$$

Etant donné que :

$$I(a',0-X,3) = K \times [a',0] \times A(a',0-X,3) \quad (4-4)$$

$$I(a,0-X,3) = K \times [a,0] \times A(a,0-X,3) \quad (4-5)$$

Où K est un coefficient de proportionnalité pratiquement identique pour les deux bandes et $[a',0]$ et $[a,0]$ sont les populations des niveaux $v'=0$ des états $a'^1 \Sigma_u^-$ et $a^1 \Pi_g$, nous pouvons estimer le rapport:

$$\frac{[a',v'=0]}{[a,v'=0]} \leq 15 \quad (4-6)$$

En tenant compte de la densité mesurée de $N_2(a^1 \Pi_g, v=0)$ au maximum de la SLA [voir § 4.3.1], nous estimons donc que la densité des molécules métastable $N_2(a'^1 \Sigma_u^-)$ dans le niveau $v'=0$ doit être inférieure à $2.9 \times 10^{14} \text{ mol.m}^{-3}$.

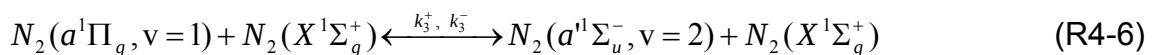
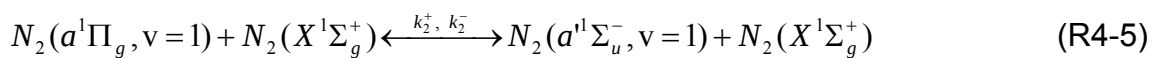
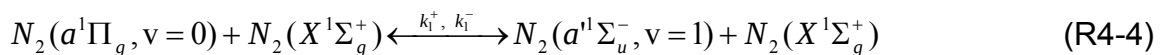
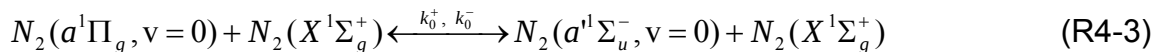
Maintenant en supposant une distribution de Boltzmann dans les niveaux vibrationnels de l'état $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$, nous déduisons :

$$[N_2(a^1 \Sigma_u^-)]_{\text{total}} = Q_{v'} \times [N_2(a^1 \Sigma_u^-, v' = 0)] \quad (4-7)$$

où $Q_{v'} = \sum_{v'=0}^4 \text{Exp}\left(\frac{-(E_{v'} - E_0)}{kT_v}\right) \cong 2.3$ est la fonction de partition vibrationnelle pour une valeur de température de l'ordre de $T_v \approx 5000 \text{ K}$, proche de celle mesurée pour les autres états électroniques de la molécules d'azote, $N_2(A^3 \Sigma_u^+)$ [voir § 5.A.1], $N_2(B^3 \Pi_g)$ [voir § 5.A.2] et $N_2(a^1 \Pi_g)$ [voir § 4.3.2]. Nous aboutirons finalement à la limite supérieure de la densité totale des molécules métastables $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$ au maximum de la SLA de l'ordre de: $[N_2(a^1 \Sigma_u^-)]_{\text{total}} \approx 6.7 \times 10^{14} \text{ mol.m}^{-3}$.

4.4.2. Estimation de la densité de $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$ à l'aide d'un modèle cinétique

Il serait toutefois possible de remonter à la densité de l'état $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$ au travers de l'analyse de la cinétique des états singlets $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$ et $N_2(a^1 \Pi_g)$. Les couplages collisionnels les plus importants proposés dans la littérature régissant la cinétique des molécules métastables $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$ et $N_2(a^1 \Pi_g)$ sont les suivants [111,117] (voir figure 4.8):



Le signe (+) est pour une réaction de gauche à droite et le signe (-) est pour la réaction inverse.

En tenant compte du principe de micro réversibilité, dans chaque cas les constantes de réaction k_v^+, k_v^- , sont liées par la relation :

$$\frac{k_v^+}{k_v^-} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT_g}\right) \quad (4-8)$$

Où le facteur $\frac{1}{2}$ est dû au poids statistique 2 de l'état Π provenant du dédoublement lambda de cet état [118].

En utilisant une technique d'excitation sélective du niveau $a^1\Pi_g$ (excitation résonante à deux photons à partir de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ et la détection des molécules $N_2(a^1\Sigma_u^-, v)$ par la technique REMPI (Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization) à deux photons en passant par le niveau intermédiaire $x^1\Sigma_g^-$, Katayama *et al* ont étudié les mécanismes de transfert collisionnel entre les niveaux vibrationnels des état électroniques $a^1\Sigma_u^-$ et $a^1\Pi_g$ de l'azote [121]. Les constantes de réaction pour les transferts exothermiques, $k_0^+ = 2.6 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $k_1^- = 14.3 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2^+ = 2.5 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_3^- = 164 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ sont tirées de leurs travaux [151] et celles des réactions inverses endothermiques peuvent être déduites à l'aide de l'équation (4-8).

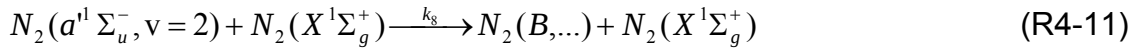
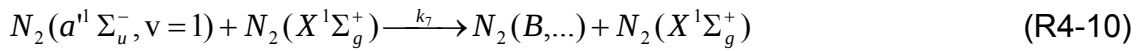
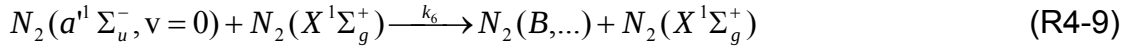
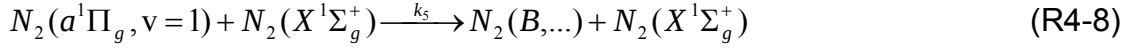
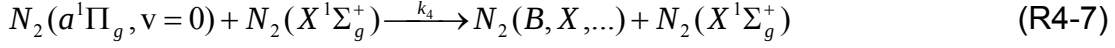
A la température translationnelle de 600 K, au maximum de SLA et en tenant compte des séparations énergétiques des niveaux, les valeurs correspondantes que nous calculons sont :

$$k_0^- = 0.27 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}, \quad k_1^+ = 3.5 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1},$$

$$k_2^- = 0.18 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}, \quad k_3^+ = 63 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Dans les parties suivantes, nous présenterons les autres réactions possibles intervenants dans les cinétiques des états $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(a^1\Pi_g)$.

4.4.2.1. Désexcitations des états $a^1\Sigma_u^-$ et $a^1\Pi_g$ vers d'autres états par collision avec $N_2(X^1\Sigma_g^+)$



D'après les références [117-119], les constantes de réaction k_6, k_7, k_8 sont de l'ordre de $10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et la somme des constantes de réaction de $(k_4 + k_0^+) \approx 2.2 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ est aussi en bon accord avec la valeur mesurée par Van Veen et al [119]. Donc la valeur calculée du coefficient k_4 est de l'ordre de $\approx 5 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. A notre connaissance, la constante de réaction k_5 n'est pas encore connue mais sa valeur estimée doit être de l'ordre de grandeur des autres constantes de réaction.

4.4.2.2. Destruction des molécules $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(a^1\Pi_g)$ sur les parois



Ces deux réactions expriment la désexcitation aux parois contrôlée par la diffusion. La fréquence de perte par diffusion, $k_D^a, k_D^{a'}$ peut être calculée par la relation [19] :

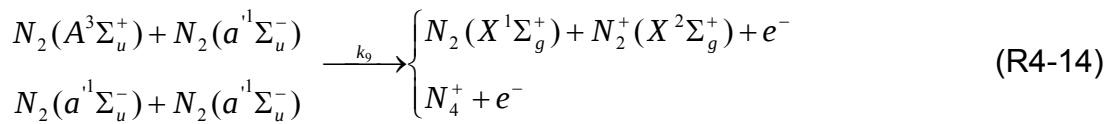
$$k_D^{a \text{ ou } a'} = \frac{D_0}{[N_2]\Lambda^2} \left(\frac{T_g}{300} \right)^{3/2} \quad \text{avec} \quad \Lambda = R/2.4 \quad (4-9)$$

Où Λ est la longueur de diffusion, R est le rayon du tube ; $R=1.9$ cm, T_g est la température du gaz, de l'ordre de 600 K au maximum de SLA et $[N_2]$ est la densité totale de l'azote à la pression 440 Pa et à la température ambiante. D_0 est le coefficient de diffusion à la pression 1 Torr et la température ambiante. La valeur mesurée de ce coefficient est de l'ordre de $5 \times 10^{20} \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'état métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [50,126].

Par manque de données pour les états $N_2(a^1\Pi_g)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, les coefficients de diffusion pour ces deux états seront supposés avoir une valeur identique à celui de l'état métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. k_D^a et $k_D^{a'}$ seront donc de l'ordre de 200 s^{-1} .

4.4.2.3. Collision entre deux molécules métastables

Plusieurs auteurs ont émis l'hypothèse que les collisions entre molécules métastables d'azote sont la source d'ionisation dans la post-décharge de l'azote [65,66].



Toutefois, même avec la constante de réaction proposée $k_9 = 1.5 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [35,46], pour la densité des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ mesurée [19,20] ($\leq 10^{17} \text{ m}^{-3}$) et celle de $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ obtenue dans ce travail ($\leq 10^{15} \text{ m}^{-3}$), nous pouvons conclure que cette réaction n'aura qu'une influence négligeable sur la cinétique des molécules métastables car le taux de réaction ne dépassera pas quelques s^{-1} et sera négligeable devant $k_R^{a'}$.

4.4.2.4. Cascade radiative $N_2(a^1\Pi_g) \leftrightarrow N_2(a^1\Sigma_u^-)$

D'après la figure 4.8 les transitions radiatives du système McFarlane dans le domaine l'infra rouge sont permises :

$$N_2(a^1\Pi_g, v=0) \xrightarrow{k_{a',0}^{a,0}} N_2(a^1\Sigma_u^-, v=0) + h\nu \quad (R4-15)$$

$$N_2(a^1\Pi_g, v=1) \xrightarrow{k_{a',1}^{a,1}} N_2(a^1\Sigma_u^-, v=0,1) + h\nu \quad (R4-16)$$

$$N_2(a^1\Sigma_u^-, v=1) \xrightarrow{k_{a',1}^{a',1}} N_2(a^1\Pi_g, v=0) + h\nu \quad (R4-17)$$

$$N_2(a^1\Sigma_u^-, v=2) \xrightarrow{k_{a',1}^{a',1}} N_2(a^1\Pi_g, v=0,1) + h\nu \quad (R4-18)$$

Avec les valeurs des probabilités de transition données par Gilmore et al [27], le taux de perte des molécules $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(a^1\Pi_g)$ par ces émissions radiatives peut être évalué en additionnant les probabilités des transitions:

$$k_{a',v'}^{a,v'} = \sum_{v''} A_{a',v''}^{a,v'} \quad \text{et} \quad k_a^{a',v'} = \sum_{v''} A_{a,v''}^{a',v'} \quad (4-10)$$

pour déduire les valeurs suivantes :

$$k_{a',0}^{a,0} = 97.4 \text{ s}^{-1}, \quad k_{a',1}^{a,1} = 631 \text{ s}^{-1}, \quad k_a^{a',1} = 1.5 \text{ s}^{-1}, \quad k_a^{a',2} = 116 \text{ s}^{-1}.$$

4.4.2.5. Expression du bilan cinétique des molécules $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(a^1\Pi_g)$

Les différents termes cinétiques associés aux processus de production et de destruction donnés dans les sections précédentes permettent d'établir l'équation générale gouvernant la cinétique des espaces $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(a^1\Pi_g)$, dans les niveaux vibrationnels 0 à 2 de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et 0 et 1 de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$. Ces niveaux vibrationnels sont les plus peuplés de ces deux états.

En supposant que seul les transferts collisionnels entre les niveaux les plus proches sont importants, dans un régime stationnaire les équations du bilan s'écrivent :

$$\frac{d[N_2(a^1 \Sigma_u^-, 0)]}{dt} = S'_0 + k_0^+[a, 0] * [N_2] - (k_0^-[N_2] + k_6[N_2] + k_R^{a'} + k_D^{a'}) * [a', 0] = 0 \quad (4-11)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[N_2(a^1 \Sigma_u^-, 1)]}{dt} = S'_1 + k_1^+[a, 0] * [N_2] + k_2^+[a, 1] * [N_2] \\ - (k_1^-[N_2] + k_2^-[N_2] + k_7[N_2] + k_R^{a'} + k_D^{a'} + k_a^{a',1}) * [a', 1] = 0 \end{aligned} \quad (4-12)$$

$$\frac{d[N_2(a^1 \Sigma_u^-, 2)]}{dt} = S'_2 + k_3^+[a, 1] * [N_2] - (k_3^-[N_2] + k_8[N_2] + k_R^{a'} + k_D^{a'} + k_a^{a',2}) * [a', 2] = 0 \quad (4-13)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[N_2(a^1 \Pi_g, 0)]}{dt} = S_0 + k_0^-[a', 0] * [N_2] + k_1^-[a', 1] * [N_2] \\ - (k_0^+[N_2] + k_1^+[N_2] + k_4[N_2] + k_R^a + k_D^a + k_a^{a,0}) * [a, 0] = 0 \end{aligned} \quad (4-14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[N_2(a^1 \Pi_g, 1)]}{dt} = S_1 + k_3^-[a', 2] * [N_2] + k_2^-[a', 1] * [N_2] \\ - (k_3^+[N_2] + k_2^+[N_2] + k_5[N_2] + k_R^a + k_D^a + k_a^{a,1}) * [a, 1] = 0 \end{aligned} \quad (4-15)$$

Où S_0, S_1 et S'_0, S'_1, S'_2 sont les termes sources de peuplement de ces niveaux par les autres mécanismes non considérés dans ces équations. Ces mécanismes peuvent être la recombinaison atome-atome ou transfert à partir des niveaux vibrationnels très élevés de l'état fondamental [124].

A cause de nombreux paramètres inconnus, la solution directe de l'ensemble de ces équations ne peut pas être obtenue. Toutefois, en simplifiant les équations (4-13) et (4-15), qui réagissent la cinétique des états $N_2(a^1 \Sigma_u^-, v'=2)$ et $N_2(a^1 \Pi_g, v'=1)$,

nous pouvons remonter à la densité des molécules d'azote dans l'état $N_2(a^1 \Sigma_u^-, v'=2)$ à partir de celle de l'état $N_2(a^1 \Pi_g, v'=1)$. Avec une densité de l'ordre de 10^{23} m^{-3} pour les molécules $[N_2(X^1 \Sigma_g^+)]$ dans nos conditions d'expérience et les valeurs des coefficients des réactions données dans 4.4.2.1 à 4, nous pouvons estimer l'ordre de grandeur des taux des différentes réactions intervenant dans ces deux équations :

$$k_3^+[N_2] \gg (k_2^+[N_2] + k_5[N_2] + k_R^a + k_D^a + k_{a'}^{a',1}) \quad (4-16)$$

$$4.8 \times 10^7 \gg (2.5 \times 10^6 + 5 \times 10^5 + 1.8 \times 10^4 + 200 + 630)$$

$$k_3^-[N_2] \gg (k_8[N_2] + k_R^{a'} + k_D^{a'} + k_a^{a',2}) \quad (4-17)$$

$$1.3 \times 10^8 \gg (10^4 + 43 + 200 + 116)$$

$k_2^-[N_2] = 1.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ dans l'équation (4-15) pourrait aussi être négligé devant le taux de peuplement direct à partir de l'état $N_2(a^1 \Sigma_u^-, v'=2)$, $k_3^-[N_2] = 1.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Il en résulte que les transferts de population par collision entre les niveaux $N_2(a^1 \Sigma_u^-, v'=2)$ et $N_2(a^1 \Pi_g, v'=1)$ sont dominants et qu'on peut négliger les termes de perte par les autres mécanismes. Pour simplifier encore plus ces équations, on estime que les taux de peuplement par les autres mécanismes de ces niveaux (S_1 et S'_2) sont aussi négligeables devant les taux de transfert collisionnel entre les deux niveaux $N_2(a^1 \Sigma_u^-, v'=2)$ et $N_2(a^1 \Pi_g, v'=1)$. Avec ces hypothèses, les équations (4-13) et (4-15) peuvent s'écrire:

$$\frac{[N_2(a',2)]}{[N_2(a,1)]} = \frac{k_3^+}{k_3^-} = \frac{1}{2} \text{Exp}\left(\frac{-110}{kT_g}\right) \quad (4-18)$$

Où $[N_2(a,1)] = 1.1 \times 10^{13} \text{ mol.m}^{-3}$ [voir figure 4.6] et $T_g = 600 \text{ K}$ est la température du gaz au maximum de SLA. Donc la densité calculée des molécules d'azote dans l'état $N_2(a^1 \Sigma_u^-, v'=2)$ sera de l'ordre de :

$$[N_2(a',2)] = 4.2 \times 10^{12} \text{ mol.m}^{-3} \quad (4-19)$$

Maintenant en supposant une distribution de Boltzmann dans les niveaux vibrationnel de $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$ avec une valeur de température vibrationnelle $T_v \approx 5000 \text{ K}$, mesurées pour les autres états de la molécules d'azote, $N_2(A^3 \Sigma_u^+)$ [voir § 5.A.1], $N_2(B^3 \Pi_g)$ [voir § 5.A.2] et $N_2(a^1 \Pi_g)$ [voir § 4.3.2], nous pouvons remonter à la densité totale des molécules de cet état métastable au maximum de SLA.

$$[N_2(a^1 \Sigma_u^-)]_{\text{total}} = [N_2(a^1 \Sigma_u^-, v'=2)] \frac{Q_{v'}}{\text{Exp}\left(\frac{-\Delta E_{v'=0}^{v'=2}}{kT_v}\right)} \quad (4-20)$$

Où $\Delta E_{v'=0}^{v'=2} = 2988 \text{ cm}^{-1}$ et $Q_{v'} \approx 2.3$. Donc la densité totale des molécules d'azote dans l'état métastable $a^1 \Sigma_u^-$ sera estimée à environ:

$$[N_2(a^1 \Sigma_u^-)]_{\text{total}} = 2.3 \times 10^{13} \text{ mol.m}^{-3}.$$

Cette densité est une vingtaine de fois inférieure à la limite supérieure de la densité des molécules métastables $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$ que nous avons estimée à l'aide des spectres d'émission $N_2(a^1 \Sigma_u^-) \rightarrow N_2(X^1 \Sigma_g^+)$ et $N_2(a^1 \Pi_g) \rightarrow N_2(X^1 \Sigma_g^+)$ [voir 4.4.1]. Pour vérifier si nos hypothèses sur la dominance du couplage collisionnel des états $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$ et $N_2(a^1 \Pi_g)$ et sur la valeur de la température vibrationnelle (5000 K) sont valables, nous calculons la densité des molécules $N_2(a^1 \Pi_g, v=0)$ à partir de la densité des molécules d'azote dans l'état $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$. Pour ce calcul, nous estimons d'abord les taux des réactions apparaissant dans l'équation (4-14) et nous déduisons :

$$(k_0^+ + k_1^+)[N_2] \gg (k_4[N_2] + k_R^a + k_D^a + k_a^{a,0}) \quad (4-21)$$

$$6.1 \times 10^6 \gg (5 \times 10^5 + 1.8 \times 10^4 + 200 + 97)$$

Dans cette équation nous supposons que S_0 peut être négligé devant le transfert de population direct par collision entre les niveaux vibrationnels $N_2(a^1\Sigma_u^-, v=1)$ et $N_2(a^1\Pi_g, v=0)$. Donc l'équation simplifiée de (4-14) sera :

$$[N_2(a^1\Pi_g, v=0)] = \frac{k_0^- [N_2(a^1\Sigma_u^-, 0)] + k_1^- [N_2(a^1\Sigma_u^-, 1)]}{(k_0^+ + k_1^+)} \quad (4-22)$$

Avec les valeurs de densité de l'ordre de 1×10^{13} et 6.5×10^{12} mol.m⁻³ calculées respectivement pour les niveaux $N_2(a^1\Sigma_u^-, v=0)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-, v=1)$, nous aboutissons à une densité de l'ordre de 1.6×10^{13} mol.m⁻³ pour le niveau $N_2(a^1\Pi_g, v=0)$. Cette valeur n'est pas très loin de 1.9×10^{13} mol.m⁻³ mesurée expérimentalement (voir figure 4.6). Cette vérification confirme donc la justesse de nos hypothèses.

Chapitre 5

Résultats obtenus dans le plasma 433 MHz

Ce chapitre est consacré à présenter les résultats de nos expériences réalisées avec la cavité micro-onde à la fréquence 433 MHz et dans nos conditions standards $P_{MW} = 300$ W, $P_{N_2} = 440$ Pa, et $Q_{N_2} = 1.5$ slpm. Le premier sous-chapitre (A) est consacré à l'exploitation des résultats expérimentaux enregistrés par notre équipe avant mon arrivée au Laboratoire de Spectrométrie Physique. L'analyse de ces résultats a été l'occasion de me familiariser avec la spectroscopie de l'azote. Le programme de simulation des spectres avait été mis au point dans l'équipe pour traiter les spectres de la transition $b^3\Pi - a^3\Pi$ de la molécule CO [143,144]. Nous avons donc commencé par l'adapter aux systèmes de transition 1^+ , 2^+ et 1^- de l'azote. A l'aide de ces programmes de simulation, nous avons pu déterminer les densités, la température rotationnelle et la distribution vibrationnelle dans les états $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ aux différentes positions le long du tube. Dans la première partie de sous-chapitre (A), sont présentées les données relatives aux molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Les spectres d'absorption de $N_2(B^3\Pi_g; v' \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v'')$ avaient été enregistrés par la technique ICLAS et seulement la bande $v'=1 \leftarrow v''=0$ avaient été analysée par Foissac *et al* [19] pour déduire l'évolution de la densité de $N_2(A^3\Sigma_u^+; v''=0)$. Dans la deuxième partie, l'évolution spatiale de la densité et de la température rotationnelle des molécules dans les différents niveaux vibrationnels de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ seront déduites à partir des spectres d'émission du système 1^+ , $N_2(B^3\Pi_g; v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+; v'')$. Ces spectres avaient été enregistrés en même temps que les expériences ICLAS. Enfin, dans la dernière partie, les spectres d'émission du système 1^- de l'ion $N_2^+(B^2\Sigma_u^+; v' \rightarrow X^2\Sigma_g^+; v'')$ seront analysés pour déduire l'évolution de la densité et de la température rotationnelle des ions dans les niveaux $v' \leq 5$ de l'état $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ le long du tube à décharge.

5.A. Traitement des résultats expérimentaux enregistrés avant mon arrivée

5.A.1. Molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la densité et la température rotationnelle et translationnelle de la molécule $N_2(A^3\Sigma_u^+, v''=0)$ avaient été déduites à partir des spectres d'absorption de la transition $N_2(B^3\Pi_g; v'=1 \leftarrow A^3\Sigma_u^+, v''=0)$ enregistrés par la technique ICLAS [19,20], technique développée au LSP par Alain Campargue. Lors de cette campagne d'expérience, des spectres d'absorption à partir des niveaux vibrationnels plus élevés avaient été enregistrés mais jamais exploités. En analysant ces spectres expérimentaux, à l'aide du programme de simulation de la transition 1^+ de l'azote, nous avons pu déduire la densité et la température rotationnelle de la molécule $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'')$ dans les niveaux vibrationnels $v''=0-6$. La figure 5.1 montre à titre d'exemple une petite partie de trois spectres expérimentaux et simulés de la transition $N_2(B^3\Pi_g; v'=2 \leftarrow A^3\Sigma_u^+, v''=1)$, pour les trois positions, $z = 4$ cm (la fin de la décharge), $z = 6.5$ cm et $z = 19$ cm (le maximum de SLA). Comme il se voit sur la figure 5.1, les spectres simulés reproduisent très bien les spectres expérimentaux. Cet accord est réalisé par ajustement de la température rotationnelle et les populations relatives des sous-niveaux F_1 , F_2 et F_3 du niveau $N_2(A^3\Sigma_u^+, v''=1)$. Dans les spectres présentés sur cette figure, le profil de chaque raie simulée est un Gaussien, dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) est respectivement 0.057 cm^{-1} , 0.048 cm^{-1} et 0.042 cm^{-1} pour les positions, $z = 4\text{ cm}$, $z = 6.5\text{ cm}$ et $z = 19\text{ cm}$. Compte tenu de la largeur instrumentale ($\Delta\nu_{ins} = 0.0207\text{ cm}^{-1}$ [19]), les températures de translation déduites à partir des profils Doppler des raies seraient respectivement 1200 K, 800 K et 600 K pour ces trois positions. Les températures rotationnelles utilisées pour la simulation des spectres à ces positions sont respectivement 900 ± 50 K, 600 ± 100 K et 500 ± 50 K. Les températures rotationnelles déduites sont en bon accord avec celles obtenues par Foissac *et al* [19] pour le niveau vibrationnel $N_2(A^3\Sigma_u^+, v''=0)$. Les températures de translation sont de 300 à 100 K supérieures aux températures rotationnelles.

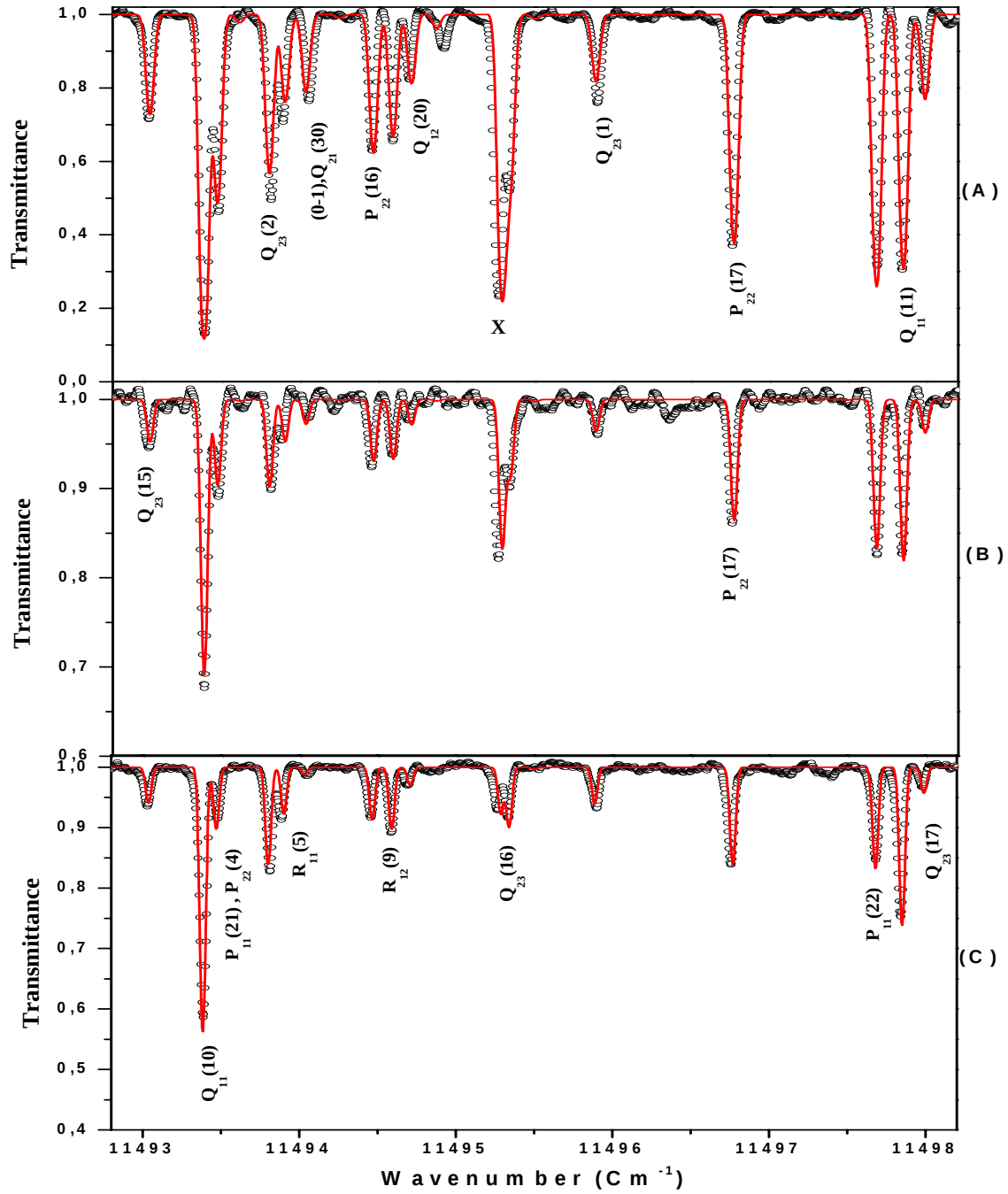


Figure 5.1: Spectre simulé (ligne) et expérimentale (o) de la transition $N_2(B^3\Pi_g; v'=2 \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v''=1)$ aux trois positions $z=4$ cm (A), $z=6.5$ cm (B) et $z=19$ cm (C). Le temps de génération sont respectivement 30, 60 et 60 μs , correspondant aux longueurs équivalentes d'absorption de 198, 396 et 396 m. X dénote la raie $R_2(29)$ de la bande $1 \leftarrow 0$, mélangée avec la raie $Q_{12}(16)$ de la bande $2 \leftarrow 1$.

Experimental (o) and simulated (line) spectra of $N_2(B^3\Pi_g; v'=2 \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v''=1)$ transition at positions $z=4$ (A), $z=6.5$ (B) and $z=19$ cm (C). The generation times were 30, 60 and 60 μs corresponds equivalent to path lengths 198, 396 and 396 m. X denotes the $R_2(29)$ line of the $1 \leftarrow 0$ band, mixed with the $Q_{12}(16)$ line of the $2 \leftarrow 1$ band.

D'après Foissac *et al* [19] cette différence est probablement due à la présence des deux tubes latéraux des bras de mesure de l'expérience ICLAS. En effet, dans cette zone, il existe un important gradient radial de température entre le centre du tube et les bras latéraux. Ce qui conduit à une vitesse moyenne de dérive du gaz vers ces tubes. Il en résulte une surestimation de la largeur Doppler. Cet effet va en s'atténuant avec la diminution de la température quand on s'éloigne de la décharge.

5.A.1.1. Détermination de la densité des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

La densité des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+, 0 \leq v'' \leq 6)$ aux différentes positions le long du tube a été déterminée par la comparaison des spectres simulés et expérimentaux. La surface intégrée d'une raie d'absorption, entre les niveaux J' et J'' est liée à la densité des molécules dans le niveau du départ J'' par la relation:

$$S = \int \ln(I_0 / I(\nu)) d\nu$$

$$= B^{v',v''} \times S_{J',J''} \times g_s(N'') \times (B_v / kT_{rot}) \times \exp(-F_{N''} / kT_{rot}) \times N_{v'',i} \times l_{eq} \quad (5-1)$$

Où I_0 et I sont les intensités sans et avec absorption, $N_{v'',i}$ en m^{-3} est la population du sous niveau $F_i (i=1-3)$ du niveau $N_2(A^3\Sigma_u^+; v'')$. $S_{J',J''}$ est le facteur Holn-London de la raie [114] et $g_s(N'')$ est le poids statistique résultant du spin nucléaire ($I=1$) qui est un-tiers pour N'' paire et deux-tiers pour N'' impaire [98]. Dans les expériences d'ICLAS, le parcours équivalent d'absorption (l_{eq}) est lié à la longueur du milieu absorbant (l_{plasma}), la longueur de la cavité (l_{cav}), et le temps de génération d'ICLAS ($t_{gén}$) [19,85] :

$$l_{eq} = c * t_{gén} * (l_{plasma} / l_{cavité}) \quad (5-2)$$

$B^{v',v''}$ est lié à la probabilité de transition ($A_{v',v''}$) [103] de la bande v', v'' par la relation:

$$B^{v',v''} = \frac{g_2}{g_1} \frac{\lambda^2}{8\pi} * A_{v',v''} \quad (5-3)$$

Où $g_1 = 1$ et $g_2 = 2$ sont respectivement les dégénérescences des niveaux inférieur ($A^3\Sigma_u^+$) et supérieur ($B^3\Pi_g$) et λ est la longueur d'onde. Les autres grandeurs sont celles utilisées usuellement. Dans la partie simulation, les spectres simulés reproduisent très bien les spectres expérimentaux. En comparant les deux spectres,

nous pouvons donc déduire la densité absolue des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans les niveaux vibrationnels $v''=0-6$.

