



HAL
open science

Etude de la réactivité de décharges électriques nanoseconde à la pression atmosphérique dans la vapeur d'eau

Florent Saint

► **To cite this version:**

Florent Saint. Etude de la réactivité de décharges électriques nanoseconde à la pression atmosphérique dans la vapeur d'eau. Autre. Ecole Centrale Paris, 2014. Français. NNT : 2014ECAP0022 . tel-01020267

HAL Id: tel-01020267

<https://theses.hal.science/tel-01020267>

Submitted on 8 Jul 2014

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.

THÈSE

présentée par

Florent Saint

pour l'obtention du

GRADE de DOCTEUR

Formation doctorale : Énergétique et Physique
Laboratoire d'accueil : Laboratoire d'Énergétique Moléculaire
et Macroscopique, Combustion (EM2C)
du CNRS et de l'ECP

Étude de la réactivité de décharges électriques nanosecondes à la pression atmosphérique dans la vapeur d'eau

Soutenance prévue le 14 Février 2014

Jury :	M.	Bruggeman	Peter	Rapporteur
	M.	Cormier	Jean-Marie	Rapporteur
	M.	Eichwald	Olivier	Examineur
	M.	Hassouni	Khaled	Examineur
	M.	Packan	Denis	Examineur
	M.	Laux	Christophe	Directeur de thèse
	M.	Odic	Émmanuel	Co-Directeur
	Mme	Lacoste	Deanna	Co-Directrice

Remerciements

Un très grand merci tout d'abord à mes encadrants de thèse : Christophe Laux, Deanna Lacoste et Emmanuel Odic, ce travail n'aurait pas été possible sans eux. Merci Christophe d'avoir été à l'origine de toute cette aventure. Travailler avec toi aura été aussi agréable qu'instructif. Merci d'être resté toujours motivé et souriant, même quand rien ne marchait ! Deanna, merci pour tout ce que tu m'as appris, dans une salle de manip et en dehors. Je n'oublierai jamais cette mission au Sénat, les présentations de Villani ou les échanges de BD. Ton énergie et ta curiosité m'ont vraiment inspiré. Emmanuel, ta présence dans cette équipe a été essentielle : le fait de travailler entre deux équipes a été très enrichissant, et tes questions ont toujours apporté des réflexions intéressantes. J'espère que j'aurai l'occasion de travailler de nouveau avec chacun d'entre vous dans le futur !

Je tiens à remercier les rapporteurs de cette thèse, Peter Bruggeman et Jean-Marie Cormier, d'avoir accepté de relire et commenter mon manuscrit. Je remercie aussi Olivier Eichwald, Khaled Hassouni et Denis Packan d'avoir accepté d'en être les examinateurs.

Cette thèse a également bénéficié du soutien de beaucoup de membres du laboratoire EM2C : tout d'abord les personnels de l'équipe technique, en particulier Yannick Le Teno et Jérôme Beaunier pour leur aide dans la conception du réacteur et ses nombreuses évolutions, mais aussi Anne-Cécile, Virginie, Nathalie, Erika, Stéphanie, Sid, Francis, Alain, Dedit et Sébastien. Merci aussi au personnel de l'école doctorale, en particulier Géraldine (on t'aime!), Catherine, Emmanuelle, et Pierre-Eymeric. Vive la formation LEGO et les cafés sciences ! Merci à Didier Jamet pour m'avoir permis d'enseigner la thermodynamique et à Laurent Zimmer et Olivier Gicquel de m'avoir permis d'encadrer des TPs. Merci aussi aux chercheurs avec qui j'ai eu le chance d'échanger tout au long de ma thèse, en particulier Gabi, Mike, Anne, Philippe S. et Philippe R., Marie-Yvonne, Daniel et Dave.

Cette thèse a aussi été l'occasion de découvrir un nouveau sport : la course à pied !!! Je tiens à remercier (de nouveau) Deanna pour m'avoir entraîné à travers

le parc de Sceau, et dans de nombreuses autres courses! Merci à tous mes compagnons de running : Diane, Thibault, Adam, Matthieu, et tous les autres!

Ces trois ans de thèse n'auraient pas été aussi sympa sans tous les thésards et post-doctorants du laboratoire! Merci en tout premier à Diane qui m'a tout appris du fonctionnement des NRP, ces décharges si capricieuses! Merci également à Clément, le meilleur expérimentateur que j'ai connu. Un remerciement particulier pour Da, avec qui j'ai passé des heures dans le noir à faire de la LIF... Merci bien sûr à l'ensemble de l'équipe plasma, Carolyn, Megan, François, Marien, Adrien, Fabien, Gilles, Umar, Arthur et Maria. Merci à mes co-bureaux : Laurent, Vincent, Da, Adrien et Jean, puis Prasanna et Nicolas, et tous les autres thésards et post-doctorants croisés au cours de ma thèse : Aurélien, Raphaël, Jean-François, Benjamin, Laurent T., Macole, Wenjie, Paul, et les autres, sans oublier les vieux : Alessandro, Fred, François D., Loyal, Benedetta, Théo, Sorour, Diana, Jean C., Tapish et Julien.

Un petit mot aussi pour tous les élèves avec qui j'ai eu la chance de travailler : *Team Belette* Damiano, Renzi et Jérôme; *Team N₂ for ever* ♡ Philippe et Charles, *Team Glow* David et Ben; *la-Team-qui-n'a-pas-peur-de-couper-des-résistances-en-deux* Sebastien, Pierpaolo et Florian; Alexander, Antonia, Erwan et Augustin, Pierre et Sylvain. Merci à tous! C'était bien fun de vous encadrer.

Et enfin, je remercie mes amis : Jess, Alif, Ced, Pierre, Nico, Philippe, Nev', Hannah, et tant d'autres... même si j'ai eu beaucoup de mal à vous expliquer pourquoi on me payait pendant 3 ans pour faire brûler de l'eau. Je remercie mes frères, mes parents bien sûr, mes cousines et cousins, et mes grands-parents qui m'ont toujours encouragé et envoyé des petits mots de réconfort. J'ai une pensée particulière pour mamie José qui aurait adoré venir à ma soutenance et à qui je dédie cette thèse.

Un grand merci aussi à Christian et Catherine de m'avoir si bien accueilli, et en particulier pour leur aide pour l'organisation de la journée de soutenance. Et je dois bien sûr terminer avec la plus belle découverte que j'ai faite pendant cette thèse. Mélanie, tu m'as fait découvrir l'Islande, San Francisco, mais aussi toutes les pistes de La Plagne, les conférences de combustion et les charmes du Loiret. Je sens que l'on n'a pas fini d'explorer le monde ensemble. Cette thèse aura été une vraie aventure à deux. Merci pour tout le bonheur que tu m'apportes chaque jour.

Abstract

Plasma discharges in water vapor are of great interest for a variety of potential applications, such as biomedical treatment, hydrogen production, or plasma-assisted combustion. This thesis proposes a detailed experimental characterization of the thermal and chemical effects of non thermal discharge, particularly Nanosecond Repetitively Pulsed (NRP) discharges at atmospheric pressure in pure water vapor. A reactor has been designed to operate with water vapor preheated at 400-500 K. We investigated the various discharge regimes and the operating conditions for each regime. The selected operating conditions are a flowrate of 300 g/h at 500 K. The discharge has an average energy from 20 to 100 W in the spark regime.

Various diagnostics have been developed in order to infer the products of this discharge in terms of intermediate species, electrons, and stable products. The concentration of the reaction products (H_2 and O_2) and their respective flowrates were measured using gas chromatography. A maximal value of 0.85 g- H_2 /kWh was obtained. The electron number density has been measured using time-resolved optical emission spectroscopy (OES) via Stark-broadened lines (H_α , H_β and O). The maximum measured electron density is $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ during the pulse, and a slow recombination process was observed. The gas temperature was measured during the 20-ns discharge by OES as well as between two discharges (100 μs) by two-color OH-Planar Laser Induced Fluorescence (OH-PLIF). The maximum temperature elevation is 950 K after the pulse; the temperature then decays exponentially with a characteristic time of 5 μs . Between two successive discharges, the relative density of the OH radical was measured by OH-PLIF. An interesting result is the relatively long-lived nature of OH, with a $1/e$ decay time of about 50 μs . Using a 0D-chemical kinetics model, the absolute OH density at the end of the pulse was estimated to 400 ± 200 ppm. These results provide useful information to better understand the mechanisms underlying the generation of NRP spark discharges in low temperature pure water vapor.

Résumé

Les décharges plasma dans la vapeur d'eau sont d'un grand intérêt pour de nombreuses applications potentielles, telles que le traitement biomédical, la production d'hydrogène ou la combustion assistée par plasma. Cette thèse propose une caractérisation expérimentale détaillée de l'effet thermique et chimique des décharges non-thermique nanosecondes répétitives pulsées (NRP) à la pression atmosphérique dans la vapeur d'eau pure. Un réacteur a été conçu pour fonctionner avec la vapeur d'eau préchauffée à 400-500 K. Les conditions opératoires retenues sont un débit de 300 g/h à 500 K et une décharge avec une énergie moyenne de 20 à 100 W, en régime Spark.

Différents diagnostics ont été développés afin de déterminer les produits de cette décharge en termes d'espèces intermédiaires, de densité électronique et des produits stables. La concentration des produits de réaction stables (H_2 et O_2) et leurs débits respectifs ont été mesurés par chromatographie en phase gazeuse. Une valeur maximale de 0,85 g- H_2 /kWh a été obtenue. La densité électronique a été mesurée par spectroscopie d'émission optique (OES) résolue en temps grâce à l'élargissement par effet Stark des raies (H_α , H_β et O). La densité électronique maximale mesurée est $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pendant l'impulsion. La température du gaz a été mesurée lors de la décharge de 20 ns par OES ainsi que entre deux décharges (100 μs) par fluorescence induite par laser du radical OH (OH-PLIF) à deux couleurs. L'élévation maximale de la température est de 950 K après l'impulsion, et la température décroît ensuite de façon exponentielle avec un temps de décroissance caractéristique de 5 μs . La densité relative du radical OH a été mesurée par OH-PLIF, révélant la durée de vie relativement longue de OH avec un temps de décroissance d'environ 50 μs . En utilisant un modèle cinétique 0-D, la densité absolue OH à la fin de l'impulsion a été estimée à 400 ± 200 ppm. Les résultats obtenus ont permis d'éclairer les mécanismes sous-jacents à la génération de décharges NRP en régime spark dans la vapeur d'eau pure à basse température.

Table des matières

Abstract	v
Résumé	vii
1 Introduction	1
1.1 Motivation	1
1.2 Objectifs de la thèse	3
1.3 Plan de la thèse	3
2 Décharges non-thermiques appliquées à la production d'espèces actives	5
2.1 Applications des décharges non-thermiques à pression atmosphérique en présence d'eau	5
2.2 Décharges nanosecondes en présence de vapeur d'eau à pression atmosphérique	18
2.3 Conclusion	30
3 Dispositifs expérimentaux	33
3.1 Introduction	33
3.2 Conception du réacteur expérimental	33
3.3 Diagnostics électriques	44
3.4 Diagnostics optiques	48
3.5 Dispositif expérimental pour la Chromatographie en phase gazeuse	75
3.6 Conclusion	77
4 Caractérisation des décharges NRP dans H₂O vapeur	79
4.1 Introduction	79
4.2 Régimes de décharge	80
4.3 Spectroscopie d'émission	95
4.4 Produits à longue durée de vie	102
4.5 Conclusion	105
5 Étude thermique du régime Spark	107

5.1	Introduction	107
5.2	Mesure de température pendant la décharge	108
5.3	Mesures de PLIF à 2 couleurs	116
5.4	De la température rotationnelle de OH(A)	122
5.5	Détermination du champ électrique réduit	125
5.6	Conclusion	128
6	Étude chimique du régime Spark	131
6.1	Introduction	131
6.2	Densité des radicaux OH	131
6.3	Densité électronique	134
6.4	Conclusion	162
7	Conclusion	165
7.1	Contributions de cette thèse	165
7.2	Recommandations et Perspectives	167
A	Energy measurement	169
A.1	Bandwidth	169
A.2	Ringng	172
	References	181

Chapitre 1

Introduction

1.1 Motivation

Un plasma est un gaz partiellement ionisé contenant des ions et des électrons libres en quantité suffisante pour créer un comportement dit collectif. La présence de ces électrons libres et d'espèces chargées donne aux plasmas des propriétés particulières par rapport aux gaz, c'est pourquoi les plasmas sont souvent appelés le quatrième état de la matière. Les plasmas peuvent exister dans toutes sortes de conditions : les plus connus du grand public et des médias sont la foudre et les étoiles pour les plasmas naturels, et les écrans de télévision et les lampes d'éclairage "néons" pour les plasmas industriels. Cependant, les plasmas sont présents dans beaucoup d'autres domaines tels que :

- l'environnement : nouveaux procédés de destruction de polluants ;
- la santé : la stérilisation par O_3 , créé par des décharges plasma (ozoneurs) ;
- l'énergie : les plasmas de fusion, ou la combustion assistée par plasma ;
- le transport : l'allumage des moteurs automobiles ;
- la fabrication : le dépôt plasma ou la gravure par plasma.

L'intérêt des plasmas réside dans la richesse des effets chimiques et électriques qu'ils peuvent produire. Les plasmas industriels sont souvent produits en appliquant une haute tension entre deux électrodes métalliques. Le champ électrique ainsi créé accélère les électrons entre les deux électrodes, ce qui conduit à l'excitation, à la dissociation et à l'ionisation des molécules présentes entre les électrodes. Diverses espèces peuvent ainsi être générées : ions, électrons, radicaux et espèces excitées. Ces espèces participent ensuite aux réactions chimiques. Produire et caractériser ces espèces fait partie des grands challenges de la recherche actuelle dans le domaine des plasmas.

De par leur grande diversité, les plasmas peuvent être divisés en plusieurs catégories. Une première catégorie importante concerne les plasmas complètement ionisés, comme les plasmas de fusion, souvent appelés plasmas chauds. Nous nous limiterons ici aux plasmas dits partiellement ionisés (plasmas froids) qui se divisent en plasmas thermique (proche de l'équilibre thermodynamique local) et plasmas non-thermiques pour lesquels la température des électrons est élevée ($\geq 10\,000$ K) par rapport à celle des espèces lourdes qui reste proche de la température ambiante. Les plasmas non-thermiques permettent de produire des espèces réactives par collisions avec des électrons très énergétiques, à des températures où ces réactions ne sont habituellement pas accessibles. Cette thèse se situe dans le cadre des plasmas froids non-thermiques, à pression atmosphérique.

Il existe de nombreuses façons d'obtenir ces plasmas. Les principales sont les décharges à barrière diélectrique, les décharges couronnes, radio-fréquences, microondes, ultra-brèves, les faisceaux d'électrons et les plasma-jets. Les différences entre toutes ces configurations portent sur plusieurs critères, comme la densité électronique, le contrôle de la température du gaz ou des électrons, le volume de décharge, ainsi que la consommation énergétique. La technique retenue dans cette thèse est fondée sur l'utilisation de décharges Nanosecondes Répétitives Pulsées (NRP). Ce type de décharge consiste à imposer pendant un temps très court (10 ns) une impulsion de tension très élevée (entre 5 et 20 kV) aux électrodes. Le champ électrique important permet de donner une énergie élevée aux électrons pour favoriser les processus de dissociation. Pour obtenir une densité électronique suffisante, cette impulsion est répétée à une fréquence de répétition de 10 kHz.

Aujourd'hui, un des enjeux majeurs de la recherche en énergétique est la réduction des émissions de polluants, notamment lors du procédé de combustion. En effet, celui-ci représente près de 85% des sources de production d'énergie de la planète. Dans ce contexte, la recherche visant à développer la production d'hydrogène est très active. En effet, l'hydrogène est un combustible très intéressant du point de vue de l'efficacité et de la pollution puisque sa combustion ne produit pas de CO_2 , mais il peut aussi être utilisé en tant que vecteur d'énergie. C'est dans cette optique que nous nous sommes penchés sur la production de H_2 à partir de vapeur d'eau en utilisant les décharges NRP, un processus non polluant à relativement basse température (500 K) pour répondre au problème de la raréfaction des ressources fossiles. Une source peu coûteuse pourrait être par exemple la vapeur d'eau des colonnes de refroidissement de unités de production d'énergie.

Un autre enjeu important est la compréhension de l'effet des décharges NRP, souvent utilisées en combustion assisté par plasma, sur les molécules d'eau présentes dans les mélanges contenant des gaz brûlés comme dans les systèmes

EGR (Exhaust Gas Recirculation) par exemple. En effet, l'effet des décharges en combustion assisté par plasma a été jusqu'à présent focalisé principalement sur l'effet des décharges sur l'air.

1.2 Objectifs de la thèse

Les objectifs de cette thèse se présentent donc selon deux axes. Le premier objectif est d'apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes physico-chimiques de génération des décharges NRP dans la vapeur d'eau. Quels sont les produits issus de l'excitation de la vapeur d'eau par la décharge, à la fois pendant l'impulsion de tension et dans le régime de post-décharge.

Le second objectif est d'évaluer le potentiel de production d'espèces chimiques intermédiaire (OH) et à longue durée de vie (H_2 , O_2 , ...) de ces décharges. Pour atteindre ces objectifs, cette thèse comporte un certain nombre d'étapes intermédiaires présentées dans les différents chapitres de ce manuscrit.

Le coeur du travail a consisté à développer un réacteur adapté à l'étude des décharges dans la vapeur d'eau puis à caractériser les paramètres de la décharge, en particulier les quantités clés que représentent le champ électrique réduit et la température, et enfin à mesurer l'évolution des concentrations d'espèces produites.

1.3 Plan de la thèse

Dans un premier temps, au chapitre 2, nous allons présenter une brève synthèse de l'état de l'art sur la production d'hydrogène. Puis nous présenterons les décharges Nanosecondes Répétitives Pulsées (NRP) utilisées dans ce travail et leurs applications potentielles en présence d'eau.

Le chapitre 3 présente le réacteur expérimental construit pour ce travail ainsi que les diagnostics optiques et électriques utilisés. Nous détaillerons aussi les méthodes de traitement des données expérimentales, en particulier pour la mesure de l'énergie déposée dans le gaz par la décharge et pour la mesure de la température par spectroscopie d'émission et fluorescence induite par laser à deux couleurs.

L'objectif du chapitre 4 est de déterminer les caractéristiques des décharges NRP dans la vapeur d'eau. Nous établirons par une étude de visualisation di-

recte grâce à une caméra intensifiée ainsi que des mesures électriques, l'existence de trois régimes de décharges : couronne, glow et spark. Le domaine d'existence de ces régimes sera cartographié en fonction de la distance inter-électrodes, de la fréquence de répétition des impulsions et de la température de la vapeur d'eau. Nous nous intéresserons dans un deuxième temps au spectre d'émission du régime spark afin d'analyser les espèces excitées présentes, pendant et après l'impulsion. Enfin, nous terminerons cette caractérisation par l'étude des produits à longue durée de vie tels que H_2 et O_2 .

Les chapitres 5 et 6 visent à comprendre les mécanismes physiques des décharges NRP en régime spark dans la vapeur d'eau pure. Dans cette optique, le chapitre 5 est consacré à l'étude thermique de la décharge spark. Nous allons en particulier nous intéresser à l'évolution de la température pendant l'impulsion, grâce à la spectroscopie d'émission de N_2 . Pour l'étude de la température en post-décharge, nous présenterons les résultats obtenus pour la température rotationnelle de OH par fluorescence induite par laser à deux couleurs. Enfin, nous concluons cette étude thermique par la mesure de la température de l'état excité de OH par spectroscopie dans le but de mettre en évidence son comportement fortement hors équilibre.

Dans le chapitre 6, nous étudierons plus en détails la production d'espèces chimiques par les décharges NRP en régime spark dans la vapeur d'eau. Nous nous intéresserons d'abord à l'évolution temporelle du radical OH, un intermédiaire réactionnel majeur des décharges dans la vapeur d'eau, puis à l'évolution temporelle de la densité électronique pendant et après l'impulsion par spectroscopie d'émission. Pour cela, le profil de la raie H_β sera analysé et comparé aux profils de H_α et du triplet de l'oxygène à 777 nm. Enfin, nous proposerons des éléments de conclusion sur la cinétique chimique à l'oeuvre.

Les conclusions majeures de ce travail seront résumées dans un dernier chapitre et des perspectives d'études complémentaires seront proposées.

Chapitre 2

Décharges non-thermiques appliquées à la production d'espèces actives

Dans ce chapitre, nous présentons un aperçu des décharges plasma non-thermiques en présence d'eau, à la pression atmosphérique, en mettant plus particulièrement l'accent sur les décharges Nanosecondes Répétitives Pulsées (NRP) qui sont au centre de ce travail. Nous commençons à la section 2.1 par un aperçu des différentes applications des plasmas en présence d'eau à la pression atmosphérique. Dans une seconde partie, nous présentons à la section 2.2 l'état des connaissances sur les décharges nanosecondes dans la vapeur d'eau.

2.1 Applications des décharges non-thermiques à pression atmosphérique en présence d'eau

Depuis dix ans, la mise au point des décharges plasma à basse température et à haute pression a ouvert la voie à de nombreuses applications qui étaient auparavant limitées à la basse pression ou aux hautes températures, c'est-à-dire à des gaz de faible densité. Cet aperçu met en évidence les nombreux domaines d'applications où les décharges plasmas sont produites en présence d'eau ou de vapeur d'eau.

2.1.1 Domaine médical

Dans un avenir proche, les instruments médicaux invasifs pourraient inclure des dispositifs plasmas. En effet, les outils à base de plasma sont très prometteurs, car ils produisent des espèces actives qui agissent efficacement dans de nombreuses conditions, avec des technologies miniaturisables et de faible puissance. Les espèces produites par le plasma peuvent également être transportées dans les zones difficiles à atteindre. Comme les cellules vivantes de l'homme ne survivent pas à des températures supérieures à 37-40°C, aux basses pressions ou aux chocs électriques, des décharges de type luminescente ou de type plasma jet/plasma bullet à la pression atmosphérique sont les plus adaptées. La recherche en médecine plasma s'est fortement intensifiée au cours de la dernière décennie comme indiqué en introduction de l'article de revue présenté récemment par [Kong et al. \(2009\)](#).

Les jets de plasma, illustrés sur la figure 2.1, constituent une technique prometteuse pour l'avancée des applications médicales des plasmas. Récemment, [Walsh and Kong \(2011\)](#) ont développé un jet de plasma d'air généré par des décharges NRP, i.e. la méthode de génération de plasma étudiée dans cette thèse. Un tel jet de plasma peut être utilisé pour la gravure ou la modification de surface polymère, mais également pour le traitement biomédical, en particulier la cicatrisation des plaies et la stérilisation. Un générateur d'impulsions délivrant des impulsions de 5 kV, de durée environ 150 ns et répétées à une fréquence de 5 kHz a été utilisé.

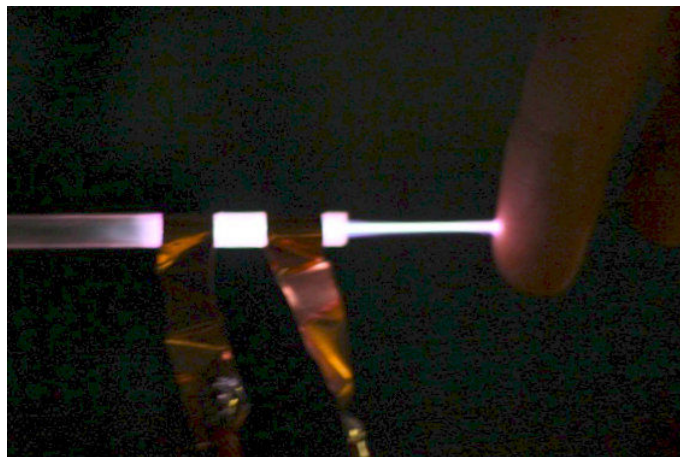


FIGURE 2.1 – *Plasma électriquement isolé pour le traitement des tissus vivants. Crédit photo : Damiano Celeste, Jérôme Delplace, Riccardo Renzi.*

Le jet de plasma est créé grâce à une aiguille métallique d'un diamètre de 3 mm, connectée à la haute tension et maintenue à 5 mm de la sortie d'un tube relié à la terre. Le débit d'air dans le tube est d'environ 10 L/min. Un

front d'ionisation se propage dans le tube et dans l'air ambiant, à une vitesse approximative de 100 km/s.

Un autre exemple récent a été proposé par [Fridman et al. \(2006\)](#). Ces auteurs ont développé une méthode de traitement direct des tissus vivants à température ambiante et pression atmosphérique qui ne cause pas de dommages visibles ou à l'échelle microscopique aux tissus. Pour cela, ils ont utilisé une décharge à barrière diélectrique (DBD) à électrode flottante et ont montré qu'il était sans risque d'appliquer cette décharge à des sujets humains pour effectuer un traitement des tissus en quelques secondes.

2.1.2 Décontamination biologique

Les méthodes utilisées pour la décontamination de surface repose classiquement sur la chaleur humide ou le traitement chimique. Ce type de traitement est prohibé pour de nombreux matériaux (thermosensibles). L'utilisation de plasmas à pression atmosphérique pourrait être une alternative à certains de ces procédés de stérilisation. Bien que le mécanisme sous-jacent de la stérilisation ne sont pas encore bien compris, plusieurs équipes ont constaté que les espèces actives créées par le plasma interfèrent avec la membrane des cellules.

[Kirkpatrick et al. \(2007\)](#) ont effectué des mesures sur une décharge DBD dans l'argon humide à pression atmosphérique pour des applications en stérilisation. Les expériences ont porté sur l'inactivation de la bactérie E. Coli par les gaz de post-décharge (figure 2.2).

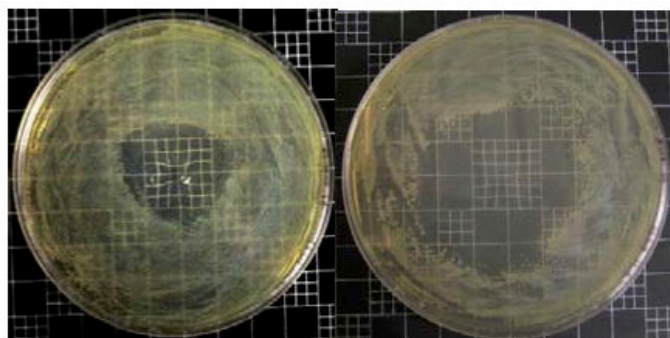


FIGURE 2.2 – Photographies de boîtes de Petri avec de l'agar couvert de 10^6 bactéries puis soumises à 20 minutes d'exposition. Images tirées de [Kirkpatrick et al. \(2007\)](#).

Les résultats expérimentaux montrent que, dans les conditions étudiées, de l'hydrogène et de l'oxygène sont produits dans des quantités d'au moins un ordre de grandeur supérieur à celui du peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 . En combinant ce résultat à une simulation cinétique, il est démontré que cela provient de la

dissociation du peroxyde d'hydrogène dans la zone de plasma. Cette simulation met également en évidence que le radical hydroperoxyde, HO_2 , est présent 10 ms en aval de la décharge, avec une fraction molaire de l'ordre de la centaine de ppb et que les fractions de O et OH sont de l'ordre de quelques ppb, suggérant un rôle possible de ces espèces dans la stérilisation de la surface. Les résultats des expériences de stérilisation (une diminution des colonies de cinq ordres de grandeur, pour l'inactivation de *E. Coli*) ont nécessité une durée de traitement de 20 minutes. À noter que cette stérilisation est locale.

Plus récemment, [Machala et al. \(2010\)](#) ont fait des essais de désactivation de la *Salmonella typhimurium* de l'eau et des surfaces contaminées avec deux régimes de décharges à courant continu positif (*streamer corona SC* et *transient spark TS*) dans une géométrie aiguille-plan. La technique utilisée est l'*electrostatic spraying* (*electro-hydro-dynamic atomization*, EHDA), qui consiste à appliquer une haute tension à une aiguille dans laquelle circule un liquide (figure 2.3). Dans ces travaux, le stress oxydatif a été mesuré dans deux conditions : l'exposition directe et indirecte (i. e. l'eau seulement exposée à des espèces neutres). Ils ont ainsi montré que les deux méthodes avaient une efficacité similaire. Cependant, lorsque de l'eau contaminée est uniquement exposée à la lumière ultraviolette générée par la décharge, l'efficacité de la désactivation des bactéries est presque nulle, ce qui démontre le rôle de la chimie dans le traitement par plasma.

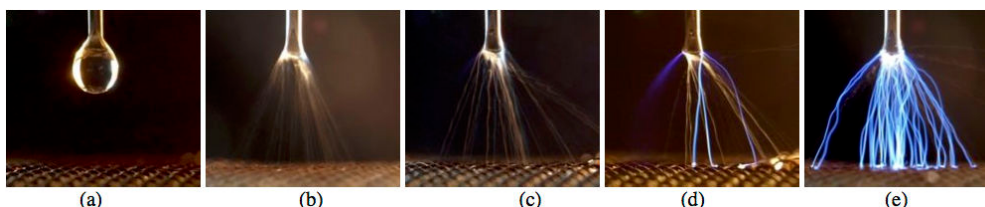


FIGURE 2.3 – Photographies de l’EHDA de l’eau avec une distance de 8 mm, un débit d’eau de 0,5 mL/min : (a) goutte sans haute tension, (b) EHDA avec une tension appliquée de 5,5 kV, (c) EHDA et SC, 6.5 kV, (d) transition SC-TS, 7.8 kV, (e) spray avec TS, 9 kV. Images tirées de Machala et al. (2010).

2.1.3 Décontamination chimique

Les décharges plasmas ont été particulièrement étudiées en vue de la décontamination de l’eau. De nombreuses études ont en effet porté sur les espèces chimiques créées par les décharges dans la phase gazeuse au-dessus de l’eau ainsi que sur l’interaction des espèces avec la phase liquide. [Lukeš \(2001\)](#) a étudié sur la chimie en phase aqueuse et les effets bactéricides de décharge couronne en phase gazeuse au contact de l’eau (figure 2.4). L’étude a porté sur les processus mis en place par la décharge couronne pulsée dans l’eau et sur l’applicabilité de

la technologie des décharges couronnes pour le traitement de l'eau et des eaux usées.

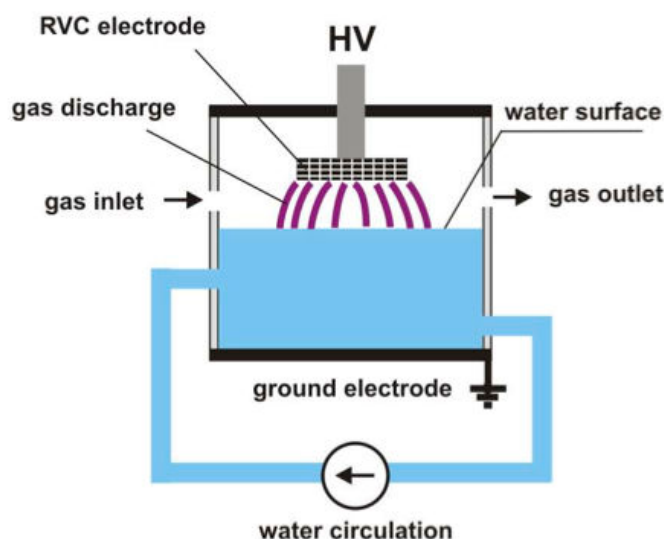


FIGURE 2.4 – Dispositif expérimental pour la génération de la décharge à impulsions de la phase gazeuse au-dessus de la surface de l'eau. Image tirée de ICPIG 2013 - Lukes.

L'accent a été mis principalement sur la production de lumière ultraviolette et de peroxyde d'hydrogène par la décharge et sur la dégradation induite par la décharge couronne sur le phénol, 2-, 3- et sur le 4-chlorophénol en tant que composés organiques modèles. L'étude conclut que les décharges électriques pulsées dans des liquides sont une technique alternative prometteuse pour le traitement de l'eau et des eaux usées, en particulier pour traiter les faibles niveaux de polluants organiques. Le principal avantage de ce système est la production directe *in situ* des espèces réactives, ce qui élimine le besoin de fournir une source extérieure d'agents oxydants.

Une autre étude récente sur la décontamination a été menée par [Locke and Shih \(2011\)](#). Elle se focalise sur la formation d'espèces chimiquement actives, en particulier le peroxyde d'hydrogène dans des réacteurs plasmas en contact avec de l'eau liquide. Le peroxyde d'hydrogène est choisi parce qu'il a été considéré comme une espèce indicatrice de formation des radicaux hydroxyles dans certains systèmes à plasma. En outre, le peroxyde d'hydrogène peut être étroitement corrélé avec la formation d'hydrogène moléculaire et l'oxygène.

Cette étude s'est intéressée à la façon dont le plasma interagit avec les différentes formes de l'eau (figure 2.5) : du point de vue moléculaire (impact électron/ H_2O), des interactions avec les clusters ainsi qu'avec les aérosols, les

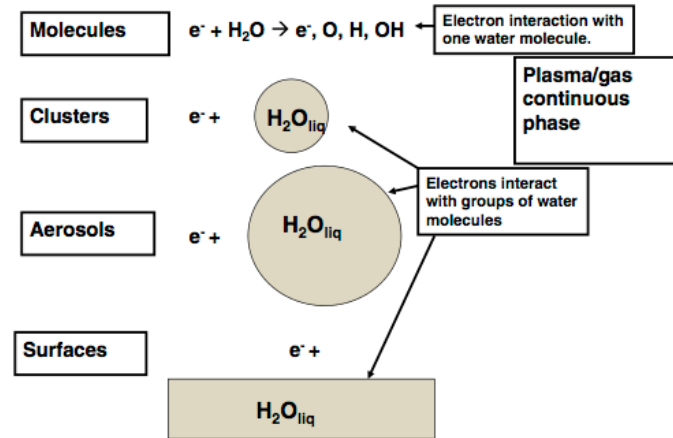


FIGURE 2.5 – Schéma des interactions plasma-eau. Image tirée de Locke (2011).

gouttes et avec la surface de d'eau. Le taux le plus important de production de peroxyde d'hydrogène a été identifié dans les décharges en interaction avec une pulvérisation de gouttelettes d'eau, puis dans les décharges dans un gaz humide (interaction directe entre les électrons et la vapeur d'eau).

2.1.4 Production de H_2 à partir de H_2O

La production de dihydrogène à partir d'eau est une thématique qui intéresse les chercheurs et les industriels depuis longtemps, comme le montre l'article de revue de [Holladay et al. \(2009\)](#). L'électrolyse a fait l'objet d'une optimisation industrielle qui a permis à cette technologie d'atteindre des rendements énergétiques de l'ordre de 12 à 20 $\text{g}_{\text{H}_2}/\text{kWh}$; 20 $\text{g}_{\text{H}_2}/\text{kWh}$ correspondant à 80% du rendement thermodynamique. Cette technique, utilisée pour produire de l'hydrogène d'une très grande pureté, ne représente cependant que quelques pourcents de la production mondiale car elle reste trop coûteuse par rapport au reformage d'hydrocarbures. Pour contourner les limitations intrinsèques à l'électrolyse, différentes voies ont été envisagées ([Bockris et al. \(1985\)](#)) :

- la plasmolyse,
- la magnetolyse,
- la magmalyse,
- la photolyse,
- les méthodes photoélectrochimiques,
- la radiolyse.

Dans cette thèse, nous allons nous intéresser uniquement à la production de H_2 par plasmolyse, qui consiste à dissocier H_2O dans un plasma hors équilibre. Selon [Fridman \(2008\)](#), deux schémas de cinétique chimique sont possibles : la

dissociation par excitation vibrationnelle et par attachement dissociatif. Les réactions en chaînes impliquées sont présentées dans la table 2.1.

TABLE 2.1 – Réactions de cinétique chimique constituant l'initialisation, la propagation et la terminaison de la chaîne de réaction produisant H_2 dans l'eau. Table adaptée de Fridman (2008)

excitation vibrationnelle	attachement dissociatif
Initialisation	
$e^- + H_2O \longrightarrow e^- + H_2O(v)$	$e^- + H_2O \longrightarrow H^- + OH$
$H_2O(v) + H_2O \longrightarrow H + OH + H_2O$	
Propagation de la chaîne	
$H + H_2O(v) \longrightarrow H_2 + OH$	$H^- + e^- \longrightarrow H + e^- + e^-$
$OH + H_2O(v) \longrightarrow H_2O_2 + H$	$H^- + H_2O^+ \longrightarrow H_2 + OH$
$OH + H_2O(v) \longrightarrow H_2 + HO_2$	$H^- + H_2O \longrightarrow H_2 + OH^-$
$HO_2 + H_2O(v) \longrightarrow H_2O_2 + OH$	
Terminaison	
$H + OH + H_2O \longrightarrow 2H_2O$	

La dissociation par excitation vibrationnelle reste coûteuse, avec une efficacité maximale d'environ 50 % par rapport à l'électrolyse. L'obstacle principal de la plasmolyse est la recombinaison des produits de dissociation, en particulier par la réaction



qui a une très faible énergie d'activation ($E = 0,5$ eV/mol). Cette réaction s'accélère dès que la concentration de OH devient importante et limite la quantité de H_2 produite (Fridman (2008)). Un important degré d'ionisation est requis car la désexcitation des états vibrationnels est très rapide dans l'eau (contrairement à la désexcitation dans N_2 ou dans l'air).

La dissociation de H_2O par attachement dissociatif est rendue possible par l'importante section efficace de la réaction d'initialisation présentée dans la table 2.1. Le coût énergétique de production d'un électron est généralement très élevé, mais la propagation de la chaîne de réaction par la réaction de détachement électronique :



réduit le coût énergétique global car l'électron produit génère une dissociation supplémentaire de molécules d'eau. La figure 2.6 présente la section efficace de la réaction 2.2. L'efficacité énergétique de dissociation de H_2O par cette méthode peut atteindre jusqu'à 50-60% mais le degré d'ionisation doit être très élevé (Fridman (2008)).

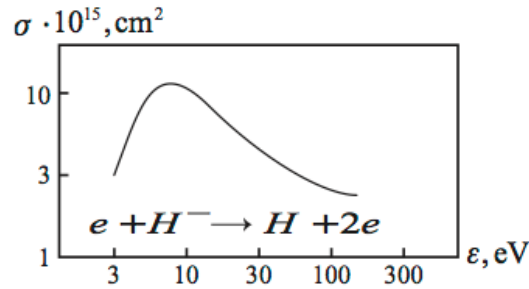


FIGURE 2.6 – Section efficace de détachement électronique σ à partir de H^- par impact électronique en fonction de l'énergie des électrons ε . Image tirée de Fridman (2008).

2.1.5 Reformage par plasma

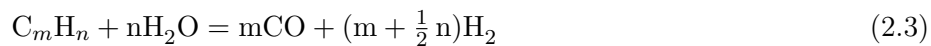
La filière basée sur le reformage des combustibles fossiles produit actuellement environ 96% de l'hydrogène dans le monde. Le reformage des combustibles fossiles se déroule en trois grandes étapes. La première étape est le traitement du combustible pour produire du gaz de synthèse (ou syngaz) (Wender (1996)), un mélange de H_2 , CO , CO_2 et d'autres impuretés. La deuxième étape est de convertir le syngaz en H_2 par la réaction de Water-gas shift (WGS) et enfin de purifier le mélange pour atteindre un niveau de pureté de 99,99% ou plus de H_2 . On identifie trois grands mécanismes de reformage (Holladay et al. (2009)) :

- le vaporeformage, principalement de méthane,
- l'oxydation partielle qui concerne plutôt les hydrocarbures lourds et qui peut être dérivée en reformage autothermique,
- la gazéification du charbon.

Dans cette introduction, nous allons donner plus de détails sur le vaporeformage, qui utilise de la vapeur d'eau, avant de passer aux deux autres catégories de mécanisme.

Le vaporeformage

La première étape du vaporeformage consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur en nickel (température entre 840 et 950°C, pression de 20 à 30 bar). On obtient ainsi du syngaz avec un ratio $H_2/CO \sim 3 : 1$:



Cette réaction est endothermique et nécessite donc une source de chaleur externe. Appliqué au méthane (le combustible le plus courant), cela donne :



L'objectif est d'obtenir de l'hydrogène pur et non pas du syngaz, il faut convertir le CO en H₂ et CO₂ grâce à l'apport de vapeur d'eau, lors d'une opération appelée le Water-gas shift (WGS) :



Cette réaction est habituellement effectuée en plusieurs étapes, avec une température qui diminue au fur et à mesure du procédé. On peut utiliser un catalyseur à base de fer aux plus hautes température (350 °C) et à base de cuivre pour les derniers étages (200 °C).

Cette méthode a l'avantage de ne pas nécessiter d'oxygène, de fonctionner à une température plus basse que l'oxydation partielle et le reformage autothermique et d'avoir un très bon ratio H₂/CO. C'est le processus principalement utilisé dans l'industrie. L'efficacité peut aller jusqu'à 85% si on définit l'efficacité comme le rapport entre l'énergie récupérée en H₂ à la sortie et l'énergie requise pour produire l'hydrogène.

Le reformage par plasma thermique en utilisant un plasmatron (Bromberg et al. (2001)) reste trop coûteux en énergie pour l'instant (figure 2.7).

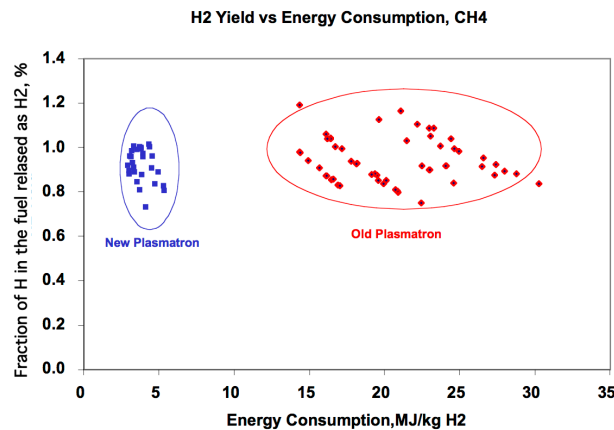


FIGURE 2.7 – Rendement en hydrogène pour du méthane en fonction de la consommation d'énergie spécifique, pour les plasmatrons thermiques (Old Plasmatron) et les plasmatrons non-thermiques (New Plasmatron). Image tirée de Bromberg et al. (2001).

Le reformage par plasma non-thermique intéresse de nombreuses équipes dans le monde. On peut identifier quatre types de réacteurs : décharge glissante (gliding arc discharge), décharge couronne (corona discharge), décharge micro-onde (microwave discharge) et décharge à barrière diélectrique (DBD discharge).

Cormier and Rusu (2001) ont travaillé sur la technique de vaporeformage avec apport d'oxygène (*steam reforming with oxygen*, SRO) à l'aide d'un réacteur plasma. Ils ont ainsi comparé les résultats du réacteur à trois décharges glissantes, présenté sur la figure 2.8, avec des réacteurs de reformage chimique.

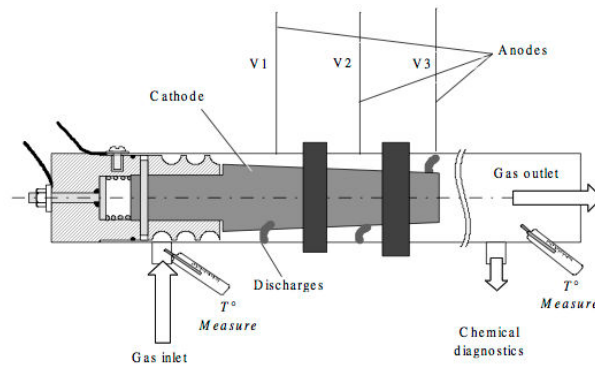


FIGURE 2.8 – Schéma de fonctionnement du réacteur à trois décharges glissantes. Image tirée de Cormier et al. (2001).

Le point de comparaison ne porte pas uniquement sur le coût de production, mais aussi sur le coût de l'investissement initial comme présenté dans la Table 2.2. Ainsi, bien que présentant un coût de production de H_2 supérieur, ce type de réacteur peut être compétitif face aux réacteurs industriels.

TABLE 2.2 – Comparaison pour des réacteurs SRO chimiques classiques avec le réacteur plasma. Table tirée de Cormier et al. (2001).

	Coût d'investissement (€/Nm ³ h ⁻¹ H ₂)	Coût H ₂ (€/Nm ³)
Réacteur chimique	750–900	0.05–0.08
Réacteur plasma	65	0.23

Plus récemment, Aubry et al. (2005) ont travaillé sur le vaporeformage de l'éthanol avec un réacteur plasma. Le réacteur expérimental, présenté sur la figure 2.9, fonctionne à pression atmosphérique, en configuration pointe-pointe avec une distance inter-électrodes de 10 mm. Le réacteur est alimenté par un transformateur survolteur à 50 Hz. La valeur de la tension au secondaire du transformateur s'ajuste entre 0,4 et 1,0 kV pour un courant sinusoïdal d'une valeur efficace de 155 mA. Les gaz produits ont été analysés par un micro-chromatographe en phase gazeuse et un spectroscopètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

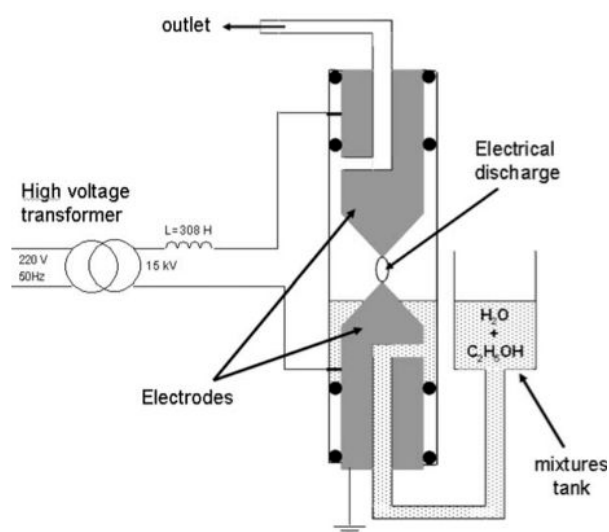


FIGURE 2.9 – Schéma de fonctionnement du réacteur plasma de vaporeformage de l'éthanol. Image tirée de Aubry et al. (2005).

Ce réacteur très prometteur a démontré des taux de production d'hydrogène très proches de ceux obtenus sur les réacteurs catalytiques industriels. Le comportement du réacteur est fortement déterminé par la puissance déposée ainsi que par le rapport éthanol/eau. Cette étude met en avant deux réactions globales : le reformage de l'éthanol et le craquage endothermique. Ce réacteur a plus récemment été utilisé pour le reformage du méthanol et de l'ammoniac (Arabi et al. (2010)) ainsi que pour la pyrolyse du bois (figure 2.10 Arabi et al. (2011)).



FIGURE 2.10 – Photographie de la décharge utilisée pour la pyrolyse du bois. Image tirée de Arabi et al. (2011).

Enfin, Sobacchi et al. (2002) ont couplé un réacteur plasma et un réacteur catalytique pour effectuer l'oxydation partielle d'hydrocarbures lourds (isooctane, C_8H_{18}). En effet, lors des procédés industriels, l'hydrogène est formé via des

réactions endothermiques nécessitant un apport de chaleur. Le traitement par plasma froid avant le passage dans le catalyseur a pour objectif de produire les radicaux et ions par dissociation par impact électronique, plutôt que de chauffer l'ensemble du gaz. La figure 2.11 présente le couplage entre le réacteur catalytique et le réacteur plasma ainsi qu'une vue plus détaillée du réacteur plasma à décharges couronnes.

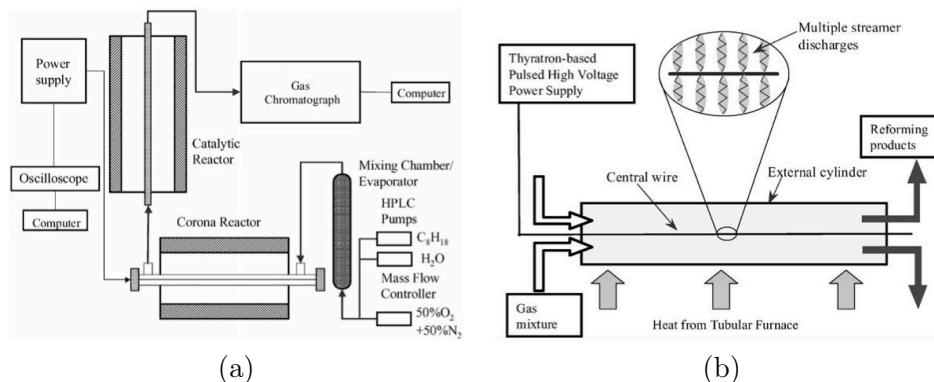


FIGURE 2.11 – Schéma de fonctionnement (a) - du réacteur couplé plasma/catalyseur et (b) - du réacteur plasma à décharges couronnes pulsées. Images tirée de Sobacchi et al. (2002).

Une décharge couronne négative pulsée est utilisée comme source de plasma. Des impulsions de 100 ns d'une amplitude de 0 à 20 kV sont appliquées avec une fréquence entre 0,2 et 2 kHz, pour une puissance moyenne entre 1 et 20 W. Le réacteur plasma est maintenu à une température de 400 °C, tandis que le réacteur catalytique est stabilisé dans la gamme 600 à 800 °C. Dans cette configuration, il a été démontré qu'une augmentation de la puissance électrique de 1 W était équivalente à l'augmentation de la température du réacteur catalytique de 350 °C. Le couplage s'est montré le plus efficace lorsque le réacteur plasma se trouve en amont du réacteur catalytique. Aux températures de fonctionnement les plus basses du réacteur catalytique (600 K), la conversion d'hydrogène a pu être augmentée d'un facteur 2,5 grâce au réacteur plasma.

L'oxydation partielle

Redolfi et al. (2009) se sont intéressés à une étude détaillée de la cinétique d'oxydation de l'acétylène avec une décharge couronne pulsée nanoseconde. Le choix de l'acétylène a été motivé par son rôle-clé dans la génération de la suie et sa présence parmi d'autres petites molécules dans les gaz d'échappements. Le but est d'identifier les différentes voies d'oxydation dans la décharge, pour déterminer le poids de ces chemins réactionnels dans le rendement d'oxydation observé de décharge. Le but est aussi de déterminer la distribution des produits

d'oxydation en fonction des paramètres de la décharge. L'étude est réalisée sur un réacteur multipointes-plan. La combinaison des études expérimentales et numériques présentées a permis d'atteindre une image assez précise de l'oxydation de l'acétylène dans les décharges couronnes pulsées nanosecondes.

Pour plus de détails sur les méthodes de production d'hydrogène et les développements récents, le lecteur est encouragé à consulter l'article de revue par [Holladay, Hu, King, and Wang \(2009\)](#).

2.1.6 Combustion assistée par plasma

Les oxydes d'azote (NO_x) constituent un problème critique dans les moteurs à combustion. Des réglementations de plus en plus strictes dans l'aéronautique et l'industrie automobile obligent les constructeurs à utiliser des technologies de pointe pour réduire le niveau de ces polluants. La réduction des émissions de NO_x est devenue un enjeu crucial dans la recherche en combustion. Une des solutions envisagées consiste à réduire la température de la flamme, ce qui réduit le niveau de NO_x produit. Travailler à plus basse température implique de diminuer le rapport combustible-air et ainsi de brûler en régime de flamme pauvre, ce qui réduit les émissions de ces polluants. Cependant, les flammes pauvres ont tendance à être instables ou difficiles à allumer. Pour résoudre ces problèmes, un moyen consiste à créer un plasma dans la zone de combustion afin de stabiliser la flamme. Il a été montré par [Pilla et al. \(2006\)](#) que les flammes prémélangées pauvres peuvent être stabilisées avec des décharges NRP en régime spark, car elles produisent une augmentation locale de la concentration de la chaleur et des espèces actives. Ils ont montré qu'avec une décharge NRP en régime spark de 75 W, la stabilisation d'une flamme propane-air pauvre dégageant une puissance de 12 kW était possible.

Récemment, [Lacoste et al. \(2013\)](#) ont étudié la réponse temporelle d'une flamme prémélangée propane-air pauvre de 2 kW, stabilisée sur un bluff-body avec application des décharges NRP. Des mesures de fluorescence induite par laser (LIF) du radical OH ont été effectuées pour localiser la région des gaz brûlés. Nous constatons à partir des images de la figure 2.12 que la zone de recirculation est majoritairement composée de gaz brûlés. Dans ce cas, l'application de décharges NRP dans les gaz brûlés est suffisante pour considérablement changer la localisation spatiale d'une flamme de prémélange pauvre.

La composition des gaz brûlés comprend une importante concentration de vapeur d'eau. Plus généralement, le gaz utilisé pour les systèmes de recirculation des gaz brûlés (EGR) contient une proportion importante de vapeur d'eau. La combustion assistée par plasma dans ce contexte pourrait donc bénéficier des

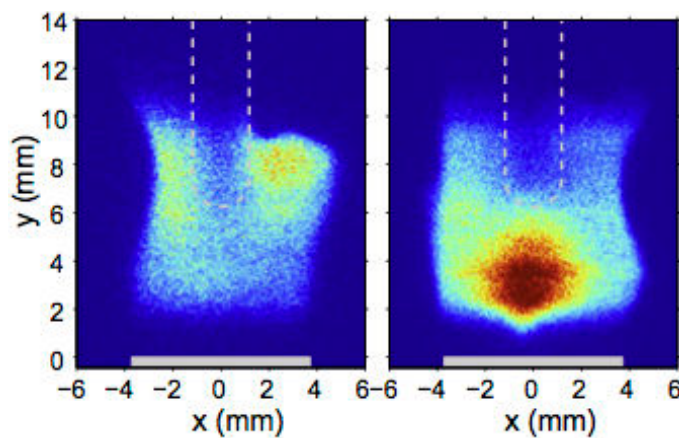


FIGURE 2.12 – Images de OH-PLIF sans (à gauche) et avec (à droite) décharges NRP avec une puissance de 12 W et un PRF de 30 kHz, 10 ms après le début des impulsions de plasma (temps d'intégration de 50 ns). Image tirée de Lacoste et al. (2013).

connaissances sur les décharges électriques en présence de vapeur d'eau.

2.2 Décharges nanosecondes en présence de vapeur d'eau à pression atmosphérique

Nous allons maintenant résumer l'état des connaissances sur les décharges nanosecondes dans la vapeur d'eau. Nous allons partir des données fondamentales, les sections efficaces des collisions électrons H_2O , avant de présenter les différentes expériences de décharges nanosecondes en présence de vapeur d'eau. Nous concluons par une brève présentation des études de cinétique chimique.

Pour plus de détails, en particulier sur les décharges dans l'eau liquide ainsi que dans des bulles, le lecteur est encouragé à consulter l'article de revue par [Bruggeman and Leys \(2009\)](#).

2.2.1 Les sections efficaces

La collision entre un électron et la vapeur d'eau est un des premiers phénomènes physiques qui entrent en jeu lors d'une décharge plasma dans la vapeur d'eau. Itikawa and Nigel (2005) ont publié un article de revue des différentes sections efficaces disponibles dans la littérature. Une part importante de leur travail a été de vérifier les biais potentiels des méthodes utilisées pour produire ces sections efficaces. Ils ont ainsi mis à la disposition de la communauté un ensemble cohérent de sections efficaces, présenté sur la figure 2.13.

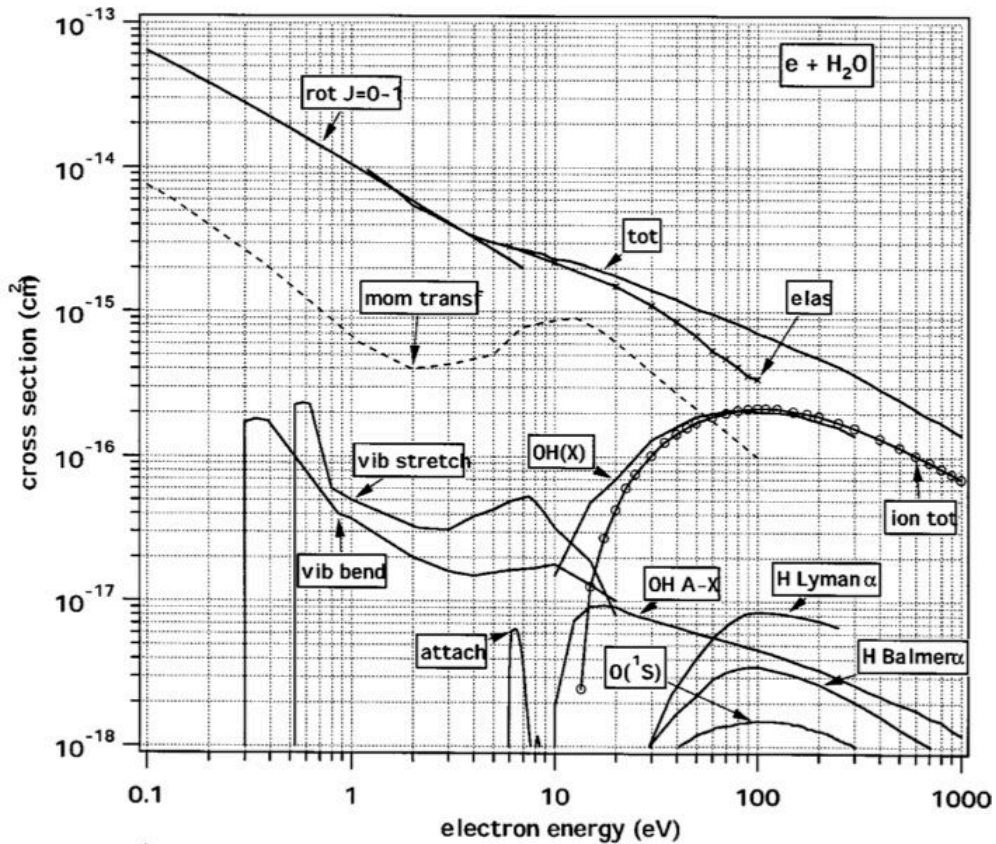


FIGURE 2.13 – Résumé des sections efficaces recommandées pour les collisions électrons-H₂O. Les sections efficaces inférieure à 10⁻¹⁸ cm² ne sont pas présentées. Image tirée de Itikawa and Mason (2005).

2.2.2 Les études expérimentales

A notre connaissance, aucune étude expérimentale de décharges nanosecondes dans la vapeur d'eau pure à pression atmosphérique n'a été effectuée jusqu'à aujourd'hui. Cependant, de nombreuses équipes se sont penchées sur les décharges dans des gaz humides. Nous allons présenter ici ces travaux.

Ono and Oda (2008a) ont étudié une décharge couronne dans un gaz humide (H_2O (2,8%) - O_2 (2%) - N_2) pulsée à 2 Hz, avec une durée de l'impulsion de 500 ns et une distance pointe plan de 13 mm. Les signaux de courant et de tension sont présentés sur la figure 2.14.

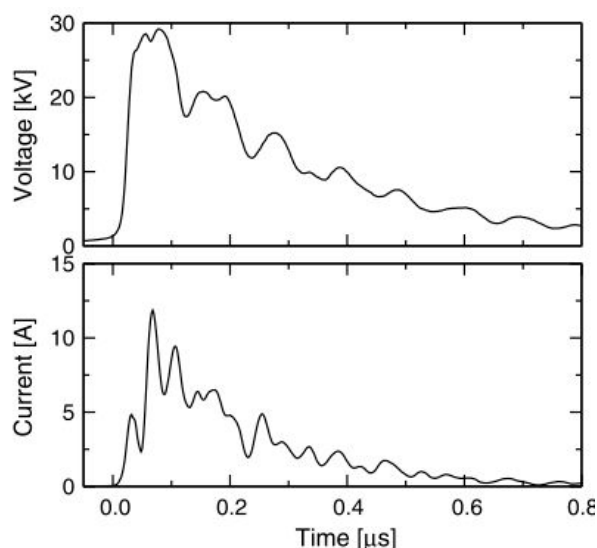


FIGURE 2.14 – Signaux de tension et de courant de la décharge nanoseconde. Image tirée de Ono et al. (2008).

La température pendant la décharge a été mesurée par spectroscopie d'émission de $\text{N}_2(\text{C-B})$. Entre deux décharges, la température a été mesurée par fluorescence induite par laser (LIF) du radical OH avec un laser à excimère KrF à 248 nm. Deux zones de températures distinctes ont été identifiées : une zone à haute température proche de la pointe et une zone de plus basse température entre la pointe et le plan. La figure 2.15 présente les zones de haute température et de basse température.