5.A.1.2. Profil de densité des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+, 0 \leq v'' \leq 6)$

Les résultats relatifs à la densité des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans les sept premiers niveaux vibrationnels $v''=0-6$ aux trois positions $z=4$ cm (fin de la zone de décharge), $z=6.5$ cm et $z=19$ cm (maximum de SLA) sont indiqués dans le tableau 5.1.

v'' \ Position	$z=4$ cm	$z=6.5$ cm	$z=19$ cm
0	$(7.6 \pm 0.7) \times 10^{17}$	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{17}$	$(8.5 \pm 0.8) \times 10^{16}$
1	$(5.4 \pm 0.8) \times 10^{17}$	$(6.6 \pm 1.0) \times 10^{16}$	$(7.1 \pm 0.7) \times 10^{16}$
2	$(3.9 \pm 0.8) \times 10^{17}$	$(5.2 \pm 1.0) \times 10^{16}$	$(5.6 \pm 1.1) \times 10^{16}$
3	$(4.6 \pm 1.4) \times 10^{17}$	—	—
4	$(3.3 \pm 1.0) \times 10^{17}$	—	—
5	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^{17}$	—	$(2.8 \pm 0.8) \times 10^{16}$
6	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^{17}$	$(1.3 \pm 0.5) \times 10^{16}$	$(1.8 \pm 0.4) \times 10^{16}$

Tableau 5.1 : La densité (mol.m^{-3}) des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ des niveaux vibrationnels $v''=0-6$ aux trois positions $z=4, 6.5$ et 19 cm.

Absolute density of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ metastable molecules at positions: $z=4$, $z=6.5$ and $z=19$ cm.

Les probabilités de transition ($A_{v',v''}$) des bandes $v'=4 \leftarrow v''=3$ et $v'=5 \leftarrow v''=4$ étant très faibles [103], le rapport signal sur bruit des spectres d'absorption enregistrés aux positions $z=6.5$ et 19 cm n'était pas suffisant pour permettre une détermination correcte de la densité dans les niveaux $v''=3$ et 4 à ces deux positions. Les densités de molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ du niveau $v''=0$ sont proches de celles publiées par Foissac *et al* [19]. La densité totale des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sommées sur les sept premiers niveaux vibrationnels est respectivement $2.8 \times 10^{18} \text{ mol.m}^{-3}$, $2.5 \times 10^{17} \text{ mol.m}^{-3}$ et $2.6 \times 10^{17} \text{ mol.m}^{-3}$ pour les positions $z=4$ cm (fin

de la zone de décharge), $z=6.5$ cm et $z=19$ cm (maximum de SLA). Ces valeurs sont deux à trois fois supérieures à celles estimées dans des conditions proches de nos expériences par Supiot *et al* [29], 1×10^{18} mol.m⁻³, et 1×10^{17} mol.m⁻³, respectivement pour la décharge et au maximum de SLA, à partir d'un modèle cinétique basé sur l'excitation dans le SLA des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ vers l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ par les molécules vibrationnellement excitées de l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$.

5.A.1.3. Distribution vibrationnelle de l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

La figure 5.2 montre la variation de la densité des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ avec l'énergie du niveau vibrationnel.

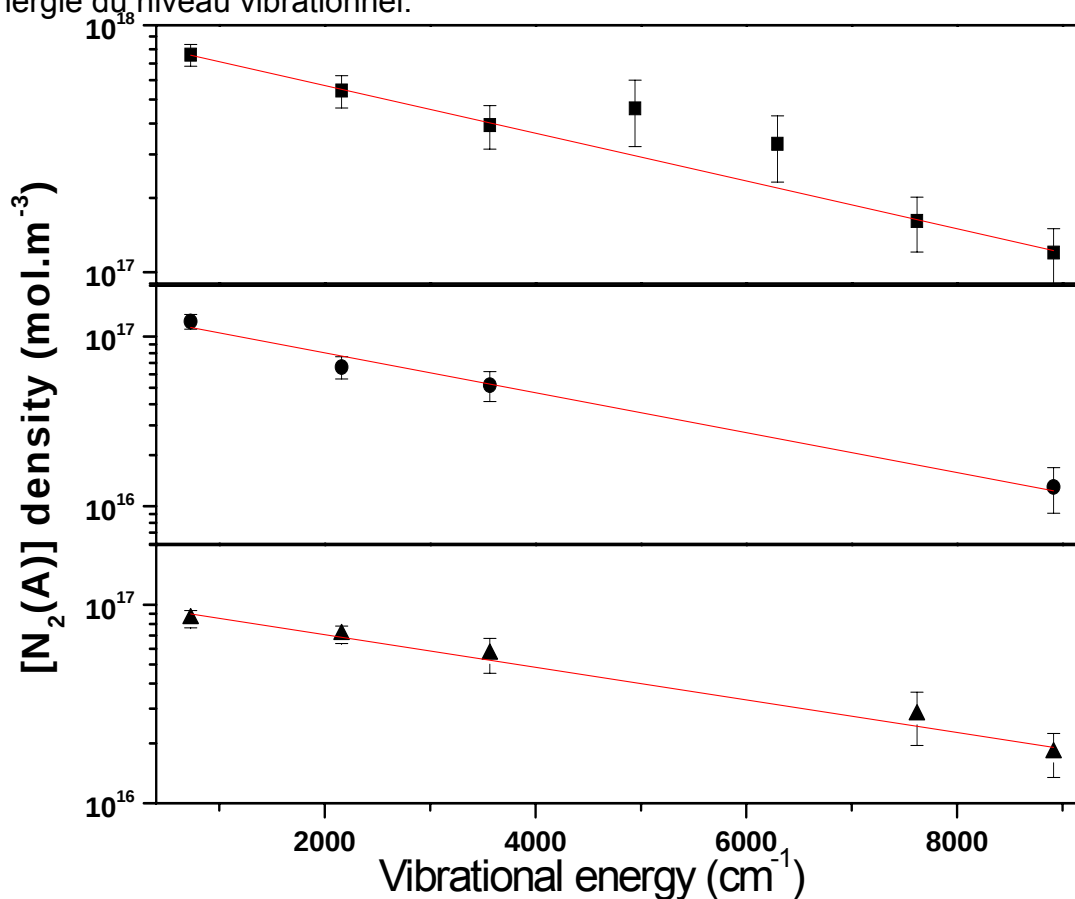


Figure 5-2 : La distribution vibrationnelle des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+, 0 \leq v'' \leq 6)$ aux positions $z = 4$ cm (■), $z = 6.5$ cm (●) et $z = 19$ cm (▲).

Vibrational distribution of $N_2(A^3\Sigma_u^+, 0 \leq v'' \leq 6)$ molecules at positions $z = 4$ cm (■), $z = 6.5$ cm (●) and $z = 19$ cm (▲).

La décroissance de la densité avec v'' suit quasiment la loi de Boltzmann, avec une température vibrationnelle de $T_v = 6500 \pm 700$ K (■), 5300 ± 1000 K (●), et 7600 ± 1100 K (▲) respectivement pour les positions $z = 4$ cm (fin de la zone de décharge), $z = 6.5$ cm et $z = 19$ cm (maximum de SLA). Ces températures vibrationnelles sont légèrement supérieures à celles déduites par la technique de diffusion Raman sur les molécules dans le niveau fondamental, $N_2(X^1\Sigma_u^-)$, au maximum de SLA (5000 K) [29]. Toutefois, la valeur de température T_v au maximum de SLA est deux fois supérieure à celle estimée par ces auteurs dans leur modèle (3500 K).

5.A.2. Molécules dans l'état excité $N_2(B^3\Pi_g)$

Les spectres d'émission enregistrés des différentes bandes du premier système positif de l'azote, $N_2(B^3\Pi_g; v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+; v'')$, nous permettent de déduire la distribution vibrationnelle de populations ainsi que les températures rotationnelles de la molécule azote dans les niveaux vibrationnels compris entre $v' = 2-12$ de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$. Ces spectres enregistrés dans le domaine spectral 580-780 nm, ne contiennent pas les émissions issues des niveaux $v' = 0, 1$ et $v' \geq 13$, ces derniers étant prédissociés ont une population trop faible pour être observés [voir figure 4.5]. La figure 5.3 montre à titre d'exemple les spectres simulés et expérimentaux dans le domaine 568-776 nm correspondent aux transitions $\Delta v = 2$, $\Delta v = 3$ et $\Delta v = 4$ pour les deux positions $z = 4$ cm (fin de la zone de décharge) et $z = 19$ cm (au maximum de la post-décharge). A titre d'exemple, les températures rotationnelles des niveaux vibrationnels $v' = 2, 5, 8$ et 12 , introduites dans le programme de simulation aux différentes positions le long du tube à décharge, sont présentées sur la figure 5.4. Les spectres simulés du système 1^+ nous permettent de déterminer les populations relatives des niveaux $2 \leq v' \leq 12$ de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ dans la post-décharge. Toutefois, lors de nos expériences utilisant la technique d'absorption large bande avec le laser femto-seconde, nous avons observé la bande d'absorption $N_2(C^3\Pi_u; v' = 0 \leftarrow B^3\Pi_g; v'' = 2)$ du système 2^+ et avons pu déterminer la densité absolue des molécules $N_2(B^3\Pi_g, v' = 2)$ aux deux

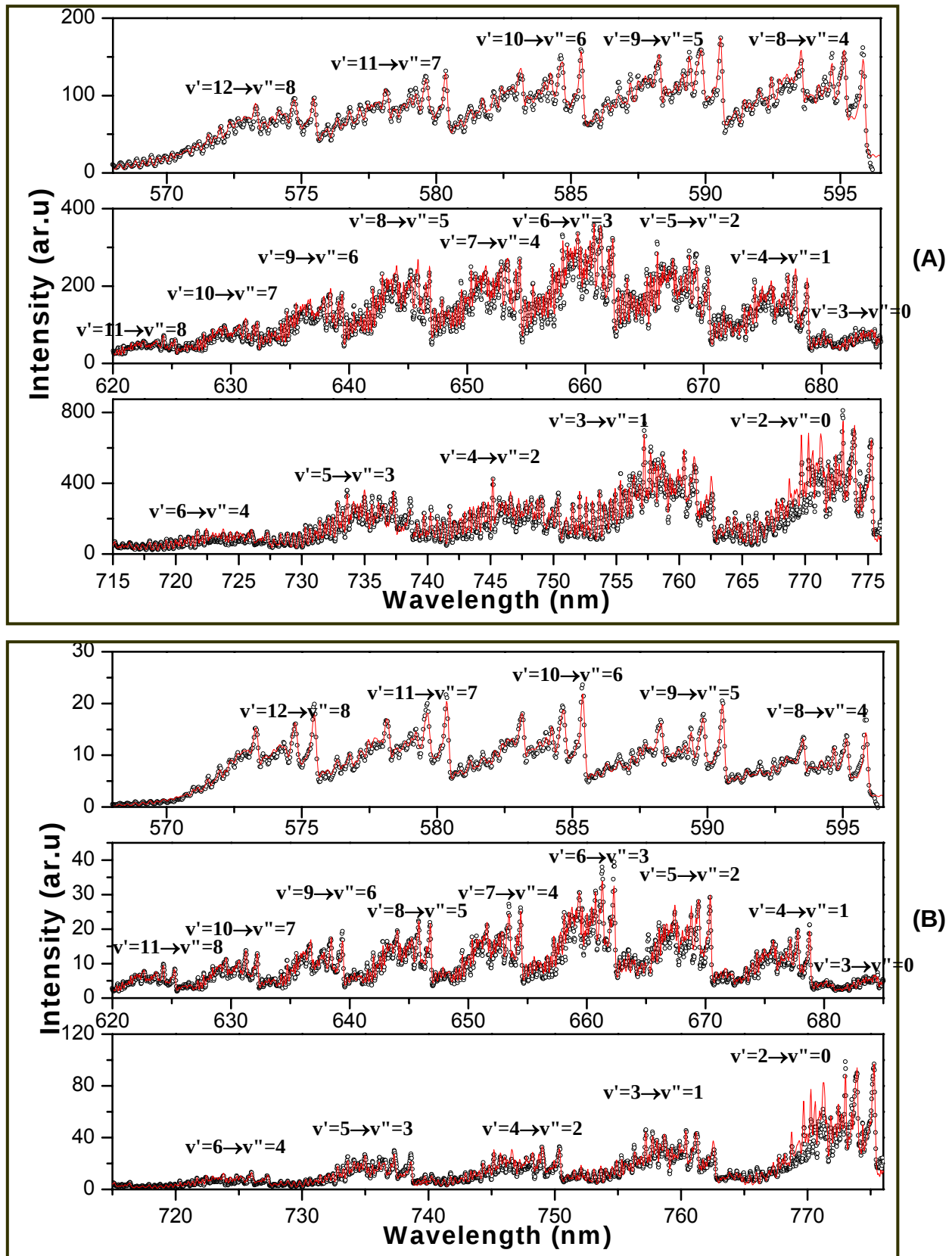


Figure 5.3 : Les spectres simulés (ligne) et expérimentaux (o) du 1^{er} système positif aux positions $z = 4$ cm, fin de la décharge, (A) et $z = 19$ cm, maximum de SLA, (B).

Simulated (line) and experimental (o) spectra of the 1st positive system at positions $z = 4$ cm, end of discharge zone (A) and $z = 19$ cm, maximum of SLA, (B).

positions, fin de la décharge et le maximum de SLA (Voir 5.B.5). En normalisant les populations relatives des niveaux à celle du niveau $v'=2$ au maximum de SLA, $(4.9 \pm 0.5) \times 10^{14} \text{ mol.m}^{-3}$, nous pouvons donc déduire la densité absolue des molécules $N_2(B^3\Pi_g; 2 \leq v' \leq 12)$ aux différentes positions le long du tube. Ces valeurs sont indiquées dans le tableau 5.2.

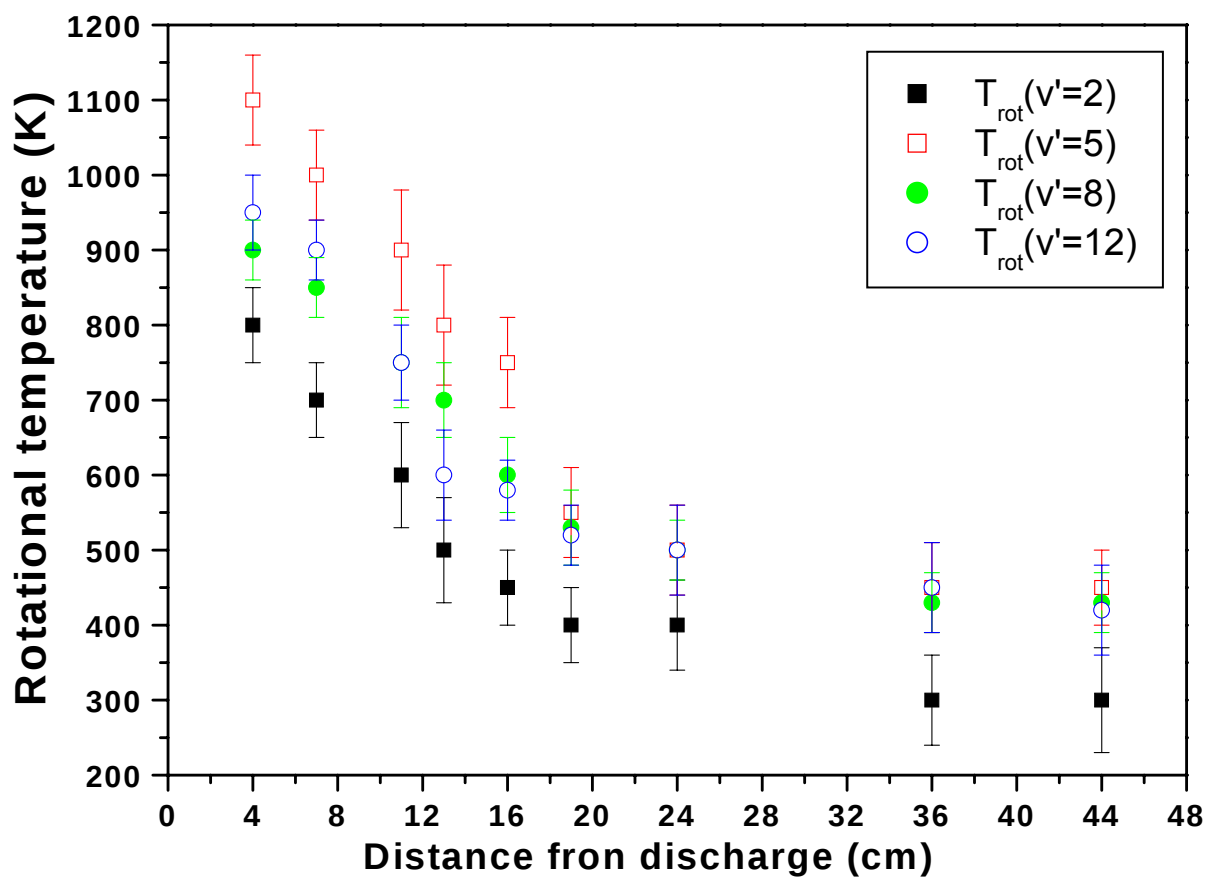


Figure 5.4 : Les températures rotationnelles des niveaux vibrationnels $v'=2, 5, 8$ et 12 le long du tube à décharge.

Rotational temperature of $v'=2, 5, 8$ and 12 vibrational levels along the tube.

Position (cm) v'	4	7	11	13	16	19	24	36	44
2	760±76	167±17	31.7±6	20.9±4	47.5±5	49±10	29±5	23.6±5	17.7±3
3	228±23	55±5	6.6±1.2	4±0.8	9±0.9	11±2	6.4±1.2	4.2±0.8	3.5±0.7
4	93.5±9	17±2	2.3±0.5	1.4±0.3	5.3±0.5	5.3±1	3.8±0.7	2.4±0.5	1.8±0.4
5	84±8	14.2±1	2±0.4	1.2±0.2	5.1±0.5	5.1±1	3.9±0.7	2.1±0.4	1.5±0.3
6	68±7	12.7±1	1.9±0.4	0.9±0.1	3.5±0.3	3.5±6	2.4±0.5	1±0.2	1.1±0.2
7	42±4	7.7±0.8	1.3±0.3	0.8±0.1	2.5±0.2	2.5±4	1.4±0.3	0.6±0.1	0.6±0.1
8	40±4	10.2±1	1.1±0.2	0.7±0.1	1.8±0.2	1.9±4	1.2±0.2	0.5±0.1	0.5±0.1
9	23±2	6.3±0.6	0.7±0.1	0.5±0.1	1.8±0.2	1.7±4	1.2±0.2	0.4±0.08	0.4±0.08
10	15±1	4±0.4	0.5±0.1	0.3±0.06	1.4±0.1	1.4±2	0.9±0.2	0.3±0.06	0.3±0.06
11	11±1	3.2±0.3	0.4±0.1	0.2±0.04	1.2±0.1	1.1±2	0.8±0.2	0.3±0.06	0.2±0.04
12	10±1	2.5±0.2	0.3±0.1	0.15±0.03	0.7±0.07	0.8±0.2	0.6±0.2	0.2±0.04	0.2±0.04

Tableau 5.2 : Les valeurs de la densité absolue ($\times 10^{13}$ mol.m⁻³) pour les différents niveaux vibrationnels dans l'état $N_2(B^3\Pi_g)$. Pour les valeurs absolues, il faut rajouter une incertitude supplémentaire de 20%.

Absolute density value ($\times 10^{13}$ mol.m⁻³) for the different vibrational levels of $N_2(B^3\Pi_g)$ state.

For absolute value, one should add a supplementary 20% uncertainty.

D'après ce tableau, les valeurs calculées de la densité pour les niveaux vibrationnels $v'=2$ et 11 sont environ un ordre de grandeur inférieur à celles publiées par Supiot *et al* [29] pour les conditions proches de nos expériences (de l'ordre de 3×10^{15} mol.m⁻³ et 1×10^{14} mol.m⁻³ respectivement pour les deux niveaux vibrationnels $v'=2$ et 11 au maximum de SLA). La densité totale des molécules $N_2(B^3\Pi_g)$ dans les niveaux vibrationnels $v'=2$ à 12 est représentée sur la figure 5.6. Elle est de 1.4×10^{16} mol.m⁻³ et 8.3×10^{14} mol.m⁻³ respectivement pour les positions $z=4$ cm (fin de la zone décharge) et $z=19$ cm (maximum de SLA). La variation spatiale des populations relatives ($N_{v_i} / \sum_{i=2}^{12} N_{v_i}$) pour les niveaux vibrationnels $v'=2$, 5, 8 et 12 est également présentée dans la figure 5.6. Il semble que la distribution de la population entre les niveaux vibrationnels ne change pas d'une façon significative le long du tube.

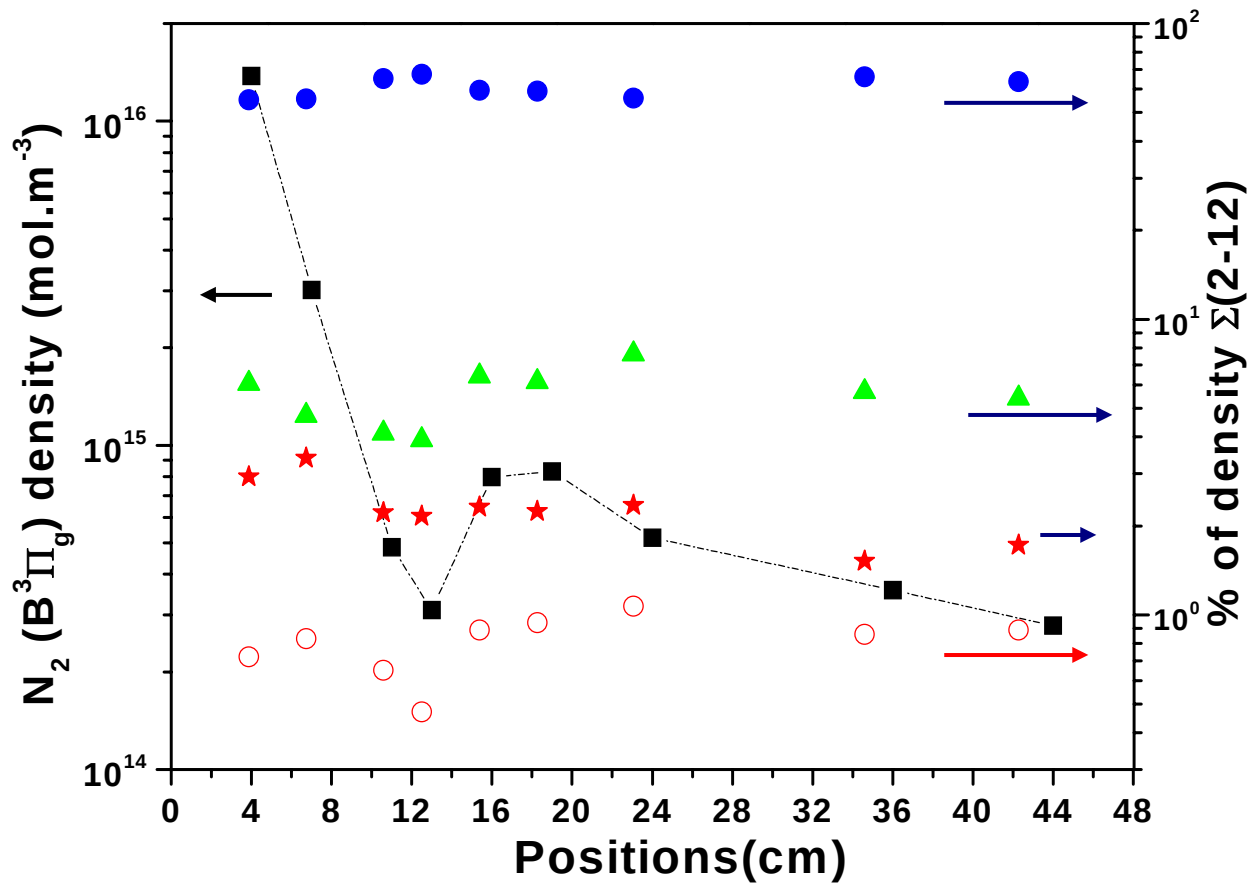


Figure 5.6 : Le profil axial de la densité absolue des molécules $N_2(B^3\Pi_g, v'=2 \text{ à } 12)$, (■), et le pourcentage de population dans les niveaux $v'=2$ (●), $v'=5$ (▲), $v'=8$ (*) et $v'=12$ (○) par rapport à la densité totale.

Absolute density profile of $N_2(B^3\Pi_g, v'=2 \text{ to } 12)$ (■), and percent of the population in $v'=2$ (●), $v'=5$ (▲), $v'=8$ () and $v'=12$ (○) levels along the tube axis.*

5.A.2.1. Distribution vibrationnelle dans l'état $N_2(B^3\Pi_g)$

La figure 5.7 montre la distribution de populations dans les niveaux vibrationnels $v'=2$ à 12 de la molécule $N_2(B^3\Pi_g)$ aux trois positions $z=4$ cm (fin de la zone décharge), $z=11$ cm (zone sombre) et $z=19$ cm (maximum de SLA). La répartition des populations correspondrait à une température vibrationnelle de 6300 ± 300 K, 7300 ± 500 K et 7800 ± 500 K°, respectivement pour ces positions. Pour toutes les positions, nous observons un surpeuplement important du niveau $v'=2$.

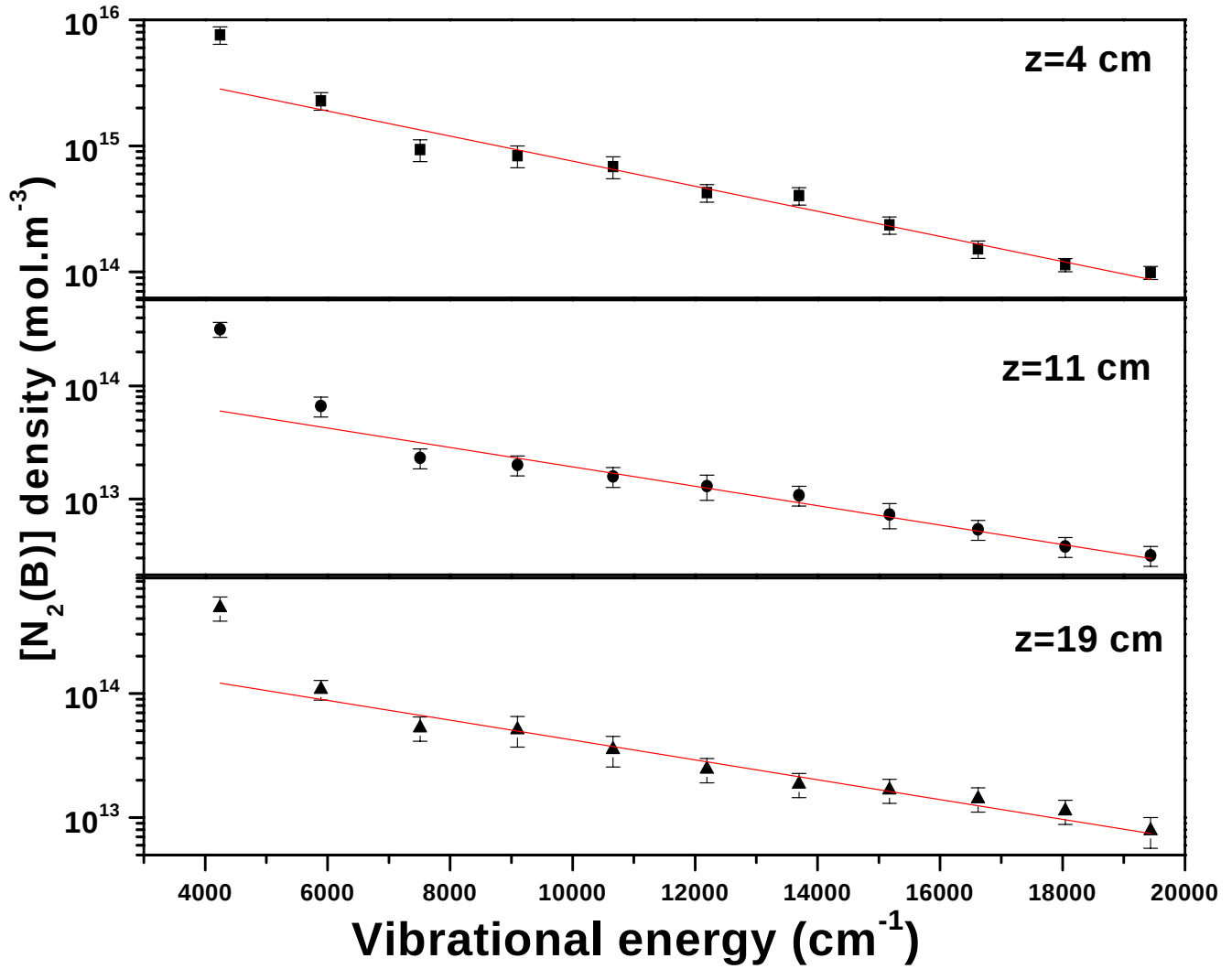
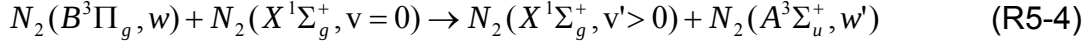
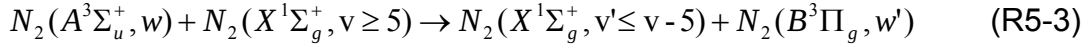
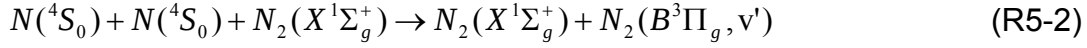


Figure 5.7 : La distribution vibrationnelle dans l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ aux positions $z = 4$ cm (■), $z = 11$ cm (●) et $z = 19$ cm (▲). Les droites correspondent à T_v de 6300 ± 300 K, 7300 ± 500 K et 7800 ± 500 K.

Vibrational distribution in $N_2(B^3\Pi_g)$ state at $z = 4$ cm (■), $z = 11$ cm (●) and $z = 19$ cm (▲).

Lines correspond to $T_v = 6300 \pm 300$ K, 7300 ± 500 K and 7800 ± 500 K, respectively.