Des mesures quantitatives de densité de OH ont montré une densité maximale de l'ordre de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, soit environ 10 ppm. On peut de plus noter que le temps de recombinaison de OH dans la zone de haute température est 10 fois plus rapide que dans la zone de basse température.

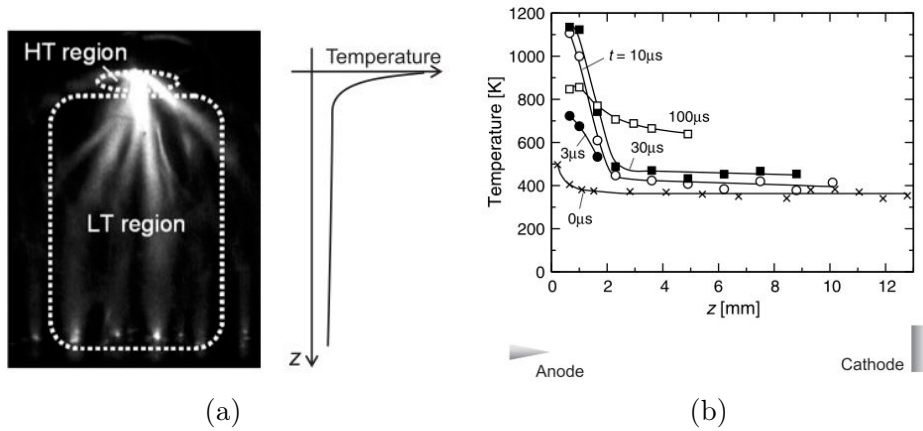


FIGURE 2.15 – (a) - Photographie de la décharge ($V = 28$ kV) et définition des zones de haute température (HT) et basse température (LT). (b) - Profils spatiaux de température en fonction du temps. Images tirées de Ono et al. (2008).

Sur le même dispositif expérimental, Nakagawa et al. (2011) ont travaillé avec de l'air humide, avec une humidité relative (RH) variant de 30 à 100%. Une RH de 100% correspond à la composition H_2O (2,8%) - O_2 (20%) - N_2 à 300 K. Une définition du *primary streamer* (moins de 50 ns) et *secondary streamer* est discutée. L'étude montre que l'énergie est déposée majoritairement dans le gaz lors du *secondary streamer*. Une nouvelle étude de fluorescence induite par laser présente la densité de OH en fonction de la distance, du temps et de l'humidité relative (figure 2.16). La densité maximale de OH mesurée est de $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, soit environ 1 ppm. La température du gaz déduite de mesures de LIF à trois couleurs montre une température maximale de 1000 K dans la région haute température.

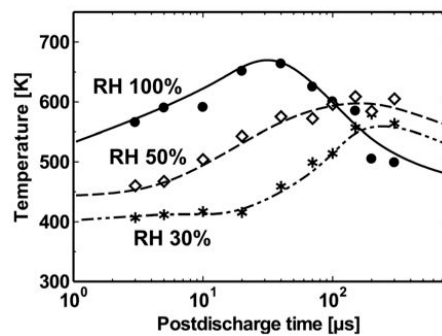


FIGURE 2.16 – Évolution temporelle de la température pour trois taux d'humidité relative (RH). Image tirée de Nakagawa et al. (2011).

Enfin, Ono et al. (2011) étudient la possibilité de mettre 25 pointes en parallèle (figure 2.17). L'étude porte plus particulièrement sur l'effet de la longueur du pulse. Trois phases de la décharge sont répertoriées et les espèces chimiques

créées pendant chacune des phases sont identifiées :

- streamer primaire : production de O, OH(X) et O₃,
- début du streamer secondaire : production de N₂(C), N, et NO,
- fin du streamer secondaire : production de OH(A).

Cette étude met en avant l'intérêt des impulsions de tension courtes pour privilégier la production d'espèces réactives.

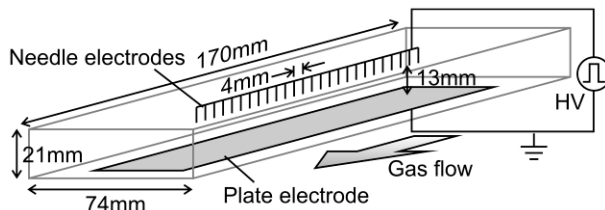


FIGURE 2.17 – Schéma de la configuration à 25 électrodes. Image tirée de Ono et al. (2011).

Verreycken et al. (2012) ont étudié une configuration pointe-pointe, avec une distance inter-électrodes de 2,3 mm, une fréquence de répétition des impulsions de 1 kHz et une durée de l'impulsion de 170 ns. La décharge a lieu dans l'hélium avec 100% d'humidité relative (0,9% H₂O). Deux régimes de décharge sont étudiés : le mode basse densité et le mode haute densité. Les deux régimes sont présentés sur la figure 2.18.

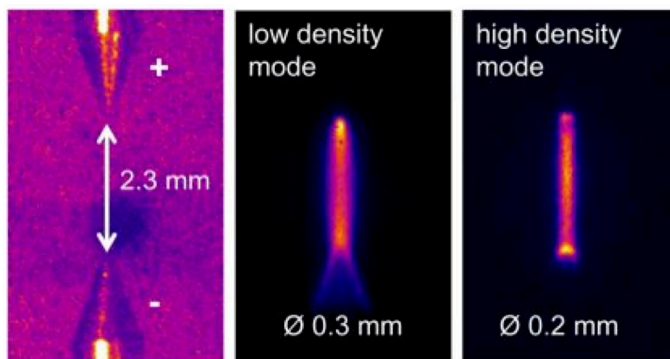


FIGURE 2.18 – Images du mode basse densité et haute densité au cours de l'impulsion de courant (1000 accumulations, temps d'exposition = 10 ns). Le diamètre de plasma est obtenu à partir de la mi-hauteur de l'intensité avec une précision de 60 μm. Image tirée de Verreycken et al. (2012).

La densité électronique est déduite des mesures d'élargissement de la raie H_α par effet Stark. La densité électronique maximale est de $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ en mode haute densité (figure 2.19), et $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ en mode basse densité avec une température électronique évaluée à 4 eV. Une décroissance très lente de la densité électronique après l'impulsion est observée. Cette décroissance est expliquée par une chute brutale de la température électronique et le rôle prédominant de

la réaction :



lors de la phase de post-décharge.

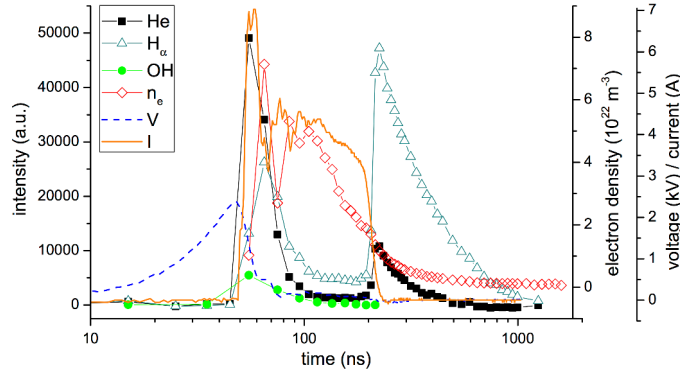


FIGURE 2.19 – Signaux de courant et de tension, densité d'électrons et émission optique de He (667 nm), OH (309 nm) et H_α (656 nm) en mode haute densité. Image tirée de Verreycken et al. (2012).

Une étude de LIF montre une densité maximale de radicaux OH dans le mode haute densité de $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, avec un temps de recombinaison de l'ordre de quelques microsecondes. On peut noter la répartition des radicaux OH en forme d'anneau autour du canal de décharge dans le mode haute densité. Le température du gaz après la décharge reste faible dans les deux régimes de décharge : $T \leq 470 \pm 60 \text{ K}$.

Avec la même alimentation électrique, [van der Horst et al. \(2012\)](#) ont effectué des mesures dans l'azote et dans l'azote humide ($N_2 + 0,9\% H_2O$, soit 100% d'humidité relative). La température est mesurée avant l'impulsion par spectroscopie d'émission sur le second système positif de N_2 et après l'impulsion par diffusion Rayleigh (figure 2.20).

La densité électronique est évaluée à partir de l'élargissement des raies de N (746 nm) et H_α (656 nm). Dans les deux gaz étudiés (N_2 et N_2 avec 0,9% H_2O) et avec les deux raies, la densité électronique est estimée à $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ au début de la décharge, soit 50% d'ionisation (si la pression reste à 1 bar). Si la pression était de l'ordre de 3 bars, le degré d'ionisation serait de 16%, ce qui reste très important. On observe de plus une recombinaison lente des électrons après l'impulsion (figure 2.21).

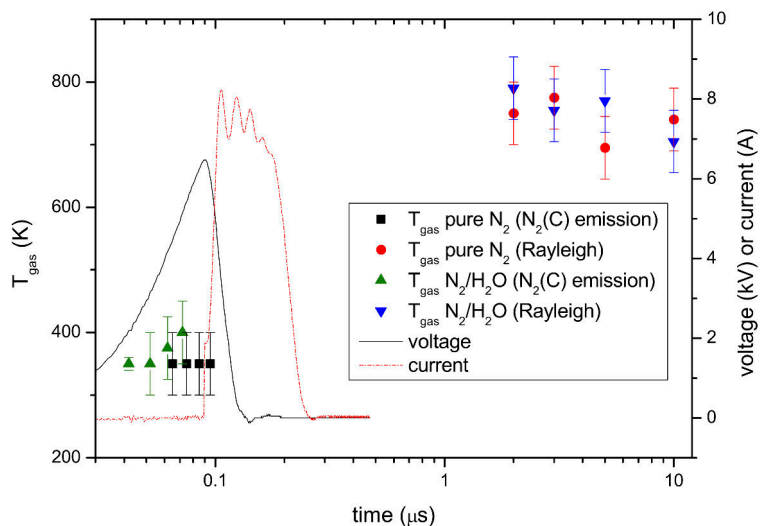


FIGURE 2.20 – Température du gaz de la décharge en fonction du temps pour une décharge dans N_2 pur et dans $\text{N}_2/0,9\%$ de H_2O . La tension et le courant sont donnés à titre de référence. Image tirée de Van der Horst et al. (2012).

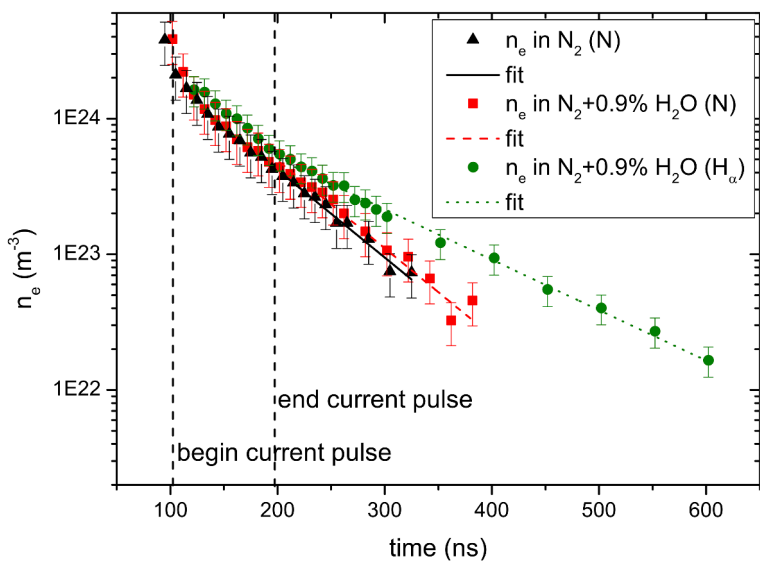


FIGURE 2.21 – Densité électronique en fonction du temps dans une décharge dans N_2 et dans N_2 avec $0,9\%$ H_2O . Image tirée de Van der Horst et al. (2012).

Les résultats expérimentaux suivants concernent les travaux de [Falkenstein \(1997\)](#) sur une décharge à barrière diélectrique dans un mélange Argon/O₂/H₂O. La décharge est obtenue avec une distance de 1,5 mm, une fréquence de répétition des impulsions de 2 kHz et une durée de l'impulsion de 50 ns. L'étude porte sur l'intensité de l'émission de OH(A-X) en fonction de la concentration de vapeur d'eau. Il est intéressant de constater qu'en augmentant la concentration d'eau, l'émission de OH(A-X) diminue, probablement à cause d'un quenching plus important.

Enfin, les derniers résultats expérimentaux présentés dans cette introduction concernent les travaux de [Kozlov et al. \(2006\)](#) sur une décharge à barrière diélectrique dans un mélange Argon/O₂/H₂O. La figure 2.22 montre que deux effets s'opposent lors du processus de production d'hydrogène en fonction de la densité d'eau. D'abord, le taux de dissociation de H₂O est proportionnel à la concentration de vapeur d'eau. En second lieu, la constante de vitesse de ce processus diminue avec le taux d'humidité en raison de la diminution de l'énergie des électrons. Pour les concentrations de H₂O supérieure à 1000 ppm, le deuxième effet commence à dominer et les courbes de concentration de H₂ et O₂ retombent.

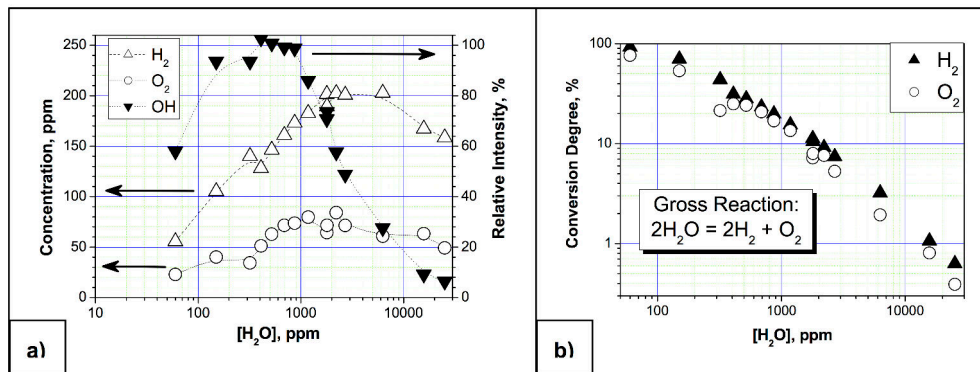


FIGURE 2.22 – Evolution des produits de réaction et de l'intensité d'émission de lumière pour $\lambda = 308 \text{ nm}$ (a), et des degrés de conversion chimique correspondant (b) en fonction du taux d'humidité de l'argon. Image tirée de [Kozlov et al. \(2006\)](#).

Nous allons maintenant synthétiser les résultats expérimentaux dans deux tables : la comparaison des configurations de décharge d'abord (Table 2.3) puis la comparaison des résultats obtenus en terme de densité de OH, d'augmentation de la température du gaz et de la densité électronique (Table 2.4). Le signe n.a. (*not available*) indique que les données n'étaient pas disponibles dans l'article en question.

	Gaz	config.	PRF	distance	durée	énergie
Ono and Oda (2008b)	H ₂ O (2,8%)	pointe-plan	2 Hz	13 mm	500 ns	9 mJ à 24 kV
	O ₂ (2%)					19 mJ à 28 kV
	N ₂					32 mJ à 36 kV
Nakagawa et al. (2011)	H ₂ O (2,8%)	pointe-plan	2 Hz	13 mm	500 ns	
	O ₂ (20%)					
	N ₂					
Ono et al. (2011)	H ₂ O (2,8%)	pointe-plan	2 Hz	13 mm	500 ns	
	O ₂ (20%)					
	N ₂					
Verreycken et al. (2012) mode basse densité	H ₂ O (0,9%)	pointe-pointe	1 kHz	2 mm	170 ns	0,03 mJ à 1,3 kV
	He					
	H ₂ O (0,9%)					0,3 mJ à 5 kV
Verreycken et al. (2012) mode haute densité	H ₂ O (0,9%)	pointe-pointe	1 kHz	2 mm	170 ns	
	He					
	H ₂ O (0,9%)					1 mJ
van der Horst et al. (2012)	H ₂ O (0,9%)	pointe-pointe	1 kHz	2 mm	170 ns	
	N ₂					
	H ₂ O (2,8%)					600 mJ cm ⁻³
Falkenstein (1997)	H ₂ O (2,8%)	DBD	2 kHz	1,5 mm	50 ns	
	O ₂ (18%)					
	Ar (79%)					
Kozlov et al. (2006)	Ar	DBD	5 kHz	1,9 mm	20 ns	0,5-3 W
	H ₂ O (0-2,8%)					

TABLE 2.3 – Comparison des expériences menées avec des décharges nanosecondes en présence de vapeur d'eau.

	Densité de OH	élévation de température	densité électronique maximale
Ono and Oda (2008b)	$2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 10 ppm	$T_{after} = 1100 \text{ K}$ $T_{before} = 375 \text{ K}$ $\Delta T = 700 \text{ K}$	n.a.
Nakagawa et al. (2011)	$1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$T_{max} = 1000 \text{ K}$	n.a.
Ono et al. (2011) 25 électrodes	$2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	n.a.	n.a.
Verreycken et al. (2012) mode haute densité	$4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ répartition en anneau	n.a.	$7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Verreycken et al. (2012) mode basse densité	n.a.	$T_{aprs} = 470 \pm 60 \text{ K}$	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
van der Horst et al. (2012)	n.a.	$T_{before} = 350 \text{ K}$ $T_{after} = 750 \text{ K}$ $\Delta T = 400 \text{ K}$	$4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 1 bar : 50% d'ionisation 3 bar : 16% d'ionisation
Falkenstein (1997)	10^{14} cm^{-3}	n.a.	n.a.

TABLE 2.4 – *Comparaison des résultats expérimentaux en terme de densité de OH, d'augmentation de la température du gaz et de la densité électronique pour des décharges nanosecondes en présence de vapeur d'eau.*

2.2.3 Les études de cinétique chimique

Pour conclure cette étude, nous allons nous pencher sur les mécanismes de cinétique chimique étudiés pour des décharges en présence de vapeur d'eau.

Liu et al. (2010) ont proposé un mécanisme dans le cadre d'une décharge radiofréquence dans l'Hélium avec de 1 à 3000 ppm de H₂O. Ce modèle contient 577 réactions et 46 espèces présentées dans la table 2.5.

TABLE 2.5 – Liste des 46 espèces incluses dans le modèle détaillé. Table tirée de Liu et al. (2010).

Species	Model ^a	Species ^b	Model
He ⁺	M, S1	H ₁₅ O ₇ ⁺	
He ₂ ⁺	M, S1	H ₂ O ₂ ⁻	M, S2
HeH ⁺	M	H ₃ O ₂ ⁻	M, S2
H ⁺	M	H ₅ O ₃ ⁻	M, S2
H ⁻	M, S2	He* [*]	M, S
H ₂ ⁺	M	He ₂ [*]	M, S
H ₃ ⁺		H	M, S
O ⁺	M	H(<i>n</i> = 2)	
O ⁻	M, S2	H(<i>n</i> = 3)	
O ₂ ⁺	M	O	M, S
O ₂ ⁻		O(¹ D)	M, S
OH ⁺	M, S	O(¹ S)	
OH ⁻	M, S2	H ₂	M, S
H ₂ O ⁺	M, S	O ₂	M, S
H ₃ O ⁺	M, S	O ₂ (b)	M2
H ₄ O ₂ ⁺	M2	O ₂ (a)	M, S2
H ₂ O ₃ ⁺	M2	O ₃	M2
H ₅ O ₂ ⁺	M, S	OH	M, S
H ₇ O ₃ ⁺	M, S	OH(A)	M, S
H ₉ O ₄ ⁺	M, S	HO ₂	M, S2
H ₁₁ O ₅ ⁺	M2, S2	H ₂ O ₂	M, S
H ₁₃ O ₆ ⁺	M2, S2	e, He, H ₂ O	M, S

^a M: simplified model 1 for RG1 and RG2; M2: simplified model 1 for RG2; S simplified model 2 for both regions; S1 simplified model 2 in RG1; S2 simplified model 2 in RG2;
^b He* groups He(2³S) and He(2¹S); He₂^{*} represents He₂(*a*³Σ_u⁺); O₂(b) represents O₂(*b*¹Σ_g⁺); O₂(a) represents O₂(*a*¹Δ_g).

De plus, quatre modèles simplifiés sont dérivés du modèle détaillé. Pour des quantités de vapeur d'eau de 1 à 30 ppm, le gaz reste électropositif, alors que pour des quantités de 30 à 3000 ppm, le gaz devient électronégatif et un autre modèle est nécessaire. Pour chacune de ces situations, deux niveaux de précision sur la densité électronique finale sont proposés : 0,5% et 5%. Le nombre de réactions et d'espèces est résumé dans la table 2.6. Les auteurs précisent que ce modèle ne doit pas être extrapolé à des densités de vapeur d'eau supérieures à 3000 ppm.

TABLE 2.6 – Résumé des modèles proposés. Table tirée de Liu et al. (2010).

	Regime RG1 1–30 ppm	Regime RG2 30–3000 ppm
Detailed model	46 species and 577 reactions	
Simplified model 1	Model M1	Model M2
Threshold: 0.5%, 2%	34 species	40 species
Identifier 'M'	89 reactions	128 reactions
Simplified model 2	Model S1	Model S2
Threshold: 5%, 10%	21 species	29 species
Identifier 'S'	28 reactions	58 reactions

Eichwald et al. (1997) ont mis au point un modèle de cinétique chimique visant à analyser l'évolution temporelle des différentes espèces principales impliquées dans les gaz d'échappement soumis à une décharge couronne pulsée à pression atmosphérique, typiquement 76% N₂, 12% CO₂, 6% O₂, 6% H₂O avec quelques ppm de NO. Le modèle de cinétique chimique est couplé à un modèle de mécanique des fluides utilisé pour analyser l'expansion radiale du gaz dans le canal ionisé créé pendant la phase de décharge. Il est également destiné à analyser le chauffage du gaz par effet Joule. Enfin, ce modèle de cinétique chimique est couplé à un modèle de cinétique des particules chargées. Ce modèle comprend 224 réactions.

Dans le cadre des gaz d'échappement soumis à une décharge couronne pulsée à pression atmosphérique, les résultats obtenus à partir de la cinétique de particules chargées, de modèle de dynamique des gaz et des modèles cinétiques chimiques sont présentés sur la figure 2.23. Le champ de température est présenté à partir de l'anode jusqu'à la cathode à la fin de la décharge et 100 μ s après.

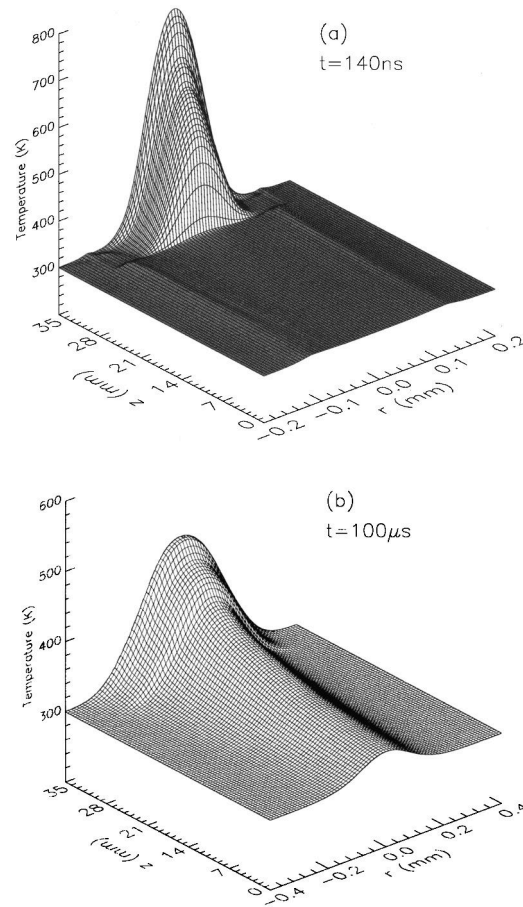


FIGURE 2.23 – Variation de la température à partir de l’anode jusqu’à la cathode (a) à la fin de la décharge et (b) $100 \mu\text{s}$ après. Image tirée de Eichwald et al. (1997).

2.3 Conclusion

Cette rapide revue de la littérature démontre que les domaines d’applications des décharges non-thermiques à pression atmosphérique en présence d’eau sont nombreux. Il y a donc un besoin d’études fondamentales portant spécifiquement sur un plasma de vapeur d’eau.

De nombreuses expériences ont été menées pour des décharges nanosecondes en présence de vapeur d’eau. Par exemple, la mesure de densité de radicaux OH créés par la décharge dans différents gaz humides est maintenant bien connue. Cependant, nous pouvons remarquer que des valeurs très élevées de densité électronique ont été présentées, et que les mécanismes menant à de telle densité ne sont pas encore complètement identifiés.

Enfin, nous avons vu que des modèles de cinétique chimique ont été développés et validés dans le cadre de gaz humides. Cependant, à notre connaissance, aucun modèle de cinétique chimique dans la vapeur d'eau pure n'a été proposé à ce jour.

Dans ce contexte, nous proposons une étude expérimentale des décharges nano-secondes dans la vapeur d'eau pure. En particulier, la densité d'espèces réactives telles que les radicaux OH ou les électrons sera étudiée pour permettre d'évaluer les applications potentielles. Ces résultats doivent être résolus en temps et en espace pour pouvoir être comparés dans une étude ultérieure à des simulations de cinétique chimique.

Chapitre 3

Dispositifs expérimentaux

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons le dispositif expérimental utilisé pour étudier les décharges Nanosecondes Répétitives Pulsées (NRP) dans la vapeur d'eau pure. Nous nous intéresserons d'abord à la conception d'un réacteur (section 3.2) permettant d'accueillir cette expérience, aux choix technologiques qui ont été faits, ainsi qu'à la présentation de l'alimentation électrique. Nous présenterons ensuite les diagnostics électriques (section 3.3) utilisés pour mesurer l'énergie déposée dans la décharge. Puis nous passerons aux différents diagnostics optiques (section 3.4) utilisés ou développés : visualisation directe, Spectroscopie d'Émission (OES), Fluorescence Induite par Laser du radical OH (OH-PLIF), et thermométrie par fluorescence induite par laser à deux couleurs (2-color OH-PLIF). Dans cette partie, nous décrirons les méthodes de traitement des résultats de ces diagnostics, et les grandeurs accessibles : densité électronique, températures vibrationnelle et rotationnelle, ainsi que densités relatives. Enfin, nous conclurons à la section 3.5 par la présentation de la chromatographie en phase gazeuse (GC) utilisée pour caractériser la production de gaz.

3.2 Conception du réacteur expérimental

Dans cette première section, nous allons présenter le réacteur conçu et réalisé pour étudier les décharges NRP dans la vapeur d'eau pure. Un cahier des charges a tout d'abord été dressé. À partir de ces contraintes, le choix de l'ali-

mentation en vapeur sera présenté et discuté. Les sources de vapeur d'eau pure disponibles sont nombreuses, et l'étude de marché effectuée pourra être mise à profit dans d'autres configurations que celle choisie ici. Nous présenterons ensuite le réacteur, avec une attention particulière au porte-électrode et, enfin, l'alimentation électrique.

3.2.1 Cahier des charges du réacteur

Un réacteur fonctionnant dans la vapeur d'eau doit répondre à de nombreuses contraintes :

- résister à la corrosion,
- fonctionner à des températures entre 375 et 500 K,
- avoir une sortie ouverte vers évacuation/branchement vers le chromatographe.

Ces contraintes sur le réacteur s'accompagnent des premiers choix à faire concernant les électrodes et le régime de décharge :

- choix du matériau des électrodes,
- position des électrodes : orientation et réglages fréquents,
- type de décharge : pointe-pointe, pointe plan, multi pointes, etc...

Nous avons été confrontés à un choix entre faire un montage expérimental muni d'accès optiques importants, ou conçu pour maximiser le volume de gaz traité par la décharge. Ce choix a été effectué dès les premiers instants du design, et la préférence est allée aux diagnostics optiques, étant donné que ce travail correspond à une étude "amont" et non à une recherche d'optimisation de production.

3.2.2 Alimentation vapeur

Pour le choix de l'alimentation en vapeur d'eau, les critères sont la température, la pression de travail et le débit demandé, mais aussi la stabilité dans le temps, et le prix de l'équipement. Un paramètre important mais difficile à évaluer est la résistance du générateur de vapeur aux interférences électriques produites par la décharge NRP.

La pression est le premier paramètre qui a été fixé dans ce projet : nous avons choisi de travailler à pression atmosphérique. Une augmentation de pression dans le réacteur pourra être envisagée ultérieurement afin d'optimiser la production d'espèces ciblées.

La température est un élément essentiel du choix du design. Un calcul théorique de l'énergie requise pour produire un kilo d'hydrogène à partir de vapeur d'eau

a été effectué par Hino et al. (2004) dans le cas d'une électrolyse à oxyde solide (SOEC). La figure 3.1 montre qu'en passant de 373 à 1050 K, la part de l'énergie électrique théorique requise diminue d'environ 20%. La gamme de fonctionnement sélectionnée doit tenir compte de ces informations.

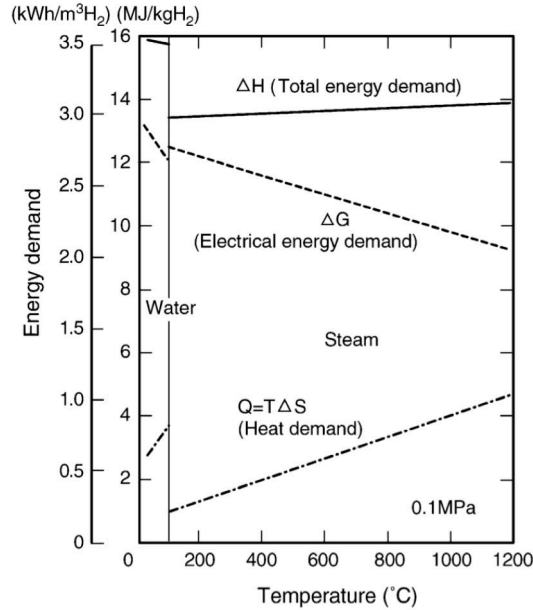


FIGURE 3.1 – Demande en énergie pour l'électrolyse de l'eau et de la vapeur d'eau. Image tirée de Hino et al. (2004).

Pour une première étude des décharges NRP dans la vapeur d'eau, nous avons choisi de nous placer à 473 K, c'est à dire à la température correspondant à l'énergie totale (ΔH) minimale d'après la figure 3.1. Travailler à cette température pose le problème de la résistance des matériaux. Notre choix technologique s'est porté sur un réacteur en acier inoxydable avec des joints en viton®¹, soit une gamme de fonctionnement de 373 à 500 K.

En l'absence de données sur l'efficacité des décharges NRP dans la vapeur d'eau, le choix du débit s'est fait par similitude avec la gamme de débits utilisés sur le banc expérimental utilisé pour les décharges NRP dans l'air par Pai (2008) et Rusterholtz (2012). Pour des décharges dans l'air préchauffé à 1000 K, la vitesse d'écoulement était de l'ordre de 2.5 m/s. Ramené à la vapeur d'eau à 450 K, sur une section de 1 cm², le débit maximum équivalent est alors de 600 g/h. Le débit minimum est calculé pour pouvoir effectuer une comparaison avec le même débit de vapeur d'eau pure que dans le cas où le gaz serait de l'argon humide, saturé en vapeur d'eau, soit une teneur en eau de 1.8-23 g/m³ à 0.2-2 L/min avec notre matériel. Le débit minimum ainsi déterminé est de

1. <http://www.anfray.fr/pfr-fpm-viton->

20 g/h. Pour répondre à ce cahier des charges, nous avons étudié quatre offres, présentées dans la table 3.1.

TABLE 3.1 – Principales caractéristiques des générateurs de vapeur envisagés.

Générateur de vapeur	Némo S2000	Cellkraft	2M-Process	Omicron Technologies
Débitmètre	<i>valve</i>	<i>inconnu</i>	Bronkhorst Cori-Flow	Hitachi SAM MFCHT
Débit [g/min]	36	0.1-18	0.3-10	0.5-8
Température [°C]	170-260	~ 150	100-200	~ 150
Température [K]	443-533	~ 423	373-473	~ 423
Pression [bar]	3	1	1-5	1-5
Prix [€]	1000	10400	13000	15000

Le générateur Némo a rapidement été éliminé à cause de l'absence de débitmètre, cependant il est intéressant de constater qu'il existe des générateurs de vapeur peu coûteux pour le développement des applications. La solution de *Omicron Technologies*², qui consiste à réguler directement le débit de vapeur d'eau présente beaucoup d'intérêt en termes de stabilité. La solution de *Cellkraft*³ est de pulvériser les gouttelettes sur une surface très chaude. Elle se distingue par sa très bonne réponse à bas débit et sa mise en route très rapide.

Le critère discriminant a finalement été la possibilité de varier la température de sortie de la vapeur d'eau. Nous avons donc choisi le produit de la société *2M-Process*⁴ muni d'un débitmètre massique Bronkhorst (régulateur à effet Coriolis, mini CORI-FLOW™ modèle M13V14I-AAD-22-0-S) régulant le débit d'eau liquide froide. Cette solution a cependant comme inconvénient d'avoir parfois un débit de vapeur oscillant, alors que le débit d'eau liquide régulé par le débitmètre est parfaitement stable. Ce phénomène arrive plus particulièrement à bas débit et peut être résolu en augmentant la pression en amont du réacteur, par exemple par une réduction de section sur la ligne en sortie du générateur de vapeur. L'alimentation en eau consiste à pressuriser, à l'aide d'un gaz neutre (dans notre cas, l'argon), le réservoir d'eau liquide avec un ΔP de 3 bar par rapport à la sortie vapeur. Après le débitmètre liquide, l'eau circule dans un serpentin autour d'une résistance chauffante d'une puissance de 2000 W qui vaporise l'eau puis continue à chauffer la vapeur d'eau. Cette technique permet de réguler la température de la vapeur en sortie en régulant la température de la résistance chauffante. Il faut cependant attendre que la hauteur d'eau dans le serpentin se soit stabilisée pour que le débit de vapeur se stabilise, ce qui impose un temps de mise en route d'environ 15 minutes.

2. <http://www.omicron-technologies.com/>

3. <http://cellkraft.se/humidityandsteam/>

4. <http://www.2mprocess.com/contacts.html>

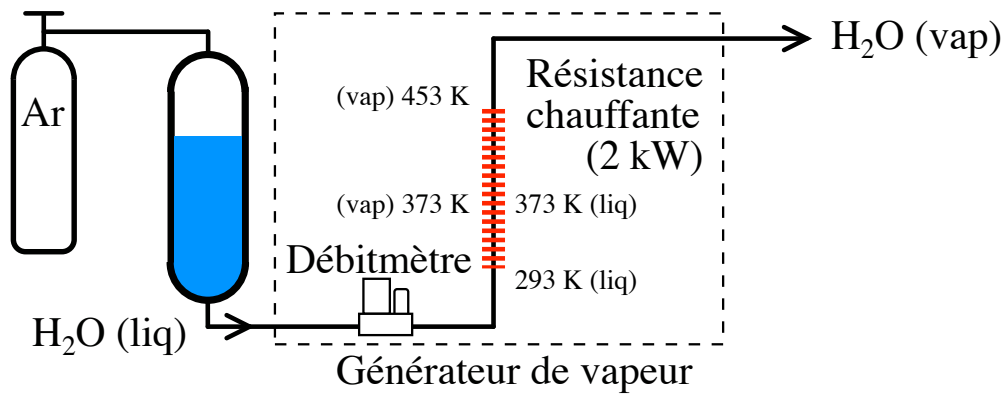


FIGURE 3.2 – Schéma de fonctionnement du générateur de vapeur.

3.2.3 Réacteur

Le cœur du réacteur est composé d'une croix à 6 branches de diamètre intérieur de 40 mm. La croix possède un axe z vertical pour la circulation du fluide, un axe x sur lequel monter les électrodes, et un axe y pour les accès optiques. La figure 3.3 présente une photo du réacteur en position couché sans les protections thermiques, la croix à 6 branches est visible au centre.

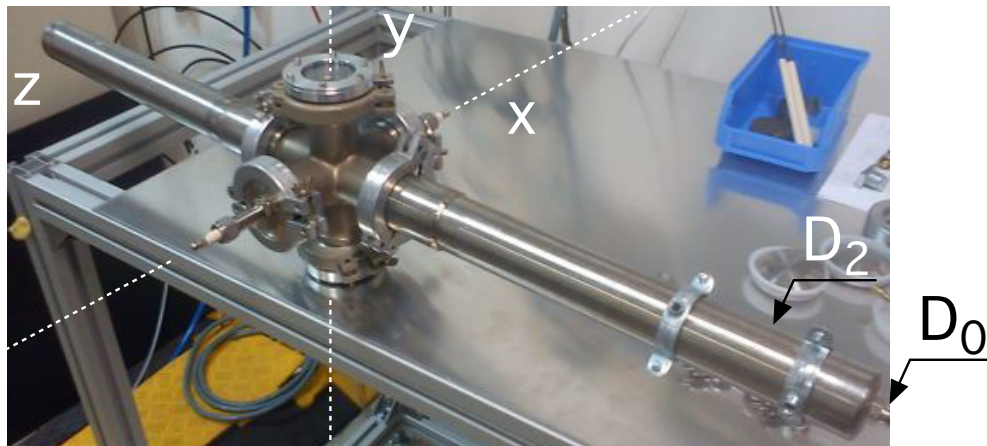


FIGURE 3.3 – Photographie du réacteur avec les 2 tuyaux de 45 cm de longueur pour assurer un écoulement laminaire. Le système de chauffage a été retiré et des porte-électrodes métalliques sont montés.

Intéressons nous d'abord à la circulation de la vapeur d'eau. La vapeur arrive par la ligne chauffante de diamètre intérieur $D_0 = 4$ mm et passe dans une section $D_2 = 40$ mm. Ce changement brusque de section nécessite une longueur suffisante pour que la décharge plasma soit obtenue dans un écoulement laminaire. Nous sommes dans le cas d'une expansion abrupte définie par [Idelchik](#)

and Fried (1986) et présentée figure 3.4, avec deux sections laminaires et une transition turbulente. Dans ce cas, la distance L_2 de retour au régime laminaire se situe entre 8 et 12 D_2 , soit dans notre cas entre 32 à 48 cm. C'est pourquoi deux tuyaux de 40 mm de diamètre et de 45 cm de longueur ont été montés de part et d'autre de la croix (visible figure 3.3). La zone de recirculation pour la contraction abrupte est beaucoup plus courte, cependant, pour des raisons de symétrie, les deux tuyaux mesurent 45 cm.

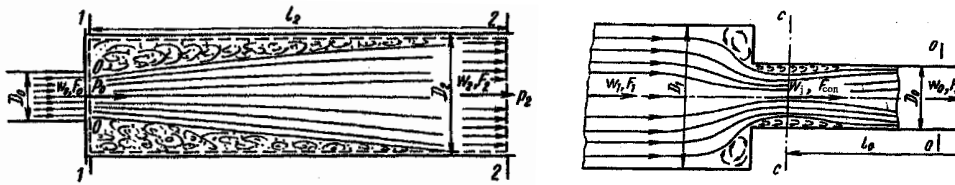


FIGURE 3.4 – Définition des grandeurs caractéristiques pour une expansion abrupte (gauche) et une contraction abrupte (droite). Images tirées de Idelchik and Fried (1986).

Passons maintenant aux accès optiques, visibles sur l'axe y des figures 3.3 et 3.5. Le pyrex est le matériau le plus commun pour résister aux hautes températures. Il présente cependant des bandes d'absorption dans l'ultraviolet incompatibles avec une analyse de spectroscopie d'émission, ce qui nous a poussés à choisir des hublots en quartz. Les hublots Melles Griot, modèle 02WLQ107, ont été sélectionnés pour leur très bonne transmittance de 200 à 900 nm. Un porte hublot a été conçu pour permettre de fixer les hublots de 50 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur sur la croix en DN40. Deux configurations sont envisageables :

1. Dans le cas d'expériences de spectroscopie d'émission (OES) ou de visualisation directe, un seul hublot est nécessaire pour permettre l'accès optique à la caméra.
2. Pour le montage de Fluorescence Induite par Laser (LIF), il faut permettre au laser de traverser le volume étudié, tout en minimisant les réflexions, et également permettre un accès optique pour la caméra, perpendiculairement à la trajectoire du laser. Dans ce cas, 3 hublots sont montés, et il ne reste qu'un seul accès pour les deux électrodes.

Nous reviendrons plus en détail sur les montages optiques dans la section 3.4.

3.2.4 Ligne chauffante

La jonction entre le générateur de vapeur et le réacteur se fait grâce à une ligne chauffante pour que la vapeur ne se recondense pas. Il s'agit d'un produit *M&C Techgroup*⁵ composé d'un contrôleur de température externe et d'une

5. <http://www.mc-techgroup.com/>

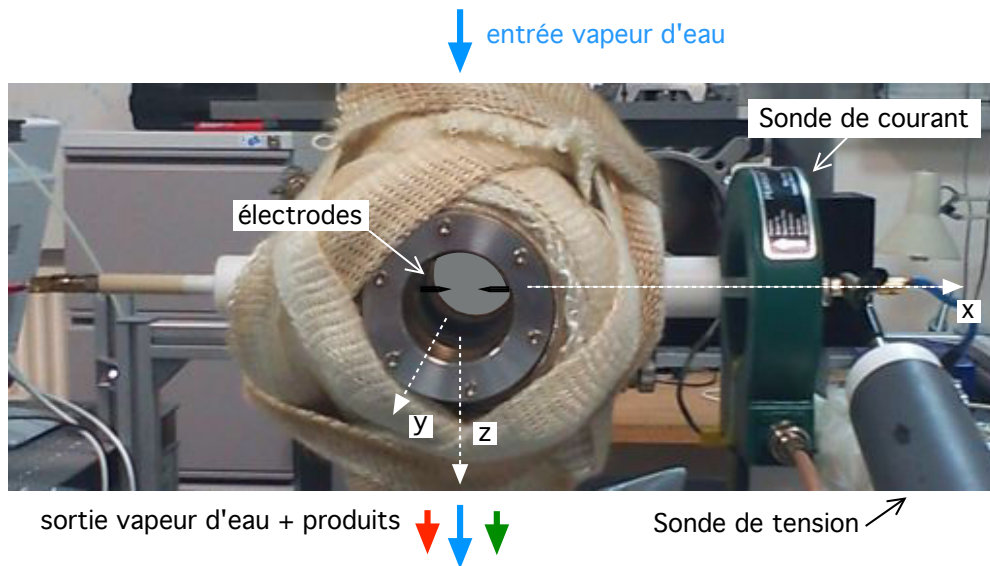


FIGURE 3.5 – Photographie de face du réacteur.

ligne de prélèvement chauffée qui comprend son propre capteur de régulation (thermocouple). Le tube interne de diamètre 4 mm est en PTFE, ce qui impose une température maximale de 473 K. La puissance linéique maximale déposée est de 100 W/m. Le contrôle de la température du gaz se fait du côté réacteur, ce qui permet de s'assurer de la température de la vapeur lorsqu'elle entre dans le réacteur et l'absence de condensation. Le positionnement de la ligne chauffante est indiqué sur la figure 3.7 (b).

3.2.5 Les porte-électrodes

Le dernier axe, x , de la croix à 6 branches est occupé par les électrodes. Le design des porte-électrodes a demandé une réflexion particulière en raison des nombreuses contraintes qui pèsent sur cet élément :

- le réacteur est à la masse et les électrodes sont à la haute tension,
- l'intérieur du réacteur est à 500 K et l'extérieur à température ambiante,
- les électrodes doivent être positionnées l'une en face de l'autre, à une distance ajustable, et avec une précision micrométrique,
- enfin, le porte-électrode doit pouvoir résister à une surpression éventuelle causée par la décharge.

Une première solution en métal a été envisagée, visible sur la figure 3.3. Cette solution a été rapidement écartée car des décharges de surface parasites apparaissaient entre le réacteur et la céramique de l'électrode. Un nouveau porte-électrode a donc été proposé, entièrement en PTFE et dont le plan est présenté

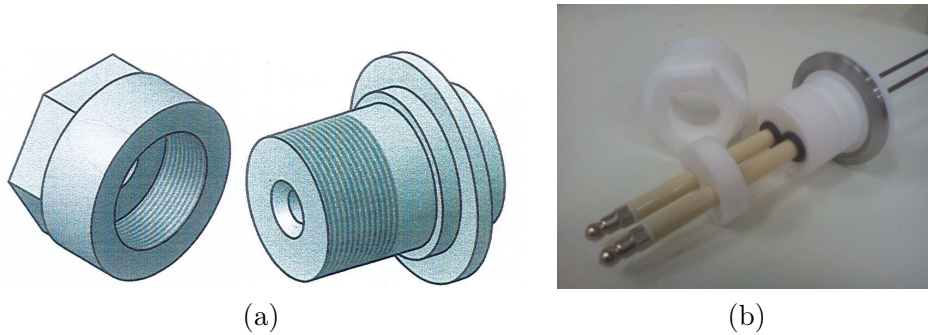


FIGURE 3.6 – (a) - Plan du porte-électrode simple. (b) - Photographie du porte-électrodes double, avec électrodes et joints.

sur la figure 3.6 (a). Dans cette configuration, le porte-électrode, qui sert également de joint, est fixé par la bride entre un anneau en métal et la croix. Cette configuration permet d'éviter que les dilatations thermiques ne provoquent des fuites à cause d'un serrage non-uniforme. L'électrode est ensuite maintenue par un écrou qui vient écraser un joint en viton, assurant ainsi à la fois l'étanchéité et la résistance aux forces de pression. Enfin, dans le cas où un seul accès est disponible pour les électrodes, le même design a été décliné pour accueillir les deux électrodes du même côté (figure 3.6 (b)).

Enfin, le dernier élément du réacteur est le système de chauffage et d'isolation. Le maintien à température de toute la masse métallique du réacteur est effectué grâce à une résistance chauffante enroulée autour du réacteur. Ce ruban chauffant, entouré de fibre de verre, permet de s'adapter à la géométrie complexe de la croix (figure 3.7 (a)). La régulation en température de la résistance chauffante est effectuée par un contrôleur externe, qui mesure en continu la température de la croix grâce à un thermocouple Fe-CuNi (Type J) placé sur le corps du réacteur. Une isolation thermique supplémentaire est ajoutée autour du réacteur et de la résistance chauffante pour aider au maintien de la température. Cette isolation est effectuée à l'aide de deux tresses de laine de verre, respectivement de 8 mm et 2 mm d'épaisseur, enroulées sur toute la longueur du réacteur. Cette isolation est visible sur la figure 3.5.

3.2.6 Alimentation électrique

Le plasma est généré en appliquant des impulsions haute-tension ultra-brèves entre deux électrodes avec une fréquence de répétition fixée. Cette technique est connue sous le nom de *Nanosecond Repetitively Pulsed discharge*, ou décharge NRP. Les impulsions haute-tension sont produites par un générateur électrique

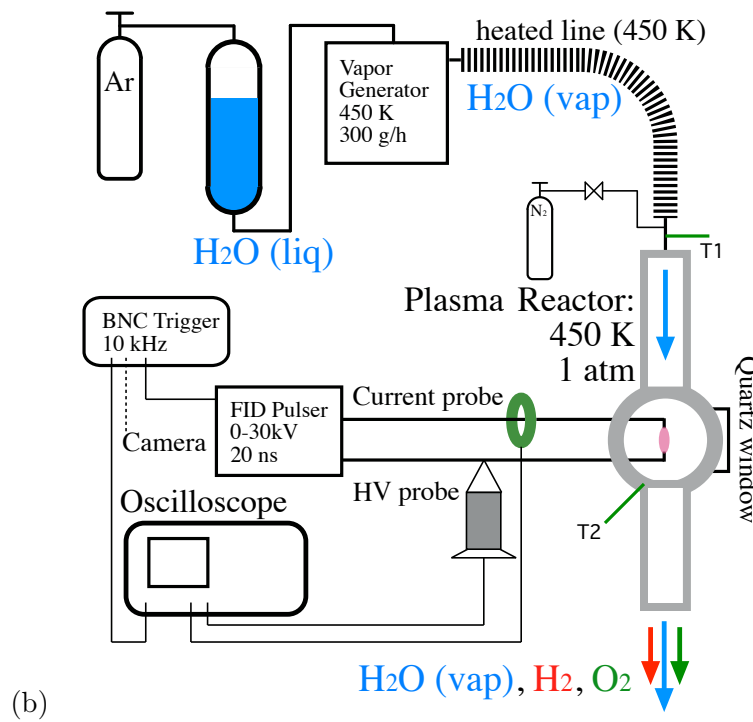
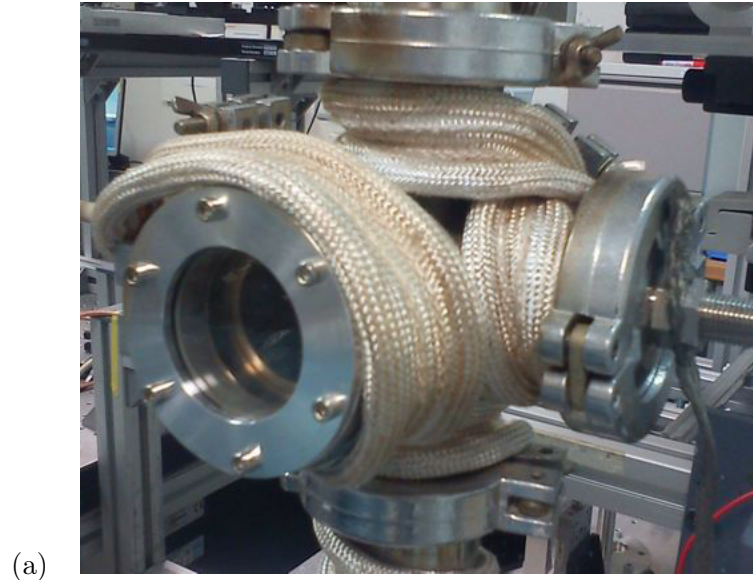


FIGURE 3.7 – (a) - Photographie de la résistance chauffante enroulée autour de la croix. (b) Schéma global.

commercialisé par la société *FID Technology*⁶. Deux modèles de générateurs ont été utilisés lors de nos expériences. Le premier est le modèle FID FPG 10-30MS, qui produit des impulsions avec un temps de montée et de descente de l'ordre de 2 à 5 ns, et un plateau de 10 ns à une amplitude allant jusqu'à 10 kV. Une impulsion type délivrée par ce modèle est présentée sur la figure 3.8. Le deuxième (modèle FID FPG 30-100MS) permet de délivrer une tension plus élevée et un signal de plus haute fréquence. Ce deuxième générateur correspond à la mise en parallèle de quatre générateurs équivalents au premier. Il génère ainsi quatre impulsions de tension synchronisées, deux positives et deux négatives. Afin d'obtenir une seule impulsion positive, les câbles de sortie sont connectés deux à deux, comme présenté sur la figure 3.9. Les caractéristiques des deux générateurs utilisés sont résumées dans le tableau 3.2. Pour plus de précisions, le fonctionnement de ce type de générateur est présenté dans les thèses de David Pai (2008) et Guillaume Pilla (2008).

TABLE 3.2 – *Caractéristiques principales des deux générateurs d'impulsions utilisés dans cette thèse.*

Pulseur	FID FPG 10-30MS	FID FPG 30-100MS
Impédance	75 Ω	300 Ω
Fréquences	1 - 30 kHz	1 - 100 kHz
Tensions	0 - 10 kV	0 - 30 kV
Temps de montée	2-3 ns	3-4 ns
Durée de l'impulsion	10 ns	15 ns
Temps de descente	4-5 ns	5-6 ns

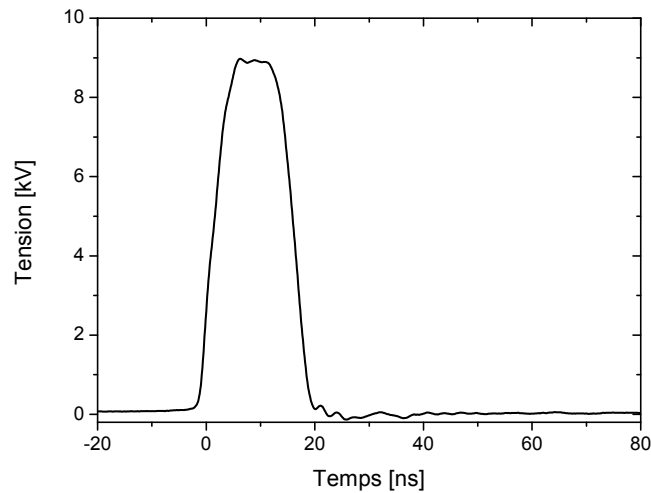


FIGURE 3.8 – *Profil de tension mesurée aux bornes du générateur FID FPG 10-30MS en sortie ouverte.*

6. <http://www.fidtechnology.com/>

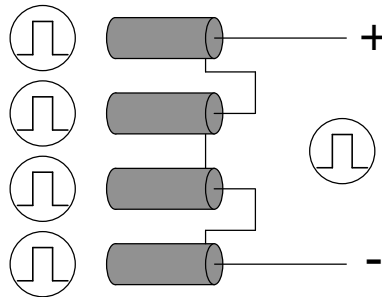


FIGURE 3.9 – Branchement des câbles coaxiaux de sortie du générateur d'impulsions multi-voies (FID FPG 30-100MS).

Le second pulseur décrit, FID FPG 30-100MS, correspond au pulseur utilisé dans tous les résultats présentés dans cette thèse. L'impulsion de tension (figure 3.10) est très proche de celui présenté sur la figure 3.8, mais nous pouvons aussi observer deux caractéristiques importantes : des oscillations après l'impulsions, et une seconde impulsion à environ 500 ns après la première impulsion. Nous reviendrons plus en détail sur l'origine des oscillations dans le prochain chapitre (section 4.2.3).

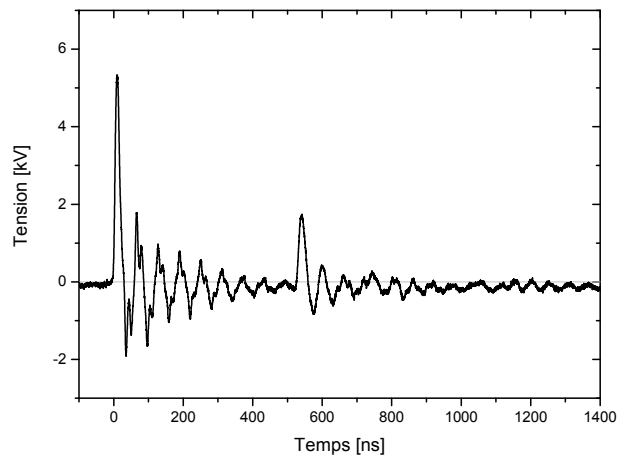


FIGURE 3.10 – Profil de tension mesurée aux bornes du générateur FID FPG 30-100MS en sortie ouverte.

La seconde impulsion sera nommée par convention dans cette thèse "impulsion secondaire". Sa position temporelle dépend de la charge branchée au générateur, et donc de la décharge. L'amplitude maximale de l'impulsion secondaire correspond environ à un tiers de l'impulsion principale. Cette impulsion secondaire, ou les oscillations entre les deux impulsions peut dans certaines conditions provoquer une deuxième décharge.

3.3 Diagnostics électriques

La caractérisation électrique de la décharge a été obtenue à l'aide de sondes de courant et de tension. Ces mesures permettent de déterminer la puissance et l'énergie déposées par la décharge, ainsi que de caractériser le type de décharge obtenue. Cette section présente le matériel utilisé ainsi que les techniques employées pour déterminer ces grandeurs.

3.3.1 Tension

La sonde haute-tension (LeCroy, modèle PPE20kV), utilisée pour réaliser les mesures de tension, présente une impédance de $100\text{ M}\Omega$, un coefficient d'atténuation de 1000 et une bande passante de 100 MHz. Elle est branchée en parallèle de la décharge, au niveau des électrodes. Si nécessaire, un atténuateur Lecroy ($\div 10$) est ajouté avant de connecter la sonde de tension à l'oscilloscope. La figure 3.11 présente un exemple de mesure de tension lors d'une décharge.

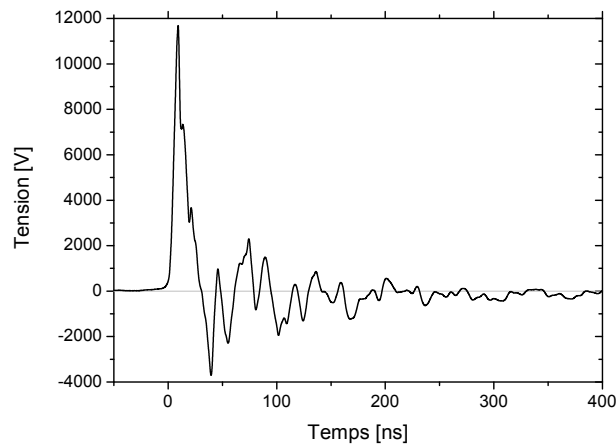


FIGURE 3.11 – Profil typique de tension mesurée aux bornes de la décharge NRP, en régime spark (défini dans la section 4.2.2).

Compte-tenu de la dynamique des impulsions de tension, une bande passante de 100 MHz peut paraître insuffisante. Toutefois, le temps de montée (2 ns) est approprié pour capturer la dynamique des impulsions NRP (annexe A).

3.3.2 Courant

Pour effectuer les mesures de courant, nous avons utilisé une sonde Pearson Electronics (modèle 6585). Ce modèle présente une impédance de $50\ \Omega$, une

plage de fréquence d'utilisation adaptée à notre expérience (400 Hz à 250 MHz) et un temps de montée de 1,5 ns. Cette sonde fonctionne selon le principe de l'enroulement de Rogowski. La bobine, placée autour du fil de sortie du générateur d'impulsions connecté à la cathode (masse), induit une tension proportionnelle à la dérivée du courant. Un circuit d'intégration relié à la bobine fournit un signal de sortie proportionnel au courant. Le gain de la sonde de courant est de 1 V par ampère. La tension aux bornes de la bobine est alors mesurée à l'aide d'un oscilloscope. La sonde de courant est reliée à un atténuateur basse-tension Barth, Modèle 2-20, avec une atténuation de 20 dB ($\div 10$) et un temps de montée de 20 ps. Cet atténuateur est ensuite connecté, par l'intermédiaire d'un bouchon d'adaptation de 50Ω , à l'entrée de l'oscilloscope d'impédance $1 M\Omega$ pour s'adapter à l'impédance de la sonde. La figure 3.12 présente un exemple de mesure de courant.

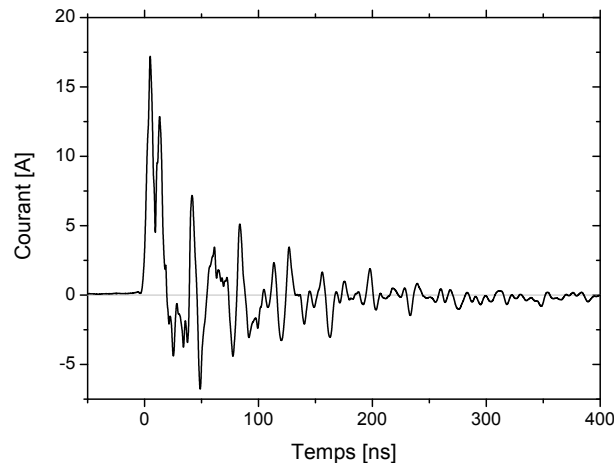


FIGURE 3.12 – Profil de courant mesuré aux bornes de la décharge NRP, en régime *spark*, pour la tension présentée à la figure 3.11.

3.3.3 Mesure de l'énergie déposée par une décharge NRP

Pour enregistrer les signaux provenant des sondes, deux oscilloscopes différents ont été utilisés : un Lecroy, modèle Wavesurfer 434, bande passante 350 MHz et fréquence d'échantillonnage 1 ou 2 Gs/s (selon le nombre de voix actives) et un Lecroy, modèle WavePro 7100A, bande passante 1 GHz et fréquence d'échantillonnage 10 ou 20 Gs/s (10 points par ns). Toutes les mesures d'énergie ont été effectuées avec le Lecroy WavePro 7100A, car sa fréquence d'échantillonnage élevée est nécessaire pour capter les variations rapides des signaux mesurés.

Par rapport aux autres types de décharge, le défi dans la mesure de l'énergie déposée dans le gaz par une décharge NRP se situe au niveau de la synchro-

nisation des signaux. En effet, la décharge ne dure que 10 ns, or un électron ne met que 1 ns pour parcourir 1 m de câble électrique. Ainsi, en plus des délais internes des sondes et de l'oscilloscope, chaque câble ajoute un délai significatif. En pratique, il est impossible de calculer précisément le délai entre le courant et la tension : il faut faire appel à une mesure expérimentale de ce délai pour synchroniser les signaux. Un résumé de la méthode utilisée est présenté ici. L'hypothèse principale de cette méthode est que le délai ne varie pas en fonction de la tension. Cette méthode consiste à effectuer une mesure à suffisamment basse tension (2-3 kV) pour qu'il n'y ait pas de décharge : le gaz entre les électrodes se comporte alors comme un condensateur parfait C_{eq} , ce qui mène à la formule suivante pour lier le courant $i(t)$ et la tension $u(t')$:

$$i(t) = C_{eq} \frac{\partial u(t' + \Delta\tau)}{\partial t'} \quad (3.1)$$

où $\Delta\tau$ est le délai entre t et t' , les bases de temps du courant et de la tension, respectivement. La figure 3.13 compare les courbes $i(t)$ et $\frac{\partial u(t')}{\partial t'}$ et montre le décalage $\Delta\tau$ ainsi mesuré. Celui-ci est mesuré à mi-hauteur des signaux, et vaut dans cet exemple 2,4 ns. Compte-tenu des temps caractéristiques de nos signaux, ce décalage a une importance considérable et crée des erreurs très importantes sur la puissance et l'énergie s'il n'est pas pris en compte. Ce décalage est bien de l'ordre de grandeur identifié dans la littérature, par exemple 8,6 ns pour [Merica-Bourdet et al. \(2012\)](#) (avec des sondes différentes).

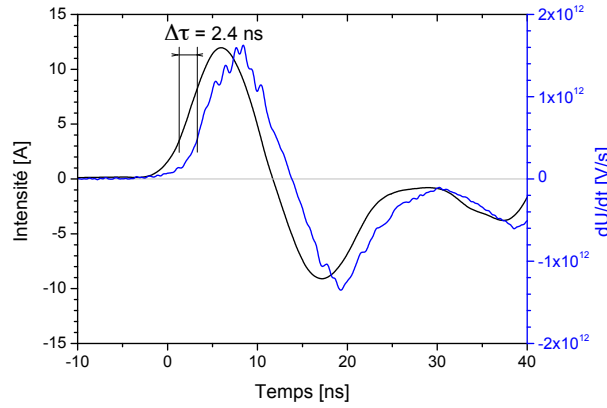


FIGURE 3.13 – Evaluation du décalage temporel $\Delta\tau$ entre le courant $i(t)$ et la dérivée de la tension $\frac{\partial u(t')}{\partial t'}$.

La puissance instantanée $P(t)$ est ensuite obtenue par produit instantané des signaux synchronisés de courant et tension, comme le montre la figure 3.14. L'énergie déposée par impulsion E en est déduite par intégration, selon la relation :

$$E = \int_0^{t_1} P(t) dt \quad (3.2)$$

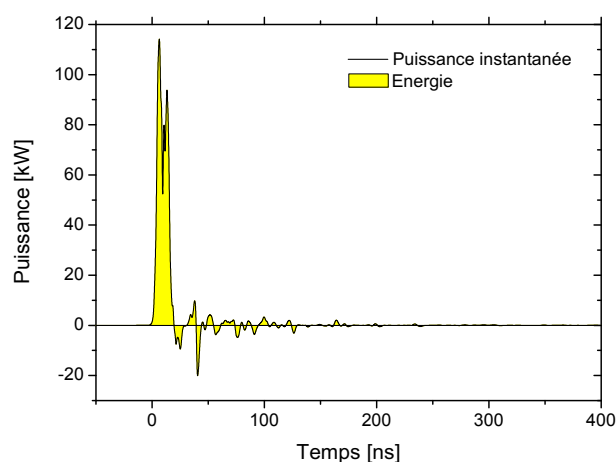


FIGURE 3.14 – Puissance instantanée obtenue à partir du courant et de la tension mesurés, et en utilisant le décalage temporel calculé.

La figure 3.15 présente l'énergie calculée à l'aide de l'équation 3.2, qui correspond à l'aire de la surface coloriée en jaune sur la figure 3.14. En utilisant l'expression 3.2 avec $t_1 = 400$ ns, on obtient l'énergie déposée, soit 1,05 mJ. La figure 3.15 compare, de plus, l'énergie déterminée après synchronisation des signaux à l'énergie déterminée sans effectuer la synchronisation. Dans le cas non synchronisé, l'énergie mesurée est de 0,86 mJ, alors qu'elle vaut 1,05 mJ après correction, soit près de 20 % d'erreur.

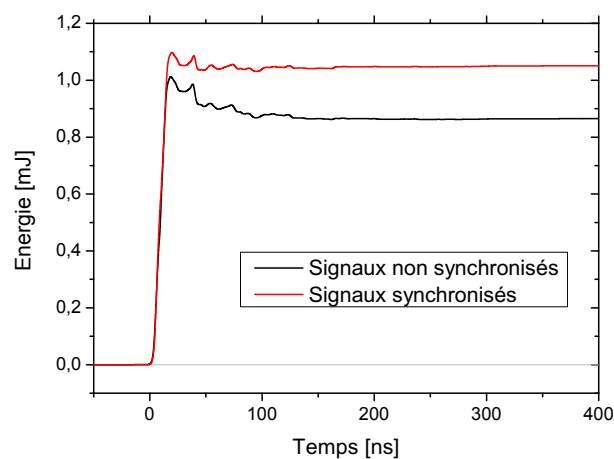


FIGURE 3.15 – Energie mesurée aux bornes des électrodes, avec et sans la prise en compte du décalage temporel calculé.

À partir de l'énergie déposée par impulsion, la puissance moyenne de la décharge est calculée en multipliant l'énergie déposée par impulsion par la fréquence de répétition. Par exemple, avec une fréquence de répétition de 10 kHz, la puissance est de 10,5 W.

3.4 Diagnostics optiques

Dans cette section, nous allons présenter les différents diagnostics optiques utilisés. Nous présenterons d'abord le montage expérimental permettant une visualisation directe de la décharge. Nous présenterons ensuite la spectroscopie d'émission ainsi que les notions de base qui permettent de comprendre et d'analyser les spectres mesurés. Enfin, nous présenterons la Fluorescence Induite par Laser ainsi que son post-traitement.

3.4.1 Dispositif expérimental pour la visualisation directe

Le diagnostic optique le plus simple est la visualisation directe de la décharge. Compte-tenu de la rapidité des décharges NRP (10 ns) une caméra intensifiée (ICCD) avec un très court temps de pause (2 ns) est utilisée. La lumière émise par la décharge est collectée à travers un objectif UV Nikkor 105 mm monté sur une caméra intensifiée Princeton Instruments PI-MAX CCD. Cette caméra est équipée d'un CCD de 512×512 pixels 16 bits, ce qui donne une résolution de $23 \mu\text{m}/\text{pixel}$.

Fonctionnement de la caméra

Le système d'acquisition est constitué de la caméra, munie de son intensificateur, et d'un contrôleur *Programmable Timing Generator* (PTG) relié à un ordinateur. Pour des temps d'exposition courts, allant de la nanoseconde à la microseconde, la caméra est contrôlée en *Gate Mode*. Dans ce mode de contrôle, l'intensificateur règle la quantité de lumière qui est transmise, pendant une durée nommée *Gate Width* (GW), à chaque pixel du CCD pendant le temps d'exposition. Pendant une exposition, tous les électrons générés par des photons impactant l'intensificateur sont stockés sur le CCD (si l'intensificateur est alimenté), avant que l'information ne soit transmise au PTG puis à l'ordinateur. Le nombre de fois où l'intensificateur est alimenté pendant une exposition est appelé le nombre de *Gates per Exposure* (GpE). Le GpE peut être contrôlé par l'utilisateur. La cadence d'exposition du CCD est limitée à une fréquence de 10 Hz, mais le signal collecté peut être multiplié en augmentant les GpE. La caméra possède un deuxième moyen d'augmenter le rapport signal-sur-bruit (S/B), en moyennant le signal obtenu sur plusieurs expositions (notées *accumulations* par la suite). Cette succession d'expositions correspond à une accumulation numérique, en opposition à l'accumulation obtenue en augmentant le GpE qui est une accumulation physique sur le CCD et qui peut endommager ce dernier si la valeur maximale de photons par pixel est dépassée. Ainsi,

pour maximiser le signal reçu, nous choisissons d'abord le nombre de GpE pour maximiser le rapport S/B sans saturer le CCD, puis le nombre d'accumulations pour maximiser le signal, tout en restant dans des durées raisonnables pour l'expérience.

Dans le cas d'une image instantanée (*single shot*), le nombre d'accumulations et de GpE sont fixés à 1 et la GW est adaptée pour capter toute la durée de la décharge, typiquement, une centaine de nanosecondes.

Synchronisation de la caméra avec la décharge

Afin de synchroniser la caméra et la décharge, et ainsi d'effectuer des mesures résolues en temps, nous avons utilisé un générateur externe de délai (*Berkeley Nucleonics Corporation*, noté BNC, modèle BNC-555). La figure 3.16 présente le schéma de synchronisation employé pour réaliser ces expériences.

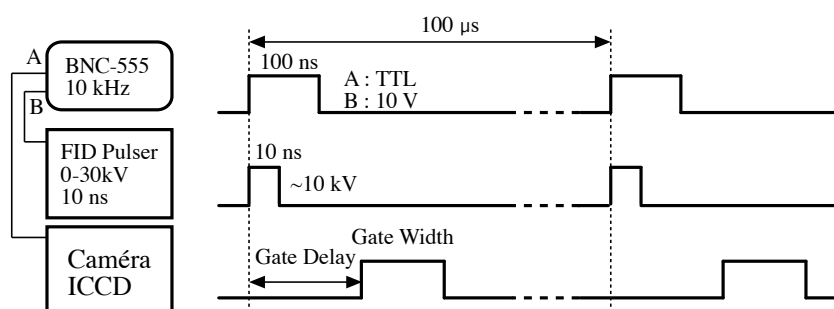


FIGURE 3.16 – Schéma de synchronisation de la caméra intensifiée avec le générateur d'impulsions, en utilisant un générateur externe de délai.

3.4.2 Dispositif expérimental pour la spectroscopie d'émission

La spectroscopie d'émission est une technique non intrusive qui consiste à mesurer quantitativement l'émission lumineuse pour déterminer les populations des espèces émettrices présentes dans le spectre.

Dans cette partie, nous présenterons d'abord le dispositif de collection du rayonnement émis par le plasma, puis le spectromètre utilisé, avant de revenir brièvement sur la mesure de la résolution spectrale et la calibration en intensité du dispositif de mesure.

Collection du rayonnement émis

Pour collecter le rayonnement émis par la décharge, nous avons mis en place un système optique dont le schéma de principe est présenté sur la figure 3.17. Le dispositif est positionné à l'aide d'un système de translation xyz , de telle sorte que la décharge soit au point focal du premier miroir parabolique ($f = 20$ cm). Un diaphragme permet de réduire l'angle solide sous lequel le système optique voit la décharge, à environ 80% de la surface totale des miroirs, permettant ainsi de minimiser l'aberration sphérique liée aux effets de bords des miroirs. La lumière collimatée par le premier miroir parabolique est ensuite réfléchi de façon parallèle sur le second miroir parabolique, qui focalise la lumière sur l'entrée du faisceau de fibres optiques située à son point focal ($f = 10$ cm). Le rayonnement est ensuite transmis au spectromètre via une fibre optique.

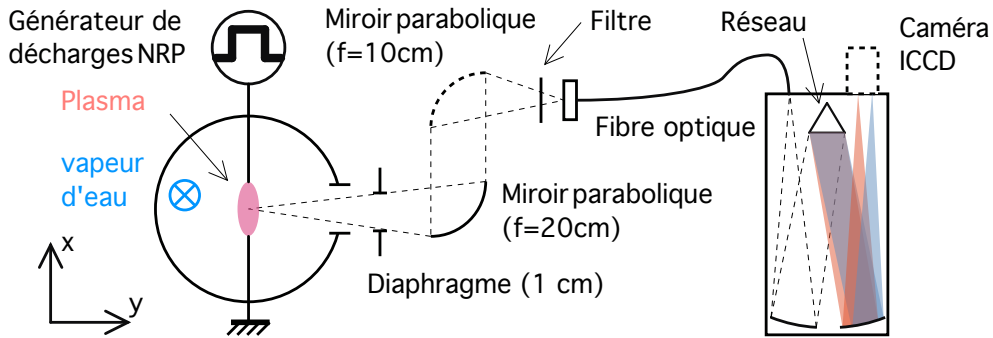


FIGURE 3.17 – Schéma du montage optique de spectroscopie d'émission (vue de dessus).

Ce dispositif permet de collecter le rayonnement émis par un petit volume de décharge. Le grandissement global du système est d'un facteur $1/2$, ce qui signifie qu'avec une fibre optique de $300 \mu\text{m}$, le volume de collecte est de $600 \mu\text{m}$. Le système de translation xyz utilisé permet ensuite de positionner ce volume de mesure à une précision de $10 \mu\text{m}$. En supposant que la décharge est à symétrie cylindrique par rotation autour de l'axe horizontal x , on peut alors effectuer une transformation d'Abel sur le signal reçu et déterminer le rayonnement émis par un point de la décharge.

Un filtre (Melles Griot : Color Glass Filters GG-420) est ajouté selon les longueurs d'onde étudiées. En particulier, pour les longueurs d'onde $\lambda > 420$ nm, un filtre passe-haut est utilisé pour supprimer le second ordre de diffraction du réseau.

Le spectromètre utilisé

La lumière collectée est transmise par une fibre optique connectée à la fente d'entrée du spectromètre (cf. figure 3.17). La largeur de cette fente d'entrée peut être augmentée pour obtenir plus de signal ou diminuée pour favoriser la résolution spectrale. Dans ce travail, la largeur est fixée à 100 μm . Le spectromètre utilisé est un Acton SpectraPro 2750, de focale 750 mm. Il permet l'utilisation de trois réseaux différents, respectivement de 600, 1200 et 2400, tous trois blazés à 300 nm, montés sur une tourelle motorisée permettant de changer rapidement de réseau et, pour un même réseau, de balayer une large gamme spectrale (150 nm à 900 nm). Le signal du spectromètre est collecté par une caméra ICCD Princeton Instruments similaire à celle présentée dans la partie 3.4.1, avec un CCD de 1024×256 pixels 16 bits.

Résolution spectrale

La résolution spectrale est l'aptitude d'un système de détection à distinguer des rayonnements de fréquences différentes. Cette résolution spectrale est liée au spectromètre utilisé et à la largeur des pixels du CCD.

– Détermination théorique

La résolution spectrale du spectromètre est déterminée par le produit de la dispersion linéaire réciproque du réseau $d\lambda/dx$ par le maximum de la largeur d'un pixel du CCD w_1 , et la largeur de la fente d'entrée du spectromètre w_2 . La dispersion linéaire réciproque du réseau s'écrit :

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{d}{mf} \quad (3.3)$$

où d est la distance entre deux traits du réseau, m l'ordre spectral considéré (généralement l'ordre 1) et f la distance focale du miroir de sortie. L'élargissement instrumental du spectromètre, notée $R_{spectro}$, peut alors être déterminé par la formule :

$$R_{spectro} = \frac{d\lambda}{dx} \times \max(w_1, w_2) = \frac{d}{mf} \times \max(w_1, w_2). \quad (3.4)$$

Dans le cas où $w_1 = w_2$, on obtient un profil en triangle. Dans notre cas, avec une fente de 100 μm , un réseau à 1200 traits/mm utilisé à l'ordre 1 et une focale de 75 cm, on obtient $R_{spectro}$ de l'ordre de 0,11 nm. Il est cependant préférable de déterminer cette largeur expérimentalement pour s'affranchir des incertitudes sur la largeur de la fente.

– Détermination expérimentale

L'élargissement instrumental peut être déterminé expérimentalement en mesurant le spectre d'une raie monochromatique. En pratique, l'émission d'un laser, considéré comme une source parfaitement monochromatique, est utilisée. Pour cela, on mesure la largeur à mi-hauteur du pic obtenu (appelé FWHM pour *Full Width at Half Maximum*). La figure 3.18 montre le spectre, mesuré avec notre dispositif, de la raie d'un laser Hélium Néon (633 nm) avec un réseau de 1200 traits/mm. La résolution spectrale obtenue est alors de 0,081 nm, avec un profil approximativement gaussien présenté sur la figure 3.18.

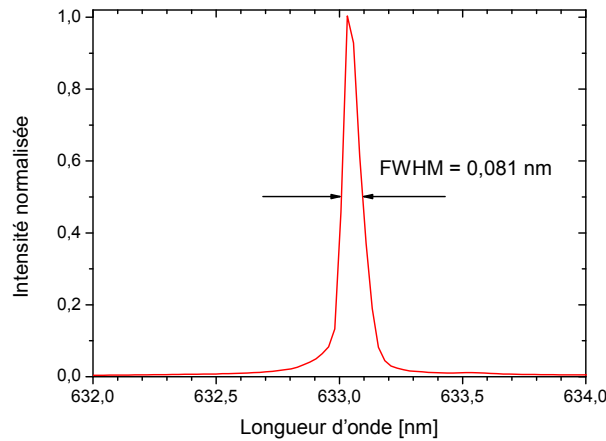


FIGURE 3.18 – Exemple de mesure de la résolution spectrale (FWHM) à l'aide d'un laser He-Ne.

Lumière indirecte

Une étape importante après l'acquisition d'un spectre est de soustraire la lumière indirecte (*stray light*). Quelle que soit la longueur d'onde, le signal enregistré sur le CCD peut venir de la lumière diffractée par le réseau, mais elle peut également provenir de la lumière directe qui arrive par la fente d'entrée du spectromètre, qui est réfléchi à l'ordre zéro par le réseau et dont une partie peut se retrouver sur le détecteur CCD après de multiples réflexions sur les parois internes du spectromètre. Cette lumière n'est pas diffractée (c.a.d. qu'elle peut avoir une longueur d'onde quelconque) et ne doit pas être prise en compte pour la mesure du spectre. Un moyen de mesurer la part de lumière indirecte est de positionner le réseau à 160 nm, soit dans le VUV (Vacuum Ultra Violet), une gamme de longueur d'onde totalement absorbée par l'oxygène de l'air. Le signal mesuré à cette longueur d'onde est donc uniquement constitué de lumière indirecte et doit être soustrait aux spectres mesurés. Pour tous les

spectres mesurés, nous avons vérifié que le ratio signal sur lumière indirecte était très grand devant un.

Calibration en longueur d'onde et en intensité

Une fois obtenu le spectre sans la lumière indirecte, nous pouvons procéder à la calibration. Pour pouvoir exploiter les mesures, il est nécessaire de calibrer l'ensemble du système optique. En effet, les réponses des différentes parties du système varient en fonction de la longueur d'onde. Il est donc nécessaire d'effectuer une calibration de l'ensemble du système expérimental, en termes de longueur d'onde et d'intensité.

La calibration en longueur d'onde a été effectuée grâce à une lampe à vapeur de mercure, dont la position des raies est connue. Connaissant la position des raies, nous pouvons attribuer une longueur d'onde à chaque bande de pixels du détecteur. Cette calibration en longueur d'onde doit être vérifiée régulièrement car la mise en mouvement des réseaux est effectuée par un moteur pas-à-pas qui peut se décaler.

La calibration en intensité consiste à déterminer pour chaque longueur d'onde la réponse spectrale relative (RSR) en intensité. Cette réponse est modifiée à chaque changement du train optique, qu'il soit physique (comme un changement de matériel ou de réglage) ou numérique (comme un changement du temps d'acquisition). De plus, une calibration en intensité peut être absolue ou relative. Une calibration relative est suffisante pour comparer les intensités à différentes longueurs d'onde entre elles. Cela permet, par exemple, de déterminer les températures vibrationnelle ou rotationnelle. La calibration absolue, en revanche, donne accès à des spectres d'émission en W.cm^{-2} et est nécessaire pour accéder aux populations des espèces. Dans notre cas, seule une calibration relative a été effectuée.

Pour effectuer une calibration en intensité, il faut être en possession d'une source lumineuse d'émission connue. Une telle source pour une large gamme de longueurs d'onde (200 à 800 nm) n'étant pas accessible, nous avons utilisé deux sources différentes pour calibrer les spectres : un mini-arc à argon pour l'UV (200 à 400 nm) et une lampe à ruban de tungstène pour le domaine visible (380 à 800 nm). Lors de la calibration, nous avons accès au rayonnement émis par la source de référence ainsi qu'au rayonnement effectivement collecté par notre dispositif expérimental. Cela nous permet de mesurer la réponse spectrale relative (RSR), définie par :

$$RSR(\lambda) = \frac{S_{ref}(\lambda)}{L(\lambda)} \quad (3.5)$$

où $S_{ref}(\lambda)$ est le spectre mesuré de la source lumineuse de référence et $L(\lambda)$ le spectre réel de cette source, obtenu par étalonnage ou par les spécifications du vendeur pour les étalons de luminances. Les spectres expérimentaux sont ensuite calibrés grâce à la formule suivante :

$$S_{calib}^{exp}(\lambda) = \frac{S_{brut}^{exp}(\lambda)}{RSR(\lambda)} \quad (3.6)$$

où $S_{calib}^{exp}(\lambda)$ est le spectre expérimental calibré, et $S_{brut}^{exp}(\lambda)$ le spectre expérimental brut mesuré. La figure 3.19 présente la RSR dans notre expérience, constituée de l'assemblage de 40 fenêtres de calibration. En effet, selon le réseau utilisé, la caméra capture une gamme spectrale plus ou moins grande. Avec le réseau 1200 traits/mm utilisé ici, l'acquisition se fait sur 20 nm et il faut ensuite tourner le réseau pour accéder au reste du spectre. De plus, la réponse du CCD est moins bonne sur une zone d'environ 2 nm proche des bords. Le réseau est donc déplacé avec un pas de 15 nm, d'où une quarantaine d'acquisitions de 200 à 800 nm.

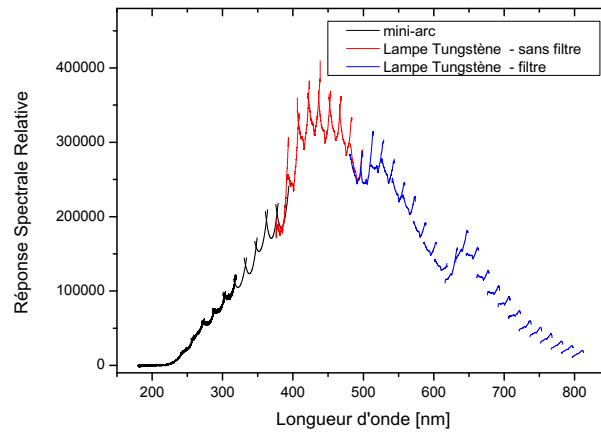


FIGURE 3.19 – Réponse Spectrale Relative du dispositif de spectroscopie d'émission, pour les deux sources utilisées : un mini-arc et une lampe au tungstène, avec et sans filtre.

La calibration est découpée en trois zones distinctes : 200 à 400 nm, 400 à 500 nm et 500 à 800 nm. Pour le domaine spectral 200-400 nm, nous avons utilisé un mini-arc à argon, dont l'émission a été calibrée par le fournisseur. Pour le domaine spectral de 350 à 850 nm, nous avons employé une lampe à ruban de tungstène. En connaissant l'émissivité du tungstène et en mesurant la température du ruban grâce à un pyromètre, nous pouvons calculer le spectre d'émission de la lampe. Nous avons pour cela utilisé l'hypothèse d'un rayonnement de corps gris. Il faut cependant ajouter que ce domaine spectral se divise en deux, car nous avons utilisé un filtre passe-haut à partir de 500 nm pour éliminer le second ordre du réseau.

3.4.3 Traitement des données spectroscopiques

Dans cette partie, nous présentons les notions de base qui permettent de comprendre et d'analyser les spectres mesurés. Nous allons nous intéresser plus particulièrement, à l'élargissement des raies et aux températures rotationnelles et vibrationnelles.

Élargissement des raies atomiques

L'information la plus directe que nous pouvons obtenir à partir d'un spectre est la présence ou l'absence d'espèces excitées émettrices. Cela permet d'effectuer un sondage des espèces présentes. En suivant cette évolution dans le temps, nous accédons à des informations sur la cinétique chimique se produisant dans le plasma. Cependant, beaucoup plus d'informations sont accessibles par le traitement des données spectroscopiques.

Les raies d'émission des atomes apparaissent à des longueurs d'onde caractéristiques et permettent une identification rapide de l'espèce rayonnante. Ces longueurs d'onde sont répertoriées sur le site internet du NIST⁷ (Kramida et al. (2012)). Cependant, ces raies n'apparaissent pas comme des raies monochromatiques dans le spectre, mais sont élargies par divers phénomènes que nous décrirons ici (Laux et al. (2003)).

- **Élargissement naturel** : Les lois de la physique quantique montrent que l'énergie d'une particule comporte une incertitude, ce qui conduit à un élargissement en fréquence du rayonnement émis. Cet élargissement est de forme Lorentzienne, centré sur λ_0 , la longueur d'onde théorique d'émission. Cet élargissement est souvent négligé devant les autres, car il est très faible.
- **Élargissement Doppler** : Les particules émettrices étant en mouvement, leur vitesse modifie la fréquence d'émission des photons, par effet Doppler. Cet élargissement est gaussien et proportionnel à la température du milieu.
- **Élargissement collisionnel** : Les collisions entre particules peuvent être classées en 2 catégories, celles entre particules identiques et celles entre particules différentes.
 - L'**élargissement résonant** est causé par la collision de deux particules identiques où l'état initial du perturbateur est optiquement connecté à une transition autorisée à l'état haut ou bas de la transition radiative observée. Il est fonction de la pression et de la température, mais aussi de la fraction

7. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

molaire de la particule émettrice dans le gaz.

- L'**élargissement de Van der Waals** est lui induit par les collisions entre deux particules différentes. Il dépend donc directement du milieu dans lequel la particule baigne lorsqu'elle émet, ce qui rend son évaluation complexe. Il est aussi fonction de la pression et de la température, mais également de la différence de masse des deux particules et de l'énergie du premier niveau excité de la particule perturbatrice optiquement connectée au niveau fondamental par une transition autorisée.
- **Élargissement Stark** : La présence de particules chargées (ions, électrons) crée un champ électrique local intense sur des distances très courtes. Ces interactions coulombiennes influent sur l'émission des particules. En raison de leur mobilité importante, les électrons constituent la contribution majeure de l'effet Stark. Il s'agit d'un élargissement typiquement lorentzien. Dans certain cas (raie H_β), un creux apparaît en raison des interactions électrostatiques quadripolaires électrons-ions. La forme de cet élargissement très particulier a été étudiée en détail dans la littérature, notamment par [Gigosos et al. \(2003\)](#).
- **Élargissement instrumental** : La largeur des pixels du CCD de la caméra imposent un élargissement minimum détectable. Cette participation à l'élargissement est bien décrite par une Gaussienne dans notre cas.

La convolution de ces différents élargissements Gaussiens et Lorentziens donne un profil de Voigt. En pratique, ce qui nous intéresse est la largeur à mi-hauteur (FWHM), obtenue en utilisant les formules suivantes :

$$\Delta\lambda_{lorentz} = \Delta\lambda_{Nat} + \Delta\lambda_{VDW} + \Delta\lambda_{res} + \Delta\lambda_{Stark} \quad (3.7)$$

$$\Delta\lambda_{gauss} = \sqrt{(\Delta\lambda_{Doppler})^2 + (\Delta\lambda_{instr})^2} \quad (3.8)$$

$$\Delta\lambda_{voigt} = 0.5346 \Delta\lambda_{lorentz} + \sqrt{0.2166 \Delta\lambda_{lorentz}^2 + \Delta\lambda_{gauss}^2}. \quad (3.9)$$

La formule pour l'élargissement Voigt est une approximation de [Olivero and Longbothum \(1977\)](#) avec une précision de ± 0.02 %. Ces différentes contributions à l'élargissement des raies seront utilisées pour isoler l'élargissement Stark des autres contributions dans l'étude de H_β dans le chapitre 6.

Températures rotationnelle et vibrationnelle

Les molécules ont des spectres d'émission plus complexes que les atomes. En effet, les molécules possèdent des modes de stockage d'énergie internes grâce aux degrés de liberté en rotation et en vibration ainsi qu'à leurs niveaux électroniques. L'énergie d'une molécule est répartie selon trois modes, électronique,

vibrationnel et rotationnel, auxquels est associée une énergie. Nous supposons que les populations des niveaux rotationnels et vibrationnels suivent une distribution de Boltzmann (hypothèse qui sera vérifiée par la suite). Cela nous permet de définir une température vibrationnelle T_{vib} , et une température rotationnelle T_{rot} de la molécule considérée.

Dans cette étude, nous nous intéresserons à la transition électronique de la molécule OH de l'état $A^2\Sigma^+$ vers l'état $X^2\Pi$, noté transition OH(A-X). Nous allons illustrer ici l'influence des températures rotationnelle et vibrationnelle sur le spectre d'émission de la molécule OH.

– Température vibrationnelle.

La figure 3.20 montre les bandes vibrationnelles $\Delta v = 1$ ((1,0) (2,1)...) et la bande (0,0) de OH(A-X) simulées avec le logiciel SPECAIR⁸ (Laux et al. (2003)). Sur ce graphe, les 3 spectres sont normalisés à 308,97 nm. La température rotationnelle est fixée à 4000 K, tandis que la température vibrationnelle augmente de 1000 à 8000 K. Nous constatons qu'en augmentant la température vibrationnelle, les intensités des bandes de $\Delta v = 1$ augmentent. Cela s'explique par une augmentation du peuplement des niveaux vibrationnels élevés avec l'augmentation de la température. L'intensité rayonnée est proportionnelle à la population du niveau haut de la transition.

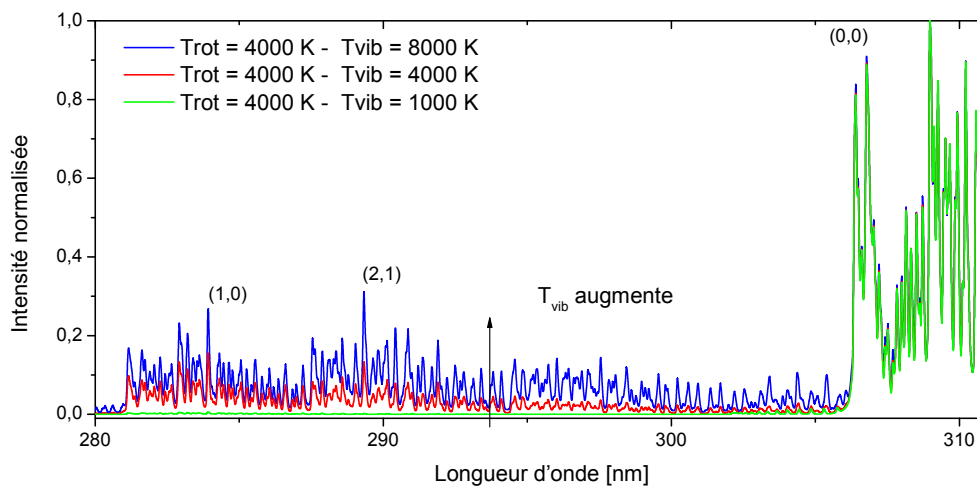


FIGURE 3.20 – Spectres simulés avec le logiciel SPECAIR (Laux et al. (2003)) de OH(A-X), entre 280 et 311 nm, pour une température rotationnelle T_{rot} de 4000 K, et des températures vibrationnelles T_{vib} de 1000, 4000 et 8000 K.

– Température rotationnelle.

La figure 3.21 montre uniquement la bande vibrationnelle (0,0) de OH(A-X) simulée avec le logiciel SPECAIR. La température vibrationnelle est cette

8. www.specair.net

fois fixée à 4000 K, mais la température rotationnelle augmente de 1000 à 4000 K. Les 3 spectres sont normalisés à 308,97 nm. Nous constatons cette fois que, dans une même bande vibrationnelle, l'intensité des pics issus des niveaux vibrationnels élevés augmente avec la température rotationnelle.

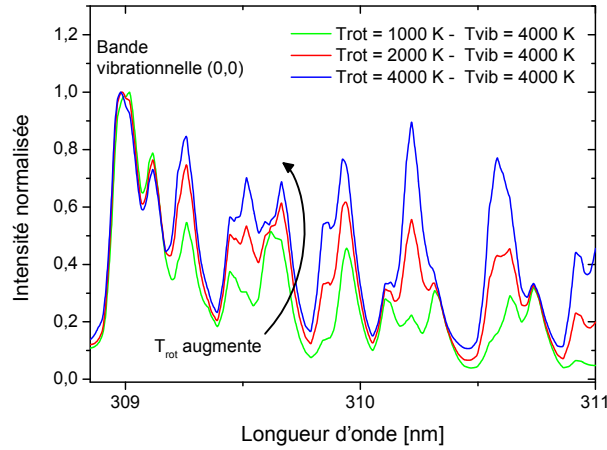


FIGURE 3.21 – Spectres simulés avec le logiciel SPECAIR de $OH(A-X)$, entre 309 et 311 nm, pour des températures rotationnelles T_{rot} de 1000, 2000 et 4000 K, et une température vibrationnelle T_{vib} de 4000 K.

Nous utiliserons ces simulations au chapitre 5 à la fois pour $OH(A-X)$ et pour $N_2(C-B)$.

3.4.4 Mesures de PLIF-OH

La spectroscopie d'émission fournit des informations sur les espèces excitées, mais il est souvent impossible de remonter aux densités du niveau fondamental de ces espèces. Pour accéder aux espèces non excitées, il faut donc faire appel à d'autres techniques, comme la Fluorescence Induite par Laser (LIF). Cette technique est basée sur la provocation d'une émission fluorescente par une excitation laser. Quand un plan laser est utilisé, nous parlerons de PLIF : *Planar Laser Induced Fluorescence*. La PLIF permet de détecter sélectivement une espèce chimique (atome ou molécule) en excitant une longueur d'onde de résonance. Nous allons appliquer cette technique de mesure à la molécule OH, un intermédiaire réactionnel majeur pour les décharges dans la vapeur d'eau pure.

Le concept, la théorie et la mise en pratique expérimentale de la fluorescence induite par laser ont été présentés en détail dans la review de Daily (1997). Nous allons donc ici effectuer une présentation complète du modèle simple de l'atome

à deux niveaux, puis passer à la généralisation dans le cas de la molécule OH. Nous présenterons ensuite la stratégie que nous avons choisie et le dispositif expérimental.

3.4.4.1 Théorie de la LIF : le modèle de l'atome à deux niveaux

Le modèle de l'atome à deux niveaux est le modèle le plus simple pour présenter les concepts de la LIF. Il sert cependant de référence pour tous les modèles plus complexes développés par la suite. Il est constitué d'un niveau fondamental noté 1, et d'un niveau excité noté 2, illustré sur la figure 3.22. La dégénérescence énergétique du niveau 1 est g_1 et celle du niveau 2, g_2 . Dans ce modèle simplifié, nous ignorons les pertes dues aux réactions chimiques ou à la predissociation ainsi que la présence d'autres niveaux rotationnels ou vibrationnels.

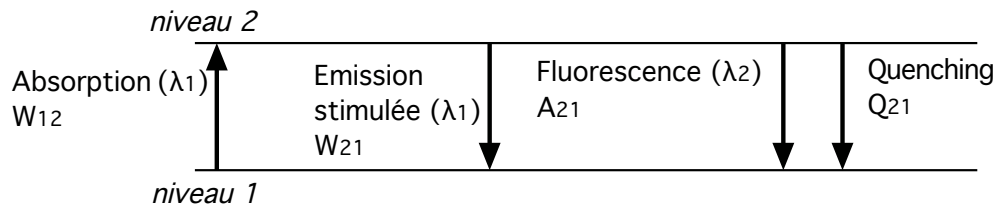


FIGURE 3.22 – Le modèle de l'atome à deux niveaux.

Nous distinguons quatre processus qui peuvent modifier le niveau de l'atome :

- l'absorption, caractérisée par un taux d'absorption $W_{12} = B_{12} \times I_{laser}$, avec I_{laser} l'intensité du laser et B_{12} le coefficient d'Einstein d'absorption,
- l'émission stimulée, caractérisée par un taux d'émission stimulée $W_{21} = B_{21} \times I_{laser}$, avec B_{21} le coefficient d'Einstein d'émission induite,
- l'émission spontanée (la fluorescence) caractérisée par le coefficient d'Einstein d'émission spontanée A_{21} ,
- la relaxation non radiative (*quenching*) caractérisée par un taux de relaxation non radiative Q_{21} , impliquant la désexcitation de la molécule par collisions. Le taux de quenching dépend de la nature du gaz avec lequel les collisions ont lieu.

Les équations régissant les populations n_1 et n_2 s'écrivent :

$$\frac{dn_1}{dt} = (W_{21} + A_{21} + Q_{21}) n_2 - W_{12} n_1 , \tag{3.10}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = W_{12} n_1 - (W_{21} + A_{21} + Q_{21}) n_2 . \tag{3.11}$$

En notant n_{tot} la population totale, nous pouvons utiliser l'équation :

$$n_{tot} = n_1 + n_2 , \tag{3.12}$$

et ainsi éliminer n_1 de l'équation 3.11 :

$$\frac{dn_2}{dt} = -(W_{12} + W_{21} + A_{21} + Q_{21}) n_2 + W_{12} n_{tot} . \quad (3.13)$$

La population de l'état 2 dans un cas stationnaire, donc $dn_2/dt = 0$, est notée n_2^{st} et vaut :

$$n_2^{st} = \frac{W_{12}}{W_{12} + W_{21} + A_{21} + Q_{21}} n_{tot} . \quad (3.14)$$

Nous pouvons lier W_{12} et W_{21} grâce à la relation $g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$, où g_i est la dégénérescence du noyau. L'équation 3.14 peut donc se réécrire :

$$n_2^{st} = \frac{B_{12} I_{laser}}{B_{12} I_{laser} (1 + g_1/g_2) + A_{21} + Q_{21}} n_{tot} . \quad (3.15)$$

Nous avons donc une relation entre la population du niveau excité n_2^{st} dans l'état stationnaire et la population totale n_{tot} . L'intensité de fluorescence mesurée étant proportionnelle à la population du niveau excité, nous pouvons donc remonter à la population totale de l'espèce. Les coefficients d'Einstein A_{ij} , B_{ij} et B_{ji} sont disponibles dans la littérature (NIST ASD : [Kramida et al. \(2012\)](#) pour les atomes, LifBase : [Luque and Crosley \(1999\)](#) pour OH), mais le taux de quenching Q_{ji} est souvent difficile à déterminer.

Régime de LIF linéaire. L'équation 3.15 présente deux limites très intéressantes. Dans le cas d'une excitation laser faible, c'est à dire si le taux d'absorption $B_{12} I_{laser}$ est très faible par rapport à $(A_{21} + Q_{21})$, alors l'état excité atteint le niveau stationnaire suivant :

$$n_2^{st} = \frac{B_{12} I_{laser}}{A_{21} + Q_{21}} n_{tot} , \quad (3.16)$$

où l'intensité de fluorescence dépend linéairement de l'intensité laser : c'est le régime de LIF linéaire. Dans ce régime, il est nécessaire de connaître le taux de relaxation non radiative, ou *quenching* Q_{21} , pour remonter à la population de l'espèce.

Régime de LIF saturée. En se plaçant à forte intensité laser, nous nous retrouvons dans la situation où le taux d'absorption est très élevé, de telle manière à ce que $B_{12} I_{laser} \gg (A_{21} + Q_{21})$. Dans ce cas, nous nous affranchissons du taux de quenching Q_{21} . L'équation 3.15 se réécrit donc comme suit :

$$n_2^{st} = \frac{n_{tot}}{1 + g_1/g_2} , \quad (3.17)$$

où l'intensité de fluorescence ne dépend plus de l'intensité laser. La population de l'état excité ne dépend plus que de la population totale de l'état fondamental et de la dégénérescence des deux états. Nous nous affranchissons des fluctuations de l'intensité du laser et des inhomogénéités de la nappe laser. La figure 3.23 illustre ce phénomène de saturation.

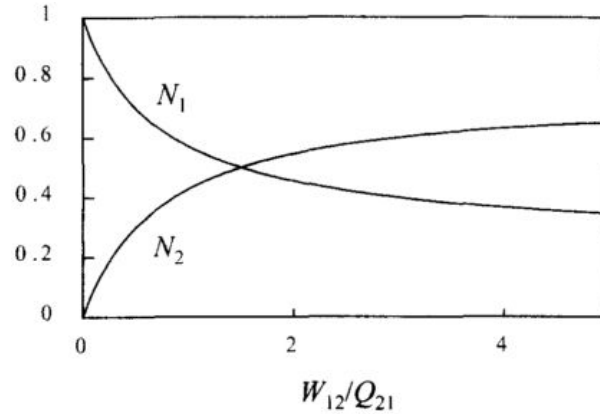


FIGURE 3.23 – Population en situation stationnaire en fonction du rapport entre l'intensité laser et le taux de quenching pour le modèle de l'atome à deux niveaux. Image tirée de Daily (1997).

En pratique, la plupart des mesures utilisant la LIF sont effectuées avec des systèmes de laser pulsé. Il faut donc s'intéresser à la réponse transitoire du modèle de l'atome à deux niveaux. Nous allons pour cela nous intéresser à l'excitation par un laser à colorant pompé par un laser YAG, avec une durée d'excitation τ_p de 5 ns. L'excitation laser est supposée rectangulaire. Pour la période $0 < t < \tau_p$, la solution analytique de l'équation 3.13 s'écrit :

$$n_2(0 < t < \tau_p) = n_2^{st} (1 - e^{-t/\tau_{ex}}) \tag{3.18}$$

avec

$$\tau_{ex} = (W_{12} + W_{21} + A_{21} + Q_{21})^{-1}, \tag{3.19}$$

la constante de temps de l'excitation. Si $(W_{12} + W_{21} + A_{21} + Q_{21})$ est suffisamment grand, l'état stationnaire peut être atteint pendant l'excitation laser. À la fin de l'excitation, les taux W_{12} et W_{21} sont nuls, et la population de n_2 suit l'équation :

$$n_2(t > \tau_p) = n_2(\tau_p) e^{-(t-\tau_p)/\tau_D} \tag{3.20}$$

avec

$$\tau_D = (A_{21} + Q_{21})^{-1} \tag{3.21}$$

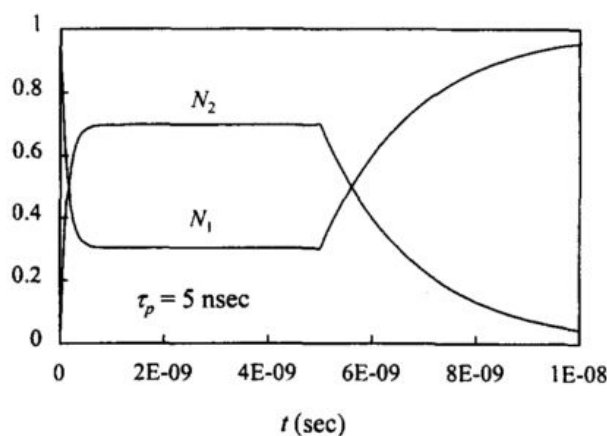


FIGURE 3.24 – Evolution temporelle des populations des deux niveaux pour une excitation laser de 5 ns. Image tirée de Daily (1997).

Connaissant A_{21} , la mesure du temps de décroissance du signal de fluorescence peut donner accès au taux de quenching Q_{21} . Un exemple de l'évolution temporelle de n_1 et n_2 est présenté sur la figure 3.24.

Nous avons utilisé de nombreuses hypothèses pour établir le modèle de l'atome à deux niveaux, ce modèle est donc très simplifié. Cependant, il reste une référence en pratique. D'autres modèles plus précis ont été développés pour les atomes et pour les molécules. Le modèle de l'atome à trois niveaux prend en compte la présence d'un niveau supplémentaire proche du niveau haut, comme dans le cas des métaux alcalins (Na, K, Cs) ou proche du niveau bas, comme dans le cas du thallium, gadolinium et indium (Boutillier et al. (1978)). Ces modèles plus complexes possèdent encore une solution analytique. Lorsque l'on passe aux molécules, il faut prendre en compte les niveaux rotationnels et vibrationnels, et les équations n'ont alors plus de solution analytique.

3.4.4.2 Application au radical OH

Si nous nous intéressons maintenant à une molécule au lieu d'un atome, la situation devient plus complexe. En effet, en plus des deux niveaux électroniques impliqués ($\text{OH}(X^2\Pi)$ et $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$), il faut prendre en compte la présence des niveaux vibrationnels et rotationnels à travers les taux de Transfert d'Énergie Vibrationnelle (VET) et les taux de Transfert d'Énergie Rotationnelle (RET).

Modèle de la molécule à deux niveaux électroniques. Le modèle le plus simple pour la molécule consiste à considérer les niveaux vibrationnels gelés

(VET=0), et à ne prendre en compte que les niveaux rotationnels de chaque niveau électronique. Ce modèle est présenté sur la figure 3.25 et permet de prendre en compte les coefficients de Transfert d'Energie Rotationnelle (RET).

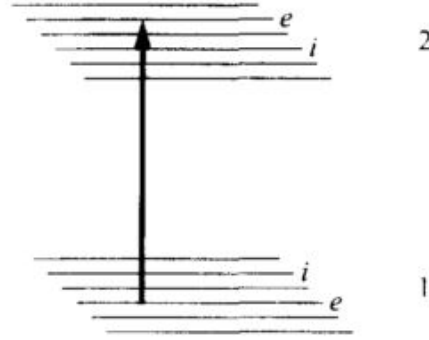


FIGURE 3.25 – Le modèle de la molécule à deux niveaux électroniques. Image tirée de Daily (1997).

Dans cette situation, nous introduisons les coefficients α et β définis comme :

$$\alpha = \frac{n_1(laser)}{n_1}, \quad (3.22)$$

où n_1 est la population totale de l'état électronique 1, OH(X), et $n_1(laser)$ est la population du niveau rotationnel spécifiquement pompé par le laser, et

$$\beta = \frac{n_2(laser)}{n_2}, \quad (3.23)$$

où n_2 est la population totale de l'état électronique 2, OH(A), et $n_2(laser)$ est la population du niveau rotationnel spécifiquement peuplé par le laser. La population totale de OH est toujours notée n_{tot} . Nous pouvons nous intéresser à deux limites, comme dans le cas de l'atome à deux niveaux : l'excitation faible et l'excitation forte. En se plaçant dans la limite faible, nous trouvons (Daily (1997), eq. (157)) :

$$n_2 = n_{tot} \frac{\alpha}{\beta} Y \frac{W_{12}}{A_{21}(laser)} \quad (3.24)$$

avec

$$Y = \frac{A_{21}(laser)}{Q_{eff} + A_{21}(laser)} \quad (3.25)$$

appelé rendement de fluorescence, $A_{21}(laser)$ est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée du niveau rotationnel pompé par le laser, et Q_{eff} est le quenching effectif défini à l'équation (154) de Daily (1997). Le signal est donc proportionnel à l'intensité de l'excitation laser.

Si nous nous plaçons maintenant dans la limite d'une excitation forte, nous trouvons :

$$n_2 = \frac{\alpha/\beta}{\alpha/\beta + g_1/g_2} \cdot n_{tot} \quad (3.26)$$

où g_1 et g_2 sont les dégénérescences du niveau fondamental et du niveau excité respectivement, couplés à l'excitation laser. Le signal de fluorescence ne dépend plus ici de l'intensité de l'excitation laser.

Nous avons donc comme pour l'atome à deux niveaux un régime linéaire et un régime saturé. En l'absence d'excitation laser, α/β vaut 1. L'excitation laser a tendance à dépeupler le niveau fondamental, et donc à diminuer α et à peupler le niveau excité, et donc à augmenter β . La valeur de α/β diminue donc fortement. Si le modèle de l'atome à deux niveaux est utilisé, un biais non quantifiable est introduit, c'est pour cette raison qu'il n'est pas possible d'utiliser le modèle de l'atome à deux niveaux pour mesurer la densité absolue de la molécule OH. Cependant, pour effectuer une mesure relative de la densité de OH en régime saturé, une application relativement courante de la LIF, les deux modèles sont équivalents. C'est pourquoi le modèle de l'atome à deux niveaux est souvent mentionné.

Modèle à 8 niveaux vibrationnels. Dans le cas de la molécule OH, la transition excitée est usuellement : $(X^2\Pi, v'' = 0) \rightarrow (A^2\Sigma^+, v' = 1)$. Dans cette situation, il est intéressant de considérer l'effet du Transfert d'Énergie Vibrationnelle (VET). Campbell a étudié pour cela un modèle à 8 niveaux vibrationnels présenté sur la figure 3.26 (Campbell (1982)).

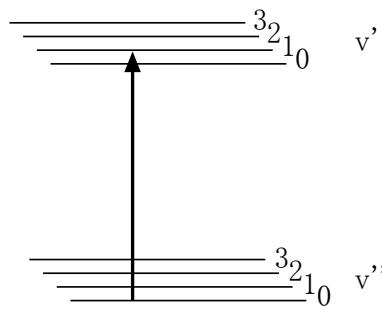


FIGURE 3.26 – Le modèle à 8 niveaux vibrationnels. Image adaptée de Daily (1997).

Dans ce modèle, les Transferts d'Énergie Rotationnelle (RET) sont supposés très rapides par rapport aux transferts vibrationnels pour permettre la résolution numérique des calculs. L'étude de Campbell dans le cadre d'une combustion typique à une température de 2000 K conclut que nous ne pouvons pas ignorer les transferts vibrationnels à pression atmosphérique, comme le

montre la figure 3.27. Il faut donc prendre en compte la fluorescence provenant de $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ $v' = 1$ et $v' = 0$ et utiliser un système de détection sensible à l'émission des bandes (0,0) et (1,1) de OH. L'étude conclut aussi que les transferts vers $v' = 2$ et $v' = 3$ sont faibles, et que l'on peut donc négliger l'émission des bandes (2,2) et suivantes.

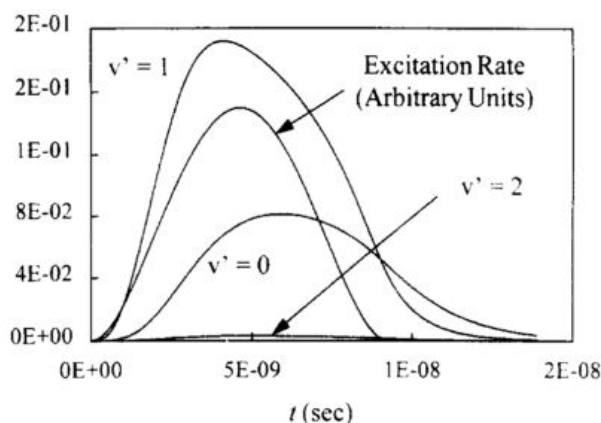


FIGURE 3.27 – Populations des différents niveaux vibrationnels de $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ en fonction du temps pendant une excitation laser de 5 ns. Modèle à 8 niveaux vibrationnels. Image tirée de Daily (1997).

Prédissociation La dernière caractéristique importante dans le cas de la LIF OH est la prédissociation. Le diagramme des niveaux d'énergie de OH, présenté sur la figure 3.28, montre que le niveau électronique prédissocié $4\Sigma^-$ croise la courbe de potentiel de $A^2\Sigma^+$ au niveau $v' = 3$.

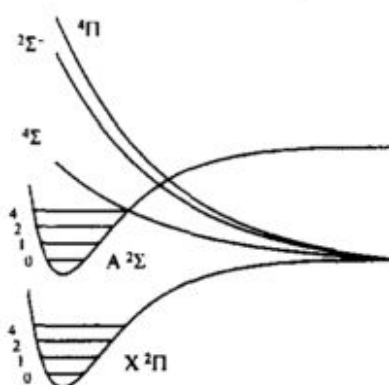


FIGURE 3.28 – Diagramme des niveaux d'énergie de OH.

En conséquence, une partie des molécules de OH excitées au niveau vibrationnel $v' = 3$ va changer d'état électronique et se dissocier. Le taux de prédissociation

est extrêmement rapide, de l'ordre de $0,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (Jeffries et al. (1992)). Il y a donc un dépeuplement de ce niveau vibrationnel qui va être compensé par les réactions chimiques. Cependant, ces réactions s'équilibrent avec des temps caractéristiques de l'ordre de la microseconde à pression atmosphérique. Cela signifie que, aux temps caractéristiques de la LIF, cette perte n'est pas compensée. La predissociation peut être modélisée par un terme de perte pour le niveau vibrationnel $v' = 3$.

La photo-dissociation peut aussi amener une partie des molécules de OH excitées vers un niveau électronique supérieur ($^2\Sigma^-$ ou $^4\Pi$) via l'absorption d'un deuxième photon.

3.4.4.3 Stratégie de mesure

Commençons par rappeler que l'énergie radiative de la fluorescence Q_F est reliée à la densité des états électroniques excités $n_i(t)$ par la formule :

$$Q_F(t) = \epsilon \eta h \nu \Omega_c V_c \sum_{i,k} \frac{A_{ik}}{4\pi} \int_0^t n_i(\tau) d\tau \quad (3.27)$$

où ϵ est l'efficacité des optiques de collection, η est l'efficacité de la photocathode, $h\nu$ est l'énergie des photons du laser, Ω_c est l'angle solide défini par le système de collection et V_c est le volume de collection. Nous avons ici fait l'hypothèse que le détecteur a une réponse identique pour toutes les longueurs d'ondes. Les indices couvrent toutes les transitions détectées, avec i pour l'état haut et k pour l'état bas.

Dans le modèle de la molécule à deux niveaux, l'énergie radiative détectée devient :

$$Q_F = C \times n_2 \quad (3.28)$$

avec

$$C = \epsilon \mu h \nu \Omega_c V_c \frac{A_{21}}{4\pi} \tau_S \quad (3.29)$$

et τ_S le temps de mesure. Avec ces hypothèses et l'équation 3.26, nous obtenons pour la limite en régime saturé la formule :

$$Q_F = C \frac{\alpha/\beta}{\alpha/\beta + g_1/g_2} n_{tot} \quad (3.30)$$

Notons que pour connaître la densité du radical OH il faut connaître les coefficients collisionnels pour évaluer le terme α/β . De plus, en raison de la predissociation, une partie de OH se dissocie. La fraction dissociée est proportionnelle

à la fraction de population transférée au niveau vibrationnel $v' = 3$. Le taux de VET dépend de l'espèce majoritaire qui entre en collision avec OH(A). Dans le cas d'une décharge dans la vapeur d'eau pure, l'espèce majoritaire est H_2O dont le taux de transfert d'énergie vibrationnel vaut $7,3 \times 10^{-17} m^3/s$ (Dilecce and De Benedictis (2011)). Cette dissociation va modifier la densité de OH, n_{tot} , et nous allons finalement mesurer n_{tot}^* défini par :

$$n_{tot}^* = n_{tot}(1 - x) \quad (3.31)$$

où x est la fraction de OH dissocié par l'excitation laser. Nous ne pouvons donc pas obtenir de mesure quantitative sans connaître le taux de predissociation. Cependant, la fraction dissociée par le laser est constante pour une énergie d'excitation donnée. Nous avons donc accès à la densité relative du radical OH. Ainsi, la relation :

$$\frac{Q_F(t_1)}{Q_F(t_2)} = \frac{n_{tot}(t_1)}{n_{tot}(t_2)} \quad (3.32)$$

est vérifiée, et nous permet d'accéder à l'évolution relative de la densité de OH.

3.4.4.4 Dispositif expérimental

Pour étudier le radical OH, nous avons réalisé le montage présenté sur la figure 3.29. Nous avons utilisé une nappe laser, obtenue à l'aide d'un jeu de lentilles cylindrique (L_{cyl}) et sphérique (L_{sph}) UV en quartz ($f_{cyl} = 300$ mm, $f_{sph} = 500$ mm). Le plan laser est de dimension 5 mm \times 0.25 mm au niveau des électrodes, centré entre les deux électrodes.

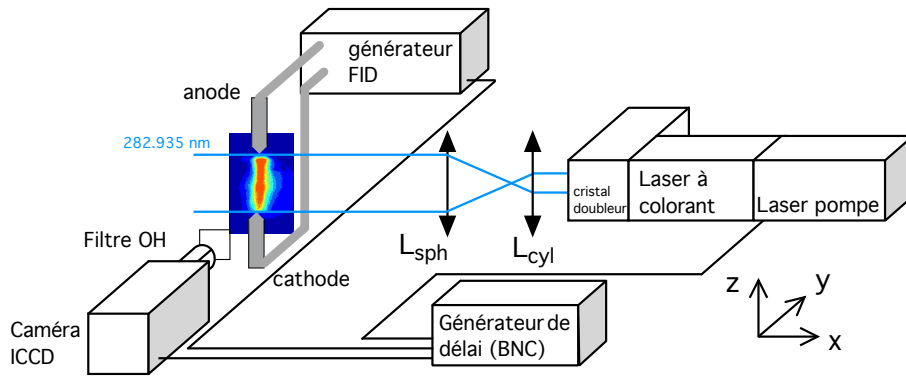


FIGURE 3.29 – Montage optique du dispositif de PLIF.

Le laser utilisé pour exciter le radical OH est un laser à colorant doublé (Continuum ND6000) utilisant de la Rhodamine 590 comme colorant, et pompé par un laser Nd :YAG (Continuum Precision) à 532 nm. Le laser a une cadence de

répétition de 10 Hz et une durée d'impulsion de FWHM 6 ns. Les mesures de LIF sont synchronisées avec la décharge plasma grâce à un boîtier BNC identique à celui présenté au paragraphe 3.4.1. Le signal de fluorescence est collecté par une caméra ICCD semblable à celle utilisée pour la visualisation directe, équipée d'un objectif UV (Nikkor-UV 105 mm f/4.5) et d'un filtre passe-bande de 10 nm centré à 313 nm (modèle 2BPA313-88SA-02, *Asahi Spectra Co.*). Le temps d'exposition est de 50 ns, et chaque image est moyennée sur 1000 impulsions.

En général, la LIF-OH à une seule longueur d'onde consiste en l'excitation d'un niveau rovibrationnel ($v' = 0, J'$) de l'état électronique fondamental $X^2\Pi$ vers un des niveaux rovibrationnels ($v'' = 1, J''$) de l'état électronique excité $A^2\Sigma^+$. La transition $Q_1(6)$ ⁹ de la bande $A^2\Sigma - X^2\Pi$ (1-0) à 282.935 nm a été utilisée dans ce travail. Cette transition est souvent utilisée car elle vérifie les critères suivants, définis par Croonenbroeck (1996) : raie isolée, coefficient d'Einstein d'absorption élevé, population indépendante de la température (la population de l'état doit être peu sensible aux variations de température afin de minimiser les corrections), excitation/détection spectralement décalées. Pour avoir accès à la densité relative des radicaux OH, nous avons travaillé en mode saturé, c'est-à-dire que le signal de fluorescence est décorrélié de l'énergie de la nappe laser. Pour nous en assurer, nous avons étudié le régime de fluorescence. La figure 3.30 présente le changement de régime de LIF pour le radical OH.

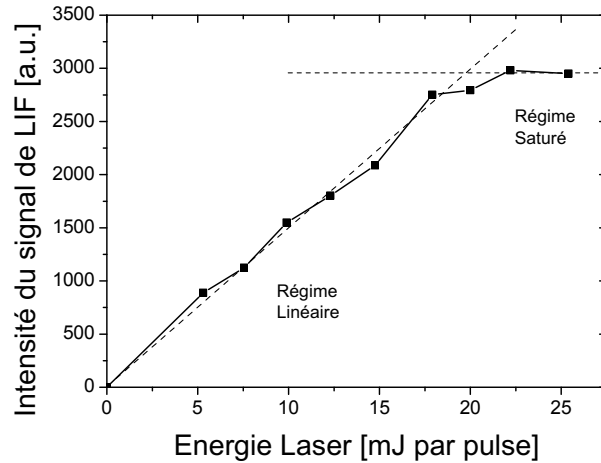


FIGURE 3.30 – Régime de fluorescence en fonction de l'énergie laser incidente.