La température vibrationnelle de 7800 ± 500 K, déduite pour la position $z = 19$ cm (maximum de SLA) est proche de la valeur indiquée par Supiot *et al* [23] (~ 8800 K) dans des conditions proches de nos expériences. Ces auteurs ont développé un modèle collisionnel-radiatif, incluant différents mécanismes d'excitation et de désexcitation de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ dans la post-décharge, à savoir :



Le processus d'excitation par impact électronique (R5-1) nécessite des électrons ayant au moins une énergie de ~ 7.4 eV pour la transition $v = 0 \rightarrow v' = 0$. A cause du manque de cette classe d'électrons dans la post-décharge [61,62], ce mécanisme ne peut donc pas jouer un rôle important dans l'excitation de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$. La réaction de recombinaison atomique (R5-2) avec un coefficient de réaction $k_{5-2} = 8.27 \times 10^{-46} \exp(500/T_g) \text{ m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ [32] est supposée être une voie majeure de formation de molécules $N_2(B^3\Pi_g)$ dans la post-décharge lointaine. La population de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ est fortement couplée à la densité de l'état métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par les réactions (R5-3) et (R5-4). Avec une constante de réaction $k_{5-3} = 3 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [28] et en supposant une densité $[N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)] \cong 5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, la fréquence de collision sera de l'ordre de $1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [20]. En estimant pour k_{5-4} une valeur de même ordre de grandeur que pour k_{5-3} et avec une densité de $[N_2(X^1\Sigma_g^+)] \cong 10^{23} \text{ m}^{-3}$ [52], la fréquence de réaction (R5-4) sera de l'ordre de $3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Ajoutée à ceci la désexcitation radiative de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$, (R5-5), dont la fréquence est de l'ordre de $2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [28], il en résulte un fort couplage collisionnel-radiatif entre les états $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$.

5.A.3. Ion d'azote dans l'état excité $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

Les spectres d'émission enregistrés des différentes bandes du premier système négatif de l'azote, $N_2^+(B^2\Sigma_u^+; v' \rightarrow X^2\Sigma_g^+; v'')$, nous permettent de déduire la distribution vibrationnelle des populations ainsi que les températures rotationnelles de l'ion d'azote dans les niveaux vibrationnels $v'=0$ à 5 de l'état $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$. Ces spectres ont été enregistrés avec le monochromateur HRS dans le domaine spectral 410-430 nm. La figure 5.8(A) montre à titre d'exemple les spectres simulés et expérimentaux des transitions $\Delta v = -1$; $v'=0-5$, pour les trois positions $z=4$ cm (fin de la zone de décharge), $z=13$ cm (zone sombre) et $z=19$ cm (au maximum de la post-décharge) pour nos conditions standards: $P_{N_2}=330$ Pa, $P_{MW}=300$ W, $Q_{N_2}=1.5$ slpm. La figure 5.8(B) montre aussi les spectres simulés et expérimentaux aux mêmes positions pour une pression et un débit plus faibles: $P_{N_2}=220$ Pa, $P_{MW}=300$ W, $Q_{N_2}=0.98$ slpm.

La figure 5.9 montre le profil axial des températures rotationnelles avec lesquelles les spectres de la figure 5.8 ont été simulés pour les deux conditions expérimentales indiquées ci-dessus. Il semble qu'à chaque position la température rotationnelle est quasiment similaire pour les deux conditions et que par ailleurs, elle décroît continuellement de 1900 ± 50 K° à la fin de la zone de décharge ($z=4$ cm) à 700 ± 100 K° dans la post-décharge lointaine. Ce résultat confirme les données obtenues par Supiot *et al* [23]. La comparaison de ces températures rotationnelles avec celles déduites pour les états $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [voir 5.A.1] et $N_2(B^3\Pi_g)$ [voir 5.A.2] indique que la température rotationnelle dans l'état $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, dont la durée de vie radiative est courte (~ 60 ns [38]), est nettement plus élevée que pour les états excités de la molécule qui ont une durée de vie plus longue. Une explication plausible de cette différence serait que le mécanisme responsable de production des ions $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, peuple préférentiellement les niveaux rotationnels élevés et que la durée de vie étant courte, la relaxation rotationnelle par collision avec N_2 , n'a pas le temps pour équilibrer les températures de translation et de rotation.

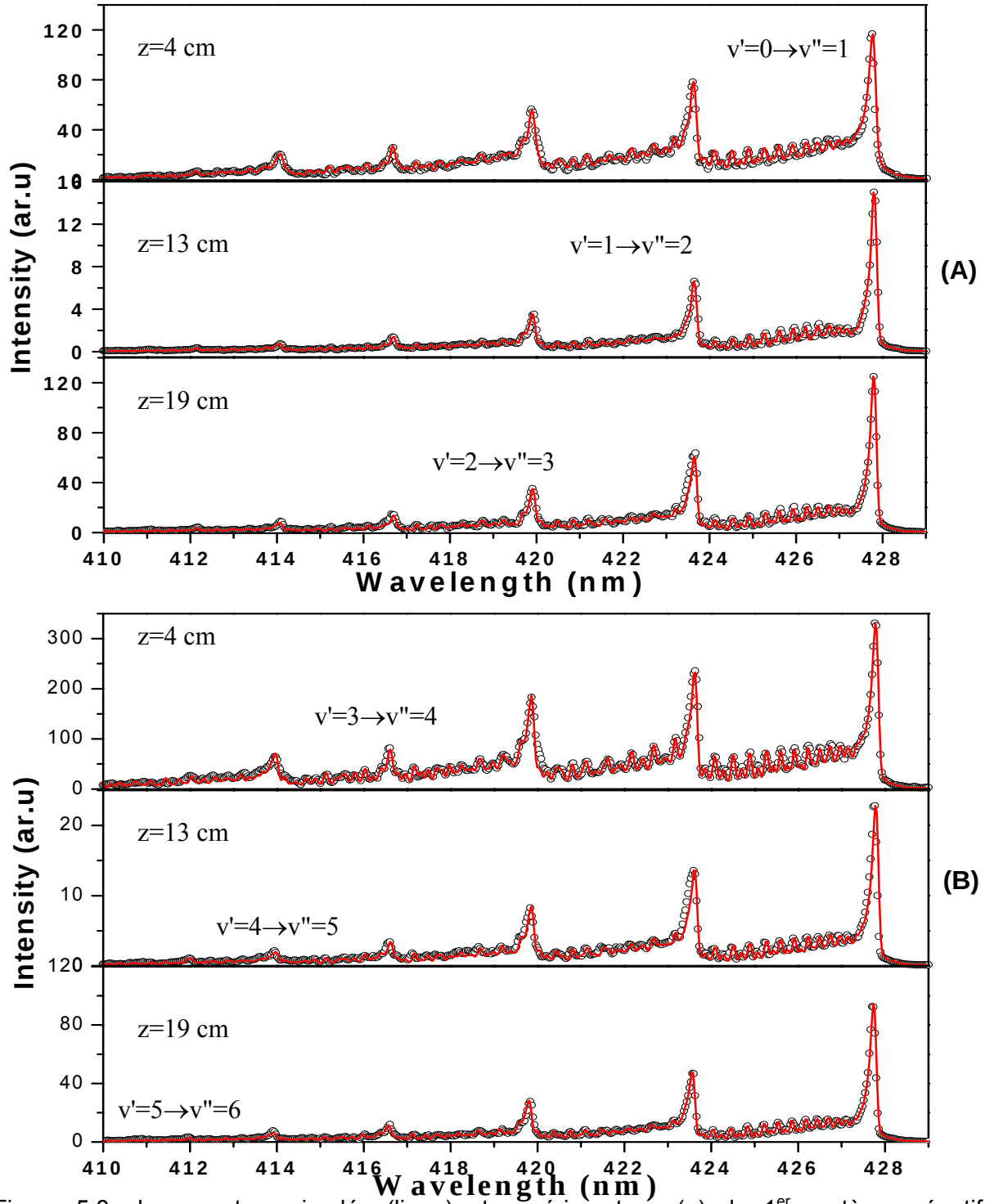


Figure 5.8 : les spectres simulés (ligne) et expérimentaux (o) du 1^{er} système négatif enregistrés dans les conditions: $P_{N_2} = 330$ Pa, $P_{MW} = 300$ W, $Q_{N_2} = 1.5$ slpm (A) et $P_{N_2} = 220$ Pa, $P_{MW} = 300$ W, $Q_{N_2} = 0.98$ slpm (B).

Simulated (line) and experimental (o) spectra of the 1st negative system recorded in two conditions: $P_{N_2} = 330$ Pa, $P_{MW} = 300$ W, $Q_{N_2} = 1.5$ slpm (A) and $P_{N_2} = 220$ Pa, $P_{MW} = 300$ W, $Q_{N_2} = 0.98$ slpm (B).

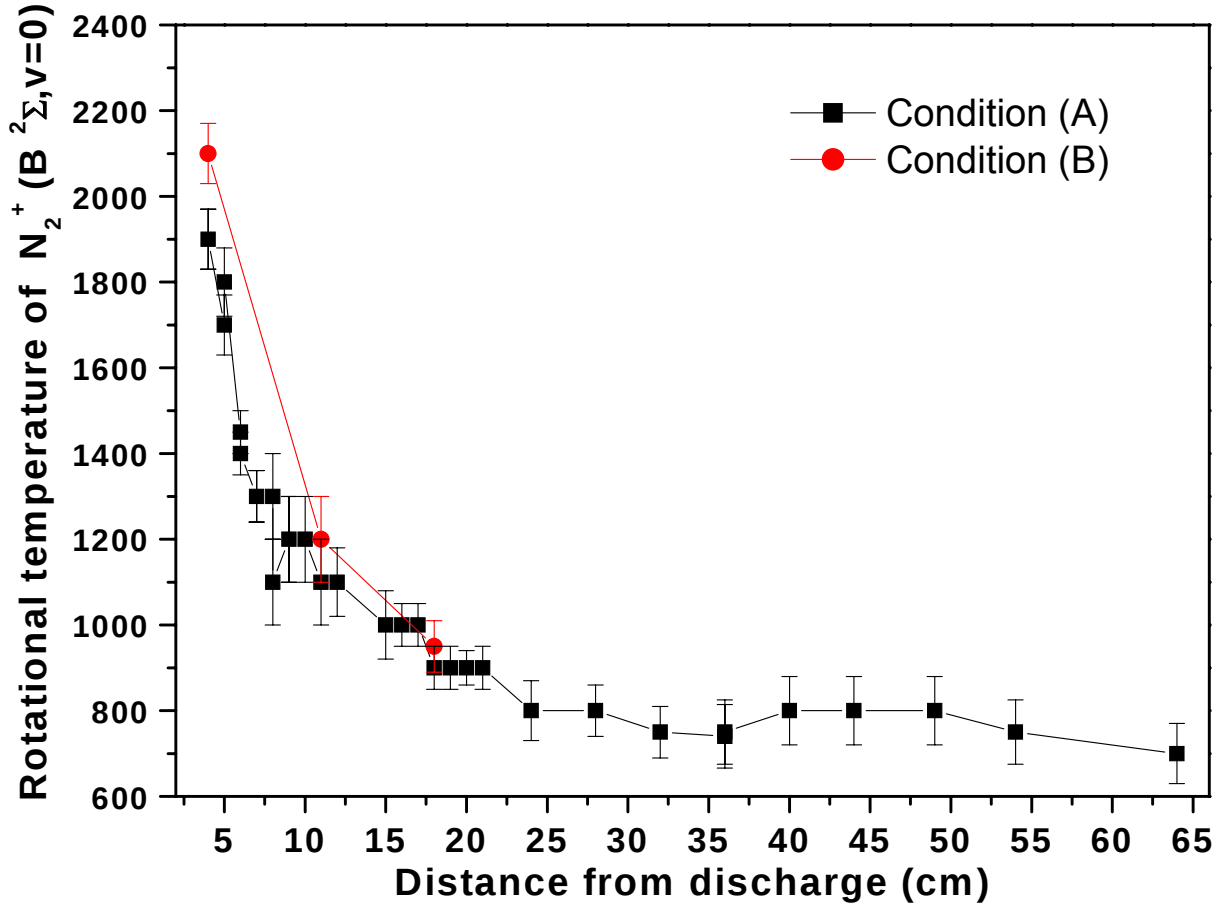


Figure 5.9 : Le profil axial de la température rotationnelle de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+; v'=0)$ pour deux conditions expérimentales différentes. Condition (A): $P_{N_2}=330$ Pa, $P_{MW}=300$ W, $Q_{N_2}=1.5$ slpm, Condition (B): $P_{N_2}=220$ Pa, $P_{MW}=300$ W, $Q_{N_2}=0.98$ slpm.

Axial profile of the $N_2^+(B^2\Sigma_u^+; v'=0)$ rotational temperature at two conditions. (A): $P_{N_2}=330$ Pa, $P_{MW}=300$ W, $Q_{N_2}=1.5$ slpm, (B): $P_{N_2}=220$ Pa, $P_{MW}=300$ W, $Q_{N_2}=0.98$ slpm.

Pour déduire la densité absolue des ions $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ dans les conditions standards de nos expériences ($P_{N_2}=440$ Pa, $P_{MW}=300$ W, $Q_{N_2}=1.5$ slpm), nous avons enregistré les spectres émissions du 1^{er} système négatif avec le monochromateur HR1000 aux différentes positions le long du tube. La figure 5.10 montre à titre d'exemple les spectres simulés et expérimentaux correspondant aux transitions $\Delta v = -1$; $v'=0-5$, pour les trois positions $z=4$ cm (fin de la zone de décharge), $z=10$ cm (zone sombre) et $z=17$ cm (maximum de la post-décharge).

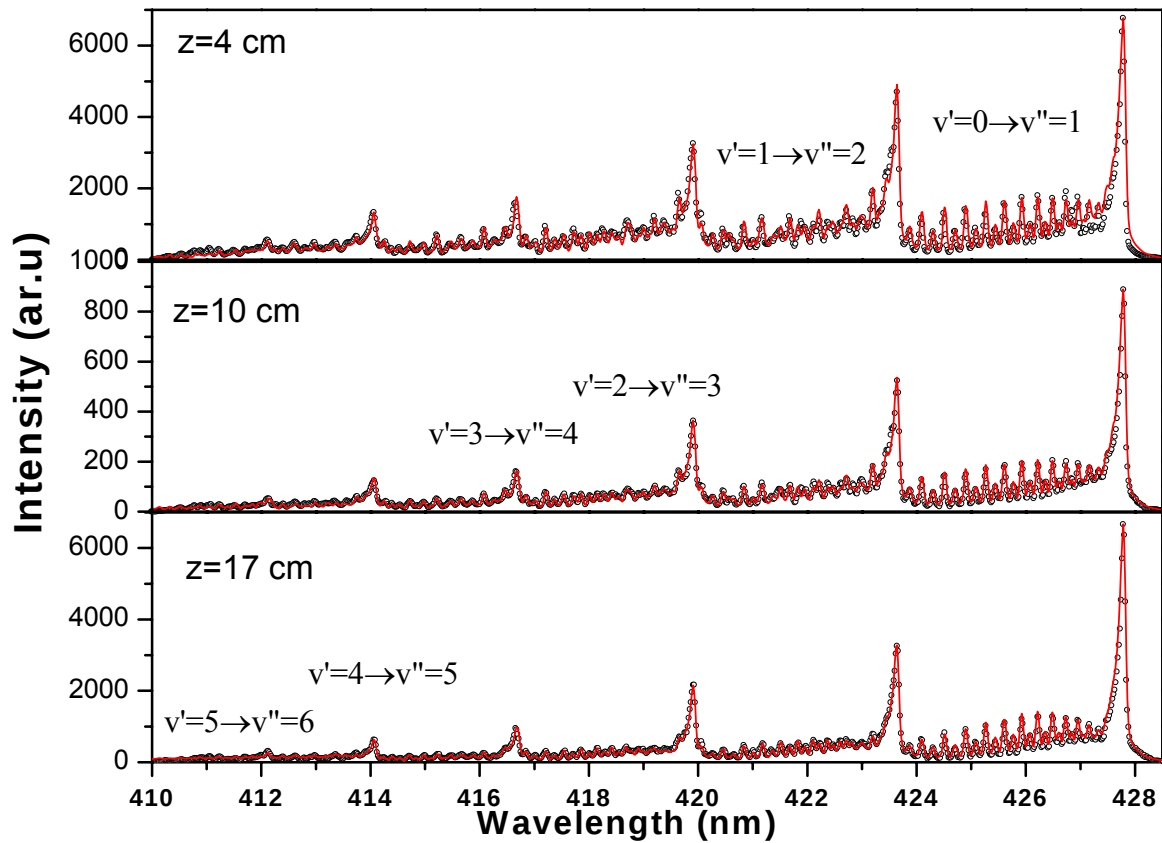


Figure 5.10 : Les spectres simulés (ligne) et expérimentaux (o) du 1^{er} système négatif enregistrés avec le monochromateur HR1000 dans les conditions: $P_{N_2}=440$ Pa, $P_{MW}=300$ W, $Q_{N_2} = 1.5$ slpm aux positions $z=4, 10$ et 17 cm.

Simulated (line) and experimental (o) spectra of the 1st negative system recorded with HR1000 monochromator at conditions: $P_{N_2}=440$ Pa, $P_{MW}=300$ W, $Q_{N_2} = 1.5$ slpm for three positions $z=4, 10$ and 17 cm.

Ces spectres, dont la résolution spectrale est meilleure que ceux enregistrés avec le monochromateur HRS (figure 5.8), sont simulés avec une température rotationnelle de 1700 ± 100 K (pour la fin de la zone de décharge) et 900 ± 100 K (pour le maximum de SLA). Ces valeurs sont similaires à celles obtenues avec les spectres de HRS (figure 5.9). En utilisant la calibration de l'intensité d'émission en valeur absolue, décrite dans 2.5, nous pouvons déduire le profil de la densité absolue des ions $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ le long du tube à décharge. Ce profil est présenté dans la figure 5.11. Le pourcentage de population dans les niveaux vibrationnels $v'=0$ à 5, présenté également dans cette figure, ne montre pas une variation significative de la répartition des populations dans les niveaux vibrationnels le long de la post-décharge.

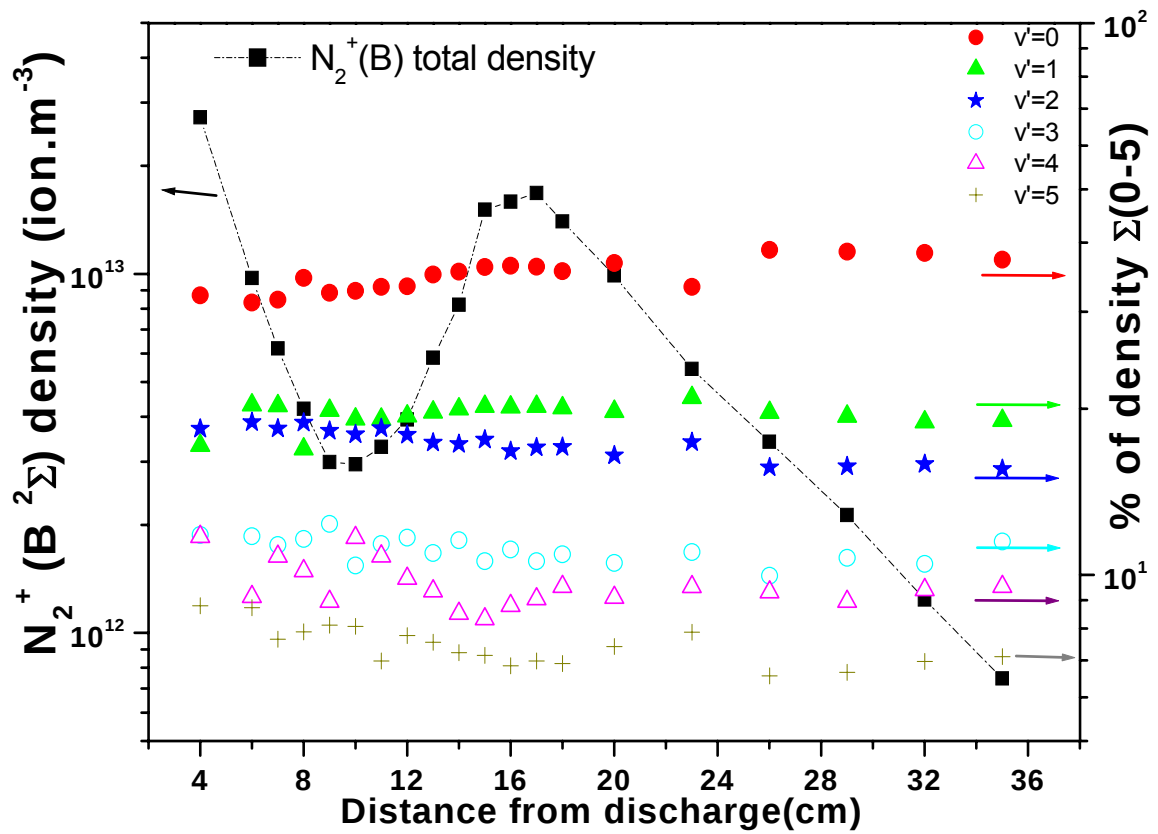


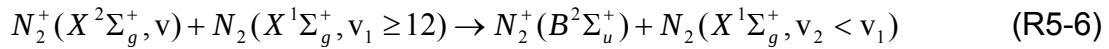
Figure 5.11 : Le profil axial de la densité absolue des ions $N_2^+(B^2\Sigma_u^+; v'=0 \text{ à } 5)$, (■), et le pourcentage de population dans les niveaux $v'=0$ (●), $v'=1$ (▲), $v'=2$ (*), $v'=3$ (○), $v'=4$ (△) et $v'=5$ (+) par rapport à la densité totale.

Absolute density profile of $N_2^+(B^2\Sigma_u^+; v'=0 \text{ à } 5)$ (■), and percent of the population in $v'=0$ (●), $v'=1$ (▲), $v'=2$ (), $v'=3$ (○), $v'=4$ (△) and $v'=5$ (+) levels along the tube axis.*

La densité totale des molécules $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ pour les niveaux $v'=0-5$ est respectivement $(2.7 \pm 0.3) \times 10^{13}$ ions.m⁻³, $(2.9 \pm 0.6) \times 10^{12}$ ions.m⁻³ et $(1.7 \pm 0.2) \times 10^{13}$ ions.m⁻³ pour les positions $z=4$ cm (fin de la zone décharge), $z=10$ cm (zone sombre) et $z=19$ cm (maximum de SLA). Ces densités sont environ 2 ordres de grandeur plus faible que celles mesurées pour les ions dans l'état fondamental $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v=0)$ aux deux positions la fin de décharge et le maximum de SLA [voir 5.B.4].

Un des mécanismes proposé dans la littérature pour expliquer la production des ions $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ est l'excitation des ions de l'état fondamental, $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, par les

molécules vibrationnellement excitées de l'état fondamental de l'azote, $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, (R5-6) [20] :

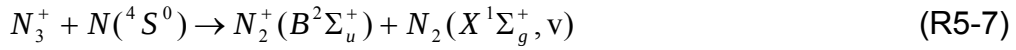


Le coefficient de cette réaction mesuré par Anketell [146] est $k_{5-6} = 1 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. En considérant une densité $[N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1 \geq 12)] \cong 2 \times 10^{21} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ au maximum de SLA [20,52] nous pouvons calculer la densité des ions $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ en régime stationnaire par la relation:

$$\frac{d[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)]}{dt} = k_{5-6} \times [N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v)] \times [N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1 \geq 12)] - \frac{1}{\tau} \times [N_2^+(B^2\Sigma_u^+)] = 0 \quad (5-4)$$

Où $\tau = 60 \text{ ns}$ est la durée de vie radiative de l'état $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$. Au maximum de SLA, où nous avons mesuré une densité des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ égale à $1 \times 10^{15} \text{ ions} \cdot \text{m}^{-3}$ [voir 5.B.4], nous pouvons déduire la densité des ions $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ qui sera de l'ordre de $1.2 \times 10^{12} \text{ ions} \cdot \text{m}^{-3}$. Cette valeur est un ordre de grandeur plus petite que celle indiquée dans la figure 5.11. Toutefois, si pour la réaction (R5-6) nous utilisons le coefficient de réaction proposé par Slovetsky [147] ($k_{5-6} = 1 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), la densité de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ déduite sera de l'ordre de $1.2 \times 10^{13} \text{ ions} \cdot \text{m}^{-3}$, donc comparable à celle mesurée pour $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ au maximum de SLA ($1.7 \times 10^{13} \text{ ions} \cdot \text{m}^{-3}$). Comme nous n'avons pas la possibilité de vérifier lequel des coefficients de réaction est correct, il nous est donc difficile d'affirmer si la réaction (R5-6) est bien à l'origine du fort peuplement de l'état $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ et de l'émission intense du système 1^- dans la proche post-décharge de l'azote.

Un autre mécanisme susceptible de production des ions $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ dans la post-décharge est la réaction de recombinaison entre un ion N_3^+ et un atome d'azote dans l'état fondamental $N(^4S^0)$, (R5-7) [147] :



La constante de réaction proposée dans la littérature pour cette réaction exothermique (+1.9 eV) est $k_{5-7} = 6 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [147]. Dans ce cas, l'équation de bilan en régime stationnaire sera donc :

$$\frac{d[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)]}{dt} = k_{5-7} \times [N_3^+] \times [N(^4S^0)] - \frac{1}{\tau} \times [N_2^+(B^2\Sigma_u^+)] = 0 \quad (5-5)$$

D'après nos mesures, au maximum de SLA, la densité des ions N_2^+ ne représente qu'environ 20% des ions positifs [voir 5.B.4]. Nous en concluons donc que les ions manquant sont certainement du type N_3^+ et/ou N_4^+ [145]. En supposant $[N_3^+] \cong [N_2^+(X^2\Sigma_g^+)] = 1 \times 10^{15} \text{ ions} \cdot \text{m}^{-3}$ [voir 5.B.4] et avec une densité $[N(^4S^0)] = 2.3 \times 10^{21} \text{ atomes} \cdot \text{m}^{-3}$ [21] au maximum de SLA, nous pouvons donc déduire une densité des ions $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ de l'ordre de $8.6 \times 10^{12} \text{ ions} \cdot \text{m}^{-3}$. Cette valeur est également proche de la densité mesurée de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ au maximum de SLA (figure 5.11). Nous pouvons donc conclure que l'un ou l'autre des réactions (R5-6) ou (R5-7), ou toutes les deux peuvent être à l'origine de production des ions dans l'état excité $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$. Toutefois, nous devons signaler que les coefficients proposés dans la référence [147] par Slovetsky ne se repose pas sur des résultats expérimentaux incontestables et n'ont donc qu'une valeur indicative qu'il convient d'utiliser avec beaucoup de précaution.

La distribution de population dans les niveaux vibrationnels $v = 0-5$ aux trois positions $z=4 \text{ cm}$ (fin de la décharge), $z=10 \text{ cm}$ (zone sombre) et $z=17 \text{ cm}$ (maximum de SLA) est montrée dans la figure 5.12. La répartition de populations correspondrait à une température vibrationnelle de $12500 \pm 1500 \text{ K}$, $11000 \pm 1400 \text{ K}$ et $9500 \pm 1000 \text{ K}^\circ$, pour ces trois positions. Ces températures vibrationnelles sont largement supérieures à celles données par Supiot *et al* [29] pour la zone de la fin de la décharge (9000 K) et le maximum de SLA (6500 K) pour des conditions expérimentales proches de nos expériences.

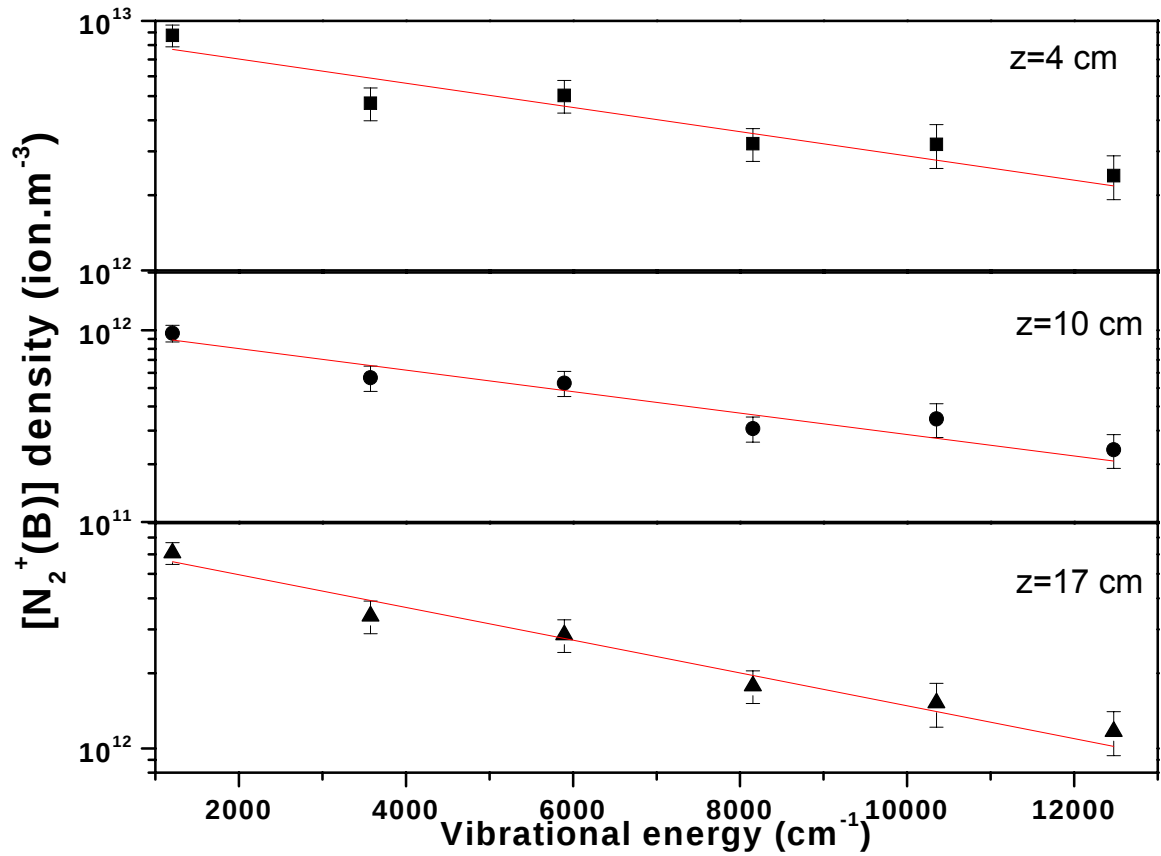


Figure 5.12 : La distribution vibrationnelle dans l'état $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ aux positions $z=4$ cm (■), $z=10$ cm (●) et $z=17$ cm (▲). Les droites correspondent respectivement à T_v de 12500 ± 1500 K, 11000 ± 1400 K et 9500 ± 1000 K.

Vibrational distribution of $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ state at $z=4$ cm (■), $z=10$ cm (●) and $z=19$ cm (▲).

The lines correspond to $T_v = 12500\pm1500$ K, 11000 ± 1400 K and 9500 ± 1000 K.