9. Notation de Hund cas (b), $N=6$. Avec les notations de Hund cas (a), on obtient $J=6,5$.

3.4.5 LIF-OH à 2 couleurs

Un des avantages de la LIF est que nous pouvons sélectionner la transition excitée par le laser. Cette liberté peut être mise à profit pour sonder différentes raies rotationnelles du radical OH et ainsi remonter à une population relative des états et donc à une température. Cette technique s'appelle la thermométrie par LIF-OH à deux couleurs, car deux longueurs d'onde différentes sont utilisées. Cette technique a été largement utilisée en combustion ces dernières années, en raison de l'abondance du radical OH lors de la combustion (Cattolica (1981); Bruchhausen et al. (2004); Saiki et al. (2011)). Plus récemment, cette technique a aussi été appliquée aux décharges plasmas par Yin et al. (2013) et Verreycken et al. (2012), principalement dans de l'air et des mélanges air/combustible gazeux.

Principe de la LIF-OH à 2 couleurs

Le principe de la LIF à 2 couleurs est de sonder deux niveaux rotationnels différents de OH pour remonter à une température rotationnelle. En supposant une répartition de Boltzmann des niveaux rotationnels, nous pouvons réécrire la formule 3.15 en remplaçant n_{tot} par $n_{OH} \times f_B$, où n_{OH} représente la densité totale des radicaux OH, et le facteur de Boltzmann f_B correspond à la population du niveau rotationnel étudié pour une température T_{rot} donnée :

$$f_B \propto \exp\left(-\frac{E_{J''}}{k_b T_{rot}}\right), \quad (3.33)$$

où $E_{J''}$ est l'énergie rotationnelle du niveau inférieur étudié (tirée de Goldman and Gillis (1981)), et k_b la constante de Boltzmann. Le signal de fluorescence S_{fi} correspondant à l'excitation du niveau rovibrationnel ($v'' = 0, J''_i$) de l'état électronique OH($X^2\Pi$) peut donc être exprimé de la manière suivante :

$$S_{fi} \propto n_{OH} (2J''_i + 1) B_i I_{laser,i} \exp\left(-\frac{E_{J''_i}}{k_b T_{rot}}\right). \quad (3.34)$$

Dans cette expression, B_i correspond au coefficient d'Einstein d'absorption, et $I_{laser,i}$ à l'intensité du laser. En utilisant deux états rotationnels différents 1 et 2, la température s'exprime de la manière suivante :

$$T_{rot}(OH) = \frac{\Delta E}{k_b} \left[\ln \left(\frac{S_{f1} I_{laser,2} B_2 (2J''_2 + 1)}{S_{f2} I_{laser,1} B_1 (2J''_1 + 1)} \right) \right]^{-1}. \quad (3.35)$$

où $\Delta E = E_{J''_2} - E_{J''_1}$, la différence d'énergie entre les deux niveaux inférieurs rotationnels. Ainsi, en faisant l'hypothèse que la température rotationnelle est en équilibre avec la température translationnelle, nous obtenons une mesure locale de la température du gaz. De plus, en travaillant en PLIF, nous avons accès à une cartographie 2D de la température.

Choix des raies d'excitation

Contrairement à la LIF à une seule couleur, nous allons rechercher un couple de raies correspondant à des niveaux dont la population est sensible à la température. Pour choisir un couple de raies, deux grandeurs sont essentielles : la température caractéristique du couple, et la sensibilité du rapport des intensités à la température. En effet, le choix des longueurs d'onde dépend de la plage de température à étudier, et nécessite une bonne sensibilité sur toute la gamme.

Pour un couple $(\lambda_1; \lambda_2)$, la température caractéristique est définie comme la température obtenue quand le signal de fluorescence obtenue à λ_1 est égal au signal de fluorescence obtenue à λ_2 , pour une même intensité du laser. Ainsi la température caractéristique est obtenue à partir de l'équation 3.35, en posant $S_{f1}=S_{f2}$ et $I_{laser,2}=I_{laser,1}$. C'est donc uniquement une fonction de $E_{J''_1}$, $E_{J''_2}$, B_1 , B_2 , J''_1 et J''_2 :

$$T_{carac}(\lambda_1; \lambda_2) = \frac{E_{J''_2} - E_{J''_1}}{k_b} \left[\ln \left(\frac{B_2 2J''_2 + 1}{B_1 2J''_1 + 1} \right) \right]^{-1}. \quad (3.36)$$

Dans la communauté de la combustion, le couple le plus utilisé est $P_1(7.5)$ ¹⁰ à 283.017 nm et $Q_2(10.5)$ à 283.086 nm (Saiki et al. (2011)), pour sa très grande sensibilité aux températures autour de 2000 K. La table 3.3 présente les caractéristiques physiques du couple $P_1(7.5)/Q_2(10.5)$, et on retrouver bien une température caractéristique adaptée à des températures typiques de combustion.

TABLE 3.3 – *Caractéristiques physiques des deux couples utilisés.*

	λ [nm]	J	B [$m^2 J^{-1} s^{-1}$]	$\Delta E/k_B$ [K]	T_{carac} [K]
$P_1(7.5)$	283.017	7.5	$5.2 \cdot 10^8$	2052	2093
$Q_2(10.5)$	283.086	10.5	$10.08 \cdot 10^8$		
$Q_2(4.5)$	285.233	4.5	$9.013 \cdot 10^8$	604	1109
$Q_1(7.5)$	285.193	7.5	$9.710 \cdot 10^8$		

Le second critère de sélection d'un couple de raie dans le cadre d'une mesure de LIF à 2 couleurs est la sensibilité du rapport des intensités à la température. En effet, pour diminuer les sources d'erreurs, le système d'acquisition doit rester identique. Le critère limitant provient alors de la détection des signaux. Pour diminuer les erreurs dues au bruit, il faut se placer dans une situation où l'intensité du signal de fluorescence obtenue pour chaque longueur d'onde est du même ordre de grandeur.

10. Notation de Hund cas (b), $J=7,5$. Nous avons besoin de la valeur de J dans l'éq 3.35

La figure 3.31 présente, en rouge pour le couple $P_1(7.5)/Q_2(10.5)$, l'évolution du rapport des intensités observé en fonction de la température mesurée. Avec le couple $P_1(7.5)/Q_2(10.5)$, il est très difficile de mesurer une température du gaz à basse température, car la différence d'intensité entre les deux signaux devient très grande (par exemple, $I_1/I_2 \sim 100$ pour $T = 500$ K). Or dans notre cas, des mesures préliminaires ont montré que la température du gaz au début de la décharge NRP se situait aux alentours de 600 K.

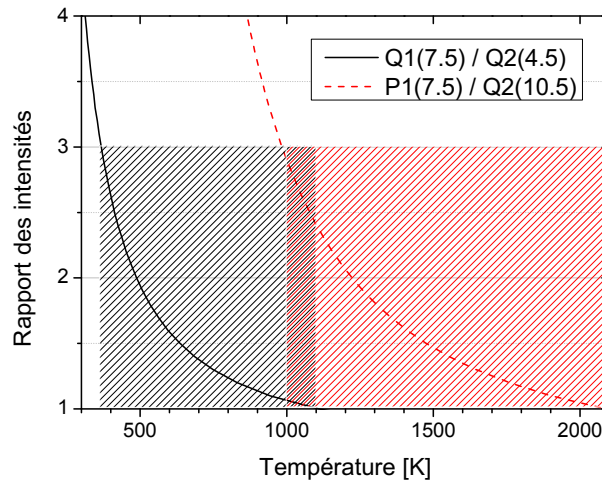


FIGURE 3.31 – Dépendance des deux couples de longueurs d'onde à la température, avec le domaine de validité associé.

Une étude a été menée pour déterminer les longueurs d'ondes à utiliser dans notre situation, où la température varie sur une large plage de température (500-2000 K). Pour déterminer les raies d'absorption les plus adaptées au domaine de température considéré, nous avons réalisé une étude du spectre d'absorption du radical OH dans la bande $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (1-0) entre 280 et 290 nm avec le logiciel LIFBASE (Luque and Crosley (1999)). Le logiciel a été utilisé pour étudier la température caractéristique et la sensibilité de nombreux couples de raies. L'objectif était d'identifier un couple capable de mesurer des températures de 500 à 2000 K, avec un rapport $I_1/I_2 \leq 3$. Le critère $I_1/I_2 \leq 3$ a été établi expérimentalement à partir d'une étude préliminaire avec le couple $P_1(7.5)/Q_2(10.5)$ pour conserver un rapport signal-sur-bruit (S/N) satisfaisant ($S/N > 2$). Il n'a pas été possible de trouver un couple de longueurs d'onde unique pour toute la gamme de 500 à 2000 K. Nous avons donc opté pour le couple $Q_1(7.5)$ à 285.193 nm et $Q_2(4.5)$ à 285.233 nm en complément du couple $P_1(7.5)/Q_2(10.5)$. Ce couple présente une température caractéristique de 1180 K (Tab. 3.3), ce qui autorise une mesure très précise à basse température. Le domaine de validité de chaque couple est représenté avec des hachures sur la figure 3.31. Par ailleurs, le choix de ces deux couples permet d'avoir une zone de température commune aux 2 couples, ce qui permet de vérifier la cohérence des mesures.

Calibration de la PLIF à 2 couleurs

Pour valider la mesure de température par PLIF à 2 couleurs, une mesure a été effectuée sur une flamme laminaire de bec Bunsen prémélangée CH_4 -Air à une richesse de 0,89. Pour cette mesure de validation, le bec Bunsen a été placé à la place du réacteur. La figure 3.32 présente une image de chimiluminescence OH après une transformation d'Abel. La flèche blanche représente la zone à travers laquelle passe la nappe laser (10 mm de haut dans ce cas). Sur cette image, nous visualisons une forte émission du front de flamme et une émission plus faible des gaz brûlés.

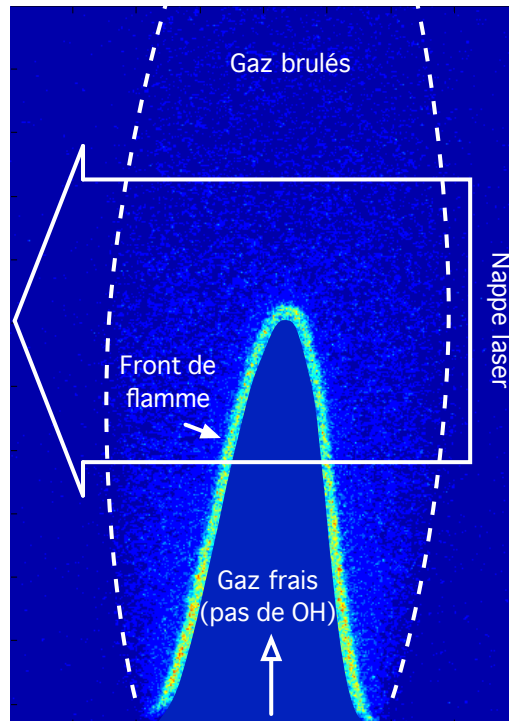


FIGURE 3.32 – Chimiluminescence OH après inversion d'Abel - flamme de bec Bunsen prémélangée CH_4 -Air à une richesse de 0,89, $P = 1 \text{ atm}$, $T_{\text{gaz frais}} = 293 \text{ K}$.

La flamme de prémélange a une richesse de 0,89 et la vitesse de l'écoulement à la sortie du Bec est de 1,96 m/s. Dans ces conditions, il est possible de calculer la température adiabatique de flamme, par exemple grâce au logiciel en ligne du Cerfacs *Adiabatic Flame Temperature Calculator*¹¹. Ce calcul nous donne ici une température de 2117 K, et nous savons que la température du front de flamme est proche de cette température si les pertes thermiques sont négligeables (c.à.d, loin des parois et pour un étirement et une courbure raisonnables).

11. <http://elearning.cerfacs.fr/combustion/tools/adiabaticflametemperature>

La mesure de température par PLIF à 2 couleurs se déroule en deux étapes : il faut d'abord faire l'acquisition de l'image de LIF pour chaque longueur d'onde (figure 3.33 (a) et (b)), puis effectuer le rapport de l'intensité pour chaque pixel pour en déduire la température. La zone de réponse sur l'image de LIF est la même pour les deux longueurs d'onde, mais l'intensité est différente. Nous travaillons ici avec une intensité laser faible (5 mJ/impulsion) pour se placer en régime linéaire pour chacune des longueurs d'onde, ce qui explique que les inhomogénéités de la nappe laser soit fortement visibles.

La température mesurée avec le couple $P_1(7.5)$ et $Q_2(10.5)$ est présentée sur la figure 3.33 (c). Il n'y a pas d'information dans les gaz frais car il n'y a pas de radicaux OH présents dans cette zone. Le front chaud correspond au front de flamme visualisé par chimiluminescence sur la figure 3.32. La température chute ensuite rapidement dans les gaz brûlés pour atteindre un plateau autour de 1200 K. La température mesurée le long du front de flamme est proche de la température adiabatique de flamme, ce qui nous permet de valider la mesure de température par PLIF à 2 couleurs, et d'estimer l'incertitude à ± 100 K.

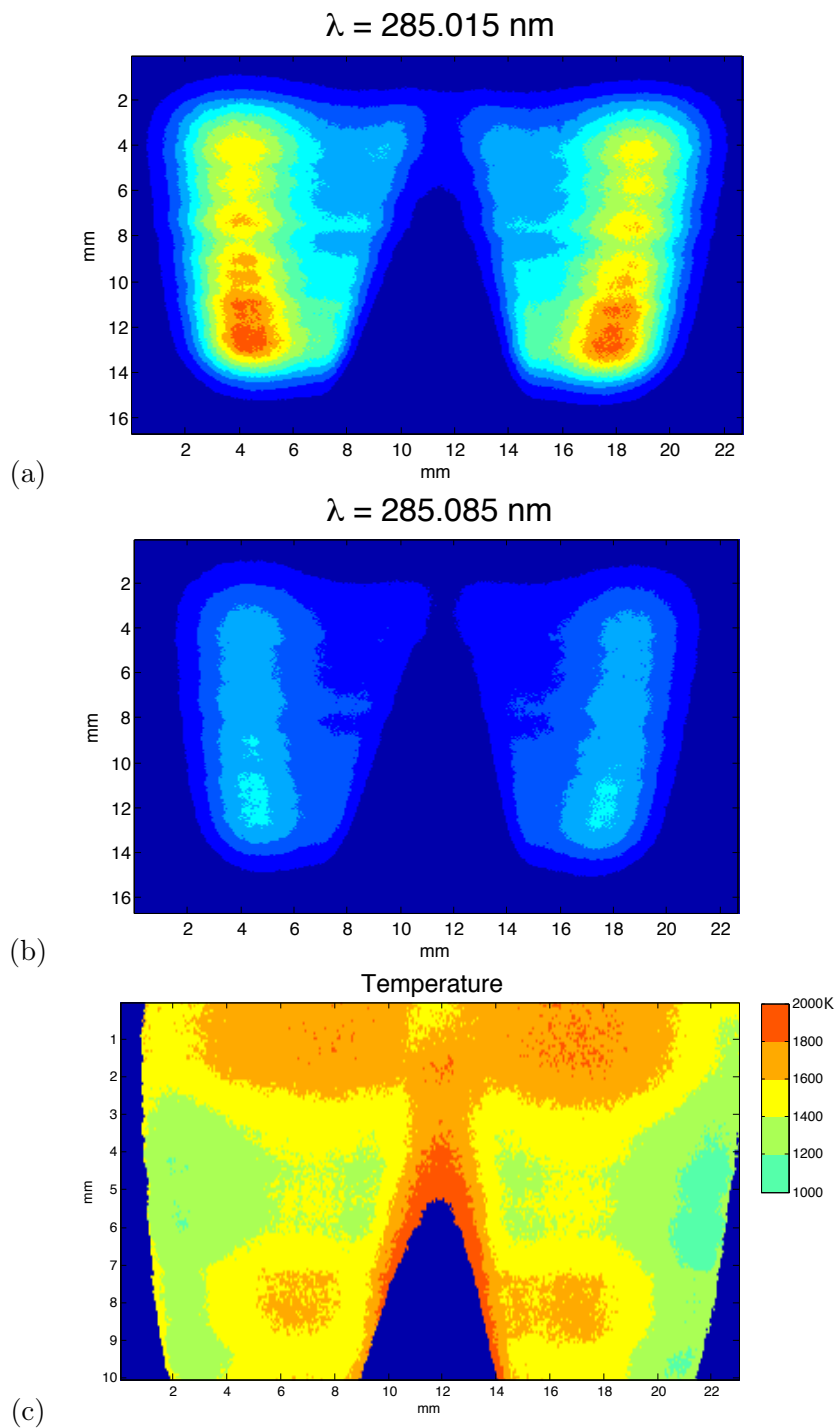


FIGURE 3.33 – Mesures de PLIF-OH sur un bec bunsen avec une flamme laminaire prémélangée pour calibration : (a) - Signal de PLIF suite à l'excitation de la raie $P_1(7.5)$ (b) - Signal de PLIF suite à l'excitation de la raie $Q_2(10.5)$. Intensité normalisée sur la même échelle. (c) - Champ de température obtenu avec le couple $P_1(7.5)$ et $Q_2(10.5)$

3.5 Dispositif expérimental pour la Chromatographie en phase gazeuse

Le dernier dispositif expérimental utilisé dans cette thèse a été mis en place pour la caractérisation des gaz stables produits par la décharge. Il s'agit de la chromatographie en phase gazeuse. La chromatographie en phase gazeuse permet d'utiliser une phase mobile gazeuse et d'en identifier la composition. Elle possède de nombreux avantages qui en font une méthode d'analyse de choix dans les laboratoires : grande efficacité à grand débit de gaz vecteur, sensibilité, outils de programmation de température, il n'est pas nécessaire d'optimiser la phase mobile, et il est facile de la coupler à des méthodes d'analyse telles que la détection de conductivité thermique. Ses limitations sont l'absence de résolution spatiale et sa faible résolution temporelle (~ 10 min).

Le dispositif de chromatographie ici utilisée se compose d'un chromatographe en phase gazeuse (*Gas Chromatograph*, soit GC) et d'un détecteur de conductivité thermique (*Thermal Conductivity Detector*, soit TCD). Le GC est composé d'un injecteur et d'un four à programmation de température, contenant une colonne semi-remplie de la phase stationnaire (*packed column*). La différence d'affinité et de propriétés physiques et chimiques de chacune des molécules du mélange sera alors effective pour une séparation molécule par molécule de ce mélange, lorsqu'il migrera au travers de la colonne, poussé par un gaz vecteur neutre (argon, hélium ou hydrogène). Chaque molécule est caractérisée par son temps de rétention, celui-ci étant identique pour chaque molécule dans des conditions similaires. Chaque molécule éluée est alors envoyée dans le détecteur, en l'occurrence un détecteur de conductivité thermique. Ce détecteur est sensible aux changements de la conductivité thermique de l'effluent de la colonne en le comparant à un débit de référence du gaz vecteur, grâce à un pont de Wheatstone présenté sur la figure 3.34.

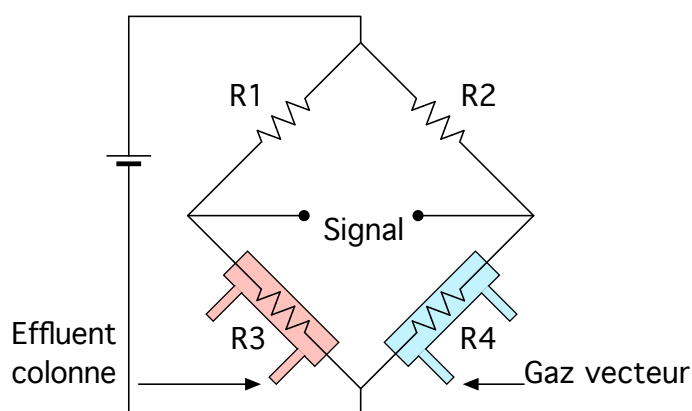


FIGURE 3.34 – Fonctionnement du TCD, sur le principe du pont de Wheatstone.

Les composés que nous cherchons à détecter ont une conductivité thermique nettement supérieure à celle du gaz vecteur : 168.35 mW/(m.K) pour H₂,¹² 24.24 mW/(m.K) pour O₂, à comparer à 16.36 mW/(m.K) pour l'Argon, le gaz vecteur dans notre cas. Quand les molécules sont éluées de la colonne, la conductivité thermique des effluents augmente et le signal est enregistré. Pour réduire les problèmes d'interférences dus à la présence d'azote, le système a été purgé avec de l'argon avant chaque expérience.

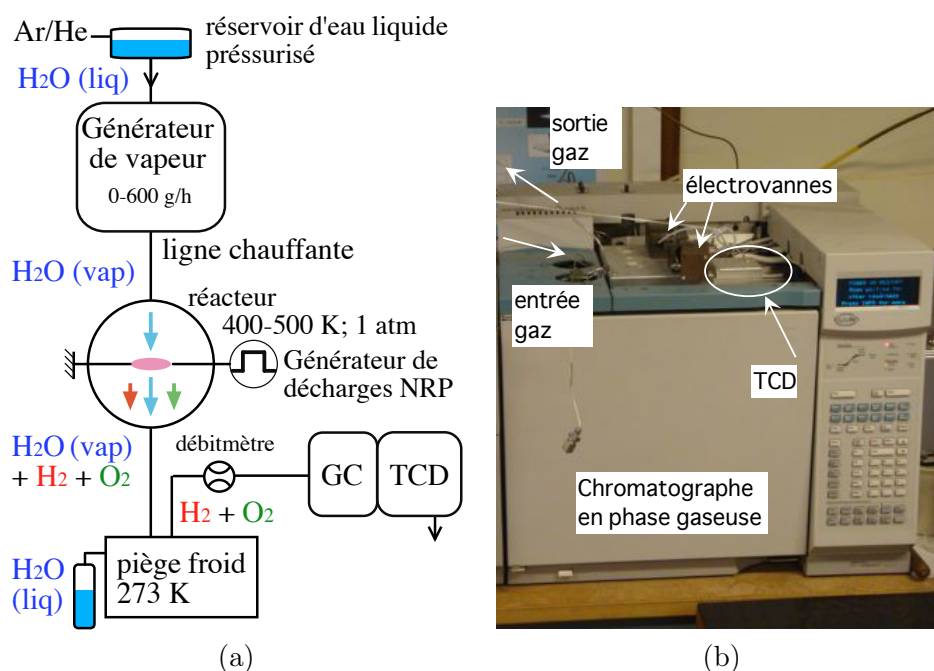


FIGURE 3.35 – (a) - Diagramme schématisé de la circulation des gaz dans l'expérience de chromatographie. (b) - Photographie du Chromatographe et du TCD.

La circulation des gaz est résumée sur le diagramme de la figure 3.35 (a). La concentration des espèces chimiques stables a été mesurée avec un chromatographe en phase gazeuse Agilent 6890A, en photographie sur la figure 3.35 (b) et équipé d'une colonne micro-packed Restek 100/120 Shincarbon ST 2 m × 1 mm, ainsi que d'un détecteur de conductivité thermique. Le gaz vecteur choisi est l'argon en raison de sa conductivité thermique éloignée de celle de H₂ et O₂, les gaz que nous cherchons à détecter et quantifier. Pour effectuer une mesure à la sortie du réacteur, il faut s'affranchir de la vapeur d'eau qui représente 99% des gaz en sortie, et qui saturerait complètement la mesure. Ainsi, un système de piège à froid pour condenser la vapeur d'eau a été mis en place. Ce piège se compose d'un réfrigérant à spires de Dimroth de longueur utile 400 mm et d'une ampoule à décanter de 1000 ml, munie d'un robinet en PTFE. Le refroidissement s'effectue par une circulation d'eau à température ambiante.

12. <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp>

Le GC a été modifié pour ajouter sur la ligne de prélèvement deux électrovannes. Cette modification permet de contrôler la quantité de gaz injecté dans le GC, et donc de remonter à une mesure quantitative de H_2 et O_2 .

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le matériel utilisé au cours de cette thèse, ainsi que les méthodes de post-traitement des données. Nous allons maintenant passer à la caractérisation des décharges NRP.

Chapitre 4

Caractérisation des décharges NRP dans H₂O vapeur

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous attacher à décrire et caractériser les décharges NRP dans la vapeur d'eau. Le comportement de ces décharges est connu dans l'air préchauffé (Packan (2003); Pai (2008)), ainsi qu'à température ambiante (Rusterholtz (2012)). Cependant, de nombreuses applications n'ont pas lieu dans l'air pur : la combustion assistée par plasma (Pilla (2008); Lacoste et al. (2013)), les applications médicales (Beebe and Schoenbach (2005)), les procédés de décontamination (Vernier et al. (2003)) ou les traitements de surface (Massines et al. (2003)). Le point commun de tous ces exemples est la présence plus ou moins importante de vapeur d'eau dans le gaz où se produit la décharge. À notre connaissance, aucune étude fondamentale n'a été effectuée sur les décharges NRP dans la vapeur d'eau pure.

Pour caractériser l'action des décharges NRP dans la vapeur d'eau, nous allons d'abord présenter les différents régimes de décharge, et les conditions dans lesquelles ils peuvent être obtenus (section 4.2). Pour cela, nous reviendrons brièvement sur les résultats obtenus dans l'air (section 4.2.1). Nous présenterons ensuite le spectre d'émission caractéristique d'une décharge dans la vapeur d'eau ainsi que son évolution temporelle (section 4.3). Enfin, nous nous intéresserons aux produits à longue durée de vie créés par la décharge (section 4.4).

4.2 Régimes de décharge

Pour présenter les différents régimes de décharge observés dans la vapeur d'eau, nous allons d'abord rappeler rapidement les résultats obtenus dans l'air pour identifier les différents comportements que nous nous attendons à observer (section 4.2.1). Nous présenterons ensuite les premières visualisations de décharge NRP dans la vapeur d'eau (section 4.2.2) et la description des trois régimes observés. Pour aller plus loin dans la caractérisation de ces décharges, nous allons nous intéresser à leur comportement en termes de tension et de courant, dans la section 4.2.3. Nous allons ensuite nous intéresser à l'énergie déposée dans le gaz dans la section 4.2.4 pour ces trois régimes, et enfin établir des cartographies des régimes en fonction de la distance, la température et la fréquence de répétition, dans la section 4.2.5.

4.2.1 Les décharges Nanosecondes Répétitives Pulsées (NRP) dans l'air

Les décharges NRP sont étudiées par de nombreuses équipes depuis une décennie car elles sont une méthode très efficace d'obtention de plasmas d'air, froids, à la pression atmosphérique. La stratégie pour générer ces plasmas froids à pression atmosphérique est présentée sur la figure 4.1 (Kruger et al. (2002); Packan (2003)). Elle consiste à appliquer un fort champ électrique pour ioniser efficacement le gaz puis à stopper très rapidement ce champ électrique pour éviter le passage à l'arc. Le champ électrique réduit appliqué peut atteindre des

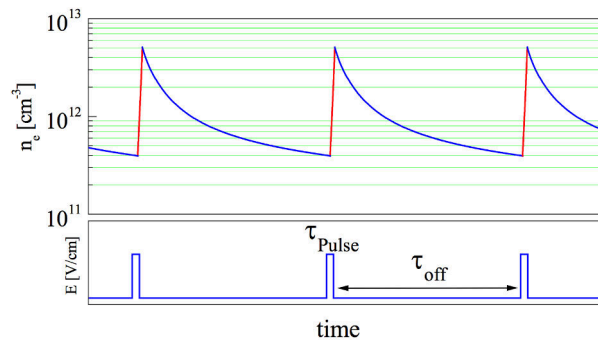


FIGURE 4.1 – Stratégie des décharges NRP pour générer un plasma d'air froid à pression atmosphérique. Densité électronique et champ électrique en fonction du temps pour trois impulsions. Image tirée de la thèse de Denis Packan (2003).

valeurs de l'ordre de 100 à 300 Td ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V.cm}^2$) sans passage à l'arc, et donc sans fort chauffage du gaz. Cette valeur de champ électrique réduit permet d'optimiser l'efficacité d'ionisation par les collisions inélastiques $e^- + \text{N}_2$

et $e^- + O_2$, ainsi que l'excitation des niveaux électronique de N₂ et O₂, comme le montre la figure 4.2. La part d'énergie déposée dans les modes de vibration est minimisée.

Le second paramètre est la fréquence de répétition de ces impulsions. Il faut ajuster la durée entre deux impulsions de manière à ce qu'elle soit plus courte que le temps de recombinaison des espèces actives. Ces temps de recombinaison dépendent fortement de la température, c'est pourquoi les premières études ont été effectuées à 2000 K, température pour laquelle la recombinaison des espèces excitées est plus lente qu'à température ambiante.

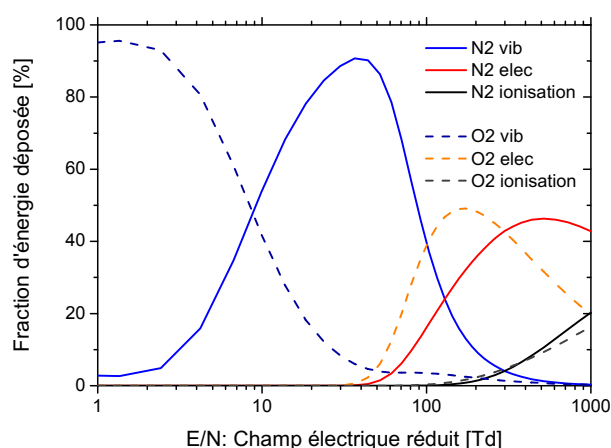


FIGURE 4.2 – Fraction d'énergie dissipée par électron dans les différents modes d'excitation de l'air, en fonction du champ électrique réduit. Simulation effectuée avec le logiciel Bolsig et la base de donnée de Phelps avec 80 % N₂ - 20 % O₂.

Suite à ce travail, Pai a mis en évidence l'existence de trois régimes distincts (Couronne, Glow et Spark) dont nous présentons les caractéristiques principales dans la table 4.1.

TABLE 4.1 – Caractéristiques des régimes de décharge NRP dans l'air. Table adaptée de la thèse de Diane Ruzterholtz (2012)

Régime de décharge NRP	Énergie déposée par impulsion	Chauffage du gaz
Couronne	< 10 μJ	≈ 0
Glow	10-100 μJ	< 200 K
Spark	1-100 mJ	2000-4000 K

Dans une configuration appropriée, en augmentant la tension appliquée aux bornes des électrodes, nous observons d'abord l'apparition d'une décharge couronne, ou *Corona*, à la pointe de l'anode (figure 4.3 à gauche). En continuant

d'augmenter la tension, le régime *Glow* se met en place. Il est illustré par l'image centrale de la figure 4.3. Enfin, pour une tension appliquée supérieure, nous obtenons le régime *Spark* (figure 4.3 à droite), caractérisé par une forte émission lumineuse et un bruit audible.

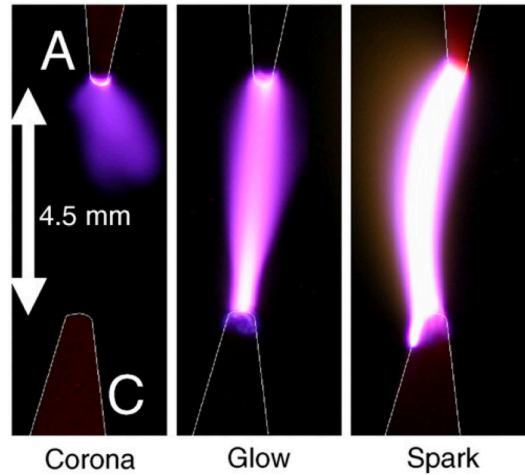


FIGURE 4.3 – Images de décharges Corona, Glow et Spark dans l'air à 1000 K, à pression atmosphérique, PRF = 10 kHz, distance inter-électrodes de 4,5 mm et vitesse de l'écoulement d'air de 1 m/s. Image tirée de la thèse de Dave Pai (2008).

Le régime couronne produit des espèces actives et ne produit presque aucun chauffage. Il dépose une énergie très faible dans le gaz. Le régime Glow dépose une énergie plus significative dans le gaz, sans toutefois augmenter notablement sa température. Le régime spark dépose beaucoup plus d'énergie dans le gaz mais au prix d'un échauffement important. Cet échauffement peut être bénéfique, dans le cas de la combustion assistée par plasma par exemple, ou extrêmement dommageable dans le cas d'un traitement de surface, et dans ce cas le régime glow peut être souhaitable.

Le groupe de l'École Centrale Paris a travaillé à réduire la température ambiante dans laquelle les décharges glow existent. La thèse de David Pai (2008) a permis d'étudier plus en détail ces décharges entre 700 et 1000 K, et celle de Diane Rusterholtz (2012) a étendu leur domaine d'existence jusqu'à 300 K.

4.2.2 Les décharges NRP dans la vapeur d'eau

Après avoir rappelé les régimes de décharges NRP dans l'air, nous passons maintenant à la présentation des régimes de décharges NRP dans la vapeur d'eau pure. Tout d'abord intéressons nous à la courbe de Paschen de la vapeur d'eau, ainsi qu'à la réaction $e^- + \text{H}_2\text{O}$, avant de conclure avec les images des

trois régimes observés.

Courbe de Paschen dans la vapeur d'eau

Pour déterminer les tensions à appliquer aux bornes des électrodes pour obtenir une décharge dans la vapeur d'eau, il est important de s'intéresser à la courbe de Paschen de la vapeur d'eau, c'est-à-dire à la tension de claquage nécessaire en fonction du produit pression-distance. La figure 4.4 présente les données synthétisées par Rain (2011) pour obtenir la courbe de Paschen de la vapeur d'eau, et la comparer à celle de l'air.

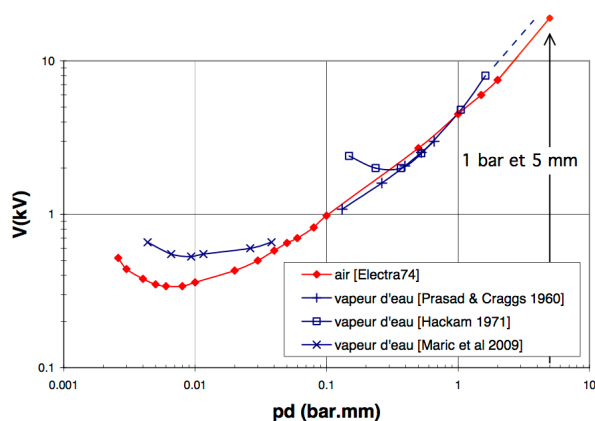


FIGURE 4.4 – Courbes de Paschen : tensions de claquage dans l'air sec à 20°C et dans la vapeur d'eau en fonction du produit pression-distance. Image adaptée de Rain (2011).

Nous pouvons voir que la tension à appliquer à l'espace inter-électrodes pour obtenir une décharge dans la vapeur d'eau est du même ordre de grandeur que dans l'air. Le champ de claquage dans l'air sec à 20°C à pression atmosphérique est de 31 kV/cm (Dakin et al. (1974)). La valeur dans la vapeur d'eau est très proche de celle de l'air, même si la valeur qui nous intéresse doit être extrapolée sur la figure 4.4. Il faut cependant garder à l'esprit que la démarche pour obtenir une courbe de Paschen consiste à obtenir un champ électrique le plus uniforme possible dans une configuration plan-plan, alors que les décharges NRP sont obtenues en configuration pointe-pointe, donc avec une augmentation importante du champ électrique local par effet de pointe. La tension à appliquer pour observer une décharge est donc plus faible que les valeurs présentées sur la figure 4.4, de l'ordre de 6 kV pour 1 bar et 5 mm.

Modes de répartitions de l'énergie

Considérons maintenant les modes de répartitions de l'énergie lors d'une réaction $e^- + \text{H}_2\text{O}$, selon la méthode présentée pour l'air à la figure 4.2. Nous avons effectué pour cela une simulation avec le logiciel Bolsig+¹, développé par Gerjan Hagelaar du Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), à l'Université Paul Sabatier (Hagelaar and Pitchford (2005)).

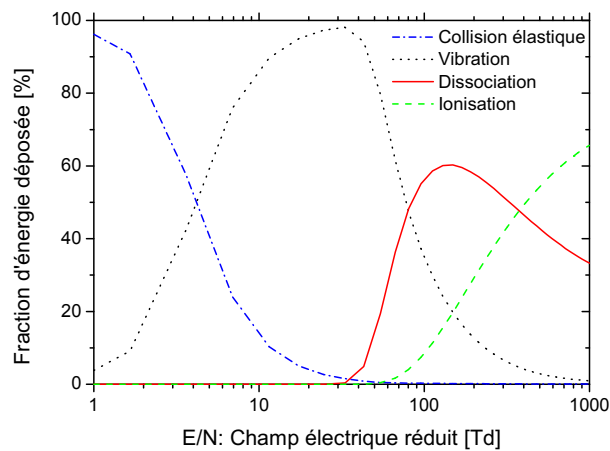


FIGURE 4.5 – Fraction d'énergie dissipée par électron dans les différents modes d'excitation de la vapeur d'eau, en fonction du champ électrique réduit. Simulation effectuée avec le logiciel Bolsig+ et la base de donnée de Morgan.

Pour effectuer la simulation présentée figure 4.5, nous avons utilisé les sections efficaces de collision $e^- + \text{H}_2\text{O}$ de la base de donnée de Morgan (Kinema Research & Software), qui reprend en particulier les valeurs de Itikawa and Nigél (2005), disponible sur le site internet LXcat², également développé au LAPLACE à Toulouse. Les tendances sont les mêmes que pour les décharges dans l'air : des collisions élastiques à faible énergie des électrons, suivies de collisions qui excitent les modes vibrationnels de l'eau. À partir de 80 Td, les phénomènes de dissociation de la molécule d'eau deviennent majoritaires, et c'est dans cette région que nous allons chercher à nous positionner. Si le champ électrique augmente encore, l'eau est principalement ionisée. Nous allons donc chercher, comme dans l'air finalement, à appliquer un champ électrique réduit compris entre 80 et 400 Td.

1. <http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/>

2. <http://fr.lxcat.net/home/>

Visualisation

Pour étudier les différents régimes de décharge, nous avons choisi une distance inter-électrodes de 5 mm, une température de 450 K (175°C), avec une fréquence de répétition des impulsions (PRF) de 30 kHz et un débit de 300 g/h. Dans cette configuration, nous avons augmenté la tension appliquée aux électrodes, en configuration pointe-pointe, et nous avons obtenu les régimes présentés sur la figure 4.6. Ces régimes sont visuellement identiques à ceux obtenus dans l'air. À faible tension, une décharge couronne apparaît à l'anode. En augmentant la tension, la décharge remplit tout l'espace inter-électrodes, et ce régime peu lumineux est nommé glow. Enfin, pour une tension plus élevée, la décharge transite vers le régime spark, beaucoup plus lumineux et sonore. Les deux premières photos sont moyennées sur 60000 décharges, et la dernière sur 10 décharges.

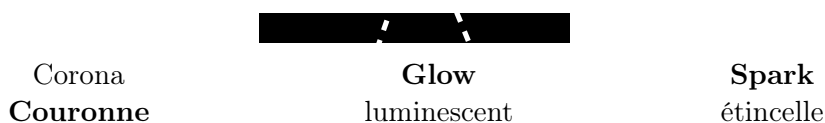


FIGURE 4.6 – Images de décharges NRP en régime Corona, Glow et Spark (en anglais) ou Couronne, luminescent et étincelle (en français) dans la vapeur d'eau à pression atmosphérique à une température de 450 K, avec $PRF = 30$ kHz, un débit de vapeur d'eau de 300 g/h et une distance inter-électrodes de 5 mm.

Dans la suite de ce document, les régimes seront nommés : régime couronne, régime Glow et régime Spark. Pour étudier le comportement de ces régimes, nous avons effectué une série d'acquisition avec une caméra intensifiée synchronisée avec la décharge. Un filtre passe-bande a été utilisé pour n'enregistrer que l'émission de la bande OH(A-X). Le temps d'intégration est de 2 ns. La figure 4.7 présente l'évolution temporelle en régime Glow et Spark de l'émission

de OH^* . Nous pouvons observer, en régime Glow, deux streamers se propageant en direction opposée qui se connectent à $t = 5$ ns. Le comportement du régime Spark est très différent, avec une ionisation en volume sans streamer visible jusqu'à $t = 4$ ns, puis une phase de conduction de 8 ns. Le rayon de la décharge est d'environ 1 mm sur une image moyennée à cause des fluctuations spatiales. Le rayon d'une décharge spark unique est d'environ $150 \mu\text{m}$.

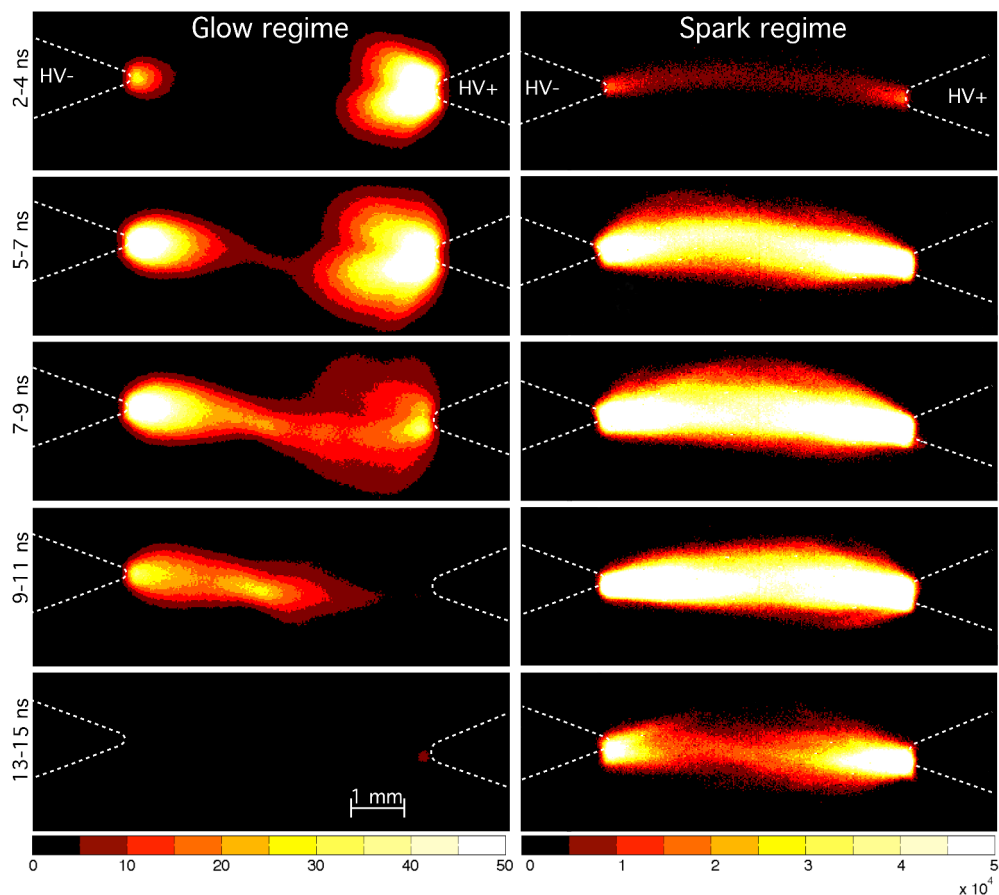


FIGURE 4.7 – Evolution temporelle de l'émission de $\text{OH}(A-X)$ de décharges NRP dans la vapeur d'eau à une température de 450 K. Gauche : régime Glow, Intensité maximum : 50, droite : Spark regime, Intensité maximum : 50000. Images intégrées pendant 2 ns, moyennées sur plusieurs décharges, jusqu'à 100000 (régime glow).

4.2.3 Caractéristiques électriques

Dans cette section, nous allons nous concentrer sur le régime couronne et le régime spark. En effet, le régime couronne et le régime Glow présentent des caractéristiques électriques proches. Au contraire, le régime Spark présente un comportement électrique singulier.

L'acquisition du signal de tension se fait avec une sonde haute-tension (LeCroy, modèle PPE20kV) de bande passante 100 MHz. Le courant est mesuré à l'aide d'une sonde Pearson Electronics (modèle 6585) reliée à un atténuateur basse-tension Barth, Modèle 2-20, avec une atténuation de 20 dB. Les signaux de tension et de courant sont enregistrés simultanément par un oscilloscope (1GHz LeCroy Wavepro7100). Les détails du dispositif expérimental sont présentés dans la section 3.3. La figure 4.8 présente les tensions et courants typiques mesurés aux bornes des électrodes lors d'une décharge NRP de durée 20 ns en régime couronne (a) et en régime spark (b). Nous allons commenter et expliquer ces quatre courbes dans cette section.

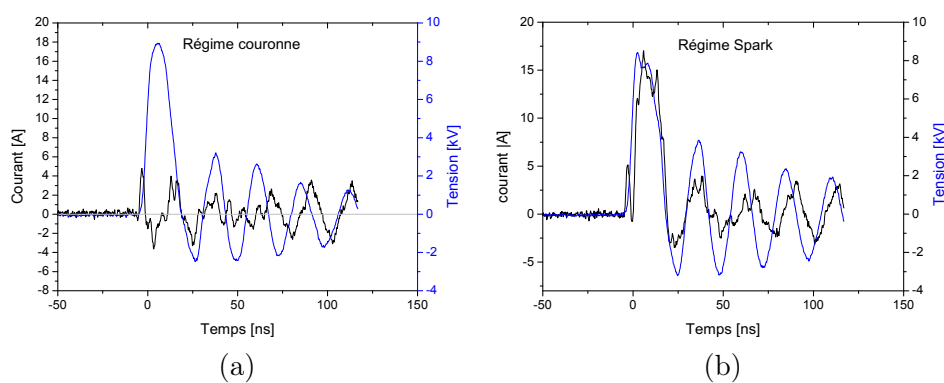


FIGURE 4.8 – Exemples de tension en bleu et courant en noir mesurés aux bornes des électrodes, (a) dans le régime couronne et (b) dans le régime Spark, pour un gap de 5 mm et une PRF de 10 kHz.

La tension

Par rapport à l'impulsion rectangulaire mesurée en sortie ouverte et présentée sur la figure A.3, la première différence est la présence d'importantes oscillations de la tension visibles après la décharge : courbes en bleu sur la figure 4.8. Ces oscillations ont plusieurs origines :

- l'une inductance des câbles,
- l'impédance du réacteur plasma non adaptée à celle du générateur.

Une discontinuité d'impédance dans la ligne de transmission a pour effet de réfléchir une partie du signal. Ces oscillations ont une amplitude qui peut atteindre jusqu'à 50 % de l'impulsion initiale et s'atténuent rapidement, en quelques centaines de nanosecondes. Une étude de l'émission du plasma en fonction du temps a été effectuée pour vérifier la réponse du plasma à ces oscillations. La phase d'émission intense pendant 20 ns est suivie d'une phase de recombinaison. Lors de la première oscillation, nous observons une faible décharge secondaire proche des pointes, comparable à une décharge couronne. Son volume est estimé à environ 0,5 mm³. L'influence de cette décharge secondaire

est limitée à ce volume, et sa présence ne perturbe pas la décharge principale.

La tension nécessaire à l'obtention du régime spark est supérieure à la tension nécessaire pour obtenir le régime couronne. Cependant, une fois cette tension atteinte, le canal devient conducteur, et la tension chute : le maximum mesuré aux bornes des électrodes n'est plus que de 8 kV pour le régime spark alors qu'il est de 9 kV pour le régime couronne. De plus, la forme de l'impulsion de tension est déformée par rapport à la mesure de la tension en sortie ouverte présentée en introduction sur la figure A.3. La figure 4.9 rend mieux compte de la déformation en superposant les deux courbes de tension. En régime couronne l'impulsion de tension n'est que peu déformée car le canal n'est pas conducteur, alors qu'en régime spark l'impulsion est affectée par le canal conducteur. Le générateur ne peut plus fournir la puissance et la tension chute transitoirement.

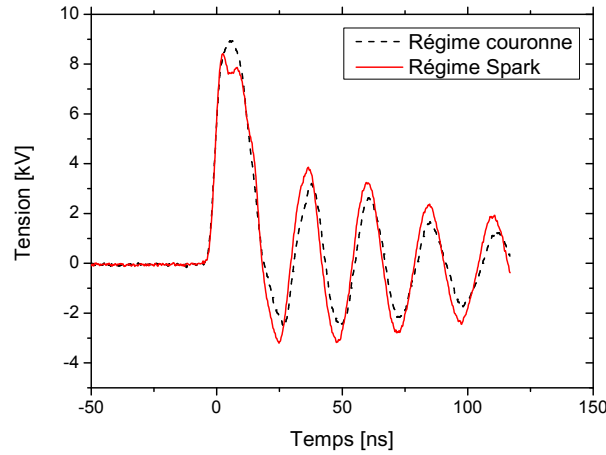


FIGURE 4.9 – Exemples de tension mesurée aux bornes des électrodes, dans le régime couronne et dans le régime spark.

Le courant

Passons maintenant à l'étude du courant lors d'une décharge NRP. Le courant total I_{tot} est composé de deux contributions :

$$I_{tot} = I_C + I_{cond} \quad (4.1)$$

avec I_C le courant capacitif, et I_{cond} le courant de conduction. Le courant capacitif est toujours présent lorsqu'une tension variable est imposée aux bornes d'une charge capacitive. Le condensateur est constitué par la tranche de gaz dans l'espace inter-électrodes, ce qui amène à la relation :

$$I_C = C_{eq} \frac{dU}{dt} \quad (4.2)$$

où C_{eq} est la capacité équivalente des électrodes. Cette hypothèse est valide tant que l'espace inter-électrodes, assimilé ici au diélectrique, n'est pas conducteur. La validité de cette hypothèse dépend donc de la distance inter-électrodes. Dans notre cas et avec une distance de 5 mm, il s'agit des 5 ns au début de l'impulsion. Dans le cas d'une décharge pointe-pointe dans la vapeur d'eau, la capacité équivalente se situe généralement entre 1 et 7 pF selon la distance inter-électrodes.

Le courant de conduction I_{cond} apparaît une fois que le canal entre les deux électrodes est ionisé. Dans le régime spark le courant de conduction est beaucoup plus important que le courant capacitif, comme le montre la figure 4.10, et le plasma peut alors être modélisé par une résistance équivalente. La valeur de la résistance évolue en fonction du temps car l'ionisation augmente au cours de l'impulsion.

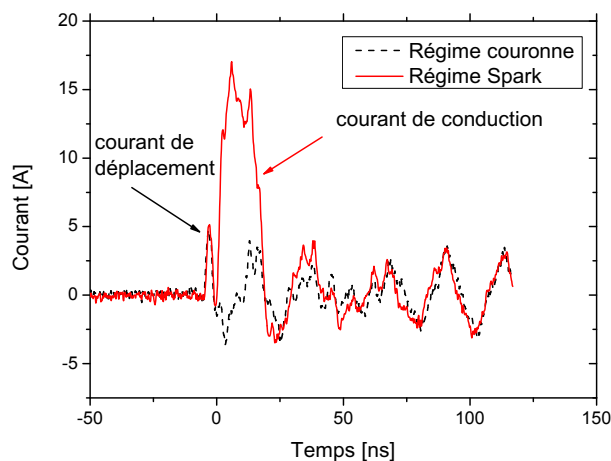


FIGURE 4.10 – Exemples de courant mesuré aux bornes des électrodes, dans le régime couronne et dans le régime Spark.

4.2.4 Puissance et énergie déposées

Dans cette section, nous caractériserons la puissance et l'énergie déposées dans le gaz, pour le régime couronne et pour le régime spark. Les paramètres sont fixés, avec une distance inter-électrodes de 5 mm, une température du gaz de 450 K, une fréquence de répétition de 30 kHz et un débit de vapeur d'eau de 300 g/h. La méthode utilisée pour déterminer le déphasage entre le courant et la tension consiste à effectuer une mesure à basse tension sans plasma, et dans ce cas, le déphasage est déterminé expérimentalement en recalant temporellement les courbes $I(t)$ et $C \frac{dU}{dt}$, comme détaillé dans la section 3.3.3. La capacité équivalente des électrodes est déterminée en comparant l'amplitude de ces signaux.

Régime couronne

Le régime couronne dépose très peu d'énergie dans le gaz et il n'y a pas de canal conducteur entre les deux pointes. Le courant est donc dominé par le courant capacitif. La figure 4.11 présente le courant mesuré aux bornes de la décharge (en rouge), la dérivée de la tension multipliée par une capacité de 7 pF (en noir), et la différence entre ces deux quantités (en bleu). La valeur de la capacité équivalente a été déduite de la valeur crête du courant.

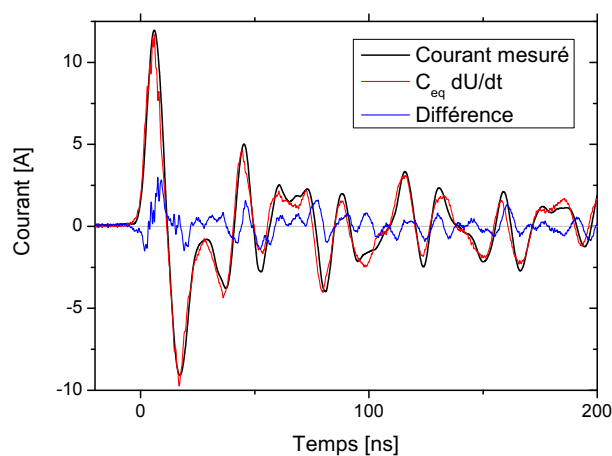


FIGURE 4.11 – Courant mesuré aux bornes des électrodes, et dérivée de la tension aux bornes des électrodes multipliée par une capacité équivalente de 7,2 pF dans le régime couronne. La courbe bleue représente la différence des deux grandeurs.

Le courant résultant de la différence entre $i(t)$ et $C_{eq} \frac{dU(t)}{dt}$ est très faible, ce qui témoigne de la faible puissance active dissipée.

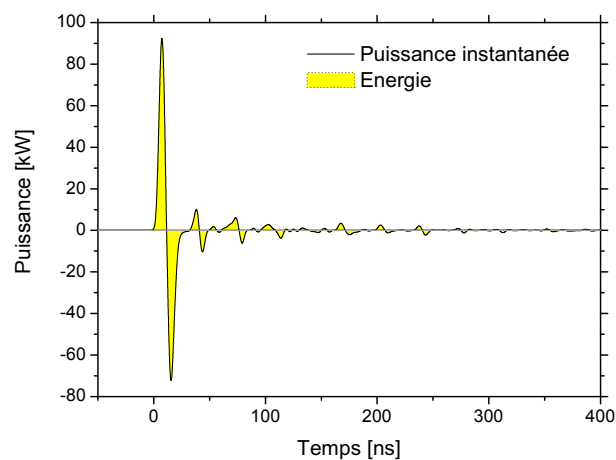


FIGURE 4.12 – Puissance instantanée et énergie obtenue pour une décharge couronne.

La figure 4.12 présente un exemple de la puissance instantanée obtenue pendant une décharge couronne. La puissance présente un premier pic positif, suivi d'un pic négatif. Ce comportement est caractéristique de la réponse d'un condensateur à un créneau de tension. Il y a malgré tout une légère asymétrie entre la partie positive et la partie négative et l'intégrale calculée sur 400 ns donne une valeur d'énergie de 100 μ J.

Régime spark

Dans le régime spark, le courant de conduction devient la composante dominante du courant total, comme nous l'avons montré sur la figure 4.10. La figure 4.13 (a) montre que cette fois la puissance instantanée présente un double pic positif (un premier pic capacitif, et un deuxième pic conductif). La puissance est transmise au gaz par la décharge, et l'énergie déposée est donc bien plus importante.

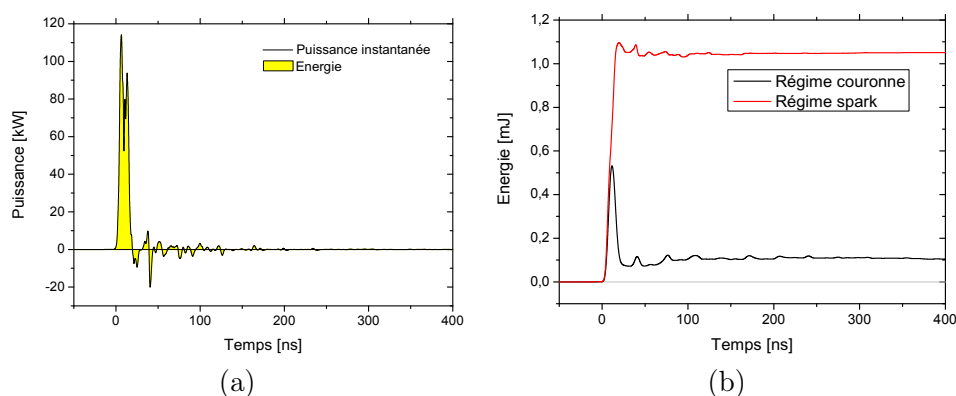


FIGURE 4.13 – (a) - Puissance instantanée obtenue pour une décharge spark. (b) - Énergie mesurée aux bornes des électrodes, dans les régimes couronne et spark.

La figure 4.13 (b) compare l'énergie déposée dans le gaz dans le cas des régimes couronne en noir, et spark en rouge. La partie capacitive (de 0 à 25 ns), facilement identifiable dans le régime couronne, est négligeable dans le régime spark.

La figure 4.14 présente l'énergie déposée par impulsion en fonction de l'amplitude de la tension. Jusqu'à 14 kV, l'énergie déposée est inférieure à 100 μ J dans les régimes couronne et glow. Pour une tension légèrement supérieure, l'énergie effectue un brusque saut de 100 μ J à 2 mJ, puis augmente linéairement avec la tension dans tout le régime spark.

Pour finir, nous avons étudié la dépendance de l'énergie déposée dans le gaz par

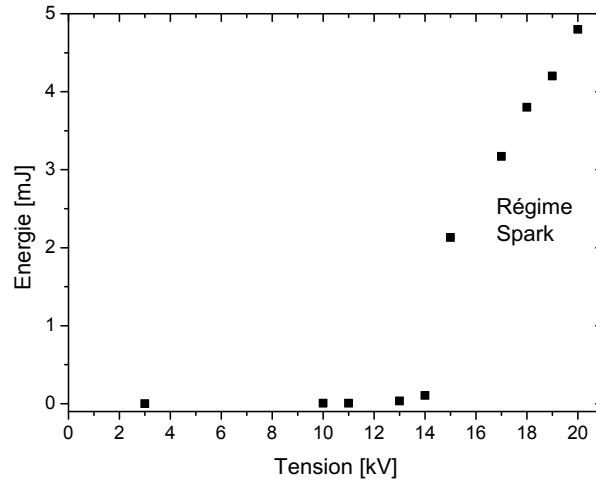


FIGURE 4.14 – Énergie déposée dans le gaz en fonction de la tension appliquée aux bornes des électrodes.

la décharge en fonction de la fréquence de répétition des impulsions. La forme de l'impulsion délivrée par le générateur FID est indépendante de la fréquence de répétition pour des fréquences supérieures à ~ 100 Hz. L'énergie déposée augmente donc linéairement avec la fréquence.

4.2.5 Cartographie des régimes de décharges NRP

Nous avons vu précédemment que trois régimes de décharges étaient observables lors d'une décharge NRP dans la vapeur d'eau. Nous avons donc cherché à étudier les tensions de transition pour passer de :

- pas de décharge à une décharge NRP en régime couronne,
- une décharge NRP en régime couronne à une décharge NRP en régime glow,
- et enfin de la décharge NRP en régime glow à la décharge NRP en régime spark

en fonction des paramètres suivants :

- la distance inter-électrodes d ,
- la fréquence de répétition des impulsions PRF ,
- et la température de la vapeur d'eau T .

Pour toute cette étude, le débit \dot{Q} est fixé à 300 g/h, et la décharge est en configuration pointe-pointe, parallèle à l'écoulement du gaz.

Pour chaque étude, la méthode utilisée est la suivante : pour une valeur donnée de d , T et PRF , la tension est augmentée par paliers de 500 V, puis une pause d'une soixantaine de secondes est effectuée. Cette démarche a pour objectif de s'affranchir des régimes transitoires, et de laisser à la décharge le temps de se

fixer sur un nouveau point de fonctionnement stationnaire. La tension initiale est de 0 V. Un important effet d'hystérésis est observé. Par exemple, les valeurs de tension de passage de pas de décharge à une décharge NRP en régime couronne, ou de passage d'une décharge NRP en régime couronne à plus de décharge différent de près de 2 kV. Pour chaque changement de régime, l'expérience est répétée cinq fois, ce qui donne la valeur moyenne et l'écart type, présenté comme une barre d'erreur dans cette section. Le régime de décharge est estimé à l'œil nu. L'expérience a lieu dans l'obscurité, pour voir apparaître le régime couronne à l'anode dont l'intensité lumineuse est très faible. En augmentant la tension, la couronne augmente en taille et en intensité, et une seconde décharge couronne apparaît à la cathode. Le régime glow est considéré établi lorsque les couronnes en provenance de chaque électrode entrent en contact. Le régime glow se caractérise également par une augmentation du courant mesuré. Enfin, le régime spark est très lumineux, génère un bruit caractéristique, et ne pose donc aucun problème de détection.

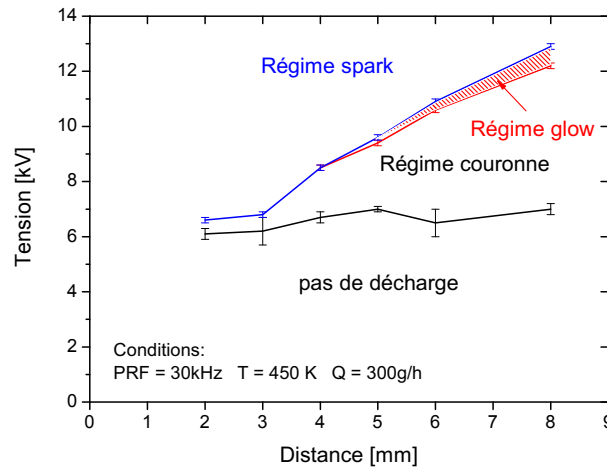


FIGURE 4.15 – Cartographie des régimes de décharge en fonction de la tension appliquée et de la distance inter-électrodes. $T_g = 450$ K, $PRF = 30$ kHz, $\dot{Q} = 300$ g/h.

La première étude effectuée concerne les domaines d'existence des régimes de décharges en fonction de la distance inter-électrodes, avec une mesure chaque millimètre. Les résultats de chaque mesure sont ensuite assemblés sous forme d'une cartographie des régimes de décharge en fonction de la distance inter-électrodes, présentée sur la figure 4.15. Pour cette étude, les paramètres sont $T_g = 450$ K, $PRF = 30$ kHz, et $\dot{Q} = 300$ g/h. La tension d'apparition du régime couronne varie peu en fonction de la distance inter-électrodes, et se situe autour de 6 kV. Cette tension est directement liée à la valeur du champ électrique réduit local à l'anode, au potentiel d'ionisation de la vapeur d'eau et au coefficient d'émission secondaire. Le régime glow n'est observable qu'à partir d'une distance de 4 ou 5 mm dans ces conditions, et possède un domaine d'existence très réduit. Enfin, la tension de transition du régime glow au régime

spark présente une dépendance affine en fonction de la distance, ce qui suggère que le champ moyen dans la colonne est constant.

La valeur du champ électrique réduit de transition du régime glow au régime spark, $(\frac{E}{N})_{GS}$, peut être obtenue à partir de la droite séparant les deux régimes sur la figure 4.15. La pente de cette droite donne la valeur du champ électrique de transition : $E = 1.3 \text{ kV/mm}$. La densité du gaz est estimée à partir de la relation des gaz parfait $N = P/kT$ avec $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 450 \text{ K}$. Le calcul donne $(\frac{E}{N})_{GS} = 86 \text{ Td}$. La valeur de la somme des chutes anodique et cathodique peut être déduite de la même figure, en prenant l'ordonnée à l'origine de la droite. On obtient dans ce cas 3.3 kV .

L'étude suivante porte sur l'influence de la fréquence de répétition (PRF) des impulsions. Le générateur est conçu de manière à délivrer des impulsions identiques de 1 kHz à 100 kHz . La cartographie des régimes de décharge en fonction de la fréquence de répétition est présentée sur la figure 4.16. Quand la PRF augmente, nous observons une diminution de la tension nécessaire à la transition entre les différents régimes. Ce résultat s'explique par une plus grande pré-ionisation dans l'espace inter-électrodes (le temps entre deux décharges diminue quand la fréquence de répétition augmente) ainsi que par une augmentation de la température locale ($P = NkT$, donc si la température augmente, la densité diminue, et donc le champ électrique réduit E/N augmente).

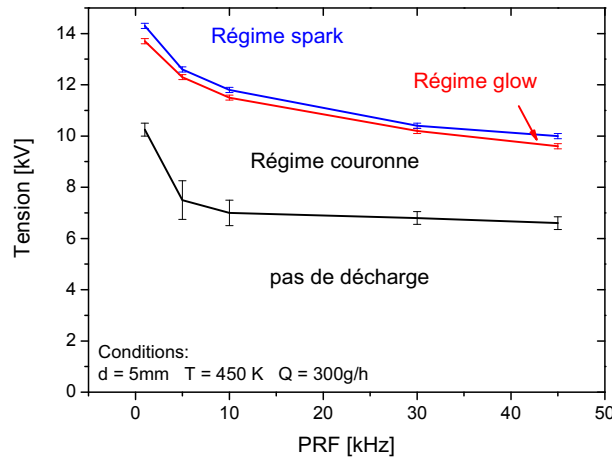


FIGURE 4.16 – Cartographie des régimes de décharge en fonction de la tension appliquée et de la fréquence de répétition pour $T_g = 450 \text{ K}$, $d = 5 \text{ mm}$, $\dot{Q} = 300 \text{ g/h}$.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'influence de la température du gaz. Pour deux configurations données $d = 5$ et 10 mm , $\text{PRF} = 30 \text{ kHz}$, et $\dot{Q} = 300 \text{ g/h}$, nous avons étudié en particulier la transition entre le régime couronne et le régime spark. Cette étude est présentée sur la figure 4.17. Quelle que soit la distance, la température, entre 390 et 500 K , ne semble pas avoir d'effet sur la

tension de transition de régime sur la gamme de fonctionnement du réacteur.

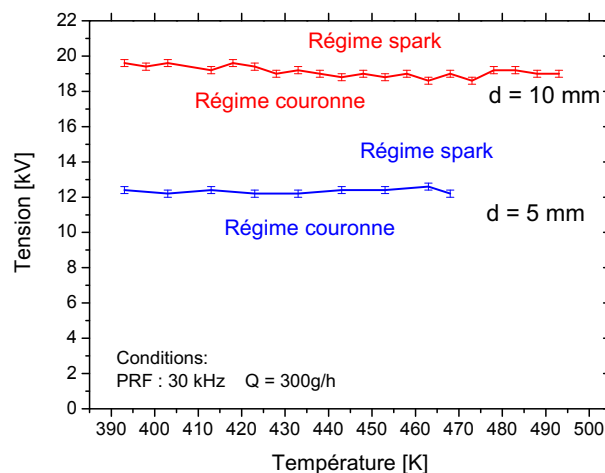


FIGURE 4.17 – Cartographie des régimes de décharge en fonction de la tension appliquée et de la température du gaz pour $d = 5$ et 10 mm, $PRF = 30$ kHz, $\dot{Q} = 300$ g/h.

Le dernier paramètre étudié est la position de la décharge par rapport à l'écoulement. En effet, la décharge peut être parallèle à l'écoulement de vapeur d'eau, ou perpendiculaire. Ce changement a un effet sur la chimie qui prend place au cœur de la décharge, puisque une tranche de gaz est soumise à un nombre très différent d'impulsions en fonction de la position de la décharge. Cependant, d'un point de vue des tensions de changement de régime, les deux positions présentent des valeurs similaires.

Cette section nous a donc permis de mieux comprendre l'influence des différents paramètres étudiés sur la décharge, et ainsi de pouvoir mieux comprendre les phénomènes à l'œuvre dans le plasma.

4.3 Spectroscopie d'émission

Nous allons maintenant nous pencher sur l'émission lumineuse du plasma. La première étape dans la compréhension des décharges NRP dans la vapeur d'eau consiste à observer spectralement ce qui est émis par le plasma, pour essayer d'en déduire des pistes de cinétique chimique. Bien que nous ayons présenté trois régimes de décharge distincts dans la section précédente, nous allons désormais nous focaliser sur le régime spark qui présente le double avantage d'avoir des caractéristiques plus intéressantes pour la production d'hydrogène et qui rayonne plus que les autres régimes. La configuration étudiée ici est une décharge NRP pointe-pointe, avec un débit de vapeur d'eau de 300 g/h, en régime spark avec

une énergie par décharge de 2 mJ et une PRF de 10 kHz. La distance inter-électrodes est fixée à 5 mm et le réacteur est chauffé à 450 K.

Après avoir identifié les espèces présentes dans le spectre d'émission de la décharge, nous établirons les profils temporels d'émission de OH^* , O^* et H^* , ce qui nous donnera des premières indications sur la cinétique chimique de la décharge.

4.3.1 Spectre d'émission du régime spark

Afin d'identifier les espèces présentes dans le spectre d'émission de la décharge, nous avons utilisé le montage expérimental présenté dans la partie 3.4.2. La figure 4.18 présente l'ensemble du spectre dans le visible (400 à 810 nm) et le proche ultra-violet (UV) (210 à 400 nm) émis pendant les premières 2000 ns à partir du début de la décharge, soit toute l'émission lumineuse de la décharge. Cette émission est moyennée sur 10^6 décharges pour améliorer le rapport signal-sur-bruit, puis calibrée, selon la méthode présentée dans la section 3.4.2. Les contributions les plus intenses proviennent des produits de H_2O : O^* , H^* et OH^* , et en particulier la triple raie de l'oxygène atomique $\text{O}(^5\text{P}) \rightarrow \text{O}(3s^5\text{S}^0)$ à 777 nm, la raie H_α à 656 nm et les bandes $\Delta v = 1$ et $\Delta v = 0$ du système ($\text{A}^2\Sigma\text{-X}^2\Pi$) de OH , noté $\text{OH}(\text{A-X})$.

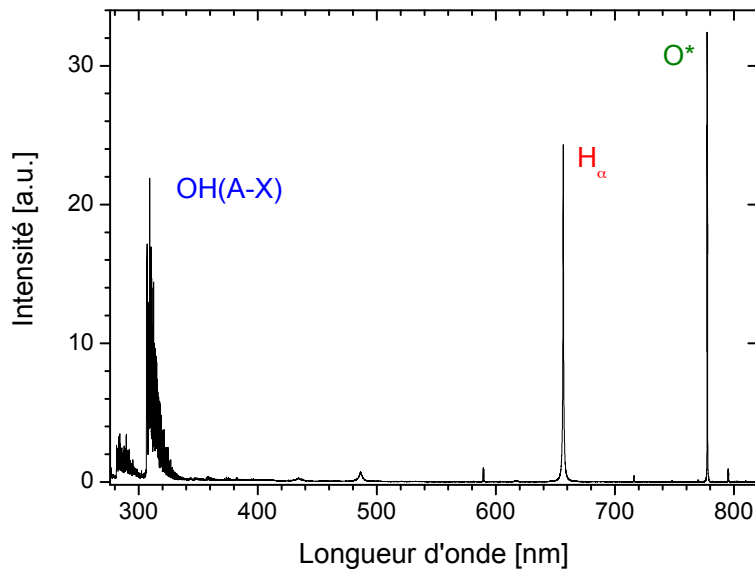


FIGURE 4.18 – Spectre d'émission intégré pendant $2 \mu\text{s}$ après une décharge NRP dans la vapeur d'eau pure, entre 210 et 810 nm avec une résolution spectrale de 0.08 nm.

Notons que l'émission des raies de l'argon ne sont pas visibles, malgré la pressu-

risation par de l'argon à 3 bar du réservoir d'eau liquide. Cela peut s'expliquer par la dissolution bien plus faible de l'argon dans l'eau par rapport à l'air. Enfin, nous pourrions nous attendre à voir une émission continue centrée à 485 nm en provenance de la recombinaison de OH+H+M (Sehgal et al. (1977); Engel et al. (1987)), mais elle n'apparaît pas, sans doute parce que le réacteur opère à pression atmosphérique.

La figure 4.19 présente une vue détaillée du spectre. Dans le domaine 280 à 350 nm, l'émission est dominée par les bandes $\Delta v = 1$ (de 280 à 300 nm) et $\Delta v = 0$ (de 305 à 330 nm) de OH(A-X). Les bandes vibrationnelles les plus intenses sont indiquées. Notons aussi sur ce spectre l'absence des raies de N* et N₂*. Un spectre effectué en pressurant le réservoir d'eau avec de l'air à 3 bar plutôt que de l'argon fait apparaître une importante contribution de N₂, alors que la concentration de N₂ dissout dans l'eau est alors estimée entre 200 et 500 ppm seulement. La spectroscopie d'émission nous permet donc de vérifier qu'il n'y a pas de fuite d'air entrant dans le réacteur en quantité supérieure à la centaine de ppm.

Entre 400 et 700 nm, nous pouvons observer (figure 4.19) les premières raies de la série de Balmer de l'atome d'hydrogène : H_α centré à 656 nm, H_β à 486 nm, H_γ à 434 nm et beaucoup plus faiblement H_δ à 410 nm. Enfin, les raies principales de l'atome d'oxygène sont visibles de 600 à 800 nm, avec en particulier le triplet de l'oxygène atomique O(⁵P)→O(⁵S⁰) à 777 nm qui sera noté O*.

La raie à 809 nm sur la figure 4.19 peut être attribuée à H₂O (Pearse and Gaydon (1965)), mais une étude plus poussée dans l'infra-rouge serait nécessaire pour confirmer cette émission.

4.3.2 Évolution de l'émission de OH(A-X), H_α, H_β et O*

Nous pouvons maintenant étudier l'évolution temporelle de l'émission du plasma, en nous concentrant sur les espèces excitées identifiées dans le paragraphe précédent : OH(A-X), H_α, H_β et O*. La figure 4.20 (a) présente le maximum d'émission des principaux émetteurs en fonction du temps pendant 300 ns, ainsi que le courant mesuré aux bornes des électrodes (en violet) qui montre la durée de l'impulsion. La figure 4.20 (b) présente l'émission en fonction du temps jusqu'à 2,5 μs (au delà, l'émission n'est plus détectable). Chaque point de mesure correspond à l'émission intégrée sur 20 ns pendant les 500 premières nanosecondes, puis sur 100 ns jusqu'à la fin de l'acquisition.

Le pic initial d'émission correspond aux 20 ns de la décharge NRP. L'excitation

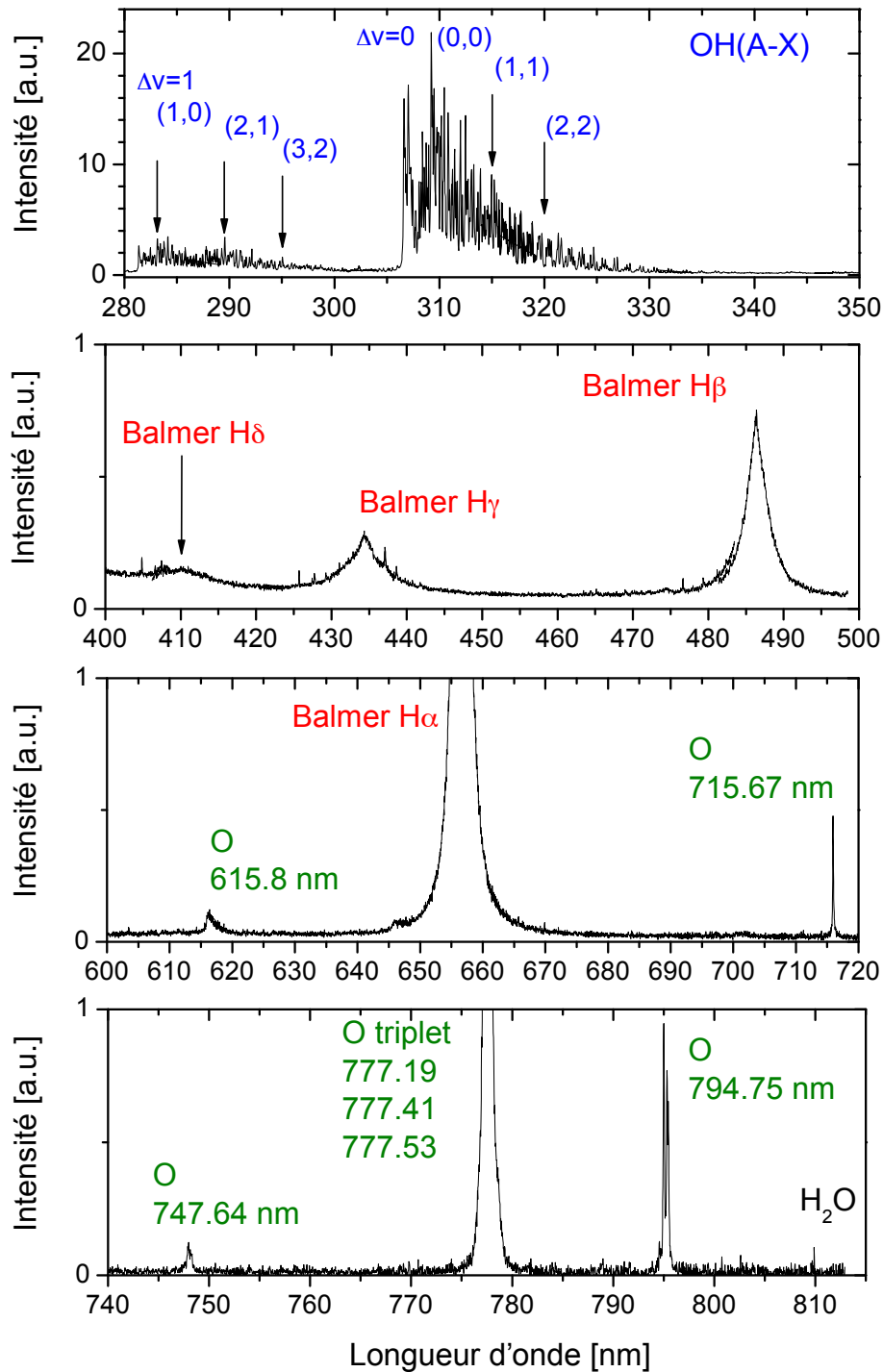


FIGURE 4.19 – Spectre d'émission intégré pendant $2 \mu\text{s}$ après une décharge NRP dans la vapeur d'eau pure, en régime spark, entre 280 et 810 nm avec une résolution spectrale de 0.08 nm. Par souci de clarté, le spectre est présenté en quatre figures, avec une échelle d'intensité unique correspondant à celle de la figure 4.18.

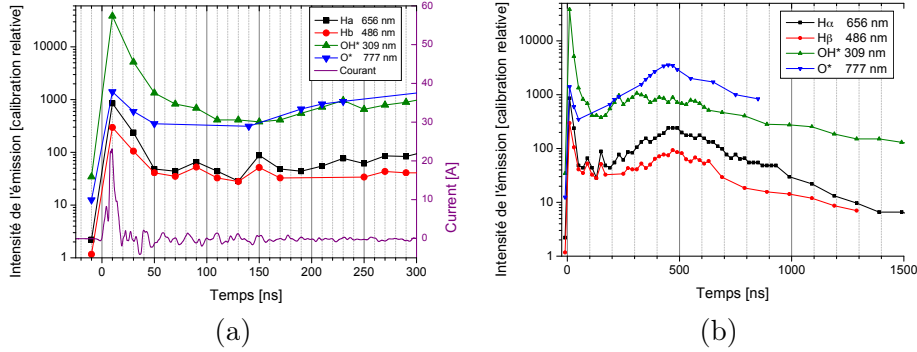


FIGURE 4.20 – Émission en fonction du temps pour H^* , O^* et OH^* dans la décharge NRP en régime spark dans la vapeur d'eau pure, (a) entre le début de la décharge et 300 ns, et (b) pour toute la durée de l'émission.

par impact électronique direct s'arrête à la fin de la décharge. À partir de $t > 20$ ns, nous sommes dans le régime de post-décharge et l'émission chute en ~ 30 ns de plus d'un ordre de grandeur pour H^* et OH^* , et dans une moindre mesure pour O^* . Environ 50 ns après l'impulsion (figure 4.20 (b)), l'intensité de l'émission arrête de décroître et atteint un nouveau maximum à 450 ns avant de décroître à nouveau lentement. Ce second pic d'émission, bien moins intense que le pic pendant la décharge principale pourrait provenir de décharges secondaires. En effet, le milieu est encore fortement ionisé après la décharge principale (c.f. chapitre 6), et une différence de potentiel de l'ordre de quelques kV serait suffisante pour provoquer à nouveau une décharge.

Les courbes présentées sur la figure 4.20 correspondent au pic d'émission des espèces émettrices. Cependant, d'après la figure 4.19, certaines raies sont fortement élargies, c'est-à-dire que l'élargissement instrumental n'est pas toujours dominant. Il est donc préférable de tracer plutôt l'intensité spectralement intégrée des raies. L'intensité $I(\lambda)$ d'une raie s'exprime comme suit :

$$I(\lambda) = n_k A_{kl} \Delta E_{kl} \Phi(\lambda) \quad (4.3)$$

avec n_k la densité de population du niveau supérieur, A_{kl} le coefficient d'Einstein d'émission spontanée, ΔE_{kl} la différence d'énergie entre le niveau supérieur et inférieur et $\Phi(\lambda)$ la fonction d'élargissement de la raie. Ainsi l'aire intégrée de la raie ne dépend plus de $\Phi(\lambda)$ et est simplement proportionnelle à n_k . Nous verrons dans la suite de manuscrit (section 6.3.3) que la largeur des raies évolue fortement au cours du temps. Nous avons donc refait cette expérience pour avoir accès à l'aire intégrée de la raie. Il faut cependant noter que cette seconde expérience s'est déroulée dans H₂O + 1% N₂, mais le maximum d'émission des principaux émetteurs en fonction du temps présente les mêmes tendances que celles présentées pour la vapeur d'eau pure sur la figure 4.20. La figure 4.21 présente l'évolution en fonction du temps de l'aire de la raie H α .

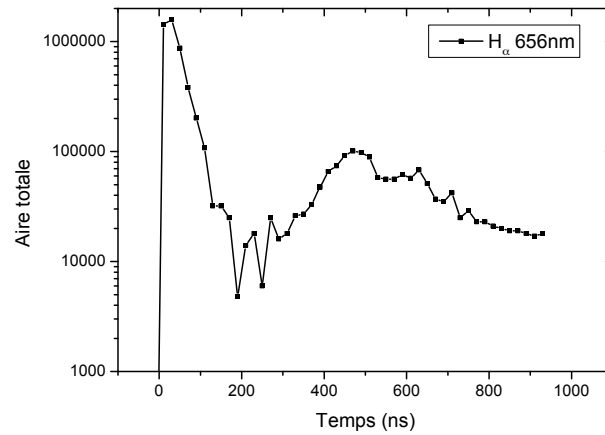


FIGURE 4.21 – Évolution en fonction du temps de l'aire de la raie H_α pendant et après une décharge NRP en régime spark dans la vapeur d'eau avec 1% de N_2 .

De la même manière que sur la figure 4.20, nous pouvons noter que la densité d'espèces excitées augmente à partir d'environ 200 ns après l'impulsion principale, avec un maximum secondaire de densité d'espèces excitées autour de 480 ± 20 ns. L'explication proposée pour l'ensemble du comportement de l'émission à partir de 200 ns après la décharge est la présence de décharges secondaires exceptionnelles déclenchées par une des oscillations après l'impulsion principale. La présence de ces décharges secondaires exceptionnelles a été confirmée par une visualisation directe. La figure 4.22 présente des images de la décharge avec un filtre centré à 655 nm et de largeur 10 nm, en accumulant 100 décharges et en intégrant pendant 20 ns.

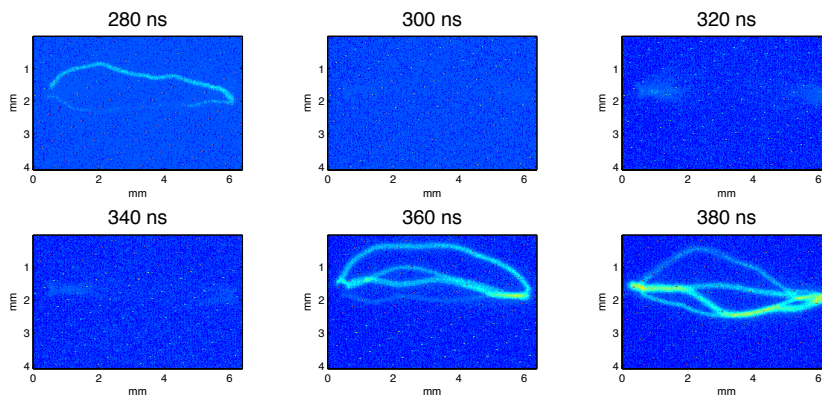


FIGURE 4.22 – Visualisation directe de la raie H_α dans la décharge NRP en régime spark, après l'impulsion principale. Accumulation : 100. Temps d'intégration : 20 ns.

Les images observées aux temps 300, 320 et 340 ns montrent soit une absence de décharge secondaire, soit de petites décharges couronnées autour des électrodes. En revanche, pour l'image obtenue en intégrant de 280 à 300 ns, nous observons

un évènement unique de décharge spark. De même, de 360 à 380 ns, et de 360 à 380 ns, nous pouvons observer 4 décharges spark. Nous avons donc effectué une estimation de la probabilité de décharge exceptionnelle après la décharge principale. Le résultat présenté sur la figure 4.23 correspond aux nombres de décharges obtenues à partir de la visualisation directe de la raie H_α, H_β, O* à 777 nm ainsi que sans filtre pour une décharge NRP en régime spark, après l'impulsion principale, en accumulant 100 décharges et en intégrant pendant 50 ns. Pour chacune des quatre acquisitions, 5 séquences ont été enregistrées, soit un total de 20 images toutes les 50 ns.

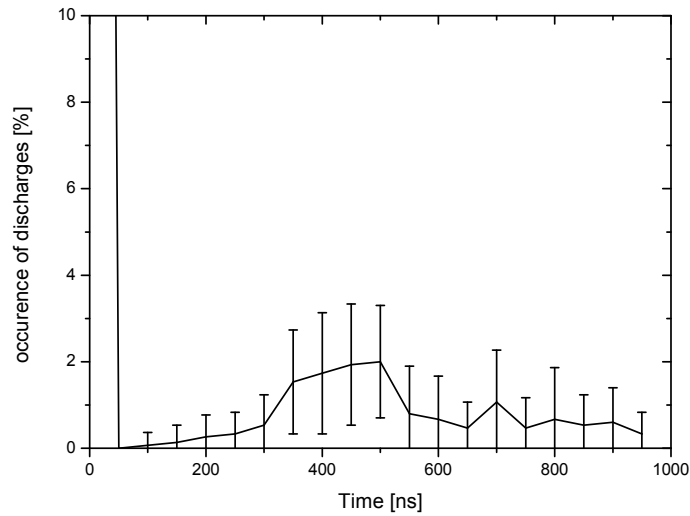


FIGURE 4.23 – Probabilité d'une décharge exceptionnelle après la décharge principale, à partir de visualisations directes pour une décharge NRP en régime spark, après l'impulsion principale. Accumulation : 100. Temps d'intégration : 50 ns.

Pour la suite de ces travaux, il faudra prendre en compte la présence de ces décharges exceptionnelles après la décharge principale. En effet, les spectres expérimentaux sont généralement moyennés sur un million d'évènements, ce qui veut dire que l'on ne peut pas négliger la probabilité que le spectre mesuré provienne majoritairement d'une décharge exceptionnelle centrée sur la fenêtre d'acquisition.

Comme ces décharges exceptionnelles ne semblent pas synchronisées avec l'impulsion secondaire du générateur (présenté sur la figure 3.10), leur caractérisation est très complexe. C'est pourquoi l'étude de la densité électronique par spectroscopie d'émission sera effectuée pendant les 200 ns suivant l'impulsion.

En conclusion de cette étude spectroscopique, nous pouvons dire que la décharge dans la vapeur d'eau dissocie bien les molécules d'eau en OH, O et H. Les données spectroscopiques seront étudiées plus en détail au chapitre 6.

4.4 Produits à longue durée de vie

Après l'étude de l'émission lumineuse du plasma, nous allons nous intéresser aux produits à longue durée de vie créés par la décharge qui quittent le réacteur. Nous allons d'abord mesurer quantitativement H_2 et O_2 par chromatographie en phase gazeuse, avant de nous pencher sur l'efficacité de la production de H_2 .

4.4.1 Densités de H_2 et O_2

Pour caractériser les gaz produits par la décharge, nous avons séparé la vapeur d'eau des autres gaz dans un condenseur. Nous avons ensuite connecté sur la sortie un débitmètre suivi d'un chromatographe en phase gazeuse (GC), montage présenté dans la section 3.5. La mesure simultanée du débit et de la composition du gaz est obligatoire pour connaître la production du réacteur. En effet, le chromatographe donne accès à la composition du gaz, mais ne donne pas d'information sur la quantité de gaz produit. La mesure du débitmètre quand à elle n'est valable que si la composition du gaz est connue.

Notons que pour les expériences avec le chromatographe, le gaz choisi pour pressuriser le réservoir d'eau liquide est l'hélium et non plus l'argon. En effet, le gaz le plus important à mesurer étant H_2 , il faut choisir un gaz vecteur du GC avec une conductivité thermique éloignée de celle de H_2 . L'hélium est le gaz vecteur de prédilection, mais sa conductivité est trop proche de celle de H_2 pour garantir une bonne détection. Le gaz vecteur choisi a donc été l'argon. Ce dernier n'est donc plus détectable par le GC, et nous avons pressurisé le réservoir d'eau avec de l'hélium pour pouvoir détecter la quantité de gaz dissout dans l'eau.

La première remarque est que, même sans décharge, le débit n'est pas nul après avoir supprimé toute la vapeur d'eau dans le condenseur. En effet, le volume d'eau liquide recondensé chasse un volume de gaz équivalent vers le GC. C'est pourquoi, avant de procéder aux campagnes de mesures, tout le volume du réacteur, du condenseur et de la ligne jusqu'au GC est purgé à l'argon pour éliminer les traces d'air. Par exemple, à 200 g/h de vapeur d'eau, le débit mesuré est de 3.3 mL/min, ce qui correspond bien à 200 mL/h.

Lorsque la décharge est allumée, la composition du gaz et le débit sont modifiés. La composition du gaz n'évolue que très lentement au niveau du GC, car le volume du réacteur et du condenseur sont grand (~ 2 L) et que le débit est assez faible. La figure 4.24 présente le débit de H_2 et O_2 mesuré à la sortie du condenseur. La composition du gaz au niveau du GC n'est modifiée que plus de

15 minutes après que la décharge soit allumée. Nous retrouvons bien le rapport H₂/O₂ égal à 2, comme prévu par la dissociation de H₂O. Par conséquent, la composition du flux gazeux est de 2/3 de H₂ pour 1/3 de O₂, de manière stable dans le temps.

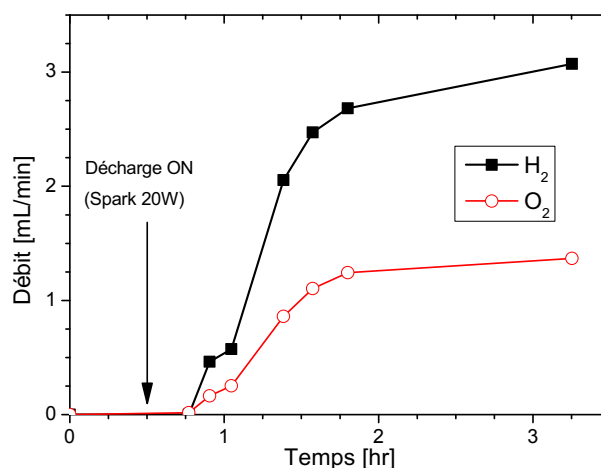


FIGURE 4.24 – Débit de H₂ et O₂ mesuré à la sortie du condenseur. La composition du gaz est mesurée par le GC-TCD et le débit par le débitmètre en amont. Configuration décharge NRP en régime spark (20 W), $T_g = 450$ K, PRF = 10 kHz, $\dot{Q} = 200$ g/h.

Il est important de noter que la composition du gaz mesurée par le débitmètre évolue au cours du temps. Il y a donc des facteurs correctifs à apporter en fonction de chaque espèce gazeuses (Bronkhorst (2011)). Cependant la table 4.2 montre que les corrections à apporter sont très faibles, car la majorité des gaz mesurés ont un facteur de correction très proche de 1. La seule exception est l'hélium mais il est présent en très faible quantité.

TABLE 4.2 – Facteurs de correction pour un débitmètre calibré pour N₂. Table tirée de la documentation technique Bronkhorst.

Gaz	Facteurs de correction
Air	1,00
He	1,41
H ₂	1,01
O ₂	0,98

Enfin, nous avons aussi cherché à mesurer H₂O₂. Nous avons procédé à une détection colorimétrique de H₂O₂ dans l'eau recondensée à la sortie du réacteur, en utilisant la formation du complexe peroxyde de vanadate absorbant à 430 nm avec une détection utilisant un spectro-photomètre d'absorption Perkin Elmer Lambda 15. Le résultat a été négatif. Il faut cependant noter que l'eau recondensée est environ à 50 °C, température incompatible avec la stabilité de H₂O₂.

4.4.2 Considérations énergétiques

Dans les conditions précédentes : décharge NRP en régime spark 20 W, $T_g = 450$ K, PRF = 10 kHz, $\dot{Q} = 200$ g/h; et avec un débit d'hydrogène de 3.1 mL/min, la fraction d'eau dissociée est de 0,04 %. Ce n'est pas un résultat étonnant, dans la mesure où la décharge traite un volume d'eau très faible dans ce réacteur optimisé pour ses accès optiques, et non pas pour le volume de gaz traité. Le volume maximal de la décharge est évaluée à 5 mm de long par environ 1 mm de diamètre, ce qui représente au maximum seulement 0.4 % de la section de passage du réacteur. Ramené à la section de passage, la fraction d' H_2O dissocié serait de 10 %, mais cette "normalisation" est trop approximative pour être utilisée, en particulier parce que cela suppose qu'il n'y a pas de recirculation ou de diffusion. La fraction d'eau dissociée n'est pas le bon critère d'analyse de la décharge, et nous allons donc nous intéresser plutôt au taux de production de l'hydrogène et à son efficacité.

Après la stabilisation du débit d' H_2 produit, le dépôt d'énergie a été progressivement augmenté de 20 W à 47, 64, et 81 W (c.à.d. de 110 à 440 J/L). Pour chaque palier, l'état stationnaire a été atteint et une mesure de débit et de composition (mesure GC) a pu être effectuée. La figure 4.25 (a) montre la dépendance du débit d'hydrogène en fonction de l'énergie de la décharge, ainsi que l'approximation linéaire la plus proche. À partir de ces mesures, l'efficacité énergétique a pu être calculée. Les résultats sont présentés sur la figure 4.25 (b). Une valeur maximum de 0,85 g_{H_2}/kWh a été obtenue.

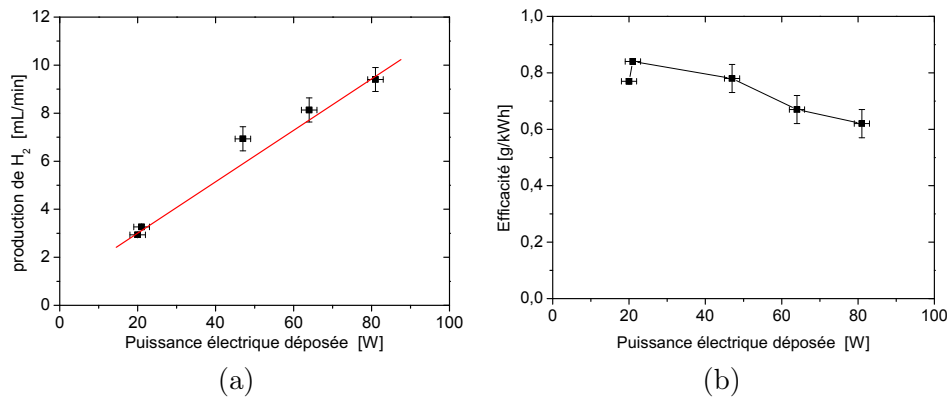


FIGURE 4.25 – (a) - Vitesse de production de H_2 en fonction de la puissance électrique déposée dans $H_2O(vap)$ par la décharge NRP en régime spark. (b) - Efficacité de la production de H_2 en fonction de la puissance électrique.

Les valeurs usuelles d'efficacité de production d'hydrogène de haute pureté par électrolyse de l'eau sont de l'ordre de 12 à 20 g_{H_2}/kWh , où 20 g_{H_2}/kWh correspond à 80 % du rendement thermodynamique maximum. L'efficacité obtenue

ici est faible en regard de ces valeurs de références. De plus, la pente de la courbe présentée sur la figure 4.25 (b) semble indiquer qu'il y a plus de pertes énergétiques lorsque l'énergie déposée augmente.

Il ne s'agit bien sûr pas ici d'essayer de concurrencer les processus d'électrolyse optimisés depuis des dizaines d'années, mais d'essayer de comprendre la physique des décharges dans la vapeur d'eau. Cette comparaison nous permet cependant de mesurer la progression envisageable en termes de production d'hydrogène.

4.5 Conclusion

Après un bref rappel des résultats obtenus dans l'air, nous avons présenté les différents régimes de décharge NRP présents dans la vapeur d'eau : le régime couronne, le régime glow, et le régime spark. Nous avons ensuite présenté les caractéristiques électriques de ces régimes : un fort courant capacitif pour les régimes couronne et glow avec un très faible courant conducteur, au contraire du régime spark qui présente un courant capacitif du même ordre de grandeur, mais un courant conducteur 3 à 10 fois supérieur au courant capacitif. Nous avons ensuite traduit cela en terme d'énergie déposée dans le gaz, avec des énergies de 1 à 100 μJ par impulsion pour les régimes couronne et glow, et entre 2 et 10 mJ par impulsion pour le régime spark. Enfin, nous avons exploré l'existence des différents régimes en fonction de la distance inter-électrodes d , de la fréquence de répétition des impulsions PRF , de la température T et de la tension U appliquée aux bornes des électrodes. Dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes concentré sur le régime spark.

Suite à ces cartographies, nous nous sommes intéressé au rayonnement émis par une décharge NRP en régime spark dans de la vapeur d'eau pure. Nous avons ainsi identifié les principales sources de rayonnement : O^* , H_α , H_β et $\text{OH}(\text{A})$ que nous avons ensuite étudié en fonction du temps. Après un pic initial d'émission pendant les 20 ns de l'impulsion où l'émission provient principalement d'excitation par impact électronique direct, l'intensité diminue fortement pendant les 30 ns suivantes. Nous observons un pic d'émission secondaire vers 450 ns causé par la décharge secondaire.

Enfin, pour terminer cette caractérisation des décharges NRP en régime spark dans la vapeur d'eau, les produits stables de la décharge ont été étudiés grâce à un chromatographe en phase gazeuse couplé à un débitmètre placé après le condenseur qui sépare l'eau des autres gaz. Une mesure du débit sans décharge a démontré que nous étions capable de mesurer le débit induit par l'eau

recondensée, soit 3,3 mL/min avec un débit d'eau de 200 g/h. Lorsque la décharge est allumée, le débit mesuré augmente fortement, et une production de H₂ et O₂ est détectée par le chromatographe. L'augmentation de la production de H₂ en fonction de la puissance injectée est linéaire. D'un point de vue efficacité énergétique, la valeur maximale atteinte est de 0,85 g_{H₂}/kWh, soit un ordre de grandeur inférieur aux électrolyseurs industriels. De plus, l'efficacité semble diminuer lorsque la puissance augmente, ce qui indique que des processus concurrents de la dissociation de l'eau sont activés aux plus hautes puissances, probablement des processus thermo-sensibles, ou une augmentation de la dissipation d'énergie sous forme de chaleur.

Cette caractérisation macroscopique des décharges NRP dans la vapeur d'eau nous a poussé à nous intéresser plus en profondeur aux différents phénomènes thermiques et chimiques à l'œuvre dans la décharge que nous allons présenter dans les prochains chapitres.

Chapitre 5

Étude thermique du régime Spark

5.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la mesure de la température du gaz. Le régime spark que nous étudions est connu pour déposer beaucoup d'énergie dans le gaz, notamment sous forme de chaleur. L'étude dans l'air préchauffé à 1000 K de [Pai et al. \(2010\)](#) a montré une augmentation de plus de 2000 K du milieu en quelques dizaines de nanosecondes. Pour être capable de mesurer de tels gradients, il faut recourir à une méthode de mesure de la température ayant un temps de réponse de l'ordre de la nanoseconde, et une plage de sensibilité allant de 500 K à quelques milliers de degrés. La méthode choisie par ces auteurs consiste à mesurer la température rotationnelle de $N_2(C)$ par spectroscopie d'émission (OES) pendant les impulsions de tension. Dans notre cas il a fallu adapter cette méthode et vérifier qu'elle était toujours valide, ce que nous allons présenter dans la section [5.2](#).

L'évolution de la température entre deux décharges est aussi un paramètre clé pour la cinétique chimique. Nous avons pour cela effectué une mesure thermométrique par fluorescence induite par laser à deux couleurs sur la molécule OH. Cette méthode sera présentée dans la section [5.3](#). Ensuite nous étudierons la validité des mesures de température de OH^* (section [5.4](#)). Enfin, nous déterminerons le champ électrique réduit à la section [5.5](#).

5.2 Mesure de température pendant la décharge

La spectroscopie d'émission permet de remonter aux températures rotationnelle et vibrationnelle du niveau excité émetteur. Cependant, les espèces émettrices présentes dans la décharge, O, H et OH, ne nous permettent pas d'accéder à la température du gaz de cette manière. Les atomes O et H n'ont, par définition, pas de température rotationnelle ou vibrationnelle, et leur spectre dépend très peu de la température du gaz. La molécule OH, quand à elle, peut servir à mesurer la température du gaz si elle est dans son état fondamental. En effet, l'émission résultant de l'état excité OH(A) est fortement hors équilibre comme nous le verrons dans la section 5.4. Ainsi, pour mesurer la température pendant l'impulsion dans le cas d'une décharge dans la vapeur d'eau, nous avons donc choisi d'ajouter une faible quantité de N₂ pour mesurer sa température rotationnelle. Ces mesures ont été réalisées après avoir vérifié que l'ajout de N₂ ne modifiait pas significativement le comportement de la décharge. Les mesures de température pendant l'impulsion ont donc été effectuées en ajoutant 0.1 L/min de N₂, c.à.d. 1 % en volume du débit de H₂O.

Dans la section 5.2.1, nous allons présenter la procédure à suivre pour accéder aux températures vibrationnelle et rotationnelle de N₂(C) à partir de l'émission du niveau électronique N₂(C³Π_u) vers N₂(B³Π_g) de N₂, appelé deuxième système positif et noté N₂(C→B). Nous nous intéresserons ensuite à la validité de l'hypothèse d'égalité entre la température rotationnelle de N₂(C) et la température du gaz (section 5.2.2). Nous vérifierons à la section 5.2.3 que l'ajout de N₂ dans notre système ne modifie pas significativement le comportement de la décharge. Enfin, nous présenterons les résultats des mesures de température pendant l'impulsion dans la section 5.2.5.

5.2.1 Mesure de la température rotationnelle de N₂(C)

L'acquisition du signal lumineux émis par la décharge a été effectuée en utilisant le montage présenté dans la section sur les dispositifs expérimentaux (section 3.4.2). Il s'agit d'un ensemble de deux miroirs qui focalisent l'émission d'un volume de 500 μm de diamètre sur l'entrée de la fibre optique reliée au spectromètre Acton SpectraPro 2750. Le signal diffracté par le spectromètre est ensuite collecté par une caméra ICCD Princeton Instruments avec un CCD de 1024×256 pixels. Nous avons utilisé le réseau de 1200 traits/mm, blasé à 300 nm, pour étudier la partie du deuxième système positif de N₂ qui s'étend de 365 à 380 nm. Ce réseau nous permet de faire une acquisition sur une fenêtre de 20 nm. Nous avons donc travaillé sur deux fenêtres, centrées respectivement sur 370 et 385 nm. Ainsi, l'émission des bandes vibrationnelles (0,2), (1,3), (2,4)

et (3,5) de $N_2(C-B)$ a été enregistrée. L'évolution temporelle de $N_2(C)$ est mesurée avec un pas de temps de 2 ns pendant toute la durée de l'impulsion, et avec un temps de pose de 2 ns. Le système est aligné de manière à collecter l'émission au centre de l'espace inter-électrodes. La stabilité de la décharge a été vérifiée pendant la mesure, en s'assurant que l'intensité émise ne varie pas de plus de 10 % au cours de l'acquisition. Nous avons ensuite procédé à la soustraction de la lumière parasite et à la calibration comme présenté dans la section 3.4.2. Tous les spectres présentés dans cette section ont été traités selon cette procédure.

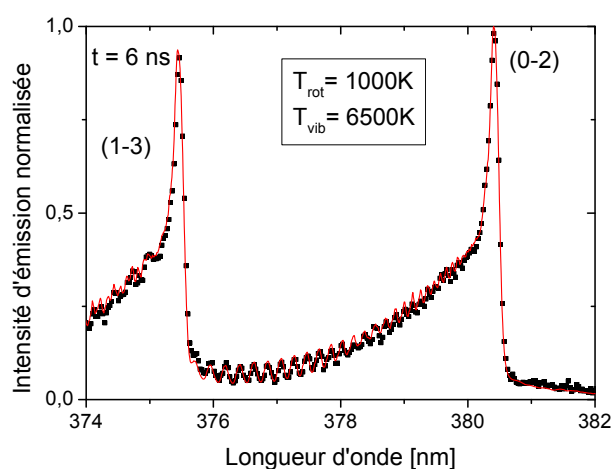


FIGURE 5.1 – Spectre expérimental calibré (symboles noirs) et spectre simulé avec Specair (ligne rouge) pour les bandes vibrationnelles (0,2) et (1,3) de $N_2(C-B)$ à $t = 6$ ns et intégré sur 2 ns pendant une décharge NRP en régime spark dans $H_2O + 1$ % de N_2 .

Un spectre typique de $N_2(C-B)$ est présenté sur la figure 5.1 en symboles noirs. Les bandes vibrationnelles sont indiquées. Le spectre expérimental est comparé aux simulations effectuées avec Specair¹ 2.3 (Laux et al. (2003)). Le meilleur accord, présenté en ligne rouge, a été trouvé pour une température rotationnelle de 1000 ± 100 K et une température vibrationnelle de 6500 ± 500 K.

5.2.2 Validité de la mesure de la température du gaz

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux conditions pour lesquelles la température rotationnelle de $N_2(C)$ est représentative de la température du gaz. Nous devons donc dans un premier temps vérifier que cette température rotationnelle est proche de la température rotationnelle du niveau fondamental $N_2(X)$, $T_{rot}(N_2(X))$. De plus, il faudra que $T_{rot}(N_2(X))$ soit proche de la tem-

1. <http://www.specair-radiation.net/>

pérature du gaz, c'est à dire en particulier de la température translationnelle de $N_2(X)$, $T_{trans}(N_2(X))$. L'hypothèse effectuée ici est que, à pression atmosphérique et sous l'effet d'un champ électrique réduit suffisant, la double égalité suivante est vérifiée :

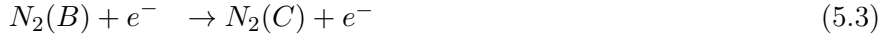
$$T_{rot}(N_2(C)) = T_{rot}(N_2(X)) = T_{trans}(N_2(X)) \quad (5.1)$$

Nous allons maintenant vérifier les deux parties de cette équation.

Pendant l'impulsion de $t = 0$ ns à $t = 10$ ns, $N_2(C)$ est peuplé principalement par impact électronique direct depuis le niveau fondamental de $N_2(X)$:



Ceci est valide lorsque $E/N \geq 80$ Td ([Rusterholtz et al. \(2013\)](#)), ce qui est bien le cas ici comme nous le verrons sur la figure 5.18. Lorsque le champ électrique diminue ($E/N < 80$ Td) de nombreuses réactions avec d'autres états excités de N_2 interviennent :



ainsi qu'avec les autres constituants excités du gaz :



Les distributions rotationnelles des états B et C sont approximativement identiques car leurs constantes rotationnelles sont très semblables ([Rusterholtz et al. \(2013\)](#)). La réaction (5.3) ne perturbe donc pas trop la mesure, et la distribution rotationnelle de $N_2(C)$ reste très proche de celle de $N_2(X)$.

En revanche, quand les réactions (5.4) à (5.8) commencent à prendre de l'importance, la distribution rotationnelle de $N_2(C)$ peut être fortement impactée. Cependant, ces espèces sont produites à des temps plus longs. Si nous nous limitons aux premières nanosecondes de l'émission de $N_2(C-B)$, nous pouvons considérer que les seules réactions importantes sont 5.2 et 5.3.

Il faut ensuite vérifier la seconde partie de l'équation 5.1, c'est à dire que la température rotationnelle de $N_2(X)$ est représentative de la température du gaz pour les temps $t = 0$ à 10 ns. Pour cela, nous déterminons le temps de relaxation rotation-translation τ_{RT} :

$$\tau_{RT} = Z_{RT}\tau_0 \quad (5.9)$$

où Z_{RT} est le nombre de collisions requises pour atteindre la relaxation des niveaux rotationnels, et τ_0 le temps moyen entre deux collisions (l'inverse de la fréquence de collision) en s défini par [Laux \(1993\)](#) :

$$\tau_0 = \left[10^{10} \sqrt{\frac{300}{T[K]}} P[atm] \right]^{-1} \quad (5.10)$$

La valeur de Z_{RT} dans l'azote pur a été déterminée par [Capitelli et al. \(2000\)](#), et se situe entre 10 et 13 selon la température. Pendant la décharge, la pression augmente proportionnellement à l'augmentation de température car le dépôt d'énergie est suffisamment rapide pour que le volume n'ait pas le temps de changer. Avec ces paramètres, le temps de relaxation est compris entre 2 et 4 ns pour l'intervalle $t = 0$ à 10 ns. Cette valeur est suffisamment faible comparée à la vitesse de variation de la température rotationnelle de $N_2(C)$ pour conclure que nous mesurons bien la température du gaz.

L'étude de [Verreycken et al. \(2011\)](#) a utilisé la mesure de la température pendant une décharge nanoseconde dans de l'air saturé en vapeur d'eau par OES de $N_2(C-B)$ et le résultat a été comparé à une mesure de diffusion Rayleigh et Raman. Leurs résultats confirment aussi que la température mesurée par $N_2(C-B)$ est correcte dans le cas d'un gaz constitué d'air saturé en vapeur d'eau.

5.2.3 Modifications dues à l'addition de N_2 dans la vapeur d'eau

L'ajout de N_2 permet de mesurer la température pendant l'impulsion, mais cela change la nature du gaz dans lequel la décharge s'établit. Il faut donc vérifier que cet ajout ne change pas le comportement, et surtout la température, de la décharge. Pour cela, un second diagnostic indépendant a été utilisé : la PLIF à 2 couleurs sur la molécule de OH. Ce diagnostic ne nous permet pas d'avoir une résolution temporelle aussi bonne que la mesure avec N_2 mais il donne accès à l'évolution de la température entre deux impulsions. Les résultats de la mesure de la température par PLIF à 2 couleurs sur OH seront présentés dans la section 5.3.

Pour étudier les modifications possibles de la décharge après l'ajout de N_2 , nous avons étudié le spectre d'émission complet (entre 220 et 810 nm) émis par la décharge, dans la vapeur d'eau pure et dans $H_2O + 1\% N_2$. Le spectre émis intégré sur 2 μs est présenté figure 5.2. À part l'émission du second système positif de N_2 , le spectre global n'est pas modifié significativement. Nous pouvons cependant observer l'émission de NH, sur laquelle nous reviendrons dans la section 5.2.4, et qui montre qu'une partie de N_2 est dissocié par la décharge, et

qu'il réagit, en particulier, avec l'hydrogène. Notons qu'aucune raie de l'azote atomique ou de NO n'est observée.

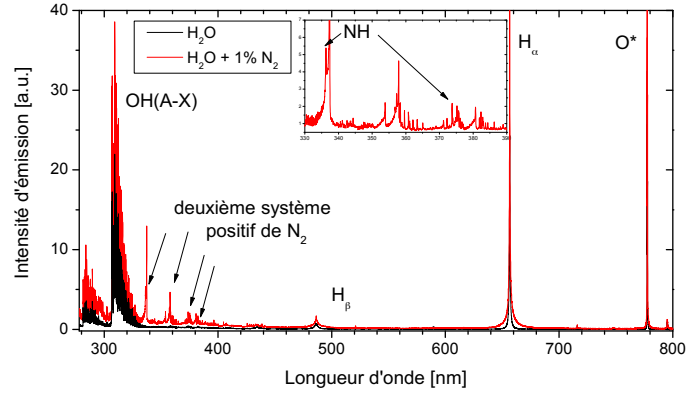


FIGURE 5.2 – Comparaison du spectre d'émission intégré sur $2 \mu\text{s}$ après une décharge NRP dans H_2O pur et dans $\text{H}_2\text{O} + 1\% \text{N}_2$ entre 220 et 810 nm, avec un zoom entre 330 et 390 nm.

La mesure de la température rotationnelle de OH^* à partir de la transition $\text{OH}(\text{A-X})$ sera discutée plus en détail dans la section 5.4. Nous pouvons cependant déjà examiner l'impact de l'ajout de N_2 sur cette température. La figure 5.3 montre l'évolution de la température rotationnelle de OH^* pendant toute la durée de l'émission, dans le cas d'une décharge dans H_2O pur, et dans $\text{H}_2\text{O} + 1\% \text{N}_2$, avec un temps d'intégration de 20 ns pour $t \leq 400$ ns, et 100 ns sinon. Aucune modification significative n'est observée, en particulier pendant la décharge ($t = 0$ à 20 ns, correspondant aux deux premiers points de la figure).

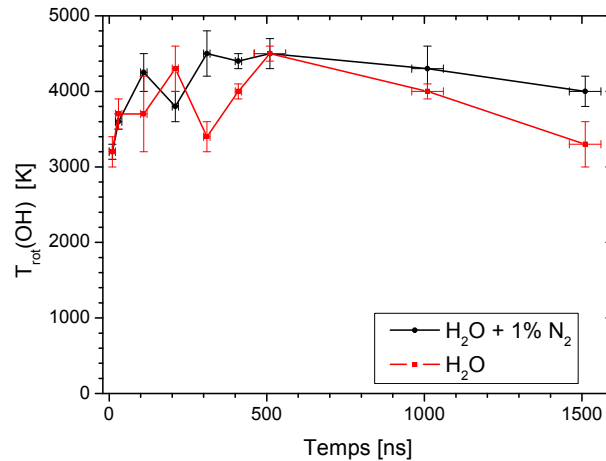


FIGURE 5.3 – Évolution temporelle de la température rotationnelle de OH^* pour une décharge dans H_2O et dans $\text{H}_2\text{O} + 1\% \text{N}_2$, avec $\text{GW} = 20 \text{ ns}$ si $t \leq 400 \text{ ns}$, puis 100 ns .

Enfin, nous avons suivi l'évolution temporelle de l'intensité de l'émission des

principales espèces présentes dans le spectre, avec et sans l'ajout de N_2 , présentée dans la table 5.1. Aucune modification significative n'est observée dans ces mesures.

TABLE 5.1 – *Durée de vie radiative (constante de temps du fit exponentiel entre 700 ns et la fin de l'émission observée) des transitions étudiées, avec et sans N_2 .*

Transition	Durée de vie mesurée (ns)	
	H_2O (vap) pur	$H_2O + 1\%$ N_2
$H(n=3) \rightarrow H(n=2)$	137	237
$H(n=4) \rightarrow H(n=2)$	236	224
$OH(A) \rightarrow OH(X)$	776	630
$O(^5P) \rightarrow O(^5S^0)$	131	142

Sur la base de cette étude, il apparaît que l'ajout de N_2 modifie peu le comportement de la décharge. La température mesurée semble donc être une bonne approximation de la température du gaz pendant la décharge dans la vapeur d'eau pure, et pourra être comparée aux résultats de la mesure de la température par PLIF à 2 couleurs sur OH.

5.2.4 Émission de NH

La molécule NH fait partie des espèces détectées par spectroscopie après l'ajout de 1% de N_2 dans le gaz en amont de la décharge. L'émission de NH(A-X) comprend en particulier un pic à 375 nm. Cette émission est superposée avec la bande (1-3) de $N_2(C-B)$, ce qui rend plus difficile l'évaluation de la température rotationnelle. L'émission de NH n'apparaît que 8 ns après le début de l'impulsion, comme montré sur le spectre expérimental de la figure 5.4 normalisé entre

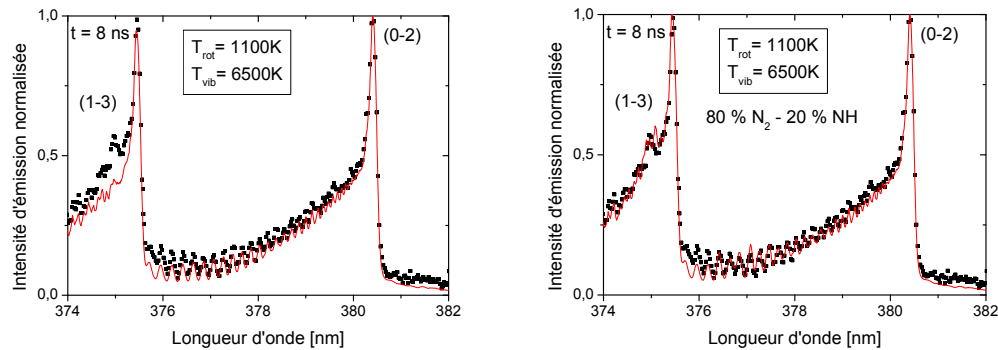


FIGURE 5.4 – *Spectre expérimental calibré (symboles noirs) à $t = 8$ ns, intégré sur 2 ns, pendant une décharge NRP en régime spark, et spectres simulés avec Specair (ligne rouge) avec $N_2(C-B)$ seul à gauche, et $N_2(C-B)$ et NH(A-X) à droite.*

374 et 382 nm en symboles noirs et le spectre simulé avec Specair en ligne rouge.

Sur la figure de gauche, la simulation avec Specair n'inclut que l'émission de $N_2(C-B)$. Le spectre simulé correspond bien aux points expérimentaux de 376 à 382 nm, mais une différence apparaît dans la bande (1-3) de $N_2(C-B)$, entre 374 et 376 nm. Cette différence est comblée par l'ajout, sur la figure de droite, de $NH(A-X)$.

La figure 5.5 présente le spectre expérimental calibré à $t = 10$ ns, toujours intégré sur 2 ns, avec à gauche les contributions de chaque espèce, et à droite le spectre simulé complet. La contribution de NH est beaucoup plus importante qu'à $t = 8$ ns et les deux espèces ont maintenant des contributions équivalentes. Il est possible de déterminer une température rotationnelle pour N_2 , mais la présence du spectre de NH de 376 à 380 nm augmente considérablement l'erreur commise.

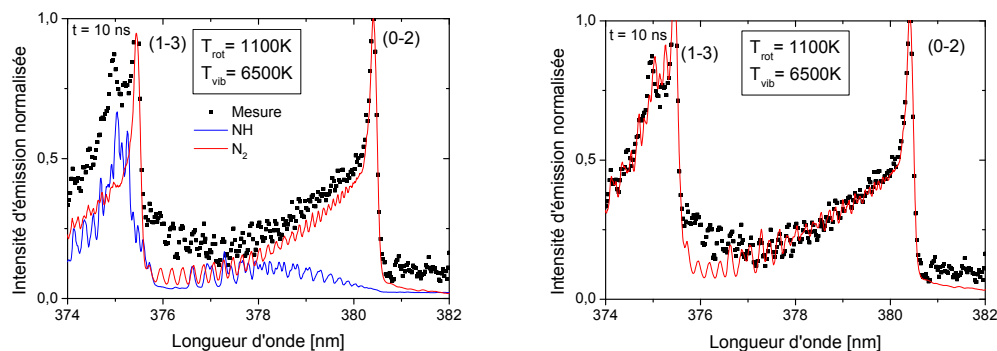


FIGURE 5.5 – Spectre expérimental calibré (symboles noirs) à $t = 10$ ns, intégré sur 2 ns, pendant une décharge NRP en régime spark, et spectres simulés avec Specair (ligne rouge) avec $N_2(C-B)$ et $NH(A-X)$. La figure de gauche détaille les contributions de chaque espèce.