5.B. Résultats obtenus dans le plasma 433 MHz

La première partie de ce sous-chapitre présente les mesures de la densité des atomes métastables $N(^2P^0)$ dans la post-décharge. La méthode de traitement ainsi que le profil de densité le long du tube seront discutés. Dans la deuxième partie, la densité absolue des molécules d'azote dans l'état $a^1\Pi_g$ et son profil axial seront présentés. La troisième partie concerne la détermination de la densité absolue des molécules métastables $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$, calculée à l'aide du modèle développé dans la partie 4.4. Les résultats concernant la densité des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+; v''=0)$ mesurée par la technique de spectroscopie d'absorption CE-BBAS [voir §2.6] est le sujet de la quatrième partie de ce chapitre. Dans la cinquième partie, la densité absolue des molécules d'azote dans l'état excité $N_2(B^3\Pi_g; v'=2)$, mesurée à la fin de la zone de décharge et au maximum de SLA par la spectroscopie d'absorption CE-BBAS [voir §2.6] sera présentée. Les nouvelles mesures de densité électronique dans la post-décharge obtenues par la méthode d'interférométrie micro-onde seront présentées dans la sixième partie. Enfin, la densité absolue des molécules d'azote dans l'état $N_2(C^3\Pi_u)$ et son profil axial seront présentés dans la dernière partie.

5.B.1. Profil de densité des atomes métastable $N(^2P^0)$

L'intensité de la raie interdite de l'azote $N(^2P^0) \rightarrow N(^4S^0)$ à 346.64 nm, dont la probabilité de transition n'est que 0.006 s^{-1} [81], nous permet de déterminer la densité des atomes métastables $N(^2P^0)$ dans la post-décharge. Pour mieux isoler la raie atomique des raies rotationnelles des bandes moléculaires, nous avons utilisé le monochromateur à très haute résolution SOPRA (2 m), travaillant dans son 4^{ème} ordre. La figure 5.13 montre le dispositif expérimental de cette expérience. La lumière du plasma transmise par la fenêtre en quartz est focalisée à l'aide d'une lentille en silice, de distance focale 150 mm, sur la fente d'entrée du monochromateur SOPRA, suivi d'un détecteur à barrette de photodiode avec l'intensificateur ($\Delta\lambda=1.28 \text{ pm/pixel}$). Pour éliminer les émissions visibles et

infrarouges du plasma, un filtre violet centré à 360 nm (D360) a été placé devant la fente d'entrée du monochromateur.

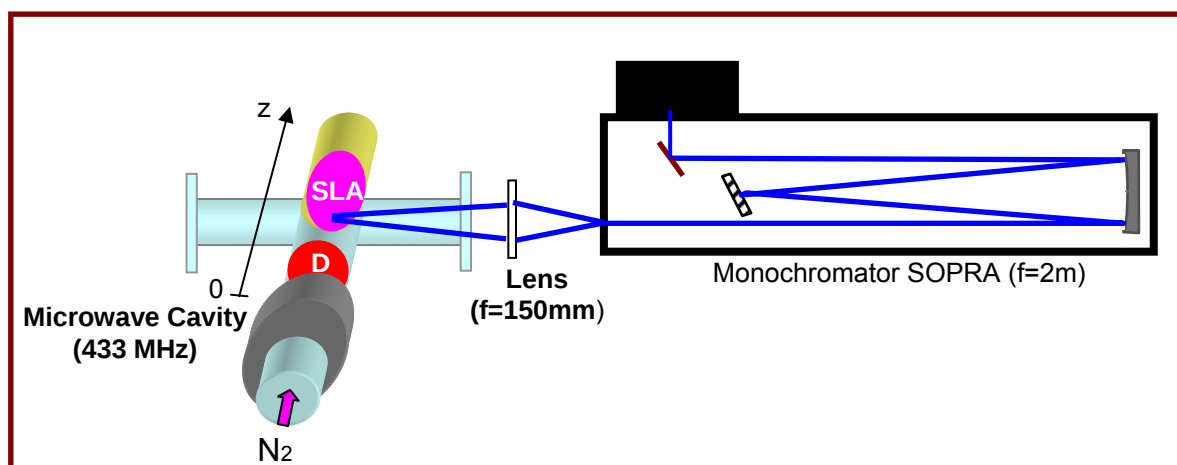


Figure 5.13: Dispositif d'enregistrement pour l'acquisition de spectres avec le monochromateur SOPRA.

Set-up for recording the emission spectra with SOPRA monochromator.

Figure 5.14 montre la position de cette raie (indiqué par X) parmi les transitions moléculaires du 1^{er} système négatif et du 2^{ème} système positif de l'azote, dans quatre spectres enregistrés aux positions: $z = 4, 11.5, 20.5$ et 33.5 cm distance du gap de la cavité micro-onde. Pour positionner précisément la raie atomique, nous avons enregistré successivement les spectres d'émission d'une lampe à Cadmium (Cd) et de la post-décharge de l'azote vers 346.6 nm. En nous servant des raies 346.42 et 346.72 nm [122] du Cadmium, ces enregistrements, montrés sur la figure 5.15, nous permettent d'identifier sans ambiguïté la position de la raie 346.64 nm de l'azote.

De la même façon que dans la section 4.2, nous avons utilisé une procédure de déconvolution pour déterminer l'intensité de la raie atomique 346.64 nm, noyée au milieu des raies moléculaires. Grâce à la très haute résolution du monochromateur SOPRA dans le 4^{ème} ordre, la raie atomique n'est fortement mélangée qu'avec une seule raie moléculaire et le spectre expérimental peut être parfaitement reconstruit avec seulement deux raies. Le meilleur ajustement des intensités des deux raies aux positions $z = 4, 11.5, 20.5$, et 33.5 cm est montré dans la figure 5.16. La valeur de (ρ) indiquée dans chaque figure, donne la contribution de la raie atomique 346.64 nm à la surface totale des deux raies.

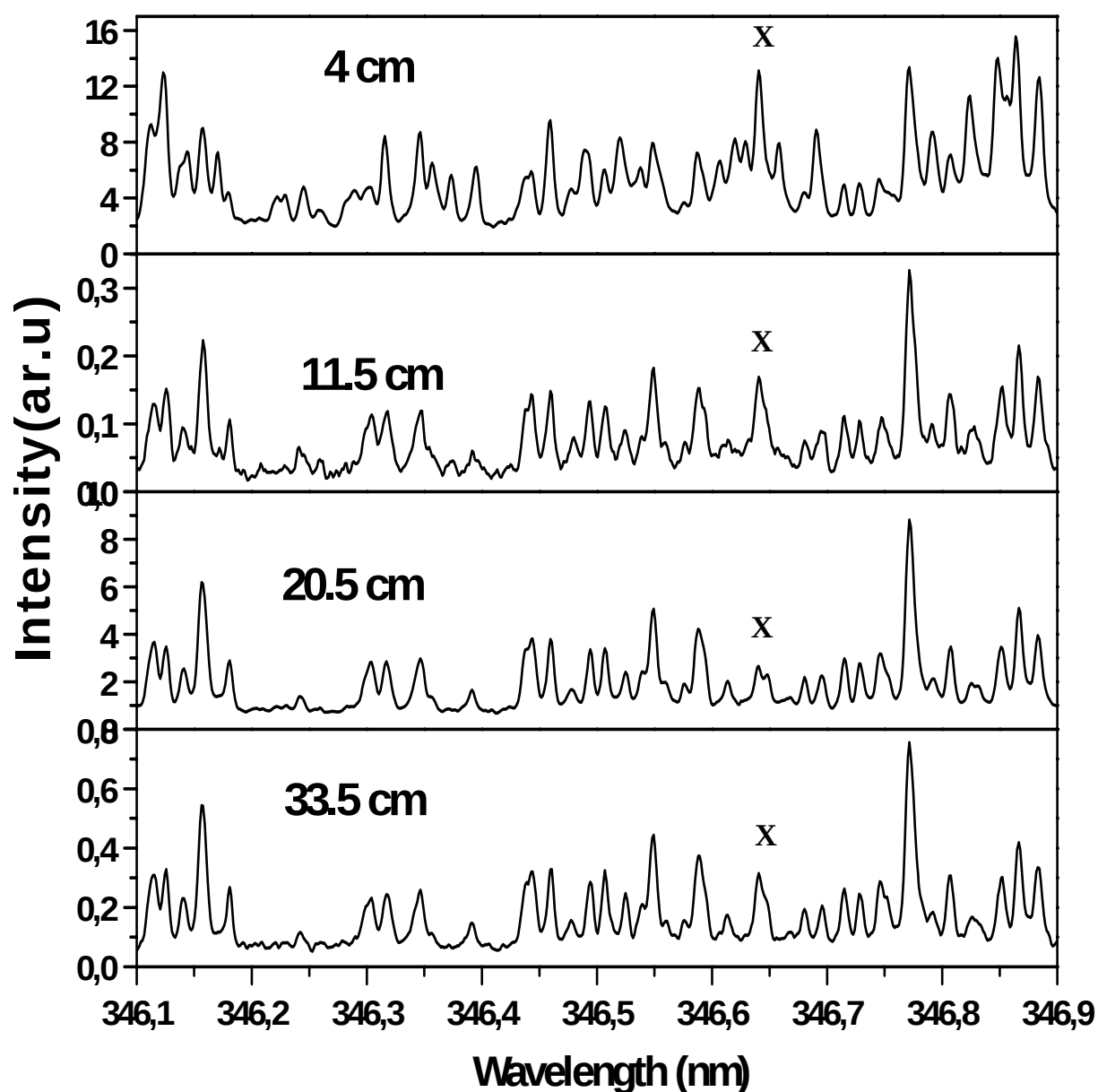


Figure 5.14 : Spectres d'émission aux positions 4, 11.5, 20.5 et 33.5 cm, enregistrés dans le 4^{ème} ordre du monochromateur SOPRA. La raie atomique 346.64 nm est identifiée par (X). Les temps d'acquisition des spectres sont respectivement de 30, 150, 45 et 150 s.

Recorded emission spectra at the 4th order of SOPRA monochromator at four positions 4, 11.5, 20.5, and 33.5 cm. (X) indicates the position of the 346.64 nm atomic line. The acquisition times were 30, 150, 45 and 150 s respectively.

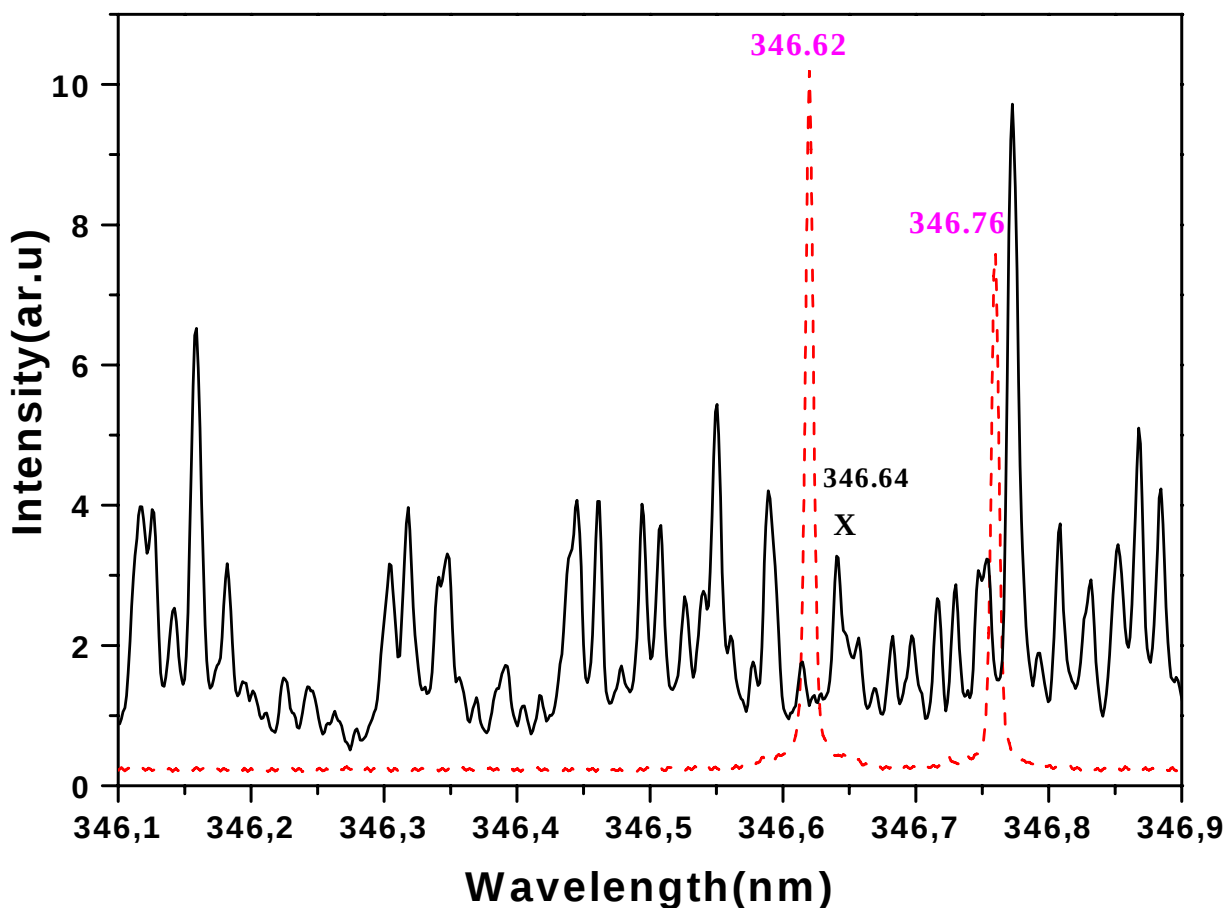


Figure 5.15 : les spectres de l'azote au maximum du SLA (ligne) et du cadmium(----), enregistrés successivement dans le 4^{ème} ordre du monochromateur SOPRA.

Experimental spectra of Nitrogen at the maximum of SLA (line) and cadmium lamp (----), recorded successively at the 4th order of SOPRA monochromator.

En comparant les signaux relatifs à la bande intense à 337 nm du système 2^+ , enregistrés avec les deux monochromateurs SOPRA et HR1000, nous avons transféré sur le monochromateur SOPRA la calibration en intensité absolue du monochromateur HR1000 pour la zone 346 nm. Nous pouvons ainsi déduire la densité absolue des atomes métastables $N(^2P^0)$ à partir de l'intensité de la raie 346.64 nm et obtenir sa variation le long du tube (figure 5.17). D'après cette figure, l'évolution du profil axial de densité des atomes métastable $N(^2P^0)$ est très similaire à celle des molécules dans l'état métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [20] et les autres états excités [voir §5.A.2], des ions [voir §5.A.3 et 3.B.4] et des électrons [voir §5.B.6].

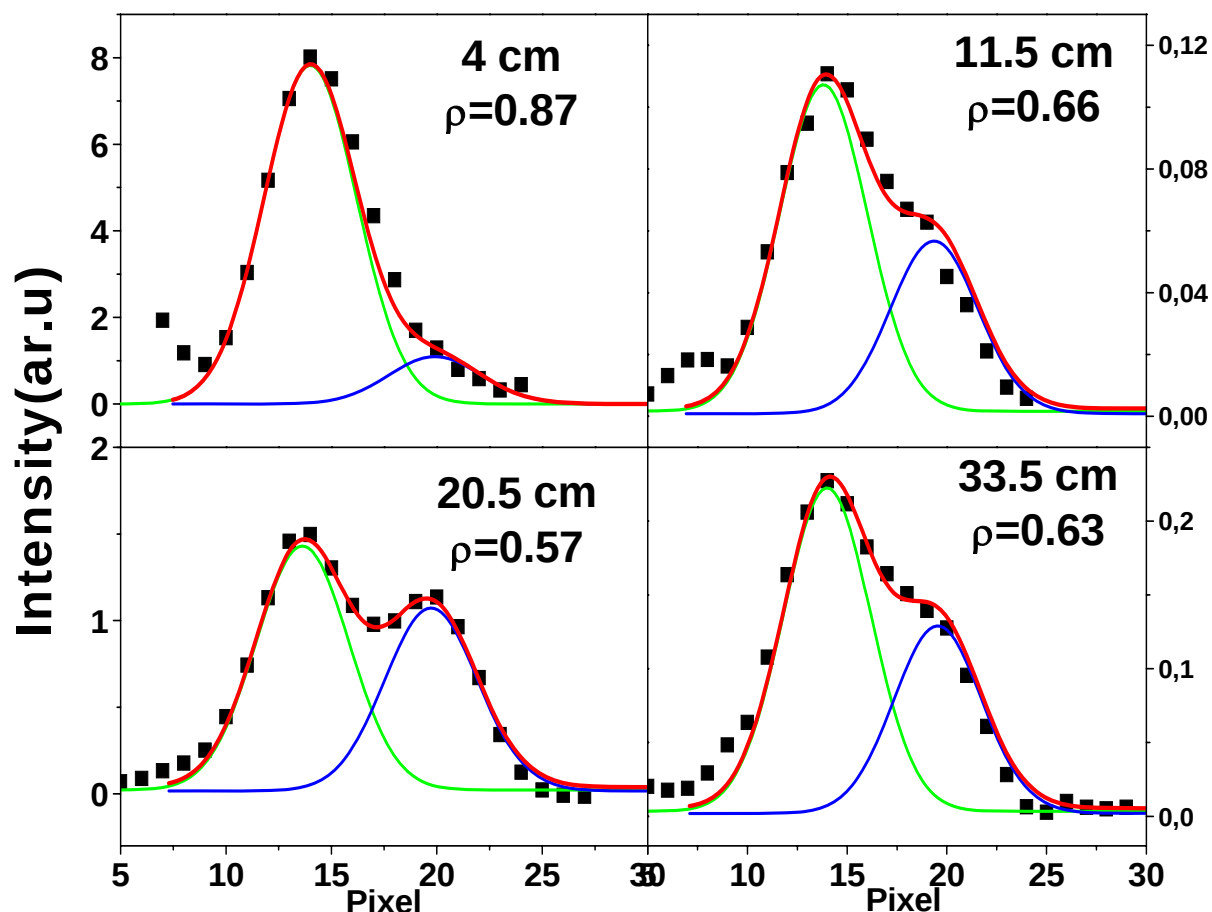
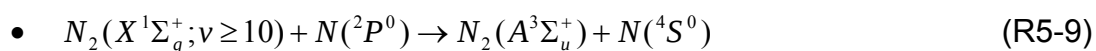
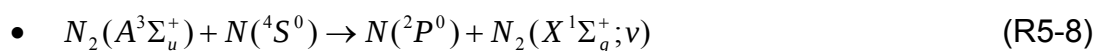


Figure 5.16: Déconvolution des spectres expérimentaux (■) enregistrés aux positions 4, 11.5, 20.5 et 33.5 cm, par deux raies isolées. ρ est la contribution de la raie atomique à 346.64 nm à l'intensité totale des deux raies.

Deconvolution of the experimental spectra (■) with two isolated lines at positions 4, 11.5, 20.5 and 33.5 cm. ρ is the contribution of the 346.64 nm line to the total intensity.

Ces valeurs des densités sont proches de celles mesurées pour les molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [20]. La similitude des profils axiaux et les valeurs de densités absolues d'espèces métastables $N(^2P^0)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ prouvent l'existence de la réaction de recyclage dans la post-décharge pour les molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par les réactions (R5-8) et (R5-9), comme proposées dans [20].



La réaction (R5-8) avec la constante de réaction $k_{5-8} = 4 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, est à l'origine de la forte destruction des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par les atomes d'azote dans le niveau fondamental. Mais la réaction de recyclage des atomes $N(^2P^0)$ par les molécules vibrationnellement excitées du niveau fondamental (R5-9), maintient une densité élevée de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans le SLA.

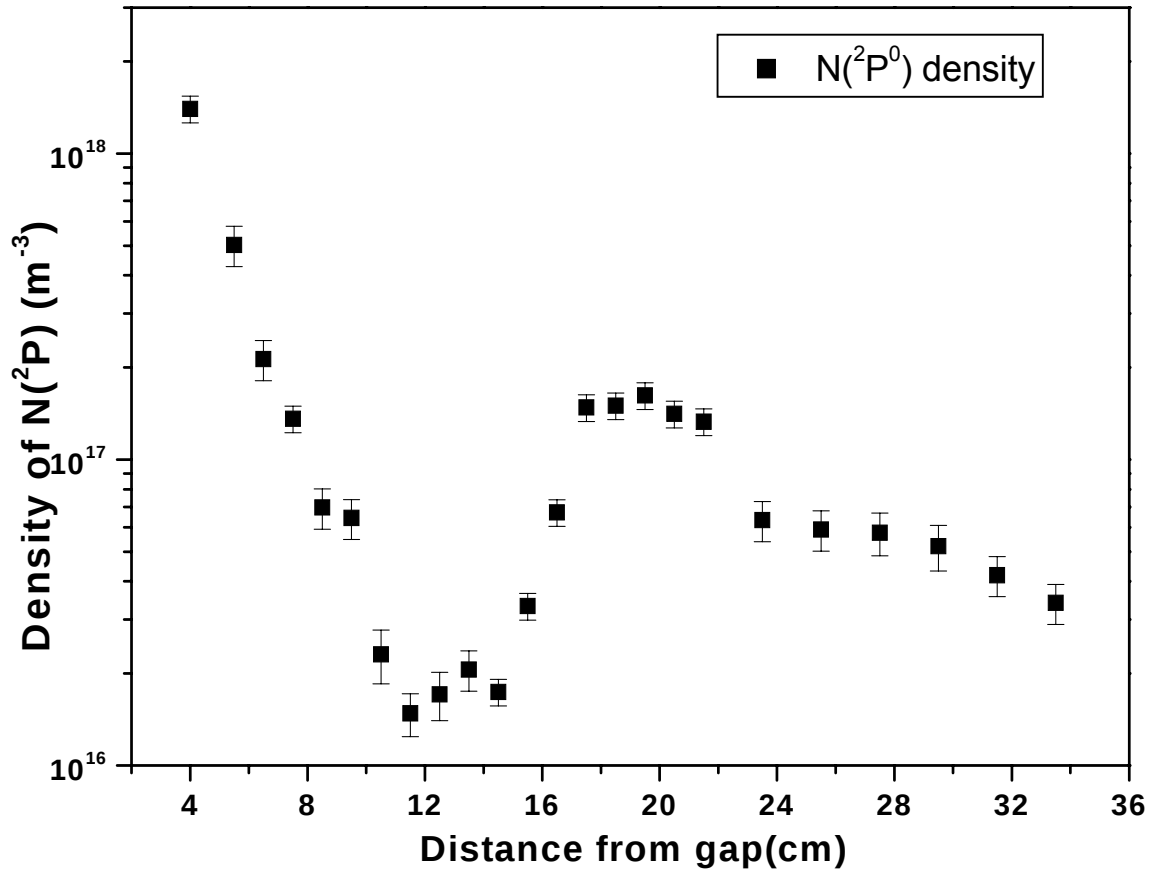


Figure 5.17: Le profil axial de la densité absolue des atomes $N(^2P^0)$, dans le plasma généré par la cavité micro-onde 433 MHz.

Axial profile of $N(^2P^0)$ atoms density in plasma created by the 433 MHz microwave cavity.

5.B.2. Molécules $N_2(a^1\Pi_g)$

Pour mesurer la densité des molécules d'azote dans l'état singulet ($a^1\Pi_g$), le spectre d'émission du système Lyman-Birge-Hopfield (LBH), $N_2(a^1\Pi_g) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)$, dans le domaine ultra violet du vide a été enregistré. Superposées à ce système LBH, il existe aussi deux transitions atomiques ($3s\ ^2P \rightarrow 2p\ ^3\ ^2D^0$) à $\lambda=149.2-149.5$ nm et ($3s\ ^2P \rightarrow 2p\ ^3\ ^2P^0$) à $\lambda=174.2-174.5$ nm [76].

Figure 5.18 montre quatre spectres typiques enregistrés aux positions 4, 8, 15 et 33 cm de la décharge, ainsi que les spectres simulés qui les reproduisent au mieux. Ces spectres ressemblent beaucoup à ceux de la figure 4.4, obtenus avec la cavité 2.45 GHz (deux amplificateurs de courant de P.M différents ont été utilisés dans les deux cas). La résolution spectrale du monochromateur VUV ne permettant pas de résoudre la structure rotationnelle des bandes. Pour simuler les spectres, nous avons donc considéré à chaque position d'observation, une température rotationnelle équivalente à celle des molécules dans l'état métastable $N_2(A^3\Sigma_g^+)$ [voir §5.A.1]. Comme dans le cas des spectres enregistrés avec la cavité 2.45 GHz, nous n'avons observé aucune émission à partir des niveaux vibrationnels $v' > 4$ de l'état $a^1\Pi_g$ et ni d'autres raies atomiques que celles citées ci-dessus [Voir § 4.3]. La différence observée dans la gamme 140-146 nm entre les spectres expérimentaux et simulés est très probablement due aux émissions issues des états $b^1\Pi_g$ et $b'^1\Sigma_u^+$ de l'azote [38].

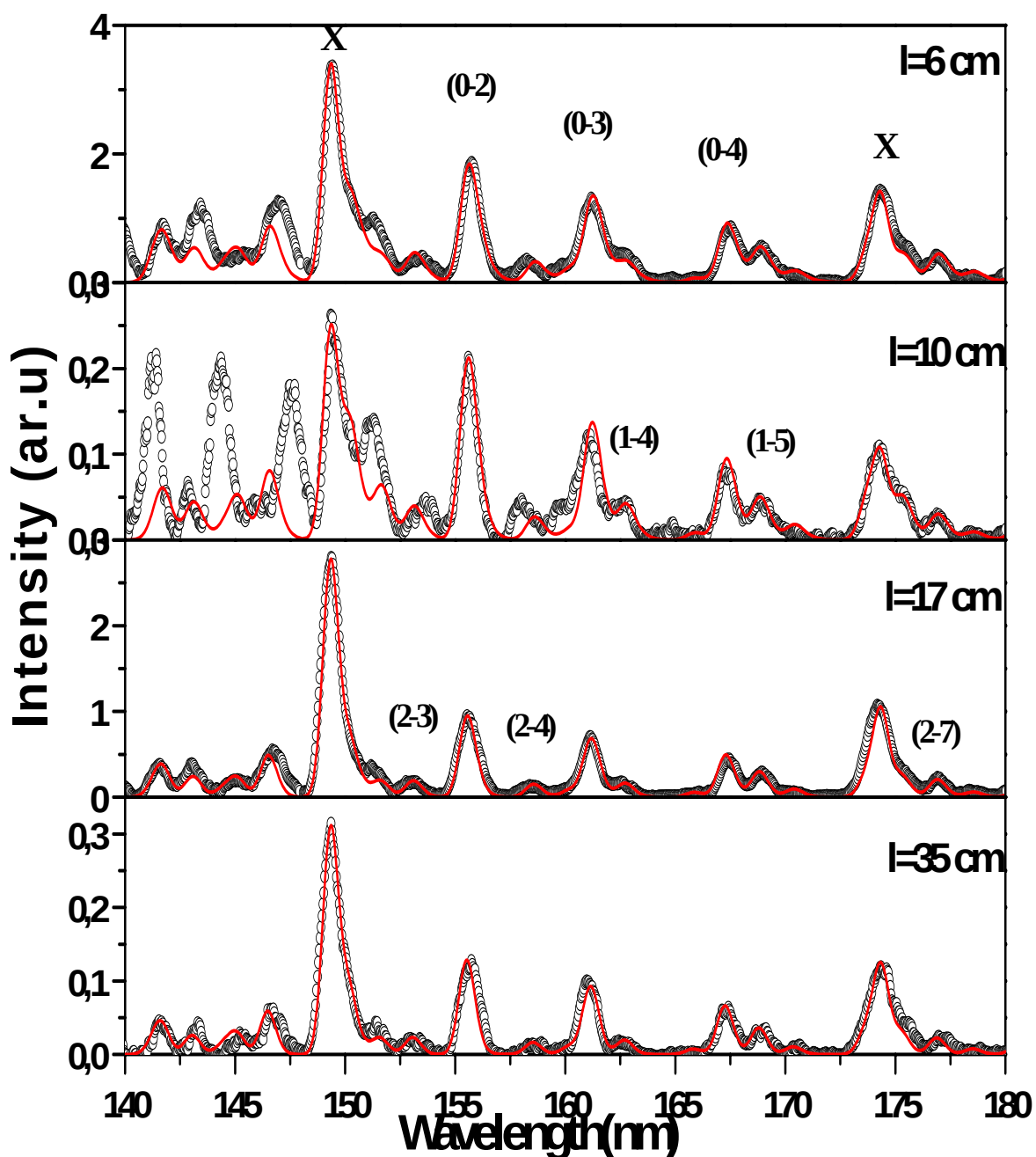


Figure 5.18 : Quatre spectres expérimentaux (o) et simulés (ligne) de la bande $N_2(a^1\Pi_g) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)$ enregistrés dans le domaine ultra violet du vide aux positions 6, 10, 17 et 35 cm respectivement. (X) indique les positions des raies atomiques 149.3 et 174.3 nm. L'intensité est corrigée pour la réponse spectrale du monochromateur+PM [voir figure 2.8].

Experimental (o) and simulated (line) spectra of the LBH system of nitrogen in the VUV region at four positions 6, 10, 17 and 35 cm. (X) indicates the positions of the 149.3 and 174.3 nm atomic lines. Intensity is corrected for the spectral response of the monochromator+PMT [See figure 2.8].

5.B.2.1. Profil de densité des molécules $N_2(a^1\Pi_g)$

La méthode de calibration en intensité absolue, exposée dans la partie 2.5, nous permet de déduire la densité absolue des molécules $N_2(a^1\Pi_g)$ dans les cinq premiers niveaux vibrationnels $v'=0-4$ ainsi que celle de l'atome d'azote dans l'état ($3s^2P$). Etant donnée les durées de vie radiatives de $N_2(a^1\Pi_g)$ et $N(3s^2P)$, respectivement 54 μs [111,112] et 2 ns [123], et la vitesse d'écoulement du gaz, qui est de l'ordre de 10 m/s, nous pouvons conclure que ces espèces sont produites et perdues sur place et que les évolutions de densité observées sur la figure 5.19 représentent la variation le long du tube des termes de production de ces espèces.