Pour l'intervalle suivant, à $t = 12$ ns, NH représente plus de 80 % de l'émission, et il n'est plus possible de déterminer la température rotationnelle de N_2 . La mesure de température pendant l'impulsion a donc été menée sur les 10 premières nanosecondes de la décharge.

5.2.5 Évolution temporelle de l'émission de $N_2(C-B)$

À partir des spectres calibrés, nous pouvons déduire les températures vibrationnelle et rotationnelle de l'état émetteur au temps t . La figure 5.6 présente les spectres de $N_2(C-B)$ à $t = 2, 4$ et 6 ns et intégrés sur 2 ns. Nous avons un très bon accord entre le spectre expérimental de N_2 et le spectre simulé avec le logiciel Specair (Laux et al. (2003)). En particulier, sur la première acquisition de l'émission de N_2 à $t = 2$ ns, nous avons un bon accord pour les bandes vibrationnelles de (0,2) à (3,5), ce qui indique que la population de $N_2(C)$ suit

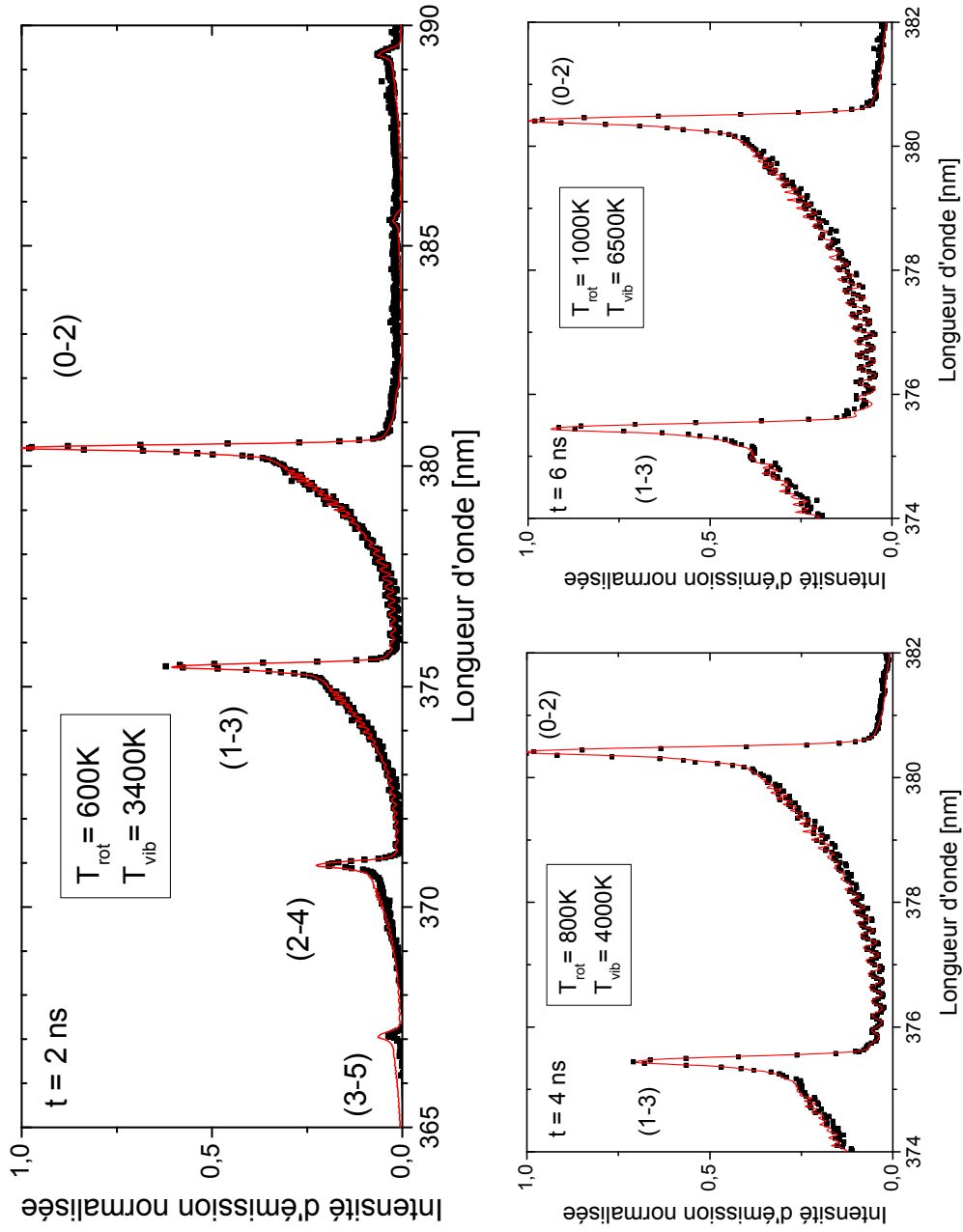


FIGURE 5.6 – Spectres expérimentaux calibrés (symboles noirs) et spectres simulés avec Specair (ligne rouge) pour $N_2(C-B)$ à $t = 2, 4$ et 6 ns, intégré sur 2 ns, pendant une décharge NRP en régime spark. T_{rot} et T_{vib} utilisées pour la simulation sont indiquées.

une distribution de Boltzmann. Les spectres de $N_2(C-B)$ à $t = 8$ et 10 ns qui contiennent une importante contribution de $NH(A-X)$ ont été présentés dans la section 5.2.4.

L'évolution temporelle de la température rotationnelle de $N_2(C)$ est présentée sur la figure 5.7. Une importante augmentation de la température rotationnelle est observée, avec $\Delta T = 500$ K en seulement 10 ns.

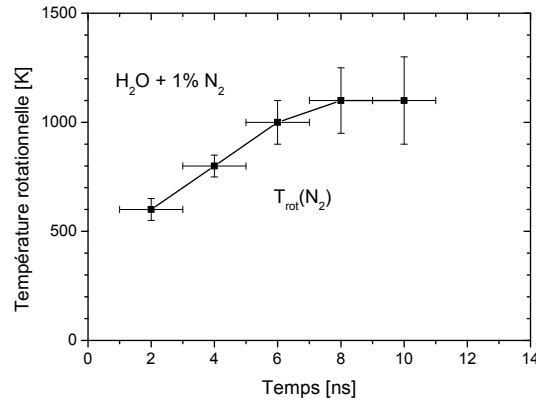


FIGURE 5.7 – Evolution temporelle de la température rotationnelle de $N_2(C)$ obtenue à partir des spectres d'émissions.

Nous avons estimé l'augmentation de la température du gaz due à la présence de la décharge pulsée en régime continu, avec l'hypothèse de conditions adiabatiques, en considérant que toute l'énergie électrique est convertie en chaleur. L'élévation de température, ΔT , est alors donnée par :

$$\Delta T = \frac{P}{\dot{Q} \times c_p} = \frac{20 \text{ W}}{300 \text{ g/hr} \times \frac{35.7 \text{ J/molK}}{18 \text{ g/mol}}} \approx 120 \text{ K}, \quad (5.11)$$

où P est la puissance de la décharge, \dot{Q} est le débit massique de vapeur d'eau et c_p est la capacité calorifique de l'eau à 475 K [NIST](#) (). La température obtenue dans ces conditions est d'environ 600 K, ce qui est cohérent avec la température rotationnelle de $N_2(C)$ au début de l'impulsion.

5.3 Mesures de PLIF à 2 couleurs

Après avoir mesuré la température pendant la décharge, nous allons chercher à connaître la température entre deux décharges. Pour cela, nous allons utiliser une méthode bien connue des combustionnistes : la Fluorescence Induite par Laser sur la molécule de OH, sur deux longueurs d'ondes différentes. Dans le cas où un plan laser est utilisé, on parle de PLIF à 2 couleurs.

5.3.1 Distribution spatiale de la température

Pour mesurer la température dans la zone d'intérêt, il faut effectuer deux images de PLIF aux deux longueurs d'ondes sélectionnées. Avec un seul laser et une seule caméra, seule une mesure d'un phénomène dont l'évolution temporelle est identique tir à tir est possible. Dans notre cas entre il s'agira de la période entre chaque décharge pour une condition expérimentale donnée. La figure 5.8 présente les deux images de PLIF, $3 \mu\text{s}$ après la décharge, moyennées sur 1000 décharges, aux deux longueurs d'ondes sélectionnées : $P_1(7.5)$ à $285,017 \text{ nm}$ et $Q_2(10.5)$ à $285,086 \text{ nm}$. Les images ne sont pas normalisées, l'intensité représente donc le nombre de photons par pixel.

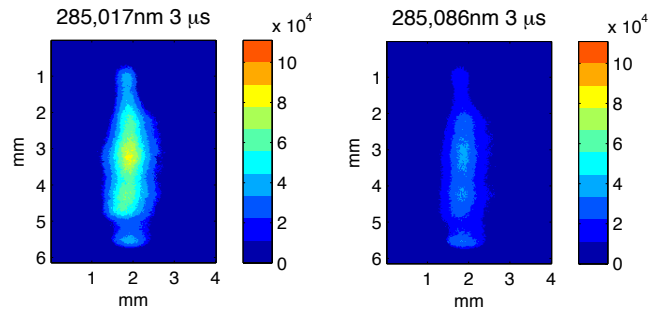


FIGURE 5.8 – Acquisition de PLIF-OH, $3 \mu\text{s}$ après la décharge, pour le couple de raies $P_1(7.5)$ et $Q_2(10.5)$.

À partir de ces deux images, la formule 3.35 est appliquée à chaque couple de pixel pour donner la température rotationnelle de OH(X) en fonction du rapport des intensités de chaque longueur d'onde et obtenir la figure 5.9. Pour toutes les

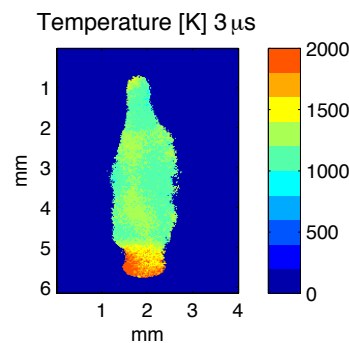


FIGURE 5.9 – Champ de température, $3 \mu\text{s}$ après la décharge ($P_1(7.5)$ et $Q_2(10.5)$).

mesures présentées, un seuil a été placé à 10 % du maximum d'intensité pour réduire l'effet du bruit de fond. Nous avons donc une cartographie en deux dimensions de la température rotationnelle de OH, moyennée sur 7 ns (la durée de l'impulsion laser), et sur 1000 décharges.

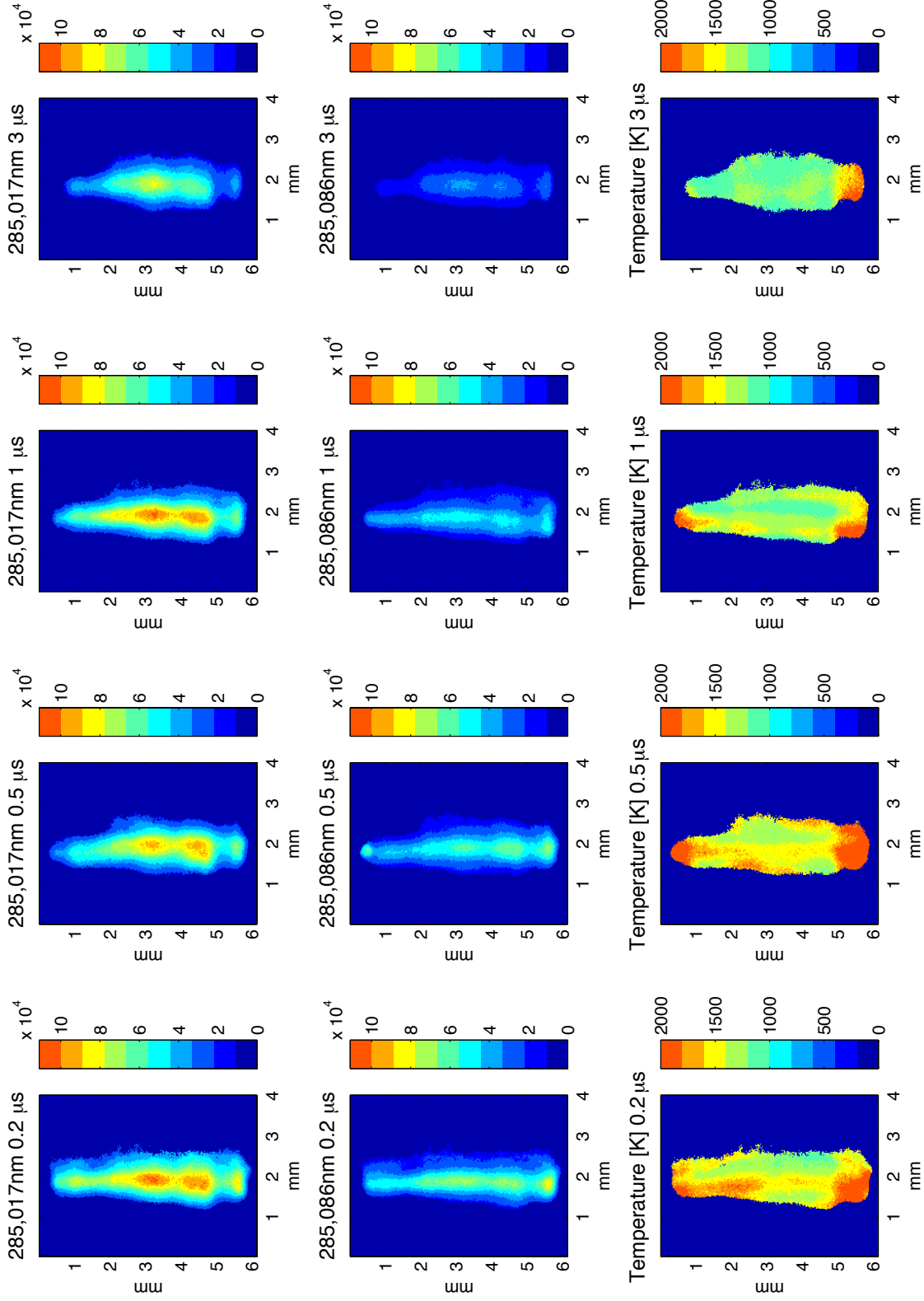


FIGURE 5.10 – Images de PLIF-OH pour $P_1(7.5)$, $Q_2(10.5)$ et distribution spatiale de la température rotationnelle de OH(X), respectivement pour $t = 200$ ns, 500 ns, 1 μs et 3 μs après la décharge.

Pour les températures supérieures à 1200 K, les raies d'excitation $P_1(7.5)$ et $Q_2(10.5)$ sont utilisées pour mesurer la température. La figure 5.10 présente sur chaque colonne les deux images de PLIF-OH pour $P_1(7.5)$ et $Q_2(10.5)$ et la distribution spatiale de la température rotationnelle de OH(X) qui en est déduite. Ces températures sont présentées respectivement pour $t = 200$ ns, 500 ns, 1 μ s et 3 μ s après la décharge. Nous remarquons tout d'abord un fort échauffement du canal de décharge, sur une largeur d'environ 400 μ m, par rapport à la température des gaz injectés. Cet échauffement se dissipe au bout de 3 μ s, moment où la température est quasiment homogène dans tout le volume où OH est présent. La seconde zone chaude se situe à proximité des électrodes, dans un volume estimé à 1 mm de rayon, où la température atteint son maximum local : 2000 ± 200 K. La chaleur à cet endroit se dissipe moins vite qu'au milieu de l'espace inter-électrodes.

Pour les températures inférieures à 1200 K, ce sont les raies d'excitation $Q_1(7.5)$ et $Q_2(4.5)$ qui sont utilisées. La transition entre les deux couples de raies se produit au temps $t = 3$ μ s. La figure 5.11 présente la distribution spatiale de la température rotationnelle de OH(X) 3 μ s après la décharge, avec le couple $P_1(7.5) - Q_2(10.5)$ et le couple $Q_1(7.5) - Q_2(4.5)$. La température moyenne est alors de 1200 ± 200 K avec le premier couple et de 1000 ± 200 K avec l'autre. Ces deux mesures sont donc cohérentes aux incertitudes de mesure près.

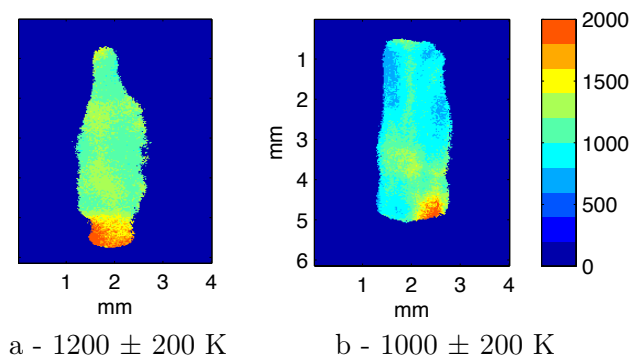


FIGURE 5.11 – Distribution spatiale de la température rotationnelle de OH(X) mesurée par PLIF-OH à 2 couleurs, pour $t = 3$ μ s après la décharge, (a) avec le couple $P_1(7.5) - Q_2(10.5)$ et (b) avec le couple $Q_1(7.5) - Q_2(4.5)$.

La figure 5.12 présente sur chaque colonne les deux images de PLIF-OH pour $Q_1(7.5)$ et $Q_2(4.5)$ et la distribution spatiale de la température rotationnelle de OH(X) qui en est déduite. Les températures sont présentées respectivement pour $t = 3, 10, 25$ et 80 μ s après la décharge. Il est intéressant de constater que le radical OH reste présent pendant plus de 100 μ s. La température est donc accessible pendant toute la durée inter-impulsions.

La dernière remarque sur la distribution spatiale de la température rotation-

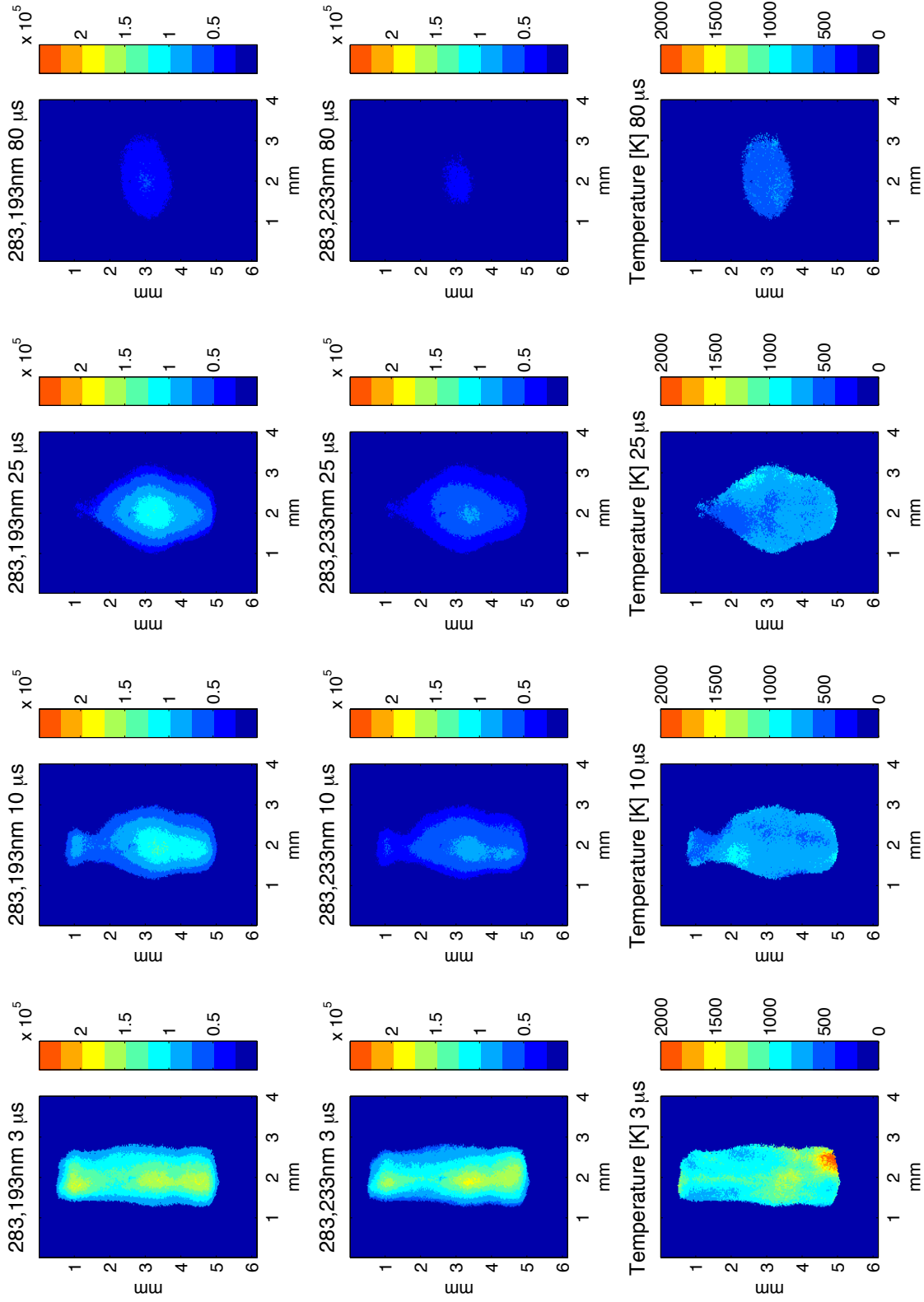


FIGURE 5.12 – Images de PLIF-OH pour Q_1 (7.5), Q_2 (4.5) et distribution spatiale de la température rotationnelle de OH(X), respectivement pour $t = 1 \mu\text{s}$, $10 \mu\text{s}$, $25 \mu\text{s}$ et $80 \mu\text{s}$ après la décharge.

nelle de OH porte sur le volume de mesure. En effet, cette technique ne permet de mesurer la température qu'aux endroits où le radical OH se trouve en quantité suffisante. Cela impose donc une limite à la zone de mesure de la température. Cet effet est particulièrement visible sur la figure 5.12 à $t = 80 \mu s$ (dernière colonne), où le radical OH n'est plus présent en quantités suffisantes pour mesurer la température proche des électrodes. Il semblerait donc qu'il ait été consommé plus rapidement là où la température était plus élevée. La mesure de la température juste avant la décharge suivante consiste donc uniquement à la mesure de la température au milieu de l'espace inter-électrodes, sur une surface d'environ 4 mm^2 .

5.3.2 Thermométrie par PLIF à 2 couleurs résolue temporellement

La figure 5.13 présente l'évolution de la température moyenne du gaz pendant et après une décharge NRP dans la vapeur d'eau pure. Cette figure agrège les données provenant de trois diagnostics :

- la spectroscopie d'émission sur $N_2(C-B)$ pendant l'impulsion en points rouges,
- la PLIF à 2 couleurs sur OH(X) avec le couple $P_1(7.5)$ - $Q_2(10.5)$ pour les températures $T > 1200 \text{ K}$ en triangles bleus,
- la PLIF à 2 couleurs sur OH(X) avec le couple $Q_1(7.5)$ - $Q_2(4.5)$ pour les température $T < 1200 \text{ K}$ en carrés noirs.

Pour s'écarter de l'influence des électrodes, la température pour les mesures de PLIF à 2 couleurs sont moyennées sur une surface d'environ 4 mm^2 au centre de l'espace inter-électrodes.

Pendant la durée de la décharge NRP, la température du gaz augmente de 600 à 1100 K. Après la décharge, la température décroît exponentiellement de 1300 à 600 K, avec un temps caractéristique d'environ $5 \mu s$. Cette décroissance exponentielle est du même ordre de grandeur que le temps caractéristique hydrodynamique, τ_{hydro} :

$$\tau_{hydro} = \frac{r}{c} = \frac{2 \text{ mm}}{840 \text{ m/s}} = 2.4 \mu s, \quad (5.12)$$

où r est le rayon du volume dans lequel l'énergie est déposée, déterminée sur la figure 5.8, et c est la vitesse du son dans la vapeur d'eau à 1200 K (NIST (); Chase (1998)). Il est intéressant de noter que la température au début de la décharge est évaluée à 600 K par les mesures par OES et par PLIF à 2 couleurs. Ce même résultat par deux techniques indépendantes étaye les mesures de température réalisées.

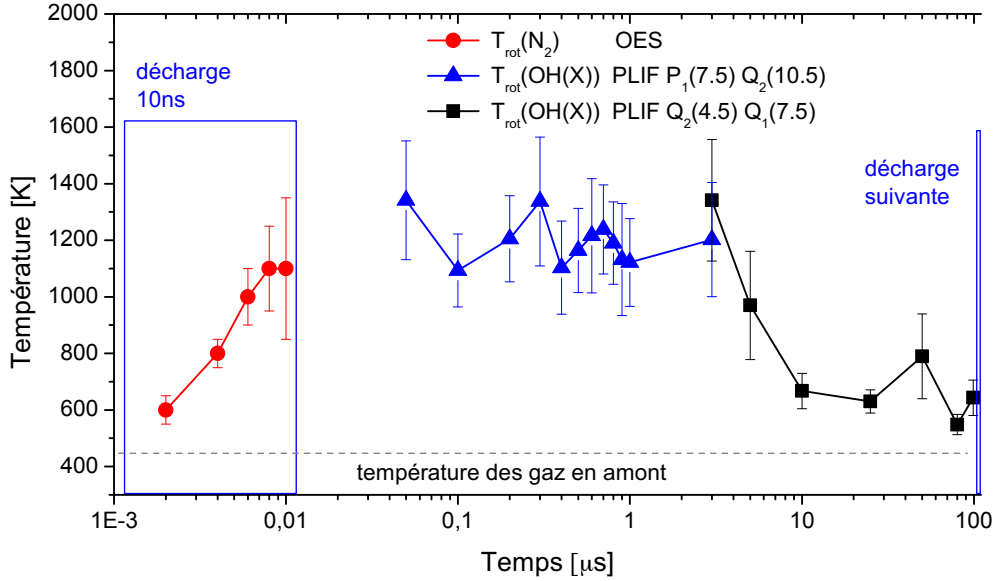


FIGURE 5.13 – Evolution temporelle de la température pendant une décharge NRP en régime spark à 10 kHz et pendant la post-décharge.

5.4 De la température rotationnelle de OH(A)

Les températures vibrationnelle et rotationnelle de OH(A) ont été étudiées par spectroscopie d'émission. Les acquisitions expérimentales ont été comparées aux spectres simulés en utilisant le logiciel Specair (Laux et al. (2003)). La figure 5.14 présente en noir le spectre expérimental de OH(A-X) entre 280 et 300 nm (pour $\Delta v = 1$), et entre 305 et 325 nm (pour $\Delta v = 0$).

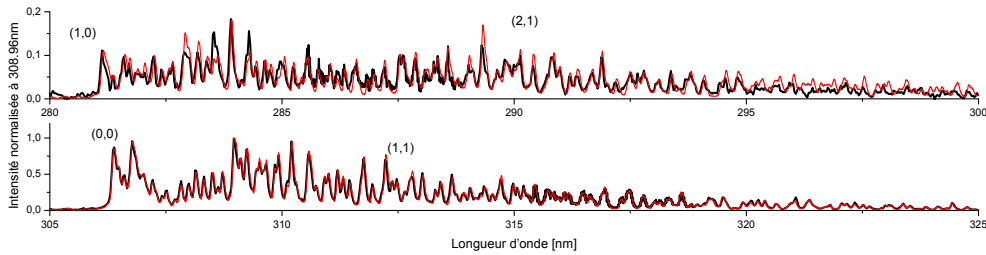


FIGURE 5.14 – Spectre d'émission de OH(A-X) entre 280 et 300 nm sur la première ligne, et entre 300 et 325 nm sur la seconde ligne. La courbe noire représente le spectre expérimental, et la courbe rouge le spectre simulé avec le logiciel Specair avec $T_{rot}(OH(A)) = 3000$ K et $T_{vib}(OH(A)) = 4500$ K.

Nous obtenons un très bon accord entre le spectre mesuré et le spectre simulé pour $T_{rot}(OH(A)) = 3000$ K et $T_{vib}(OH(A)) = 4500$ K. Le spectre est correctement reproduit en utilisant une unique température rotationnelle et et une

unique température vibrationnelle, ce qui signifie que la population de l'état excité OH(A) suit une distribution de Boltzmann pour les niveaux rotationnels et vibrationnels.

La figure 5.15 présente l'évolution des températures vibrationnelle et rotationnelle de OH(A) obtenues entre 2 ns et 2 μ s après la décharge, au milieu de l'espace inter-électrodes. La température vibrationnelle de OH(A) varie de 4200 à 5600 K, et la température rotationnelle, de 3000 à 4500 K. Ces températures

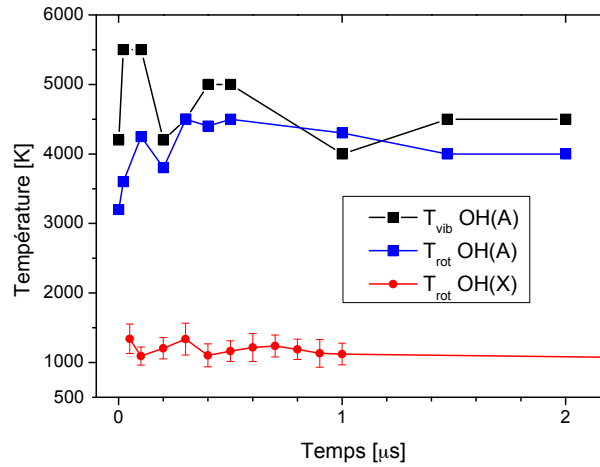


FIGURE 5.15 – Évolution temporelle des températures vibrationnelle et rotationnelle de OH(A) et de la température rotationnelle de OH(X) après une décharge NRP dans la vapeur d'eau pure.

sont deux à trois fois supérieures à la température rotationnelle de OH(X), représentée en rond rouge en tant que référence. Il est intéressant de remarquer que la température de OH(A) reste très élevée pendant toute la durée de son émission, soit plus de 2 μ s après la décharge, ce qui est bien plus long que le temps de relaxation rotation-translation. La distribution de population de OH(A) est donc fortement hors équilibre, et il n'est donc pas possible de mesurer la température du gaz à partir des acquisitions de spectroscopie d'émission provenant de OH(A-X). Ce résultat a été observé par plusieurs autres groupes, par exemple : Möhlmann et al. (1976), Bruggeman et al. (2009); Bruggeman et al. (2010), ou Dilecce et al. (2012).

L'étude de Dilecce et al. (2012) porte sur une décharge DBD pulsée à pression atmosphérique dans l'hélium humide. Dans ce cas, des radicaux OH* "rotationnellement chauds" sont produits par la réaction :



la photo-dissociation de H_2O_2 par le laser. Deux températures distinctes sont mesurées : 320 K pour OH produit par la décharge, et 430 K pour OH produit

par photo-dissociation. Cette réaction n'est donc pas suffisante pour expliquer la température de plus de 3000 K mesurée ici pour OH*.

L'étude menée par [Bruggeman et al. \(2010\)](#) porte sur une décharge RF glow à pression atmosphérique dans l'hélium, avec 2130 ppm d'H₂O. Le spectre expérimental d'émission de OH(A-X) (figure 5.16) est comparé à deux simulations : l'émission par une distribution de population de Boltzmann à 950 K, et l'émission à 80 % d'une distribution de population de Boltzmann 300 K (la température du gaz) et à 20 % à 15000 K. Nous avons donc la mesure d'une température moyenne qui ne correspond à aucune grandeur du système lors du fit à une seule température rotationnelle. Par contre, avec une simulation avec deux températures, l'accord est meilleur et les deux températures ont une signification : une partie de OH(A) est en équilibre avec le gaz autour de lui, et une partie est fortement hors équilibre, sans doute à cause des processus de formation de OH(A). Il faut noter que la même situation a été observée dans l'argon humide par d'autres équipes ([Dilecce and De Benedictis \(2011\)](#)) avec des conclusions similaires.

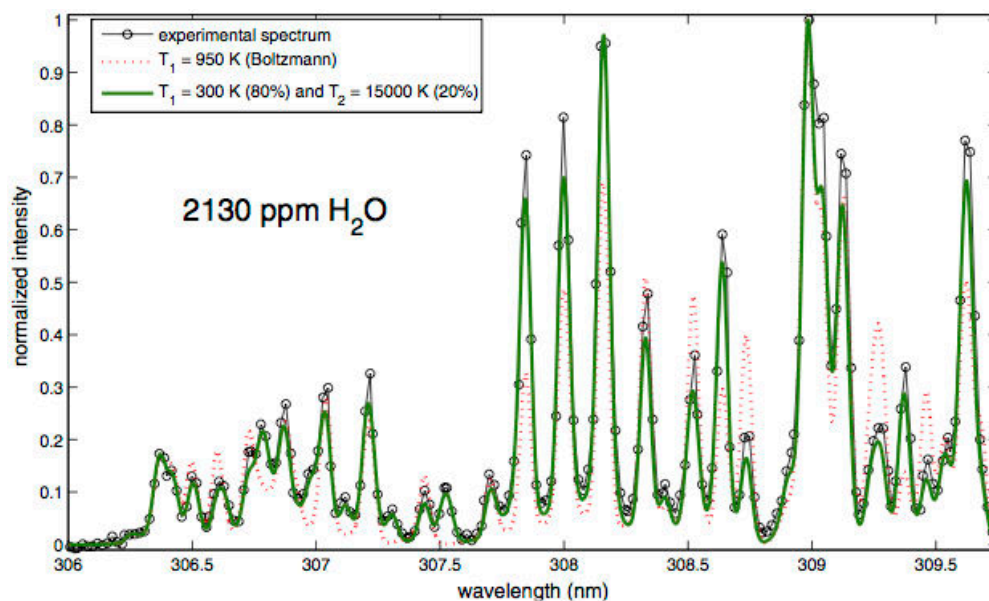


FIGURE 5.16 – Spectre expérimental de OH(A-X) de 306 à 309,75 nm avec un fit Boltzmann (une-température) et un fit à deux-température. Tiré de [Bruggeman et al. \(2010\)](#)

La formation de OH(A), avec une température très différente de celle du gaz, est attribuée par les auteurs à deux causes : l'excitation par dissociation électronique directe :



et par la recombinaison dissociative de H_2O^+ ou H_3O^+ :



Enfin, si la population de OH dans son état fondamental est assez élevée, la réaction :



peut aussi prendre de l'importance. L'analyse des auteurs montre que pour des températures électroniques élevées (1-2 eV) la réaction (R33) domine la production de OH(A), et pour des températures électroniques plus faibles, ce sont les réactions (5.14) qui prennent le dessus.

Dans notre cas, la température électronique est très haute pendant l'impulsion (~ 3 eV) mais chute très rapidement après 10 ns. On peut donc suspecter la recombinaison dissociative d'être la source de OH(A) hors équilibre, d'autant plus que H_3O^+ est l'ion positif majoritaire dans notre décharge dans la vapeur d'eau pure. Ce mécanisme pourrait expliquer les résultats présentés sur la figure 5.15.

5.5 Détermination du champ électrique réduit

L'étude thermique du régime spark nous a conduit à déterminer la température pendant la décharge grâce à N_2 et pendant la post-décharge grâce à OH. Ces résultats, couplés à la tension mesurée aux bornes de la décharge, nous permettent d'évaluer le champ électrique réduit E/N auquel est soumis l'espace inter-électrodes pendant une décharge NRP en régime spark.

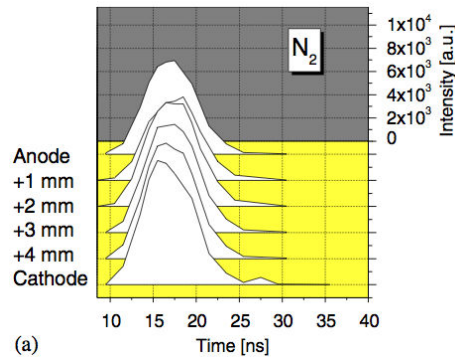


FIGURE 5.17 – Intensité de l'émission de N_2 en fonction du temps, dans l'air à pression atmosphérique, préchauffé à 1000 K. Image tiré de Pai (2010).

La première étape est de déterminer le champ électrique dans l'espace inter-électrode. Dans le régime spark, le champ électrique est supposé uniforme dans toute la colonne. Cette hypothèse a été vérifiée dans l'air par [Pai et al. \(2010\)](#) en mesurant l'émission lumineuse en fonction du temps et de la distance inter-électrode, comme présenté sur la figure 5.17. Cette hypothèse est supposée aussi valide dans le cas d'une décharge NRP dans la vapeur d'eau. L'émission de la décharge est uniforme dans tout l'espace inter-électrodes, ce qui démontre que la décharge se forme uniformément à travers tout l'espace inter-électrodes. Le champ électrique est donc égal à :

$$E = \frac{U_{inter-electrodes}}{d} \quad (5.15)$$

où d est la distance inter-électrodes, et $U_{inter-electrodes}$ la tension.

La seconde étape consiste à déterminer la densité. Nous utilisons ici les mesures de températures, présenté sur la figure 5.13. La température évolue très vite par rapport au temps hydrodynamique ($\tau_{hydro} = 2400$ ns). Nous sommes donc dans une situation où le volume reste constant, et où la pression augmente proportionnellement à la température. Si la dissociation est négligeable, la densité des espèces n'augmente pas. Dans le cas le plus extrême, nous pouvons envisager une erreur d'un facteur 3 sur la densité, si l'eau est dissociée en $H+H+O$. La densité pendant l'impulsion est donc estimée à la densité à la température juste avant l'impulsion, 625 ± 75 K, soit $1,2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

À partir de la tension $U_{inter-electrodes}$ et de la densité, nous pouvons tracer le champ électrique réduit en fonction du temps, au centre de l'espace inter-électrodes. Celui-ci est présenté sur la figure 5.18.

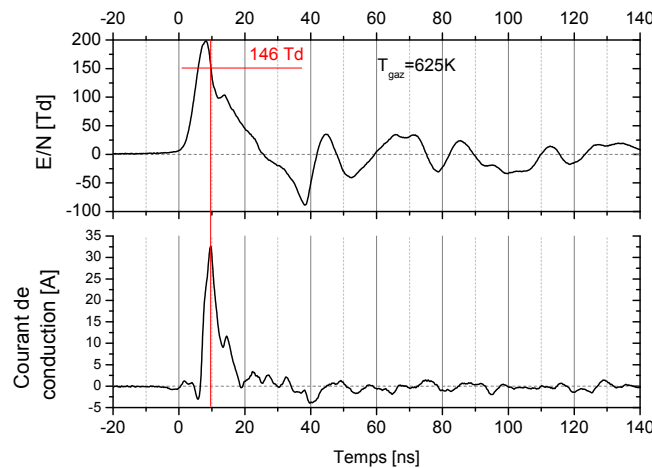


FIGURE 5.18 – Evolution temporelle du champ électrique réduit au centre de l'axe inter-électrodes et du courant de conduction pour une décharge NRP en régime spark.

Pendant toute la durée de l'impulsion, le champ électrique réduit est compris entre 100 et 200 Td. Le champ électrique réduit au pic de courant est d'environ 150 Td. Après la fin de l'impulsion, le champ électrique réduit ne dépasse plus les 30 Td. Une méthode alternative pour mesurer le champ électrique réduit a été présentée par [Paris et al. \(2005\)](#).

Nous avons présenté dans la section 4.2.2 un calcul simplifié de la fraction d'énergie dissipée par électron dans les différents modes d'excitation dans la vapeur d'eau, en fonction du champ électrique réduit. Nous allons maintenant nous intéresser plus en détail à ce qui se passe à plus de 100 Td, à l'aide d'une simulation effectuée avec le logiciel Bolsig+ et la base de données de Morgan. La figure 5.19 présente répartition de l'énergie, en faisant ressortir en particulier l'impact électronique dissociatif, et l'attachement électronique. Lors d'une collision entre un électron et une molécule d'eau entre 100 et 200 Td, environ 45 % de l'énergie est dissipée pour produire H et OH (courbe rouge) et 10% pour produire O + H₂ (courbe bleue) par impact électronique dissociatif.

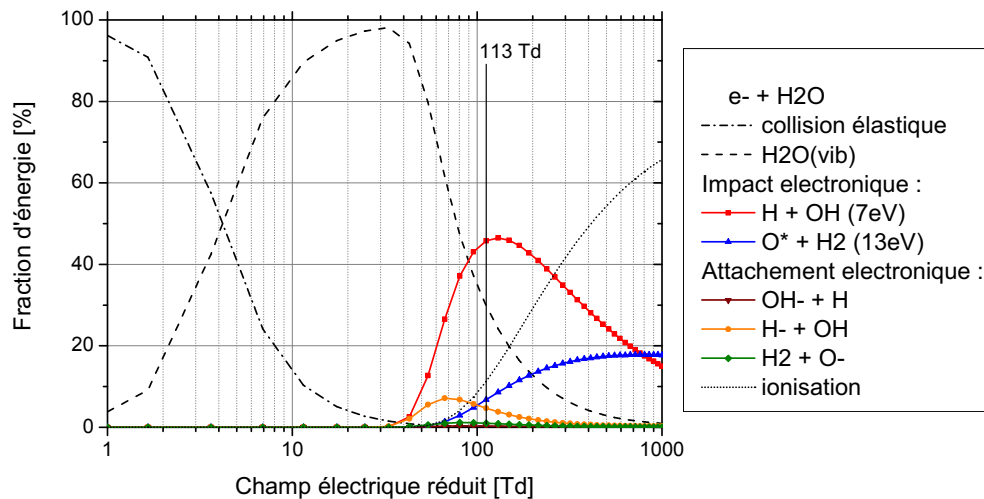


FIGURE 5.19 – Fraction d'énergie dissipée par un électron dans les différents modes d'excitation dans la vapeur d'eau, en fonction du champ électrique réduit. Simulation effectuée avec le logiciel Bolsig+ et la base de donnée de Morgan.

À 150 Td, l'ionisation représente environ 10 % de l'énergie, ce qui favorise la production d'électrons pendant la décharge, et 30 % de l'énergie est dissipée dans les modes vibrationnels de la molécule d'eau. Enfin, les 15 % restant donnent lieu à un attachement électronique.

Après la décharge, le champ électrique réduit oscille avec des pics d'amplitude inférieure à 30 Td, ce qui favorise l'attachement électronique. Cependant il y a beaucoup d'autres molécules dans le plasma après la décharge, les collisions électrons-H₂O ne suffisent plus à expliquer la cinétique.

5.6 Conclusion

Après un bref rappel des caractéristiques du spectre de $N_2(C-B)$ en fonction de la température rotationnelle et vibrationnelle, nous avons étudié la possibilité d'utiliser N_2 pour mesurer l'évolution de la température du gaz pendant les 10 ns de la décharge. La validité de cette technique a été démontrée en deux étapes :

- la température rotationnelle de $N_2(C)$ doit être une image fidèle de la température rotationnelle de $N_2(X)$, le niveau fondamental de N_2 ,
- la température rotationnelle de $N_2(X)$ doit être en équilibre avec la température du gaz.

Une fois cette validation effectuée, nous avons analysé les implications de l'ajout de N_2 dans la décharge. En effet, l'ajout de 1 % en volume de N_2 dans la vapeur d'eau rend cette technique de mesure de la température intrusive. Il faut donc vérifier que nous ne modifions pas la température du gaz que nous mesurons. Les moyens mis en œuvre pour analyser les modifications dues à l'ajout de N_2 sont l'analyse du nouveau spectre d'émission du plasma, l'analyse de la température rotationnelle de OH^* ainsi que le suivi de l'évolution temporelle de l'intensité de l'émission des principales espèces présentes dans le spectre. Aucune modification majeure n'ayant été remarquée, nous sommes passé à l'étape de mesure de la température rotationnelle de $N_2(C)$. Les acquisitions effectuées de 0 à 6 ns sont très bien reproduites avec les spectres simulés par le logiciel Specair. À partir de 8 ns après le début de la décharge, il faut ajouter l'émission de $NH(A-X)$ dans la simulation car sa contribution est superposée à la bande vibrationnelle (0-2) et (1-3) de $N_2(C-B)$. À partir de 12 ns après la décharge, l'émission de $NH(A-X)$ devient majoritaire, et la mesure de la température rotationnelle de $N_2(C)$ n'est plus possible. En seulement 10 ns, une importante augmentation de la température rotationnelle est observée, avec un chauffage ultra-rapide de 500 K.

Pour valider ces mesures, nous avons effectué une seconde mesure indépendante de la température du gaz : une mesure par fluorescence induite par laser sur la molécule de OH , sur deux longueurs d'ondes différentes, nommé PLIF à 2 couleurs. La présence du radical OH pendant toute la durée entre deux décharges nous a permis de déterminer la température du gaz de 0,2 μs après la décharge jusqu'à 99 μs après la décharge, soit 1 μs avant la décharge suivante. La gamme de température à couvrir va de 600 K à 2000 K (localement), et aucun couple de longueur d'ondes ne permet de couvrir une telle gamme. Nous avons donc utilisé le couple $P_1(7.5)$ et $Q_2(10.5)$ pour mesurer les températures supérieur à 1200 K, et le couple $Q_1(7.5)$ et $Q_2(4.5)$ pour les températures de 600 à 1200 K. La transition entre les deux couples se situe 3 μs après la décharge et un bon accord entre les deux mesures de température est observé. Finalement, les mesures de température pendant la décharge par OES et entre deux décharges par PLIF-

OH à 2 couleurs peuvent être agrégées. La température du gaz augmente de 600 à 1100 K pendant la décharge. Après la décharge, la température décroît exponentiellement de 1300 à 600 K, avec un temps caractéristique d'environ 5 μ s. Il est intéressant de noter que la température du gaz avant la décharge est évaluée à 600 K par les deux techniques, soit un préchauffage du milieu de 100 K par les décharges précédentes.

L'émission de OH(A-X) permet de remonter à la température rotationnelle de OH(A). Cependant, cette température peut ne pas être en équilibre avec la température du gaz, comme c'est le cas dans notre décharge où la température rotationnelle de OH(A) reste supérieure à 4000 K pendant plus de 2 μ s après la décharge. Une température rotationnelle très élevée a aussi été mesurée par plusieurs groupes (Bruggeman et al. (2009); Bruggeman et al. (2010); Dilecce et al. (2012)) avec des décharges en présence de vapeur d'eau.

Enfin, la connaissance de la température permet d'évaluer la densité du gaz, et donc de déduire le champ électrique réduit pendant la décharge. Le processus de chauffage ultra-rapide étant isochore, la densité est donc égale à la densité initiale à 600 K et 1 atm. Dans ces conditions, le champ électrique réduit pendant la décharge est compris entre 100 et 200 Td. En faisant une étude détaillée des collisions $e^- + \text{H}_2\text{O}$ au champ électrique réduit au pic de courant avec le logiciel Bolsig+ et la base de données de Morgan, nous obtenons la répartition de l'énergie suivante à 110 Td :

- 45 % : impact électronique dissociatif : $\text{H} + \text{OH}$ ou $\text{O} + \text{H}_2$,
- 10 % : ionisation de l'eau,
- 30 % : excitation des modes vibrationnels de la molécule d'eau,
- 15 % : attachement électronique.

La décharge semble donc bien adaptée à la dissociation de l'eau, même si une décharge à 200 Td permettrait d'atteindre 60 % de dissociation et une ionisation plus importante.

Cette caractérisation thermique des décharges NRP en régime Spark dans la vapeur d'eau nous a permis de déterminer l'évolution de la température pendant la décharge et entre deux décharges. Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser à la cinétique chimique dans la décharge.

Chapitre 6

Étude chimique du régime Spark

6.1 Introduction

Après avoir présenté les décharges NRP dans la vapeur d'eau dans le chapitre 4 et étudié en détail l'évolution thermique pendant l'impulsion et entre deux impulsions dans le chapitre 5, nous allons maintenant nous intéresser à la caractérisation des espèces chimiques produites par la décharge spark. Nous allons donc nous pencher dans un premier temps sur l'évolution temporelle de la densité de OH(X) dans la section 6.2. Nous étudierons ensuite la densité électronique dans la section 6.3. Enfin, nous proposerons des éléments de conclusion sur la cinétique chimique à l'oeuvre.

6.2 Densité des radicaux OH

Le radical OH est une espèce clé pour la cinétique chimique de la dissociation de H₂O, or l'étude de l'émission de OH(A-X) n'a pas permis de comprendre la cinétique chimique du radical OH. Nous avons donc décidé d'effectuer des mesures du niveau fondamental, OH(X), grâce à une campagne de mesure de fluorescence induite par laser (LIF-OH).

6.2.1 Distribution spatiale des radicaux OH

L'évolution temporelle et spatiale du radical OH a été étudiée par mesures de LIF-OH. La figure 6.1 présente la coupe axiale de la répartition du radical OH

dans le plan inter-électrodes, pour une tension de 13 kV, à $t = 5, 10, 60$ et $99 \mu\text{s}$ après la décharge. Chaque image est moyennée sur 1000 décharges pour améliorer le rapport signal-sur-bruit. Les quatre images sont présentées avec la même échelle de couleur, afin de pouvoir évaluer l'évolution relative de la densité de OH.

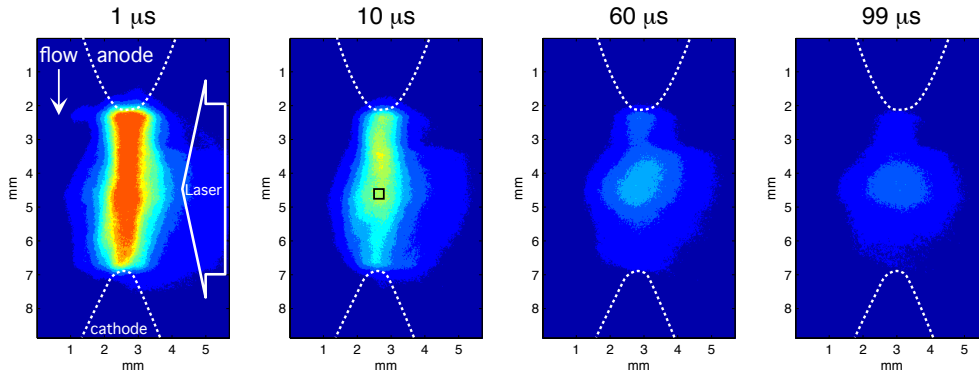


FIGURE 6.1 – Visualisation de OH-PLIF à 1, 10, 60 et 99 μs après une décharge NRP en régime spark obtenue pour une tension de 13 kV, un gap de 5 mm. Chaque image est moyennée sur 1000 décharges. Le carré noir représente la zone utilisée pour la comparaison avec la cinétique chimique.

Juste après la décharge, à $t = 1 \mu\text{s}$ sur la figure 6.1, les radicaux OH sont principalement répartis le long de l'axe, dans un canal de 1 mm de diamètre. L'asymétrie entre l'anode et la cathode provient probablement de l'inhomogénéité de la nappe laser. Après 10 μs , la densité des radicaux OH décroît dans tout le volume de mesure. Nous pouvons remarquer que les radicaux OH sont consommés plus rapidement près des électrodes, là où la température est plus importante. L'image à $t = 99 \mu\text{s}$ montre que les radicaux OH ne sont pas complètement consommés entre deux décharges. La composition initiale du gaz dans lequel la nouvelle décharge a lieu est donc principalement H_2O , mais avec une densité de H_2 et O_2 produits par les impulsions précédentes, et enfin les radicaux OH qui n'ont pas encore été totalement consommés.

Il n'y a pas de convection notable des radicaux OH entre deux décharges. Cela est en accord avec la vitesse relativement faible de l'écoulement au niveau de la décharge : 0.13 m/s. Le déplacement moyen de l'écoulement entre deux décharges n'est que de 13 μm , pour un débit de 300 g/h et une fréquence de 10 kHz. La cinétique chimique consomme donc les radicaux OH plus rapidement que leur temps caractéristique de transport. Ceci justifie la modélisation cinétique 1D présentée dans la section suivante.

6.2.2 Estimation de la densité initiale des radicaux OH

Le taux de décroissance de la densité de OH peut être utilisé pour déterminer sa densité initiale (Nakagawa et al. (2011)). Nous avons pour cela effectué des simulations de cinétique chimique zéro-dimension avec le logiciel Chemkin II (Kee et al. (1989)) et comparé la vitesse de décroissance avec les mesures expérimentales. Pour comparer les mesures de LIF-OH avec les simulations 0-D, nous avons post-traité les images pour étudier un volume aussi homogène que possible. Les mesures de LIF-OH consistent en une coupe, par le plan laser, du volume de radicaux OH. Nous avons donc choisi de moyenniser sur un carré de 11×11 pixels ($0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}$) représenté en noir sur la figure 6.1. L'épaisseur du plan laser a été estimée à $250 \text{ }\mu\text{m}$, le volume étudié est donc un cube de volume 0.013 mm^3 , centré sur l'axe de la décharge, au milieu du gap.

Les espèces incluses dans la simulation sont : H, O, OH, O₂, H₂, H₂O et H₂O₂. La densité initiale de H est fixée égale à la densité initiale de OH, ce qui est une hypothèse raisonnable quand le gaz est de la vapeur d'eau. La densité initiale est définie ici comme la densité à $t = 100 \text{ ns}$, la première mesure expérimentale. Des exemples de composition initiale du gaz utilisé pour les simulations sont présentés dans la table 6.1.

TABLE 6.1 – Exemples de composition initiale du gaz utilisé pour la cinétique chimique.

	1%	0.1%	500 ppm	100 ppm
H ₂ O	98%	99.8%	99.9%	99.98%
OH	1%	0.1%	0.05%	0.01%
H	1%	0.1%	0.05%	0.01%

Pour chaque composition initiale du gaz, la recombinaison des radicaux OH a été tracée en fonction du temps pendant $100 \text{ }\mu\text{s}$, soit le temps entre deux décharges. L'évolution temporelle mesurée de la densité moyenne relative de radicaux OH est représentée sur la figure 6.2 en carrés noirs, et les courbes représentent les simulations de cinétiques chimique effectuée pour plusieurs densités initiales de OH. La liste des réactions utilisées dans ces simulations de cinétique chimique est présentée dans la table 6.2.

D'après les simulations effectuées, la réaction (R4) est la principale source de consommation de radicaux OH. Les résultats des simulations avec une densité initiale de OH entre 300 et 500 ppm présentent le meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Cette comparaison nous permet d'estimer la densité initiale de OH produite par la décharge. La densité à la fin de l'inter-pulse atteint environ 20 % de la densité initiale de OH, soit environ 80 ppm.

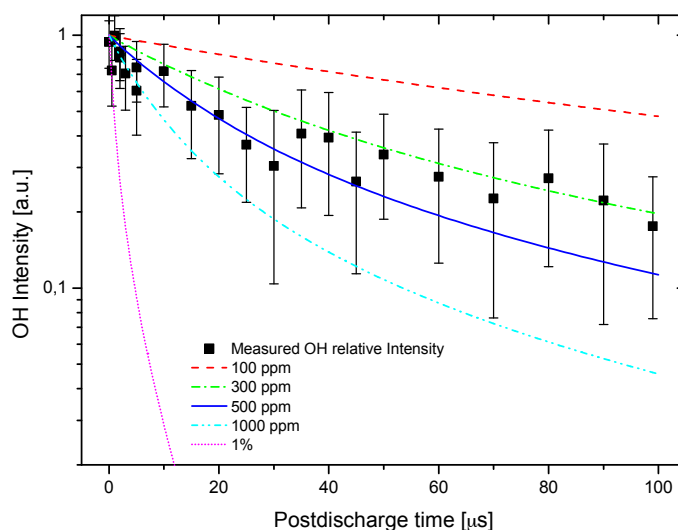


FIGURE 6.2 – Comparaison entre l'évolution temporelle expérimentale et les simulations numériques de la densité relative de OH pour quelques densités initiales de OH.

TABLE 6.2 – Réactions prises en compte dans la simulation. Les constantes de réaction sont de la forme $k_b = A T^b \exp(-T_r/T)$.

n°	Reactions	A ($\text{cm}^3, \text{molec.}, \text{s}$)	b (-)	T_r (K)	Ref.
R1	$\text{H} + \text{OH} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	4.8160E+03	2.8	1950	[1]
R2	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	3.6727E-02	-2	-	[2]
R3	$\text{O} + \text{OH} \Rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	3.6100E+13	-0.186	154	[1]
R4	$2 \text{OH} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1.5000E+09	1.14	50	[1]
R5	$2 \text{OH} + \text{M} \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	7.4511E+13	-0.37	-	[2]

[1] Liu, Bruggeman, Iza, Rong, and Kong (2010)

[2] Kirkpatrick, Dodet, and Odic (2007)

6.3 Densité électronique

Les premiers résultats de spectroscopie d'émission ont révélé des raies atomiques très intenses. Ces raies peuvent être mises à profit pour mesurer la densité électronique pendant et après la décharge. Cette donnée est centrale dans la caractérisation du plasma.

Nous allons donc dans un premier temps présenter les différentes contributions à l'élargissement des raies H_α , H_β et du triplet de l'oxygène à 777 nm dans la section 6.3.1.2, avant de présenter l'évolution temporelle de la densité électronique dans la section 6.3.3.

6.3.1 Elargissement des raies atomiques

L'élargissement Stark du profil des raies d'émission est un des diagnostics les plus utilisés dans l'analyse des plasmas. La forme des raies est en effet dépendante de la densité de particules chargées entourant la particule émettrice. L'élargissement Stark est particulièrement important pour la molécule d'hydrogène, pour laquelle l'élargissement Stark est linéaire. La détermination de la densité électronique à l'aide des raies H_α et H_β de la série de Balmer de l'hydrogène est maintenant une technique bien établie dans la communauté ([Griem \(1997\)](#)). Il faut cependant prendre en compte les autres sources d'élargissement pour une analyse précise.

Le diagnostic utilisant l'élargissement Stark est basé sur l'élargissement à mi-hauteur, noté FWHM, du profil de raie. L'élargissement total de la raie est causée par six mécanismes : l'élargissement Stark, van der Waals, résonant et naturel, qui sont de forme lorentzienne, l'élargissement Doppler qui est de forme gaussienne et l'élargissement instrumental qui est ici approximativement gaussien. Le profil résultant est un profil de Voigt, c'est-à-dire la convolution d'un profil gaussien et d'un profil lorentzien. L'origine de chacun de ces élargissements a été présentée dans le chapitre "dispositif expérimental", section 3.4.3. Nous allons maintenant décrire chacun de ces élargissements en fonction de la pression, de la température et de la densité électronique.

6.3.1.1 Elargissement de H_α

La raie H_α est une raie d'émission de l'atome d'hydrogène située dans le spectre visible à 656,279 nm dans l'air. Elle correspond à la transition entre les niveaux d'énergie principaux $n = 3$ et $n = 2$. C'est la première raie de la série de Balmer. L'étude de l'élargissement de la raie H_α a été effectuée en détail par [Griem \(1997\)](#).

Une approximation par une lorentzienne de l'élargissement Stark ([van der Horst et al. \(2012\)](#)) donne la formule :

$$\Delta\lambda_{Stark} = 3,9 \times 10^{-12} \cdot n_e^{2/3}, \quad (6.1)$$

avec $\Delta\lambda_{Stark}$ la largeur à mi-hauteur (FWHM) en nm et n_e la densité électronique en cm^{-3} .