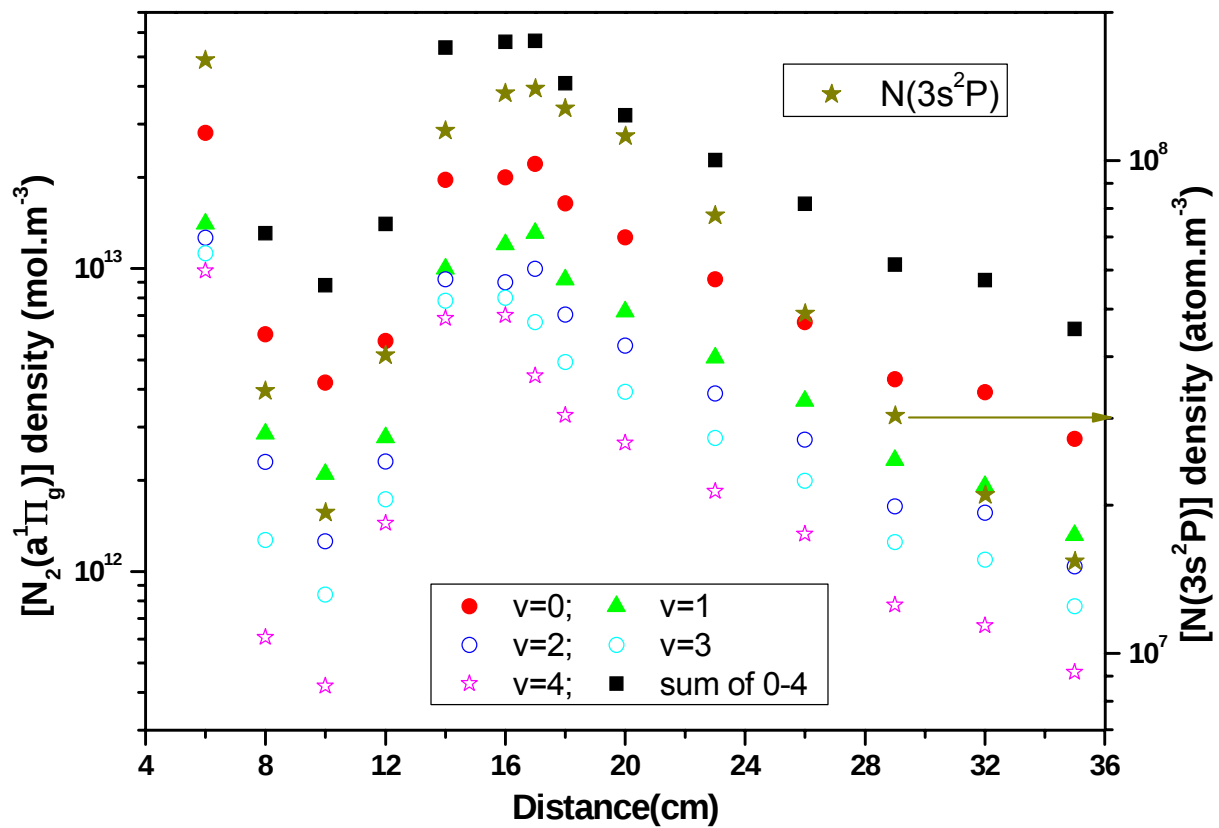


Figure 5.19: Profils axiaux de la densité absolue des molécules $N_2(a^1\Pi_g)$ dans chacun des niveaux vibrationnels $v'=0-4$, ainsi que les densités totales de $N_2(a^1\Pi_g)$ et $N(3s^2P)$.

Density profiles of the $N_2(a^1\Pi_g)$ molecules at $v'=0-4$ levels and the total density of $N_2(a^1\Pi_g)$ molecules and $N(3s^2P)$ atoms along the tube axis.

5.B.2.2. La température vibrationnelle de $N_2(a^1\Pi_g)$

En supposant une distribution de Boltzmann dans les niveaux vibrationnels, nous pouvons estimer une température vibrationnelle à chacune de ces positions. Figure 5.20 montre la population des cinq niveaux vibrationnels de l'état $a^1\Pi_g$ aux quatre positions $z=6, 10, 17$ et 35 cm du gap. Les températures vibrationnelles sont respectivement $T_v=10550\pm2900$ K, 7000 ± 800 K, 5700 ± 800 K et 6000 ± 600 K. la valeur de la température vibrationnelle au maximum de SLA est proche de celle mesurée dans le cas de la cavité 2.45 GHz [Voir 4.3.2]. Mais elle est légèrement inférieure (~ 1000 K) de celles mesurés pour les états $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$ [Voir 5.A.1 et 2].

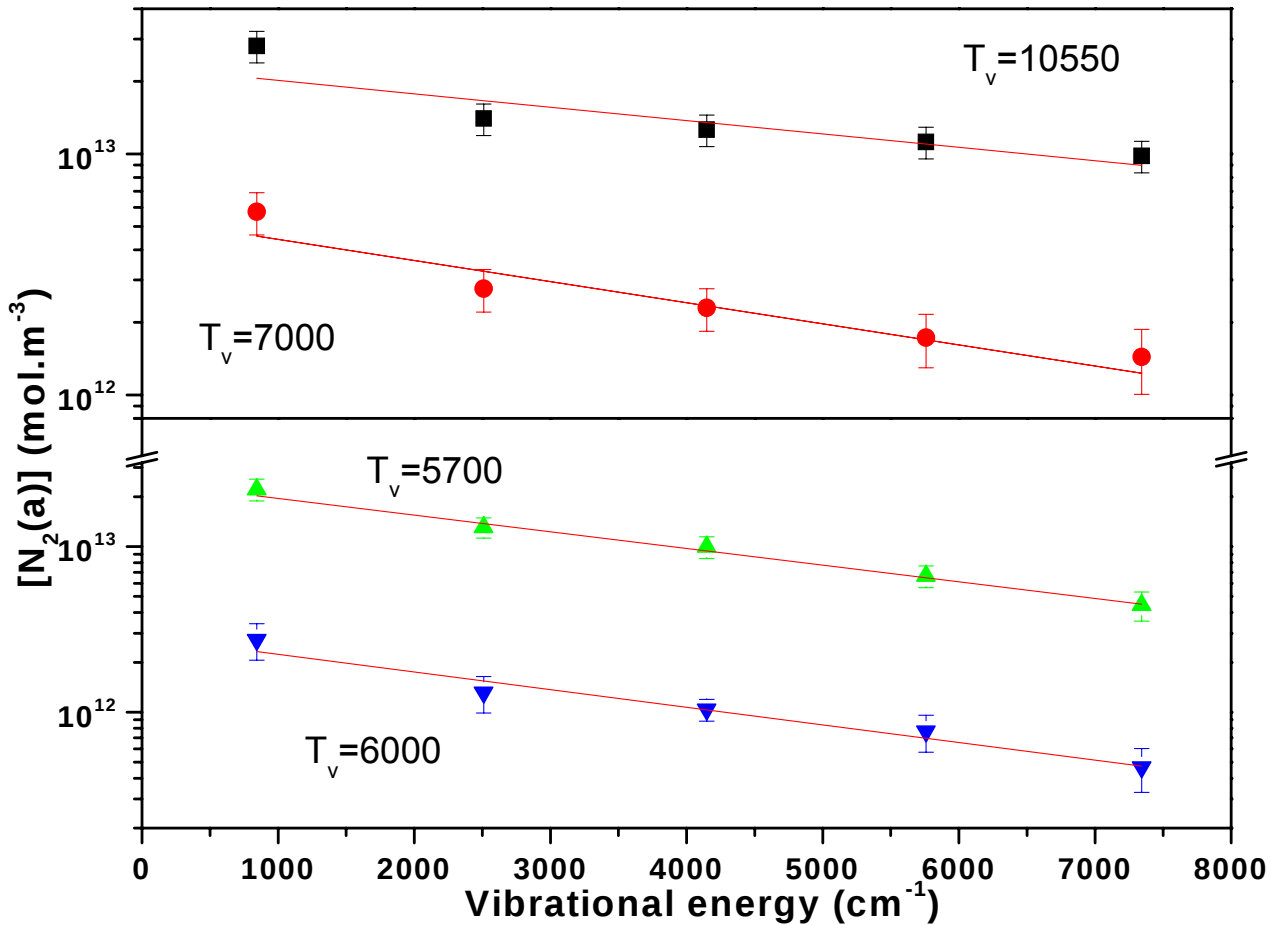


Figure 5.20 : La distribution vibrationnelle dans l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ aux positions 6 cm (■), 10 cm (●), 17 cm (▲), et 35 cm (▼).

Vibrational distribution in the $N_2(a^1\Pi_g)$ state at positions 6 cm (■), 10 cm (●), 17 cm (▲), and 35 cm (▼) from the gap.

5.B.3. Calcul de la densité absolue des molécules $N_2(a^1\Sigma_u^-)$

Comme nous l'avons déjà vu au chapitre 4, les niveaux vibrationnels de l'état métastable singulet $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ sont fortement couplés aux niveaux vibrationnels de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ et donc avec les équations détaillées dans la section 4.4.2, nous pouvons déduire la densité des molécules dans l'état singulet métastable $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ à partir de celle de l'état singulet $N_2(a^1\Pi_g)$. Dans les expériences réalisées avec la cavité 433 MHz, nous n'avons pas enregistré de spectre VUV à haute résolution. Toutefois, la figure 5.18 n'indique aucune présence des bandes d'émission du système OTWM. En supposant que l'intensité de la bande $N_2(a^1\Sigma_u^-,0) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+,3)$ est moins de 3% de l'intensité de la bande $N_2(a^1\Pi_g,0) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+,3)$, nous pouvons estimer une limite supérieure de $6.7 \times 10^{14} \text{ mol.m}^{-3}$ pour la densité totale des molécules dans l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour la cavité 2.45 GHz dans la partie 4.4.1.

L'analyse de la cinétique des états singulets $N_2(a^1\Pi_g)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, présentée dans la partie 4.4.2, nous permet de remonter à la densité des molécules $N_2(a^1\Sigma_u^-)$. Cette analyse indique un transfert efficace de population par collision entre les niveaux vibrationnels de ces deux états. Avec la même méthode de traitement que dans 4.4.2 (relation 4-18) et avec une densité de $1.2 \times 10^{13} \text{ mol.m}^{-3}$ pour $N_2(a^1\Pi_g, v'=1)$ de la figure 6.7, nous pouvons déduire au maximum de SLA une densité dans le niveau $N_2(a^1\Sigma_u^-, v'=2)$ de $4.6 \times 10^{12} \text{ mol.m}^{-3}$.

En supposant une distribution de Boltzmann dans les niveaux vibrationnels de l'états $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ avec une température vibrationnelle $T_v = 5000 \text{ K}$ au maximum de SLA, mesurées pour les autres états de la molécules d'azote, la densité totale de l'azote dans l'état métastable $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ déduite de la relation (4-20) sera:

$$[N_2(a^1\Sigma_u^-)]_{\text{total}} = 2.6 \times 10^{13} \text{ mol.m}^{-3}$$

Cette valeur est également du même ordre de grandeur que celle obtenue pour la cavité 2.45 GHz [Voir § 4.4.2].

A nouveau, pour vérifier notre hypothèse sur la dominance du couplage collisionnel des états $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(a^1\Pi_g)$ et la valeur de la température vibrationnelle (5000 K), nous pouvons calculer la densité des molécules $N_2(a^1\Pi_g, v=0)$ à partir de la densité dans les niveaux $N_2(a^1\Sigma_u^-, v=0)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-, v=1)$ (relation 4-22). La valeur calculée $1.7 \times 10^{13} \text{ mol.m}^{-3}$, n'est pas très loin de celle mesurée expérimentalement, $2.2 \times 10^{13} \text{ mol.m}^{-3}$, pour $N_2(a^1\Pi_g, v=0)$ [voir figure 5.19].

5.B.4. Densité absolue des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$

Cette partie présente les résultats relatifs à la densité des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ obtenus par la technique spectroscopie d'absorption large bande avec le laser femto-second (CE-BBAS). Le montage expérimental a été décrit dans la partie 2.6. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus lors de notre étude préliminaire dans une décharge à colonne positive d'azote et ensuite les résultats relatifs à la densité des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ dans la post-décharge d'azote en écoulement seront discutés.

5.B.4.1. Résultats obtenus dans une décharge à colonne positive d'azote

La figure 5.21 montre les deux spectres $I(\lambda)$ et $I_0(\lambda)$, enregistrés avec les miroirs à basse finesse et un temps d'acquisition de 10 seconds. Ce temps d'acquisition a été choisi de sorte que le signal n'excède pas la limite 16 bits du convertisseur analogique/digital qui correspond à 1.2×10^8 photoélectrons. Les raies d'absorption que nous observons près du pixel 200 correspondent à la tête de la bande 0-0 de la transition 1^{er} négative, $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \leftarrow X^2\Sigma_g^+)$, des ions d'azote à 391.43 nm [87].

L'anomalie d'intensité près du pixel 900, présente sur les deux spectres, est un défaut du détecteur PDA. En divisant les deux spectres l'un par l'autre, cette anomalie disparaît. La diminution d'intensité, de 22000 vers le pixel 1000 à 14000 vers le pixel 0, vient du fait que la fréquence centrale du laser se situe vers les faibles longueurs d'onde, à gauche de la figure. Les petites oscillations d'intensité sur les deux spectres proviennent certainement d'un effet d'interférence dans le spectrographe ou sur le chemin optique et disparaissent aussi après la division des spectres.

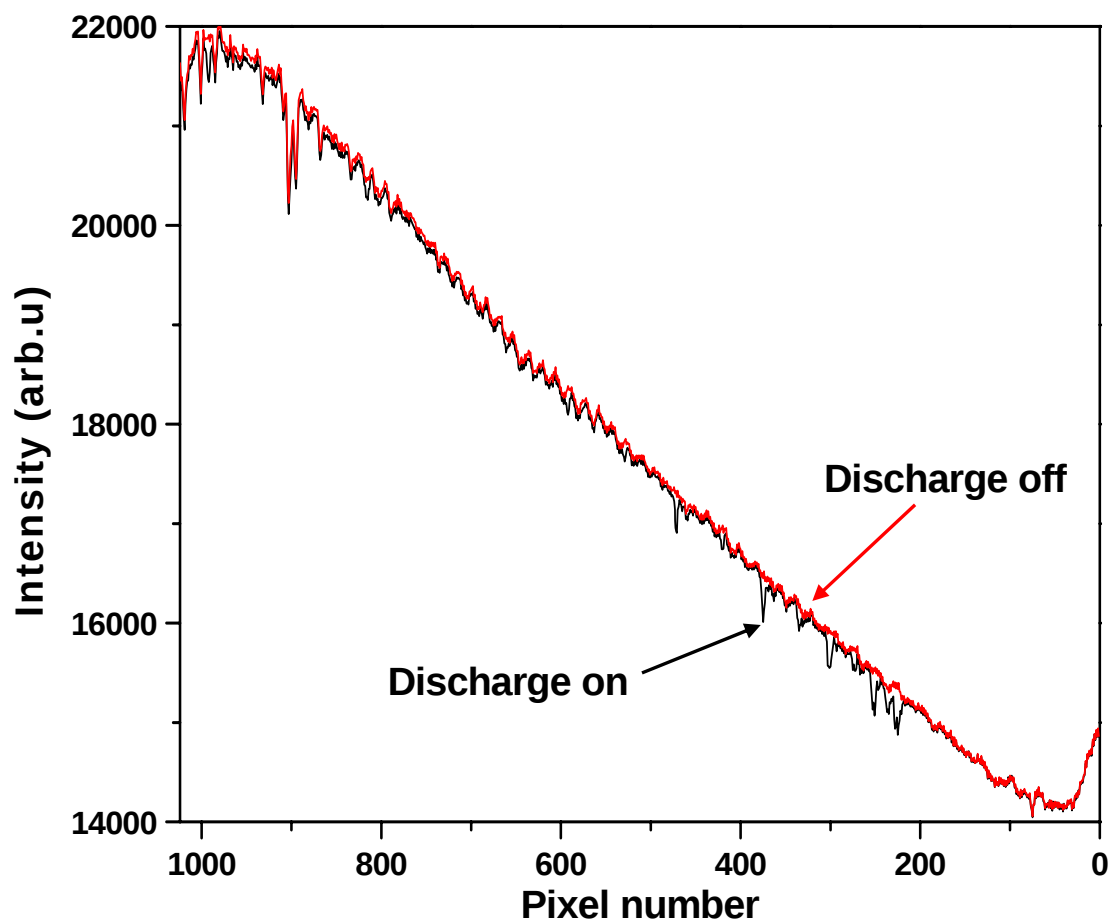


Figure 5.21: Les signaux enregistrés avec et sans plasma d'une décharge à colonne positive d'azote.

Recorded spectra with and without plasma in a weak nitrogen glow discharge.

La figure 5.22 montre le spectre enregistré dans la décharge à colonne positive. Il résulte de la concaténation de quatre spectres obtenus quand le spectrographe a été déplacé par des étapes d'environ 0,7 nm. Ce spectre, obtenu avec les miroirs de basse finesse, correspond à la bande d'absorption de la transition $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0 \leftarrow X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ des ions d'azote. Pour obtenir le spectre simulé, présenté aussi sur la figure 5.22, nous avons utilisé les constantes spectroscopiques de Michaud *et al* [92] (voir aussi 3.3.1). Une température rotationnelle de 400 K reproduit parfaitement la distribution rotationnelle observée. Pour montrer la qualité de nos spectres expérimentaux, une partie de la branche R du spectre, correspondant aux nombres rotationnels $N''=16, 17$, et 18 est agrandie dans la figure 5.23. Le facteur 2 sur les intensités des raies rotationnelles N'' paires par rapport aux N'' impairs est dû au poids statistique de spin [96]. Le dédoublement de spin est aussi observable pour les niveaux rotationnels élevés.

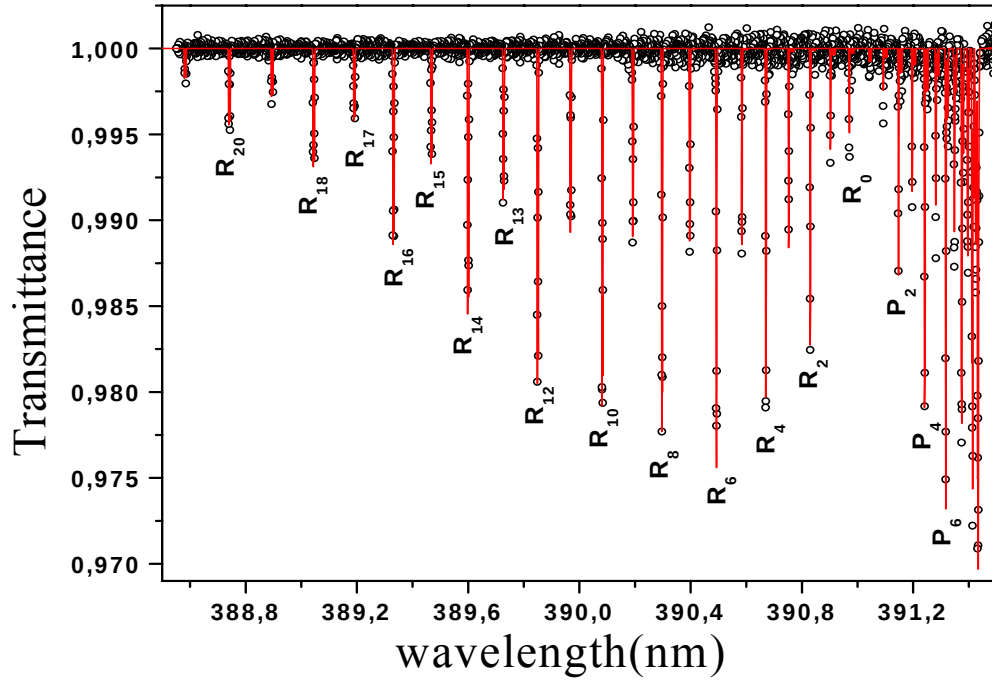


Figure 5.22: Spectre d'absorption de la transition $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0 \leftarrow X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ obtenu avec les miroirs à basse finesse dans la colonne positive d'une décharge continue.

Absorption spectrum of the $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0 \leftarrow X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ transition, obtained with low finesse mirrors in a weak nitrogen glow discharge.

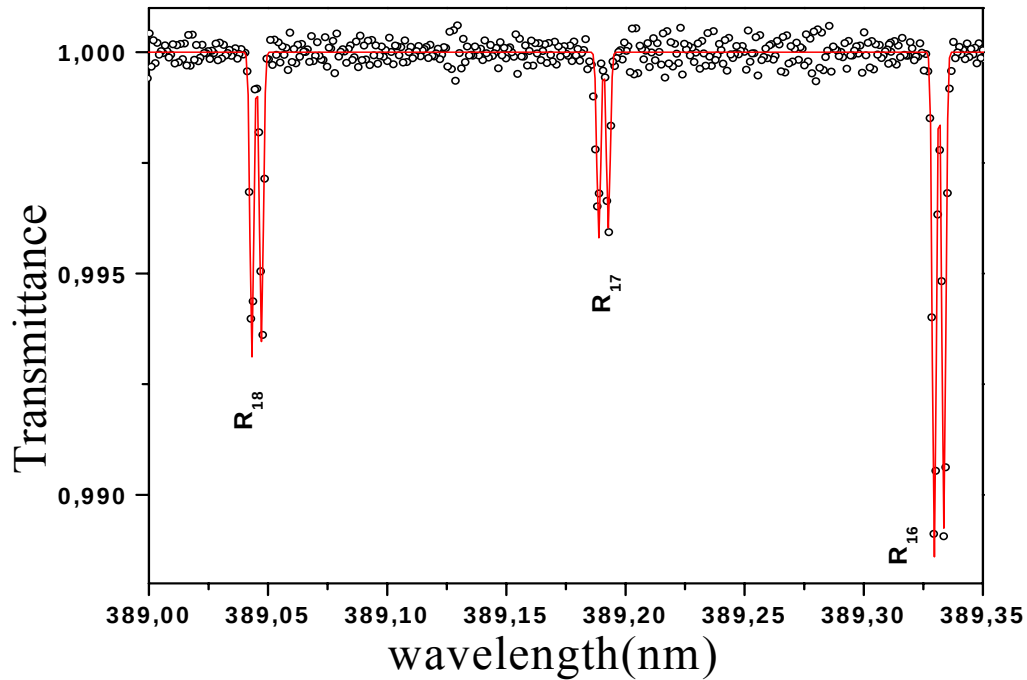


Figure 5.23: Une partie agrandie du spectre de la figure 5.22, montrant la zone $N''=16$ à 18 de la branche R.

An enlarged part of figure 5.22 for the region $N''=16$ to 18 of the R branch.

La largeur spectrale à mi-hauteur (FWHM) d'une raie d'absorption isolée, supposé être de la forme Gaussienne, est de l'ordre de 2.5 ± 0.1 pm. Avec une largeur Doppler de 1.06 pm à 400 K, nous déduisons pour la résolution du spectrographe+PDA (la fonction d'appareil) une largeur (FWHM) de l'ordre de $\Delta\lambda = 2.3 \pm 0.1$ pm, ce qui correspond à une valeur de $\nu/\Delta\nu \sim 170000$ à 390 nm. En tenant compte de la valeur de l'intervalle spectral libre (FSR) de la cavité [89], 0.16 GHz (0.083 pm à 390 nm), nous déduisons qu'environ 12 modes du peigne du laser sont situés dans la largeur Doppler de chaque raie d'absorption. Le faisceau laser se comporte donc comme un continuum.

Il est à signaler que dans cette expérience, nous n'avons pas observé d'absorption sur les bandes 1-1 et 2-2 de la transition $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \leftarrow X^2\Sigma_g^+)$. Ce résultat indique que seul le niveau vibrationnel $v'=0$ de l'état $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ est peuplé d'une façon significative. En utilisant les relation établies dans 5.A.1.1 et avec la probabilité de transition de la bande 0-0, $A_{0,0} = 9.64 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [38], nous déduisons une densité de $[N_2^+(X^2\Sigma_g^+)] = 1.6 \times 10^{15} \text{ ions.m}^{-3}$ pour les ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ dans la colonne positive de la décharge continue. A partir du niveau de bruit sur la figure 5.23 ($\approx 2 \times 10^{-4}$), nous pouvons estimer une limite de détection de l'ordre de 10^{13} m^{-3} , quand les miroirs de faible finesse sont utilisés. Avec les miroirs de haute finesse, cette limite peut facilement décroître de 1 à 2 ordres de grandeur.

5.B.4.2. Résultats obtenus dans le SLA

Après nos études préliminaires dans une décharge à colonne positive, nous avons appliqué la technique CE-BBAS à l'enregistrement des spectres d'absorption de l'ion $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ dans la post-décharge en écoulement d'azote [voir figure 2.14]. Figure 5.24 présente trois spectres typiques de la transition $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0 \leftarrow X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ enregistrés à la fin de la zone de décharge ($z = 4 \text{ cm}$), au maximum de SLA ($z = 18 \text{ cm}$) et en début de la post-décharge lointaine ($z = 28 \text{ cm}$).

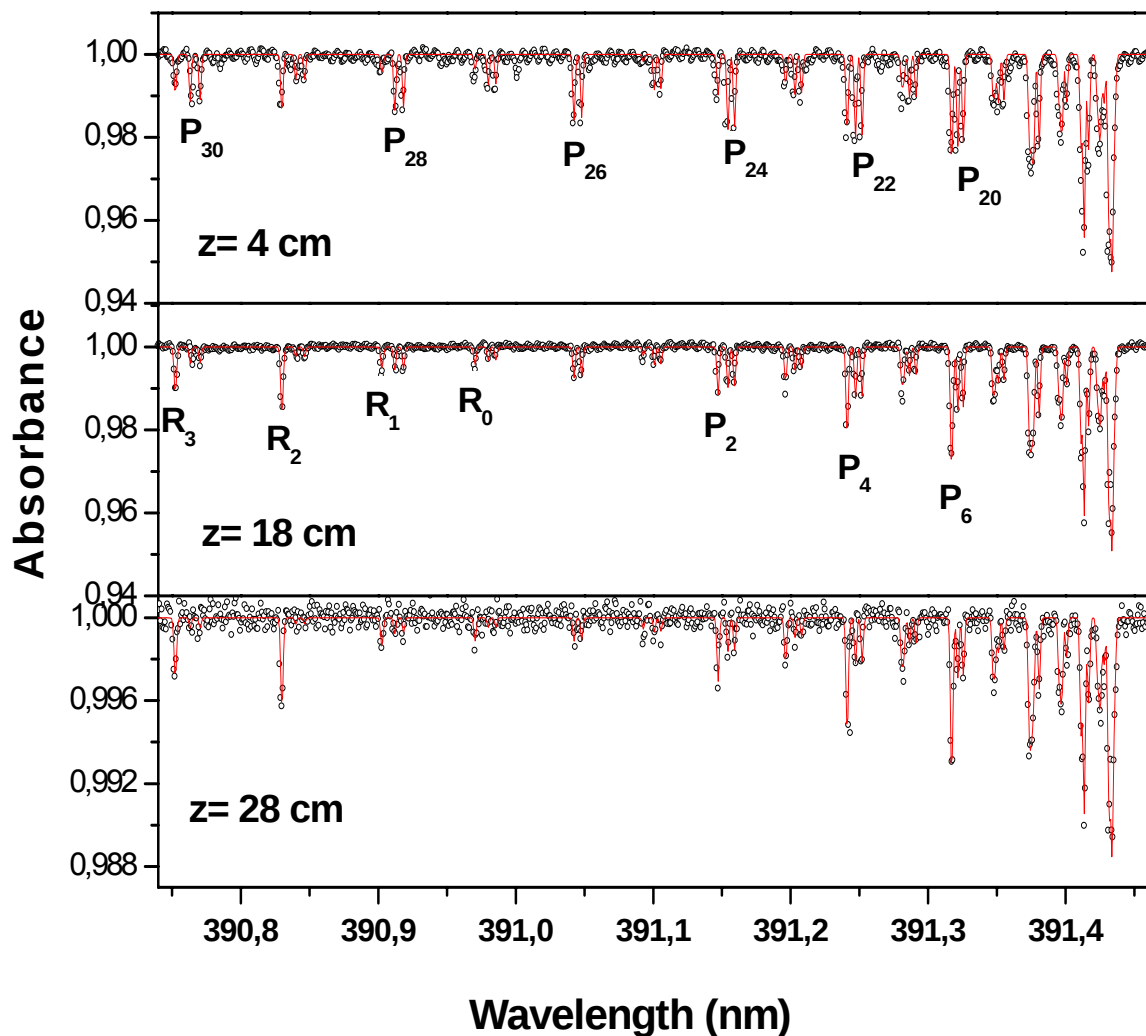


Figure 5.24 : Les spectres d'absorption expérimentaux (o) et simulés (ligne) de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0 \leftarrow X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ aux positions $z=4, 18$ et 28 cm du gap avec l'identification des raies.

Recorded absorption spectra of the $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0 \leftarrow X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ band at positions 4, 18 and 28 cm distance from the gap with identification of some lines.

Les miroirs de finesse intermédiaire ($R=99.93\%$) ont été utilisés. Des taux d'absorption de quelques pour-mille ont été obtenus avec un bon rapport signal sur bruit. Chacun de ces spectres est obtenu par la division du signal enregistré quand le plasma était en marche par le signal enregistré quand le plasma était éteint. Le signal d'obscurité est soustrait de chacun des signaux [voir § 2.6.1]. Le temps de chaque acquisition était seulement de 10 seconde. Les spectres simulés avec les températures rotationnelles 1300 ± 100 K, 800 ± 50 K et 650 ± 100 K respectivement

pour les positions 4, 18 et 28 cm reproduisent bien la distribution rotationnelle des spectres expérimentaux. Le profil axial de la température rotationnelle est présenté dans la figure 5.25. Ces températures rotationnelles sont légèrement supérieures à la température du gaz, obtenue à partir de la distribution rotationnelle dans l'état métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [19 et § 5.A.1]. Toutefois, ces valeurs de T_{rot} sont proches de celles mesurées par la spectroscopie d'émission pour les ions dans l'état excité $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ [23 et § 5.A.3].

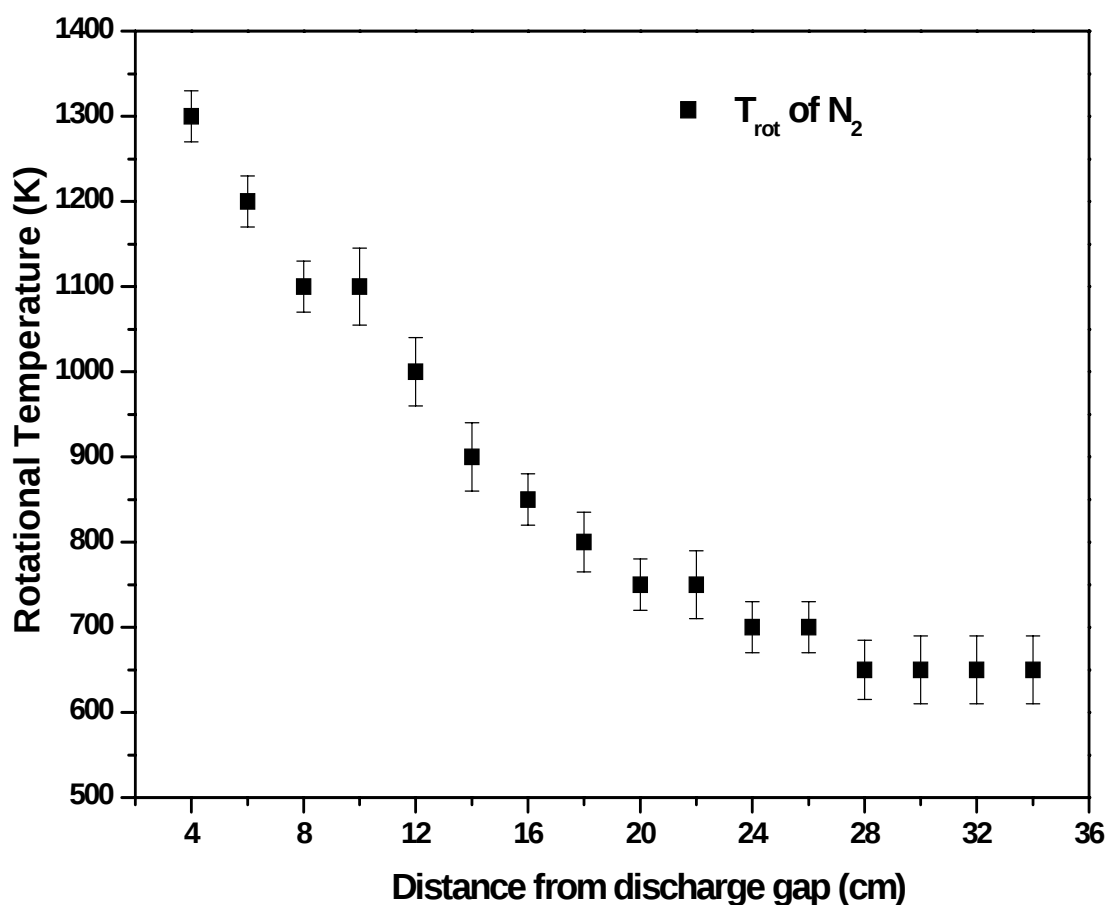


Figure 5.25 : Le profil axial de la température rotationnelle des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ déduite des simulations de spectres expérimentaux.

Axial profile of the rotational temperature of $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ ions deduced from the simulated spectra.

5.B.4.3. Profil axial de la densité des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$

La densité absolue des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ peut être calculée en utilisant la même procédure que celle décrit dans la partie 5.A.1.1. Pour l'expérience CE-BBAS, la longueur équivalent du milieu absorbant (l_{eq}) est calculée à partir de la relation (2-25). Les miroirs utilisés pour cette expérience avaient une réflectivité $R=99.93\%$ et donc la longueur équivalente est $l_{eq}=54$ m. A chaque position, la densité des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ est déduite en comparant les amplitudes des spectres expérimentaux et simulés. La figure 5.26 montre la variation de cette densité dans la post-décharge de l'azote.

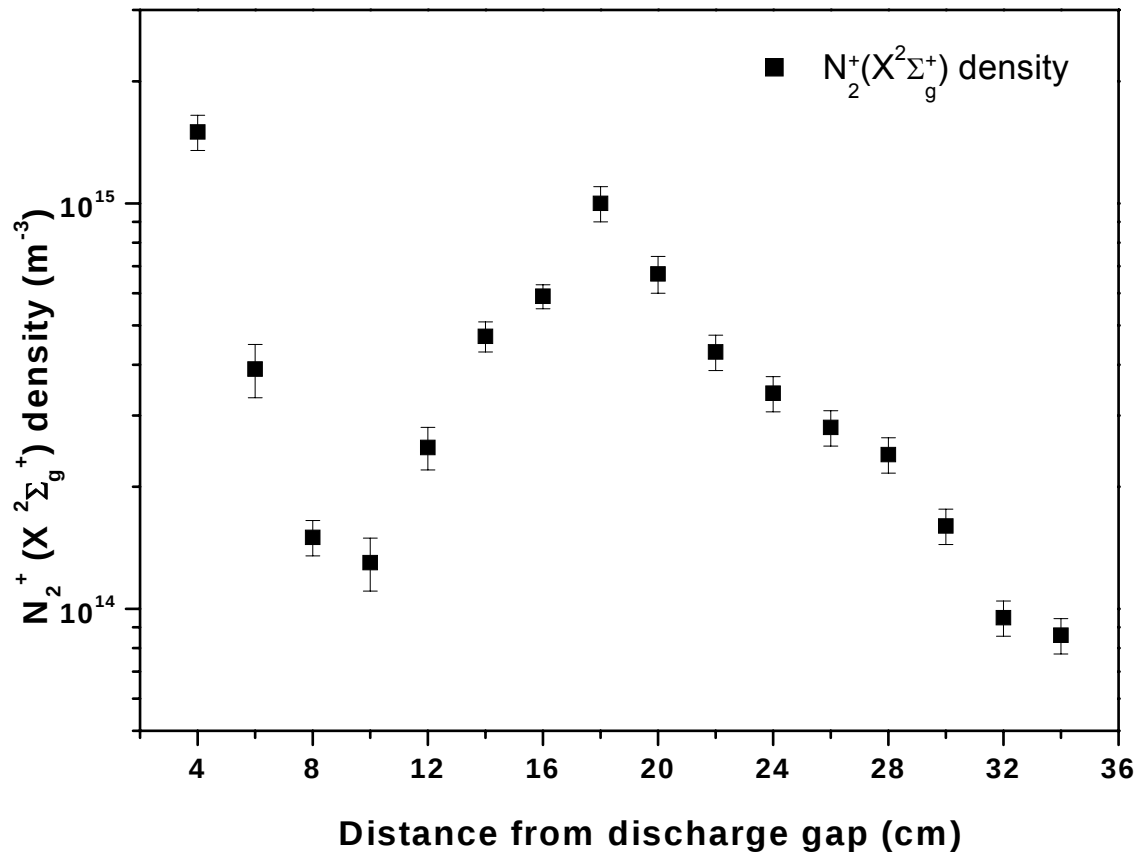


Figure 5.26 : Le profil axial de la densité des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ dans le plasma créé par la cavité micro-onde 433 MHz.

Variation along the flow tube axis of $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ ions density in plasma created by 433 MHz microwave cavity.

L'allure de ce profil est similaire à celui obtenue pour les molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [20], $N_2(B^3\Pi_g)$ [Voir § 5.A.2] et $N_2(a^1\Pi_g)$ [voir § 5.B.2]. Mais contrairement à ces molécules pour lesquelles la densité à la fin de la zone de la décharge est environ un ordre de grandeur supérieure à celle au maximum de SLA, les densités des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ à ces deux positions sont très proches, respectivement $(1.5\pm0.2)\times10^{15}$ et $(1\pm0.1)\times10^{15}$ ions.m⁻³ à la fin de la zone de la décharge (z=4cm) et au maximum de SLA (z=18cm). Cette situation est similaire à celle que nous avons trouvé pour les ions $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ (voir figure 5.11). Ce comportement montre encore une fois la complexité des mécanismes de production des espèces excitées et ioniques dans la SLA. Toutefois, il semble indiquer que soit les ions sont d'abord produits dans l'état excité $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ et peuplent ensuite par cascade radiative le niveau fondamental $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, ou que la densité des molécules $N_2(X^1\Sigma_g^+, v'\geq12)$ responsable de l'excitation des ions dans le niveau $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ par la réaction (R5-6) reste pratiquement constante tout au long de la post-décharge.

5.B.5. Densité absolue des molécules $N_2(B^3\Pi_g; v''=2)$

Lors des mesures de la densité des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ par la technique CE-BBAS [voir § 2.6 et § 5.B.4], nous avons constaté la présence d'une faible bande d'absorption dans la zone 390 nm, n'appartenant pas au système premier négatif de l'azote. Une analyse préliminaire nous indiquant qu'il pouvait s'agir de la bande $v'=2 \leftarrow v''=5$ du système deuxième positif de l'azote, nous avons décidé de tenter une expérience sur une bande plus intense de ce système ayant un niveau vibrationnel inférieur plus bas, donc plus peuplé, et pouvant être atteinte avec notre laser femto-second doublé en fréquence. Notre choix s'est porté sur la transition $N_2(C^3\Pi_u; v'=0 \leftarrow B^3\Pi_g; v''=2)$, dont la tête de bande se trouve à la longueur d'onde 380.49 nm.

Figure 5.27 montre les spectres enregistrés avec les miroirs de moyenne finesse dans la zone de décharge et au maximum de SLA, pour lesquels les taux d'absorption à la tête de la bande sont respectivement de l'ordre de 4 % et 0.3 %.

Pour la zone de décharge, le spectre montré sur la figure 5.27 a été obtenu en une seule pose de 10 secondes. Pour le maximum de SLA, nous avons été amené à moyenner sept spectres enregistrés chacun avec un temps de pose de 20 secondes pour améliorer le rapport signal sur bruit et extraire le spectre montré sur cette figure. Ces spectres expérimentaux sont relativement bien reproduits par nos spectres simulés avec une température rotationnelle de l'ordre de 800 ± 100 K et 500 ± 100 K respectivement pour la fin de la décharge, $z = 4$ cm, et au maximum de SLA, $z = 18$ cm. Ces températures sont très proches de celles déduites à partir des spectres d'émission de la bande $N_2(B^3\Pi_g; v' = 2 \rightarrow A^3\Sigma_u^+; v'' = 0)$ présentés sur la figure 5.4.

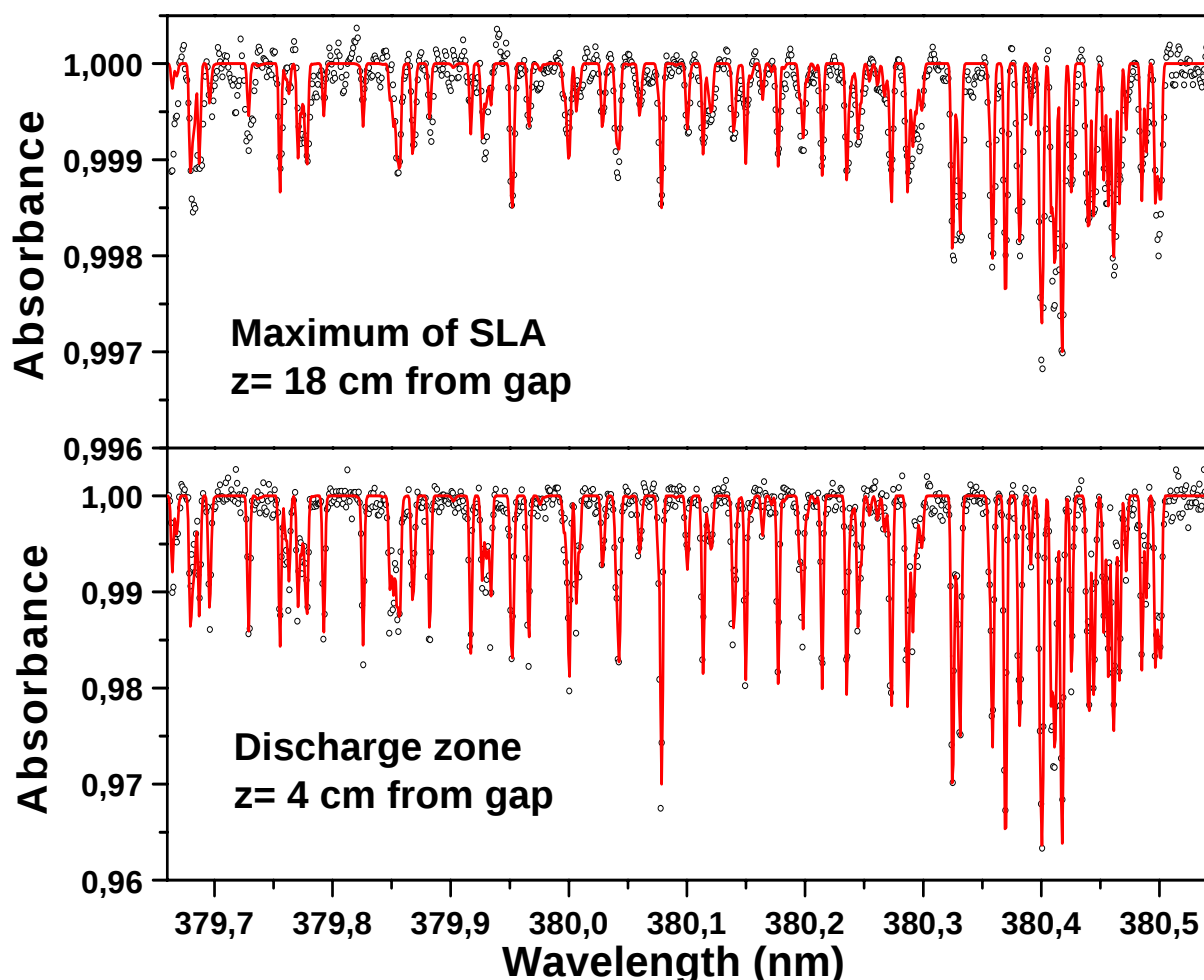


Figure 5.27 : Les spectres d'absorption expérimentaux (o) et simulés (ligne) de la transition $N_2(C^3\Pi_u; v' = 0 \leftarrow B^3\Pi_g; v'' = 2)$ enregistrés à la fin de la zone de décharge ($z = 4$) et au maximum de SLA ($z = 18$).

Recorded absorption spectra of the $N_2(C^3\Pi_u; v' = 0 \leftarrow B^3\Pi_g; v'' = 2)$ band at the end of the discharge zone, $z = 4$ and maximum of SLA, $z = 18$ cm.

Pour calculer la densité des molécules $N_2(B^3\Pi_g, v=2)$, la même procédure que pour les ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ peut être utilisée. La densité peut donc être déduite par la comparaison des spectres expérimentaux et simulés. Les valeurs calculées de densité des molécules $N_2(B^3\Pi_g; v''=2)$ sont respectivement $(7.6 \pm 0.8) \times 10^{15}$ et $(4.9 \pm 1) \times 10^{14} \text{ mol.m}^{-3}$ aux positions fin de la zone de la décharge ($z=4 \text{ cm}$) et maximum de SLA ($z=18 \text{ cm}$). Ces valeurs mesurées pour $v=2$ nous permettent de remonter à la densité totale des molécules $N_2(B^3\Pi_g)$ dans les niveaux vibrationnels $v=2-12$ [voir 5.A.2].

5.B.6. Profil de la densité électronique

Nous savons que la quasi-neutralité du plasma doit être respectée dans la post-décharge d'azote. Toutefois, il n'est pas certain que seule les ions N_2^+ , dont nous avons mesuré la densité, assurent la neutralité des électrons. Pour savoir si d'autres types d'ion, N_4^+ et/ou N_3^+ , existent également dans la post-décharge, nous avons mesuré à nouveau la densité électronique dans cette zone. La différence avec la densité des ions N_2^+ devant répondre à notre question. La mesure de la densité électronique a été réalisée par la technique d'interférométrie micro-onde, décrite dans la section 2.7. La figure 5.28 présente le profil axial de la densité électronique.

Les valeurs obtenues sont très proches de celles déterminées par Sadeghi *et al* [20] dans des conditions similaires. La comparaison de cette densité électronique au maximum de SLA avec celle des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ [voir figure 5.26], nous indique qu'à cette position les ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ ne représentent qu'environ 25% des ions positifs du plasma, ils ne sont donc pas les ions dominants, qui seraient probablement des ions N_4^+ et/ou N_3^+ .

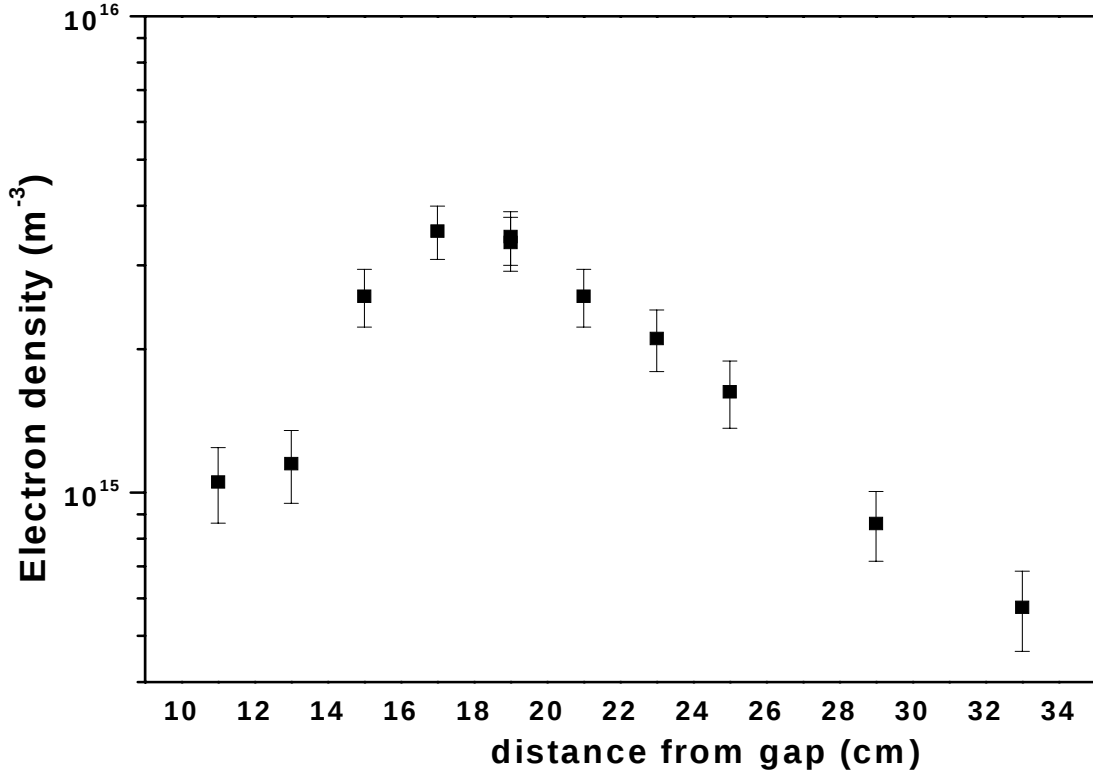
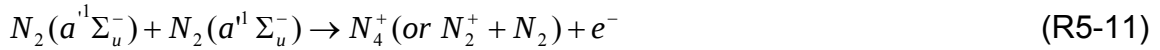
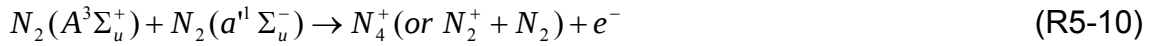


Figure 5.28 : L'évolution de la densité électronique le long du tube dans le plasma créé par la cavité micro-onde 433 MHz.

Evolution of the electron density along the tube axis in the short-lived afterglow of the 433 MHz nitrogen plasma.

Un des mécanismes proposés dans la littérature [50,20] pour expliquer la production des ions et des électrons dans la post-décharge d'azote est l'ionisation associative des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$:



Le coefficient de ces réactions données par Sa et Loureiro [32] est de l'ordre de $k_{5-10} = 1 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{5-11} = 5 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Sadeghi *et al* [20] ont estimé que dans la post-décharge d'azote la perte des particules chargées par recombinaison électrons-ions et par diffusion ambipolaire correspondait à une fréquence de perte de l'ordre de $\nu_{perte} = 3.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. L'équation de bilan des électrons en régime stationnaire peut s'écrire :

$$\frac{d[e^-]}{dt} = k_{5-10} \times [N_2(A^3\Sigma_u^+)] \times [N_2(a'^1\Sigma_u^-)] + k_{5-11} \times [N_2(a'^1\Sigma_u^-)]^2 - \nu_{perte} \times [e^-] = 0 \quad (5-6)$$

Avec les densités mesurées des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ au maximum de SLA, respectivement $2.5 \times 10^{17} \text{ mol.m}^{-3}$ [5.A.1] et $2.6 \times 10^{13} \text{ mol.m}^{-3}$ [5.B.3], nous pouvons déduire la densité des électrons en régime stationnaire. Cette densité serait de l'ordre de $1.9 \times 10^{10} \text{ m}^{-3}$. Cette valeur est très loin de la valeur mesurée expérimentalement de $3.5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ [voir figure 5.28]. Nous pouvons donc exclure définitivement que ces mécanismes puissent être responsables de production de paire électron-ion dans la post-décharge.

5.B.7. Densité absolue des molécules $N_2(C^3\Pi_u)$

Les spectres d'émission enregistrés des différentes bandes du système 2^{ème} positif de l'azote, $N_2(C^3\Pi_u; v' \rightarrow B^3\Pi_g; v'')$, nous permettent de déduire la distribution vibrationnelle de populations dans les niveaux vibrationnels $v'=0$ à 4 de l'état $N_2(C^3\Pi_u)$. Figure 5.29 montre à titre d'exemple les spectres enregistrés avec le monochromateur HR1000 dans le domaine spectral 337 nm ($v'=0 \rightarrow v''=0$) et 309-317 nm ($\Delta v = 1; v'=1$ à 4) aux deux positions $z=4$ cm (fin de la décharge) et $z=17$ cm (maximum de SLA). Avec la méthode de calibration décrite dans la partie 2.5, nous pouvons remonter à la densité absolue de ces molécules. La variation spatiale de la population absolue des molécules $N_2(C^3\Pi_u)$, dans les cinq niveaux vibrationnels $v'=0$ à 4, est présentée dans la figure 5.30. Le pourcentage de population dans les niveaux $v'=0$ à 4 est aussi présenté sur cette figure. Il semble que dans l'ensemble les populations des trois niveaux $v'=2$ à 4 sont très proches et qu'elles présentent, ainsi que celle du niveau $v'=1$, un maximum vers le maximum de SLA, où la population relative dans le niveau $v'=0$ passe par un minimum. La durée de vie de l'état $N_2(C^3\Pi_u)$ étant de 36 ns [38], ces distributions doivent refléter la variation des termes de peuplement de ces niveaux.

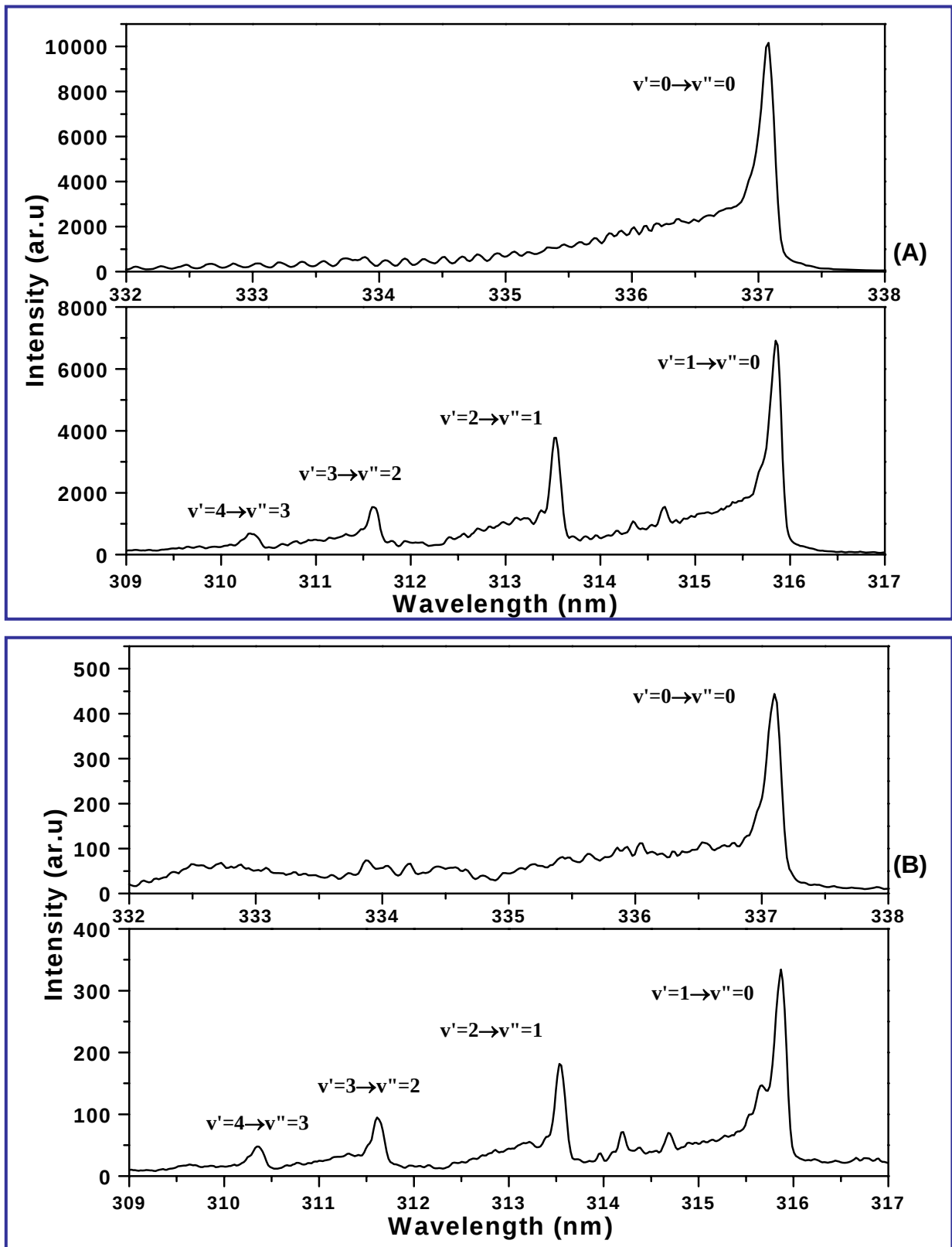


Figure 5.29 : Le spectre expérimental du système 2^{ème} positif aux positions $z = 4$ cm, fin de la décharge, (A) et $z = 17$ cm, maximum de SLA, (B).

Experimental spectrum of the 2nd positive system at positions $z = 4$ cm, end of discharge zone (A) and $z = 17$ cm, maximum of SLA, (B).

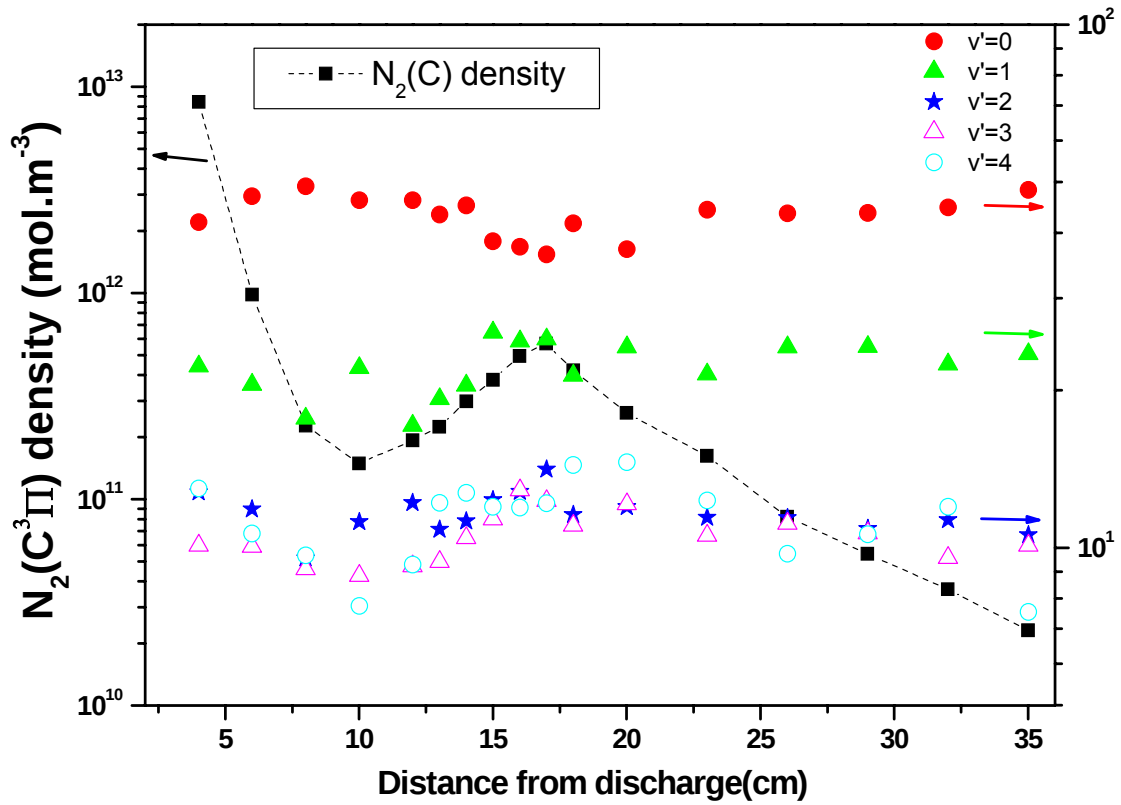


Figure 5.30 : Le profil axial de la densité absolue des molécules $N_2(C^3\Pi_u, v'=0 \text{ à } 4)$, (■), et le pourcentage de population dans les niveaux $v'=0$ (●), $v'=1$ (▲), $v'=2$ (*), $v'=3$ (▲) et $v'=4$ (○) par rapport de la densité totale.

Absolute density profile of $N_2(C^3\Pi_u, v'=0 \text{ à } 4)$ (■), and percent of the population in $v'=0$ (●), $v'=1$ (▲), $v'=2$ (), $v'=3$ (▲) and $v'=4$ (○) levels along the tube axis.*

La densité totale des molécules $N_2(C^3\Pi_u)$ dans les niveaux vibrationnels $v'=0-4$ est $(8.4 \pm 0.8) \times 10^{12} \text{ mol.m}^{-3}$ et $(5.7 \pm 0.9) \times 10^{11} \text{ mol.m}^{-3}$ respectivement pour les positions $z=4 \text{ cm}$ (fin de la zone décharge) et $z=17 \text{ cm}$ (maximum de SLA). Figure 5.31 montre pour ces deux positions la distribution de la densité de ces molécules dans les niveaux vibrationnels. La répartition de population ne correspond absolument pas à une distribution de Boltzmann. Les droites tracées sur cette figure correspondraient à une température vibrationnelle de $T_v=8000 \pm 900 \text{ K}$ (■) et $9000 \pm 1100 \text{ K}$ (●) respectivement pour les positions $z=4 \text{ cm}$ (fin de la zone de décharge) et $z=17 \text{ cm}$ (maximum de SLA). Ces valeurs sont très largement supérieures à celles mesurées pour les états $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [voir 5.A.1], $N_2(B^3\Pi_g)$ [voir 5.A.2] et $N_2(a^1\Pi_g)$ [voir 5.B.2].

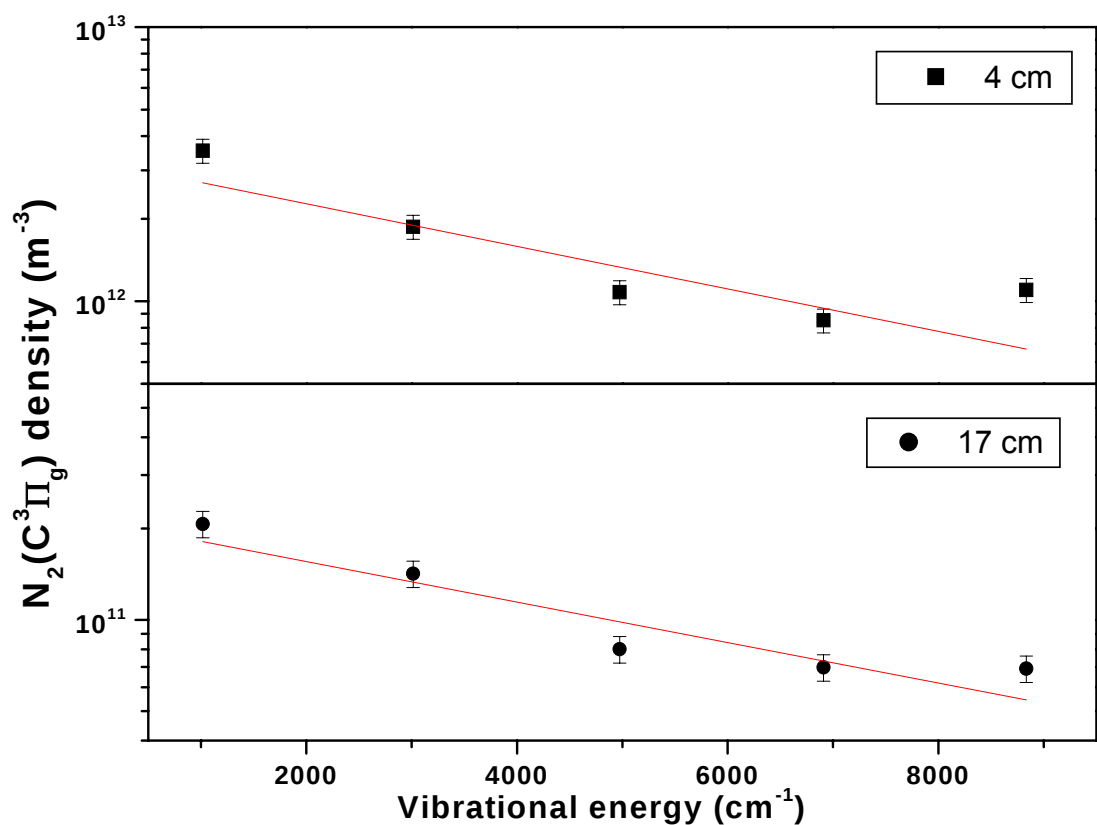


Figure 5.30 : La distribution vibrationnelle dans l'état $N_2(C^3\Pi_u)$ aux positions 4 cm (■) et 17 cm (●).