L'élargissement résonant peut être calculé grâce à la formule ([Griem \(1997\)](#), p 97) :

$$\Delta\lambda_{res} = \frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \lambda_{ul}^2 \left[\lambda_{lg} f_{gl} \sqrt{\frac{g_g}{g_l}} n_g + \lambda_{ug} f_{gu} \sqrt{\frac{g_g}{g_u}} n_g + \lambda_{ul} f_{lu} \sqrt{\frac{g_l}{g_u}} n_l \right] \quad (6.2)$$

avec $\Delta\lambda_{res}$ la largeur à mi-hauteur en nm. Les transitions à considérer sont $g \rightarrow l$, $g \rightarrow u$ et $l \rightarrow u$, avec g désignant le niveau électronique fondamental, et l et u les niveaux inférieur et supérieur de la transition radiative. Dans le cas de H_α , les indices valent : $g = 1$, $l = 2$ et $u = 3$. La dégénérescence du niveau n est $g_n = n^2$. Enfin, les constantes restantes sont disponibles sur le site du NIST ASD¹ : $f_{12} = 0.41641$, $\lambda_{21} = 121.567$ nm, $f_{23} = 0.64108$, $\lambda_{32} = 656.279$ nm, $f_{13} = 0.07914$ et $\lambda_{31} = 102.5728$ nm, ce qui donne :

$$\Delta\lambda_{res} = 122X_H \frac{P}{T}, \quad (6.3)$$

avec $\Delta\lambda_{res}$ la largeur à mi-hauteur en nm, T la température du gaz en Kelvin, P la pression en atmosphères et X_H la fraction molaire d'hydrogène atomique.

L'élargissement van der Waals est plus complexe à calculer car il dépend du gaz environnant. En présence de H_2O , nous utilisons l'approximation proposée par Ceccato et al. (2009), van der Horst et al. (2012) :

$$\Delta\lambda_{vdWaals} = 5,4 \frac{P}{T^{0.7}}, \quad (6.4)$$

avec $\Delta\lambda_{vdWaals}$ la largeur à mi-hauteur en nm, T la température du gaz en Kelvin et P la pression en atmosphère.

La forme générale de l'élargissement Doppler est une gaussienne dépendant uniquement de la température (Griem (1964); Konjević (1999)) :

$$\Delta\lambda_{Doppler} = 7,16 \times 10^{-7} \lambda \sqrt{T/M} \quad (6.5)$$

avec $\Delta\lambda_{Doppler}$ la largeur à mi-hauteur en nm, M la masse de l'atome émetteur en g/mol et λ la longueur d'onde du centre de la raie. Appliquée à l'hydrogène de masse atomique 1 g/mol et pour $\lambda = 656.279$ nm, nous obtenons l'élargissement :

$$\Delta\lambda_{Doppler} = 4,7 \times 10^{-4} \sqrt{T}. \quad (6.6)$$

Enfin, l'élargissement naturel de la raie dépend de la probabilité de transition des niveaux. Il vaut $11,2 \times 10^{-5}$ nm pour H_α ce qui le rend négligeable devant les autres sources d'élargissement. La figure 6.3 montre la dépendance en densité électronique (a) et en pression (b) des différentes sources d'élargissement de la raie H_α dans notre configuration. L'élargissement instrumental est obtenu à l'aide d'un laser He : Ne. Il est bien approximé par une gaussienne de FWHM = 0,081 nm.

Pour illustrer l'effet des élargissements, un spectre expérimental de H_α est présenté sur la figure 6.4. L'élargissement instrumental, aussi présenté sur la figure 6.4, peut être comparé à l'élargissement observé. Le spectre expérimental

1. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

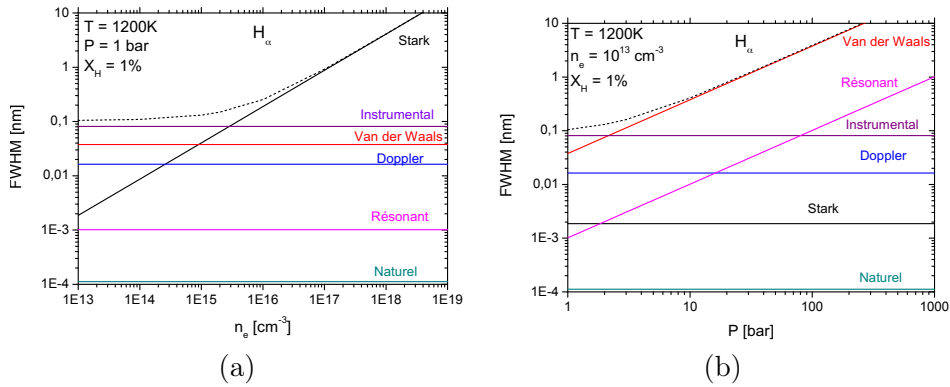


FIGURE 6.3 – (a) - Elargissement de la raie H_α en fonction de la densité électronique pour les effets Stark, van der Waals, résonnant, Doppler, Naturel et instrumental. (b) - Elargissement de la raie H_α en fonction de la pression. Les courbes en pointillés noirs représentent l'élargissement du profil de Voigt résultant de la convolution de tous les élargissements.

(en noir) provient de l'émission de la décharge entre 650 et 660 nm, 200 ns après le début de l'émission ($t = 0$) et intégré pendant 20 ns. Le fit de ce spectre avec une fonction Voigt représentée en rouge donne $\Delta\lambda_{voigt} = 0,85$ nm. Grâce à l'équation 3.9 et en prenant $\Delta\lambda_{gauss} \simeq \Delta\lambda_{instr} = 0,081$ nm on obtient $\Delta\lambda_{lorentz} = 0,841$ nm. D'après les élargissements présentés à la figure 6.3 (a), nous pouvons négliger toutes les sources d'élargissements devant l'effet Stark. En utilisant la relation 6.1 nous pouvons ainsi remonter à une densité électronique de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

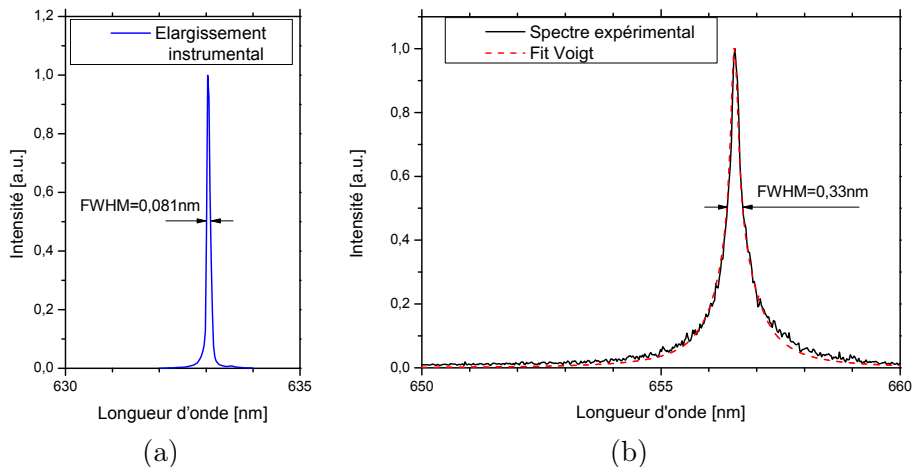


FIGURE 6.4 – En noir, le spectre expérimental émis par la décharge entre 650 et 660 nm et en rouge le fit Voigt. La courbe en bleu correspond à la mesure de l'élargissement instrumental.

6.3.1.2 Elargissement de H_β

La raie H_β est une raie d'émission de l'atome d'hydrogène située dans le spectre visible à 486,135 nm dans l'air. Elle correspond à la transition entre les niveaux d'énergie principaux $n = 4$ et $n = 2$. C'est la seconde raie de la série de Balmer. L'étude de l'élargissement de la raie H_β est principalement tirée de [Laux et al. \(2003\)](#).

Concernant l'élargissement résonant, nous pouvons procéder de même que pour H_α avec les indices $g = 1$, $l = 2$ et $u = 4$ dans l'équation 6.2. Nous obtenons alors :

$$\Delta\lambda_{res} = 60,4 X_H \frac{P}{T}, \quad (6.7)$$

avec $\Delta\lambda_{res}$ la largeur à mi-hauteur (FWHM) en nm, T la température du gaz en Kelvin, P la pression en atmosphère et X_H la fraction molaire d'hydrogène atomique. L'élargissement van der Waals en présence de vapeur d'eau est donné par la relation ([Bruggeman et al. \(2009\)](#)) :

$$\Delta\lambda_{vdWaals} = 4,1 \frac{P}{T^{0.7}}, \quad (6.8)$$

avec $\Delta\lambda_{vdWaals}$ la largeur à mi-hauteur en nm, T la température du gaz en Kelvin et P la pression en atmosphère. L'élargissement dû à l'effet Doppler est estimé en utilisant l'équation 6.5 :

$$\Delta\lambda_{Doppler} = 3,48 \times 10^{-4} \sqrt{T}, \quad (6.9)$$

avec $\Delta\lambda_{Doppler}$ la largeur à mi-hauteur en nm et T la température du gaz en Kelvin. L'élargissement naturel de la raie H_β vaut $6,2 \times 10^{-5}$ nm ([Laux et al. \(2003\)](#)), ce qui le rend négligeable devant les autres sources d'élargissement.

Enfin, l'élargissement Stark mérite un traitement particulier pour la raie H_β car il n'est pas lorentzien. En effet, il présente un creux (*dip*) au centre de son profil dû aux effets quadrupolaires de l'interaction ion-émetteur ([Ehrich and Kelleher \(1980\)](#); [Mijatović et al. \(1991\)](#)). Ce *dip* est visible sur la figure 6.5. Ce profil a été étudié en détail, tant pour proposer des profils en fonction de la densité électronique et de la température électronique ([Stehlé and Hutcheon \(1999\)](#); [Gigosos et al. \(2003\)](#); [Konjević et al. \(2012\)](#)) que pour déterminer l'origine de l'asymétrie du creux ([Torres et al. \(2008\)](#)). La largeur à mi-hauteur du spectre émis par la raie H_β est liée à la densité électronique par la relation suivante ([Laux et al. \(2003\)](#)) :

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2 \times 10^{-11} n_e^{0,668}, \quad (6.10)$$

avec $\Delta\lambda_{Stark}$ la largeur à mi-hauteur en nm et n_e la densité électronique en cm^{-3} . Cependant, il faut être attentif lorsque l'on utilise cette formule car elle

néglige la forme très particulière de cette raie. Une comparaison avec les profils théoriques permet de s'assurer de l'origine de l'élargissement.

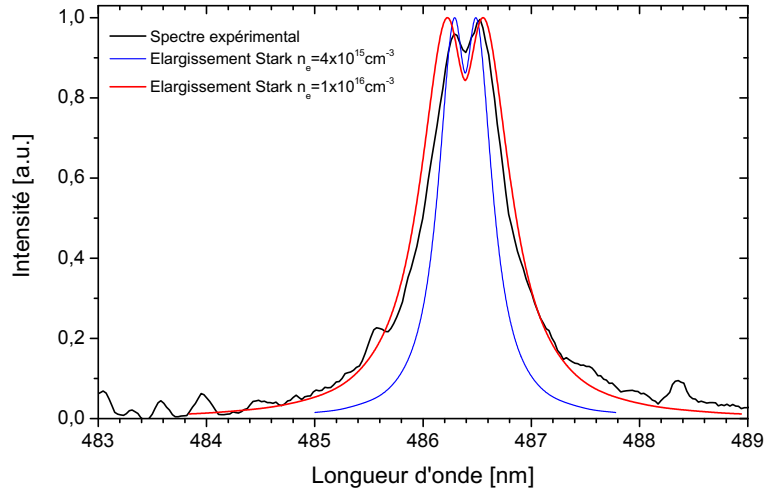


FIGURE 6.5 – Profil de raie de H_β pour $t = 0-20$ ns, et profils calculés par Gigoso et al. (2003) pour $n_e = 4,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ en bleu, et pour $n_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ en rouge.

La figure 6.6 montre la dépendance en densité électronique (a) et en pression (b) des différentes sources d'élargissement de la raie H_β dans notre configuration. Nous pouvons constater que pour des densités électroniques supérieures à 10^{16} cm^{-3} , à pression atmosphérique, l'élargissement Stark domine. En contrepartie, l'élargissement van der Waals devient dominant à des pressions supérieures à 10 bars.

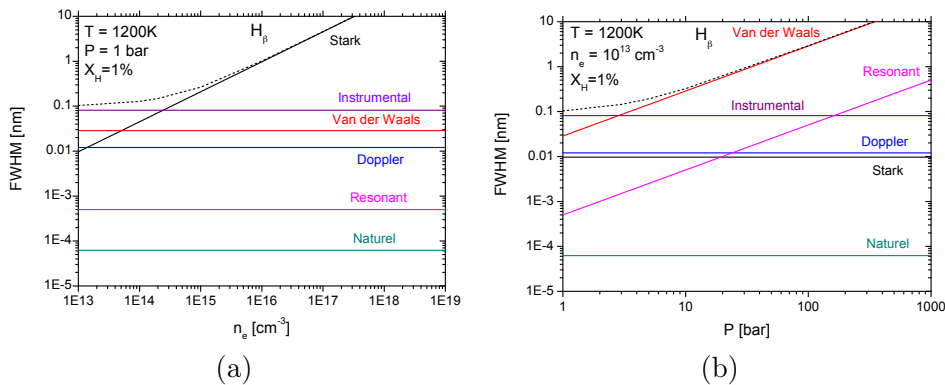


FIGURE 6.6 – (a) - Élargissement de la raie H_β en fonction de la densité électronique pour les effets Stark, van der Waals, résonant, Doppler, Naturel et instrumental. (b) - Élargissement de la raie H_β en fonction de la pression. Les courbes en pointillés noirs représentent l'élargissement du profil de voigt résultant de la convolution de tous les élargissements.

6.3.1.3 Elargissement du triplet de l'oxygène à 777 nm

L'émission de l'oxygène atomique excité à 777 nm est composée de trois raies, situées à 777.194, 777.417 et 777.539 nm dans l'air. Si la résolution du spectromètre est suffisante, il est possible de distinguer les trois composantes et de déterminer l'élargissement de chacune de ces raies. Les formules des élargissements de O* sont tirées de l'étude de [Laux \(1993\)](#).

Une approximation par une lorentzienne de l'élargissement Stark donne la formule :

$$\Delta\lambda_{Stark} = 6,54 \times 10^{-19} n_e, \quad (6.11)$$

avec $\Delta\lambda_{Stark}$ la largeur à mi-hauteur (FWHM) en nm et n_e la densité électronique en cm^{-3} . En utilisant l'équation 6.2, nous obtenons l'élargissement résonant sous la forme :

$$\Delta\lambda_{res} = (5,02 \times 10^{-4} + 171 \exp(-106226/T)) X_O \frac{P}{T} \quad (6.12)$$

avec T la température du gaz en Kelvin, P la pression en atmosphère et X_O la fraction molaire d'oxygène atomique. Pour des températures inférieures à 5000 K, cette formule peut être approximée par :

$$\Delta\lambda_{res} = 5,02 \times 10^{-4} X_O \frac{P}{T}. \quad (6.13)$$

L'élargissement van der Waals peut être calculé grâce à la relation :

$$\Delta\lambda_{vdWaals} = (2,24 - 4,24 \times 10^{-5}T) \frac{P}{T^{0.7}}. \quad (6.14)$$

Une bonne approximation pour des températures entre 600 et 2000 K est :

$$\Delta\lambda_{vdWaals} = 2,2 \frac{P}{T^{0.7}}. \quad (6.15)$$

L'élargissement dû à l'effet Doppler est estimé en utilisant l'équation 6.5, avec une masse atomique de 16 g/mol et $\lambda = 777$ nm, ce qui nous mène à :

$$\Delta\lambda_{Doppler} = 1,4 \times 10^{-4} \sqrt{T}, \quad (6.16)$$

avec $\Delta\lambda_{Doppler}$ la largeur à mi-hauteur en nm et T la température du gaz en Kelvin. Enfin, l'élargissement naturel est de $1,02 \times 10^{-5}$ nm et l'élargissement instrumental de 0,081 nm. La figure 6.7 montre la dépendance en densité électronique (a) et en pression (b) des différentes sources d'élargissement du triplet de O à 777 nm dans notre configuration. L'élargissement résonant est inférieur à 10^{-5} nm et n'est pas tracé sur la figure 6.7.

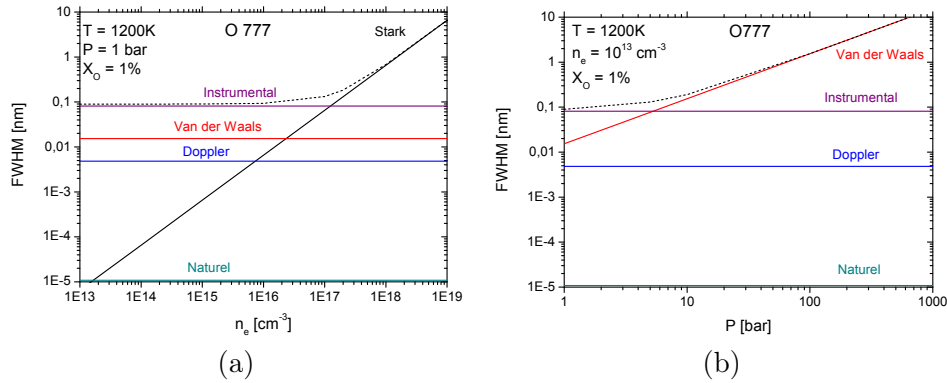


FIGURE 6.7 – (a) - Elargissement du triplet de O à 777 nm en fonction de la densité électronique pour les effets Stark, van der Waals, Doppler, Naturel et instrumental. (b) - Elargissement du triplet de O à 777 nm en fonction de la pression. Les courbes en pointillés noirs représentent l'élargissement du profil de Voigt résultant de la convolution de tous les élargissements.

La figure 6.8 présente le spectre expérimental émis par la décharge (en noir) entre 776 et 780 nm. Ce spectre expérimental peut être décomposé en trois lorentziennes de même largeur à mi-hauteur 0,14 nm, centrées en 777,44 777,66 et 777,77 nm. La somme de ces trois lorentziennes est la courbe rouge. D'après les élargissements présentés à la figure 6.7 à la pression atmosphérique, toutes les sources d'élargissements sont négligeables devant l'effet Stark et l'élargissement instrumental. En utilisant la relation 3.9 et en soustrayant la contribution de l'élargissement instrumental, nous obtenons une densité électronique de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

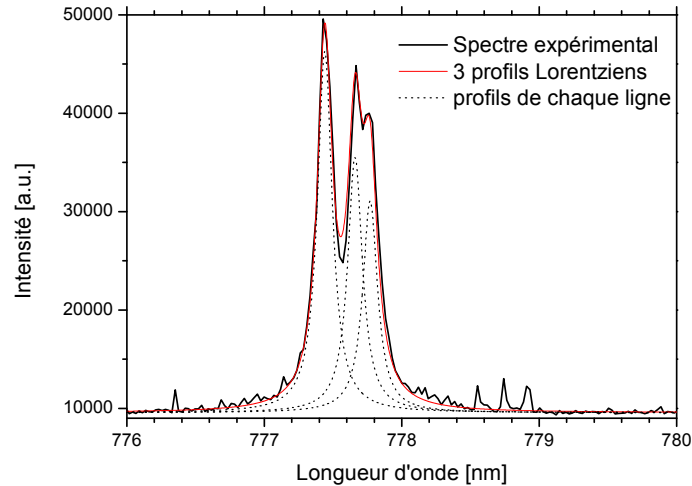


FIGURE 6.8 – Spectre expérimental émis par la décharge (en noir) entre 776 et 780 nm 100 ns après le début de l'émission, pendant 20 ns. Fit avec 3 Lorentziennes (en rouge).

Résumé des différents élargissements

Dans cette partie, nous avons donc estimé les contributions des différents élargissements pour les raies H_α à 656,56 nm, H_β à 486,132 nm et le triplet de O^* à 777,44, 777,66 et 777,77 nm. Les expressions des différents élargissements sont résumées dans la table 6.3

TABLE 6.3 – Largeur à mi-hauteur (FWHM) en nm pour les raies H_α à 656,56 nm, H_β à 486,132 nm et le triplet de O^* à 777,44, 777,66 et 777,77 nm en fonction de P , T , n_e et X_H . P est la pression en atm, T la température du gaz en K, n_e la densité électronique en cm^{-3} , X_O la fraction molaire d'oxygène atomique et X_H la fraction molaire d'hydrogène atomique.

	H_α	H_β	O^*
$\Delta\lambda_{Nat}$	11×10^{-5}	$6,2 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$
$\Delta\lambda_{Doppler}$	$4,7 \times 10^{-4} T^{0.5}$	$3,5 \times 10^{-4} T^{0.5}$	$1,4 \times 10^{-4} T^{0.5}$
$\Delta\lambda_{VdW}$	$5,4 P/T^{0.7}$	$4,1 P/T^{0.7}$	$2,2 P/T^{0.7}$
$\Delta\lambda_{res}$	$122 X_H P/T$	$60,4 X_H P/T$	$5,5 10^{-4} X_O P/T$
$\Delta\lambda_{Stark}$	$3,9 \times 10^{-12} n_e^{0,668}$	$2 \times 10^{-11} n_e^{0,668}$	$6,5 \times 10^{-19} n_e$

6.3.2 Déplacement du centre des raies

L'élargissement des raies provient d'une modification de la position des niveaux d'énergies par les différents mécanismes que nous venons de décrire. Cependant, en plus de l'effet d'élargissement, certains phénomènes provoquent un déplacement du centre de la raie d'émission. C'est le cas de l'effet Stark et de l'effet van der Waals. Nous allons passer ces déplacements en revue.

Déplacement par effet van der Waals

Pour les espèces non-hydrogéniques, comme par exemple l'oxygène atomique dans notre cas, une relation liant le déplacement de la raie, s_{VdW} , à la largeur à mi-hauteur (FWHM), $\Delta\lambda_{VdW}$, a été déterminée par [Djurović and Konjević \(2009\)](#), en se basant notamment sur les travaux de [Griem \(1964\)](#) :

$$s_{VdW} = 1/3 \Delta\lambda_{VdW} . \quad (6.17)$$

Plus récemment, [Konjević et al. \(2012\)](#) ont proposé une relation de la même forme pour les atomes d'hydrogène, et plus spécifiquement pour les raies de la série de Balmer :

$$s_{VdW} = 1/3 \Delta\lambda_{VdW} . \quad (6.18)$$

Dans les deux cas, il s'agit d'un *red-shift*, donc d'un déplacement de la raie vers les grandes longueurs d'onde.

Déplacement par effet Stark

La présence d'une importante densité électronique ne fait pas qu'élargir le profil de raie, elle induit aussi un déplacement du centre de la raie. La raie H_α est beaucoup plus déplacée que la raie H_β . Mijatović et al. (1991) rapportent des déplacements de l'ordre de seulement quelques Angström pour la raie H_β , ce qui peut être très difficile à détecter compte tenu de la forme particulière de cette raie. La raie H_α quand à elle peut être déplacée de plusieurs nanomètres (Böddeker et al. (1993) et Griem et al. (2005)).

La figure 6.9 présente les déplacements en fonction de la largeur à mi-hauteur dans le cas de l'effet van der Waals et de l'effet Stark.

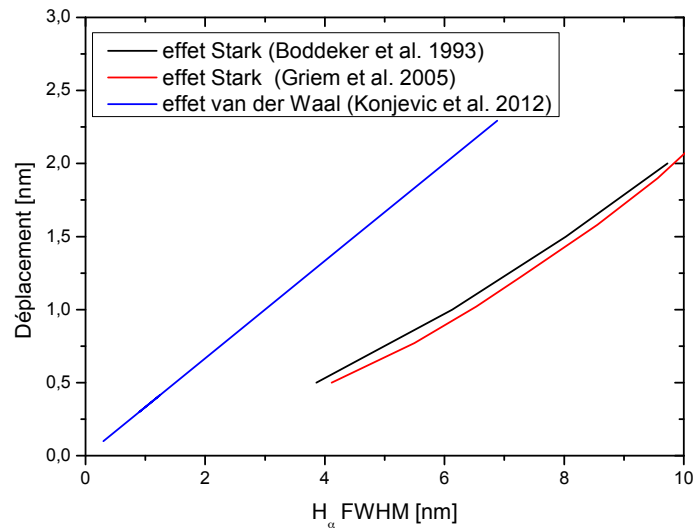


FIGURE 6.9 – Evolution du déplacement du centre de la raie H_α en fonction de la FWHM pour l'effet Stark et l'effet van der Waals.

A partir des données de Böddeker et al. (1993) (T_e entre 5,6 et 8,5 eV) et Griem et al. (2005) (cas à 0,8 bar et T_e entre 13000 et 18000 K), nous obtenons le fit suivant pour la raie H_α :

$$s_{Stark} = (0,056 \pm 0,01) \Delta\lambda_{Stark}^{3/2}, \quad (6.19)$$

avec une dépendance très faible en fonction de la température électronique.

6.3.3 Evolution temporelle de la densité électronique

À partir des élargissements présentés à la section précédente, nous allons maintenant identifier l'origine de l'élargissement mesuré. Nous analyserons ensuite cet élargissement pour en tirer l'évolution temporelle de la densité électronique.

6.3.3.1 Origine de l'élargissement

Les cinq sources d'élargissement, ainsi que l'élargissement instrumental, interviennent dans l'élargissement total mesuré expérimentalement, et il peut être difficile de dé-corréler les différentes contributions. L'observation de trois raies aux mêmes instants apporte une source d'information supplémentaire qui peut permettre d'éliminer certaines possibilités.

Les quatre paramètres principaux influençant le profil de raie sont : la température, la pression, la densité électronique et pour l'élargissement résonant la fraction molaire de H ou O. La température a été étudiée dans le chapitre précédent, et son évolution temporelle est donc considérée connue. Nous avons observé grâce aux mesures sur $N_2(C)$ (section 5.2) et $OH(X)$ (section 5.3) une augmentation de la température de 600 à 1200 K pendant les 10 ns de l'impulsion, dans le canal de décharge, suivie d'une décroissance exponentielle pendant les 10 μs suivantes. Dans cette plage, l'élargissement Doppler est au maximum de 0,018, 0,011 et 0,005 nm respectivement pour H_α , H_β et O^* à 1200 K. Cet élargissement reste très inférieur à l'élargissement instrumental de 0,081 nm, et n'est donc pas la cause de l'élargissement total observé. Si l'effet Doppler devait être la source de l'élargissement observé de H_α sur la figure 6.11 (FWHM = 0,33 nm) la température du gaz serait de 500000 K, soit environ 44 eV

Il reste donc les paramètres de pression, de densité électronique et de fraction molaire à étudier. Le réacteur fonctionne en sortie ouverte. Sa pression est donc égale à la pression atmosphérique sur des échelles de temps longues. Cependant, en raison du chauffage très rapide durant l'impulsion de 10 ns, la pression augmente linéairement avec la température entre 0 et 10 ns (si l'on suppose que le nombre de particules ne change pas, puisque $P = NkT$). Si toutes les molécules d'eau se dissocient, et si le H et O produits s'ionisent complètement, alors le nombre de particules est multiplié par 4. Dans ce cas, la pression atteindrait au maximum 8 bar dans le canal de décharge. Cet effet a été étudié dans l'air par [Xu et al. \(2011\)](#). L'élargissement mesuré à $t = 110$ ns est respectivement 1 nm, 2,3 nm et 0,13 nm pour H_α , H_β et O^* . Ces élargissements correspondraient à des pressions de 30 bar selon H_α , 150 bar selon H_β et 6 bar selon O^* , si on néglige l'élargissement résonant ($X_O = 0$, $X_H = 0$). On remarque que les pressions

obtenues ne sont pas cohérentes entre elles, et de toute façon très supérieure à la pression maximale attendu dans le cas de H_α et H_β . Nous en concluons donc que l'élargissement mesuré n'est pas expliqué par l'effet van der Waals.

Examinons maintenant l'élargissement Stark. D'après les figures 6.3 (a), 6.6 (a) et 6.7 (a), les élargissements expérimentaux correspondent respectivement à une densité électronique de 10^{17} cm^{-3} selon H_α , $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ selon H_β et $1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ selon O^* . Le bon accord entre les densités électroniques obtenues à partir des élargissements Stark des trois raies différentes confirme que l'élargissement observé est principalement lié à l'effet Stark.

De plus, la comparaison des déplacements mesurés du centre de la raie H_α avec le déplacement van der Waals (figure 6.10.(a)) et avec le déplacement Stark (figure 6.10.(b)) apporte une confirmation supplémentaire qu'il s'agit bien d'un élargissement Stark. Nous allons donc maintenant présenter l'évolution temporelle de la densité électronique.

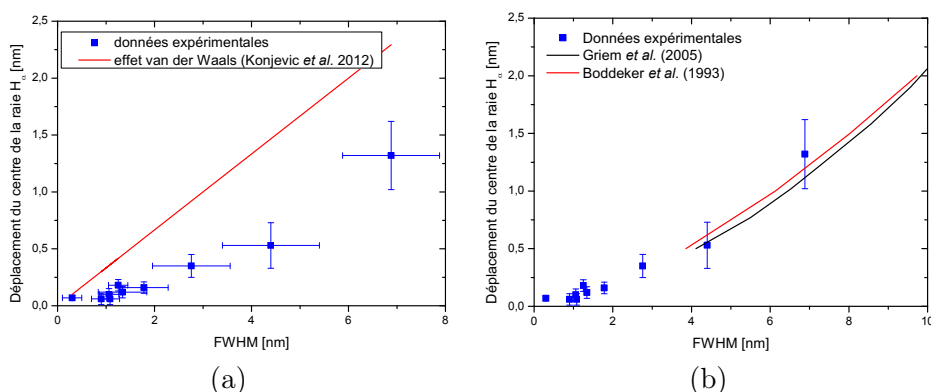


FIGURE 6.10 – Comparaison du déplacement du centre de la raie H_α mesuré, avec (a) le déplacement van der Waals théorique et (b) le déplacement Stark.

6.3.3.2 Analyse de l'élargissement Stark : cas $H_2O + 1\%N_2$

Dans la section précédente, nous avons montré que l'élargissement Stark explique l'élargissement simultané des trois raies H_α , H_β et O^* . Cette section est consacrée à l'étude de l'évolution temporelle de la densité électronique. Nos résultats les plus détaillés ont été obtenues dans un mélange H_2O avec 1% N_2 , et ces mesures font l'objet de cette section. Une comparaison avec quelques points obtenues dans la vapeur d'eau pure (voir section 6.3.3.7) montre cependant que les résultats dans $H_2O + 1\% N_2$ et dans H_2O sont très proches.

Nous allons dans un premier temps nous focaliser sur la raie H_α . Le spectre

expérimental de H_α intégré pendant toute l'impulsion (20 ns) est présenté sur la figure 6.11.(a) accompagné d'un fit avec une fonction Voigt. La largeur gaussienne est imposée à 0,081 nm, l'élargissement instrumental, et le meilleur accord est obtenu pour un élargissement lorentzien de 0,6 nm. Cette courbe reproduit correctement le centre de la raie, mais s'éloigne considérablement sur les ailes. Un second fit est proposé, sur la figure 6.11.(b), en utilisant deux Lorentziennes, de largeur à mi hauteur très différentes et de centre différent. Ce second fit est beaucoup plus proche de l'émission observée, mais il soulève la question de l'origine de ces deux composantes, sur laquelle nous reviendrons dans la prochaine section.

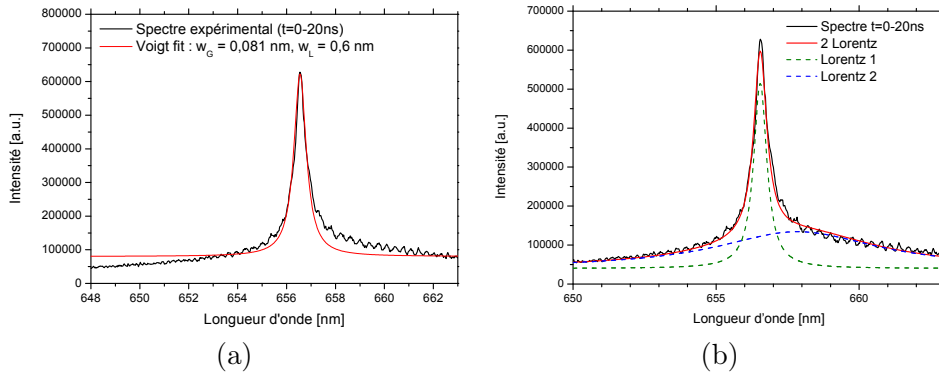


FIGURE 6.11 – Spectre expérimental émis par la décharge en noir entre 648 et 663 nm au début de l'émission, intégré pendant 20 ns. Fit avec (a) - une fonction Voigt, (b) - 2 Lorentziennes. Le spectre expérimental provient de l'accumulation de 10^5 décharges.

La figure 6.12 présente les limites maximales et minimales de la densité électronique, obtenues à partir des composantes du spectre de H_α . La limite de détection basse déterminée par les élargissements instrumental, Doppler et van der Waals est aussi indiquée, pour illustrer la zone de validité de la densité électronique obtenue à partir de l'élargissement Stark. Sur cette figure est indiquée la densité électronique obtenue avec un fit de deux lorentziennes, sauf pour la mesure de 0 à 20 ns, où les quatre croix correspondent aux quatre fits de la figure 6.18.

La première constatation est la valeur très importante de densité électronique obtenue pendant l'impulsion, près de $2 \pm 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, soit environ 10 % d'ionisation. L'origine de cet élargissement a été investiguée dans la section 6.3.3.1, et nous avons établi qu'il s'agissait bien d'un élargissement par effet Stark. Des valeurs extrêmement élevées ont déjà été rencontrées par [van der Horst et al. \(2012\)](#), avec une décharge nanoseconde répétitive pulsée dans N_2 et dans $N_2 + 1\% H_2O$. La seconde remarque est la grande différence entre les valeurs de densité électronique maximale et minimale à un instant donné : la densité électronique peut varier de plus d'un ordre de grandeur. Cette dispersion fait

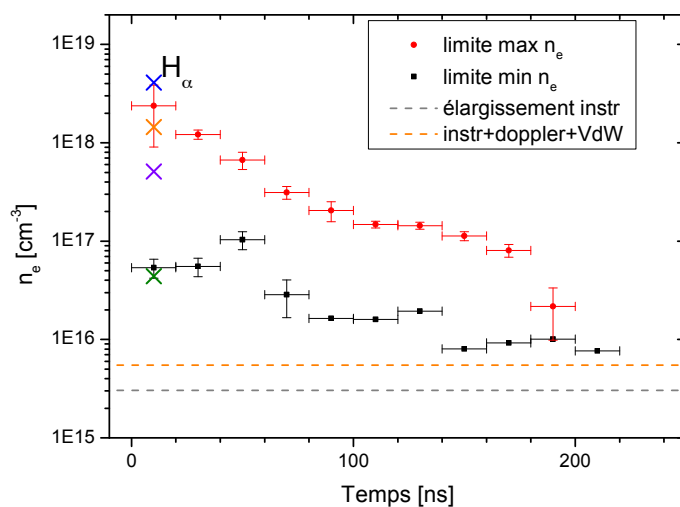


FIGURE 6.12 – Densité électronique obtenue à partir de l'analyse de la largeur de la raie H_{α} , pendant et après une décharge NRP dans la vapeur d'eau. Les 4 croix à $t = 0$ ns correspondent au fit à 4 composantes de la figure 6.18.

l'objet de la section suivante. Enfin, il faut aussi noter le temps recombinaison très lent de électrons sur lequel nous reviendrons dans la section 6.3.3.5.

6.3.3.3 Origine de la dispersion de l'élargissements de H_{α}

Des spectres d'hydrogène comprenant plusieurs composantes ont déjà été observés par d'autres équipes, pour des décharges en présence de vapeur d'eau. Nous allons maintenant présenter les travaux de Phillips et al. (2008), de Jovović et al. (2008), de Dobrynin et al. (2013) et de Zhu et al. (2012) avant de présenter l'origine la dispersion de l'élargissements de H_{α} observée dans notre cas.

L'étude de Phillips et al. (2008) porte sur un plasma radio-fréquence, à une pression de 0,5 Torr, dans de la vapeur d'eau. Dans ce cas, des atomes d'hydrogène "froids", "tièdes" et "chauds" sont produits par le plasma, ce qui conduit à un triple élargissement des raies de l'hydrogène. Cet élargissement attribué à un élargissement Doppler a été observé sur les quatre premières raies de la série de Balmer, H_{α} , H_{β} , H_{γ} et H_{δ} . Le spectre observé pour H_{α} est reproduit sur la figure 6.13 avec trois fit Gaussiens pour des énergies correspondant respectivement à 0,1 eV, 1,5 eV et environ 40 eV.

L'origine de ces atome très énergétiques est attribuée au transfert d'énergie entre les ions et les neutres. En effet, les mesures se font ici dans la couche

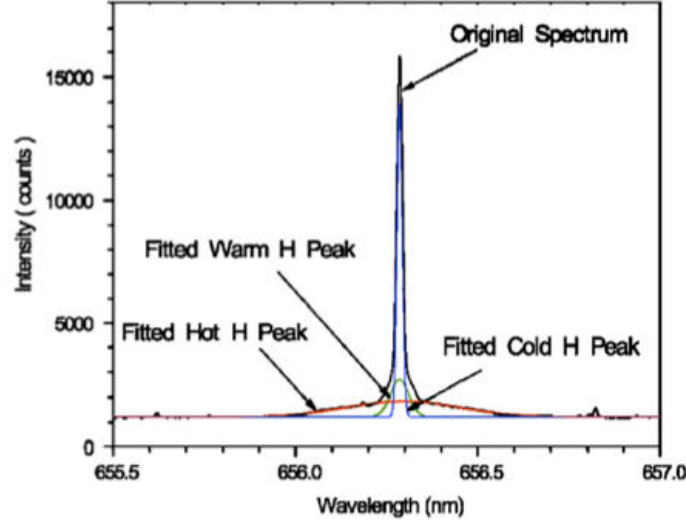
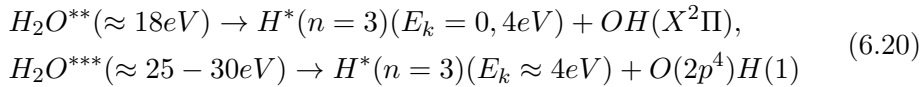


FIGURE 6.13 – Spectre expérimental de H_α émis par une décharge RF dans la vapeur d'eau, avec trois fonctions gaussiennes. Image tirée de Phillips et al. (2008).

limite, le *sheath* au bord du plasma. Les ions rapides créés dans le plasma transfèrent leur énergie aux neutres dans cette région, et c'est l'élargissement Doppler des neutres qui est mesuré ici.

Konjević and Šišović (2008), quant à eux, ont travaillé sur une décharge glow dans la vapeur d'eau pure, et dans la vapeur d'eau avec 22 % d'argon, à une pression de 0,75 mbar. Des atomes d'hydrogène chauds sont observés, aussi bien dans le plasma de vapeur d'eau pure, que dans la vapeur d'eau avec 22 % d'argon. Le spectre de H_β est reproduit sur la figure 6.14 avec un fit avec trois Gaussiennes, correspondant à une énergie maximum de 37 eV. La figure présente aussi le résultat d'un fit avec seulement deux gaussiennes. Le résidu des fit est aussi présenté et il confirme le très bon accord entre le fit et les données expérimentales, que ce soit pour le cas avec deux ou avec trois gaussiennes. Cela illustre aussi la difficulté à effectuer un fit précis lorsque plusieurs composantes sont en jeu.

Dans ces travaux, l'origine de ces atomes très énergétiques, dans le cas de la vapeur d'eau pure, est attribuée aux réactions suivantes :



où les valeurs entre parenthèses après H_2O^{**} et H_2O^{***} représentent les énergies internes respectives. Étant donné que le potentiel d'ionisation de l'eau est de 12,6 eV, les états H_2O^{**} et H_2O^{***} sont des états super-excités. D'autres processus pouvant mener à la production d'atomes d'hydrogène excités sont

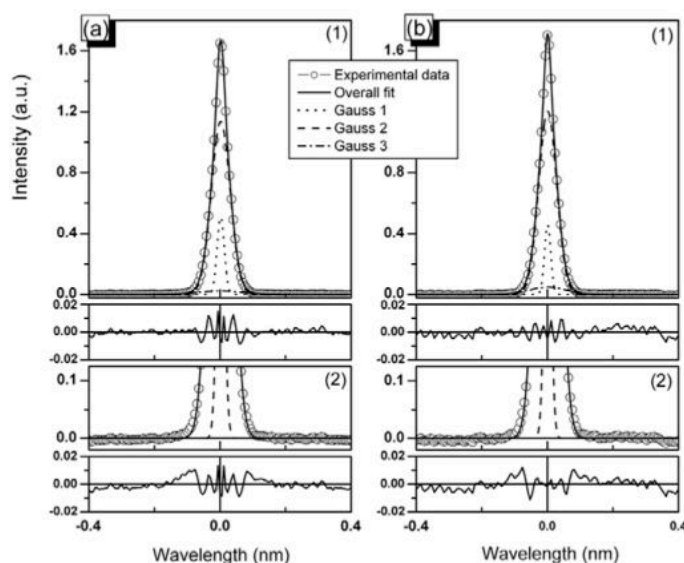


FIGURE 6.14 – Spectre expérimental de H_β émis par la décharge glow dans la vapeur d'eau et fit gaussiens. Image tirée de Jovović et al. (2008)

présentés dans l'article de Jovović et al. (2008).

Dobrynin et al. (2013) ont travaillé sur des décharges dans l'eau liquide. La particularité de leurs travaux est d'obtenir un plasma dans l'eau liquide, sans passer par la phase de création d'une bulle au préalable. Le dispositif expérimental utilisé pour cela consiste en un générateur d'impulsion FID semblable à celui utilisé dans nos travaux connecté à une aiguille en acier inoxydable d'un rayon de courbure de $20 \mu\text{m}$. Dans ces conditions, l'élargissement de la raie H_α est de plus de 10 nm , avec une contribution Stark de $\text{HWHM} = 1,65 \text{ nm}$, et une contribution van der Waals de $\text{HWHM} = 18,39 \text{ nm}$ fortement déplacée (figure 6.15). D'après les auteurs, ce profil correspondrait à une densité électronique d'environ $1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et température d'environ 3 eV . Le fort élargissement van der Waals serait lié à l'importante densité de l'eau liquide, comparée à la densité d'un gaz.

Enfin Zhu et al. (2012) ont étudié une micro décharge ($\sim 100 \mu\text{m}$) nanoseconde répétitive pulsée, dans l'argon avec 1% de H_2 . Le profil de H_α observé est présenté sur la figure 6.16. Il comporte une double composante, noté *center* et *edge*. Les densités électroniques sont $n_{e,edge} = 3,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $n_{e,center} = 9,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. L'explication avancée par les auteurs est celle d'une double distribution spatiale de densité électronique dans le plasma.

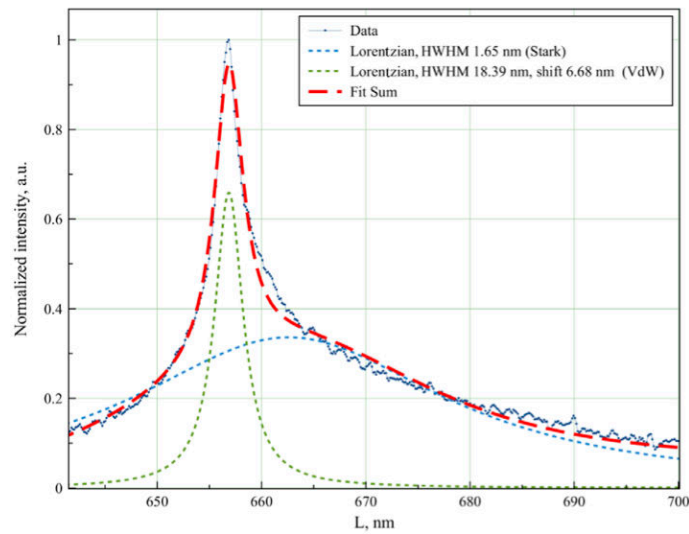


FIGURE 6.15 – Spectre expérimental de H_{α} émis par la décharge NRP dans l'eau liquide et fit avec deux Lorentziennes. Image tirée de Dobrynin et al. (2013)

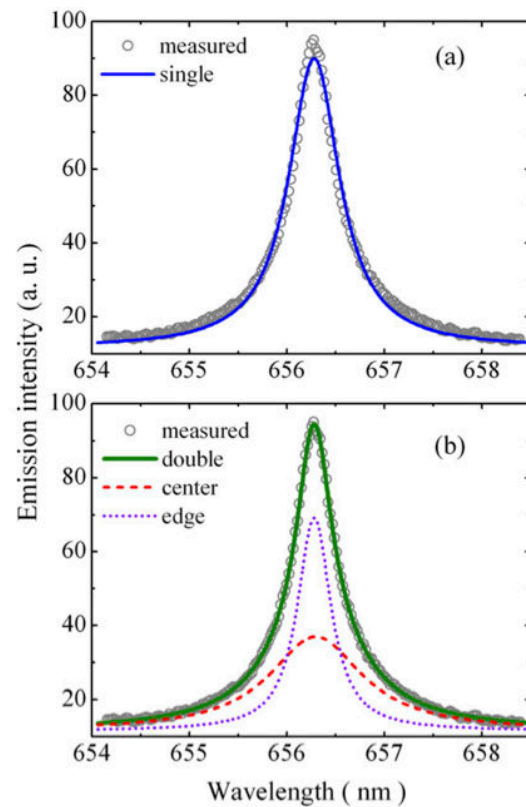


FIGURE 6.16 – Spectre expérimental de H_{α} émis par un microplasma NRP dans l'argon avec 1% de H_2 et fit avec (a) une et (b) deux fonctions Voigt. Image tirée de Zhu et al. (2012)

Dans notre cas cependant, un fit gaussien ne correspond pas à la forme de la raie d'émission. De plus, l'élargissement correspondrait à une énergie des atomes d'hydrogène de plus de 2000 eV, ce qui n'est pas réaliste. L'hypothèse d'un élargissement dû à des atomes d'hydrogène très énergétiques a donc été écarté.

Revenant à la figure 6.11, plusieurs effets peuvent être à l'origine de cette double composante. En effet, l'acquisition de spectroscopie d'émission est intégrée sur la ligne de vue, et nous pouvons donc observer un signal en provenance de différentes zones du plasma. De plus, chaque spectre est moyenné sur 10^5 ou 10^6 décharges pour augmenter le rapport signal-sur-bruit, ce qui peut entraîner une interprétation plus complexe si des événements rares, mais très lumineux, viennent se superposer à un comportement régulier mais de faible intensité lumineuse. La figure 6.17 présente les différents scénarios envisagés pour expliquer le profil de la raie H_α .

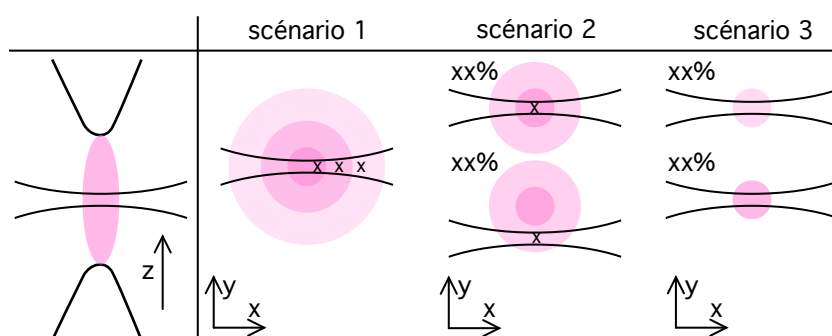


FIGURE 6.17 – Configuration expérimentale d'acquisition du signal de spectroscopie et différents scénarios envisagés pour expliquer le profil de la raie H_α .

Le premier scénario correspond au cas où toutes les décharges ont lieu au même endroit, mais où la densité électronique présente un gradient entre le centre de la décharge et le contour. C'est la situation rencontrée par [Zhu et al. \(2012\)](#). Dans ce cas, pour chaque décharge, la somme des signaux lumineux correspondant aux différentes densités électroniques est enregistrée par la caméra. Pour vérifier la validité de ce scénario, l'acquisition d'un spectre en single acquisition (single shot) est nécessaire, mais le signal doit être suffisamment important, ce qui n'est pas le cas avec le dispositif expérimental utilisé. Une autre solution serait d'effectuer un scan latéral suivi d'une inversion d'Abel, et cette expérience devrait être envisagée dans la suite de nos travaux.

Le second scénario envisagé correspond à une fluctuation de la position de la décharge entre deux impulsions de tension successives. Le spectre obtenu lorsque la décharge n'est pas aligné avec le montage optique peut résulter d'une densité électronique locale différente. Suite à l'accumulation sur un grand nombre de décharges, nous pouvons donc obtenir un spectre comportant deux (ou plu-

sieurs) composantes. Pour valider ce scénario, une visualisation de la décharge à l'aide d'une caméra ICCD pourrait permettre de localiser les décharges, et leurs fluctuations spatiales éventuelles. Ceci est d'ailleurs confirmé par les images présentées sur la figure 4.6. Une autre possibilité consiste à acquérir une série de spectres en single shot, pour analyser si les deux composantes sont présentes sur une seule acquisition.

Enfin, la dernière hypothèse est liée aux variations de la puissance de la décharge. En effet, les mesures de courant et de tension font apparaître une variation de l'énergie déposée par décharge de l'ordre de 30 %. Ainsi, le spectre observé pourrait provenir d'une décharge à une position unique, et une densité électronique quasi-homogène au sein de chaque décharge, mais dont la puissance varie d'une décharge à la suivante. Il est plus difficile d'effectuer une vérification de ce scénario. Une possibilité serait d'effectuer une acquisition single shot du spectre, couplée à une mesure single shot de courant et de tension. Une telle synchronisation n'est pas simple à mettre en place, car le signal en single shot est très faible avec notre dispositif actuel.

Une difficulté supplémentaire apparaît, car le spectre observé résulte probablement d'une combinaison des trois scénarios présentés. La figure 6.11.(b) présentait un fit constitué de seulement deux composantes bien distinctes, avec $\Delta\lambda_{fin} = 0,6$ nm, et $\Delta\lambda_{large} = 6$ nm. Cependant, il est possible d'obtenir un accord encore meilleur entre le spectre simulé et le spectre expérimental en utilisant un ensemble de fonctions de Lorentz, d'aires similaires. La figure 6.18 présente le même spectre expérimental de H_α et la courbe constituée de la somme de quatre fonctions de Lorentz.

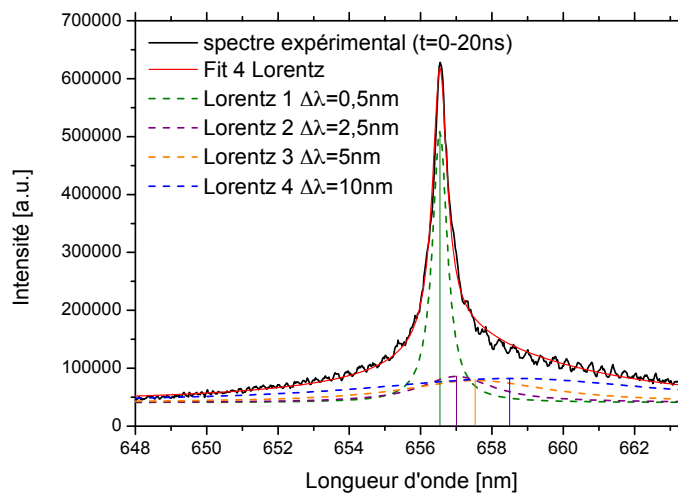


FIGURE 6.18 – Spectre expérimental de H_α émis par la décharge (en noir) au début de l'émission, pendant 20 ns, et fit avec 4 Lorentziennes (en couleurs).

Cette observation modère le modèle d'une double composante dans le sens présenté par [Zhu et al. \(2012\)](#) par exemple. Il s'agit plutôt d'un ensemble continu de contributions de largeurs différentes. Cependant, extraire quatre composantes ou plus d'un spectre est assez compliqué. C'est pourquoi, dans la suite de ces travaux, nous nous bornerons à isoler uniquement les deux composantes enveloppes des spectres expérimentaux.

Enfin, pour valider la présence de ces multiples composantes dans la décharge, et pas uniquement sur le spectre de H_α , nous allons analyser le spectre expérimental du triplet de O à 777 nm. La figure 6.19 présente le spectre expérimental, avec un fit constitué de trois fonctions de Lorentz centrées à 777,19, 777,41 et 777,53 et de $\Delta\lambda = 0,21$ nm. Ce spectre simulé capture correctement les pics, mais sous estime les ailes. Un second fit est proposé, pour lequel chacune des trois composantes est dédoublée, avec $\Delta\lambda_{fin} = 0,14$ nm, et $\Delta\lambda_{large} = 2,26$ nm. L'accord de ce second fit est bien meilleur, surtout au niveau des ailes. Nous pouvons cependant remarquer que le fit sur-estime l'intensité aux faibles longueurs d'onde, et sous-estime l'intensité aux grandes longueurs d'onde. Cette différence pourrait avoir comme origine un déplacement Stark, mais cet effet n'a pas été approfondi ici.

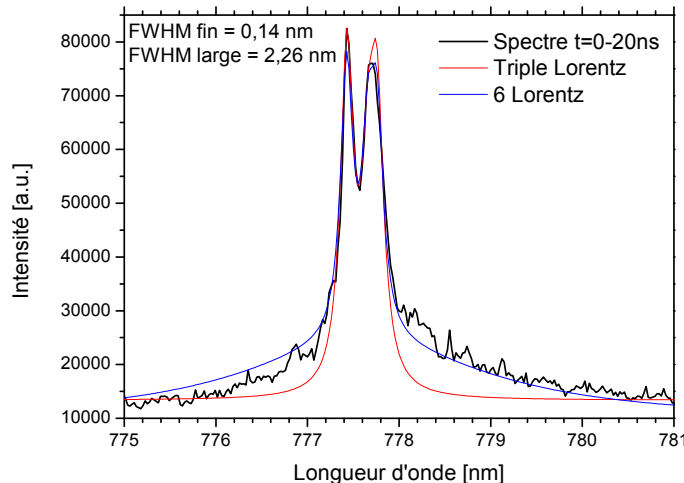


FIGURE 6.19 – Spectre expérimental de O à 777 nm émis par la décharge (en noir) au début de l'émission, pendant 20 ns et fit avec 3 et 6 Lorentziennes (en rouge et bleu).

En conclusion, les mesures sur O à 777 nm confirment les observations faites sur H_α : les profils de raies mesurés reflètent une distribution de densités électroniques. Un fit à deux composantes permet de déterminer l'enveloppe des densités électroniques maximales et minimales.

6.3.3.4 Analyse de la dispersion des densités électroniques

Nous allons revenir sur le troisième scénario présenté, et étudier l'effet d'une variation du champ électrique réduit. Cette variation peut provenir d'une variation de la puissance de la décharge ou de la densité. Le champ électrique réduit moyen au pic de courant a été évalué dans la section 5.5 à 113 Td. Cependant, la tension mesurée présente un écart-type de l'ordre de 10 %, ce qui correspond à un champ électrique réduit variant de 100 à 125 Td, pour une densité du gaz supposée constante et égale à la densité à 1 atm et 600 K étant donné que la décharge est isochore durant l'impulsion. L'écart-type de la densité du gaz dans lequel a lieu la décharge peut être évalué à partir de la température locale. Si nous supposons qu'une variation spatiale de la décharge peut amener la décharge à se propager dans le gaz non préchauffé, la température du gaz minimum est la température des gaz frais, soit 450 K, c'est-à-dire un écart d'environ 20%. Nous allons donc étudier la gamme de champ électrique réduit de 85 à 150 Td.

Pour préciser l'effet d'une variation du champ électrique réduit, nous avons étudié la variation de l'énergie moyenne des électrons et leur fonction de distribution en fonction du champ électrique réduit à l'aide du logiciel Bolsig+² (Hagelaar and Pitchford (2005)). La figure 6.20 présente l'évolution de la valeur moyenne de l'énergie des électrons en fonction du champ électrique réduit pour une décharge dans $\text{H}_2\text{O} + 1\% \text{N}_2$.

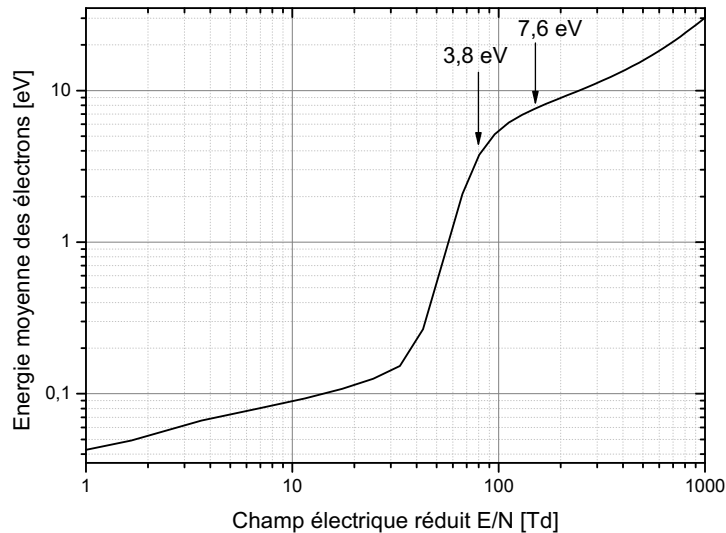


FIGURE 6.20 – Énergie électronique moyenne en fonction du champ électrique réduit pour une décharge dans $\text{H}_2\text{O} + 1\% \text{N}_2$.

2. <http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/>

Pour cette simulation, nous avons utilisé les sections efficaces de collision pour $e^- + \text{H}_2\text{O}$ et $e^- + \text{N}_2$ de la base de données de Morgan (H_2O : Itikawa and Nigel (2005) ; N_2 : Pitchford et al. (2012)) disponibles sur le site internet du projet LXcat.³ Les résultats des simulations montrent que l'énergie moyenne des électrons varie de 5,5 à 6,7 eV. Cela est dû à une modification de la fonction de distribution de l'énergie des électrons, comme présenté sur la figure 6.21.

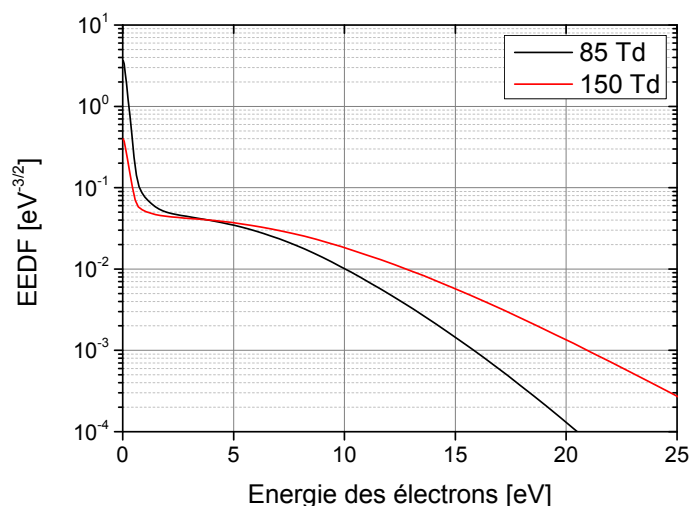


FIGURE 6.21 – Fonction de distribution de l'énergie des électrons, pour une décharge dans $\text{H}_2\text{O} + 1\% \text{N}_2$ à 100 et 125 Td.

La fonction de distribution de l'énergie des électrons est significativement modifiée pour les électrons ayant une énergie ≥ 10 eV. Ces électrons de haute énergie gouvernent les phénomènes d'ionisation, comme nous pouvons le voir sur la figure 6.22 et ils influent donc sur la densité électronique. En effet, la densité électronique, $n_e(t)$, s'écrit pendant l'impulsion :

$$\frac{n_e(t)}{n_e(0)} = \exp(k_{ion} n_{\text{H}_2\text{O}} t) \quad (6.21)$$

où k_{ion} est la constante de réaction d'ionisation, et $n_{\text{H}_2\text{O}}$ est la densité de la vapeur d'eau, supposée constante.

Le champ électrique réduit est donc un paramètre auquel le plasma est très sensible et qui peut expliquer la dispersion de densité électronique obtenue à un instant donné de la décharge, ou de la post-décharge.

3. <http://fr.lxcat.net/home/>

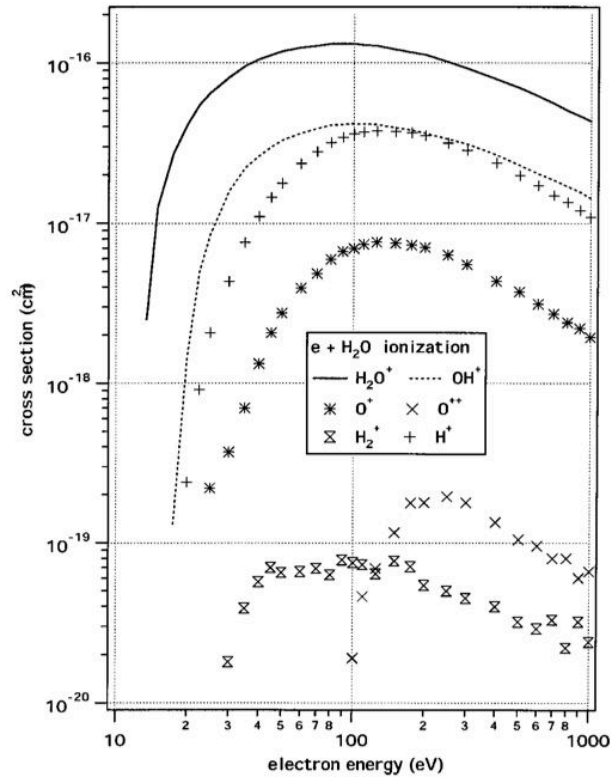


FIGURE 6.22 – Valeurs recommandées pour les sections efficaces d’ionisation partielle de H_2O pour la production de H_2O^+ , OH^+ , O^+ , O^{++} , H_2^+ et H^+ . Image tirée de Itikawa and Nigel (2005).

Pour confirmer la densité électronique obtenue avec H_α , nous avons confronté ces résultats avec la densité électronique obtenue à partir de H_β et O (figures 6.23 (a) et (b)). La sensibilité de chacune de ces espèces par rapport à la densité électronique est différente, notamment en termes de limite de détection. C’est pourquoi nous avons indiqué sur les figures par des traits en pointillés la limite de chacune des espèces.

La figure 6.23 (a) présente la limite maximale de la densité électronique mesurée à l’aide des trois raies : H_α , H_β et O. La mesure obtenue grâce à la raie de l’oxygène est cohérente avec les valeurs données par l’hydrogène, à la fois pour les raies H_α et H_β . Les informations issues de la raie de l’oxygène sont uniquement disponibles pendant les soixante premières nanosecondes, car la raie est moins sensible à l’effet Stark, et est donc rapidement limitée par la valeur de l’élargissement instrumental. Les valeurs de densité électronique maximale mesurées avec H_α et H_β sont du même ordre de grandeur, mais il subsiste un écart significatif.

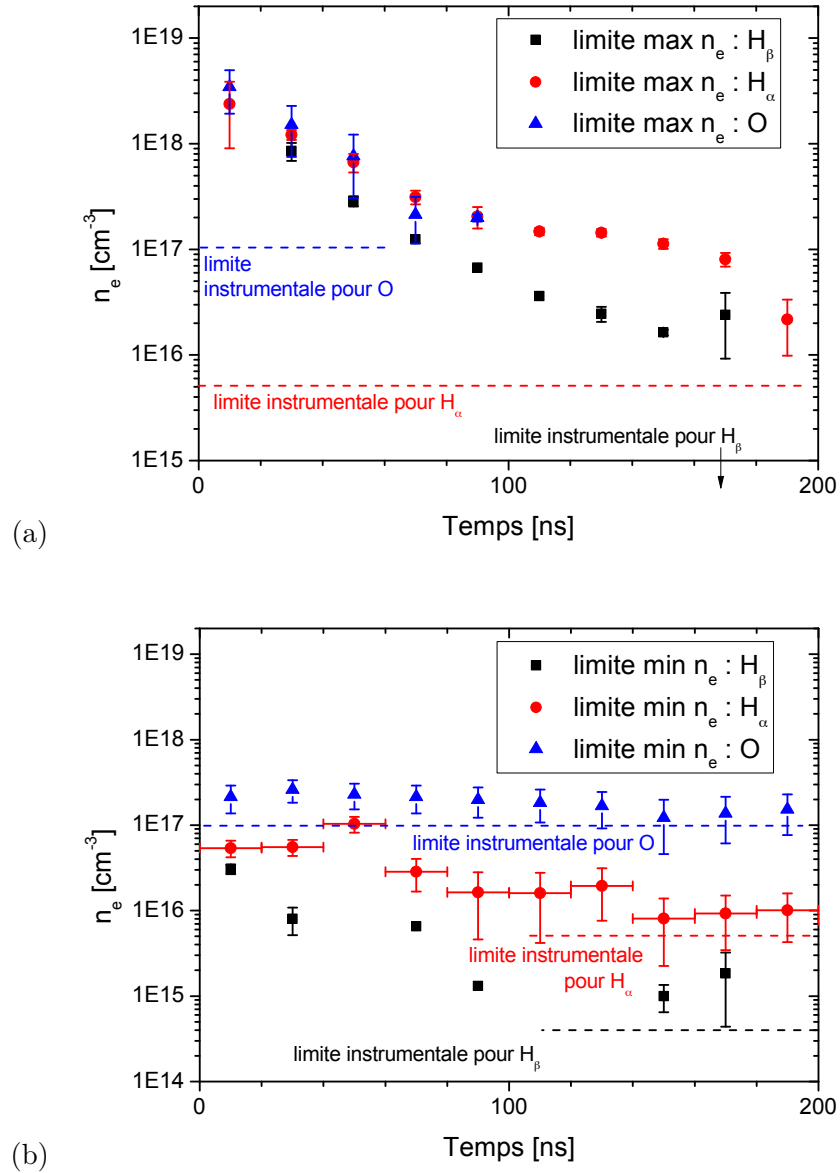


FIGURE 6.23 – (a) - Densité électronique maximale pendant et après une décharge NRP dans la vapeur d'eau, déduite de la largeur des raies H_α , H_β et O^* . (b) Densité électronique minimale pendant et après une décharge NRP dans la vapeur d'eau, déduite de la largeur des raies H_α , H_β et O^* .

La figure 6.23 (b) présente les mêmes données expérimentales, mais avec un fit pour extraire la limite minimale de la densité électronique mesurée, c'est à dire la composante la plus fine du spectre. La limite instrumentale est bien plus contraignante dans ce cas, car la composante de l'élargissement par effet Stark devient rapidement inférieur à l'élargissement instrumental. Nous retrouvons bien une importante distribution de densité électronique sur les trois raies étudiées, même s'il est difficile d'identifier clairement une densité électronique minimale, compte-tenu de la convolution avec la fonction d'appareil.

6.3.3.5 Vitesse de la recombinaison électronique

Enfin, le dernier phénomène remarquable de la figure 6.12 est le temps relativement lent de recombinaison des électrons. Les principales réactions de recombinaison dissociatives sont présentées dans la table 6.4, par ordre de rapidité décroissante.

TABLE 6.4 – Réactions de recombinaison dissociative principales. Les constantes de réaction sont de la forme $k_b = A T^b \exp(-T_r/T)$.

n°	Réactions	A (cm ³ ,molec.,s)	b (-)	T _r (K)	Ref.
R1	$e + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow 2\text{H} + \text{OH}$	6,8079E+18	-0,5	0	[1]
R2	$e + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	3,6503E+18	-0,5	0	[1]
R3	$e + \text{H}_2\text{O}^+ \Rightarrow \text{H} + \text{OH}$	3,3067E+18	-0,5	0	[2]
R4	$e + \text{H}_2\text{O}^+ \Rightarrow 2\text{H} + \text{O}$	1,5042E+18	-0,5	0	[2]
R5	$e + \text{H}_2\text{O}^+ \Rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	1,2060E+18	-0,5	0	[2]
R6	$e + \text{OH}^+ \Rightarrow \text{H} + \text{O}$	0,3890E+18	-0,5	0	[1]

[1] [Millar et al. \(1997\)](#)
 [2] [Rowe et al. \(1988\)](#)

Si la diminution de la densité électronique est due à une réaction de recombinaison dissociative, et en supposant la densité des ions égale à la densité électronique, nous pouvons évaluer l'évolution temporelle de la densité électronique $n_e(t)$ selon :

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = -k_{DR} n_{ion}(t) n_e(t) \simeq -k_{DR} n_e^2(t), \quad (6.22)$$

avec k_{DR} le taux de recombinaison dissociative. Nous pouvons en déduire :

$$\frac{n_e(t)}{n_e(0)} = \frac{1}{1 + k_{DR} n_e(0) t}. \quad (6.23)$$

En utilisant la valeur expérimentale $n_e(100 \text{ ns}) = n_e(0)/10$ avec $n_e(0) = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, nous obtenons k_{DR} de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$. Pour comparer l'ordre de grandeur de ce taux de recombinaison, nous avons évalué les taux des réactions de

recombinaison dissociative présentées dans la table 6.4. En prenant la température des électrons égale à la température du gaz (1500 K) après l'impulsion, nous obtenons les valeurs de taux de recombinaison dissociative présentées dans la table 6.5.

TABLE 6.5 – *Taux des réactions de recombinaison dissociative principales, en cm^3/s .*

Réactions	$k(T_e=1500 \text{ K})$
$e + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow 2\text{H} + \text{OH}$	2,92E-07
$e + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	1,57E-07
$e + \text{H}_2\text{O}^+ \Rightarrow \text{H} + \text{OH}$	1,42E-07
$e + \text{H}_2\text{O}^+ \Rightarrow 2\text{H} + \text{O}$	0,65E-07
$e + \text{H}_2\text{O}^+ \Rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	0,52E-07
$e + \text{OH}^+ \Rightarrow \text{H} + \text{O}$	0,17E-07

Ces taux de dissociation des ions moléculaires sont de l'ordre de $\sim 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$, soit trois ordres de grandeur plus rapides que le taux nécessaire pour expliquer la décroissance observée. Cela semblerait indiquer qu'il n'y a plus d'ions moléculaires.

Nous serions donc dans la situation où les ions sont uniquement H^+ et O^+ . La recombinaison de ces ions est plus lente, car il s'agit de recombinaison à trois corps :



D'après REF, les taux correspondant sont de xxx, et donc proches du taux mesuré. Cette situation permettrait de réconcilier une densité électronique importante et un taux de recombinaison plutôt lent. Cependant les ions H^+ et O^+ peuvent aussi disparaître par transfert de charge avec H_2O à travers la réaction :



L'ion H_2O^+ se recombine ensuite avec un électron selon les réactions R3 à R5 de la table 6.4. L'étape limitante est la réaction 6.25 ($k = 6,9\text{E}-09 \text{ cm}^3/\text{s}$). Toutefois, le taux de cette réaction est de $kn_{\text{H}}n_{\text{H}_2\text{O}} = \dots$ qui est beaucoup plus rapide que le taux mesuré. La seule façon d'obtenir un taux plus lent serait d'avoir moins de vapeur d'eau. La densité maximale de H_2O correspondant au taux mesuré est de $n_{\text{H}_2\text{O}max} = \dots$ ce qui signifierait une dissociation quasi-complète de H_2O .

6.3.3.6 Effet de la décharge secondaire

Nous avons présenté à la section 4.3.2 l'effet de la décharge secondaire sur la densité d'espèces excitées (figure 6.24 (a)). Nous devrions donc aussi pouvoir étudier la densité électronique créée par cette décharge secondaire. Cependant, nous nous heurtons rapidement au problème de la localisation temporelle de cette décharge secondaire. En effet, le générateur en sortie ouverte génère une impulsion secondaire présentée sur la figure 6.24 (b). Cependant, nous constatons que l'intensité lumineuse commence déjà à augmenter dès 200 ns après l'impulsion principale. Une étude par visualisation directe a permis d'identifier que la décharge secondaire pouvait être déclenchée à des instants aléatoires par les oscillations après l'impulsion principale. La discussion portant sur ces événements très rares a été détaillée à la section 4.3.2.

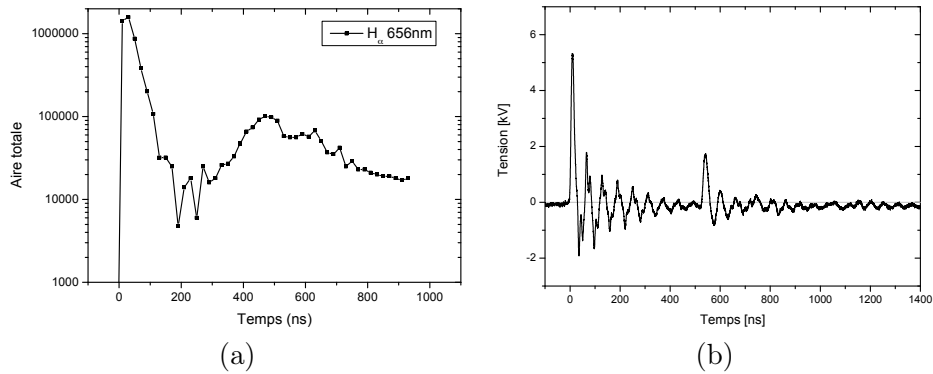


FIGURE 6.24 – (a) Densité en fonction du temps de $H(n=3)$ obtenue par décharges NRP en régime spark dans $H_2O + 1\% N_2$. (b) Profil de tension mesurée aux bornes du générateur FID en sortie ouverte.

Ainsi, l'acquisition du spectre de H_α moyenné sur 10^5 décharges et intégré sur 20 ns à partir de 220 ns après l'impulsion principale résulte de la somme de nombreux événements non synchronisés. La figure 6.25 présente la densité électronique déduite à partir de la raie H_α entre 0 et 1000 ns. La partie entre 0 et 220 ns a déjà été présentée et expliquée dans les sections précédentes. La première interprétation possible de la partie entre 220 et 960 ns de cette courbe est d'imaginer une densité électronique constante de 220 à 960 ns. Cette situation est difficile à justifier, compte tenu du faible champ électrique moyen sur cette période. Une explication possible des résultats présentés sur cette figure est de considérer que pour chacune des acquisitions à partir de 220 ns, au moins une décharge secondaire a eu lieu pendant les 20 ns d'intégration. Nous observerions donc une superposition d'élargissements provenant de densités électroniques très différentes. Les décharges secondaires ayant lieu pendant la fenêtre d'acquisition provoquent un très fort élargissement, alors que les décharges secondaires ayant eu lieu avant cette fenêtre provoquent un élargis-

sement beaucoup plus faible puisque les réactions de recombinaison ont fait diminuer la densité électronique.

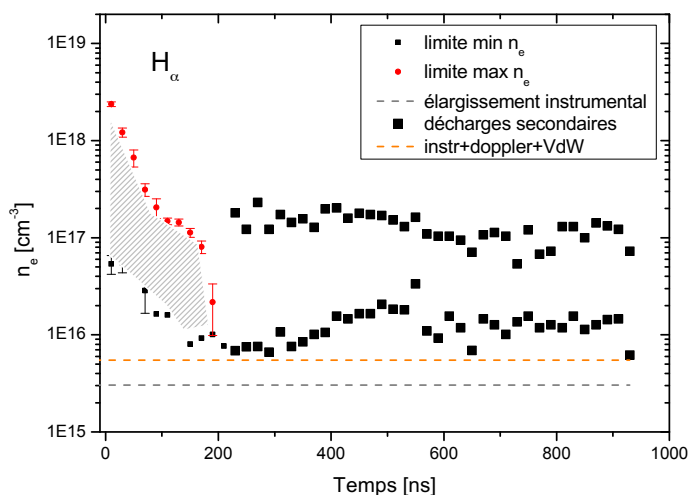


FIGURE 6.25 – Densités électroniques limites déduites à partir de la raie H_α entre 0 et 1000 ns.

Il est donc très difficile d'utiliser ces informations sur la densité électronique entre 220 et 960 ns pour conclure quant à la cinétique de recombinaison du plasma durant cette période.

6.3.3.7 Analyse de l'élargissement Stark : cas H_2O pur

Pour conclure cette étude sur la densité électronique, nous allons nous intéresser au cas d'une décharge NRP dans H_2O pur afin de comparer avec les valeurs dans $H_2O+1\% N_2$. Pour cette étude, nous avons analysé l'élargissement de la raie H_β avec une résolution de 2 ns pendant l'impulsion, puis 20 ns jusqu'à 300 ns après l'impulsion. Chaque acquisition est accumulée sur 10^6 décharges (10^5 dans la section précédente). La figure 6.26 présente l'évolution temporelle de la densité électronique pendant et après la décharge. Nous pouvons voir ici plus précisément la densité électronique augmenter exponentiellement pendant la décharge, avant de diminuer après la décharge suite aux recombinaisons avec les ions. La limite de détection basse déterminée par l'élargissement instrumental de la raie H_β est atteinte vers $t = 260$ ns. Le taux de recombinaison est aussi lent que dans le cas $H_2O + 1\% N_2$, de l'ordre d'un ordre de grandeur en 100 ns. Les valeurs observées sont en con accord avec celles obtenues dans $H_2O+1\% N_2$, ce qui confirme la validité de l'analyse présentée précédemment pour le cas de la vapeur d'eau pure.

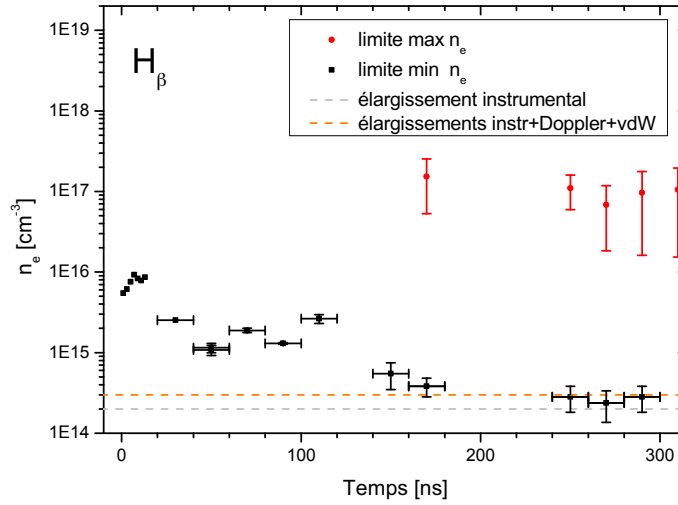


FIGURE 6.26 – Densité électronique déduite à partir de la raie H_β entre 0 et 300 ns.

6.4 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des espèces chimiques produites par la décharge NRP en régime spark. Nous nous sommes d'abord concentré sur le radical OH, une espèce clé pour la cinétique chimique de la dissociation de H_2O . Pour cela, nous avons mené une campagne de mesure de fluorescence induite par laser du niveau fondamental, OH(X). La première conclusion porte sur le temps de vie très long des radicaux OH, plus 100 μs . Nous avons vu que les radicaux OH étaient créés le long de la décharge, dans un canal d'environ 1 mm de large. Le taux de décroissance de la densité de OH a ensuite été utilisé pour déterminer sa densité initiale. Les résultats des simulations avec une densité initiale de OH entre 300 et 500 ppm présentent le meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

Suite à cette mesure des radicaux OH, nous nous sommes intéressé à la densité électronique, pendant et après la décharge. Nos résultats les plus détaillés ont été obtenus dans un mélange H_2O avec 1% N_2 . Une comparaison avec quelques points obtenus dans la vapeur d'eau pure montre cependant que les résultats dans $H_2O + 1\% N_2$ et dans H_2O sont très proches.

Dans cette partie, nous avons mesuré la densité électronique pour une décharge NRP à 10 kHz, avec un gap de 5 mm, dans $H_2O+1\% N_2$ à 300 g/h. Nous avons pour cela utilisé les deux premières raies de la série de Balmer de l'hydrogène : H_α et H_β , ainsi que la raie de l'oxygène à 777 nm. Nous avons d'abord identifié que l'élargissement Stark, provoqué par une forte densité électronique était bien la source principale de l'élargissement observée, les contributions des

élargissements Doppler et van der Waals étant négligeables. Suite à cette validation, nous avons procédé à l'évaluation de la densité électronique pendant la décharge, ce qui nous a conduit à deux constatations :

- la densité électronique obtenue pendant l'impulsion présente une valeur très importante, de près de $2 \pm 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, soit environ 10 % d'ionisation (si la vapeur d'eau reste l'espèce majoritaire),
- la dispersion entre les valeurs de densité électronique maximale et minimale à un même instant conduit à une double contribution sur les spectres expérimentaux.

L'ionisation mesurée pourrait trouver son origine dans la très grande sensibilité des processus d'ionisation dans la vapeur d'eau à une variation du champ électrique réduit. Ainsi, nous avons évalué que le champ électrique peut varier de 85 à 150 Td, suite aux variations combinées de la tension appliquée et de la densité du gaz suite à un échauffement local.

L'origine de cette distribution de densités électroniques peut être attribuée à plusieurs causes :

- la décharge peut avoir tendance à se déplacer radialement d'une impulsion à l'autre, à cause des perturbations créées par la décharge précédente
- La décharge, de par sa caractéristique filamentaire, présente également un gradient radial de densité électronique. Une décharge unique pourrait donc aussi présenter un spectre correspondant à une distribution de densités électroniques
- la dernière hypothèse envisagée concerne la variation de l'énergie déposée dans le plasma par le générateur. Nous avons mesuré un écart-type d'environ 10% sur la valeur du maximum de tension mesurée aux bornes de la décharge. Une telle variation peut modifier l'énergie moyenne des électrons de plus de 20%, et donc modifier fortement l'ionisation et la densité électronique dans le gap.

Nous avons finalement étudié l'évolution temporelle des limites maximales et minimales de la densité électronique. Nous avons mesuré une densité électronique maximale pendant l'impulsion d'environ $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, et une densité minimale de $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La densité électronique après la décharge diminue. Elle est comprise entre $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ après 100 ns. Cette recombinaison est très lente pour des densités électroniques si élevées, si nous comparons aux taux de recombinaison dissociative avec H_3O^+ , par exemple.

Ces données expérimentales permettent de poser les bases de la caractérisation des espèces chimiques produites par la décharge, que ce soit pendant la décharge avec la densité électronique, entre deux décharges avec les radicaux OH, ou en post-décharge avec la mesure de H_2 et O_2 présenté au chapitre 4.

Chapitre 7

Conclusion

7.1 Contributions de cette thèse

Nous avons étudié expérimentalement les décharges nanosecondes répétitives pulsées (NRP) dans la vapeur d'eau à pression atmosphérique, dans le but de mieux comprendre leurs domaines de fonctionnement ainsi que les phénomènes physiques et chimiques qui contrôlent la production d'espèces chimiques.

L'état de l'art dressé dans le chapitre 2 a montré que les domaines d'applications des décharges non-thermiques à pression atmosphérique en présence d'eau sont nombreux. Cette revue a également révélé que de nombreuses études ont porté sur des décharges dans différents gaz humides. Ainsi, la mesure de densité de radicaux OH créés dans différents gaz humides est maintenant bien connue. Nous avons aussi remarqué que des modèles de cinétique chimique ont été développés dans le cadre de gaz humides, mais qu'aucun modèle dans la vapeur d'eau pure n'a été proposé à ce jour. Dans ce contexte, nous avons proposé une étude expérimentale des décharges nanosecondes dans la vapeur d'eau pure.

Un réacteur plasma, à pression atmosphérique chauffé à 200°C et pouvant accueillir une décharge NRP en configuration pointe-pointe a été conçu. Dès sa conception, le choix a été fait de proposer un montage expérimental permettant d'effectuer des diagnostics optiques, plutôt qu'un réacteur optimisé pour traiter tout le volume de gaz. Les notions scientifiques et techniques nécessaires à la mise en place et à l'analyse d'expériences de décharges dans la vapeur d'eau ont ensuite été présentées : visualisation directe, Spectroscopie d'Émission (OES), Fluorescence Induite par Laser du radical OH (OH-PLIF), thermométrie par fluorescence induite par laser à deux couleurs (2-color OH-PLIF) et chromato-

graphie en phase gazeuse. Nous avons aussi décrit les méthodes de traitement des résultats de ces diagnostics et les grandeurs accessibles : densité électronique, températures vibrationnelle et rotationnelle ainsi que densités relatives d'espèces comme OH.

Après un bref rappel des résultats obtenus dans l'air, nous avons présenté les différents régimes de décharge NRP observés dans la vapeur d'eau : le régime couronne, le régime glow et le régime spark. Une cartographie de l'existence des différents régimes a été dressée pour mettre en évidence les conditions de fonctionnement de ces régimes. Le point de fonctionnement choisi pour l'étude menée dans cette thèse correspond à une décharge NRP en régime spark, avec un dépôt d'énergie moyen dans le gaz de 2 mJ par pulse, une fréquence de répétition des impulsions de 10 kHz et un débit de vapeur d'eau à 500 K de 300 g/h. Dans ces conditions, nous avons étudié le rayonnement émis par la décharge et nous avons identifié les principales sources de rayonnement : O^* , H_α , H_β et OH(A). Cette étude préliminaire s'est terminée par la caractérisation des produits stables de la décharge grâce au chromatographe en phase gazeuse. Le débit maximal d'hydrogène mesuré est de 10 mL/min et le rendement maximum, obtenu pour un débit plus faible, est de 0,85 g_{H_2}/kWh . Le rendement est plus faible que celui obtenu par les procédés classiques d'électrolyse (12 à 20 g_{H_2}/kWh), mais il faut rappeler que le réacteur NRP utilisé n'est pas optimisé pour la production de H_2 .

Après cette caractérisation macroscopique des décharges NRP dans la vapeur d'eau, nous nous sommes intéressés aux phénomènes thermiques à l'œuvre dans la décharge. La comparaison des spectres d'émission de $N_2(C-B)$ obtenus par spectroscopie avec des simulations réalisées sous SPECAIR a mis en évidence un effet de chauffage du gaz par la décharge de 500 K. Une seconde mesure indépendante de la température du gaz a été effectuée par LIF à deux couleurs sur la molécule de OH. Cette mesure a révélé que la température décroît exponentiellement de 1300 à 600 K en post-décharge, avec un temps caractéristique d'environ 5 μs . Il est intéressant de noter que la température du gaz avant la décharge est évaluée à 600 K par les deux techniques, soit un préchauffage du milieu de 100 K par les décharges précédentes. Cette étude thermique permet de déterminer la densité du gaz, puis du champ électrique réduit pendant la décharge qui a été évalué à 113 Td en moyenne. L'étude des collisions $e^- + H_2O$ pour cette valeur de champ électrique réduit a montré que la décharge produit un champ électrique réduit optimal pour maximiser la dissociation de l'eau par impact électronique, avec plus de 40% des collisions menant à la dissociation de H_2O .

L'identification de ces processus de dissociation nous a poussé à étudier l'évolution temporelle de la densité du radical OH, une espèce clé dans la cinétique chimique de la dissociation de H_2O . Nous avons pu mesurer une décroissance

lente des radicaux OH, avec un temps caractéristique de plus de 100 μs . Ce taux de décroissance a ensuite été utilisé pour déterminer la densité initiale de OH à partir de la comparaison avec les résultats de simulation de cinétique chimique. La densité initiale de OH ainsi déterminée (c'est-à-dire juste à la fin de l'impulsion) se situe entre 300 et 500 ppm. Nous avons également mené des études détaillées de la densité électronique, pendant et après la décharge, en utilisant l'élargissement Stark des raies H_α et H_β ainsi que de la raie de l'oxygène à 777 nm. Nous avons également confirmé ces mesures en étudiant le déplacement des raies par effet Stark et van der Waals. Cette étude nous a conduit à deux constatations :

- la densité électronique obtenue pendant l'impulsion présente une valeur maximale très importante, près de $2 \pm 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ soit environ 10 % d'ionisation (si la vapeur d'eau reste l'espèce majoritaire),
- la dispersion entre les valeurs de densité électronique maximale et minimale à un même instant conduit à une double contribution sur les spectres expérimentaux.

De plus, une recombinaison très lente des électrons est observée : seulement un ordre de grandeur après 100 ns. Ce temps de décroissance est beaucoup plus lent que les temps caractéristiques de recombinaison dissociative avec les ions majoritaires, ce qui laisse penser que les ions majoritaires sont les ions atomiques (H^+ , O^+). Si cela était confirmé, il apparaîtrait que la décharge dissocierait toute la vapeur d'eau.

Finalement, ces données expérimentales permettent de poser les bases de la caractérisation thermique et chimique d'une décharge NRP dans la vapeur d'eau, que ce soit pendant la décharge avec la densité électronique, entre deux décharges avec les radicaux OH, ou en post-décharge avec la mesure de H_2 et O_2 présentée au chapitre 4.

7.2 Recommandations et Perspectives

Si ces travaux permettent d'établir une caractérisation chimique et thermique des décharges dans la vapeur d'eau, de nombreux points restent à approfondir pour étayer celle-ci. On peut noter par exemple le temps de vie très long du radical OH, plus de 100 μs à pression atmosphérique. Les mécanismes menant à un temps de vie si long ne sont pas élucidés. Une mesure quantitative de la densité de OH indépendante du modèle de cinétique chimique serait intéressante. Ceci pourrait être effectué par absorption UV ou par émission infrarouge. Il serait aussi intéressant de confirmer la mesure de température du gaz obtenu par LIF avec une autre méthode, par la Diffusion Rayleigh par exemple.

Un point important concerne la mesure de densité électronique extrêmement importante pendant l'impulsion. Des valeurs élevées comparables ont déjà été observées par des méthodes similaires d'analyse de l'élargissement Stark d'espèces atomiques dans d'autres types de décharge. Malgré l'analyse poussée de l'élargissement des raies observées, il reste possible qu'il ne s'agisse pas d'un élargissement par effet Stark. La première étape est d'identifier la source de la double composante observée sur les spectres, grâce à une mesure en single shot ou un balayage latéral de la décharge. Une fois cette incertitude levée, il serait intéressant d'effectuer une mesure de densité électronique complémentaire, par exemple par diffusion Thompson (*Thompson scattering*) ou interférométrie microonde.

Pour compléter les études de cinétique chimique, la mesure des densités des atomes d'oxygène et d'hydrogène apporterait des informations cruciales. Ces mesures pourraient être effectuées par TALIF (Two-photon Absorption Laser Induced Fluorescence). La mise en place et la validation d'un mécanisme de cinétique chimique pour la vapeur d'eau pure reste un challenge à relever.

Comme nous l'avons souligné, la production d'hydrogène n'a pas été optimisée dans ce réacteur. On pourrait donc envisager la construction d'un nouveau réacteur pour optimiser les performances en termes de vitesse de production et d'efficacité de la production d'hydrogène. Il faudrait pour cela augmenter le volume de contact entre la vapeur d'eau et le plasma, pour traiter tout le volume d'eau. Il faut noter toutefois que la réaction de recombinaison entre H_2 et O_2 reste un désavantage majeur de cette méthode. Il serait donc intéressant de séparer H_2 ou O_2 après la décharge, par exemple avec une membrane poreuse.

Enfin, cette étude met en évidence l'importance des effets des décharges NRP sur les molécules d'eau présentes en grande quantité dans les gaz partiellement brûlés ou dans les mélanges EGR en combustion. Jusqu'à présent, les études en combustion assistée par plasma se sont focalisées sur l'action des décharges sur l'air en tant qu'espèces majoritaires dans les gaz frais prémélangés. La forte production d'électrons en présence de vapeur d'eau (1000 fois plus que le maximum mesurée dans l'air par [Rusterholtz et al. \(2013\)](#)) peut modifier de manière très significative le comportement et les effets des décharges NRP dans les gaz partiellement brûlés ou en présence d'EGR. De plus, si les quantités de OH produites sont supérieures en présence de vapeur d'eau, cela pourrait fortement accélérer la cinétique chimique par les réactions $RH + OH \rightarrow R \cdot + H_2O$.

Annexe A

Energy measurement

To measure the energy deposited in the gas by the discharge, accurate acquisition of the voltage and current waveforms are required. The voltage is measured with a 100-MHz bandwidth high-voltage probe (LeCroy PPE20kV). The current is measured with a Pearson coil current monitor (Model 6585) connected to an attenuator (Barth Model 2-20). Both voltage and current signals are recorded simultaneously with a 1GHz LeCroy Wavepro7100 oscilloscope. Time response of the probes must be adapted to ns pulses. Two problems that can arise from using an inadequate voltage probe : wrong waveform structure and ringing.

A.1 Bandwidth

A.1.1 Voltage probe

First, the bandwidth has to be large enough to capture the fast rise-time of the pulsed discharge. The 100-MHz bandwidth voltage probe seems too low for the ns discharge, but the rise-time (1-ns) corresponds to the requirements for such a measurement. The 100-MHz bandwidth probe used in this experiment has been compared to a 450 MHz bandwidth voltage probe (GE 4512 elditest). The measured pulse shape was nearly identical with both probes.

To validate the voltage measurement, a rise-time verification have been conducted durind Dave Pai PhD ([Pai \(2008\)](#)). We choose to set a BNC pulse delay generator (model BNC 555) to produce 2.5-V TTL pulses with 2-ns rise/fall times, and 20-ns pulse duration, which are time profiles similar to that of the

high-voltage pulses for plasma generation. To use the TTL pulses as a reference, we had to measure them using a device with much greater bandwidth than the PPE20kV voltage probe. Instead of using a probe, we chose a 2-m RG-58C/U cable, which typically has a 0.18 dB/m of attenuation at 100 MHz and 0.76 dB/m of attenuation at 1 GHz¹. It follows that the 2-m cable has a 1.52 dB of attenuation at 1 GHz. Its bandwidth is therefore greater than 1 GHz, according to the standard definition of a -3 dB high frequency cutoff. In addition, the cable has BNC connectors, which typically produce negligible reflexion below 4 GHz². Thus, TTL pulses measured using RG-58C/U cable are appropriate reference signals.

Figure A.1 compares the cable-measured 20-ns TTL signal with the PPE20kV-measured signal. The PPE20kV is designed to have a high S/N for measurements in the kilovolt range (S/N=95 at 7kV). Its S/N is only about 2 at the TTL level of 2.5V. Nevertheless, the shape of the fast TTL signal is well reproduced by the PPE20kV probe.

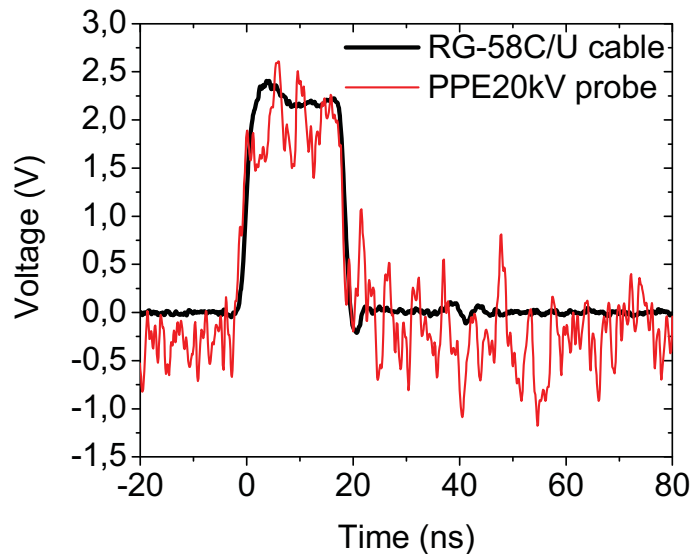


FIGURE A.1 – Measured TTL signals generated by the BNC 555 pulse delay generator using the coaxial cable (thick) and the Lecroy PPE20kV (thin). PRF = 30 kHz. Image taken from Pai (2008).

Thus, even if the bandwidth seems too low for the nanosecond discharge, the rise-time (1-ns) corresponds to the requirements for such a measurement.

1. http://www.radio-electronics.com/info/antennas/coax/coax_cable_connectors.php

2. <http://www.amphenolconnex.com/product-specifications/bnc>

A.1.2 Current probe

A validation of the current probe has also been performed. In a situation without discharge, the measured current is equal to the displacement current, so the following equation is verified : $I = C \, dU/dt$. Thus, we took the differentiate of the measured voltage, and checked that the rise time was nearly identical with both probes, has shown on the figure A.2.

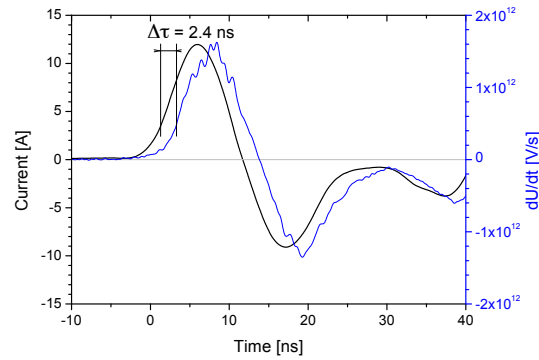


FIGURE A.2 – Evaluation of the rise-time of the current probe, as well as the temporal shift $\Delta\tau$ between the current $i(t)$ and the differentiate of the measured voltage $\frac{\partial u(t')}{\partial t'}$.

This experimental study shows that the time response of both probes is adapted to measure ns-pulses.

A.2 Ringing

The other issue that can arise is a ringing phenomenon after the pulse. A measurement with the pulser in open circuit is presented in figure A.3, and no oscillation of the voltage is observed after the pulse. The oscillations after the pulse are due to reflections when the impedance of the reactor is not matched to the impedance of the pulser. The rapidly changing resistance of the plasma does not allow such a matching, thus the ringing observed is not due to the probes, but to the electrical setup and plasma conditions.

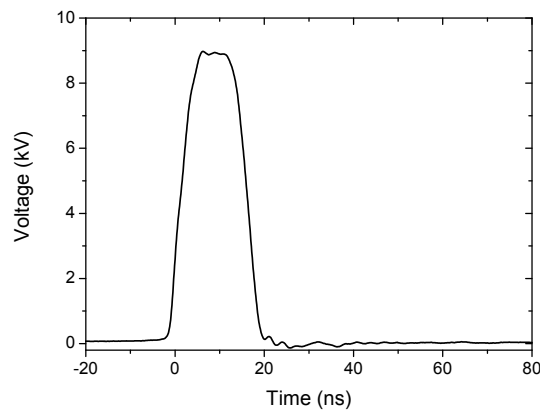


FIGURE A.3 – Voltage profile measured with pulser FPG 10-30MS in open circuit.

It is important to notice that the pulse shown in figure A.3 is generated by the pulser used during the PhD work, but with an other pulser (pulser FPG 10-30MS). This pulser has only one output, compared to the four outputs presented in figure 3.9. The voltage probe used in this experiment is the one used during the PhD.

The voltage acquisition presented in figure A.3 is measured without any cable, thus no oscillation is allowed. This measurement allows us to validate the absence of oscillations caused by the voltage probe.

Références

- Arabi, K., O. Aubry, A. Khacef, and J.-M. Cormier (2010). Non Thermal Arc Processing Of Methanol And Ammonia. In *XVIII International Conference on Gas Discharges and Their Applications*. (p. 15)
- Arabi, K., O. Aubry, A. Khacef, and J.-M. Cormier (2011). From Wood to Syngas by Non Thermal Arc. In *International Symposium on Plasma Chemistry*. (p. 15)
- Aubry, O., C. Met, A. Khacef, and J.-M. Cormier (2005). On the use of a non-thermal plasma reactor for ethanol steam reforming. *Chemical Engineering Journal* 106(3), 241–247. (p. 14)
- Beebe, S. J. and K. H. Schoenbach (2005). Nanosecond Pulsed Electric Fields : A New Stimulus to Activate Intracellular Signaling. *Journal of Biomedicine and Biotechnology* 2005(4), 297–300. (p. 79)
- Bockris, J., B. Dandapani, D. Cocke, and J. Ghoroghchian (1985). On the splitting of water. *International Journal of Hydrogen Energy* 10(30), 179–201. (p. 10)
- Böddeker, S., S. Günter, A. Könies, L. Hitzschke, and H.-J. Kunze (1993, April). Shift and width of the H _{α} line of hydrogen in dense plasmas. *Physical Review E* 47(4), 2785–2791. (p. 143)
- Boutilier, G. D., M. B. Blackburn, J. M. Mermet, S. J. Weeks, H. Haraguchi, J. D. Winefordner, and N. Omenetto (1978, August). Steady-state atomic fluorescence radiance expressions for continuum excitation. *Applied optics* 17(15), 2291–8. (p. 62)
- Bromberg, L., D. R. Cohn, A. Rabinovich, and N. Alexeev (2001). Hydrogen Manufacturing Using Low Current, Non-Thermal Plasma Boosted Fuel Converters. In *Symposium on ENERGY FOR THE 21ST CENTURY : HYDROGEN ENERGY*. (p. 13)
- Bronkhorst (2011). *General instructions digital Mass Flow / Pressure instruments laboratory style / IN-FLOW*. (p. 103)
- Bruchhausen, M., F. Guillard, and F. Lemoine (2004, December). Instantaneous measurement of two-dimensional temperature distributions by means of two-color planar laser induced fluorescence (PLIF). *Experiments in Fluids* 38(1), 123–131. (p. 69)

- Bruggeman, P. J., F. Iza, P. Guns, D. Lauwers, M. G. Kong, Y. A. Gonzalvo, C. Leys, and D. C. Schram (2010, February). Electronic quenching of OH(A) by water in atmospheric pressure plasmas and its influence on the gas temperature determination by OH(A – X) emission. *Plasma Sources Science and Technology* 19(1), 015016. (p. 123, 124, 129)
- Bruggeman, P. J. and C. Leys (2009, March). Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *Journal of Physics D : Applied Physics* 42(5), 053001. (p. 18)
- Bruggeman, P. J., D. C. Schram, M. A. González, R. Rego, M. G. Kong, and C. Leys (2009, May). Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology* 18(2), 025017. (p. 123, 129, 138)
- Campbell, D. (1982). VIBRATIONAL LEVEL RELAXATION EFFECTS ON LASER-INDUCED FLUORESCENCE MEASUREMENTS OF HYDROXIDE NUMBER DENSITY IN A METHANE-AIR FLAME. *Applied Optics* 21(16), 2912–2919. (p. 64)
- Capitelli, M., C. M. Ferreira, B. F. Gordiets, and A. I. Osipov (2000). *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*, Volume 31 of *Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg. (p. 111)
- Cattolica, R. (1981, April). OH rotational temperature from two-line laser-excited fluorescence. *Applied optics* 20(7), 1156–66. (p. 69)
- Ceccato, P., O. Guaitella, L. Shaper, W. Graham, and A. Rousseau (2009). Time resolved shadow imaging of a pulsed plasma discharge in water in positive polarity. In *Pulsed Power Conference, 2009. PPC'09. IEEE*, pp. 866–871. IEEE. (p. 136)
- Chase, M. J. (1998). NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* 9, 1–1951. (p. 121)
- Cormier, J.-M. and I. Rusu (2001). Syngas production via methane steam reforming with oxygen : plasma reactors versus chemical reactors. *Journal of Physics D : Applied Physics* 34, 2798. (p. 14)
- Croonenbroeck, T. (1996). *Diagnostics optiques appliqués aux milieux réactifs (Diffusion Rayleigh, LIF, absorption, analyse de chimiluminescence)*. Application aux flammes laminaires étirées à contre courant. Ph. D. thesis, Ecole Centrale Paris. (p. 68)
- Daily, J. (1997). Laser induced fluorescence spectroscopy in flames. *Progress in energy and combustion science* 23(97), 133–199. (p. 58, 63)
- Dakin, T., G. LUXA, G. OPPERMAN, J. VIGREUX, G. WIND, and H. WINKELNKEMPER (1974). Breakdown Gases In Uniform Fields Paschen curves for nitrogen, air and sulfur hexafluoride. *Electra* 32, 61–82. (p. 83)
- Dilecce, G., P. F. Ambrico, M. Simek, and S. De Benedictis (2012). LIF

- diagnostics of hydroxyl radical in atmospheric pressure He-H₂O dielectric barrier discharges. *Chemical Physics* 398, 142–147. (p. 123, 129)
- Dilecce, G. and S. De Benedictis (2011). Laser diagnostics of high-pressure discharges : laser induced fluorescence detection of OH in He / Ar – H₂O dielectric barrier discharges. *Plasma physics and Controlled Fusion* 53, 1–13. (p. 67, 124)
- Djurović, S. and N. Konjević (2009, August). On the use of non-hydrogenic spectral lines for low electron density and high pressure plasma diagnostics. *Plasma Sources Science and Technology* 18(3), 035011. (p. 142)
- Dobrynin, D., Y. Seepersad, M. Pekker, M. Shneider, G. Friedman, and A. Fridman (2013, March). Non-equilibrium nanosecond-pulsed plasma generation in the liquid phase (water, PDMS) without bubbles : fast imaging, spectroscopy and leader-type model. *Journal of Physics D : Applied Physics* 46(10), 105201. (p. 147, 149)
- Ehrich, H. and D. Kelleher (1980). Experimental investigation of plasma-broadened hydrogen Balmer lines at low electron densities. *Physical Review A* 21. (p. 138)
- Eichwald, O., M. Yousfi, A. Hennad, and M. D. Benabdessadok (1997). Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases. *Journal of Applied Physics* 82(10), 4781. (p. 29)
- Engel, V., G. Meijer, A. Bath, P. Andresen, and R. Schinke (1987). The C->A emission in water : Theory and experiment. *The Journal of Chemical Physics* 87(8), 4310. (p. 97)
- Falkenstein, Z. (1997). The influence of ultraviolet illumination on OH formation in dielectric barrier discharges of Ar/O/HO : The Joshi effect. *Journal of applied physics* 81(February), 5–9. (p. 25, 26, 27)
- Fridman, A. (2008). *Plasma Chemistry*. A. Fridman. (p. 10, 11)
- Fridman, G., M. Peddinghaus, M. Balasubramanian, H. Ayan, A. Fridman, A. Gutsol, and A. Brooks (2006, June). Blood Coagulation and Living Tissue Sterilization by Floating-Electrode Dielectric Barrier Discharge in Air. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 26(4), 425–442. (p. 7)
- Gigosos, M. A., M. A. González, and V. Cardeñoso (2003, August). Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 58(8), 1489–1504. (p. 56, 138)
- Goldman, A. and J. R. Gillis (1981, February). Spectral line parameters for the A₂Σ-X₂Π(0,0) band of OH for atmospheric and high temperatures. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 25(2), 111–135. (p. 69)
- Griem, H. R. (1964). *Plasma spectroscopy*. New York, NY : McGraw-Hill. (p. 136, 142)

- Griem, H. R. (1997). *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press. (p. 135)
- Griem, H. R., J. Halenka, and W. Olchawa (2005, April). Comparison of hydrogen Balmer-alpha Stark profiles measured at high electron densities with theoretical results. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* 38(7), 975–1000. (p. 143)
- Hagelaar, G. J. M. and L. C. Pitchford (2005). Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. *Plasma Sources Science and Technology* 14(4), 722–733. (p. 84, 154)
- Hino, R., K. Haga, H. Aita, and K. Sekita (2004, October). R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam. *Nuclear Engineering and Design* 233(1-3), 363–375. (p. 35)
- Holladay, J. D., J. Hu, D. L. King, and Y. Wang (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 244–260. (p. 10, 12, 17)
- Idelchik, I. E. and E. Fried (1986). *Handbook of hydraulic resistance*. Hemisphere Publishing, New York, {NY}. (p. 38)
- Itikawa, Y. and M. Nigél (2005). Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 34(1), 1. (p. 19, 84, 155)
- Jeffries, J. B., G. P. Smith, D. E. Heard, and D. R. Crosley (1992). Comparing Laser-Induced Fluorescence Measurements and Computer Models of Low Pressure Flame Chemistry. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 96(10), 1410–1416. (p. 66)
- Jovović, J., N. M. Šišović, and N. Konjević (2008, December). Doppler spectroscopy of hydrogen Balmer lines in a hollow cathode water vapour and argon–water vapour glow discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics* 41(23), 235202. (p. 147, 149)
- Kee, R., F. Rupley, and J. Miller (1989, September). Chemkin-II : A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. *Sandia Report*. (p. 133)
- Kirkpatrick, M. J., B. Dodet, and E. Odic (2007). Atmospheric Pressure Humid Argon DBD Plasma for the Application of Sterilization - Measurement and Simulation of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation. *Intern. J. of Plasma Environmental Science & Technol.* 1(1), 96–101. (p. 7, 134)
- Kong, M. G., G. Kroesen, G. Morfill, T. Nosenko, T. Shimizu, J. van Dijk, and J. L. Zimmermann (2009, November). Plasma medicine : an introductory review. *New Journal of Physics* 11(11), 115012. (p. 6)
- Konjević, N. (1999). Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines : present status and applications. *Physics reports* 316. (p. 136)

- Konjević, N., M. Ivković, and N. Sakan (2012, October). Hydrogen Balmer lines for low electron number density plasma diagnostics. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 76, 16–26. (p. 138, 142)
- Konjević, N. and N. M. Šišović (2008). Anomalous Broadening of Hydrogen Balmer Lines in Electric Gas Discharges. In *AIP Conference Proceedings*. (p. 148)
- Kozlov, K., E. Odic, P. A. Tatarenko, B. Dodet, G. S. Fedoseev, M. J. Kirkpatrick, V. G. Samoilovich, and M. Ganciu (2006). Radiation kinetics and chemical reactivity of barrier discharges in humid argon. In *10th International Symp. on High Pres. Low Temp. Plasma, SAGA : Japan (2006)*. (p. 25, 26)
- Kramida, A., Y. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team (2012). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.0), [Online]. (p. 55, 60)
- Kruger, C. H., C. O. Laux, L. Yu, D. M. Packan, and L. Pierrot (2002). Nonequilibrium discharges in air and nitrogen plasmas at atmospheric pressure. *Pure Appl. Chem.* 74(3), 337–347. (p. 80)
- Lacoste, D. A., D. A. Xu, J. P. Moeck, and C. O. Laux (2013, January). Dynamic response of a weakly turbulent lean-premixed flame to nanosecond repetitively pulsed discharges. *Proceedings of the Combustion Institute* 34(2), 3259–3266. (p. 17, 79)
- Laux, C. O. (1993). *Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasma*. Ph. D. thesis, Stanford University. (p. 111, 140)
- Laux, C. O., T. G. Spence, C. H. Kruger, and R. N. Zare (2003). Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas. *Plasma Sources Science and Technology* 12, 125–138. (p. 55, 57, 109, 114, 122, 138)
- Liu, D. X., P. J. Bruggeman, F. Iza, M. Z. Rong, and M. G. Kong (2010, April). Global model of low-temperature atmospheric-pressure He + H₂ + O plasmas. *Plasma Sources Science and Technology* 19(2), 025018. (p. 28, 134)
- Locke, B. R. and K.-Y. Shih (2011, June). Review of the methods to form hydrogen peroxide in electrical discharge plasma with liquid water. *Plasma Sources Science and Technology* 20(3), 034006. (p. 9)
- Lukeš, P. (2001). *WATER TREATMENT BY PULSED STREAMER CORONA DISCHARGE*. Ph. D. thesis. (p. 8)
- Luque, J. and D. R. Crosley (1999). LIFBASE, Database and spectral simulation for diatomic molecules. *SRI International Report*. (p. 60, 71)
- Machala, Z., L. Chladekova, and M. Pelach (2010). Plasma agents in biodecontamination by dc discharges in atmospheric air. *Journal of Physics D : Applied Physics* 43(April), 6–10. (p. 8)
- Massines, F., P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, and A. Ricard (2003). Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure : diagnostics and modelling. *Surface and Coatings Technology* 174–175, 8–14. (p. 79)

- Mericam-Bourdet, N., M. Kirkpatrick, F. Tuvache, D. Frochot, and E. Odic (2012, March). Effect of voltage waveform on dielectric barrier discharge ozone production efficiency. *The European Physical Journal Applied Physics* 57(3), 30801. (p. 46)
- Mijatović, Z., M. Pavlov, and S. Djurović (1991, June). Shifts of the H _{β} line in dense hydrogen plasmas. *Physical Review A* 43(11), 6095–6097. (p. 138, 143)
- Millar, T. J., P. R. A. Farquhar, and K. Willacy (1997, January). The UMIST Database for Astrochemistry 1995. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series* 121(1), 139–185. (p. 158)
- Möhlmann, G., C. Beenakker, and F. de Heer (1976, April). The rotational excitation and population distribution of OH(A $2\Sigma^+$) produced by electron impact on water. *Chemical Physics* 13(4), 375–385. (p. 123)
- Nakagawa, Y., R. Ono, and T. Oda (2011). Density and temperature measurement of OH radicals in atmospheric-pressure pulsed corona discharge in humid air. *Journal of Applied Physics* 110(7), 073304. (p. 21, 26, 27, 133)
- NIST. NIST Chemistry WebBook. (p. 116, 121)
- Olivero, J. and R. Longbothum (1977). Empirical fits to the Voigt line width : A brief review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 17(2), 233–236. (p. 56)
- Ono, R., Y. Nakagawa, and T. Oda (2011, December). Effect of pulse width on the production of radicals and excited species in a pulsed positive corona discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics* 44(48), 485201. (p. 21, 26, 27)
- Ono, R. and T. Oda (2008a, February). Measurement of gas temperature and OH density in the afterglow of pulsed positive corona discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics* 41(3), 035204. (p. 20)
- Ono, R. and T. Oda (2008b, January). Measurement of OH density and gas temperature in incipient spark-ignited hydrogen–air flame. *Combustion and Flame* 152(1-2), 69–79. (p. 26, 27)
- Packan, D. M. (2003). *Repetitive nanosecond glow discharge in atmospheric pressure air*. Ph. D. thesis, Stanford University. (p. 79, 80)
- Pai, D. Z. (2008). *Nanosecond Repetitively Pulsed Plasmas in Preheated Air at Atmospheric Pressure*. Ph. D. thesis. (p. 35, 42, 79, 82, 169)
- Pai, D. Z., D. A. Lacoste, and C. O. Laux (2010, December). Nanosecond repetitively pulsed discharges in air at atmospheric pressure—the spark regime. *Plasma Sources Science and Technology* 19(6), 65015. (p. 107, 126)
- Paris, P., M. Aints, F. Valk, T. Plank, A. Haljaste, K. V. Kozlov, and H.-E. Wagner (2005, November). Intensity ratio of spectral bands of nitrogen as a measure of electric field strength in plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics* 38(21), 3894–3899. (p. 127)

- Pearse, R. W. B. and A. G. Gaydon (1965). *The identification of molecular spectra*. Chapman and Hall (London and New York). (p. 97)
- Phillips, J., C. Ku Chen, and R. L. Mills (2008, May). Evidence of energetic reactions between hydrogen and oxygen species in RF generated H₂O plasmas. *International Journal of Hydrogen Energy* 33(10), 2419–2432. (p. 147)
- Pilla, G. L. (2008). *Etude Experimentale de la Stabilisation de Flamme Propane-Air de Premelange par Decharges Nanosecondes Impulsionnelles Repetitives*. Ph. D. thesis, Ecole Centrale Paris. (p. 42, 79)
- Pilla, G. L., D. Galley, D. A. Lacoste, F. Lacas, D. Veynante, and C. O. Laux (2006). Stabilization of a Turbulent Premixed Flame Using a Nanosecond Repetitively Pulsed Plasma. *IEEE Transactions on Industry Applications* 34(6), 2471–2477. (p. 17)
- Pitchford, L. C., S. Chowdhury, G. J. M. Hagelaar, S. Pancheshnyi, M. C. Bordage, L. L. Alves, V. Guerra, C. Ferreira, S. Biagi, Y. Itikawa, I. Kochetov, A. Napartovich, and A. Phelps (2012). Comparisons of sets of electron-neutral scattering cross sections and calculated swarm parameters in N₂ and O₂. In *GEC2012*, pp. 2012. (p. 155)
- Rain, P. (2011). *HDR : Etude des précurseurs de la rupture diélectrique des isolations composites à matrice époxyde en électrotechnique*. Ph. D. thesis, Université de Grenoble. (p. 83)
- Redolfi, M., N. Aggadi, X. Duten, S. Touchard, S. Pasquiers, and K. Hassouni (2009). Oxidation of Acetylene in Atmospheric Pressure Pulsed Corona Discharge Cell Working in the Nanosecond Regime. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 29(3), 173–195. (p. 16)
- Rowe, B., F. Vallee, J. Queffelec, J. C. Gomet, and M. Morlais (1988, January). The yield of oxygen and hydrogen atoms through dissociative recombination of H₂O⁺ ions with electrons. *The Journal of Chemical Physics* 88(2), 845. (p. 158)
- Rusterholtz, D. L. (2012). *Nanosecond Repetitively Pulsed Discharges in Atmospheric Pressure Air*. Ph. D. thesis, École Centrale Paris. (p. 35, 79, 82)
- Rusterholtz, D. L., D. A. Lacoste, G. D. Stancu, D. Z. Pai, and C. O. Laux (2013, November). Ultrafast heating and oxygen dissociation in atmospheric pressure air by nanosecond repetitively pulsed discharges. *Journal of Physics D : Applied Physics* 46(46), 464010. (p. 110, 168)
- Saiki, Y., N. Kurimoto, Y. Suzuki, and N. Kasagi (2011, July). Active control of jet premixed flames in a model combustor with manipulation of large-scale vortical structures and mixing. *Combustion and Flame* 158(7), 1391–1403. (p. 69, 70)
- Sehgal, C., R. P. R. Steer, R. G. Sutherland, and R. E. Verrall (1977). Sonoluminescence of aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry* 81(26), 2618–2620. (p. 97)

- Sobacchi, M. M., A. A. Saveliev, A. Fridman, L. Kennedy, S. Ahmed, and T. Krause (2002). Experimental assessment of a combined plasma/catalytic system for hydrogen production via partial oxidation of hydrocarbon fuels. *International Journal of Hydrogen Energy* 27(6), 635–642. (p. 15)
- Stehlé, C. and R. Hutcheon (1999, November). Extensive tabulations of Stark broadened hydrogen line profiles. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series* 140(1), 93–97. (p. 138)
- Torres, J., J. Palomares, M. A. Gigoso, a. Gamero, a. Sola, and J. van der Mullen (2008, September). An experimental study on the asymmetry and the dip form of the $H\beta$ line profiles in microwave produced plasmas at atmospheric pressure. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 63(9), 939–947. (p. 138)
- van der Horst, R. M., T. Verreycken, E. M. van Veldhuizen, and P. J. Bruggeman (2012, August). Time-resolved optical emission spectroscopy of nanosecond pulsed discharges in atmospheric-pressure N_2 and N_2/H_2O mixtures. *Journal of Physics D : Applied Physics* 45(34), 345201. (p. 23, 26, 27, 135, 136, 146)
- Vernier, P., Y. Sun, L. Marcu, S. Salemi, C. M. Craft, and M. A. Gundersen (2003). Calcium bursts induced by nanosecond electric pulses. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 310(2), 286–295. (p. 79)
- Verreycken, T., R. M. van der Horst, a. H. F. M. Baede, E. M. Van Veldhuizen, and P. J. Bruggeman (2012, February). Time and spatially resolved LIF of OH in a plasma filament in atmospheric pressure He– H_2O . *Journal of Physics D : Applied Physics* 45(4), 045205. (p. 22, 26, 27, 69)
- Verreycken, T., a. F. H. van Gessel, a. Pageau, and P. J. Bruggeman (2011, April). Validation of gas temperature measurements by OES in an atmospheric air glow discharge with water electrode using Rayleigh scattering. *Plasma Sources Science and Technology* 20(2), 024002. (p. 111)
- Walsh, J. L. and M. G. Kong (2011). Portable nanosecond pulsed air plasma jet. *Applied Physics Letters* 99(8), 081501. (p. 6)
- Wender, I. (1996). Reactions of synthesis gas. *Fuel Processing Technology* 48(I 996), 189–297. (p. 12)
- Xu, D. A., D. A. Lacoste, D. L. Rusterholtz, P.-Q. Elias, G. D. Stancu, and C. O. Laux (2011, September). Experimental study of the hydrodynamic expansion following a nanosecond repetitively pulsed discharge in air. *Applied Physics Letters* 99(12), 121502. (p. 144)
- Yin, Z., I. V. Adamovich, and W. R. Lempert (2013). Absolute OH Number Density Measurements in Lean Fuel-Air Mixtures Excited by a Repetitively Pulsed Nanosecond Discharge. *AIAA Proceedings* (January), 2013–0432. (p. 69)
- Zhu, X.-M., J. L. Walsh, W.-C. Chen, and Y.-K. Pu (2012, July). Measurement of the temporal evolution of electron density in a nanosecond pulsed

argon microplasma : using both Stark broadening and an OES line-ratio method. *Journal of Physics D : Applied Physics* 45(29), 295201. (p. 147, 149, 151, 153)