Vibrational distribution of the $N_2(C^3\Pi_u)$ state at positions 4 cm (■) and 17 cm (●) from the gap.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail est consacré à l'étude de la zone d'ionisation secondaire d'un plasma micro-onde d'azote en écoulement. Malgré d'importants travaux effectués antérieurement à ce travail [19,20,26,29,52], les mécanismes physico-chimiques à l'origine de la formation de cette zone, qui apparaît une dizaine de milliseconde après la zone de la décharge, ne sont pas encore bien élucidés. La quasi-totalité des résultats expérimentaux relatifs à ce milieu publiés avant 2000 ne concernaient que les mesures d'intensité d'émission des différents systèmes de N_2 et N_2^+ [23,29]. Ils ne concernaient donc que les états à courte durée de vie, donc des espèces excitées formées localement. Toutefois, ce qui est important est la connaissance dans cette zone de la densité des espèces ayant une longue durée de vie, telles que les atomes d'azote dans le niveau fondamental, $N(^4S^0)$, ou les niveaux métastables $N(^2P^0)$ et $N(^2D^0)$, les molécules dans les niveaux vibrationnels excités de l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, les molécules dans les niveaux métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et les particules chargées, les électrons et les différents types d'ion. Ces informations permettraient de mieux comprendre le rôle de chacune de ces espèces dans la formation de la zone d'ionisation secondaire. Les travaux entrepris par notre Laboratoire depuis 2000, ont permis de déterminer la variation le long du tube à écoulement de la densité des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+; v''=0)$ [19,20], et des atomes d'azote $N(^4S^0)$ [21] ainsi que les électrons [21]. Lors de ce travail de thèse, nous avons mis en œuvre différentes techniques de spectroscopiques d'absorption et d'émission qui nous ont permis d'accéder à la densité de certaines autres espèces à longue durée de vie présentes dans la post-décharge.

Les spectres enregistrés précédemment par la technique d'absorption ICLAS [19] de la bande $N_2(B^3\Pi_g; v' \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v'')$ nous ont permis de déduire la densité absolue et la distribution vibrationnelle des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans les sept premiers niveaux vibrationnelles $v''=0$ à 6. La densité totale de ces espèces est de l'ordre de $2.6 \times 10^{17} \text{ mol.m}^{-3}$ au maximum de SLA. Cet état étant métastable, il serait

légitime de penser que les distributions rotationnelle et vibrationnelle de sa population seraient en équilibre avec celles des molécules dans le niveau fondamental. Néanmoins, la valeur obtenue pour la température vibrationnelle au maximum de SLA est de $T_v = 7600 \pm 1100$ K. Elle est légèrement supérieure à celle déduite à ce même point par la technique de diffusion Raman sur les molécules d'azote dans le niveau fondamental, $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ [29].

Le profil axial de la densité absolue des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ a été obtenu à partir des spectres d'absorption enregistrés par la technique de spectroscopie d'absorption large bande avec le laser femto-seconde (CE-BBAS) [97]. En comparant la densité ainsi mesurée à la densité électronique, obtenue en utilisant la technique d'interférométrie micro-onde, nous pouvons conclure que ces ions N_2^+ ne représentent qu'environ 25 % des ions positifs du plasma. Ils ne sont donc pas les ions dominants, qui seraient probablement les ions N_4^+ et/ou N_3^+ .

Avec la même technique d'absorption, la densité absolue des molécules $N_2(B^3\Pi_g; v''=2)$ dans les deux positions, la fin de la zone de la décharge et au maximum de SLA, a été déduite. Cette détermination nous permet de calibrer en valeur absolue la population de l'ensemble des niveaux vibrationnels de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ observé par son spectre d'émission de la bande 1^{er} système positif. Ainsi, le profil axial de la densité absolue des molécules dans les niveaux vibrationnels $v''=2$ à 12 a été déduit. L'analyse des processus d'excitation et de désexcitation des molécules de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$, montre un fort couplage collisionnel-radiatif entre les états $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$ par les réactions (R5-3), (R5-4) et (R5-5).

Un point important de ce travail est la calibration en valeur absolue de la détectivité de notre système optique. Cette calibration nous permet de déduire la densité absolue des molécules ou des atomes à partir des intensités de leurs spectres d'émission. Cette calibration a été réalisée en utilisant la réaction de référence de transfert d'excitation des atomes métastables de l'argon sur l'azote (R2-1). A partir de la densité des atomes métastables $Ar^*(^3P_2)$, déduite par la technique d'absorption

avec un laser diode accordable, et connaissant la densité des molécules d'azote, déduite à partir des débits gazeux et la pression, nous avons calibré en valeur absolue l'intensité d'émission de la bande 0-0 du système 2^+ , dont la tête de bande se trouve vers 337 nm. Cette détectivité est ensuite transférée aux autres longueurs d'onde en utilisant la courbe de réponse spectrale relative du système. Cette dernière étant obtenue en comparant les intensités relatives des différentes bandes du spectre d'émission de N_2 .

La méthode de calibration nous permet de déduire la densité absolue des atomes métastables $N(^2P^0)$ le long du tube à écoulement. La similitude des profils axiaux et les valeurs de densités absolues des deux espèces métastables $N(^2P^0)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ témoigne de l'existence de la réaction de recyclage des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans la post-décharge, suivant les réactions (R5-8) et (R5-9). Ce recyclage, proposé dans [20], ne peut exister que grâce à la population très importante des niveaux vibrationnels $v' \geq 10$ de l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$.

En utilisant la calibration de l'intensité d'émission en valeur absolue, nous avons également pu déduire le profil axial de la densité absolue des ions dans l'état excité $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$. En analysant les processus d'excitation et de désexcitation de cet état nous concluons que les réactions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1 \geq 12)$ et/ou $N_3^+ + N(^4S^0)$ seraient capables de produire des ions dans l'état excité $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$.

La calibration en valeur absolue de notre système optique a pu être transférée dans le domaine ultra violet du vide où le spectre d'émission du système LBH, issu de l'état singulet $N_2(a^1\Pi_g)$ apparaît d'une façon intense dans la post-décharge de l'azote. Nous avons ainsi pu déduire la densité absolue des molécules dans les niveaux vibrationnels $v'=0$ à 4 de l'état $N_2(a^1\Pi_g, v')$. Etant donné l'importance des coefficients de réaction pour le transfert de population par collision entre les états voisins $N_2(a^1\Pi_g)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ [121], ces deux états sont très fortement couplés à notre pression de travail de 440 Pa. En particulier, les populations des niveaux

$N_2(a^1\Pi_g, v'=1)$ et $N_2(a'^1\Sigma_u^-, v'=2)$, séparés uniquement de 110 cm^{-1} , sont complètement mélangés. Une analyse détaillée de la cinétique de ces deux états nous permet de confirmer la domination de ces transferts par rapport aux autres processus de peuplement et de dépeuplement de ces deux états. Cette analyse nous conduit à une densité totale de l'azote dans l'état métastable $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ de l'ordre de $2.6 \times 10^{13}\text{ mol.m}^{-3}$, mais en tout cas inférieure à $6.7 \times 10^{14}\text{ mol.m}^{-3}$. En tenant compte de cette densité et de celle des métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, il ressort que les réactions d'ionisation associative des molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$, réactions (R5-10) et (R5-11), ne peuvent pas à elles seules produire assez de particules chargées pour maintenir dans la post-décharge la densité d'électrons et d'ions N_2^+ que nous avons mesurée expérimentalement.

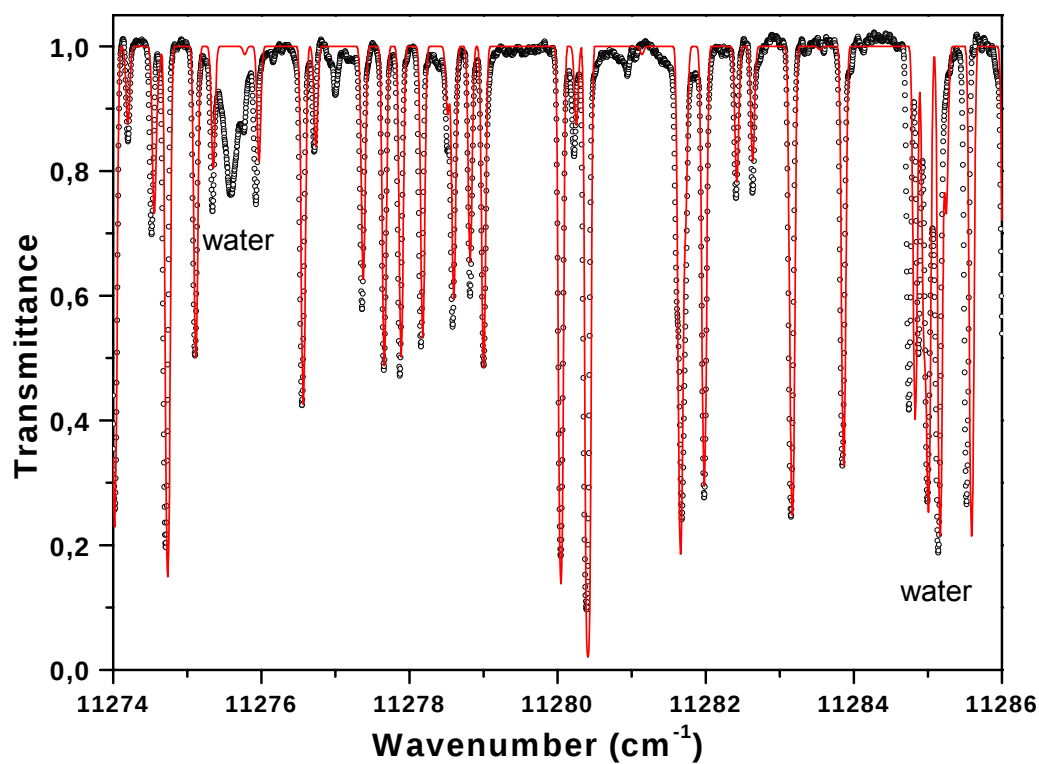
Pour avoir le maximum d'informations sur la densité des espèces présentes dans la post-décharge, nous avons aussi déduit le profil axial de la densité absolue des molécules dans l'état $N_2(C^3\Pi_u)$.

Pour conclure, dans la post-décharge d'azote, nous sommes maintenant parvenus à déterminer la densité absolue des molécules d'azote dans les niveaux métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$, mais également dans les niveaux radiatifs $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2(a^1\Pi_g)$, ainsi que la densité des ions $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ et des électrons. La seule grandeur importante qui reste encore indéterminée est la densité des molécules dans les niveaux vibrationnels très excités de l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 25)$. Les modèles numériques qui traitent de l'apparition de cette zone d'ionisation secondaire [48,52] insistent tous sur l'importance de ces molécules vibrationnellement excitées du fondamental. Pour déterminer la densité de ces molécules, nous proposons d'adapter la technique d'absorption CE-BBAS en doublant deux fois la fréquence du Laser femto-second pour atteindre les longueurs d'ondes vers $\approx 230\text{ nm}$, où l'absorption dans la bande LBH à partir des niveaux $v' \approx 20$ de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ devient importante [45].

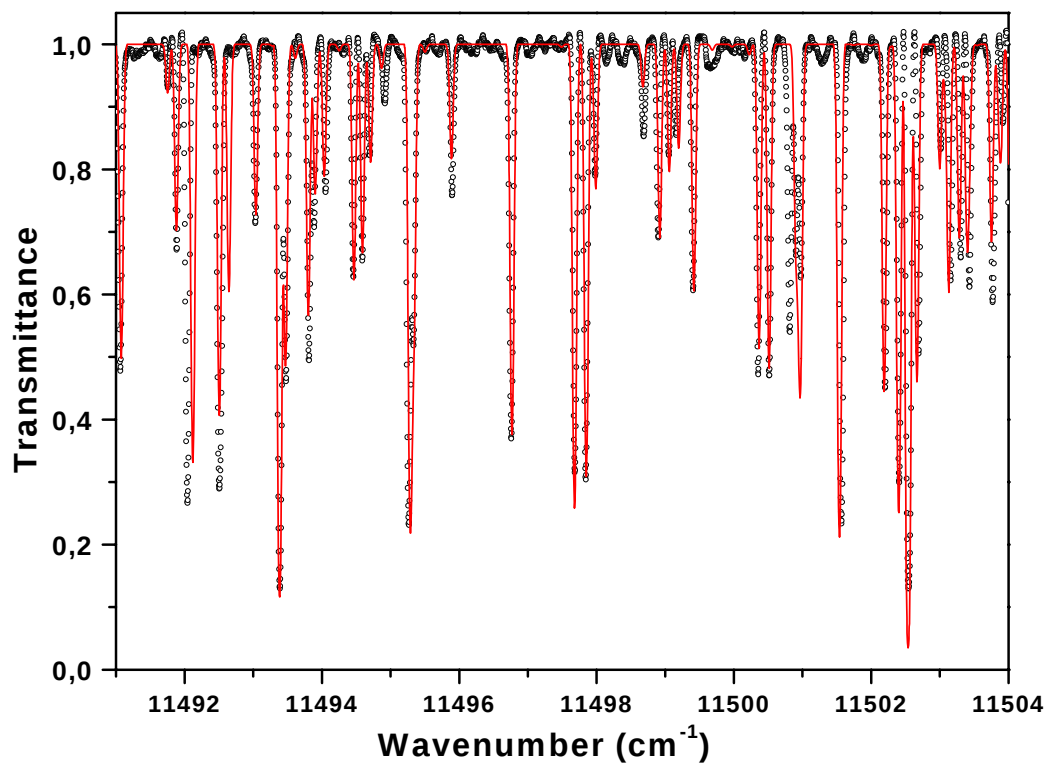
Annexe A

Les spectres expérimentaux et simulées de la transition $N_2(B^3\Pi_g; v' \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v'')$, $\Delta v = -1$, enregistrés par la technique ICLAS aux positions $z=4$ cm (fin de la zone de la décharge) et $z= 19$ cm (maximum de SLA).

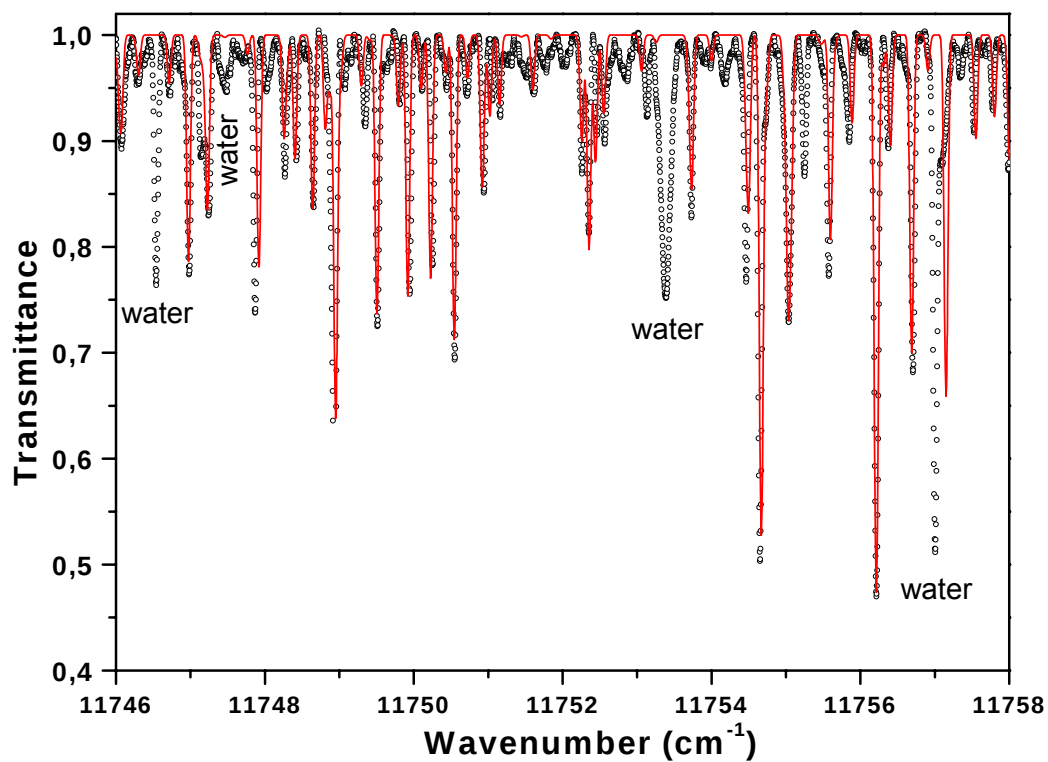
Experimental and simulated spectra of $N_2(B^3\Pi_g; v' \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v'')$, $\Delta v = -1$, recorded by ICLAS technique in the two positions, $z=4$ cm (end of discharge zone) and $z=19$ cm (maximum of SLA)



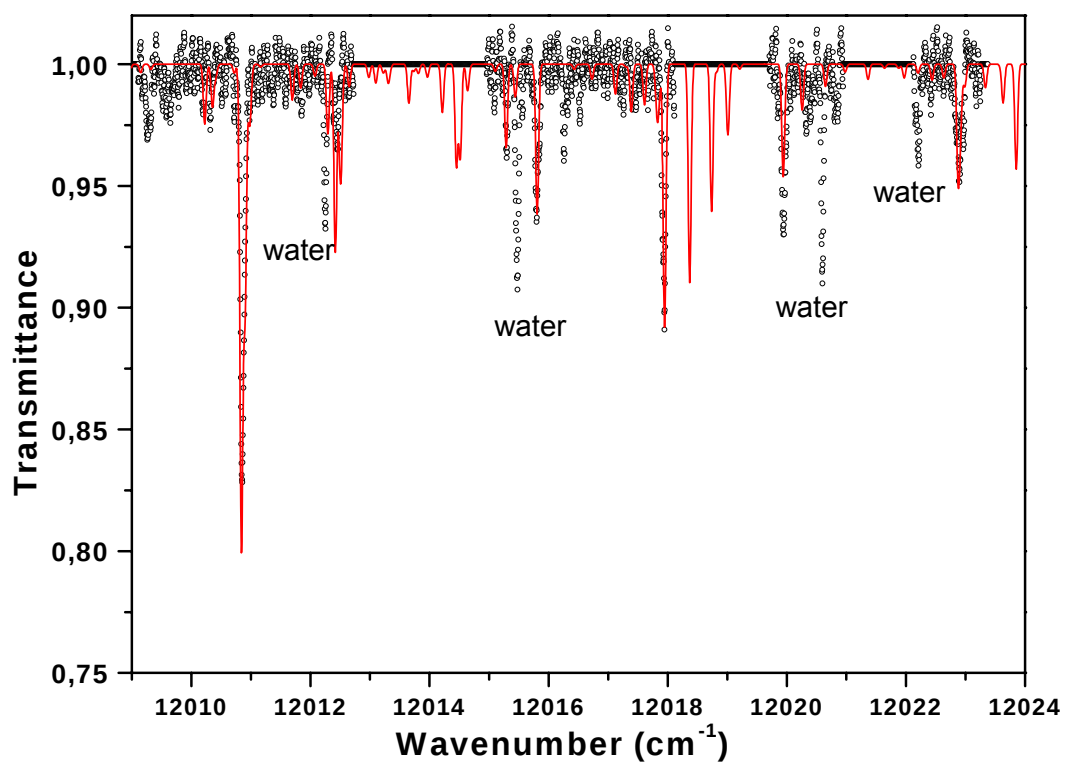
$N_2(B^3\Pi_g; v'=1 \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v''=0)$ ($z=4$ cm). Le temps de génération est 40 μ s.



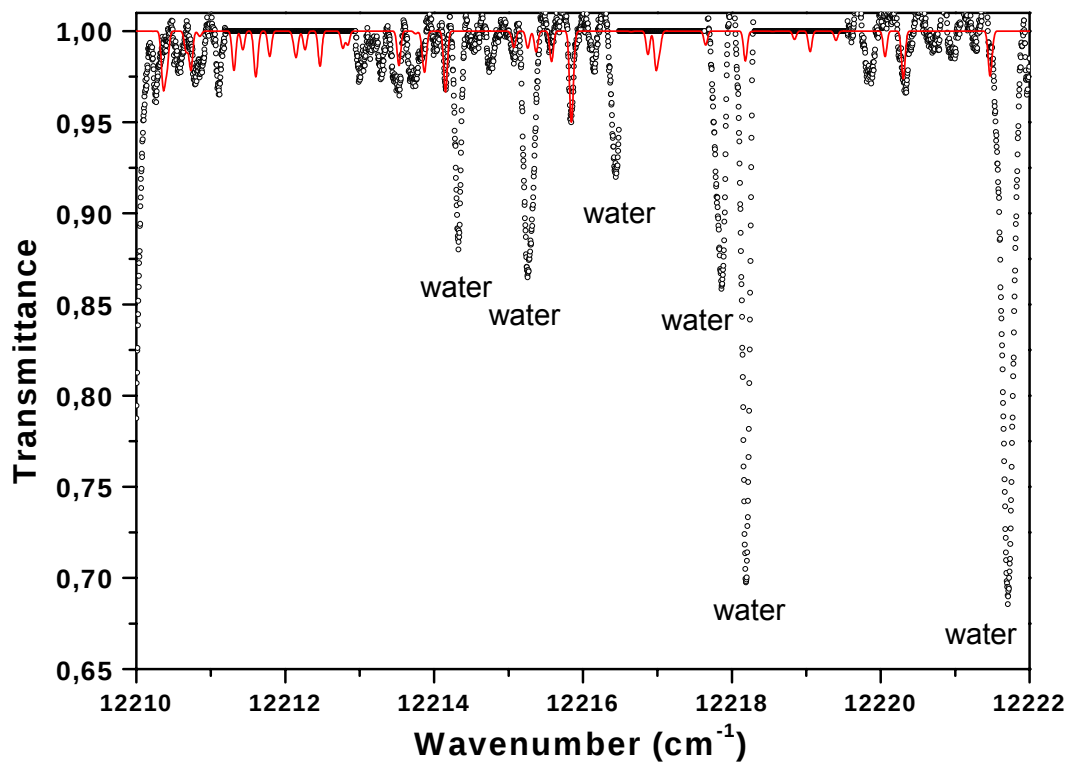
$N_2(B^3\Pi_g; v'=2 \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v''=1)$ ($z=4$ cm). Le temps de génération est 30 μ s.



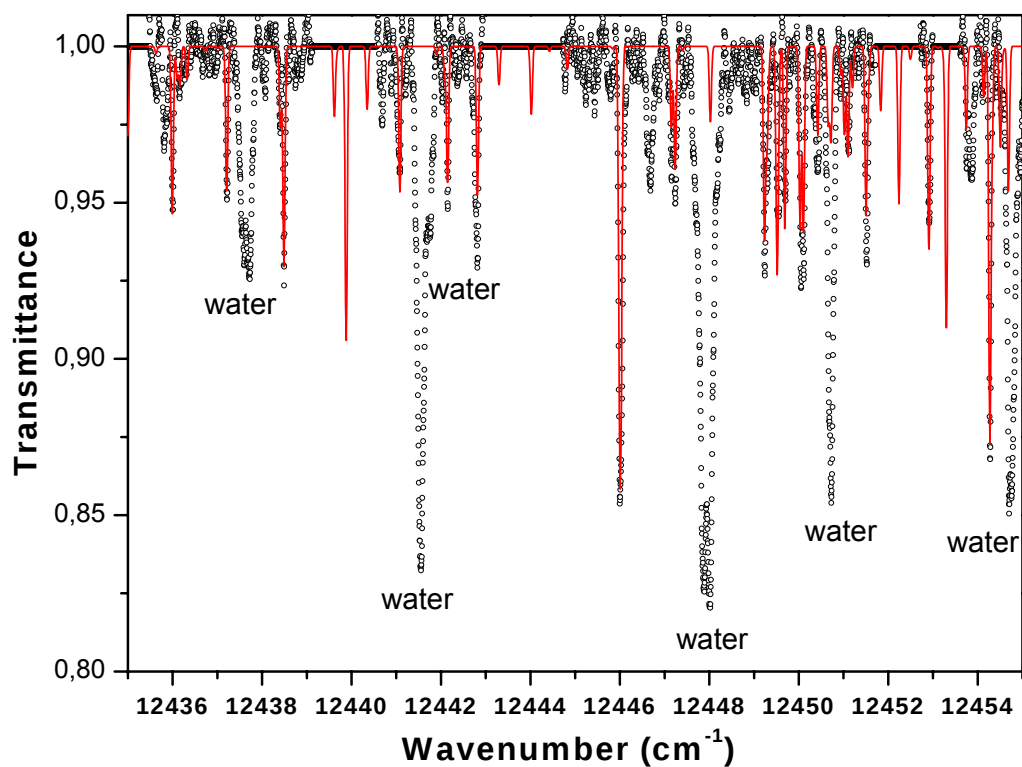
$N_2(B^3\Pi_g; v'=3 \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v''=2)$ ($z=4$ cm). Le temps de génération est 60 μ s.



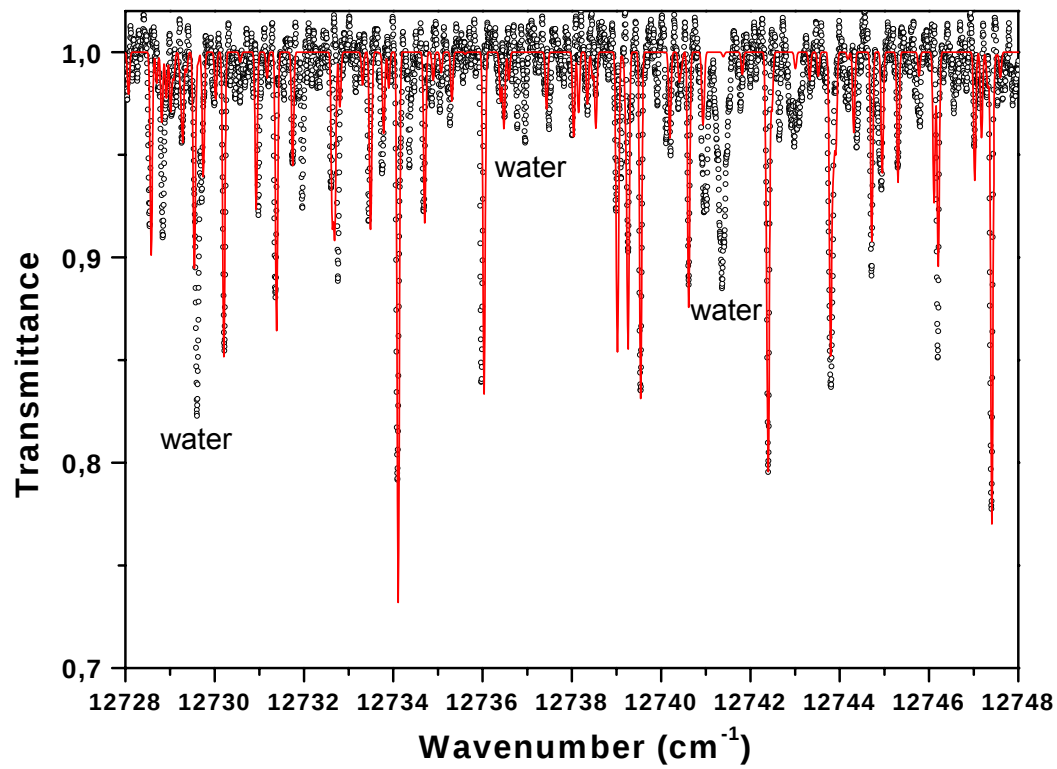
$N_2(B^3\Pi_g; v'=4 \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v''=3)$ ($z=4$ cm). Le temps de génération est 60 μ s.



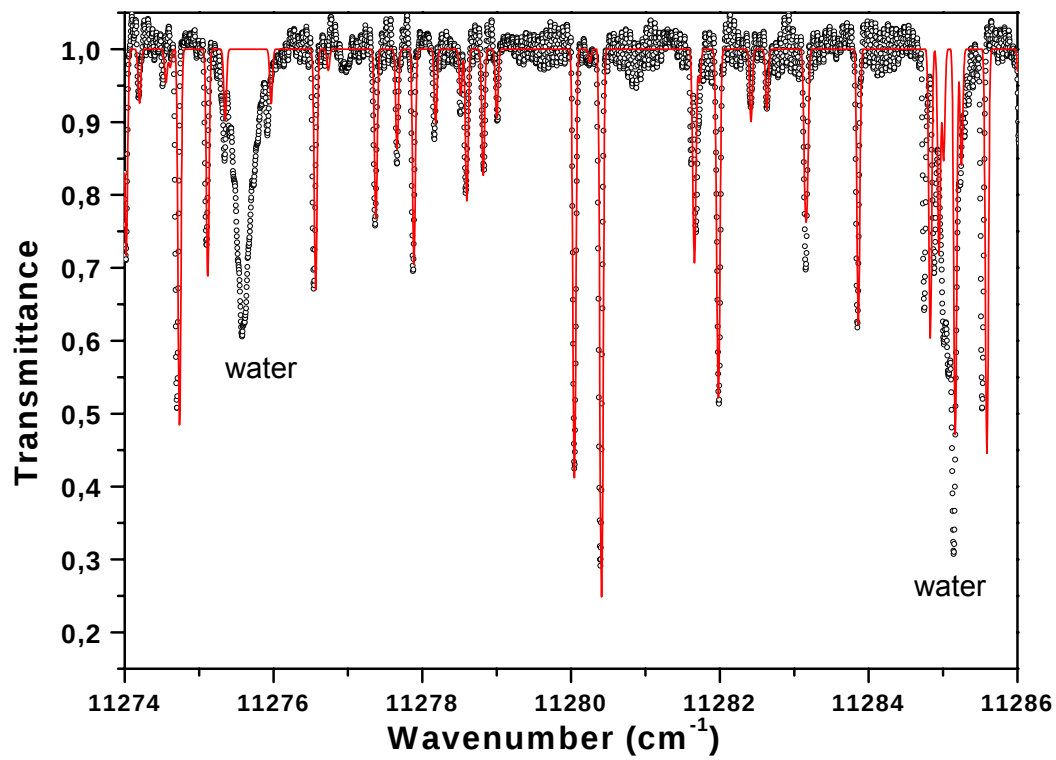
$N_2(B^3\Pi_g; v'=5 \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v''=4)$ ($z=4$ cm). Le temps de génération est 30 μ s.



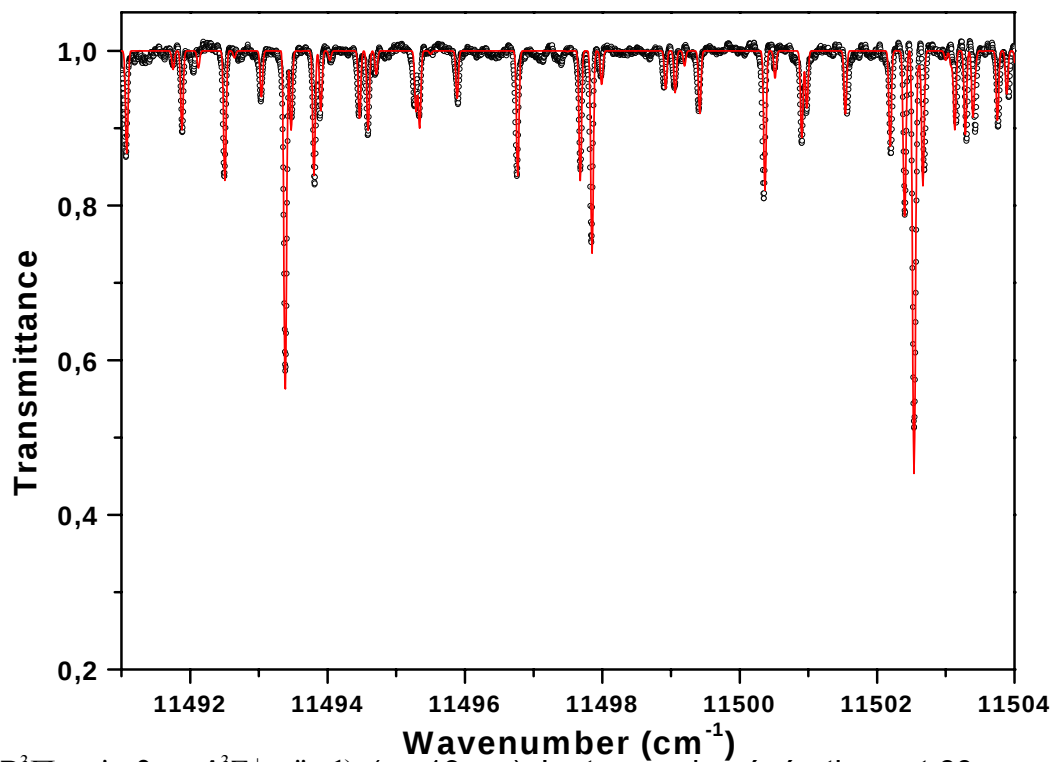
$N_2(B^3\Pi_g; v'=6 \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v''=5)$ ($z=4$ cm). Le temps de génération est 60 μ s.



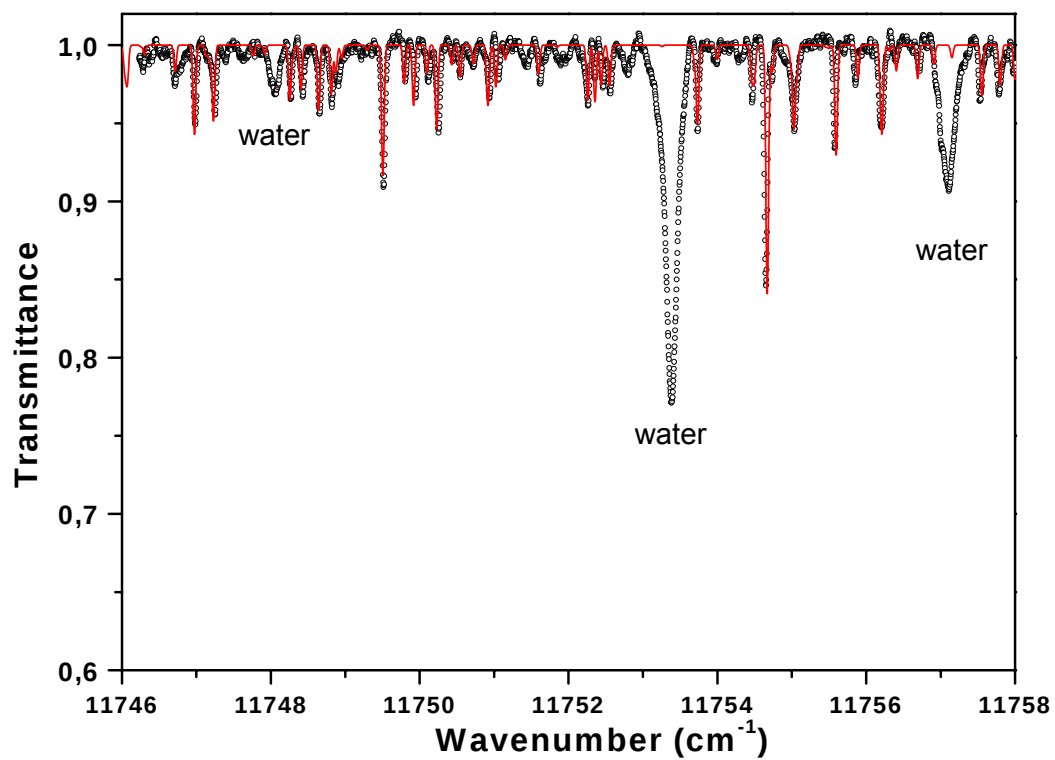
$N_2(B^3\Pi_g; v'=7 \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v''=6)$ ($z=4$ cm). Le temps de génération est 60 μ s.



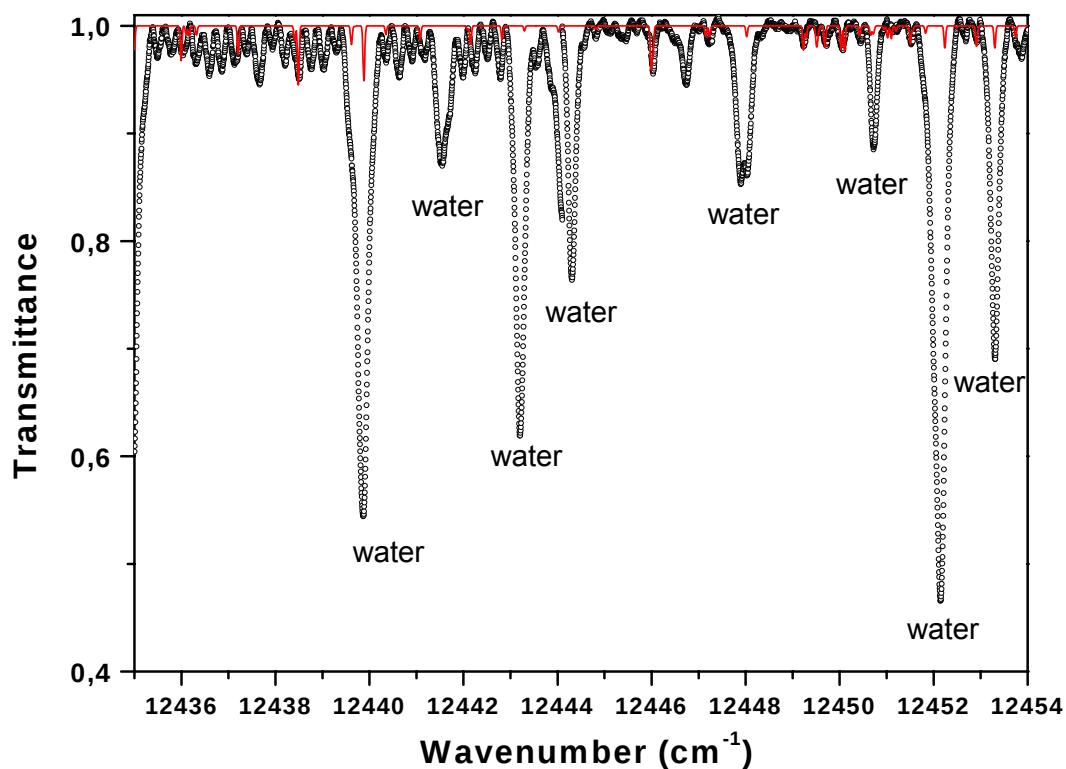
$N_2(B^3\Pi_g; v'=1 \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v''=0)$ ($z=19$ cm). Le temps de génération est 80 μ s.



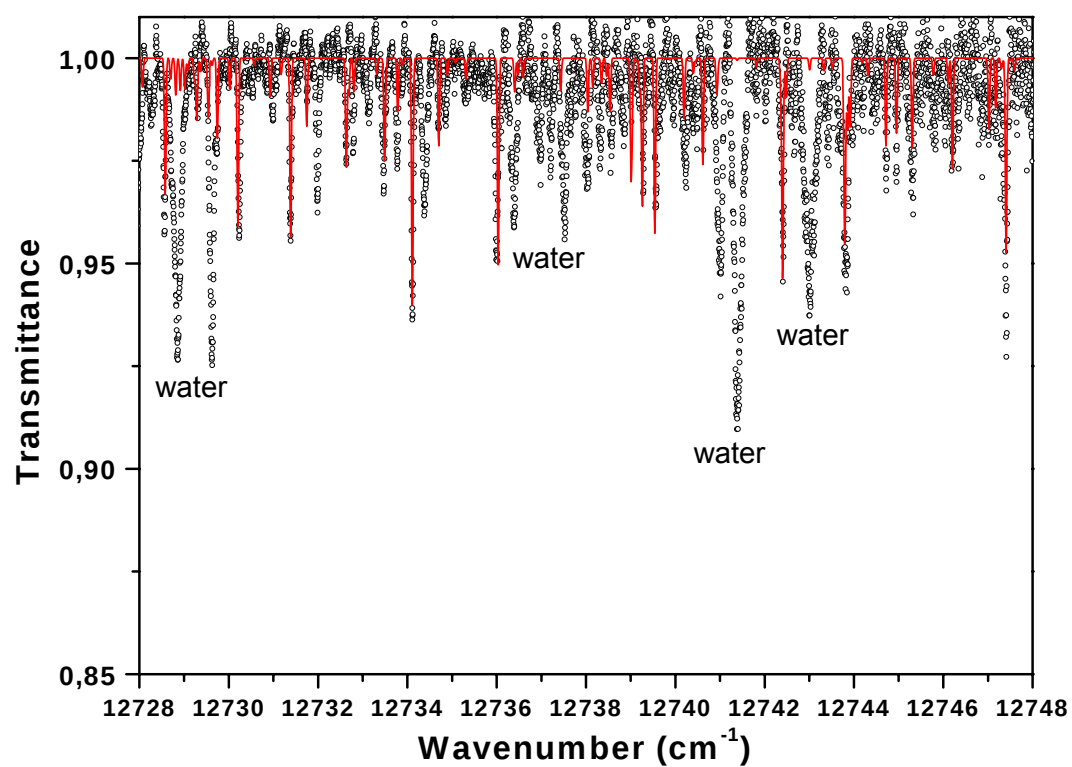
$N_2(B^3\Pi_g; v'=2 \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v''=1)$ ($z=19$ cm). Le temps de génération est 60 μ s.



$N_2(B^3\Pi_g; v'=3 \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v''=2)$ ($z=19$ cm). Le temps de génération est 60 μ s.



$N_2(B^3\Pi_g; v'=6 \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v''=5)$ ($z=19$ cm). Le temps de génération est 60 μ s.



$N_2(B^3\Pi_g; v'=7 \leftarrow A^3\Sigma_u^+; v''=6)$ ($z=19$ cm). Le temps de génération est 60 μ s.

Références

- [1] : G. E. Beale, and H. P. Broida, J. chem. Phys., Vol 31, No 4, (1959) 1030.
- [2] : A. Ricard, J. E. Oseguera-Pena, L. Falk, H. Michel, M. Gantois, IEEE Trans. Plasma science, Vol 18, No 6, (1990) 940.
- [3] : O. Dessaux, P. Goudmand, C. Jama, Surface and coating Technol, 100-101, (1998) 38.
- [4] : J.-D. Quensierre, C. Jama, O. Dessaux, and P. Goudmand, 11^{er} CIP, Le Man France, (1997) 90.
- [5] : C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, B. Mutel, L. Gengembre, J. Grimblot, B. Dervillon, and S. Vallon, Surface Science, 352-354 (1996) 490.
- [6] : B. Mutel, C. Hoyez, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre, and J. Grimblot, 12th Int. Sym. Plasma. Chem., Minneapolis, USA, Vol 1, (1995) 167.
- [7] : F. Poncin-Epaillard, J. C. Brosse, and T. Falher, Macromolecules, Vol 30, No 2, (1997) 4415.
- [8] : A. Brocherieux, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre, J. Grimblot, M. Brunel, and R. Lazzaroni., Appl. Surf. Sci., Vol 90, (1995) 47.
- [9] : J. L. Jauberteau, D. Conte, M. I. Baraton, P. Quintard, J. Aubreton, and A. Catherinot., Plasma Chem. and Plasma Proc., Vol 10, No 3, (1990) 401.
- [10] : E. Baclez, B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, J. Grimblot, L. Gengembre, Thin Solid Film., Vol 303, (1996) 156.
- [11] : C. Jama, V. Rousseau, O. Dessaux, P. Goudmand., Thin Solid Films., Vol 302, (1997) 58
- [12] : C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, J. M. Soro, B. Boreux, and Von Stebut, Proceeding of the VIth Int. Cof. On Plasma Surface Engineering, GARMISCH-PARTENKIRCHEN, Germany, (1998).
- [13] : S. Gay, B. Mutel, O. Dessaux, and P. Goudmand, C.R. Acad.Sci. Paris, t.325, Serie lib, (1997) 149.
- [14] : B. Mutel, A. Ben Taleb, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre, and J. Grimblot, Thin Solid Films, Vol 266, No 2, (1995) 119.
- [15] : A. M. Bass, J. Chem. Phys., Vol 40, No 3, (1964) 695.
- [16] : A. M. Diany, L. Hochaud, J. C. Legrand, and A. Ricard, Plasma Chem. and Plasma Processing, ISCP, Vol 18, No 4, (1998) 446

- [17] : A. N. Wright, and C. A. Winkler, Active Nitrogen., Acad. Press New York and London (1968)
- [18] : P. Supiot, Thèse Université Lille 1, No 1200, (1993)
- [19] : C. Foissac, A. Campargue, A. Kachanov, P. Supiot, G. Weirauch, and N.Sadeghi., J. Phys. D :Appl. Phys., Vol 33 (2000) 2434.
- [20] : N. Sadeghi, C. Foissac, and P. Supiot., J. Phys. D :Appl. Phys., Vol 34 (2001) 1779.
- [21] : S. Maozuffre, C. Foissac, P. Supiot, R. Engeln, P. J. W. Vankan, D. C. Schram, and N. Sadeghi, Plasma Source Sci. Technol, Vol 10, (2001) 168.
- [22] : P. Supiot, Habilitation à Diriger des Recherches, Université Lille, N° H213.
- [23] : P. Supiot, O. Dessaux, and P. Goudmand, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol 28 (1995) 1826.
- [24] : A. Chapput, M. Barj, P. Supiot, D. Blois, O. Dessux, and P. Goudmand, J. Raman Spec., Vol 27, (1996) 863.
- [25] : D.Blois, P. Supiot, M. Barj, A. Chapput, C. Foissac, O. Dessaux, and P. Goudmand, J. Phys. D : Appl. Phys, Vol 31, (1998) 2521.
- [26] : J. Loureiro, P. A. Sa, V. Guerra, J. Phys. D : Appl. Phys, Vol 34, (2001) 1769.
- [27] : F. R. Gilmore, R. R. Laher, and P. J. Espy, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol 21, No 5, (1992) 1005.
- [28] : L. G. Piper, J. chem. Phys, Vol 91,(1989) 864.
- [29] : P. Supiot, D. Blois, S. De Benedictis, G. Dilecce, M. Barj, and O. Chapput, J. Phys. D : Appl. Phys, Vol 32, (1999) 1887.
- [30] : L. G. Piper, J. chem. Phys, Vol 88,(1988) 231.
- [31] : J. F. Morrill, and W. M. Benesch, J. chem. Phys, Vol 101,(1994) 6529.
- [32] : P. A. Sa, and J. Loureiro, J. Phys. D : Appl. Phys, Vol 30, (1997) 2320.
- [33] : C. Foissac, Thèse Université Lille 1, N° 2877
- [34] : C. Boisse-Laporte, C. Chave-Normand, and J. Marec, Plasma Sources Sci. Technol. Vol 6, (1997) 70.
- [35] : E. Tatarova, F. M. Dias, C. M. Ferreira, V. Guerra, J. Loureiro, E. Stoykova, I. Ghanashev, and I. Zhelyazkov, J. Phys. D : Appl. Phys, Vol 30, (1997) 2663.
- [36] : D. C. Cartwright, J. Appl. Phys. Vol 49, (1978) 3855.
- [37] : W. L. Borst, and S. L. Chang, J. Chem. Phys, Vol 59, (1973) 5830.
- [38] : A. Lofthus, and H. P. Krupenie, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol 6, No 1, (1977)

- [39] : N. Sadeghi and D. W. Setser, J. Chem. Phys. Vol 79, (1983) 2710.
- [40] : A. Rotem, I. Nadler, and S. Rosenwaks, Chem. Phys. Lett, Vol 83, (1981) 281.
- [41] : R. Bachmann, X. Li, Ch. Ottinger, A. F. Wilesov, and V. Wulfmeyer, J. Chem. Phys. Vol 98, (1993) 8606.
- [42] : K. M. Evenson, and D. S. Burch, J. Chem. Phys. Vol 45, (1966) 2450.
- [43] : T. Yamashita, J. Chem. Phys. Vol 70, (1979) 4248.
- [44] : C. E. Treanor, J. W. Rich, and R. J. Rehm, J. Chem. Phys. Vol 48, (1968) 1798.
- [45] : P. Macko, G. Cunge, and N. Sadeghi, J. Phys. D : Appl. Phys, Vol 34, (2001) 1807.
- [46] : B. F. Gordiets, C. M. Ferreira, V. L. Guerra, J. Loureiro, J. Nahorny, D. Pagnon, M. Touzeau, and M. Vialle, IEEE Trans. Plasma Sci. Vol 23, (1995) 750.
- [47] : M. Cacciatore, M. Capitelli, S. De Benedictis, M. Dilonardo, and C. Gorse, Topics in Current Physics: Nonequilibrium Vibrational Kinetics, 39 ed M Capitelli, (Berlin: Springer), (1986) 5.
- [48] : P. A. Sa, V. Guerra, J. Loureiro, and N. Sadeghi, J. Phys. D : Appl. Phys, Vol 37, (2003) 221.
- [49] : L. G. Piper, J. chem. Phys, Vol 90,(1989) 7087.
- [50] : V. Guerra, and J. Loureiro, Plasma Sources Sci. Technol. Vol 6, (1997) 361.
- [51] : S. De Benedictis, G. Dilecce, and M. Simek, J. Chem. Phys, Vol 110 (1999) 2947.
- [52] : P. A. Sa, V. Guerra, J. Loureiro, and N. Sadeghi, J. Phys. D : Appl. Phys. Vol 37, (2004) 221.
- [53] : V. Guerra, E. Galiaskarov, and J. Loureiro, J. Chem. Phys. Lett, Vol 371, (2003) 576.
- [54] : D. Slovetskii, Mechanisms of chemical Reactions in Nonequilibrium Plasma, Moscow (Nauka), (1980)
- [55] : I. N. Brovikova, and E. G. Galiaskarov, High Temp. Vol 39, (2001) 809.
- [56] : E. G. Galiaskarov, I. N. Brovikova, and A. B. Bessarab, 13th Int. Conf. On Gas Discharge and their Applications (GD) (Glasgow, UK), ed S. J. MacGregor, (2000) 663.
- [57] : J. Amorim, g. Baravian, and J. Jolly, J. Phys. D : Appl. Phys, Vol 33, (2000) R51.
- [58] : L. S. Polak, Pure Appl. Chem. Vol 39 (1974) 307.
- [59] : P. J. Chantry, J. Appl. Phys. Vol 62, (1987) 1141.

- [60]: J.-P. Booth, and N. Sadeghi, J. Appl. Phys, Vol 70, (1991) 611.
- [61] : H. P. Broida, and I. Tanaka., J. Chem. Phys, Vol 36, No 1, (1962) 236.
- [62] : S. L. Chen, J. M. Goodings, J. Chem. Phys, Vol 50, No 10, (1969) 4335.
- [63] : L. Nguyen Ca, and R. R. J. Gagne, Revue de Physique appliquée, Tome 11, (1976) 143.
- [64] : N Sadeghi, T. Nakano, D. J. Trevor, and R. A. Gottscho, J. Appl. Phys. Vol 70, (1991) 2552.
- [65] : H. Brunet, and J. Rocca-Serra, J. Appl. Phys. Vol 57, (1985) 1574.
- [66] : A. V. Berdyshev, I. V. Kochetov, A. P. Napartovich,, Sov. J. Plasma Phys. Vol 14, (1988) 438.
- [67] : C. Dupret, (1993) , Thèse Université Lille I, No 130
- [68] : R. Ouziaux et J. Perrier, Mécanique des fluides appliquée, Ed. Dunod, paris (1998)
- [69] : J. Taine et F.-P. Petit, Transferts thermiques-Mécanique des fluides anisothermes, Ed. Dunod, Paris (1995)
- [70] : H. Iskender, These Université Jousef Fourier-Grenoble 1, (1991), N° GRE10126
- [71] : Catalogue, InGaAs Linear Image Sensors Application Note, Hamamatsu Photonics France SARL, 8, Rue du Saule Trapu, Parc du Moulin de Massy, 91300 Massy, France
- [72] : Catalogue HR1000, Jobin Yvon, 16-18, rue du canal, 91160 Longjumeau, France
- [73] : J. Luque and D. R. Crosley, J. chem. phys, Vol 111, No 16, (1999) 7405
- [74] : Catalogue HRs, Jobin Yvon, 16-18, rue du canal, 91160 Longjumeau, France
- [75] : N. Sadeghi, M. Cheaib and D.W. Setser, J. Chem. Phys. Vol 90, (1989) 219
- [76] : A. N. Zaidel, V. K. Prokofev, S. M. Raiskii, V. A. Slavnyi, and E. Ya. Shreider, Tables of Spectral Lines, IFI/Plenum, New Yourk-London, (1970)
- [77] : W. Demtroder, Laser Spectroscopy , Berlin :Springr, (1981)
- [78] : J. M. Hollas, High Resolution Spectroscopy, Wiley, New York, (1998)
- [79] : L. J. Radziemski, R. W. Solarz, and J. A. Paisner, Laser spectroscopy and its applications, New York, (1987)
- [80] : B. Cagnac, J.-C. Pebay-Peyroula, Physique Atomique, Tome 2, Dunod, (1971)
- [81] : W. L. Wiese, M. W. Smith, and B. M. Miles, Atomic Transition Probabilities, Vol

- 1, NSRDS-NBS-4 , Nat.Stan.Ref.Data.Series (1966)
- [82] : Catalogue OHYO KOKEN KOGYO CO., LTD, 1642-26,Kumagawa, Fussa-shi, Tokyo 197-0003,JAPAN
- [83] : J.- P. Booth, G. Gunge, F. Neuilly and N. Sadeghi, Plasma Sources Science Technology, NO 7, (1998) 423
- [84] : K. W. Busch and M. A. Busch ed, Cavity Ringdown Spectroscopy, An Ultratrace-absorption Measurement Technique, Washington/ American Chemical Society Symposium Series 720, (1998)
- [85] : A. Campargue, D. Romanini and N. Sadeghi, J. Phys. D : Appl. Phys, 31, (1998) 1168
- [86] : D. Romanini, A. Kachanov, N.Sadeghi and F. Stoeckel, Chem. Phys. Lett. 264, (1997) 316
- [87] : T. Gherman and D. Romanini, Optics Express, 10, (2002) 1033
- [88] : K. K. Lehmann and D. Romanini, J. Chem. Phys, Vol 105 (1996) 10263.
- [89] : W. Lauterborn, T. Kurz, et M. Wiesenfeldt, Optique Cohérente, fondements et applications, MASSON, Paris (1997)
- [90] : A. Kastler, Atomes à l'intérieur d'un interféromètre Perot-Fabry, Appl. Opt. 1, (1962) 17
- [91] : R. W. Pearse, and A. G. Gaydon, The Identification of Molecular Spectra, Chapman and Hall Ltd, London, (1963)
- [92] : F. Michaud, F. Roux, S. P. Davis, A.-D. Nguyen, and Ch. Laux, J. Mol. Spectroscopy, 203, (2000) 1
- [93] : J. L. Delcroix, et A. Bers, Physique des plasmas, vol 1, CNRS Edition Paris, (1994)
- [94] : M. A. Heald and C. B. Wharton, Plasma Diagnostics with microwaves, John Wiley & sons Inc, (1965).
- [95] : Plasma Density Monitor Instruction Manual, (1989), Plasma & Materials & Technologies Inc, 9255 Deering Ave, Chatsworth, CA 91311, USA
- [96] : G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure, Vol 1, Van Nostrand Reinhold, New York, (1950).
- [97] : T. Gherman, E. Eslami, D. Romanini, S. Kassi, J.-C. Vial, and N. Sadeghi, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol 37 (2004) 2408.
- [98] : J.B. Tatum, Astrophysical Journal Supplement Series, 16 (1967) 21.
- [99] : R.S. Mulliken, Rev. Mod.Phys. **3**, (1931) 89

- [100] : H. Geisen, D. Neuschafer and Ch. Ottinger, Z. phys. D : At. Mol. And Clusters, 4, (1987) 263
- [101] : F. Roux and F. Michaud, J. Mol. Spectroscopy 97, (1983) 253.
- [102] : V. A. Budo, Z. Physik 105, (1937) 579
- [103] : L.G. Piper, K.W. Holtzclaw, B.D. Green, and W.A.M. Blumberg, J. Chem. Phys. 90 (1989) 5337
- [104] : F.Roux, F. Michaud, and M. Vervloet, J. Mol. Spectroscopy 158, (1993) 270
- [105] : P. G. Wilkinson and R. S. Mulliken, Astrophys. J, 126 (1957) 10
- [106] : Y. N. Chiu, J. Chem. Phys. 42 (1965) 2671
- [107] : J.T. Vanderslice, J. Chem. Phys, Vol 42, No 8, (1965) 2681
- [108] : D. E. Shemansky, J. Chem. Phys, Vol 51, No 12, (1969) 5487
- [109] : W. Lichten, J. Chem. Phys, Vol 26 (1956) 306.
- [110] : J. Olmsted, A. S. Newton, and K. Street, J. Chem. Phys, Vol 42, (1955) 2321.
- [111] : W. J. Marinelli, W. J. Kessler, B. D. Green, and W. A. Blumberg, J. Chem. Phys, Vol 91, (1989) 701.
- [112] : R. Magne, G. Cernogora, and P. Veis, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol 25, (1992) 472.
- [113] : K.P. Huber and G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New York, (1979).
- [114] : I. Kovacs, Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules, Adam Hilger Ltd, (1969).
- [115] : M. F. Golde, and B. A. Thrush, Chem. Phys. Lett. Vol 8, (1971) 375.
- [116] : P. Veis, G. Cernogora and L. Magne, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol 26, (1993) 753.
- [117] : W. J. Marinelli, W. J. Kessler, B. D. Green, and W. A. Blumberg, J. Chem. Phys, Vol 90, (1989) 2167.
- [118] : L. G. Piper, J. chem. Phys, Vol 87, (1987) 1625.
- [119] : N. Van Veen, P. Brewer. P. Das, and R. Bersohn, J. chem. Phys, Vol 77, (1982) 4326.
- [120] : H. Umemoto, R. Ozeki, M. Ueda, and M. Oku, J. chem. Phys, Vol 117, (2002) 5654.
- [121] : D. H. Katayama. A. V. Dentamaro, and J. A. Welsh, J. Phys. Chem, Vol 100 (1996) 7854.
- [122] : A. R. Striganov and N. S. Sventitskii, Tables of spectral lines of neutral and

- ionized atoms, IFI/ Plenum New York-Washington (1968).
- [123] : H. Umemoto, N. Terada, K. Tanaka and S. Oguro, Phys. Chem. Chem. Phys. (2000) 3425.
- [124] : P. Veis, Thèse Université Orsay, (1993)
- [125] : M. P. Casassa and M. F. Golde, Chem. Phys. Letters, Vol 60, (1979) 281.
- [126] : D. Levron, A. V. Phelps, J. Chem. Phys. Vol 69 (1978) 2260.
- [127] : T. Ahn, I. V. Adamovich, W. R. Lempert, Chem. Phys, Vol 298 (2004) 233.
- [128] : J. Levaton, J. Amorim, A. R. Souza, D. Franco and A. Ricard, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol 35, (2002) 689.
- [129] : S. Kirillov, Cosm. Res, 35 (1997) 144.
- [130] : V. Adamovich, AIAA J, 39 (2001) 1916.
- [131] : S. I. Valyanskii, K. A. Vershchagin, V. Vernke, A. Y. Volkov, P. P. Pashining, V. V. Smirov, V. I. Fabelinskii, P.L. Chapovskii, Sov. J. Quantum Electron 14 (1984) 1226.
- [132] : S. I. Valyanskii, K. A. Vershchagin, A. Y. Volkov, P. P. Pashining, V. V. Smirov, V. I. Fabelinskii, L. Holz, Sov. J. Quantum Electron 14 (1984) 1229.
- [133] : M. Ogawa, Y. Tanaka, J. Chem. Phys, Vol 32 (1960) 754.
- [134] : M. Kogelschatz, G. Cunge and N. Sadeghi, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol **37** (2004) 1954.
- [136] : E. Tatarova, F. M. Dias, and C. M. Ferreira, J. App. Phys, Vol 85, (1999) 49.
- [137] : R. H. Schultz and P. B. Armentrout, J. Chem. Phys. Vol 96, (1992) 1046.
- [138] : J. T. Moseley, R. M. Snuggs, D. W. Martin and E. W. McDaniel, Phys. Rev. vol 178, (1969) 240.
- [139] : F. Roux, F. Michaud and M. Vervloet, Can. J. Phys. 67, (1989) 143.
- [140] : B. Clarenbach, B. Lorenz, M. Krämer and N. Sadeghi, Plasma Sources Science Technology, Vol 12, (2003) 345.
- [141] : A. Rousseau, E. Teboul and N. Sadeghi, Plasma Sources Science Technology, Vol 13, (2004) 166.
- [142] : W. L. Wiese, J. W. Brault, K. Danzmann, V. Helbig and M. Kock, Phys. Rew. A, Vol 39 (1989) 2461.
- [143] : N. Sadeghi, I. Colomb, J. Stoyanova, D.W. Setser and D. Zhong, J. Chem. Phys., 102 (1995) 2744.
- [144] : G. Zitrakov, D.W. Setser and N. Sadeghi, J. Chem. Phys. **112**, (2000) 10845.

- [145] : H. H. Bromer and J. Hesse, Z. Physik, Vol 219 (1969) 269.
- [146] : J. Anketell, Can. J. Phys, vol 55 (1977) 1134.
- [147] : D. I. Slovetsky, Mechanisms of Chemical Reaction in the Non-equilibrium Plasma, Moscow:Nauka, (1980).
- [148] : G. Cernogora and N. Sadeghi, Chem. Phys. Lett. 74 (1980) 417.
- [149] : L. G. Piper, J. chem. Phys, Vol 88, (1988) 6911.
- [150] : I. Nadler and S. Rosenwaks, J. chem. Phys, Vol 83, (1985) 3932.
- [151] : M. S. Gudipati and D. H. Katayama, J. Phys. Chem. B, Vol 106, No 30, (2002) 7574.